



**HAL**  
open science

# Préparation de nanoparticules de Pd et Pd-Sn en solution et supportées et étude de leur activité pour le couplage de Suzuki-Miyaura

Vincent Dardun

► **To cite this version:**

Vincent Dardun. Préparation de nanoparticules de Pd et Pd-Sn en solution et supportées et étude de leur activité pour le couplage de Suzuki-Miyaura. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10086 . tel-04766529

**HAL Id: tel-04766529**

**<https://theses.hal.science/tel-04766529v1>**

Submitted on 5 Nov 2024

**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.



# THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N° 206  
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

**Discipline** : Catalyse

Soutenue publiquement le 04/11/2022, par :  
**Vincent DARDUN**

---

## Préparation de nanoparticules de Pd et Pd-Sn en solution et supportées et étude de leur activité pour le couplage de Suzuki-Miyaura

---

Devant le jury composé de :

<b>Pr. Pascal FONGARLAND</b>	Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5128 Villeurbanne	Président
<b>Pr. Monserrat GÓMEZ SIMON</b>	Université Paul Sabatier UMR5069 Toulouse	Rapporteuse
<b>Pr. Christophe LEN</b>	Université Paris Sciences & Lettres UMR 8060 Paris	Rapporteur
<b>Pr. Franck LAUNAY</b>	Sorbonne Université UMR 7197 Paris	Examineur
<b>Dr. Chloé THIEULEUX</b>	CNRS – UMR 5128 Villeurbanne	Directrice
<b>Dr. Valérie MEILLE</b>	CNRS – UMR 5256 Villeurbanne	Co-directrice





N° d'ordre NNT : 2022LYO1086

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° 206  
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Discipline** : Catalyse

Soutenue publiquement le 04/11/2022, par :  
**Vincent DARDUN**

---

# **Préparation de nanoparticules de Pd et Pd-Sn en solution et supportées et étude de leur activité pour le couplage de Suzuki-Miyaura**

---

Devant le jury composé de :

<b>Pr. Pascal FONGARLAND</b>	Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5128 Villeurbanne	Président
<b>Pr. Monserrat GÓMEZ SIMON</b>	Université Paul Sabatier UMR5069 Toulouse	Rapporteuse
<b>Pr. Christophe LEN</b>	Université Paris Sciences & Lettres UMR 8060 Paris	Rapporteur
<b>Pr. Franck LAUNAY</b>	Sorbonne Université UMR 7197 Paris	Examineur
<b>Dr. Chloé THIEULEUX</b>	CNRS – UMR 5128 Villeurbanne	Directrice
<b>Dr. Valérie MEILLE</b>	CNRS – UMR 5256 Villeurbanne	Co-directrice



## **Université Claude Bernard – LYON 1**

Président	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	Mme Céline BROCHIER
Vice-Présidente de la Commission Recherche	Mme Anne-Christine HENK
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLAND

### **COMPOSANTES SANTE**

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Laetitia BIGNON
Faculté d'Odontologie	Doyen : M. Jean-Christophe MAURIN
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Doyen : M. Philippe PAPAREL
Faculté de Médecine Lyon-Est	Directeur : M. Gilles RODE
Institut des Science et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Jacques LUAUTE
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART

### **COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE**

UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GIESELER
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI
Département Génie Électrique et des procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directrice : Mme Saida BOUAKAZ BRONDEL
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Guillaume BODET
Institut Universitaire de Technologie Lyon 1 (IUT)	Directeur : M. Michel MASSENZIO
Polytech Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
Observatoire de Lyon	Directeur : M. Bruno GUIDERDON
Institut de Science Financière et Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National Supérieure du Professorat et de l'Éducation (INSPé)	Directeur : M. Pierre CHAREYRON
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. Gérard PIGNAULT



*A ma grand-mère*





---

## **Préparation de nanoparticules de Pd et Pd-Sn en solution et supportées et étude de leur activité pour le couplage de Suzuki-Miyaura**

---

Résumé :

Plusieurs études récentes mettent en évidence que les catalyseurs hétérogènes utilisés pour la réaction de couplage C-C de Suzuki-Miyaura ne seraient que des sources d'espèces actives en solution. Pour tenter de mettre en évidence les éléments clefs conduisant à la génération d'espèces actives à partir de pré-catalyseurs solides, la synthèse de plusieurs solides catalytiques à base de nanoparticules de Pd a été entreprise. Nous avons tout d'abord développé des méthodes de synthèse de nanoparticules de palladium et palladium-étain sous forme d'alliage Pd<sub>2</sub>Sn en solution dans des conditions douces à partir de précurseurs organométalliques. Leur efficacité catalytique a été prouvée par des tests en solution. Les nanoparticules obtenues ont ensuite été immobilisées sur différents supports siliciques et traitées dans des conditions variées (H<sub>2</sub> et air sec). L'objectif a été de déterminer les contributions de la catalyse homogène et hétérogène des différents matériaux obtenus en réaction de couplage de la 4-iodoacétophénone avec l'acide phénylboronique. Tous les matériaux utilisés ont été intensivement caractérisés avant et après catalyse afin d'obtenir des informations sur le devenir des nanoparticules. Il a été observé une lixiviation lors des réactions catalytiques avec formation de noir de palladium sur certains d'entre eux comme voie de désactivation. Néanmoins, des tests montrent qu'un lavage des solides permet la récupération d'une certaine activité catalytique. Les meilleurs pré-catalyseurs conduisent à une lixiviation de 15 ppb de Pd, générant ainsi une activité en solution de 400'000 h<sup>-1</sup>. Il semble que les pré-catalyseurs réduits à base de Pd seul donnent lieu à une espèce active unique. Cette hypothèse n'est pas valable pour les catalyseurs constitués de nanoparticules d'alliage Pd-Sn.

Mots clefs : nanoparticules ; hétérobimétallique ; palladium ; étain ; Suzuki-Miyaura ; silice ; espèce active ; lixiviation

---

## **Preparation of Pd and Pd-Sn nanoparticles in solution and supported on silica and study of their catalytic performances in the Suzuki-Miyaura C-C coupling reaction**

---

Abstract:

Several recent studies highlight that heterogeneous catalysts used for Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions are only sources of active species in solution. To identify the key features leading to the generation of active species from the solid pre-catalysts, the synthesis of several catalytic solids based on palladium nanoparticles was undertaken. We first developed synthetic methods yielding Pd and Pd-Sn (Pd<sub>2</sub>Sn alloy) NPs in solution under mild reaction conditions using Pd and Sn organometallic precursors. Their catalytic performances were demonstrated in the catalytic C-C coupling of 4-iodoacetophenone and phenylboronic acid. The as-obtained nanoparticles were further immobilized onto silica supports and subjected to diverse thermic treatments under gas flow (dihydrogen and dry air) to evaluate their influence on the environment of the palladium and on its performances. The objective was here to determine the contributions of homogeneous and heterogeneous catalysis arising from these solids. All the catalytic solids were intensively characterized before and after catalysis to obtain information on the fate of the Pd and Pd-Sn NPs. It was observed that leaching occurs during the catalytic reactions with the formation of palladium black as a deactivation pathway. It was also observed that washing the solids after the catalytic tests allows to partly recover the catalytic performances. Finally, the best pre-catalysts were found to provide a leaching of 15 ppb of Pd, generating a solution activity of 400'000 h<sup>-1</sup>. The results also suggest that the reduced pre-catalysts based on Pd NPs give rise to a single active species. This assumption is not valid for catalysts based on Pd-Sn alloy NPs.

Keywords: nanoparticles; heterobimetallic; palladium; tin; Suzuki-Miyaura; silica; active species; leaching



## Remerciements

Ce manuscrit constitue l'aboutissement de trois ans de thèse au laboratoire de Chimie, Polymères, Procédés et Matériaux après quelques temps entre les mêmes murs de l'ancien C2P2, qui m'ont permis d'être entouré de personnes inspirantes sans qui cette aventure n'aurait pas eu la même saveur. La thèse a été coïncidente avec la pandémie de COVID-19 qui aura sans doute marqué la recherche mondiale et malgré un contexte sanitaire, de nombreux moyens ont néanmoins été mis en œuvre par les différentes parties afin de minimiser l'impact délétère d'arrêt total ou partiel de manipulations. C'est grâce à l'ambiance collective que ces travaux ont pu atteindre leur terme.

Tout d'abord, un grand merci à Timothy McKenna de m'avoir permis de travailler au laboratoire depuis 2017, ainsi que Pascal Fongarland, directeur de l'ancien LGPC avant la fusion pour cette thèse en collaboration avec les collègues du premier étage qui m'ont appris que la chimie revêt plusieurs aspects.

Je tiens ensuite à remercier mes directrices de thèse Chloé Thieuleux et Valérie Meille pour leur confiance et leur soutien durant ces travaux de thèse. Mais les idées et conseils n'auraient pas été aussi efficaces sans Laurent Veyre et Clément Camp qui ont été aussi impliqués dans le projet comme encadrants à part entière. Pardon Laurent pour la perte de quelques dixièmes d'acuité visuelle sur mes grilles de microscopie et merci pour votre patience sans limite. Merci aussi à Claude de Bellefon pour ses conseils avisés sur le projet. Merci aussi à Alessandra Quadrelli, maintenant un peu plus loin sur le campus, pour sa gentillesse et son partage d'expérience à tout instant.

Un merci tout particulier à Emmanuelle Fouilhé qui a été mille fois plus pour moi qu'une gestionnaire de choc. Tu as été un roc sur lequel j'ai pu m'accrocher à chaque fois que la mer voulait m'engloutir. J'espère que l'arrivée de plusieurs personnes va te faire du bien.

Cependant, le laboratoire existe aussi grâce à d'autres permanents qui donnent une âme à celui-ci. Merci à Christine Lucas (profite de ta retraite !) et Nesrine Oueslati pour l'implémentation des différents noyaux. Merci à Catherine Santini pour sa gentillesse et les nouvelles de l'ENS, l'endroit que j'ai considéré comme mon jardin pendant tellement d'année. Votre porte a toujours été ouverte et je vous remercie pour ça.

Merci aussi à Stéphane Daniele pour sa rapidité de traitement de mes données diverses mais surtout pour son écoute et sa compréhension, grâce à vous le travail au quotidien est agréable. Merci à Pierre-Yves Dugas pour sa patience malgré mes multiples questions logistique. Sans toi, ce manuscrit n'aurait probablement pas pu voir le jour. Merci enfin à Aimery de Mallmann, et Mostafa Taoufik pour contribuer à l'ambiance sympathique du troisième étage, mention spéciale pour Kai Szeto et Nicolas Berthet pour tout le soutien technique et une gentillesse sans borne.

Si la fusion du laboratoire a redistribué les cartes en matière d'équipe, le lien humain n'a aucunement été perdu avec le deuxième étage. Merci à Nathalie Jouglard d'avoir été aussi sympathique et franche et me permettre d'un peu moins culpabiliser pour les colis. Merci aussi à Vincent Monteil, Sébastien Norsic, Olivier Boyron pour votre bienveillance et les échanges plus importants depuis la fusion.

Ce nouveau laboratoire a aussi permis la création de nouveau lien avec le premier étage en plus d'une thèse en collaboration avec l'ancien Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques. Merci aussi à tous les permanents pour votre accueil et votre bienveillance avec laquelle j'ai pu évoluer à chaque fois que j'ai pu travailler avec vous. Merci à Régis Philippe pour son immense bienveillance chaque année mais aussi dans les couloirs, tout comme Jérôme Canivet à l'IRCELYON, un puits d'humanité et de bonne humeur. Je voulais remercier aussi Frédéric Bornette pour l'apprentissage patient du Swagelok et pour ton immense gentillesse. Merci aussi à Clémence Nikitine pour ses conseils avisés aux prémices du projet mais aussi ton soutien durant les derniers mois. Merci aussi à Léa Vilcoq d'avoir pris en charge, avec d'autres, la renaissance des échanges entre permanents et étudiants. Merci à David Edouard pour tous ses conseils pédagogiques en supérieur. Merci enfin à Alain Favre-Réguillon, Fabrice Campoli, Laurent Vanoye et Marie-Line Zanota pour votre présence chaleureuse lors de mes passages.

Merci aussi à Frédéric Lefebvre, François Bayard et Emile Kuntz, profitant aujourd'hui d'un temps différent mais qui ont été des inspirations durant les années C2P2 et qui continuent à faire vivre l'âme du labo à distance.

Ces travaux de thèse ont été possible sans aucun doute grâce aux membres non-permanents que sont tous les doctorants et post-docs qui sont passés durant ces années passées au laboratoire. L'ordre présenté ici n'a aucune valeur d'affection, étant donné que vous faites tous part de mon expérience globale de thèse et de développement personnel. Merci à ceux que j'ai pu connaître avant la thèse et qui m'ont donné le goût de la recherche et la passion de la paillasse.

Tout d'abord merci à Léon avec qui nous nous suivons depuis sept ans, pour ta gentillesse, ta bienveillance, ton calme, et je n'ai pas de mots pour te dire à quel point tu es exceptionnel. Et non Isis, je ne t'oublie pas, tu as été la pièce centrale de notre laboratoire, pour notre complémentarité de nettoyage et rangement compulsif, grâce à toi, tout le monde trouve instantanément ce qui est nécessaire. Blague à part, tu m'as fait grandir psychologiquement, et j'espère conserver tous les conseils donnés dans les moins bons moments. Marie et Georges, même physiquement séparés du laboratoire, vous êtes des personnes formidables contribuant grandement à cette thèse grâce à votre écoute, votre support pédagogique et « RMNique ». Mais on va continuer à ce soir tout là-haut !

Merci à Matthieu de m'avoir montré qu'une vie en dehors du labo était possible, ainsi qu'à Pooja, Tapish, Valeriia et Matilde, c'est toujours un plaisir d'avoir de vos nouvelles ; Benjamin, Walid D., Noor, Lucie et Marius pour avoir fait vibrer mon cœur pour le monde de recherche et les moments possible à l'extérieur. Mais ce n'était que la première partie de l'aventure. Le retour s'est fait avec Ravi et Akash, les intermittents entre Karlsruhe et Lyon ; Tin, Vittoria, Alexis et Marc, pour l'humour et la gentillesse infinie dont vous m'avez fait part et qui existe toujours ; Alexandre, Clément G., Mathilde, Guillaume, Hugo, Anna, Alexandre, Naïme, Emmanuel, Eva, Lisa-Lou et Henri pour les discussions et l'humeur au beau fixe ; Tania, la meilleure étudiante avec qui j'ai pu travailler, tu vas être une immense ingénieure ; sans oublier Pauline, partie un peu loin mais avec c'est toujours un plaisir de discuter et de partager plus qu'une paillasse. La thèse s'est poursuivie par un lien retrouvé avec Iurii, encore merci pour ta patience concernant la synthèse colloïdale et les analyses de données, et tous ceux que j'ai pu rencontrer ou retrouver Clément D. et Martin pour

m'avoir permis de secouer ma carcasse quand les salles d'escalade étaient ouvertes ; Sébastien pour avoir été mon mentor depuis le début en plus d'être un humain exceptionnel, un partie du labo a disparu à ton départ et je n'ai pas su la combler ; Medet, qui a enchaîné parce que nous sommes magiques ; Zijia, ta thèse t'a donné tellement de fil à retordre ; Walid, pour les retours aux racines ; Anthony Vivien, collègue de ville d'origine avec qui il a été tellement aisée d'apprendre et de coopérer, j'espère que le vent te portera où tu le souhaites, tu le mérites ; Huu-Nghia, la personne la plus calme et reconnaissante que le monde ait porté et qui a pu (je l'espère) étendre des capacités grâce à l'émulation générée à son arrivée ; Loïc notre deuxième IUT au top de l'efficacité ; Valentin ainsi que les micro-projets que je n'ai pas eu la chance d'encadrer. Enfin, la dernière année a été marquée par la rencontre furtive d'Abdelhak et Sabria, merci au premier d'être revenu et à la deuxième pour le partage d'expérience et le changement de point de vue ; de Chloé L., notre M2 préférée qui nous a fait changer nos habitudes, ainsi que Cynthia, post-doc exceptionnelle tant en chimie que personnellement, j'espère que tu pourras t'épanouir après ton départ, et enfin Rosalyn, la personne à qui je m'identifie le plus, et qui m'a fait comprendre tant de choses, bien au-delà de la chimie.

Sans oublier les collègues du LGPC, de travail ou non, Amine et Amira pour le travail sur le projet tout autant que votre disponibilité et votre confiance, j'ai fait bien plus qu'apprendre à vos côtés ; Vincent B., Victoria, Marco, Aline, Dolorès et Mathis pour votre implication dans la vie du nouveau laboratoire mais aussi pour votre gentillesse et tranquillité d'âme ; ainsi que Maïté et Laura R. pour les souvenirs de La Rochelle ; Laura B., Thomas, Nicolas, Antoine et Farah *aka* le bureau de choc ; Kanthika qui nous fait les allers-retours ; sans oublier Amaury, Moon, Stefan et Youcef, même plus loin je pense à vous ; ainsi que les stagiaires, en particulier Leny qui a été rayonnant durant tout le stage. De l'équipe PCM, je tiens à remercier Anthony Tacnet pour ta gentillesse, ta patience, et ta volonté de créer du lien avec les autres équipes, tout comme Jessy auparavant.

D'autres personnes extérieures au laboratoire ont aussi collaboré au projet, Lorenzo et Moulay pour l'EXAFS et le Mössbauer, David Gajan pour l'immersion en DNP, ainsi que Thomas Brichart et Marco Natuzzi pour les heures de discussion et d'étude en ICP-MS. Un merci tout particulier à Arthur Marais pour ton efficacité, ta disponibilité et ton intérêt permanent pour la chimie des autres, tu es aussi une source d'inspiration.

Ces trois années de préparation du doctorant ont aussi été l'opportunité d'avoir l'immense chance d'enseigner à l'Université Claude Bernard Lyon 1. J'aimerais adresser un immense merci à Anne Giroir-Fendler et Sandrine Plenet d'avoir trouvé une place dans laquelle j'ai pu m'épanouir à chaque contact avec les étudiants. Malgré la pandémie mondiale que nous avons traversée, j'ai réussi grâce à vous à conserver un lien privilégié avec mes étudiants et pouvoir les retrouver la dernière année en présentiel a confirmé mon choix, ma place est auprès d'eux, en essayant de transmettre ce que j'ai pu apprendre grâce à de formidables enseignants mais aussi pour être un support et une oreille à l'écoute de leur quotidien.

Merci ensuite à Romain Rombi pour sa confiance, patience et conseils. Merci à Frédéric Durand avec qui j'ai pu travailler deux ans, j'espère avoir compris qu'un esprit calme est la meilleure chose que l'on puisse donner aux étudiants. J'aimerais aussi renouveler mes remerciements à Sonia Gil, Matteo Martini, Christophe Coudercy, Florence Guillière,

Essyllt Louarn et Rémi Favre pour leur bienveillance illimitée et leur temps précieux qu'ils ont pris sur leur emploi du temps afin de me rassurer sur la légitimité en tant qu'enseignant. Merci enfin et non des moindres à Lionel Clouzeau pour l'incroyable travail que tu as pu faire pour nous permettre de faire cours avec des figures exceptionnelles et tous les détails techniques que nous n'avons pas pu expérimenter lors de notre retour au laboratoire d'enseignements.

Merci également à tous les autres membres du laboratoire que je vois moins souvent mais qui m'ont toujours accueilli avec gentillesse et bonne humeur.

Enfin, mes remerciements et ma reconnaissance doivent revenir à ma famille, Papa, Maman et Marine, qui ont été un indéfectible soutien tout au long de de ces années, ainsi que Némó, pièce angulaire de mon équilibre psychologique, ainsi que sa compère tout aussi mignonne Sybelle, la plus espiègle Léonberg au monde.







## Table des matières

Table des abréviations .....	21
Introduction générale .....	25
Chapitre I – Bibliographie.....	33
1. Le couplage C-C comme instrument essentiel de la boîte à outils du chimiste .....	33
2. D'une famille de réactions révolutionnaires à un Prix Nobel.....	35
3. Les différents partenaires réactionnels du couplage de Suzuki.....	37
3.1. Le dérivé (pseudo)halogéné : partenaire réactionnel électrophile .....	38
3.1.1. Des composés halogénés à pseudohalogénés.....	38
3.1.2. Vers d'autres plateformes de couplage .....	41
3.1.3. Des halogènes à d'autres éléments métalloïdes ou non-métaux.....	43
3.1.4. Influence du groupement carboné à coupler.....	44
3.2. Le composé boré : partenaire réactionnel nucléophile.....	44
3.2.1. Les acides ou esters boroniques et comment masquer une réactivité .....	45
3.2.2. Les trifluoroborates et composés anioniques .....	47
3.2.3. Autres composés borés.....	48
3.3. La base.....	49
3.3.1. Variétés possibles de bases.....	49
3.3.2. Catalyse sans base et catalyse acide .....	49
3.4. Influence des additifs .....	50
3.5. Influence du solvant.....	52
4. Investigations mécanistiques sur la réaction de Suzuki-Miyaura.....	53
4.1. Aspects généraux sur le cycle catalytique .....	53
4.2. Formation de l'espèce catalytique .....	54
4.3. Addition oxydante .....	59
4.4. Etape de transmétallation.....	63
4.5. Elimination réductrice .....	67
4.6. Formation de sous-produits et réactions parasites.....	68
5. Méthodes de détermination du type de catalyse mise en jeu : à la recherche de l'espèce active .....	71
5.1. Détermination de la quantité de palladium dans les phases : différentes analyses de spectrométrie au service de l'expérimentateur.....	71
5.2. La microscopie et la diffractométrie pour observer le devenir du catalyseur .....	72
5.3. Différentes méthodes de spectroscopies au service de la compréhension .....	74
5.4. Test de filtration à chaud en réacteur fermé et continu .....	77
5.5. Utilisation de réacteurs compartimentés à membrane .....	78
5.6. Méthode de réaction à trois phases : solide/solide/liquide.....	78

5.7.	De la réutilisation du catalyseur .....	79
5.8.	Test au mercure et autres techniques d'empoisonnement ou capture sélectives.....	80
5.9.	Vue d'ensemble sur le cycle catalytique .....	81
6.	Le catalyseur : élément central du couplage croisé.....	82
6.1.	Catalyseurs homogènes en solution.....	82
6.1.1.	Les catalyseurs de palladium, le métal historique.....	83
6.1.2.	Catalyseurs organiques ou sans métal ? .....	92
6.1.3.	Complexes ou particules bimétalliques : une synergie au service de la catalyse	93
6.1.3.1.	Association palladium-platine.....	93
6.1.3.2.	Association palladium-ruthénium .....	94
6.1.3.3.	Association palladium-iridium.....	95
6.1.3.4.	Association palladium-rhodium .....	95
6.1.3.5.	Association palladium-or.....	96
6.1.3.6.	Association palladium-argent.....	97
6.1.3.7.	Association palladium-cobalt .....	98
6.1.3.8.	Association palladium-nickel.....	99
6.1.3.9.	Association palladium-cuivre .....	100
6.1.3.10.	Association palladium-zinc .....	102
6.1.3.11.	Association du palladium avec un métal pauvre ou un non-métal.....	102
6.1.4.	Complexes ou particules trimétalliques : une catalyse multimétallique émergente.....	106
6.2.	Catalyseurs solides.....	107
6.2.1.	Catalyseurs de palladium supportés .....	108
6.2.1.1.	Supports carbonés et assimilés.....	109
6.2.1.2.	Supports siliciques et dérivés .....	116
6.2.1.3.	Supports basés sur d'autres oxydes et hydroxydes.....	125
6.2.1.4.	De l'inorganique à l'organique en passant par les matériaux hybrides .....	125
6.2.2.	Catalyseurs bimétalliques supportés à base de palladium .....	126
6.2.2.1.	Association palladium-ruthénium .....	127
6.2.2.2.	Associations palladium-or et palladium-argent.....	127
6.2.2.3.	Association palladium-cobalt .....	128
6.2.2.4.	Association palladium-nickel.....	128
6.2.2.5.	Association palladium-cuivre .....	129
6.2.2.6.	Association palladium-zirconium .....	130
6.2.2.7.	Association palladium-étain.....	131
6.2.2.8.	Association trimétallique .....	131

7.	Conclusion et stratégie .....	132
7.1.	Bilan rapide sur l'état de l'art.....	132
7.2.	Stratégie .....	132
8.	Références bibliographiques .....	133
Chapitre II – Synthèse et étude des propriétés physiques de nanoparticules mono- et bimétalliques à base de palladium.....		149
1.	Etat de l'art sur la synthèse de nanoparticules de palladium .....	149
1.1.	Accès à des nano-objets de taille contrôlée .....	149
1.2.	Méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules par voie ascendante .....	150
1.1.1.	Variété des méthodes expérimentales pour l'obtention de nanoparticules.....	152
1.1.2.	Synthèse par approche organométallique .....	154
1.1.3.	Synthèse de nanoparticules monométalliques de palladium .....	155
1.1.4.	Caractérisation et contrôle des espèces formées.....	157
2.	Synthèse et caractérisation d'une suspension colloïdale de nanoparticules de Pd .....	158
2.1.	Etat de l'art du laboratoire sur l'utilisation de silanes comme agents stabilisants ..	158
2.2.	Formation de nanoparticules de palladium.....	160
2.3.	Caractérisation des suspensions colloïdales de nanoparticules de palladium .....	161
2.3.1.	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	161
2.3.2.	Caractérisation par microscopie électronique en transmission.....	162
2.3.3.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	164
2.3.4.	Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons par rayons X .....	166
2.3.5.	Modification des conditions de synthèse : du toluène au tétrahydrofurane.....	167
2.3.6.	Modification des conditions de synthèse : nombre d'équivalents de silane.....	171
3.	D'un catalyseur mono-métallique à un catalyseur bi-métallique.....	173
3.1.	Etat de l'art concernant les nanoparticules de palladium-cobalt .....	173
3.2.	Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques palladium-cobalt.....	174
3.2.1.	Obtention de nanoparticules de cobalt.....	174
3.2.2.	A la recherche d'un protocole de synthèse de nanoparticules bimétalliques palladium-cobalt.....	179
3.2.3.	Caractérisation des nanoparticules formées .....	182
3.3.	Etat de l'art concernant les nanoparticules de palladium-étain.....	185
3.4.	Synthèse de nanoparticules bimétalliques palladium-étain.....	186
3.4.1.	De la quantité d'hydrure de tributylétain et du choix du solvant.....	186
3.4.2.	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	188
3.4.3.	Détermination du nombre de phases Pd <sub>x</sub> Sn <sub>y</sub> obtenues par EDXS et nanodiffraction MET .....	189
3.4.4.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	193

3.4.5. Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons par rayons X .....	194
4. Conclusion et perspectives .....	196
5. Partie expérimentale.....	197
6. Références bibliographiques .....	203
Chapitre III – Performances catalytiques des suspensions colloïdales mono- et bimétalliques à base de palladium .....	213
1. Développement des tests catalytiques .....	213
1.1. Développement d’une réaction modèle de couplage croisée de Suzuki-Miyaura.....	213
1.2. Tests catalytiques à partir d’un catalyseur modèle de Herrmann-Beller.....	215
2. Evaluation des performances catalytiques des suspensions colloïdales de palladium....	217
2.1. Tests catalytiques à haute charge en palladium .....	217
2.2. Réduction de la charge catalytique.....	220
2.3. Devenir des nanoparticules de palladium .....	221
3. Evaluation des performances catalytiques des suspensions colloïdales de Pd-Sn .....	224
3.1. Tests catalytiques à haute charge métallique .....	224
3.2. Devenir du pré-catalyseur bimétallique.....	224
3.3. Diminution de la charge catalytique .....	227
3.4. Aux limites des seuils de mesure.....	227
4. Conclusion et perspectives.....	230
5. Partie expérimentale.....	231
6. Références bibliographiques .....	234
Chapitre IV – Immobilisation des nanoparticules de palladium et palladium-étain sur des supports siliciques.....	239
1. Etat de l’art des nanoparticules immobilisées.....	239
1.1. Variété des types de support.....	239
1.2. Du choix de la silice .....	240
1.3. Approches diverses d’immobilisation sur un support .....	242
1.4. Objectifs de thèse .....	245
2. Préparations de matériaux de silice .....	245
2.1. Synthèse et caractérisation de SBA-15 .....	245
2.2. Préparation d’une silice poreuse non structurée .....	250
2.3. Conditionnement d’une silice non poreuse pyrogénée.....	251
3. Nanoparticules de palladium immobilisées .....	253
3.1. Objectifs du travail expérimental.....	253
3.2. Imprégnation des nanoparticules de Pd sur une silice mésostructurée : cas de la silice SBA-15.....	253
3.2.1. Imprégnation de nanoparticules métalliques .....	253
3.2.2. Traitement oxydant des nanoparticules de palladium.....	255

3.2.3.	Traitement réductif direct des nanoparticules de palladium .....	258
3.2.4.	Oxydation puis réduction des nanoparticules de palladium.....	261
3.2.5.	Chimisorption de dihydrogène sur les particules de palladium.....	263
3.3.	Imprégnation des nanoparticules de Pd sur une silice mésoporeuse de granulométrie calibrée .....	269
3.4.	Imprégnation des nanoparticules de Pd sur une silice non poreuse .....	272
4.	Immobilisation de nanoparticules de palladium-étain.....	273
4.1.	Objectifs .....	273
4.2.	Imprégnation des nanoparticules de Pd <sub>2</sub> Sn sur une silice mésoporeuse de granulométrie calibrée.....	274
4.2.1.	Imprégnation de nanoparticules Pd <sub>2</sub> Sn .....	274
4.2.2.	Traitement oxydatif des nanoparticules de Pd <sub>2</sub> Sn .....	275
4.2.3.	Traitement réductif direct des nanoparticules de Pd <sub>2</sub> Sn.....	277
4.2.4.	Oxydation puis réduction des nanoparticules de Pd <sub>2</sub> Sn.....	279
4.3.	Imprégnation des nanoparticules de Pd <sub>2</sub> Sn sur une silice mésostructurée : la silice SBA-15.....	281
4.4.	Imprégnation des nanoparticules de Pd <sub>2</sub> Sn sur une silice non poreuse.....	283
5.	Conclusion et perspectives.....	284
6.	Partie expérimentale.....	285
7.	Références bibliographiques .....	292
Chapitre V – Tests catalytiques des catalyseurs de palladium et palladium-étain supportés en réacteurs fermé en ouvert.....		299
1.	Étude des performances catalytiques de nanoparticules de palladium supportés en réacteur fermé.....	299
1.1.	Nanoparticules supportées sur SBA-15 <sub>700</sub> en réacteur fermé.....	299
1.1.1.	Nanoparticules non traitées .....	299
1.1.2.	Influence des traitements thermiques sur les performances catalytiques .....	301
1.1.3.	Devenir des catalyseurs.....	303
1.2.	Nanoparticules supportées sur Silicycle <sub>500</sub> en réacteur fermé.....	307
1.3.	Nanoparticules supportées sur Degussa <sub>500</sub> en réacteur fermé .....	310
2.	Etude des performances catalytiques de nanoparticules de palladium supportées en réacteur continu .....	314
2.1.	Mise en place du montage expérimental.....	314
2.2.	Étude du palladium non traité sur silice poreuse non structurée .....	316
2.3.	Extension aux matériaux ayant subi des traitements thermiques sous flux de gaz réactifs.....	317
2.4.	Devenir du lit catalytique .....	319
2.5.	A la recherche de l'espèce active .....	321

2.6.	Changement d'échelle sur le catalyseur oxydé.....	323
3.	Conclusion partielle concernant catalyseurs solides contenant des nanoparticules de palladium.....	329
4.	Étude des performances catalytiques de nanoparticules de palladium-étain supportés en réacteur fermé.....	330
4.1.	Nanoparticules de palladium-étain supportées sur Silicycle <sub>500</sub> en réacteur fermé..	330
4.1.1.	Nanoparticules de palladium-étain non traitées.....	330
4.1.2.	Influence des traitements thermiques sur les performances catalytiques .....	331
4.1.3.	Modification du matériau après catalyse .....	334
4.1.4.	Réutilisation catalytique des catalyseurs solides contenant des particules de palladium-étain.....	336
4.2.	Nanoparticules Pd <sub>2</sub> Sn supportées sur SBA-15 <sub>700</sub> en réacteur fermé .....	339
4.3.	Nanoparticules Pd <sub>2</sub> Sn supportées sur Degussa <sub>500</sub> en réacteur fermé.....	341
5.	Étude des performances catalytiques des solides contenant des nanoparticules de palladium-étain supportés en réacteur en flux continu.....	343
5.1.	Étude des particules de palladium-étain sur SiliCycle .....	343
5.2.	Étude des nanoparticules oxydées de Pd <sub>2</sub> Sn sur silice poreuse.....	346
6.	Conclusion partielle concernant les catalyseurs solides contenant des nanoparticules de palladium-étain.....	350
7.	Choisir le catalyseur adapté à la situation expérimentale.....	351
8.	Conclusion et perspectives.....	352
9.	Partie expérimentale.....	354
10.	Références bibliographiques .....	355
	Conclusion générale et perspectives.....	361
	Références bibliographiques.....	362







## Table des abréviations

°C	degré Celsius
acac	ligand acétylacétonate
Ar	groupement aromatique
COD	ligand CycloOctaDiène
COMS	Chimie OrganoMétallique de Surface
COT	ligand CycloOctaTriène
Cy	groupement cyclohexyle
dba	dibenzylidèneacétone ou (1E,4E)-1,5-diphénylpenta-1,4-diène-3-one
DCM	DiChloroMéthane
$\Delta G^\ddagger$	enthalpie libre d'activation
DMF	<i>N,N</i> -DiMéthylFormamide
DMSO	<i>N,N</i> -DiMéthylSulfOxyde
dppf	1,1'-bis(DiPhénylPhosphino)Ferrocène
DRIFTS	spectroscopie par Transformée de Fourier infrarouge à réflectance diffuse (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDXS	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
eq./equiv.	équivalent(s)
g	gramme
HetAr	groupement hétéroaromatique
HRTEM	Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution
Hz	Hertz
ICP-MS	spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
<i>i</i> Pr	groupement isopropyle
IWI	Imprégnation par humidité naissante (Incipient Wetness Impregnation)
L	ligand générique de type L au sens du formalisme de Green
Me	groupement méthyle
mL	millilitre
Modèle BJH	modèle de Barrett, Joyner et Halenda applicable aux mésopores
<i>n</i> Bu	groupement butyle linéaire
NHC	carbène N-hétérocyclique
NmL	millilitre normal
NPs	NanoParticules
OAc	groupement acétate
OPiv	groupement pivalate
OTf	groupement triflate ou trifluorométhylsulfonate

<i>o</i> -tol	groupement <i>ortho</i> -tolyle or <i>ortho</i> -méthylphényle
PEPPSI	initiation d'une préparation de précatalyseur améliorée à la pyridine (Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation)
Ph	groupement phényle
Piv <sub>2</sub> O	anhydride pivalique
R	groupement générique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RuPhos	ligand 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diisopropoxybiphenyl
SBA	Santa Barbara Amorphous
STEM-HAADF	microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre annulaire à grand angle (Scanning Transmission Electron Microscopy High-Angle Annular Dark Field)
TA	Température Ambiante
<sup>t</sup> Bu	groupement <i>tertio</i> -butyle
TEOS	Silicate de tétraéthyle
Tf <sub>2</sub> O	anhydride triflique
Théorie BET	théorie de Brunauer, Emmett et Teller
THF	TétraHydroFurane
tmeda	ligand TétraMéthylEthylèneDiAmine
TOF	activité catalytique (TurnOver Frenquency)
TON	nombre de tour d'un catalyseur / productivité (TurnOver Number)
Ts	groupement tosyle
UV	Ultra-Violet
X, Y	hétéroatome
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X





# **Introduction générale**



Une avancée majeure en chimie est la formation de liaisons carbone-carbone, au cœur de l'aménagement structural qui permet de construire n'importe quel squelette carboné à partir de molécules plus simples. Cela peut être effectué par une immense variété de réactions chimiques, mais la plupart impliquent l'emploi d'un métal. Le palladium a été trouvé comme pouvant être le métal clef pour ces réactions de couplage. En 2010, Richard Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki ont été récompensés par le Prix Nobel de Chimie pour les réactions de couplage catalysées par le palladium en synthèse organique. Dans ce contexte, une réaction très intéressante, aussi bien académiquement qu'industriellement est le couplage développé par Akira Suzuki et Norio Miyaura impliquant un composé halogéné avec un réactif boré, et catalysé par du palladium. Cette réaction est maintenant communément appelée couplage de Suzuki-Miyaura. Les réactifs utilisés sont faciles à manipuler, mais malgré plus de 40 ans de recherches, tous les éléments clefs de cette réaction ne font pas consensus au sein de la communauté scientifique.

La plupart des catalyseurs développés pour cette réaction sont des complexes de palladium en solution, mais de nouveaux types de complexes ou nanoobjets à base d'autres métaux sont en train d'apparaître, tout comme une combinaison entre le palladium et un autre élément plus abondant. Pour la plupart de ces systèmes, le palladium lixivie sous la forme de métal « nu » durant la réaction catalytique, suggérant la présence d'une catalyse homogène lorsque le précatalyseur utilisé est solide (catalyseur supporté ou hétérogène), même si un grand nombre d'articles essaient de démontrer l'aspect hétérogène de systèmes catalytiques solides.

Le but de ce travail de thèse est donc d'essayer de clarifier la présence d'une contribution catalytique homogène ou hétérogène en réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura à partir de catalyseurs solides contenant des nanoparticules métalliques.

Pour cela, nous allons d'abord développer, caractériser et tester en catalyse diverses nanoparticules mono- et bi-métalliques à base de palladium. Ces nanoparticules seront ensuite immobilisées sur différents supports siliciques, une silice mésoporeuse et mésostructurée, une silice mésoporeuse non structurée et une silice non poreuse. Les performances catalytiques de ces solides obtenus (activité et productivité) seront étudiées et corrélées à la contribution des solides (catalyse hétérogène) et des espèces lixiviées générées (catalyse homogène) au cours de la catalyse.

Ce manuscrit se compose donc de 5 chapitres. Le premier traitera de l'état de l'art sur la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura, en s'appuyant sur une bibliographie scientifique conséquente. Cela permettra de présenter rapidement les différents partenaires réactionnels, un aperçu du mécanisme réactionnel, ainsi que les bonnes pratiques permettant de déterminer les paramètres expérimentaux. Enfin, une discussion concernant les catalyseurs à base de palladium et/ou d'autres métaux, qu'ils soient sous forme de complexes, de nanoparticules ou de matériaux solides sera proposée.

Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de palladium, cobalt, palladium-étain et palladium-cobalt obtenues à partir de précurseurs organométalliques dans des conditions réactionnelles douces. Cela sera effectué à partir de précurseurs organométalliques ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{dba}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) à température ambiante dans le THF ou le toluène.



Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des performances catalytiques des nanoparticules de palladium et palladium-étain en réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Il sera déterminé des grandeurs caractéristiques comme l'activité, la productivité et la sélectivité, mais aussi le devenir de ces nanoparticules en solution après la réaction catalytique.

Le quatrième chapitre traitera de l'immobilisation de ces nanoparticules sur différents supports de silice possédant des propriétés texturales différentes. Ces matériaux seront traités en température sous flux de gaz réactif (dihydrogène ou air sec) afin d'accéder à des catalyseurs présentant des propriétés de surface variées

Enfin, le cinquième et dernier chapitre sera consacré à l'évaluation des performances catalytiques des matériaux précédemment préparés en réacteur fermé et ouvert. On cherchera également à comprendre ici le devenir de ces matériaux durant la réaction catalytique. Le second but sera de déterminer si ces solides sont capables de générer la même espèce catalytique en solution au travers de l'étude de la lixiviation en palladium durant la réaction de couplage.





# Chapitre I



# Chapitre I – Bibliographie

## 1. Le couplage C-C comme instrument essentiel de la boîte à outils du chimiste

Un des grands enjeux du chimiste est de construire un squelette carboné à partir de composés au nombre d'atomes de carbone restreint. Ceci est à la base de ce que l'on nomme couramment chimie organique. C'est pourquoi, il est nécessaire d'avoir à sa disposition un nombre important de réactions chimiques permettant la formation de liaisons covalentes entre un maximum d'atomes de carbone possibles dans des conditions réactionnelles variées respectant l'aménagement fonctionnel choisi.

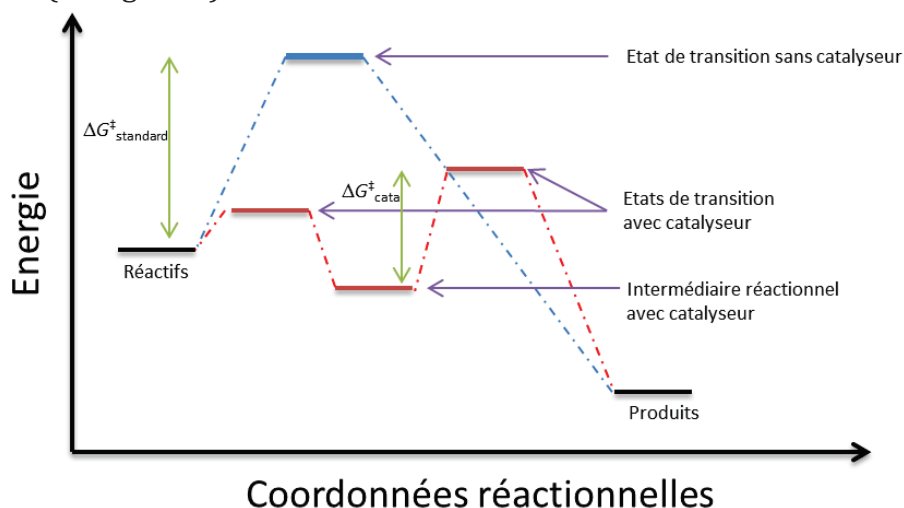
Nombre de réactions d'aménagement structural nécessitent l'utilisation d'un élément métallique, que ce soit par l'utilisation d'un composé organométallique ou d'un métal ou sel métallique ajouté aux partenaires réactionnels, que ce soit grâce à des métaux alcalins, alcalino-terreux, par des métaux de transition, métalloïdes ou encore des lanthanides. Une liste non exhaustive est présentée dans le Tableau 1. Le but est toujours d'obtenir, *in situ* ou *ex situ* un composé organométallique où au moins un des atomes de carbone, habituellement électrophile et noté  $C^{\delta+}$ , voit la polarité d'une liaison inversée avec un atome de carbone  $C^{\delta-}$  nucléophile, phénomène d'*umpolung* introduit par Seebach et Corey.<sup>[1]</sup>

**Tableau 1** – Type de réaction de création de liaison C-C par utilisation d'un composé organométallique.

Synthèse	Métal utilisé	Quantité métallique	Type	Nom
<i>ex situ</i>	Magnésium	stœchiométrique	$sp^2-sp^3$	Grignard
	Cuivre	stœchiométrique	$sp-sp^2$	Castro-Stephens
<i>in situ</i>	Sodium	stœchiométrique	$sp-sp$	Wurtz
	Magnésium	stœchiométrique	$sp^2-sp^3$	Couplage pinacolique
	Cuivre	stœchiométrique	$sp-sp$	Glaser
		catalytique		Cadiot-Chowkiewicz
	Nickel	catalytique	$sp^2-sp^3$	Kumuda
	Titane	stœchiométrique	$sp^2-sp^3$	Hosomi-Sakurai
	Aluminium	stœchiométrique	$sp^2-sp^3$	Friedel-Crafts
	Samarium	stœchiométrique	$sp^2-sp^3$	Samarium Barbier

Cependant, que ce soit grâce à l'utilisation d'un composé organométallique formé *ex situ* ou l'introduction dans le milieu réactionnel de métaux, en quantité parfois stœchiométrique, l'utilisation et la synthèse de composés dangereux et coûteux ne s'inscrivent pas dans un mode de fonctionnement durable de l'industrie chimique. Les grands principes de la chimie verte, Eden où les ressources utilisées ne feront pas défaut aux générations futures et où les conditions réactionnelles tout autant que les sous-produits et additifs sont sans danger, est un concept théorisé par Anastas et Warner en 1998. Un de ces piliers est la catalyse qui permet de limiter la quantité de sous-produits formés ainsi que le besoin en apport énergétique.<sup>[2]</sup>

Le terme catalyse a pour définition une accélération de la réaction chimique au moyen d'un catalyseur. C'est ce terme qui est spécifiquement défini par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais). C'est une substance qui est à la fois un réactif et un produit du mécanisme réactionnel, c'est-à-dire consommée puis régénérée au cours du cycle catalytique, sans en changer l'énergie libre standard de Gibbs. Le bilan réactionnel et celui énergétique restent les mêmes mais la réaction possède une barrière d'activation moins importante, ce qui implique entre autres une réduction des coûts énergétiques (cf. Figure 1).



**Figure 1** – Effet d'un catalyseur sur une réaction chimique.

Cependant, un additif ajouté stœchiométriquement est régénéré après réaction est aussi considéré comme un catalyseur. Or, cela ne résout en rien le souci de sous-produits et déchets si celui-ci est difficilement récupérable. C'est pourquoi, il est nécessaire d'ajouter au milieu réactionnel la quantité de catalyseur la plus faible possible. Parmi les réactions de formation de liaisons covalentes entre atomes de carbone, les métaux de transition ont prouvé depuis le siècle dernier leur efficacité pour le couplage C-C de manière extrêmement sélective, où même des traces métalliques dans les réactifs peuvent effectuer la réaction et conduire à une compréhension erronée des mécanismes réactionnels.<sup>[3]</sup> Le palladium a connu une explosion pour son utilisation dans cet aménagement structural malgré son coût important et sa faible disponibilité (0,015 ppm dans la croûte terrestre et 55 € par gramme en 2020).<sup>[4]</sup> En effet, celui-ci démontre une activité exceptionnelle et permet une diversité importante de réactions chimiques.<sup>[5]</sup>

## 2. D'une famille de réactions révolutionnaires à un Prix Nobel

Depuis ces cinq dernières décennies, les réactions de couplage croisé au palladium ont commencé à voir le jour, même si cela s'est inscrit dans un long développement de catalyseurs à partir de réactions préexistantes.<sup>[6]</sup> Nombre de laboratoires ont développé indépendamment des méthodes de formation de liaison C-C de toute sorte, tant par la variété des types d'atomes de carbone (sp, sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup>) engagés que par les conditions expérimentales, une fois de plus pour étendre la palette des possibles.<sup>[7]</sup>

Ces réactions, représentées en Figure 2, sont celles maintenant connues comme la réaction de Corriu-Kumada-Tamao (1972),<sup>[8,9]</sup> de Mizoroki-Heck (1972),<sup>[10,11]</sup> de Tsuji-Trost (1973),<sup>[12,13]</sup> de Sonogashira (1975),<sup>[14-16]</sup> de Negishi (1977),<sup>[17,18]</sup> de Kosugi-Migita-Stille (1977),<sup>[19,20]</sup> de Suzuki-Miyaura (1979),<sup>[21,22]</sup> de Murahashi-Feringa (1979),<sup>[23,24]</sup> de Hiyama (1988)<sup>[25]</sup> et son dérivé Hiyama-Denmark (2003),<sup>[26]</sup> de Fukuyama (1998),<sup>[27]</sup> ainsi que de Liebeskind-Srogl (2000).<sup>[28]</sup>

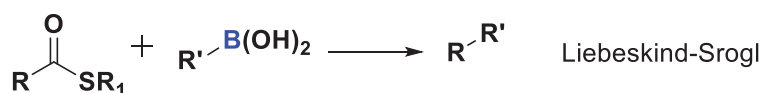
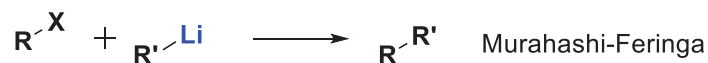
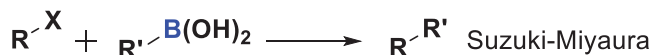
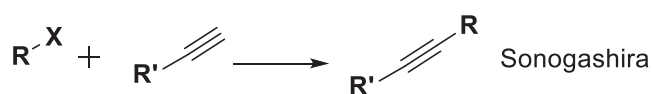
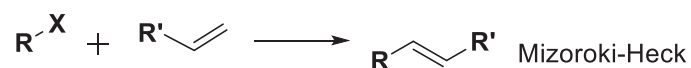


Figure 2 – Réactions de couplage au palladium par ordre chronologique de découverte.



Toutes ces réactions font intervenir, dans le cadre d'un couplage croisé, un composé électrophile, le plus souvent des halogénures d'alkyles, d'aryles ou d'alcyne avec un composé nucléophile dont la variété n'est limitée que par l'imagination du chimiste. C'est souvent grâce à ce dernier que l'on peut discriminer le type de réaction mise en jeu, en plus des conditions réactionnelles.<sup>[29]</sup>

Parmi ces réactions, toutes ont trouvé des applications académiques ou industrielles, si bien que l'expansion de ces réactions catalysées au palladium a mené au Prix Nobel de chimie 2010 attribué à Richard Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki pour « les réactions de couplage croisé catalysées par le palladium en synthèse organique », mettant par la même occasion la catalyse au palladium à l'honneur.

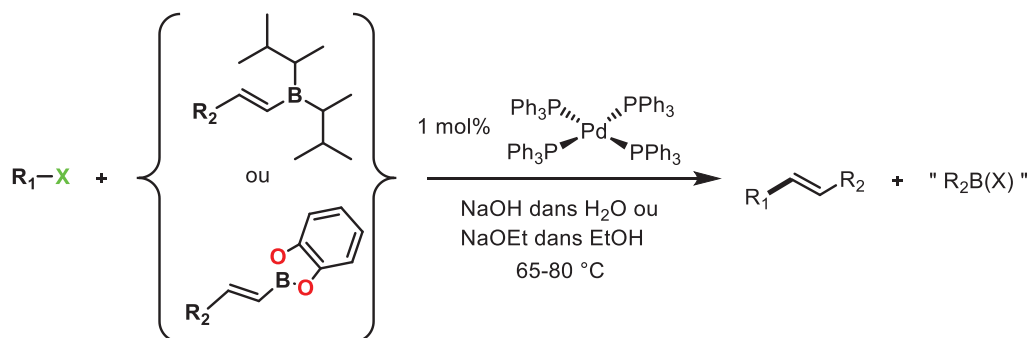
La réaction de Heck permet le couplage, en présence d'une base, d'un dérivé halogéné qui peut porter un groupement (hétéro)aryle, le plus souvent,<sup>[11]</sup> vinyle, moins courant,<sup>[30]</sup> ou même alkyle<sup>[31,32]</sup>, mais il n'existe que peu de publications dans la littérature reportant ce type de couplage, avec un alcène, qui peut être substitué mais qui doit posséder au moins une liaison C(sp<sup>2</sup>)-H. Cette réaction extrêmement importante est utilisée dans la synthèse industrielle du Naproxène, un anti-inflammatoire non stéroïdien. Nombre de catalyseurs homogènes ou hétérogènes ont été développés, qu'ils soient basés sur le palladium ou le nickel, permettant de très bonnes activités et sélectivités avec de faibles charges catalytiques. Un complexe de palladium greffé sur zéolithe a par exemple permis une conversion complète des réactifs en un temps de réaction très court (30 minutes) avec une très bonne activité de 3'840 h<sup>-1</sup> (noté TOF pour *TurnOver Frequency* par la suite) avec une faible charge catalytique en métal (5·10<sup>-2</sup> mol%).<sup>[33]</sup> En outre, il a été prouvé que des réactions de couplage *a priori* non directement associées à la réaction de Heck, comme l'arylation d'indole par activation d'une liaison C(sp<sup>2</sup>)-H,<sup>[34]</sup> suivent dans certains cas le même processus d'insertion et d'élimination réductrice que le couplage de Heck.<sup>[35]</sup> Enfin, une réaction associée à celle de Heck, dite Heck oxydante, est possible à partir non pas d'un dérivé halogéné mais d'un composé aromatique non fonctionnalisé, par activation d'une fonction C-H de l'aryle, toujours pour un couplage avec un alcène, catalysé par un complexe de ruthénium.<sup>[36-38]</sup>

La réaction de Negishi est un couplage entre un composé organozincique portant un groupement alkyle, alkényle, allyle ou aryle et un dérivé (pseudo)halogéné alkényle, aryle, allyle, alcynyle ou encore propargylique. Cette variété importante de substrats tolérés permet un grand nombre de réactions et permet par exemple la synthèse industrielle d'un anti asthmatique, le PDE472, par Novartis.<sup>[39]</sup> Cependant, les organozinciques ont le défaut d'être des composés organométalliques sensibles à l'eau et à l'air (en particulier l'oxygène).

La réaction de Suzuki permet un couplage entre un composé électrophile halogéné et un composé nucléophile boré, menant à une très importante gamme de composés par la diversité des chaînes carbonées portées par les deux partenaires réactionnels. Parmi toutes ces réactions passionnantes, la réaction de Suzuki-Miyaura sera étudiée dans ce projet de thèse.

### 3. Les différents partenaires réactionnels du couplage de Suzuki

La réaction dite de Suzuki-Miyaura a été développée en 1979 par Akira Suzuki et Norio Miyaura. Il s'agit un couplage C-C qui met en jeu un composé (pseudo)halogéné ainsi qu'un dérivé acide boronique, portant originellement un groupement vinylique.<sup>[21,22]</sup> Cette réaction est peu sensible à l'encombrement stérique et permet d'accéder à une gamme variée de composés.



**Figure 3** – Réaction publiée par A. Suzuki et N. Miyaura en 1979.<sup>[21,22]</sup>

Cette réaction présente de nombreux avantages : i) les composés borés sont moins toxiques que leurs analogues zinciques ou stanniques, ii) la partie carbonée qui souhaite être allongée peut être une chaîne alkyle, vinylique ou un (hétéro)aryle et iii) l'acide boronique peut être remplacé par un ester boronique (souvent un ester pinacolique), un borane, ou encore un sel de trifluoroborate. Par ailleurs, la plupart de ces composés borés sont commerciaux, ce qui évite leur synthèse.

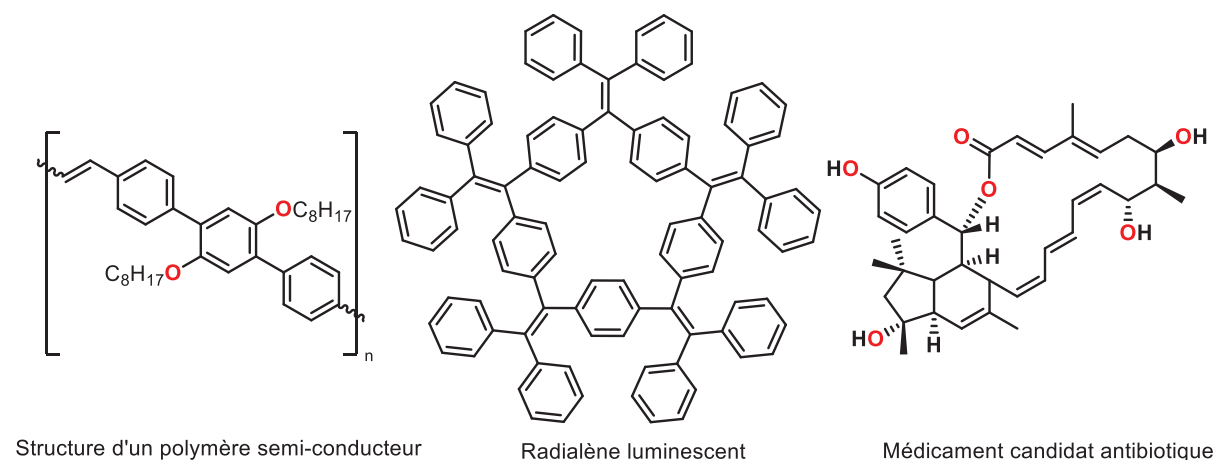
Le groupement halogéné de l'autre partenaire réactionnel peut aussi être remplacé par un triflate (trifluorométhylsulfonate) ou un sel de diazonium et la chaîne carbonée est aussi variable que pour le composé boré (alkyle, vinylic, (hétéro)aryle).<sup>[40]</sup>

Les bases utilisées peuvent être extrêmement variées et sont souvent choisies afin d'optimiser le rendement et/ou la sélectivité de la réaction (Suzuki et Miyaura utilisaient dans leurs premières publications de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol). Les conditions expérimentales peuvent être très douces, opérant dans l'eau et à température ambiante.

Enfin, le catalyseur, au départ le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0), est l'élément central de la réaction et c'est celui-ci qui a subi le plus d'évolution, par la modification des ligands sur des complexes organométalliques,<sup>[41]</sup> l'utilisation d'autres métaux, jusqu'à l'utilisation de catalyseurs solides que ce soit par greffage sur un support de complexes ou de particules métalliques.<sup>[42]</sup>

Ce couplage a été largement utilisé pour la formation de composés pharmaceutiques brevetés si bien que, sur 40 ans et 200'000 brevets déposés aux Etats-Unis, la seule réaction de Suzuki-Miyaura a vu son utilisation augmenter de 10 %, c'est-à-dire qu'au moins une des étapes de synthèse d'un composé organique utilise ce couplage.<sup>[43]</sup> Celui-ci est le plus utilisé en synthèse de composés d'intérêt biologique après la formation d'amides.<sup>[44]</sup> Cette réaction est particulièrement utilisée pour la synthèse de composés

biaryles qui ont un vaste domaine d'applications comme la synthèse de ligands asymétriques,<sup>[45]</sup> de polymères conjugués<sup>[46]</sup> ou semi-conducteurs,<sup>[47,48]</sup> des composés luminescents<sup>[49-53]</sup> ou électroluminescents<sup>[54,55]</sup> ou encore la synthèse de composés pharmaceutiques,<sup>[56-61]</sup> dont certains exemples sont présentés dans la Figure 4.



Structure d'un polymère semi-conducteur

Radialène luminescent

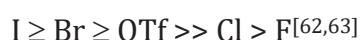
Médicament candidat antibiotique

**Figure 4** – Exemples de composés obtenus par synthèse impliquant un couplage croisé de Suzuki-Miyaura dans une étape réactionnelle.

### 3.1. Le dérivé (pseudo)halogéné : partenaire réactionnel électrophile

#### 3.1.1. Des composés halogénés à pseudohalogénés

La force de la réaction de Suzuki-Miyaura est la variété de produits accessibles. Tous les squelettes carbonés sont tolérés par la réaction, que cela soit un groupement alkyle, vinyle, (hétéro)aryle ... Cependant, la différence majeure de réactivité est due au groupement électroattracteur situé sur la chaîne carbonée. L'ordre de réactivité des composés les plus courants, à savoir halogénés et triflates, est :

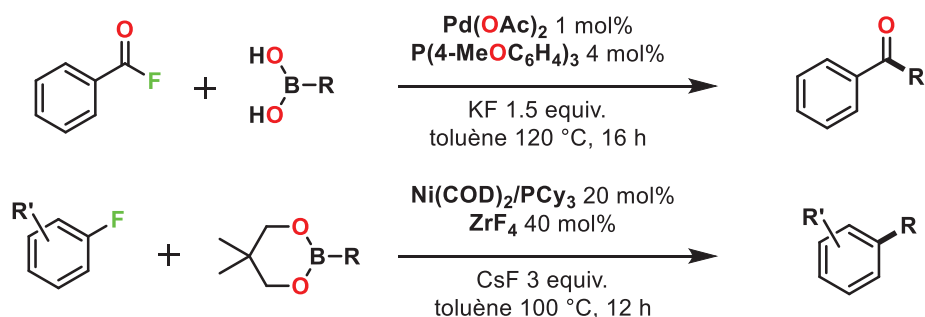


Cela peut être corrélé à la force de liaison C-X (Ph-I : 271 kJ/mol, Ph-Br : 338 kJ/mol, Ph-Cl : 402 kJ/mol) qu'il est nécessaire de cliver lors du cycle catalytique.<sup>[64]</sup> Cependant, les dérivés chlorés sont moins coûteux que leurs analogues bromés ou iodés, même si leur utilisation est moins aisée. Il en est de même avec le groupement triflate. C'est pourquoi, beaucoup d'études récentes se concentrent sur l'optimisation du catalyseur et des conditions réactionnelles pour optimiser les rendements souvent modestes obtenus avec les composés chlorés ou triflates.

En couplage de Suzuki-Miyaura, il a également été montré que la sélectivité reste un défi lorsque deux groupements d'un même type (halogène, triflate...) se trouvent sur le même substrat. Récemment, selon que le catalyseur de palladium soit mononucléaire ou de type cluster, il est possible d'être sélectif sur un couplage en C2 ou en C4 sur une pyridine portant deux bromures.<sup>[65]</sup> Un autre catalyseur de palladium monophosphine est sélectif pour les halogènes par rapport au triflate.<sup>[66]</sup>

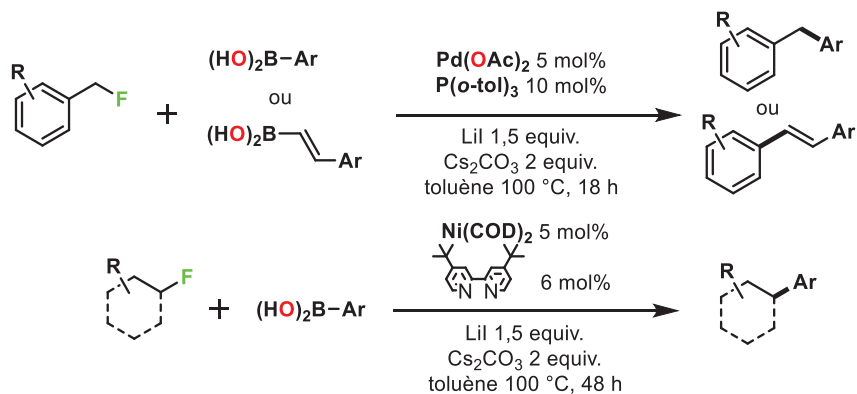
Dans l'immense majorité des articles de l'état de l'art, des composés halogénés ou pseudohalogénés sont utilisés.<sup>[67-69]</sup> Mais le besoin de diversification pour accéder à des groupements présentant des réactivités orthogonales mène à la synthèse de nouvelles plateformes synthétiques de couplage.

Certains dérivés fluorés, activés sous forme de fluorure d'acyle, peuvent même être utilisés pour ce type de couplage au palladium,<sup>[70]</sup> comme présenté en Figure 5 et ce, malgré l'énergie très importante de la liaison C-F de 527 kJ/mol. Des substrats moins activés comme les fluorures d'aryles peuvent enfin être utilisés (Figure 5) en présence de catalyseurs au nickel<sup>[71]</sup> qui présentent les mêmes activités que celles obtenues avec les chlorures d'aryles mais des performances supérieures que celles obtenues avec les bromures ou iodures correspondants.<sup>[72]</sup> Cependant, les conditions ne sont pas strictement identiques, il faut par conséquent être précautionneux sur l'interprétation de ces résultats.



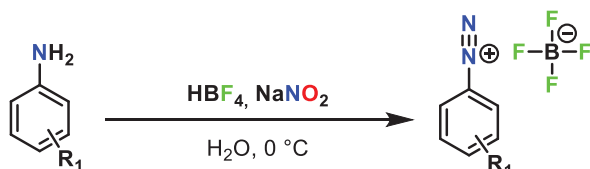
**Figure 5** – Développement de catalyseur pour la fonctionnalisation de liaison C-F.

Récemment, des fluorures d'alkyles ont pu être employés, qu'ils soient  $\alpha$ -substitués par un groupement (hétéro)aromatique ou non pour un couplage avec un acide boronique. Cette réaction est catalysée par des catalyseurs de palladium ou nickel (Figure 6). Les mécanismes sont différents selon le métal utilisé (bi-électronique et non radicalaire pour le palladium, mono-électronique et radicalaire pour le nickel) et il est nécessaire d'utiliser de l'iodure de lithium, comme force motrice de la réaction par rupture d'équilibre, avec précipitation du fluorure de lithium qui est très insoluble dans le toluène.<sup>[73]</sup> L'utilisation d'additifs sera détaillée en partie 3.4 de ce Chapitre I.



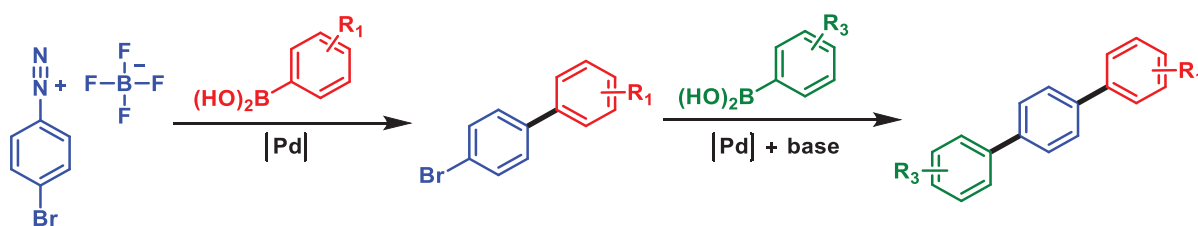
**Figure 6** – Couplage de fluorures d'alkyles avec des acides boroniques.

Les sels de phényldiazonium ont récemment été utilisés en tant que substitués des habituels composés halogénés, souvent associés à des contre-anions non-coordinants comme le tétrafluoroborate, en présence de catalyseurs homogènes<sup>[74,75]</sup> ou hétérogènes.<sup>[76]</sup> L'intérêt majeur de ces composés très électrophiles, encore plus que leur analogue iodé, est une possibilité de réaction dans des conditions douces et sans ajout de base, limitant *de facto* la quantité de sous-produits et la nécessité de purification. De plus, la synthèse d'ions diazonium est relativement simple à partir de dérivés d'aniline (Figure 7). Cependant la grande explosivité de ces composés conduit le plus souvent à une synthèse de ces composés *in situ*.



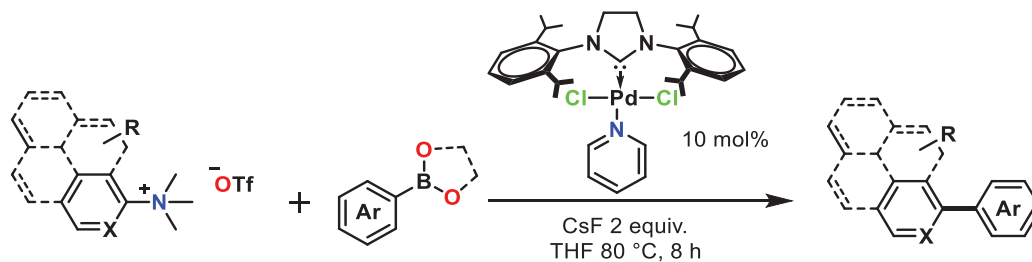
**Figure 7** – Schéma synthétique de synthèse d'un tétrafluoroborate de phényldiazonium.

Par ailleurs, ceux-ci permettent des couplages sélectifs par rapport à un composé halogéné et autorisent un couplage ultérieur (ici de même nature). Un exemple de réaction montrant d'assez bons rendements avec deux couplages de Suzuki-Miyaura successifs est présenté en Figure 8.<sup>[76]</sup>



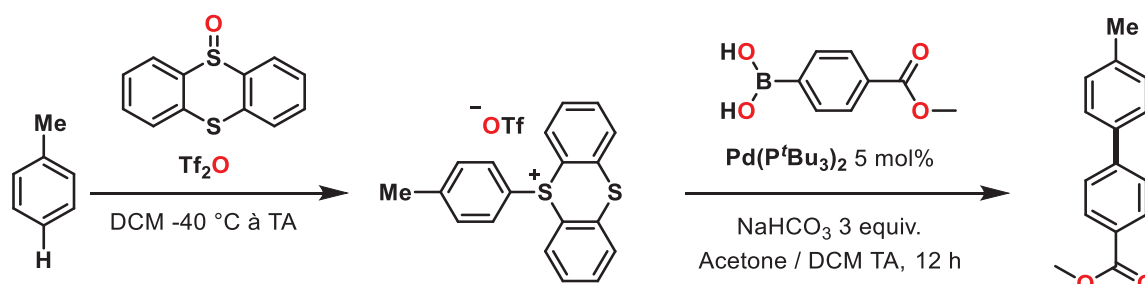
**Figure 8** – Schéma synthétique d'un couplage de Suzuki-Miyaura sur un sel de diazonium précédant une deuxième réaction de même nature sur un composé bromé.<sup>[76]</sup>

Il est également possible d'employer des triflates d'aryltriméthylammoniums comme autre plateforme réactive, sans passer par des diazoniums peu stables, en conjonction avec un catalyseur de type Pd-PEPPSI (*Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation*), pour un couplage avec des acides boroniques d'(hétéro)aryles substitués, des boroxines, ou des esters pinacoliques (Figure 9).<sup>[77]</sup> Cela suit la découverte de ce type de réactivité avec la génération *in situ* de complexe Ni-NHC par le groupe de McMillan.



**Figure 9** – Couplage de triflates d'aryltriméthylammoniums avec des acides ou esters boroniques.

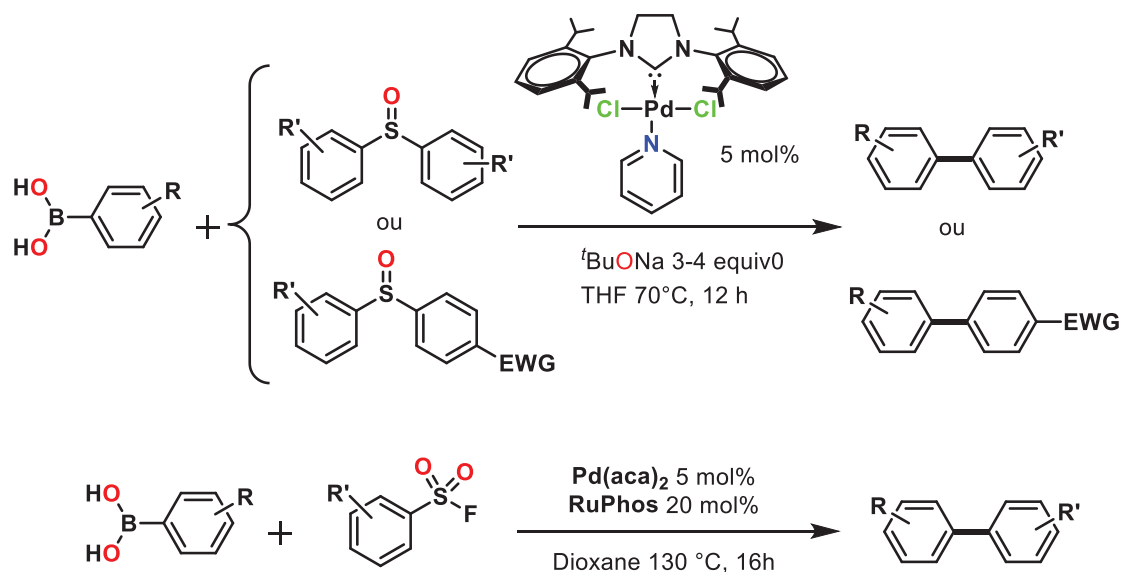
Par ailleurs, les sulfonates<sup>[78]</sup> (tosylates<sup>[79,80]</sup> ou mésylates<sup>[81]</sup> par exemple) et les pivalates<sup>[82,83]</sup> offrent une autre alternative aux composés halogénés car ils peuvent être issus d'autres plateformes moléculaires comme les carbonyles transformés en énols protégés. Cependant, ces derniers nécessitent des catalyseurs à base de nickel. D'autres composés soufrés comme le S-oxyde de thianthène permettent aussi ce type de couplage et l'obtention de composés pharmaceutiques en présence d'une charge catalytique importante en Pd (5 mol%) et ce, par fonctionnalisation *in situ* d'un noyau aromatique p-substitué comme présenté en Figure 10.<sup>[84]</sup>



**Figure 10** – Couplage d'un S-oxyde de thianthène avec un acide boronique d'aryle.

### 3.1.2. Vers d'autres plateformes de couplage

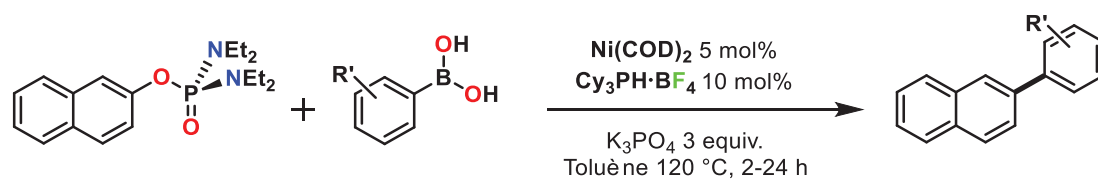
Récemment, il a aussi été démontré que le couplage de sulfoxydes avec un dérivé boré en présence d'un catalyseur Pd-carbène N-hétérocyclique (NHC) est possible (Figure 11). Même si une régiosélectivité est possible, ne limitant pas la réaction à l'utilisation de composé symétrique, cette réaction présente le désavantage d'une faible économie d'atomes ainsi que d'un screening nécessaire à chaque changement de produit recherché.<sup>[85]</sup> Concernant les composés soufrés, les sulfones fluorées peuvent aussi être utilisées et ce, sans ajout de base, améliorant ainsi l'économie d'atomes (Figure 11).<sup>[86]</sup>



**Figure 11** – Couplage de sulfoxydes avec un acide boronique par un complexe Pd-NHC.

En matière de groupements fonctionnels, les phosphorodiamidates peuvent aussi permettre une fonctionnalisation d'aryles substitués par un couplage de Suzuki-Miyaura

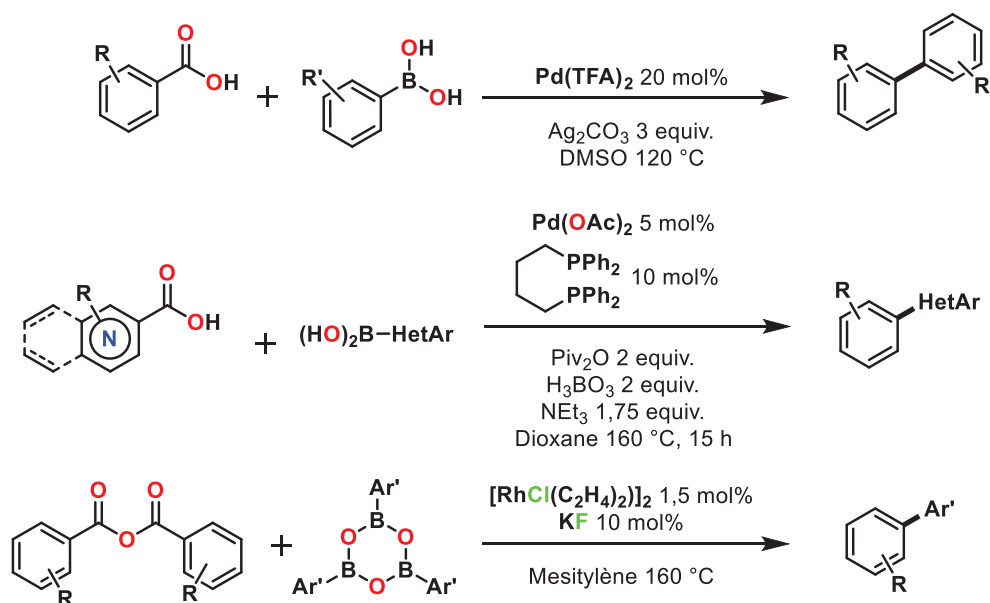
avec l'acide phénylboronique grâce à un catalyseur de nickel (0), le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel, associé au tétrafluoroborate de tricyclohexylphosphonium (Figure 12).<sup>[87]</sup>



**Figure 12** – Couplage de phosphorodiamidates aromatiques avec un acide boronique.

Des groupements oxygénés comme des phénolates peuvent aussi être utilisés comme groupements partants lors d'un couplage de Suzuki-Miyaura lorsqu'un amide est présent à proximité. Ce type de réaction a été développé avec un catalyseur de nickel, Ni(COD)<sub>2</sub>.<sup>[88]</sup> D'autres groupements oxygénés comme les esters de méthyle peuvent être clivés en présence d'un complexe de nickel arborant un ligand NHC et permettre un couplage croisé.<sup>[89]</sup>

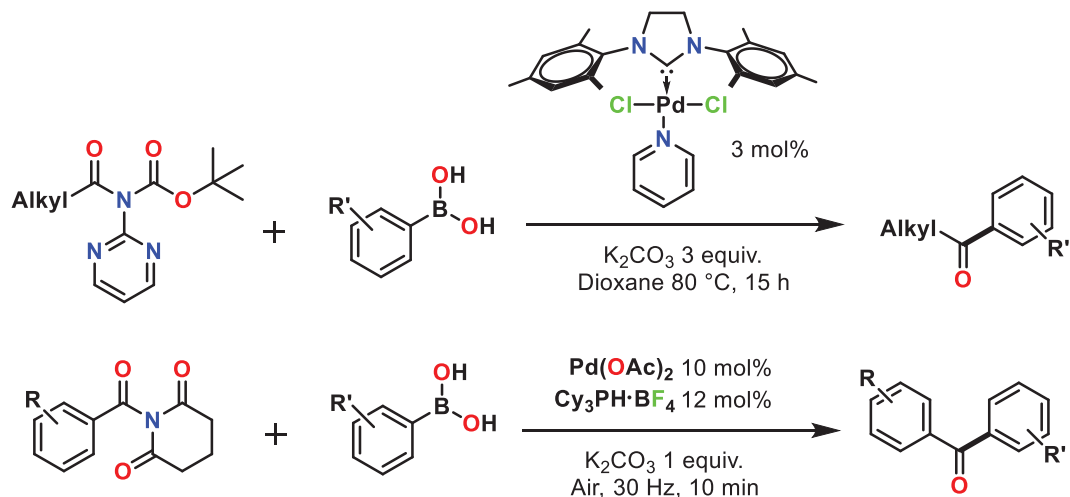
D'autres groupements oxygénés peuvent être utilisés en lieu et place d'un composé halogéné : c'est le cas des acides carboxyliques (qui peuvent être sous forme de carboxylates dans le milieu réactionnel) ou bien des anhydrides d'acides symétriques (Figure 13).<sup>[90,91]</sup> Néanmoins, ces réactions demandent des conditions de synthèse particulières avec parfois l'utilisation de nombreux additifs.



**Figure 13** – Couplage de fluorures d'alkyles avec des acides boroniques.

De manière similaire, des amides d'alkyles peuvent aussi subir un clivage de la liaison C-NR<sub>2</sub> pour permettre d'accéder à un couplage croisé par un groupement présentant une réactivité orthogonale à celle des halogènes, et ce par catalyse avec un complexe de Pd-NHC.<sup>[92]</sup> Cela permet d'accéder à des cétones substituées sans besoin d'aménagement fonctionnel ultérieur. La réactivité est ici due à une distorsion importante de l'angle entre l'atome d'azote et le groupement carbonyle rompant partiellement la

conjugaison sur l'amide. De manière intéressante, ce type de réaction peut aussi être effectué par mécano-chimie sans solvant avec des complexes de palladium en présence de ligands phosphines (Figure 14).<sup>[93]</sup> Cette méthode de synthèse douce permet par ailleurs d'utiliser des acides boroniques d'aryles perfluorés, d'habitude peu actifs car mauvais nucléophiles.<sup>[94]</sup>



**Figure 14** – Couplage d'amides avec des acides boroniques pour la formation de cétones.

Des groupements nitro- ont aussi pu être utilisés comme groupements fonctionnels pour faire ce type de couplage avec un catalyseur de type palladium-phosphine encombrée,<sup>[95]</sup> tout comme des hydrazines avec un catalyseur de type Pd-PEPPSI.<sup>[96]</sup>

### 3.1.3. Des halogènes à d'autres éléments métalloïdes ou non-métaux

La littérature fourmille d'exemples de couplage C-C mettant en jeu un composé boré et un composé halogéné qui peuvent être assemblés par un catalyseur de palladium. Néanmoins, les chimistes de synthèse, dans l'objectif d'étendre leur boîte à outils de conditions réactionnelles et de trouver des conditions orthogonales les unes aux autres pour permettre des aménagements structuraux divers, ont exploré d'autres éléments du tableau périodique de Mendeleïev pour réaliser ce couplage.

Des groupements moins courants peuvent être utilisés comme un alkyle de tellure dans des conditions de synthèses dures (avec 10 mol% de catalyseur de Pd dans le DMF à 100 °C pendant 12 h pour des rendements de 40 à 88 %),<sup>[97]</sup> ou encore des aryles d'antimoine, d'étain, de bismuth ou de plomb.<sup>[98]</sup>

Si ces exemples sont à la marge, il peut se poser la question de la dénomination de réaction de Suzuki-Miyaura et non simplement de réaction de couplage catalysée par du palladium. Néanmoins, il est possible de trouver une revue récente concernant l'activation de liaison C-F, C-O, C-S et C-N pour la formation de liaisons C-C dans une revue récente.<sup>[99]</sup>



### 3.1.4. Influence du groupement carboné à coupler

Il ne faut pas oublier que le groupement carboné à introduire a aussi une importance cruciale. Ainsi, il semblerait que l'ordre de réactivité pour le couplage de Suzuki-Miyaura soit le suivant : produits diaryles > alkylaryles > dialkyles.<sup>[62]</sup> Les halogénures d'alcynes semblent donner de meilleurs résultats que les halogénures d'alcènes avec un alkényl-borane comme décrit par Suzuki et Miyaura.<sup>[21]</sup>

Sur les aryles spécifiquement, le type et la position des substituants sont aussi des éléments influençant l'activité des catalyseurs. Par exemple, la présence de groupements électroattracteurs en position *para* sur les iodures d'aryles favorisent l'étape d'addition oxydante sur un catalyseur de palladium<sup>[100]</sup> ou de cuivre.<sup>[101]</sup> Leurs effets peuvent être rationalisés par l'utilisation d'une représentation de Hammett. L'équation est  $\log(k/k_H) = \sigma \times \rho$ , où  $k$  et  $k_H$  sont les constantes de vitesses associées respectivement à la réaction considérée avec le groupement à étudier et sans.<sup>[102]</sup> Le paramètre  $\sigma$  est un paramètre thermodynamique décrivant l'effet du groupement substituant (par rapport à un atome hydrogène), en fonction de sa position sur un noyau aromatique, sur l'équilibre de déprotonation de l'acide benzoïque substitué par ce dernier. Cela permet de rationaliser son caractère donneur ou accepteur puisque plus l'acide carboxylique peut être facilement déprotoné, plus le substituant sur le cycle aromatique stabilise la base conjuguée par délocalisation électronique de la charge négative du carboxylate. Cependant, cela n'est valable que pour les groupements en positions *meta* et *para* car ceux en position *ortho* pourraient avoir un impact stérique sur la fonction acide carboxylique. Le coefficient directeur de la droite,  $\rho$ , dépend de la réaction mais il est indépendant du substituant. Si ce paramètre est strictement positif, une charge négative est créée durant la réaction ; s'il est nul c'est qu'il n'y a pas d'influence des substituants et qu'il n'y a pas de charge créée ; et s'il est négatif, il y a alors création d'une charge positive.

## 3.2. Le composé boré : partenaire réactionnel nucléophile

Si le composé (pseudo)halogéné a été largement étudié afin d'accéder à une large gamme de réactifs pour le couplage de Suzuki-Miyaura, le dérivé boré n'est pas en reste en ce qui concerne son optimisation. Une large variété de dérivés borés a également été étudiée pour permettre le développement de conditions réactionnelles orthogonales et des fonctionnalisations sélectives successives.<sup>[103]</sup>

Cependant, celui-ci est souvent introduit en excès par rapport au composé (pseudo)halogéné à cause de réactions parasites observées avec les composés borés et ce, afin d'obtenir de bons rendements. En effet, le composé actif lors de la transmétallation est en équilibre dans le milieu réactionnel. Sa concentration effective, et surtout inconnue, est donc inférieure à celle initiale introduite. La base, détaillée plus tard sert à son activation par formation d'un boronate.

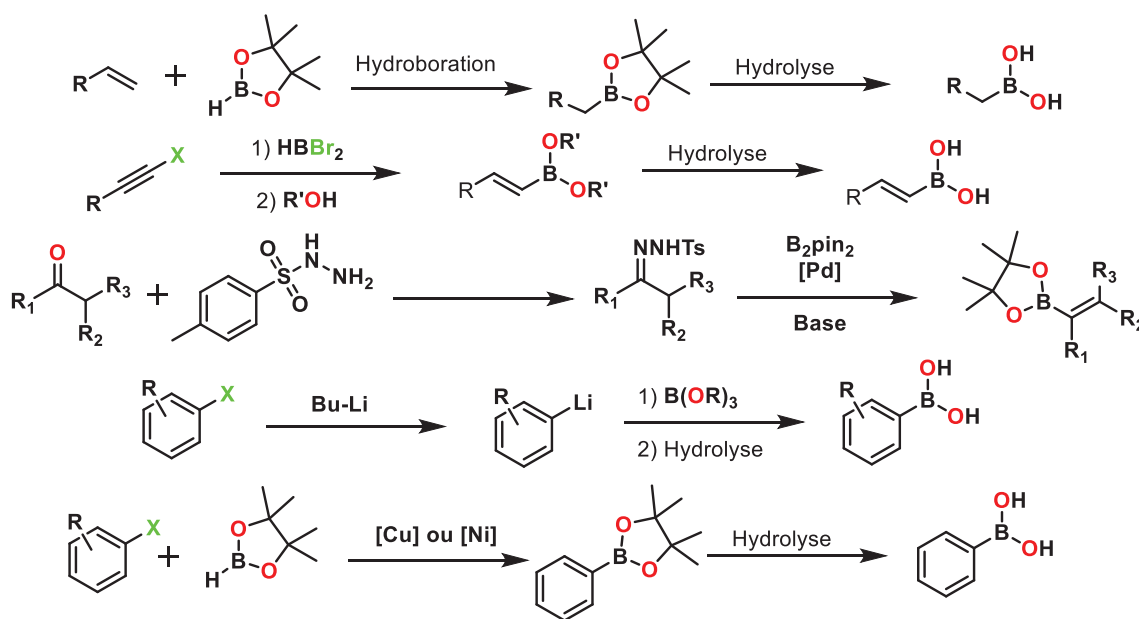
### 3.2.1. Les acides ou esters boroniques et comment masquer une réactivité

Les acides boroniques, composés de formule  $\text{RB}(\text{OH})_2$  sont les dérivés borés les plus utilisés pour le couplage de Suzuki-Miyaura.<sup>[103]</sup> Ils sont classiquement obtenus par borylation de composés halogénés en présence d'un catalyseur de palladium ou de nickel permettant d'élargir la variété des substrats au sulfamate.<sup>[104]</sup>

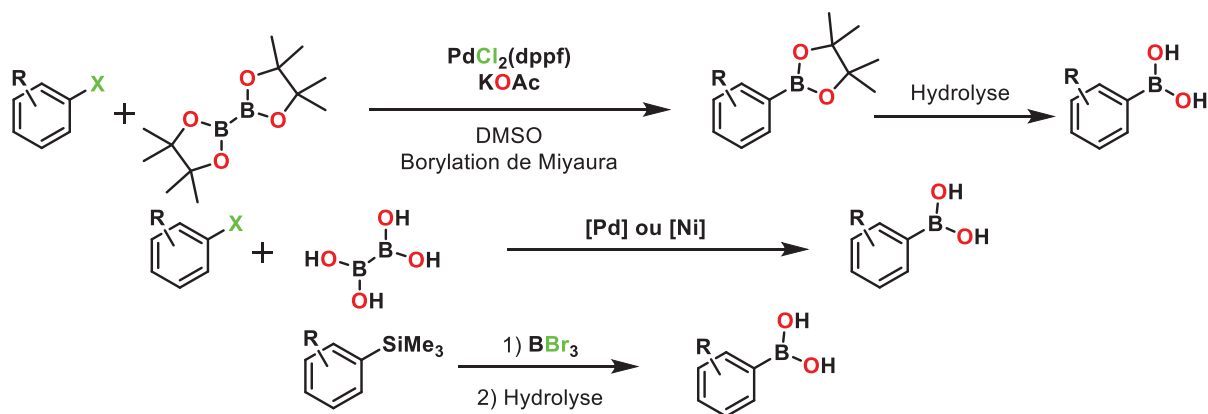
Ce sont des molécules ayant un caractère acide au sens de Lewis, propriété due à la lacune électronique du bore trivalent plan. Les voies de synthèse varient selon les précurseurs à fonctionnaliser. Ces composés sont relativement simples à synthétiser à partir d'alcènes grâce à une réaction d'hydroboration, dont la sélectivité peut être contrôlée par les conditions réactionnelles utilisées.

Pour les composés aromatiques et vinyliques, il est possible d'utiliser la borylation de Miyaura à partir d'un réactif (pseudo)halogéné et de bis(pinacolato)diborane<sup>[105]</sup> ou de diboryne.<sup>[104]</sup> Une autre voie est la formation d'une hydrazone puis conversion en ester boronique vinylique grâce à un catalyseur de palladium.<sup>[106]</sup> Le même type de composé est obtenu par réaction mécanochimique avec un catalyseur d'iridium.<sup>[107]</sup> Il est aussi possible de les synthétiser à partir d'halogénures par réaction avec un composé organométallique (le plus souvent un organolithien) puis avec du triisopropylborate et enfin par hydrolyse pour générer l'acide boronique correspondant.

Concernant la préparation d'hétéroaryles azotés, des catalyseurs d'iridium, scandium et yttrium<sup>[108]</sup> ainsi que rhodium<sup>[109]</sup> ont été développés. Une vue schématique des réactions possibles est présentée en Figure 15. Cependant, le boronate généré peut être utilisé *in situ* directement pour la réaction de Suzuki-Miyaura, que ce soit avec le triisopropylborate avec un acétylure de lithium<sup>[110]</sup> ou par borylation décarboxylante d'un hétéroaryle substitué en présence d'un catalyseur à base de cuivre<sup>[111]</sup> par exemple.

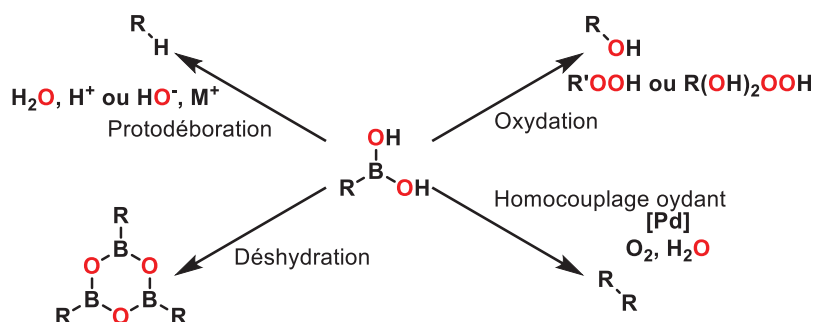


**Figure 15** – Représentation de quelques voies de synthèse d'acides boroniques.



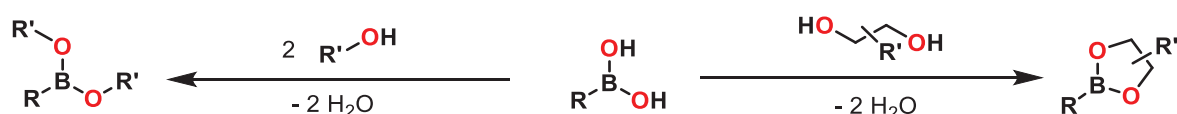
**Figure 15 suite** – Représentation de quelques voies de synthèse d'acides boroniques.

Ces composés boroniques peuvent se dégrader selon plusieurs processus différents comme une protodéboration, une oxydation ou un homocouplage,<sup>[103]</sup> faisant diminuer la quantité disponible de réactif dans le milieu, et augmentant le nombre de sous-produits qu'il faut éliminer. Par ailleurs, les groupements pyridines ne peuvent pas être utilisés avec les acides boroniques sans agents protecteurs.<sup>[112]</sup> De plus, ces composés peuvent se déshydrater en boroxine, composé stable par son caractère partiellement aromatique, en libérant trois molécules d'eau. Ces transformations chimiques sont illustrées en Figure 16 mais seront détaillées plus tard dans ce Chapitre I. Cependant, il existe des solutions afin de contrer ce souci de dégradation en se tournant vers d'autres composés borés.



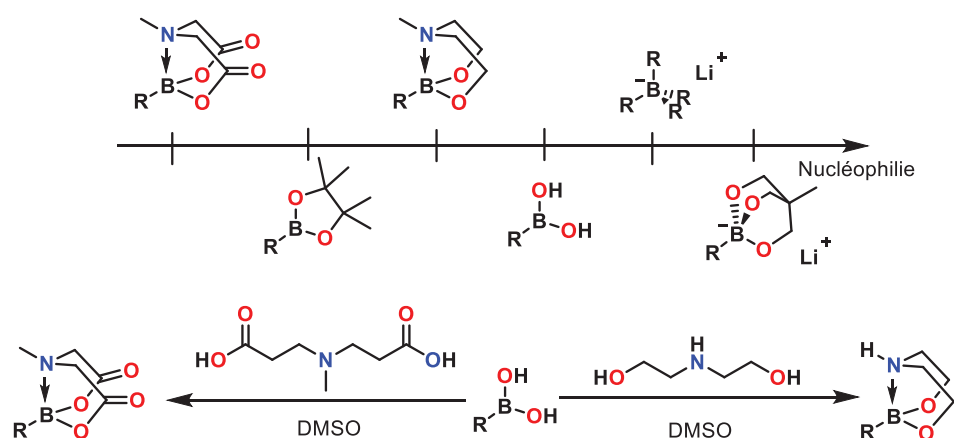
**Figure 16** – Voies de dégradation des acides boroniques.

Les esters boroniques semblent être une alternative aux acides boroniques car ils s'oxydent peu, ne se déshydratent pas en boroxine et ne nécessitent pas d'étape d'activation par une base.<sup>[113]</sup> Les voies de synthèse les plus courantes sont la condensation d'un diol, comme le catéchol ou le pinacol, sur un acide boronique (Figure 17), ou la borylation de Miyaura ou l'hydroboration, sans hydrolyse ultérieure, décrite plus haut.<sup>[103]</sup> Ces composés présentent une plus grande tolérance aux groupements fonctionnels mais ne donnent pas de meilleurs rendements.



**Figure 17** – Protection d'acides boroniques par formation d'esters boroniques.

Le but à chaque fois, est de contrôler la quantité d'acide boronique libre dans le milieu, qui peut être clef dans le cycle catalytique. Pour limiter la quantité effectivement présente, il est possible de masquer la lacune électronique du bore avec un élément possédant un doublet non-liant libre comme un atome d'azote par formation de dioxazaborocanes à partir de diéthanolamine,<sup>[114]</sup> ou des boronates d'acide N-méthyliminodiacétique,<sup>[115-117]</sup> tout en conservant une réactivité propice aux couplages (Figure 18). Ces composés sont stables à l'eau et l'air et peuvent être utilisés avec des diazonium d'aryles sans présence de base dans des conditions douces.<sup>[76]</sup> Cependant, ces composés sont onéreux et servent principalement à l'étude de leurs analogues acides boroniques peu stables.<sup>[114]</sup> Par ailleurs, ces composés peuvent être considérés comme une protection de l'acide boronique et permettent une fonctionnalisation chimiosélective si un composé possède un acide boronique libre et une version masquée.<sup>[118]</sup>



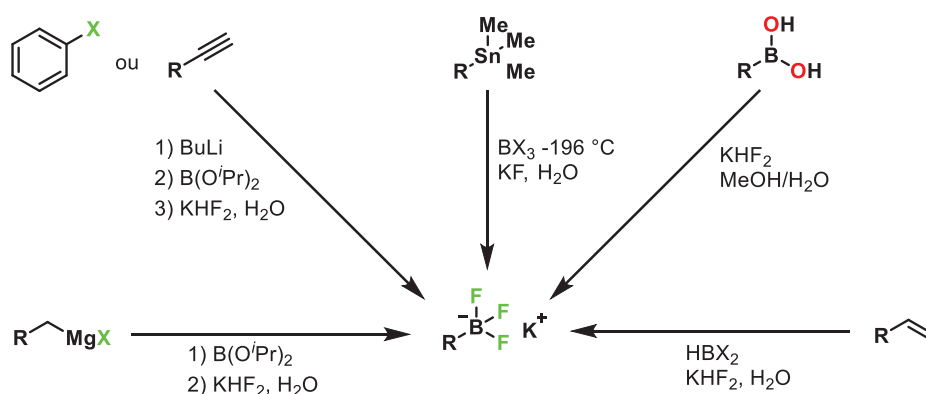
**Figure 18** – Ordre de réactivité des composés borés et méthodes de protection des acides boroniques.

Concernant l'ordre de réactivité des acides phénylboroniques avec des catalyseurs de nickel, il semble que les groupements donneurs en position *para* favorisent la réaction. Cependant, selon la quantité de base introduite dans le milieu, les groupements attracteurs peuvent être plus favorables.<sup>[119]</sup> Cette réponse *a priori* non tranchée permet néanmoins de connaître les paramètres que l'expérimentateur peut choisir afin d'optimiser la réaction catalytique.

### 3.2.2. Les trifluoroborates et composés anioniques

D'autres composés borés peuvent être utilisés pour le couplage de Suzuki-Miyaura comme les sels de trifluoroborates, très stables et tolérant un nombre important de groupements fonctionnels sur la chaîne carbonée et limitant les réactions parasites.<sup>[112]</sup> En effet, la lacune du bore est comblée par la formation d'un composé « ate » et n'est plus acide au sens de Lewis. Ils sont classiquement synthétisés à partir d'organostannanes ou de traitement d'acides boroniques par de l'hydrogénéofluorure de potassium (Figure 19), mais la zoologie d'obtention de ces composés ne sera pas exhaustive ici.

Malheureusement, l'application de ces composés est limitée du fait de la toxicité de leur préparation.



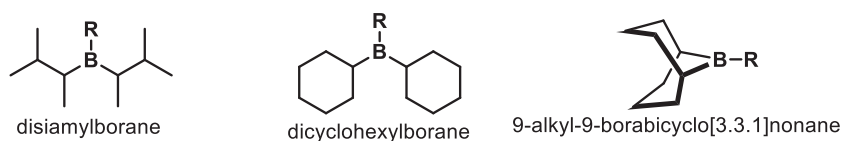
**Figure 19** – Formation de tétrafluoroborate de potassium.

En ce qui concerne leur utilisation pour le couplage de Suzuki-Miyaura, malgré la forme « ate » du composé, une base est toujours nécessaire dans le milieu réactionnel. Ces composés sont stables en solvant organique et permettent une fonctionnalisation de la chaîne carbonée dans des conditions dures d'oxydation de Dess-Martin ou ozonolyse, mais ils peuvent s'hydrolyser lentement et il semblerait qu'une hydrolyse partielle soit nécessaire pour l'étape de transmétallation donnant des composés à haute valeur ajoutée.<sup>[103]</sup> Ils peuvent aussi être utilisés pour coupler un alcyne à un aryle par une réaction de Suzuki-Miyaura pour former un alcyne disubstitué et ainsi éviter l'ajout de sels de cuivre nécessaires à la réaction de Sonogashira.<sup>[120]</sup>

D'autres composés « ate », c'est-à-dire anioniques peuvent aussi être utilisés, comme i) les trihydroxyborates qui permettent une réaction en conditions douces sans utilisation de base puisque le boronate est déjà formé,<sup>[103]</sup> ii) les tétraarylborationes qui permettent une réaction avec un catalyseur de palladium sans ligands (Pd/C),<sup>[121]</sup> ainsi que iii) les triols borates qui sont actifs avec des dérivés de chlorures d'aryles, avec seulement 9 % de perte de rendement par rapport aux analogues bromés.<sup>[122]</sup>

### 3.2.3. Autres composés borés

Les composés organoboranes ont aussi été employés dans le couplage de Suzuki-Miyaura puisque la publication originale mettait en œuvre un vinyle substitué de disiamylborane.<sup>[21]</sup> Cependant, d'autres organoboranes peuvent être utilisés comme le dicyclohexylborane, ou le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane, communément nommé 9-BBN, qui semble être le plus actif.<sup>[103]</sup> Leur obtention est possible par une hydroboration d'alcènes dont la régiosélectivité peut être une fois de plus contrôlée par les conditions réactionnelles. Les structures de ces composés sont données en Figure 20.



**Figure 20** – Composés organoboranes classiques utilisables en couplage croisé.

Au-delà de leur utilisation directe en réaction de Suzuki-Miyaura, ils permettent une double fonctionnalisation avec d'excellents rendements car ils sont plus réactifs que les tétrafluoroborates et peuvent être couplés avec des dérivés bromés ou chlorés peu réactifs à température ambiante tout en étant compatibles avec des groupements coordinants comme le nitrile ou le pyrrole.<sup>[123]</sup> Ces composés sont souvent utilisés afin de coupler un groupement alkyle et un aryle.<sup>[124]</sup>

### 3.3. La base

#### 3.3.1. Variétés possibles de bases

De nombreuses bases permettent cette réaction de Suzuki-Miyaura. Le but est de former des complexes « ate » à partir des composés borés, permettant par la suite une étape de transmétallation du bore vers le palladium. Cependant, des études du groupe d'Amatore et Jutand ont montré que la base peut aussi former un hydroxyde de palladium, ce qui accélère la transmétallation et favorise la réaction chimique.<sup>[125]</sup>

Les hydroxydes comme NaOH<sup>[62]</sup>, KOH<sup>[62]</sup> ou Ba(OH)<sub>2</sub><sup>[126]</sup> ont prouvé leur efficacité, de même que les carbonates comme Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,<sup>[115]</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[127]</sup> et Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,<sup>[128]</sup> ainsi que les fluorures KF<sup>[67]</sup> ou CsF<sup>[129]</sup> et les phosphates K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.<sup>[129]</sup> Cependant, les contre-ions cationiques ne sont jamais innocents. Il a été montré que l'argent (Ag<sub>2</sub>O<sup>[112]</sup> ou Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sup>[130]</sup> ou le très toxique thallium (TlOH<sup>[62]</sup> ou Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sup>[112]</sup> sont très efficaces grâce à la formation de sels d'halogénures peu solubles qui précipitent dans le milieu, ce qui favorise la réaction par rupture d'équilibre. Les alcoolates (NaOMe, KOMe<sup>[131]</sup> ou NaOEt) ou carboxylates (NaOAc ou KOAc) sont aussi très utilisés en milieu organique pour leur très grande solubilité,<sup>[62]</sup> tout comme les amines en tant que base faible en milieu aqueux.<sup>[132,133]</sup>

En outre, le contre-cation de la base utilisé n'est pas innocent. En effet, il a été démontré que plus le cation est gros, plus le rendement de couplage augmente pour temps de réaction similaires. De plus, plus la base est forte, plus la cinétique est grande.<sup>[134]</sup>

Cependant, la quantité de base introduite dans le milieu peut être un élément critique pour les rendements de réaction<sup>[135]</sup> et cinétiques réactionnelles,<sup>[125]</sup> en particulier le pH du milieu réactionnel.<sup>[136]</sup> La base est donc de prime importance pour la reproductibilité des résultats. En effet, il a été montré que 500 ppb de palladium en présence de carbonate de sodium,<sup>[137]</sup> étaient suffisants pour permettre d'observer une activité catalytique.<sup>[138]</sup> Par ailleurs, la décomposition des alcoolates en présence d'eau ou de dioxyde de carbone est un paramètre à ne pas négliger.<sup>[139]</sup>

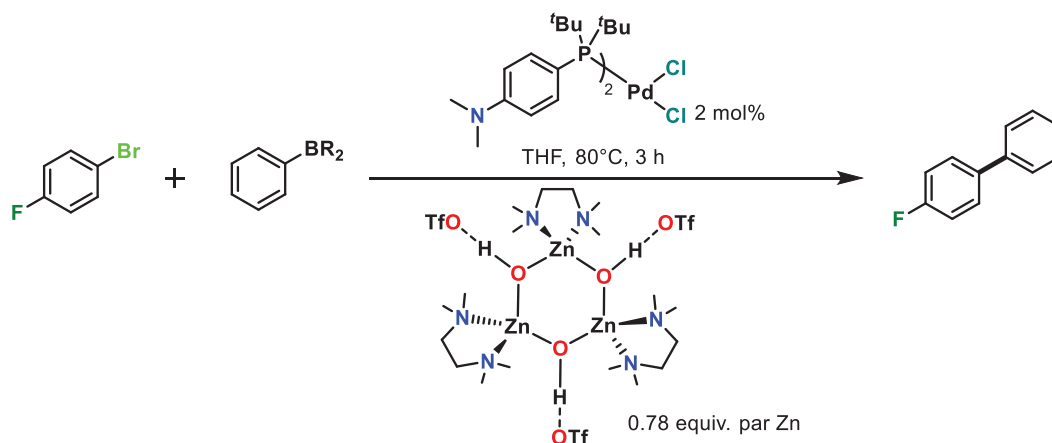
#### 3.3.2. Catalyse sans base et catalyse acide

Le paragraphe 3.1 a pu mettre en évidence qu'il est possible de ne pas ajouter de base dans le milieu réactionnel si des composés spécifiques tels que les sels de diazonium sont utilisés.<sup>[75]</sup>

Dans le cas des fluorures d'acyle, il est aussi possible de former une liaison C-C après décarbonylation du substrat en présence d'un catalyseur de nickel (II) sans ajout de base.<sup>[140]</sup> Des composés borés comme les trihydroxyborates<sup>[103]</sup> et triolborates<sup>[122]</sup> permettent de même une réaction sans base exogène, comme présenté précédemment.<sup>[141]</sup> Dans ce cas précis, un électrophile non innocent peut libérer dans le milieu une base dite endogène qui permet le couplage.<sup>[141]</sup>

Très récemment, un article concernant une catalyse en milieu acide a été publié.<sup>[142]</sup> Ce couplage met en jeu un 1-bromo-4-fluorobenzène et de nombreux dérivés d'acide boronique d'aryle. Il est catalysé par un complexe de chlorure de palladium (II) avec des phosphines encombrées comme ligands en présence d'un trimère de zinc (II) de formule ((tmeda)Zn(OH)(OTf))<sub>3</sub>, présentant un fort caractère acide de Lewis. Le schéma réactionnel est proposé en Figure 21. Ce composé zincique permet d'abstraire le bromure de l'espèce de palladium formée après addition oxydante du bromoarène et de réaliser par la suite les autres étapes du cycle catalytique.

Ce mécanisme est appuyé par des études stœchiométriques et spectroscopiques d'absorption des rayons X qui montrent la formation de liaison Zn-Br. Des calculs des niveaux électroniques et de densité électronique montrent une faible liaison Pd-Br. Le calcul du profil énergétique de la transformation chimique complète a également été réalisé par théorie de la fonctionnelle de la densité. Cet article ouvre la voie à d'autres possibilités synthétiques élargissant la palette de l'expérimentateur et limitant la formation de sous-produits.



**Figure 21** – Schéma réactionnel de couplage croisé en présence d'un acide de Lewis.

### 3.4. Influence des additifs

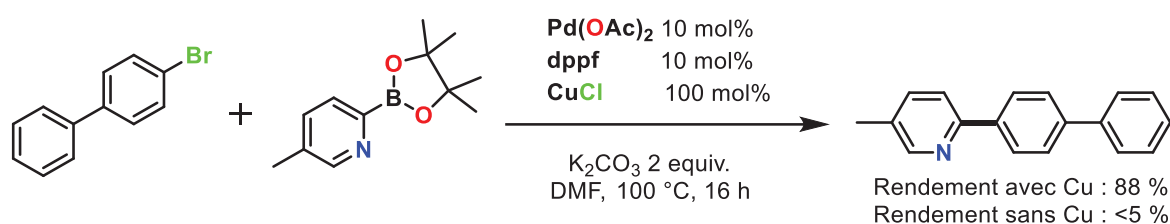
Il est possible, comme dans toute réaction chimique, d'ajouter au milieu réactionnel des composés permettant de modifier les rendements et les sélectivités des réactions envisagées.

Comme détaillé plus haut, la présence dans le milieu d'une base excédant la stœchiométrie peut permettre l'amélioration des rendements.<sup>[119]</sup> Dans un milieu aqueux, la base la plus forte est l'ion hydroxyde qui permet la formation de boronate et sa

concentration peut être un paramètre déterminant comme énoncé plus haut. Malgré tout, puisque le pH de la solution est lié intrinsèquement à la concentration en boronate, tirer une conclusion franche est périlleux.

L'addition d'une quantité sub-stoechiométrique de triméthylborate peut aussi accélérer la réaction chimique de couplage en palliant le manque de solubilité des réactifs borés utilisés.<sup>[143]</sup>

L'ajout de sels métalliques peut avoir un effet bénéfique sur la catalyse aussi bien grâce à l'effet du cation que de l'anion mis en jeu. Par exemple, l'utilisation de chlorure de cuivre (I) permet une transmétallation facilitée (Figure 22), ce qui a été mis en évidence par l'utilisation *ex situ* du composé organocuvruré correspondant.<sup>[144]</sup>



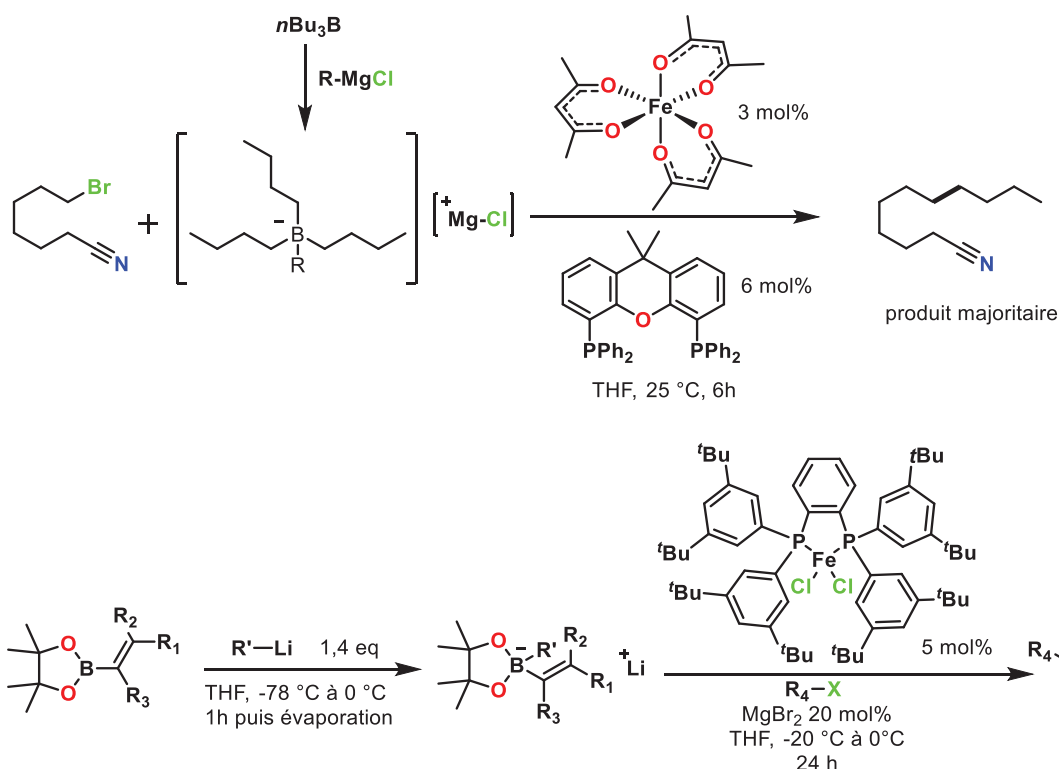
**Figure 22** – Effet de chlorure de cuivre (I) sur les rendements de couplage croisé.

L'anion peut aussi participer à la réaction catalytique. Il a été montré que l'ajout de chlorure ou bromure de cuivre (I) dans le milieu réactionnel favorise aussi l'activation d'une liaison C(sp<sup>2</sup>)-H pour permettre une réaction de Suzuki-Miyaura avec un aryle d'acide boronique et l'échange hydrogène/chlorure a été mis en évidence. Le chlorure d'aryle a aussi été directement utilisé pour ce couplage et donne de bons rendements. Le chlorure permet par conséquent une addition oxydante plus aisée sur le centre métallique.<sup>[145]</sup>

Des composés organométalliques basiques et nucléophiles comme les organomagnésiens<sup>[146]</sup> ou lithiens<sup>[147]</sup> peuvent être utilisés pour activer le partenaire boré par addition nucléophile menant à l'obtention *in situ* d'un borate plus actif dans le cycle catalytique que l'analogue neutre, comme le montre la Figure 23.

Les réactions d'activation et de couplage peuvent être faites *one pot*, ce qui évite de lourdes étapes de manipulation et purifications. Ces composés peuvent aussi être utilisés en conjonction avec un sel de magnésium, notamment le bromure de magnésium (II), qui semble accélérer l'étape de transmétallation.<sup>[148]</sup> Il est à noter que les alcènes tétrasubstitués peuvent être obtenus par méthode inverse de fonctionnalisation d'un alcène trisubstitué portant un groupement triflate avec un ester pinacolique de bore en présence d'un catalyseur de nickel.<sup>[149]</sup>





**Figure 23** – Utilisation d’organomagnésien ou organolithien afin de générer une espèce borée activée *in situ* ou *ex situ*.

Ces additifs peuvent aussi permettre un couplage chimiosélectif.<sup>[150]</sup> En effet, l’utilisation de ligands phosphines permet le contrôle de l’activation d’une liaison  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Br}$  dans le cas d’une diphosphine alors que l’utilisation d’une monophosphine favorise l’activation d’une liaison  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Br}$ , phénomène explicable par l’étude des états de transition atteints lors du cycle catalytique.

### 3.5. Influence du solvant

La réaction a été originellement conduite dans l’éthanol.<sup>[22]</sup> De nombreux solvants ont ensuite été employés afin de mieux solubiliser les espèces réactives en présence. Ils jouent un rôle critique dans ce couplage de Suzuki-Miyaura puisqu’un choix inadapté de solvant peut conduire à une absence totale de réactivité.<sup>[151]</sup> Le DMF est souvent utilisé seul<sup>[78]</sup> ou en mélange avec de l’eau<sup>[152]</sup> mais il est très difficile de retirer ce solvant toxique et le recyclage ou la valorisation *a posteriori* des effluents est difficile. Puisqu’il existe une grande pression sur les solvants en chimie, majoritairement à cause de la quantité utilisée, l’utilisation de solvants verts ou à faible impact a été étudiée. Ils sont souvent issus de la biomasse (comme le 2-hydroxypropanoate d’éthyle ou le polyéthylène glycol 400, hautement hydrophile).<sup>[153]</sup>

L’eau s’est aussi révélée être un substitut très intéressant,<sup>[154]</sup> mais les réactifs utilisés ne sont souvent pas solubles en milieu aqueux.<sup>[135]</sup> Plus largement, dans ce type de réaction où les réactifs n’ont pas la même affinité pour un même solvant, l’utilisation d’agents de transfert de phase peut apporter une réponse adaptée. Un mélange de

solvants peut aussi permettre de meilleures conversions qu'un seul solvant, par exemple les couples éthanol/eau, THF/eau ou DMF/eau voire l'utilisation d'un milieu biphasique organique/aqueux.<sup>[135,155,156]</sup>

Par ailleurs, les solvants présents en grande quantité par rapport à l'espèce catalytique générée ne sont pas innocents,<sup>[151]</sup> et une faible quantité de contaminants peut avoir une influence majeure sur les activités et productivités des espèces étudiées.<sup>[157]</sup> Il a par exemple été montré que la présence d'eau dans les solvants utilisés est cruciale puisque lorsque la réaction est menée en milieu strictement anhydre avec des composés séchés, la formation de produit n'est pas observée.<sup>[158]</sup> En revanche, l'addition d'eau (10 équivalents par rapport au réactif limitant dans le milieu) peut favoriser l'obtention du produit de couplage croisé.<sup>[159]</sup>

Enfin, quelques milieux réactionnels non conventionnels ont été étudiés comme les liquides ioniques, le CO<sub>2</sub> supercritique, ou les solvants fluorés, mais il y a encore peu d'applications.<sup>[160]</sup> Concernant les liquides ioniques spécifiquement, il a par exemple été montré que le couplage est possible en présence de nanoparticules métalliques comme catalyseur.<sup>[161]</sup> Les lipides ont aussi été étudiés comme solvants biosourcés.<sup>[162]</sup>

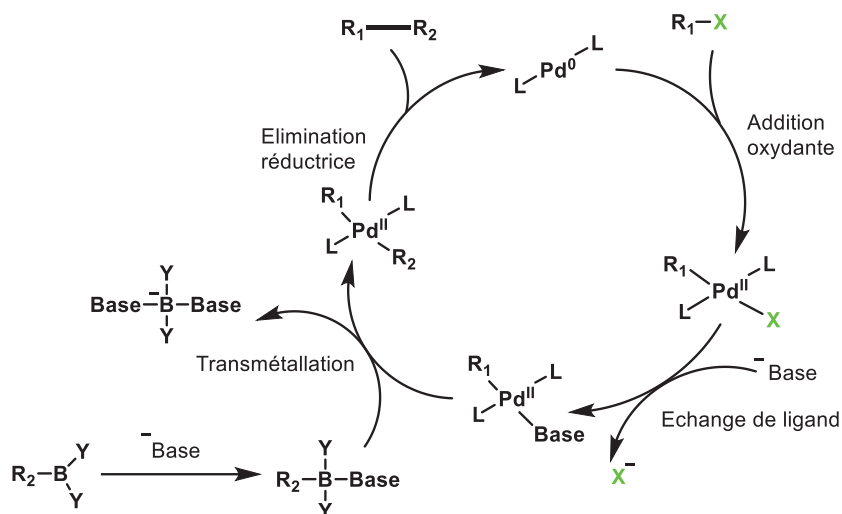
## 4. Investigations mécanistiques sur la réaction de Suzuki-Miyaura

### 4.1. Aspects généraux sur le cycle catalytique

Le cycle catalytique classiquement utilisé pour décrire la réaction de Suzuki-Miyaura est composé de trois étapes élémentaires majeures. Celui-ci s'applique à la majorité des catalyseurs de palladium moléculaires. Afin d'évaluer les performances de ces derniers, il est possible de déterminer leur productivité décrite comme le nombre de cycles que le catalyseur peut faire avant de subir une désactivation aussi appelé nombre de rotations ou TON en anglais (*TurnOver Number*) et qui correspond au nombre de moles de produit formé par mole de catalyseur au cours de la réaction. L'activité du catalyseur est aussi une donnée importante et elle représente la vitesse initiale du catalyseur soit le nombre de moles de produit formé par mole de catalyseur et par unité de temps. On l'appelle couramment la vitesse de rotation ou TOF en anglais (*TurnOver Frequency*).

En ce qui concerne le cycle catalytique, il met en jeu un pré-catalyseur qui évolue pour former certains intermédiaires réactionnels instables dont certains ont pu être analysés par spectrométrie de masse en utilisant des méthodes douces d'ionisation.<sup>[163,164]</sup> Lors du cycle catalytique, le catalyseur subit diverses étapes élémentaires : une première étape d'addition oxydante sur le métal du (pseudo)halogénure choisi (R<sub>1</sub>-X), puis une transmétallation entre le (pseudo)halogénure et le nucléophile sur le métal conduisant au complexe biaryl-palladium (R<sub>1</sub>-Pd-R<sub>2</sub>) par exemple, et enfin, une élimination réductrice sur le métal qui permet la formation du produit cible R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> mais aussi la régénération du catalyseur.<sup>[165,166]</sup> Cependant, même si ce schéma (Figure 24) rend compte de l'obtention du composé d'intérêt de manière

simple, il ne permet pas de comprendre la production de sous-produits ni les subtilités propres à chaque système catalytique et substrats mis en jeu.



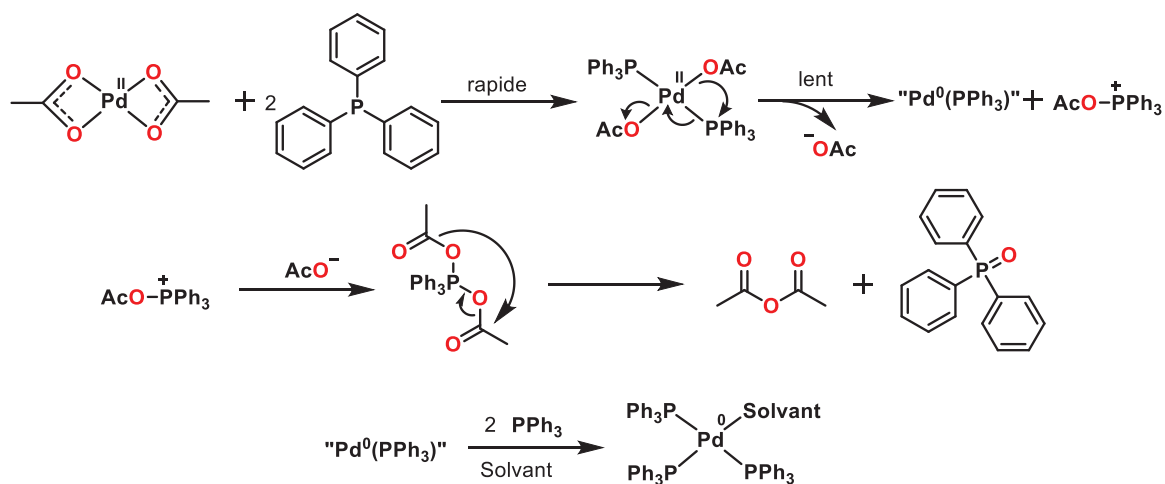
**Figure 24** – Représentation simplifiée du cycle catalytique de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Intéressons-nous à chaque étape de ce cycle catalytique afin d'avoir toutes les clefs en main pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Il est à noter cependant que malgré l'étude et l'utilisation de cette réaction depuis plus de 40 ans, le mécanisme n'est pas pleinement compris et approuvé par l'ensemble de la communauté scientifique, d'autant plus que ce dernier dépend d'une multitude de paramètres : le métal mis en jeu, les ligands coordinants présents sur le métal, la nature des substrats utilisés, tout comme la nature de la base et du solvant choisis, la température de réaction...

#### 4.2. Formation de l'espèce catalytique

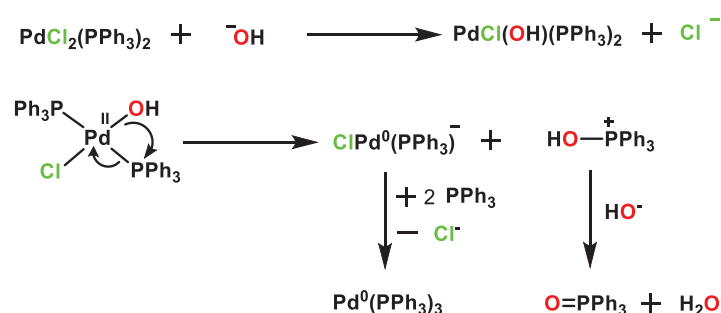
Même si la détermination de l'espèce catalytiquement active a fait l'objet de nombreux articles dans la littérature scientifique, cela reste à ce jour une entreprise ardue et fastidieuse. Néanmoins, ces recherches apportent beaucoup à la compréhension mécanistique des phénomènes mis en jeu pour le développement de nouveaux catalyseurs et permet de faire la distinction entre pré-catalyseur, soit l'espèce introduite dans le milieu réactionnel par l'expérimentateur, et l'espèce active, souvent inaccessible car très instable et à très court temps de vie. Un énoncé général sur la formation de cette espèce pourrait être qu'à l'issue de processus élémentaires, il est obtenu une espèce de bas degré d'oxydation et dont la sphère de coordination est incomplète.

Malgré tout, quelques études ont permis de proposer une structure pour cette espèce organométallique insaturée, majoritairement sur les complexes à base de palladium. Dans le cas de l'acétate de palladium (II)<sup>[167]</sup> comme représenté en Figure 25 ou du bis(dibenzylidèneacétone)palladium(0)<sup>[168]</sup> en présence de triphénylphosphine, Amatore et co-auteurs ont montré le rôle crucial de la phosphine stabilisant une espèce insaturée de palladium au degré d'oxydation 0.



**Figure 25** – Formation d'un composé de palladium (0) à partir d'un palladium (II).

Le même groupe de recherche a aussi étudié les mécanismes de réduction de complexes de type phosphine-palladium(II) arborant des ligands halogénures en présence d'une amine et d'eau ou d'hydroxyde de sodium (Figure 26).<sup>[132]</sup> Cette étude conclut sur la nécessité d'une base afin de réduire le métal du degré d'oxydation +II au degré 0, et il y a formation d'un oxyde de phosphine lorsque des ligands  $PR_3$  sont présents dans la sphère de coordination du métal noble. En effet, ces complexes sont difficilement réduits par simple ajout de phosphines ou par réaction avec l'eau si une trialkylamine n'est pas utilisée en conjonction. Néanmoins, ces études ne permettent pas d'affirmer que les espèces de palladium formées sont actives en couplage de Suzuki-Miyaura car aucun test catalytique n'a été effectué avec ces espèces palladiées. De plus, même si celles-ci étaient utilisées, il est possible qu'elles subissent une modification importante avant d'arriver à la véritable espèce catalytique, c'est-à-dire que le complexe de palladium dicoordiné peut aussi être un pré-catalyseur et non la vraie espèce active. Trouver l'espèce active est vraisemblablement une chimère mais comprendre ce qui se déroule au niveau moléculaire reste un but important pour de nombreux chimistes. Des études théoriques ont été menées sur des complexes de Pd(II) de type PEPPSI et concluent aussi en la nécessité d'une base afin de pouvoir réduire le métal, le solvant seul n'étant pas suffisant.<sup>[169]</sup>



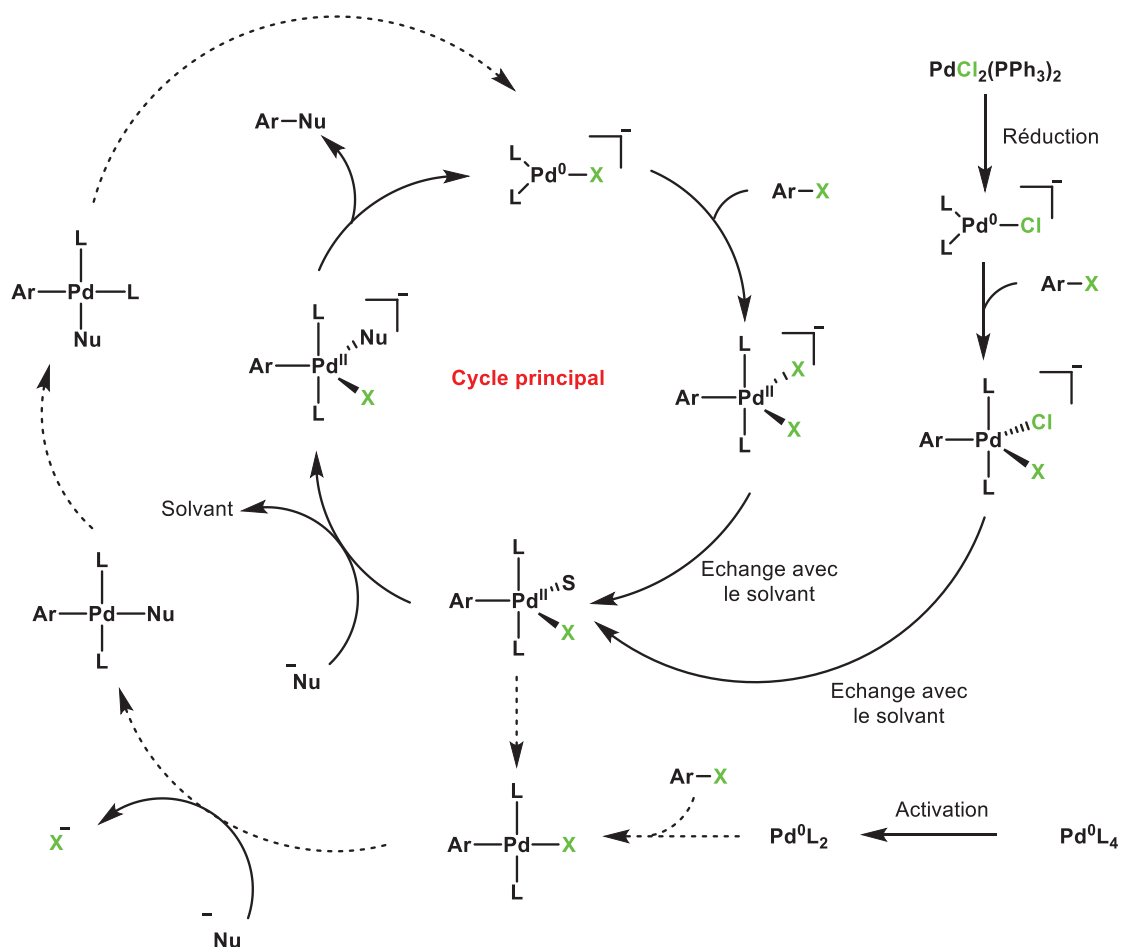
**Figure 26** – Mécanisme de formation d'un composé de palladium (0) à partir d'un complexe de palladium (II).

En outre, la formation d'un oxyde de phosphine, sous-produit de l'étape de réduction de précurseur métallique, n'est pas délétère à la catalyse puisque, bien que

coordinant, celui-ci est un ligand hémilabile, et donc n'empoisonne pas l'espèce active. Il a également été démontré qu'un ligand bidentate de type dppf est moins actif que l'analogue oxydé puisque la transmétallation ralentie.<sup>[170]</sup>

D'autres études soutiennent la réduction de pré-catalyseurs de Pd(II) par le passage à un intermédiaire de Pd(I) avant l'obtention d'un composé de Pd(0).<sup>[171]</sup> Il a été montré que ces composés sont effectivement des catalyseurs ou pré-catalyseurs puisqu'actifs pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Enfin, certains articles proposent une catalyse Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>IV</sup> au lieu du cycle classique Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>II</sup> car possible énergétiquement, ce qui signifierait qu'une réduction n'est pas toujours nécessaire.<sup>[172]</sup>

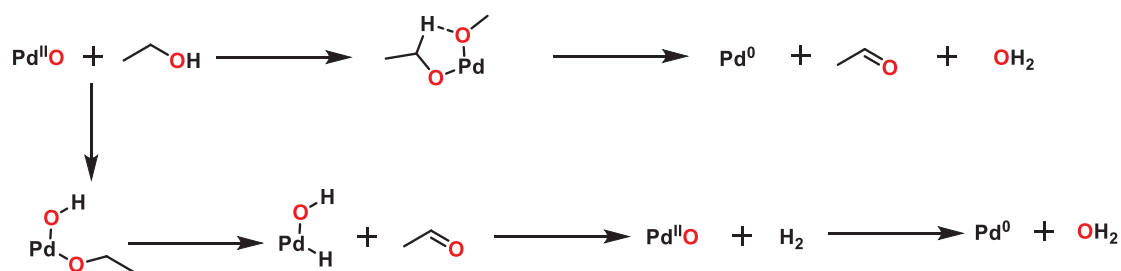
Souvent, la formation de l'espèce active intervient avant la première étape du cycle catalytique qui est l'addition oxydante. Il est aussi possible que la formation de l'espèce active ne soit pas préalable à celle-ci comme cela est souvent présenté dans les ouvrages de références, mais « retardée » jusqu'à une étape ultérieure. C'est le cas pour une proposition de cycle par l'équipe d'Amatore et Jutand où l'espèce ne possédant pas une sphère de coordination complète réagit par addition oxydante avec un halogénure d'aryle pour mener, par décooordination d'un chlorure, à l'espèce que l'on retrouve ensuite dans le cycle catalytique après échange de ligands. Néanmoins, les processus réactionnels fondamentaux restent inchangés, comme le montre la Figure 27.<sup>[173]</sup>



**Figure 27** – Possibilité d'activation d'une espèce de palladium pour permettre un cycle catalytique complet.

D'autres publications supportent l'hypothèse d'une catalyse hétérogène, où des nanoparticules de palladium sont les espèces réellement actives. C'est le cas du groupe de Wilson et Lee qui propose une catalyse de Suzuki-Miyaura sur la surface de nanoparticules de palladium par étude SAXS.<sup>[174]</sup> Comme mentionné précédemment, une activité relative constante par rapport au nombre d'atomes sur les sommets et les arêtes semble indiquer une réaction catalytique hétérogène où au moins une catalyse associée à ces sites. Il a aussi été démontré que des nanoparticules sont formées durant la catalyse de couplage par couplage croisé de composés polyfonctionnalisés. Ces nanoparticules sont ensuite actives pour le même type de couplage avec des réactifs différents. La formation de ces nanoparticules n'est donc pas une voie de désactivation.<sup>[175]</sup>

Enfin, plusieurs études proposent un phénomène de lixiviation de métal puis de déposition après réaction. Lors de la réaction de couplage dans un réacteur continu, il a été par exemple proposé que l'oxyde de palladium présent sur le précurseur solide (sur alumine  $\gamma$  ou matrice polyurée) peut être réduit par le solvant (éthanol) et que le palladium réduit (Pd(0)) peut passer en phase liquide, comme montré en Figure 28.<sup>[176]</sup> Le même phénomène a été observé avec des sous-oxydes de Pd déposés sur des particules magnétiques.<sup>[177]</sup>

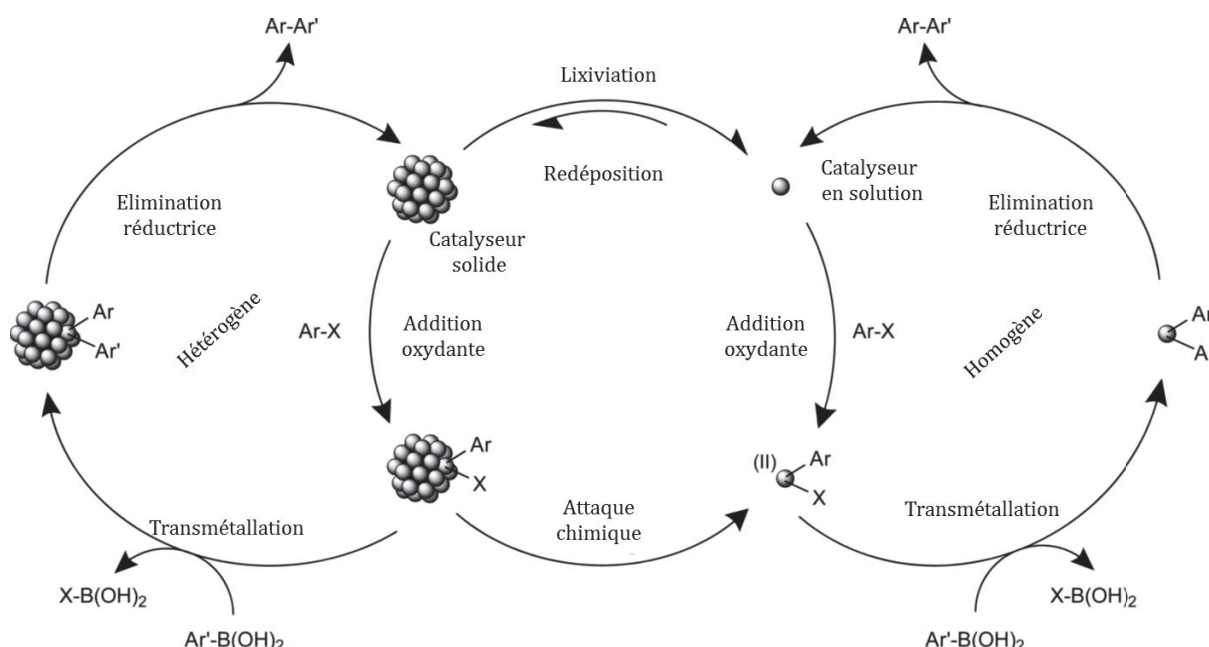


**Figure 28** – Réduction de l'oxyde de palladium (II) en espèce catalytique.

A partir de catalyseurs de palladium supportés sur une silice mésostructurée thiolée, le groupe de Crudden a essayé de comprendre si la catalyse se produisait en solution ou à la surface du catalyseur solide. Sur ce type de catalyseur, la nature de la catalyse semble être liée à des paramètres expérimentaux à savoir le type de solvant utilisé ainsi que des conditions aérobies ou anaérobies utilisées. Sous argon, il est remarqué que les productivités et activités sont supérieures à celles obtenues en conditions aérobies, dans lesquelles des produits d'homocouplage sont observés. Dans un système eau/DMF, lorsque la quantité de solvant organique augmente, la quantité d'espèces lixiviées diminue. Un phénomène de redéposition du palladium sur le support a aussi lieu, démontré par la formation de grosses nanoparticules en fin de catalyse.<sup>[178]</sup> Cependant, même s'il a été possible, dans ces études, de mettre en évidence de la lixiviation active, il peut également y avoir, de façon concomitante, une lixiviation inactive.

Ce phénomène de lixiviation et redéposition a été étudié par le même groupe à partir de feuillets de palladium métallique afin de visualiser directement l'effet de la catalyse et du chauffage sur le catalyseur dans le DMF. Un simple chauffage en solution ne modifie pas la surface des feuillets, alors que la catalyse marque drastiquement le

palladium par la présence de « piqûres » sur le feuillet, effet aussi remarqué après addition dans le milieu du 4-iodonitrobenzène. Par analyse XPS, il est montré la formation d'une espèce proche de PdI<sub>2</sub> ou d'oxyde de palladium par interaction avec le composé halogéné, qui n'est plus présent après lavage. Lorsque le catalyseur est chauffé localement, des clichés de microscopie montrent une lixiviation très importante de palladium, et loin du point de chauffe il est visualisé une quantité importante de palladium déposé, là où la température est plus basse.<sup>[179]</sup> Ici, il n'est pas possible d'assurer que la lixiviation produise une espèce active, mais à la lumière de la publication précédemment commentée, cette hypothèse est plausible. Il est également difficile d'apporter une réponse précise sur l'activité du solide dont l'état de surface a été modifié, d'autant plus que les conditions expérimentales peuvent modifier le cycle catalytique, mais aussi que deux types de catalyse peuvent coexister. Un schéma réactionnel simplifié a été proposé par Pérez-Lorenzo à partir des données de catalyse en conditions homogènes et hétérogènes ainsi que par les études de lixiviation et redéposition.<sup>[180]</sup> Ce schéma est proposé en Figure 29.



**Figure 29** – Schéma mécanistique de coexistence des deux mécanismes homogène et hétérogène par lixiviation ou attaque chimique sur un catalyseur supporté. Adapté de la référence discutée ci-dessus.<sup>[180]</sup>

Récemment, une équipe de Singapour a proposé une autre méthode afin de confirmer ce phénomène de lixiviation-redéposition grâce à une synthèse particulière de précatalyseur.<sup>[181]</sup> Sur un support inerte de  $\beta$ -oxyhydroxyde de fer(III) de type akaganéite, ont été déposées des nanoparticules de palladium de 3 nm de diamètre recouvertes de silice dont les pores ont un diamètre inférieur à 1 nm. Tout d'abord, il a été déterminé quel substrat était capable de pénétrer le réseau poreux afin d'accéder aux nanoparticules de palladium. Lorsque de petits substrats halogénés sont mis à réagir avec de large composés borés, il est possible d'observer une conversion importante, mais l'utilisation d'un gros composé halogéné ne permet pas d'avoir un produit de couplage croisé même

avec un petit acide boronique. Cette observation suggère que la réaction passe par une lixiviation de palladium des nanoparticules grâce au composé halogéné. L'espèce active en solution peut alors réagir avec l'acide boronique quelle que soit sa taille. Après réaction, un dépôt de palladium a également été observé à l'extérieur du solide support. Cela pourrait expliquer la chute de rendement au fur et à mesure des utilisations successives. Cette lixiviation du palladium a été trouvée par d'autres groupes de recherche avec des systèmes similaires,<sup>[182]</sup> et l'addition oxydante qui permet le passage en solution a été attestée par l'observation de complexes de palladium par electrospray.<sup>[183]</sup>

Il est enfin tout à fait possible qu'un troisième niveau de catalyse s'intercale entre les deux premiers (complexes de Pd vs catalyseurs hétérogènes contenant des nanoparticules de Pd), c'est le cas de nanoparticules<sup>[184]</sup> ou des clusters en solution qui ont prouvé une grande activité catalytique. C'est le cas des clusters de Pd<sub>3</sub> ou Pd<sub>4</sub>,<sup>[185]</sup> et chaque espèce est en équilibre dynamique avec l'ensemble des composés palladiés présents.<sup>[186-189]</sup> Aussi, il existe un équilibre entre clusters et nanoparticules.<sup>[190]</sup> En effet, les nanoparticules sont le résultat d'un équilibre dynamique. La catalyse peut donc être portée par une multitude d'espèces différentes.

Toute la discussion présentée ici est basée sur des catalyseurs de palladium. Les catalyseurs de nickel par exemple sont souvent étudiés de manière orthogonale à ceux de palladium en matière de synthèse de pré-catalyseur. Par exemple, il a été démontré que les ligands phosphines sur ces deux métaux permettent d'accéder à des activités modifiées par le type de ligation, mono- ou bi-ligandé selon le métal étudié.<sup>[191]</sup>

### 4.3. Addition oxydante

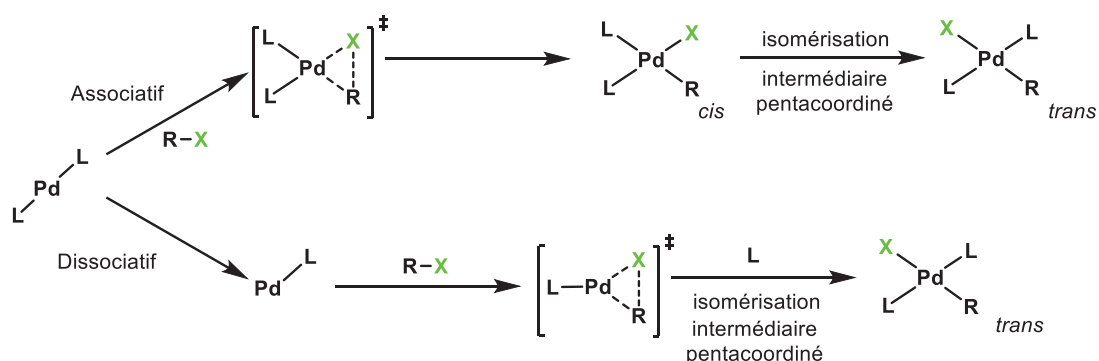
Cette première étape du cycle catalytique permet la formation d'un complexe de palladium (II) par réaction entre l'atome de palladium et le dérivé (pseudo)halogéné. Il a été observé que l'espèce organométallique formée possède l'halogène et la chaîne carbonée en position *trans*. Sur le complexe de départ (réduit), le centre métallique est de bas degré d'oxydation, il a une configuration électronique entre  $d^2$  et  $d^8$  et possède, avec l'espèce oxydée associée, un potentiel d'oxydo-réduction relativement faible. Cette étape se retrouve pour tous les couplages métallo-catalysés.

Cette étape semble se produire sur des complexes de palladium présentant 12 électrons,<sup>[192]</sup> tout du moins sur des complexes arborant des ligands phosphines et ceux-ci doivent se coordonner au palladium sous forme PdL<sub>2</sub>.<sup>[191]</sup>

Si effectivement une configuration *trans* est nécessaire à la poursuite du cycle catalytique, cela résulte d'une addition concertée *cis* formant un cycle à 3 chaînons suivie d'une rapide isomérisation pour obtenir une espèce de plus basse énergie ; ces éléments mécanistiques ont été révélés par une étude effectuée sur des dérivés iodures d'aryles.<sup>[100]</sup> Cette étape d'addition oxydante est différente dans le cas d'un catalyseur de nickel où un état de transition ionique est plus probable. Un autre mécanisme dit dissociatif où la



décoordination d'un ligand est préalable à l'addition est aussi possible et a été observé lors de l'utilisation de monophosphines encombrées, discussion une fois de plus modulée par le type de (pseudo)halogène mis en jeu.<sup>[193]</sup> Ces mécanismes sont présentés en Figure 30.

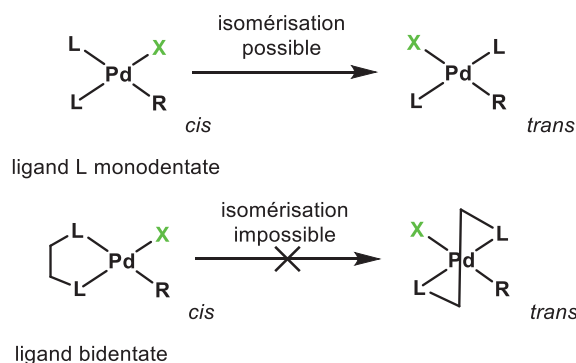


**Figure 30** – Addition oxydante et modification de la géométrie du complexe de Pd<sup>II</sup>.

Sur cette étape précise du cycle catalytique, 3 mécanismes différents ont été proposés selon l'halogène considéré : (i) échange de ligands pour les dérivés iodés, (ii) dissociation de ligands puis addition pour les composés bromés, ou (iii) équilibre d'échange de ligands pour les chlorures d'aryles.<sup>[194]</sup> Cela montre que la présentation d'un système unifié est impossible à cause de la variabilité des mécanismes selon les réactifs/conditions réactionnelles.

Les complexes de palladium ligandés par des monophosphines ont été beaucoup étudiés pour la détermination de processus chimiques pour cette étape. Dans le cas des monophosphines, un effet d'encombrement peut permettre de comprendre les activités catalytiques observées. Afin de rationaliser cela, un paramètre stérique dit « cône de Tolman », défini comme l'angle formé entre les atomes les plus externes portés par la phosphine et le centre métallique, et pour lequel le palladium et le phosphore sont à une distance de 2,28 Å (distance modulée selon les métaux utilisés) a été introduit.<sup>[195]</sup> Plus cet angle est élevé, plus l'addition oxydante est difficile par répulsion électrostatique mais l'avantage de l'utilisation de ces ligands est une élimination réductrice facilitée, discutée plus bas dans ce manuscrit.

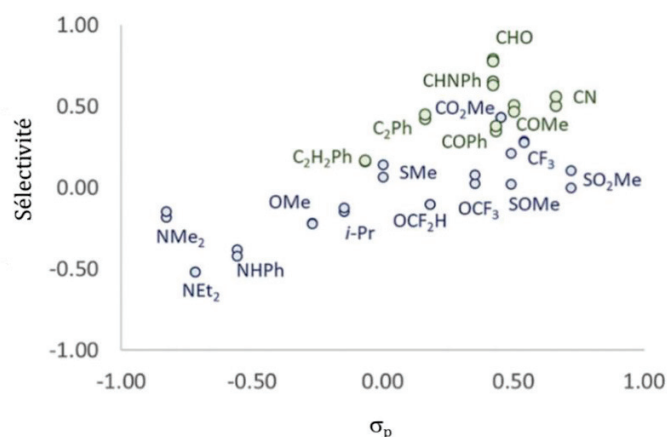
Si les monophosphines sont très largement utilisées en synthèse organique, des complexes bidentates sont aussi couramment utilisés. Pour le premier type de ligand, la géométrie plan carré est majoritairement rencontrée pour des complexes de palladium (II) les arborant, mais cette géométrie pourra être différente si d'autres métaux/ligands sont utilisés. Avec des biphosphines bidentées, par contraintes angulaires et de distances dues à la rigidité des ligands et à la congestion stérique, le plan carré peut être déformé, ce qui peut favoriser l'addition oxydante ou l'élimination réductrice, comme le montre la Figure 31. Mais ce ne sont pas les seuls effets possibles. Dans le cas des composés bidentés, l'isomérisation *cis-trans* est empêchée par la rigidité du squelette organique, ce qui modifie légèrement le cycle catalytique.



**Figure 31** – Isomérisation selon le type de ligand monodentate (haut) ou bidentate (bas) utilisé.

Concernant l'addition oxydante de composés iodés, il a été observé une influence importante des substituants des substrats sur la vitesse de l'addition oxydante. Cet effet peut être rationalisé avec l'utilisation d'une représentation d'Hammett. C'est pourquoi, il est intéressant, lors de l'étude d'un système catalytique, de prêter attention au type de substrat utilisé afin de ne pas tirer de conclusion hâtive sur les performances d'un catalyseur par rapport à un autre.<sup>[100,196]</sup> Par ailleurs, cette étape catalytique n'est pas une seule étape élémentaire mais a été déterminée comme la succession d'une addition oxydante *cis* suivie d'une isomérisation. Mais cette dernière ne se fait pas non plus en une seule étape élémentaire mais par l'obtention d'un intermédiaire bipyramidal à base triangulaire par interaction du composé plan carré avec un ligand labile présent dans le milieu.<sup>[197]</sup> Cette étude a été effectuée avec des phosphines et il est envisageable, qu'en présence d'autres espèces, le mécanisme soit différent.

Une étude similaire a été effectuée sur les composés bromés cette fois-ci, en s'appuyant sur l'étude de la sélectivité de réactions compétitives en fonction des effets électroniques des substituants. Cette étude est présentée en Figure 32.<sup>[198]</sup> Ces travaux semblent indiquer que l'étape d'addition oxydante est l'étape cinétiquement déterminante pour ces composés aromatiques bromés.

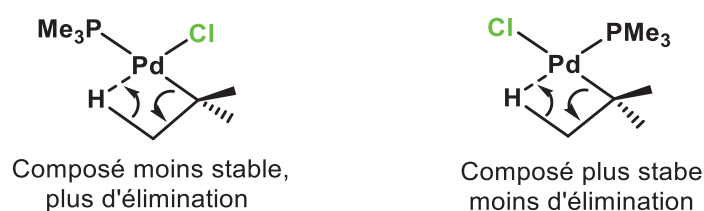


**Figure 32** – Effet de substituants sur la formation des produits de couplage reproduit de la référence discutée ci-dessus.<sup>[198]</sup>

Quelques études dans la littérature sur les dérivés iodés et bromés permettent de montrer que cette addition oxydante est l'étape cinétiquement déterminante (ECD) pour

les bromures d'aryles, alors que la transmétallation est considérée comme l'ECD pour les iodures d'aryles.<sup>[199]</sup> Cela pourrait provenir de la différence d'énergie de liaison.<sup>[200]</sup> Cette étape élémentaire est réversible dans le cas des chlorures correspondants, contrairement à ce qui était communément admis jusqu'à peu.<sup>[201,202]</sup> En dehors des halogénures d'aryles, le couplage de sulfamates d'aryles avec un acide phénylboronique présente, par calcul DFT, l'étape d'addition oxydante comme l'ECD du cycle catalytique.<sup>[203]</sup>

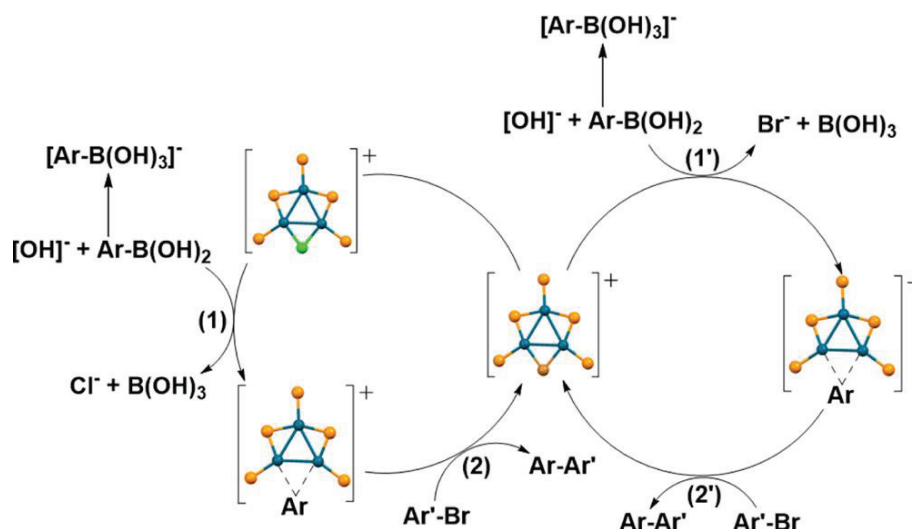
Concernant le couplage avec un halogénure d'alkyle, une étude computationnelle a permis de montrer que pour ces composés possédant un hydrogène en position  $\beta$ , l'addition oxydante est lente et peut possiblement mener à l'élimination de l'atome d'hydrogène en position  $\beta$  ( $\beta$ -H élimination), comme le montre les états de transition représentés dans la Figure 33, chemin réactionnel favorisé avant l'isomérisation conduisant au composé *trans*.<sup>[204]</sup>



**Figure 33** –  $\beta$ -H élimination favorisée ou non selon l'isométrie du complexe de départ.

Il est intéressant de remarquer que ces mécanismes concernent les complexes moléculaires de palladium. En effet, un cluster  $Pd_3C$ , dans lequel le métal est au degré d'oxydation moyen de +4/3, ligandé par des phosphines, a été étudié en catalyse de Suzuki-Miyaura. Il a été observé par spectrométrie de masse des espèces provenant non pas d'une addition oxydante préalable à la réaction avec le composé boré mais que le groupement aromatique provenant de l'acide boronique crée une liaison directe avec le centre métallique (pouvant être noté Pd-Ar), avant de réagir avec le composé bromé afin de générer le produit de couplage croisé et régénérer une liaison Pd-Br, comme présenté dans la Figure 34.<sup>[186]</sup>

Lors de l'utilisation d'acétate de palladium (II) en présence de deux équivalents de triphénylphosphine, un cluster de  $Pd_3$  a été observé expérimentalement qui se comporte de la même manière. Cela montre que le mécanisme proposé ne se limite pas à l'utilisation d'un cluster formé au préalable mais que celui-ci est accessible après transformation du précatalyseur.<sup>[205]</sup>



**Figure 34** – Proposition mécanistique basée sur l’observation expérimentale de clusters de  $[\text{Pd}_3\text{Ar}(\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)_3]^+$  et  $[\text{Pd}_3\text{Br}(\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)_3]^+$  et dont l’analogie chloré présente une activité catalytique. Reproduction des travaux de Fu *et al.*<sup>[186]</sup>

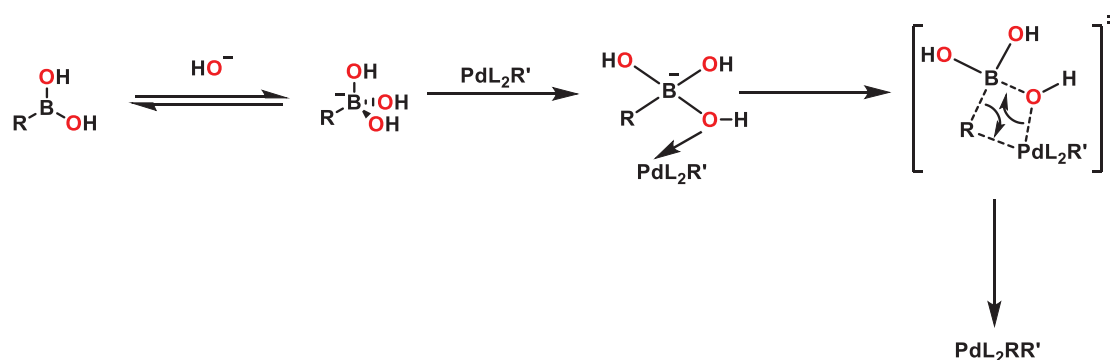
Chaque métal présente ses spécificités propres et les conditions réactionnelles peuvent aussi faire varier les processus réactionnels. Certains complexes de nickel ont été étudiés par calculs théoriques et il a été montré que, pour le couplage alkyle-alkyle d’un halogénure et un borane bicyclique, un mécanisme de transmétallation puis d’addition oxydante mettant en jeu un mécanisme  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  est plus favorable qu’un mécanisme  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$  similaire à celui du palladium classiquement admis.<sup>[206,207]</sup> L’aspect radicalaire a été confirmé expérimentalement lors de l’utilisation de diiodonickel(II) par ajout dans le milieu de l’hydroxytoluène butylé (BHT) qui, par ses propriétés antioxydantes, est capable de piéger des radicaux.<sup>[208]</sup> Par ailleurs, ce mécanisme permet de rendre compte de la formation d’un centre chiral par utilisation d’un ligand bis(pyrrolidone) énantiopur.<sup>[209]</sup> Néanmoins, lors de l’utilisation de sulfamates d’aryles, ce mécanisme ne permet pas de rendre compte des performances catalytiques observées car l’introduction d’un complexe  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Cl}$  ne permet pas de former le produit d’intérêt au contraire d’un complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  portant un groupement *o*-tolyle ainsi qu’un chlorure, ce qui laisse penser qu’un mécanisme  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$  est à l’œuvre.<sup>[210]</sup>

#### 4.4. Etape de transmétallation

Il existe une multitude de composés borés utilisables pour la réaction de Suzuki-Miyaura. Il est possible de les classer arbitrairement en deux familles : les espèces neutres et les espèces anioniques. Il a été mentionné préalablement que lorsqu’un borate est mis en jeu pour ce type de couplage, l’utilisation d’une base n’est pas nécessaire alors que pour les composés globalement neutres, l’introduction de cette dernière permet de favoriser la réaction.<sup>[211]</sup> Malgré ce fait expérimental et les diverses propositions mécanistiques, le rôle de cette espèce basique reste ambigu.

Concernant les acides boroniques, il est souvent considéré que la formation d’un boronate est préalable à l’étape de transmétallation. Ce chemin réactionnel est nommé

« voie boronate » du nom de l'espèce formée au préalable (Figure 35). En partant d'un acide boronique, espèce acide au sens de Lewis car le bore avec ses 6 électrons de valence possède une lacune électronique, il est possible de passer à une espèce plus réactive vis à vis d'un complexe organométallique par réaction avec une base pour former un composé boronate de géométrie tétraédrique, ou autre composé « ate » si on utilise d'autres dérivés borés neutres. En effet, cet anion voit sa charge électronique délocalisée autour de l'atome de bore, ce qui rend les substituants plus nucléophiles.

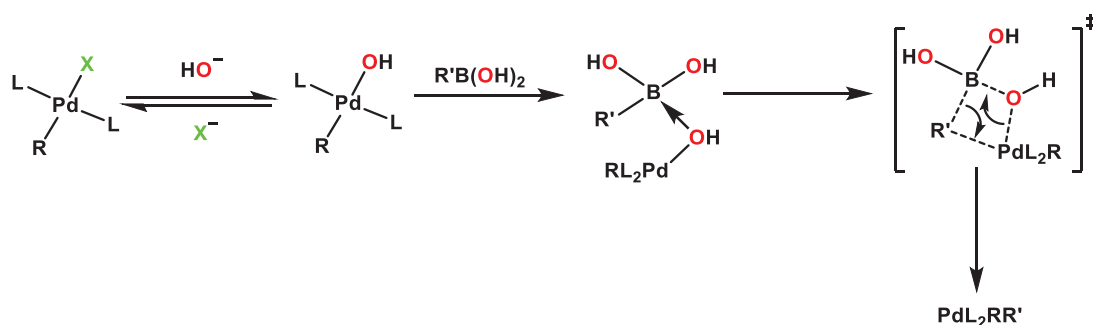


**Figure 35** – Représentation schématique de la voie dite boronate.

Le fait que la réaction soit lente sans ajout de base est expliqué par la haute barrière d'énergie potentielle de cette étape. Une étude propose, sur la base de calculs théoriques, une voie boronate favorisée par rapport à un échange préalable de l'halogénure avec la base sur le complexe.<sup>[212]</sup> Il a aussi été démontré que le boronate formé peut interagir avec un ligand phosphine pour mener à un oxyde de phosphine et à un complexe d'hydroxyde de palladium énergétiquement accessible, ce qui donne un mécanisme différent de celui classiquement admis. Ces deux possibilités ont été étudiées sur l'ensemble du cycle catalytique sur des dérivés vinyliques et les intermédiaires réactionnels paraissent accessibles en termes d'énergie.<sup>[213]</sup>

Certaines publications reportent le couplage de Suzuki-Miyaura sans utilisation d'une base lors de la réaction d'un composé oxygéné. Il est proposé que l'étape précédant l'addition oxydante conduise à la formation d'une liaison Pd-O qui pourrait réagir avec un acide boronique. La formation de cette liaison Pd-O en présence de méthanolate de sodium a été proposée.<sup>[214]</sup>

Dans la même veine, d'autres études proposent un échange de l'halogène avec la base (hydroxyde) avant l'étape de transmétallation et avant l'interaction avec le dérivé boré.<sup>[125]</sup> Cette possibilité mécanistique, appelée « voie oxo-palladium », mène aussi à la formation temporaire d'un boronate par interaction avec le complexe organométallique, comme le montre la Figure 36. Ce chemin réactionnel est tout à fait possible d'après des calculs théoriques.<sup>[212]</sup>



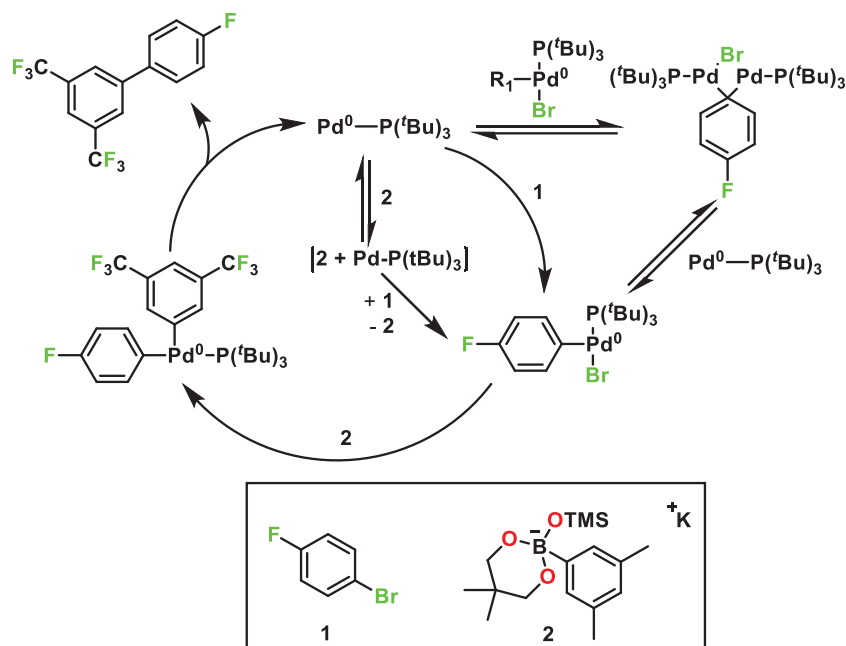
**Figure 36** – Représentation schématique de la voie dite oxo-palladium.

Dans les deux cas, il y a formation de boronates d'arylpalladium(II), mais ces espèces ont des temps de vie très courts. Deux groupes de recherche se sont employés à accéder à ce type de composés, ou plutôt à des dérivés plus stables, donc caractérisables.<sup>[215,216]</sup> Il semble qu'une activation de l'acide boronique ne soit pas nécessaire pour que la catalyse soit efficace lorsqu'est utilisé un complexe de type PdAr(OH)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[215]</sup> renforçant ainsi la voie oxo-palladium, et que la transmétallation nécessite une liaison chimique entre les composés boré et palladié par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène,<sup>[216]</sup> même si la voie boronate ne peut être exclue.

Par méthodes électrochimiques, l'équipe d'Amatore et Jutand s'est intéressée à la contribution des anions et cations dans ce cycle catalytique très étudié mais non encore complètement élucidé. D'après l'une de leurs études, la voie oxo-palladium est favorisée par rapport à la voie boronate lorsqu'un hydroxyde est sélectionné comme base. Par conséquent, l'espèce borée qui réagit est l'acide boronique et non le boronate avec lequel il est en équilibre acido-basique. Il y aurait donc deux effets antagonistes régissant la cinétique réactionnelle.<sup>[125]</sup>

Lorsque des carbonates sont utilisés, il semblerait que la présence d'eau soit nécessaire à la formation du produit puisqu'il a été démontré que, dans le diméthylformamide (DMF) anhydre, il n'y a pas de réaction et aucun composé de couplage n'est détecté. Ces traces d'eau peuvent réagir avec un carbonate par réaction acido-basique pour former un hydrogénocarbonate ainsi qu'un hydroxyde, ce qui conduit aux mêmes voies réactionnelles mentionnées dans l'étude précédemment décrite.<sup>[125]</sup>

Très récemment, il a été observé que des dimères de palladium (I) comportant des ligands bromures et aryles pontants peuvent être à l'origine d'une activité catalytique lorsqu'est utilisé du triméthylsilanolate de potassium comme base lors du couplage avec un ester boronique.<sup>[217]</sup> Ce dimère est ensuite consommé au cours du temps pour former le produit de couplage croisé désiré. L'espèce tricoordinée subit ensuite une transmétallation par la voie boronate. Le cycle catalytique proposé est présenté en Figure 37.



**Figure 37** – Cycle catalytique de couplage par voie boronate lors de l'utilisation de triméthylsilanolate de potassium comme base.

Pour les fluorures, ils peuvent être ajoutés au milieu réactionnel ou bien provenir de trifluoroborates. Dans les deux cas, un équilibre d'échange se produit entre l'hydroxyde et le fluorure pour obtenir une variété de composés mixtes. Une conclusion similaire avec l'hydroxyde sur l'effet positif pour l'échange de ligands entre l'halogénure endogène provenant du partenaire réactionnel et le fluorure a été proposée. Mais il a aussi été remarqué un effet défavorable pour la transformation du partenaire boré en l'acide boronique car, en présence de fluorure, des composés mixtes sont en présence. Avec ce type d'anion ( $\text{HO}^-$  ou  $\text{F}^-$ ), la transmétallation serait favorisée grâce à la grande affinité du bore pour cet élément.

Une étude de chimie computationnelle concernant l'échange de ligands sur le Pd entre un noyau aromatique et un hydroxyde ou un fluorure a permis de prouver que le passage à un composé non-fluoré favorise la cinétique de réaction. Une étude expérimentale d'échange de ligands confirme la formation préférentielle d'acide phénylboronique et la quasi-disparition de trifluoroborate. Les fluorures générés peuvent permettre de former une espèce active en catalysant la réduction d'un pré-catalyseur (dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) par exemple) par interaction avec une phosphine.<sup>[218]</sup>

Les contre-cations exercent aussi une forte influence sur cette étape catalytique. Il a été dit précédemment que certaines bases comme l'oxyde d'argent ou les sels de thallium peuvent permettre de faire précipiter l'halogénure par formation de sels correspondants insolubles (l'iodure de thallium a une solubilité de 6 mg/L, contre 76,5 mg/L pour l'iodure de césium par exemple) lors de la transmétallation et donc déplacer l'équilibre de la réaction.

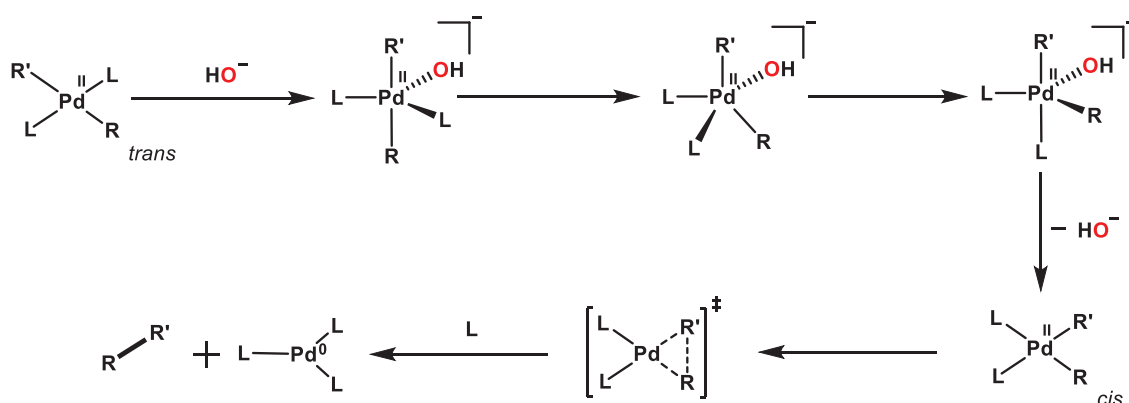
Mais cela n'est pas leur seul rôle. Dans le cas de l'étude mettant en jeu les hydroxydes, il a été observé une augmentation de la cinétique dans l'ordre  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$ , soit du moins coordinant au plus coordinant. Cela peut être rationalisé par une interaction décroissante dans cette série avec les hydroxydes. Les cations les plus susceptibles d'interagir avec l'ion hydroxyde sont donc moins disponibles pour une interaction avec l'espèce borée et donc la transmétallation est moins rapide.

#### 4.5. Elimination réductrice

Cette dernière étape permet l'obtention du produit d'intérêt et la régénération de l'espèce active. Pour cela, le composé *trans* obtenu auparavant doit subir une isomérisation afin de présenter une configuration *cis* et permettre la libération du produit de couplage.

Cette étape peut se faire soit par *cis*-élimination, une isomérisation suivie d'une élimination concertée; soit par un deuxième type de mécanisme qui prévoit la décooordination d'un ligand labile ou fluxionnel si celui-ci est multidentate afin d'obtenir de manière temporaire un palladium tri-coordiné puis élimination avec retour du ligand afin d'obtenir un complexe de palladium (0) bicoordiné. L'utilisation de ligands bidentates, dans le cas de complexes organométalliques, a un effet positif sur cette étape car les deux parties à coupler sont déjà en position *cis* l'une par rapport à l'autre.

L'équipe d'Amatore et Jutand a aussi étudié cette étape réactionnelle, toujours par voie électrochimique. Il a été remarqué que l'addition d'ions hydroxydes accélère la réaction, ce qui signifie qu'un mécanisme différent a lieu en présence de cette base nucléophile. Il a été proposé, en s'appuyant sur la littérature, un intermédiaire pentacoordiné de géométrie bipyramidale à base trigonale, où se retrouvent à proximité les deux fragments organiques, comme présenté dans la Figure 38. Les ions fluorures ont aussi été étudiés et semblent conduire au même résultat.<sup>[125]</sup>



**Figure 38** – Modification de géométrie du complexe de Pd<sup>II</sup> et élimination réductrice.

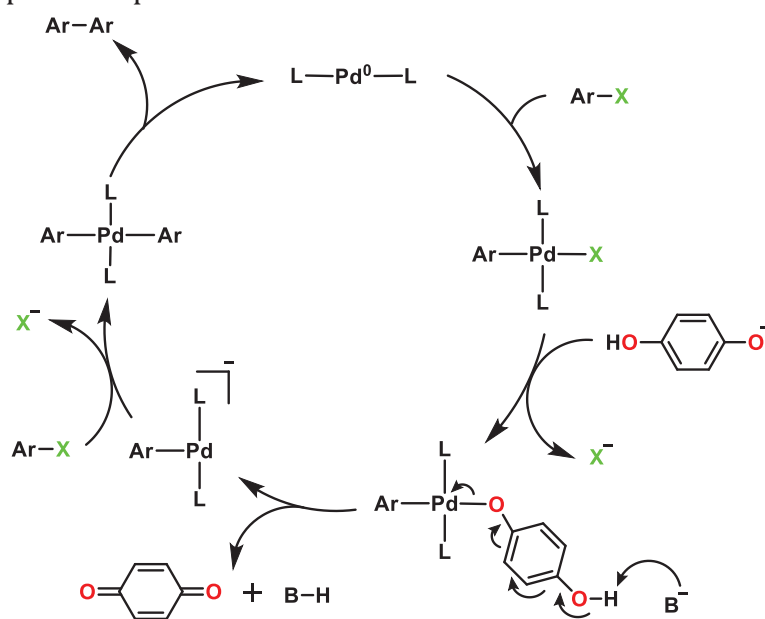


#### 4.6. Formation de sous-produits et réactions parasites

D'après le cycle catalytique proposé, il devrait être formé uniquement le produit d'intérêt, soit le couplage du dérivé (pseudo)halogéné avec le composé boré. Malgré cela, il peut être observé le produit d'homocouplage de l'halogénure, dit couplage d'Ullmann car les partenaires réactionnels sont identiques malgré l'utilisation d'un catalyseur au cuivre originellement.<sup>[219]</sup> On peut aussi observer l'homocouplage de l'espèce borée ou son oxydation voire sa protodéboration, ce qui réduit le rendement en composé cible et complique sa purification, comme cela a pu être décrit plus haut dans ce chapitre en partie 3.2.

Il a été mentionné dans la littérature que des nanoparticules de palladium supportées sur un MOF de type MIL-101 permettent, avec des charges catalytiques de 0,5 à 0,9 mol%, d'obtenir à la fois le produit de couplage croisé d'un chlorure d'aryle avec l'acide phénylboronique et le produit d'homocouplage du dérivé (pseudo)halogéné. Après étude et optimisation des conditions réactionnelles, il a été possible d'obtenir un produit d'homocouplage avec un haut rendement et une bonne sélectivité.<sup>[220]</sup>

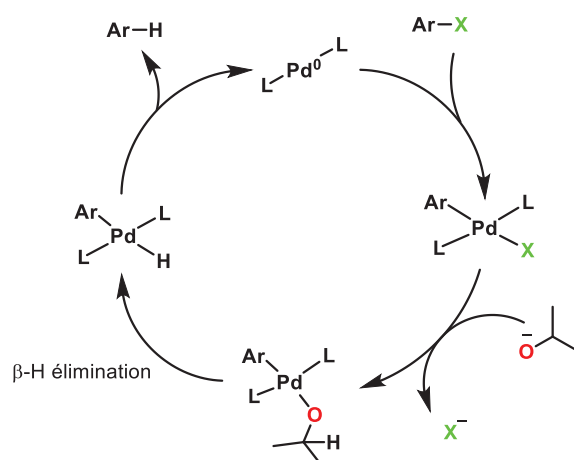
La formation de ce dernier implique un cycle catalytique similaire à celui permettant d'obtenir le produit de couplage croisé à la différence près qu'il nécessite un réducteur afin de rendre la réaction catalytique,<sup>[221]</sup> comme cela a été mis en pratique par l'utilisation d'hydroquinone<sup>[222]</sup> dont le mécanisme est proposé en Figure 39, ou d'hydrazine<sup>[223]</sup> par exemple.



**Figure 39** – Mécanisme proposé de formation du produit d'homocouplage du composé halogéné.

La déshalogénation du dérivé (pseudo)halogéné a aussi pu être observée lors de la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura à cause de la grande versatilité réactionnelle des catalyseurs de palladium en particulier, ce qui entraîne une perte en rendement du produit cible tout en conservant une conversion importante.<sup>[224]</sup> Il a été proposé qu'en présence d'un partenaire réactionnel pouvant être oxydé comme la plupart des bases ou

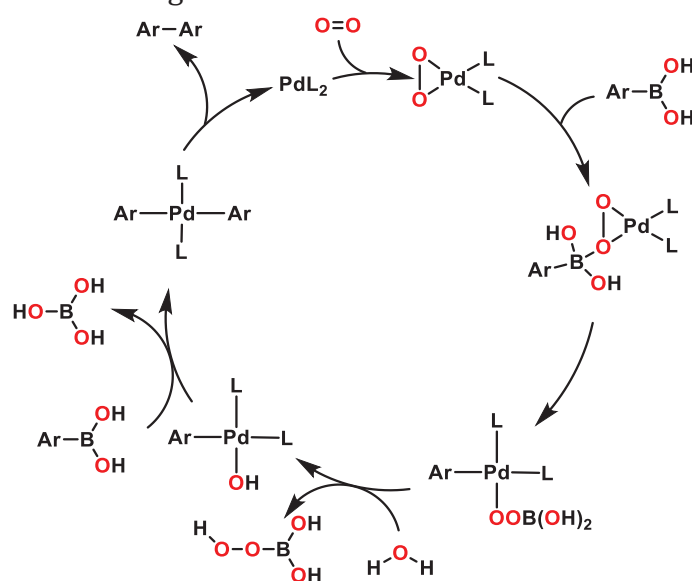
des solvants utilisés classiquement, une élimination d'un hydrogène en position  $\beta$  ( $\beta$ -H élimination) peut permettre la formation d'un hydrure métallique qui permet, par élimination réductrice, d'arriver au composé réduit, comme présenté dans la Figure 40.<sup>[225]</sup>



**Figure 40** – Mécanisme postulé de déshalogénéation du composé halogéné.

Sur des composés hétéroaromatiques, il a été montré que l'action de la base sur des aminopyrazoles halogénés permet de conduire à une déshalogénéation, sans avoir recours à un complexe organométallique.<sup>[226]</sup>

Il a été remarqué que les acides boroniques subissent un homocouplage plus favorisé sous air que sous atmosphère inerte mais sans que les mécanismes proposés ne révèlent le rôle de l'oxygène.<sup>[227]</sup> En milieu aérobie, le produit d'homocouplage du composé boré est formé jusqu'à épuisement de l'espèce.<sup>[178]</sup> Plusieurs études permettent d'expliquer la formation de cette espèce non-désirée en fonction du métal utilisé. Concernant le palladium, un mécanisme mettant en jeu un complexe peroxy-palladium nécessaire à la transmétallation a été proposé sur la base de données théoriques et expérimentales, présenté en Figure 41.<sup>[218,228]</sup>

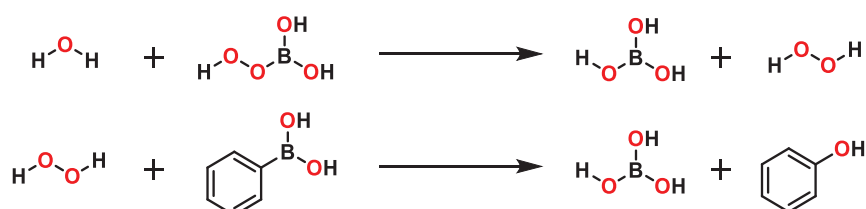


**Figure 41** – Mécanisme postulé de formation du produit d'homocouplage du composé boré.

Des particules de nickel(0) déposées sur oxyde de graphène réduit permettent aussi l'obtention de produit d'homocouplage et il a été démontré que le nombre d'équivalents de base est un paramètre déterminant mais l'effet précis de l'oxygène présent dans l'air n'a pas été démontré.<sup>[229]</sup>

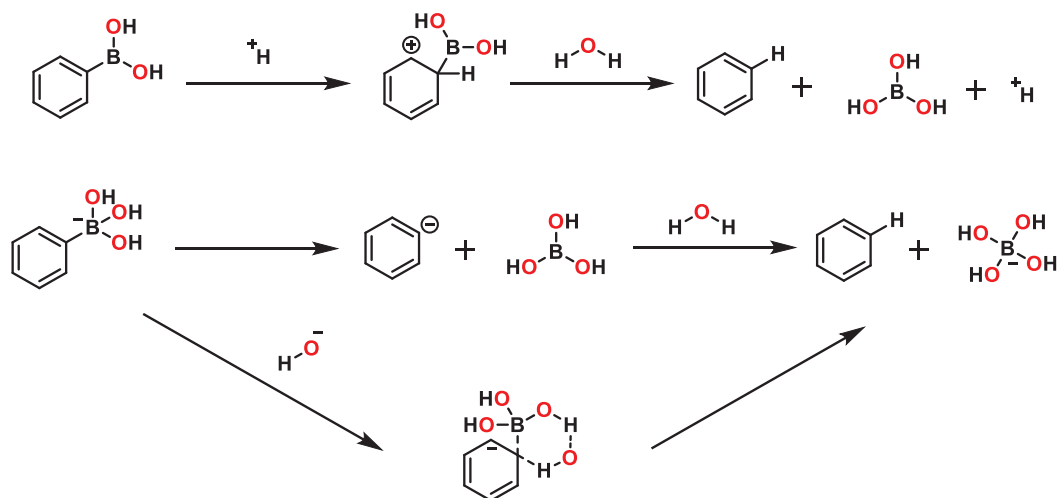
Enfin, certains catalyseurs d'or ont été également étudiés dans le cadre du couplage de l'acide phénylboronique sous atmosphère inerte. Cette réaction a été possible avec des catalyseurs moléculaires d'or(I) immobilisés sur silice de type MCM-41<sup>[230]</sup> ou des atomes d'or (I) ou (III) isolés sur support carboné.<sup>[231]</sup>

Il a été mentionné plus haut dans le chapitre que les dérivés borés peuvent subir une oxydation. Il apparaît que la formation de produits oxydés peut découler de la réaction d'un acide phénylboronique avec du peroxyde d'hydrogène formé par la réaction entre l'eau et un peroxyde d'acide borique et donnant comme sous-produit l'acide borique, comme le montre la Figure 42.<sup>[228]</sup> Ce peroxyde est aussi formé en présence d'oxygène, c'est pourquoi un travail sous atmosphère inerte permet en théorie de limiter sa production, tout comme le produit d'homocouplage.



**Figure 42** – Représentation schématique de la voie dite boronate.

Enfin, la proto-déboration est une réaction secondaire connue limitant de même les rendements en produit de couplage croisé. La réaction de Suzuki-Miyaura se déroule en conditions basiques et des études mécanistiques ont montré qu'il existe une catalyse basique spécifique des acides arylboroniques, sans nécessité d'une action d'un catalyseur métallique, qui mène à un composé aromatique et au tétrahydroxyborate.<sup>[232]</sup> Mais en milieu acide, cette réaction peut aussi se produire. Les différents mécanismes sont représentés dans la Figure 43.



**Figure 43** – Représentation schématique de la voie dite boronate.

## 5. Méthodes de détermination du type de catalyse mise en jeu : à la recherche de l'espèce active

Nous avons discuté précédemment les différents catalyseurs décrits dans la bibliographie pour la réaction de Suzuki-Miyaura ainsi que les mécanismes mis en jeu avec l'utilisation d'un catalyseur homogène ou hétérogène. Nous utiliserons le terme de catalyse en phase liquide pour les complexes ou nanoparticules non supportées, par opposition au terme de catalyse en phase solide pour les complexes greffés ou particules supportées, distinction retrouvée dans la bibliographie<sup>[184]</sup> et utilisée par nos collaborateurs.<sup>[233]</sup> Cette partie se propose de détailler certains outils en montrant leurs bénéfices et leurs limites. Néanmoins, elle ne se veut pas exhaustive et la description approfondie d'appareils d'analyse n'est pas l'objet de celle-ci.

### 5.1. Détermination de la quantité de palladium dans les phases : différentes analyses de spectrométrie au service de l'expérimentateur

La détermination de la quantité de palladium lors de l'utilisation d'un catalyseur solide est très souvent nécessaire afin de quantifier la lixiviation possible du métal en cours de catalyse. Néanmoins, la présence d'espèces métalliques en solution ne signifie pas que la catalyse est uniquement homogène. Il est tout à fait possible que la lixiviation produise une espèce inactive. Par ailleurs, même si l'analyse ne permet pas de détecter la présence du métal considéré, l'absence de signal (en dessous de la limite de détection) ne doit pas être surinterprétée sans analyses complémentaires. L'attestation d'une catalyse hétérogène sur cette seule donnée n'est cependant que peu commentée dans la littérature.

La spectrométrie d'absorption atomique est un moyen d'accéder à la concentration du métal considéré en solution. Cette technique repose sur l'absorption spécifique de chaque élément d'une partie du spectre électromagnétique par les transitions discrètes des niveaux électroniques. L'absorbance est directement reliée à la quantité de métal dans l'analyte, ce qui permet, après l'obtention d'une courbe de calibration, une analyse quantitative. Les différents acronymes trouvés dans la littérature pour cette technique proviennent de la méthode d'atomisation de l'échantillon, par flamme (F-AAS) ou, électrothermie (ET-AAS ou GF-AAS) par exemple. Cette technique est généralement utilisée pour des quantités de l'ordre du ppm car il est possible d'obtenir un résultat précis à partir de 5 à 10 fois le seuil de détection.<sup>[234]</sup>

La spectrométrie d'émission atomique est l'autre versant de cette première méthode. Ce terme regroupe plusieurs techniques d'analyse, et parmi elles, la technique de choix pour quantifier des concentrations très faibles est la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif notée selon la détection ICP-AES ou ICP-OES. Si une concentration de l'ordre du ppb est à chercher, il faut alors se tourner vers la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS). Après ionisation grâce à un plasma, la spectrométrie de masse permet de séparer les ions par rapport de masse sur charge, il

est possible de remonter à la quantité de métal dans l'analyte après étalonnage avec un matériau de référence certifié.<sup>[235]</sup>

Si cette analyse semble aisée, son application pratique comporte quelques écueils qu'il est indispensable de connaître afin de donner à cette analyse tout son potentiel. Il est connu que la quantité lixiviée varie souvent au cours de la réaction catalytique en fonction de la conversion et qu'un phénomène de lixiviation-redéposition de l'espèce active est possible en fin de réaction. Un prélèvement avant conversion totale est donc nécessaire. D'autre part, puisque le prélèvement effectué est souvent traité et analysé à une température différente de celle de la réaction catalytique, il est possible d'avoir un dépôt du métal sur les parois du contenant de l'échantillon.

En outre, le désavantage principal de cette technique tient principalement à sa limite de détection, surtout pour certains catalyseurs à base de palladium actifs à quelques ppb de métal. Le second désavantage est l'absence de distinction entre espèces actives et inactives. Seule une détection permet d'obtenir une conclusion, et une absence de détection d'espèces métalliques ne devrait pas être considérée, seule, comme une preuve du caractère hétérogène de la catalyse et d'une réutilisation possible.

Une analyse du catalyseur solide avant et après réaction est une autre alternative pour quantifier la lixiviation lors de la réaction catalytique, à condition que les étapes de lavage du solide de tout réactif et produit adsorbé à la surface n'entraînent pas de lixiviation supplémentaire du métal. De plus, il est possible d'observer par microscopie le devenir de celui-ci.

## 5.2. La microscopie et la diffractométrie pour observer le devenir du catalyseur

La microscopie électronique, soit en transmission (MET en français ou TEM en anglais pour *Transmission Electronic Microscopy*) ou en transmission à balayage (METB en français ou STEM en anglais pour *Scanning Transmission Electronic Microscopy*), permet de visualiser simplement sur un support la présence d'objets allant de l'atome isolé à la particule massive selon la performance de l'appareil. Cette technique a été développée par Max Knoll et Ernst Ruska, qui a reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cela. De manière succincte, la taille des objets observables dépend entre autres de l'énergie des électrons avec lesquels la matière interagit, énergie qu'ils acquièrent par une accélération grâce à une tension électrique de l'ordre de la centaine de kV, mais aussi de la préparation de l'échantillon et de la correction des aberrations sphériques pour les atomes isolés. Différents modes de détection sont possibles mais ils ne seront pas détaillés ici.<sup>[236]</sup>

Cette méthode de caractérisation permet d'obtenir certaines informations sur l'évolution du catalyseur lors de la transformation chimique. L'agrégation ou la lixiviation sont facilement observées par comparaison des différents paramètres du catalyseur avant et après catalyse comme la décomposition de complexes en nanoparticules<sup>[178]</sup> ou au

contraire la modification structurale de nanoparticules par exemple. Cette technique a aussi permis de montrer de manière visuelle un mécanisme de dissolution et redistribution de palladium sur un support lors de la catalyse.<sup>[179]</sup>

La microscopie à force atomique a aussi été utilisée pour la compréhension de mécanismes de réaction<sup>[237]</sup> mais a aussi permis d'évaluer la texture de surface de catalyseurs ainsi que la disposition de nanoparticules de palladium par exemple.<sup>[238]</sup> Néanmoins, cette méthode d'analyse est moins courante que la microscopie électronique et ne sera pas détaillée.

Ces méthodes ne sont pas les seules à pouvoir donner des informations sur le catalyseur solide et les possibles modifications qu'il subit. La diffractométrie des rayons X permet d'observer les parties cristallines d'un échantillon, car les phases amorphes ne donnent qu'un signal large difficilement exploitable, voire une absence de signal selon les phases. La diffraction de rayons X sur cristaux a été découverte par Max von Laue, prix Nobel de physique en 1914 et les bases de l'analyse des structures cristallines ont été développées par Bragg père et fils, conjointement prix Nobel de physique en 1915. Lorsque l'analyse est conduite spécifiquement sur un analyte non-monocristallin il est obtenu un diffractogramme de poudre spécifique à chaque phase cristalline présente. Cette technique s'utilise essentiellement pour la détermination de phases en présence, même si les applications de la diffractométrie sont très variées.

Lorsque le catalyseur à étudier est observé avant catalyse, il est possible de déterminer la présence éventuelle de nanoparticules et l'analyse après catalyse a pour but de suivre l'évolution de la phase cristalline, la taille des cristallites et leurs déformations (même si ce paramètre n'est pas strictement égal à la taille des nanoparticules observées par microscopie électronique par exemple). L'inconvénient de cette technique est la taille minimale observable de l'ordre de 2 nm.

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS pour l'anglais *Small Angle X-rays Scattering*) permet aussi d'accéder à la taille des nanoobjets observés et donc à leur évolution au cours du temps, leur forme et leur distribution. Les particules observables vont de 1 nm à 100 nm de diamètre, ce qui est donc complémentaire à la méthode d'analyse précédente. La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS pour l'anglais *Wide Angle X-rays Scattering*) permet quant à elle d'obtenir des distances sub-nanométriques, ce qui peut être intéressant pour des clusters par exemple.

Toutes ces techniques de microscopies permettent d'accéder à la taille des objets et la diffractométrie des rayons X est un outil ouvrant la porte vers une étude physico-chimique de ces derniers. Ces techniques d'analyse sont très souvent couplées à des méthodes de spectroscopie afin d'en apprendre plus sur la composition du catalyseur.

### 5.3. Différentes méthodes de spectroscopies au service de la compréhension

Lors d'une analyse de microscopie, les électrons du faisceau permettent de sonder la matière et d'obtenir une image qui provient de l'interaction entre la matière et le flux d'électrons.<sup>[239]</sup> Mais ces électrons peuvent aussi permettre de déterminer quels sont les éléments mis en jeu. Cela est particulièrement intéressant d'une part pour la localisation d'éléments (atomes ou particules) mais aussi pour le suivi de composés multimétalliques. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS en anglais pour *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) étudie les rayons X caractéristiques émis par chaque élément par ionisation d'un électron et comblement de la lacune par un électron d'une couche électronique plus énergétique, phénomène accompagné de l'émission d'une radiation X. Selon l'élément observé, l'analyse peut être quantitative ou semi-quantitative mais les métaux de transition ne posent en général pas de problème pour une quantification précise. Ici, c'est donc l'interaction de l'échantillon avec le faisceau électronique qui produit des rayons X alors qu'en diffractométrie des rayons X, la production de ce rayonnement électromagnétique est ce qui sert à sonder la matière. Plusieurs spectroscopies utilisent le même type d'interaction « lumière-matière » afin d'avoir accès aux propriétés physico-chimiques de l'échantillon.

Lorsqu'un échantillon est soumis à des rayons X, certains électrons de cœur sont éjectés, ce qui produit une ionisation. Un électron d'une couche supérieure vient alors combler la lacune électronique, produisant alors un photon X par le phénomène de fluorescence X, mais pouvant aussi entraîner l'éjection d'un deuxième électron, correspondant à une émission Auger. Ces deux mécanismes de désexcitation sont en compétition mais permettent tous deux de quantifier le ou les métaux présents sur l'échantillon et de suivre l'évolution du matériau catalytique, démontrant possiblement une lixiviation, une ségrégation marquée de différents éléments ou, par une cartographique, une modification de la dispersion métallique.

Mais ces méthodes ne permettent pas d'analyser l'environnement chimique des éléments métalliques, comme la coordinance, le type d'atomes voisins ou encore le type de phase en présence. Cependant, ces paramètres physiques qui peuvent mener à une meilleure compréhension de l'espèce catalytique peuvent être approchés par une autre méthode d'émission utilisant toujours des rayons X comme moyen de sonder la matière, la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS en anglais pour *X-Ray Photoelectron Spectrometry*). Cette analyse de surface a été introduite par Kai Manne Börje Siegbahn, recevant pour ces travaux le prix Nobel de physique en 1981 après son père de Karl Manne Georg Siegbahn, Nobel de physique en 1924 à qui l'on doit la notation du même nom très utilisée en spectroscopie pour les raies spectrales propres à chaque élément, même si l'UICPA a donné plus tard un formalisme différent. Un faisceau monochromatique de rayons X, dont l'obtention ne sera pas détaillée, interagit avec l'échantillon à analyser. Le photoélectron de cœur émis possède une énergie cinétique qui dépend certes de l'élément considéré mais aussi de son environnement chimique et son état d'oxydation. L'énergie du rayon X utilisé doit être égale à l'énergie cinétique du

photoélectron émis plus celle du niveau d'où cet électron a été arraché par conservation de l'énergie. Par analyse de l'énergie cinétique des particules collectées, il est possible d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation du ou des éléments mis en jeu afin de comprendre l'évolution de l'espèce catalytique (en général, plus le degré d'oxydation est important, plus l'énergie nécessaire à l'interaction est importante), mais il est aussi possible de distinguer avec une étude rigoureuse par comparaison avec la littérature si le métal considéré possède des liaisons métal-métal, ce qui peut être le signe de formation de nanoparticules par exemple.

Une variante de cette méthode est la spectrométrie photoélectronique UV (UPS en anglais pour *UV Photoelectron Spectroscopy*), mettant en jeu non plus un rayon X qui permet l'extraction d'électrons de cœur, mais un rayonnement ultraviolet qui permet de sonder les orbitales moléculaires de valence des espèces de l'analyte si des complexes sont analysés ou les bandes de valence pour les solides. L'utilisation d'une énergie moins importante permet d'avoir des informations sur le type d'orbitales (liantes, antiliantes ou non-liantes) mais nécessite une source monochromatique bien définie.

Deux autres spectroscopies d'absorption des rayons X (SAX) sont utilisables au lieu de spectroscopies d'émission, la spectroscopie de structure fine d'absorption des rayons X (EXAFS pour l'anglais *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) et la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES pour l'anglais *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'un rayonnement blanc peu divergent et intense issu d'un synchrotron associé à un monochromateur qui permet de faire varier l'énergie du faisceau incident tout en ayant à une bonne finesse spectrale.

Lorsqu'un rayon X possède, en valeur absolue, la même énergie qu'une transition électronique d'un électron de cœur, celui-ci est éjecté du cortège électronique et il est observé une absorption du rayon incident. Lorsque l'on se place loin du seuil d'absorption, il est observé en EXAFS des oscillations qui correspondent à la résultante des interactions d'interférence de l'atome considéré et de ses voisins avec le photoélectron incident. Après traitement du spectre expérimental dans l'espace réciproque et transformée de Fourier, il est possible de déterminer la distance à laquelle se trouvent les atomes voisins ainsi que leur nombre. Par simulation, il est possible d'évaluer chacune des contributions de l'environnement chimique et de comprendre la structure chimique autour de l'atome considéré. Cela peut permettre, pour la réaction catalytique, de discriminer le type de liaisons présentes mises en jeu ainsi que leurs évolutions.

Le XANES fonctionne sur le même principe physique que l'EXAFS à la différence que la fenêtre énergétique d'intérêt est resserrée autour de l'énergie du seuil d'absorption. Cette méthode d'analyse permet d'avoir accès à l'état d'oxydation de l'élément considéré ainsi que la coordinence de ce dernier par comparaison des signaux XANES avec des composés de référence. En effet, puisque l'énergie est plus faible, les électrons de cœur ne sont plus éjectés du nuage électronique mais passent dans les niveaux partiellement ou non-remplis, dans les orbitales non-liantes ou faiblement



antiantes (orbitale moléculaire ou en structure de bandes), et il en résulte des interactions plus importantes avec les voisins, le signal s'enrichit en information structurale. Cette spectroscopie représente alors une signature de la nature des atomes voisins ainsi que leur position dans le cas d'un solide cristallin.<sup>[240]</sup>

Une dernière méthode spectroscopique peut fournir des informations complémentaires sur certains éléments par l'utilisation du rayonnement  $\gamma$  de plus faible longueur d'onde. Lauréat du prix Nobel de physique en 1961 « pour ses recherches à propos de la résonance d'absorption des rayons gamma et la découverte qui en découle, l'effet qui porte son nom », Rudolf Ludwig Mössbauer a jeté les bases de la spectroscopie du même nom. Celle-ci repose sur le fait que, dans un solide, les atomes forment un réseau et ne peuvent donc pas vibrer librement les uns par rapport aux autres, cela ne peut se faire qu'avec une énergie quantifiée d'un des modes de vibrations du réseau cristallin appelés phonons. Lors de l'absorption ou l'émission d'un rayon  $\gamma$ , lorsque ce nombre entier est de zéro, on parle alors d'événement sans recul. Le rayonnement émis possède la même énergie que celui absorbé, émission dite résonnante qui satisfait à la condition de conservation de la quantité de mouvement sur le cristal et de l'énergie sur le rayon  $\gamma$ .

Pour une acquisition en spectroscopie Mössbauer, la source est placée sur un support oscillant et la vitesse d'oscillation permet de faire varier l'énergie du rayon incident par effet Doppler et c'est cette vitesse en mm/s qui est reportée sur les spectres Mössbauer. Lorsque l'énergie résultante est exactement celle nécessaire pour avoir un événement sans recul, le matériau cesse de transmettre l'énergie du faisceau incident dans la même direction et il est observé une chute de transmission observable par un pic à la vitesse considérée sur le spectre. Les données qui sont classiquement obtenues ici sont le degré d'oxydation du métal étudié, son environnement chimique ainsi que l'ordre magnétique dans l'échantillon car les variations énergétiques étudiées sont de l'ordre du nano électron-volt (neV), ce qui permet de discriminer de très légères modifications chimiques. Les spectres obtenus ne permettent d'obtenir des informations que par comparaison avec des valeurs de la littérature concernant des structures proches ou bien par modélisation et affinage du modèle.

La principale limitation provient du fait qu'il faut un atome parent de l'échantillon à étudier et que tous les éléments ne peuvent pas être produits pour émettre ce type de rayonnement. Le fer 57 est le plus utilisé car, par capture électronique, le cobalt 57 produit un atome de fer 57 excité qui revient à un état fondamental par émission d'un rayon  $\gamma$ . La plupart des métaux de transition et des métaux pauvres peuvent néanmoins être étudiés par cette méthode spectroscopique.

Cela conclut la description des méthodes de mesure et détermination des espèces présentes dans le milieu. Néanmoins, avant d'avoir recours à ces méthodes coûteuses en temps et en moyens financiers, il est possible d'obtenir des informations sur l'espèce ou les espèces catalytiques par des tests simples à mettre en place lors de l'évaluation des performances des catalyseurs à étudier.

#### 5.4. Test de filtration à chaud en réacteur fermé et continu

Ce test est le plus simple pour déterminer la présence d'une lixiviation métallique lors d'un test catalytique utilisant un catalyseur solide en réacteur fermé (en anglais *batch*). Cela consiste à prélever une partie de la phase liquide contenant les réactifs et produits sans le catalyseur solide souvent via une filtration. Ce prélèvement doit se faire à la température de réaction catalytique et à un avancement de réaction peu élevé. L'intérêt de ces conditions est de modifier au minimum les conditions expérimentales lors de la filtration et ainsi éviter des mécanismes de redéposition provenant d'une diminution de la température. La phase liquide prélevée est laissée à la température du test catalytique pendant un temps choisi puis sa conversion est mesurée et comparée à la conversion obtenue dans la phase liquide contenant encore le solide catalytique.

Ce test permet donc de déterminer qualitativement s'il y a une lixiviation métallique « active » c'est à dire si des espèces solubles issues du catalyseur solide sont présentes et convertissent les substrats en produits. Qu'il y ait conversion (lixiviation active) ou non (pas de lixiviation ou lixiviation d'espèces inactives) dans la phase liquide prélevée, un dosage du métal dans cette solution doit aussi être effectué pour quantifier la lixiviation métallique (active ou inactive). Il est aussi envisageable que l'espèce active lixiviée du support solide soit désactivée lors de l'étape de filtration car toute manipulation lors de la réaction catalytique peut modifier les conditions physico-chimiques réactionnelles conduisant, de façon erronée, à une activité nulle.

Mais il existe d'autres moyens pour tenter de comprendre le type de catalyse (hétérogène vs homogène) mis en jeu. Les partenaires scientifiques du projet ont développé au laboratoire une méthode simple afin de discriminer les contributions du catalyseur en phase solide et liquide,<sup>[241]</sup> idée aussi présente dans la littérature scientifique et bien référencée.<sup>[242]</sup> Cette technique est analogue à la filtration à chaud effectuée en réacteur fermé pour laquelle le catalyseur solide est séparé du milieu réactionnel liquide, mais elle a lieu en réacteur continu. Ici, le catalyseur solide est inséré dans une colonne (lit fixe) équipée d'un fritté pour laisser passer le milieu réactionnel liquide tout en retenant le catalyseur solide. Un long tube en PFA est placé en aval du lit fixe et constitue un temps de séjour supplémentaire pour les réactifs et les espèces catalytiques qui auraient lixivié. La conversion est mesurée à la sortie de la colonne garnie tout comme à la sortie du tube vide, non garni de catalyseur.

Cependant, la seule donnée de conversion avant et après passage dans le tube ou conversion dans un réacteur fermé ne suffit pas à donner une réponse précise sur les mécanismes réactionnels/catalytiques mis en jeu. S'il est observé une conversion supérieure en sortie du tube vide par rapport à la sortie de la colonne garnie, alors il y a une lixiviation d'espèces actives du catalyseur solide en phase liquide mais une quantification de la concentration en métal reste nécessaire. De même, si aucune conversion supplémentaire n'est obtenue, il reste important de quantifier le métal dans la solution issue du tube « vide » pour savoir si le catalyseur ne subit pas de lixiviation ou

bien si la lixiviation observée ne produit que des espèces inactives en catalyse (lixiviation « inactive »).

L'avantage de cette technique est sa facilité de mise en œuvre mais cela peut mener à des conclusions trop hâtives. En effet, même si la conversion en sortie du tube vide est supérieure à la conversion en sortie de la colonne garnie, il ne faut pas conclure à une catalyse uniquement en phase liquide. Il est possible que le solide soit porteur d'une activité catalytique et que des espèces lixiviées en solution soient également actives. C'est pourquoi, il est nécessaire d'effectuer plusieurs études complémentaires afin de recouper les informations obtenues afin de pouvoir se prononcer sur la nature de la catalyse.

### 5.5. Utilisation de réacteurs compartimentés à membrane

Un système de réacteur à deux compartiments a été reporté dans la littérature et a été mentionné plus haut.<sup>[243]</sup> Des nanoparticules de palladium de 15 nm de diamètre ont été placées avec les différents partenaires réactionnels d'un côté d'une membrane dont les pores font 5 nm de diamètre, alors que de l'autre côté de celle-ci se trouvaient les composés borés et halogénés mais sans catalyseur. Lors d'une réaction à 100 °C dans le DMF, une conversion significative a été observée dans le compartiment sans catalyseur. Cela prouve que la membrane, qui ne laisse passer *a priori* que des atomes, complexes ou petits clusters, a permis le passage d'une espèce en solution provenant des nanoparticules. Cela atteste une lixiviation qui permet de dire que la réaction catalytique se déroule en phase liquide. Néanmoins, cela n'exclut pas la possible activité catalytique du solide car celle mesurée dans le compartiment initialement sans catalyseur est inférieure à celle obtenue dans le compartiment contenant les nanoparticules.

Par ailleurs, il est à noter qu'une absence d'activité observée dans le compartiment ne peut pas permettre d'attester la non-lixiviation de palladium des nanoparticules car celle-ci peut produire des espèces catalytiquement inactives sous forme de petites nanoparticules ou clusters, complexes ou atomes de palladium isolés.

### 5.6. Méthode de réaction à trois phases : solide/solide/liquide

Ce test triphasique met en jeu 3 partenaires réactionnels, il s'agit le plus souvent de deux phases solides et d'une phase liquide. On retrouve en présence 1) le catalyseur supposé hétérogène, 2) un des deux réactifs immobilisés sur un support et 3) l'autre partenaire en solution afin de permettre la mise en contact des deux partenaires « hétérogènes ». Si une conversion est observée, cela signifie que de la lixiviation du catalyseur solide s'est produite et que la ou les espèces formée(s) en solution conserve(nt) une activité catalytique. Le type de partenaire en solution peut permettre de comprendre si la réaction d'un des deux réactifs avec le catalyseur solide peut favoriser la formation de complexe organométallique ou bien si la lixiviation se produit spontanément dans les conditions réactionnelles (réaction avec la base par exemple). Plusieurs publications qui ont mis en œuvre ce type de réaction ont montré la présence

d'une catalyse en solution.<sup>[178,244,245]</sup> Ce test permet aussi de savoir si un des sous-produits de la réaction est formé à partir d'une catalyse solide ou liquide. Cela peut être le signe qu'une espèce lixiviée a une sélectivité différente de celle qui mène au produit d'intérêt.

En revanche, ce type d'expérience ne permet pas toujours de déterminer si une catalyse hétérogène a lieu en même temps qu'une catalyse homogène car même si un des réactifs est greffé sur un support solide, souvent par une fonction amide, il est possible que les conditions basiques du couplage de Suzuki-Miyaura induisent une solvolysse de cette fonctionnalité. Cela conduit alors à la mise en présence des deux partenaires réactionnels à proximité du catalyseur solide, où la réaction de couplage peut prendre place. De plus, un test triphasique permettant d'obtenir une conversion mesurable n'est pas en contradiction avec un test de filtration à chaud négatif car il est possible que l'activité de l'espèce lixiviée soit de courte durée et qu'une désactivation importante soit observée.

### 5.7. De la réutilisation du catalyseur

La réutilisation du catalyseur, aussi appelée recyclage de manière très inappropriée (le recyclage étant un terme plutôt réservé à la gestion de la fin de vie du catalyseur), par récupération du catalyseur et son réengagement avec une nouvelle quantité de réactifs est une méthode simple à mettre en œuvre. Par analogie, on ne dit pas qu'un système d'agitation est réutilisable au seul motif qu'il est utilisé plusieurs fois sans perte de puissance. C'est pourquoi, le terme d'utilisations successives a été préféré dans ce manuscrit, mais l'abus de langage « réutilisation » peut aussi être utilisé car c'est le terme le plus couramment rencontré dans la littérature.

Néanmoins, comme mentionné plus loin dans ce chapitre (paragraphe 6.2), beaucoup de catalyseurs sont étudiés à une conversion proche de 100 %. Cela ne permet pas d'évaluer les modifications de l'activité catalytique car au temps donné  $t$  où est obtenue la conversion complète, il n'est pas trivial de savoir si à un instant  $t - \delta t$ , une conversion de 100 % n'était pas déjà obtenue. Par ailleurs, il est possible que le catalyseur se désactive rapidement mais qu'après un temps long, des productivités identiques soient observées pour plusieurs catalyseurs. C'est pourquoi, il est nécessaire lors de cette étude de procéder à un suivi cinétique classique afin d'avoir accès aux activités initiales et pouvoir grâce à ces données attester du caractère réutilisable ou non du catalyseur. Derrière ce terme est associé l'objectif de chercher le TON maximal atteignable pour un catalyseur avec un set de conditions expérimentales afin de savoir si, lors des utilisations successives, la baisse de productivité est due à cette limite ou bien si d'autres phénomènes de désactivation y prennent part. Lors de la lecture de tests de réutilisation, il est alors intéressant de calculer, s'il n'est pas mentionné, le TON cumulé afin de le comparer avec d'autres catalyseurs similaires, car, comme mentionné dans la partie description des catalyseurs, certains articles présentent un catalyseur réutilisable mais dont le TON cumulé est relativement faible (atteignable avec une baisse modeste de la charge catalytique). Cette méthode doit aussi être appuyée sur une quantification du catalyseur

avant et après réaction de couplage et un dosage du métal dans les solutions issues de chaque cycle.

### 5.8. Test au mercure et autres techniques d'empoisonnement ou capture sélectives

Un autre test permet de déterminer si la catalyse s'effectue par une espèce moléculaire ou sur particule/cluster métallique. C'est celui du test de mercure, métal extrêmement toxique, qui consiste à introduire dans le milieu réactionnel un excès de mercure  $\text{Hg}^0$  par rapport au catalyseur contenant des nanoparticules/clusters métalliques car le premier est connu pour former un amalgame avec les particules ou clusters métalliques ou bien par adsorption à leur surface (à l'exception du fer, du platine de l'antimoine et difficilement avec du nickel et du cobalt),<sup>[246]</sup> mais le mercure n'interagit pas *a priori* avec les complexes (cf. *infra*). Ce test est majoritairement trouvé dans la littérature du couplage de Suzuki-Miyaura pour la détermination d'espèces actives de palladium.

Néanmoins, il a été reporté dans la littérature que le mercure n'est pas innocent avec tous les complexes organométalliques, en particulier ceux à base de palladium. Certains palladacycles réagissent avec le mercure métallique pour former une espèce organomercurique à degré d'oxydation (+II) et libèrent dans le milieu du  $\text{Pd}^0$  formé par réaction d'oxydoréduction entre les deux métaux.<sup>[247]</sup> Une étude plus récente montre aussi la non-innocence du mercure sur les complexes de Pd-NHC de même que des précurseurs courants comme le dichlorobis(triphénylphosphine)palladium(II) ou encore le palladium (0) sur graphite. Il a été remarqué, dans le cas des complexes moléculaires, un échange Hg/Pd par réaction d'oxydoréduction. Lors de tests catalytiques avec une charge catalytique de 0,05 mol% en palladium et l'emploi de mercure jusqu'à 2'000 équivalents, une activité catalytique est toujours observée (de 5 à 33 % selon les précurseurs métalliques). Après réaction de ces types de précurseurs avec du mercure, il est démontré que même les catalyseurs classiques comme l'acétate de palladium (II) ou le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) réagissent avec le mercure métallique  $\text{Hg}^0$ .<sup>[248]</sup> Cela prouve que ce seul test n'est pas suffisant si le but de celui-ci est de comprendre la nature l'espèce active.

Lors de la production de composés par la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, il est nécessaire de retirer le palladium présent dans le produit d'intérêt d'une part à cause de sa toxicité et d'autre part pour son recyclage car c'est un métal cher et peu abondant. La récupération du Pd peut se faire par l'emploi d'amines, de thiols ou de thio-urées supportés sur silice avec un taux de Pd résiduel en dessous du seuil de détection de la méthode utilisée (AAS).<sup>[249]</sup> Cet effet résulte de l'interaction forte entre le palladium en solution et ce type de ligand. Le cyclooctasoufre trouve certaines occurrences comme agent d'empoisonnement d'espèces catalytiques en solution.<sup>[250]</sup> De même, certains polymères phosphorés permettent de retirer plus de 94 % de la charge en palladium utilisée (3 mol%).<sup>[251]</sup>

Ainsi, l'addition de composés pouvant capturer ou empoisonner sélectivement une espèce (*scavenger* en anglais) permet d'obtenir des informations sur le type de catalyse en jeu. Si le catalyseur supposé hétérogène ne perd pas son activité lors de l'ajout de thiol supporté par exemple, il est alors possible de faire l'hypothèse d'un catalyseur solide qui ne forme pas d'espèces actives en solution en supposant que la quantité de métal libérée reste inférieure au pouvoir captant du *scavenger* (celui-ci est le plus souvent mis en large excès). Mais il est aussi possible qu'une lixiviation d'une espèce inactive ait lieu ou encore que l'espèce en solution n'interagisse pas avec le type de ligand utilisé. En revanche, si l'activité catalytique est supprimée, alors il est plus clair que l'espèce active provient d'une espèce en solution.

Les bases de Lewis ne sont pas les seules à pouvoir être utilisées, il les diènes ont été démontrés comme excellent séquestrants, comme le dibenzo[*a,e*]cyclooctatréaène qui crée des liaisons très stables avec les métaux du groupe du platine à savoir le palladium, le rhodium ou l'iridium entre autres.<sup>[252]</sup>

Néanmoins, il est nécessaire de prendre garde à deux points concernant l'utilisation de ce type de composés. D'une part, certains catalyseurs développés par le groupe de Crudden sont basés sur une adsorption d'acétate de palladium sur un support silicique thiolé et ceux-ci présentent de très bonnes activités catalytiques mentionnées plus haut dans ce manuscrit.<sup>[178]</sup> En effet, il est nécessaire de comprendre que la capture résulte d'un équilibre qui n'est pas instantané et qu'une réaction chimique même très déplacée dans le sens direct de formation de l'adduit palladium/soufre est caractérisée par une micro-réversibilité qui peut permettre l'obtention d'une concentration suffisante en espèces actives produisant le composé cible. C'est pourquoi il est nécessaire au préalable de quantifier le palladium possiblement adsorbé sur le matériau thiolé. D'autre part, il est aussi possible d'avoir une lixiviation des composés soufrés du support,<sup>[253]</sup> ce qui entraîne possiblement un empoisonnement du composé catalytique solide par interaction forte avec ce dernier et la surface active n'est plus accessible aux réactifs.

Le même type de capture de palladium (II) a été observé avec un Metal-Organic Framework (MOF) de zirconium portant des fonctions amines, nitrures ou pyridyltriazoles et le solide ayant adsorbé ce métal noble est actif en catalyse de Suzuki-Miyaura pour le couplage de bromobenzène avec l'acide phénylboronique avec une charge catalytique de palladium de 0,15 mol%.<sup>[254]</sup>

## 5.9. Vue d'ensemble sur le cycle catalytique

Il a été constaté par description des différents outils à la disposition de l'expérimentateur que l'utilisation d'un seul test ne permet pas d'attester avec certitude de la présence d'un mécanisme ou d'un autre. Ces derniers ne proposent d'ailleurs pas de conclusion à eux-seuls mais ne sont que des pistes donnant au chimiste un faisceau d'indices suggérant un type de catalyse.

Néanmoins, Bourouina et co-auteurs ont proposé en 2019 un arbre de détermination à partir de différents tests et mesures afin de proposer, par une lecture rapide, le type possible de catalyse en jeu.<sup>[233]</sup> Celui-ci est présenté en Figure 44.

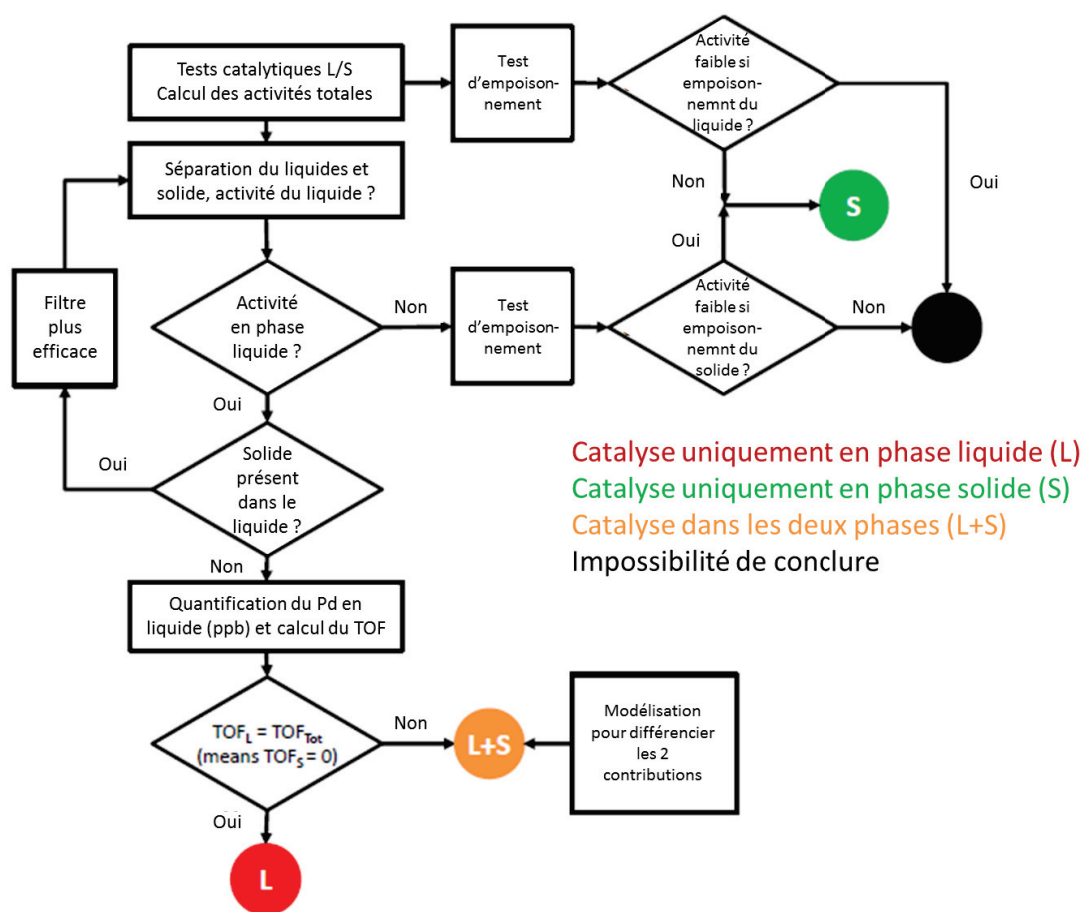


Figure 44 – Arbre de détermination du type de catalyse en jeu en catalyse.

## 6. Le catalyseur : élément central du couplage croisé

Considérant le nombre de substrats différents pouvant être utilisés dans un couplage de Suzuki-Miyaura, le nombre important de catalyseurs développés et reportés dans la littérature n'a rien de surprenant. En effet, les propriétés stéréo-électroniques variées des substrats et la variété des conditions réactionnelles ne permettent pas le développement d'un catalyseur universel. Le corollaire est qu'il est difficile de déterminer des mécanismes étant donné la variété des catalyseurs, des réactifs et des conditions utilisés.<sup>[255]</sup>

### 6.1. Catalyseurs homogènes en solution

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura nécessite en général un catalyseur métallique qui doit subir une addition oxydante dans un premier temps, c'est-à-dire que le complexe de départ doit avoir au maximum 16 électrons de valence, et deux degrés d'oxydation supérieurs doivent être disponibles pour permettre l'addition oxydante. Ces catalyseurs sont la plupart du temps en solution avec les réactifs pour maximiser les interactions entre les différents partenaires réactionnels mentionnés ci-dessus. Afin

d'obtenir une catalyse en milieu homogène (une seule phase) avec un catalyseur en solution, il est possible d'utiliser des complexes moléculaires bien définis structurellement, des nanoparticules avec une distribution de taille et des formes variées, ou encore des clusters dont la taille se situe entre celle d'un complexe et d'une nanoparticule.

Ces nanoparticules sont souvent stabilisées dans un milieu liquide choisi comme milieu continu et le mélange ainsi obtenu est appelé « suspension colloïdale », ou plus simplement « colloïde ».<sup>[256]</sup> La définition de l'IUPAC est “a state of subdivision, implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and 1  $\mu$ m, or that in a system discontinuities are found at distances of that order”.<sup>[257]</sup> Le terme de nanoparticule réduit cette plage de taille de 1 nm à 100 nm dans au moins une dimension.

Cette partie du manuscrit sera donc exclusivement consacrée aux catalyseurs ou précatalyseurs de palladium ou à base de palladium dans le cas d'assemblages plurimétalliques, à des fins de concision et de cohérence. Toutefois, un lecteur souhaitant avoir une vision plus large sur la quantité innombrable de catalyseurs basés sur d'autres éléments pourra se tourner vers quelques revues récentes traitant de ce sujet, notamment sur le nickel,<sup>[258,259]</sup> ou le cuivre,<sup>[154,260]</sup> pouvant mener à des produits chiraux par exemple<sup>[261]</sup>.

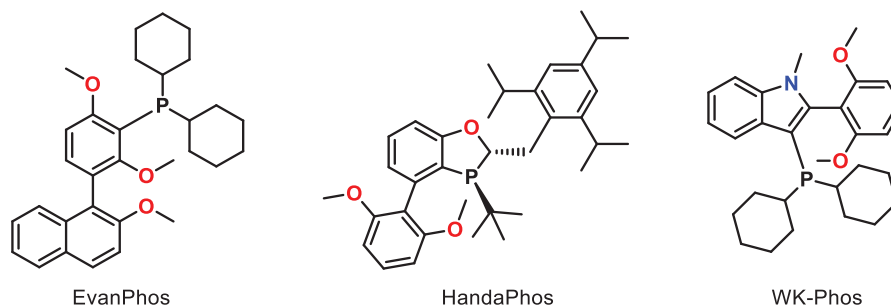
#### 6.1.1. Les catalyseurs de palladium, le métal historique

Puisque le couplage de Suzuki-Miyaura a été développé à partir d'un complexe de palladium, plus précisément le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0),<sup>[21]</sup> beaucoup de travaux se sont basés sur ce métal pour la conception de nouveaux catalyseurs toujours plus performants, tant en termes de sélectivité, d'activité et de productivité. La majorité de catalyseurs sont au degré d'oxydation +II ou 0 et leur diversité est très importante.<sup>[262]</sup> Dresser une liste exhaustive des catalyseurs et surtout les classer par performances est donc extrêmement difficile voire impossible vue la diversité des catalyseurs développés et des conditions opératoires et des réactifs/additifs utilisés.

Malgré cette constatation, il est possible de dégager quelques grandes familles de catalyseurs au palladium. Les catalyseurs moléculaires palladiés seront étudiés dans un premier temps. Tout d'abord, beaucoup de ligands phosphines sont utilisés. Des monophosphines sous forme de dialkylarylsphosphines, développées par les groupes de Buchwald et Hartwig ont prouvé leur efficacité pour cette réaction de couplage,<sup>[155,259]</sup> et une rationalisation des effets stéréo-électroniques de chaque substituant a pu être construite à partir des résultats expérimentaux.<sup>[263]</sup> Ces ligands, possiblement chiraux par atrop(o)isomérisation,<sup>[264]</sup> peuvent eux-mêmes être synthétisés par une réaction de Suzuki-Miyaura,<sup>[45]</sup> et permettent des réactions au ppm de palladium dans le milieu réactionnel.<sup>[265]</sup> C'est le cas de la monophosphine WK-phos qui permet avec 10 ppm de charge catalytique de palladium d'obtenir des TON de 94'000, la plus haute valeur



reportée avec ce type de ligand sur un complexe de palladium.<sup>[266]</sup> Cependant, la durée de réaction est relativement longue, 24 heures, ce qui permet d'obtenir une activité de  $4'167\text{ h}^{-1}$ , valeur non exceptionnelle pour des catalyseurs de palladium. La structure de quelques monophosphines très utilisées est représentée dans la Figure 45.



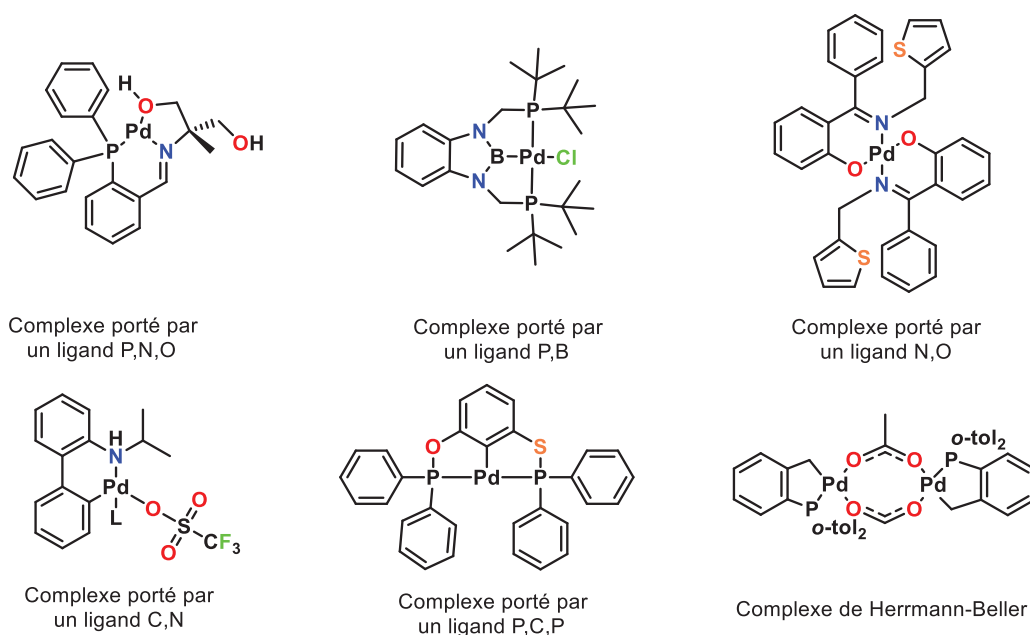
**Figure 45** – Structure de quelques ligands monophosphines utilisés pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura sur des centres métalliques de palladium.

Il est ainsi possible de synthétiser, avec ce type de phosphines associées au palladium, dans l'eau à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une charge de  $2,5\text{ mol}\%$ , une grande variété de composés de chiralité axiale pouvant avoir des propriétés biologiques intéressantes et pouvant être obtenus avec une grande pureté énantiomérique.<sup>[267]</sup>

Les groupements phosphines peuvent aussi être portés par des ferrocènes. Par ailleurs, des versions supramoléculaires de monophosphine greffée sur des calixarènes ont montré de très bonnes activités sur des substrats encombrés grâce à des interactions non covalentes avec ces derniers.<sup>[268]</sup> Mais les monophosphines n'ont pas été les seules à être utilisées et les triphosphines portées par une même plateforme ferrocène<sup>[269]</sup> ou ruthénocène<sup>[270]</sup> donnent de bonnes conversions (quasi-quantitatives) à faible charge catalytique jusqu'à  $0,01\text{ mol}\%$ . Des complexes de type diphosphines de palladium (II) permettent d'obtenir des TON élevés et une activité jusqu'à  $99000\text{ h}^{-1}$ , limitant ainsi la quantité de palladium mise en jeu tout en conservant un temps réactionnel raisonnable (2 h). Cependant, après réaction et sans purification,  $3,13\text{ ppm}$  de palladium sont présents dans le produit final, mais cette quantité peut être réduite à  $0,33\text{ ppm}$  après filtration sur un gel de silice, valeur en dessous de la barre du  $10\text{ ppm}$  tolérée dans les composés pharmaceutiques.<sup>[271]</sup> Certaines études ont également permis de déterminer la formation d'une espèce active de  $\text{Pd}^0$  dont la sphère de coordination n'est pas complètement saturée à partir de complexes portant des ligands phosphines.<sup>[132]</sup>

Il existe aussi de nombreux palladacycles, qui peuvent varier selon le type d'hétéroéléments associés, azote, carbone, oxygène ou encore phosphore pour n'en citer que quelques-uns et pouvant apporter une information chirale grâce à des ligands biphényles ou naphthalènes.<sup>[259]</sup> La plupart du temps, ces complexes sont formés par une association d'hétéroéléments afin de chélater le palladium. C'est le cas de systèmes phosphore-azote (bi-<sup>[129]</sup> ou tri-coordiné<sup>[272]</sup>), phosphore-azote-oxygène,<sup>[152]</sup> phosphore-bore,<sup>[273]</sup> azote-oxygène,<sup>[274]</sup> carbone-azote,<sup>[275,276]</sup> ou encore phosphore-carbone<sup>[277]</sup> dans le cas du palladacycle d'Herrmann-Beller<sup>[278,279]</sup>, catalyseur utilisé industriellement grâce aux hauts rendements obtenus. Ce dernier est un dimère et il a été démontré que

des dimères de palladium avec des ligands halogénés pontants sont tout autant efficaces.<sup>[280]</sup> Les structures de quelques complexes prometteurs sont représentées en Figure 46.

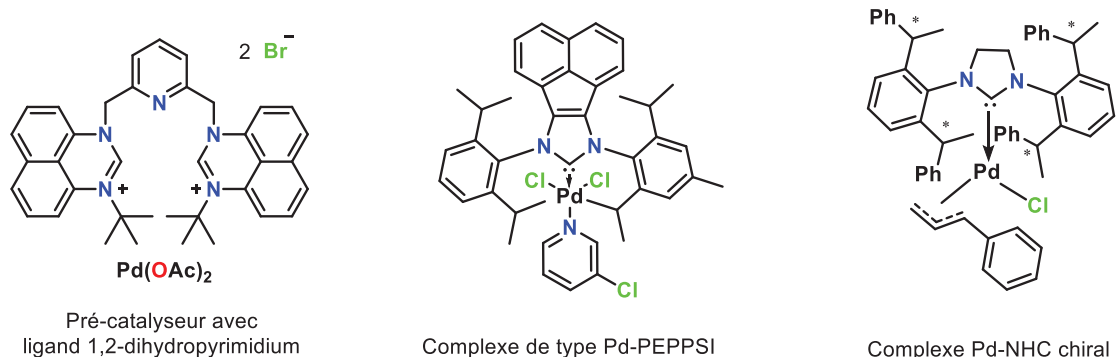


**Figure 46** – Représentation de quelques palladacycles employés pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Par ailleurs, quelques exemples de ligands supportés sur des molécules cages comme une cyclodextrine ligandant le palladium par deux atomes d'azote par un ligand triazole-pyridine<sup>[281]</sup> ou porphyrines,<sup>[135,282]</sup> des cryptates<sup>[283]</sup> ou des cages phosphorées (nommés Phos-cage)<sup>[284]</sup> ouvrent la voie vers des catalyseurs supramoléculaires qui peuvent permettre une reconnaissance sélective de substrats.

Les ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC), présentant une facile modulation de leur squelette structural sans modifier leurs propriétés électroniques<sup>[285]</sup>, ont aussi été très utilisés comme ligands pour le Pd,<sup>[286]</sup> et ce, qu'ils soient normaux ou anormaux.<sup>[287]</sup> Ils ont supplanté, dans certains domaines, l'utilisation des phosphines grâce à leur plus grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation et une bonne coordination sur le métal (de manière cinétique et thermodynamique).<sup>[288]</sup> Une importante quantité de catalyseurs Pd-NHC ont vu le jour ces dernières décennies pour leur grande activité en couplage de Suzuki-Miyaura.<sup>[259]</sup> Ils peuvent encore une fois être utilisés en association avec d'autres ligands comme des phosphines, des amines (ligands pinces CNC<sup>[272]</sup> ou pyridine pour la formation de PEPPSI)<sup>[289]</sup> ou des ligands  $\pi$ -allyles<sup>[290-292]</sup> pour former des complexes hétéroleptiques. Ces derniers complexes offrent d'impressionnantes activités à température ambiante et sur dérivés chlorés pourtant difficiles à coupler avec de très faibles concentrations en palladium, jusqu'à 50 ppm et des solvants de grade technique.<sup>[290]</sup> Ils permettent également la formation d'une liaison C-C par activation d'amides et rupture de la liaison C-N partiellement double par délocalisation électronique.<sup>[293]</sup> L'introduction d'un élément chiral sur ces ligands permet par ailleurs d'accéder à des produits énantiomériquement enrichis ou énantio purs<sup>[294,295]</sup>. Certains de

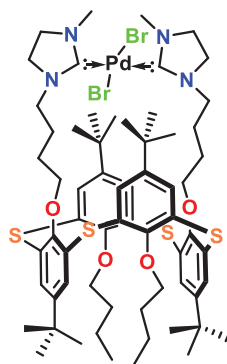
ces catalyseurs ou précatalyseurs sont représentés dans la Figure 47. Ces N-hétérocycles aromatiques favorisent surtout la transmétallation qui est présentée comme l'étape cinétiquement déterminante dans le couplage de Suzuki-Miyaura dans le cas de composés iodés.



**Figure 47** – Représentation de quelques complexes de Pd-NHC utilisés pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Les complexes Pd-NHC portant un ligand pyridine sont pour la plupart stables à l'oxygène et l'eau, le ligand pyridine semblant stabiliser l'édifice moléculaire. Cet effet de stabilisation est appelé PEPPSI dont le concept a été développé par le groupe d'Organ.<sup>[296]</sup> D'autres études élargissant la possibilité de structure du ligand NHC et permettant toujours une réaction à l'air<sup>[297]</sup> et/ou dans un milieu aqueux<sup>[298-301]</sup> sont parues et permettent de dégager l'idée qu'il est nécessaire d'avoir un certain encombrement autour du palladium pour avoir une catalyse efficace mais qu'une congestion stérique trop grande est délétère à l'activité des catalyseurs.

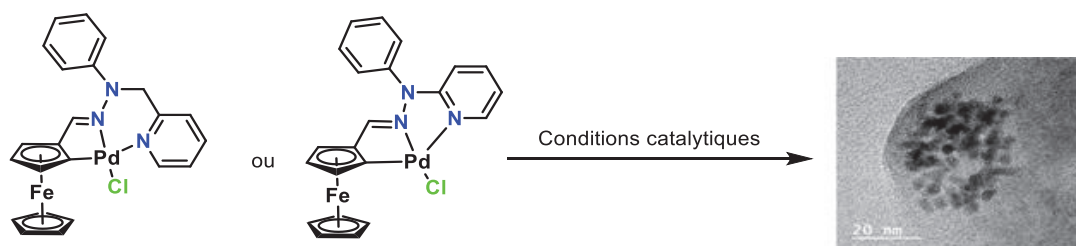
Tout comme les phosphines, il est possible de greffer ces ligands NHC sur des calixarènes pour obtenir une catalyse micellaire efficace, faisant passer le rendement de couplage de la 4-bromoanisole avec l'acide phénylboronique de 53 % dans le DMF à 90 % dans un mélange DMF/H<sub>2</sub>O [1:3] avec une charge catalytique de palladium de 0,1 mol%.<sup>[302]</sup> Il est aussi intéressant de noter qu'encore une fois le solvant a une importance forte pour le couplage. Ainsi, dans le DMF seul, il est possible d'effectuer le couplage croisé du 4-chloronitrobenzène avec l'acide phénylboronique alors que le mélange DMF/H<sub>2</sub>O mentionné précédemment ne mène qu'à l'homocouplage du dérivé boré. La structure du catalyseur est représentée dans la Figure 48.



**Figure 48** – Complexe de palladium-bis-NHC porté par un calixarène-1,3-alterné.

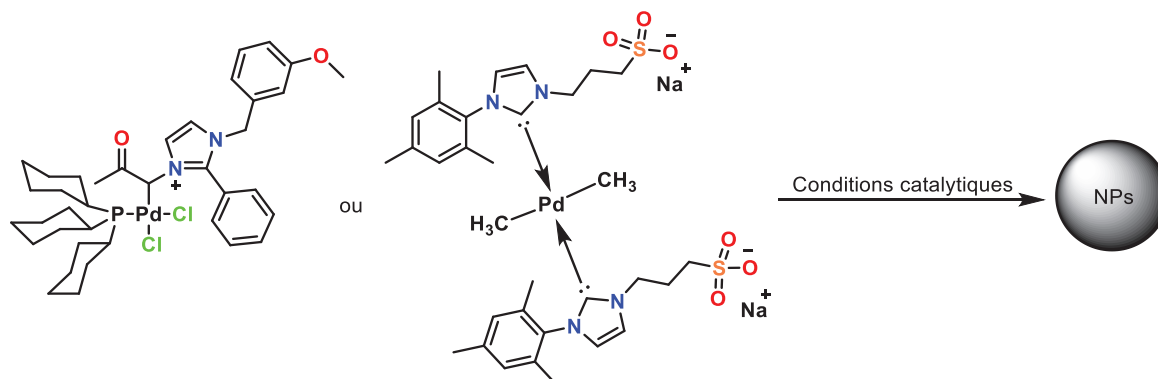
Des complexes mono- ou homo-bimétallique ont été étudiés intensivement dans la littérature. Récemment, en 2022, un article s'est intéressé à l'effet de la nucléarité des complexes de palladium sur les performances catalytiques obtenues.<sup>[303]</sup> Sur l'exemple, mono-, bi- et tri-nucléaire de Pd<sup>II</sup>, il est observé une tendance à la hausse des rendements de couplage croisé à temps de réaction égal et pour une même quantité de palladium total. Cela pourrait faire penser qu'il existe une synergie lorsque plusieurs atomes métalliques sont à proximité l'un de l'autre.

Tous ces catalyseurs moléculaires ont de très bonnes activités et durées de vie. Cependant, il a été démontré que certains catalyseurs de palladium qui présentent de bonnes performances, comme des complexes supportés par des ligands pinces CNN portant un ferrocène, peuvent se décomposer lors de la réaction catalytique à faible charge (10<sup>-4</sup> mol%) en palladium en présence de chlorure d'aryle et d'acide phénylboronique substitué. Il se forme alors des nanoparticules de taille moyenne autour de 4 nm qui semblent être actives durant la catalyse et qui sont stables à l'eau et l'air, comme présentés dans la Figure 49.<sup>[304]</sup> Par conséquent, des complexes moléculaires de palladium peuvent être non pas des catalyseurs en tant que tel, mais des pré-catalyseurs qui évoluent dans le milieu réactionnel.



**Figure 49** – Décomposition d'un complexe de palladium-ferrocène lors du couplage.

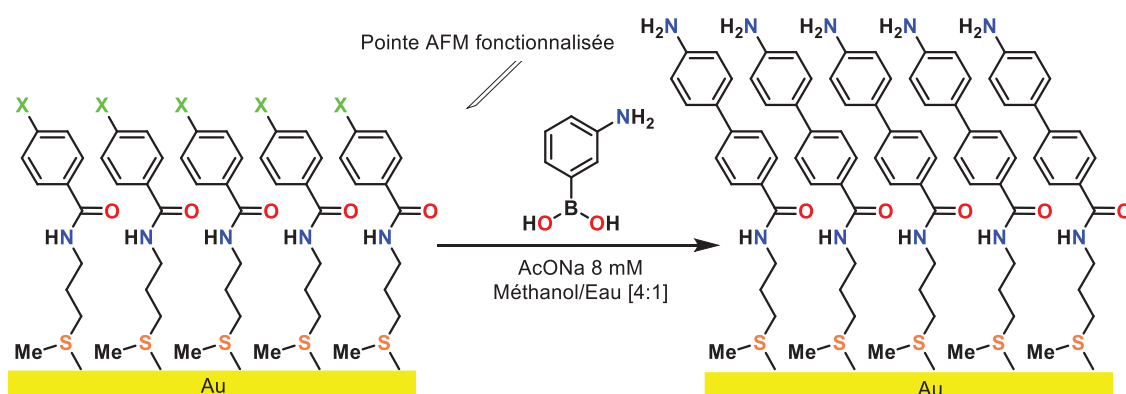
D'autres complexes organométalliques zwitterioniques ont montré le même type de décomposition (formation de nanoparticules) et l'obtention de bons rendements en produits de couplage à partir de chlorures ou bromures d'aryles comme réactifs.<sup>[305]</sup> Le même type d'observation a été réalisé sur des complexes de Pd-NHC, où la décomposition du complexe mène à la libération du métal et à la formation de nanoparticules métalliques (Figure 50).<sup>[306]</sup>



**Figure 50** – Décomposition de complexes organométalliques de palladium formant des nanoparticules.

Les propriétés des nanoparticules formées dépendent de leur voie de synthèse, (conditions réactionnelles, nature du précurseur métallique de départ utilisé, des substrats présents). Ces particules peuvent aussi être générées *ex situ* afin de pouvoir les caractériser avant catalyse et possiblement après catalyse pour obtenir des informations sur la modification éventuelle de celles-ci. Ces nanoparticules sont couramment synthétisées par réduction d'un sel de palladium ( $H_2PdCl_4$ ) en présence d'un agent stabilisant (PVP) afin de contrôler leur taille et leur forme ainsi que leur état de surface.

Il a été démontré que ces particules de palladium sont efficaces pour le couplage de Suzuki Miyaura,<sup>[180]</sup> assertion appuyée par une étude où une pointe modifiée d'AFM a permis de démontrer la sélectivité du couplage lors du passage de cet objet.<sup>[237]</sup> Par friction avec une pointe AFM enduite de ces nanoparticules de palladium stabilisées par du PVP, sur le support où a été greffé le dérivé halogéné avec la base et l'acide boronique en solution, il est en effet possible d'obtenir de produit de couplage qui fait contraste avec le produit de départ, comme schématisé dans la Figure 51. Le palladium ne semble pas diffuser loin du polymère organique.

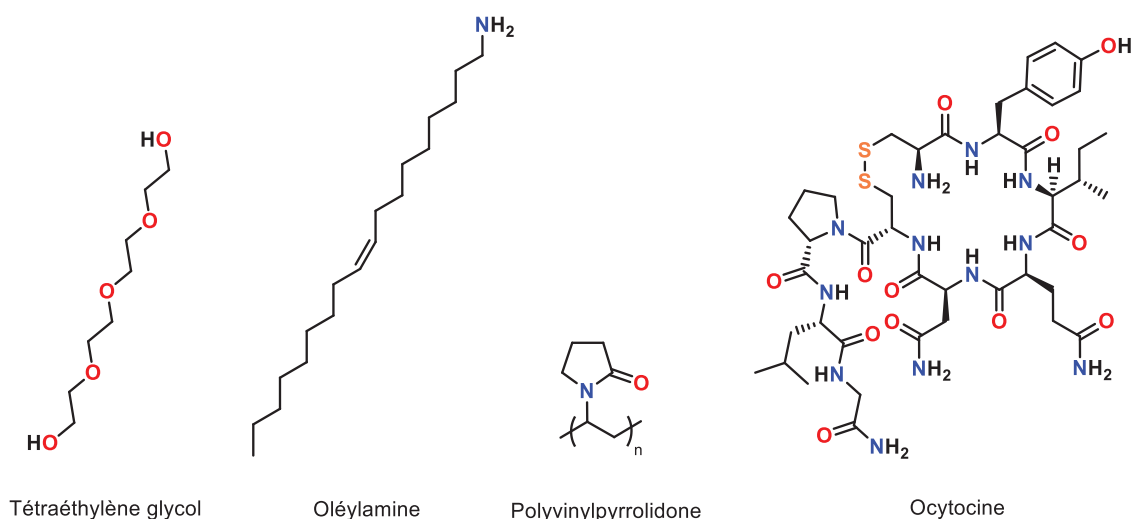


**Figure 51** – Fonctionnalisation d'une surface d'or fonctionnalisée par une pointe AFM fonctionnalisée par des nanoparticules de palladium.

Le précurseur métallique a bien sûr une importance cruciale sur l'activité des nanoparticules catalysant la réaction de Suzuki-Miyaura. Concernant le couplage du bromobenzène avec l'acide 4-méthylphénylboronique à 100 °C avec une charge catalytique de 0,04 mol% en Pd, des nanoparticules de tailles comprises de 3 à 5 nm sont formées à partir de chlorure de palladium (II) réduit par du diméthylformamide (DMF) et elles permettent d'atteindre un TON de 4400 en 16 h. En comparaison, des nanoparticules de 1 à 2 nm formées à partir d'acétate de palladium (II) dans les mêmes conditions permettent d'obtenir des TON jusqu'à 150'000, ce qui est 34 fois supérieur aux performances atteintes par le premier catalyseur. Même en considérant un nombre d'atomes de surface différent à cause de la différence de taille des nanoparticules (3 à 5 nm pour les particules formées à partir d'acétate, contre 1 à 2 nm celles formées à partir de chlorure), on ne peut expliquer la différence d'activité observée.<sup>[307]</sup>

Le solvant est le milieu continu dans lequel sont dispersées les nanoparticules métalliques et il peut jouer un rôle important sur la formation des nanoparticules. À titre d'exemple, la quantité d'éthylène glycol dans l'eau permet de moduler la taille de nanoparticules de palladium de 6 nm jusqu'à 17 nm de diamètre.<sup>[308]</sup> De même, la température de la réaction est capitale, comme cela a été montré sur des particules de platine cette fois-ci, faisant passer une population monodisperse d'un nanomètre de diamètre à une distribution très large dans une gamme de 1-10 nm.<sup>[309]</sup>

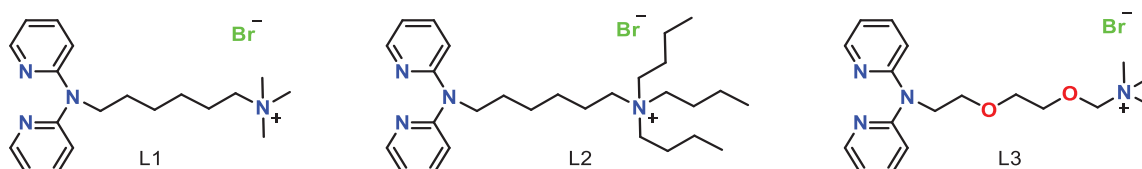
L'agent réducteur peut aussi exercer le rôle de stabilisant selon sa nature, comme les polyols,<sup>[310]</sup> les amines,<sup>[311,312]</sup> ou la polyvinylpyrrolidone (PVP)<sup>[313,314]</sup> en plus du solvant qui peut avoir une propriété réductrice. D'autres composés plus sophistiqués peuvent être employés, à l'image de l'ocytocine, un polypeptide, qui a été utilisé pour réduire le chlorure de palladium (II) en nanoparticules et stabiliser leur surface par ses fonctions coordinantes. Ces particules permettent, avec une faible charge catalytique ( $9 \cdot 10^{-3}$  mol%), d'obtenir de très bonnes conversions et rendements en produits de couplage en une dizaine de minutes.<sup>[315]</sup> Certains réducteurs stabilisants sont représentés en Figure 52.



**Figure 52** – Structures de quelques agents réducteurs qui peuvent être stabilisants.

L'agent stabilisant a de multiples rôles. Le premier est d'éviter l'aggrégation de petites nanoparticules ou un murissement d'Oswald grâce à la protection stérique et/ou électrostatique qu'il procure.<sup>[316]</sup> Par exemple, la quantité de polyvinylpyrrolidone utilisée permet de sélectionner la taille moyenne des particules de palladium métallique obtenues et ce paramètre a une influence importante sur l'activité du catalyseur.<sup>[313]</sup> Une étude comparative, à quantité de métal constant ou à nombre de particules constant montre les mêmes profils de TOF, rapportés à la surface exposée ou aux atomes d'arêtes et de sommets, en fonction de la taille des particules. Cela confirme une réaction prenant place sur ces dernières positions particulières. Cette étude montre aussi que la taille des nanoparticules/dispersion métallique est un élément crucial sur les performances en catalyse.

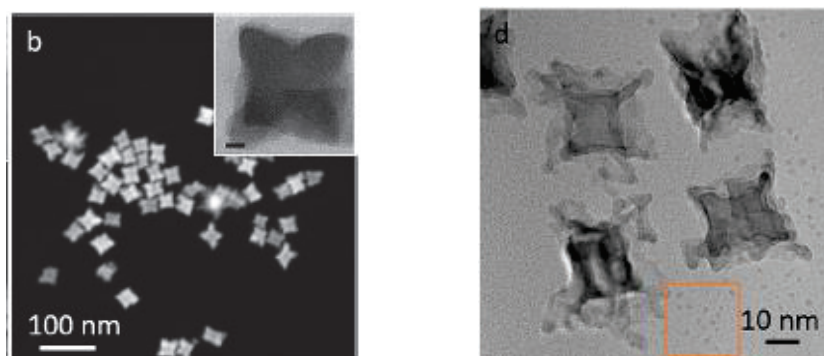
Le ligand stabilisant peut être par ailleurs modulé afin de modifier la taille des particules obtenues et ainsi les performances de ce catalyseur. Ainsi l'utilisation des ligands L1 à L3 (Figure 53) mènent à d'excellentes conversions à faible charge catalytique en Pd (0,001 mol%) et avec de bonnes activités (TOF par rapport au palladium total de 96'000 h<sup>-1</sup> pour le ligand L1, 90'000 h<sup>-1</sup> pour le ligand L2 et 86'000 h<sup>-1</sup> pour le ligand L3.<sup>[317]</sup> Cependant, les tailles des nanoparticules varient selon les ligands utilisés (L1 : 3,1 ± 0,6 nm ; L2 : 3,7 ± 0,6 nm ; et L3 : 4,1 ± 0,7 nm), et celles-ci sont modifiées à l'issue de la réaction catalytique (L1 : 3,9 ± 0,7 nm).



**Figure 53** – Structure des ligands L1, L2 et L3 utilisés modifiant l'activité catalytique.

Le stabilisant permet également de contrôler la forme des particules, par exemple pour passer d'un polyèdre à un cylindre.<sup>[314,318]</sup> L'ajout d'additifs ainsi que le protocole d'addition peuvent aussi permettre un contrôle précis de la géométrie des particules formées.<sup>[319]</sup> Par exemple, à partir de nanocubes de palladium et en les utilisant comme réducteurs de sels de palladium (II) ajoutés par la suite au milieu réactionnel en présence d'iodure ou bromure de potassium et d'un stabilisant, il est possible d'obtenir des nanocubes concaves de hauts index de Miller, le nanocube subissant une lixiviation de palladium (0).<sup>[320,321]</sup> Ces nanoparticules concaves sont plus efficaces pour le couplage d'iodoaryles avec un acide phénylboronique que les nanocubes de départ conduisant, pour le couplage de Suzuki, à une activité grandement améliorée par rapport au palladium de surface (TOF = 3,2 s<sup>-1</sup> pour un nanocube vs TOF = 11,3 s<sup>-1</sup> pour un nanocube concave, soit un rapport 3,5). Une seconde étude utilisant le même système catalytique s'est intéressée à l'influence de la taille de particules « classiques » ou concaves mais la charge catalytique utilisée était plus importante, menant à une activité moindre (TOF = 0,84 s<sup>-1</sup>).

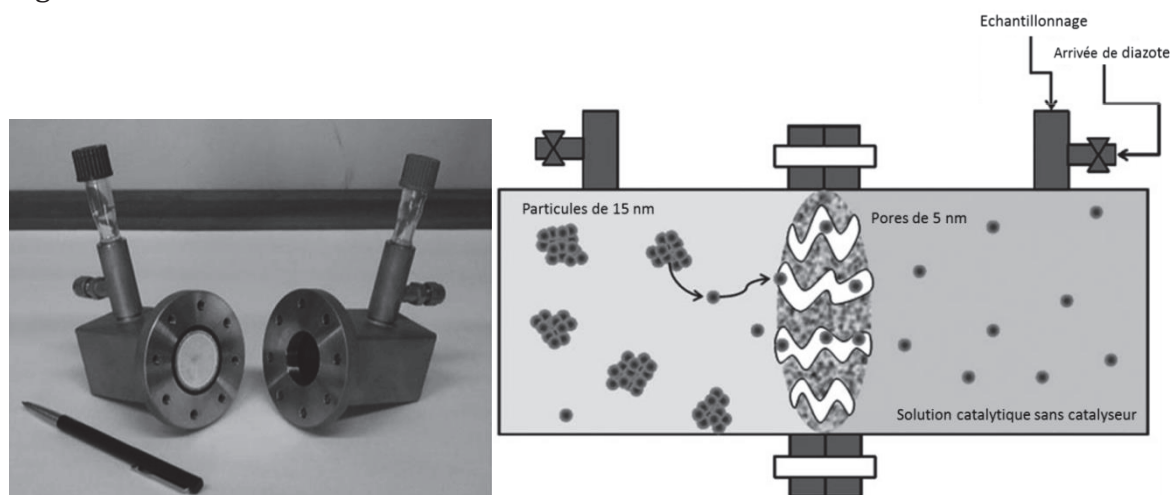
Il est intéressant de remarquer une période d'induction pour les nanocubes qui n'est pas présente lors de l'utilisation de nanocubes concaves. Ce phénomène est attribué au temps nécessaire pour avoir une lixiviation suffisante de palladium des nanocubes dans le milieu réactionnel permettant de catalyser de manière efficace la réaction de Suzuki-Miyaura, alors que ce temps est négligeable dans le cas des nanocubes concaves pour lesquels la lixiviation est facilitée. Cependant, il n'y a pas eu de dosage du palladium en solution à l'issue de la réaction catalytique. Néanmoins, il est remarqué, après réaction, que les nanoparticules ont une morphologie dépendante de la charge catalytique, celle-ci est conservée à 0,5 mol% comme le montre la Figure 54, alors qu'il y a une dissolution de ces nanocubes lors de l'utilisation de 0,1 mol% de palladium. Il est observé par ailleurs en solution des agrégats de palladium.



**Figure 54** – Nanocubes concaves de palladium avant (gauche) et après (droite) réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Reproduction des travaux de Collins *et al.*<sup>[321]</sup>

L'hypothèse retenue est donc que la réactivité décuplée des nanocubes concaves provient d'une plus grande lixiviation du palladium pour former des atomes ou clusters en solution qui seraient les espèces actives.<sup>[322]</sup>

Afin de vérifier cette hypothèse, une étude a été menée en réalisant une réaction dans deux compartiments séparés par une membrane poreuse avec des pores tortueux de diamètre de 5 nm, qui confirmerait, à 100°C dans le DMF, la possible lixiviation de palladium sous forme d'atomes isolés ou clusters, ou bien sous forme de complexes organométalliques formés par addition oxydante de l'iodure d'aryle sur du Pd(0).<sup>[243]</sup> En effet, une conversion significative dans le compartiment sans catalyseur au départ est observée, ce qui indique la présence d'une espèce soluble catalytiquement active qui ne peut provenir que l'autre compartiment. Le montage expérimental est présenté dans la Figure 55.



**Figure 55** – Montage expérimental servant à démontrer une lixiviation de palladium. Reproduction des travaux de Gaikwad *et al.*<sup>[243]</sup>

La formation de défauts sur une particule de palladium ainsi qu'une lixiviation ont été étudiés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) par fluorescence basée sur la raie K du palladium.<sup>[174]</sup> Pour cela, des nanoparticules de palladium de tailles différentes ont été synthétisées par réduction du tétrachloropalladate(II) d'hydrogène en présence de PVP comme stabilisant ou par croissance par étape à partir de petites



nanoparticules. Ces objets ont une géométrie de cuboctaèdre tronqué. La réaction catalytique implique le couplage de 4-iodoanisole et de l'acide phénylboronique dans le toluène à 60 °C sous atmosphère inerte d'argon, ce qui est sensiblement différent des conditions catalytiques de l'étude précédente dans deux compartiments.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer encore une fois que la taille des nanoparticules semble être corrélée à la cinétique de la réaction. Ces conversions ont été remaniées en activité par rapport au palladium de surface ou au nombre de sommets, atomes de coordinance 5 ou 6 et les différences obtenues appuient l'hypothèse d'une activité spécifique de ces sites car la représentation est indépendante de la taille. Cette étude-ci étaye l'hypothèse d'une catalyse hétérogène ayant lieu sur la nanoparticule ou de la formation d'espèces actives au niveau de sites de surface particuliers. Cependant, il faut noter que cette étude utilise une charge en Pd importante et cette importante charge peut modifier le type de mécanisme catalytique en jeu par rapport à d'autres systèmes où la charge catalytique en palladium est plus faible.

D'autre part, la source de palladium utilisée pour former les particules n'est pas la même que celle ajoutée dans le milieu réactionnel. Enfin, une étude de sorption sur silice et une autre par empoisonnement au mercure semblent confirmer une catalyse hétérogène, mais ces méthodes sont controversées.

L'oxyde de palladium a aussi été mentionné dans la littérature comme pré-catalyseur. Mais il semblerait que l'espèce active soit générée par réaction avec l'eau puisque les hydrates de ces oxydes sont plus actifs que les oxydes purs. Aussi ; même les composés de PdO présentant une pureté de 99.9 % contient 50 % de Pd<sup>0</sup> et 50 % de Pd<sup>II</sup>, quantités déterminées par XPS,<sup>[323,324]</sup> alors qu'un produit commercial trouvé moins actif d'une pureté annoncée de 99.995 % ne contient pas du tout de palladium métallique.

### 6.1.2. Catalyseurs organiques ou sans métal ?

Le palladium est une ressource peu abondante et de nombreux groupes de recherche tentent de ne plus y avoir recours, voire de supprimer totalement l'introduction d'un métal.

Il a par exemple été montré très récemment que le Sc(III), pourtant métal *d<sup>0</sup>*, peut être le support d'une réaction catalytique de couplage croisé par l'utilisation d'un ligand non-innocent présentant des propriétés d'oxydo-réduction.<sup>[325]</sup> D'autres études ont tenté de réaliser une réaction de Suzuki-Miyaura organocatalysée. Deux articles parus en 2020 ont proposé des catalyseurs aminés,<sup>[326,327]</sup> mais la communauté scientifique à l'œil aguerri a pu démontrer que l'activité catalytique était en fait portée par les traces de palladium servant à la synthèse du catalyseur organique.<sup>[328-330]</sup>

Ce n'est pas la première fois que de tels exemples sont publiés puis rétractés. Le groupe de Leadbeater a ainsi pu démontrer que 50 ppb de palladium se trouvaient dans le carbonate de sodium utilisé dans leur propre laboratoire de recherche.<sup>[137,138]</sup> Des

traces de palladium ont aussi été trouvées dans du fluorure de potassium<sup>[331]</sup> alors qu'une catalyse au fer était invoquée,<sup>[332]</sup> et la même contamination, dans le chlorure de manganèse (II) cette fois-ci,<sup>[333]</sup> a été démontrée plus tard.<sup>[334]</sup>

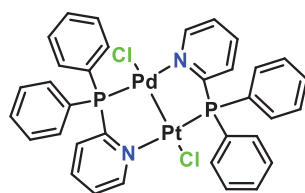
Plusieurs articles scientifiques ont été publiés afin de montrer que les contaminations croisées ne sont pas choses rares, et que quelques recommandations permettent de ne pas faire de conclusions trop hâtives voire erronées, à savoir une quantification systématique du Pd ainsi que la vérification qu'aucune étape de synthèse des composés organiques n'ait été effectuée avec ce métal noble. Utiliser de la verrerie et des barreaux aimantés neuf permet aussi d'exclure toute contamination croisée provenant non pas des réactifs mais des conditions expérimentales. <sup>[335,336]</sup>

### 6.1.3. Complexes ou particules bimétalliques : une synergie au service de la catalyse

La littérature contient également des complexes bimétalliques ou des particules bimétalliques montrant des performances catalytiques intéressantes. Quelques exemples choisis concernant de tels objets bimétalliques contenant du palladium seront présentés dans les prochains paragraphes.

#### 6.1.3.1. Association palladium-platine

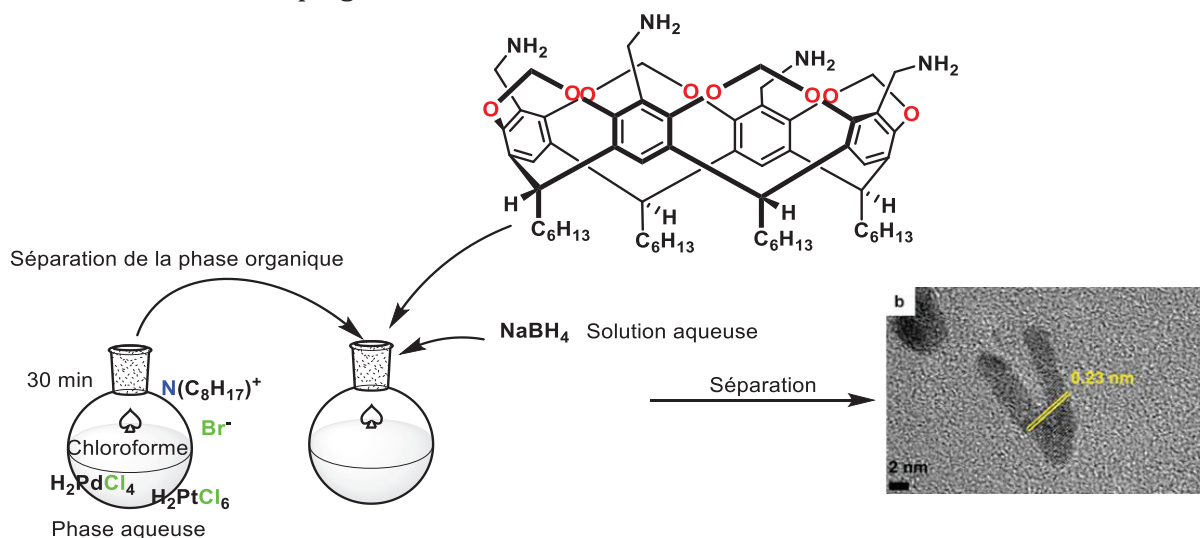
Un complexe hétérobimétallique, le 2-(diphénylphosphino)pyridine de platine (I) et palladium (I) (Figure 56) permet le couplage d'halogénures d'aryle variés avec des ayles d'acides boroniques dans l'eau avec de très bon rendements mais une charge catalytique importante (0.8 mol%) a été utilisée. Si le platine ou le palladium sont utilisés seuls, la catalyse conduit à des rendements de réaction très inférieurs (28 % pour le palladium et 4 % pour le platine contre 81 % pour le complexe bimétallique).<sup>[337]</sup>



**Figure 56** – Complexe bimétallique palladium-platine efficace pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Des nanoparticules bimétalliques, en forme de V, de composition palladium-platine ont été synthétisées par réduction de l'acide hexachloroplatinique (IV) et du chlorure de palladium (II) par du tétrahydruroborate de sodium. Les stabilisants utilisés sont des amines ou des sels d'ammonium. Les tailles et formes varient de manière importante selon les conditions de synthèse. Ces particules bimétalliques montrent des rendements en produit de couplage supérieurs à ceux obtenus pour des nanoparticules de palladium seul (72% contre 59%), preuve d'un effet de synergie entre le Pd et le Pt.<sup>[338]</sup> Le schéma de synthèse de ces nanoparticules est donné en Figure 57.

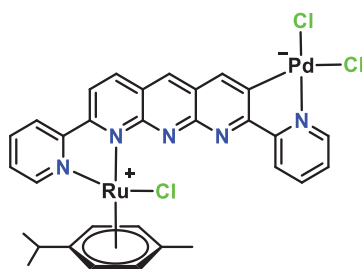
De plus, les nanoparticules purifiées sont moins performantes que la suspension colloïdale n'ayant pas subi de traitement (72% contre 49% pour les nanoparticules purifiées par précipitation et redispersion). Une hypothèse serait l'interaction supramoléculaire du résorcinarène azoté (stabilisant) avec les substrats qui permettrait un couplage plus efficace. Mais il est aussi possible que des résidus halogénés soient encore présents provenant de la méthode de synthèse et qu'ils ne soient pas innocents sur la réaction de couplage croisé.



**Figure 57** – Représentation schématique de la méthode de synthèse afin d'obtenir des nanoparticules bimétalliques Pd-Pt. Reproduction des travaux de Han *et al.*[338]

### 6.1.3.2. Association palladium-ruthénium

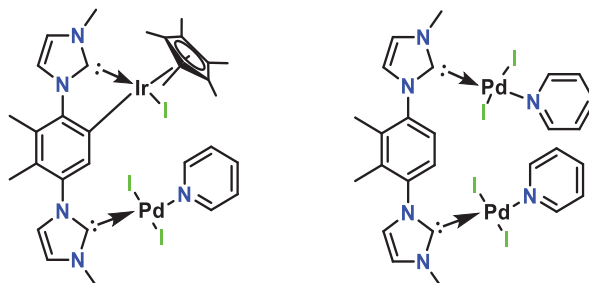
Il existe des complexes hétérobimétalliques actifs en réaction de Suzuki-Miyaura dont le complexe de palladium (II)-ruthénium (II) présenté en Figure 58. Celui-ci est plus actif que le complexe de palladium seul de structure chimique similaire (TOF calculé de 27 h<sup>-1</sup> pour le complexe hétérobimétallique vs TOF de 0,5 h<sup>-1</sup> pour le complexe de palladium), mais la distance entre les deux métaux rend impossible une activation synergique d'un des substrats de la réaction.[339] En revanche, le ruthénium peut avoir un effet électronique de par sa complexation avec le ligand conjugué ligandant aussi le palladium. Le ruthénium a aussi été ici utilisé pour une réduction de cétone concomitante à ce couplage.



**Figure 58** – Complexe Ru-Pd utilisé pour une catalyse tandem couplage croisé - réduction de cétone.

### 6.1.3.3. Association palladium-iridium

Un autre complexe hétérobimétallique palladium (II)-iridium (III) pour la même catalyse tandem de Suzuki et réduction d'une cétone a été décrit. Cette association hétérobimétallique permet un couplage moins efficace (TOF calculé de  $54 \text{ h}^{-1}$ ) que celui obtenu pour l'analogue homobimétallique de palladium (TOF calculé de  $132 \text{ h}^{-1}$ ).<sup>[340]</sup> Ces complexes sont présentés en Figure 59.



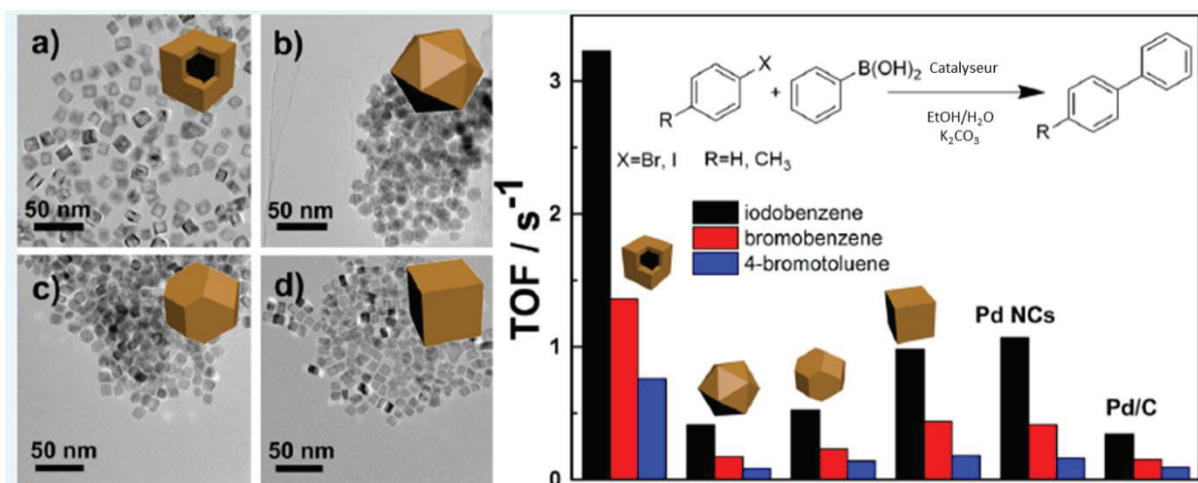
**Figure 59** – Complexe mono-métallique Pd et bi-métallique Pd-Ir présentant un ordre de performances catalytiques différent selon les substrats utilisés.

A notre connaissance, il n'y a pas de nanoparticules palladium-iridium permettant la réaction de Suzuki-Miyaura.

### 6.1.3.4. Association palladium-rhodium

Dans la même colonne (9) du tableau périodique que l'iridium, se trouve le rhodium, métal noble avec lequel il est possible, en conjonction au palladium, de former des particules hétérobimétalliques de formes variées selon les procédures de synthèse et les quantités de chaque métal mis en jeu. Les précurseurs métalliques utilisés sont le chlorure de palladium (II) et le chlorure de rhodium (III). Des nanocubes creux, des icosaèdres, des octaèdres tronqués ou des cubes sont possiblement obtenus et ils ne présentent pas les mêmes activités catalytiques intrinsèques.

Les nanocubes creux permettent d'obtenir de bonnes activités catalytiques d'environ  $11'000 \text{ h}^{-1}$  avec de l'iodobenzène, supérieures aux nanocubes de palladium-ruthénium ou de palladium seul.<sup>[341]</sup> Le rhodium joue un rôle sur la morphologie et la taille des nanoparticules obtenues. La variété des formes est présentée dans la Figure 60.



**Figure 60** – Nanoparticules bimétalliques Pd-Rh aux formes variées (gauche) et leurs performances catalytiques en réaction de couplage de Suzuki-Miyaura (droite). Reproduction des travaux de Wang *et al.*<sup>[341]</sup>

#### 6.1.3.5. Association palladium-or

S'il n'y a pas, à notre connaissance, de complexes hétérobimétalliques combinant Pd et Au, plusieurs alliages palladium-or semblent actifs en catalyse de Suzuki-Miyaura. C'est le cas de nanoparticules de type cœur-coquille or-palladium. Cependant, il n'a pas été démontré que l'association de ces deux métaux permette d'obtenir une activité supérieure à celle du palladium,<sup>[342]</sup> d'autant plus que ce type de nanoparticules ne présente pas à sa surface d'atomes d'or puisqu'il est situé au cœur de la nanoparticule.

La productivité du catalyseur semble être conservée après 4 réutilisations, cependant, il est nécessaire d'avoir une idée de la cinétique de réaction notamment en déterminant le TOF initial d'un catalyseur pour clairement établir ce point. En effet, si la cinétique n'est pas déterminée pour chaque cycle, alors il n'est pas possible de conclure si le catalyseur est recyclable ou pas car il est tout à fait possible qu'il y ait une perte d'activité (baisse du TOF) à chaque cycle par désactivation d'espèces actives par différents phénomènes, tout en conservant des conversions élevées en fin de cycle.

Néanmoins, ce type de particule a permis de démontrer, avec une charge de palladium de 1 mol%, la lixiviation du palladium par la présence au cours de la catalyse d'atomes d'or à la surface, phénomène observé par voltampérométrie cyclique ainsi que par spectroscopie Raman.<sup>[343]</sup> La présence d'or permet de diminuer la lixiviation du palladium. De plus, le surnageant récupéré après catalyse et centrifugation des nanoparticules permet d'obtenir les mêmes rendements qu'avec ces dernières fraîchement synthétisées, renforçant l'hypothèse d'une catalyse homogène.

Un effet plasmon sur ce type de nanoparticules cœur-coquille or-palladium a été observé et augmente la vitesse de réaction avec l'intensité de l'irradiation. Si la catalyse est portée par le palladium, un effet synergique existe donc entre les deux métaux.<sup>[344]</sup>

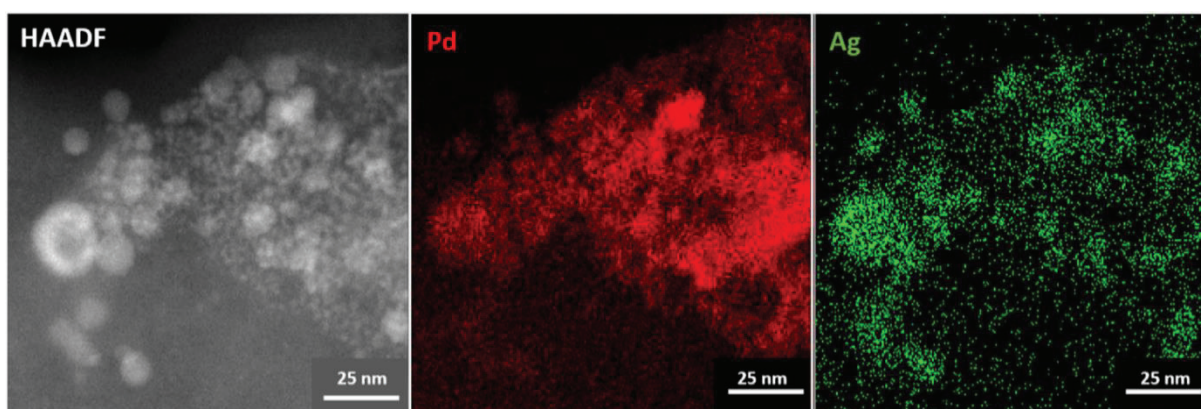
Un alliage de type Au<sub>2</sub>Pd a aussi été trouvé actif en catalyse de couplage croisé de Suzuki-Miyaura, mais une importante lixiviation du palladium a été mise en évidence grâce à une analyse EDS des particules après catalyse. Cela suggère un nouvel alliage formé de type Au<sub>4</sub>Pd, corrélée avec une quantification par ICP-MS de la quantité de palladium passé en solution., La quantité de palladium lixivié provenant des nanoparticules Pd-Au et Pd est similaire.<sup>[345]</sup>

#### 6.1.3.6. Association palladium-argent

Des nanoparticules de palladium-or et palladium-argent ont été biosynthétisées par des cellules de *Shewanella Oneidensis* connues pour réduire les ions de métaux lourds et sont présentées dans la Figure 61.<sup>[346]</sup> Les particules Pd-Ag sont cristallines et ont une distribution de tailles large de 11,2 ± 10,9 nm.

La composition de celles-ci dépend de la taille de l'objet formé. Toutefois, avec une charge catalytique de 0,04 mol% en Pd, il est obtenu une conversion de 97 % de la bromoacétophénone en 2h, soit une conversion beaucoup plus importante que celle obtenue (5%) avec les particules de Pd ou Pd-Au synthétisées dans les mêmes conditions.

De manière orthogonale, un groupe de recherche en Corée du Sud a développé une méthode de synthèse radiolytique, permettant de réduire les métaux par formation de radicaux, menant à des nanoparticules de Pd-Ag entre autres en présence de PVP comme agent stabilisant.<sup>[347]</sup> Cependant, celles-ci exhibent des productivités catalytiques plus faibles que le palladium seul, contrairement à l'analogie Pd-Cu.<sup>[348]</sup>

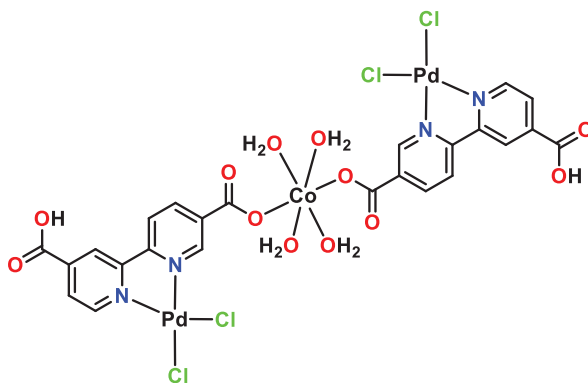


**Figure 61** – Images STEM-HAADF et STEM-EDXS de nanoparticules bimétalliques de Pd-Ag biosynthétisées. Reproduction des travaux de Kimber *et al.*<sup>[346]</sup>

Une étude théorique a été publiée récemment sur des clusters Pd<sub>12</sub>Ag et il a été démontré que l'ajout de cet élément métallique au cluster de métal noble abaisse les barrières énergétiques de la réaction catalytique, en particulier les étapes de changement de degré d'oxydation du palladium.<sup>[349]</sup>

### 6.1.3.7. Association palladium-cobalt

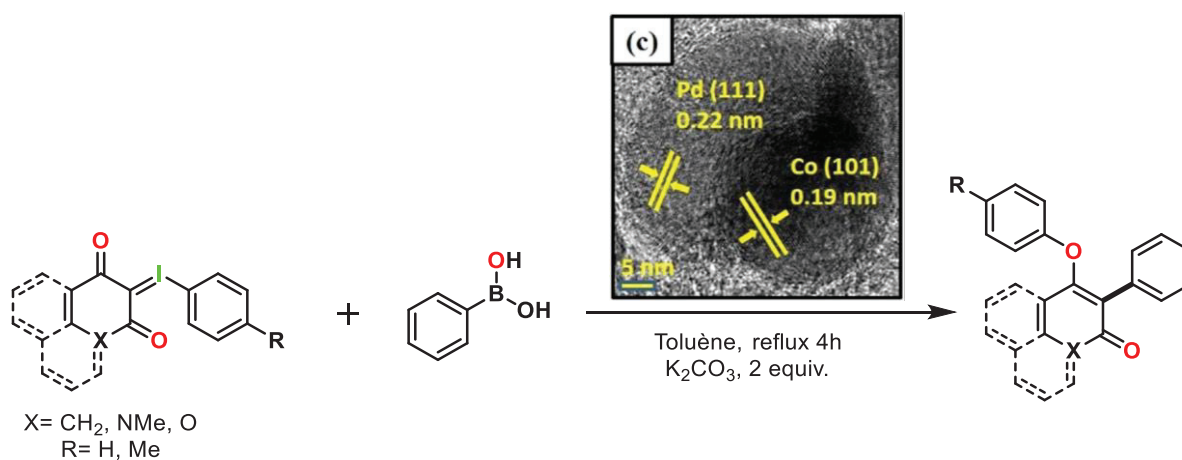
Concernant l'association palladium-cobalt, un complexe Co-Pd<sub>2</sub> a été développé, présenté en Figure 62, et il a permis le couplage de composés iodés, bromés et la 4-chloroacétophénone avec une charge catalytique faible de 10<sup>-3</sup> mol%. L'addition du cobalt exerce une influence sur la productivité (95 % avec Co contre 82 % sans Co) par modification des propriétés électroniques du ligand mais son effet reste modéré.



**Figure 62** – Complexe hétérobimétallique de Co(II)-Pd(II) porté par un squelette bipyridine portant une fonction carboxylate.

Des nanoparticules composites de Pd<sub>3</sub>Co d'environ 15 nm de diamètre ont également été synthétisées à partir d'acétate de palladium(II) et d'acétate de cobalt(II) tétrahydraté en présence d'éthylène glycol comme agent réducteur et stabilisant.<sup>[350]</sup> Ces particules sont des composites car il est retrouvé une ségrégation de phases des deux métaux coexistant dans une seule particule.

L'optimisation n'a pas été faite sur la réaction de Suzuki-Miyaura mais sur celle de Heck, et les particules de Pd<sub>3</sub>Co sont plus efficaces que celles de Pd, Co, et PdCo. Le couplage étudié implique un composé iodé masqué, libéré par réarrangement [1,4]-sigmatropique, couplé avec l'acide phénylboronique en présence de 2 mol% de palladium. Le schéma réactionnel est donné dans la Figure 63.

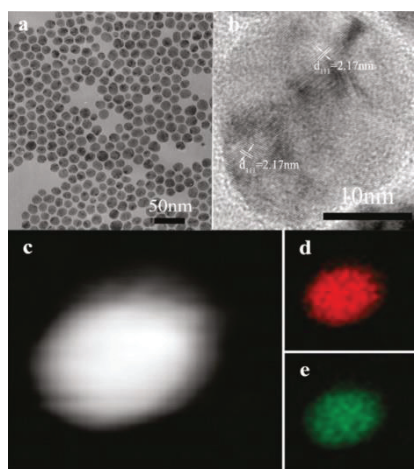


**Figure 63** – Réaction de Suzuki-Miyaura par des nanoparticules composites de Pd<sub>3</sub>Co.<sup>[350]</sup>

#### 6.1.3.8. Association palladium-nickel

Des alliages palladium-nickel ont aussi été étudiés afin de déterminer l'influence du métal non-noble sur la productivité ou sur l'activité du catalyseur.

Des nanoparticules d'alliage (Figure 64) sont obtenues par réduction du chlorure de palladium (II) et de nickel (II) par de l'octadécylamine qui joue aussi le rôle de stabilisant au même titre que le bromure de tétraoctylammonium. Ces nanoparticules sont obtenues par la méthode d'injection à chaud (« Hot injection ») et la formation de l'alliage est confirmée par comparaison de la figure de diffraction des rayons X avec des fiches de diffraction sur poudre.<sup>[351]</sup> Malgré la variation en composition des particules, allant du palladium pur à un ratio Pd/Ni de [50 :50], fait confirmé par EDXS, la taille moyenne reste la même (environ  $18 \pm 2$  nm) et la morphologie sphérique est inchangée.



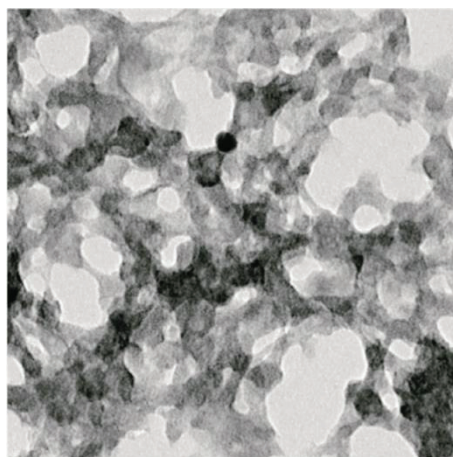
**Figure 64** – Images TEM et EDXS de nanoparticules de Pd<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>. Reproduction des travaux de Wu *et al.*<sup>[351]</sup>

En termes de résultats catalytiques, il semble qu'à quantité fixe de palladium (2 mol%) en catalyse de couplage du bromure d'aryle de l'acide phénylboronique, l'addition de nickel favorise la réaction de Suzuki-Miyaura en faisant passer le rendement de 57% sans nickel à 92% avec un ratio [1 :1] en Pd/Ni, avec une sélectivité en produit de couplage croisé de 100%. La réaction est effectuée ici à 100 °C.

Un des avantages de ces nanoparticules est qu'elles présentent des propriétés de superparamagnétisme, qui permettent leur extraction du milieu réactionnel grâce à un simple aimant et donc une réutilisation simple du système catalytique, sans utiliser de greffage sur un support afin d'hétérogénéiser le système. Cependant, aucune étude de lixiviation n'a été effectuée et l'espèce active peut être une espèce lixiviée.

D'autres nanoparticules présentant un alliage palladium-nickel ont été synthétisées par réduction du nitrate de nickel (II) et d'acétate de palladium (II) en milieu basique sous ultrasons et ces particules sont stabilisées par du 2-mercaptoéthanol.<sup>[352]</sup> Ces particules présentent une double distribution de tailles avec une moyenne à 8,6 nm mais avec des particules plus grosses (jusqu'à 90 nm de diamètre), comme le montre la Figure 65.





**Figure 65** – Images TEM de nanoparticules Pd-Ni stabilisées par du 2-mercaptoéthanol. Reproduction des travaux de Said *et al.*<sup>[352]</sup>

Les réactions de couplage ont été menées avec et sans ultrasons afin d'étudier l'effet de ce paramètre. Sans ultrasons, les rendements, après 5 h de réaction, vont de 25% à 67% selon les substituants présents sur le bromure d'aryle et sur l'acide boronique, donnant un TOF moyen calculé à partir des données compris entre 50 h<sup>-1</sup> et 134 h<sup>-1</sup>. Cependant, avec ultrasons, grâce à un phénomène de cavitation, les rendements augmentent de 39% à 99% en 5 minutes, permettant d'atteindre un TOF moyen calculé entre 4680 h<sup>-1</sup> et 11880 h<sup>-1</sup>. Malheureusement, il est à déplorer l'absence d'étude cinétique avec ce catalyseur ainsi que celle de l'effet du nickel sur la catalyse (activité et performance).

Un autre type de particule de type cœur-coquille Pd@Ni de taille moyenne de 20 nm a été synthétisé à partir de chlorure de nickel (II) et de palladium (II) réduits en milieu basique en présence d'acide phénylboronique et de chlorure de lithium qui semblent accélérer la formation des particules. Cependant, celles-ci s'agrègent pour former des structures d'environ 70 nm de diamètre. Avec 0,3 mol% de palladium et 2,08 mol% de nickel, il est possible de coupler dans un temps raisonnable (de 25 minutes à 2 heures) des bromures d'aryles substitués, avec une grande variété d'aryles d'acides boroniques avec de bons rendements en produit de couplage (rendement en produit isolé : 80% à 98%). Cependant, il est regrettable de ne pas avoir accès à l'amélioration des rendements par le nickel, et de ne pas avoir de mention de lixiviation de métal dans le milieu réactionnel malgré une charge conséquente en palladium (0,3 mol%).

#### 6.1.3.9. Association palladium-cuivre

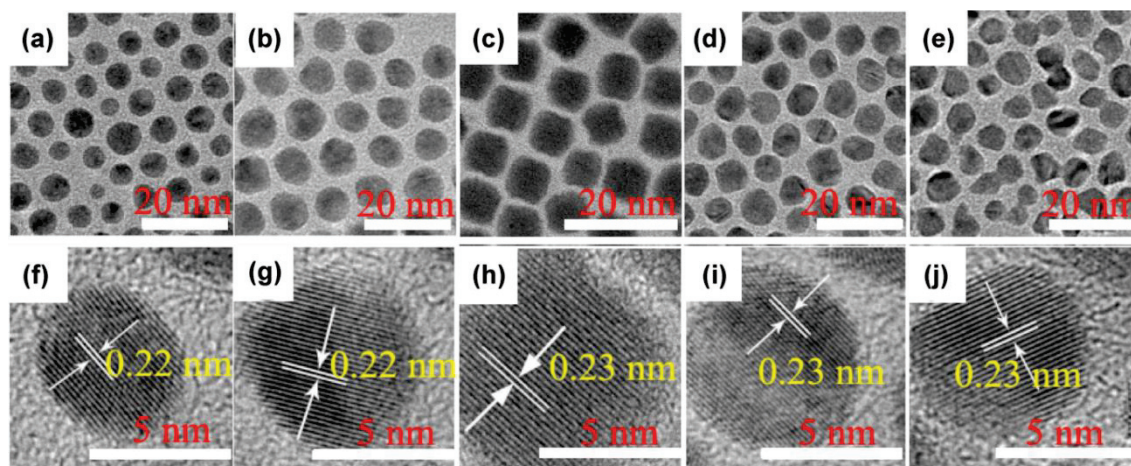
Il n'existe pas à notre connaissance de complexes hétérobimétalliques de palladium-cuivre catalysant la réaction de Suzuki-Miyaura. Il est cependant possible de réaliser cette réaction avec l'utilisation d'un aza-aryle d'ester boronique et des (pseudo)halogénures d'(hétéro)aryles et un système catalytique utilisant l'acétate de palladium (II) ainsi qu'un équivalent de chlorure de cuivre (I). Les rendements de la réaction sont bons malgré l'utilisation d'une charge de palladium importante (5 mol%). Il

est à noter que sans l'ajout d'un équivalent de chlorure de cuivre (I), les rendements chutent en dessous de 5 %.<sup>[144]</sup> Le même effet est observé avec l'hétéroaryle d'acide boronique impliqué dans le couplage avec un bromobenzène.<sup>[353]</sup> Malgré cet effet critique sur la catalyse, cela peut être vu comme l'effet d'un additif, comme détaillé plus haut.

Une avancée majeure dans ce domaine a été réalisée par le groupe de Lipshutz qui permet une augmentation importante des rendements de réaction (de 5 % à 84 %) avec l'utilisation de 150 ppm de Pd et l'ajout triflate de cuivre (II), ce dernier donnant moins de 5 % de rendement sans palladium dans le milieu.<sup>[354]</sup> Le palladium seul permet aussi d'obtenir moins de 5 % de rendement.

Concernant les nanoparticules bimétalliques Pd-Cu, plusieurs alliages palladium-cuivre ont été étudiés : le PdCu<sub>3</sub>, le PdCu<sub>2</sub>, le PdCu, le Pd<sub>2</sub>Cu et le Pd<sub>3</sub>Cu (présentés en Figure 66). L'influence du ratio palladium/cuivre sur la morphologie des particules formées ainsi que sur les performances catalytiques obtenues ont été analysées.<sup>[355]</sup> Les particules obtenues par décomposition de nitrate de cuivre (II) hydraté et du bis(acétylacétonato)-palladium(II) avec divers ratio Pd :Cu ont une taille moyenne de 8 ± 2 nm.

Cependant, si l'enrichissement en cuivre de l'alliage permet de garder une distribution étroite en taille et en forme, lorsque l'enrichissement de l'alliage en palladium dépasse un ratio Pd : Cu de [1 : 1], la distribution de taille augmente et la morphologie des particules devient irrégulière, et semble empêcher la formation de l'alliage bimétallique.



**Figure 66** – Images TEM et HRTEM de nanoparticules de PdCu (a et f), PdCu<sub>2</sub> (b et g), PdCu<sub>3</sub> (c et h), Pd<sub>2</sub>Cu (d et i) et Pd<sub>3</sub>Cu (e et j). Reproduction des travaux de Shi *et al.*<sup>[355]</sup>

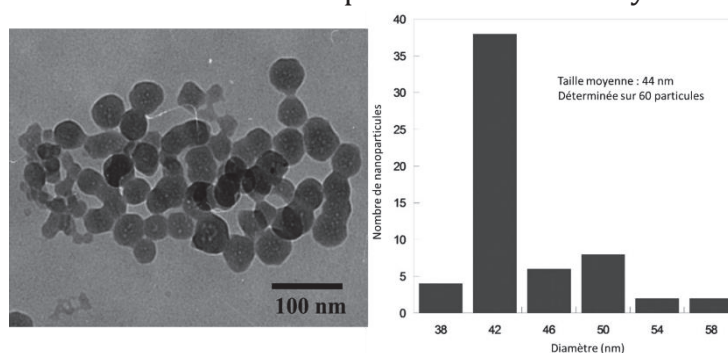
Concernant les performances catalytiques de ces systèmes, il se trouve qu'à quantité fixe de palladium introduit dans le milieu, l'alliage PdCu<sub>3</sub> est plus actif que tous les autres alliages. Cela prouve une synergie importante entre ces deux métaux. Cet alliage tolère bien le couplage d'aryles iodés et bromés (entre 80 % et 100 % de rendement), mais les performances de ce catalyseur sont moindres avec les dérivés chlorés (40 % de rendement). Ce catalyseur est également annoncé comme réutilisable sans grands changements structuraux des nanoparticules. L'absence d'une description précise de

cette manipulation est malheureusement à déplorer, ce qui ne permet pas objectivement de vérifier la réalisabilité mentionnée dans la publication.

L'utilisation d'alliages Pd-Cu dans diverses réactions catalytiques (couplage C-C dont le couplage de Suzuki-Miyaura, oxydations ou réductions, électrolytiques ou non) ont fait l'objet d'une revue très récente.<sup>[356]</sup>

#### 6.1.3.10. Association palladium-zinc

Des nanoparticules d'environ 44 nm alliant palladium et zinc ont été obtenues par réduction de dichloro(octadiène)palladium(II) et de di(acétylacétonato)zinc(II) par du tétrahydruroborate de sodium, comme le montre la Figure 67.<sup>[357]</sup> L'obtention d'un alliage de ratio [52:48] en Pd :Zn a été confirmée par diffraction des rayons X.



**Figure 67** – Images TEM et distribution de tailles de nanoparticules bimétalliques PdZn. Reproduction des travaux d'Hoseini *et al.*<sup>[357]</sup>

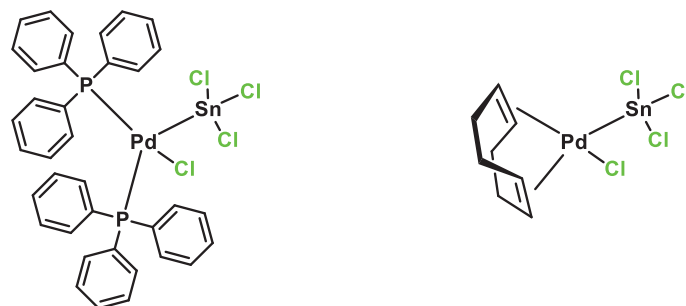
Ces nanoobjets présentant une large surface spécifique ont été étudiés en catalyse de Suzuki-Miyaura. Avec 0,8 mol% de palladium, il est possible d'obtenir de bons rendements en produit de couplage (70 % à 97 %) dans des temps corrects allant de 15 minutes à 3 heures. Il est intéressant de noter que l'ajout de platine au système catalytique permet une importante accélération de la réaction chimique. Cependant, il n'y a pas de comparaison disponible avec une particule de palladium pur synthétisée dans les mêmes conditions.

La réutilisation des nanoparticules, extraites par centrifugation semble indiquer une activité catalytique constante même après 4 cycles, mais là aussi le manque de profils cinétiques sur chaque cycle ne permet pas d'assurer la réelle recyclabilité du catalyseur. Cette expérience de réutilisation a néanmoins permis de vérifier la stabilité de ces particules sans changement de morphologie et une absence de palladium en solution, tout du moins une quantité inférieure au seuil de détection de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. Cependant, cette technique est moins sensible que l'ICP-MS.

#### 6.1.3.11. Association du palladium avec un métal pauvre ou un non-métal

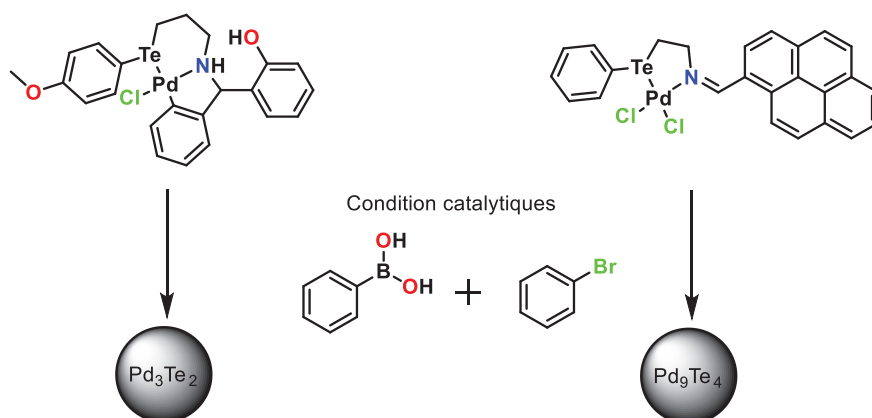
Il est aussi possible de combiner un métal comme le palladium avec un métal pauvre comme l'étain, faisant partie du bloc *p*. Des complexes Sn(IV)-Pd(0) ont été

développés et permettent de catalyser la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura. Ceux-ci sont représentés dans la Figure 68. Même si les activités sont correctes par rapport à des complexes de palladium, il n'y a pas d'augmentation majeure de TOF donc une synergie faible entre l'étain et le palladium (560 h<sup>-1</sup> pour PdCl(COD)SnCl<sub>3</sub> et 1800 h<sup>-1</sup> pour PdCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>3</sub> contre 900 h<sup>-1</sup> pour Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et 1700 h<sup>-1</sup> PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Avec une charge plus importante en Pd (1 mol%), le couplage aryle-hétéroaryle est possible avec de bons rendements (40 % à 92 % selon les substrats).<sup>[358]</sup>



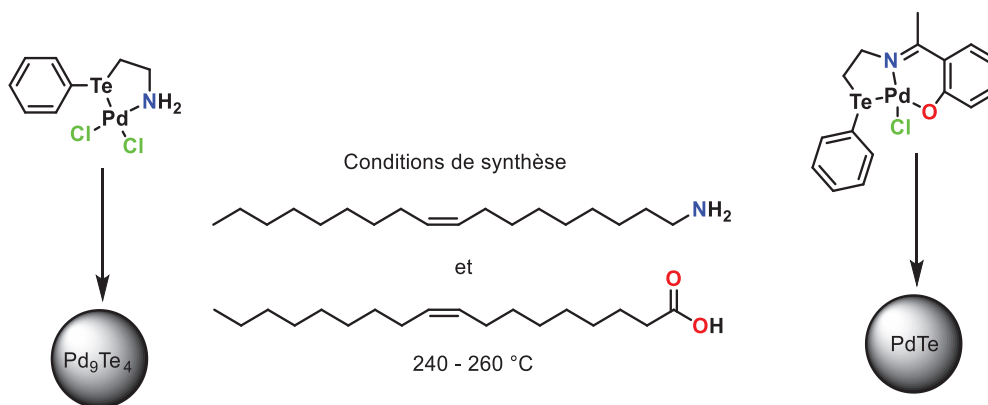
**Figure 68** – Représentation de complexes bimétalliques Pd-Sn actifs en couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Le palladium peut aussi être employé avec un métalloïde comme le tellure, qui est un chalcogène. Des complexes de palladium (II) arborant un ligand contenant un tellure (II) ont été reportés et ont conduit à la formation *in situ* de nanoparticules de Pd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub><sup>[359]</sup> ou Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub><sup>[360]</sup> (Figure 69) selon les précurseurs utilisés, dans des conditions de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.



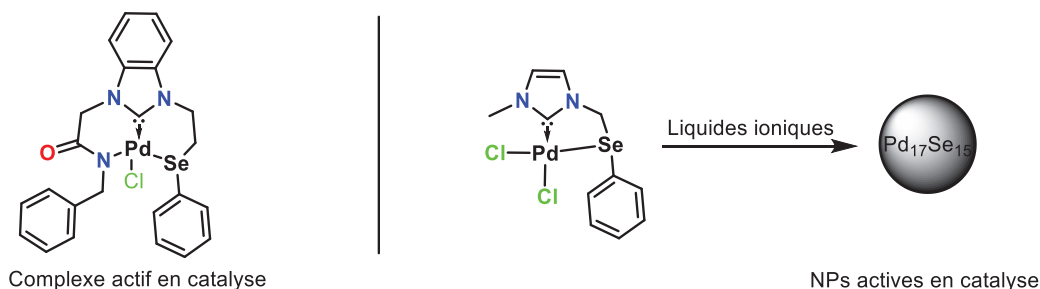
**Figure 69** – Représentation de complexes bimétalliques Pd-Te actifs en couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Afin d'attester que les nanoparticules sont actives en catalyse ou sont au moins un pré-catalyseur, des nanoparticules d'alliages Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> et PdTe ont été synthétisées *ex situ*. Un schéma de synthèse est présenté en Figure 70. Ces nanoparticules montrent une bonne activité en couplage de composés chlorés malgré une charge importante de palladium d'environ 2 à 3 mol%.<sup>[361]</sup>



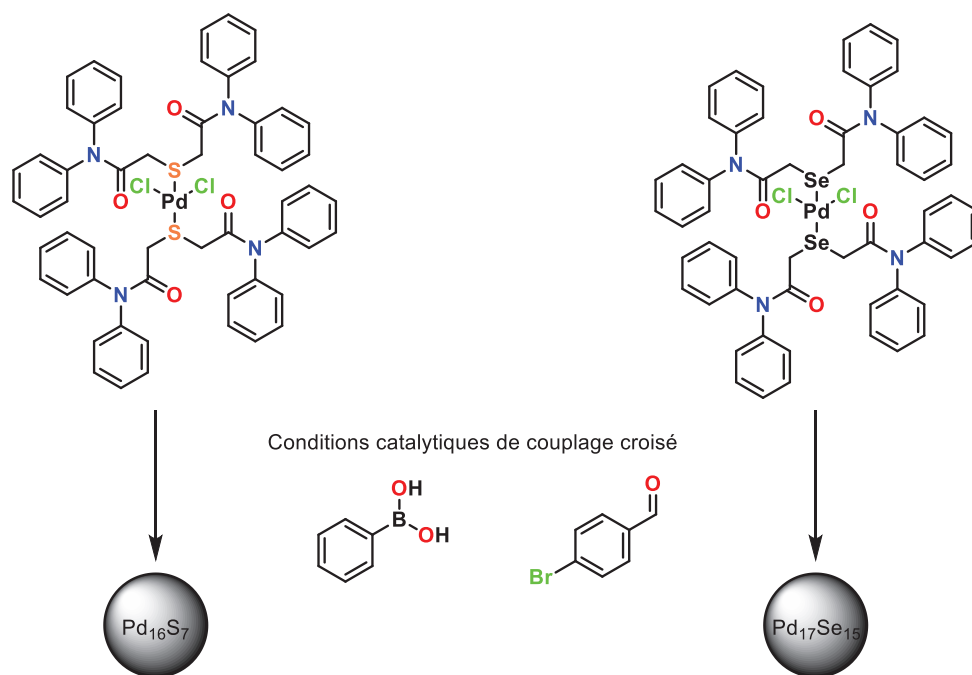
**Figure 70** – Synthèse de nanoparticules Pd<sub>x</sub>-Te<sub>y</sub> actives en couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Dans la même colonne que le tellure, se situe le sélénium. Le palladium peut être utilisé en association avec ce non-métal, pour former à l'instar du tellure un assemblage dans lequel l'hétéroélément fait partie du squelette du ligand. C'est le cas du complexe NHC de Pd (II) portant un atome de sélénium (Figure 71-gauche).<sup>[362]</sup> Des nanoparticules de Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub> de taille 51 ± 17 nm ou 26 ± 7 nm sont par ailleurs obtenues par décomposition dans un liquide ionique ou dans du carbonate de polypropylène d'un autre complexe de Pd organosélénié supporté par un ligand NHC (Figure 71-droite). Celles-ci présentent de bonnes conversions (86-91 %) dans un temps raisonnable (2 heures) malgré une charge importante de Pd (2 mol%).<sup>[363]</sup>



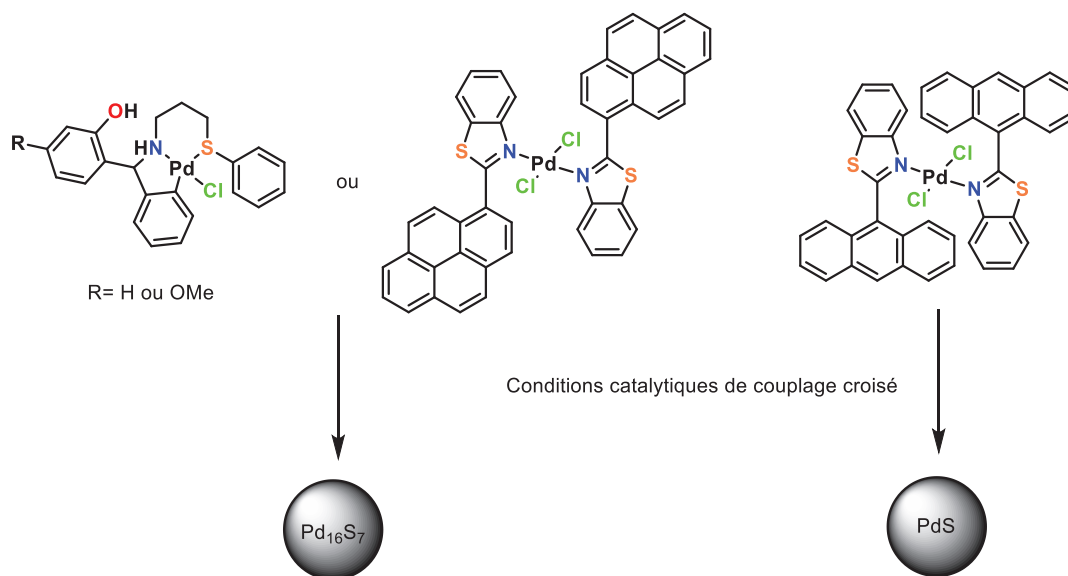
**Figure 71** – Représentation de complexes ou nanoparticules Pd<sub>17</sub>-Te<sub>15</sub> actives en couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Cet alliage a été étudié par un autre groupe de recherche et il démontre une bonne activité avec certains substrats en atteignant des TOF de 10<sup>5</sup> h<sup>-1</sup>. Cet alliage a été obtenu de la même manière, à savoir par décomposition d'un complexe légèrement différent. Les particules de Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub> ont des tailles comprises entre 20 et 55 nm. Un autre non-métal, nommément le soufre, permet aussi de former des nanoparticules d'alliage Pd<sub>16</sub>S<sub>7</sub> de tailles comprises entre 26 et 50 nm, et ces nanoparticules ont des activités similaires.<sup>[364]</sup> Les deux complexes mis en jeu et les nanoparticules obtenues sont présentés en Figure 72.



**Figure 72** – Représentation de complexes Pd-S ou Pd-Se actifs en couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec génération de nanoparticules *in situ*.

La formation de ce type de nanoparticules a aussi été observée lors du couplage de chlorures et bromures d'aryles avec l'acide phénylboronique utilisant une charge catalytique de 0,001 mol% à 1 mol% en complexe Pd-palladacycle soufré. Après catalyse, il est observé des nanoparticules de Pd<sub>16</sub>S<sub>7</sub> d'environ 2 nm de diamètre.<sup>[365]</sup> Mais d'autres alliages soufrés sont aussi actifs, comme des particules de PdS obtenues par décomposition *in situ* d'un complexe de Pd (II) portant un hétérocycle aromatique soufré substitué par un groupement pyrène.<sup>[366]</sup> Les structures discutées ci-dessus sont représentées en Figure 73.

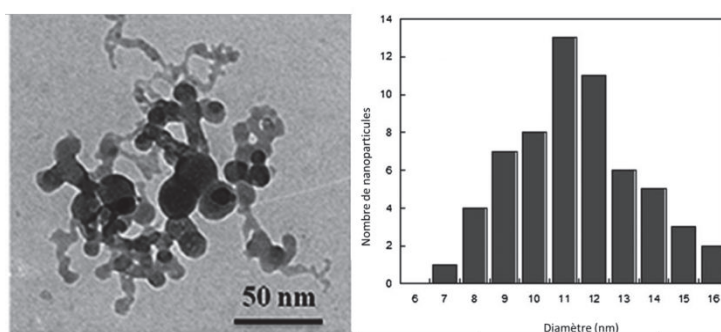


**Figure 73** – Complexes Pd-S actifs en catalyse par génération de nanoparticules *in situ*.

#### 6.1.4. Complexes ou particules trimétalliques : une catalyse multimétallique émergente

Peu d'articles scientifiques utilisent à l'heure actuelle une combinaison de trois métaux afin de catalyser le couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Il a été présenté plus haut dans ce manuscrit certains complexes multinucléaires, comme par exemple un complexe  $\text{Pd}_2\text{Co}$ <sup>[367]</sup>. Mais certains groupes de recherche vont plus loin et essaient de combiner plus de deux métaux pour pousser toujours plus en avant les possibles synergies entre métaux.

Les particules palladium-zinc précédemment discutées ont été comparés à des nanoparticules trimétalliques de platine-palladium-zinc, synthétisées dans les mêmes conditions en ajoutant dans le protocole de synthèse du dichloro(octadiène)platine(II).<sup>[357]</sup> Les nanoobjets obtenus ont une taille moyenne de 11 nm, comme le montre la Figure 74. L'ajout de platine permet d'obtenir des rendements plus importants en réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec un temps de réaction plus court d'un facteur deux à quatre selon les substrats engagés. Cette augmentation des performances a été reliée à la taille plus faible des nanoparticules de l'alliage trimétallique (11 nm) par rapport à celle de l'analogie bimétallique (44 nm).



**Figure 74** – Images TEM et distribution de tailles de nanoparticules bimétalliques Pd-Pt-Zn. Reproduction des travaux d'Hoseini *et al.*<sup>[357]</sup>

Un système trimétallique Pd-Ag-Au synthétisé à partir d'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ), de nitrate d'argent (I), de chlorure de palladium (II) et de bromure de cétyltriméthylammonium comme agent stabilisant a été développé et testé en couplage croisé de Suzuki-Miyaura.<sup>[368]</sup> Les nanoparticules obtenues ont une taille moyenne de 13 nm et sont plus actives que les nanoparticules analogues monométalliques de palladium seul.

Un autre type de système développé implique des nanoparticules de  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  recouvertes d'or, d'argent, de cuivre ou de rhodium en proportions variables.<sup>[369]</sup> Il a été montré d'une part que les nanoparticules concaves de  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  sont plus actives que le palladium sur charbon commercial, mais que l'addition de cuivre ou d'or (de formule  $\text{Pt}_3\text{Ni}@M_{0,5}$  avec  $M = \text{Au}$  ou  $\text{Cu}$ ) augmente l'activité et la productivité de celles-ci. L'hypothèse avancée est un effet électronique promouvant le changement de degré d'oxydation du platine qui serait l'espèce supportant la réaction catalytique.

Enfin, des nanoplaques composées d'un cœur d'argent et d'une coquille de  $\text{Pd}_3\text{Cu}$  sont décrites, où la phase sur les bords est pure ( $\text{Pd}_3\text{Cu}$  attesté par HRTEM) alors que la

partie centrale est un arrangement hexagonal de Pd et Cu sans ordre particulier.<sup>[370]</sup> Celles-ci sont actives en couplage croisé de Suzuki-Miyaura et les rendements sont améliorés sous irradiation lumineuse.

Néanmoins, ce nombre restreint d'exemples ne permet pas de dégager quelques tendances sur les systèmes les plus performants.

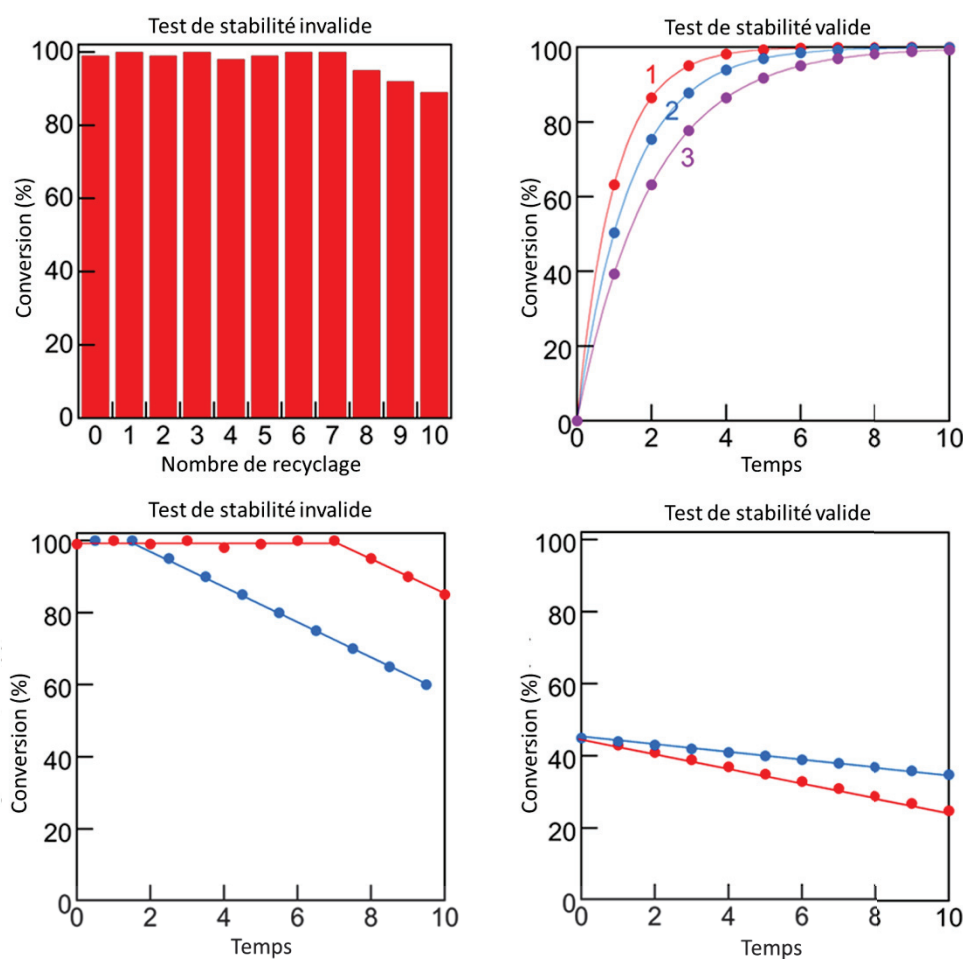
## 6.2. Catalyseurs solides

Le développement récent de systèmes sans ligands limite le coût de leur synthèse et utilisation. En effet, le plus souvent, un catalyseur moléculaire en phase homogène n'est pas récupéré en fin de réaction où il est parfois observé la formation de noir de palladium, c'est-à-dire une agrégation du palladium sans ligands, qui peut être une voie de désactivation. A l'inverse, des particules immobilisées sur support solide ont été développées et utilisées avec succès pour cette même réaction de couplage Suzuki-Miyaura et ce catalyseur hétérogène peut être récupéré. Par ailleurs, un catalyseur moléculaire actif peut aussi être immobilisé sur nombre de supports et permettre sa réutilisation, même si se pose toujours la question de l'utilisation de ces matériaux en industrie.<sup>[371]</sup>

Leur étude reste néanmoins extrêmement importante pour la compréhension des processus fondamentaux. En effet, se posent les questions de l'activité du catalyseur (TOF), de sa sélectivité ainsi que sa productivité (TON). L'objectif est d'obtenir les valeurs les plus hautes pour ces paramètres. Ces points sont souvent étudiés par des tests dits de recyclage ou de réutilisation. De manière idéale, il est nécessaire de relever les cinétiques réactionnelles à chaque utilisation et comparer les vitesses initiales de réaction. Cela permet de déterminer si le catalyseur subit une désactivation partielle au fur et à mesure des recyclages.

Or, ces tests sont souvent effectués de manière erronée, non par volonté de masquer certaines données mais par l'omniprésence de ces pratiques non fiables dans la littérature dans lesquels ces cycles de réutilisation sont effectués à conversion totale (ou très proche de la conversion totale) à un temps fixe.<sup>[372]</sup> Il est en effet possible qu'à chaque utilisation, il y ait une désactivation importante du catalyseur mais qu'une conversion totale soit tout de même observée après plusieurs cycles si le temps de réaction est choisi suffisamment long. A titre d'exemple, la conversion observée peut être atteinte au premier cycle au dixième du temps de réaction utilisé alors qu'au dernier cycle, cette conversion soit atteinte tout juste au temps de prélèvement car le catalyseur est très désactivé. Pour ce biais, la recyclabilité d'un catalyseur peut être réalisée en évaluant, pour chaque cycle, l'activité initiale du catalyseur. De même qu'en réacteur fermé, travailler à conversion totale en réacteur continu masque une possible désactivation initiale du catalyseur et ne permet alors pas de comparer plusieurs catalyseurs ou l'utilisation successive du même catalyseur. Cette discussion est illustrée en Figure 75.





**Figure 75** – Validité et invalidité des tests de stabilité en réacteur fermé (haut) et réacteur ouvert (bas). Reproduction des travaux de Scott.<sup>[372]</sup>

Se pose aussi la question de la détermination de l'espèce active en catalyse, homogène ou hétérogène, qui peut trouver une réponse grâce, entre autres, à l'outil puissant qu'est le réacteur continu pour des catalyseurs solides, qu'ils soient des complexes greffés ou des particules ancrées.<sup>[373,374]</sup> En effet, il est possible qu'un catalyseur hétérogène soit trouvé actif mais qu'en réalité cela soit dû à une lixiviation métallique conduisant au passage en solution de l'espèce active.<sup>[244]</sup> L'utilisation d'un réacteur continu permet en effet de déterminer si une lixiviation a lieu et si celle-ci est active et permet la catalyse ou non. Cette partie a été détaillée en partie 5.4 de ce chapitre.

Dans les paragraphes suivants, seuls les catalyseurs solides mono- et pluri-métalliques à base de palladium seront abordés.

### 6.2.1. Catalyseurs de palladium supportés

Le palladium est à l'heure actuelle le métal le plus actif pour la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura. Cependant, sa très faible abondance ainsi que son prix très élevé impliquent sa récupération après la catalyse. Pour cela, une des méthodes utilisées

consiste à se servir d'un support pour « accrocher » le palladium, support à choisir parmi une large diversité.<sup>[154,324,375]</sup>

#### 6.2.1.1. Supports carbonés et assimilés

Le charbon est le matériau le plus utilisé comme support catalytique dû à son coût très faible, sa résistance thermique et chimique, ainsi que pour sa grande surface spécifique (typiquement 1000 m<sup>2</sup>/g). L'obtention de nanoparticules de Pd sur ce type de support est classiquement menée par réduction *in situ* d'un sel de palladium.<sup>[376]</sup> Ces nanoparticules sont majoritairement localisées à l'intérieur de volume poreux, et le catalyseur obtenu est nommé palladium sur charbon et noté Pd/C. Cependant, même si celui-ci est très performant pour la synthèse de biaryles à partir d'iodures, bromures, chlorures,<sup>[377]</sup> triflates<sup>[378]</sup> et diazoniums d'aryles,<sup>[76]</sup> ou encore le couplage d'un aryle avec un groupement vinyle,<sup>[379]</sup> lorsque l'on tente de définir le catalyseur en termes de caractéristiques physiques, un souci définitionnel se pose.

En effet, il est possible d'avoir des dispersions et distributions en taille de palladium différentes selon le mode de préparation (imprégnation de sels métalliques ou d'une suspension de nanoparticules déjà formées). Le taux de réduction du palladium est souvent non quantitatif et il en résulte un mélange de Pd<sup>II</sup> et Pd<sup>0</sup> sur la surface du matériau. Enfin, lors de la réduction *in situ*, la taille des cristallites obtenues est variable.<sup>[380]</sup> Ces catalyseurs présentent pour la plupart un changement de morphologie des particules ainsi qu'un phénomène de lixiviation important, ce qui tendrait à appuyer l'hypothèse d'une catalyse homogène lors de l'utilisation de ces matériaux.<sup>[381]</sup> Malgré ce fait, il a été possible d'obtenir des activités d'environ 3000 h<sup>-1</sup> avec des particules de 2 à 2,5 nm de diamètre sur ce type de support.<sup>[382]</sup> Certains de ces catalyseurs sont commerciaux et présentent de très bonnes activités pour le couplage de bromures d'aryles avec l'acide phénylboronique (jusqu'à 16600 h<sup>-1</sup>) et des productivités jusqu'à 20000, performances atteintes grâce à du palladium (II), dont la nature n'est pas décrite, et déposé sur du charbon à de faibles charges catalytiques (5·10<sup>-3</sup> à 1·10<sup>-2</sup> mol%). Étonnamment, lorsque le métal est réduit, les performances sont beaucoup plus faibles.<sup>[383]</sup>

Ce charbon possède une structure comprise entre celle du carbone amorphe et celle du graphène qui est une des formes allotropes du carbone. L'élément constitutif de ce matériau est le graphène, feuillet d'atomes de carbone hybridés sp<sup>2</sup> et possédant une très grande surface spécifique de 2'600 m<sup>2</sup>/g. Celui-ci est obtenu par exfoliation du graphite grâce à une oxydation et réduction successives ou chauffage de carbure de silicium. Le graphène est un matériau possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes car il est bon conducteur, beaucoup plus résistant mécaniquement et six fois plus léger que l'acier. Il est possible de déposer des nanoparticules à sa surface par électrodéposition de sels de palladium sur une cathode de graphène, réduisant de ce fait les ions de palladium en nanoparticules métalliques.<sup>[76]</sup> Cependant, la surface de ce

dernier est très souvent modifiée par oxydation afin de lui apporter des fonctionnalités de surface pouvant servir d'ancrage pour les précurseurs métalliques.

Lorsque la surface du charbon est oxydée, un grand nombre de groupements fonctionnels comme des hydroxyles, oxydes, des carbonyles ou des acides carboxyliques apparaissent en même temps que la formation de défauts structuraux et électroniques. Des études très approfondies concernant l'interaction de charbon oxydé avec les cations de palladium (II) (avant ou après réduction) ont été réalisées et les performances catalytiques des solides obtenus ont été évaluées.

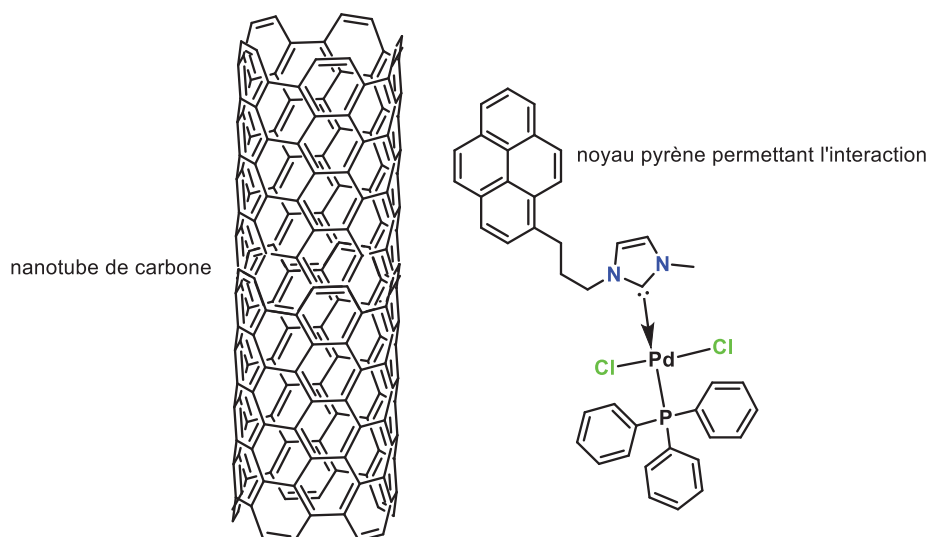
De manière générale, des sels de palladium (II) sont physisorbés sur la surface de ce support par des interactions électrostatiques et ceux-ci sont ensuite réduits par différents réactifs comme le dihydrogène et l'hydrazine ou par réduction thermique. Dans ces conditions, le support carboné est également partiellement réduit, conduisant à l'oxyde de graphène réduit.<sup>[384]</sup>

Au-delà de l'imprégnation directe de sels de Pd, les fonctionnalités de surface du charbon oxydé peuvent aussi être utilisées comme plateforme à une fonctionnalisation chimique afin d'intégrer des fonctions chimiques différentes comme des amines<sup>[385,386]</sup> ou des NHCs<sup>[387]</sup> par exemple qui permettent la formation de complexes ou de nanoparticules. Il est à noter que sur la surface peuvent coexister plusieurs espèces, comme des amines, des ammoniums, des acides carboxyliques résiduels, des carboxylates et des alcools.

On trouve aussi dans la littérature l'emploi de nanotubes de carbone comme support. La même hybridation est retrouvée sur les atomes de carbone constituant des nanotubes de carbone que celle du graphène. Ces matériaux présentent de très intéressantes propriétés structurales de chiralité, propriétés de conduction thermique et électrique ainsi que des propriétés optiques d'absorption très importantes. Ils sont souvent synthétisés par méthodes à très hautes températures (type ablation laser) ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de ferrocène ou nickelocène.<sup>[388]</sup> Un recuit permet de retirer en grande partie le métal des nanotubes mais le principal inconvénient est la présence résiduelle de ces métaux.

Ce support a été étudié en tant que matériau pour la catalyse,<sup>[389]</sup> et sur ce type de support, une modification chimique n'est pas obligatoire afin d'immobiliser une autre molécule. Cela peut s'effectuer par chimie supramoléculaire, concept formalisé par Jean-Marie Lehn ayant reçu le prix Nobel de chimie en 1987, où entrent en jeu des interactions non-covalentes (liaisons de type Van der Waals ou recouvrement  $\pi$ - $\pi$  communément appelé  $\pi$ -stacking avec les nanotubes de carbone), comme illustré en Figure 76.<sup>[390]</sup>

Cela a particulièrement été étudié pour des réactions de couplage en réacteur continu, dans lesquelles il est possible de contrôler l'adsorption et la désorption du complexe de Pd par un changement de température grâce à un complexe à transfert de charge avec mise en jeu d'un noyau pyrène sur le ligand coordonnant le Pd.



**Figure 76** – Noyau pyrène permettant l’interaction du complexe avec le support de nanotube de carbone.

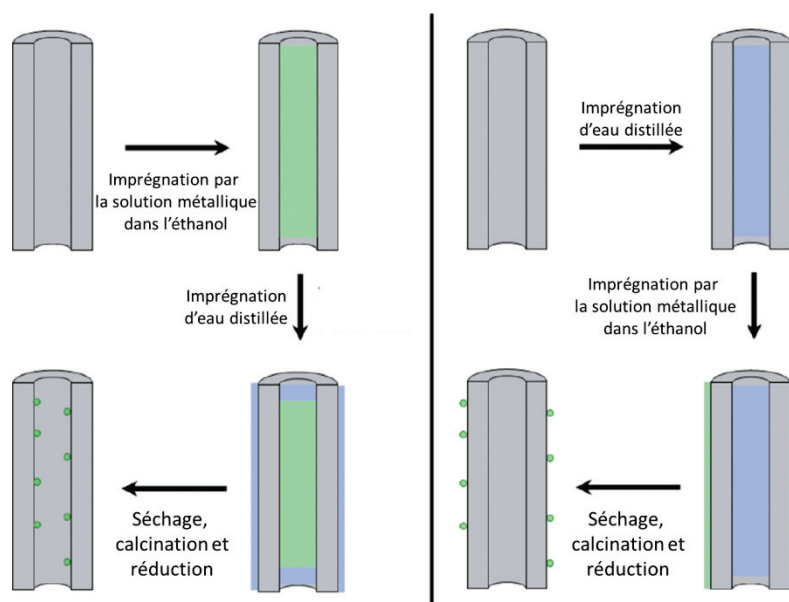
Ces nanotubes de carbone peuvent subir une modification chimique par l’usage de réactifs à haut potentiel chimique, par oxydation, halogénéation, réaction radicalaire et utilisation d’une base forte (*tert*-butyllithium) ou de manière moins agressive comme par réaction de Diels-Alder. Le but, à l’image du graphène, est d’obtenir une plateforme moléculaire permettant la complexation de cations de palladium ou la stabilisation de nanoparticules. La littérature présente par exemple le greffage d’un dendrimère par voie radicalaire qui permet d’immobiliser des nanoparticules de palladium à sa surface. Ces nanoparticules présentent une activité élevée de l’ordre de  $560'000 \text{ h}^{-1}$ .<sup>[391]</sup> Des études approfondies ont permis de démontrer qu’un processus de catalyse hétérogène s’effectue en même temps qu’une catalyse homogène.

Aussi, concernant les nanoparticules, le support étant oxydable, il n’est pas nécessaire d’introduire un agent réducteur dans le milieu réactionnel,<sup>[392]</sup> mais ce réactif permet souvent de contrôler la dispersité métallique, les plus courants étant l’hydrazine,<sup>[393]</sup> tétrahydruroborate de sodium,<sup>[394]</sup> le dodécylsulfate de sodium,<sup>[238]</sup> des composés siliciques,<sup>[395]</sup> ou des extraits organiques extraits de la biomasse comme ressource renouvelable.<sup>[396]</sup>

Ces nanotubes de carbone sont, sans avoir subi de modifications texturales, très hydrophobes et ont tendance à s’agréger, effet dont l’origine est principalement entropique. Cependant, leur fonctionnalisation fait apparaître des fonctions oxygénées à leur surface et limite cet effet. Ce changement n’est pas sans conséquence sur la catalyse et la dispersion des particules avant et après réaction de couplage. Sur les nanotubes de carbone ayant peu de groupements fonctionnels, les particules métalliques semblent migrer et s’agglomérer dans les nanotubes pour former de plus grosses structures limitant ainsi la surface disponible pour la catalyse ou la lixiviation de palladium, alors que sur les nanotubes de carbone très fonctionnalisés, la création d’une charge partielle négative sur le support permet une meilleure dispersion du support ainsi que l’obtention

de nanoparticules de plus petite taille ( $1,8 \pm 0,2$  nm vs  $14,5 \pm 0,2$  nm pour les particules sur le premier type de support).<sup>[397]</sup>

Diverses méthodes de synthèse jouant sur l'affinité des solvants avec le nanotube permettent de contrôler la localisation des particules en surface externe ou dans le nanotube. En effet, un solvant organique aura une affinité supérieure pour l'intérieur du tube alors qu'une solution aqueuse se retrouvera davantage à l'extérieur de ce dernier. Dès lors, le précurseur métallique contenu dans le solvant choisi sera sélectivement localisé dans le tube ou sur sa surface externe (cf. Figure 77). Après évaporation du solvant et traitement thermique, la localisation des nanoparticules peut être observée par microscopie ou par reconstruction 3D de l'objet catalytique (tomographie).<sup>[398,399]</sup> Ici, par un effet de confinement, la taille et la morphologie des particules dépendent non seulement du mode de synthèse mais aussi de la taille des nanotubes, c'est pourquoi une attention particulière doit être portée à la comparaison des propriétés catalytiques de chaque système.<sup>[400]</sup>

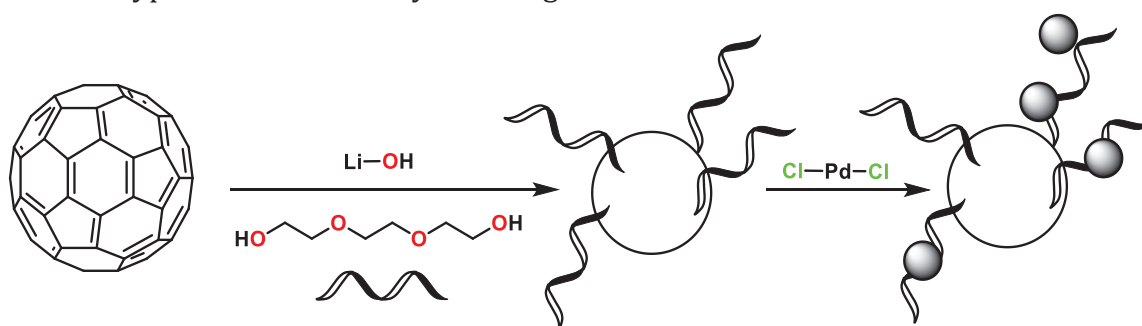


**Figure 77** – Méthode d'immobilisation des nanoparticules à l'intérieur ou l'extérieur des nanotubes de carbone. Reproduction des travaux de Tessonier *et al.*<sup>[399]</sup>

D'autres matériaux poreux de type carbone mésoporeux ou nanosphères carbonés sont également utilisés comme supports. Ces matériaux sont souvent obtenus par réplique (*template* en anglais) d'un support silicié sphérique ou mésoporeux permettant de donner la structure au matériau carboné final. Le support *template* est ensuite retiré par dissolution, le plus souvent à l'aide d'un acide ou d'une base.<sup>[382]</sup> Les nanoparticules de palladium ancrées sur ce type de support carboné présentent de bonnes performances et ce support a l'avantage de ne pas être dissout en présence d'une base concentrée dont l'usage est fréquent en réaction de couplage de Suzuki-Miyaura.<sup>[382]</sup>

Ces nanotubes peuvent être ouverts ou fermés aux deux extrémités, et le plus souvent la partie obstruée a une géométrie sphérique. Cette géométrie se rapproche de

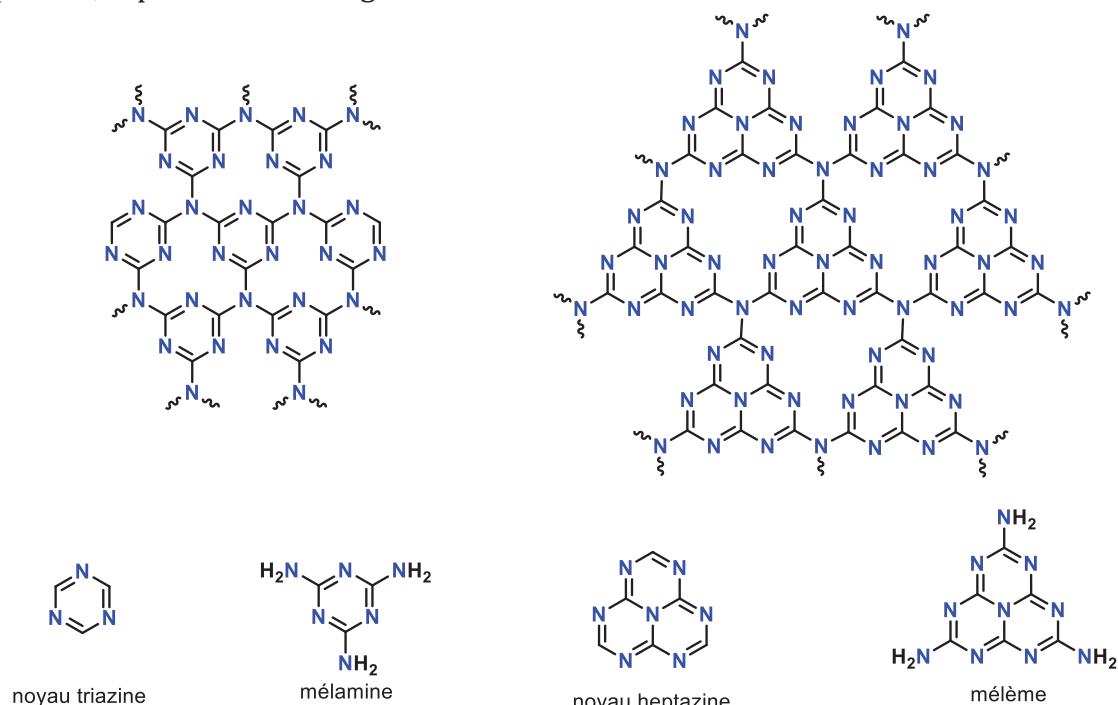
celles des fullerènes. Ceux-ci ont été utilisés comme supports de catalyseurs. Cette molécule cage, dont la première découverte fut nommée Buckminsterfullerène,  $C_{60}$ , et qui a entre autres permis à Curl, Smalley et Kroto d'obtenir le prix Nobel de chimie en 1996, peut servir de support pour l'immobilisation de nanoparticules de palladium après fonctionnalisation de ces dernières par des éthers de type TEG, comme représenté en Figure 78. Le catalyseur ainsi obtenu permet de coupler de manière efficace des iodures d'aryles avec un acide phénylboronique à température ambiante en utilisant seulement 0,01 mol% de palladium, ainsi que des chlorures ou bromures d'arènes avec une charge catalytique supérieure (0,5 mol%). Il a été utilisé au moins cinq fois sans perte de performances. Néanmoins, une importante lixiviation de 10 % a pu être mesurée, ce qui renforce l'hypothèse d'une catalyse homogène.<sup>[401]</sup>



**Figure 78** – Fonctionnalisation de fullerène par un éther pour servir de support à des nanoparticules de palladium.

Comme supports alternatifs, des nanosphères de carbone ont pu être synthétisées à partir de biomasse, comme par pyrolyse de la noix d'arc, sur lesquelles a été réduit du chlorure de palladium (II) par le formaldéhyde.<sup>[402]</sup> Des atomes isolés de palladium ont pu être immobilisés avec succès sur une nanosphère à deux parois enchâssées entre une couche interne d'oxyde de graphène réduit et une couche externe de carbone amorphe. Une étude théorique par DFT a permis de déterminer les modes d'interactions du palladium avec le support.<sup>[403]</sup> D'après les études XPS fournies, le palladium est au degré d'oxydation +II, les atomes isolés sont donc des cations métalliques. Il a également été déterminé que seulement 4 % du palladium se trouve sous forme de clusters ou de nanoparticules et non en tant qu'atomes isolés. Ce catalyseur a été mis en jeu pour la réaction de Suzuki-Miyaura et l'activité obtenue, grâce à une charge catalytique calculée de  $1,4 \cdot 10^{-2}$  mol%, est de l'ordre de  $17'000 \text{ h}^{-1}$ . Lorsque cette charge métallique sur le support est faible (de 0,13 % à 0,36 % massique), l'activité reste constante, prouvant un régime chimique où chaque atome de palladium prend part à la catalyse. Lorsque la charge de palladium augmente jusqu'à 1,66 % massique, l'activité diminue, ce qui peut être corrélé à la formation de clusters et nanoparticules, réduisant ainsi la quantité de métal accessible et disponible pour la réaction catalytique. Une autre méthode de détermination de ce fait aurait été d'utiliser le même catalyseur et de moduler les quantités de catalyseur et substrats pour voir si l'activité restait constante ; elle présenterait l'avantage de s'affranchir de la possible dispersion différente sur les catalyseurs utilisés.

Il a été question ici de supports exclusivement carbonés. Cependant, il est possible de modifier ces matériaux afin d'introduire un hétéroélément en leur sein. Il a été, par exemple, reporté l'utilisation de nanotubes de carbone dopés par de l'azote comme support de nanoparticules de palladium pour catalyser la réaction de Heck.<sup>[382]</sup> Mais il est aussi possible de recourir à une phase bien définie comportant à la fois du carbone et de l'azote, comme c'est le cas pour le nitrure de carbone. Le polymorphe le plus courant de ce composé binaire est le nitrure de carbone graphitique, noté g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> qui se présente sous forme de feuillets bidimensionnels dont la structure intrinsèque peut varier de triazine à heptazine, représentées en Figure 79.



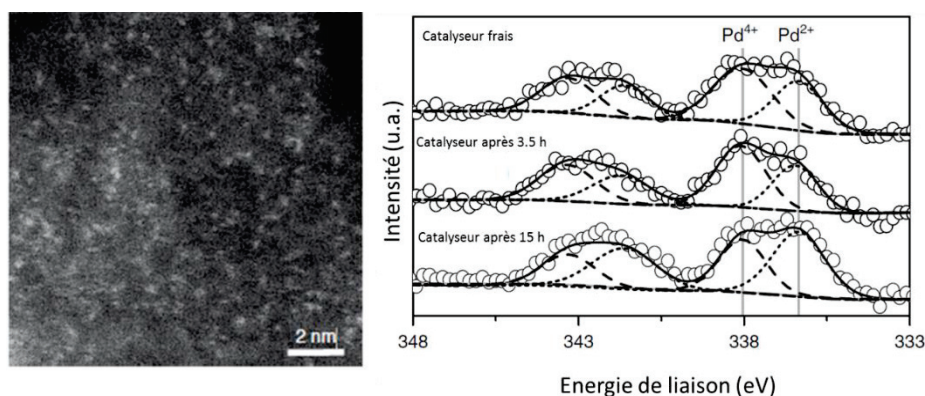
**Figure 79** – Représentation des feuillets g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec les structures triazine et heptazine.

Par exemple, après obtention du nitrure de carbone graphitique par combustion de carbamonitrile, il a été possible de déposer des nanoparticules de palladium par réaction du dinitropalladium(II) dans l'acide nitrique et l'isopropanol sous irradiation UV. Ces nanoparticules de 2,7 nm de taille moyenne avec une distribution de taille étroite, sont bien dispersées sur le support, jusqu'à une charge massique de 20 % massique. Ces catalyseurs permettent, avec une charge catalytique dans le test de 0,8 mol%, le couplage efficace d'iodures et bromures d'aryles (de 89 % à 100 %) mais il y a une tolérance moindre avec les analogues chlorés (39 %).<sup>[404]</sup>

Ce matériau possède aussi des propriétés photo-catalytiques grâce à son caractère semi-conducteur. Cet effet a été mis à profit avec l'utilisation de nanoparticules de palladium sur le nitrure de carbone pour obtenir une jonction de type Mott-Schottky et effectuer une réaction photocatalytique.<sup>[382]</sup> La contribution thermique de ce système catalytique a été étudiée afin de comprendre l'effet d'une irradiation lumineuse sans interférence avec la chaleur dégagée par la source de lumière. Pour cela, des nanoparticules de palladium sont formées par réduction de tétrachloropalladate(II)

d'hydrogène par du tétrahydruroborate de sodium sur le nitrure de carbone graphitique. Il semble une fois de plus qu'il y ait une coexistence de palladium (II) et (0) sur la surface du support. Ce système catalytique permet une conversion du iodobenzène de 40 % sans lumière UV ou visible, et l'utilisation d'une irradiation électromagnétique conduit à une augmentation du rendement de manière linéaire par rapport à la puissance du rayonnement utilisé.<sup>[405]</sup>

Il a aussi été possible d'obtenir des atomes isolés de palladium sur du nitrure de carbone graphitique exfolié utilisé en réacteur continu et qui permet d'obtenir des activités ( $550 \text{ h}^{-1}$ ) et cinétiques plus importantes que certains catalyseurs homogènes en flux, pour le couplage du bromobenzène et l'ester pinacolique de l'acide phénylboronique.<sup>[406]</sup> Pour affirmer cela, les catalyseurs homogènes ont été mélangés avec les réactifs et passés dans le réacteur continu. Cependant, il est remarqué que les charges catalytiques ne sont pas les mêmes. En effet, les études sont réalisées à masse de catalyseur constante mais ces solides ne possèdent pas le même pourcentage massique de palladium, et le temps de séjour est constant (10 minutes). Il y a un rapport de 75 en charge catalytique entre le palladium isolé sur nitrure de carbone et l'acétate de palladium (II) employé. En outre, les catalyseurs les plus actifs n'ont pas été utilisés et il a été démontré par ICP-MS qu'une quantité importante de Pd lixivie, à raison de 10 % de la charge initiale. Cependant, cette étude est intéressante par l'identification de  $\text{Pd}^{4+}$  et de  $\text{Pd}^{2+}$  alors que le premier est plutôt rare, et cela permet de proposer un cycle catalytique  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$  alors que la plupart des catalyseurs utilisés suggèrent une catalyse basée sur un cycle  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$ . Cela est attesté par XPS comme présenté en Figure 80.

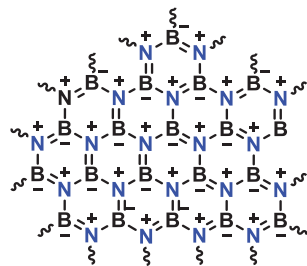


**Figure 80** – Atomes isolés de Pd sur  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  et détermination des degrés d'oxydation présents par spectroscopie photoélectronique X.

L'azote en association avec un autre élément permet d'obtenir un analogue isoélectronique du graphène. C'est le nitrure de bore, de formule BN, en structure hexagonale (forme thermodynamiquement stable), représenté en Figure 81. C'est un matériau semi-conducteur possédant une bonne conduction thermique et une faible densité. Afin de pouvoir immobiliser des complexes, il est nécessaire de fonctionnaliser le support, souvent par création de fonctions hydroxyles par traitement basique suivi du greffage de (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) où la fonction amine sert de plateforme à un greffage d'un complexe ou du ligand cible pour une complexation ultérieure du centre métallique d'intérêt. Le couplage de Suzuki a été étudié avec des



complexes de cyclodextrine d'acétate de palladium (II) supportés sur du nitrure de bore graphitique, avec une charge catalytique de 5 mol%, et des bromures d'aryle comme réactifs.<sup>[407]</sup>



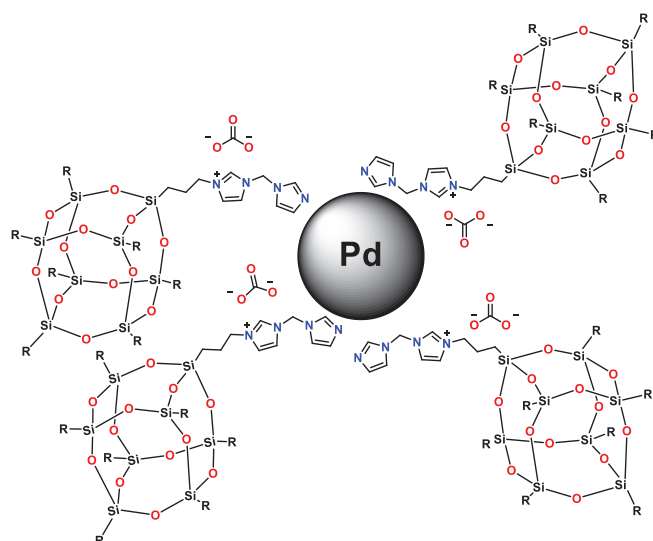
**Figure 81** – Représentation BN graphitique isoélectronique aux feuillets de graphène.

Cette méthode a été utilisée par le même groupe de recherche pour greffer du silicaldéhyde sur ce matériau comme base de Schiff pour complexer de la même manière du diacétonatopalladium(II). Aucune nanoparticule de palladium n'a été observée mais les complexes formés présentent, pour le couplage de bromures d'aryles avec un acide d'aryle boronique dans l'eau à 70 °C avec une charge catalytique de 5 mol%, de bonnes conversions de 80% à 96%. Le catalyseur a été considéré par les auteurs comme réutilisable au moins 10 fois avec moins de 10 points de perte de rendement et ce par filtration à la fin de la réaction catalytique. Cependant, aucune étude cinétique n'a été effectuée permettant de confirmer ce fait. De plus, la charge de palladium de départ est de 1,8 mol% et n'est plus que de 1,71 mol% après 10 utilisations, prouvant une lixiviation du palladium.<sup>[408]</sup>

#### 6.2.1.2. Supports siliciques et dérivés

Tous ces matériaux étaient jusqu'ici soit carbonés soit isoélectroniques au carbone. Cependant, il a été mentionné plus haut que certaines nanoparticules de palladium pouvaient être supportées sur graphène après fonctionnalisation par un silsesquioxane (analogue moléculaire de silice par sa structure). Cette structure peut être fonctionnalisée par une association imidazole-imidazolium et donne un matériau solide. Ainsi, le tétrachloropalladate(II) de sodium a été immobilisé sur ce support à hauteur de 21 % massique de palladium. Les nanoparticules de  $2,3 \pm 1,5$  nm ont été formées par réduction des sels de palladium dans les conditions de réaction de Suzuki-Miyaura, avec une charge en palladium de 14 % massique. Une représentation des objets formés est donnée en Figure 82. Cependant, il est observé par XPS une coexistence entre du palladium métallique au degré d'oxydation 0 et du palladium cationique au degré d'oxydation +II. Ce catalyseur permet, avec une charge catalytique de 1 mol%, de coupler efficacement des iodures ou bromures d'aryles avec l'acide phénylboronique mais l'utilisation du chlorobenzène ne conduit qu'à une conversion de 19 % après 20 h de réaction. Néanmoins, cette activité n'a pas été optimisée afin d'atteindre la valeur maximale pour ce système catalytique. Il est observé une absence d'activité après filtration à chaud effectuée à une conversion de 66 % et une lixiviation inférieure à

0,2 ppm, et cela va dans le sens d'une catalyse hétérogène, même s'il convient d'être prudent sur l'interprétation de ces résultats.<sup>[409]</sup>



**Figure 82** – Représentation des nanoparticules de palladium recouvertes de silsesquioxanes fonctionnalisés.

Ces silsesquioxanes sont des analogues moléculaires de la silice amorphe massique. La silice peut tout autant être utilisée comme support et présente l'avantage de démontrer une diversité texturale très importante. La silice la plus couramment utilisée est la silice amorphe. Nombre de publications ont permis d'optimiser les processus d'immobilisation de complexes ou de nanoparticules sur ce type d'oxyde, en raison de sa multitude d'applications.<sup>[410,411]</sup> La silice est un matériau aux propriétés versatiles où peuvent être contrôlées la morphologie (sous forme de billes, de fibres, ou de plaquettes), la granulométrie et la texture (surface spécifique, diamètre de pores ou encore le volume poreux) ainsi que la structuration du réseau poreux (organisation spatiale des pores). Les formes les plus utilisées sont les billes de silice non poreuse (comme la fumée de silice par exemple) ainsi que la silice poreuse qu'elle soit mésoporeuse (diamètre poreux compris entre 2 nm et 50 nm selon l'IUPAC), microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm). Les premières présentent l'avantage d'être accessibles facilement avec une taille contrôlée mais elles souffrent d'une surface spécifique modeste (50-400 m<sup>2</sup>/g), alors que la seconde demande une stratégie de synthèse plus élaborée mais offre une très grande surface spécifique (jusqu'à 1600 m<sup>2</sup>/g).<sup>[412]</sup>

Le graphène présente une grande surface spécifique (2630 m<sup>2</sup>/g) et une haute résistance aux conditions basiques de la réaction de Suzuki-Miyaura. Il est possible de mesurer le taux de défauts par exemple par spectroscopie Raman grâce aux bandes D et G spécifiques de ce matériau ainsi que leur nature par méthode de titration de Boehm. Mais ce matériau présente le désavantage de comporter lors de sa fonctionnalisation plusieurs fonctions chimiques différentes. La silice, quant à elle, ne présente que des ponts siloxanes Si-O-Si ainsi que des silanols Si-OH. L'évolution des silanols et des siloxanes sur une silice amorphe a été largement étudiée dans la littérature et permet d'obtenir des

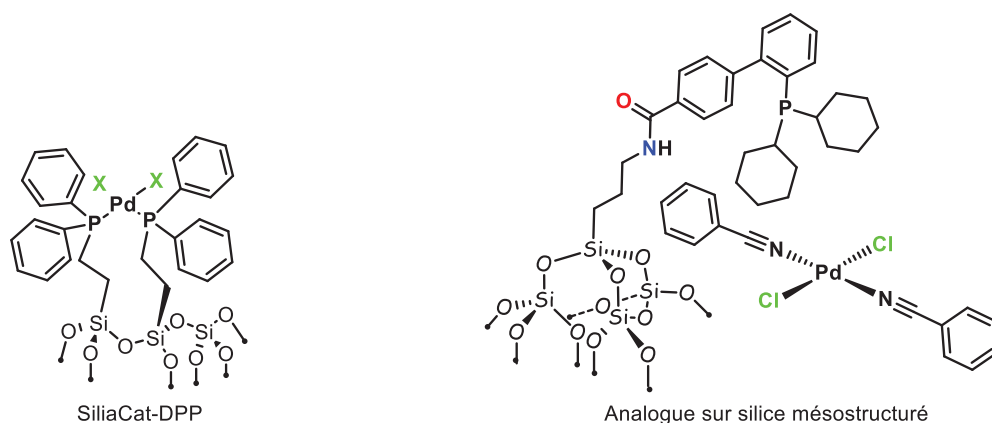
surfaces très contrôlées chimiquement.<sup>[413]</sup> Chaque type de supports de silice a été étudié afin d'évaluer ses propriétés texturales, comme cela a été le cas pour la SBA-15, une silice mésoporeuse sous forme de fibres aux pores cylindriques organisées sous forme d'un réseau hexagonal 2D (organisation en nids d'abeille visible par microscopie).<sup>[414]</sup> Cela a, entre autres, permis l'expansion de la chimie organométallique de surface.<sup>[411,415]</sup> Un nombre important de revues concernant la catalyse de Suzuki-Miyaura supportée sur un matériau silicique, montre l'importance de ce support en recherche académique et industrielle.<sup>[160,224,375,382,416,417]</sup>

Des silices poreuses sont aussi très utilisées dans le domaine de la catalyse pour le confinement de l'espèce active à l'intérieur de son réseau poreux, mais des problèmes diffusionnels des réactifs et produits peuvent se poser si la texture n'est pas adaptée. Grâce à la formation de sites bien définis sur la surface, il est possible de procéder au greffage d'un complexe organométallique ou d'un ligand (avant de métalliser celui-ci pour accéder au complexe cible ) sur les fonctions silanols de surface. Grâce à cela, un grand nombre de catalyseurs moléculaires supportés a vu le jour pour la réaction de Suzuki-Miyaura. Des complexes de palladium (II) supportés sur silice *via* des ligands diphénylphosphines ont été développés par la société canadienne SiliCycle™ sous le nom de *SiliaCat-DPP*.

Ceux-ci permettent le couplage d'une variété de bromures et chlorures d'aryles dans un réacteur continu, où ils sont utilisés à de faibles charges catalytiques (0.1-0.8 mol%). La lixiviation en palladium est jugée faible (< 5 ppm) à modérée (180 ppm avec la bromopyridine qui est coordinante et peut favoriser la décooordination du palladium), ce qui permet une grande durée de vie de ce type de catalyseur. Néanmoins, ce type de catalyseur souffre du manque d'informations à propos de sa synthèse ainsi que ses propriétés physiques.<sup>[418]</sup> C'est pourquoi, une analyse attentive des échantillons est à prévoir afin de garantir l'homogénéité du catalyseur ainsi que la reproductibilité des résultats avec d'autres lots.

Un analogue supporté de ce complexe palladium-phosphine a été développé sur une silice de type SBA-15. Ce support a été fonctionnalisé avec une unité aryldicyclohexylphosphine afin de complexer le bis(benzonitryl)dichloropalladium(II) où 0,5 équivalent de métal a été complexé par rapport à la quantité totale de phosphine. Il a été déterminé qu'avec une charge catalytique de 0,2 mol%, il est possible de coupler des chlorures d'aryles avec l'acide phénylboronique avec des rendements de 27 % à 100 %.<sup>[419]</sup>

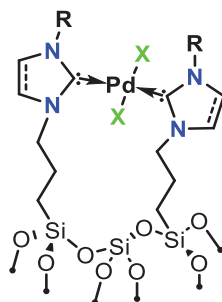
Les systèmes discutés ci-dessus sont illustrés dans la Figure 83.



**Figure 83** – Structure du SiliCat-DPP commercial (gauche) et SBA-15 fonctionnalisé par un ligand monophosphine greffé sur le support.

Si les phosphines sont utilisées afin d'immobiliser des complexes de palladium sur des supports de silice, les carbènes N-hétérocycliques ont aussi été étudiés comme plateforme de greffage de complexes de palladium. Certains complexes de NHC insaturés sont formés *in situ* par métallation de ce type de ligands. Néanmoins, il peut y avoir une surmétallation et une formation de noir de palladium physisorbé est observée.

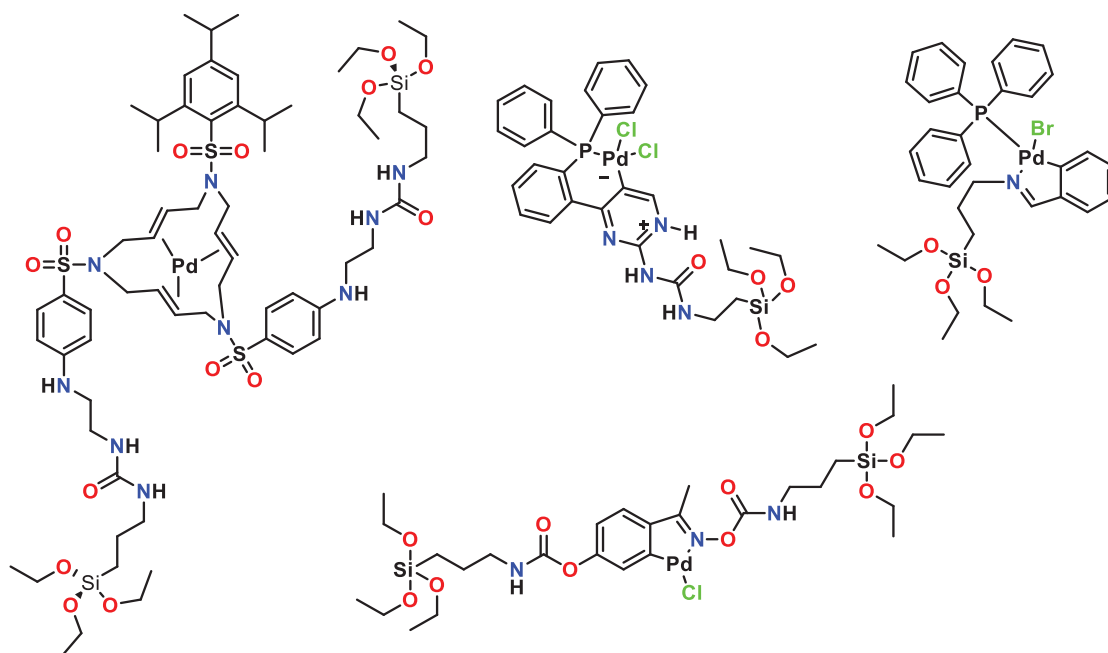
Une autre méthode a été envisagée et elle consiste en la formation d'un complexe de palladium-NHC puis en son immobilisation sur une silice. Cela permet de limiter la physisorption de palladium. Pour cela, un sel d'imidazolium silylé a été transformé en NHC-Ag puis a subi une transmétallation grâce au bis(benzonitryl)dichloropalladium(II). Ce complexe a ensuite été greffé sur silice et la structure chimique de ce complexe immobilisé est représentée dans la Figure 84. De cette manière, il n'est pas observé de nanoparticules sur le support. Ce catalyseur peut être employé 4 fois, mais une lixiviation importante de palladium est observée et les rendements chutent vite (100 % lors de la première utilisation contre 15 % lors de la quatrième).<sup>[420]</sup> Ce type de plateforme a fait l'objet de nombreux articles de recherche scientifique, sans qu'une étape de métallation préalable du NHC ne soit nécessaire.<sup>[421-425]</sup>



**Figure 84** – Structure générique de complexes de palladium bis-NHC incorporés sur des matériaux de silice.

D'autres complexes organométalliques ont été développés pour la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, comme des macrocènes triazotés<sup>[426,427]</sup>. Dans la même classe des composés organométalliques se trouvent les palladacycles phosphorés,<sup>[428]</sup> azotés<sup>[429-431]</sup>. Ceux-ci ont été greffés sur MCM-41 (silice hiérarchisée contenant un réseau

2D hexagonal de micropores) et ils présentent une activité supérieure à celle obtenue lors de leur greffage sur d'autres silices non hiérarchisées. Quelques structures sont représentées en Figure 85.



**Figure 85** – Précurseurs organométalliques pouvant être immobilisés dans une matrice de silice par co-condensation durant un procédé sol-gel impliquant de l'orthosilicate de tétraéthyle ou par greffage sur une silice déjà synthétisée *ex situ*.

L'azote est aussi souvent utilisé seul sous forme d'amine ou d'imine et dérivés pour immobiliser des complexes sur un support silicique. C'est le cas des groupements imino-pyridine,<sup>[432]</sup> des ligands chélatants bidentates N-O ou N-S<sup>[433,434]</sup> ou tridentates N,N,N.<sup>[435,436]</sup>

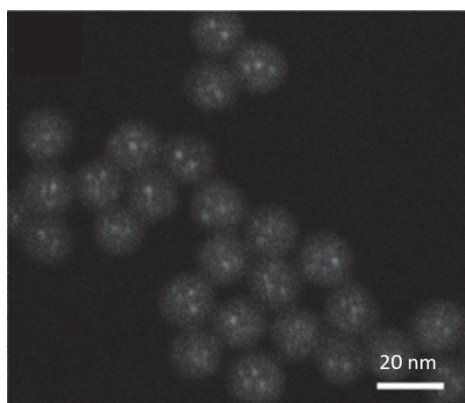
Plus rarement l'oxygène permet aussi l'immobilisation de complexes de palladium. Une silice de type SBA-15 a été fonctionnalisée avec une chaîne polyéthylène glycol terminée par un (triéthoxy)silane formé par hydrosilylation d'un alcène terminal. Le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) a été adsorbé sur le support et aucune agrégation de métal n'est observée. Une productivité de 98'000 a pu être atteinte.<sup>[437]</sup>

Le soufre sous forme de fonction thiol a aussi permis l'immobilisation d'acétate de palladium sur de la SBA-15 modifiée par greffage de (3-mercaptopropyl)-triméthoxysilane. La charge catalytique en Pd est certes conséquente (1 mol%) mais seule une très faible lixiviation de palladium a été observée lors de la réaction de Suzuki-Miyaura (0,001-0,04 %) dans l'eau ou un mélange eau/méthylformamide 20/1. Néanmoins, un test de filtration à chaud semble indiquer que la lixiviation de palladium produit une espèce active en solution puisqu'il est observé une conversion dans le filtrat.<sup>[253]</sup>

Certains catalyseurs composés de nanoparticules de palladium sur silice ont également été développés et certains sont commerciaux. C'est le cas du SiliaCat Pd<sup>0</sup>

produit par SiliCycle™. Ce dernier permet de coupler des iodures et bromures d'aryles avec l'acide phénylboronique avec des charges catalytiques allant de 0,1 mol% à 0,5 mol%. Des TOF moyens allant jusqu'à 1'000 h<sup>-1</sup> sont obtenus. Ce catalyseur permet d'atteindre un TON cumulé de 7'000 et la lixiviation de palladium est très faible (<0,2 ppm).<sup>[438]</sup> Cependant, puisque ces matériaux sont commerciaux, il est difficile d'avoir accès à l'ensemble des étapes de synthèse ainsi qu'à leurs caractéristiques. Ce type de catalyseur est néanmoins utilisé par nombre d'équipes de recherche soit pour la synthèse de composés à haute valeur ajoutée, soit pour la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Si l'intérêt est focalisé sur l'utilisation de matériaux qui ne présentent pas de souci de limitation diffusionnelle comme cela peut être le cas pour certains matériaux poreux, certains supports non poreux sont adaptés à cette problématique. C'est le cas de nanobilles de silice amorphe sur lesquelles a été introduit du tétrachloropalladate(II) de sodium qui a ensuite été réduit sous flux d'hydrogène, formant des nanoparticules de  $1,7 \pm 0,3$  nm de diamètre, (présentées dans la Figure 86). Le solide obtenu contient une charge en palladium de 8,3 % massique. La formation de ces nanoobjets a été confirmée par microscopie en transmission et diffraction des rayons X. Le couplage du bromobenzène avec différents types d'acides boroniques a été effectué avec une faible charge catalytique ( $5 \cdot 10^{-3}$ - $10^{-1}$  mol%) dans un mélange DMF/eau pour une productivité jusqu'à 13'000. La variété des substrats utilisés a permis de démontrer la tolérance de ce système catalytique vis-à-vis de certains groupements fonctionnels coordinants (aldéhyde, cétone, ester, nitrile). Cependant, cette étude ne s'est pas intéressée à la quantité de palladium lixivié en cours de la réaction, il est par conséquent difficile d'attester de l'hétérogénéité de la catalyse.<sup>[439]</sup>

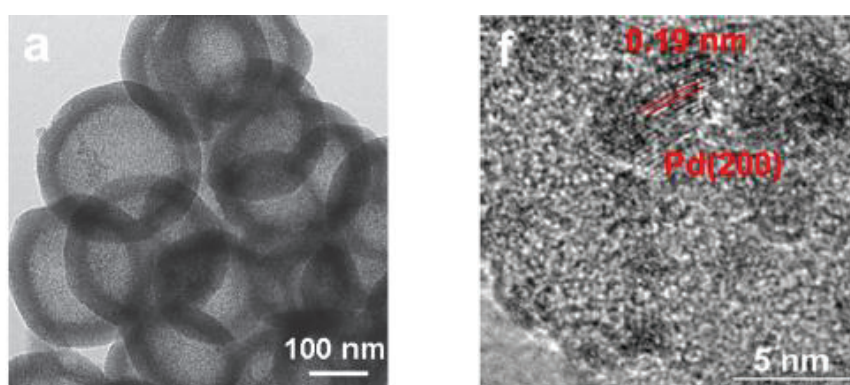


**Figure 86** – Nanoparticules de palladium sur des billes de silice. Reproduction des travaux de Kim *et al.*<sup>[439]</sup>

Une silice mésoporeuse de type KIT-5 ayant une structure cubique a permis l'immobilisation de nanoparticules de palladium de 20 nm de diamètre permettant le couplage efficace du bromobenzène avec l'acide phénylboronique avec un rendement de 85 % en 25 minutes grâce à une charge catalytique de 0.2 mol%, soit une activité de 1'000 h<sup>-1</sup>.<sup>[440]</sup> De manière intéressante, il a été étudié dans la littérature l'influence de la taille des nanoparticules immobilisées sur silice sur les rendements de catalyse. La

formation de particules de palladium s'effectue par réduction de chlorure de palladium (II) par de l'hydrazine, et stabilisation par des thiols : le 1-dodecanethiol et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane. Puis, par méthode sol-gel, elles sont supportées sur une matrice de silice. Il en résulte des nanoparticules de 4 nm et 7 nm sur le support, taille qui dépend du temps de croissance des particules dans la suspension colloïdale de départ. Lorsque les deux catalyseurs formés à partir du même milieu mais laissé vieillir différemment (2 ou 5 min avant ajout de l'hydrazine) sont comparés avec une réaction catalysée avec 0,4 mol% de palladium, il est remarqué qu'après 24 h, un rendement de 62 % est obtenu avec les particules de 7 nm, alors que celles de 4 nm permettent d'obtenir un rendement de 96%, montrant une influence du diamètre des nanoparticules de Pd sur les performances catalytiques.<sup>[245]</sup>

Un confinement de nanoparticules dans un support de silice sous forme de coquille est aussi possible afin d'essayer de limiter la lixiviation du catalyseur. Il a été reporté dans la littérature un système de double coquille de silice incorporant entre elles des nanoparticules de palladium, comme le montre la Figure 87. Concernant la réaction catalytique, le bromobenzène a été couplé avec l'acide phénylboronique dans l'éthanol à 80 °C grâce à une charge catalytique en palladium de 0,4 mol% avec une conversion de 68 % et une sélectivité supérieure à 99 % en 5 minutes, ce qui permet d'atteindre une activité de 2'900 h<sup>-1</sup>. Une étude de lixiviation du catalyseur solide montre une perte importante de 16 % de palladium après une réaction de 20 heures.<sup>[441]</sup>

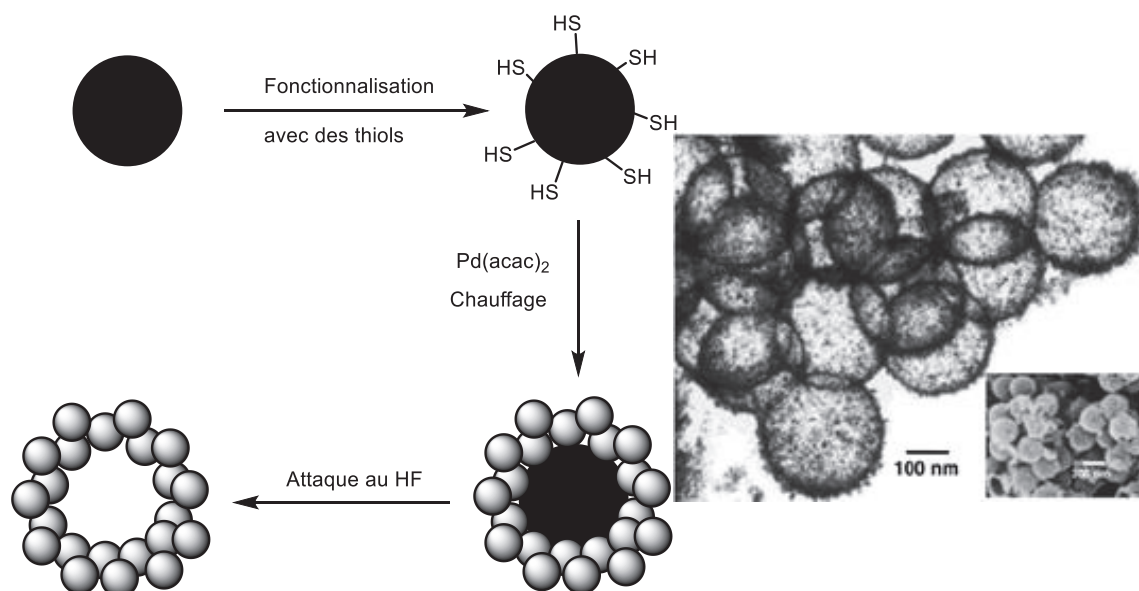


**Figure 87** – Nanoparticules de palladium enchâssées dans une double coquille de silice. Reproduction des travaux de Wei *et al.*<sup>[441]</sup>

Afin d'éviter au maximum l'agrégation ou la possible agglomération des nanoparticules de palladium dans le milieu lors de la catalyse, un système original de noyau de palladium entouré d'une coquille poreuse de silice (*yolk-shell* en anglais) a été développé. Des nanoparticules métalliques de palladium de  $3,4 \pm 0,2$  nm sont couvertes d'une couche de silice de  $9,7 \pm 1,5$  nm. Après traitement basique et calcination sous hydrogène du matériau, il est observé la formation de pores dans la matrice de silice et la particule de palladium n'est pas en contact direct du support, ce qui permet une interaction de sa surface avec les réactifs. Le catalyseur obtenu permet, avec une charge catalytique faible de  $3 \cdot 10^{-3}$  mol% à 200 °C, d'obtenir une conversion complète du

bromobenzène lors du couplage avec l'acide phénylboronique alors que des particules non fonctionnalisées ne donnent qu'une conversion de 35 %.[442]

Le principe de catalyseur supporté sur un matériau poreux a été poussé à son paroxysme avec la synthèse de nanoparticules sur un support extrêmement fin et creux. C'est le cas des sphères creuses (*hollow* en anglais). Après obtention de nanosphères de silice fonctionnalisée avec du 3-mercaptopropyl)triméthoxysilanes, le bis(acétylacétonato)palladium(II) a été immobilisé sur les fonctions thiols. Une réduction thermique à 250 °C a ensuite été réalisée, avec le ligand thiol comme agent réducteur. Enfin, la matrice de silice a été dissoute par une solution d'acide fluorhydrique, ne laissant que les nanoparticules sous forme de nanosphères creuses. Le schéma synthétique et des clichés sont représentés dans la Figure 88. Celles-ci ont une taille de 300 nm de diamètre et une épaisseur d'environ 15 nm et sont composées de nanoparticules de palladium de 10 nm de diamètre. Ce catalyseur permet de bonnes conversions avec une variété d'iodures et bromures d'aryles, cependant il est à noter un médiocre TON de 32 pour les iodures et de 6 pour le bromobenzène.[443]

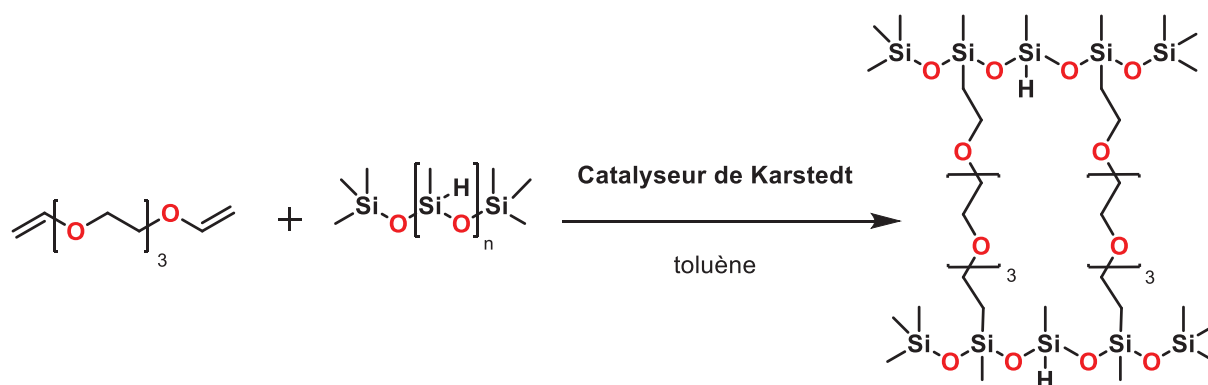


**Figure 88** – Formation de sphères creuses de nanoparticules de palladium. Reproduction des travaux de Kim *et al.*[443]

Des nanoparticules de palladium formées à partir de la réduction de tétrachloropalladate(II) de lithium par du tétrahydroborate de sodium ont pu être immobilisées sur un support de silice modifié issue de la biomasse, à partir de balle de riz. Avec une charge catalytique de 0,25 mol%, il est possible de coupler à 70 °C dans un mélange eau/éthanol des iodures et chlorures d'aryles avec des acides boroniques d'aryles avec des rendements allant de 85 % à 99 %. Le catalyseur peut être utilisé 6 fois sans perte de rendement, permettant d'obtenir un TON cumulé calculé de 588, mais l'absence d'étude cinétique est à déplorer. En revanche, il n'a pas été observé de lixiviation au-dessus du seuil de détection de l'instrument de mesure, un ICP-OES.[444]

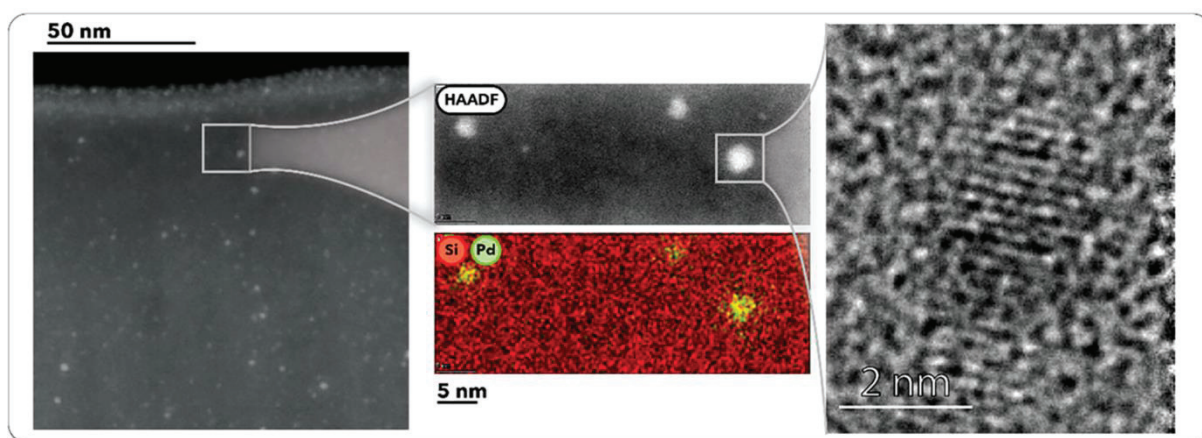


Dans la famille des composés à base de silicium se trouvent aussi les silicones, ou polysiloxanes, qui sont formés de chaînes -Si-O- et qui peuvent être fonctionnalisées par des groupements organiques. La typologie de ces matériaux ne sera pas décrite ici tant la gamme de solides aux propriétés variées est large mais on pourra se référer à quelques références sur la synthèse de ce type de composé ainsi que leurs propriétés.<sup>[445-447]</sup> Un type de silicone réticulé a été obtenu grâce à une hydrosilylation de triéthylène glycol étherifié par une fonction vinyle à chaque bout de chaîne avec un polyméthylhydrosiloxane en présence de platine comme le montre la Figure 89.<sup>[448]</sup>



**Figure 89** – Synthèse du matériau siliconé reporté par Bennett *et al.*<sup>[448]</sup>

Il a été possible de déposer à l'intérieur de l'acétate de palladium (II) qui a ensuite été réduit en nanoparticules de 2 à 4 nm de diamètre, comme le montre la Figure 90.<sup>[448]</sup> Le matériau résultant a été étudié dans un réacteur continu à lit fixe pour le couplage de Suzuki-Miyaura et il semble qu'il n'y ait pas de désactivation après 80 h de fonctionnement. Une lixiviation importante de palladium est cependant observée car il y a peu d'interactions entre les nanoparticules de Pd et le support au début de la réaction, mais après lavage avec du solvant (éthanol/eau), la quantité de palladium lixivié durant la réaction est de 0 à 20 ppb.



**Figure 90** – Nanoparticules de palladium supportées sur une matrice de silicone réticulé. Reproduction des travaux de Bennett *et al.*<sup>[448]</sup>

### 6.2.1.3. Supports basés sur d'autres oxydes et hydroxydes

La silice est un oxyde de silicium mais ce n'est pas le seul support oxyde intéressant pour l'immobilisation de catalyseurs ou précatalyseurs pour la réaction de Suzuki-Miyaura. Certains aluminosilicates sont aussi utilisés comme matrices solides à des nanoparticules de palladium comme la kaolinite,<sup>[449]</sup> l'halloysite,<sup>[450]</sup> ou bien des zéolithes.<sup>[451]</sup> Il a en effet déterminé que l'acidité de la silice-alumine peut influencer les performances catalytiques.<sup>[452]</sup>

L'alumine seule est un support très présent dans la littérature scientifique,<sup>[453,454]</sup> tout comme le dioxyde de titane<sup>[455,456]</sup>, et le dioxyde de cérium<sup>[457,458]</sup> (qui peut être dopé avec du lanthanide ou du néodyme)<sup>[459]</sup>, mais d'autres oxydes sont prometteurs comme l'oxyde de cuivre (II)<sup>[460]</sup>, l'oxyde<sup>[461]</sup> ou l'hydroxyde<sup>[462]</sup> de nickel (II) ou l'oxyde de zinc (II) qui a été utilisé en conjonction avec le dioxyde de zirconium (IV).<sup>[463]</sup> Des polyoxométallates de tungstène contenant des atomes de palladium ont été développés<sup>[464,465]</sup> et permettent d'atteindre de bonnes performances catalytiques tout en permettant une séparation facile du solide catalytique en fin de réaction sans lixiviation du palladium.

Certains de ces supports sont photo-actifs et il a été montré que la génération de paires électron-trou accélère les étapes d'oxydo-réduction du cycle catalytique.<sup>[466]</sup>

D'autres oxydes de terres rares ont été utilisés dans la littérature, comme l'hafnium<sup>[467,468]</sup> et l'euporium<sup>[469]</sup>, et il semble y avoir une corrélation entre l'acidité du support et les activités et productivités en produit de couplage croisé.<sup>[324,470]</sup>

Les supports qui prennent de l'ampleur grâce à leur facilité de séparation du milieu réactionnel sont les particules magnétiques.<sup>[471]</sup> Le plus souvent c'est l'oxyde de fer (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui est utilisé, après avoir été fonctionnalisé par une phosphine,<sup>[472]</sup> un NHC,<sup>[473]</sup> un ligand chélatant azote-oxygène,<sup>[474,475]</sup> oxygène-oxygène,<sup>[476]</sup> azote-soufre<sup>[477]</sup> un imidazolium<sup>[478]</sup> pour ne citer que quelques exemples. Puisque ces supports peuvent être récupérés par un aimant, cela signifie qu'ils sont sensibles au champ magnétique. Cela a été illustré sur le cas de nanoparticules de palladium supportées sur l'analogie de cobalt du bleu de Prusse, à savoir  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ .<sup>[479,480]</sup> Il a été montré que la présence de ce champ magnétique peut permettre d'augmenter de 50 % les rendements en produit de couplage croisé.

### 6.2.1.4. De l'inorganique à l'organique en passant par les matériaux hybrides

Il a été vu plusieurs éléments, des métaux et des non-métaux, pour l'obtention de supports inorganiques. Cependant, même s'il est possible de modifier leurs propriétés texturales ou leurs fonctionnalités de surface par le greffage de ligands, il est aussi possible d'employer des composés organiques comme des polymères fonctionnels comme supports. Ainsi, un article s'attachant à décrire l'activité d'un palladacycle greffé sur polymère organique et silice montre que le premier support donne un TOF inférieur

au second dans l'eau mais supérieur dans le dioxane.<sup>[430]</sup> Il est alors nécessaire garder à l'esprit que les performances de chaque système catalytique dépendent des conditions réactionnelles et des propriétés du support.

À l'interface entre l'inorganique et l'organique pur, se trouvent les MOF pour Metal–Organic Frameworks qui sont des polymères de coordination.<sup>[188,220,254,481–484]</sup> Par exemple, un MOF contenant du palladium a été obtenu par transmétallation d'un motif à base de nickel avec un groupement pyrazolate comme fonction coordinante.<sup>[485]</sup> Une partie du nickel résiduel reste cependant sur le support (environ 10 %). Néanmoins, cela conduit à l'obtention d'un solide microporeux insoluble avec des sites isolés de palladium sans présence de nanoparticules et qui peut être réemployé sans perte de productivité après cinq utilisations à une charge calculée de 0,7 mol%.

Des polymères organiques de type COF pour Covalent Organic Frameworks,<sup>[156,486]</sup> des rotaxanes,<sup>[487]</sup> calixarènes<sup>[488]</sup> et pillularènes<sup>[489]</sup> ont également été décrits dans la littérature comme supports organiques possibles. Il est à noter que des catalyseurs commerciaux utilisent aussi des polymères comme supports à savoir les catalyseurs de la série EnCAT vendus par la compagnie Reaxa qui peuvent être des complexes ou des nanoparticules sur des polyurées.<sup>[490,491]</sup>

Il a été mentionné plus haut que la polyvinylpyrrolidone peut servir de stabilisant de nanoparticules en solution. Un article propose une structure analogue, la polyvinylpyridine, et ce matériau permet d'immobiliser des complexes de palladium (II) qui se transforment *in situ* en nanoparticules de Pd(0) durant la réaction catalytique. En utilisant une charge en palladium dans le test de seulement  $4 \cdot 10^{-3}$  mol%, de bons rendements et conversions sont obtenus avec une lixiviation inférieure à 0,06 ppb.<sup>[492]</sup> Un autre groupe de recherche a utilisé directement des nanoparticules de Pd de 3 nm de diamètre sur le même support et une lixiviation de 0,48 ppm de Pd a été mesurée.<sup>[493]</sup> De manière similaire, des complexes de Pd-PEPPSI immobilisés sur un polymère réticulé forment, après plusieurs cycles catalytiques, des nanoparticules uniformément réparties sur ce support organique.<sup>[494]</sup>

Concernant les supports dits « renouvelables », une littérature scientifique florissante est disponible avec par exemple l'utilisation de polysaccharides en général,<sup>[495]</sup> du chitosane,<sup>[496]</sup> de la cellulose,<sup>[497]</sup> ou plus rarement des extraits ou pyrolysats de fraise,<sup>[498]</sup> pistache,<sup>[499]</sup> thé,<sup>[500]</sup> jujube,<sup>[501]</sup> feuille de clou de girofle,<sup>[502]</sup> radis<sup>[503]</sup>, papaye,<sup>[504]</sup> pastèque,<sup>[505]</sup> banane,<sup>[506]</sup> maïs,<sup>[507]</sup> grenade,<sup>[508]</sup> riz,<sup>[444]</sup> ou cheveux.<sup>[509]</sup> Un lecteur curieux pourra trouver d'autres supports biosourcés dans une revue scientifique.<sup>[510]</sup>

### 6.2.2. Catalyseurs bimétalliques supportés à base de palladium

À l'image des catalyseurs bimétalliques en solution et à l'aide des mêmes méthodes que pour les catalyseurs supportés à base de palladium seul, cette partie propose un aperçu succinct de catalyseurs bimétalliques immobilisés.

#### 6.2.2.1. Association palladium-ruthénium

Des nanoparticules de copolymère fonctionnalisées par un complexe organométallique de ruthénium ont pu être couvertes par un liquide ionique composé de chlorures d'imidazolium. Le tout a été imprégné avec de l'acétate de palladium (II).<sup>[511]</sup> Ces particules obtenues s'agrègent en dessous de la température de solution critique et ne sont pas actives pour la réaction de Suzuki-Miyaura. Cependant, elles permettent de faire de l'hydrogénation de cétones. En revanche, à température plus élevée, il est possible d'obtenir un couplage croisé.

#### 6.2.2.2. Associations palladium-or et palladium-argent

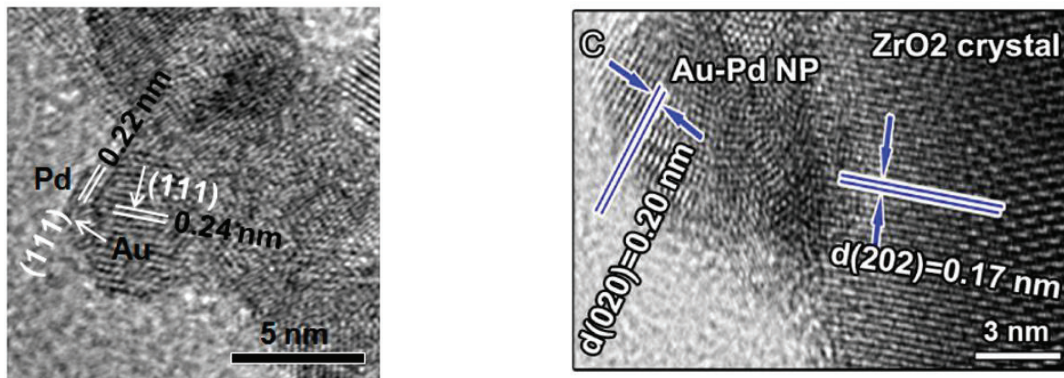
L'association du palladium avec l'or sous forme de cœur-coquille ou d'alliage a été étudié. Une fois les nanoobjets bimétalliques formés, ils ont été encapsulés dans une coquille creuse de silice afin de contenir le palladium. Il a alors été observé la lixiviation de quelques ppb de palladium (vs 600 ppb pour un palladium sur charbon commercial).<sup>[512]</sup>

Concernant les alliages Pd-Au, ils ont également été étudiés par un autre groupe de recherche, obtenant des nanoparticules de 9 nm de taille moyenne, supportées sur charbon et sur silice. Lors du couplage de Suzuki-Miyaura, l'étape d'addition oxydante semble générer des espèces palladiées en solution comme dans le cas de certains catalyseurs de palladium pur. Cela sera plus amplement détaillé dans la suite de ce chapitre. Il est notable que la quantité de palladium lixivié dépend du support (98 ppb sur du charbon contre 20 ppb sur de la SBA-15).<sup>[345]</sup>

Dans la famille des supports oxydes, se trouve le dioxyde de cérium. Des nanoparticules d'or sur ce support ont été recouvertes de palladium par photodéposition.<sup>[466]</sup> L'association des deux métaux permet d'obtenir des activités et productivités plus importantes que celles obtenues par les deux métaux seuls sous lumière visible (filtre passe-haut à 400 nm).

Une hypothèse est que la lumière permet une génération de paires-électron-trou sur le support et que les électrons permettent de faciliter des étapes d'oxydo-réduction. Le même type d'études a été effectué sur dioxyde de zirconium<sup>[513]</sup> ou nitrure de carbone graphitique<sup>[514]</sup> en décorrélant la contribution thermique de la contribution radiative linéaire avec l'intensité lumineuse et la même conclusion quant aux performances catalytiques a pu être formulée. Les catalyseurs sont présentés dans la Figure 91.

Un MOF photoactif a été par ailleurs étudié afin de montrer le même phénomène et il a été prouvé que si un piège d'électrons est utilisé (scavenger), aucune conversion n'est mesurée.<sup>[515]</sup>



**Figure 91** – Nanoparticules de palladium-or supportées sur  $\text{CeO}_2$  (gauche) et  $\text{ZrO}_2$  (droite). Reproduction des travaux de Zhang *et al.*<sup>[466]</sup> et Sarina *et al.*<sup>[513]</sup>

L'assemblage palladium-argent sur silice donne, à l'image de l'or, des performances accrues sous irradiation lumineuse par rapport à une simple activation thermique.<sup>[516]</sup> Un autre support de type MOF recouvert de polydopamine a permis quant à lui l'immobilisation de nanoparticules AgPd de 2 nm de diamètre permettant le couplage d'aryles iodés, bromés et chlorés avec l'acide phénylboronique.<sup>[517]</sup> Ce matériau exhibe de la même manière des effets plasmoniques.

#### 6.2.2.3. Association palladium-cobalt

Des nanoparticules de Pd-Co (de composition 1 :1) d'environ 9 nm de diamètre déposées sur graphène montrent une activité accrue par rapport au palladium seul ou à d'autres compositions  $\text{PdCo}_3$  ou  $\text{Pd}_3\text{Co}$ .<sup>[518]</sup> Des nanotubes de carbone dopés à l'azote ont aussi permis la co-précipitation de sels de palladium et de cobalt en formant des nanoparticules bimétalliques mais il n'a pas été possible d'attester la formation d'une phase cristallographique spécifique. Ces nanoparticules permettent néanmoins le couplage d'aryles iodés et bromés avec de bons rendements en utilisant une charge de palladium de 5 mol%.<sup>[519]</sup>

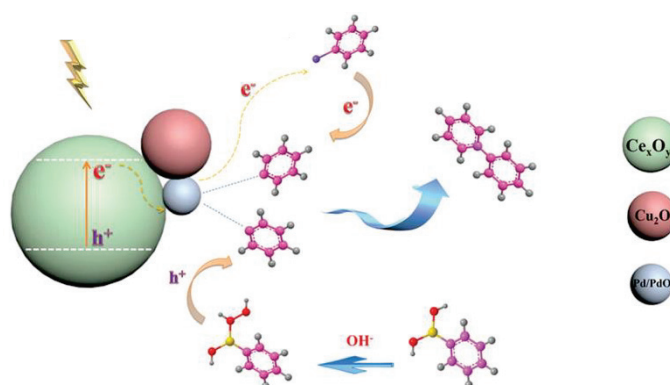
#### 6.2.2.4. Association palladium-nickel

Des nanoparticules Pd-Ni de 1,6 nm de diamètre ont été étudiées sur carbone mésoporeux hiérarchisé CMK-3.<sup>[520]</sup> Les auteurs déclarent que les activités et productivités de cet alliage sont supérieures à celles du palladium seul sur le même support. Pour cela, il a été utilisé 10 % massique de Ni et de Pd dans un cas et 20 % massique dans l'autre. Néanmoins, le nickel a une masse molaire deux fois plus faible que le palladium, donc les charges métalliques réelles sont différentes. D'autres nanoparticules d'alliage Pd-Ni sans phase définie ont été étudiées sur dioxyde de zirconium.<sup>[521]</sup> Toutefois, la combinaison des deux métaux offre, dans les mêmes conditions catalytiques, des rendements supérieurs au palladium pur sur ce même support.

### 6.2.2.5. Association palladium-cuivre

Le cuivre comme autre métal abondant a été combiné avec le palladium sur différents supports afin d'améliorer les performances catalytiques en couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Il a par exemple été déposé des sels de palladium et de cuivre, dont les complexes métalliques sont des cations, sur un support de silice chargé négativement après réaction avec de l'ammoniaque qui présente des silanolates de surface. C'est donc un échange de cation entre l'ammonium  $\text{NH}_4^+$  et les complexes métalliques  $\text{ML}_4^{2+}$ . Grâce à cela, il existe une interaction électrostatique forte entre la surface et les métaux. Après réduction à haute température sous flux de dihydrogène, des nanoparticules d'alliage ainsi que des nanoparticules monométalliques à proximité de l'autre métal sont obtenues comme l'attestent l'XPS et les plans cristallins obtenus en HRTEM.<sup>[522]</sup> Le catalyseur  $\text{Cu}_{0,5}\text{Pd}_1$  est plus actif que les autres nanoparticules contenant des ratios Cu:Pd différents,  $\text{Cu}_2\text{Pd}_1$  à  $\text{Cu}_1\text{Pd}_{0,5}$ . Il tolère également les composés bromés et chlorés portant des fonctions coordinantes. Toutefois, il y a une lixiviation de Pd de 4 % à 26 % massique au cours des multiples emplois du catalyseur.

Sur un même type de support oxyde, l'oxyde de cérium, ont été déposées des nanoparticules d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  et de palladium partiellement oxydé Pd/PdO.<sup>[523]</sup> Il est montré que ce catalyseur est plus actif sous irradiation lumineuse avec création de paires électron-trou qui participent tous deux à la réaction catalytique, comme illustré dans la Figure 92.



**Figure 92** – Synergie du support oxyde avec les particules de cuivre et de palladium déposées sur l'oxyde de cérium. Reproduction des travaux de Liu *et al.*<sup>[523]</sup>

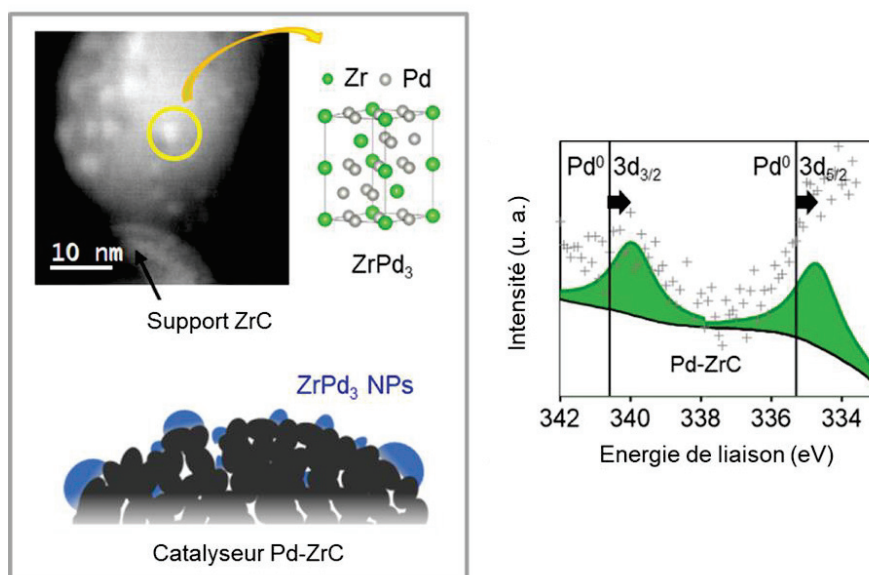
De manière similaire, des particules métalliques ne formant pas d'alliage mais présentant une grande proximité spatiale sur un support carboné ont démontré une grande synergie pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura, permettant de multiplier par deux les rendements en produit de couplage dans les mêmes conditions catalytiques.<sup>[524]</sup> Sur un autre support, le nitrure de carbone, ont été déposées cette fois-ci des nanoparticules d'alliage PdCu dont la composition a été confirmée par cartographie élémentaire (spectroscopie par perte d'énergie d'électron ou EELS). Lors de la réaction de couplage de bromures ou iodures d'hétéroaryles avec un ester pinacolboronique sous irradiation lumineuse, il est déterminé que l'association des deux métaux permet d'accéder à une activité 6 à 8 fois supérieure aux deux métaux seuls.<sup>[525]</sup>

Des supports organiques comme de la polyaniline fonctionnalisée ont également été proposés pour l'immobilisation de clusters Pd-Cu et avec une charge d'environ 0,1 mol% en Pd, il est possible de faire du couplage croisé avec des réactifs iodés et bromés en mesurant des activités de l'ordre de quelques centaines de tours par heure.<sup>[526]</sup>

Une revue récente regroupant l'importante gamme des propriétés catalytiques de catalyseurs Pd-Cu permet à un lecteur curieux de découvrir l'importance de la synergie entre ces deux métaux.<sup>[356]</sup>

#### 6.2.2.6. Association palladium-zirconium

Des nanoparticules de PdZr<sub>3</sub> sur carbure de zirconium ZrC ont été obtenues de manière originale par rapport aux méthodes de synthèse décrites plus haut. En effet, lorsqu'est mélangé de l'acétate de palladium (II) en présence de précurseur de ZrC dans l'acétone, il est obtenu des nanoparticules intermétalliques de ZrPd<sub>3</sub>, comme le montre la Figure 93.<sup>[527]</sup>



**Figure 93** – Nanoparticules de PdZr<sub>3</sub> sur ZrC et caractérisation par DRX et XPS. Reproduction des travaux de Lu *et al.*<sup>[527]</sup>

Le palladium déposé à la surface migre et forme une phase stable par incorporation en son sein du zirconium de la matrice. La réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec une charge en palladium de 0,1 mol% est plus rapide sur l'alliage que sur le palladium pur car l'énergie d'activation est plus faible, avec un réemploi plus efficace, et une activité surfacique plus importante que sur l'analogue non zirconié. Une explication possible est l'apport électronique du métal précoce au palladium lors de l'addition oxydante, ce qui facilite cette étape du cycle catalytique. Cela est attesté par le décalage de 0,5 eV du pic du palladium en XPS par rapport au Pd<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de référence.

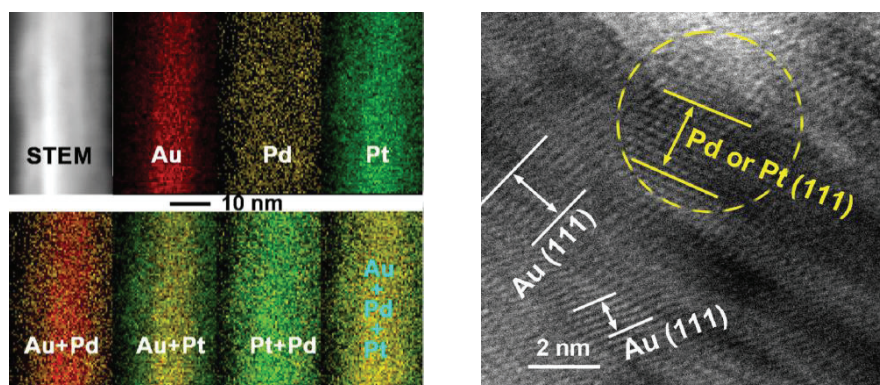
### 6.2.2.7. Association palladium-étain

La littérature a montré la possibilité de former des nanoparticules palladium-étain sur carbone qui sont capables de catalyser la réaction de Suzuki-Miyaura avec une charge métallique relativement modeste (1mol%). Ces nanoparticules sont obtenues à partir de bromure de palladium (II) et d'acétate d'étain (II) en présence d'oléylamine et de trioctylphosphine à 260 °C. De manière intéressante, le rendement en produit de couplage varie selon la quantité d'étain dans les particules selon une courbe en cloche avec l'optimum de rendement quasi-quantitatif pour un ratio Pd/Sn de [1:2] alors que des nanoparticules de palladium pur synthétisées dans les mêmes conditions ne permettent d'obtenir qu'un rendement de 55 %.<sup>[528]</sup> Malgré une composition de Pd<sub>63</sub>Sn<sub>37</sub> mentionnée comme la nature des particules formées, la forme thermodynamiquement stable en présence est Pd<sub>2</sub>Sn,<sup>[529]</sup> soutenue par une cristallinité qui donne une signature en diffraction des rayons X. L'excès d'étain mentionné peut provenir de traces d'étain, soit trouvées sur le support ou bien autour des particules.

Ces espèces montrent une lixiviation qui augmente au cours de la répétition des cycles catalytiques sans que l'activité totale observée ne soit uniquement due aux espèces en solution, ce qui pousse à penser qu'il y a ici des contributions solides et liquides intervenant lors de la catalyse.

### 6.2.2.8. Association trimétallique

Des nanotubes trimétalliques de type Au-Pd-Pt ont également été synthétisés en faisant varier les quantités de chaque précurseur.<sup>[530]</sup> Ils sont formés d'un cœur d'or, et d'une surface de palladium sur laquelle du platine a été déposé, comme le montre la Figure 94. Cet assemblage trimétallique peut en fait être vu comme un catalyseur bimétallique Pd-Pt déposé sur une surface d'or. Si le catalyseur Au/Pd est plus actif que l'association Au/Pd<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>, ce n'est pas le cas pour toutes les compositions, comme le Au/Pd<sub>63</sub>Pt<sub>37</sub> et Au/Pd<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>, qui donnent des rendements et des activités plus faibles. Cela est corrélé aux propriétés d'oxydo-réduction des alliages considérés, qui ont par ailleurs été étudiés sur l'électro-oxydation du méthanol.



**Figure 94** – Nanotubes trimétalliques Au/Pd<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub>. Reproduction des travaux de Kuang *et al.*<sup>[530]</sup>



## 7. Conclusion et stratégie

### 7.1. Bilan rapide sur l'état de l'art

Le couplage croisé de Suzuki-Miyaura permet de créer des liaisons carbone-carbone entre deux très grandes variétés de groupements carbonés grâce à sa versatilité. Les conditions réactionnelles peuvent également être très facilement adaptées au type de substrat utilisé, ainsi le solvant peut être modifié afin que tous les partenaires réactionnels soient solubles dans le milieu, la base peut être sélectionnée pour éviter des réactivités non désirées, mais surtout le catalyseur peut être optimisé pour obtenir une excellente conversion des réactifs et une sélectivité complète en produits cibles.

Les catalyseurs au palladium sont les plus répandus car ils tolèrent une grande diversité de groupements fonctionnels mais d'autres métaux nobles permettent aussi d'effectuer ce couplage croisé comme le platine, le rhodium, le ruthénium ou l'or. Des catalyseurs à base de nickel, cuivre, cobalt et fer ont également été développés comme alternatives aux métaux nobles. On observe également un essor important de catalyseurs bi- ou tri-métalliques à base de palladium qui exhibent, dans l'immense majorité des cas, des performances catalytiques supérieures aux analogues monométalliques.

Concernant le mécanisme de ce couplage croisé, celui-ci a été largement étudié dans la littérature. Toutefois, le rôle de la base ne fait toujours pas consensus dans le sens où la formation d'un boronate avant l'étape de transmétallation est une hypothèse en compétition avec la voie dite « oxo ». Par ailleurs, toutes ces étapes sont basées, pour la majorité d'entre elles, sur des complexes de palladium, avec une minorité d'entre elles se concentrant sur des clusters de palladium et sur quelques complexes de nickel. On remarque également qu'il y a très peu d'études mécanistiques réalisées sur des nanoparticules immobilisées. Cela provient de la difficulté expérimentale de déterminer des mécanismes réactionnels sur de tels objets. Une autre difficulté majeure pour la détermination de l'espèce active ainsi que sa génération réside dans la très faible quantité de palladium nécessaire (< ppm) pour catalyser cette réaction ; quantité bien en deçà des seuils de détection de nombreuses techniques d'analyse.

A défaut de déterminer la nature des espèces actives, quelques méthodes ont été développées pour déterminer si la catalyse se déroule en solution ou de manière hétérogène et si les catalyseurs ou précatalyseurs peuvent être ré-utilisés. Toutefois, l'expérimentateur peut également ici se heurter à des difficultés de mesure compte tenu des charges métalliques très faibles utilisées en couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

### 7.2. Stratégie

Dans ce contexte, la formation de nanoparticules en solution et la compréhension d'espèces actives à partir de ces dernières servira de cadre à ces travaux de thèse. En particulier, très peu d'articles s'intéressent à la génération d'espèces actives de palladium à partir de nanoparticules bimétalliques. C'est pourquoi l'objectif ici sera la synthèse de

nanoparticules à base de palladium et de palladium allié à un autre élément métallique, à savoir un métal de transition comme le cobalt, ou un métal pauvre comme l'étain. Cela permettra de déterminer l'influence de ce dernier sur les performances catalytiques des nanoobjets en solution.

De plus, concernant la synthèse de nano-objets en solution, il a été montré que les ligands entourant les nanoparticules ne sont pas innocents (halogènes, soufre, phosphore, etc.). A cette fin, un ligand ne présentant que des atomes "innocents" tels que le carbone, l'hydrogène et le silicium sera utilisé pour stabiliser nos nanoparticules.

Si les nanoparticules obtenues présentent une unique phase cristalline et leur distribution de tailles est très étroite, celles-ci seront immobilisées sur un support le plus inerte possible. Notre choix se portera sur la silice car ce type de matériau ne présente qu'un seul type de site de surface potentiellement réactif (les silanols) sans caractère acide marqué ni propriété redox. En s'affranchissant de ces possibles effets de support, l'analyse du devenir des particules serait plus directe. Il sera également possible de déterminer la lixiviation métallique provenant de ces nanoparticules supportées par une séparation facile du solide catalytique et de la solution réactionnelle.

Par ailleurs, les ligands stabilisant les nanoparticules pouvant présenter une gêne stérique empêchant la réaction avec les réactifs, des traitements thermiques sous gaz réactif seront envisagés pour les retirer et déterminer leur influence sur les performances catalytiques.

## 8. Références bibliographiques

- [1] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 231–237.
- [2] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 301–312.
- [3] I. Thomé, A. Nijs, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 979–987.
- [4] "Platinoïdes - L'Élémentarium," can be found under <https://www.lelementarium.fr/product/platinoïdes/>, **2019**.
- [5] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249–2295.
- [6] E. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 34–40.
- [7] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489.
- [8] R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, *0*, 144a–144a.
- [9] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [10] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581–581.
- [11] K. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [12] J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4387–4388.
- [13] B. M. Trost, T. J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 292–294.
- [14] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253–257.
- [15] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259–263.
- [16] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [17] A. O. King, N. Okukado, E. I. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [18] E. Ichi Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821–1823.
- [19] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 301–302.
- [20] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638.
- [21] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [22] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [23] M. Yamamura, I. Moritani, S.-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39–C42.
- [24] S. I. Murahashi, M. Yamamura, K. Ichi Yanagisawa, N. Mita, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2408–

- 2417.
- [25] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918–920.
- [26] S. E. Denmark, S. A. Tymonko, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9151–9154.
- [27] H. Tokuyama, S. Yokoshima, T. Yamashita, T. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3189–3192.
- [28] L. S. Liebeskind, J. Srogl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11260–11261.
- [29] J. I. Ayogu, E. A. Onoabedje, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5233–5255.
- [30] A. L. Hansen, J.-P. Ebran, M. Ahlquist, P.-O. Norrby, T. Skrydstrup, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 3349–3353.
- [31] Y. Zou, J. Zhou, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3725–3728.
- [32] D. Kurandina, M. Parasram, V. Gevorgyan, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 14212–14216.
- [33] L. Djakovitch, K. Koehler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5990–5999.
- [34] L. Djakovitch, V. Dufaud, R. Zaidi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 715–724.
- [35] Y. Mohr, M. Renom-Carrasco, C. Demarcy, E. A. Quadrelli, C. Camp, F. M. Wisser, E. Clot, C. Thieuleux, J. Canivet, *ACS Catal.* **2020**, 2713–2719.
- [36] F. W. Patureau, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9982–9983.
- [37] R. Das, M. Kapur, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 16986–16990.
- [38] S. Dana, A. Mandal, H. Sahoo, S. Mallik, G. S. Grandhi, M. Baidya, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 716–719.
- [39] P. W. Manley, M. Acemoglu, W. Marterer, W. Pachinger, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 436–445.
- [40] A. B. Pagett, G. C. Lloyd-Jones, in *Org. React.*, Wiley, **2019**, pp. 547–620.
- [41] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151–5169.
- [42] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973–4985.
- [43] N. Schneider, D. M. Lowe, R. A. Sayle, M. A. Tarselli, G. A. Landrum, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 4385–4402.
- [44] D. G. Brown, J. Boström, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 4443–4458.
- [45] E. B. Landstrom, S. Handa, D. H. Aue, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Green Chem.* **2018**, *20*, 3436–3443.
- [46] M. Y. C. Ting, L. P. E. Yunker, I. C. Chagunda, K. Hatlelid, M. Vieweg, J. S. McIndoe, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4406–4416.
- [47] Y. Jiao, Z. Ye, F. Wu, A. Xie, W. Zhao, L. Wu, X. Zhu, W. Dong, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 4553–4561.
- [48] A. Punzi, F. Babudri, G. M. Farinola, *European J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 3526–3541.
- [49] V. L. Whittle, J. A. G. Williams, *Dalt. Trans.* **2009**, 3929–3940.
- [50] K. R. Sanadi, S. P. Patil, V. G. Parale, H. H. Park, G. S. Kamble, H. M. Yadav, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 7274–7286.
- [51] Y. Li, A. Yagi, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3246–3253.
- [52] R. M. Shanahan, A. Hickey, L. M. Bateman, M. E. Light, G. P. McGlacken, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2585–2596.
- [53] J. Yu, C. Tang, X. Gu, X. Zheng, Z.-Q. Yu, Z. He, X.-G. Li, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3911–3914.
- [54] Z. Li, Y. Zhou, Y. Cui, G. Liang, *Nanoscale* **2022**, *14*, 7711–7719.
- [55] Y. Xu, Q. Wang, J. Wei, X. Peng, J. Xue, Z. Wang, S.-J. Su, Y. Wang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, e202204652.
- [56] N. J. Willis, E. D. Bayle, G. Papageorgiou, D. Steadman, B. N. Atkinson, W. Mahy, P. V. Fish, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2790–2797.
- [57] R. D. Shingare, V. Aniebok, H. W. Lee, J. B. Macmillan, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1416–1519.
- [58] S.-J. Lou, X.-H. Li, X.-L. Zhou, D.-M. Fang, F. Gao, *ACS Omega* **2020**, *5*, 5589–5600.
- [59] N. Cardullo, V. Barresi, V. Muccilli, G. Spampinato, M. D’Amico, D. F. Condorelli, C. Tringali, *Molecules* **2020**, *25*, 733.
- [60] J. Rayadurgam, S. Sana, M. Sasikumar, Q. Gu, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 384–414.
- [61] L.-L. Wang, Q. Yu, W. Zhang, S. Yang, L. Peng, L. Zhang, X.-N. Li, F. Gagosz, A. Kirschning, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6871–6881.
- [62] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [63] K. C. Lam, T. B. Marder, Z. Lin, *Organometallics* **2007**, *26*, 758–760.
- [64] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- [65] N. W. J. Scott, M. J. Ford, N. Jeddi, A. Eyles, L. Simon, A. C. Whitwood, T. Tanner, C. E. Willans, I. J. S. Fairlamb, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9682–9693.
- [66] C. M. So, O. Y. Yuen, S. S. Ng, Z. Chen, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7820–7827.
- [67] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028.
- [68] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696.
- [69] D. Blakemore, in *Synth. Methods Drug Discov. Vol. 1* (Eds.: D. Blakemore, P. Doyle, Y. Fobian), Royal

- Society Of Chemistry, **2015**, pp. 1–69.
- [70] Y. Ogiwara, D. Sakino, Y. Sakurai, N. Sakai, *European J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 4324–4327.
- [71] T. Zhang, I. Nohira, N. Chatani, *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 3783–3787.
- [72] M. Tobisu, T. Xu, T. Shimasaki, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19505–19511.
- [73] K. Balaraman, C. Wolf, *Org. Lett.* **2021**, 23, 8994–8999.
- [74] S. Sengupta, S. Bhattacharyya, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3402–3404.
- [75] L. Chen, D. R. Sanchez, B. Zhang, B. P. Carrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12418–12421.
- [76] N. Oger, F.-X. Felpin, *ChemCatChem* **2016**, 8, 1998–2009.
- [77] H. Tang, M. Liu, M. Zhu, B. Cui, Y. Shi, C. Cao, *Tetrahedron* **2021**, 98, 132431.
- [78] P. Y. Wong, W. K. Chow, K. H. Chung, C. M. So, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8328–8330.
- [79] H. N. Nguyen, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11818–11819.
- [80] B. X. Li, D. N. Le, K. A. Mack, A. McClory, N. K. Lim, T. Cravillon, S. Savage, C. Han, D. B. Collum, H. Zhang, F. Gosselin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10777–10783.
- [81] K. H. Chung, C. M. So, S. M. Wong, C. H. Luk, Z. Zhou, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1967–1969.
- [82] M. Xu, X. Li, Z. Sun, T. Tu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11539–11541.
- [83] J. Xu, O. P. Bercher, M. P. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 8608–8613.
- [84] X.-Y. Chen, X.-X. Nie, Y. Wu, P. Wang, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5058–5061.
- [85] Q. Chen, S. Wu, S. Yan, C. Li, H. Abduhulam, Y. Shi, Y. Dang, C. Cao, *ACS Catal.* **2020**, 10, 8168–8176.
- [86] P. Chatelain, C. Muller, A. Sau, D. Brykczynska, M. Bahadori, C. N. Rowley, J. Moran, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, 60, 25307–25312.
- [87] J. J. Patel, T. Blackburn, M. Alessi, H. Sawinski, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2020**, 22, 3680–3684.
- [88] A. Morishige, Y. Iyori, N. Chatani, *Helv. Chim. Acta* **2021**, 104, e2100089.
- [89] Y.-L. Zheng, P.-P. Xie, O. Daneshfar, K. N. Houk, X. Hong, S. G. Newman, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, 60, 13476–13483.
- [90] W. I. Dzik, P. P. Lange, L. J. Gooßen, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2671–2678.
- [91] A. Cervantes-Reyes, A. C. Smith, G. M. Chinigo, D. C. Blakemore, M. Szostak, *Org. Lett.* **2022**, 24, 1678–1683.
- [92] C. A. Wang, M. M. Rahman, E. Bisz, B. Dziuk, R. Szostak, M. Szostak, *ACS Catal.* **2022**, 12, 2426–2433.
- [93] J. Zhang, P. Zhang, L. Shao, R. Wang, Y. Ma, M. Szostak, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 61, e202114146.
- [94] R. Takahashi, T. Seo, K. Kubota, H. Ito, *ACS Catal.* **2021**, 11, 14803–14810.
- [95] M. Kashihara, Y. Nakao, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 2928–2935.
- [96] X.-X. Zeng, D.-H. Li, Z. Zhou, C. Xu, F.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2021**, 938, 121749.
- [97] T. A. C. Goulart, D. F. Back, S. M. E. Silva, G. Zeni, *J. Org. Chem.* **2020**, 86, 980–994.
- [98] Q. Simpson, M. J. G. Sinclair, D. W. Lupton, A. B. Chaplin, J. F. Hooper, *Org. Lett.* **2018**, 20, 5537–5540.
- [99] B. Zhao, T. Rogge, L. Ackermann, Z. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 8903–8953.
- [100] C. Amatore, F. Pflüger, *Organometallics* **1990**, 9, 2276–2282.
- [101] P. Basnet, S. Thapa, D. A. Dickie, R. Giri, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11072–11075.
- [102] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96–103.
- [103] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 412–443.
- [104] C. Munteanu, T. E. Spiller, J. Qiu, A. J. DelMonte, S. R. Wisniewski, E. M. Simmons, D. E. Frantz, *J. Org. Chemisry* **2020**, 85, 10334–10349.
- [105] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508–7510.
- [106] Y. Ping, R. Wang, Q. Wang, T. Chang, J. Huo, M. Lei, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 9769–9780.
- [107] Y. Pang, T. Ishiyama, K. Kubota, H. Ito, *Chem. – A Eur. J.* **2019**, 25, 4654–4659.
- [108] Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, 61, e202117750.
- [109] J. Thongpaen, T. E. Schmid, L. Toupet, V. Dorcet, M. Mauduit, O. Baslé, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8202–8205.
- [110] F. Colobert, A.-S. Castanet, O. Abillard, *European J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 3334–3341.
- [111] N. W. Dow, P. S. Pedersen, T. Q. Chen, D. C. Blakemore, A.-M. Dechert-Schmitt, T. Knauber, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6163–6172.
- [112] H. Doucet, *European J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 2013–2030.
- [113] A. A. Thomas, A. F. Zahrt, C. P. Delaney, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4401–4416.
- [114] H. Bonin, T. Delacroix, E. Gras, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 4714–4724.
- [115] M. Lüthy, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3444–3447.
- [116] N. A. Isley, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17707–17710.

- [117] D. Phillips, G. Brodie, S. Memarzadeh, G. L. Tang, D. J. France, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 30624–30630.
- [118] M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 3565–3568.
- [119] P. A. Payard, L. A. Perego, I. Ciofini, L. Grimaud, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4812–4823.
- [120] G. A. Molander, B. W. Katona, F. Machrouhi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8416–8423.
- [121] G. Lu, R. Franzén, Q. Zhang, Y. Xu, *Tetrahedron* **2005**, *46*, 4255–4259.
- [122] Y. Yamamoto, M. Takizawa, X.-Q. Yu, N. Miyaoura, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 928–931.
- [123] G. A. Molander, D. L. Sandrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15792–15793.
- [124] J. El-Maiss, T. M. El Dine, C. S. Lu, I. Karamé, A. Kanj, K. Polychronopoulou, J. Shaya, *Catalysts* **2020**, *10*, 296.
- [125] C. Amatore, G. Le Duc, A. Jutand, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 10082–10093.
- [126] C. Imrie, C. Loubser, P. Engelbrecht, C. W. McCieland, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 1* **1999**, *0*, 2513–2523.
- [127] M. Waheed, N. Ahmed, *Synthesis (Stuttg.)* **2017**, *49*, 4372–4382.
- [128] M. Brambilla, M. Tredwell, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 11981–11985.
- [129] M. S. Chau, C. Y. Chung, P. L. Chak, Y. K. Fuk, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7803–7806.
- [130] E. E. Lin, J. Q. Wu, F. Schäfers, X. X. Su, K. F. Wang, J. L. Li, Y. Chen, X. Zhao, H. Ti, Q. Li, T. M. Ou, F. Glorius, H. Wang, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 1–9.
- [131] H. A. Duong, W. Wu, Y. Y. Teo, *Organometallics* **2017**, *36*, 4363–4366.
- [132] C. Amatore, L. El Kaïm, L. Grimaud, A. Jutand, A. Meignié, G. Romanov, *European J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4709–4713.
- [133] X. Guo, H. Dang, S. R. Wisniewski, E. M. Simmons, *Organometallics* **2022**, *2022*, 36.
- [134] S.-W. Liang, Y. Guo, W.-C. Lee, P.-R. Zeng, T.-H. Lin, P.-Z. Xie, H.-H. Kang, I.-C. Lu, Y.-C. Chang, *ChemCatChem* **2022**, e202200736.
- [135] C. Röhlich, A. S. Wirth, K. Köhler, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 15485–15494.
- [136] S. Çakır, H. Türkmen, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5499.
- [137] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 1407–1409.
- [138] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangi, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 161–168.
- [139] R. Wethman, J. Derosa, V. T. Tran, T. Kang, O. Apolar, A. Abraham, R. Kleinmans, S. R. Wisniewski, J. R. Coombs, K. M. Engle, *ACS Catal.* **2020**, *11*, 502–508.
- [140] C. A. Malapit, J. R. Bour, C. E. Brigham, M. S. Sanford, *Nature* **2018**, *563*, 100–104.
- [141] G. Toupalas, B. Morandi, *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 324–331.
- [142] T. Niwa, Y. Uetake, M. Isoda, T. Takimoto, M. Nakaoka, D. Hashizume, H. Sakurai, T. Hosoya, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 1080–1088.
- [143] V. M. Kassel, C. M. Hanneman, C. P. Delaney, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13845–13853.
- [144] J. Z. Deng, D. V. Paone, A. T. Ginnetti, H. Kurihara, S. D. Dreher, S. A. Weissman, S. R. Stauffer, C. S. Burgey, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 345–347.
- [145] B. Liu, X. Qin, K. Li, X. Li, Q. Guo, J. Lan, J. You, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 11836–11839.
- [146] T. Hatakeyama, T. Hashimoto, K. K. A. D. S. Kathriarachchi, T. Zenmyo, H. Seike, M. Nakamura, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 8834–8837.
- [147] T. Hashimoto, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1168–1173.
- [148] R. B. Bedford, P. B. Brenner, E. Carter, T. W. Carvell, P. M. Cogswell, T. Gallagher, J. N. Harvey, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, D. R. Pye, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 7935–7938.
- [149] D. Zell, C. Kingston, J. Jermaks, S. R. Smith, N. Seeger, J. Wassmer, L. E. Sirois, C. Han, H. Zhang, M. S. Sigman, F. Gosselin, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19078–19090.
- [150] C. Mollar, M. Besora, F. Maseras, G. Asensio, M. Medio-Simón, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 13390–13397.
- [151] J. Sherwood, J. H. Clark, I. J. S. Fairlamb, J. M. Slattery, *Green Chem.* **2019**, *21*, 2164–2213.
- [152] J. I. Ortega-Gaxiola, H. Valdés, E. Rufino-Felipe, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *504*, 119460.
- [153] M. O. Sydnes, *Curr. Green Chem.* **2019**, *6*, 96–104.
- [154] S. E. Hooshmand, B. Heidari, R. Sedghi, R. S. Varma, *Green Chem.* **2019**, *21*, 381–405.
- [155] K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358–3366.
- [156] Y. Qian, S. Y. Jeong, S.-H. Baeck, M.-J. Jin, S. E. Shim, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 33563–33571.
- [157] A. de Lambert de Boisjan, C. Allemann, L. Fadini, *Helv. Chim. Acta* **2021**, *104*, e2100035.
- [158] E. O. Pentsak, V. P. Ananikov, *European J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 4239–4247.
- [159] Y. D. Lahneche, A. Lachgar, C. Mouton, J. C. Daran, E. Manoury, R. Poli, M. Benslimane, A. Labande, E. Deydier, *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *492*, 91–97.

- [160] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3047–3101.
- [161] C. Roukoss, S. Fiddy, A. de Mallmann, N. Rendón, J.-M. Basset, E. Kuntz, C. Copéret, D. Trans, C. Müller, D. Vogt, A. C. Frisch, P. B. Webb, G. Zhao, M. J. Muldoon, P. J. Pogorzelec, D. J. Cole-Hamilton, F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalt. Trans.* **2007**, 5572–5581.
- [162] A. Gevorgyan, K. H. Hopmann, A. Bayer, *Green Chem.* **2021**, *23*, 7219–7227.
- [163] A. O. Aliprantis, J. W. Canary, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985–6986.
- [164] L. P. E. Yunker, Z. Ahmadi, J. R. Logan, W. Wu, T. Li, A. Martindale, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2018**, *37*, 4297–4308.
- [165] T. Yaman, J. N. Harvey, *Faraday Discuss.* **2019**, *220*, 425–442.
- [166] M. C. D'Alterio, È. Casals-Cruañas, N. V. Tzouras, G. Talarico, S. P. Nolan, A. Poater, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 1–14.
- [167] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009–3013.
- [168] C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. M'Barki, L. Mottier, *Organometallics* **1993**, *12*, 3168–3178.
- [169] Z. Ahmadvand, M. Bayat, M. A. Zolfigol, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 2296–2309.
- [170] P.-A. Payard, A. Bohn, D. Tocqueville, K. Jaouadi, E. Escoude, S. Ajig, A. Dethoor, G. Gontard, L. A. Perego, M. Vitale, I. Ciofini, S. Wagschal, L. Grimaud, *Organometallics* **2021**, *40*, 1120–1128.
- [171] C. C. C. Johansson Seechurn, T. Sperger, T. G. Scrase, F. Schoenebeck, T. J. Colacot, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5194–5200.
- [172] G. Liu, F. Han, C. Liu, H. Wu, Y. Zeng, R. Zhu, X. Yu, S. Rao, G. Huang, J. Wang, *Organometallics* **2019**, *38*, 1459–1467.
- [173] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [174] P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, S. F. J. Hackett, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 1820–1824.
- [175] Y. Li, F. Mao, T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang, J. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2827–2832.
- [176] J. B. Brazier, B. N. Nguyen, L. A. Adrio, E. M. Barreiro, W. P. Leong, M. A. Newton, S. J. A. A. Figueroa, K. Hellgardt, K. K. (Mimi) Hii, *Catal. Today* **2014**, *229*, 95–103.
- [177] X. Lu, Q. Yu, X. Tao, T. Wang, K. Zhang, B. Li, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *610*, 125914.
- [178] J. D. Webb, S. MacQuarrie, K. McEleney, C. M. Crudden, *J. Catal.* **2007**, *252*, 97–109.
- [179] S. MacQuarrie, J. H. Horton, J. Barnes, K. McEleney, H.-P. Looock, C. M. Crudden, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 3279–3282.
- [180] M. Pérez-Lorenzo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 167–174.
- [181] B. Sun, L. Ning, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13823–13832.
- [182] E. Bulatov, E. Lahtinen, L. Kivijärvi, E. Hey-Hawkins, M. Haukka, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4831–4838.
- [183] A. S. Galushko, D. O. Prima, J. V. Burykina, V. P. Ananikov, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 620–635.
- [184] A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, *Kinet. Catal.* **2012**, *53*, 714–730.
- [185] L. Liu, A. Corma, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079.
- [186] F. Fu, J. Xiang, H. Cheng, L. Cheng, H. Chong, S. Wang, P. Li, S. Wei, M. Zhu, Y. Li, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1860–1867.
- [187] M. V. Polynski, V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3991–4005.
- [188] A. M. Trzeciak, A. W. Augustyniak, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 1–20.
- [189] K. S. S. V. Prasad Reddy, P. A. Deshpande, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 25021–25031.
- [190] K. M. Appleby, E. Dzotsi, N. W. J. Scott, G. Dexin, N. Jeddi, A. C. Whitwood, N. E. Pridmore, S. Hart, S. B. Duckett, I. J. S. Fairlamb, *Organometallics* **2021**, *40*, 3560–3570.
- [191] S. H. Newman-Stonebraker, S. R. Smith, E. Borowski, E. Peters, T. Gensch, H. C. Johnson, M. S. Sigman, A. G. Doyle, *Science* **2021**, *374*, 301–308.
- [192] C. Joshi, J. M. Macharia, J. A. Izzo, V. Wambua, S. Kim, J. S. Hirschi, M. J. Veticatt, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2959–2966.
- [193] F. Barrios-Landeros, B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8141–8154.
- [194] F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6944–6945.
- [195] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [196] J.-F. Fauvarque, F. Pflüger, M. Troupel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 419–427.
- [197] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 954–959.
- [198] A. K. Cooper, P. M. Burton, D. J. Nelson, *Synthesis (Stuttg.)* **2020**, *52*, 565–573.
- [199] C. Yang, L. Zhang, C. Lu, S. Zhou, X. Li, Y. Li, Y. Yang, Y. Li, Z. Liu, J. Yang, K. N. Houk, F. Mo, X. Guo, *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 1214–1223.
- [200] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151–

- 8156.
- [201] D. J. Jones, M. Lautens, G. P. McGlacken, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 843–851.
- [202] A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina, E. V. Vidyayeva, N. A. Lagoda, *J. Organometallic Chem.* **2020**, *929*, 121571.
- [203] P. R. Melvin, A. Nova, D. Balcells, N. Hazari, M. Tilset, *Organometallics* **2017**, *36*, 3664–3675.
- [204] B. Pudasaini, B. G. Janesko, *Organometallics* **2012**, *31*, 4610–4618.
- [205] N. W. J. Scott, M. J. Ford, C. Schotes, R. R. Parker, A. C. Whitwood, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7898–7906.
- [206] Z. Li, Y. Y. Jiang, Y. Fu, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 4345–4357.
- [207] C. C. Ho, A. Olding, R. O. Fuller, A. J. Canty, N. T. Lucas, A. C. Bissember, *Organometallics* **2021**, *40*, 2305–2310.
- [208] R. N. Dhital, A. Sen, T. Sato, H. Hu, R. Ishii, D. Hashizume, H. Takaya, Y. Uozumi, Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4797–4801.
- [209] S. Singh, R. B. Sunoj, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 6701–6710.
- [210] M. M. Beromi, A. Nova, D. Balcells, A. M. Brasacchio, G. W. Brudvig, L. M. Guard, N. Hazari, D. J. Vinyard, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 922–936.
- [211] A. A. Kurokhtina, E. V. Larina, E. V. Yarosh, A. F. Schmidt, *Kinet. Catal.* **2016**, *57*, 373–379.
- [212] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9298–9307.
- [213] A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras, *Organometallics* **2006**, *25*, 3647–3658.
- [214] N. Miyaoura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972–980.
- [215] A. A. Thomas, H. Wang, A. F. Zahrt, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3805–3821.
- [216] A. Olding, C. C. Ho, A. J. Canty, N. T. Lucas, J. Horne, A. C. Bissember, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 14897–14901.
- [217] C. P. Delaney, D. P. Marron, A. S. Shved, R. N. Zare, R. M. Waymouth, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4345–4364.
- [218] M. Butters, J. N. Harvey, J. Jover, A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, P. M. Murray, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 5156–5160.
- [219] F. Ullmann, J. Bielecki, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1901**, *34*, 2174–2185.
- [220] B. Yuan, Y. Pan, Y. Li, B. Yin, H. Jiang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 4054–4058.
- [221] T. D. Nelson, R. D. Crouch, in *Org. React.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2004**, pp. 265–555.
- [222] D. David Hennings, T. Iwama, V. H. Rawal, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1205–1208.
- [223] X. Gong, J. Wu, Y. Meng, Y. Zhang, L. W. Ye, C. Zhu, *Green Chem.* **2019**, *21*, 995–999.
- [224] M. Opanasenko, P. Štěpnička, J. Čejka, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 65137–65162.
- [225] O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 685–692.
- [226] L. Jedinák, R. Zátoková, H. Zemánková, A. Šustková, P. Cankař, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 157–169.
- [227] M. Moreno-Mañas, M. Pérez, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346–2351.
- [228] C. Adamo, C. Amatore, I. Ciofini, A. Jutand, H. Lakmini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6829–6836.
- [229] K. Murugan, D. Nainamalai, P. Kanagaraj, S. G. Nagappan, S. Palaniswamy, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, e5778.
- [230] K. M. Parida, S. Singha, P. C. Sahoo, S. Sahu, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *342–343*, 11–17.
- [231] T. E. Parmentier, S. R. Dawson, G. Malta, L. Lu, T. E. Davies, S. A. Kondrat, S. J. Freakley, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1853–1859.
- [232] H. G. Kuivila, J. F. Reuwer Jr., J. A. Mangravite, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3081–3090.
- [233] A. Bourouina, V. Meille, C. de Bellefon, *Catalysts* **2019**, *9*, 60.
- [234] J. Vandegans, A.-M. de Kersabiec, M. Hoenig, *Tech. l'ingénieur Spectrométries* **1997**, base docum.
- [235] H. Paucot, M. Potin-Gautier, *Tech. l'ingénieur Spectrométries* **2010**, base docum.
- [236] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, **2009**.
- [237] J. J. Davis, Y. Hanyu, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 265302.
- [238] Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Nano Res.* **2010**, *3*, 429–437.
- [239] C. Esnouf, *Caractérisation Microstructurale Des Matériaux - Analyse Par Les Rayonnements X et Électronique*, PPUR, Lausanne, **2011**.
- [240] V. Briois, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *Actual. Chim.* **2000**, *3*, 31–40.
- [241] A. Bourouina, V. Meille, C. de Bellefon, *J. Flow Chem.* **2018**, *8*, 117–121.
- [242] E. M. Barreiro, Z. Hao, L. A. Adrio, J. R. van Ommen, K. Hellgardt, K. K. (Mimi) Hii, *Catal. Today* **2018**, *308*, 64–70.
- [243] A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. Ten Elshof, G. Rothenberg, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 6908–6913.

- [244] I. W. Davies, L. Matty, D. L. Hughes, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10139–10140.
- [245] G. Budroni, A. Corma, H. García, A. Primo, *J. Catal.* **2007**, *251*, 345–353.
- [246] L. Gmelin, *Hand-Book of Chemistry*, **1852**.
- [247] O. N. Gorunova, I. M. Novitskiy, Y. K. Grishin, I. P. Gloriozov, V. A. Roznyatovsky, V. N. Khrustalev, K. A. Kochetkov, V. V. Dunina, *Organometallics* **2018**, *37*, 2842–2858.
- [248] V. M. Chernyshev, A. V. Astakhov, I. E. Chikunov, R. V. Tyurin, D. B. Eremin, G. S. Ranny, V. N. Khrustalev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2984–2995.
- [249] T. Yamada, T. Matsuo, A. Ogawa, T. Ichikawa, Y. Kobayashi, H. Masuda, R. Miyamoto, H. Bai, K. Meguro, Y. Sawama, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 462–469.
- [250] S. Sobhani, H. Hosseini Moghadam, J. Skibsted, J. M. Sansano, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1353–1365.
- [251] T. J. Cuthbert, E. Evoy, J. P. J. Bow, R. Guterman, J. M. Stubbs, E. R. Gillies, P. J. Ragonna, J. M. Blacquiere, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2685–2688.
- [252] M. Gómez, I. Favier, in *Met. Nanoclusters Catal. Mater. Sci.* (Eds.: B. Corain, G. Schmid, N. Toshima), Elsevier, **2008**, pp. 427–436.
- [253] C. M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10045–10050.
- [254] S. Daliran, M. Ghazagh Miri, A. R. Oveisi, M. Khajeh, S. Navalon, M. Alvaro, M. Ghaffari-Moghaddam, H. Samareh Delarami, H. Garcia, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 25221–25232.
- [255] S. L. Scott, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4706–4708.
- [256] T. Nagata, Y. Obora, *ACS Omega* **2020**, *5*, 98–103.
- [257] D. H. Everett, in *Pure Appl. Chem.*, De Gruyter, **2019**, pp. 577–638.
- [258] F. S. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270–5298.
- [259] I. Maluenda, O. Navarro, *Molecules* **2015**, *20*, 7528–7557.
- [260] I. P. Beletskaya, A. D. Averin, in *Pure Appl. Chem.*, Walter De Gruyter GmbH, **2017**, pp. 1413–1428.
- [261] G. Hedouin, S. Hazra, F. Gallou, S. Handa, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4918–4937.
- [262] E. D. Slack, P. D. Tancini, T. J. Colacot, *Organometallics Process Chem.* **2019**, 161–198.
- [263] L. C. Campeau, N. Hazari, *Organometallics* **2019**, *38*, 3–35.
- [264] S. M. Choi, S. Lee, Y. Kim, J. H. Lee, S. W. Lee, J. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2020**, *41*, 216–219.
- [265] N. Akporji, R. R. Thakore, M. Cortes-Clerget, J. Andersen, E. Landstrom, D. H. Aue, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5205–5212.
- [266] P. Y. Choy, O. Y. Yuen, M. P. Leung, W. K. Chow, F. Y. Kwong, *European J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 2846–2853.
- [267] H. Yang, J. Sun, W. Gu, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8036–8043.
- [268] L. Monnereau, D. Sémeril, D. Matt, *Actual. Chim.* **2012**, *359*, 8–12.
- [269] O. Bárta, I. Císařová, E. Mieczysłowska, A. M. Trzeciak, P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4846–4854.
- [270] T. Hoshi, T. Honma, A. Mori, M. Konishi, T. Sato, H. Hagiwara, T. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11513–11524.
- [271] W. Yang, W.-D. Xu, J.-J. Ning, Z.-G. Ren, D. J. Young, *Synlett* **2020**, *31*, A-E.
- [272] D. Roy, Y. Uozumi, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 602–625.
- [273] Y. Ding, Q. Q. Ma, J. Kang, J. Zhang, S. Li, X. Chen, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 17633–17643.
- [274] H. Joshi, O. Prakash, A. K. Sharma, K. N. Sharma, A. K. Singh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1542–1551.
- [275] R. R. Thakore, B. S. Takale, F. Gallou, J. Reilly, B. H. Lipshutz, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11647–11657.
- [276] B. S. Takale, R. R. Thakore, S. Handa, F. Gallou, J. Reilly, B. H. Lipshutz, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8825–8831.
- [277] B. X. Valderrama-García, E. Rufino-Felipe, H. Valdés, S. Hernandez-Ortega, B. A. Aguilar-Castillo, D. Morales-Morales, *Inorganica Chim. Acta* **2019**, 119283.
- [278] M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1995**, *34*, 1848–1849.
- [279] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1995**, *34*, 1844–1848.
- [280] N. Sivendran, N. Pirkl, Z. Hu, A. Doppiu, L. J. Gooßen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 25151–25160.
- [281] G. Zhang, Y. Luan, X. Han, Y. Wang, X. Wen, C. Ding, J. Gao, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2081–2085.
- [282] C. Röhlich, K. Köhler, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2263–2274.
- [283] S. Sarkar, P. Sarkar, S. Munshi, P. Ghosh, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 7307–7314.
- [284] R. Tao, K. Kang, X. Li, R. Li, R. Huang, Y. Jin, L. Qiu, W. Zhang, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12517–12525.
- [285] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723–6753.
- [286] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.



- [287] S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233–1252.
- [288] W. A. Herrmann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [289] Y. Zhang, F. Han, M. Zhang, H. Zhang, Y. Li, R. Wang, Y. Zeng, G. Liu, *Chem. Res. Chinese Univ.* **2019**, 1–6.
- [290] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101–4111.
- [291] A. Chartoire, M. Lesieur, L. Falivene, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 4517–4521.
- [292] B. H. Lipshutz, B. R. Taft, A. R. Abela, S. Ghorai, A. Krasovskiy, C. Duplais, *Platin. Met. Rev.* **2012**, *56*, 62–74.
- [293] M. M. Rahman, C. Liu, E. Bisz, B. Dziuk, R. A. Lalancette, Q. Wang, H. Chen, R. Szostak, M. Szostak, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5475–5485.
- [294] D. Shen, Y. Xu, S. L. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14938–14945.
- [295] D. Zhang, J. Yu, *Organometallics* **2020**, *39*, 1269–1280.
- [296] C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314–3332.
- [297] D. D. Lu, X. X. He, F. S. Liu, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10898–10911.
- [298] L. Benhamou, C. Besnard, E. P. Kündig, *Organometallics* **2014**, *33*, 260–266.
- [299] N. Touj, N. Gürbüz, N. Hamdi, S. Yaşar, İ. Özdemir, *Inorganica Chim. Acta* **2018**, *478*, 187–194.
- [300] N. Kaloğlu, İ. Özdemir, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2306–2313.
- [301] M. O. Karataş, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *899*, 120906.
- [302] V. A. Burilov, M. B. K. Gafiatullin, D. A. Mironova, E. D. Sultanova, V. G. Evtugyn, Y. N. Osin, D. R. Islamov, K. S. Usachev, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, *European J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 2180–2189.
- [303] G. Kurpik, A. Walczak, M. Gilski, J. Harrowfield, A. R. Stefankiewicz, *J. Catal.* **2022**, *411*, 193–199.
- [304] A. Maji, A. Singh, A. Mohanty, P. K. Maji, K. Ghosh, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17083–17096.
- [305] J. Y. Lee, R. J. Tzeng, M. C. Wang, H. M. Lee, *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *464*, 74–80.
- [306] V. M. Chernyshev, E. A. Denisova, D. B. Eremin, V. P. Ananikov, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6957–6977.
- [307] J. Ishida, M. Nakatsuji, T. Nagata, H. Kawasaki, T. Suzuki, Y. Obora, *ACS Omega* **2020**, *5*, 9598–9604.
- [308] L. Sahoo, P. K. Dhindsa, C. P. Nihal, U. K. Gautam, *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 2366–2376.
- [309] W. Wang, X. Chen, Q. Cai, G. Mo, L. S. Jiang, K. Zhang, Z. J. Chen, Z. H. Wu, W. Pan, *Eur. Phys. J. B* **2008**, *65*, 57–64.
- [310] F. Fievet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J. Y. Piquemal, L. Sicard, G. Viau, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5187–5233.
- [311] J. Zhou, Q. Yang, *Chem. - An Asian J.* **2012**, *7*, 2045–2050.
- [312] P. C. Pandey, R. Singh, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10964–10973.
- [313] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921–4925.
- [314] Y. Yu, Y. Zhao, T. Huang, H. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 159–164.
- [315] A. D. Bendre, V. P. Patil, S. S. Terdale, K. M. Kodam, S. B. Waghmode, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *909*, 121093.
- [316] P. H. C. Camargo, T. S. Rodrigues, A. G. M. da Silva, J. Wang, in *Met. Nanostructures From Control. Synth. to Appl.* (Eds.: Y. Xiong, X. Lu), Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 49–74.
- [317] L. Li, T. Wu, J. Wang, R. Wang, *Chempluschem* **2014**, *79*, 257–265.
- [318] C. Xiao, H. Ding, C. Shen, T. Yang, C. Hui, H.-J. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13466–13469.
- [319] H. Huang, Y. Wang, A. Ruditskiy, H. C. Peng, X. Zhao, L. Zhang, J. Liu, Z. Ye, Y. Xia, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7041–7050.
- [320] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, Y. Xia, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 7850–7854.
- [321] G. Collins, M. Schmidt, C. Odwyer, G. McGlacken, J. D. Holmes, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3105–3111.
- [322] G. Collins, M. Schmidt, C. O'Dwyer, J. D. Holmes, G. P. McGlacken, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 4142–4145.
- [323] F. Amoroso, S. Colussi, A. Del Zotto, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 563–567.
- [324] A. Del Zotto, D. Zuccaccia, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3934–3951.
- [325] R. G. Belli, V. C. Tafuri, M. V. Joannou, C. C. Roberts, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3094–3099.
- [326] Q. Liu, S. Jin, B. Tan, *Chem. Sci.* **2021**, *9*, DOI 10.1039/D1SC03970A.
- [327] L. Xu, F. Y. Liu, Q. Zhang, W. J. Chang, Z. L. Liu, Y. Lv, H. Z. Yu, J. Xu, J. J. Dai, H. J. Xu, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 71–78.
- [328] Z. Novák, R. Adamik, J. T. Csenki, F. Béke, R. Gavaldik, B. Varga, B. Nagy, Z. May, J. Daru, Z. Gonda, G. L. Tolnai, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 991–993.
- [329] M. Avanthay, R. B. Bedford, C. S. Begg, D. Böse, J. Clayden, S. A. Davis, J. C. Eloi, G. P. Goryunov, I. V.

- Hartung, J. Heeley, K. A. Khaikin, M. O. Kitching, J. Krieger, P. S. Kulyabin, A. J. J. Lennox, R. Nolla-Saltiel, N. E. Pridmore, B. J. S. Rowsell, H. A. Sparkes, D. V. Uborsky, A. Z. Voskoboynikov, M. P. Walsh, H. J. Wilkinson, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 994–998.
- [330] J. K. Vinod, A. K. Wanner, E. I. James, K. Koide, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 999–1001.
- [331] R. B. Bedford, M. Nakamura, N. J. Gower, M. F. Haddow, M. A. Hall, M. Huwe, T. Hashimoto, R. A. Okopie, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6110–6111.
- [332] T. Kylvälä, A. Valkonen, K. Rissanen, Y. Xu, R. Franzén, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6679–6681.
- [333] G. Antonacci, A. Ahlburg, P. Fristrup, P. O. Norrby, R. Madsen, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 4758–4764.
- [334] C. Santilli, S. S. Beigbaghlou, A. Ahlburg, G. Antonacci, P. Fristrup, P. O. Norrby, R. Madsen, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 5269–5274.
- [335] E. O. Pentsak, D. B. Eremin, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3070–3081.
- [336] Z. Novák, R. Adamik, J. T. Csenki, F. Béke, R. Gavaldik, B. Varga, B. Nagy, Z. May, J. Daru, Z. Gonda, G. L. Tolnai, *ChemRxiv* **2021**, 1–17.
- [337] M. Gholinejad, H. R. Shahsavari, M. Razeghi, M. Niazi, F. Hamed, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *796*, 3–10.
- [338] S. Han, V. P. Sheela, W. Cao, R. Balasubramanian, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8551–8558.
- [339] S. C. A. Lin, Y. H. Liu, S. M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **2020**, *39*, 123–131.
- [340] A. Majumder, R. Naskar, P. Roy, R. Maity, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1810–1815.
- [341] S. B. Wang, W. Zhu, J. Ke, M. Lin, Y. W. Zhang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2298–2306.
- [342] M. Nasrollahzadeh, A. Azarian, M. Maham, A. Ehsani, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 746–748.
- [343] P.-P. Fang, A. Jutand, Z.-Q. Tian, C. Amatore, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 12184–12188.
- [344] H.-S. Feng, F. Dong, H.-S. Su, M. M. Sartin, B. Ren, *J. Appl. Phys.* **2020**, *128*, 173105.
- [345] Z. Niu, Q. Peng, Z. Zhuang, W. He, Y. Li, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 9813–9817.
- [346] R. L. Kimber, F. Parmeggiani, T. S. Neill, M. L. Merroun, G. Goodlet, N. A. Powell, N. J. Turner, J. R. Lloyd, *Microb. Biotechnol.* **2021**, *14*, 2435–2447.
- [347] S. J. Kim, S. D. Oh, S. H. Choi, A. I. Gopalan, K. P. Lee, H. D. Kang, C. H. Shin, *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23*, 488–495.
- [348] S. J. Kim, S. D. Oh, S. Lee, S. H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, *14*, 449–456.
- [349] T. Sengupta, D. Bista, S. N. Khanna, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11459–11468.
- [350] S. Pradhan, K. Mishra, Y. R. Lee, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 10886–10894.
- [351] Y. Wu, D. Wang, P. Zhao, Z. Niu, Q. Peng, Y. Li, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2046–2048.
- [352] K. Said, A. Mesni, R. B. Salem, *Lett. Org. Chem.* **2019**, *17*, 36–45.
- [353] T. Hergert, B. Varga, A. Thurner, F. Faigl, B. Mátravölgyi, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2002–2008.
- [354] S. Handa, J. D. Smith, M. S. Hageman, M. Gonzalez, B. H. Lipshutz, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8179–8183.
- [355] W. Shi, X. Chen, S. Xu, J. Cui, L. Wang, *Nano Res.* **2016**, *9*, 2912–2920.
- [356] M. Gholinejad, F. Khosravi, M. Afrasi, J. M. Sansano, C. Nájera, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 2652.
- [357] S. J. Hoseini, A. Zarei, H. Rafatbakhsh Iran, *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 489–494.
- [358] D. Das, S. Pratihar, S. Roy, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4870–4873.
- [359] G. K. Rao, A. Kumar, M. P. Singh, A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 1–6.
- [360] A. Arora, P. Oswal, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh, A. Kumar, *Catal. Letters* **2021**, DOI 10.1007/S10562-021-03769-4.
- [361] A. Arora, P. Oswal, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh, A. Kumar, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 7214–7224.
- [362] V. Tomar, Y. Upadhyay, A. K. Srivastava, M. Nemiwal, R. K. Joshi, P. Mathur, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *940*, 121752.
- [363] K. Klauke, I. Gruber, T. O. Knedel, L. Schmolke, J. Barthel, H. Breitzke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Organometallics* **2018**, *37*, 298–308.
- [364] P. Singh, A. K. Singh, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 10037–10049.
- [365] G. K. Rao, A. Kumar, S. Kumar, U. B. Dupare, A. K. Singh, *Organometallics* **2013**, *32*, 2452–2458.
- [366] P. Oswal, A. Arora, S. Singh, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh, A. Kumar, *Catal. Commun.* **2021**, *149*, 106242.
- [367] L. X. You, H. J. Liu, L. X. Cui, F. Ding, G. Xiong, S. J. Wang, B. Y. Ren, I. Dragutan, V. Dragutan, Y. G. Sun, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 18455–18458.
- [368] P. Venkatesan, J. Santhanalakshmi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *326*, 99–106.
- [369] Y. Wu, D. Wang, X. Chen, G. Zhou, R. Yu, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12220–12223.
- [370] R. Liu, C. Xu, Y. Chen, H. Zhao, J. Sun, Z. He, W. Shan, G. Li, Q. Shi, L. Fang, J. Liu, G. Jiang, *CCS Chem.* **2022**, *4*, 671–682.
- [371] S. Hübner, J. G. de Vries, V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3–25.
- [372] S. L. Scott, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8597–8599.

- [373] T. Noël, S. L. Buchwald, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5010–5029.
- [374] D. Cantillo, C. O. Kappe, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3286–3305.
- [375] P. Veerakumar, P. Thanasekaran, K. L. Lu, S. Bin Liu, S. Rajagopal, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6357–6376.
- [376] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679.
- [377] C. R. LeBlond, A. T. Andrews, Y. Sun, J. R. Sowa, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1555–1557.
- [378] F.-X. Felpin, T. Ayad, S. Mitra, *European J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2679–2690.
- [379] L. Joucla, G. Cusati, C. Pinel, L. Djakovitch, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *360*, 145–153.
- [380] M. Seki, *Synthesis (Stuttg.)* **2006**, *2006*, 2975–2992.
- [381] J. S. Chen, A. N. Vasiliev, A. P. Panarello, J. G. Khinast, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *325*, 76–86.
- [382] K. Hong, M. Sajjadi, J. M. Suh, K. Zhang, M. Nasrollahzadeh, H. W. Jang, R. S. Varma, M. Shokouhimehr, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 2070–2103.
- [383] R. G. Heidenreich, K. Köhler, J. G. E. Krauter, J. Pietsch, *Synlett* **2002**, *2002*, 1118–1122.
- [384] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270.
- [385] V. B. Saptal, M. V. Saptal, R. S. Mane, T. Sasaki, B. M. Bhanage, *ACS Omega* **2019**, *4*, 643–649.
- [386] Y. Sun, T. Li, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 1431–1438.
- [387] V. Kandathil, B. Kulkarni, A. Siddiqua, M. Kempasiddaiah, B. S. Sasidhar, S. A. Patil, S. A. Patil, *Catal. Letters* **2020**, *150*, 384–403.
- [388] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Science* **2002**, *296*, 884–886.
- [389] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *253*, 337–358.
- [390] M. Gruttadauria, F. Giacalone, R. Noto, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2608–2618.
- [391] F. Giacalone, V. Campisciano, C. Calabrese, V. La Parola, Z. Syrgiannis, M. Prato, M. Gruttadauria, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4627–4636.
- [392] T. P. N. Tran, A. Thakur, D. X. Trinh, A. T. N. Dao, T. Taniike, *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *549*, 60–67.
- [393] A. A. Ibrahim, A. Lin, M. S. Adly, M. S. El-Shall, *J. Catal.* **2020**, *385*, 194–203.
- [394] K. Qu, L. Wu, J. Ren, X. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5001–5009.
- [395] S. Xia, Y. Yu, C. Lü, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 18601–18610.
- [396] J. R. Anasdass, P. Kannaiyan, R. Raghavachary, S. C. B. Gopinath, Y. Chen, *PLoS One* **2018**, *13*, e0193281.
- [397] L. Shao, B. Zhang, W. Zhang, S. Y. Hong, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 2114–2117.
- [398] E. Castillejos, P.-J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 2529–2533.
- [399] J. P. Tessonier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D. S. Su, R. Schlögl, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2081–2089.
- [400] X. Li, T. Hungria, C. Garcia Marcelot, M. R. Axet, P. F. Fazzini, R. P. Tan, P. Serp, K. Soulantica, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2362–2365.
- [401] J. Li, P. Huo, J. Zheng, X. Zhou, W. Liu, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 24231–24235.
- [402] S. Supriya, G. S. Ananthnag, V. S. Shetti, B. M. Nagaraja, G. Hegde, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5384.
- [403] J. Xi, H. Sun, D. Wang, Z. Zhang, X. Duan, J. Xiao, F. Xiao, L. Liu, S. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *225*, 291–297.
- [404] J. Sun, Y. Fu, G. He, X. Sun, X. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 661–667.
- [405] N. Wang, L. Ma, J. Wang, Y. Zhang, R. Jiang, *Chempluschem* **2019**, *84*, 1164–1168.
- [406] Z. Chen, E. Vorobyeva, S. Mitchell, E. Fako, M. A. Ortuño, N. López, S. M. Collins, P. A. Midgley, S. Richard, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 702–707.
- [407] R. Sang, X. Cheng, W. Li, P. Luo, Y. Zhang, R. Nie, L. Hai, Y. Wu, *Chem. Res. Chinese Univ.* **2017**, *33*, 811–815.
- [408] X. Cheng, W. Li, R. Nie, X. Ma, R. Sang, L. Guo, Y. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 454–466.
- [409] V. Somjit, M. Wong Chi Man, A. Ouali, P. Sangtrirutnugul, V. Ervithayasuporn, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 753–759.
- [410] C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougél, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 323–421.
- [411] C. Copéret, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1697–1708.
- [412] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [413] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- [414] R. Ojeda-López, I. J. Pérez-Hermosillo, J. Marcos Esparza-Schulz, A. Cervantes-Urbe, A. Domínguez-Ortiz, *Adsorption* **2015**, *21*, 659–669.

- [415] D. Gajan, C. Copéret, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2403.
- [416] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J. M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5181–5203.
- [417] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, C. Lenb, A. Fihri, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2599–2626.
- [418] R. Ciriminna, V. Pandarus, A. Fidalgo, L. M. Ilharco, F. Béland, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 755–768.
- [419] R. Sayah, K. Glegoła, E. Framery, V. Dufaud, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 373–381.
- [420] E. Tyrrell, L. Whiteman, N. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3465–3472.
- [421] H. Qiu, S. M. Sarkar, D. H. Lee, M. J. Jin, *Green Chem.* **2008**, *10*, 37–40.
- [422] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4637–4643.
- [423] N. B. Jokić, C. S. Straubinger, S. Li Min Goh, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 181–4188.
- [424] T. Begum, M. Mondal, M. P. Borpuzari, R. Kar, G. Kalita, P. K. Gogoi, U. Bora, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 539–546.
- [425] N. Gürbüz, I. Özdemir, T. Seçkin, B. Çetinkaya, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2004**, *14*, 149–159.
- [426] B. Blanco, A. Mehdi, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, C. Reyé, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8789–8791.
- [427] B. Blanco, M. Brissart, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, A. Mehdi, C. Reyé, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *297*, 117–124.
- [428] S. Farsadpour, L. T. Ghoochany, S. Shylesh, G. Dörr, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 401–407.
- [429] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, S. Wimperis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 173–181.
- [430] C. Baleizão, A. Corma, H. García, A. Leyva, *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 606–607.
- [431] A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4066–4069.
- [432] S. Wei, Z. Ma, P. Wang, Z. Dong, J. Ma, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *370*, 175–181.
- [433] S. Paul, J. H. Clark, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *215*, 107–111.
- [434] T. Begum, M. Mondal, P. K. Gogoi, U. Bora, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 38085–38092.
- [435] K. Dhara, K. Sarkar, D. Srimani, S. K. Saha, P. Chattopadhyay, A. Bhaumik, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 6395–6402.
- [436] H. Zhao, G. Ding, L. Xu, M. Cai, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 871–875.
- [437] Q. Yang, S. Ma, J. Li, F. Xiao, *Chem. Commun.* **2006**, 2495–2497.
- [438] M. Pagliaro, V. Pandarus, F. Beland, R. Ciriminna, G. Palmisano, P. D. Cara, F. Béland, R. Ciriminna, G. Palmisano, P. D. Carà, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 736–739.
- [439] M. Kim, E. Heo, A. Kim, J. C. Park, H. Song, K. H. Park, *Catal. Letters* **2012**, *142*, 588–593.
- [440] H. Veisi, A. Mirzaei, P. Mohammadi, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 41581–41590.
- [441] F. Wei, J. Liu, Q. Yang, Y. Deng, S. Han, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *110*, 107579.
- [442] J. C. Park, E. Heo, A. Kim, M. Kim, K. H. Park, H. Song, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15772–15777.
- [443] S. W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642–7643.
- [444] S. Afewerki, A. Franco, A. M. Balu, C.-W. Tai, R. Luque, A. Córdoba, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 6407.
- [445] B. Marciniak, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer Netherlands, **2009**.
- [446] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.
- [447] X. Du, Z. Huang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1227–1243.
- [448] J. A. Bennett, B. A. Davis, M. Ramezani, J. Genzer, K. Efimenko, M. Abolhasani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 9418–9428.
- [449] S. P. Chavan, G. B. B. Varadwaj, K. Parida, B. M. Bhanage, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *506*, 237–245.
- [450] M. Díaz-Sánchez, I. J. Gómez, S. Prashar, M. Horáček, M. Lamač, B. Urbán, J. Pinkas, S. Gómez-Ruiz, *Appl. Clay Sci.* **2021**, *214*, 106272.
- [451] K. Okumura, H. Iiyoshi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *325*, 111336.
- [452] M. Jacquemin, D. Hauwaert, D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *416*, 47–55.
- [453] S. S. Soomro, F. L. Ansari, K. Chatziapostolou, K. Köhler, *J. Catal.* **2010**, *273*, 138–146.
- [454] A. Aznárez, A. Gil, S. A. Korili, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 82296–82309.
- [455] J. De Tovar, F. Rataboul, L. Djakovitch, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 5797–5808.
- [456] J. De Tovar, F. Rataboul, L. Djakovitch, *J. Catal.* **2021**, *398*, 133–147.
- [457] S. Sheeba Thavamani, M. Sudharsan, A. Santhana Mariya, D. Suresh, A. Jose Amali, S. Rajeswari, T. Peter Amaladhas, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, e5752.
- [458] S. D. T. Barros, J. P. P. Duarte, L. D. S. Rocha, V. S. Ramos, M. I. R. Navarro, B. S. Archanjo, M. E.

- Medeiros, J. B. De Campos, M. E. H. M. Da Costa, E. R. Lachter, J. D. Senra, L. F. B. Malta, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 7227–7235.
- [459] B. Liu, Z. Yan, T. Xu, J. Wang, C. Li, R. Gao, J. Bai, *J. Catal.* **2021**, *399*, 15–23.
- [460] T. Lim, M. S. Han, *Catalysts* **2020**, *10*, 542.
- [461] T. Wang, X. Tao, D. Wu, X. Lu, Q. Yu, S. Liu, H. Chen, B. Li, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22539–22549.
- [462] X. Sun, S. Li, J. Cao, Y. Wang, W. Yang, L. Zhang, Y. Liu, J. Qiu, S. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 17429–17438.
- [463] G. Ding, L. Hao, H. Xu, L. Wang, J. Chen, T. Li, X. Tu, Q. Zhang, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 1–8.
- [464] P. He, B. Xu, X. Xu, L. Song, X. Wang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1011–1015.
- [465] A. Rajan, A. S. Mougharbel, S. Bhattacharya, T. Nisar, V. Wagner, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13042–13049.
- [466] S. Zhang, C. Chang, Z. Huang, Y. Ma, W. Gao, J. Li, Y. Qu, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6481–6488.
- [467] H. Wang, D. Sun, Q. Lu, F. Wang, L. Zhao, Z. Zhang, X. Wang, H. Liu, *Nanoscale* **2019**, *11*, 5240–5246.
- [468] X. Wu, W. Lin, L. Wang, N. Li, G. Tu, Y. Fu, D.-L. Chen, W. Zhu, G. Chen, F. Zhang, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 8575–8582.
- [469] J. Wang, X. Fan, B. Liu, C. Li, J. Bai, *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *252*, 123227.
- [470] R. Jahanshahi, A. Khazaei, S. Sobhani, J. M. Sansano, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 11513–11526.
- [471] M. Nasrollahzadeh, *Molecules* **2018**, *23*, 2532.
- [472] X. Zhang, P. Li, Y. Ji, L. Zhang, L. Wang, *Synthesis (Stuttg.)* **2011**, 2975–2983.
- [473] Q. Deng, Y. Shen, H. Zhu, T. Tu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 13063–13066.
- [474] G. Rezaie, A. Naghipour, A. Fakhri, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 2924–2940.
- [475] S. P. Vibhute, P. M. Mhaldar, R. V. Shejwal, D. M. Pore, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151594.
- [476] T. Tamoradi, M. Daraie, M. M. Heravi, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5538.
- [477] M. Mohammadi, A. Ghorbani-Choghamarani, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 2919–2929.
- [478] M. S. Asgari, P. Rashidi Ranjbar, R. Rahimi, M. Mahdavi, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5279.
- [479] R. Li, R. Li, C. Wang, L. Gao, Q. Chen, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 539–544.
- [480] L. Gao, C. Wang, R. Li, R. Li, Q. Chen, *Nanoscale* **2016**, *8*, 8355–8362.
- [481] V. Pascanu, Q. Yao, A. B. Gómez, M. Gustafsson, Y. Yun, W. Wan, L. Samain, X. Zou, B. Martín-Matute, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 17483–17493.
- [482] F. Carson, V. Pascanu, A. Bermejo Gómez, Y. Zhang, A. E. Platero-Prats, X. Zou, B. Martín-Matute, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 10896–10902.
- [483] X. Li, B. Zhang, R. Van Zeeland, L. Tang, Y. Pei, Z. Qi, T. W. Goh, L. M. Stanley, W. Huang, *Catal. Letters* **2018**, *148*, 940–945.
- [484] D. Cartagenova, S. Bachmann, K. Püntener, M. Scalone, M. A. Newton, F. A. Peixoto Esteves, T. Rohrbach, P. P. Zimmermann, J. A. Van Bokhoven, M. Ranocchiari, *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 954–961.
- [485] T. He, X. J. Kong, J. Zhou, C. Zhao, K. Wang, X. Q. Wu, X. L. Lv, G. R. Si, J. R. Li, Z. R. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9901–9911.
- [486] Y. Li, B. Pei, J. Chen, S. Bing, L. Hou, Q. Sun, G. Xu, Z. Yao, L. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *591*, 273–280.
- [487] H. Guo, J. Ye, Z. Zhang, Y. Wang, X. Yuan, C. Ou, Y. Ding, C. Yan, J. Wang, Y. Yao, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11915–11919.
- [488] A. Peramo, I. Abdellah, S. Pecnard, J. Mougín, C. Martini, P. Couvreur, V. Huc, D. Desmaële, *Molecules* **2020**, *25*, 1459.
- [489] Y. Cai, X. Yan, S. Wang, Z. Zhu, M. Cen, C. Ou, Q. Zhao, Q. Yan, J. Wang, Y. Yao, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2883–2887.
- [490] P. Centomo, M. Zecca, A. Zoleo, A. L. Maniero, P. Canton, K. Jeřábek, B. Corain, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4068–4076.
- [491] M. A. Newton, R. Nicholls, J. B. Brazier, B. N. Nguyen, C. J. Mulligan, K. Hellgardt, E. M. Barreiro, H. Emerich, K. K. (Mimi) Hii, I. Snigireva, P. B. J. Thompson, *Catal. Struct. React.* **2017**, *3*, 149–156.
- [492] A. Ohno, T. Sato, T. Mase, Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1–13.
- [493] G. Fusini, F. Rizzo, G. Angelici, E. Pitzalis, C. Evangelisti, A. Carpita, *Catalysts* **2020**, *10*, 330.
- [494] C. Yue, Q. Xing, P. Sun, Z. Zhao, H. Lv, F. Li, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1875.
- [495] A. Wolfson, O. Levy-Ontman, *Mol. Catal.* **2020**, *493*, 111048.
- [496] T. Baran, I. Sargin, A. Menteş, M. Kaya, *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *523*, 12–20.
- [497] Y. Dong, Y. Lai, X. Wang, M. Gao, F. Xue, X. Chen, Y. Ma, Y. Wei, *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *130*, 778–785.
- [498] S. Hemmati, M. Yousefi, M. H. Salehi, M. Amiri, M. Hekmati, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5653.

- [499] H. Veisi, A. R. Faraji, S. Hemmati, A. Gil, *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 517–523.
- [500] S. Lebaschi, M. Hekmati, H. Veisi, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *485*, 223–231.
- [501] X. Guo, J. Zhang, Y. Cui, S. Chen, H. Sun, Q. Yang, G. Ma, L. Wang, J. Kang, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 7646–7652.
- [502] Z. Wang, X. Bai, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1219*, 128538.
- [503] M. Kempasiddaiah, K. A. Sree Raj, V. Kandathil, R. B. Dateer, B. S. Sasidhar, C. V. Yelamagad, C. Sekhar Rout, S. A. Patil, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *570*, 151156.
- [504] A. Dewan, M. Sarmah, A. J. Thakur, P. Bharali, U. Bora, *ACS Omega* **2018**, *3*, 5327–5335.
- [505] R. Lakshmipathy, B. Palakshi Reddy, N. C. Sarada, K. Chidambaram, S. Khadeer Pasha, *Appl. Nanosci.* **2015**, *5*, 223–228.
- [506] M. Kempasiddaiah, V. Kandathil, R. B. Dateer, B. S. Sasidhar, S. A. Patil, S. A. Patil, *Cellulose* **2020**, *27*, 3335–3357.
- [507] T. Sultana, B. H. Mandal, M. L. Rahman, S. M. Sarkar, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4108–4112.
- [508] A. Pourjavadi, Z. Habibi, *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e4480.
- [509] D. Devi Priya, C. C. Athira, S. Mohana Roopan, *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, *36*, e6655.
- [510] M. S. Akhtar, J. Panwar, Y. S. Yun, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 591–602.
- [511] X. Li, Y. Sun, S. Wang, X. Jia, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 44094–44102.
- [512] L. Tan, X. Wu, D. Chen, H. Liu, X. Meng, F. Tang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10382–10388.
- [513] S. Sarina, H. Zhu, E. Jaatinen, Q. Xiao, H. Liu, J. Jia, C. Chen, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5793–5801.
- [514] S. K. Movahed, S. Miraghaee, M. Dabiri, *J. Alloys Compd.* **2020**, *819*, 152994.
- [515] S. Subudhi, S. Mansingh, S. P. Tripathy, A. Mohanty, P. Mohapatra, D. Rath, K. Parida, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6585–6597.
- [516] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18889–18897.
- [517] B. Mishra, D. Ghosh, B. P. Tripathi, *J. Catal.* **2022**, *411*, 1–14.
- [518] Y. S. Feng, X. Y. Lin, J. Hao, H. J. Xu, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5249–5253.
- [519] L. Wu, Y. Long, J. Ma, G. Lu, *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45*, 3809–3821.
- [520] J. C. Park, A. Kim, S. Jang, J.-I. Yang, S. W. Kang, C.-W. Lee, B.-H. Kim, K. H. Park, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 991–996.
- [521] L.-J. Zhang, X. Yao, Y. Sun, J. Zhang, C. Cai, *J. Chem. Res.* **2018**, *42*, 419–423.
- [522] N. Norouzi, M. K. Das, A. J. Richard, A. A. Ibrahim, H. M. El-Kaderi, M. S. El-Shall, *Nanoscale* **2020**, *12*, 19191–19202.
- [523] B. Liu, T. Xu, C. Li, J. Bai, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 3794–3801.
- [524] L. Sun, Q. Li, M. Zheng, S. Lin, C. Guo, L. Luo, S. Guo, Y. Li, C. Wang, B. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *608*, 2463–2471.
- [525] X. Jia, J. Zhao, Y. Lv, X. Fu, Y. Jian, W. Zhang, Y. Wang, H. Sun, X. Wang, J. Long, P. Yang, Q. Gu, Z. Gao, *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *300*, 120756.
- [526] G. Wang, P. Hao, Y. Chang, Q. Zhang, W. Liu, B. Duan, H. Zhan, S. Bi, *Nanoscale* **2022**, *14*, 2256–2265.
- [527] Y. Lu, T. N. Ye, S. W. Park, J. Li, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, H. Hosono, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14366–14374.
- [528] Y. Li, T. Wang, B. Yang, X.-K. Tian, *Int. J. Chem. Kinet.* **2016**, *48*, 3–10.
- [529] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria Diffus.* **2012**, *33*, 253–254.
- [530] W. Kuang, Z. Jiang, H. Li, J. Zhang, L. Zhou, Y. Li, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 3901–3905.



# Chapitre II





# Chapitre II – Synthèse et étude des propriétés physiques de nanoparticules mono- et bimétalliques à base de palladium

## 1. Etat de l'art sur la synthèse de nanoparticules de palladium

### 1.1. Accès à des nano-objets de taille contrôlée

Une nanoparticule est définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée comme étant un objet de toute forme dont les trois dimensions sont nanométriques, soit dans l'intervalle [1 ; 100] nm.<sup>[1]</sup> A cette échelle nanométrique, des propriétés particulières émergent, qui sont en rupture avec celles du matériau macroscopique, car la surface de l'objet considéré devient importante par rapport à son volume total, comme par exemple l'abaissement du point de fusion ou l'apparition de propriétés physiques nouvelles, magnétiques (comme le superparamagnétisme) ou optiques par effet de confinement quantique et plasmonique de surface.

Des nouvelles propriétés chimiques apparaissent également par modification de la thermodynamique illustrée par la transition granulo-dépendante de la phase cristalline ainsi que la cinétique des processus possibles ; l'or catalytique en est un exemple avec des atomes de faible coordination situés sur les arêtes et les coins des nanoparticules.<sup>[2]</sup>

Les nanoparticules, bien avant d'être synthétisées par l'Homme, ont toujours été présentes. Les feux de forêts, les éruptions volcaniques et les glaciers par exemple génèrent des nanoparticules. Mais nombre d'entre elles ont une origine anthropogénique, que cela soit intentionnel ou non (moteurs à combustion, soudure ...). Un exemple célèbre de l'utilisation de nanoparticules, bien que leur synthèse ne fût pas encore maîtrisée, est la coupe de Lycurgue (Figure 95), pour laquelle la couleur change selon l'éclairage par modification des plasmons de surface des particules d'or et d'argent qui la garnissent. Au XIX<sup>e</sup> siècle, les synthèses commencent à être mieux contrôlées et on peut trouver des applications en cosmétique,<sup>[3,4]</sup> en agro-alimentaire,<sup>[5]</sup> en médecine,<sup>[6,7]</sup> ou pour la production d'énergie<sup>[8,9]</sup> par exemple.



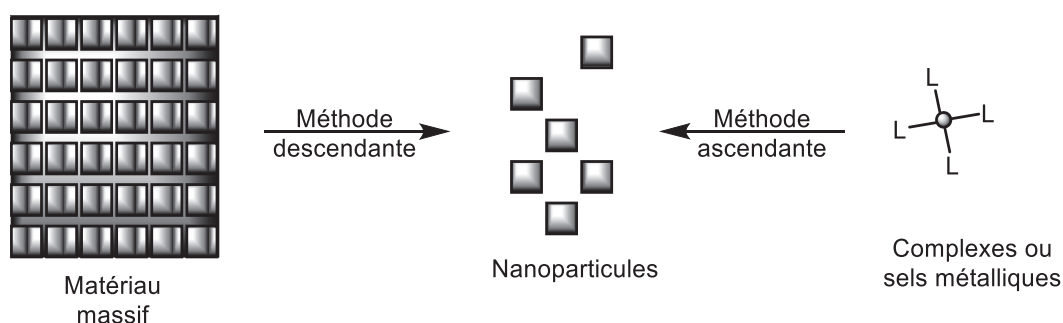
**Figure 95** – Images de la coupe du roi Lycurgue conservée au British Museum à Londres reproduite sous la licence CC BY-NC-SA 4.0. © The Trustees of the British Museum<sup>[10]</sup>

La synthèse de ces nano-objets peut être réalisée grâce à des techniques différentes groupées en deux familles : la méthode ascendante (*bottom-up* en anglais) ou la méthode

descendante (*top-down* en anglais).<sup>[11]</sup> Cette dernière rassemble essentiellement des procédés physiques de division d'un objet massif.

C'est le cas par exemple de l'ablation laser où un substrat est exposé à une impulsion laser de courte durée (de l'ordre de la nano- voire femtoseconde) et de grande puissance, qui provoque un échauffement local extrêmement intense et une vaporisation d'une partie du matériau permettant ensuite la formation de nanoparticules par refroidissement rapide du panache formé.<sup>[12]</sup>

La méthode ascendante consiste, quant à elle, majoritairement en des procédés de synthèses chimiques pour lesquels l'objet est construit atome par atome comme un jeu de construction à partir de briques élémentaires (Figure 96).



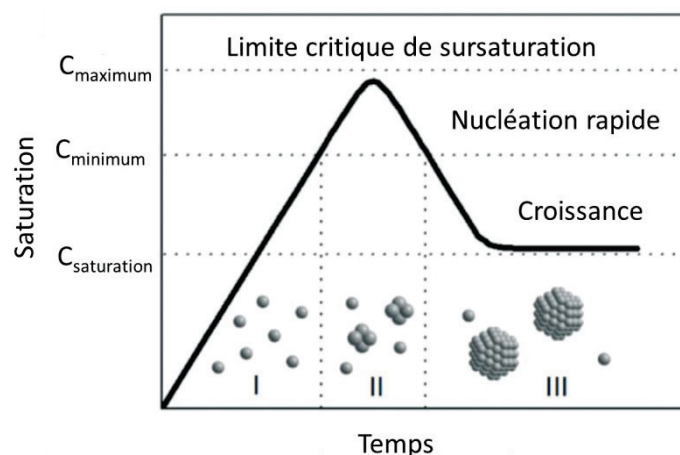
**Figure 96**– Formation de nanoparticules par méthode descendante ou ascendante.

Mais certaines techniques physiques permettent aussi d'accéder à des nanoparticules à partir de précurseurs moléculaires comme c'est le cas pour la pyrolyse du tétrachlorure de silicium en présence d'un flux d'hydrogène et d'oxygène à très haute température. Des agrégats de nanoparticules de silice non-poreuse de 5 nm à 50 nm peuvent ainsi être obtenus après refroidissement rapide.<sup>[13]</sup>

## 1.2. Méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules par voie ascendante

Il existe une multitude de voies d'obtention d'objets nanométriques, selon que soient désirées des nanoparticules de métaux, d'oxydes ou de chalcogénures, chacune d'entre elles ayant des propriétés physico-chimiques différentes.<sup>[14]</sup> Néanmoins, les leviers d'action sont communs, à savoir, favoriser une explosion de nucléation, limiter les vitesses de croissance, et influencer sur la durée de la réaction ou la quantité de réactifs mis en jeu.

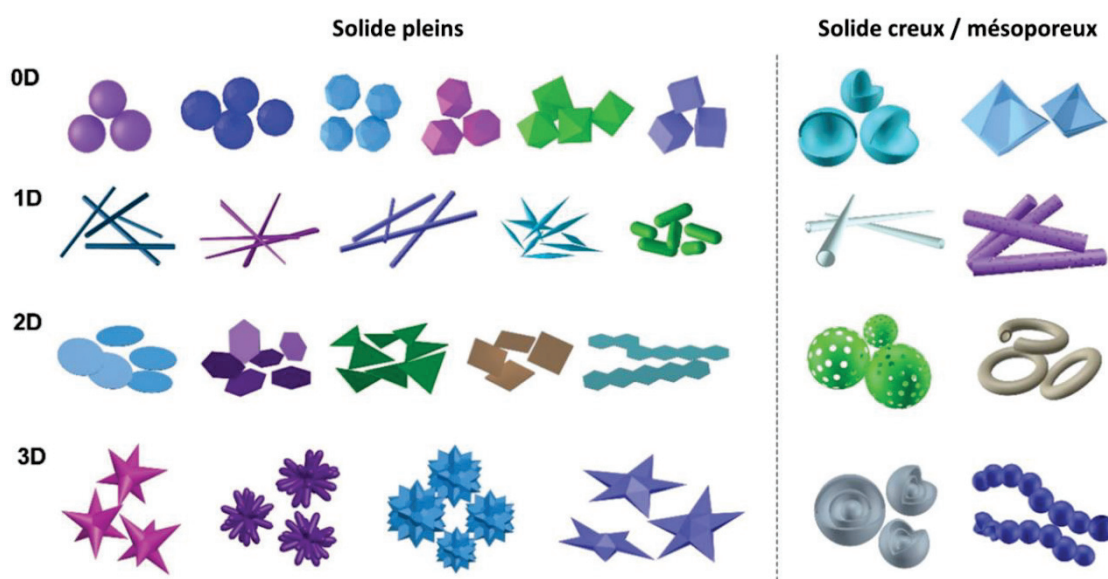
Un modèle simple fut proposé par Lamer pour comprendre la nucléation et la croissance de ces nanoparticules. La libération d'un « monomère » dans le milieu fait croître sa concentration dans le milieu jusqu'à atteindre la concentration limite de saturation. S'ensuivent alors une nucléation puis une croissance de nanoparticules par diffusion permettant de diminuer la concentration en monomère dans le milieu. Cela est illustré dans la Figure 97.<sup>[15]</sup>



**Figure 97** – Représentation schématique de la concentration du précurseur libéré dans le milieu continu de dispersion. Reproduction de la revue de Polte.<sup>[16]</sup>

Une fois les nanoparticules formées, il faut stabiliser la suspension colloïdale au risque de voir les nanoparticules s'agréger afin de minimiser leur surface exposée au milieu extérieur pour atteindre un minimum global d'enthalpie libre. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) permet de connaître les leviers utilisables par l'expérimentateur, sachant que les forces de dispersion de Van der Waals vont déjà dans le sens de la métastabilité du colloïde.<sup>[17]</sup>

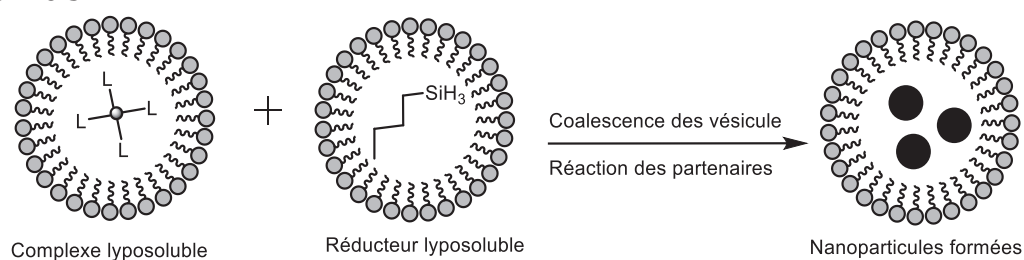
Il est par exemple possible de réduire la statistique de rencontre des nanoparticules en utilisant un milieu très visqueux, de jouer sur la charge de surface, sur la répulsion stérique entre particules grâce à un agent stabilisant ou encore de neutraliser la réactivité des atomes faiblement coordonnés en surface grâce à un agent de couverture.<sup>[18]</sup> C'est donc au chimiste de synthèse de penser aux différents outils à sa disposition pour atteindre les objets désirés. Si l'agent stabilisant ne recouvre pas de manière homogène l'intégralité des faces des nanoparticules, alors des formes variées peuvent être obtenues (Figure 98).<sup>[19]</sup>



**Figure 98** – Représentation schématique de la diversité de nanoparticules possiblement accessible selon les modes de synthèses. Reproduction des travaux de Wu *et al.*<sup>[19]</sup>

### 1.1.1. Variété des méthodes expérimentales pour l'obtention de nanoparticules

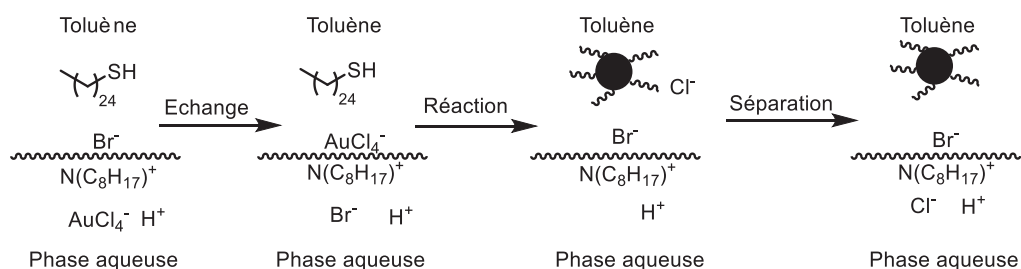
Puisque l'objectif est d'obtenir des nanoparticules de tailles contrôlées, une idée peut être un confinement des espèces générées dans une microémulsion. C'est cette technique qui a été utilisée par le groupe de Pileni à la fin des années 1980, où des micelles inverses<sup>1</sup> ont servi de microréacteurs pour la synthèse de nanoparticules de sélénure de cadmium ou de cuivre dans un mélange eau dans isooctane. Le précurseur métallique contenu dans le cœur hydrophile des micelles du tensioactif est réduit par l'hydrazine ajoutée au mélange qui va préférentiellement être soluble dans l'eau contenant le métal à l'état oxydé.<sup>[20]</sup> Depuis, plusieurs variations de cette méthode (avec des micelles directes comme en Figure 99<sup>[21]</sup> ou des micelles inverses) ont vu le jour comme par exemple le mélange de deux microémulsions contenant chacune un réactif, ce qui permet, par la coalescence de deux types de micelles, la rencontre des différents partenaires réactionnels.



**Figure 99** – Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules dans une émulsion aqueuse où les précurseurs métalliques et le réducteur sont contenus dans le cœur hydrophobe des micelles.

Une autre voie de synthèse est l'utilisation d'un milieu biphasique avec un agent de transfert de phase afin d'apporter, de manière lente, le précurseur métallique à la surface des nanoparticules en croissance. Cette technique, développée par Brust, porte maintenant son patronyme.<sup>[22]</sup> Il a été synthétisé par cette méthode des nanoparticules d'or stabilisées par du dodécane-thiol en présence de bromure de tétraoctylammonium comme agent de transfert de phase et de tétrahydroborate de sodium comme agent réducteur dans un milieu eau/toluène, comme présenté en Figure 100. De même, ce type de synthèse a fait l'objet de recherches intensives comme le présente une revue scientifique parue en 2011,<sup>[23]</sup> et cette méthode permet par exemple d'obtenir des nano-objets en forme de V et composés d'alliages bimétalliques Pd-Pt.<sup>[24]</sup>

<sup>1</sup> Les queues hydrophobes du tensioactif utilisé pointent vers le milieu continu apolaire, le cœur des micelles est hydrophile et contient le solvant polaire.



**Figure 100** – Représentation schématique de la méthode de synthèse développée par Brust impliquant un milieu biphasique.

Ces deux méthodes (émulsions et mélanges biphasiques) présentent bien des avantages mais ont le défaut de nécessiter des étapes de séparation et de purification des nano-objets synthétisés. Michael Faraday, au milieu des années 1850, a synthétisé des nanoparticules d'or par réduction de l'acide tétrachloroaurique par du phosphore blanc en remarquant que les solutions de lavage des fins films d'or obtenus produisaient des solutions rouge rubis, stables après plus de 170 ans, conservées au Faraday Museum à Londres (Figure 101).<sup>[25]</sup>



**Figure 101** – Colloïde d'or de Michael Faraday présentant un effet Tyndall. Photo prise par Paul Wilkinson et reproduite du site de The Royal Institution.<sup>[26]</sup>

Ce type de synthèse monophasique fait souvent appel à la réduction d'un sel métallique ou décomposition d'un complexe organométallique en présence d'un agent stabilisant.<sup>[27]</sup> Des nanoparticules de platine dont la forme est déterminée par la quantité d'agent stabilisant, un polyacrylate, ont pu être synthétisées par réduction du tétrachloroplatinate(II) de potassium sous flux d'hydrogène.<sup>[28]</sup> Pour éviter l'ajout d'un réducteur externe, le solvant de synthèse peut aussi être utilisé comme agent de réduction. Par exemple, des nanoparticules de platine de très faible polydispersité ont pu être obtenues par réduction de l'acide hexachloroplatinique par de l'éthanol en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent stabilisant.<sup>[29]</sup>

Certains chercheurs se sont également tournés vers la biomasse pour trouver des stabilisants, comme l'acide tannique, riche en polyphénols, ce qui peut conduire à une large gamme de nanoparticules de métaux nobles après réduction de sels par du tétrahydroborate de sodium.<sup>[30]</sup> Il est aussi possible de générer des particules directement sur un support oxyde par réaction de sels avec les silanols de surface puis traitement thermique sous flux de gaz.<sup>[31-34]</sup>

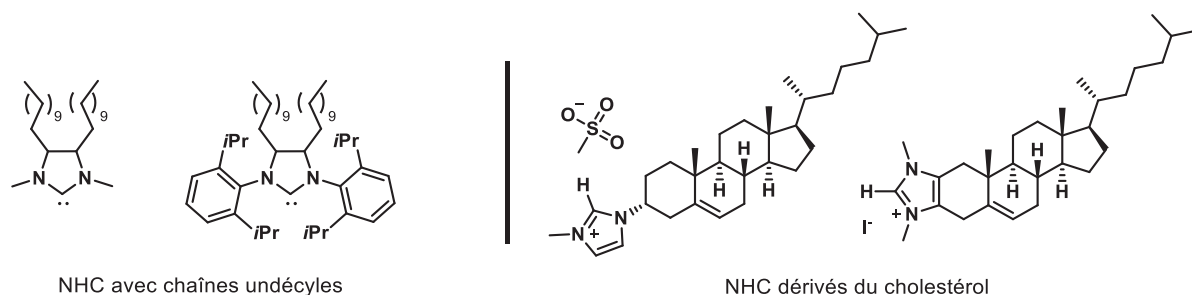
### 1.1.2. Synthèse par approche organométallique

Cette approche repose sur l'utilisation de complexes organométalliques au lieu de sels métalliques pour obtenir, dans des conditions douces, des nanoparticules de faible polydispersité. Bruno Chaudret et collaborateurs ont grandement participé au développement de cette approche avec, par exemple, la synthèse de nanoparticules de ruthénium à partir du complexe  $(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadiène})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-cyclooctatriène})\text{-ruthénium}(0)$  sous pression de dihydrogène en présence de polyvinylpyrrolidone comme agent stabilisant. La réduction des doubles liaisons des ligands et la décoordination du métal libèrent alors des atomes de Ru(0) en solution. La nucléation et la croissance des nanoparticules ont ensuite lieu avec stabilisation des nanoparticules formées par le polyvinylpyrrolidone.<sup>[35]</sup>

De manière intéressante, les équipes de Frank Glorius et Chaudret ont également mis au point la stabilisation de nanoparticules par des ligands carbéniques N-hétérocycliques, abrégés NHCs, dont deux revues récentes présentent les enjeux et aboutissements majeurs.<sup>[36,37]</sup>

Ce type de ligand, depuis sa découverte d'abord par Bertrand sous forme non cyclisé<sup>[38]</sup> puis Wanzlick,<sup>[39]</sup> Öfele,<sup>[40]</sup> et Arduengo<sup>[41]</sup> entre autres, a montré sa grande utilité dans la stabilisation de composés organométalliques par ses effets électroniques proches de ceux des ligands phosphines sans que l'environnement ne joue sur la  $\sigma$ -donation et la  $\pi$ -rétrodonation, ce qui était le cas jusqu'alors avec les phosphines.<sup>[42]</sup>

Il a été montré qu'il est possible d'isoler dans un premier temps le ligand carbénique pour s'en servir comme agent stabilisant ou de le synthétiser *in situ* si celui-ci n'est stable qu'en solution, menant dans les deux cas à des distributions similaires de particules de ruthénium.<sup>[43]</sup> L'avantage de ce type de ligand est sa grande facilité d'aménagement structural et fonctionnel. Ainsi, des chaînes undécyles<sup>[44]</sup> ou des dérivés de cholestérol<sup>[45]</sup> comme substituants de NHCs ont permis l'accès à des particules de ruthénium pour des réactions d'oxydation et hydrogénation respectivement (Figure 102).

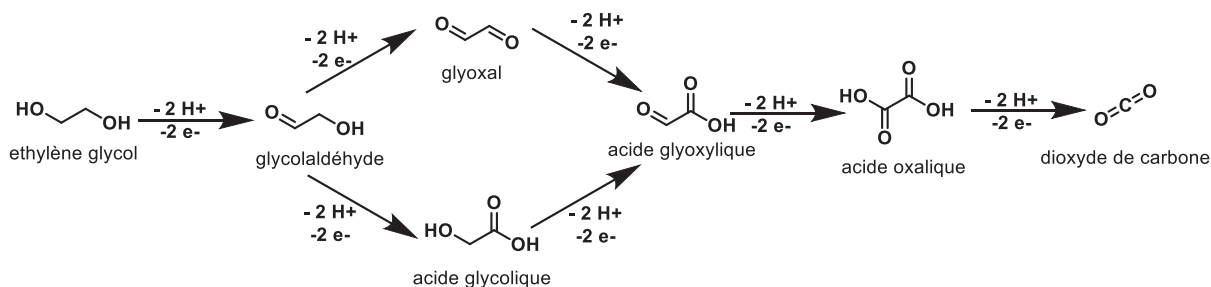


**Figure 102** – Ligands de type carbène N-hétérocyclique stabilisant des nanoparticules.

La coordination de ces ligands a été étudiée sur le ruthénium<sup>[46]</sup> entre autres par RMN de l'état solide et sur l'or par microscopie à effet tunnel, spectroscopie photoélectronique X (XPS) et calcul théorique en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>[47]</sup>. Ces travaux ont été repris<sup>[48]</sup> et développés par l'équipe de Cathleen Crudden sur des surfaces étendues d'or.<sup>[49]</sup>

Il est également possible de travailler avec de plus petits agents stabilisants. Sun et collaborateurs ont publié il y a une dizaine d'années la formation de nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite),<sup>[50]</sup> platine<sup>[51]</sup> et palladium<sup>[52]</sup> par réduction des complexes acétylacétonate des métaux correspondants (respectivement  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) avec le N,N-dibutyl-1-butanamine-borane (1:1), en présence d'oléylamine, acide oléique et/ou alcool selon les formes de particules souhaitées. Les amines aliphatiques ou aromatiques sont au centre de thèmes de recherches de plusieurs groupes pour la compréhension des mécanismes d'interaction entre le ligand et les particules.<sup>[53]</sup>

D'autres synthèses ont été mises au point dans lesquelles le solvant utilisé pour la stabilisation de la suspension colloïdale est aussi employé en tant que réducteur et certaines de ces formes oxydées peuvent jouer le rôle de ligand stabilisant. C'est le cas des polyols dont l'application a été développée par exemple par le groupe de Fiévet (Figure 103).<sup>[54]</sup> Le groupe de Gómez a également grandement contribué au développement de cette méthode de synthèse et a publié récemment une revue entièrement consacrée à la synthèse de nanoparticules de palladium aux propriétés texturales contrôlées par méthode polyol, ainsi que leurs propriétés catalytiques de couplage croisé et de réaction d'hydrogénation d'alcènes variés.<sup>[55]</sup>

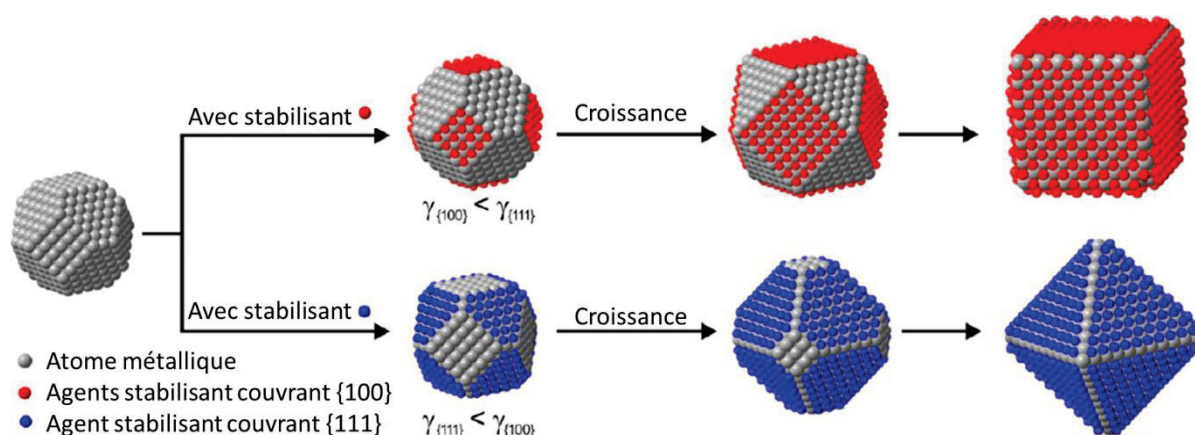


**Figure 103** – Rationalisation de l'effet réducteur du ligand dans la synthèse polyols par oxydation ménagée des fonctions alcools possiblement jusqu'à la formation de dioxyde de carbone. Reproduction des travaux de l'équipe de Fiévet.<sup>[54]</sup>

### 1.1.3. Synthèse de nanoparticules monométalliques de palladium

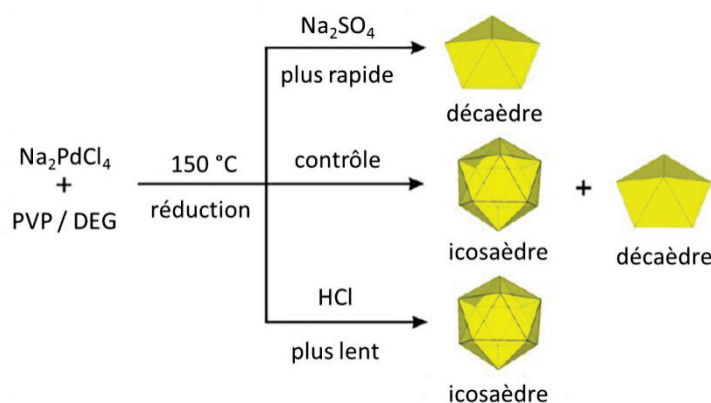
Pour le palladium, plusieurs méthodes sont disponibles pour synthétiser des nanoparticules. De nombreuses formes sont accessibles, comme des nanocubes<sup>[56]</sup> ou des nano-batônnets<sup>[57]</sup> en plus de particules sphériques,<sup>[58]</sup> tout en gardant le même agent stabilisant, le PVP. Il « suffit » de modifier les additifs pour stabiliser, lors de la croissance des nano-objets, certains plans cristallographiques, forçant une élongation selon d'autres plans (Figure 104).<sup>[59]</sup>





**Figure 104** – Polyèdre de Wulff qui peut être modifié selon la phase cristallographique recouverte par l’agent stabilisant utilisé durant la synthèse. Reproduction des travaux de Xia *et al.*<sup>[59]</sup>

La morphologie des nanoparticules a également été intensivement étudiée sur le palladium et une synthèse polyols mettant en jeu la réduction de tétrachloroplatinate(II) de sodium par du diéthylène glycol a montré que l’ajout de sulfate de sodium ou d’acide chlorhydrique permet de passer d’un dodécaèdre à un icosaèdre (Figure 105).<sup>[60]</sup>

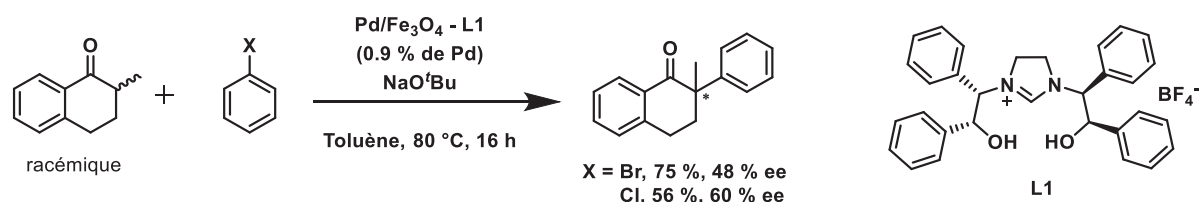


**Figure 105** – Modification morphologique des nanoparticules de palladium formées par ajout d’acide chlorhydrique ou sulfate de sodium. Reproduction des travaux de Huang *et al.*<sup>[60]</sup>

Les ligands utilisés pour la préparation de nanoparticules peuvent être très variés, comme par exemple des aminosilanes qui stabilisent des nanoparticules de palladium par la partie amine et qui présentent une activité peroxydase,<sup>[61]</sup> le tétrahydroborate de sodium,<sup>[62]</sup> ou encore le borazane impliqués dans la réduction du complexe de type PEPPSI en conditions douces.<sup>[63]</sup>

Pour en revenir à l’utilisation de NHCs pour la formation de nanoparticules de palladium, l’utilisation d’un complexe de type Pd-NHC peut conduire à l’obtention d’une suspension colloïdale où ce ligand ancillaire demeure à proximité des particules permettant une bonne dispersion des nanoparticules dans le solvant.<sup>[64]</sup> Il a aussi été démontré que des ligands carbéniques chiraux peuvent être utilisés pour stabiliser la surface de particules de Pd déposées sur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ces nanoparticules supportées ont été

utilisées avec succès en  $\alpha$ -arylation énantiosélective d'un tétralone asymétrique (Figure 106).<sup>[65]</sup>



**Figure 106** – Emploi d'un NHC formé *in situ* pour l'arylation énantiosélective de tétralone.

#### 1.1.4. Caractérisation et contrôle des espèces formées

Diverses techniques analytiques peuvent être utilisées pour caractériser ces nanoparticules en solution. Parmi celles-ci, la diffusion dynamique de la lumière (DLS pour *Dynamic Light Scattering* en anglais) peut permettre l'analyse d'objets dont les diamètres hydrodynamiques sont inférieurs au nanomètre comme cela a été prouvé sur des solutions de sucrose.<sup>[66]</sup> Mais cette méthode est limitée car elle implique une absence d'émission de lumière après interaction entre le faisceau lumineux et la particule, ce qui n'est pas toujours le cas avec des nanoparticules métalliques ou oxydes. C'est d'après cette méthode que LaMer a développé la théorie des sols, c'est-à-dire une phase dispersée solide dans un milieu continu liquide.<sup>[67]</sup>

En s'appuyant sur les spectres d'absorption UV-Visible des particules en fonction de leur taille, un groupe de recherche a mis au point un procédé de synthèse de nanocatalyseurs en réacteur continu avec une possible rétroaction sur les conditions expérimentales par les données spectroscopiques.<sup>[68]</sup>

Néanmoins, les méthodes d'analyse de ces nano-objets les plus courantes/simples sont celles déjà évoquées dans le Chapitre I. La MET permet de déterminer la taille des particules métalliques ainsi que leur composition grâce à un couplage EDXS. La méthode de RMN DOSY (pour *Diffusion Ordered Spectroscopy* en anglais) permet quant à elle de déterminer le rayon hydrodynamique des nanoparticules et d'avoir par conséquent la taille caractéristique de la nanoparticule avec sa couronne de ligands et solvatée.

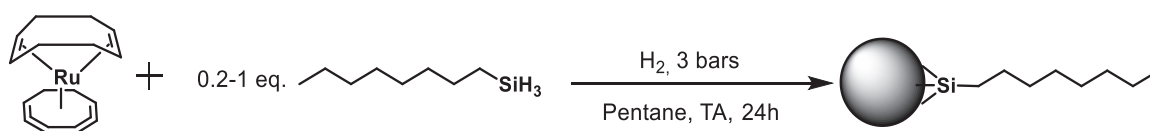
La nanodiffraction *in situ* ou la diffraction des rayons X permet d'accéder à des informations sur les phases cristallines en présence. La spectroscopie photoélectronique X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy* en anglais) permet quant à elle de déterminer leur composition ainsi que le degré d'oxydation en surface des différents éléments. La spectroscopie d'absorption des rayons X permet de déterminer un ordre local, un degré d'oxydation et un environnement autour de l'élément analysé. La chimisorption est une méthode applicable pour des nanoparticules supportées et qui permet de quantifier les sites actifs de surface et de pouvoir calculer une dispersion métallique par connaissance de la quantité de métal impliqué.

## 2. Synthèse et caractérisation d'une suspension colloïdale de nanoparticules de palladium

### 2.1. Etat de l'art du laboratoire sur l'utilisation de silanes comme agents stabilisants

Ces dernières années, le laboratoire a développé la synthèse de petites nanoparticules de différents métaux tardifs dans des conditions douces avec des précurseurs organométalliques et l'emploi de silanes primaires comme réducteurs et agents stabilisants en présence ou non de dihydrogène gazeux (4 bars).

Le premier exemple est celui des nanoparticules de ruthénium formées à partir du complexe  $(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadiène})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-cyclooctatriène})\text{ruthénium}(0)$  en présence de *n*-octylsilane sous pression d'hydrogène à température ambiante, conduisant à des nanoparticules de 2 à 3 nm de diamètre couvertes de fragments alkylsilanes sans hydrure résiduel (Figure 107).<sup>[69]</sup> Des études ultérieures ont prouvé qu'il y avait une hydrogénolyse partielle des chaînes alkyles du ligand silane stabilisant, surtout à faible ratio silane/ruthénium.<sup>[70]</sup>



**Figure 107** – Synthèse d'une suspension de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des ligands octylsilyles.

Il est à noter que ce protocole s'inspire des travaux réalisés par l'équipe de Chaudret qui avait développé une synthèse de particules de ruthénium de diamètre similaire en présence d'alkylamines ou d'alkylthiols en conditions douces.<sup>[71]</sup>

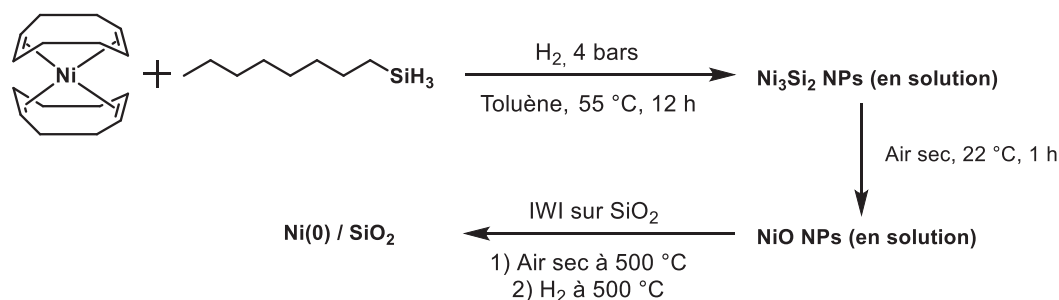
L'utilisation d'un silane pour la synthèse de nanoparticules métalliques a ensuite été étendue au platine à partir du complexe *bis*(dibenzylidèneacétone)platine(0). L'obtention de particules cristallines d'un diamètre moyen de 1,8 nm et stabilisées par des fragments *n*-octylsilyles a ainsi été observée.<sup>[72]</sup> Il a été montré que les ligands hydrogénosilanes ne sont pas innocents et peuvent réduire des complexes organométalliques de platine comme le  $(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadiène})\text{diméthylplatine(II)}$  sans ajout d'hydrogène gazeux.<sup>[73]</sup> Des synthèses dérivées de ce protocole ont été mises au point à partir d'autres précurseurs de platine comme par exemple le complexe de Karstedt (tris(1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)diplatine(0)) et à plus basse température menant à des particules actives en hydrosilylation d'alcènes avec obtention exclusive du produit d'hydrosilylation linéaire *anti*-Markovnikov.<sup>[74]</sup>

La même méthode a été utilisée pour former des nanoclusters de fer formés à partir de dodécarbonyltrifer(0) ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) en présence de *n*-octylsilane sans que la quantité de silane n'influence la taille de ces nano-objets. Il a été montré que l'environnement autour des atomes de fer est proche de celui du précurseur organométallique si la synthèse est faite à basse température (entre 80 °C et 120 °C) alors

qu'une température plus importante entraîne une formation majoritaire d'oxyde de fer cristallin.<sup>[75]</sup>

L'octacarbonyldicobalt(0) donne vraisemblablement les mêmes types de clusters que ceux observés dans le cas de fer sans que le nombre d'équivalents de *n*-octylsilane, variant de 7,5 % à 100 %, ne soit un paramètre discriminant sur le diamètre des nanoagrégats obtenus (1 et 2 nm). Ceux-ci présentent une activité intéressante en catalyse d'hydrosilylation d'alcènes terminaux et internes, dont la dernière réactivité est non accessible avec l'analogue de fer ou platine.<sup>[76]</sup>

Des nanoparticules de nickel de type Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> ont également pu être obtenues par un mode opératoire similaire.<sup>[77]</sup> L'originalité de cette synthèse réside dans le fait que l'on obtient ici des nanoparticules de siliciure de nickel. Ces nanoparticules peuvent être ensuite transformées en nanoparticules d'oxyde de nickel, NiO, par oxydation sous air sec ou de nickel métallique par réduction subséquente, de manière simple et sans résidu organique (Figure 108).



**Figure 108** – Méthode d'obtention de diverses phases de nickel à partir de NPs de Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>.

Cette dernière phase est trouvée très active pour le reformage à sec du méthane par rapport aux catalyseurs conventionnels de nickel sur silice ou dioxyde de cérium.<sup>[77]</sup> Ces nanoparticules de siliciure de nickel présentent également une activité modérée en hydrosilylation d'alcènes, menant à de la silylation déshydrogénante ou de la dimérisation du vinyle lorsque la suspension colloïdale est utilisée telle quelle.<sup>[78]</sup>

Enfin, des nanoparticules d'or de  $2,1 \pm 1,0$  nm ont été synthétisées avec un protocole utilisant le *n*-octylsilane comme agent stabilisant en mélange biphasique en partant du tétrachloroaurate(III) d'hydrogène en présence de bromure de tétraoctylammonium comme agent de transfert de phase entre la phase aqueuse et la phase organique (toluène) et de tétrahydroborate de sodium employé comme réducteur. L'avantage de cette voie de synthèse est qu'il est possible d'utiliser des sels inorganiques et éviter l'emploi de complexes organométalliques nécessitant des conditions strictes de manipulation sous atmosphère inerte. Ces nanoobjets ont montré de grandes performances pour l'époxydation de *trans*-stilbène.<sup>[79]</sup>

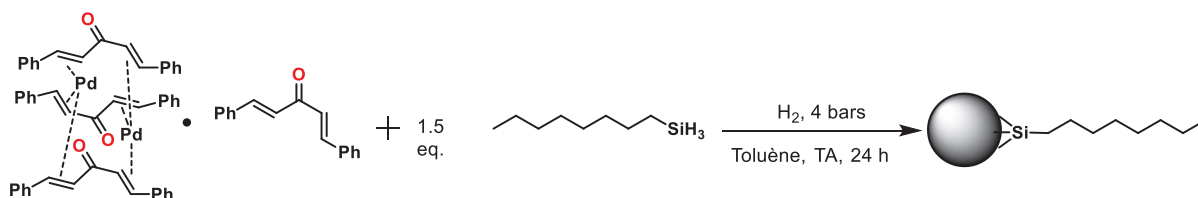
Des études non publiées par le groupe ont montré que des chaînes courtes de type butyle ne permettent pas une stabilisation suffisante. Le *n*-octylsilane permet d'accéder à des nanoparticules de métaux nobles différents, à des températures entre 20 et 60 °C.

## 2.2. Formation de nanoparticules de palladium

En s'inspirant des travaux antérieurs conduits au laboratoire, l'objectif de ce travail est d'obtenir des nanoparticules de palladium de taille contrôlée en solution et présentant une faible polydispersité en utilisant un silane comme stabilisant. Afin de pouvoir étudier les propriétés catalytiques de nanoparticules de palladium, nous chercherons à obtenir des suspensions colloïdales de nanoparticules monodisperses mais avec une taille moyenne différente selon les lots synthétisés. En effet, pouvoir possiblement corrélérer une propriété physique (la taille des nanoparticules ici) à une activité chimique (activité catalytique en réaction de couplage C-C ici) permettrait une meilleure compréhension des phénomènes catalytiques et l'établissement d'une relation structure-propriété.

La synthèse employée implique, par analogie avec les synthèses maîtrisées au laboratoire, le  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-dba}$ , précurseur commercial, et 1,5 équivalents de *n*-octylsilane. Cette synthèse se fait à température ambiante dans le toluène sous agitation et avec une pression absolue de 4 bars de dihydrogène après dégazage (Figure 109). Le choix du précurseur métallique a été guidé par une absence d'halogénures que l'on trouve par exemple dans le dibromopalladium(II) et qui pourraient rester chimisorbés sur la surface des nanoparticules obtenues.

De même, nous n'avons pas choisi le tétrachloropalladate(II) de potassium qui, après formation de nanoparticules, génère des sels qui peuvent se chimisorber sur les particules ou cristalliser dans un solvant peu dissociant et piéger le palladium par une possible co-cristallisation.



**Figure 109** – Schéma de synthèse d'une suspension colloïdale de nanoparticules de palladium dans le toluène.

Il est intéressant de noter que même si le complexe organométallique de départ est utilisé depuis 1970, date de sa première synthèse,<sup>[80]</sup> alors nommé  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , des études plus récentes ont montré par DOSY notamment que sa structure correcte est un complexe tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) à proximité d'un ligand dba libre.<sup>[81]</sup> En effet, une analyse élémentaire ne permet pas de distinguer entre ces deux structures. La position des cycles aromatiques sur les ligands, en position *cis* ou *trans* par rapport à la cétone de part et d'autre de la double liaison carbone-carbone  $\alpha$ , quant à elle, a été déterminée par NOESY (pour *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*), diffraction des rayons X (DRX) et calculs théoriques par DFT.<sup>[82]</sup> Et celle-ci peut changer selon les solvants utilisés.

Par réduction des alcènes conjugués des ligands dba, une libération d'atomes de palladium au degré d'oxydation 0 se produit. Cette réduction peut être effectuée par du

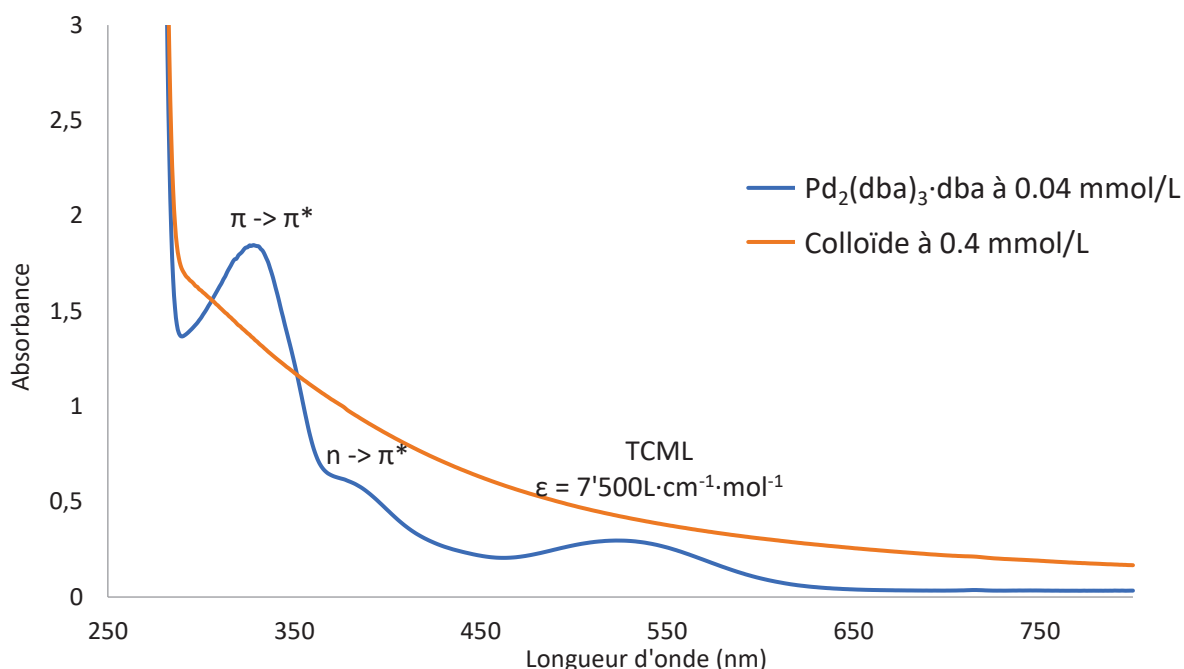
dihydrogène moléculaire ou bien par les silanes uniquement, ayant alors un double rôle de réducteur et d'agent stabilisant. Après formation de ces atomes métalliques « nus » ou simplement solvatés par le toluène, vont s'amorcer une nucléation et croissance de nanoparticules métalliques<sup>[83]</sup> dont la surface va être recouverte, du moins partiellement, par le ligand silane qui prévient l'agglomération des particules ainsi formées.<sup>[84]</sup> Après une nuit de réaction, un changement de couleur de carmin à brun est observé, signe d'une réactivité certaine mais la consommation complète du précurseur métallique et la formation effective des nanoparticules désirées doivent être démontrées (cf. ci-dessous).

### 2.3. Caractérisation des suspensions colloïdales de nanoparticules de palladium

#### 2.3.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La conversion complète du précurseur organométallique est démontrée par spectroscopie UV-visible. Cette technique est très sensible comparée aux autres spectroscopies et permet de travailler à des concentrations très faibles en métal.

Il est observé la disparition de la bande large de transfert de charge du métal au ligand (TCML) localisée à 530 nm (Figure 110). Aussi, la rupture du système conjugué par hydrogénation des liaisons C=C du ligand dba se traduit par la disparition de la bande centrée à 330 nm correspondant à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  tout comme l'épaule à 390 nm associé à la transition interdite de symétrie  $n \rightarrow \pi^*$  de plus faible énergie.



**Figure 110** – Spectre d'absorption dans le toluène à 298 K du Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba et du colloïde de palladium formé.

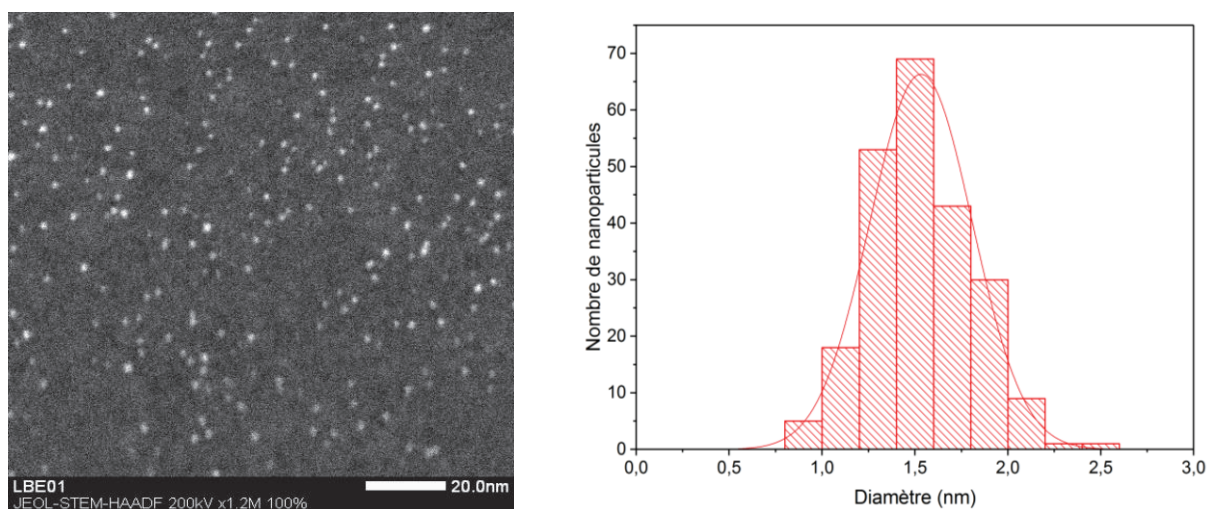
Cette attribution est basée sur celle du complexe supposé Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> de structure proche à celle reportée dans la littérature<sup>[85]</sup> ainsi que celle du ligand seul<sup>[86,87]</sup>. Une fois

encore, il est nécessaire de se souvenir que la formule  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  à l'état solide ne traduit pas son comportement en solution car le complexe est solvaté par une molécule du milieu, comme cela a été montré avec du benzène, du dichlorométhane ou du chloroforme.<sup>[81,82]</sup> Ce même phénomène a été observé avec l'analogue de platine de ce complexe.<sup>[88]</sup> Le transfert de charge du ligand au métal, soit le processus inverse n'est pas possible car le métal est de configuration  $d^{10}$  et ne peut pas accepter plus d'électrons issus de l'interaction des orbitales  $4d$ ,  $5s$  et  $4p$  (pleines) avec les orbitales moléculaires du ligand. Le solvant étant le toluène, aucun signal n'est détectable en deçà de 280 nm à cause de l'absorption de la totalité de cette partie du spectre UV par les molécules de solvant.

### 2.3.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission

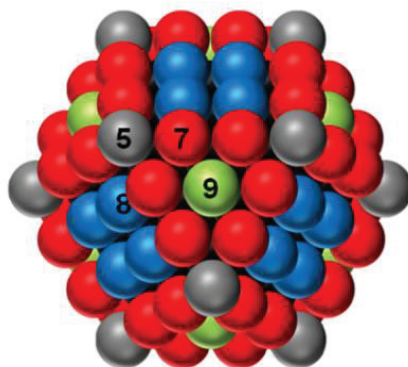
Ces suspensions colloïdales ont ensuite été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) en utilisant un biais. Après avoir déposé une goutte de la suspension diluée sur une grille de microscopie et laissé le solvant s'évaporer, le résidu solide est analysé. La dynamique des particules en solution et leur interaction sont par conséquent occultées. Les résultats montrent que les colloïdes sont composés de nanoparticules sphériques et cristallines de palladium à une concentration pouvant aller de 300 ppm à 1000 ppm en poids de palladium, correspondant à des concentrations molaires de  $2,5 \mu\text{mol/mL}$  à  $8,2 \mu\text{mol/mL}$  et dont les tailles moyennes sont de  $2,1 \pm 0,4 \text{ nm}$  pour les plus faibles concentrations et comprises, pour les colloïdes les plus concentrés, entre  $1,6 \pm 0,3 \text{ nm}$  et  $2,1 \pm 0,3 \text{ nm}$  selon les lots obtenus (Figure 111).

Malgré l'augmentation de la concentration en palladium dans le milieu réactionnel et une température comprise en  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , les tailles et polydispersités des nanoparticules semblent peu changées.



**Figure 111** – Gauche : cliché de microscopie électronique (STEM-HAADF) d'un colloïde de palladium à une concentration de 1000 ppm. Droite : histogramme de distribution de tailles des nanoparticules correspondantes et loi normale correspondante.

En considérant un cuboctaèdre parfait de palladium pour modéliser ces particules (Figure 112), les tailles obtenues correspondent à des clusters de 4 ou 5 atomes d'arête pour des dispersions métalliques de 62,6 % ou 52,4 %.<sup>[89]</sup> Des essais de réduction du nombre d'équivalents de stabilisant silane (1 équivalent) ont été réalisés afin d'obtenir des lots de suspensions colloïdales de nanoparticules de palladium présentant des tailles moyennes différentes, mais les résultats ne montrent pas de différences significatives sur les dispersions métalliques obtenues.



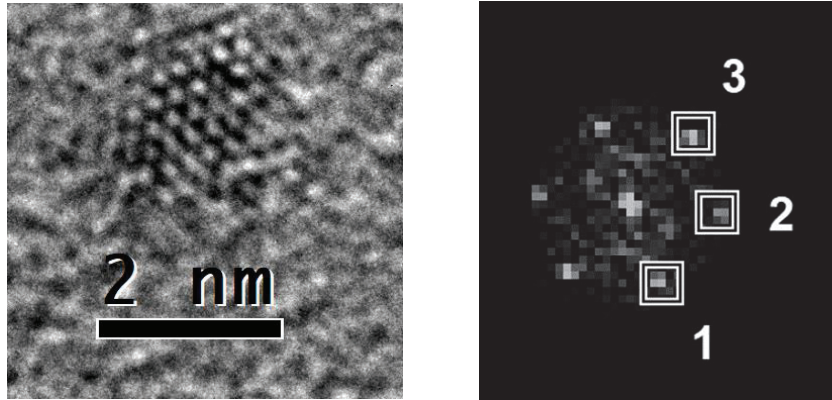
**Figure 112** – Représentation d'un cuboctaèdre parfait avec 4 atomes par arête. Les nombres représentent la coordination de chacun des atomes distingués par une couleur différente. Reproduction des travaux cités ci-dessus.<sup>[89]</sup>

En effet, les nanoparticules obtenues ont un diamètre de  $2,4 \pm 0,6$  nm, ce qui semble indiquer une faible croissance de taille d'un atome supplémentaire sur les arêtes du polyèdre régulier avec la diminution du nombre d'équivalents de silane, mais l'écart-type de la distribution ne permet pas d'attester d'une différence significative avec les lots précédents.

Ces suspensions colloïdales sont stables dans le temps lorsque conservées au réfrigérateur. En effet, après plus de 3 ans de conservation, une observation en microscopie électronique (STEM-HAADF) ne montre pas de modifications de taille ou de morphologie. Cette technique de microscopie permet d'observer de très petits objets autrement non ou difficilement visibles par microscopie en transmission classique en champ clair donc en faisceau direct. En champ clair, le film carbone est très visible et rend plus ardue la mesure des tailles de particules car un contraste de phase est aussi présent puisque le film a une épaisseur variable.<sup>[90,91]</sup>

Une étude en microscopie électronique en transmission conventionnelle a pu permettre d'obtenir plus d'informations sur la partie interne des nanoparticules. En effet, une tentative de travail en haute résolution a conduit à la découverte d'une certaine cristallinité des nanoobjets synthétisés, comme en témoigne la transformée de Fourier faite *a posteriori* sur le cliché de MET avec la présence de trois taches de diffraction correspondant à trois familles de plans réticulaires différents (Figure 113).





**Figure 113** – Gauche : Cliché d’une nanoparticule de palladium en suspension colloïdale en microscopie électronique en transmission à haute résolution en champ clair. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue.

A partir de ces données, il est possible de remonter à des distances interplanaires et des angles entre les différents plans annotés par leurs indices de Miller  $(h,k,l)$  qui sont résumés dans le Tableau 2. Par comparaison avec les données tabulées du fichier de diffraction de poudre, il est alors possible d’attester de la formation d’une phase cristalline de palladium hexagonal puisque tous les pics sont indexés selon la notation de Miller et la largeur des pics est inférieure à  $0,06^\circ$ .

L’accord entre les données expérimentales et tabulées est de très bonne qualité et l’autre phase cristalline connue du palladium, cubique, ne correspond pas aux données mesurées. Le cœur des nanoparticules est donc formé de Pd hexagonal.

**Tableau 2** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°01-072-0710 du palladium hexagonal.

		Données expérimentales	Données tabulées du Pd
<b>Distance (nm) <math>(h,k,l)</math></b>	N°1	0,241 $(1,0,0)$	0,241 $(1,0,0)$
	N°2	0,229 $(0,1,1)$	0,227 $(0,1,1)$
	N°3	0,229 $(-1,1,1)$	0,227 $(-1,1,1)$
<b>Angle (<math>^\circ</math>)</b>	N°1	0	0
	N°2	60,7	61,8
	N°3	114,6	118,1

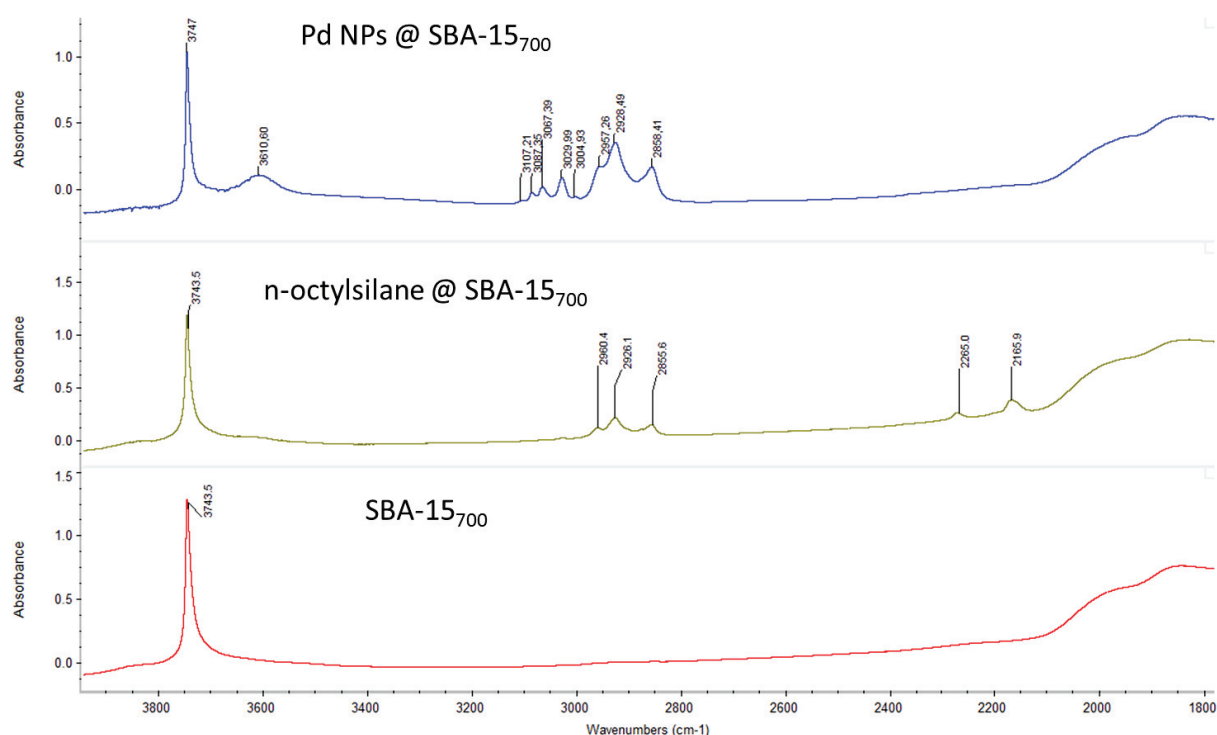
### 2.3.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Une étude de la surface de ces nano-objets a pu être menée grâce à la spectroscopie infrarouge par la technique de réflexion diffuse à transformée de Fourier (DRIFTS). Si cette technique permet d’être au mieux semi-quantitatif car sensible à la granulosité et densité de l’analyte, et de son indice de réfraction entre autres, elle présente le grand avantage de pouvoir analyser de manière simple l’état de surface de la matière avec très peu de préparation de l’échantillon à étudier.<sup>[92]</sup>

A l'instar de la spectroscopie infrarouge en transmission classique, les transitions vibrationnelles dans la gamme 800-4000  $\text{cm}^{-1}$  sont étudiées (limité par le type de fenêtres de la cellule).

Une silice mésostructurée (SBA-15), après traitement de calcination à 500 °C sous flux d'air sec, puis déshydroxylation à 700 °C sous vide dynamique ( $10^{-5}$  mbar) a été utilisée comme support. Une imprégnation par humidité naissante (IWI pour *Incipient Wetness Impregnation* en anglais) du colloïde de palladium a été effectuée. Seul le volume poreux accessible a été utilisé pour déposer les nanoparticules dans le matériau et assurer une bonne dispersion des nanoparticules sur la surface de silice.

Après évaporation lente du toluène, l'échantillon a été séché à 140 °C sous vide dynamique ( $10^{-5}$  mbar) durant une nuit. Afin d'avoir accès à la signature du ligand silane sans interaction avec les nanoparticules, celui-ci a été imprégné sur silice de la même manière et séché à 140 °C après une nuit de réaction.



**Figure 114** – Spectres DRIFTS de SBA-15 (rouge), silane imprégné sur SBA-15 (vert) ainsi que le colloïde de palladium imprégné sur SBA-15 (bleu). Les spectres sont normalisés sur les bandes de réseau de la silice.

Par comparaison avec le support de silice seul (Figure 114) qui présente une bande de vibration d'élongation  $\nu_{\text{OH}}$  des silanols libres de surface à 3747  $\text{cm}^{-1}$ , le colloïde imprégné présente 4 bandes de vibration d'élongation  $\nu_{\text{C-H}}$  entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à l'agent stabilisant *n*-octylsilane sur les nanoparticules. Les bandes situées au-delà de 3000  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux formes partiellement hydrogénées du ligand dibenzylidèneacétone du précurseur métallique  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{dba}$  qui restent physisorbées sur la silice au contraire du toluène retiré durant le traitement thermique sous haut vide ( $10^{-5}$  mbar). Une nouvelle bande très large centrée autour de 3600  $\text{cm}^{-1}$  est la signature

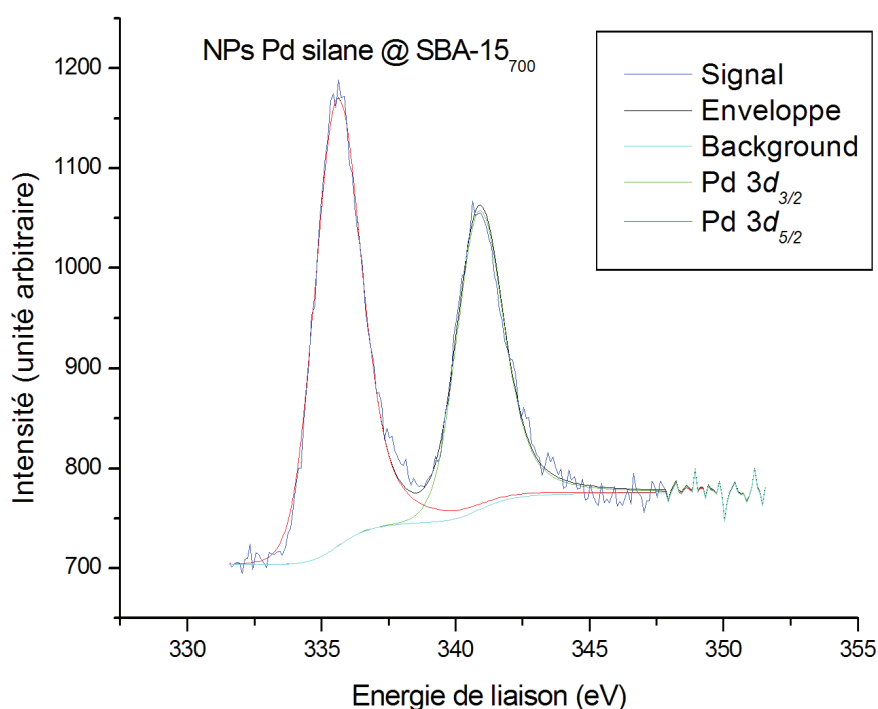
de silanols en interaction avec les nanoparticules métalliques, les formes hydrogénées du dba ou le silane.

Pour le spectre du colloïde, il n'est pas observé la bande de vibration d'élongation de la liaison Si-H attendue à  $2148\text{ cm}^{-1}$  du *n*-octylsilane libre ni celles du silane greffé sur la silice à  $2265\text{ cm}^{-1}$  et  $2166\text{ cm}^{-1}$ . Les ligands silanes sur les particules métalliques ne présentent donc plus de liaisons Si-H et on peut supposer la formation de liaisons directes entre l'atome de silicium et de palladium.

Concernant l'excès de silane utilisé lors de la synthèse des nanoparticules, celui-ci est totalement consommé car une quantité résiduelle serait visible grâce aux bandes  $\nu_{\text{Si-H}}$  caractéristiques, ce qui n'est pas le cas. Il est donc possible qu'une partie du dba réagisse avec le silane ou qu'il s'autocondense si la réduction de la cétone du ligand organique produit de l'eau.

#### 2.3.4. Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons par rayons X

Afin d'étudier plus en profondeur les nanoparticules de palladium, le même matériau de SBA-15<sub>700</sub> imprégné par la suspension colloïdale de palladium a été étudié par XPS. Cette technique permet entre autres de déterminer l'état d'oxydation de l'élément à analyser et de sonder son environnement proche. Un bref aperçu de la technique a été proposé dans le Chapitre I. Le signal correspondant aux orbitales 3d de cœur du palladium est présenté en Figure 115.



**Figure 115** – Déconvolution du spectre XPS des niveaux 3d du palladium des nanoparticules déposées sur SBA-15<sub>700</sub>.

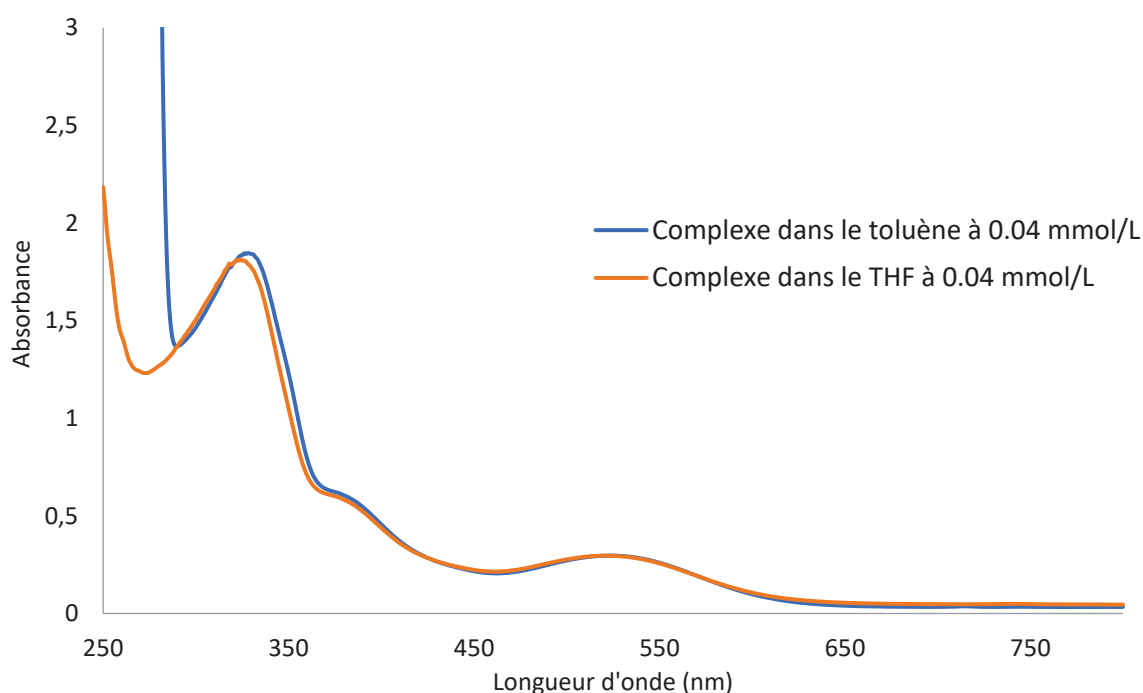
A cause de l'interaction spin-orbite, les niveaux des orbitales 3d de cœur ne sont pas tous dégénérés mais sont scindées en deux sous-niveaux notés  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$ . Pour rappel, le nombre quantique du moment angulaire total  $j$  est défini comme  $j = l + s$ , où  $l$

est le nombre quantique du moment angulaire orbital et  $s$  est le nombre quantique du moment angulaire intrinsèque (spin) de l'électron. Puisque la sous-couche  $d$  (pour diffuse) est caractérisée par une valeur de  $l = 2$ , et que  $s = \pm 1/2$ , alors  $j$  peut valoir uniquement  $3/2$  ou  $5/2$ . Le rapport d'aire est de  $2/3$  entre les niveaux  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  car la dégénérescence de chaque sous niveau  $g$  est donnée par  $g = 2j + 1$ , donc  $(2j_{5/2} + 1)/(2j_{3/2} + 1) = 6/4 = 3/2$ , et le niveau  $3d_{5/2}$  est le plus intense et le plus fin, mais les largeurs à mi-hauteur sont identiques pour les deux pics.

Les énergies de liaisons présentées ici sont caractéristiques de Pd au degré d'oxydation 0, information obtenue par comparaison avec la littérature scientifique. En effet, une énergie de liaison correspondant au niveau  $3d_{5/2}$  autour de 335,5 eV est typique du Pd<sup>0</sup> là où celle d'un Pd<sup>2+</sup> est attendu vers 336,5 eV et celle d'un Pd<sup>4+</sup> autour de 338 eV.<sup>[93,94]</sup> Ici, une valeur de 335,7 eV est obtenue, ce qui confirme que le palladium est réduit (Pd<sup>0</sup>) en accord avec les résultats de nanodiffraction par HRTEM.

### 2.3.5. Modification des conditions de synthèse : du toluène au tétrahydrofurane

Le toluène a ici été remplacé par du tétrahydrofurane (THF) afin d'étudier et de comprendre l'effet du solvant sur la génération des nanoparticules de palladium. Il est observé (Figure 116) un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption associée au transfert de charge du métal au ligand de 2 nm, aussi nommé *blue shift* en raison du décalage de la longueur d'onde vers le bleu lorsque le toluène est remplacé par le THF.

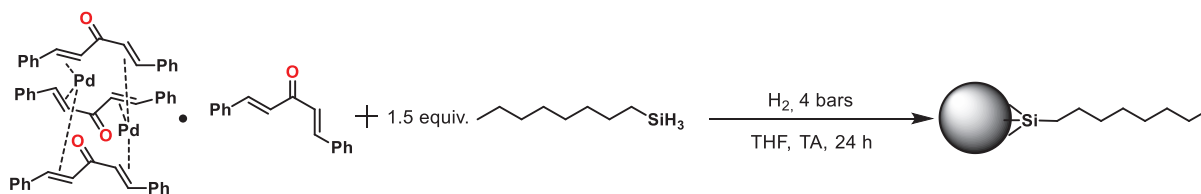


**Figure 116** – Spectre d'absorption dans le THF et le toluène à 298 K du Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>-dba.

Ce changement de la longueur d'onde du maximum d'absorption repose sur la modification des niveaux électroniques lorsque la molécule ou le complexe d'intérêt se trouve dans un solvant. En effet, l'état de transition fait apparaître un moment dipolaire

tout comme l'état excité, qui sont *a priori* différents puisque la distribution de charge n'est pas la même entre une orbitale liante et non- ou anti-liante par exemple. Le solvant va alors s'agencer autour des solutés en stabilisant ou déstabilisant ces niveaux électroniques par des contributions dipolaires soit soluté-solvant, de formation de liaisons hydrogène ainsi qu'un terme de rupture des liaisons faibles solvant-solvant de type Van der Waals, Keesom, London et Debye. L'effet observé indique donc un état fondamental avec un moment dipolaire plus important qu'à l'état excité.

Le protocole de synthèse des particules est identique à celui utilisé avec le toluène, soit 1,5 équivalents de *n*-octylsilane et à température ambiante (Figure 117). Néanmoins, il est observé une très grande différence de cinétique lors de l'usage de ces deux solvants. Si un changement de couleur n'est pas observé après plus de 4 heures sous pression d'hydrogène dans le toluène, la solution de précurseur métallique passe ici de rouge carmin à marron en quelques minutes sans même avoir le temps de placer le réacteur sous pression d'hydrogène, signe que la réactivité du précurseur avec le silane est grandement accélérée dans le THF.



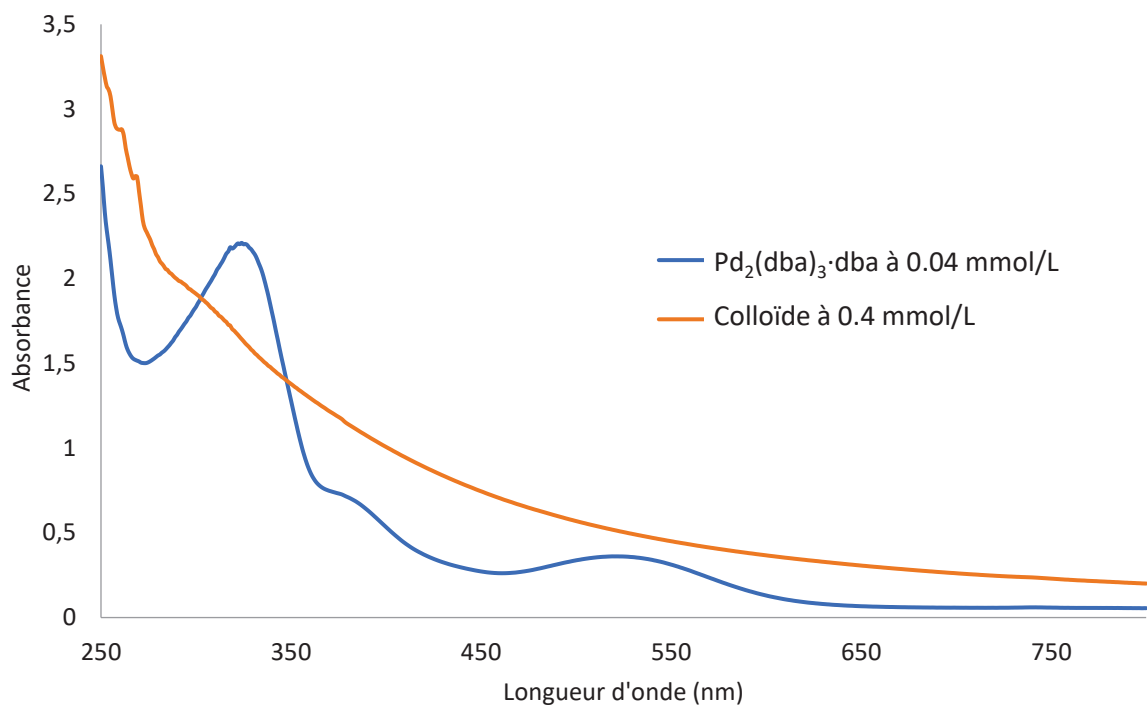
**Figure 117** – Schéma de synthèse d'une suspension colloïdale de nanoparticules de palladium dans le THF.

Certains articles proposent la possibilité d'une déshydrogénation du tétrahydrofurane sous pression partielle de dihydrogène dans une étude de déshydrogénation de cyclohexanones substituées en phénols.<sup>[95]</sup> Le silane primaire étant une possible source d'hydrogène, il est possible qu'un complexe de palladium présentant des hydrides se forme par déshydrogénation du solvant présent en grande quantité par rapport au complexe organométallique, ce qui pourrait déclencher une hydrogénation rapide du ligand dba, précédant la libération de palladium et formation subséquente de nanoparticules.

Après 24 heures de réaction, un spectre UV-Visible est enregistré et malgré une concentration 10 fois plus élevée en métal, aucune transition correspondant à un transfert de charge du métal au ligand n'est observée, ni celles associées à la présence de la conjugaison du ligand dba (Figure 118). Le précurseur métallique a donc été complètement décomposé mais il reste probablement une part du ligand non totalement hydrogéné comme l'atteste la présence de cycles aromatiques (absorbance entre 250 et 270 nm) coexistant avec une des formes partiellement déshydrogénées du THF.

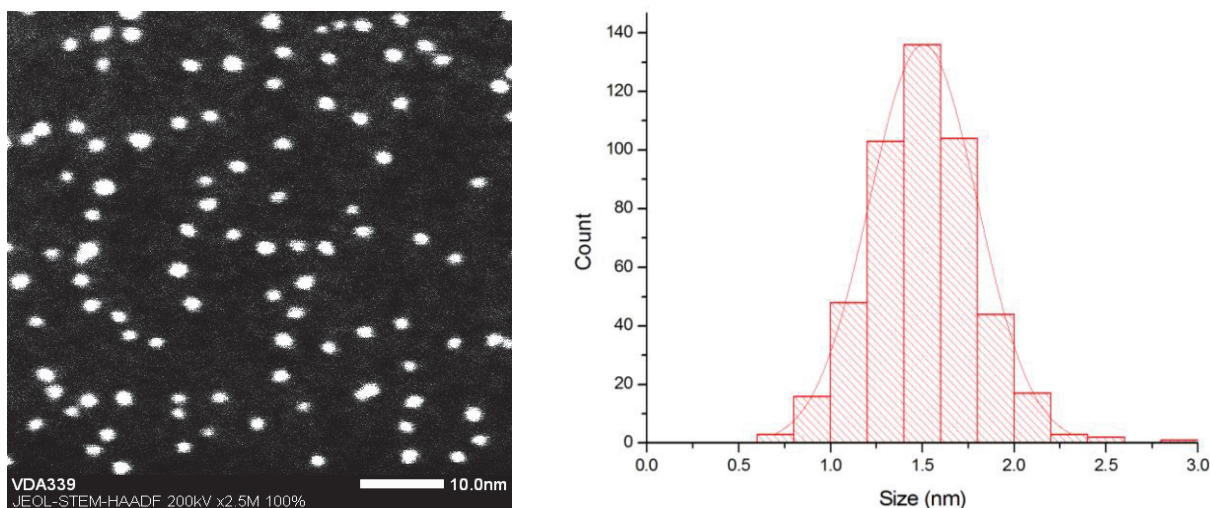
Cela est aussi en accord avec la spectroscopie infrarouge qui présente une bande de vibration d'élongation à  $1706\text{ cm}^{-1}$  d'un groupement carbonyle possiblement résiduel. L'observation par chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse

indique par ailleurs la présence de traces d'octane, suggérant un possible clivage de la liaison C-Si du silane.



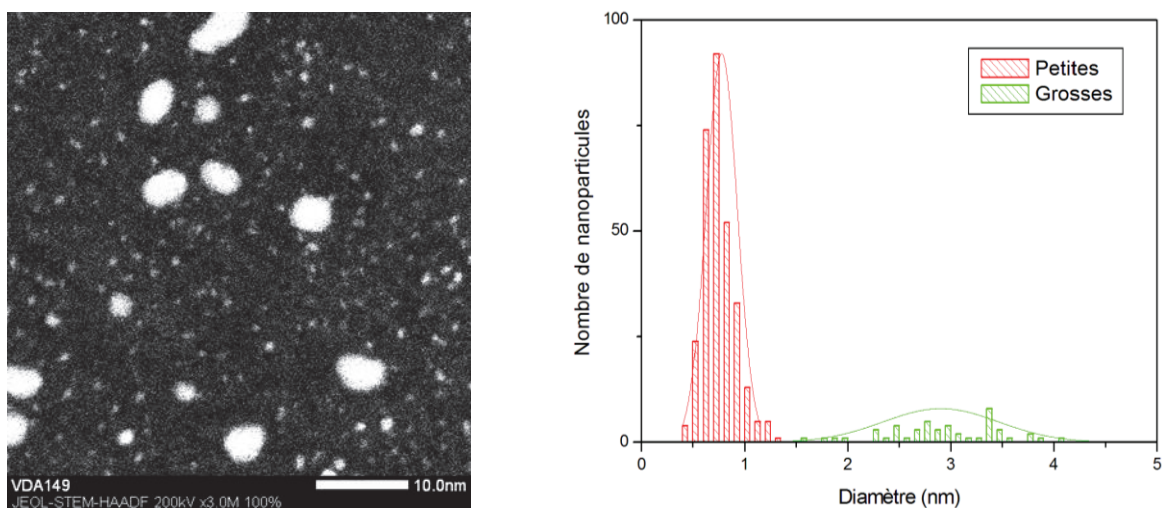
**Figure 118** – Spectre d'absorption dans le THF à 298 K du Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba et du colloïde de palladium formé.

Les clichés obtenus par microscopie électronique (STEM-HAADF) permettent de montrer que les nanoparticules obtenues sont similaires à celles synthétisées dans le toluène puisqu'une taille moyenne de  $1,5 \pm 0,3$  nm est obtenue, identique à celle mesurée dans le toluène, et aucun amas/agrégat métallique n'est observé (Figure 119). La distribution de tailles est donc très étroite dans ces conditions de synthèse. Une analyse EDXS montre la présence concomitante de palladium et de silicium au niveau des particules comme dans le cas des nanoparticules obtenues dans le toluène.



**Figure 119** – Gauche : cliché STEM-HAADF d'un colloïde de palladium à une concentration de  $1 \mu\text{mol/mL}$ . Droite : histogramme de distribution de tailles des nanoparticules et loi normale correspondante.

Néanmoins, conservées au réfrigérateur à  $+4 \text{ }^\circ\text{C}$  et sous argon, ces suspensions colloïdales sont moins stables dans le temps que celles synthétisées dans le toluène car, après un an et demi, il est remarqué un mûrissement d'Ostwald avec la formation de grosses particules (3 nm) et la diminution de taille des petites particules qui passent d'une taille moyenne de  $1,5 \pm 0,3 \text{ nm}$  à  $0,9 \pm 0,2 \text{ nm}$ . Cette observation concerne 307 des 351 particules mesurées, soit un cuboctaèdre de deux atomes d'arêtes où 92 % des atomes sont en surface, alors que 44 d'entre elles font désormais  $3,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ , soit un cuboctaèdre de atomes de côté et une dispersion de 39 %, en modélisant l'ensemble des particules par deux courbes gaussiennes comme présentées en Figure 120.



**Figure 120** – Gauche : cliché STEM-HAADF d'un colloïde de palladium âgé d'un an et demi à une concentration de  $1 \mu\text{mol/mL}$ . Droite : histogramme de distribution de tailles des nanoparticules et loi normale correspondante.

Par conséquent, certaines nanoparticules servent de réservoir métallique en équilibre dynamique et se dissolvent partiellement, permettant la croissance d'autres

nanoparticules. L'origine de ce phénomène est purement énergétique par augmentation du potentiel chimique, car la contribution de la surface des nanoparticules dans le colloïde est très importante, par création d'une interface entre le milieu continu qu'est le solvant et le métal qui forme les particules.

Les atomes à la surface sont moins énergétiquement stables que ceux à l'intérieur de la nanoparticule et vont diffuser dans le milieu et contribuer à la croissance de plus grosses particules tandis que les atomes nouvellement exposés au solvant vont à leur tour avoir une énergie plus élevée. A terme, puisqu'une suspension colloïdale est métastable, il y aura démixtion du colloïde par formation de grosses particules sphériques minimisant l'énergie totale du système {particules + solvant}.<sup>[96,97]</sup>

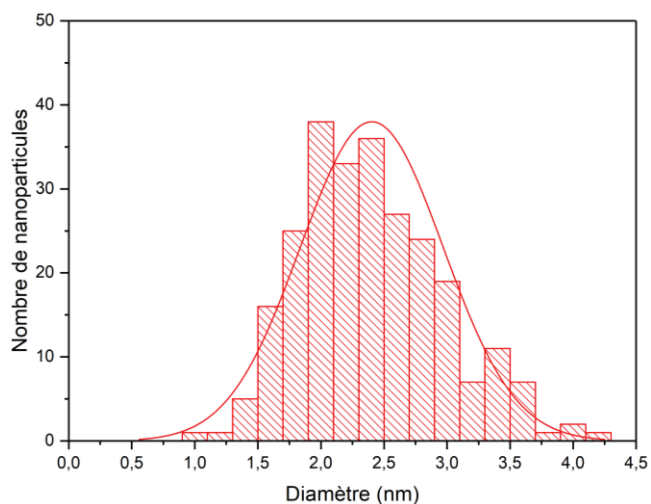
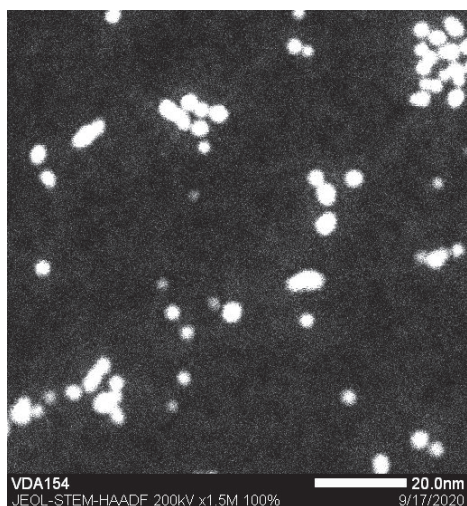
Par ailleurs, une étude a été réalisée afin de déterminer si l'atmosphère de dihydrogène est déterminante pour la formation des particules. Pour ce faire, le même protocole a été utilisé mais la synthèse a été réalisée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Après une journée de réaction, une étude par STEM-HAADF montre qu'il est obtenu des nanoparticules de même taille moyenne qu'une suspension colloïdale préparée sous pression de dihydrogène ( $1,3 \pm 0,5$  nm) mais qu'il existe quelques particules plus grosses (d'environ 3 nm) qui ne sont pas retrouvées à partir du protocole standardisé. Par conséquent, il est possible de faire l'hypothèse que le trihydrogénosilane puisse servir d'agent réducteur conduisant à la réduction des ligands dba et que la quantité d'agent stabilisant soit dès lors plus faible. Ces colloïdes ne présentent pas de ségrégation durant plusieurs mois si conservés sous argon au frigo.

#### 2.3.6. Modification des conditions de synthèse : nombre d'équivalents de silane

Une autre étude s'est intéressée au nombre d'équivalents de *n*-octylsilane par rapport au palladium. Le but est la compréhension de l'influence de ce paramètre sur la taille moyenne des particules, la dispersité et la stabilisation de la suspension colloïdale. Pour cela, 1 et 2 équivalents de silane ont été comparés aux 1.5 équivalents provenant de la méthode de synthèse standardisée. Cela a été fait en gardant la concentration de palladium constante et en utilisant le même solvant, à savoir le toluène.

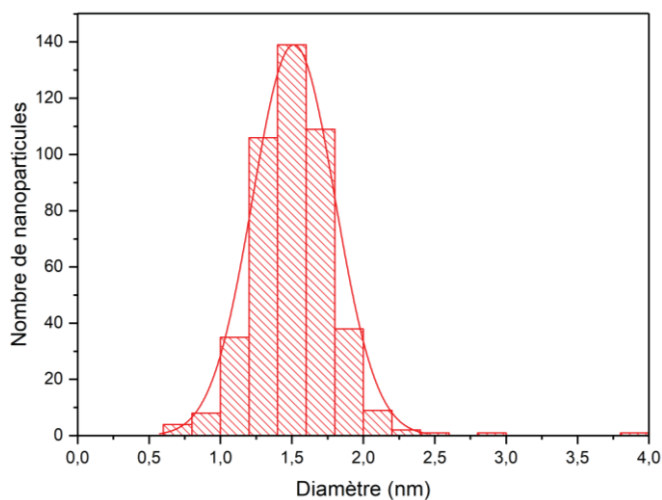
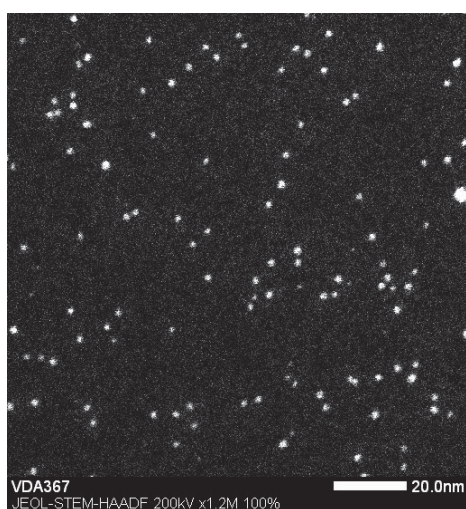
Lorsqu'un équivalent est utilisé, il est obtenu des nanoparticules de  $2,4 \pm 0,6$  nm. Il semble qu'avec cette quantité d'agent stabilisant, certaines particules de palladium s'agglomèrent, comme le montre la Figure 121. Selon cette taille moyenne et cet écart-type, 99 % des particules ont une taille comprise entre 1,2 et 3,6 nm, ce qui correspond à deux fois l'écart-type autour de la moyenne. Ces tailles sont à comparer aux  $1,6 \pm 0,3$  nm et  $2,1 \pm 0,3$  nm obtenus avec 1,5 équivalents. Par conséquent, 1 seul équivalent permet la formation de nanoparticules de taille comparable, mais leur surface n'est pas suffisamment stabilisée pour obtenir un colloïde présentant des nanoparticules isolées. Toutefois, ce colloïde ne présente pas de décantation après plusieurs mois si stocké sous argon au réfrigérateur à +4 °C.





**Figure 121** – Gauche : cliché STEM-HAADF d'un colloïde de palladium obtenu avec 1 équivalent de silane. Droite : histogramme de distribution de tailles des nanoparticules correspondantes et loi normale correspondante.

Lorsque 2 équivalents de n-octylsilane sont employés, des nanoparticules bien dispersées dans la solution sont obtenues, avec une taille moyenne de  $1,5 \pm 0,3$  nm. Une image représentative ainsi que l'histogramme de tailles sont donnés en Figure 122. Il n'y a plus de contact entre les particules et la taille est très proche de celle obtenu avec 1,5 équivalents de silane.



**Figure 122** – Gauche : cliché de microscopie électronique (STEM-HAADF) d'un colloïde de palladium obtenu avec 1 équivalent de silane. Droite : histogramme de distribution de tailles des nanoparticules correspondantes et loi normale correspondante.

Par conséquent, il est possible de dire que le nombre d'équivalents de silane n'influence pas significativement la taille des nanoparticules mais qu'un léger excès de celui-ci permet d'éviter la formation d'agglomérats.

### 3. D'un catalyseur mono-métallique à un catalyseur bi-métallique

Le palladium, utilisé depuis la découverte de la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura, présente le défaut principal de son approvisionnement et son coût élevé, d'autant plus que les nanoparticules en suspension colloïdale sont difficilement séparables du milieu réactionnel et que seule leur surface est accessible aux réactifs. C'est pourquoi concevoir des nano-objets qui contiennent du palladium comme catalyseur ainsi qu'un autre métal, métalloïde ou non-métal pourrait permettre de réduire la quantité de palladium nécessaire pour la réaction catalysée.

En effet, une nanoparticule de type cœur-coquille avec le métal noble en surface peut permettre une réduction de la quantité de métal noble utilisée. Ces nanoparticules peuvent également présenter un effet synergique électronique entre les deux métaux formant l'assemblage qui pourrait être intéressant en catalyse. Cependant, la conception d'un tel édifice peut être un véritable défi synthétique à cause des problématiques de redissolution du cœur formé, de migration d'un composé dans l'autre, de croissance de la coquille de manière non-uniforme ou encore de nucléation et croissance de particules monométalliques.

L'obtention d'un alliage est plus simple à rationaliser par recherche dans la littérature des phases cristallines ou solutions solides connues à partir des diagrammes de phase, même si l'obtention de ces données repose souvent sur des composés formés à partir de métaux ou non-métaux purs, chauffage et refroidissement et que les phases obtenues sont les phases thermodynamiquement stables. L'alliage obtenu à partir de composés organométalliques et de ligands à basse température peut donc être différent des alliages thermodynamiquement stables répertoriés dans les diagrammes de phases de la littérature.

#### 3.1. Etat de l'art concernant les nanoparticules de palladium-cobalt

Devant le constat de l'explosion des prix de vente du palladium du fait de son utilisation intensive dans divers domaines comme la dépollution (application majeure) ou en électronique, il est nécessaire de réduire la quantité de métal utilisée et ce, d'autant plus que l'intérieur des particules n'est accessible aux réactifs que si une dissolution complète de celles-ci se produit. L'idée est donc de combiner le palladium, très actif en catalyse de couplage croisée, à un autre élément plus abondant et moins coûteux. C'est le cas du cobalt, malgré une augmentation de son prix en 2018 puis 2022, <sup>[98]</sup> en raison de son utilisation croissante en métallurgie et électronique, en particulier pour la fabrication d'accumulateurs lithium-ion, dans le secteur de l'automobile pour les voitures électriques par exemple.

Métal de transition de la 4<sup>e</sup> période dans la même colonne 9 du tableau périodique que le rhodium et l'iridium, il possède une abondance de 25 ppm dans la croûte terrestre, contre 15 ppb pour le palladium. Son nom proviendrait de *Kobold*, nom anglo-saxon qui désigne une créature du folklore germanique proche du lutin ou du gnome qui pillent les

mines d'argent ou de cuivre et laisse des métaux inutilisables comme le cobalt. Dans d'autres références, cela désigne aussi un elfe de maison s'occupant du ménage ou d'autres corvées domestiques ou esprit protecteur du foyer.

Il a été démontré précédemment l'efficacité de certains complexes contenant des ligands de type pince[<sup>99</sup>] ou des NHC[<sup>100</sup>] et de nanoparticules[<sup>101,102</sup>] de cobalt pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura. D'autres travaux ont permis de mettre en évidence un effet synergique entre le cobalt et le palladium, que cela soit pour des complexes bimétalliques,[<sup>103</sup>] des nanoparticules en suspension,[<sup>104,105</sup>] ou bien supportées sur des oxydes inorganiques[<sup>106</sup>] ou des feuillets de carbone[<sup>107</sup>].

Si la littérature regorge de méthodes de synthèse pour l'obtention de nanoparticules de cobalt pur, il est moins fréquent de trouver des synthèses de nano-objets bimétalliques. Une grande partie de la littérature se concentre sur la synthèse de nanoparticules cristallines de cobalt ayant des propriétés physiques intéressantes, comme le superparamagnétisme. En France, des méthodes diverses de synthèse de nanoparticules de cobalt ont été développées, comme la synthèse en milieu polyols,[<sup>108,109</sup>] la réduction de complexes organométalliques comme le (1,5-cyclooctadiène)cycloocténylcobalt(I)  $[\text{Co}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{-}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})]$  sous pression d'hydrogène en présence de PVP[<sup>110,111</sup>] ou de nanotubes de sélénure de cadmium[<sup>112</sup>] en présence d'hexadécylamine et d'acide laurique.

La synthèse de particules de cobalt monodisperses de structure cristallographique cubique face centrée[<sup>113</sup>] ou hexagonale compacte[<sup>114</sup>] a également été récemment développée. Le rôle de l'oléylamine comme agent stabilisant permettant une redistribution de ligands a été élucidé,[<sup>115</sup>] et il a été possible de passer de nanosphères à des nanotubes grâce aux conditions de synthèse mettant en jeu ce réactif.[<sup>116</sup>] Enfin, il a été montré que même si un complexe moléculaire est utilisé en catalyse comme c'est le cas d'un complexe Co(II)-salen publié par le groupe de Beller, il est possible de former des nanoparticules qui possèdent elles aussi des propriétés catalytiques.[<sup>117</sup>]

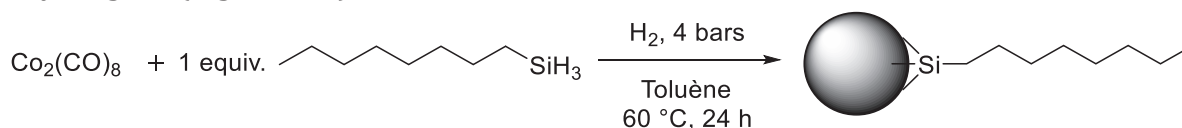
Concernant l'association palladium-cobalt, certains articles présentent une interaction entre les deux métaux mais une analyse en haute résolution montre que les deux composants sont proches spatialement sans mélange intime pour la production d'un alliage.[<sup>118</sup>] D'autres en revanche montre une phase cristalline intermédiaire entre Pd et Co par diffraction des rayons X sur poudre ainsi que par EDXS.[<sup>119,120</sup>] Néanmoins, ces synthèses présentent le désavantage de conditions expérimentales dures, nécessitant des températures de synthèse élevées (de 300 °C à 700 °C).[<sup>119,120</sup>]

## 3.2. Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques palladium-cobalt

### 3.2.1. Obtention de nanoparticules de cobalt

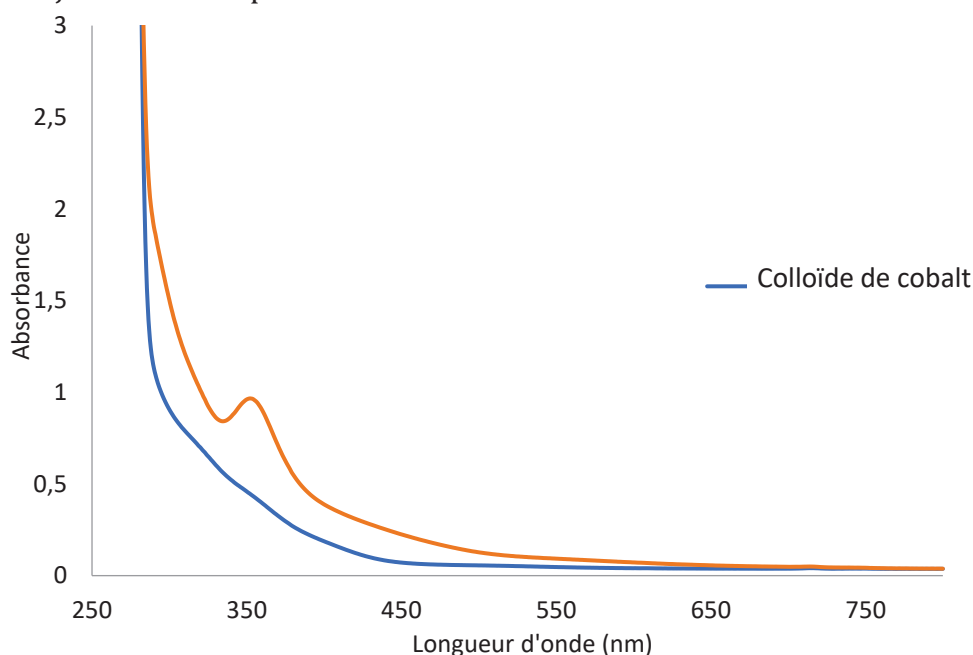
Puisque la synthèse de suspensions colloïdales de palladium et de cobalt est maîtrisée au laboratoire (*vide infra*), il a été envisagé de synthétiser des nanoparticules

bimétalliques palladium-cobalt afin d'étudier la synergie entre les deux métaux et de s'intéresser aux performances catalytiques de ces objets nanométriques. La synthèse d'une suspension colloïdale de cobalt réalisée récemment dans notre groupe de recherche implique l'utilisation de l'octacarbonyldicobalt(0) comme source métallique et 1 équivalent de *n*-octylsilane dans du toluène à 60 °C sous une pression de quatre bars de dihydrogène (Figure 123).



**Figure 123** – Schéma de synthèse d'une suspension colloïdale de nanoparticules de cobalt dans le toluène.

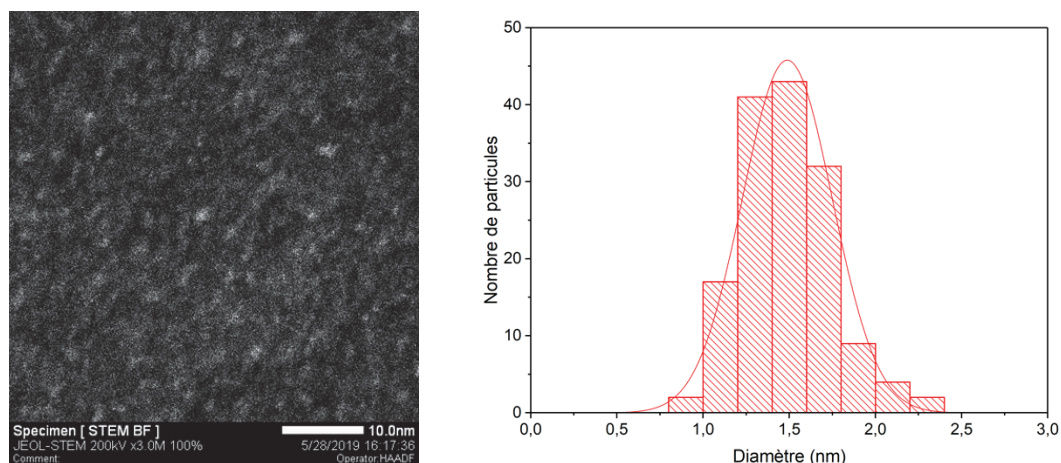
Un suivi par spectroscopie UV-Visible (Figure 124) montre une décomposition du précurseur organométallique par disparition de la bande de transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  centrée à 360 nm attribué à l'isomère de symétrie  $C_{2v}$  du complexe homobimétallique où deux ligands carbonyles sont pontants entre les deux centres métalliques de cobalt (ligands alors notés  $\mu^2$ -CO). Néanmoins, les isomères de symétrie  $D_{3d}$  et  $D_{2d}$  où une liaison simple Co-Co existe sans présence de ligands pontants sont en équilibre avec la première forme toutefois majoritaire à température ambiante.<sup>[121,122]</sup>



**Figure 124** – Spectres d'absorption dans le toluène à 298 K du  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  et du colloïde de cobalt formé à  $3,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L en cobalt.

Lors d'une synthèse à 60 °C, des suspensions colloïdales de nanoparticules très monodisperses d'un diamètre moyen de  $1,5 \pm 0,3$  nm à  $1,6 \pm 0,3$  nm selon les lots synthétisés ont été obtenues et analysées par MET (Figure 125). Leur taille est proche de celle obtenue pour des particules de palladium. Néanmoins, le contraste observé est très faible, ce qui est dû non seulement au petit numéro atomique du cobalt par rapport au palladium mais aussi à la petite taille des nanoparticules ainsi qu'une probable absence

de caractère métallique et cristallin, ce qui les rapproche de nanoclusters organométalliques.



**Figure 125** – Gauche : cliché STEM-HAADF d'un colloïde de cobalt à une concentration de 22  $\mu\text{mol/mL}$ . Droite : histogramme de distribution de taille des nanoparticules correspondantes et loi normale correspondante.

Des modifications du protocole initial ont été réalisées, impliquant un changement du nombre d'équivalents de *n*-octylsilane comme agent stabilisant et de la température de synthèse, afin d'étudier l'influence de ces changements sur la taille et la morphologie des particules obtenues. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

**Tableau 3** – Diamètres et écart-types des nanoparticules de cobalt en suspension colloïdale selon le nombre d'équivalents de stabilisant et de la température.

Température/silane ratio	0,075 équivalent	0,5 équivalent	1 équivalent
140 °C	-	-	1,8 $\pm$ 0,4 nm
80 °C	1,9 $\pm$ 0,2 nm	-	2,0 $\pm$ 0,4 nm
60 °C	1,5 $\pm$ 0,3 nm	1,6 $\pm$ 0,3 nm	1,6 $\pm$ 0,3 nm 1,5 $\pm$ 0,3 nm
25 °C	<sup>b</sup> Agglomération	-	-

<sup>b</sup>Synthèse effectuée sous atmosphère d'argon sans apport d'hydrogène autre que le silane.

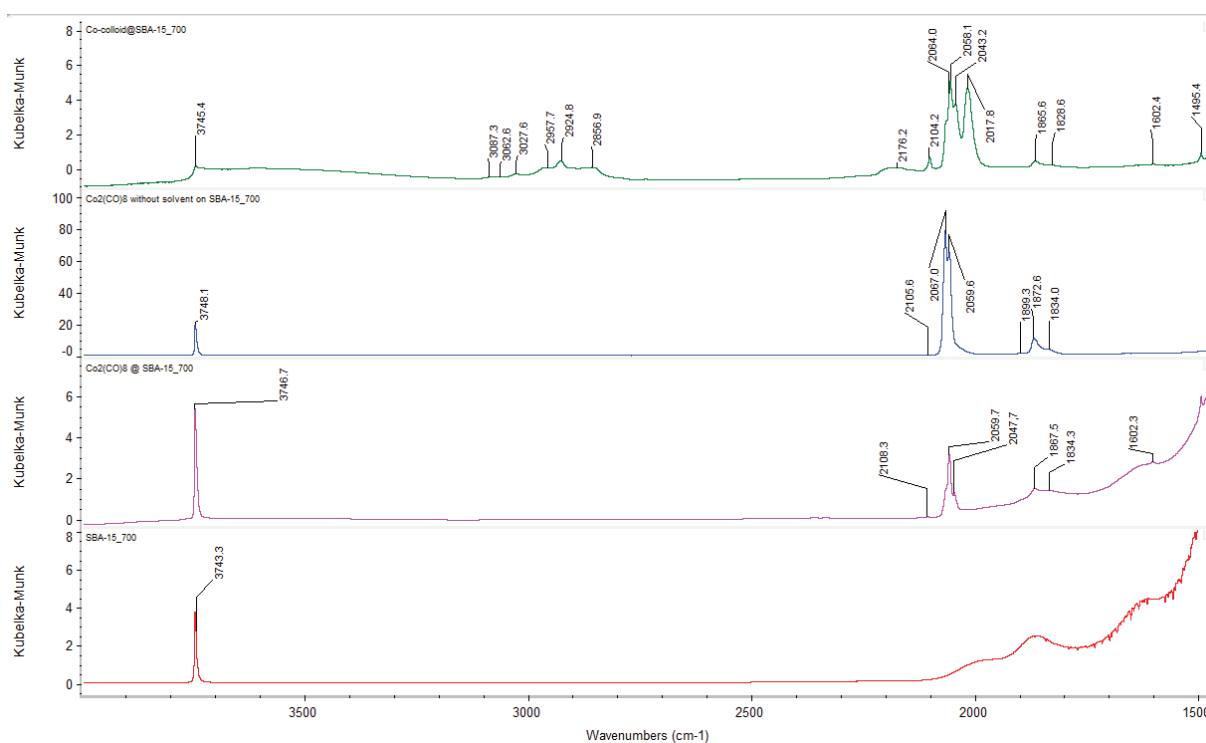
Il est observé qu'à une température donnée, le nombre d'équivalents de silane ne semble pas influencer la distribution de tailles des nano-objets. L'augmentation de la température de 60 °C à 140 °C paraît impliquer *a priori* une très faible augmentation de taille. En revanche, une synthèse à température ambiante sans hydrogène ne donne que de très gros agglomérats de cobalt alors qu'une synthèse sans dihydrogène, mais avec 1 équivalent de silane, a mené à des nanoclusters bien stabilisés en solution, montrant que le couple dihydrogène/silane n'est pas innocent pour la formation de particules.

Une étude de la surface de ces nano-objets a été menée par DRIFTS afin de comprendre plus en détails le devenir des ligands carbonyles présents dans le complexe

de départ et les interactions avec l'agent stabilisant *n*-octylsilane. Pour cela, le précurseur métallique  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a été broyé mécaniquement avec de la silice de type SBA-15<sub>700</sub> déshydroxylée à 700 °C mais a aussi été mis en solution dans le toluène et imprégné par voie humide sur ce même support (1,5 mL de suspension colloïdale pour 100 mg de silice), de façon à avoir plusieurs références.

De la même façon, la solution colloïdale a été introduite par voie humide sur la même silice. En fin d'imprégnation, le solvant est retiré par évaporation lente sous flux d'argon durant 4 h avant un séchage plus poussé à température ambiante sous haut vide ( $10^{-5}$  mbar) durant une nuit. La charge métallique ciblée pour les matériaux est de 2 % en masse afin d'avoir un signal suffisamment important.

Les résultats obtenus sont représentés en Figure 126. Le spectre de la silice de départ atteste de la présence d'un réseau de ponts siloxanes (Si-O-Si) par la présence de bandes de vibration d'élongation en deçà de  $2100\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[123,124]</sup> alors qu'une bande de vibration d'élongation à  $3748\text{ cm}^{-1}$  est la signature spectroscopique de la liaison O-H de silanols isolés présents à la surface du matériau (environ  $0,8\text{ OH / nm}^2$ ).<sup>[125]</sup>



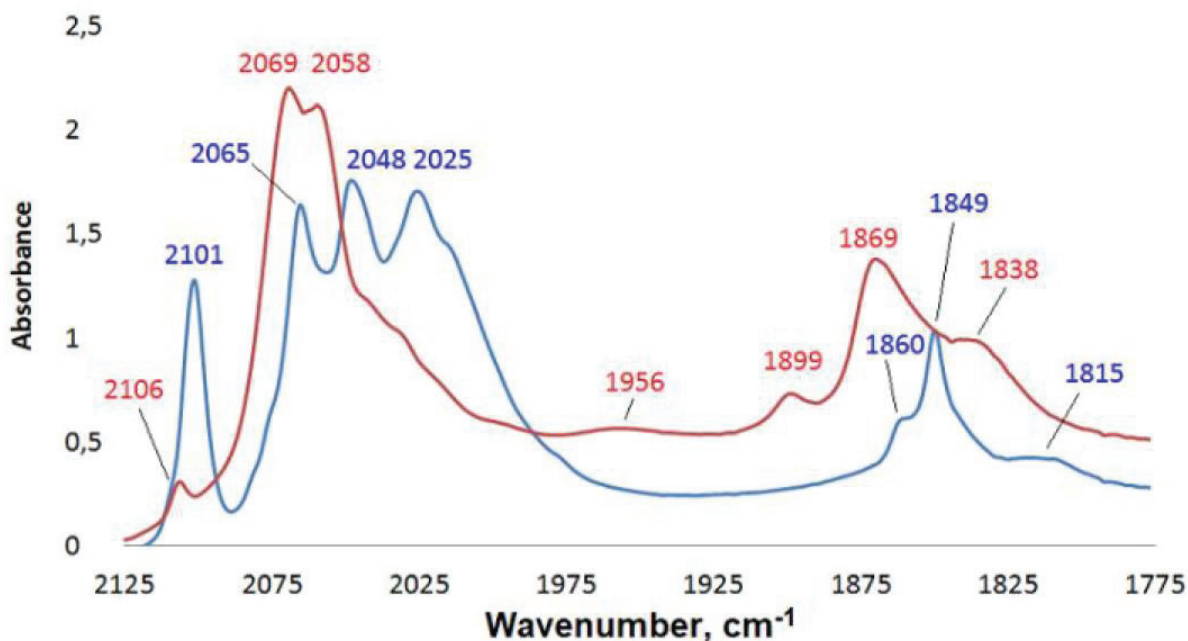
**Figure 126** – Spectres DRIFTS de silice SBA-15<sub>700</sub> (rouge),  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ @SBA-15<sub>700</sub> (violet),  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sec@SBA-15<sub>700</sub> (bleu) ainsi que le colloïde de cobalt@SBA-15<sub>700</sub> (vert).

Après introduction du précurseur de cobalt (0) par voie humide, de nouvelles bandes apparaissent à  $1867\text{ cm}^{-1}$  et  $1834\text{ cm}^{-1}$  et sont attribuées aux vibrations d'élongation des ligands carbonyles pontants alors que les bandes aux nombres d'onde de  $2108\text{ cm}^{-1}$ ,  $2060\text{ cm}^{-1}$ ,  $2048\text{ cm}^{-1}$  et  $2025\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à des vibrations d'élongation des ligands carbonyles terminaux.<sup>[126]</sup> La diminution du nombre d'onde de ces vibrations par rapport au monoxyde de carbone libre (bande de vibration d'élongation à  $2143\text{ cm}^{-1}$ ) est attendue car la  $\sigma$ -donation du cobalt et la  $\pi$ -rétrodonation

des ligands affaiblit la liaison triple, et ce phénomène est encore plus marqué pour les ligands pontants qui présentent un caractère partiellement double de la liaison C-O. L'utilisation du solide cristallin,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , de symétrie  $C_s$ ,<sup>[127]</sup> est motivée par la présence des deux types de coordination possibles. Les bandes de faible intensité observées à  $1602\text{ cm}^{-1}$  et  $1496\text{ cm}^{-1}$  sont quant à elles attribuées au toluène résiduel encore physisorbé sur la matrice de silice.

Lorsqu'est étudié le spectre de l'octacarbonyldicobalt(0) simplement broyé mécaniquement, les nombres d'onde varient pour donner des bandes à  $2105\text{ cm}^{-1}$ ,  $2068\text{ cm}^{-1}$ ,  $2059\text{ cm}^{-1}$ ,  $2030\text{ cm}^{-1}$ ,  $1899\text{ cm}^{-1}$ ,  $1870\text{ cm}^{-1}$  et  $1836\text{ cm}^{-1}$ . Le changement de symétrie peut expliquer la modification de la force des liaisons C-O et donc un déplacement des bandes de vibrations d'élongation. De nombreux articles se sont attachés à décrire la présence de plusieurs isomères de ce complexe homobimétallique et la prévalence de certaines formes selon le type de préparation,<sup>[128-130]</sup> il est donc normal de voir de légères modifications du nombre d'onde et d'intensité entre les deux spectres enregistrés pour le précurseur de cobalt.

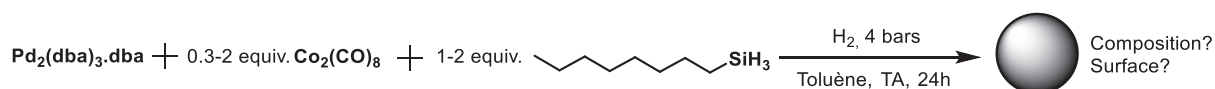
En ce qui concerne le colloïde de cobalt, quatre nouvelles bandes apparaissent de  $2840\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du n-octylsilane alors que trois bandes de faible intensité entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$  sont quant à elles attribuées aux vibrations d'élongation C-H du toluène résiduel utilisé lors de l'imprégnation. La signature spectroscopique des ligands carbonyles est drastiquement modifiée aussi bien par les nombres d'onde et les intensités relatives que par le nombre de ces bandes  $\nu_{\text{C-O}}$  (Figure 127). S'il est possible de dire que la structure des ligands présents sur le colloïde est différente de celle du complexe homobimétallique de départ et que des carbonyles sont conservés à proximité du cobalt, il est en revanche difficile avec ces données seules de proposer une analyse qualitative ou quantitative de la géométrie des clusters  $\text{Co}_x(\text{CO})_y$ .



**Figure 127** – Zone des carbonyles en DRIFTS entre le Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (rouge) et le colloïde de cobalt formé (bleu) en présence de n-octylsilane dans le toluène à 60 °C.

### 3.2.2. A la recherche d'un protocole de synthèse de nanoparticules bimétalliques palladium-cobalt

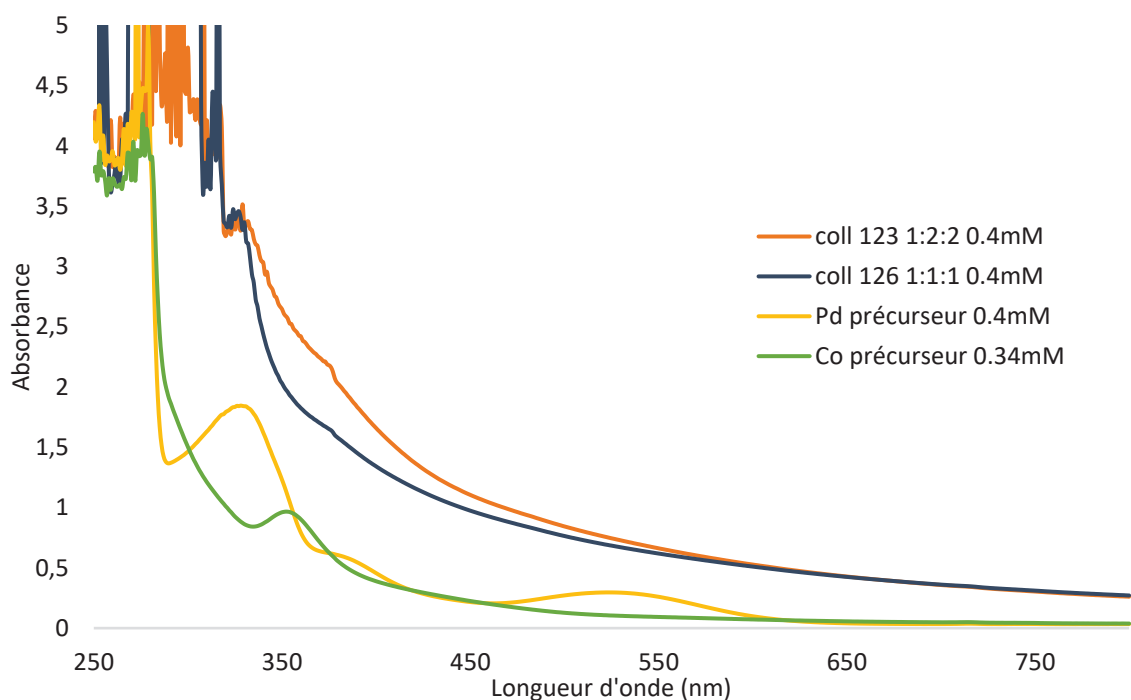
La préparation de nanoparticules alliant palladium et cobalt a ensuite été envisagée dans le toluène puisque les deux précurseurs y sont solubles et que des particules monométalliques ont pu être obtenues. Une température de synthèse de 25 °C environ a été choisie. Dans cette étude, nous avons fait varier le nombre d'équivalents de n-octylsilane et de précurseur de cobalt tout en maintenant la concentration en palladium constante, cette dernière servant de référence au nombre d'équivalents de cobalt utilisé (Figure 128).



**Figure 128** – Schéma de synthèse d'une suspension colloïdale de nanoparticules de Pd-Co dans le toluène.

La première méthode d'analyse utilisée est la spectroscopie UV-Visible dans le but de pouvoir attester de la complète conversion des précurseurs organométalliques en nanoparticules. Pour ce faire, une concentration de travail en palladium de 0.4 mM a été ciblée soit une concentration en métal de 0.8 mM pour un mélange équimolaire ou 1.2 mM lorsque 2 équivalents de cobalt par rapport au palladium sont utilisés. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 129.





**Figure 129** – Spectres d’absorption dans le toluène à 298 K du  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , du  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  et des colloïdes de palladium-cobalt [Pd:Co:Si] de [1:1:1] et [1:2:2] formés.

Il est remarqué l’absence des bandes de transitions caractéristiques des précurseurs organométalliques même si les ligands dba partiellement hydrogénés semblent avoir une signature faiblement visible autour de 330 nm. Le "décrochage" à 380 nm est visible sur tous les spectres et semble être un artéfact. De plus, les colloïdes formés avec 1 ou 2 équivalents de cobalt par rapport au palladium présentent une absorption continue du spectre du visible, ce qui est attendu puisque les couleurs des suspensions vont du marron au noir. Lorsqu’il y a plus de cobalt, la concentration en métal augmente et l’absorbance du colloïde augmente, ce qui est aussi en accord avec la propriété d’additivité de cette grandeur scalaire.

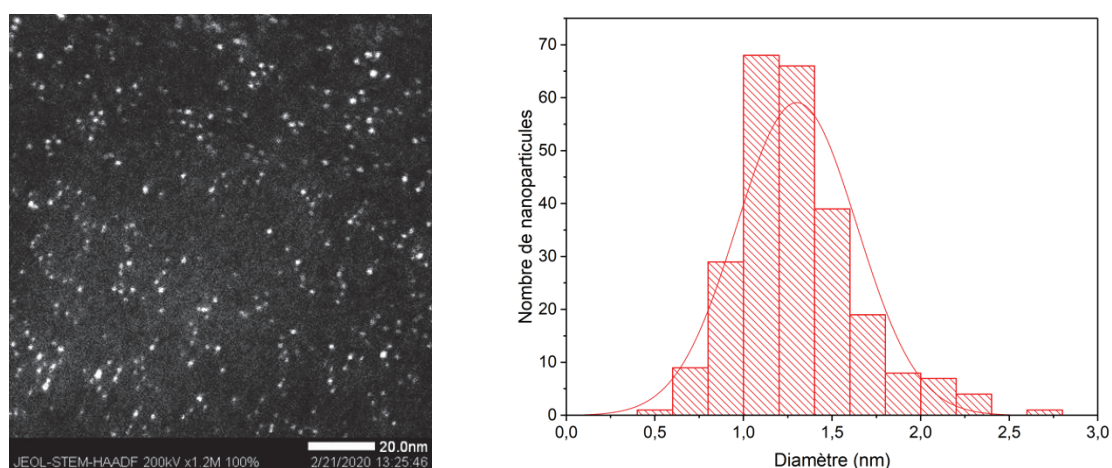
La saturation du détecteur avant le mur du solvant empêche néanmoins de savoir si un maximum d’absorption est trouvé avant 280 nm. Il est cependant possible de dire que les précurseurs organométalliques ont été totalement décomposés et que, par conséquent, l’étude par MET permettra de révéler leur transformation en nanoparticules.

Plusieurs synthèses ont été réalisées et les distributions de taille trouvées par MET sont résumées dans le Tableau 4. Une première tentative de synthèse a impliqué 1 équivalent de palladium pour un équivalent de cobalt et 0,3 équivalent de silane par atome métallique afin de déterminer si cette quantité était suffisante pour obtenir des nanoparticules bien dispersées en solution. Mais quelques heures après le transfert de la solution dans une bombe de Schlenk, la suspension décante, et il est impossible de redisperser les particules que ce soit par agitation ou sonication, ce qui élimine ces conditions de synthèse des possibilités envisageables.

**Tableau 4** – Diamètres et écart-types des nanoparticules de palladium-cobalt en suspension colloïdale selon le nombre d'équivalents de stabilisant et d'atomes de cobalt.

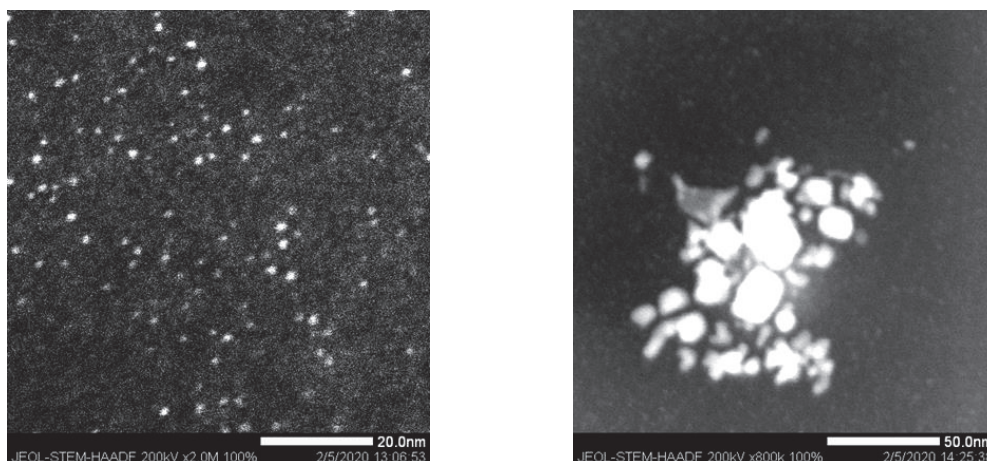
Equivalent de silane par métal total	0,3 équivalent de silane	1 équivalent de silane	2 équivalents de silane
Equivalent de Co par Pd			
1 équivalent de cobalt	Décantation rapide	1,3 ± 0,3 nm	1,6 ± 0,4 nm
2 équivalents de cobalt	-	1,9 ± 0,3 nm	1,3 ± 0,3 nm et agrégats

Les autres conditions de synthèse impliquant 1 à 2 équivalents de silane par atome métallique et 1 à 2 équivalents de cobalt par rapport au palladium mènent à des distributions de tailles des nanoparticules similaires et très étroites. Les particules présentent des diamètres de  $1,3 \pm 0,3$  nm à  $1,9 \pm 0,3$  nm malgré un nombre de cobalt par rapport au palladium passant du simple au double et une quantité d'agent stabilisant augmentée d'un facteur 2 (Figure 130).



**Figure 130** – Gauche : cliché STEM-HAADF d'un colloïde de palladium-cobalt avec un ratio Pd/Co/Si de [1:1:1]  $1,3 \pm 0,3$  nm. Droite : histogramme de distribution de taille des nanoparticules et loi normale.

Cependant, ces distributions rendent peu compte de l'apparition d'agrégats visibles en STEM-HAADF, minoritaires cependant par rapport au nombre de particules recensées pour un ratio Pd/Co/Si de [1:2:2] comme l'atteste la Figure 131.



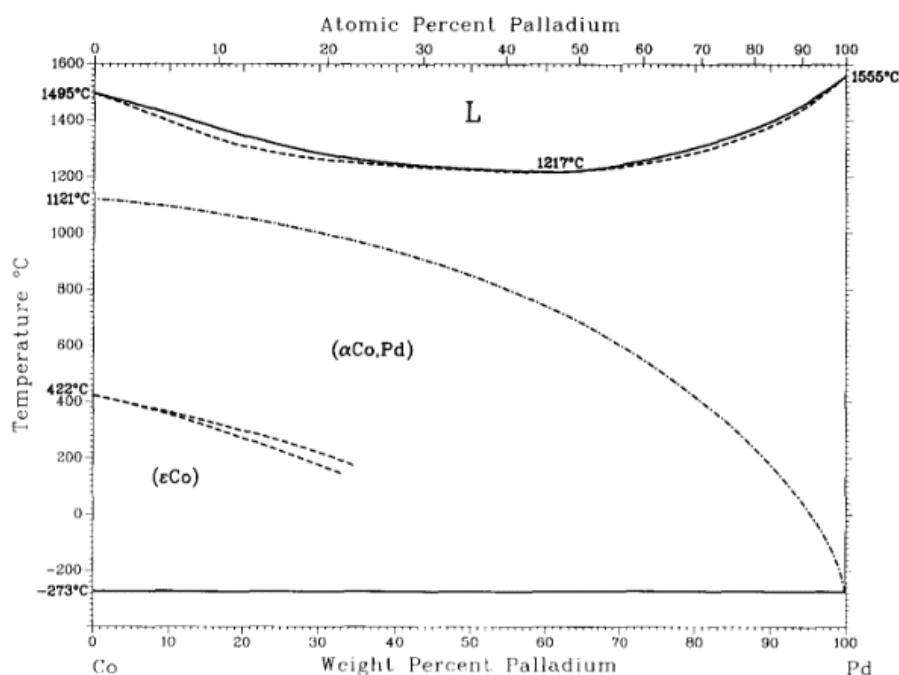
**Figure 131** – Gauche : cliché STEM-HAADF de palladium-cobalt avec un ratio Pd/Co/Si de [1:2:2]. Droite : agrégats métalliques coexistant avec les petites nanoparticules trouvées sur la grille de microscopie.

Ce phénomène est difficile à comprendre puisque le sens commun voudrait qu'une quantité plus importante d'agent stabilisant prévienne l'agglomération des nanoparticules. Néanmoins, ce phénomène est retrouvé sur toute l'intégralité de la grille de microscopie et on observe la décomposition du colloïde en quelques jours pour former un miroir métallique sur les parois de la bombe de Schlenk de stockage. Tant que le ratio Pd/Co est de 1/1, il est obtenu des nanoparticules bien dispersées, mais l'augmentation de celui-ci à 1/2 conduit à une agglomération malgré l'addition de silane.

### 3.2.3. Caractérisation des nanoparticules formées

Les précurseurs organométalliques ont été complètement décomposés dans les conditions réactionnelles utilisées. Mais reste en suspens la composition des particules formées et leur phase cristalline. La littérature apporte à ce sujet des informations très intéressantes sur les alliages accessibles par un diagramme de phase Co-Pd construit à partir de données expérimentales d'articles publiés précédemment (Figure 132). Pour un pourcentage atomique de 33 % à 50 % de palladium dans le cobalt, il est attendu une solution solide à toute température, car il y a une solubilité totale du premier dans le second, dans un réseau de Bravais cubique à faces centrées, le modèle canonique étant le cuivre.

Il existe aussi une phase métastable pour des compositions en palladium de 48 % à 52% qui cristallise avec une structure tétragonale de groupe d'espace  $P4/mmm$  comme celle de l'alliage or-cuivre, qui est simplement une structure cubique mais déformée où un des paramètres de maille est différent des deux autres ( $c \neq a, b$ ) mais les angles  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  restent de 90 °C. [131]

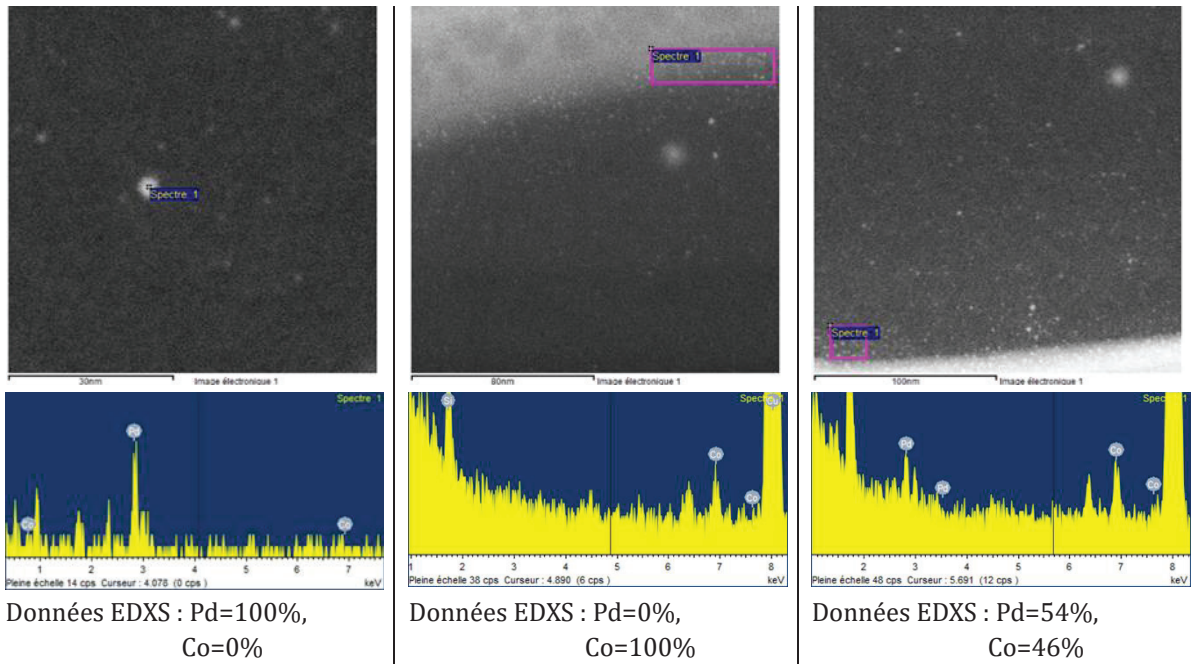


**Figure 132** – Diagramme de phase solide-liquide du binaire cobalt-palladium.

Il est donc attendu une composition de nanoparticules identique à celle du mélange initial puisqu'il existe une solubilité totale du palladium dans le cobalt, à condition que les vitesses de nucléation et de croissance soient similaires. En effet, si elles sont très différentes, il est possible de retrouver des nanoparticules de type cœur-coquille, des structures de type Janus, ou encore des nanoparticules monométalliques de Pd et de Co. Puisque les conditions de synthèse impliquent une pression importante de dihydrogène, il n'a pas été déterminé de vitesse de formation des nanoparticules.

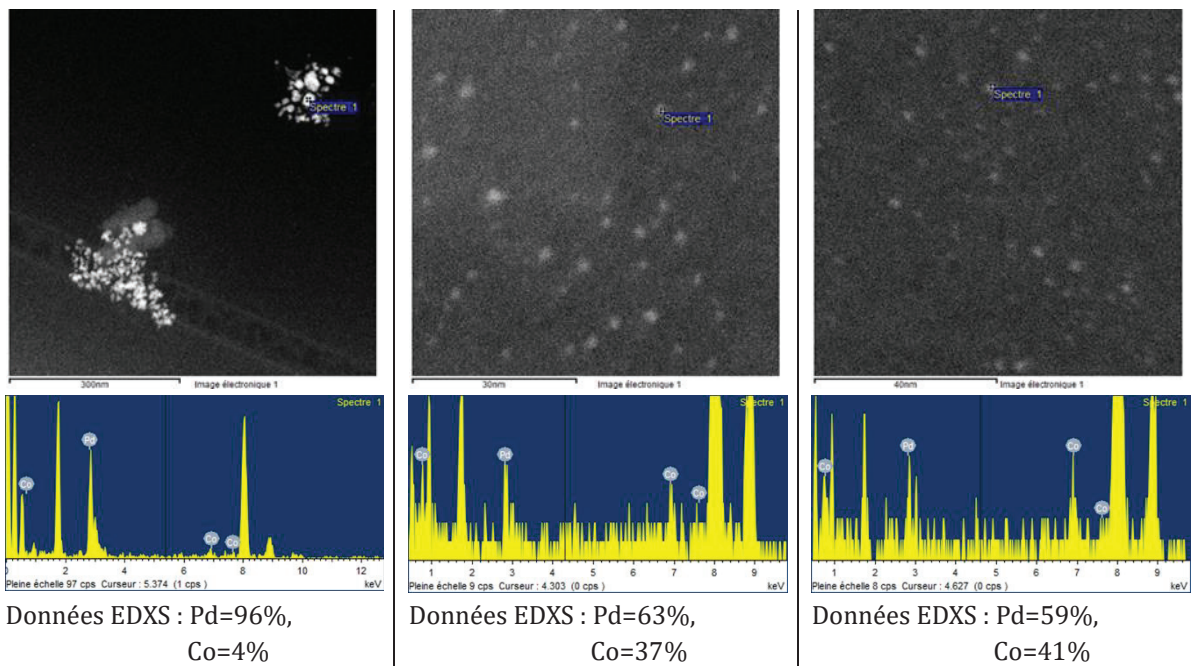
En ce qui concerne le colloïde formé avec un rapport équimolaire de palladium et cobalt ainsi que deux équivalents de silane par atome métallique, soit des proportions Pd/Co/Si de [1:1:2], l'analyse EDXS sur plusieurs particules montre que la composition des nanoparticules n'est pas homogène sur l'intégralité de l'échantillon, mais que des particules de palladium pur coexistent avec d'autres particules de cobalt ainsi que certaines présentant un mélange équimolaire des deux métaux comme illustré sur la Figure 133. Ce phénomène d'inhomogénéité et de ségrégation n'est pas limité à ce seul échantillon mais trouve une récurrence dans toutes les synthèses effectuées, quel que soit le ratio Pd/Co.

Dans toute la suite du manuscrit, les spectres pointant sur une particule ont été acquis sur une zone de l'ordre de  $0,7 \times 0,7 \text{ nm}^2$  au centre des nanoparticules, tandis que les spectres se référant à des zones présentées dans un cadre rose ont été balayé durant un temps d'environ 20 minutes, prenant en compte l'ensemble de l'environnement encadré.



**Figure 133** – Images et analyse atomique d’EDXS de différentes particules observées dans un colloïde de palladium-cobalt dans le toluène avec des proportions Pd/Co/Si de [1:1:2].

Une composition avec une faible inclusion de cobalt dans le palladium de 5 % à 10 % dans les plus gros agglomérats est visible sur un des échantillons mais aussi des compositions variables, allant de Pd<sub>2</sub>Co à PdCo, sans trouver cependant de particules de cobalt pur, comme l’atteste la Figure 134. Ceci peut signifier la formation de petits clusters de cobalt de très faible contraste difficilement observables. Devant ces difficultés de synthèse, le développement de nanoparticules Pd-Co a été abandonné. Il a été décidé de s’intéresser à un autre couple : le palladium et un métal pauvre, l’étain.



**Figure 134** – Images et analyse atomique d’EDXS de différentes particules observées dans un colloïde de palladium-cobalt dans le toluène avec des proportions Pd/Co/Si de [1:2:2].

### 3.3. Etat de l'art concernant les nanoparticules de palladium-étain

Métal pauvre du bloc p situé dans la même colonne que le carbone et le silicium (14<sup>e</sup> colonne du tableau périodique), l'étain est relativement peu abondant sur Terre, avec une abondance de 2 ppm, soit 10 fois moins que le cobalt mais 100 fois plus que le palladium. L'origine du nom *stannum* est incertaine mais désignait en latin un alliage d'argent et de plomb, puis a désigné l'étain au IV<sup>e</sup> siècle. On l'appelait aussi plomb blanc puisque les étains romains étaient riches en plomb. La cassitérite, trouvée essentiellement en Chine et en Indonésie, est le minerai principal permettant la production d'étain par réduction du dioxyde d'étain grâce à du carbone à haute température. Ce métal entre dans la composition du bronze et était très prisé en l'alliant au cuivre avec des proportions 90/10. Mais on le retrouve aussi dans l'industrie agro-alimentaire dans la composition du fer-blanc, en électronique pour la brasure ou encore dans l'industrie chimique.<sup>[132]</sup>

L'étain peut être utilisé seul pour la formation de matériaux aux propriétés physico-chimiques intéressantes (optique, électronique...), en chimie organique pour l'aménagement structural et fonctionnel (synthèse de sucres, substitution électrophile avec transposition allylique, amination de cycles aromatiques...), mais aussi en catalyse (formation de carbamates, de polymères...). Mais il est surtout utilisé en conjonction avec d'autres éléments chimiques comme lors du couplage de Stille et l'organostannique peut être introduit en quantité stœchiométrique ou catalytique lors de réactions en cascade de cyclisation – capture anionique en association avec du palladium.<sup>[133]</sup>

Le choix de l'étain est motivé par l'existence d'hydrure d'étain nommé stannane dans le cas du SnH<sub>4</sub>, ou hydrure organostannique comme l'est l'hydrure de tributylétain, le rapprochant du ligand *n*-octylsilane, efficace pour stabiliser les nanoparticules de palladium et cobalt. Ce type de composé utilisé par exemple comme pesticide ou peinture antisalissure se relève être un puissant perturbateur endocrinien, neurotoxique et peut provoquer des phénomènes d'apoptose lors que sa métabolisation. Il est aussi sujet à une importante accumulation.<sup>[134]</sup>

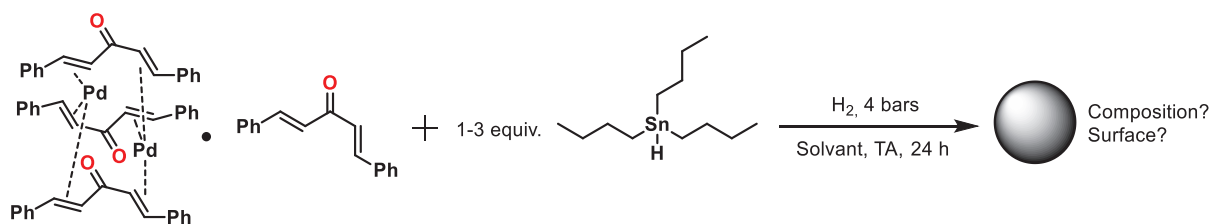
En ce qui concerne la formation de nanoparticules bimétalliques Pd<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>, peu d'articles décrivent leur synthèse dans des conditions douces, malgré la mention de procédures utilisant des phosphines et/ou amines,<sup>[135,136]</sup> ou sels d'ammonium,<sup>[137,138]</sup> dans des solvants à haut point d'ébullition (oléylamine,<sup>[135,138,139]</sup> éthylène glycol,<sup>[140,141]</sup> polyéthylène glycol,<sup>[142]</sup> ou encore liquides ioniques<sup>[143]</sup>).

D'autres protocoles basés sur la co-réduction chimique<sup>[144,145]</sup> ou thermique<sup>[146-148]</sup> de sels de palladium et d'étain ont également été développés, mais cela conduit souvent à de multiples phases cristallines. Ces alliages sont utilisés dans une multitude d'applications comme l'hydrogénation d'alcynes,<sup>[149,150]</sup> de diènes<sup>[142,143,151,152]</sup> ou d'hétérodiènes,<sup>[147]</sup> la réduction de nitrates,<sup>[138,153]</sup> de groupements nitro<sup>[145,146]</sup> ou de dioxygène,<sup>[154,155]</sup> ou encore l'oxydation de dihydrogène en peroxyde d'hydrogène<sup>[137]</sup> et l'électro-oxydation d'alcools<sup>[135,139,140,144]</sup> ou de l'acide formique.<sup>[136]</sup>

Néanmoins, concernant le couplage croisé de Suzuki-Miyaura, comme présenté au chapitre précédent, il n'y a qu'un complexe hétérobimétallique Pd-Sn, de formule  $\text{PdCl}(\text{COD})\text{SnCl}_3$ ,<sup>[156]</sup> et des particules  $\text{Pd}_{63}\text{Sn}_{37}$ <sup>[157]</sup> (également actives en couplage de Heck<sup>[158]</sup>) qui ont montré des résultats encourageants. Ces nanoparticules sont formées à partir de sels, dibromopalladium(II) et le diacétate d'étain(II), en présence d'oléylamine et de trioctylphosphine à 260 °C. Celles-ci ont été déposées sur noir de carbone et permettent, avec une charge de palladium de 1 mol%, une réaction quantitative entre l'iodobenzène et l'acide phénylboronique dans l'éthanol à 70 °C en 1 h, la base utilisée étant le carbonate de potassium.

### 3.4. Synthèse de nanoparticules bimétalliques palladium-étain

En se basant sur l'expertise du laboratoire sur l'alliage  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  publié il y a une dizaine d'années,<sup>[159]</sup> ainsi que sur la similitude de réactivité réductrice de l'hydruure de tributylétain  $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$  et du *n*-octylsilane  $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{SiH}_3$ , une synthèse de particules  $\text{Pd}_x\text{Sn}_y$  a été testée selon l'équation présentée en Figure 135. Toutefois, l'encombrement stérique est différent tout comme la liaison Sn-C qui est plus faible que l'analogue Si-C (énergie de dissociation de l'ordre de 250 kJ/mol pour un alkylétain<sup>[160,161]</sup> vs 435 kJ/mol pour un alkylsilane).

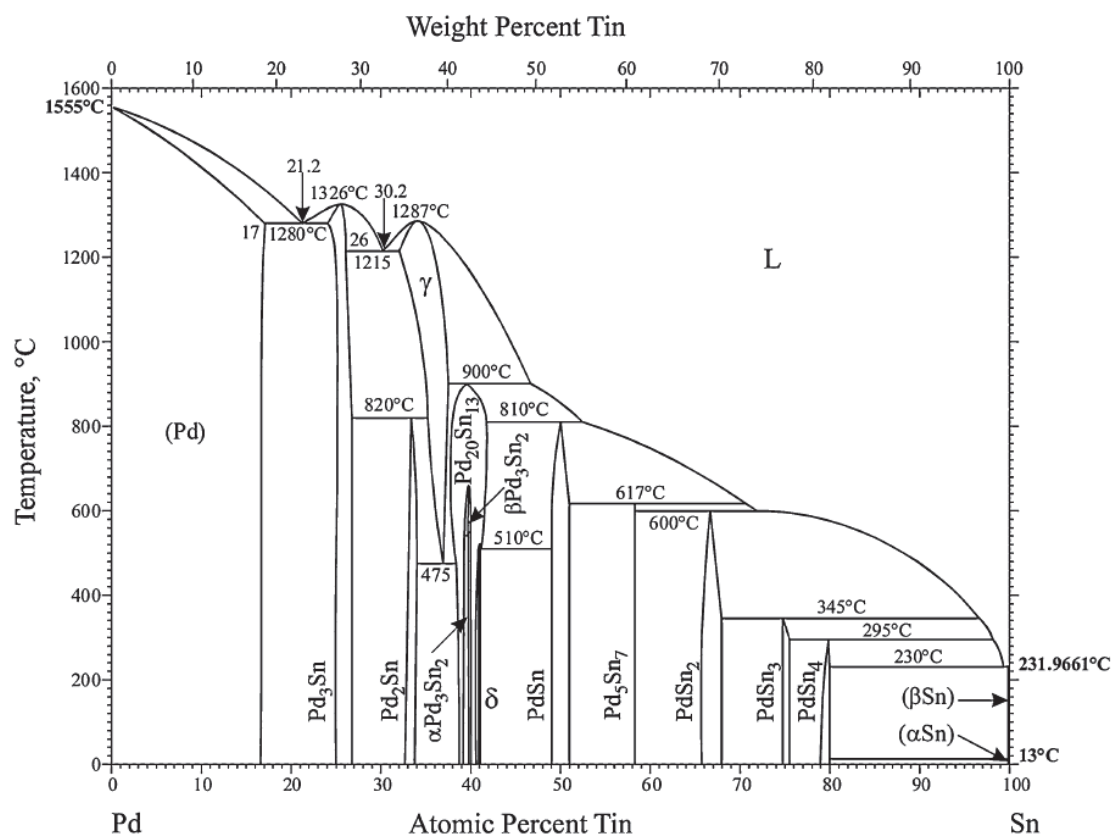


**Figure 135** – Schéma général de synthèse d'une suspension colloïdale de nanoparticules de Pd-Sn.

#### 3.4.1. De la quantité d'hydruure de tributylétain et du choix du solvant

De manière similaire au binaire palladium-cobalt, il a été nécessaire de déterminer dans un premier temps le nombre d'équivalents d'hydruure d'étain nécessaire à la stabilisation des nanoparticules formées ainsi que son influence sur la phase d'alliage obtenue si tant est que les deux métaux puissent en former un. La bibliographie nous renseigne sur la multitude de phases cristallines accessibles selon la quantité d'étain introduite, et même si beaucoup ne sont pas stables à température ambiante, il reste 10 structures cristallographiques reportées ainsi que des solutions solides (Figure 136).<sup>[162]</sup>

Il est alors attendu pour une variation de proportion 1/1 à 1/3 en Pd/Sn, le passage d'une phase  $\text{Pd}_1\text{Sn}_1$  à  $\text{Pd}_1\text{Sn}_3$  en passant par  $\text{Pd}_5\text{Sn}_7$  et  $\text{Pd}_1\text{Sn}_2$ . Mais l'expérience apportera à l'attention de l'expérimentateur la contribution cinétique ainsi que la possible lyse de la liaison Sn-C tout autant que celle de la liaison Sn-H pour l'incorporation du métal pauvre dans l'alliage souhaité.



**Figure 136** – Diagramme de phase palladium-étain reproduit de l’article d’Okamoto.<sup>[162]</sup>

Une étude préliminaire concernant la synthèse de nanoparticules Pd<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> en milieu toluène a été réalisée en faisant varier le nombre d’équivalents d’étain. Les résultats montrent qu’il faut au minimum 2 molécules d’hydrure de tributylétain par complexe organométallique Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba pour obtenir une suspension colloïdale stable comme cela est montré dans le Tableau 5. En effet, lorsqu’un seul équivalent est mis en jeu, de nombreux agrégats sont observés en microscopie électronique en transmission ainsi qu’une décantation rapide en quelques jours.

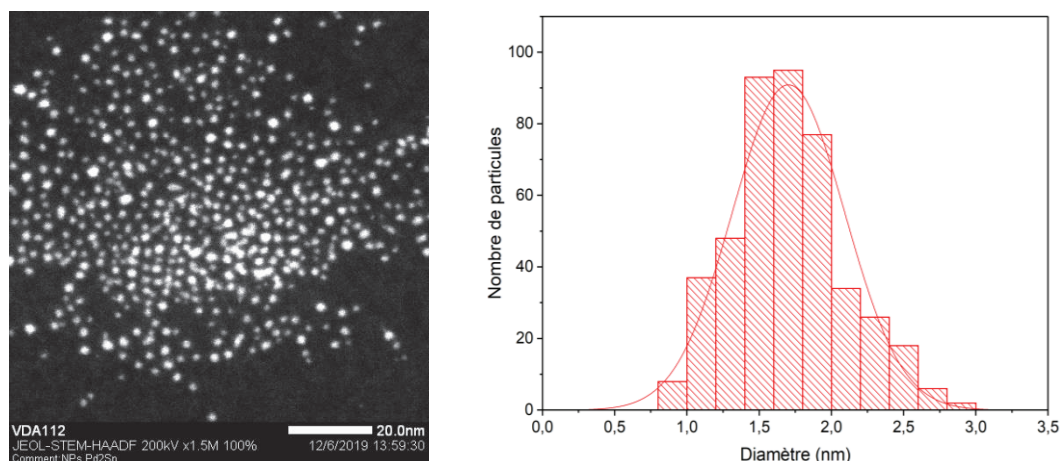
**Tableau 5** – Diamètres et écarts-types des nanoparticules de palladium-étain en suspension colloïdale dans le toluène selon le nombre d’équivalents d’étain.

Nombre d’équivalents d’hydrure de tributylétain	1 équivalent	2 équivalents	3 équivalents
Taille des particules	Agrégats et décantation rapide	1,7 ± 0,4 nm	1,2 ± 0,3 nm

Lorsque le colloïde est formé à partir d’un équivalent de précurseur de palladium pour deux d’étain, une suspension de nanoparticules bien dispersées de diamètre moyen de 1,7 ± 0,4 nm est observée comme le montre la Figure 137. Des clichés en champ clair et en champ sombre n’ont pas montré d’agglomération ou de coalescence des particules. L’augmentation du nombre d’équivalents d’étain permet l’obtention de plus petites nanoparticules de 1,2 ± 0,3 nm, mais cette différence n’est pas significative puisque les

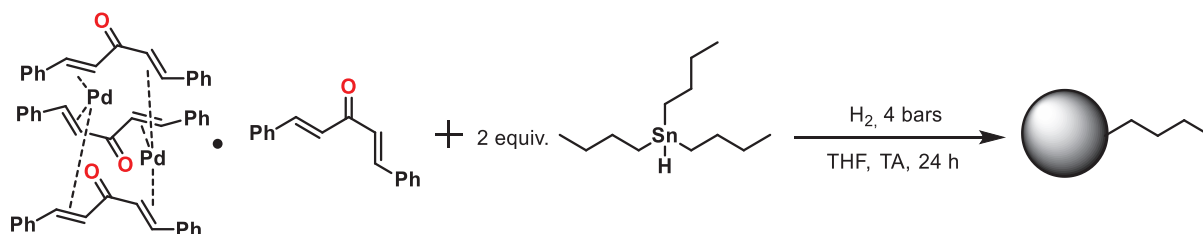


deux courbes gaussiennes modélisant les lois normales associées se recouvrent fortement, de l'ordre de 47 %.



**Figure 137** – Gauche : cliché de STEM-HAADF d'un colloïde de palladium-étain à partir d'un mélange Sn/Pd de 2/1 dans le toluène. Droite : histogramme de distribution de tailles des nanoparticules correspondantes et loi normale correspondante.

Puisque les conditions de synthèse donnent de petites nanoparticules stables avec l'emploi de 2 équivalents d'hydruure de tributylétain, nous avons conservé ce nombre d'équivalents par la suite afin de limiter un ajout inutile de composé stannique présentant une toxicité aigüe. Il a ensuite été envisagé de changer le solvant en passant du toluène au tétrahydrofurane (THF) comme décrit en Figure 138. Il est alors obtenu des nanoparticules similaires avec des tailles de 1,5 à 1,6 ± 0,3 nm selon les lots synthétisés.



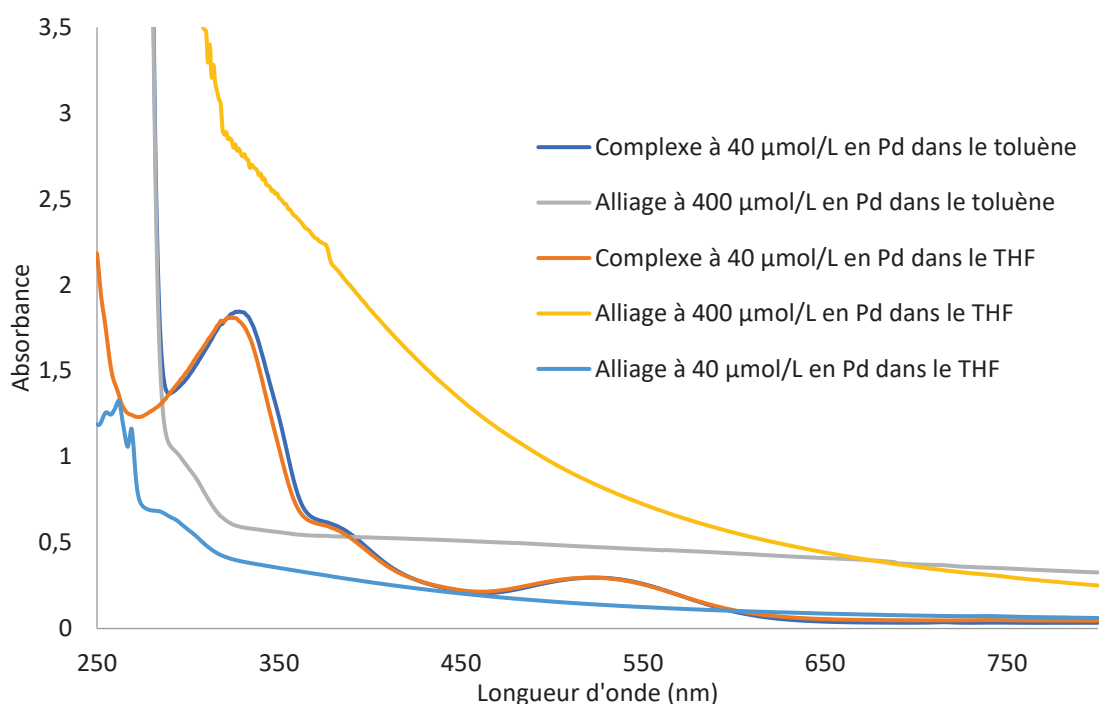
**Figure 138** – Schéma de synthèse d'une suspension colloïdale dans le THF de nanoparticules de Pd-Sn avec deux équivalents de Bu<sub>3</sub>SnH par rapport au palladium.

Les colloïdes synthétisés dans le THF sont stables plusieurs années s'ils sont conservés au frigo sous atmosphère d'argon, ce qui n'est pas le cas des lots synthétisés dans le toluène qui présentent une décantation en moins d'un mois. Par conséquent, la suite de l'étude a été effectuée dans le THF et non le toluène.

### 3.4.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La formation de nanoparticules est observée mais il est nécessaire d'attester la consommation complète du précurseur de palladium en solution. La spectroscopie UV-Visible a encore une fois permis de répondre à cette question comme présenté en Figure 139 où il est observé la disparition de la bande d'absorption correspondant au transfert

de charge du métal au ligand centrée autour de 530 nm. Dans le THF, le colloïde formé présente une absorbance beaucoup plus importante que dans le toluène mais cela était déjà le cas avec les nanoparticules cristallines de palladium pur étudiées plus haut.



**Figure 139** – Spectre d’absorption dans le toluène et le THF à 298 K du  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{dba}$  et du colloïde de palladium-étain formé.

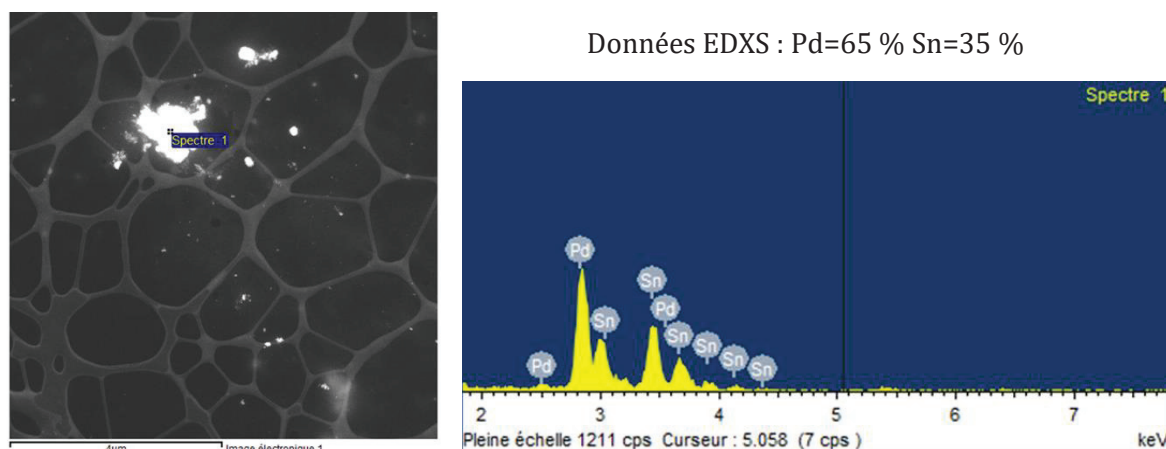
De la même manière que pour les nanoparticules de palladium seul, il est constaté une rupture du système conjugué organique provenant du ligand possédant une signature spectroscopique caractéristique entre 325 et 328 nm selon le solvant, ce qui signifie une hydrogénation, partielle ou complète du dibenzylidèneacétone et donc sa décoordination du centre métallique. Cependant, une absorbance importante est mesurée à partir de 250 à 270 nm, ce qui suggère la présence de cycles aromatiques résiduels dans la solution, donc seules les doubles liaisons alcéniques semblent hydrogénées.

Par conséquent, puisqu’il a pu être attesté la décomposition du précurseur métallique  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{dba}$ , si une activité catalytique est mesurée, elle pourra être attribuée aux nanoparticules ou bien aux espèces générées par ces dernières.

### 3.4.3. Détermination du nombre de phases $\text{Pd}_x\text{Sn}_y$ obtenues par EDXS et nanodiffraction MET

La taille des particules a été mesurée par microscopie électronique en transmission. L’analyse dispersive en énergie a également été utilisée pour déterminer la nature des atomes présents dans les nanoparticules.

Malgré les agrégats visibles pour des proportions équimolaires en palladium et étain, un spectre EDXS révèle que tous les objets quelle que soit leur taille sont composés à  $65 \pm 5\%$  de Pd et  $35 \pm 5\%$  de Sn, comme le montre un cliché caractéristique présenté en Figure 140.



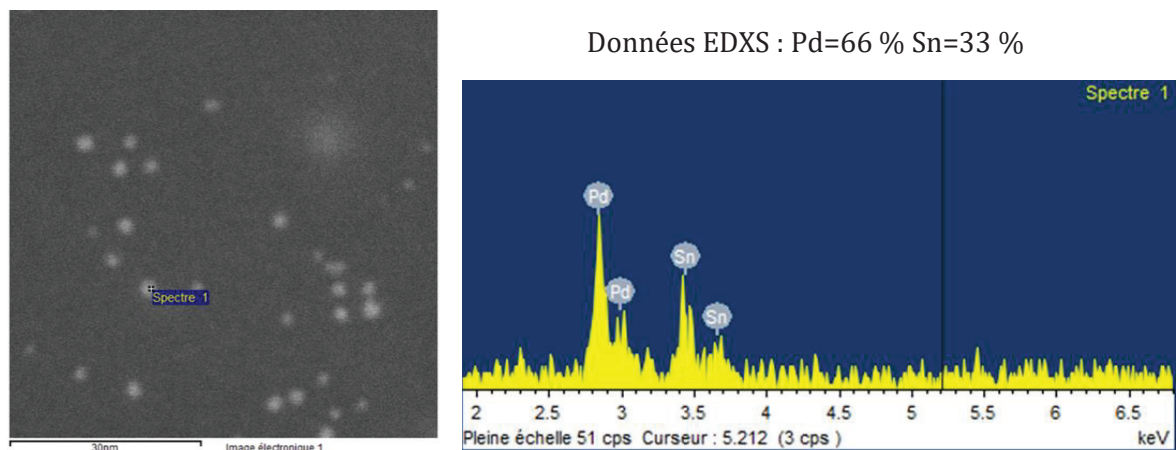
**Figure 140** – Images et analyse atomique d’EDXS de différentes particules observées dans un colloïde de palladium-étain dans le toluène avec des proportions Pd/Sn de [1:1].

A la différence du binaire palladium-cobalt, la composition est donc homogène dans toute la suspension. A la vue de ces chiffres, il est donc possible de faire l’hypothèse qu’une quantité importante de précurseur d’étain, toujours en solution, soit intact et donc sous forme d’hydrure de tributylétain ou bien ayant réagi avec le ligand organique par réduction de la cétone par exemple ou une autre molécule organostannique pour former un distannane avec libération de dihydrogène.

Lorsque sont utilisés deux équivalents d’hydrure d’étain par palladium, la proportion des deux métaux dans les particules reste identique à celle obtenue avec un seul équivalent, suggérant une phase Pd<sub>2</sub>Sn, comme montré en Figure 141.

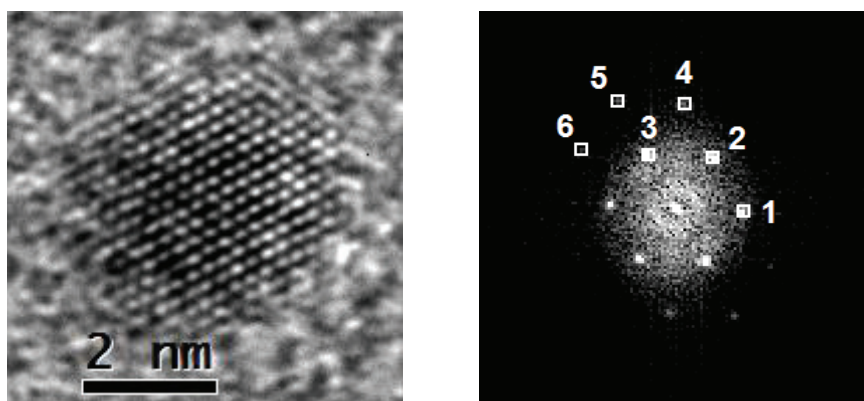
Ces proportions sont identiques pour les colloïdes synthétisés dans le toluène ou le THF à la différence que ces derniers voient leur composition inchangée après plus de deux ans de stockage sous argon à +4 °C alors que les suspensions de nanoparticules dans le toluène présentent des agrégats de composition Pd/Sn = 1/1 si le dépôt métallique est redispersé aux ultrasons.

Lorsque trois équivalents d’hydrure de tributylétain sont utilisés, il est alors obtenu des particules composées de  $50 \pm 10\%$  de palladium et  $50 \pm 10\%$  d’étain. Néanmoins, à cause de la taille très faible des particules et de la quantité importante de composé stannique en solution, en plus de la largeur expérimentale du faisceau électronique, il est possible que la mesure soit entachée d’erreur avec une mesure tenant en compte à la fois de particules de type Pd<sub>2</sub>Sn et de l’étain en excès déposé sur la grille.



**Figure 141** – Images et analyse atomique d’EDXS de différentes particules observées dans un colloïde de palladium-étain dans le toluène avec des proportions Pd/Sn de [1:1].

Cette composition  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  est une information très importante pour la suite de l’étude. Il est cependant nécessaire d’étudier plus en profondeur la possible cristallinité de ces nanoparticules et la phase associée si elle existe. C’est donc ce qui a été étudié sur une série de clichés en microscopie électronique en transmission à haute résolution en champ clair dont une image représentative est montrée en Figure 142.



**Figure 142** – Gauche : Cliché d’une nanoparticule de palladium-étain en suspension colloïdale dans le toluène formé à partir d’un ratio Pd/Sn de 1/2 en HRTEM. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue.

Après avoir effectué une Transformée de Fourier *a posteriori* du cliché présenté, il a été possible d’accéder à des distances interplanaires et des angles entre les différents plans annotés par leurs indices de Miller  $(h,k,l)$  qui sont résumés dans le Tableau 6. Il est alors possible d’attester de la formation d’une phase cristalline  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  orthorhombique par comparaison avec les données du fichier de diffraction de poudre dont les différentes distances interplanaires ont été calculées à partir de données cristallographiques.

**Tableau 6** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°04-004-2280 de l’alliage Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique.

		Données expérimentales	Données tabulées du Pd <sub>2</sub> Sn orthorhombique
<b>Distance (nm) (h,k,l)</b>	N°1	0,215 (0,2,0)	0,216 (0,2,0)
	N°2	0,225 (2,1,1)	0,227 (2,1,1)
	N°3	0,231 (2,-1,1)	0,227 (2,-1,1)
	N°4	0,133 (4,0,2)	0,133 (4,0,2)
	N°5	0,114 (4,-2,2)	0,113 (4,-2,2)
	N°6	0,129 (2,-3,1)	0,127 (2,-3,1)
<b>Angle (°)</b>	N°1	0	0
	N°2	58,3	58,2
	N°3	120,6	121,8
	N°4	88,9	90,0
	N°5	120,7	121,8
	N°6	151,0	151,7

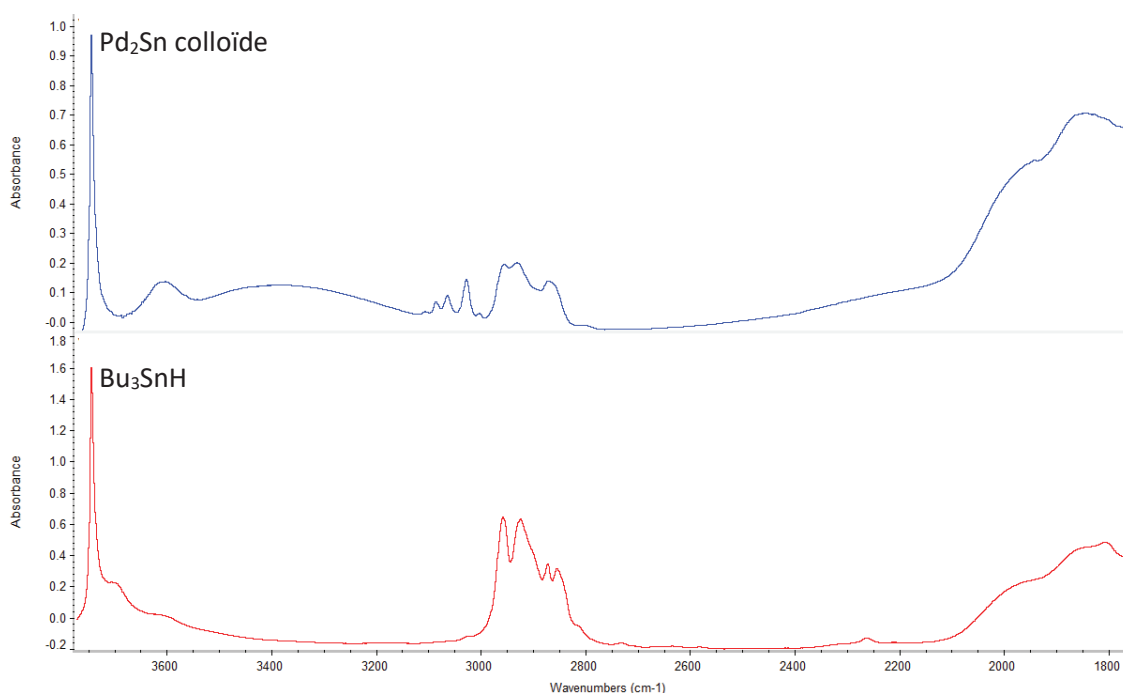
La même phase cristalline a été déterminée quel que soit le solvant (toluène vs THF) lorsque deux équivalents d’hydruure de tributylétain et un équivalent de précurseur de palladium sont mis en jeu. Par conséquent, le solvant n’a d’influence ni sur la taille ni sur la phase cristalline obtenue. Malgré une vingtaine d’images de microscopie électronique en transmission en haute résolution, il n’a pas été possible de déterminer si 3 équivalents d’étain produisent le même alliage en raison de la trop petite taille des particules obtenues.

L’obtention de cette phase peut être surprenante *a priori* puisque de nombreux alliages existent et ont été reportés par différents groupes de recherche. Néanmoins, plusieurs articles ont pu montrer que l’alliage Pd<sub>2</sub>Sn est le plus stable de la série, autant par mesure de l’enthalpie libre que de l’entropie du système<sup>[163]</sup> ainsi que par des calculs de population hamiltonienne d’orbitales cristallines qui montrent que le niveau d’énergie de Fermi coïncide avec la fin du remplissage des états liants et le début des états anti-liants<sup>[164]</sup>. La formation de cet alliage peut se faire par diffusion profonde de l’étain dans une matrice de palladium jusqu’à au moins la seconde couche interne lorsqu’une surface de Pd(111) est exposée à des vapeurs d’étain.<sup>[165,166]</sup> Le mécanisme de sa formation peut donc être similaire au Pt<sub>3</sub>Sn c’est-à-dire une libération d’atomes nus de palladium et une réaction avec l’hydruure de tributylétain d’où résulte un clivage de la liaison Sn-C,<sup>[159]</sup> ou alors une formation de nanoparticules de palladium dans un premier temps stabilisées par les ligands alkylétain puis clivage de la liaison Sn-C et diffusion de l’étain dans les nanoparticules.

#### 3.4.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Comme auparavant, aucune des techniques précédentes ne permet d'obtenir d'informations sur l'état de surface des particules formées. C'est ici qu'intervient la spectroscopie infrarouge pour rechercher des bandes de vibrations caractéristiques de groupements ou liaisons chimiques.

Pour cela, une solution d'hydrure de tributylétain dans le toluène et une suspension colloïdale de nanoparticules cristallines de Pd<sub>2</sub>Sn synthétisées dans le THF à partir d'un équivalent de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba et de deux équivalents de Bu<sub>3</sub>SnH ont été introduits sur silice mésostructurée de type SBA-15 déshydroxylée à 700 °C par technique d'imprégnation par humidité naissante (IWI). Les analyses en DRIFTS sont présentées en Figure 143.



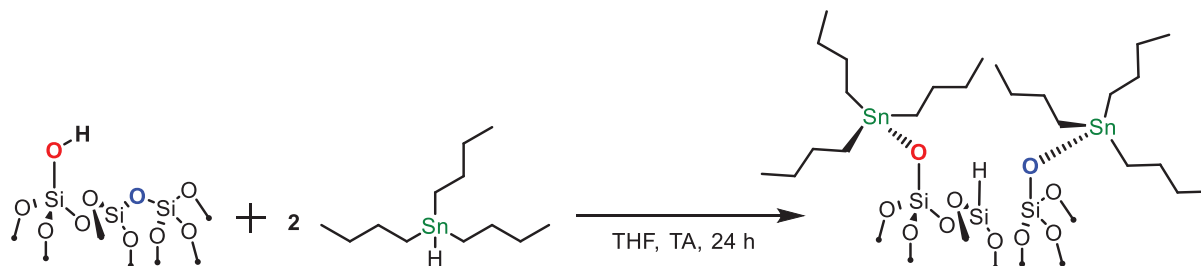
**Figure 143** – Spectres DRIFTS de Bu<sub>3</sub>SnH@SBA-15<sub>700</sub> (rouge), et Pd<sub>2</sub>Sn@SBA-15<sub>700</sub> (bleu).

L'hydrure de tributylétain présente des bandes de vibrations d'élongation de liaisons C-H aliphatiques classiquement situées entre 2800 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup>. La bande de vibration d'élongation attribuée à la liaison Sn-H à 1809 cm<sup>-1</sup> est difficilement observable. Il a été démontré sur de la silice pyrogénée à 200 °C et 500 °C<sup>[167]</sup> ainsi que sur des zéolithes<sup>[168]</sup> que la réaction de l'hydrure de tributylétain avec les silanols de surface est lente mais thermodynamiquement favorisée et qu'un jour de réaction à température ambiante permet un greffage quantitatif.

Ici, le matériau a été traité sur une période moins longue, mais un greffage est visible après séchage à 135 °C sous haut vide (10<sup>-5</sup> mbar) durant 16 h, il est par conséquent possible d'obtenir un greffage partiel du précurseur d'étain résiduel n'ayant pas réagi.

Une faible bande de vibration est aussi observée vers 2250 cm<sup>-1</sup>, qui pourrait être attribuée à la formation d'un silane Si-H de surface. Par conséquent, le greffage peut se

produire par réaction avec les silanols de surface et libération de dihydrogène, réactivité déjà décrite dans la littérature scientifique sur une silice non poreuse déshydroxylée jusqu'à 500 °C.<sup>[167]</sup> Il peut aussi s'effectuer par ouverture de ponts siloxanes conduisant à la formation concomitante d'un Si-H de surface puisque la déshydroxylation a été effectuée à 700 °C, rendant certains siloxanes plus réactifs (Figure 144).



**Figure 144** – Schéma de la possible réactivité du composé d'étain sur les sites de surface de silice.

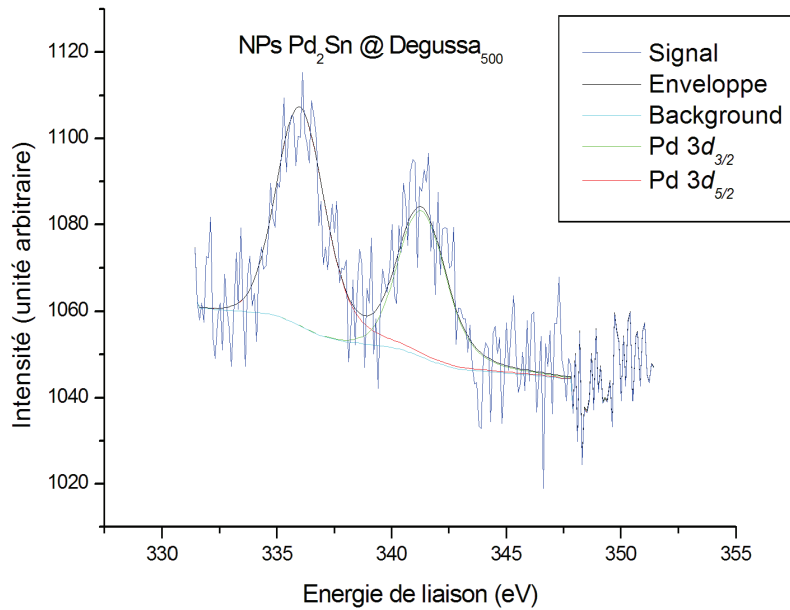
Concernant la suspension colloïdale, la signature spectroscopique de chaînes alkyles est attestée par le même type de bandes de vibration d'élongation de liaisons C-H situées entre 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Mais il n'est pas possible à ce stade de déterminer si le ligand est sur la surface des particules, sur la silice, ou bien les deux par cette seule méthode de caractérisation. Néanmoins, la stabilité des suspensions pouvant trouver son origine par répulsion d'origine stérique, il n'est pas déraisonnable de penser que des fragments butylétain couvrent une partie de la surface des nanoparticules de  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ .

Des bandes sont aussi visibles de 3000  $\text{cm}^{-1}$  à 3100  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui peut correspondre à des bandes de vibrations d'élongation de liaisons C-H aromatiques attribuables aux parties aromatiques des ligands dba non complètement hydrogénés. Les interactions résultant des particules et des molécules organiques avec la surface de silice sont également visibles et caractérisées par deux bandes de vibration d'élongation O-H larges centrées à 3600  $\text{cm}^{-1}$  et 3400  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux silanols de surface qui sont maintenant en interaction alors qu'ils étaient isolés (pic fin à 3750  $\text{cm}^{-1}$ ) sur le spectre de la silice de départ.

#### 3.4.5. Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons par rayons X

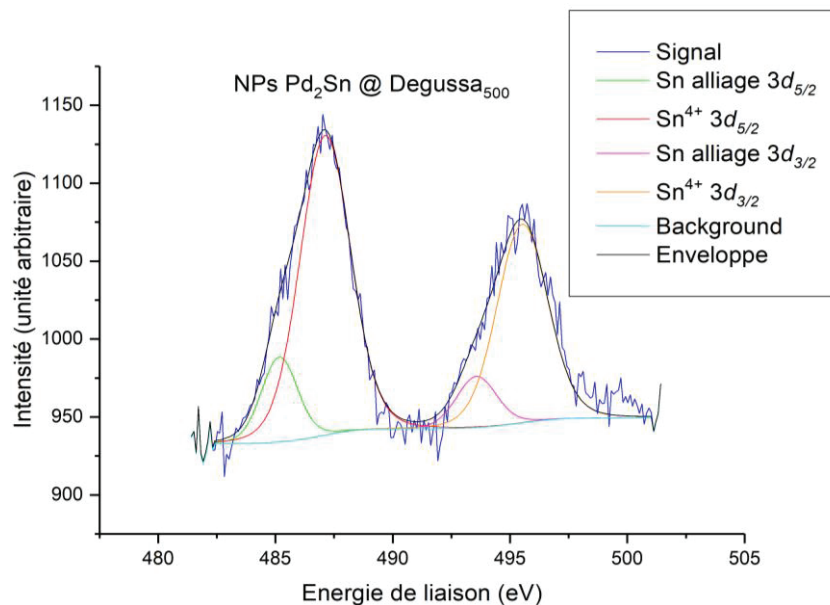
Une analyse XPS a été utilisée afin de déterminer entre autres l'influence de l'étain sur la densité électronique du palladium. A cette fin, une silice non poreuse déshydroxylée à 500 °C (Degussa500) a été utilisée. Le spectre est donné dans la Figure 145.

Il y a une modification claire de la position du pic  $3d_{5/2}$  à 336,1 eV par rapport à 335,7 eV pour des particules de palladium pur de même taille, soit un décalage positif de 0,4 eV. Par conséquent, l'étain modifie la densité électronique autour du palladium, phénomène reporté sur des nanotubes de  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  avec un décalage positif similaire de 0,5 eV.<sup>[135]</sup> Ces valeurs ne sont en revanche pas extrapolables à d'autres compositions.<sup>[169]</sup>



**Figure 145** – Déconvolution du spectre XPS des niveaux  $3d$  du palladium des nanoparticules de  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  déposées sur Degussa<sub>500</sub>.

Concernant l'étain, il a pu être obtenu de la même manière deux signaux correspondant aux orbitales  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$ , mais ces signaux présentent des épaulements qui montrent la présence d'une seconde contribution. Ces deux contributions correspondent à des atomes d'étain réduits ( $\text{Sn}^0$ ) et oxydés ( $\text{Sn}^{4+}$ ).<sup>[169]</sup> Concernant l'attribution, la contribution à 485,2 eV est associée à de l'étain métallique  $\text{Sn}^0$  situé au cœur des nanoparticules dans l'alliage  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  et la seconde contribution à 487,1 eV est associée à du  $\text{Sn}^{4+}$  provenant des fragments tributylétains greffés à la surface de la silice ou en surface des nanoparticules. Ces contributions ont été déconvoluées et sont présentées dans la Figure 146.



**Figure 146** – Déconvolution du spectre XPS des niveaux  $3d$  de l'étain du matériau de type Degussa<sub>500</sub> imprégné avec une suspension colloïdale contenant des nanoparticules de  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  et l'excès d'étain utilisé lors de la synthèse.



La déconvolution de la partie alliage de l'étain a été calculé à partir de la quantité de palladium atomique mesuré sur le spectre XPS du Pd précédent en prenant en compte le ratio de 2/1 de l'alliage Pd<sub>2</sub>Sn et le reste de l'étain a été attribué à l'étain ne prenant pas part à la formation de l'alliage des nanoparticules.

## 4. Conclusion et perspectives

Ce chapitre consacré à la synthèse de nanoparticules à base de palladium a permis de déterminer qu'il était possible d'obtenir des nanoparticules de palladium pur ou de Pd<sub>2</sub>Sn par une voie organométallique en utilisant du complexe Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.dba et de l'octylsilane (cas des particules de palladium pur) ou de l'hydruire de tributylétain (cas des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn). Celles-ci ont été caractérisées afin d'obtenir des informations sur leur composition, structure cristallographique et état de surface par des techniques telles que les spectroscopies infrarouge, UV-Visible, XPS ainsi que la microscopie électronique à transmission couplée EDXS.

Les nanoparticules de palladium et Pd<sub>2</sub>Sn synthétisées ont une taille moyenne comprise entre 1 et 2 nm et présentent une bonne stabilité dans le temps (jusqu'à plusieurs années si stockées sous atmosphère inerte au réfrigérateur). De plus, celles-ci présentent des phases cristallines bien définies (palladium hexagonal et Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique) malgré les conditions douces de synthèse, à température ambiante. Concernant le Pd<sub>2</sub>Sn, il est pour la première fois reporté une telle synthèse sans besoin d'additif ou de chauffage important. De plus, la versatilité des synthèses et leur reproductibilité a été prouvée par préparation de différents lots de suspension colloïdale ainsi que l'utilisation de divers solvants (toluène et THF).

Les performances catalytiques de ces suspensions en réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura seront ensuite évaluées dans le Chapitre III. Ces nanoparticules seront immobilisées sur divers matériaux siliciques dans le Chapitre IV, et ces derniers seront testés en catalyse dans le Chapitre V.

Par ailleurs, la similarité de tailles des nanoparticules de Pd ou Pd<sub>2</sub>Sn permettra de discriminer les performances catalytiques uniquement par la composition de celles-ci ainsi que leur environnement proche et pas par la différence de dispersion métallique. Cependant, il n'a pas été possible d'accéder par un seul protocole expérimental permettant d'accéder à des tailles significativement différentes. L'effet de cette dispersion sur la réaction catalysée au palladium ne pourra donc pas être étudié.

Les nanoparticules de palladium-cobalt, malgré la recherche de conditions de synthèse optimales, n'ont pas été obtenues avec une seule composition mais plutôt avec un ensemble de ratios Pd/Co, et avec des agrégats dans certains cas. N'ayant pas obtenu une unique composition, il est par conséquent difficile de corréler une activité chimique à une espèce.

D'autres essais pourront être envisagés en changeant l'agent stabilisant,<sup>[105]</sup> ou bien en modifiant complètement l'approche par synthèse en solution à haute température par exemple.<sup>[107]</sup> Toutefois, l'obtention d'un alliage défini sur toutes les particules reste un défi de taille.

## 5. Partie expérimentale

Les parties expérimentales de tous les chapitres ont été rédigées en anglais.

### 5.1. Chemicals

Toluene and THF were purchased from Sigma-Aldrich, distilled from sodium benzophenone ketyl, degassed by freeze-pump-thaw cycles and stored over molecular sieves under argon in a glovebox.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  was purchased from Strem chemicals, used as received and stored in a glovebox freezer at  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{dba}$  was purchased from Sigma-Aldrich and used as received, *n*-octylsilane was purchased from ABCR, stored under argon in a glovebox and used without further purification. Tributyltin hydride was purchased from Sigma-Aldrich, degassed by freeze-pump-thaw cycles, and stored in a fridge at  $+4\text{ }^\circ\text{C}$  under inert atmosphere.

### 5.2. Synthesis of the palladium nanoparticles in solution

A dry 300 mL Fisher-Porter reaction vessel equipped with a magnetic stirring bar was charged in a glovebox with  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{dba}$  (141 mg, 0.25 mmol of Pd), 100 mL of toluene/THF and 200  $\mu\text{L}$  of a 1.8 M solution of *n*-octylsilane in toluene/THF (0.37 mmol, 1.5 eq compared to Pd). The solution was further degassed to remove argon, put under  $\text{H}_2$  (4 bars) atmosphere, and stirred at room temperature for 24 h. The reactor was depressurized, and the solution was stored under argon in a Schlenk flask. This resulting brown solution contains 2.45  $\mu\text{mol/mL}$  of palladium and was stored in a fridge at  $+4\text{ }^\circ\text{C}$  under inert atmosphere.

### 5.3. Synthesis of the cobalt nanoparticles in solution

A dry 300 mL Fisher-Porter reaction vessel equipped with a magnetic stirring bar was charged in a glovebox with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (188 mg, 0.55 mmol), 50 mL of toluene and *n*-octylsilane (16  $\mu\text{L}$ , 7.5 mol% compared to Co-atom). The solution was further degassed to remove argon, put under  $\text{H}_2$  (4 bars) atmosphere, and stirred at room temperature for 24 h. The reactor was depressurized, and the solution was stored under argon in a Schlenk flask. The resulting brownish to light red colloidal solutions contains 22  $\mu\text{mol/mL}$  of cobalt and was stored in a fridge at  $+4\text{ }^\circ\text{C}$  under inert atmosphere.

### 5.4. Synthesis of the palladium-cobalt ( $\text{Pd}_x\text{Co}_y$ ) nanoparticles in solution

A dry 300 mL Fisher-Porter reaction vessel equipped with a magnetic stirring bar was charged in a glovebox with  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{dba}$  (29 mg, 0.05 mmol of Pd),  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (17 mg, 0.55 mmol, 2 eq of Co compared to Pd), 50 mL of toluene and *n*-octylsilane (30  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol, 1 eq compared to metal atom). The solution was further degassed to remove

argon, put under H<sub>2</sub> (4 bars) atmosphere, and stirred at room temperature for 24 h. The reactor was depressurized, and the solution was stored under argon in a Schlenk flask. This resulting brown solution contains 1 μmol/mL of palladium and was stored in a fridge at + 4 °C under inert atmosphere.

### 5.5. Synthesis of the palladium-tin (Pd<sub>2</sub>Sn) nanoparticles in solution

A dry 300 mL Fisher-Porter reaction vessel equipped with a magnetic stirring bar was charged in a glovebox with Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba (86 mg, 0.15 mmol of Pd), 150 mL of THF and 800 μL of a 0.37 M solution of tributyltin hydride in toluene (0.30 mmol, 2 eq compared to Pd). The solution was further degassed to remove argon, put under H<sub>2</sub> (4 bars) atmosphere, and stirred at room temperature for 24 h. The reactor was depressurized, and the solution was stored under argon in a Schlenk flask. This resulting brown solution contains 1 μmol/mL of palladium and was stored in a fridge at + 4 °C under inert atmosphere.

### 5.6. Transmission Electron Microscopy

Transmission Electron Microscopy (TEM) micrographs of the palladium and palladium-tin colloids were acquired at the “*Centre Technologique des Microstructures*”, Université Lyon 1, Villeurbanne, France, with a JEOL2100F transmission electron microscope, using an acceleration voltage of 200 kV under inert conditions. The samples were prepared by depositing a drop of colloidal suspension on a copper grid covered by a carbon film and let to dry.

### 5.7. UV-Visible spectroscopy

Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·dba and palladium NPs were diluted in THF to obtain a range of concentrations of 4·10<sup>-5</sup> - 4·10<sup>-4</sup> mol/L in terms of concentration and put in a quartz UV-Visible cell equipped with a J. Young valve. The same preparation was performed for the cobalt analogue.

UV-Visible studies were performed on a PerkinElmer Lambda 1050 apparatus equipped by Tungsten filament and a D<sub>2</sub> arc lamp with a switch at 319.2 nm. The study was performed in absorbance mode with 1 scan at a speed of 266.25 nm/min. The detector used was a photomultiplier tube.

### 5.8. Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy

The Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) spectra of the solid samples were collected from a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer equipped with an MCT detector. The spectral resolution was 2 cm<sup>-1</sup>, and 64 scans were recorded at 298 K. The reported spectra are presented in an absorbance format.

The incipient wetness impregnation (IWI) of Pd NPs was carried out by adding the appropriate amount of a colloidal solution (10 times 520 μL of a 8.2 μmol/mL solution) onto 500 mg of silica SBA-15<sub>700</sub> (N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm: v<sub>p</sub>: 1.05 cm<sup>3</sup>/g, a<sub>S,BET</sub>: 880 m<sup>2</sup>/g, d<sub>P,BJH,ads</sub>: 8 nm) to reach palladium loadings in the range of 1 wt%. The

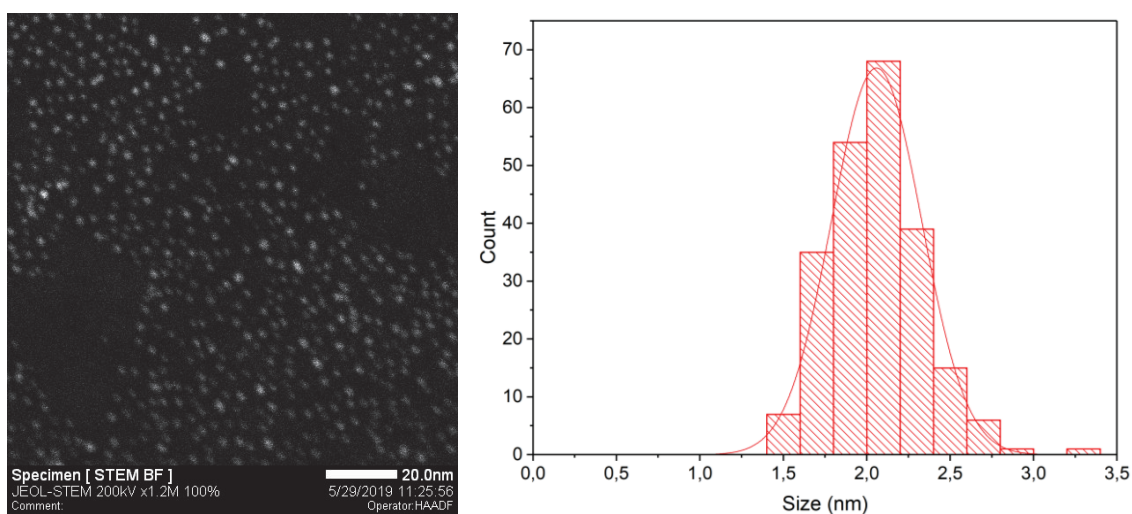
wet solid was then stirred at room temperature overnight and finally the solvent was removed overnight *in vacuo* ( $10^{-5}$  mbar) at 140 °C. For convenience, the IWI of Pd<sub>2</sub>Sn was carried out by adding 3 times 265 μL of a 23 μmol/mL onto 250 mg of silica SBA-15<sub>700</sub>. The same IWI technique was used for Sn<sub>3</sub>BuH using 104 μL of a toluene solution of the tin precursor (Bu<sub>3</sub>SnH, 2 wt% of Sn) with 100 mg of onto SBA-15<sub>700</sub>.

### 5.9. X-ray Photoelectron Spectrometry

XPS analyses were carried out on a PHI 5000 Versaprobe III apparatus from ULVAC-PHI Inc. A monochromatized Al-K<sub>α</sub> source (1486.6 eV) was used with a spot size of 200 μm. A charge neutralization system is used to limit charge effect. The remaining charge effect was corrected fixing the Si 2p peak of SiO<sub>2</sub> from the support material at 103.5 eV. Spectra of Pd and Sn regions were obtained using a pass energy of 27 eV. All the peaks were fitted with CasaXPS software using a Shirley background. Quantification was carried out using the transmission function of the apparatus and angular distribution correction for a 45° angle. Sensitivity factors were extracted from literature;<sup>[170]</sup> they integrate cross section and escape depth correction.

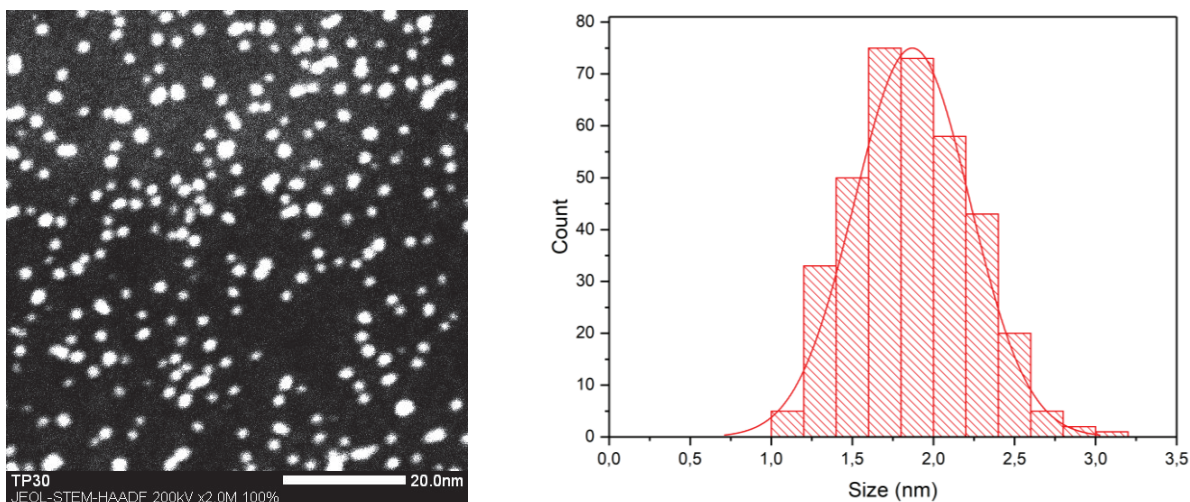
### 5.10. Variability and stability of Pd colloidal suspensions

It was mentioned that Pd NPs have a characteristic size that could vary from 1.5 to 2.1 depending on the batch produced within the work described here. Figure 147 presents Pd NPs with a mean size of  $2.1 \pm 0.4$  nm not shown in the manuscript.



**Figure 147** – Left: Pd NPs in toluene presenting a mean size of  $2.1 \pm 0.4$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

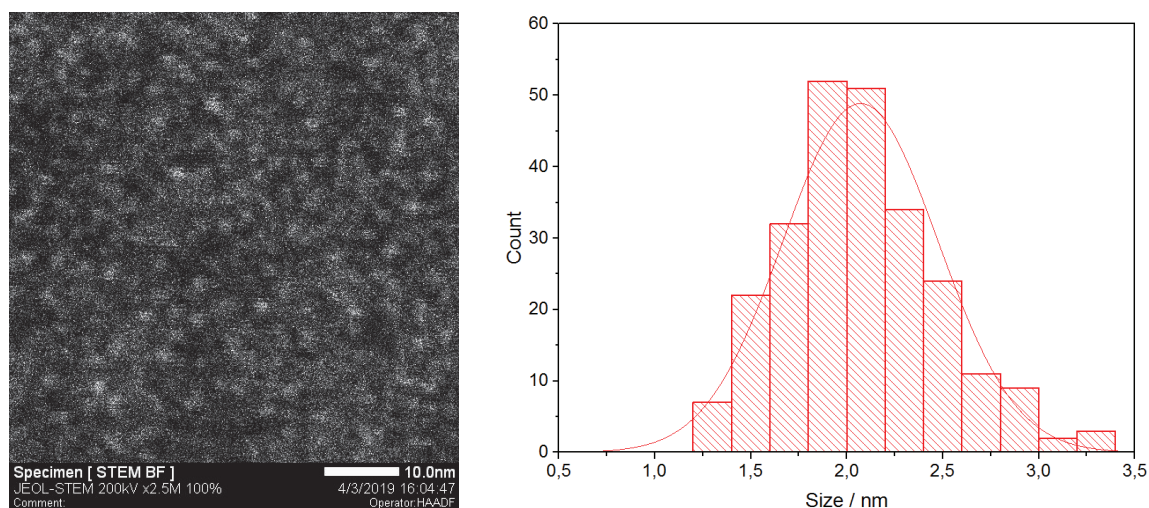
The same colloid was analyzed after 2 years of conservation under argon in a fridge, not showing any sign of decantation. A TEM study was performed and presented in Figure 148, where the mean size is very similar, insuring the colloid stability.



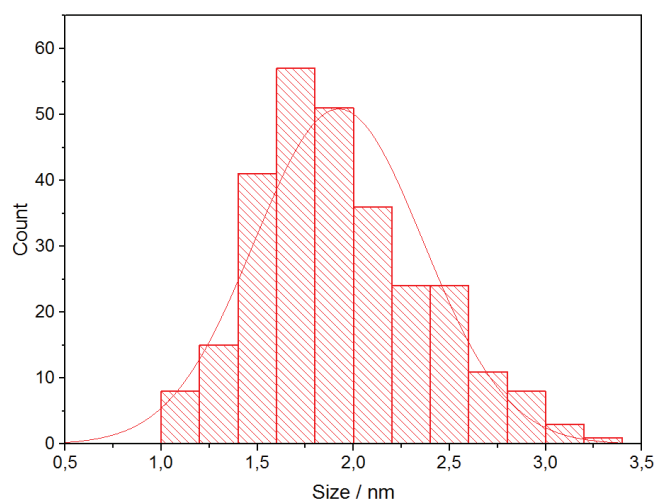
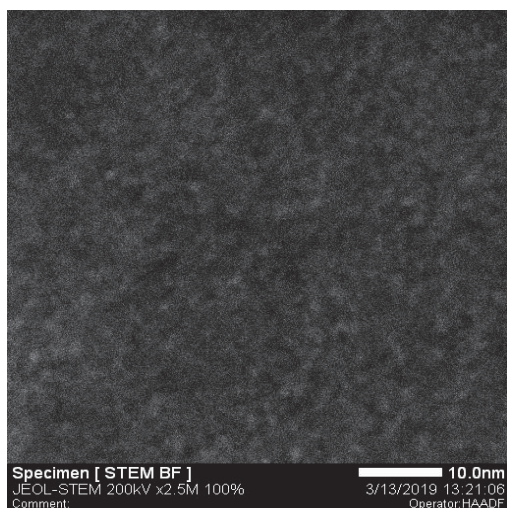
**Figure 148** – Left: Pd NPs after 2 years in toluene presenting a mean size of  $1.9 \pm 0.4$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

### 5.11. Temperature and equivalents study on Co colloidal suspensions

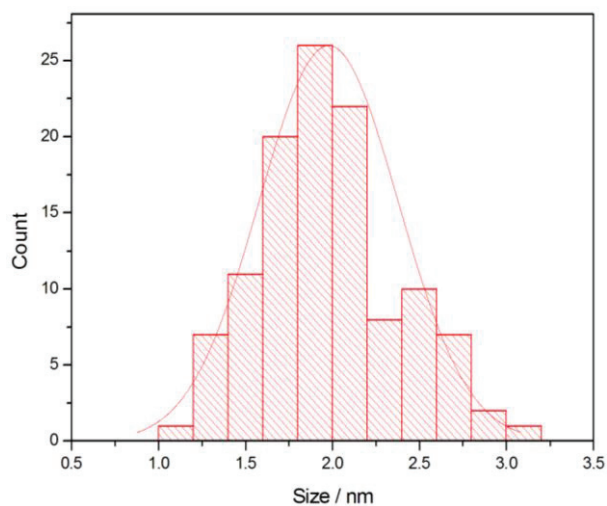
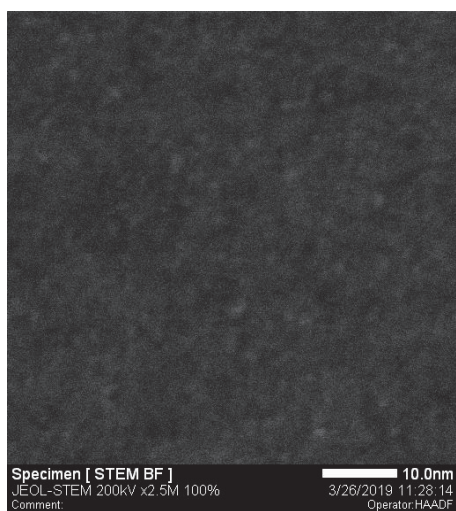
Some of the Co NPs were presented in the manuscript. A compendium of the TEM images and the size distribution are presented in the following figures. Figure 149 presents Co NPs synthesized at 60 °C with 7.5 mol% of silane. Figure 150 presents Co NPs synthesized at 80 °C with 7.5 mol% of silane. Figure 151 presents Co NPs synthesized at 80 °C with 100 mol% of silane. Figure 152 presents Co NPs synthesized at 60 °C with 100 mol% of silane. Figure 153 presents Co NPs synthesized at 60 °C with 50 mol% of silane. Figure 154 presents Co NPs synthesized at 140 °C with 100 mol% of silane.



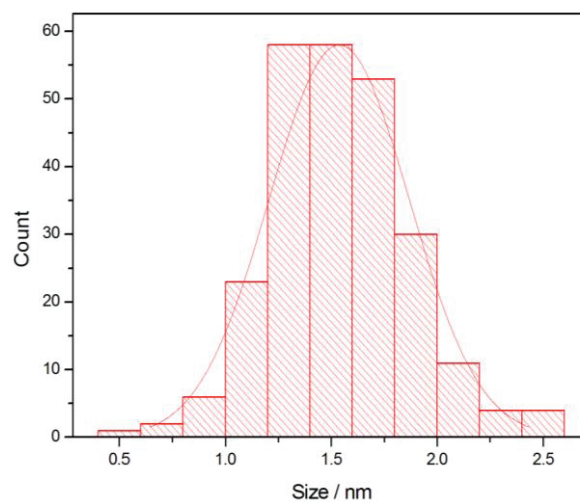
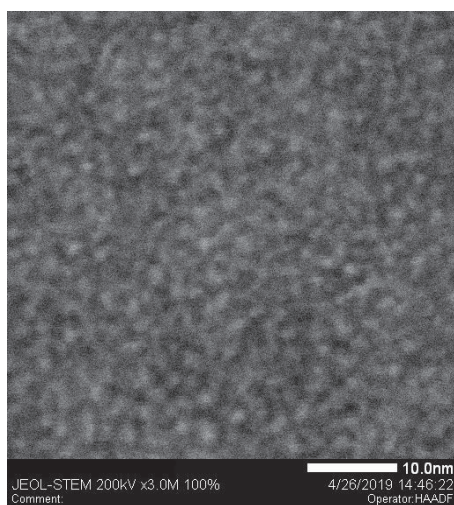
**Figure 149** – Left: STEM image of cobalt nanoparticles synthesized at 60 °C with 7.5 mol% of stabilizer under 4 bars of H<sub>2</sub>. Mean size:  $1.9 \pm 0.5$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



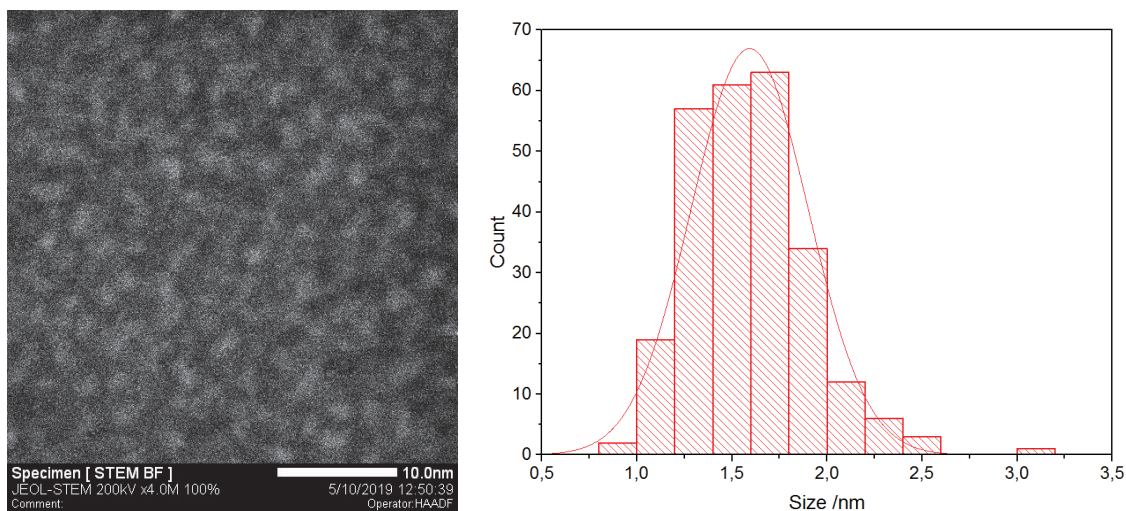
**Figure 150** – Left: STEM image of cobalt nanoparticles synthesized at 80 °C with 7.5 mol% of stabilizer under 4 bars of H<sub>2</sub>. Mean size: 1.9 ± 0.5 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



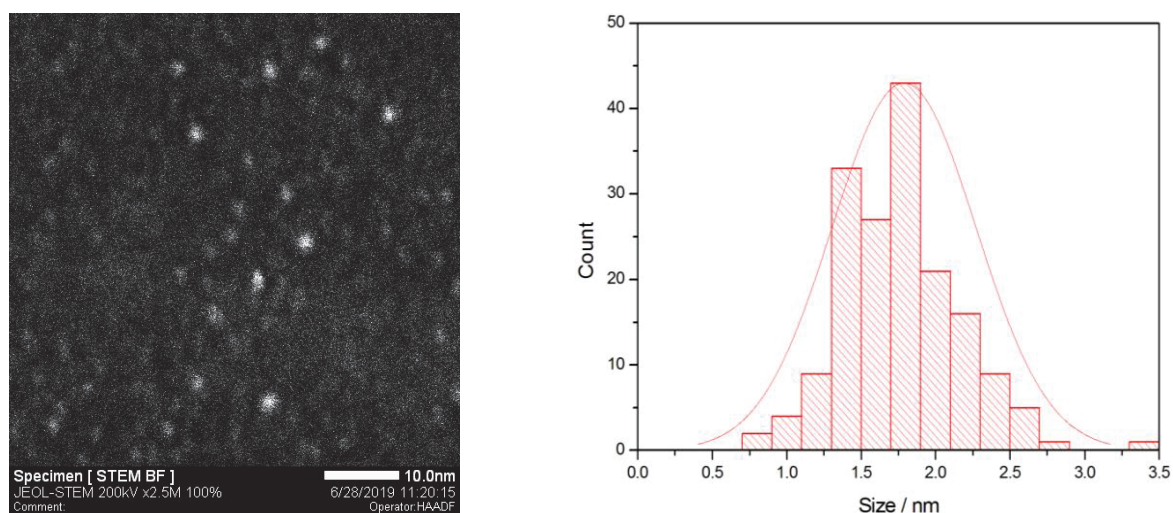
**Figure 151** – Left: STEM image of cobalt nanoparticles synthesized at 80 °C with 100 mol% of stabilizer under 4 bars of H<sub>2</sub>. Mean size: 2.0 ± 0.4 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



**Figure 152** – Left: STEM image of cobalt nanoparticles synthesized at 60 °C with 100 mol% of stabilizer under 4 bars of H<sub>2</sub>. Mean size: 1.5± 0.3 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



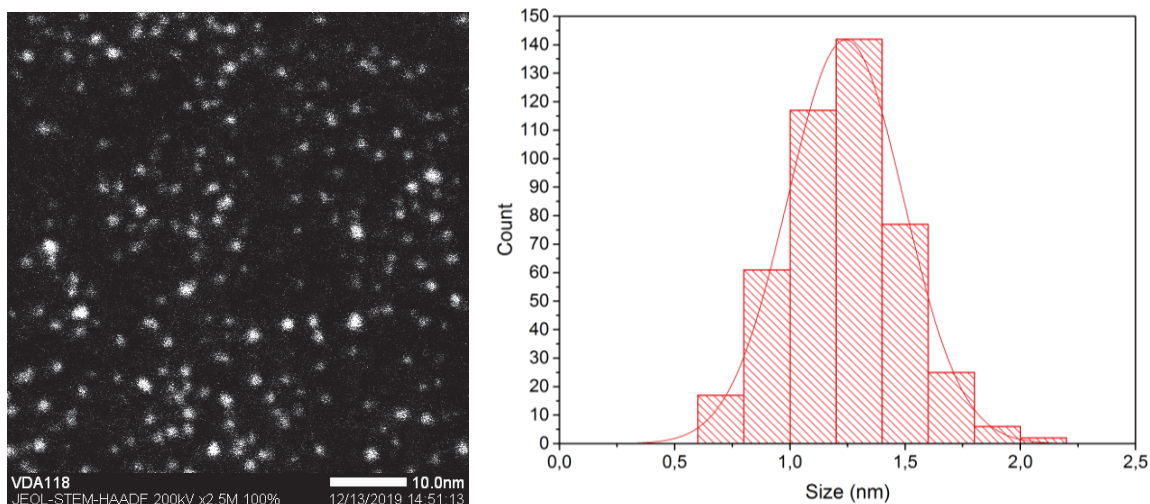
**Figure 153** – Left: STEM image of cobalt nanoparticles synthesized at 60 °C with 50 mol% of stabilizer under 4 bars of H<sub>2</sub>. Mean size: 1.5± 0.3 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



**Figure 154** – Left: STEM image of cobalt nanoparticles synthesized at 140 °C with 100 mol% of stabilizer under 4 bars of H<sub>2</sub>. Mean size: 1.5± 0.3 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

### 5.12. Influence of the Sn amount on the size of Pd<sub>2</sub>Sn nanoparticles

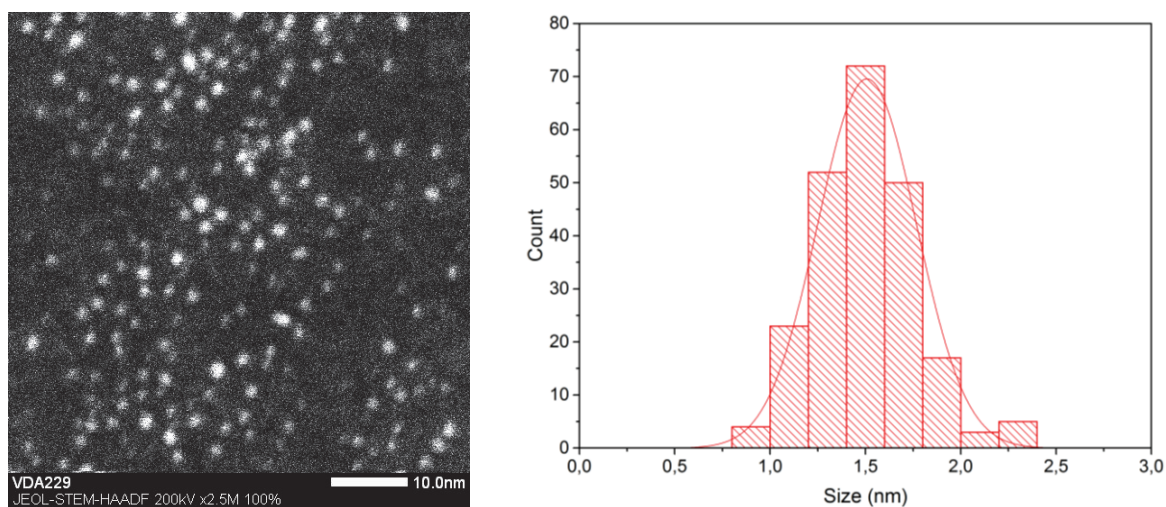
The effect of the amount of tin on the synthesis of well-defined nanoparticles was presented in the manuscript with 1 and 2 equivalents of tributyltin hydride. It was mentioned that 3 equivalents yield the same kind of nanoparticles, even though they were slightly smaller ( $1.2 \pm 0.3$  nm) than those produced using 2 equivalents (ca  $1.5 \pm 0.4$  nm). Figure 155 presents a TEM image of these nanoparticles and the corresponding size distribution.



**Figure 155** – Left: Pd<sub>2</sub>Sn NPs of  $1.2 \pm 0.3$  nm formed in toluene with 3 equivalents of Bu<sub>3</sub>SnH. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

### 5.13. Change from toluene to THF of Pd<sub>2</sub>Sn colloidal suspensions

Some Pd<sub>2</sub>Sn NPs were presented in the manuscript when the colloidal suspension was made of toluene. In THF, some suspensions were also obtained, and the NPs sizes were 1,5 to  $1,6 \pm 0,3$  nm, as presented in Figure 156.



**Figure 156** – Left: Pd<sub>2</sub>Sn NPs in toluene presenting a mean size of  $1.5 \pm 0.3$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

## 6. Références bibliographiques

- [1] M. Vert, Y. Doi, K.-H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 377–410.
- [2] O. Pluchery, M. Carrière, *Tech. l'ingénieur Nanomatériaux propriétés* **2011**, TIB635DU0.
- [3] S. Kokura, O. Handa, T. Takagi, T. Ishikawa, Y. Naito, T. Yoshikawa, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2010**, *6*, 570–574.
- [4] S. Raj, S. Jose, U. S. Sumod, M. Sabitha, *J. Pharm. Bioallied Sci.* **2012**, *4*, 193.
- [5] L. A. Paramo, A. A. Feregrino-Pérez, R. Guevara, S. Mendoza, K. Esquivel, *Nanomaterials* **2020**, *10*,



- 1654.
- [6] A. Taheri Kal Koshvandi, M. M. Heravi, T. Momeni, *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e4210.
- [7] M. J. Mitchell, M. M. Billingsley, R. M. Haley, M. E. Wechsler, N. A. Peppas, R. Langer, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2020**, *20*, 101–124.
- [8] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- [9] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2011**, *11*, 19–29.
- [10] “drinking-cup | British Museum,” can be found under [https://www.britishmuseum.org/collection/object/H\\_1958-1202-1](https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1), n.d.
- [11] S. A. M. Ealia, M. P. Saravanakumar, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *263*, 032019.
- [12] N. G. Semaltianos, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *35*, 105–124.
- [13] J. G. Croissant, K. S. Butler, J. I. Zink, C. J. Brinker, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 886–909.
- [14] C. B. Whitehead, S. Özkar, R. G. Finke, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 186–235.
- [15] V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *72*, 4847–4854.
- [16] J. Polte, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.
- [17] T. Kim, K. Lee, M. S. Gong, S. W. Joo, *Langmuir* **2005**, *21*, 9524–9528.
- [18] A. S. Dukhin, P. J. Goetz, in *Charact. Liq. Dispersions, Emuls. Porous Mater. Using Ultrasound*, Elsevier, **2017**, pp. 19–83.
- [19] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1237–1259.
- [20] M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6961–6973.
- [21] J. Eastoe, M. J. Hollamby, L. Hudson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128–130*, 5–15.
- [22] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [23] J. Yang, J. Y. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1672–1696.
- [24] S. Han, V. P. Sheela, W. Cao, R. Balasubramanian, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8551–8558.
- [25] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- [26] P. Wilkinson, “Michael Faraday’s gold colloids | The Royal Institution: Science Lives Here,” can be found under <https://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-gold-colloids>, **1856**.
- [27] B. Chaudret, *Comptes Rendus Phys.* **2005**, *6*, 117–131.
- [28] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924–1925.
- [29] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2192–2202.
- [30] F. Liu, X. Liu, F. Chen, Q. Fu, *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *604*, 281–291.
- [31] H. A. Benesi, R. M. Curtis, H. P. Studer, *J. Catal.* **1968**, *10*, 328–335.
- [32] A. Goguet, D. Schweich, J. P. Candy, *J. Catal.* **2003**, *220*, 280–290.
- [33] D. A. Ruddy, J. Jarupatrakorn, R. M. Rioux, J. T. Miller, M. J. McMurdo, J. L. McBee, K. A. Tupper, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6517–6527.
- [34] P. Laurent, L. Veyre, C. Thieuleux, S. Donet, C. Copéret, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 238–248.
- [35] K. Philippot, B. Chaudret, *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6*, 1019–1034.
- [36] C. Cerezo-Navarrete, P. Lara, L. M. Martínez-Prieto, *Catalysts* **2020**, *10*, 1144.
- [37] M. Koy, P. Bellotti, M. Das, F. Glorius, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 352–363.
- [38] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *110*, 6463–6466.
- [39] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [40] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [41] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [42] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [43] L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, P. Lara, C. Richter, K. Philippot, F. Glorius, B. Chaudret, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 17495–17502.
- [44] L. M. Martínez-Prieto, A. Ferry, L. Rakers, C. Richter, P. Lecante, K. Philippot, B. Chaudret, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4768–4771.
- [45] L. Rakers, L. M. Martínez-Prieto, A. M. López-Vinasco, K. Philippot, P. W. N. M. Van Leeuwen, B. Chaudret, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7070–7073.
- [46] P. Lara, L. M. Martínez-Prieto, M. Roselló-Merino, C. Richter, F. Glorius, S. Conejero, K. Philippot, B. Chaudret, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2016**, *6*, 39–45.
- [47] A. Bakker, A. Timmer, E. Kolodzeiski, M. Freitag, H. Y. Gao, H. Mönig, S. Amirjalayer, F. Glorius, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11889–11892.
- [48] R. W. Y. Man, C. H. Li, M. W. A. MacLean, O. V. Zenkina, M. T. Zamora, L. N. Saunders, A. Rousina-Webb, M. Nambo, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1576–1579.
- [49] C. M. Crudden, J. H. Horton, I. I. Ebraldze, O. V Zenkina, A. B. Mclean, B. Drevniok, Z. She, H.-B.

- Kraatz, N. J. Mosey, T. Seki, E. C. Keske, J. D. Leake, A. Rousina-Webb, G. Wu, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 409–414.
- [50] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205.
- [51] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6974–6975.
- [52] V. Mazumder, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4588–4589.
- [53] I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* **2008**, 3296–3298.
- [54] F. Fievet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J. Y. Piquemal, L. Sicard, G. Viau, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5187–5233.
- [55] I. Favier, D. Pla, M. Gómez, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1146–1183.
- [56] Y. Yu, Y. Zhao, T. Huang, H. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 159–164.
- [57] C. Xiao, H. Ding, C. Shen, T. Yang, C. Hui, H.-J. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13466–13469.
- [58] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921–4925.
- [59] Y. Xia, X. Xia, H. C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7947–7966.
- [60] H. Huang, Y. Wang, A. Ruditskiy, H. C. Peng, X. Zhao, L. Zhang, J. Liu, Z. Ye, Y. Xia, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7041–7050.
- [61] P. C. Pandey, R. Singh, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10964–10973.
- [62] R. Tao, X. Shen, Y. Hu, K. Kang, Y. Zheng, S. Luo, S. Yang, W. Li, S. Lu, Y. Jin, L. Qiu, W. Zhang, *Small* **2020**, *16*, 1906005.
- [63] H. Arıcı, B. Sündü, R. Fırınıcı, E. Ertuğrul, N. Özdemir, B. Çetinkaya, Ö. Metin, M. E. Günay, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *934*, 121633.
- [64] C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. Jan Ravoo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204–3207.
- [65] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786–7789.
- [66] M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah, F. K. McNeil-Watson, U. Nobbmann, *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10*, 823–829.
- [67] V. K. LaMer, M. D. Barnes, *J. Colloid Sci.* **1946**, *1*, 71–77.
- [68] F. Mohammadparast, R. Teja Addanki Tirumala, S. Bhardwaj Ramakrishnan, A. P. Dadgar, M. Andiappan, *Chem. Eng. Sci.* **2020**, *225*, 115821.
- [69] K. Pelzer, B. Laleu, F. Lefebvre, K. Philippot, B. Chaudret, J. P. Candy, J. M. Basset, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4937–4941.
- [70] K. Pelzer, J. P. Candy, G. Bergeret, J. M. Basset, *Eur. Phys. J. D* **2007**, *43*, 197–200.
- [71] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584–7593.
- [72] M. Boualleg, J.-M. Basset, J.-P. Candy, P. Delichere, K. Pelzer, L. Veyre, C. Thieuleux, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 775–777.
- [73] P. Laurent, D. Baudouin, B. Fenet, L. Veyre, S. Donet, C. Copéret, C. Thieuleux, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5952–5956.
- [74] T. Galeandro-Diamant, M.-L. Zanota, R. Sayah, L. Veyre, C. Nikitine, C. de Bellefon, S. Marrot, V. Meille, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16194–16196.
- [75] T. Galeandro-Diamant, V. Dardun, M. T. Sougrati, L. Stievano, K. A. Lomachenko, L. Veyre, V. Meille, C. Thieuleux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200150.
- [76] M. Jakoobi, V. Dardun, L. Veyre, V. Meille, C. Camp, C. Thieuleux, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 11732–11740.
- [77] D. Baudouin, K. C. Szeto, P. Laurent, A. De Mallmann, B. Fenet, L. Veyre, U. Rodemerck, C. Copéret, C. Thieuleux, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20624–20627.
- [78] T. Galeandro-Diamant, I. Suleimanov, L. Veyre, M. Bousquié, V. Meille, C. Thieuleux, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1555–1558.
- [79] M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J.-M. Basset, C. Thieuleux, V. Caps, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5361–5363.
- [80] Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, 1065–1066.
- [81] S. S. Zaleskiy, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2012**, *31*, 2302–2309.
- [82] A. R. Kapdi, A. C. Whitwood, D. C. Williamson, J. M. Lynam, M. J. Burns, T. J. Williams, A. J. Reay, J. Holmes, I. J. S. Fairlamb, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8388–8399.
- [83] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [84] P. H. C. Camargo, T. S. Rodrigues, A. G. M. da Silva, J. Wang, in *Met. Nanostructures From Control. Synth. to Appl.* (Eds.: Y. Xiong, X. Lu), Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 49–74.
- [85] P. D. Harvey, F. Adar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1312–1315.
- [86] L. A. Huck, W. J. Leigh, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1384–1387.

- [87] S. Sudha, N. Sundaraganesan, K. Vanchinathan, K. Muthu, S. Meenakshisundaram, *J. Mol. Struct.* **2012**, *1030*, 191–203.
- [88] L. N. Lewis, T. A. Krafft, J. C. Huffman, L. N. Lewis, T. A. Krafft, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3555–3557.
- [89] F. Drault, C. Comminges, F. Can, L. Pirault-Roy, F. Epron, A. Le Valant, *Materials* **2018**, *11*, 819.
- [90] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer US, **2009**.
- [91] C. Esnouf, *Caractérisation Microstructurale Des Matériaux - Analyse Par Les Rayonnements X et Électronique*, PPUR, Lausanne, **2011**.
- [92] T. Armaroli, T. Bécue, S. Gautier, *Oil Gas Sci. Technol.* **2004**, *59*, 215–237.
- [93] C. Tian, H. Fang, H. Chen, W. Chen, S. Zhou, X. Duan, X. Liu, Y. Yuan, *Nanoscale* **2020**, *12*, 2603–2612.
- [94] S. Chen, S. Li, R. You, Z. Guo, F. Wang, G. Li, W. Yuan, B. Zhu, Y. Gao, Z. Zhang, H. Yang, Y. Wang, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5666–5677.
- [95] J. Zhang, Q. Jiang, D. Yang, X. Zhao, Y. Dong, R. Liu, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4674–4680.
- [96] P. Dagtepe, V. Chikan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16263–16269.
- [97] S. T. Gentry, S. F. Kendra, M. W. Bezpalko, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12736–12741.
- [98] “LME Cobalt | London Metal Exchange,” can be found under <https://www.lme.com/en/Metals/EV/LME-Cobalt#Price+graphs>, n.d.
- [99] J. M. Neely, M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 935–942.
- [100] S. Asghar, S. B. Tailor, D. Elorriaga, R. B. Bedford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16367–16370.
- [101] S. Sobhani, H. Hosseini Moghadam, J. Skibsted, J. M. Sansano, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1353–1365.
- [102] M. Arghan, N. Koukabi, E. Kolvari, *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5075.
- [103] L. X. You, H. J. Liu, L. X. Cui, F. Ding, G. Xiong, S. J. Wang, B. Y. Ren, I. Dragutan, V. Dragutan, Y. G. Sun, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 18455–18458.
- [104] R. Li, R. Li, C. Wang, L. Gao, Q. Chen, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 539–544.
- [105] S. Pradhan, K. Mishra, Y. R. Lee, *Chem. – A Eur. J.* **2019**, *25*, 10886–10894.
- [106] Z. Dong, P. Gao, Y. Xiao, J. Chen, W. Wang, *Catalysts* **2019**, *9*, 1061.
- [107] L. Wu, Y. Long, J. Ma, G. Lu, *Res. Chem. Intermed.* **2019**, *45*, 3809–3821.
- [108] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 312–318.
- [109] M. A. Bousnina, A. Dakhlaoui-Omrani, F. Schoenstein, Y. Soumare, A. H. Barry, J. Y. Piquemal, G. Viau, S. Mercone, N. Jouini, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 334.
- [110] J. Osuna, D. De Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14571–14574.
- [111] M. Respaud, J. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2925.
- [112] J. Maynadié, A. Salant, A. Falqui, M. Respaud, E. Shaviv, U. Banin, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 1846–1849.
- [113] C. Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1805–1810.
- [114] A. Sodreau, A. Vivien, A. Moisset, C. Salzemann, C. Petit, M. Petit, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13972–13978.
- [115] A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit, C. Petit, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 960–968.
- [116] A. Moisset, A. Sodreau, A. Vivien, C. Salzemann, P. Andrezza, S. Giorgio, M. Petit, C. Petit, *Nanoscale* **2021**, *13*, 11289–11297.
- [117] T. Senthamarai, V. G. Chandrashekhar, M. B. Gawande, N. V. Kalevaru, R. Zbořil, P. C. J. Kamer, R. V. Jagadeesh, M. Beller, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2973–2981.
- [118] W. Fu, Y. Cao, Q. Feng, W. R. Smith, P. Dong, M. Ye, J. Shen, *Nanoscale* **2019**, *11*, 1379–1385.
- [119] Y. S. Feng, X. Y. Lin, J. Hao, H. J. Xu, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5249–5253.
- [120] M. N. Efimov, D. G. Muratov, A. A. Vasiliev, G. P. Karpacheva, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2021**, *95*, 1877–1882.
- [121] H. B. Abrahamson, C. C. Frazier, D. S. Ginley, H. B. Gray, J. Lilienthal, D. R. Tyler, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **2002**, *16*, 1554–1556.
- [122] J. C. Green, M. L. H. Green, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11481–11503.
- [123] H. A. Benesi, A. C. Jones, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 179–182.
- [124] A. M. Putz, M. V. Putz, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 15925–15941.
- [125] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- [126] B. W. Pfennig, *Principles of Inorganic Chemistry*, Wiley, **2015**.
- [127] G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 732–742.
- [128] R. A. Friedel, I. Wender, S. L. Shufler, H. W. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3951–3958.

- [129] R. L. Sweany, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 415–421.
- [130] S. Suvanto, T. A. Pakkanen, L. Backman, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *177*, 25–36.
- [131] K. Ishida, T. Nishizawa, *J. Phase Equilibria* **1991**, *12*, 83–87.
- [132] “Etain - L'Élémentarium,” can be found under <https://lelementarium.fr/element-fiche/etain/>, **n.d.**
- [133] A. G. Davies, M. Gielen, K. H. Pannell, E. R. T. Tiekink, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, John Wiley And Sons, **2008**.
- [134] K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2017**, *36*, 4071–4090.
- [135] Z. Luo, J. Lu, C. Flox, R. Nafria, A. Genç, J. Arbiol, J. Llorca, M. Ibáñez, J. R. Morante, A. Cabot, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 16706–16713.
- [136] S. L. A. Bueno, X. Zhan, J. Wolfe, K. Chatterjee, S. E. Skrabalak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 51876–51885.
- [137] J. Zhang, Q. Shao, Y. Zhang, S. Bai, Y. Feng, X. Huang, *Small* **2018**, *14*, 1703990.
- [138] Z. Luo, M. Ibáñez, A. M. Antolín, A. Genç, A. Shavel, S. Contreras, F. Medina, J. Arbiol, A. Cabot, *Langmuir* **2015**, *31*, 3952–3957.
- [139] X. Yu, J. Liu, J. Li, Z. Luo, Y. Zuo, C. Xing, J. Llorca, D. Nasioiu, J. Arbiol, K. Pan, T. Kleinmanns, Y. Xie, A. Cabot, *Nano Energy* **2020**, *77*, 105116.
- [140] Z. Cao, X. Liu, X. Meng, L. Cai, J. Chen, P. Guo, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *621*, 126577.
- [141] C. T. Selepe, S. S. Gwebu, T. Matthews, T. A. Mashola, L. L. Sikeyi, M. Zikhali, N. W. Maxakato, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2725.
- [142] R. Li, Y. Yue, Z. Chen, X. Chen, S. Wang, Z. Jiang, B. Wang, Q. Xu, D. Han, J. Zhao, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *279*, 119348.
- [143] C. Breinlich, J. Haubrich, C. Becker, A. Valcárcel, F. Delbecq, K. Wandelt, *J. Catal.* **2007**, *251*, 123–130.
- [144] C. Wang, Y. Wu, X. Wang, L. Zou, Z. Zou, H. Yang, *Electrochim. Acta* **2016**, *220*, 628–634.
- [145] X. Shan, N. Sui, W. Liu, M. Liu, J. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 4446–4450.
- [146] C. L. Daniels, M. Knobeloch, P. Yox, M. A. S. Adamson, Y. Chen, R. W. Dorn, H. Wu, G. Zhou, H. Fan, A. J. Rossini, J. Vela, *Organometallics* **2020**, *39*, 1092–1104.
- [147] M. Chen, Y. Yan, M. Gebre, C. Ordonez, F. Liu, L. Qi, A. Lamkins, D. Jing, K. Dolge, B. Zhang, P. Heintz, D. P. Shoemaker, B. Wang, W. Huang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 18309–18317.
- [148] E. A. Sales, J. Jove, M. De Jesus Mendes, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* **2000**, *195*, 88–95.
- [149] E. Esmaeili, A. M. Rashidi, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M. Rashidzadeh, *Fuel Process. Technol.* **2014**, *120*, 113–122.
- [150] C. Dietrich, S. Chen, G. Uzunidis, M. Hähsler, Y. Träutlein, S. Behrens, *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 296–304.
- [151] A. Hammoudeh, S. Mahmoud, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *203*, 231–239.
- [152] E. A. Sales, M. De Jesus Mendes, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* **2000**, *195*, 96–105.
- [153] J. Shi, Y. Gao, L. Zang, Z. Shen, G. Peng, *Environ. Res.* **2021**, *201*, 111577.
- [154] Y. Wu, C. Wang, L. Zou, Q. Huang, H. Yang, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *789*, 167–173.
- [155] J. Liang, S. Li, Y. Chen, X. Liu, T. Wang, J. Han, S. Jiao, R. Cao, Q. Li, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 15665–15669.
- [156] D. Das, S. Pratihari, S. Roy, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4870–4873.
- [157] Y. Li, T. Wang, B. Yang, X.-K. Tian, *Int. J. Chem. Kinet.* **2016**, *48*, 3–10.
- [158] Y. Li, Y. Dai, X. K. Tian, *Catal. Letters* **2015**, *145*, 1837–1844.
- [159] M. Boualleg, D. Baudouin, J. M. Basset, F. Bayard, J. P. Candy, J. C. Jumas, L. Veyre, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4722–4724.
- [160] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500.
- [161] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH, New York, **1997**.
- [162] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria Diffus.* **2012**, *33*, 253–254.
- [163] A. W. Bryant, W. G. Bugden, J. N. Pratt, *Acta Metall.* **1970**, *18*, 101–107.
- [164] K. Page, C. S. Schade, J. Zhang, P. J. Chupas, K. W. Chapman, T. Proffen, A. K. Cheetham, R. Seshadri, *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 1969–1975.
- [165] A. F. Lee, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 195–209.
- [166] A. Pancotti, A. de Siervo, M. F. Carazzolle, J. J. Silva, P. A. P. Nascente, R. Landers, *Surf. Sci.* **2019**, *685*, 7–12.
- [167] C. Nédez, A. Theolier, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, J. F. Joly, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 722–729.
- [168] C. Nédez, A. Theolier, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, J. F. Joly, E. Benazzi, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 251–259.

- [169] I. Bondarchuk, F. J. C. S. Aires, G. Mamontov, I. Kurzina, *Crystals* **2021**, *11*, 444.
- [170] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3*, 211–225.





# Chapitre III





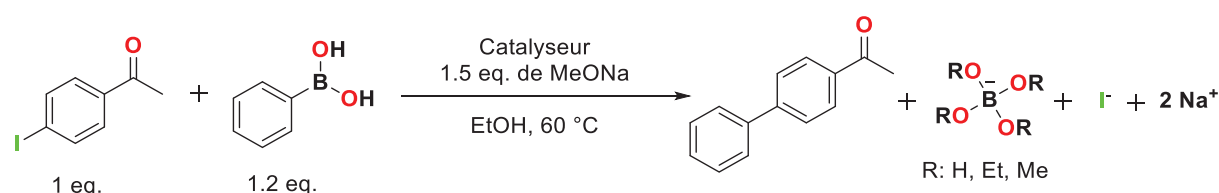
# Chapitre III – Performances catalytiques des suspensions colloïdales mono- et bimétalliques à base de palladium

## 1. Développement des tests catalytiques

Les suspensions colloïdales précédemment décrites seront évaluées ici en réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Pour ce faire, le choix de la réaction cible et les conditions expérimentales seront détaillées puis les performances catalytiques des colloïdes synthétisés seront déterminées.

### 1.1. Développement d'une réaction modèle de couplage croisé de Suzuki-Miyaura

La réaction modèle qui a été sélectionnée est décrite en Figure 157. Il s'agit du couplage croisé entre la 4'-iodoacétophénone (1 équivalent) et l'acide phénylboronique (1,2 équivalents) en milieu éthanol à 60°C avec l'utilisation de 1,5 équivalents de méthanolate de sodium comme base. Formellement, il est obtenu le produit de couplage croisé, la 1-(4-biphénylyl)éthanone, ainsi qu'une quantité stœchiométrique d'iodure de sodium et d'acide borique (en équilibre avec des boronates par réaction avec la base présente dans le milieu ou avec des borates en présence de traces d'eau).

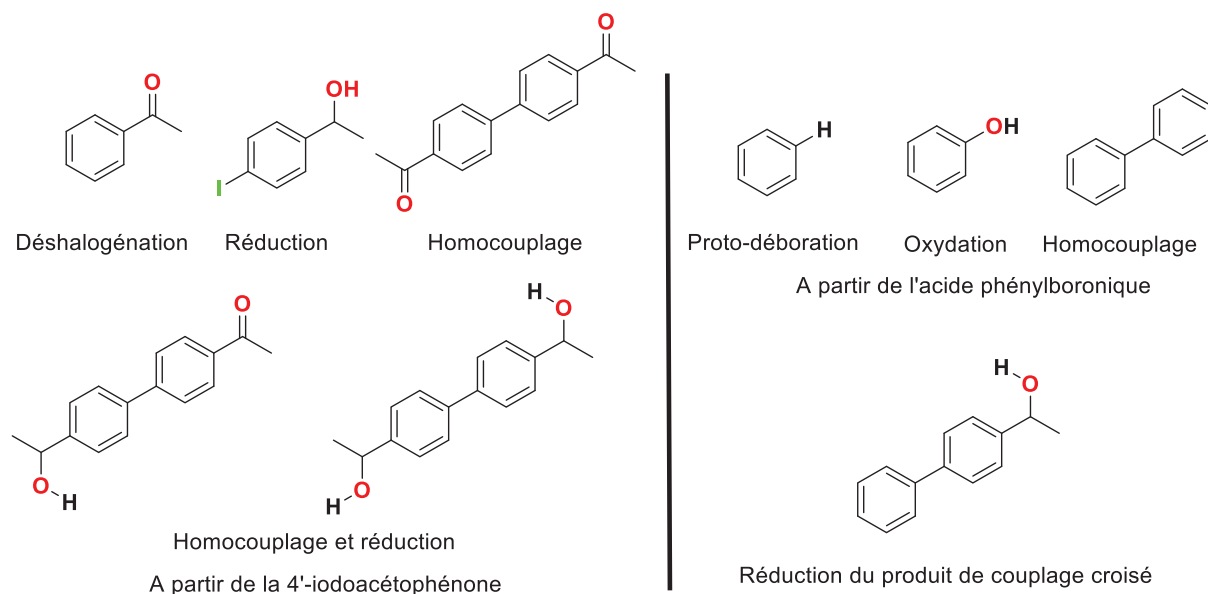


**Figure 157** – Modèle de la réaction catalysée prise comme référence pour étudier des propriétés catalytiques des nanoparticules obtenues des suspensions colloïdales.

Afin de distinguer le couplage croisé souhaité des produits issus de réactions d'homocouplage non désirées, i.e. le biphényle ou 1,1'-(4,4'-biphényldiyl)diéthanone, les deux groupements portés par l'espèce borée et la molécule halogénée sont choisis différents. Cette différenciation rend aussi possible la distinction entre une déshalogénéation du composé iodé et une protodéboration ou une oxydation du composé boré en phénol. Les différents sous-produits possiblement obtenus sont représentés en Figure 158. Ce test permettra donc d'évaluer la productivité (TON), l'activité (TOF) mais également la sélectivité des nanoparticules utilisées comme catalyseurs.

Dans cette partie, la valeur de productivité est calculée en comparant la quantité de produit de couplage croisé (en moles) par rapport à la quantité de palladium totale (en moles) introduite. L'unité de la productivité est  $\text{mol}_{\text{produit}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}$ , soit un nombre adimensionnel. Par conséquent, l'unité sera omise. Ici, nous avons accès à un TON produit qui est assimilable au TON classiquement calculé par rapport au réactif converti si la sélectivité de la réaction est totale envers le produit d'intérêt. Cette hypothèse est toujours vérifiée dans les conditions catalytiques étudiées.

Concernant les activités ou TOF, elles seront données seulement en  $h^{-1}$  et non en  $mol_{produit} \cdot mol_{Pd}^{-1} \cdot h^{-1}$ . Ces valeurs traduisent la pente de la courbe de rendement et seront prises aux temps courts, sauf si spécifié, hors temps d'induction.



**Figure 158** – Possibles sous-produits du couplage de Suzuki-Miyaura associés à des réactions non-désirées.

Concernant le réactif halogéné, le choix s'est porté sur le composé iodé car plus réactif que ses homologues chlorés ou bromés, qui pourront être envisagés dans un second temps. Le groupement acétyle en position *para* est à la fois inductif et mésomère attracteur (noté -I et -M), ce qui rend l'addition oxydante plus aisée que sur le iodobenzène.<sup>[1]</sup>

Pour l'espèce borée, il a été décidé d'utiliser l'acide phénylboronique car il est structurellement simple et relativement abordable. Il est à noter qu'une déshydratation en boroxine est possible, c'est pourquoi le réactif sera conservé sous air, à l'abri de la lumière et jamais séché. En milieu basique, l'acide boronique est aussi en équilibre avec sa base conjuguée boronate, mais les concentrations de chacune des espèces sont difficiles à déterminer *in situ*, c'est pourquoi un léger excès (1,2 eq.) d'acide est introduit.

Pour la base et le solvant, une thèse au laboratoire a déterminé que le méthanolate de sodium était la base la plus soluble dans l'éthanol pur parmi les réactifs disponibles et donnant la plus grande vitesse de réaction par rapport à l'hydroxyde de sodium.<sup>[2]</sup> Néanmoins, une réaction avec le solvant produit du méthanol ainsi que de l'éthanolate puisque les  $pK_A$  associés aux couples correspondants sont proches et car l'éthanol est introduit en très large excès (déplacement d'équilibre) par rapport au composé basique ( $pK_A_{EtOH/EtO^-} = 15,9$  et  $pK_A_{MeOH/MeO^-} = 15,5$ ). Enfin, lorsque la réaction est conduite sous air, l'éthanolate de sodium se transforme progressivement en éthanol et en hydroxyde de sodium par réaction avec l'eau présente dans l'atmosphère.

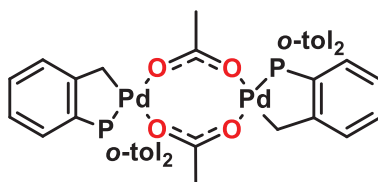
La base ayant un rôle dans l'étape de transmétallation tout autant que dans la formation du boronate conjugué de l'acide boronique introduit,<sup>[3]</sup> un léger excès est aussi employé. Néanmoins, l'étude préalablement menée en réacteur fermé a démontré un ordre zéro de la réaction catalytique en acide phénylboronique ainsi qu'en méthanolate de sodium, ce qui limite l'influence de ces deux derniers paramètres sur la cinétique de la réaction.

Un test a également été effectué avec 0,75 équivalent de base par rapport au réactif en défaut, ce qui a conduit à la formation exclusive du produit de couplage croisé avec une conversion de 75 % du réactif limitant, alors que l'utilisation de 1,5 équivalents mène à la conversion complète du réactif limitant en produit de couplage croisé avec moins de 0,1 % d'homocouplage de l'acide phénylboronique et des traces de déshalogénéation inférieure à 0,1 %. Cela montre l'importance du rôle stœchiométrique de ce réactif dans la réaction de couplage et qu'un excès de celui-ci n'a qu'un effet très limité.

La température a été fixée à 60 °C pour que la réaction soit rapide et que sa cinétique puisse être mesurée sur des temps raisonnables.

## 1.2. Tests catalytiques à partir d'un catalyseur modèle de Herrmann-Beller

En amont des tests avec les colloïdes de Pd, des tests catalytiques avec un complexe moléculaire ont été menés pour servir de point de référence, et ce, dans les mêmes conditions expérimentales.<sup>[2]</sup> Le complexe homobimétallique de Herrmann-Beller (Figure 159) dans les conditions de catalyse se transforme en un complexe monométallique monomérique par élimination des ligands acétates labiles et par rupture de la liaison carbone-palladium.

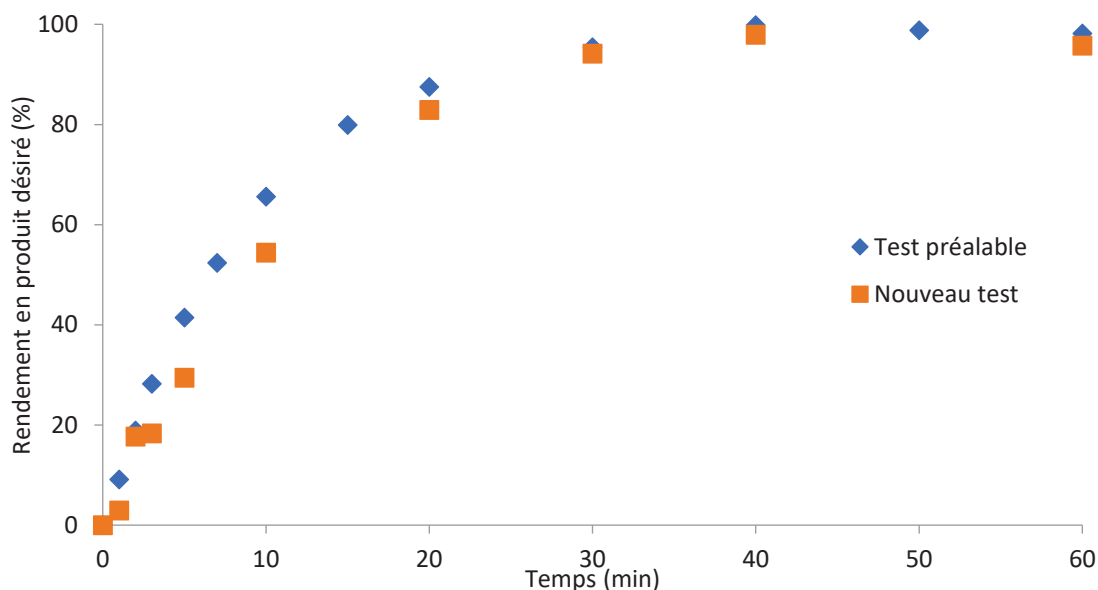


**Figure 159** – Complexe homobimétallique de palladium dit de Herrmann-Beller.

Ce complexe présente une grande sélectivité et une bonne activité ainsi qu'une faible décomposition thermique qui font de cet édifice moléculaire un bon candidat pour une réaction de référence.<sup>[4]</sup> En effet, des solutions de ce complexe dans le toluène, conservées à +4 °C, sont stables plus d'un an sans décomposition visible.

Ce complexe a été utilisé avec une charge de 0,01 mol% en palladium dans un réacteur fermé et la cinétique de la réaction a été mesurée par chromatographie en phase gaz (CPG) grâce à l'introduction d'un étalon interne, le *n*-dodécane, dans le milieu réactionnel (Figure 160). Il est tout d'abord observé qu'il n'y a pas de sous-produits d'homocouplage ou de proto-déboration. Le rendement en produit de couplage croisé est donc égal à la conversion du réactif limitant c'est-à-dire la 4'-iodoacétophénone. Les

résultats préalablement obtenus ici sont très proches de ceux des tests conduits par un autre expérimentateur auparavant.



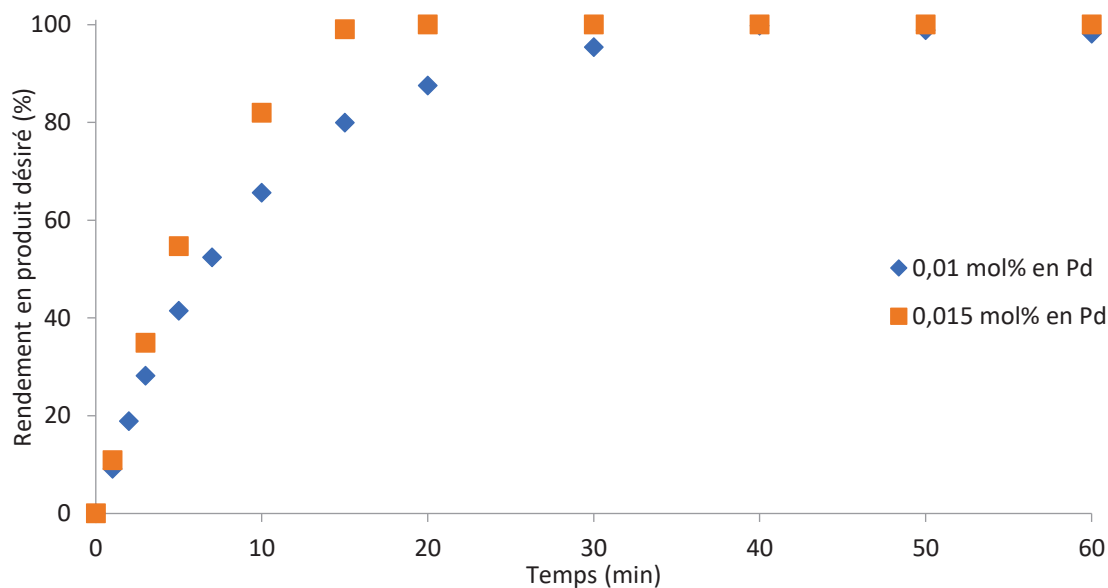
**Figure 160**– Courbe cinétique de la réaction de couplage croisée de Suzuki-Miyaura avec le complexe de Herrmann-Beller comme source catalytique de palladium.

Il a aussi été vérifié que l'activité intrinsèque du catalyseur ne dépend pas de la quantité employée. Pour cela, un autre test catalytique à 0,015 mol% en palladium a été effectué (Figure 161) afin de le comparer aux résultats précédents à une charge de 0,01 mol%. Les profils cinétiques sont comparables et suivent une cinétique d'ordre 1 avec des constantes de vitesse par gramme de palladium similaires.

Si la réaction est plus rapide lorsque la charge en palladium de palladium augmente, comportement attendu, l'activité par atome de palladium reste la même, c'est-à-dire  $40'000 \text{ h}^{-1}$  pour les TOF initiaux moyens mesurés entre 0 et 10 minutes à 60 °C, ce qui peut être interprété comme une vérification d'un régime chimique et sans palladium inactif.

En effet, si pour une concentration plus élevée, il y avait une partie du complexe non soluble ou inactif (par exemple par désactivation plurimoléculaire due à l'augmentation de la concentration en Pd dans le milieu) par rapport à une charge métallique moins importante, les activités mesurées devraient être plus faibles.

De plus, le complexe d'Herrmann-Beller est très soluble dans le toluène et il n'y a pas de problème de micro-mélange ou de diffusion des réactifs et produits entre les deux solvants. La cinétique mesurée est donc celle de la réaction chimique et non celle du transfert diffusionnel en cohérence avec les résultats expérimentaux déjà publiés par le laboratoire.<sup>[2]</sup>



**Figure 161** – Courbe cinétique de la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec le complexe de Herrmann-Beller à différentes charges catalytiques en palladium.

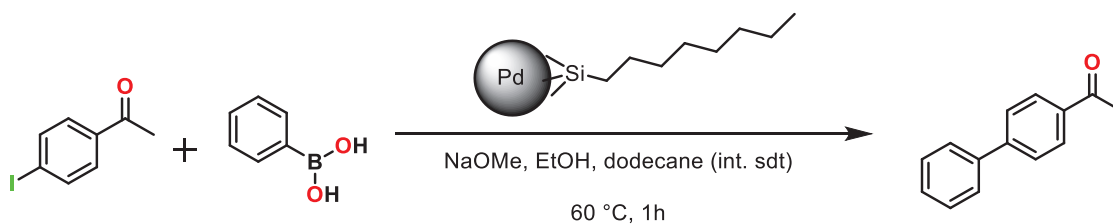
## 2. Evaluation des performances catalytiques des suspensions colloïdales de palladium

### 2.1. Tests catalytiques à haute charge en palladium

Les résultats étant reproductibles avec le complexe moléculaire de référence, il est possible de travailler avec les nanoparticules précédemment décrites et de comparer leurs performances avec celle du complexe de référence. Même si la littérature fournit une grande quantité de preuves montrant que les nanoparticules de palladium peuvent être catalytiquement actives ou au moins génératrices d'espèces actives pour le couplage de Suzuki-Miyaura à de très faibles charges métalliques,<sup>[5-7]</sup> il n'est pas assuré que la synthèse développée ici produise une espèce de palladium qui permette le couplage croisé.

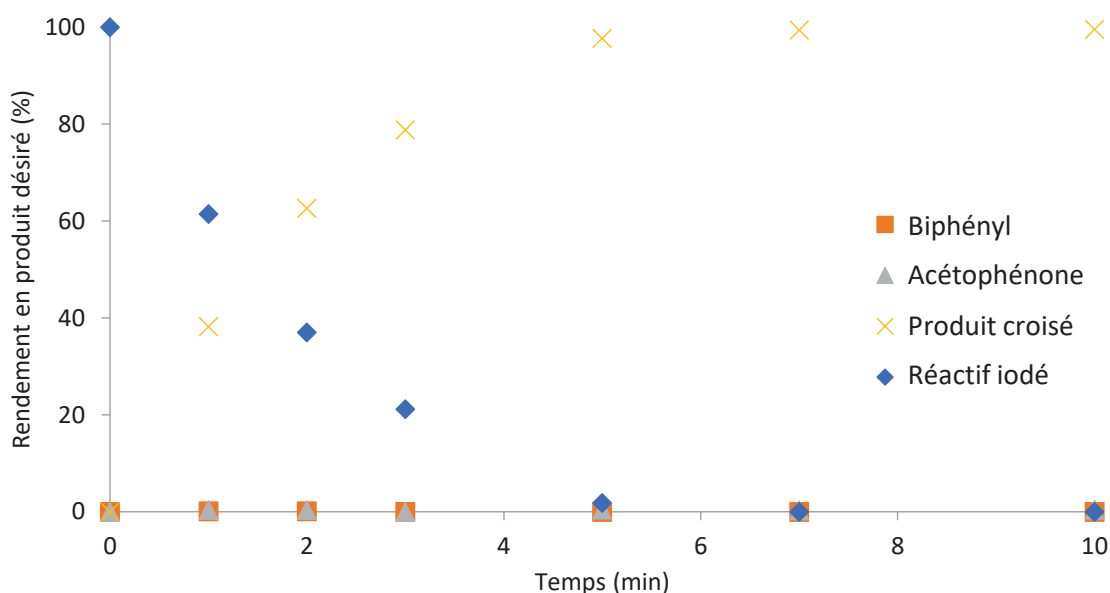
En effet, les particules sont recouvertes de fragments alkylsilanes qui peuvent inhiber la réaction dans le cas d'une liaison forte Pd-Si, qui pourrait empêcher la coordination des différents réactifs due à l'absence de sites de coordination vacants. De plus, selon l'agencement des ligands autour de la particule, l'activité pourrait être grandement impactée par la dynamique diffusionnelle des réactifs dans la couronne entourant le métal.<sup>[8]</sup>

Un premier test catalytique à 0,2 mol% en palladium a été réalisé pour avoir un aperçu de l'efficacité des nanoparticules synthétisées dans le toluène et la cinétique de réaction a été suivie par chromatographie en phase gazeuse, dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 162).



**Figure 162** – Schéma réactionnel de couplage croisé de Suzuki-Miyaura catalysé par des nanoparticules de palladium.

Il est observé une conversion complète du réactif limitant iodé en moins de 10 minutes pour donner exclusivement le produit de couplage croisé souhaité (Figure 163) comme le montre le nombre de pics sur les chromatogrammes obtenus, soit simplement la 4-iodoacétophénone et le produit de couplage croisé, l'acide phénylboronique étant éliminé par micro-extraction des aliquotes dans un mélange eau / acétate d'éthyle [2:1].



**Figure 163** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysée par des nanoparticules de palladium dans le toluène avec une charge catalytique de 0,2 mol% en Pd.

A tout instant, la conversion du réactif est égale au rendement en produit désiré. Aucun sous-produit n'est observé, signe que le catalyseur ou pré-catalyseur introduit est sélectif et que la consommation totale du réactif limitant, laissant 0,2 équivalent d'acide boronique et 0,5 équivalent de base, ne permet pas la formation de biphényle, et ce, même après plusieurs heures de réaction. La productivité est donc de 500, valeur maximale atteignable à cette charge catalytique en métal. Il n'y a pas de période d'induction visible et l'activité initiale mesurée est de 11'000 h<sup>-1</sup> mais cette valeur est entachée d'une importante erreur car les temps de réaction sont très courts et le temps de prélèvement n'est donc pas négligeable.

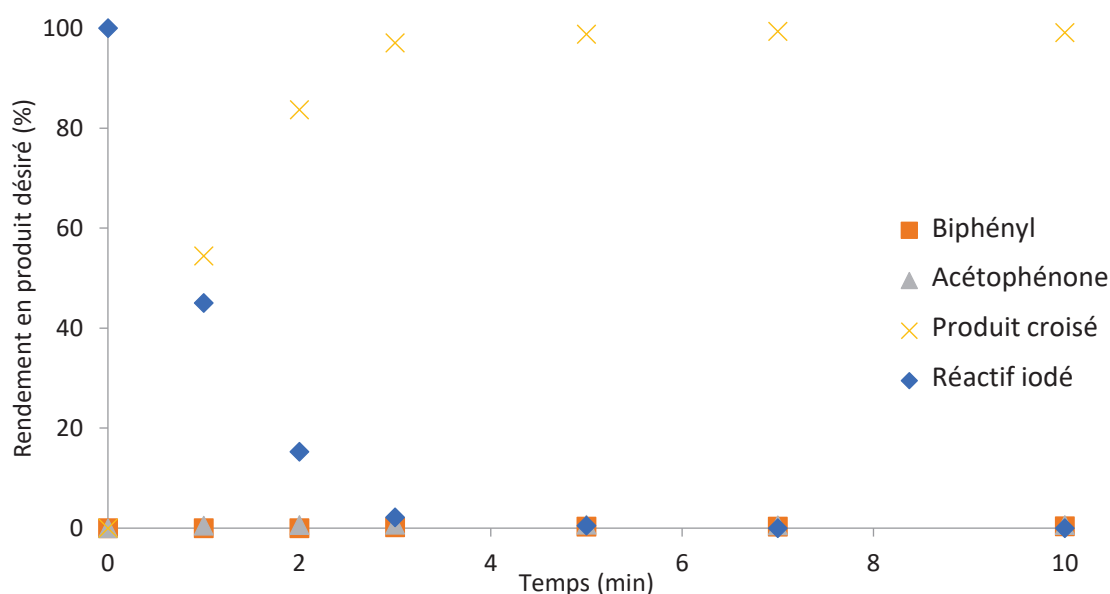
Néanmoins, la valeur calculée sous-estime grandement l'activité de l'espèce catalytiquement active car, à moins que les nanoparticules ne se dissolvent complètement dans le milieu, une partie du palladium mis en jeu (Pd au cœur des nanoparticules) ne

participe pas à la réaction catalytique. Le devenir des nanoparticules de palladium sera discuté en détails plus loin dans ce manuscrit.

Ces résultats montrent que les ligands *n*-octylsilanes à la surface des particules et le précurseur *n*-octyltrihydrogénosilane en excès dans la suspension colloïdale n'inhibent pas la réaction. L'espèce catalytiquement active est aussi très sélective et aucune réaction parasite avec les silanes n'est observée comme la silylation d'un cycle aromatique ou l'hydrosilylation du groupement carbonyle présent sur le composé iodé, qui conduirait, après hydrolyse, à une réduction de la cétone en alcool secondaire. La littérature propose des exemples où raccourcir la longueur de chaîne de l'agent stabilisant permet d'augmenter les activités catalytiques,<sup>[8]</sup> mais des tests préalables au laboratoire ont montré qu'elles ne permettent pas une stabilisation suffisante des suspensions colloïdales.

Les tests catalytiques ont été reproduits sous atmosphère inerte d'argon avec de l'éthanol distillé et dégazé ainsi que sous air avec de l'éthanol anhydre mais non conservé sous atmosphère inerte. Les résultats catalytiques sont très proches, sans effet promoteur de l'air contrairement à ce que la littérature montre avec des précatalyseurs de Pd(II).<sup>[9]</sup> Il est alors possible que le catalyseur n'ait pas besoin d'activation, le palladium de surface des nanoparticules étant à l'état métallique.

Concernant la synthèse des nanoparticules dans le THF, les performances catalytiques sont très similaires à celles obtenues lorsque la suspension colloïdale est préparée dans le toluène, comme l'atteste la Figure 164. En effet, même si le point mesuré à 1 minute est légèrement différent, l'activité extrapolée est identique, tout comme la productivité ainsi que la sélectivité. Le solvant ne semble donc pas jouer un rôle majeur à cette charge métallique de 0,2 mol% en palladium total.



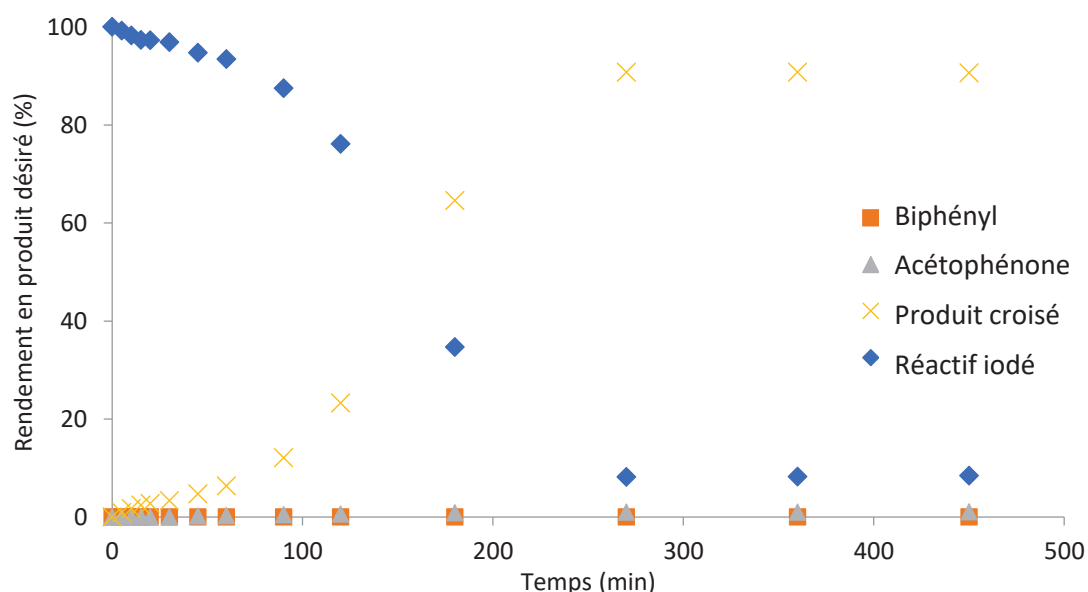
**Figure 164** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysé par des nanoparticules de palladium dans le THF avec une charge catalytique de 0,2 mol% en Pd



## 2.2. Réduction de la charge catalytique

Fort de ces résultats préliminaires, il a été décidé d'explorer plus en détails les performances des nanoparticules de palladium en diminuant fortement la charge catalytique en palladium introduite dans le milieu réactionnel. Une charge en palladium à  $2 \cdot 10^{-3}$  mol% par rapport au réactif iodé limitant a donc été introduite. Ceci correspond à 130 ppb de palladium dans le milieu réactionnel. Une courbe sigmoïdale de conversion de la 4'-iodoacétophénone en produit de couplage croisé est obtenue avec une période d'induction d'environ 1 heure, comme le montre la Figure 165.

Il semblerait par conséquent que les nanoparticules doivent subir une transformation (induction) avant de produire une espèce active qui convertit 90% du réactif limitant (TON = 45'000) dès 300 min de réaction (5 h) sans aucune conversion supplémentaire jusqu'à la fin du test (1 journée), en raison de la désactivation du catalyseur. Aucun sous-produit n'est observé à cette charge catalytique, signe d'une sélectivité conservée. Il est à noter que l'expérience est menée sur de nombreuses heures et avec beaucoup de prélèvements, la désactivation observée peut donc également être due à des facteurs externes à la réaction catalytique, mais d'autres tests réalisés avec un nombre plus limité de prélèvements n'ont pas permis une conversion complète de réactif limitant.



**Figure 165** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysé par des nanoparticules de palladium avec une charge catalytique de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol% en Pd.

Un dernier test catalytique avec une charge de  $2 \cdot 10^{-4}$  mol% en palladium, soit 13 ppb de palladium dans le milieu réactionnel, a été réalisé mais les tests se sont avérés peu reproductibles avec des conversions variant de 20% à 35% et des TONs oscillant entre 100'000 et 175'000 après 6h de réaction. Une activité initiale de 20'000 h<sup>-1</sup> a pu être mesurée après la période d'induction d'une heure. Ces derniers résultats sont encore une fois à regarder avec précaution puisqu'à de si faibles charges métalliques, toute trace de métal, malgré un nettoyage systématique à l'eau régale suivi d'une immersion dans un

milieu basique, peut être catalytique, et la présence de n'importe quelle impureté peut être une source de désactivation.

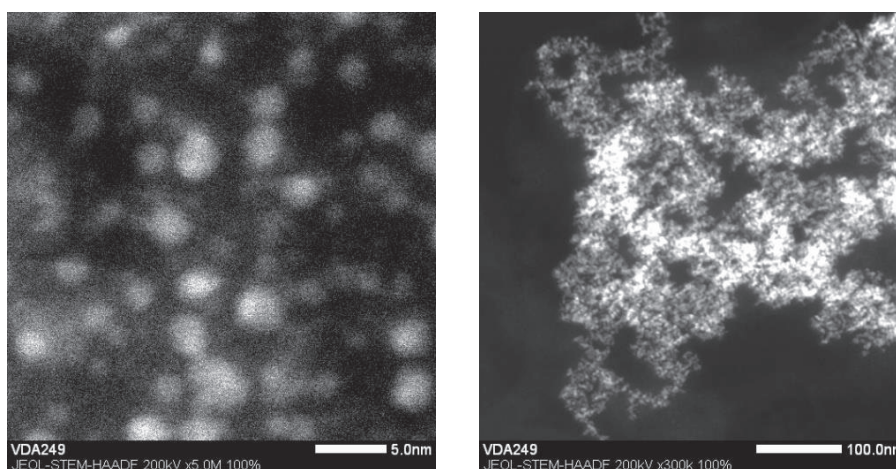
### 2.3. Devenir des nanoparticules de palladium

Après catalyse à haute charge catalytique (0,2 mol%), de grosses particules noires sont observées au fond du tube de Schlenk, signe de la modification radicale du catalyseur de départ, comme en témoigne la Figure 166. Il est également observé un changement de couleur de la solution du jaune orangé au gris après catalyse. Cette étude est basée sur les nanoparticules de palladium synthétisées dans le toluène, mais le même comportement est observé pour celles formées dans le THF.



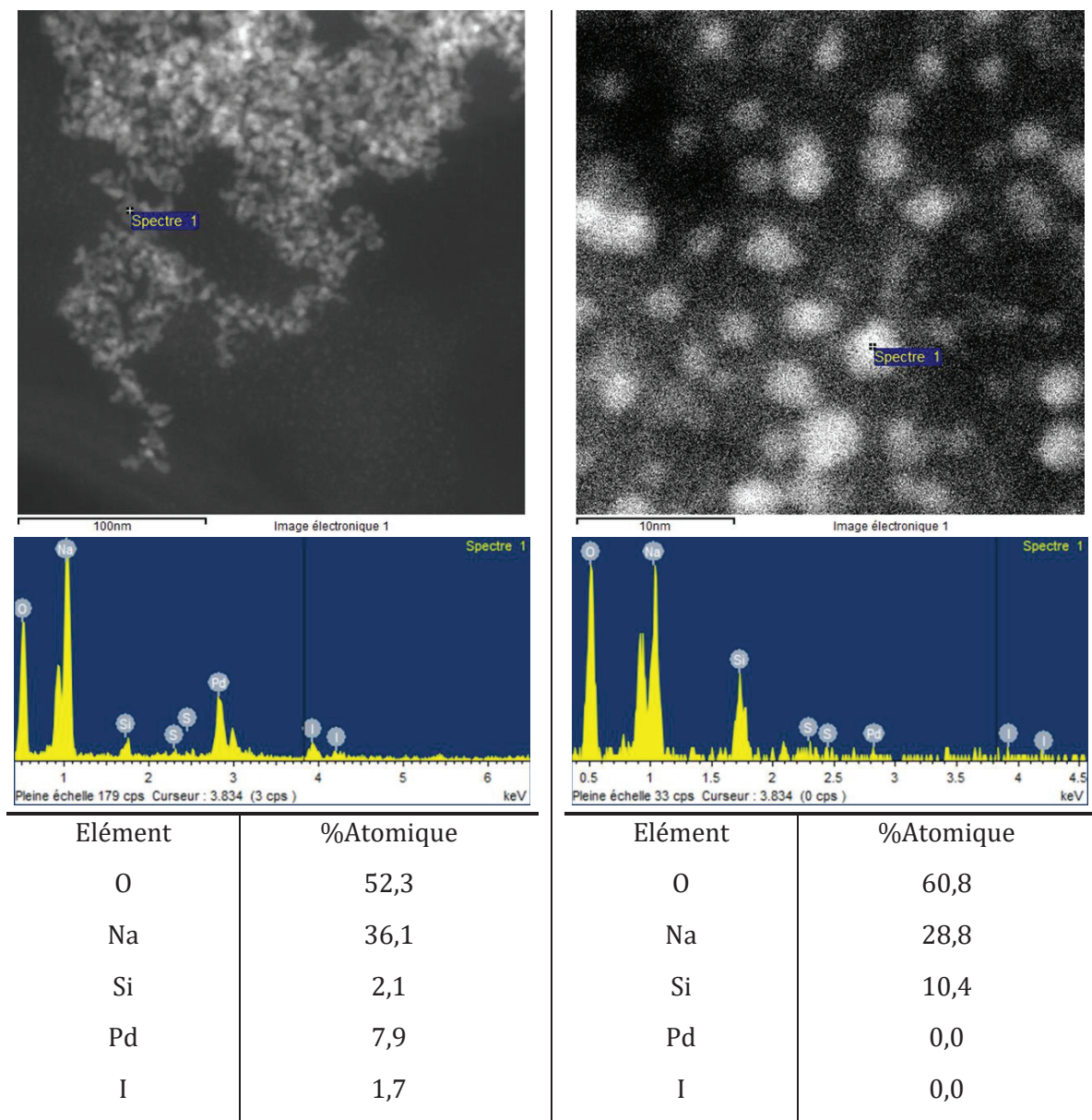
**Figure 166** – Décomposition des nanoparticules de palladium après catalyse.

Une étude par microscopie électronique en transmission doublée d'une analyse dispersive en énergie a par conséquent été menée afin de connaître la composition de ces agrégats visibles à l'œil. Néanmoins, pour des besoins de préparation des échantillons, ces derniers ont été passés au bain à ultrasons afin d'obtenir une suspension déposable sur une grille de microscopie. Il est par conséquent impossible d'obtenir par cette méthode l'arrangement exact micro ou millimétrique de ces objets. Lors de l'étude par STEM-HAADF, il est observé deux types d'objets différents (Figure 167) : Une grande quantité de particules de diamètre de 1 à 3 nm présentant un faible contraste et des agrégats micrométriques ayant un très fort contraste.



**Figure 167** – Objets obtenus par STEM-HAADF des agrégats formés au cours de la catalyse de Suzuki-Miyaura à 0,2 mol% en palladium total.

Ce contraste peut provenir de l'épaisseur locale de l'analyte et non de la composition élémentaire de l'agrégat. Un zoom sur ce type d'assemblage montre une inclusion de petites nanoparticules (possiblement du palladium) dans des « fibres » plus contrastées. Une analyse dispersive en énergie pour connaître la composition exacte de ces différents objets a donc été réalisée. Les résultats sont résumés en Figure 168.



**Figure 168** – Images et analyse atomique d'EDXS de différentes particules observées après catalyse de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Sur les gros assemblages de taille micrométrique, il est observé une inclusion de palladium dans ce qui semble être des sels inorganiques. En effet, la présence d'iode suggère la formation d'iodure de sodium. Ce sel présente une solubilité d'environ 0,43 g/g d'éthanol<sup>[10]</sup> soit 0,54 g/mL en considérant une masse volumique  $\rho$  de 0,789 g/mL dans les conditions normales de température et pression. Il est alors théoriquement possible de solubiliser 11 g d'iodure de sodium dans un volume de 20 mL d'éthanol qui est la quantité utilisée lors des réactions catalysées, valeur bien supérieure aux 150 mg

théoriquement formés par conversion complète des produits de réaction. Une cristallisation lors du séchage de la grille de microscopie ne peut donc pas être exclue. Néanmoins, il est possible que cette valeur soit abaissée par effet d'ion commun (le sodium) ou par interaction avec d'autres composés.

Si des formes de palladium oxydé sont présentes malgré le milieu alcoolique réducteur et en présence de base, il est aussi possible de former du diiodopalladium(II), insoluble dans l'éthanol, mais les pourcentages atomiques ne permettent pas de confirmer cette hypothèse, ni les clichés HRTEM.

Concernant le silicium, il provient des ligands silanes utilisés lors de la synthèse des nanoparticules métalliques. Une large variété de composés peut être atteinte par hydrolyse des organosilanes en milieu basique. La force importante de liaison C-Si de l'ordre de 450 kJ/mol (mais moins forte cependant que la liaison C-C de l'ordre de 600 kJ/mol) rend cette liaison très faiblement hydrolysable, donc la formation de silicate est très peu probable. De plus, la forte dilution des silanes dans le milieu alcoolique prévient la formation de silicones ou de silsesquioxanes. Mais la formation de silanetriol sous forme non-déprotoné peut néanmoins conduire à une déshydratation en disiloxane par chauffage. En effet, le  $pK_A$  associé au couple silanol/silanolate est proche de 13 (valeur  $\text{Et}_3\text{SiOH}/\text{Et}_3\text{SiO}^-$ )<sup>[11]</sup>, alors que le milieu a un pH proche de 8. Ces composés sont peu solubles dans le milieu et précipitent, ce qui peut aussi être une source de désactivation par encapsulation ou recouvrement du palladium.

Enfin la quantité de sodium importante suggère la formation de sels, NaI et très probablement des boronates et/ou borates de sodium puisque l'électroneutralité doit être conservée et que ces derniers sont les sous-produits attendus de la réaction. La quantification du bore n'est cependant pas possible ici car le détecteur utilisé ne permet pas de détecter des éléments plus légers que le carbone.<sup>[12]</sup> Le signal de l'oxygène n'est pas non plus quantitatif étant donné i) le type de détecteur, ii) le solvant utilisé en catalyse (éthanol), et iii) le mode de préparation de la grille (sous air). De manière générale, la quantification des atomes plus légers que le sodium n'a que peu de poids scientifique.<sup>[13]</sup>

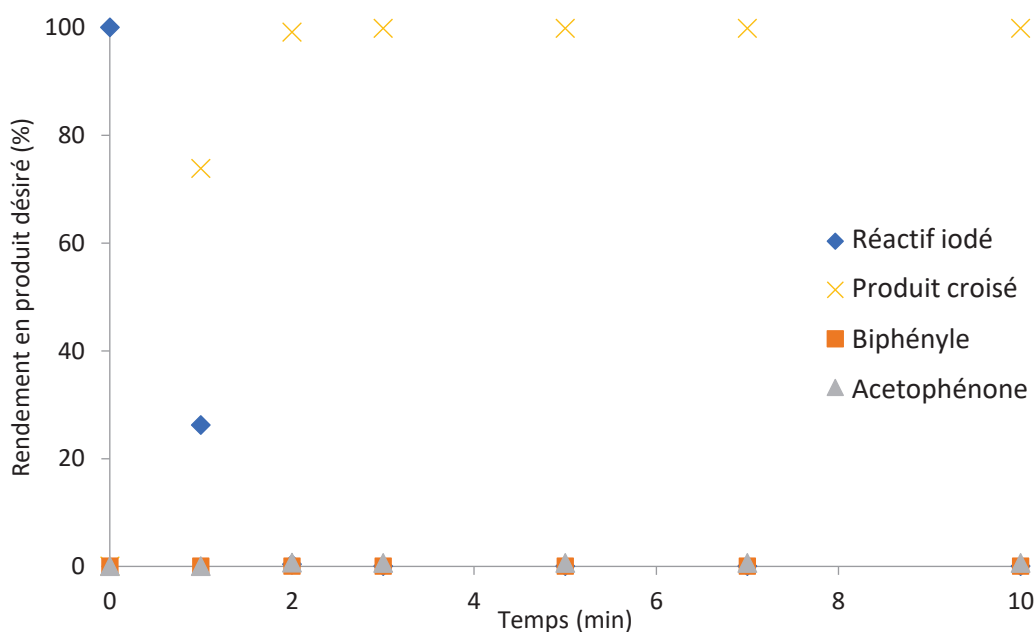
En ce qui concerne les plus petites particules, elles contiennent du sodium, du silicium et de l'oxygène, sans présence d'iode ou de palladium cependant. Il est alors possible d'avoir de la même manière des boronates et/ou borates de sodium ainsi que des silanols et/ou siloxanes qui co-précipitent.

En fin de catalyse, des particules de palladium enchâssées dans une grande quantité de sels et composés inorganiques sont donc visibles par microscopie électronique. Il a été impossible de redisperser complètement ce solide en utilisant un bain à ultrasons afin de reformer une suspension colloïdale, ce qui limite la réutilisation de cette dernière. Néanmoins, un abaissement de la charge catalytique initiale a été possible, pouvant permettre d'accéder à de plus grandes productivités. En effet, lorsque la charge catalytique est abaissée, plus aucun dépôt métallique n'est observé et l'activité mesurée augmente, signe que l'agglomération peut être une source de désactivation.

### 3. Evaluation des performances catalytiques des suspensions colloïdales de palladium-étain

#### 3.1. Tests catalytiques à haute charge métallique

Les nanoparticules Pd<sub>2</sub>Sn synthétisées dans le THF ont été testées en réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura dans les mêmes conditions catalytiques que précédemment (4-iodoacétophénone et acide phénylboronique, méthanolate de sodium, *n*-dodécane comme étalon interne de GC, dans éthanol, à 60 °C). Une charge catalytique de 0,2 mol% en palladium a été mise en jeu. Les résultats sont présentés en Figure 169.

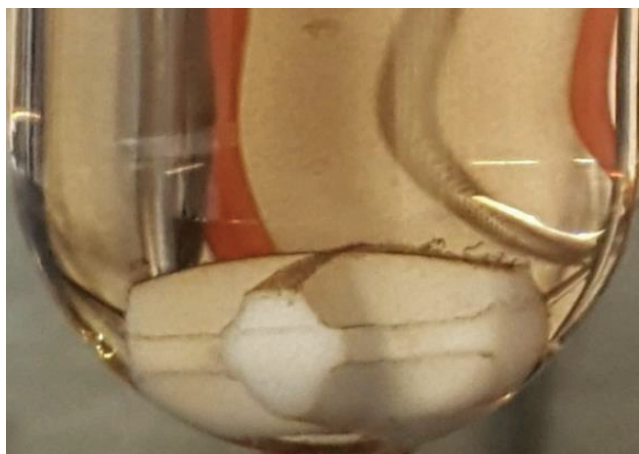


**Figure 169** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysé par des nanoparticules de palladium-étain dans le THF avec une charge catalytique de 0,2 mol% en Pd.

La réaction est complète en moins de 2 minutes et aucun sous-produit n'est formé. Une productivité de 500 est atteinte comme précédemment avec les catalyseurs à base de palladium seul, mais l'activité initiale est estimée à 22'000 h<sup>-1</sup>, valeur peu précise cependant du fait de la rapidité de la réaction. Par conséquent, même avec une incertitude importante, il semble que l'ajout d'étain soit bénéfique aux performances catalytiques pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura, puisque l'activité est multipliée par deux.

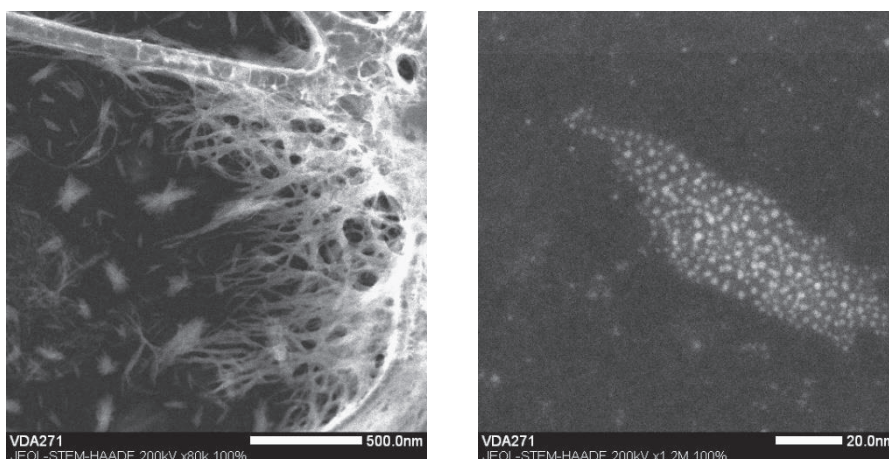
#### 3.2. Devenir du pré-catalyseur bimétallique

Après catalyse, un faible dépôt gris-marron est observé sur le barreau cruciforme (Figure 170), du même type que celui observé avec le (pré)-catalyseur à base de palladium pur. Néanmoins, la quantité est nettement moins importante et la couleur est moins foncée, signe que le catalyseur semble plus stable.



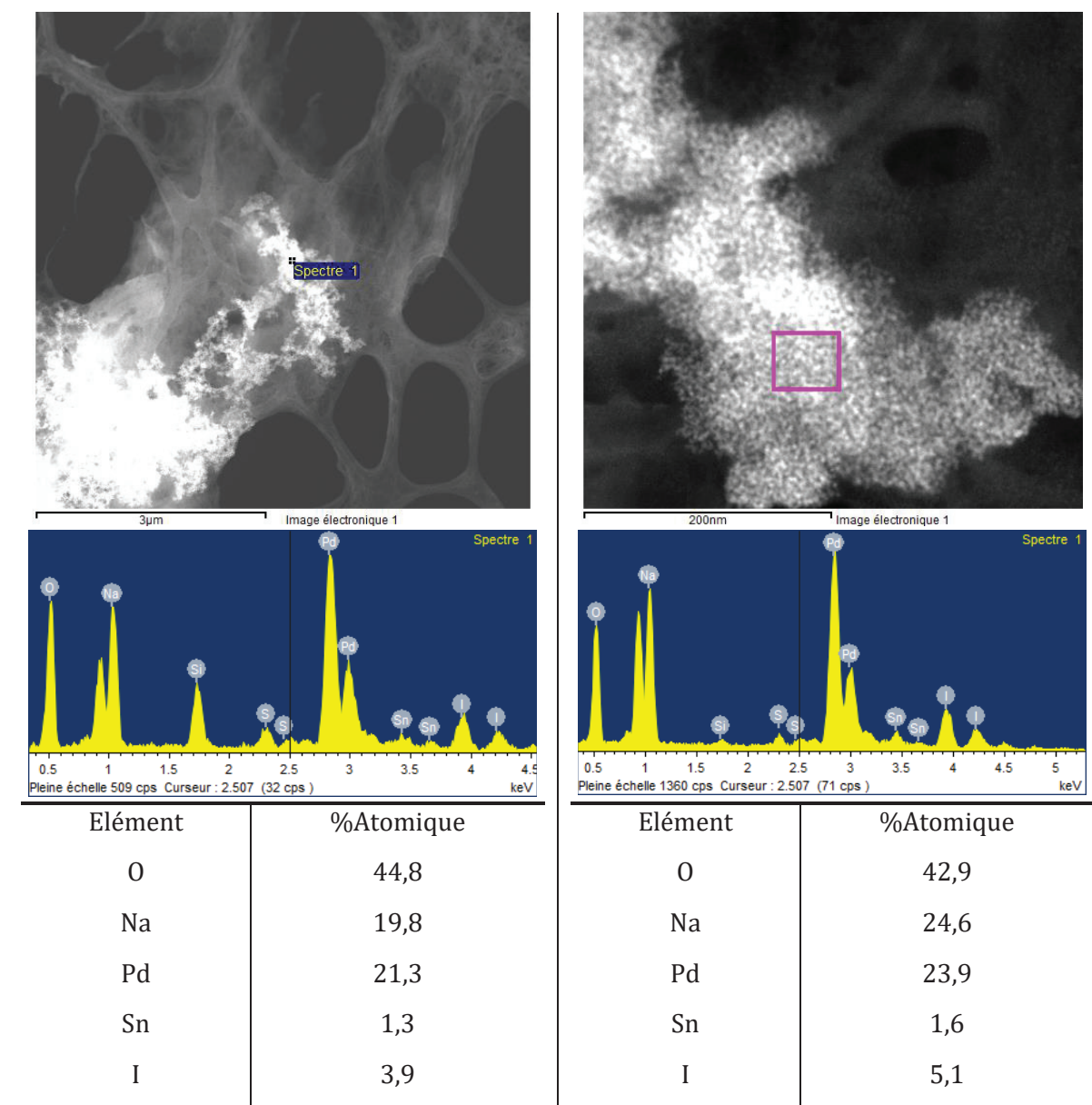
**Figure 170** – Décomposition des nanoparticules de palladium-étain après catalyse de Suzuki-Miyaura.

De la même manière que précédemment, une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée. Deux images représentatives de l'échantillon sont présentées en Figure 171. Une importante quantité d'objets de faible contraste semble parfois inclure en leur sein des particules plus contrastées, et certaines d'entre elles sont également présentes en dehors de ces amas. *A priori*, il est donc attendu comme précédemment l'inclusion de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn dans des sels inorganiques.



**Figure 171** – Objets obtenus par STEM-HAADF formés au cours de la catalyse de Suzuki-Miyaura à 0,2 mol% en palladium total avec des particules palladium-étain.

Une analyse EDXS, présentée en Figure 172, montre qu'au-delà de la présence de sodium, iode et oxygène, du palladium et de l'étain sont présents. A noter que le silicium et le soufre proviennent d'une contamination croisée due à la pince utilisée et non du colloïde lui-même ou des réactifs.



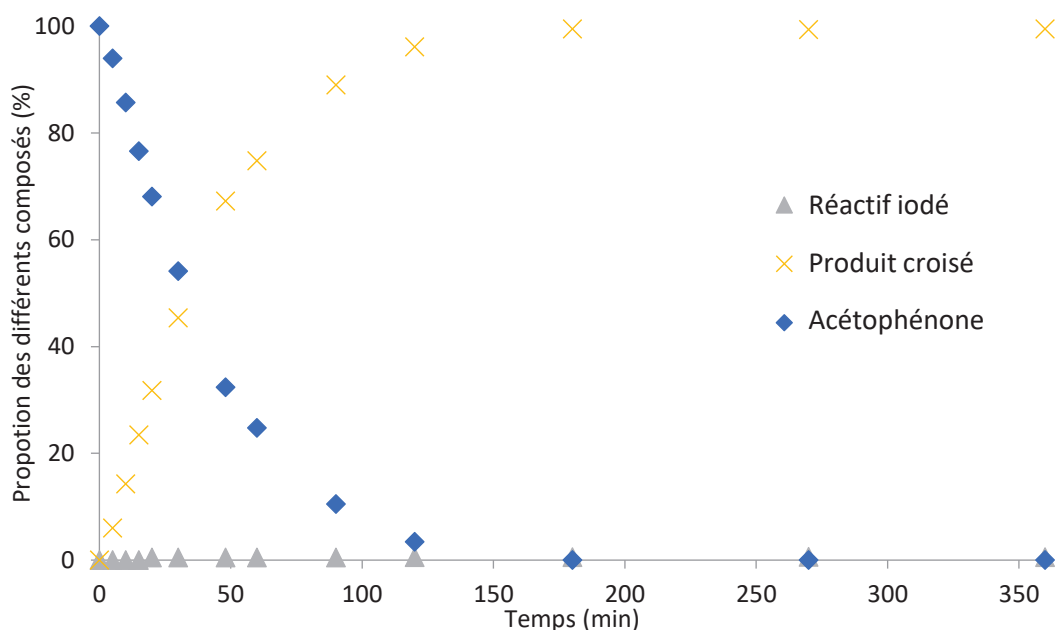
**Figure 172** – Images et analyse atomique d’EDXS de différentes particules observées après catalyse de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Sur le tableau à droite de la Figure 172, il apparaît clairement que le ratio Pd/Sn est d’environ 15, ce qui ne correspond plus à la composition initiale des nanoparticules Pd<sub>2</sub>Sn (rapport Pd/Sn = 2) de la suspension colloïdale. Il semble donc que l’alliage subisse une déplétion en palladium et qu’après catalyse, le palladium en solution forme des particules et que l’étain reste en solution sans former de particules métalliques, d’oxydes ou d’hydroxydes.

Si l’étain semble permettre d’obtenir une plus grande activité à cette charge métallique de palladium (0,2 mol%), c’est peut-être par la génération d’espèces de palladium en solution par lixiviation et déplétion des nanoparticules introduites initialement. Avec ces résultats prometteurs, la charge métallique en Pd a été diminuée dans les tests suivants afin de voir les limites possibles de ce (pré)-catalyseur.

### 3.3. Diminution de la charge catalytique

Comme précédemment, une charge catalytique en palladium total de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol% a été choisie. Les courbes cinétiques sont présentées en Figure 173.



**Figure 173** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysée par des nanoparticules de palladium-étain avec une charge catalytique de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol% en Pd.

Aucune période d'induction notable n'est observée ici à la différence des nanoparticules de palladium pur. Avec une conversion complète en 3 heures et quasiment aucun sous-produit détecté (moins de 0.5 % d'acétophénone est détecté et pas de biphenyle), la productivité atteint une valeur de 50'000 et l'activité initiale est estimée à 47'000 h<sup>-1</sup>, soit deux fois plus importante que celle mesurée avec une charge catalytique 100 fois plus importante. Il semble donc qu'une dilution du catalyseur soit bénéfique aux performances catalytiques, limitant une possible désactivation par processus plurimoléculaire.

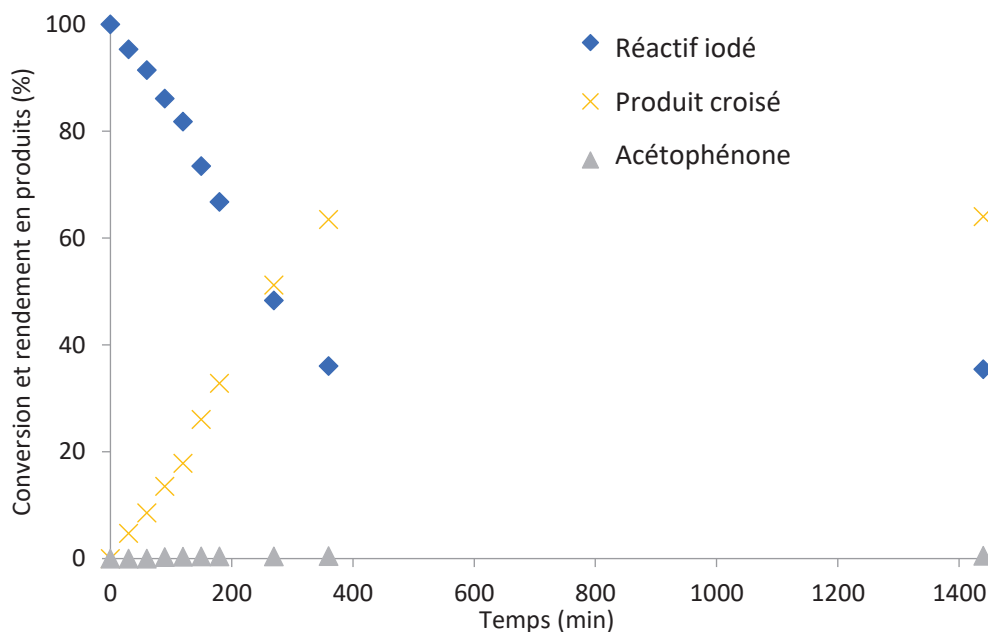
En sachant que la cinétique de réaction est mesurable sur la journée et avec précision, il a ensuite été tenté de travailler avec moins de 130 ppb de palladium.

### 3.4. Aux limites des seuils de mesure

Lors de l'étude de la réaction catalysée avec des charges métalliques en palladium plus faibles, l'obtention de données cinétiques devient plus complexe. En effet, la mesure d'une activité initiale nécessite beaucoup de prélèvements pour avoir un nombre suffisant de points expérimentaux, mais il est remarqué une désactivation de l'espèce catalytique au cours du temps. En revanche, l'accès à une productivité maximale peut être réalisé avec l'analyse du mélange réactionnel à des temps plus espacés.



Avec une charge en palladium de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol%, on observe en Figure 174 qu'après 6h de réaction, une conversion maximale de 65 % est atteinte, soit une productivité de 128'000. L'activité initiale mesurée est de de 20'000 h<sup>-1</sup>. Elle est donc moins importante que celle obtenue avec une charge en palladium quatre fois plus élevée. La limitation de la conversion peut cependant être due à des traces d'impuretés devenant proportionnellement plus importantes à mesure que la quantité de catalyseur diminue avec l'augmentation du nombre de prélèvements, conduisant à une limitation du TON par désactivation.



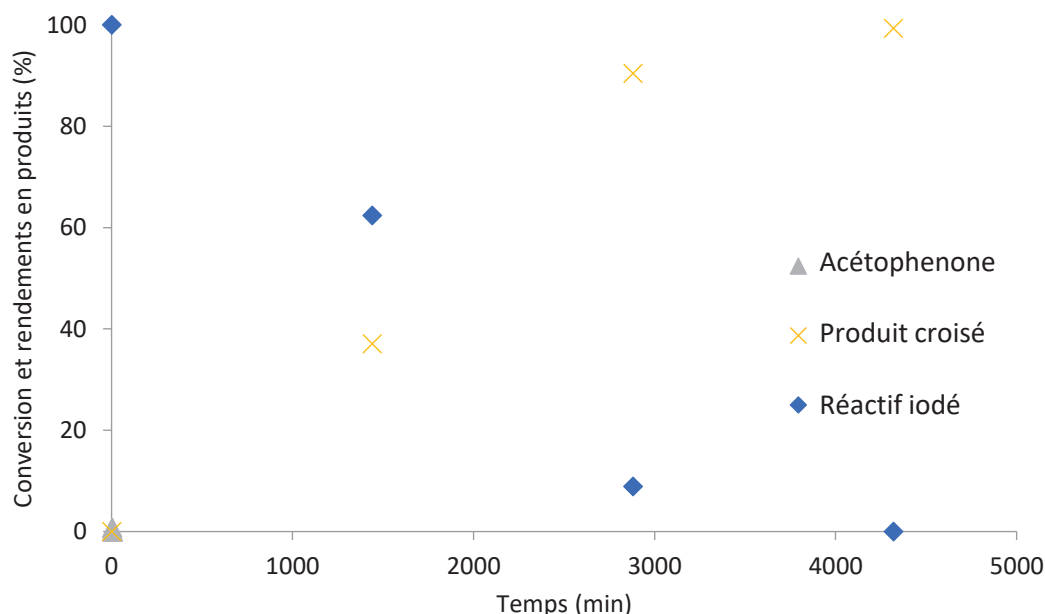
**Figure 174** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysée par des nanoparticules de palladium-étain avec une charge catalytique de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol% en Pd.

Un test identique, pour lequel un seul prélèvement a été effectué après un week-end de réaction, permet d'obtenir une conversion quasi-quantitative (98%) du réactif limitant en produit de couplage croisé, menant la productivité à 197'000. Cela confirme donc l'hypothèse de l'influence des prélèvements qui conduisent à une désactivation du catalyseur.

Par ailleurs, il est remarqué qu'après conversion complète, un nouvel ajout de réactifs permet une modeste conversion supplémentaire de 14% en une journée, preuve que les espèces en présence ne sont pas totalement désactivées. Des tests catalytiques avec une charge en palladium de  $2 \cdot 10^{-4}$  mol%, soit environ 13 ppb de palladium, ont donc été réalisés.

A cette charge catalytique, plusieurs tests sous argon ou sous air mettant en jeu un grand nombre de prélèvements ont permis de déterminer une activité initiale comprise entre 7'000 h<sup>-1</sup> et 8'000 h<sup>-1</sup>, période durant laquelle une induction semble avoir lieu, comme cela était déjà observé pour le palladium seul. Un test avec moins de points expérimentaux (Figure 175) permet de donner une valeur moyenne d'activité à 7'700 h<sup>-1</sup>, ce qui est dans la gamme des autres expériences. Par la suite, l'activité peut être bornée

inférieurement à  $11'000 \text{ h}^{-1}$  entre le premier et le deuxième jour, ce qui semble confirmer l'assertion d'un amorçage de la réaction catalytique. En ce qui concerne la productivité maximale, en trois jours, il est obtenu une conversion complète, ce qui porte le TON à  $500'000$ , comme illustré en Figure 175.



**Figure 175** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysée par des nanoparticules de palladium-étain avec une charge catalytique de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol\%}$  en Pd.

Néanmoins, comme auparavant, certains soucis de reproductibilité sont rencontrés à cette très faible charge catalytique, très probablement à cause d'un empoisonnement dont les causes sont toutefois non complètement comprises. En effet, si l'eau et l'oxygène contenus dans les solvants non dégazés ne semblent pas empêcher la réaction, il est en revanche possible qu'un excès ou défaut d'une espèce introduite involontairement lors des prélèvements soit responsable de nos problèmes de reproductibilité. Il n'a donc pas été possible de déterminer la productivité maximale de ce (pré)-catalyseur dans les conditions de travail en réacteur fermé.

Par conséquent, il semble donc qu'il y ait un optimum. À charge en Pd trop élevée, il peut y avoir des processus intermoléculaires de désactivation, qui est évité par dilution des espèces. A contrario, à une charge très faible en catalyseur, l'empoisonnement du catalyseur a rapidement lieu dû à des impuretés dans le milieu réactionnel ou bien à l'interaction du palladium avec les anions iodure libérés. Cette courbe en cloche a de même été observée lors de tests catalytiques de couplage croisé de Suzuki-Miyaura impliquant des nanoparticules de palladium formées *in situ* par décomposition dans le milieu réactionnel d'un complexe de Pd(II) portant un ligand chélatant de type oxime,<sup>[14]</sup> démontrant par la même occasion que la présence de phosphines ne permet pas d'éviter des particules de se former.

## 4. Conclusion et perspectives

Ce chapitre dédié à la mesure des performances catalytiques ainsi qu'à l'étude du devenir des nanoparticules a permis de dégager quelques tendances générales.

Les deux types de nanoparticules (Pd et Pd<sub>2</sub>Sn) sont actifs en couplage croisé de Suzuki-Miyaura et présentent une sélectivité totale envers le produit de couplage désiré sans réactions parasites.

Les particules de palladium sont actives pour ce couplage croisé jusqu'à 130 ppb de palladium dans le milieu réactionnel, valeur à laquelle est observée une période d'induction qui peut possiblement signifier que les nanoparticules sont des précatalyseurs dont l'espèce active est générée *in situ*.

Concernant les nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn, celles-ci sont actives jusqu'à 13 ppb de palladium total en solution, et jusqu'à 130 ppb il n'est pas remarqué de période d'induction. Toutefois, le profil cinétique, à une valeur plus faible de 13 ppb de palladium, permet de faire l'hypothèse d'un mécanisme similaire de génération d'espèces durant le processus catalytique, faisant des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn un pré-catalyseur.

Il est cependant impossible de séparer les particules métalliques du palladium lixivié dans le milieu réactionnel à cause des faibles tailles des nanoparticules mis en jeu. Déterminer la quantité d'espèces actives et remonter à son activité intrinsèque n'est donc pas possible et les valeurs de TOF données ci-dessus sont simplement une borne inférieure. Il est donc possible que les particules elles-mêmes ainsi que les espèces de type cluster ou complexe soient actives pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Même si la littérature présente des analyses de spectrométrie d'absorption des rayons X *operando* de nanoparticules de palladium qui montrent que la catalyse peut se faire à la surface des particules, que ce soit sur les arêtes et coins<sup>[15,16]</sup>, ou sur les plans de surface,<sup>[17]</sup> les résultats présentés dépendent cependant de la méthode de synthèse des nanoparticules et les réactions catalytiques sont toujours effectuées avec des charges en Pd élevées. *A contrario*, on trouve également dans la littérature, de nombreux articles montrant une lixiviation de Pd active des particules métalliques, aussi bien pour la réaction de Suzuki-Miyaura<sup>[18]</sup> que celle de Mizoroki-Heck<sup>[19]</sup> ou de Stille<sup>[20]</sup> par exemple.

Si le devenir des nanoparticules a été en partie étudié dans la littérature, aucune étude par spectroscopie *in situ* n'a pu être réalisée à des teneurs très faibles en métal dans le milieu. Néanmoins, avec des charges beaucoup plus importantes (~ 11 mol%), la littérature scientifique démontre que des clusters de Pd<sub>3</sub> et Pd<sub>4</sub> sont générés et que ces derniers sont actifs en catalyse.<sup>[21]</sup> Les clusters de Pd<sub>3</sub> cycliques<sup>[22,23]</sup> et linéaires<sup>[24]</sup> ont montré une activité catalytique certaine, et même si des analyses *in situ* permettent de déterminer la structure d'intermédiaires réactionnels, il est difficile de dire à l'heure actuelle si ceux-ci font partie du cycle catalytique ou bien s'ils sont en équilibre avec une ou plusieurs espèces actives.

Etant donné les performances mesurées, ces deux familles de nanoparticules seront immobilisées dans le Chapitre IV. Les matériaux résultant de ce procédé seront utilisés pour la même réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura dans le Chapitre V afin de comprendre la génération des espèces actives.

## 5. Partie expérimentale

### 5.1. Chemicals

For the Suzuki-Miyaura coupling reactions, all reagents were used as received and stored as follow: 4'-iodoacetophenone (Aldrich): stored in a fridge at + 4 °C, phenylboronic acid (Fluka): stored at room temperature, sodium methoxide (TCI): stored in a glovebox at room temperature, *n*-dodecane (Aldrich): stored at room temperature, ethanol (Carlo Erba): stored at room temperature. A test under argon involved the same reagents except the ethanol was distilled from magnesium/iodine, degassed by freeze-pump-thaw cycles, and stored over molecular sieves under argon.

### 5.2. GC method

For GC analysis, a 8890 GC from Agilent with a HP5 (5% of phenylmethylsiloxane) column was used (30 m length, 320 µm of diameter, 0.25 µm of thickness, and 1.08 min of deadtime). The injected volume was 1 µL was a split ratio of 1:50, in an injection chamber at 250 °C and 12.76 psi. The vector gas was at 2.9 mL/min at 12.76 psi, corresponding to 46.2 cm/s. Initial oven temperature 70 °C (hold 1 min) and then two ramps were applied: first ramp – 10 °C/min, next temperature 120 °C, second ramp – 40 °C/min, next temperature 300 °C (hold 3 min). The flame ionization detector (FID) was set at 300 °C, with a H<sub>2</sub> flow of 30 mL/min, air flow of 400 mL/min and a makeup flow of N<sub>2</sub> of 25 mL/min. Throughout the study, *n*-dodecane was used as GC internal standard to obtain the GC yield for the cross-coupling reaction products.

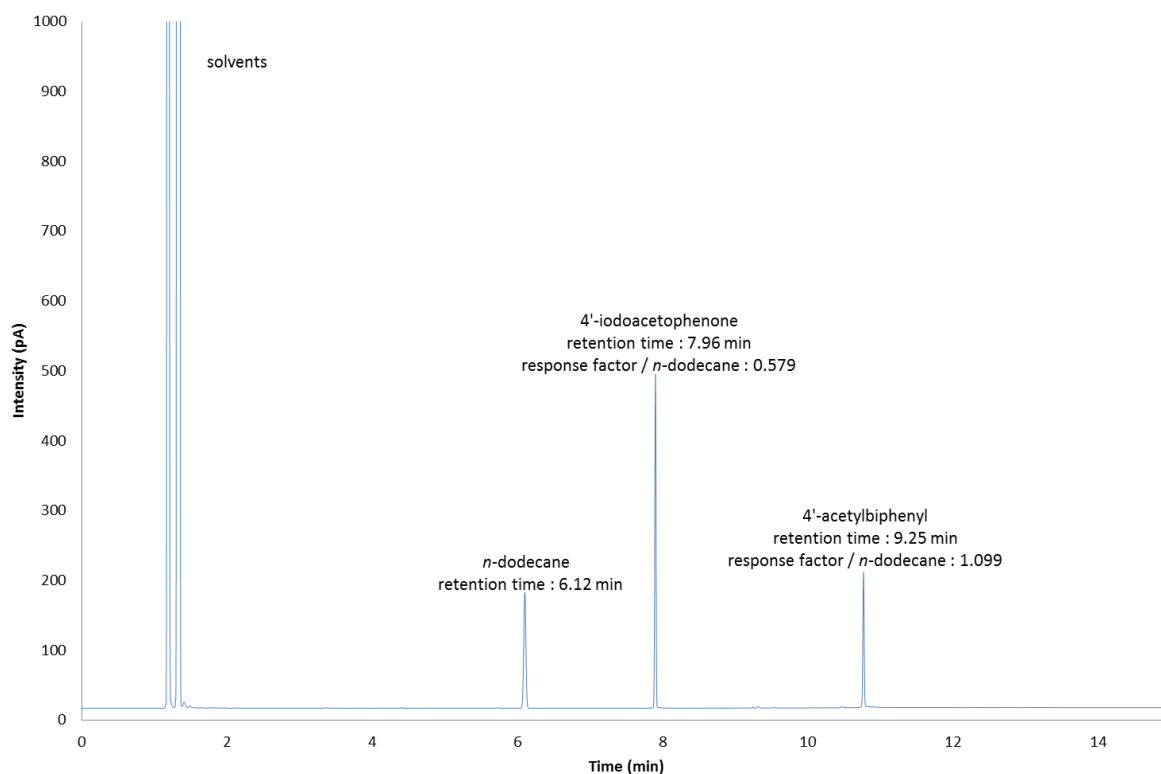
### 5.3. Characteristic chromatogram and Retention time and response factors of reagents by GC

The different reagents were analyzed by GC and a calibration curve for each to quantify all products. The results are presented in the following Table.

**Table** – Retention time and response factor with respect to *n*-dodecane of all products.

Molecule	Retention time	Response factor / dodecane
acetophenone	4.42	0.976
<i>n</i> -dodecane	6.12	1
biphenyl	7.56	1.012
4-iodoacetophenone	7.92	0.579
phenylboronic acid	10.78	0.412
4-acetylbiphenyl	9.25	1.099

As the reaction of Suzuki-Miyaura cross-coupling was followed by GC, a chromatogram is given in Figure 176.



**Figure 176** – Representative chromatogram obtained to measure both yield of cross-coupling product (4'-acetylbiphenyl) and conversion of product (4'-iodoacetophenone) according to an internal standard (*n*-dodecane).

#### 5.4. Catalytic tests

In an Ar filled glovebox, a 50 mL Schlenk flask equipped with a stirring bar was charged with sodium methoxide (82 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq). Then, under Argon were introduced 4'-iodoacetophenone (246 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq), phenylboronic acid (146 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq), *n*-dodecane (80  $\mu$ L, 0.35 mmol, 0.35 eq), and 20 mL of ethanol before the Pd or Pd<sub>2</sub>Sn colloidal catalyst. The reaction mixture was stirred for the indicated time and temperature, before quenching with a mixture of H<sub>2</sub>O/EtOAc [2:1] (ca. 0.2 mL *per* aliquot). The organic layer on top was collected and purified on a magnesium sulfate and Celite™ plug before GC analysis.

#### 5.5. NMR of the cross-coupling product

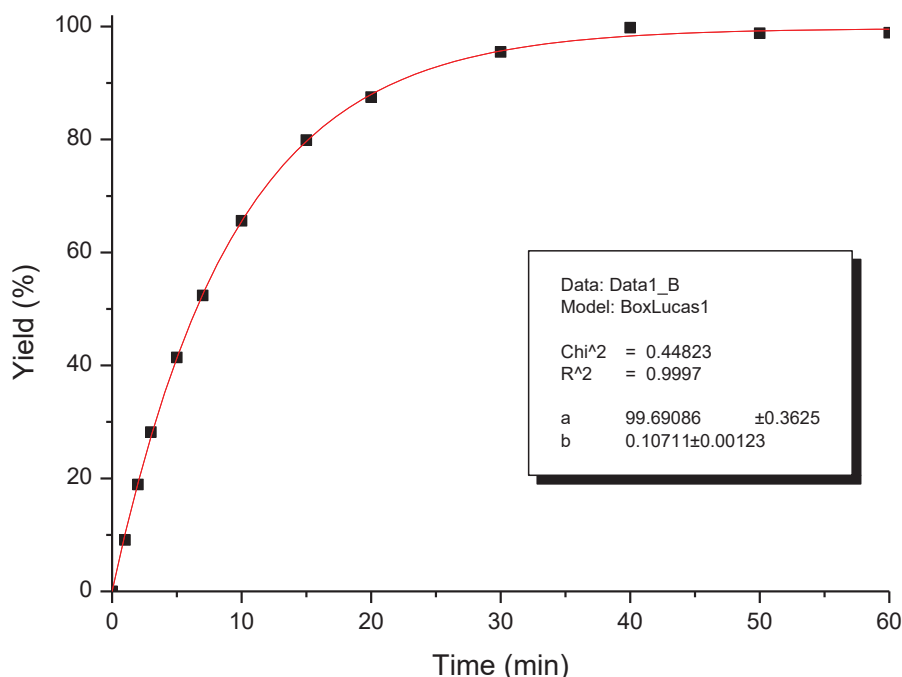
To ensure the product is indeed the targeted cross-coupling molecule, the mixture was purified on silica, eluting with a mixture octane/EtOAc 80:20 (v/v). The results are consistent with literature.<sup>[25–27]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.06–8.02 (m, 2H), 7.72–7.67 (m, 2H), 7.66–7.62 (m, 2H), 7.61–7.45 (m, 2H), 7.44–7.40 (m, 1H), 2.64 (s, 3H).

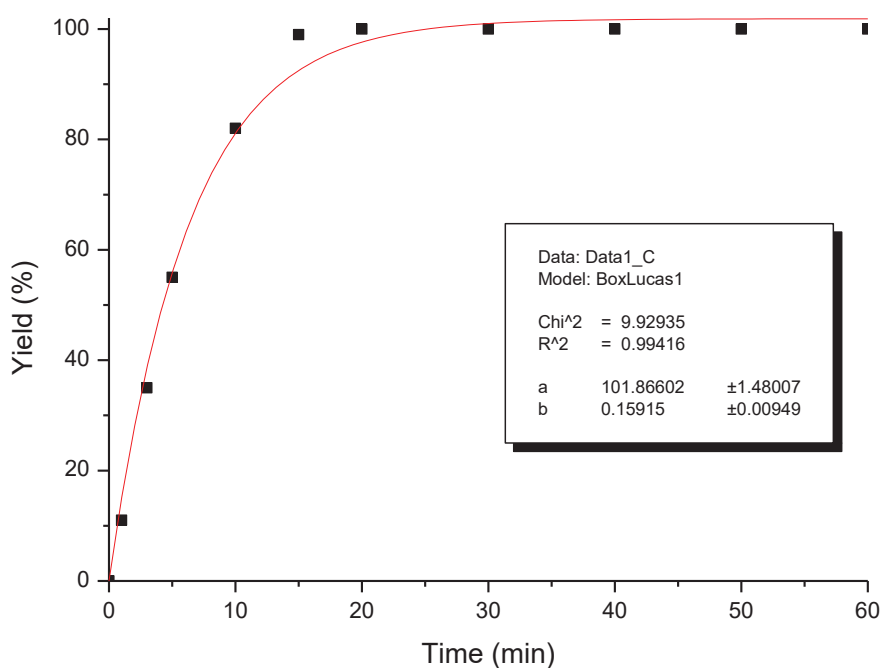
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  197.9, 146.0, 140.1, 136.0, 129.1, 129.0, 128.4, 127.4, 127.3, 26.8.

## 5.6. Kinetic fitting with a first order reaction rate

The cross-coupling yields were fitted with Origin6.0 by an equation fitting a first order which was  $y = a(1 - e^{-bx})$  (see below). The reaction constant was about  $0.11 \text{ min}^{-1}$  using a catalytic loading of  $0.1 \text{ mol}\%$  of total palladium, compared to c.a.  $0.16 \text{ min}^{-1}$  using a catalytic loading of  $0.15 \text{ mol}\%$  of total palladium. The activity per palladium atom is identical, and an apparent first order in catalyst is deduced (see Figure 177 & Figure 178).



**Figure 177** – Kinetic fit of cross-coupling reaction using Herrmann-Beller's catalyst at  $0.1 \text{ mol}\%$  of Pd.



**Figure 178** – Kinetic fit of cross-coupling reaction using Herrmann-Beller's catalyst at  $0.15 \text{ mol}\%$  of Pd.

## 6. Références bibliographiques

- [1] J.-F. Fauvarque, F. Pflüger, M. Troupel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 419–427.
- [2] A. Bourouina, A. Oswald, V. Lido, L. Dong, F. Rataboul, L. Djakovitch, C. de Bellefon, V. Meille, *Catalysts* **2020**, *10*, 989.
- [3] C. F. R. A. C. Lima, A. S. M. C. Rodrigues, V. L. M. Silva, A. M. S. Silva, L. M. N. B. F. Santos, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1291–1302.
- [4] M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1848–1849.
- [5] C. Deraedt, D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 494–503.
- [6] I. P. Beletskaya, A. D. Averin, in *Pure Appl. Chem.*, Walter De Gruyter GmbH, **2017**, pp. 1413–1428.
- [7] A. M. Trzeciak, A. W. Augustyniak, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *384*, 1–20.
- [8] L. Sahoo, S. Mondal, R. Garg, U. Manju, D. Topwal, U. K. Gautam, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 9827–9838.
- [9] E. N. Nishida, E. C. Leopoldino, L. Zaramello, H. A. Centurion, R. V. Gonçalves, R. F. Affeldt, C. E. M. Campos, B. S. Souza, *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101596.
- [10] F. E. King, J. R. Partington, *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 20–22.
- [11] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147–262.
- [12] “JEOL EDS Periodic Table,” can be found under [https://www.jeolusa.com/RESOURCES/JEOL-Posters/lc/47251/lcv/s/JEOL EDS Periodic Table](https://www.jeolusa.com/RESOURCES/JEOL-Posters/lc/47251/lcv/s/JEOL%20EDS%20Periodic%20Table), **2019**.
- [13] C. Esnouf, *Caractérisation Microstructurale Des Matériaux - Analyse Par Les Rayonnements X et Électronique*, PPUR, Lausanne, **2011**.
- [14] O. Altan, *Appl. Organomet. Chem.* **2022**, e6690.
- [15] A. F. Lee, P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, K. Wilson, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 10473–10482.
- [16] P. J. Ellis, I. J. S. Fairlamb, S. F. J. Hackett, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1820–1824.
- [17] B. S. Goo, K. Ham, Y. Han, S. Lee, H. Jung, Y. Kwon, Y. Kim, J. W. Hong, S. W. Han, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, e2022029.
- [18] A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. Ten Elshof, G. Rothenberg, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 6908–6913.
- [19] C. Gnad, C. Gnad, A. Abram, A. Abram, A. Urstöger, F. Weigl, M. Schuster, K. Köhler, K. Köhler, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6030–6041.
- [20] B. D. Briggs, N. M. Bedford, S. Seifert, H. Koerner, H. Ramezani-Dakhel, H. Heinz, R. R. Naik, A. I. Frenkel, M. R. Knecht, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6413–6419.
- [21] P. Karna, M. Okeke, D. M. Meira, Z. Finfrock, D. S. Yang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 3188–3193.
- [22] F. Fu, J. Xiang, H. Cheng, L. Cheng, H. Chong, S. Wang, P. Li, S. Wei, M. Zhu, Y. Li, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1860–1867.
- [23] N. W. J. Scott, M. J. Ford, C. Schotes, R. R. Parker, A. C. Whitwood, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7898–7906.
- [24] K. M. Appleby, E. Dzotsi, N. W. J. Scott, G. Dexin, N. Jeddi, A. C. Whitwood, N. E. Pridmore, S. Hart, S. B. Duckett, I. J. S. Fairlamb, *Organometallics* **2021**, *40*, 3560–3570.
- [25] C. Nájera, J. Gil-Moltó, S. Karlström, L. R. Falvello, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451–1454.
- [26] J. H. Li, W. J. Liu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2809–2811.
- [27] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Gholinejad, F. Kazemi, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1013–1019.







# Chapitre IV



# Chapitre IV – Immobilisation des nanoparticules de palladium et palladium-étain sur des supports siliciques

## 1. Etat de l'art des nanoparticules immobilisées

### 1.1. Variété des types de support

L'immobilisation de nanoparticules sur un support n'est jamais innocente et elle consiste à introduire des nanoparticules sur le support d'intérêt en interactions plus ou moins fortes avec ce dernier. Ces interactions peuvent être i) physiques, composées des forces de Van der Waals (London, Debye et Keesom), de liaisons hydrogène ou halogène, ou encore liées à l'effet hydrophobe résultant d'une origine entropique ou ii) chimiques *via* des liaisons ioniques ou covalentes. Par ailleurs, la surface de ces supports peut présenter une importante variété de sites de surface ayant des propriétés acido-basiques, d'oxydo-réduction, ou encore de nucléophilie/électrophilie, ce qui rend la compréhension de la nature des espèces de surface et des processus catalytiques plus ardue. Cette immobilisation doit donc se faire pour répondre à une problématique précise. Ici, l'enjeu est de pouvoir réaliser des tests catalytiques en phase hétérogène afin d'atteindre les buts suivants :

Le premier est la séparation physique du catalyseur ou précatalyseur (phase solide) avec le milieu continu (phase liquide) contenant les divers partenaires réactionnels. Par filtration par exemple, il est alors possible de récupérer le catalyseur solide en s'affranchissant des produits de la réaction. En effet, il a été déterminé que les nanoparticules synthétisées au Chapitre II et employées au Chapitre III sont très actives en catalyse de couplage croisé de Suzuki-Miyaura malgré des charges catalytiques faibles, mais leur dispersion dans le milieu réactionnel ne permet pas de les séparer et de les réutiliser après réaction. Toutefois, même avec un catalyseur supporté, il peut y avoir une lixiviation métallique qui peut polluer les produits de réaction, et ce à des niveaux variables selon les paramètres expérimentaux.

Le second est que ce type de catalyseur peut être employé dans des réacteurs continus et l'utilisation de réacteurs continus pour des réactions de couplage croisé est de plus en plus étudié à l'aide de catalyseurs solides. Il est aussi possible de coupler celles-ci à d'autres réactions comme par exemple une séquence de lithiation, de borylation et enfin de réaction de Suzuki-Miyaura afin de former *in situ* le composé boré qui réagit avec un halogénure d'aryle en présence d'un précatalyseur soluble.<sup>[2]</sup>

Dans le cas présent, le développement de catalyseurs permettant de réaliser la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura en continu n'est pas notre objectif premier. En effet, l'intérêt se porte essentiellement sur la compréhension du mécanisme de cette réaction pour clarifier la part de catalyse homogène due à des espèces en solution d'une catalyse hétérogène ayant lieu sur des particules métalliques supportées. Pour répondre à cette question, le développement de procédés continus spécifiques est particulièrement intéressant. En effet, grâce à une combinaison entre lit fixe et tube vide,<sup>[1]</sup> il est possible

d'établir de manière relativement simple où se produit la réaction catalytique. Ceci constitue une alternative aux tests dits de « filtration à chaud » ou « split tests » dont la dextérité et la célérité de l'expérimentateur peuvent avoir une grande importance sur le résultat obtenu car une désactivation de l'espèce active en catalyse par adsorption sur le filtre ou par refroidissement local peut fausser les résultats d'une filtration à chaud. Ici, le montage proposé limite considérablement ce facteur expérimental.

Afin de supporter des nanoparticules, une large gamme de matériaux est offerte à l'expérimentateur. Des métaux purs sont utilisables, mais toutefois moins utilisés que les oxydes métalliques dont la silice, l'alumine, le dioxyde de titane, le dioxyde de cérium, ou les zéolithes par exemple. Ces matériaux de type oxyde ont été intensivement mis à profit dans le cadre de la chimie organométallique de surface, où des complexes organométalliques peuvent être greffés de manière covalente avec les sites de surface par formation de liaisons M-O-M' le plus souvent, M étant le métal du support et M' le centre métallique de l'édifice moléculaire.<sup>[3]</sup> Cela permet d'obtenir des complexes organométalliques de métaux tardifs de surface, dont l'oxyde fait partie de l'environnement chimique proche et qui peuvent ensuite être décomposés en nanoparticules grâce à des traitements sous flux de gaz à différentes températures (*vide infra*).

Des membranes fonctionnalisées par des liquides ioniques par exemple peuvent aussi être des supports de choix, spécialement pour les réactions en continu.<sup>[4]</sup>

Une discussion concernant les matériaux permettant le couplage croisé de Suzuki-Miyaura ayant déjà été proposée au Chapitre I, ce chapitre se concentrera sur les enjeux que nous désirons relever et sur nos choix expérimentaux.

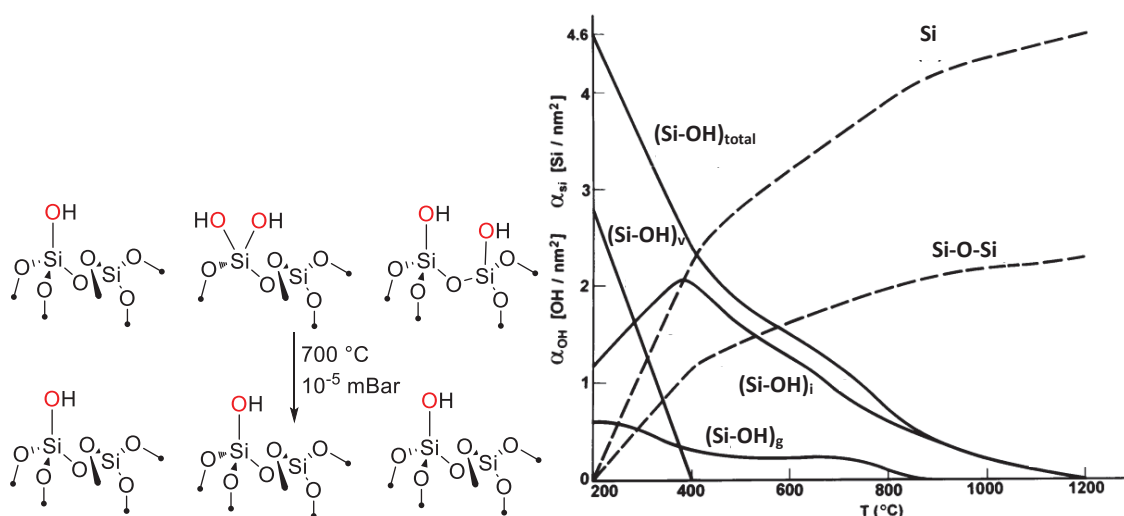
## 1.2. Du choix de la silice

Le choix d'un support silicique est lié à son caractère relativement inerte lors de la réaction catalytique. En effet, ce support ne possède pas de propriétés d'oxydo-réduction comme le dioxyde de cérium ou de titane, ne comporte qu'un seul type de fonctionnalités de surface potentiellement réactives (silanols) contrairement aux nanotubes de carbone ou l'alumine et présente une grande robustesse structurale à la différence de l'oxyde de magnésium par exemple. Par ailleurs, la silice présente l'avantage de pouvoir être obtenue amorphe, ce qui facilite la résolution de structures cristallines des nano-objets déposés à sa surface.

La silice, de formule brute  $\text{SiO}_2$ , est formée de motifs structuraux tétraédriques  $\text{SiO}_4$  liés les uns aux autres par deux de leurs sommets en mettant les atomes d'oxygène en commun. Ce matériau présente un polymorphisme très important avec une quinzaine de phases cristallines accessibles, stables ou métastables et une grande diversité de formes amorphes.

À sa surface se retrouvent des silanols ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), sites acides au sens de Brønsted-Lowry. Lors de la synthèse de ce type de matériau et sans action de l'expérimentateur, il existe trois types de silanols. Les premiers sont dits isolés car sans silanols comme plus proches voisins. Les seconds, appelés vicinaux, présentent des silanols voisins portés sur un atome de silicium adjacent. Enfin, les silanols dits géminaux correspondent à deux groupements hydroxyles portés par un même atome de silicium.

Malgré cette apparente complexité du système, il est possible de contrôler l'état de surface de la silice ainsi que la densité surfacique des sites hydroxyles par désorption d'eau moléculaire physisorbée puis condensation, formant de l'eau et générant des ponts siloxanes ( $\text{Si-O-Si}$ ), étape communément nommée déshydroxylation. Cette étape est menée sous vide poussé ( $10^{-5}$  mbar) au-dessus de  $135^\circ\text{C}$  au-delà de laquelle il n'y a plus d'eau moléculaire sur le matériau. Par simplicité d'écriture, les matériaux ayant subi un tel traitement thermique sont notés avec le nom du type de matériau et la température de déshydroxylation en indice. Dans le cas d'une silice amorphe de type Santa Barbara Amorphous 15 traitée à  $700^\circ\text{C}$ , elle sera notée SBA-15<sub>700</sub>. Zhuravlev a proposé un modèle qui permet de connaître l'état de surface d'une silice amorphe de manière quantitative selon la température de traitement thermique sous vide dynamique comme présenté en Figure 179.<sup>[5]</sup>



**Figure 179** - Modèle de Zhuravlev permettant de connaître l'évolution de l'état de surface de silice amorphe selon la température de déshydroxylation sous vide dynamique.<sup>[5]</sup> Le graphique est reproduit de la publication mentionnée.

Au-dessus de  $400^\circ\text{C}$ , tous les silanols vicinaux subissent une condensation pour former des ponts siloxanes de surface et il ne reste que des silanols géminaux en petit nombre et majoritairement des silanols isolés. Le choix d'un travail au-delà de  $500^\circ\text{C}$  sera donc adopté pour n'avoir en surface que des silanols isolés.

Une autre propriété de la silice amorphe est sa large gamme de surface spécifique accessible. Elle peut aller de quelques dizaines de  $\text{m}^2/\text{g}$  dans le cas de fumée de silice, jusqu'à environ  $1000 \text{m}^2/\text{g}$  pour des silices les plus poreuses. Certaines silices amorphes sont non poreuses et la surface mesurée est purement externe. Dans le cas de la silice

pyrogénée, du tétrachlorure de silicium est pyrolysé sous atmosphère de dioxygène et dihydrogène et des billes non poreuses de quelques dizaines de nanomètres s'agrègent pour former des structures ressemblant à un chou-fleur. La surface spécifique obtenue est de l'ordre de quelques centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ .

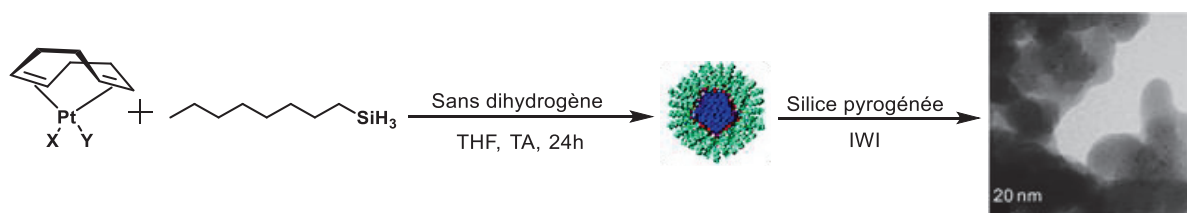
Les silices précipitées ou formées par procédé sol-gel présentent quant à elles une porosité interne, ce qui explique leur plus grande surface spécifique. Cette porosité peut être ordonnée ou non, grâce à l'utilisation de tensioactifs qui s'auto-organisent dans le solvant selon la concentration employée et servent de « patron » (*template* en anglais) pour former les pores de la silice. Une microporosité inférieure à 2 nm, une mésoporosité comprise entre 2 et 50 nm ou une macroporosité au-delà de 50 nm peuvent ainsi être obtenues selon les protocoles de synthèse et les agents structurants utilisés. Parmi les exemples les plus connus de silices structurées, on trouve les silices de type MCM-41 ou SBA-15, dont la structuration poreuse est de type hexagonale 2D et leur surface spécifique peut atteindre  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 1.3. Approches diverses d'immobilisation sur un support

Une première méthode pour l'immobilisation de nanoparticules sur support consiste en la synthèse de nanoparticules métalliques en solution puis à leur dépôt sur un support solide. Si la synthèse de nanoparticules en solution a été étudiée dans les Chapitres I et II, le type de supports silicieux à choisir est également important de par la variété des propriétés texturales possibles. Dans l'état de l'art, il est trouvé divers couples nanoparticules / silices obtenus par imprégnation de colloïdes sur silice.

Un exemple très proche de ce que l'on désire réaliser dans ce chapitre consiste en la synthèse de nanoparticules de platine en solution à partir de complexes de platine (0) de formule  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  en présence de *n*-octylsilane<sup>[6]</sup> ou 3-chloropropylsilane<sup>[7]</sup> dans le THF, conduisant dans les deux cas à des nanoparticules monodisperses centrées à 2 nm. Cela n'est pas sans rappeler le comportement du complexe de palladium  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ .dba détaillé au Chapitre II. Une immobilisation ultérieure sur silice a été effectuée sans modification majeure de la distribution de tailles des nano-objets.

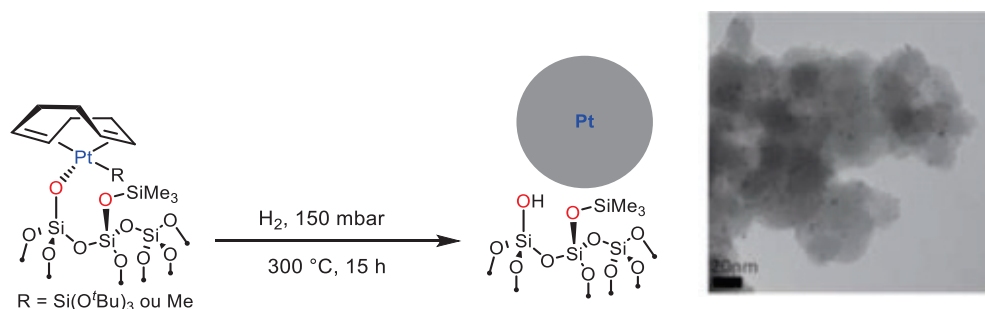
L'état d'oxydation (0) du Pt n'est pas obligatoire et le complexe de formule  $(\text{COD})\text{Pt}(\text{X})(\text{Y})$  avec X et Y des groupements méthylènes, amides ou silanolates, en présence de *n*-octylsilane dans le THF et sans ajout d'une atmosphère de dihydrogène a aussi pu permettre d'accéder à des nanoparticules de tailles similaires, comme le montre la Figure 180.<sup>[8]</sup>



**Figure 180** – Représentation schématique de la formation de nanoparticules de platine puis imprégnation sur un support de silice.

La seconde approche implique une synthèse de nanoparticules *in situ* avec des précurseurs métalliques greffés à la surface du matériau par voie COMS par exemple. Cette méthodologie, déjà abordée dans les chapitres précédents, est particulièrement mise en jeu dans le cas de complexes organométalliques de métaux de transition tardifs puisque la liaison M'-O-M est très labile (M' provenant du support, soit Si dans le cas d'une silice, et M du complexe cible), et ce d'autant plus lorsqu'un traitement réducteur est appliqué.<sup>[9]</sup>

Ainsi, le greffage de complexes de type (COD)Pt(X)(Y) sur silice ou dioxyde de cérium a conduit à la formation de fragments de surface de type (COD)Pt(X)(OM'≡) permettant d'obtenir des nanoparticules de Pt de 2 à 3 nm après traitement sous flux ou atmosphère statique de dihydrogène à 300 mbar dans le cas où X est un groupement méthyle ou silanolate (Figure 181). Dans le cas où X est un ligand chlorure, des nanoparticules de 5 à 40 nm sont obtenues. L'hypothèse proposée est la formation de chlorure d'hydrogène gazeux qui induit le grossissement des nanoparticules.<sup>[10]</sup> La nature du précurseur métallique influence donc beaucoup la taille des particules ainsi obtenues.



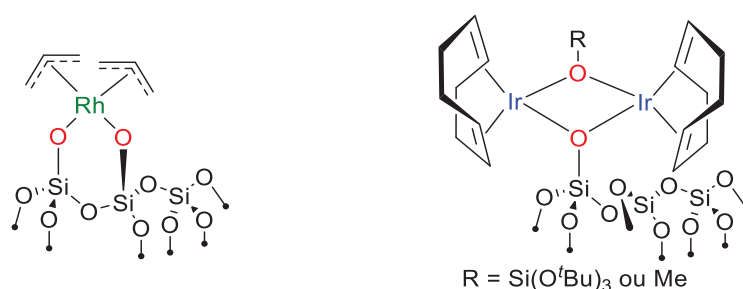
**Figure 181** – Génération *in situ* de nanoparticules de platine à partir de complexes greffés sur une surface de silice.

Des nanoparticules de ruthénium de 2 nm de diamètre ont aussi pu être obtenues par greffage du complexe Ru(COD)(COT) sur silice puis traitement sous dihydrogène à 300 °C.<sup>[11]</sup> Des complexes de rhodium tétragonaux ont pu être formés par réaction de silanols de surface avec le complexe Rh( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> et ceux-ci ont pu être convertis en nanoparticules de 2 à 4 nm par réduction sous dihydrogène.<sup>[12]</sup>

Des particules de tailles semblables de rhodium et d'iridium ont aussi pu être préparées par réduction sous flux de dihydrogène de complexes de formule [(COD)Ir( $\mu$ -OR)]<sub>2</sub> avec M = Ir ou Rh et R = Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> ou Me sur silice<sup>[13]</sup> ou alumine<sup>[14]</sup> dont les

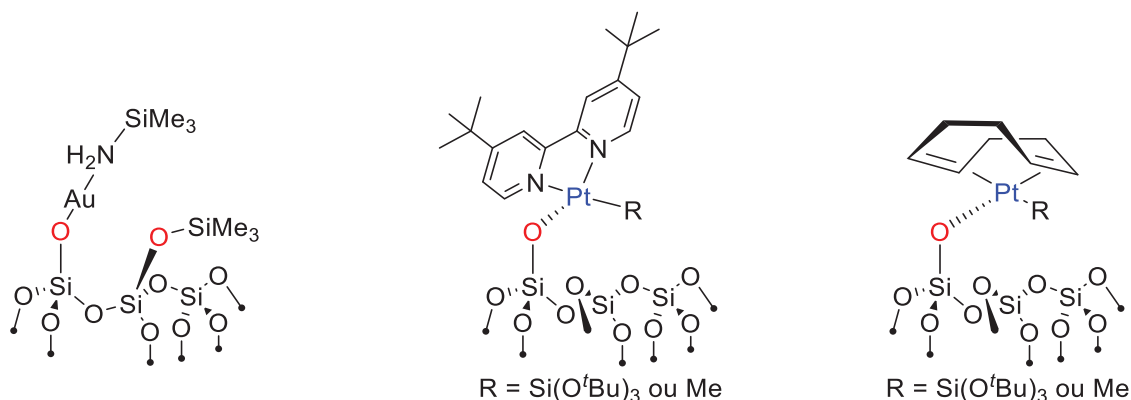


structures sont présentées dans la Figure 182. De manière intéressante, la modification du précurseur d'iridium peut permettre d'obtenir des complexes d'hydrure d'iridium stables en conditions réductrices, seul exemple à notre connaissance de ce cas.<sup>[15]</sup>



**Figure 182** – Exemple de complexes organométalliques de rhodium et d'iridium greffés sur des surfaces de silice.

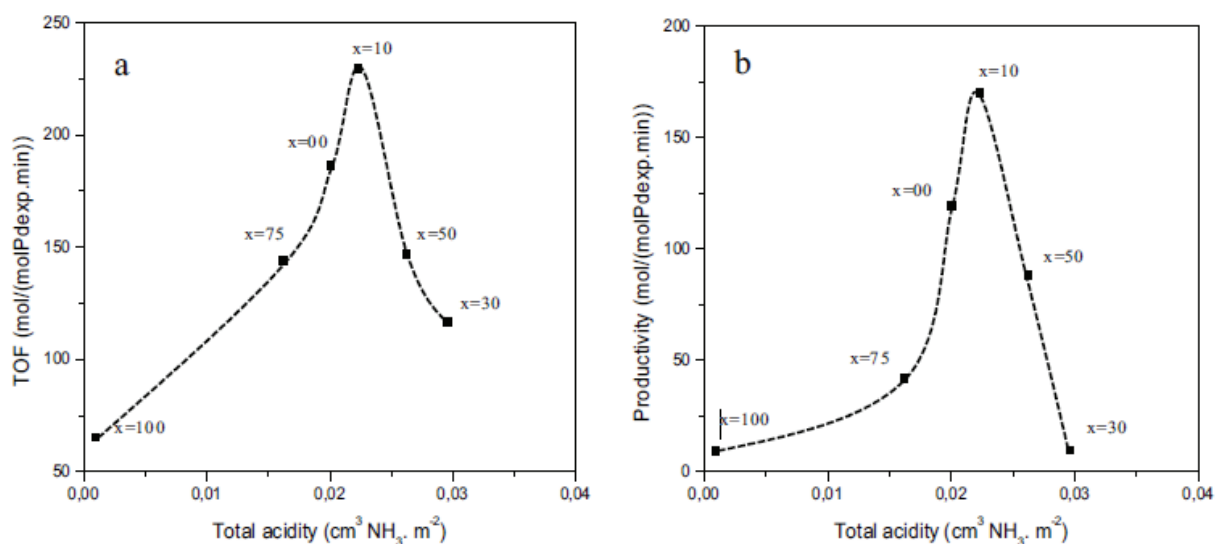
Le greffage d'amidure d'or(I), à savoir  $\{Au[\mu\text{-N}-(\text{SiMe}_3)_2]\}_4$ <sup>[16]</sup> sur une surface de silice déshydroxylée a permis, par une réduction sous pression partielle de dihydrogène, d'obtenir des nanoparticules homogènement dispersées d'environ 2 nm de diamètre.<sup>[17]</sup> Le groupe de Don Tilley a aussi étudié la formation de nanoparticules de platine et palladium après immobilisation de complexes organométalliques de (COD)Pt[OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> ou Me<sub>3</sub>Pt(tmeda)[OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] pour le palladium<sup>[18]</sup> et (4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl)Pd[OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>](R) pour le platine<sup>[19]</sup> (avec R = Si(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> ou Me) sur une surface de silice mésostructurée de type SBA-15. Les structures sont présentées dans la Figure 183. Ceux-ci peuvent ensuite être convertis en nanoparticules par décomposition thermique sous flux de gaz neutre (hélium).



**Figure 183** – Exemple de complexes organométalliques d'or et platine greffés sur des surfaces de silice.

Mais ce ne sont pas les seules voies de synthèse permettant l'obtention de nanoparticules supportées. L'imprégnation de sels métalliques, chimisorbés ou physisorbés à la surface d'un matériau, permet dans un premier temps de déposer les précurseurs puis ceux-ci sont décomposés pour former des nanoparticules lors de traitements thermiques adaptés. Il est à noter que, dans certains cas, la faible interaction entre les sels métalliques et le support peut rendre difficile l'obtention de nanoparticules bien distribuées sur le support et monodisperses en taille.

A titre d'exemple, des particules d'oxyde de palladium avec une faible dispersion (de 3 à 18 %) ont été obtenues par imprégnation sur les supports silice-alumine de dichlorure de tétraaminopalladium(II) monohydraté puis oxydation sous atmosphère statique d'air sec à 500 °C. L'influence de l'acidité des supports silice-alumine (avec des ratios Al/Si divers) a ensuite été étudiée lors de la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Il est observé des activités et productivités importantes lorsque l'acidité du support, mesurée par chimisorption de l'ammoniac, est proche de 0,02 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> avec une courbe en volcan/cloche pour ces deux grandeurs caractéristiques (Figure 184).<sup>[20]</sup>



**Figure 184** – Performances catalytiques de nanoparticules d'oxyde de palladium PdO sur des supports aluminosilicates.

#### 1.4. Objectifs de thèse

Concernant les méthodes utilisées pour l'immobilisation des nanoparticules, l'imprégnation de suspensions colloïdales sur des supports siliciques a été choisie plutôt que la formation de nanoparticules *in situ*. Pour ce faire, les suspensions colloïdales synthétisées précédemment seront introduites sur les supports siliciques par imprégnation par humidité naissance (IWI en anglais) afin de contrôler la localisation des particules dans la porosité interne des matrices de silice.

## 2. Préparations de matériaux de silice

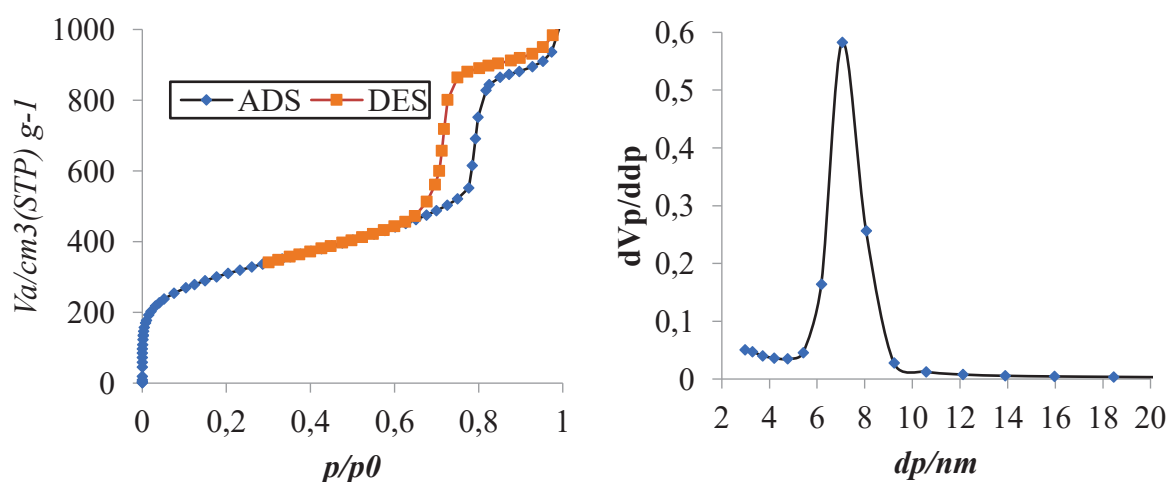
### 2.1. Synthèse et caractérisation de SBA-15

Le premier type de silice à être étudié est un matériau mésoporeux et mésostructuré. Le matériau choisi est une silice de type SBA-15.<sup>[21,22]</sup> Ce type de silice présente des diamètres de pores de 5 à 30 nm selon les conditions de synthèse utilisées avec une distribution de tailles de pores étroite autour de la valeur ciblée de l'ordre d'1 nm. Cette silice présente des canaux cylindriques parallèles et agencés en structure de type « nid



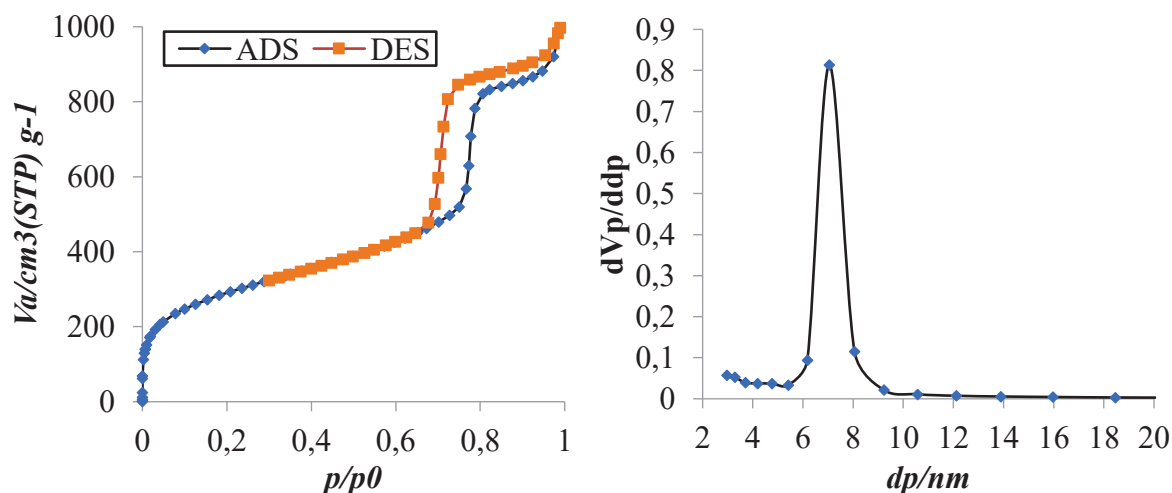
provient d'une condensation capillaire non réversible thermodynamiquement parlant, ce qui conduit à une désorption à plus basse pression que l'adsorption. La localisation de ce palier de saturation varie en fonction de la taille des pores des matériaux considérés.

Cette isotherme est présentée en Figure 186 et est caractéristique d'un matériau mésoporeux avec une distribution étroite de mésopores signée par la boucle d'hystérèse très abrupte. Cette analyse permet également de déterminer une surface spécifique de  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  par l'équation BET, un volume poreux de  $1,5 \text{ mL/g}$  et un diamètre moyen de pore de  $7 \pm 1 \text{ nm}$  obtenu par le modèle BJH à la désorption<sup>[26]</sup>, ce qui est comparable aux valeurs de la bibliographie. Une modélisation par méthode NLDFIT/GCMC (*Non Local Density Functional Theory* et *Grand Canonical Monte Carlo*) donne des résultats très semblables aux données citées.



**Figure 186** – Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à 77 K et distribution de tailles de pores par modèle BJH à la désorption de silice de type SBA-15 calcinée à 500 °C.

La dernière étape de traitement est une déshydroxylation effectuée à 700 °C sous vide dynamique poussé ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) dans un tube en quartz qui peut résister à de telles températures sans subir de déformation. Une analyse texturale par adsorption-désorption de diazote montre une légère diminution de la surface spécifique de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , ramenant cette valeur à  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , sans modification substantielle du volume poreux de  $1,5 \text{ mL/g}$  et du diamètre de pores de  $7 \pm 1 \text{ nm}$  par analyse BJH sur la branche de désorption de l'isotherme présentée en Figure 187.

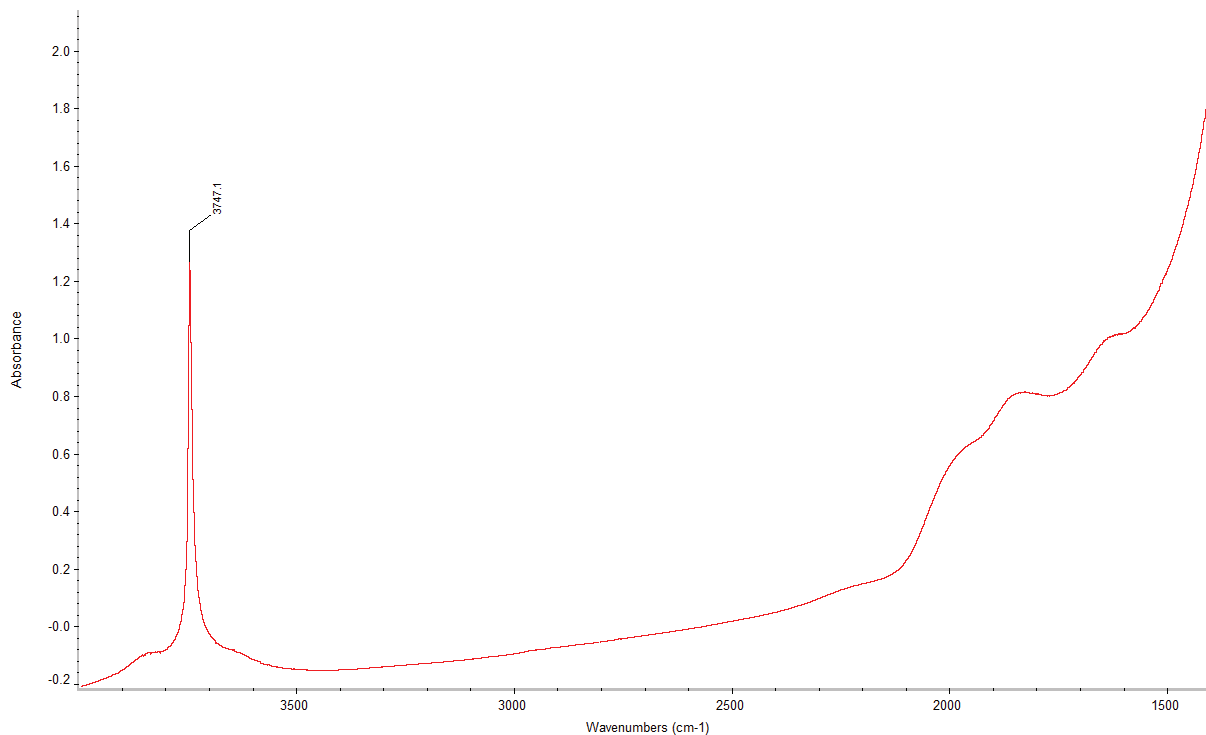


**Figure 187** – Isotherme d’adsorption-désorption de diazote à 77 K et distribution de tailles de pores par modèle BJH à la désorption de silice de type SBA-15 déshydroxylée à 700 °C.

La conservation de la texture et de la structuration du matériau est obtenue grâce à une élévation lente de la température lors du traitement thermique de 0,5 °C/min, prévenant un effondrement partiel de la structure poreuse. Seule la chimie de surface est donc impactée, en retirant la majorité des silanols de surface par condensation pour former des ponts siloxanes.

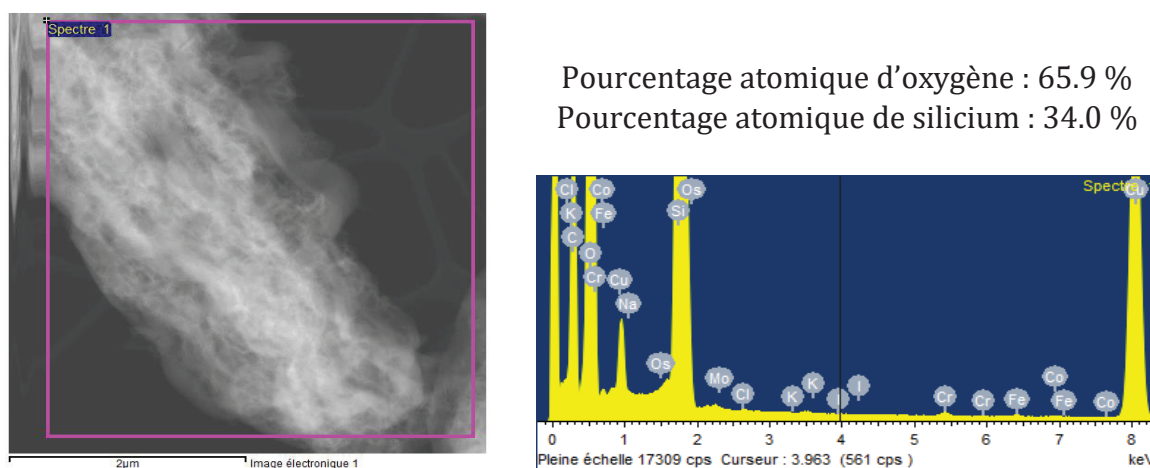
Ce phénomène est visible par spectroscopie infrarouge (DRIFTS) dont le spectre obtenu est présenté en Figure 188. En effet, il n’y pas de bande visible à 1’600  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l’eau moléculaire physisorbée sur le matériau (bande de vibration de déformation  $\delta_{\text{O-H}}$ ) et seul un pic fin à 3’750  $\text{cm}^{-1}$  est observé, signature spectroscopique des silanols isolés de surface associée à la vibration d’elongation  $\nu_{\text{O-H}}$ .

L’absence de bande large et mal définie entre 3’500 et 3’700  $\text{cm}^{-1}$  dénote une absence d’interactions de ces silanols avec d’autres groupements hydroxyles, il n’y a pas de silanols vicinaux et très peu de géminaux. En effet, la formation de liaisons hydrogène affaiblit le vibrateur correspondant à la liaison O-H, ce qui fait diminuer le nombre d’onde associé à la vibration d’elongation. L’élargissement provient des distances auxquelles peut se former ce type de liaisons faibles qui peuvent aller de 1,2 Å à 4 Å avec une moyenne de 2,5 Å. Sur silice, deux groupements silanols éloignés de plus de 3,3 Å ne peuvent plus former ce type de liaisons.<sup>[27]</sup>



**Figure 188** – Spectre infrarouge à Transformée de Fourier par réflexion diffuse de la silice SBA-15 déshydroxylée à 700 °C.

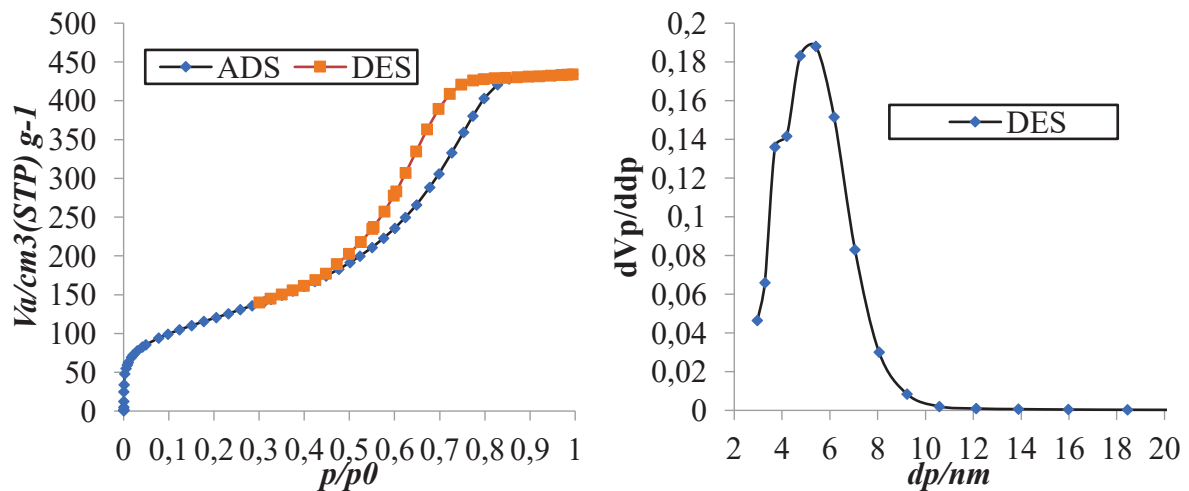
Il a aussi été vérifié par EDXS l'absence d'éléments exogènes à la silice en laissant un programme de détection attribuer tous les éléments chimiques sauf le carbone et le cuivre dont est faite la grille de microscopie, comme montré en Figure 189. Aucun sel n'est observable en dehors du bruit de fond. La structure en nid d'abeille n'est pas visible sur les clichés réalisés puisque seule une faible fraction de la silice permet son observation (les bords des fibres) et elle doit être correctement orientée. Néanmoins, les canaux sont décelables s'il n'y a pas une épaisseur trop importante de matière qui perturbe le faisceau.



**Figure 189** – Images et analyse atomique d'EDXS de fibres de silice SBA-15<sub>700</sub>.

## 2.2. Préparation d'une silice poreuse non structurée

L'inconvénient majeur de la silice mésostructurée SBA-15 en catalyse est la faible dimension de ses fibres qui n'est pas adaptée à des réactions en flux. En effet, ce matériau passe au travers des pores des filtres utilisés (0,22  $\mu\text{m}$  pour les filtres montés sur seringues et 2  $\mu\text{m}$  pour ceux servant à la préparation des lits fixes pour des réactions en flux). Par conséquent, il a été envisagé de travailler avec des silices mésoporeuses mais non structurées qui présentent cependant l'avantage d'avoir une granulométrie contrôlée. Notre choix s'est porté sur une silice de type SiliCycle et nommée SiliaFlash® M60 qui comprend des grains de 60  $\mu\text{m}$  à 120  $\mu\text{m}$ . Ce matériau a ensuite été calciné à 500 °C puis traité sous vide dynamique. Les isothermes d'adsorption-désorption de diazote mesurées à 77 K sont présentées en Figure 190.

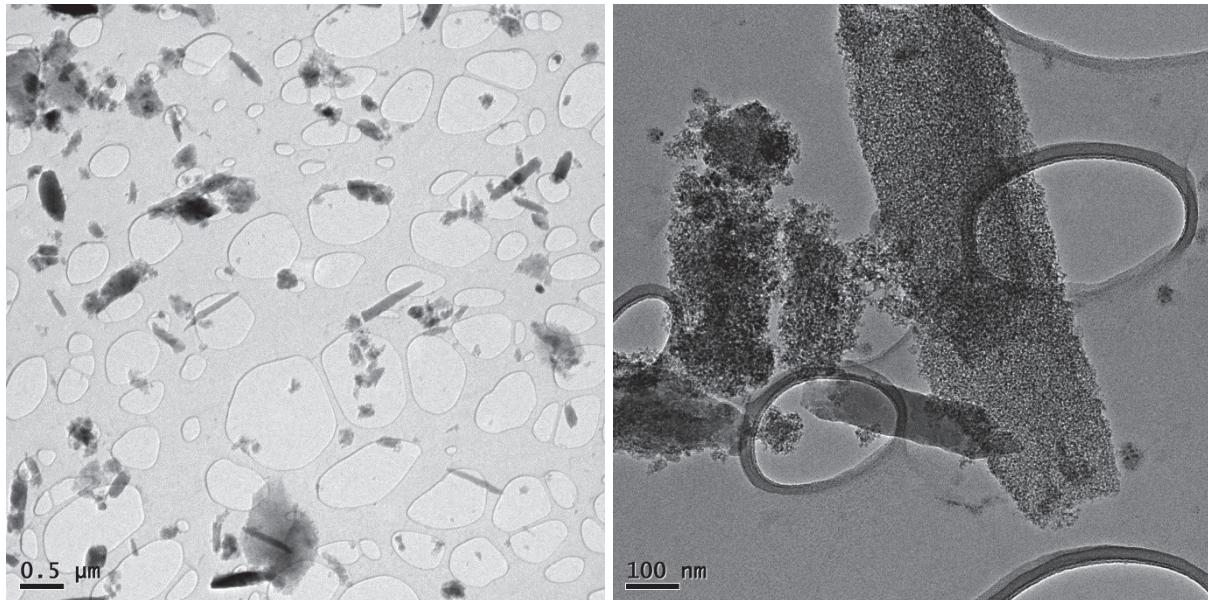


**Figure 190** – Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à 77 K et distribution de tailles de pores par modèle BJH à la désorption de silice poreuse non structurée.

Une surface spécifique avant traitement, déterminée par l'équation BET de 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , diminue à 440  $\text{m}^2/\text{g}$  après ce conditionnement de déshydroxylation, soit une diminution de 25 %. Le volume poreux diminue aussi, passant d'une valeur de 0,73  $\text{mL/g}$  à 0,67  $\text{mL/g}$ , soit une décroissance d'environ 10%. La température n'a donc pas été augmentée au-delà. En ce qui concerne la taille des pores, il est observé un diamètre moyen de 5 nm, comme avant le traitement thermique, mais la distribution de tailles est beaucoup plus large que celle observée pour la silice mésostructurée SBA-15.

Cette largeur expérimentale est expliquée grâce à l'observation en microscopie électronique en transmission de la poudre broyée. Deux clichés représentatifs, présentés en Figure 191, montrent une irrégularité de forme mais aussi, et c'est un problème majeur, des grains très poreux coexistant avec des parties non poreuses (image de droite). Cette observation amène deux points de discussion importants. Le premier est la possible faible homogénéité de répartition des nanoparticules lors d'une imprégnation. En effet, les grains non poreux seront très probablement faiblement chargés en nanoparticules métalliques alors que les grains poreux présenteront à leur surface un grand nombre de nanoparticules. De plus, pour les grains non-poreux, il est possible qu'une migration et

agrégation/ agglomération de nanoparticules se produisent conduisant à des amas de nanoparticules ou à des nanoparticules de plus grande taille alors qu'une grande porosité permet de plus nombreuses interactions avec le support et donc une meilleure dispersion de petites nanoparticules.



**Figure 191** – Images TEM de la silice poreuse utilisée après traitement thermique.

Malgré cette observation, la granulométrie contrôlée en fait un bon candidat pour la mise en place de réactions catalytiques en lit fixe.

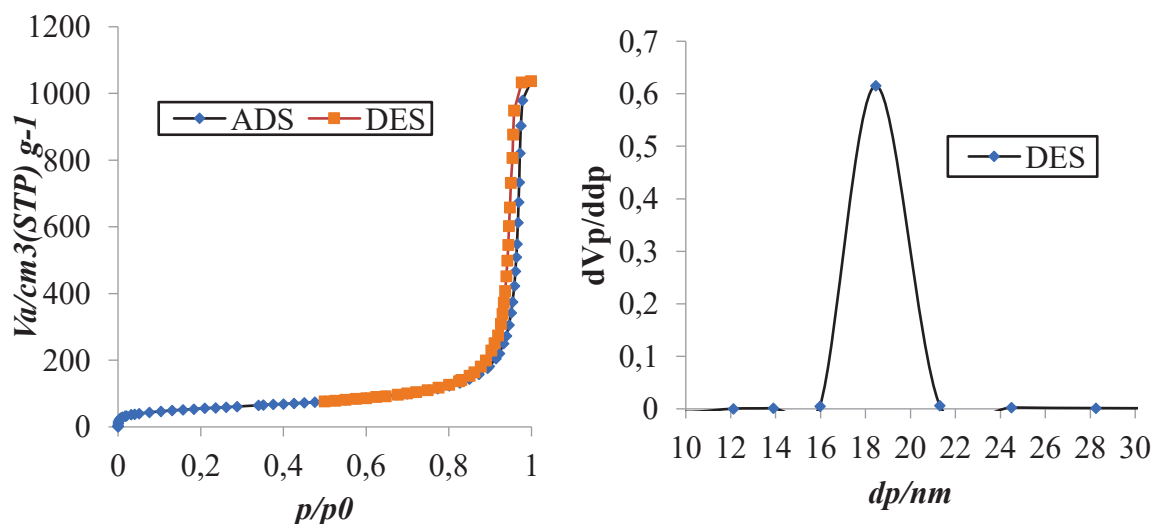
### 2.3. Conditionnement d'une silice non poreuse pyrogénée

Le dernier type de silice étudiée est un matériau non intrinsèquement poreux mais qui peut avoir un volume poreux intergrain. C'est le cas de la silice pyrogénée. La silice utilisée fournie par Evonik sous le nom d'Aerosil® 200 présente une surface spécifique de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  mais celle-ci est très pulvérulente à cause d'une masse volumique apparente faible de  $50 \text{ g/L}$ . Ce type de matériau est usuellement utilisé pour modifier la rhéologie de liquides en industrie (peinture, silicone, encres, cosmétiques ...).

Afin de pouvoir plus facilement manipuler cette poudre (le port d'un masque FFP2 est obligatoire, tout comme avec la SBA-15), elle a subi un compactage et un tamisage. Après avoir obtenu un gel par mélange de celle-ci avec de l'eau permutée et un séchage à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 jours, la galette solide obtenue a été tamisée et la fraction 40-60 mesh a été conservée, ce qui correspond à des agglomérats de tailles comprises entre  $200$  à  $400 \text{ }\mu\text{m}$ . Enfin, une calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  puis traitement sous vide dynamique ont été effectués comme pour les matériaux précédents afin d'obtenir des propriétés chimiques de surface équivalentes.

Une analyse texturale par adsorption-désorption de diazote à  $77 \text{ K}$  est présentée en Figure 192.



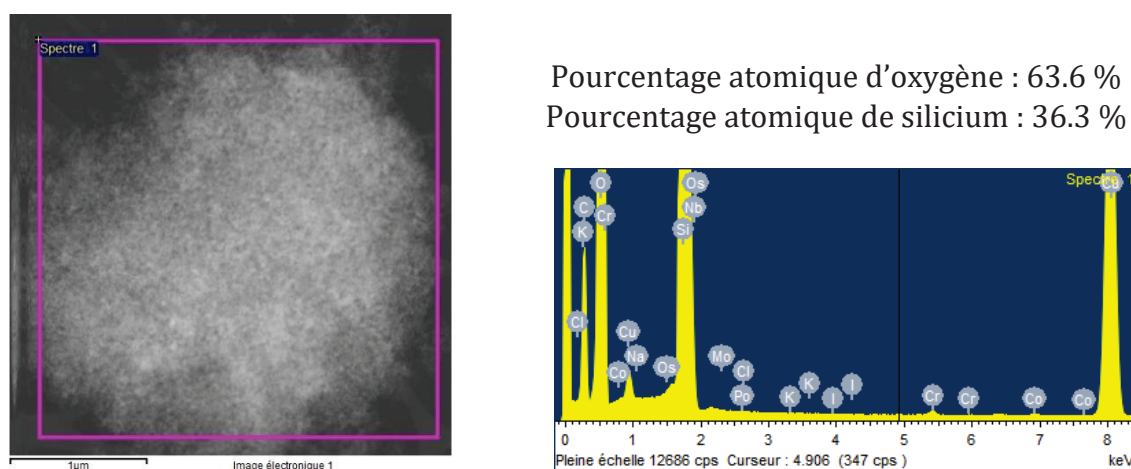


**Figure 192** – Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à 77 K et distribution de tailles de pores par modèle BJH à la désorption de silice pyrogénée tamisée.

L'isotherme obtenue est de type II, ce qui correspond à une adsorption sur un solide non-poreux, par formation d'une monocouche puis multicouches à plus haute pression qui provient d'une tension capillaire existant entre les billes non-poreuses qui forment de la porosité dans les trois directions de l'espace.

Concernant la porosité, mesurée à  $18 \pm 1$  nm par modèle BJH, elle correspond aux espaces intergrains. La surface spécifique est de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , identique à celle spécifiée par le fournisseur, signe que les divers traitements n'affectent que très peu cette surface. Un volume poreux total de  $1,6 \text{ mL/g}$  est mesuré à pression atmosphérique. Cette valeur importante trouve son origine dans les espaces inter-grains issus de l'assemblage des nanoparticules de silice grâce au compactage et au tamisage.

La Figure 193 donne une idée de la structure du matériau qui se compose d'assemblages micrométriques de nanoparticules de silices. Les pourcentages atomiques de silicium et d'oxygène obtenus par EDXS sont proches des valeurs théoriques de  $\text{SiO}_2$  et aucune trace de contamination n'est observée.



**Figure 193** – Images et analyse atomique d'EDXS de fibres de silice pyrogénée.

### 3. Nanoparticules de palladium immobilisées

#### 3.1. Objectifs du travail expérimental

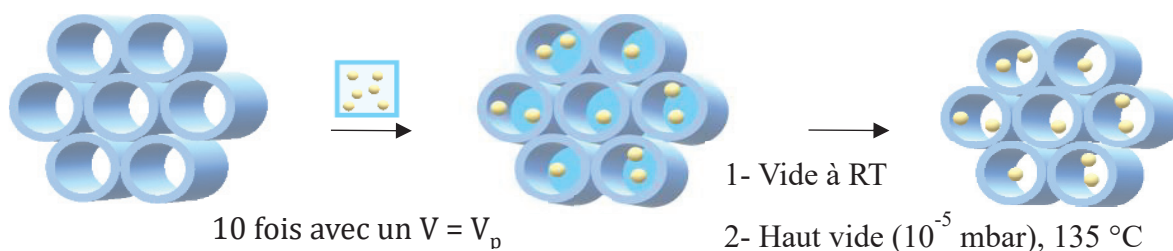
L'objectif de l'immobilisation des nanoparticules sur la silice est d'étudier les mécanismes qui entrent en jeu lors des processus catalytiques, et surtout, si la réaction se produit de manière hétérogène ou bien si une espèce active est générée et relarguée en solution. Pour cela, des tests catalytiques seront menés en réacteur fermé et en réacteur continu afin d'essayer d'apporter des réponses ou au moins des faisceaux d'indices à cette question.

A cette fin, divers traitements sont envisagés après imprégnation des nanoparticules métalliques sur support, à savoir : (i) une oxydation, (ii) une réduction, et (iii) une oxydation suivie d'une réduction. Les différents traitements thermiques sous flux de gaz réactifs ont divers intérêts. Le premier est la compréhension de l'évolution de la phase métallique qui peut subir des modifications réversibles ou irréversibles, ce qui peut entraîner des changements de performances catalytiques. Le second et sans doute le plus crucial est l'évolution de l'environnement des nanoparticules. Le traitement oxydant peut en effet former des oxydes de silicium à partir des chaînes alkylsilanes à la surface des particules alors qu'une atmosphère réductrice peut entraîner une hydrogénolyse de liaisons chimiques Si-C et former des silanes (Si-H). Tout cela peut modifier la nature du métal en surface des nanoparticules (Pd oxyde ou réduit), les interactions entre les nanoparticules et le support mais aussi l'accès au métal des partenaires réactionnels.

#### 3.2. Imprégnation des nanoparticules de Pd sur une silice mésostructurée : cas de la SBA-15

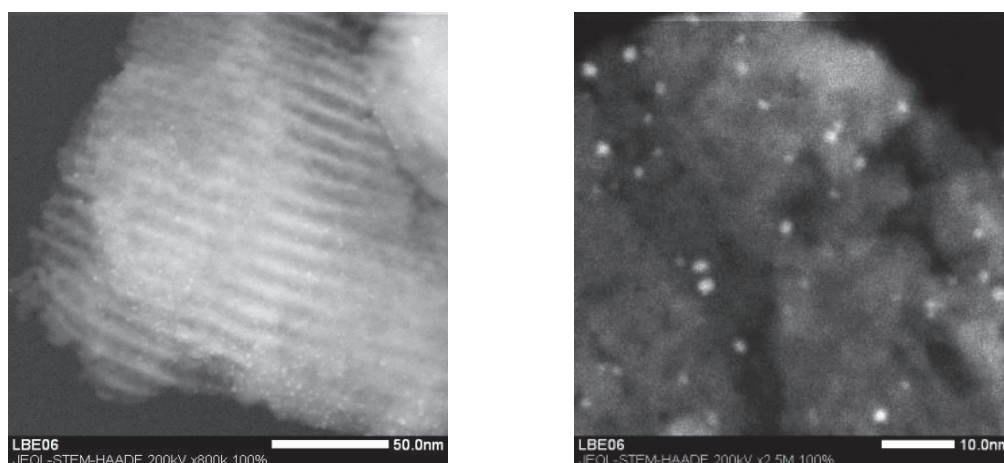
##### 3.2.1. Imprégnation de nanoparticules métalliques

Les nanoparticules de palladium stabilisées par des fragments *n*-octylsilane en suspension colloïdale dans le toluène ont été immobilisées sur de la silice mésostructurée SBA-15<sub>700</sub> par imprégnations par humidité naissante successives (10 fois) jusqu'à atteindre une charge massique en Pd d'environ 0,9 %. Après chaque IWI, le matériau a été lentement séché sous vide primaire après avoir retiré une partie du solvant sous flux d'argon et libéré la porosité. Une représentation simplifiée du protocole d'imprégnation est présentée en Figure 194.



**Figure 194** – Schéma simplifié de la procédure utilisée pour supporter les particules.

Après dix imprégnations, le matériau a été séché à 135 °C pendant une journée afin de retirer totalement le solvant. Les clichés de STEM-HAADF présentés en Figure 195 montrent une bonne dispersion des nanoparticules sur le matériau sans agrégats ou agglomérats sur le support. Un diamètre moyen des nanoparticules de  $1,6 \pm 0,3$  nm est obtenu, à comparer avec  $1,5 \pm 0,3$  nm pour la suspension colloïdale de départ. L'immobilisation sur ce support de silice ne modifie donc pas la taille des particules. Le même travail a été effectué avec des particules de  $2,1 \pm 0,3$  nm et aucun changement significatif de taille n'a été observé.



**Figure 195** – Images STEM-HAADF de la solution colloïdale de palladium après imprégnation sur SBA-15700.

Concernant la charge métallique effective, il a été trouvé un pourcentage massique de 0,79 % vs une valeur attendue de 0,87 %, mais lorsque cette valeur est corrigée par la quantité de silicium, il est possible de dire que tout le palladium mis en jeu se trouve sur le support de silice, comme l'atteste la Table 7. Néanmoins, il est possible de relever des différences de 30 % selon les lots par analyse élémentaire. Cela peut provenir d'un dépôt sur les parois du tube de Schlenk si la porosité n'est pas totalement libérée entre différentes imprégnations. L'expérimentateur joue un grand rôle sur ce paramètre mais un contrôle de la qualité de l'imprégnation est difficile en cours d'expérience.

**Table 7** – Résultats d'analyse élémentaire concernant les nanoparticules de palladium métalliques immobilisées sur SBA-15700.

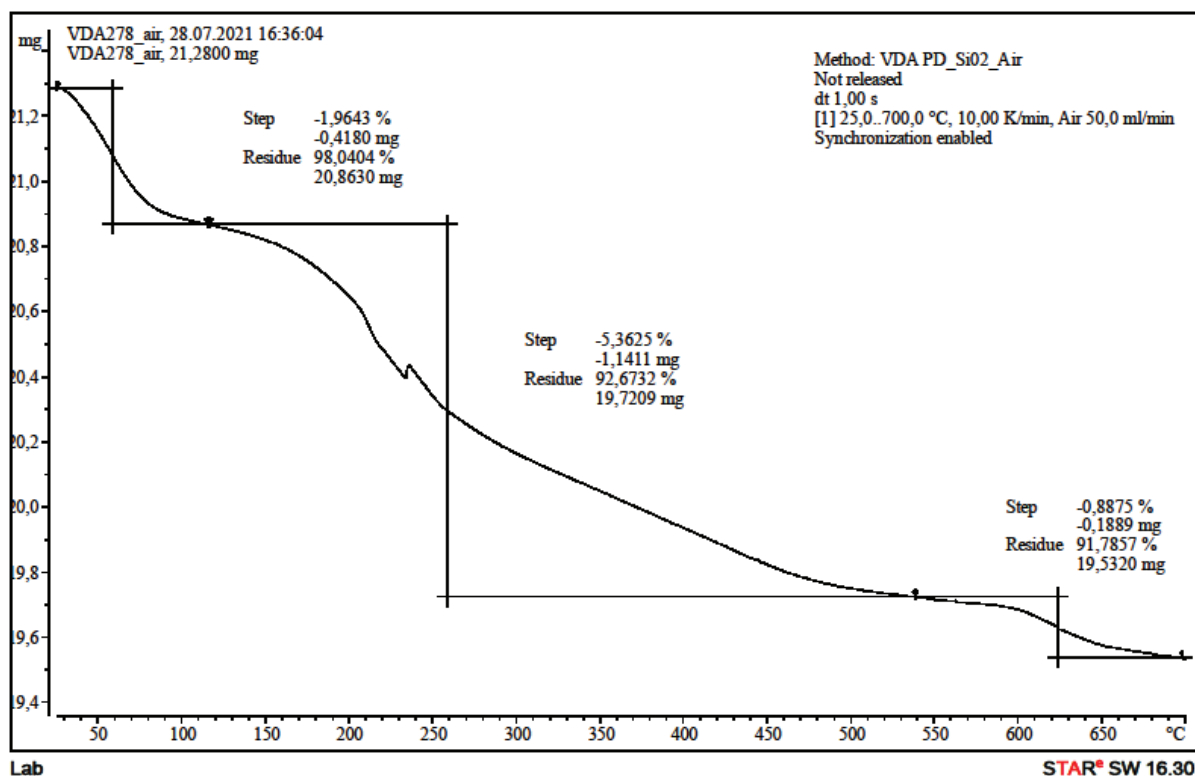
	Valeur théorique ciblée	Valeur expérimentale
<b>Quantité de palladium</b>	0,87 %	0,79 %
<b>Quantité de silicium</b>	46,7 %	39,5 %
<b>Rapport atomique Si/Pd</b>	14,2	13,2

Concernant l'étude par spectroscopie infrarouge (DRIFTS), les résultats principaux ont été abordés au Chapitre II. Pour rappel, une consommation totale du silane ajouté durant la synthèse du colloïde est attestée par l'absence de la bande caractéristique de la liaison Si-H ; des bandes de vibrations d'élongation de liaisons C-H aliphatiques des ligands autour des particules sont visibles, et des traces résiduelles de ligand dba non totalement

hydrogéné sont détectables par la présence de vibrations d'élongation de liaisons C-H et C=C aromatiques.

D'autres méthodes de caractérisation comme la diffraction des rayons X ou des méthodes en température programmée (DTP pour désorption, OTP pour oxydation et RTP pour réduction) ont été mises en jeu, mais aucune donnée robuste n'a pu être extraite.

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée jusqu'à 700 °C sous air et sous azote. On observe l'évaporation de l'eau physisorbée jusqu'à 120 °C (car l'expérience ne peut être faite sans passage à l'air ambiant) et une perte de masse jusqu'à 550 °C lors de la calcination (~ 5 % de perte). Il n'a cependant pas été obtenu de plateau, signe que la température finale accessible n'est pas suffisante pour l'analyse. La courbe correspondante est présentée en Figure 196. L'analyse thermogravimétrique sous argon révèle une perte de masse (3,5 %) s'étendant de 150 °C à 700 °C sans atteindre de plateau, signe probable d'une faible thermolyse sous atmosphère neutre.

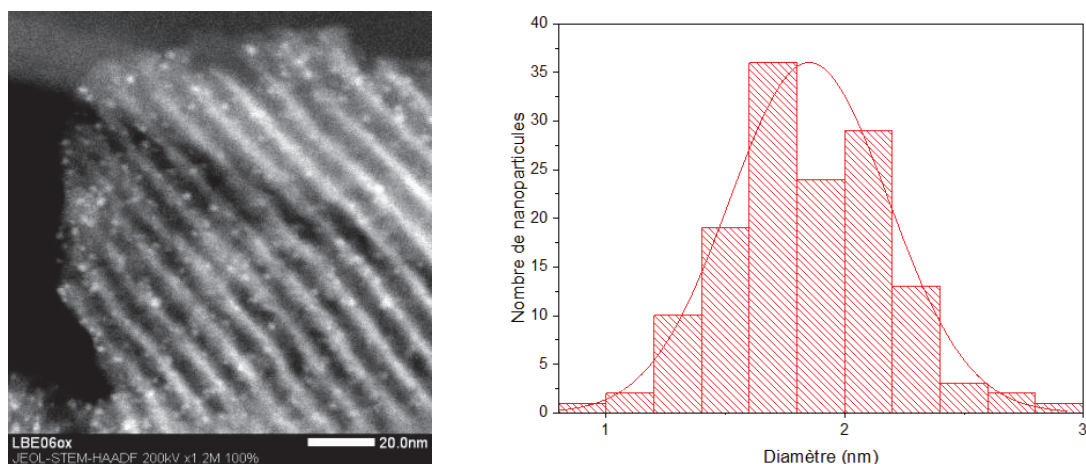


**Figure 196** – Résultat d'analyse thermogravimétrique sous flux d'air sec.

### 3.2.2. Traitement oxydant des nanoparticules de palladium

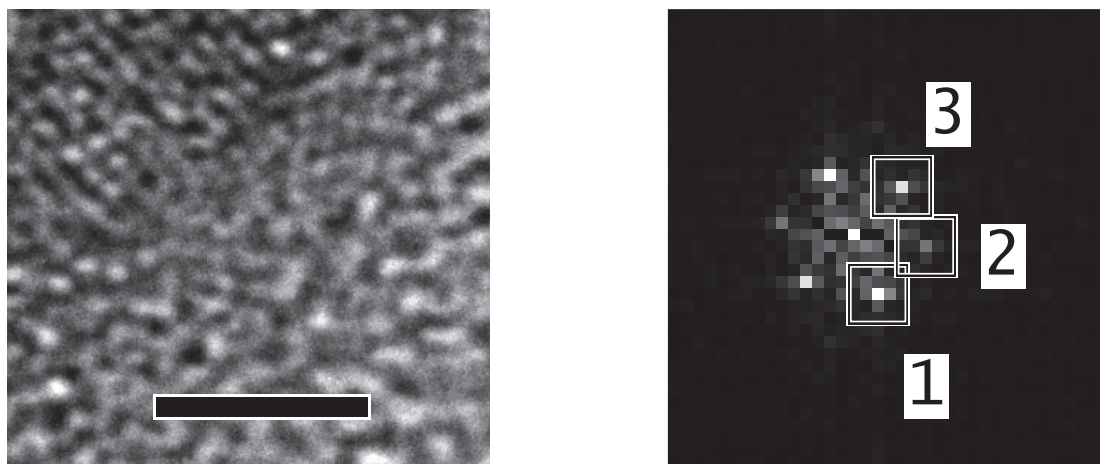
Après imprégnation des nanoparticules de palladium sur SBA-15, un traitement oxydant sous flux d'air sec à 500 °C durant 16 h a été réalisé afin de retirer les fragments alkylsilanes présents à la surface des particules. Cette température a été choisie afin que les particules métalliques ne subissent pas d'enfouissement.<sup>[28]</sup> Une image représentative du matériau obtenu est présentée en Figure 197 tout comme un histogramme de

distribution de tailles des nanoparticules, centré à 1,9 nm avec un écart-type de 0,3 nm. Il y a donc une très modeste augmentation de la taille des particules mesurées, sans agrégats ou agglomérats visibles sur le matériau.



**Figure 197** – Images STEM-HAADF des particules oxydées de palladium sur SBA-15<sub>700</sub> et histogramme des diamètres de particules associés.

Plusieurs images en MET conventionnelle en haute résolution ont été réalisées afin de déterminer la phase d'oxyde en présence puisqu'une cristallinité a été observée, comme le montre la Figure 198.



**Figure 198** – Gauche : Cliché d'une nanoparticule de palladium oxydée en HRTEM-BF. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue.

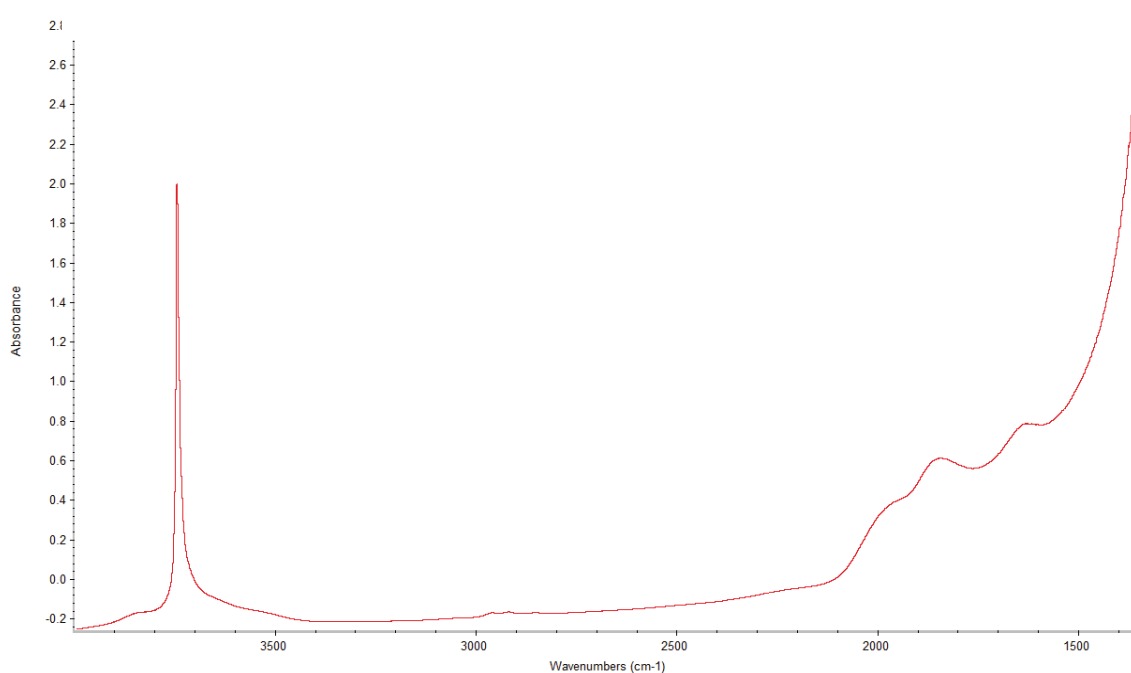
Par comparaison entre les données expérimentales et les divers oxydes de palladium reportés dans la littérature à savoir Pd<sub>2</sub>O (fiche JPCDS n°04-001-2425), PdO (fiche JPCDS n°04-001-2428) et PdO<sub>2</sub> (fiche JPCDS n°00-034-1101), il a été déterminé que les nanoparticules sont du dioxyde de palladium (IV) de formule brute PdO<sub>2</sub>, comme le prouve les données regroupées dans le Tableau 8. Mais il a aussi été remarqué qu'une réduction de cet oxyde sous faisceau électronique est possible si l'échantillon est exposé longtemps puisque du palladium hexagonal Pd(0) a été observé.

**Tableau 8** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°00-034-1101 du PdO<sub>2</sub> tétragonal.

		Données expérimentales	Données tabulées du PdO <sub>2</sub> tétragonal
<b>Distance (nm) (h,k,l)</b>	N°1	0,246 (1,0,1)	0,253 (1,0,1)
	N°2	0,225 (2,0,0)	0,224 (2,0,0)
	N°3	0,255 (1,0,-1)	0,253 (1,0,-1)
<b>Angle (°)</b>	N°1	0	0
	N°2	55,7	55,7
	N°3	107,1	110,6

Ce degré d'oxydation est surprenant puisque PdO<sub>2</sub> se décompose en PdO jusqu'à une température de 200 °C, et cet oxyde de Pd(II) est stable jusqu'à environ 800 °C.<sup>[29,30]</sup> Puisque le traitement a été fait à 500 °C sous flux d'air sec, il était attendu du Pd(II) à cœur.<sup>[31]</sup> Il est cependant possible que l'arrêt du flux d'air sec et une redescente en température pendant le transfert sur la rampe à haut vide permette d'accéder à cette phase d'oxyde.

Concernant l'état de surface du matériau, une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée (DRIFTS), dont le spectre est présenté en Figure 199. Il est constaté une absence complète de bandes de vibration associées à des composés organiques puisqu'il n'y a plus aucun signal autour de 3'000 cm<sup>-1</sup> qui pourrait être attribué à des liaisons C-H. La calcination sous air sec a donc été complète. Il est possible que le silicium issu des ligands silanes ait subi une oxydation conduisant à la formation de sous-oxydes de silicium en périphérie des nanoparticules.

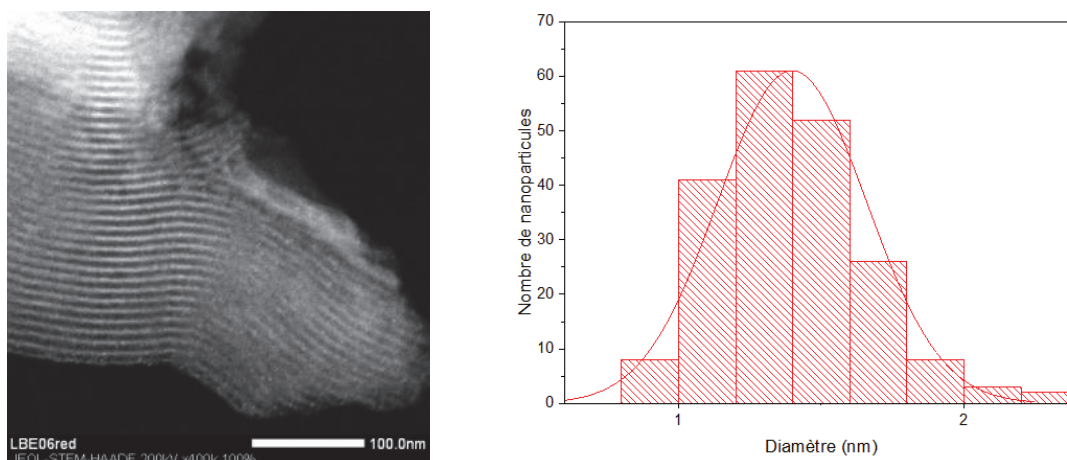


**Figure 199** – Spectre DRIFT de nanoparticules de PdO sur SBA-15700.

### 3.2.3. Traitement réductif direct des nanoparticules de palladium

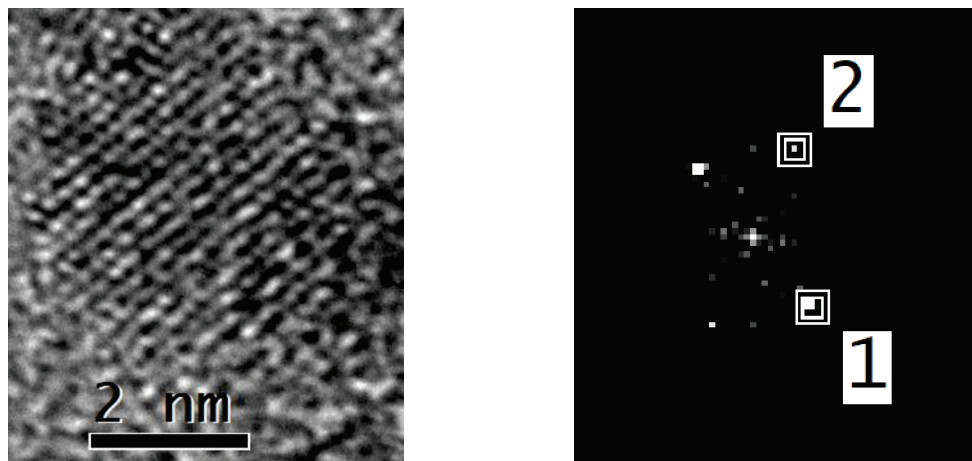
Un traitement de réduction sous flux d'hydrogène a ensuite été envisagé à 350 °C et 450 °C. Ces températures ont été choisies afin de limiter la formation de sous-oxydes de silicium recouvrant les particules déjà reportés dans la littérature.<sup>[28]</sup> Cela permet aussi de prévenir la transformation des phases cristallines en composés intermétalliques,<sup>[32,33]</sup> phénomène encore plus marqué dans le cas d'oxydes facilement réductibles comme le dioxyde de cérium<sup>[34]</sup> ou l'alumine.

Après 4 h de réduction à 350 °C sous flux de dihydrogène avec une montée en température de 3 °C/min, un matériau marron légèrement plus clair qu'avant traitement est obtenu. Par STEM-HAADF (Figure 200), il est observé des nanoparticules de  $1,4 \pm 0,3$  nm, à comparer à  $1,6 \pm 0,3$  nm avant réduction. Ce traitement n'affecte donc pas la distribution de tailles des nanoparticules de palladium ni leur forme.



**Figure 200** – Images STEM-HAADF des particules de palladium sur SBA-15700 réduites à 350 °C et histogramme des diamètres de particules associés.

Une étude en haute résolution a été possible et l'obtention de taches de diffraction issues de la transformée de Fourier de l'image (Figure 201) permet d'affirmer que nous sommes toujours en présence de palladium hexagonal par comparaison avec les données du fichier de diffraction de poudre indexé n° 01-072-0710.



**Figure 201** – Gauche : Cliché d’une nanoparticule de palladium réduite en HRTEM-BF. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue.

En effet, malgré un léger écart entre les données expérimentales et celles tabulées de la fiche de cristallographie (Tableau 9), l’attribution à cette phase de palladium est possible car le palladium cubique a des valeurs de distances interplanaires et surtout d’angles entre les plans qui sont très éloignés de ceux relevés sur la nanodiffraction.

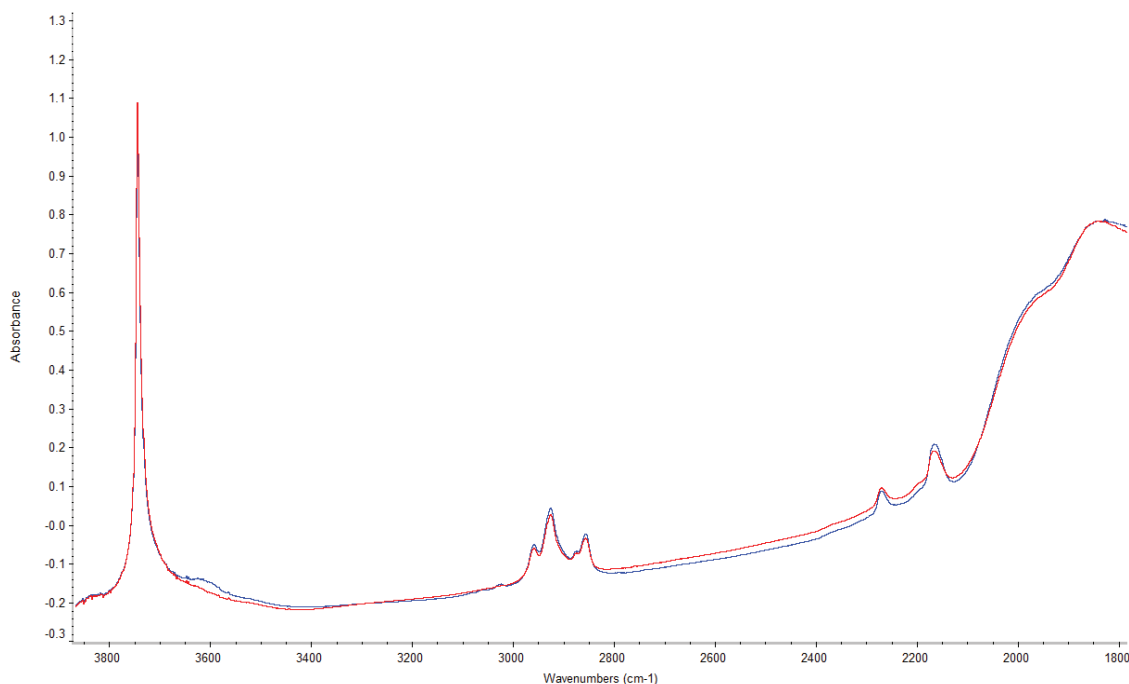
**Tableau 9** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°01-072-0710 du palladium hexagonal.

		Données expérimentales	Données tabulées du Pd hexagonal
Distance (nm) ( <i>h,k,l</i> )	N°1	0,237 (1,0,0)	0,241 (1,0,0)
	N°2	0,223 (-1,1,1)	0,227 (-1,1,1)
Angle (°)	N°1	0	0
	N°2	114,2	118,1

Toutefois, si cette méthode d’analyse permet d’obtenir des informations sur le cœur métallique, l’état de surface n’est cependant pas accessible. C’est pourquoi la spectroscopie infrarouge a été mise à profit. Un test préliminaire a été réalisé en mettant à réagir la même quantité de *n*-octylsilane sur la SBA-15<sub>700</sub> que celle utilisée lors de la synthèse de la suspension colloïdale, de la même manière qu’au Chapitre II. Des bandes de vibration d’élongation caractéristiques de la liaison Si-H sont observées, signifiant un

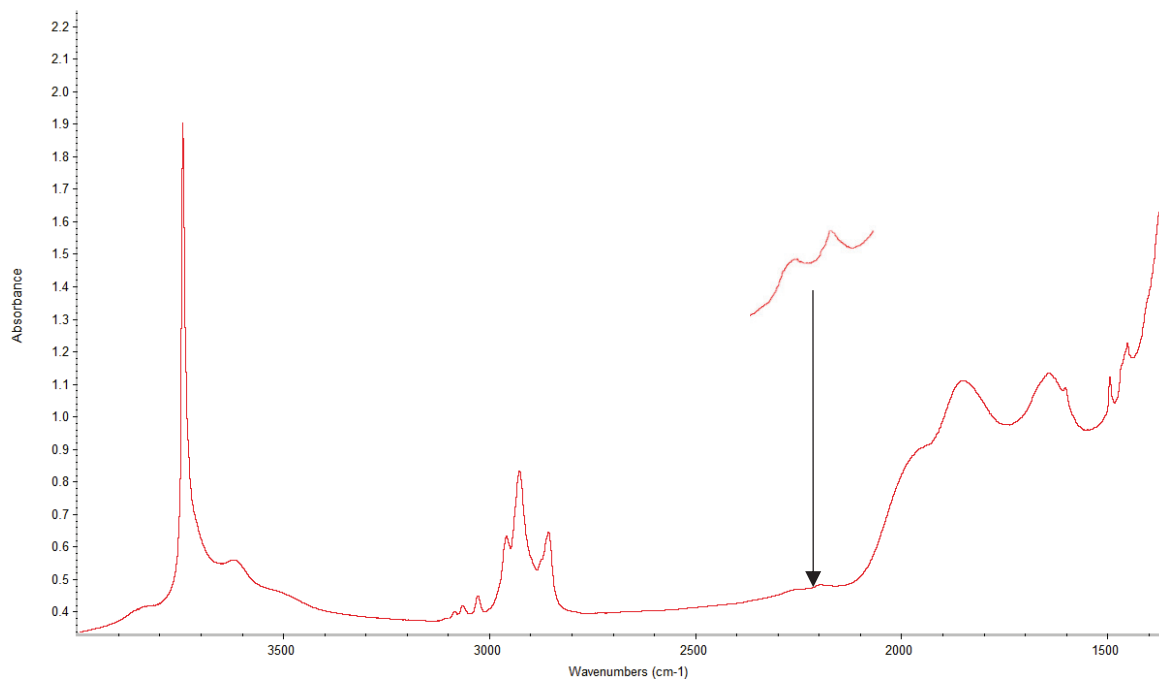


greffage probablement mono- ou bipodal sur les silanols de surface, associé à un dégagement de dihydrogène qui n'a pas été quantifié. Ce matériau a ensuite été traité sous flux de dihydrogène à la même température de 350 °C afin de déterminer si une réaction de thermolyse ou d'hydrogénolyse est possible à cette température. Une analyse semi-quantitative par DRIFTS présentée en Figure 202 en normalisant les spectres grâce au réseau de silice révèle qu'aucune réaction significative ne se produit. Donc, sans métal, les ligands greffés sur la surface de la silice ne sont pas modifiés par ce traitement réductif.



**Figure 202** – Spectre DRIFT de *n*-octylsilane sur SBA-15<sub>700</sub> (bleu) et matériau réduit à 350 °C (rouge).

Le spectre du colloïde imprégné et réduit est présenté en Figure 203. La présence de liaison C-H et C=C aromatiques ainsi que C-H aliphatiques aux mêmes nombres d'onde que pour le colloïde supporté montre qu'une hydrogénolyse des ligands entourant la surface des nanoparticules ou une hydrogénation complète des ligands dba n'est pas possible. Si cela était attendu pour *n*-octylsilane greffé sur silice, ce résultat qu'il n'y pas d'hydrogénolyse catalysée des silanes/dba présentes sur les nanoparticules de palladium. Cependant, deux bandes de vibrations à 2200 cm<sup>-1</sup> et 2270 cm<sup>-1</sup> associées à une liaison Si-H apparaissent après ce traitement. Il n'est cependant pas possible de déterminer si ces fonctions chimiques sont présentes sur la surface des particules ou sur la surface du support silicique.



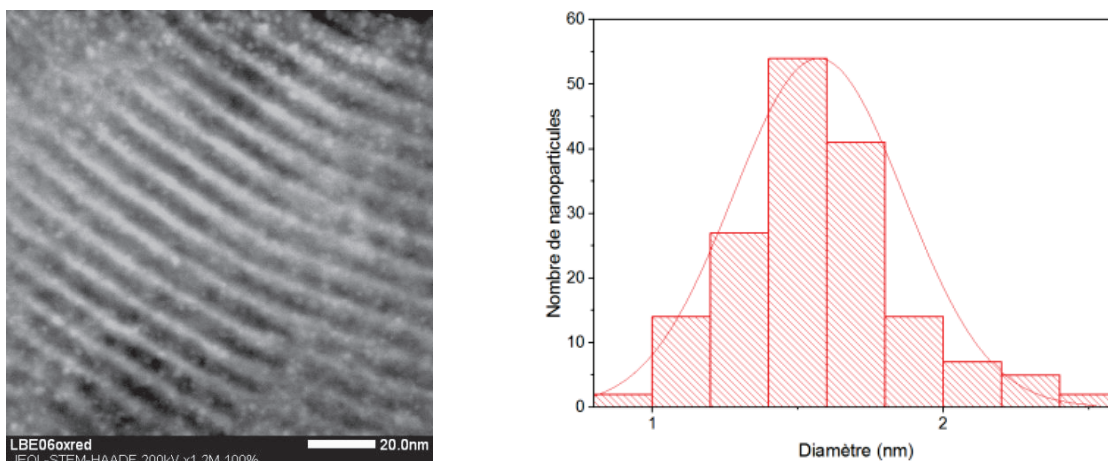
**Figure 203** – Spectre DRIFT de nanoparticules de Pd réduites à 350 °C sur SBA-15700.

Le même type de traitement a par ailleurs été effectué à 450 °C afin d'étudier l'influence de la température de réduction sur les performances catalytiques des nanoparticules, mais également pour étudier si l'hydrogénolyse ou une thermolyse est possible à plus haute température. Les nanoparticules passent d'une taille de  $2,1 \pm 0,3$  nm à  $2,0 \pm 0,4$  nm tout en conservant une forme sphérique. Une plus haute température ne favorise donc pas une coalescence des nanoparticules supportées. Aucune hydrogénolyse ou thermolyse significative n'est observée à cette température lors d'un cycle de réduction, mais à partir de 12 h de réduction, l'intensité des bandes de vibration diminue.

#### 3.2.4. Oxydation puis réduction des nanoparticules de palladium

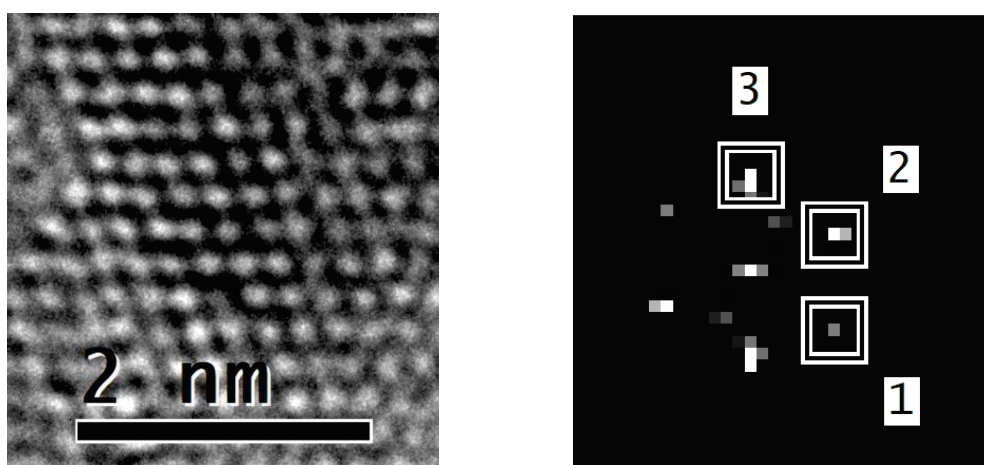
Il a été vu qu'il est possible de retirer les ligands à la surface des nanoparticules de palladium par calcination mais que cela modifie la phase métallique en oxyde de palladium. La littérature scientifique montre que celle-ci peut se produire à partir de 50 °C<sup>[35]</sup> et jusqu'à 100 °C<sup>[36]</sup> pour les petites particules.

Une réduction à 350 °C sous flux de dihydrogène a donc été effectuée après une oxydation sous flux d'air sec à 500 °C pendant 16 h. Par STEM-HAADF, il est observé des nanoparticules de  $1,6 \pm 0,3$  nm, soit exactement la même taille qu'après imprégnation sur le support comme le montre la distribution de tailles présentée en Figure 204. Ce traitement n'affecte donc pas les nanoparticules de palladium ni en forme, ni en taille.



**Figure 204** – Images STEM-HAADF des particules de palladium sur SBA-15<sub>700</sub> oxydées à 500 °C puis réduites à 350 °C et histogramme des diamètres de particules associés.

Il a été possible de trouver quelques particules orientées de façon à réaliser des images de HRTEM-BF. Un cliché représentatif est présenté en Figure 205 ainsi que la transformée de Fourier de cette dernière qui fait apparaître trois taches de diffraction associées à trois familles de plans cristallins.



**Figure 205** – Gauche : Cliché d’une nanoparticule de palladium oxydée puis réduite en HRTEM-BF. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue.

Par comparaison avec les fichiers de diffraction sur poudre (Tableau 10), il est possible d’attribuer la phase en présence à du palladium hexagonal, soit la même phase que les nanoparticules synthétisées en suspension dans le toluène ou le THF. L’oxydation ainsi effectuée est réversible par réduction subséquente.

**Tableau 10** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°01-072-0710 du palladium hexagonal.

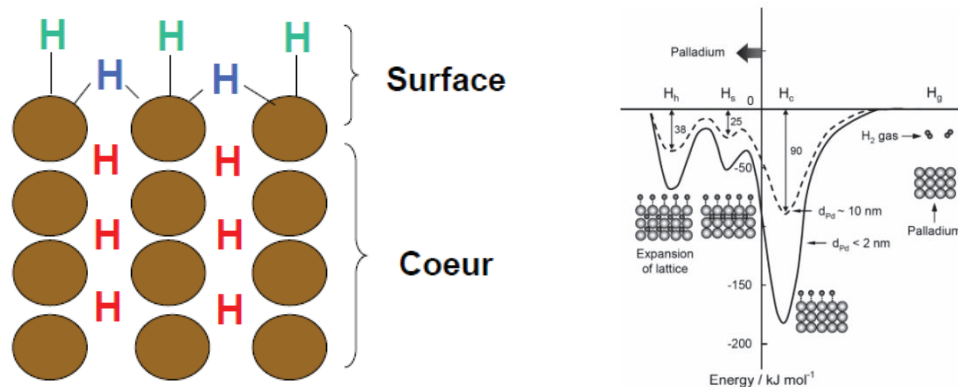
		Données expérimentales	Données tabulées du Pd hexagonal
Distance (nm) ( <i>h,k,l</i> )	N°1	0,200 (1,0,2)	0,197 (1,0,2)
	N°2	0,229 (0,1,1)	0,227 (0,1,1)
	N°3	0,243 (-1,0,1)	0,241 (-1,0,1)
Angle (°)	N°1	0	0
	N°2	56,4	54,7
	N°3	124,7	125,2

Concernant l'état de surface, la spectroscopie infrarouge a de nouveau été mise à contribution. Si la calcination a retiré tous les composés organiques de surface, la réduction *a posteriori* ne permet pas de régénérer des hydrures de silicium de surface, puisqu'aucune bande de vibration n'est observable dans la gamme de nombres d'onde de la liaison Si-H.

La même procédure d'oxydation à 500 °C puis réduction à 450 °C a été menée et l'observation de particules de palladium, de diamètre  $2,1 \pm 0,3$  nm, en comparaison avec une taille de  $2,0 \pm 0,4$  nm avant traitement, montre que la réduction à plus haute température n'entraîne pas d'agglomération des nanoparticules malgré l'absence de ligands autour des nanoparticules. La spectroscopie infrarouge ne révèle pas non plus la présence d'hydrure de silicium à cette température.

### 3.2.5. Chimisorption de dihydrogène sur les particules de palladium

La microscopie est un outil puissant pour déterminer la taille des nanoparticules mais c'est une technique locale. La spectroscopie infrarouge renseigne sur des particules nues, même s'il n'est pas exclu qu'une fine couche de dioxyde de palladium se trouve à leur surface. Il a par conséquent été envisagé de faire une étude de la dispersion métallique par chimisorption d'hydrogène. Cependant, cette étude est complexe à cause des différentes interactions entre le dihydrogène et le palladium. En effet, le palladium peut être considéré comme une éponge à hydrogène, et les hydrures de palladium sont notés PdH<sub>x</sub>, où, lorsque x est inférieur à 0,017, une phase  $\alpha$  existe.<sup>[37]</sup> Si x est supérieure à 0,58, la phase  $\beta$  est formée. <sup>[38,39]</sup> Néanmoins, toutes les valeurs de x intermédiaires peuvent exister.<sup>[40]</sup> Ces hydrures ont été très étudiés et ont des signatures spectroscopiques spécifiques.<sup>[41,42]</sup> Cependant, une dissociation de dihydrogène se produit aussi en surface et deux types de d'hydrure se forment, terminaux ou pontants (Figure 206).<sup>[43]</sup> Cela a été observé par l'étude de petites nanoparticules par rapport à du noir de palladium.<sup>[44]</sup> C'est par la suite que l'hydrogène s'insère dans le réseau cristallin résultant en un gonflement de ce dernier.<sup>[45]</sup>



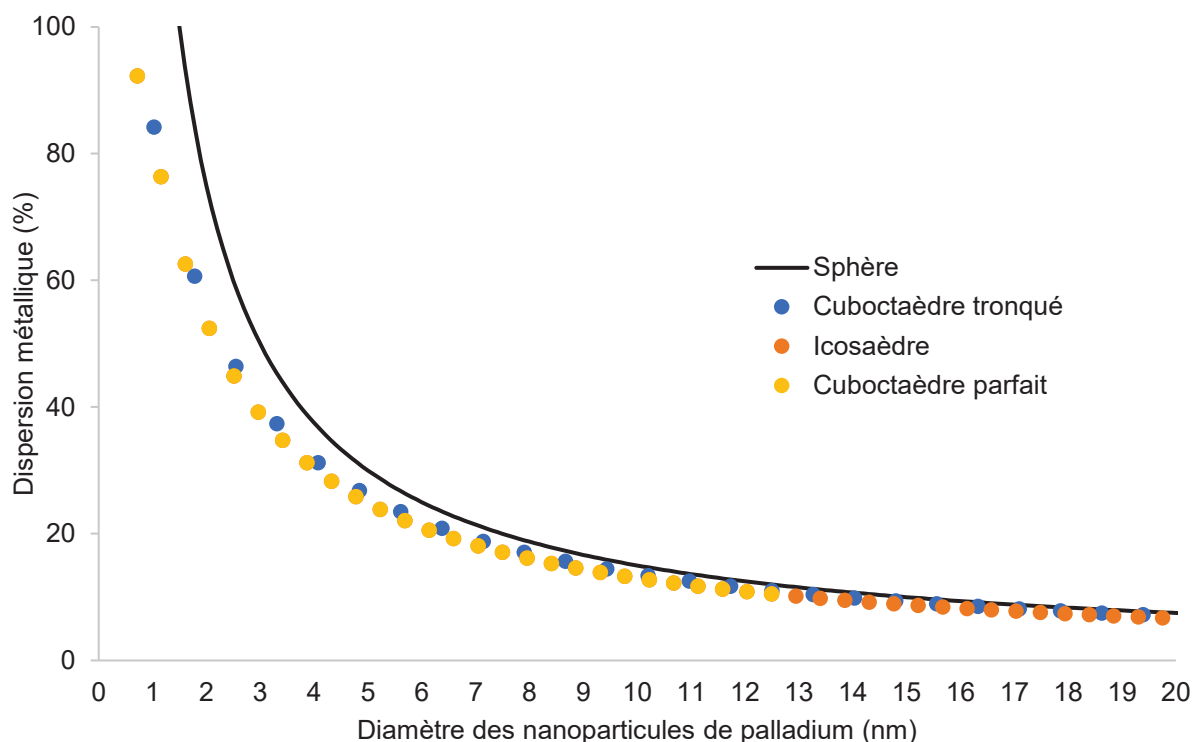
**Figure 206** – Représentation schématique de l’hydrogène qui peut être incorporé dans le réseau de palladium ou bien être présent à la surface (gauche). Quantification énergétique des hydrures de palladium (droite) reproduit à partir de la référence discutée ci-dessus.<sup>[45]</sup>

Le point le plus délicat réside dans le paramétrage de l’analyse de chimisorption ainsi que dans la manière d’interpréter les résultats. En effet, si une chimisorption est très proche d’une analyse de physisorption sur son principe de fonctionnement, la principale différence réside dans l’interaction entre l’adsorbat et le substrat, qui forment ensemble des liaisons covalentes fortes et où la désorption nécessite de hautes températures, contrairement à une physisorption qui repose sur des liaisons faibles non-covalentes. Par conséquent, la température, la table de pression utilisée ainsi que le prétraitement du matériau sont de prime importance.

Par ailleurs, la stœchiométrie adsorbat/substrat doit être connue pour déterminer le nombre d’atomes de surface par rapport au nombre total d’atomes et trouver cette valeur n’est pas trivial. Nombre d’articles scientifiques prennent des valeurs différentes, ce qui ne permet pas de s’inscrire pleinement dans une continuité d’analyse basée sur une cohérence des résultats.

Toutefois, une publication d’un groupe de recherche de Poitiers a proposé une tentative d’unification de chimisorption de dihydrogène sur le palladium, iridium, et rhodium sur un modèle de cluster cuboctaédrique.<sup>[46]</sup> Ce modèle est adapté à une structure cristalline cubique à faces centrées mais pas hexagonale compacte, où un modèle icosaédrique sera plus adapté. Toutefois, un article publié au début des années 1990 permet de corréliser les deux modèles et les deux ont le même nombre d’atomes de surface et totaux selon le nombre d’atomes sur une arête.<sup>[47]</sup> Cela résulte d’un type d’empilement différent du même nombre d’atomes, résultant en une symétrie  $I_h$  pour l’icosaèdre et  $O_h$  pour le cuboctaèdre.

Les dispersions associées à ces modèles ainsi qu’au cuboctaèdre tronqué, aussi nommé grand rhombicuboctaèdre, de symétrie  $O$  de même que celles de la sphère associée de même masse, de symétrie  $K_h$ , sont représentées en Figure 207.

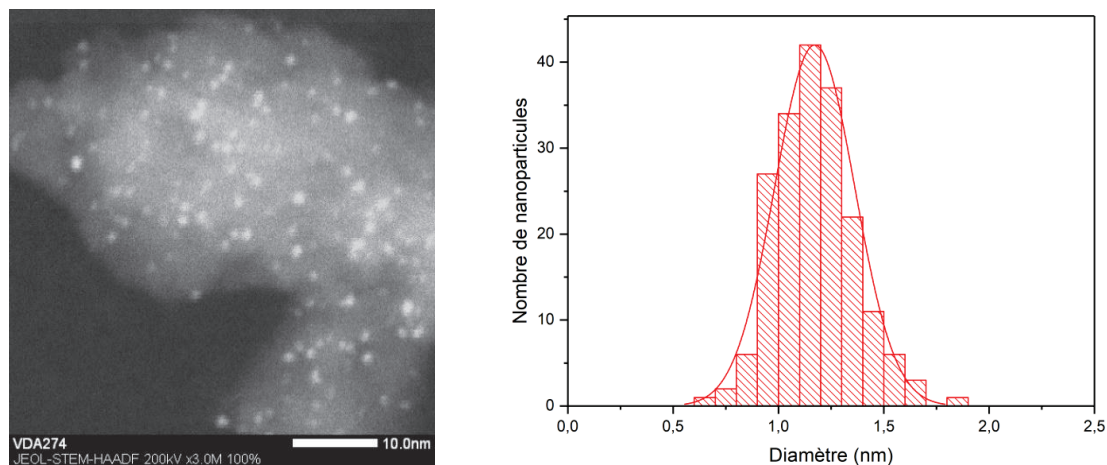


**Figure 207** – Dispersion des nanoparticules de palladium en fonction de la taille et du modèle considéré.

Ici, un test préliminaire avec des nanoparticules de platine a été réalisé car ce type d'analyse est maîtrisé au laboratoire, ce qui va permettre de déterminer si ce modèle peut être appliqué aux particules Pd synthétisées mais aussi afin de valider le protocole expérimental, pour la table de pression notamment, et pour vérifier que les détecteurs sont capables de mesurer des valeurs de sorption justes et fidèles. Le même groupe de recherche de Poitiers a publié un autre article spécifiquement basé sur la détermination de taille de nanoparticules de platine à partir de données de sorption de dihydrogène et de monoxyde de carbone sur un modèle de cluster cuboctaédrique, antérieur de deux ans à celui concernant le palladium.<sup>[48]</sup> L'avantage de cette sonde est la possibilité d'atteindre les atomes métalliques même s'ils sont recouverts ou partiellement enfouis dans de la silice. En effet, la microscopie ne permet pas de savoir s'il y a un phénomène d'enfouissement ou de fortes interactions métal-support (SMSI en anglais pour *Strong Metal Support Interaction*), même si cet enfouissement se produit généralement au-delà de 700 °C sur silice lors du traitement réductif formant des sous-oxydes de silicium.

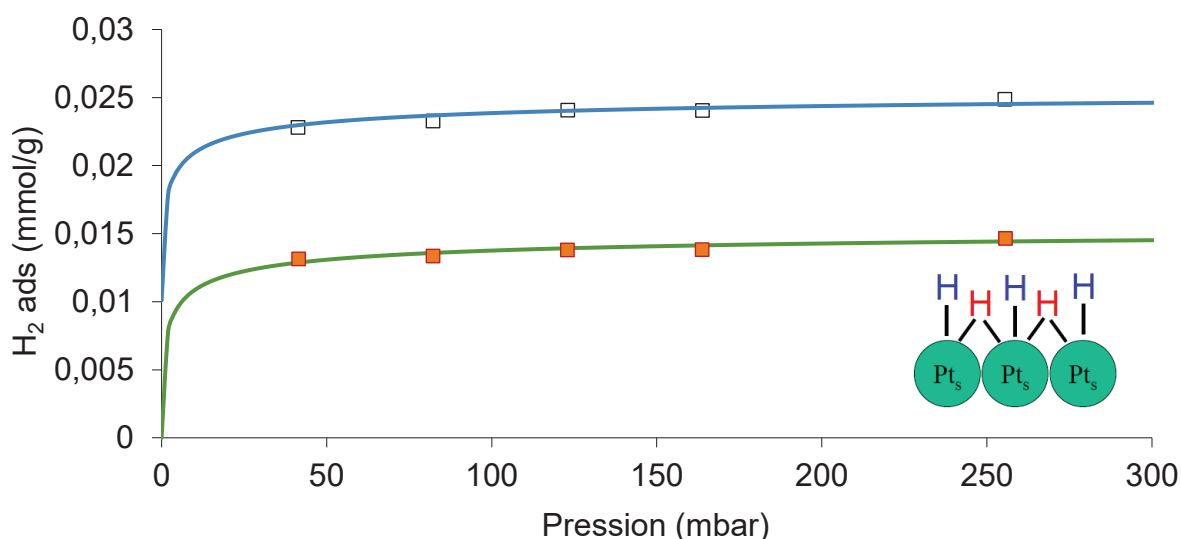
Pour ce faire, des nanoparticules de platine ont été synthétisées selon le même protocole avec 1,5 équivalents de n-octylsilane par rapport au précurseur de platine qui est le tris(dibenzylidèneacétone)diplatine(0), noté Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, synthétisé au préalable au laboratoire, dans le toluène à température ambiante sous une pression de 4 bars de dihydrogène. Les nanoparticules de 1,2 ± 0,2 nm ont été supportées sur le même lot de silice mésoporeuse SBA-15<sub>700</sub>. Après oxydation à 500 °C pendant 2 h sous flux d'air sec et réduction à 450 °C durant 4 h sous flux de dihydrogène, il est déterminé par STEM-HAADF des nanoparticules homogènement réparties sur le support et présentant une taille

identique à celle obtenue avant traitement, soit  $1,2 \pm 0,2$  nm, comme présenté en Figure 208. La charge métallique est évaluée à 0,77 % massique par analyse élémentaire et la phase cristalline de platine cubique a été attestée par HRTEM-BF par comparaison avec le fichier de diffraction des rayons X sur poudre n° 00-004-0802.



**Figure 208** – Images STEM-HAADF des particules oxydées et réduites de platine sur SBA-15700 et histogramme des diamètres de particules associés.

Le protocole expérimental est basé sur des nanoparticules de rhodium,<sup>[49]</sup> et adapté au platine.<sup>[7,50-52]</sup> La sorption de dihydrogène a été effectuée à 25 °C en utilisant un bain thermostaté, et la table de pression a été établie de 4 kPa à 25 kPa, en relevant la pression après 1 h d'équilibration à l'intérieur de la cellule, après avoir traité l'échantillon sous vide dynamique secondaire à 350 °C pendant 3 h. Entre deux isothermes de sorption, il a été observé un temps de 3 h sous le même vide à la température de sorption (25 °C). Les résultats sont présentés en Figure 209.



**Figure 209** – Données de chimisorption de dihydrogène à 25 °C sur des nanoparticules oxydées et réduites de platine sur SBA-15700. Carrés vides : points expérimentaux de l'isotherme totale de sorption. Carrés pleins : points expérimentaux de l'isotherme réversible. Courbes : modélisation du modèle de Langmuir.

Afin de déterminer la taille des nanoparticules de platine, deux approches différentes ont été confrontées. La première, déjà en place au laboratoire, implique la modélisation des points de chimisorption de dihydrogène, par des isothermes de Langmuir à deux sites différents de sorption, où la première courbe, totale, représente l'addition des contributions des deux sites, alors que la seconde courbe ne représente que la partie d'hydrogène s'adsorbant de manière réversible au substrat. Une extrapolation à pression atmosphérique permet d'accéder à la quantité d'hydrogène impliqué dans le processus, donc indirectement au dihydrogène correspondant. Puisque dans le cas du platine, l'hydrogène reste en surface de la particule, sont alors déterminables la dispersion métallique, ainsi que les tailles de particules associées en fonction du modèle choisi. Néanmoins, l'inconvénient de cette technique est qu'il est nécessaire de fixer au préalable le ratio H/Pts, H étant le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés et Pts étant le nombre d'atomes de Pt de surface. Celui-ci peut varier d'une publication scientifique à l'autre. L'article récent propose une corrélation entre H/Pts, et H/Pt<sub>T</sub> avec Pt<sub>T</sub> le nombre total d'atomes de platine, et il a été déterminé un ratio H/Pts de 1,7.<sup>[48]</sup>

La deuxième méthode consiste, connaissant la quantité de métal introduite dans la cellule d'analyse et ayant accès à la quantité d'hydrogène chimisorbé, de calculer une dispersion à partir d'un modèle mathématique empirique basé sur les données présentes dans la littérature scientifique.<sup>[48]</sup> Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 11.

**Tableau 11** – Données de chimisorption de dihydrogène à 25 °C sur des nanoparticules oxydées et réduites de platine sur SBA-15<sub>700</sub>.

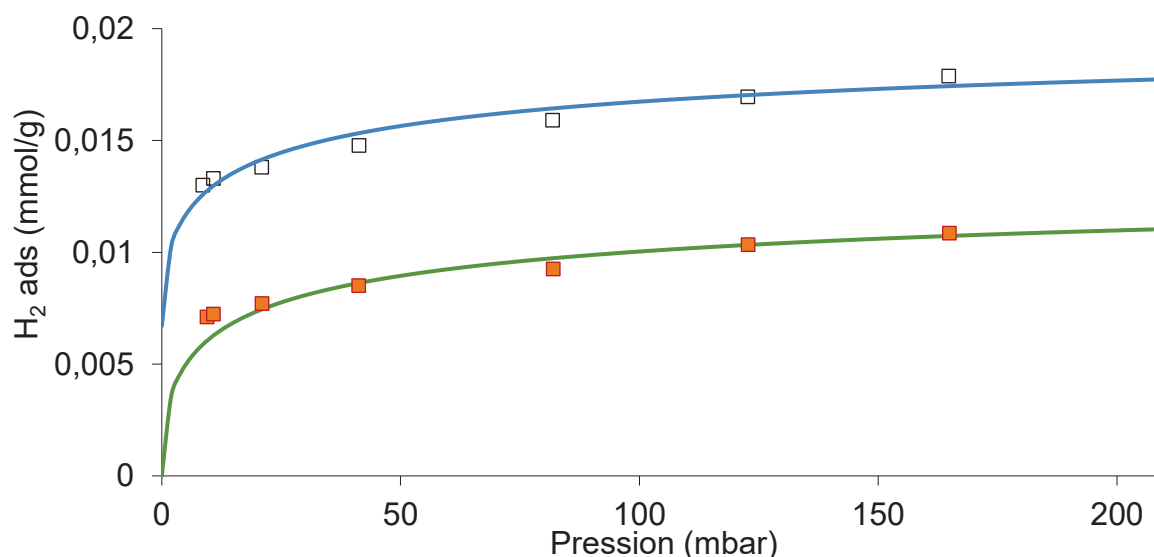
	<b>Dispersion métallique</b>	<b>Icosaèdre / cuboctaèdre</b>	<b>Cuboctaèdre tronqué</b>	<b>Sphère de masse équivalente</b>
<b>Modèle de Langmuir</b>	75 %	1,3 nm	1,4 nm	2,0 nm
<b>Modèle empirique</b>	80 %	1,1 nm	1,3 nm	1,9 nm

Il est trouvé une très bonne corrélation entre les deux méthodes de travail et ces données sont en accord avec les tailles de nanoparticules déterminées par STEM-HAADF. Cela signifie donc que la microscopie permet d'accéder à la taille réelle des particules métalliques sans omettre de plus gros assemblages ayant échappé à l'analyse. Il est aussi clair que le choix du modèle cuboctaédrique est appuyé par la cristallinité des particules ainsi que par la taille calculée. Enfin, un travail avec les particules n'ayant pas subi de traitement d'oxydation et de réduction présente une dispersion plus faible d'un tiers par rapport à celle présentant une surface nue, ce qui est cohérent avec des résultats antérieurs du laboratoire.

Pour le palladium, quelques ajustements ont été nécessaires avant de transposer l'analyse des résultats. Il a été déterminé au préalable, qu'à partir de 90 °C, l'hydrogène n'est plus au cœur des particules,<sup>[35,36]</sup> et il ne reste plus que deux sites de chimisorption possibles après clivage homolytique de la molécule de dihydrogène. Une table de pression cible de 10 à 160 mbar avec un temps d'équilibration d'une heure a été réalisée après un



traitement thermique identique au platine (350 °C durant 3 h). Une mise sous vide de l'échantillon à la température de sorption a été effectuée pendant 1 h entre l'isotherme totale et l'isotherme réversible. Sur l'échantillon analysé, une analyse élémentaire a permis de déterminer la charge massique de palladium à 0,71 % massique, et la microscopie donne une taille de  $1,9 \pm 0,3$  nm après conditionnement de l'échantillon alors qu'elle était de  $2,1 \pm 0,3$  nm avant traitement. Les résultats de sorption ainsi que les modélisations des isothermes de Langmuir correspondantes sont présentés en Figure 210.



**Figure 210** – Données de chimisorption de dihydrogène à 90 °C sur des nanoparticules oxydées et réduites de palladium sur SBA-15<sub>700</sub>. Carrés vides : points expérimentaux de l'isotherme totale de sorption. Carrés pleins : points expérimentaux de l'isotherme réversible. Courbes : modélisation du modèle de Langmuir.

Avec ces données en main et le modèle mathématique basé sur l'accumulation de résultats expérimentaux de la littérature scientifique,<sup>[46]</sup> il est ainsi possible de faire une analyse similaire au platine précédemment étudié, résultats groupés en Tableau 12, en faisant l'hypothèse d'un ratio H/Pd<sub>T</sub> de 1,02 grâce à la corrélation proposée dans cet article.

**Tableau 12** – Données de chimisorption de dihydrogène à 25 °C sur des nanoparticules oxydées et réduites de palladium sur SBA-15<sub>700</sub>.

	Dispersion métallique	Icosaèdre / cuboctaèdre	Cuboctaèdre tronqué	Sphère de masse équivalente
<b>Modèle de Langmuir</b>	57 %	1,7 nm	1,9 nm	2,6 nm
<b>Modèle empirique</b>	55 %	1,9 nm	2,1 nm	2,7 nm

De même que pour le platine, les deux modèles convergent vers des valeurs proches, et le cuboctaèdre ou l'icosaèdre modélisent bien les particules de palladium. Il semble néanmoins que l'utilisation de la formule de calcul à partir de la donnée H/Pd<sub>T</sub> soit plus précise car moins sensible à de faibles écarts sur la zone de basse pression qui

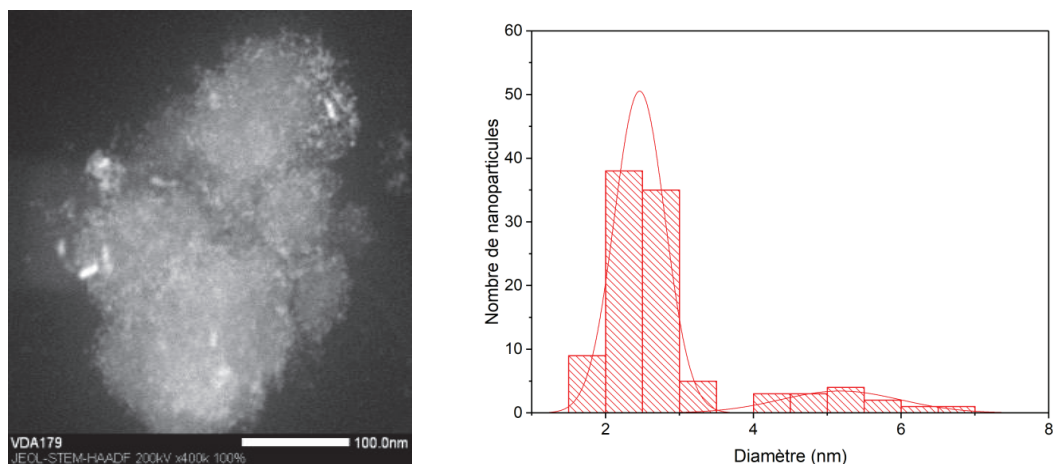
se répercutent de manière importante à pression atmosphérique. Enfin, une étude de chimisorption d'oxygène, sonde moléculaire qui ne s'adsorbe que sur la surface des nanoparticules de palladium, a été réalisée. Celle-ci a permis de trouver une dispersion métallique en palladium de 57 %, soit identique à la sorption de dihydrogène. Le jeu de données ainsi acquis est donc robuste. Par conséquent, ces résultats sont en accord avec la taille déterminée par microscopie et aucun agrégat n'est présent sur le support silicique.

### 3.3. Imprégnation des nanoparticules de Pd sur une silice mésoporeuse de granulométrie calibrée

Le passage d'une silice mésostructurée mais de granulométrie non contrôlée, à une silice mésoporeuse de granulométrie calibrée trouve son origine dans une problématique de mise en place de lits fixes pour des tests catalytiques en réacteur ouvert.

Afin d'effectuer l'immobilisation des nanoparticules, 9 IWI successives ont été effectuées sur ce matériau mésoporeux (SiliCycle), en prenant soin de libérer la porosité entre chaque cycle d'imprégnation. Afin de travailler avec des paramètres constants et de pouvoir par conséquent comparer l'effet des supports, une même densité surfacique de palladium a été visée. Sur la silice mésoporeuse, cette valeur a été fixée à  $0,11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Puisque ce matériau présente une surface spécifique de  $440 \text{ m}^2/\text{g}$  et connaissant le volume poreux, la charge métallique massique cible de palladium est alors de 0,47 % avec ce support.

Après séchage à  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 1 nuit sous vide secondaire dynamique, une analyse par microscopie a été réalisée. Une image représentative de l'ensemble de la grille ainsi qu'un histogramme des tailles de particules sont présentés en Figure 211.

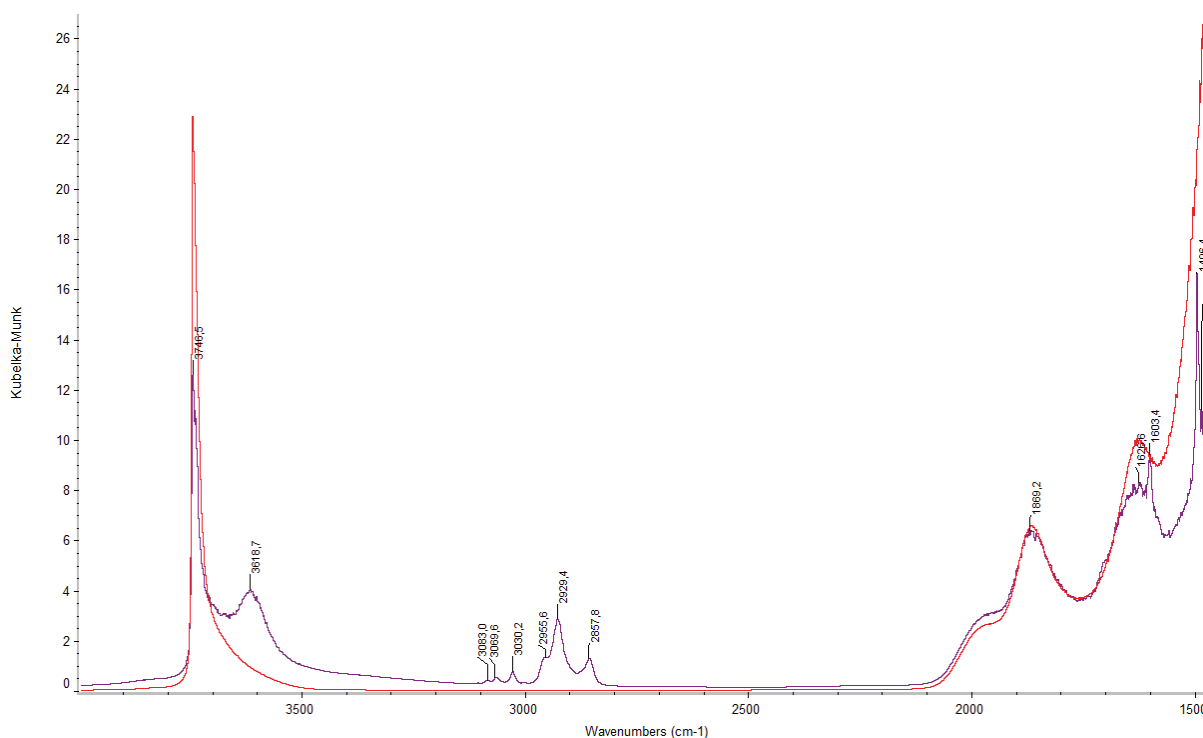


**Figure 211** – Images STEM-HAADF des particules de palladium sur silicycle<sub>500</sub> et histogramme des diamètres de particules associés.

Il est observé une certaine inhomogénéité de taille des nanoparticules de Pd sur le support. En effet, par modélisation des résultats grâce à deux courbes gaussiennes, 85 % des particules comptées ont une taille de  $2,5 \pm 0,3 \text{ nm}$ , ce qui est très proche des

2,1 ± 0,3 nm de la suspension colloïdale initiale. Cela implique une dispersion métallique d'environ 45 % d'après un modèle icosaédrique. Toutefois, il existe aussi 15 % d'agglomérats de palladium de 5,2 ± 0,8 nm. Même si ces agglomérats ne présentent pas de grosses nanoparticules mais un assemblage de petites nanoparticules, la texture du support semble néanmoins ne pas permettre une aussi bonne répartition des particules que celle observée sur la SBA-15, certainement à cause de la présence de grains poreux et non poreux. Un autre lot de solide imprégné a été synthétisé et le même phénomène a été observé. Une charge métallique massique de 0,37 % a été obtenue par analyse élémentaire, soit moins de 30 % de moins qu'attendu, phénomène récurrent sur tous les lots synthétisés. Une partie du palladium colore la spatule en verre et le tube de Schlenk d'imprégnation lors des dernières IWI.

Concernant l'état de surface des particules, il est déterminé par DRIFTS qu'il y a toujours des chaînes carbonées, ainsi que des ligands dba non complètement hydrogénés, comme l'atteste le spectre en Figure 212. La bande large centrée à 3161 cm<sup>-1</sup> est attribuée à des silanols en interaction avec des nanoparticules de palladium ou des composés organiques et non à une entrée d'air lors des différentes étapes de préparation, puisqu'une exposition de la cellule de mesure à l'atmosphère ambiante durant moins d'une minute fait apparaître une bande très large centrée à 3420 cm<sup>-1</sup> ainsi que de nombreuses bandes fines autour de 1630 cm<sup>-1</sup> attribuées à de l'eau moléculaire physisorbée sur le support.



**Figure 212** – Spectre DRIFT de nanoparticules de palladium sur silicycle500.

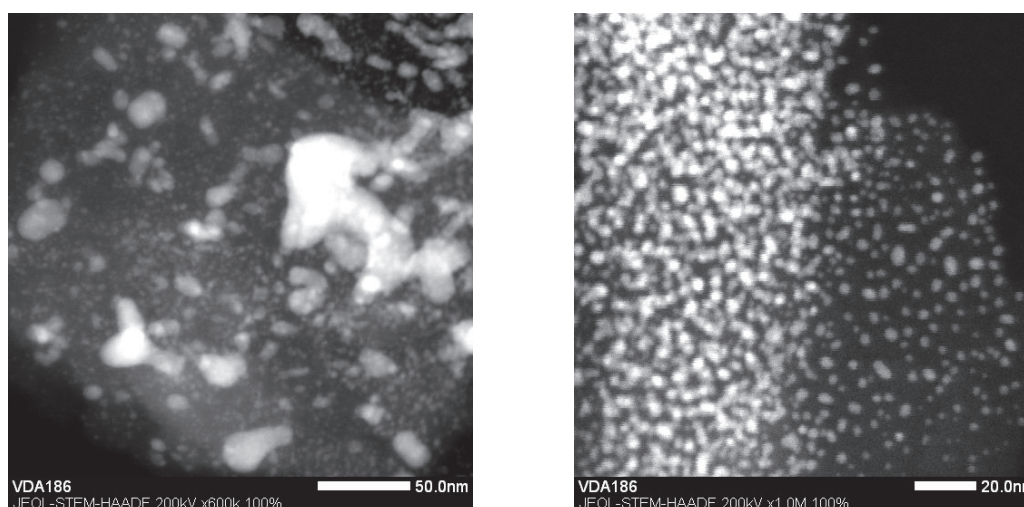
Les mêmes traitements thermiques d'oxydation et/ou réduction ont été entrepris. Un résumé des diamètres de nanoparticules obtenus est présenté dans le Tableau 13. Il est remarqué que les différents traitements entraînent une croissance des nanoparticules,

probablement due à une grande mobilité de ces dernières sur un support dont la porosité n'est pas contrôlée.

**Tableau 13** – Distributions des nanoparticules de palladium sur silicycle<sub>500</sub>.

	Oxydation à 500 °C	Réduction à 350 °C	Réduction à 450 °C	Oxydation et réduction à 350 °C	Oxydation et réduction à 450 °C
<b>Taille</b>	2,9 ± 1,2 nm et agrégats	2,9 ± 1,0 nm et agrégats	Agrégats	2,9 ± 1,4 nm et agrégats	3,7 ± 1,0 nm et agrégats

Concernant la réduction à 450 °C, il n'a pas été possible de mesurer une taille moyenne des nanoparticules puisque modéliser une population hétérogène par une loi normale n'a que peu de sens physique. Sur cet échantillon, de petites particules de palladium métallique, dont la composition a été confirmée par transformée de Fourier d'une image en HRTEM-BF, coexistent avec de larges agglomérats, comme le montrent les images en Figure 213. Une analyse de sorption de dihydrogène permet d'obtenir des dispersions métalliques proches de 3 %, ce qui se traduit en un diamètre moyen d'environ 40 nm, ce qui est cohérent avec les clichés de microscopie.

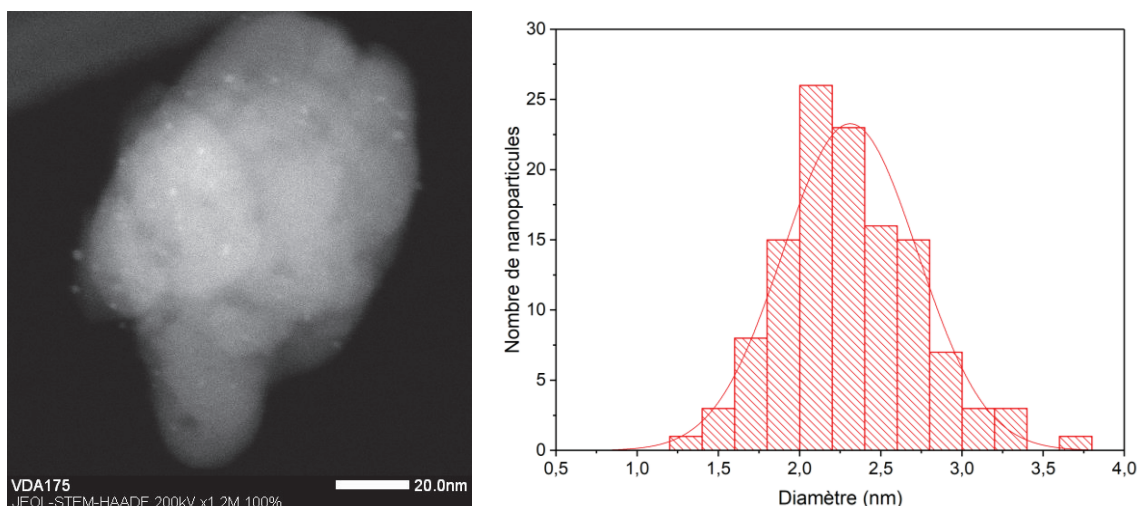


**Figure 213** – Images représentatives des nanoparticules de palladium réduites à 450 °C sur silicycle<sub>500</sub>.

Ce type de comportement existe dans une moindre mesure sur l'échantillon oxydé et réduit ensuite à 450 °C sous flux de dihydrogène. Il semble par conséquent qu'une haute température de réduction soit défavorable au maintien d'une grande dispersion métallique sur le support de silice. Grâce à cette information, les températures de réduction seront par la suite limitées à 350 °C afin de prévenir la croissance des nanoparticules immobilisées.

Un autre lot moins concentré en nanoparticules a été synthétisé afin d'obtenir une charge métallique massique de 0,001 %, valeur confirmée par analyse élémentaire (ICP-MS). L'objectif d'une telle série d'expériences est de permettre l'utilisation d'une faible

quantité de palladium lors des tests catalytiques. Cela permettra de réaliser des expériences sur des temps plus longs pour avoir accès aux premiers instants de la réaction. Cela permettra également de déterminer les TONs maximaux accessibles. Une analyse MET (Figure 214) sur l'échantillon oxydé et réduit à 450 °C a permis de déterminer une taille moyenne de  $2,3 \pm 0,4$  nm, valeur très proche de  $2,1 \pm 0,3$  nm de la suspension colloïdale initiale, sans aucune trace d'agglomération, mesure basée sur 120 particules (nombre faible du fait de la très faible charge métallique). Cela montre que la diminution de la charge métallique sur le support contrebalance l'effet néfaste que peut avoir la température de réduction sur la dispersion métallique.

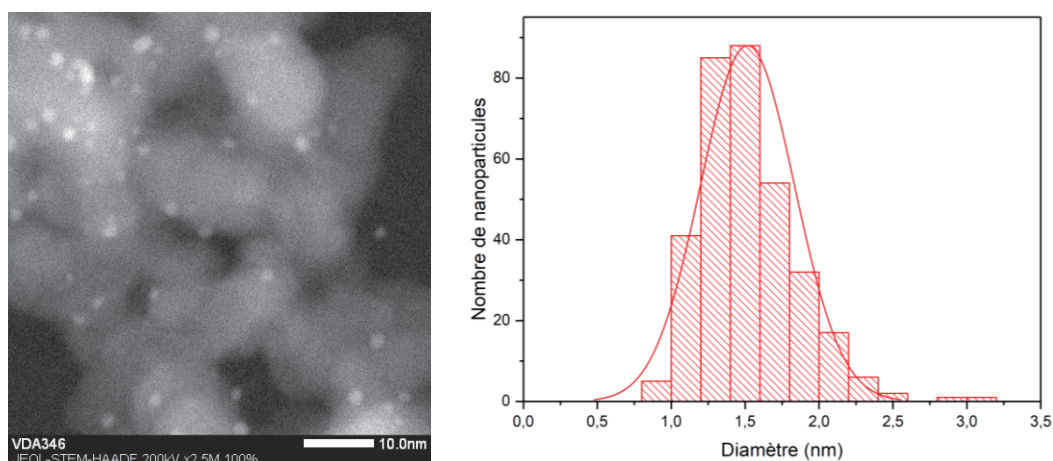


**Figure 214** – Images représentatives des nanoparticules de palladium oxydées à 500 °C et réduites à 450 °C sur silicycle<sub>500</sub> avec une charge métallique massique de 0,001 %.

### 3.4. Imprégnation des nanoparticules de Pd sur une silice non poreuse

Le dernier type de support étudié est une silice pyrogénée, déshydroxylée à 500 °C comme précédemment mentionné. Même si elle est composée de billes non poreuses, il existe une porosité intergrain importante de 1,6 mL/g. Souhaitant toujours conserver constante la densité surfacique sur chaque matériau, soit  $0,11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , une charge métallique massique de 0,22 % a donc été ciblée.

L'imprégnation a cette fois-ci été réalisée avec un volume de suspension colloïdale correspondant à deux fois le volume poreux mesuré par adsorption-désorption de diazote. Après une nuit de séchage à 135 °C qui a suivi un retrait lent du solvant sous flux d'argon durant plusieurs heures, le matériau a été caractérisé par microscopie électronique (Figure 215), permettant de déterminer un diamètre de  $1,6 \pm 0,3$  nm, ce qui n'est pas significativement différent de celui mesuré pour les particules de Pd en suspension colloïdale ( $1,8 \pm 0,2$  nm). Sur ce support, la méthode d'imprégnation n'a donc pas d'effet sur la taille et la distribution des particules métalliques, il sera donc possible par la suite de discriminer l'effet du support sur les performances catalytiques.



**Figure 215** – Images représentatives des nanoparticules de palladium sur Degussa500.

Les mêmes traitements thermiques sous atmosphère oxydante à 500 °C et/ou réductrice à 350 °C ont été réalisés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14. De la même manière que sur la silice mésostructurée, les étapes d’oxydation et réduction n’ont pas d’effet significatif sur la taille des nanoparticules. Connaissant alors l’environnement de nanoparticules de Pd ainsi que la phase en présence, il sera donc possible de comparer les résultats des tests catalytiques obtenus sur les différents matériaux.

**Tableau 14** – Distributions des nanoparticules de palladium sur Degussa500.

	Oxydation à 500 °C	Réduction à 350 °C	Oxydation à 500 °C / réduction à 350 °C
<b>Taille</b>	1,4 ± 0,3 nm	1,6 ± 0,3 nm	1,6 ± 0,4 nm

Pour conclure, 3 familles de matériaux différents ont été préparées grâce à l’immobilisation de nanoparticules de palladium sur 3 silices différentes, dont une présentant des agglomérats de palladium dont la taille et le nombre varient avec la température de réduction.

## 4. Immobilisation de nanoparticules de palladium-étain

### 4.1. Objectifs

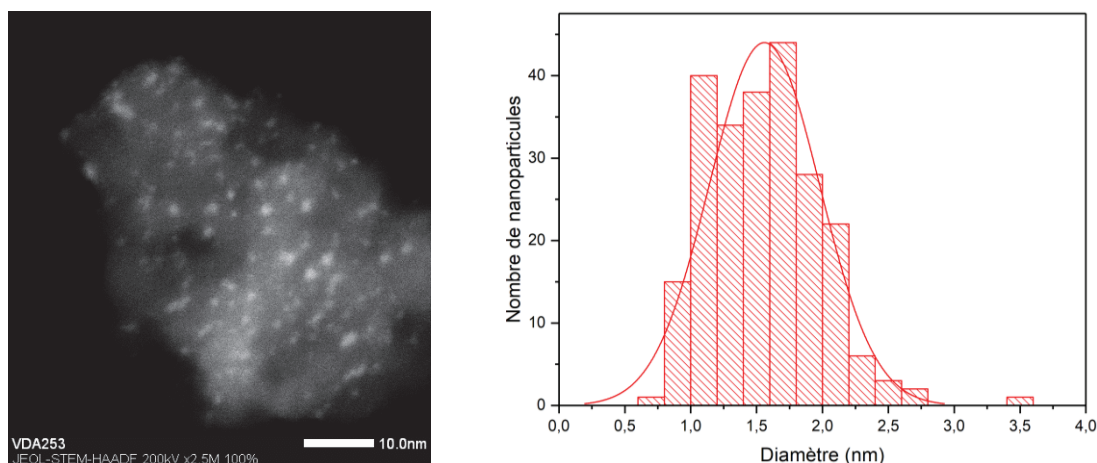
Le but de l’immobilisation des nanoparticules répond à plusieurs objectifs. Le premier répond toujours à la problématique de mise en forme d’espèces catalytiques pour la création d’un lit fixe pour une réaction en continu. Le second correspond à la tentative d’une meilleure compréhension des processus catalytiques car il a été vu dans le Chapitre III, qu’après réaction, les proportions de palladium et d’étain dans les résidus solides ne correspondent pas aux proportions introduites au départ. Il est donc nécessaire d’étudier plus en détail ce phénomène. Enfin, en travaillant avec les mêmes supports de silice, il sera possible de comparer les performances des deux phases métalliques Pd et Pd<sub>2</sub>Sn pour la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

## 4.2. Imprégnation des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn sur une silice mésoporeuse de granulométrie calibrée

### 4.2.1. Imprégnation de nanoparticules Pd<sub>2</sub>Sn

Les colloïdes de Pd<sub>2</sub>Sn utilisés pour les tests catalytiques au Chapitre III sont trop faiblement concentrés pour pouvoir réaliser un nombre raisonnable d'IWI. En effet, il faudrait environ 90 imprégnations successives avec un colloïde à une concentration de 1 µmol/mL en palladium total, ce qui n'est pas réalisable. Il a été cependant vu au Chapitre II que les colloïdes très concentrés de palladium-étain sont très peu stables. Afin de trouver un optimum acceptable, un colloïde Pd<sub>2</sub>Sn à une concentration de 23 µmol/mL a donc été synthétisé, caractérisé par microscopie et employé pour l'immobilisation des nanoparticules sur de la silice, grâce à trois IWIs successives. La densité surfacique de palladium est conservée à 0,11 µmol/m<sup>2</sup>, correspondant ici à 0,47 % en charge massique de Pd sur le matériau SiliCycle.

Après séchage à 135 °C durant une nuit sous vide secondaire dynamique qui a suivi le retrait du solvant sous flux d'argon entre chaque imprégnation, le matériau a tout d'abord été caractérisé par microscopie électronique en transmission, dont un cliché représentatif est présenté en Figure 216 tout comme l'histogramme correspondant à la distribution de tailles des nanoparticules de palladium et la loi normale associée.



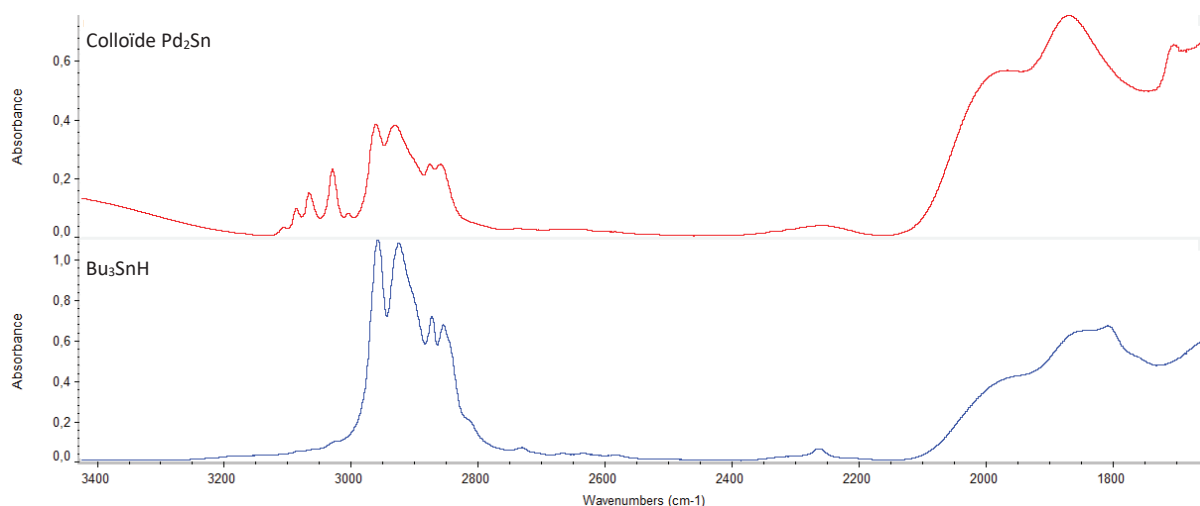
**Figure 216** – Image représentative des nanoparticules non-traitées de Pd<sub>2</sub>Sn sur Silicycle<sub>500</sub> et histogramme des tailles de nanoparticules.

La taille des particules dans le colloïde initial est de  $1,7 \pm 0,3$  nm, alors que celles déposées sur le matériau présentent un diamètre de  $1,6 \pm 0,4$  nm, valeurs très proches. L'immobilisation n'a donc pas d'effet sur la morphologie des particules. Il est observé une poignée de petits agrégats de deux à trois particules sur les trois cents mesurées. Une diminution du nombre d'imprégnations semble par conséquent prévenir une possible diminution de la dispersion.

Concernant l'analyse élémentaire, des charges massiques de 0,46 % palladium et de 1,06 % en étain étaient attendues. L'expérience montre qu'il n'a été possible de supporter que 0,25 % de palladium et 0,77 % d'étain, ce qui est en deçà des valeurs attendues. Si a

priori il est surprenant que la quantité d'étain soit aussi haute (ratio Sn/Pd de 2 attendu contre 3 expérimentalement), il est nécessaire de se rappeler qu'un excès d'étain est utilisé durant la synthèse du colloïde et que par conséquent, il reste des composés stanniques en solution n'étant pas en interaction avec les particules. La différence entre les valeurs ciblées et obtenues est toujours du même ordre de grandeur et cela peut correspondre à un dépôt du colloïde sur les parois du tube de Schlenk lors du processus s'imprégnation. Toutefois, connaître ces valeurs est indispensable pour mesurer avec précision les performances catalytiques qui seront discutées au Chapitre suivant.

La spectroscopie infrarouge renseigne quant à elle sur l'état de surface du matériau, comme discuté au Chapitre II. Le spectre obtenu est présenté en Figure 217 et montre la présence de groupements alkyles issus de l'hydruire de tributylétain et du dba partiellement hydrogéné. Il n'y a en revanche pas d'hydruire d'étain (absence de bande à  $1800\text{ cm}^{-1}$ ).



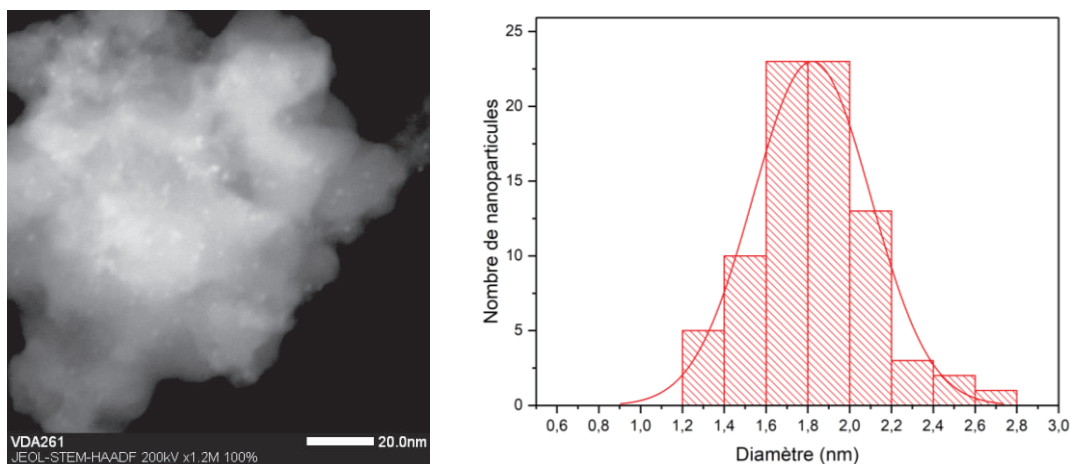
**Figure 217** – Spectre DRIFT de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn (rouge) et Bu<sub>3</sub>SnH (bleu) sur Silicycle<sub>500</sub>.

#### 4.2.2. Traitement oxydatif des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn

Une oxydation sous flux d'air sec à 500 °C a ensuite été réalisée, en suivant les mêmes rampes de température qu'auparavant, puis le matériau a subi la même batterie de caractérisations. La spectroscopie infrarouge permet d'attester d'une calcination complète des parties organiques, comme cela était déjà le cas pour les particules de palladium seul.

La microscopie électronique apporte un peu plus d'information sur ce qui se trouve à la surface du support. Tout d'abord, des particules sphériques de  $1,8 \pm 0,3\text{ nm}$  sont observées, taille très proche de celle du colloïde initial (à  $1,7 \pm 0,3\text{ nm}$ ), comme le montre la Figure 218.





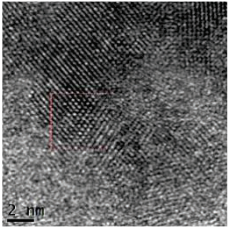
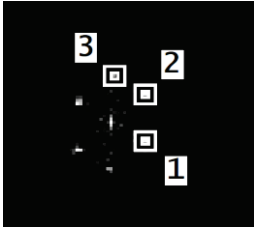
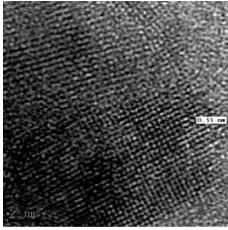
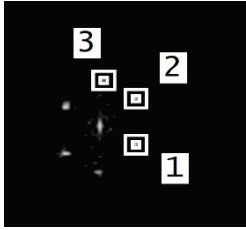
**Figure 218** – Image représentative des nanoparticules de palladium-étain oxydées sur Silicycle<sub>500</sub> et histogramme des tailles de nanoparticules.

Cependant, des spectres EDXS enregistrés sur différentes particules montrent une grande inhomogénéité de composition. En effet, si certaines ont un ratio Pd/Sn de 2/1 comme dans le colloïde initial, d'autres ont un rapport Pd/Sn de 20/80. L'oxydation provoque donc une ségrégation de phase partielle qui rend l'échantillon hétérogène. Il n'a cependant pas été possible de trouver par HRETM-BF la phase cristalline des petites nanoparticules. Il a été montré qu'un chauffage d'un alliage Pt-Sn cause aussi une ségrégation de phase à partir de 150 °C,<sup>[53]</sup> il est donc possible qu'un alliage Pd-Sn subisse le même sort. A côté de cela, il est trouvé sur la surface de la silice de larges zones cristallines, ce qui n'a jamais été vu avec le palladium seul. Une hypothèse est donc que l'étain, en excès, s'oxyde.

La haute résolution a permis d'identifier les produits observés, comme l'illustre l'étude résumée dans le Tableau 15. Il s'agit du monoxyde d'étain orthorhombique et du dioxyde d'étain tétragonal. Cela est attesté par transformée de Fourier d'images HRTEM-BF et comparaison avec les fichiers de diffraction de poudre correspondants (n° 00-041-1445 pour SnO<sub>2</sub> et n° 00-013-0111 pour le SnO) avec des distances et angles entre les familles de plans réticulaires expérimentaux. Il est à noter que le monoxyde d'étain orthorhombique n'est pas la phase la plus stable de cet oxyde, à savoir l'oxyde d'étain tétragonal.

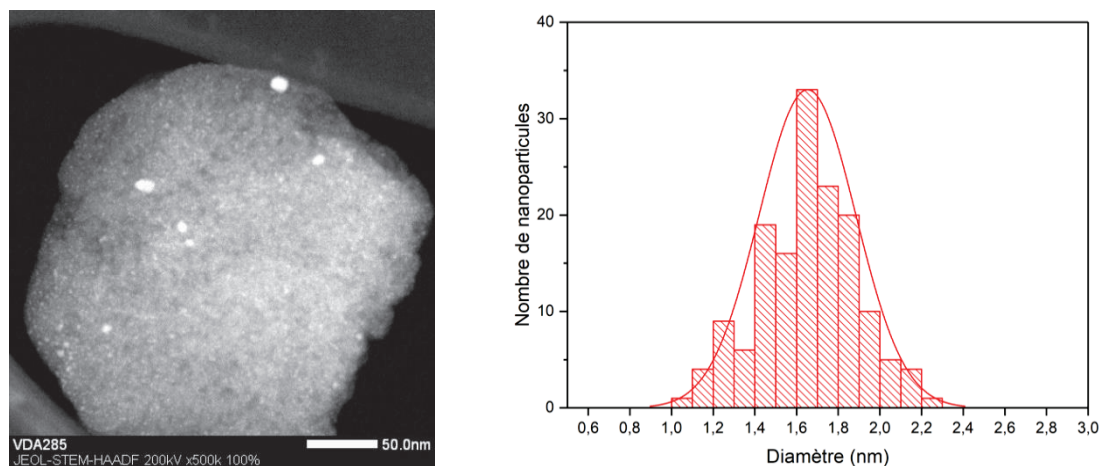
L'oxydation a donc un effet dramatique sur la phase des particules et sur la surface de la silice qui présente maintenant des oxydes d'étain. Il sera donc nécessaire d'étudier si une réduction subséquente permet de retrouver la phase d'origine, rendant donc la phase d'oxydation réversible. Toutefois, cette hypothèse est peu plausible car une ségrégation de phase implique une séparation physique des métaux sur le support et un retour à la phase initiale signifierait une migration micro-réversible. Aussi, les oxydes d'étain sont très stables et difficiles à réduire.<sup>[54-56]</sup> Par exemple, le dioxyde d'étain est réductible sous atmosphère de dihydrogène à partir de 600 °C.<sup>[54]</sup>

**Tableau 15** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction du SnO (gauche) et SnO<sub>2</sub> (droite) avec les données tabulées des fiches JCPDS n° 00-013-0111 et n° 00-041-1445 respectivement.

									
Plan <i>hkl</i>	Distance (exp)	Distance (JCPDS SnO)	Angle (exp)	Angle (théo)	Plan <i>hkl</i>	Distance (exp)	Distance (JCPDS SnO <sub>2</sub> )	Angle (exp)	Angle (théo)
(1,1,1)	0,352 nm	0,358 nm	0°	0°	(2,0,0)	0,222 nm	0,236 nm	0°	0°
(1,-1,2)	0,312 nm	0,312 nm	73,4°	73,6°	(1,1,0)	0,317 nm	0,334 nm	43,8°	45°
(0,-2,1)	0,290 nm	0,279 nm	118,9°	121,7°	(1,-1,0)	0,333 nm	0,334 nm	135,3°	135,0°

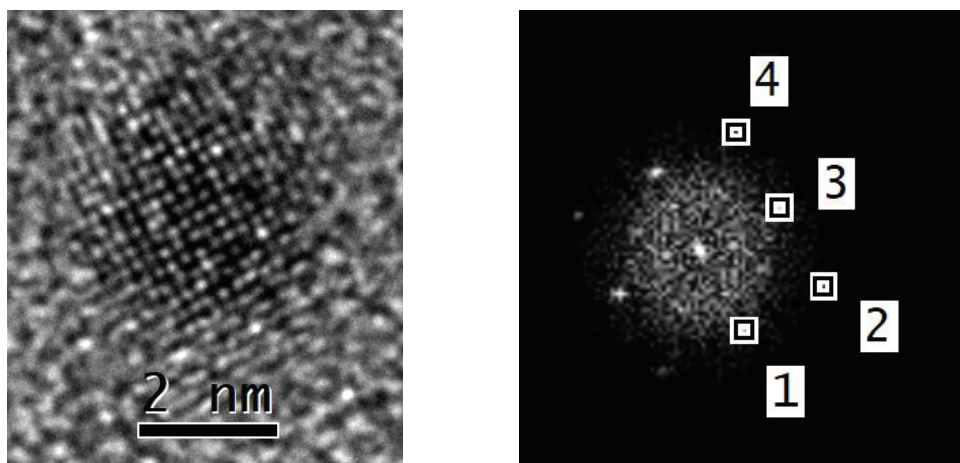
#### 4.2.3. Traitement réductif direct des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn

Après réduction à 350 °C sous flux de dihydrogène pendant 4 h, le matériau obtenu a été caractérisé selon les méthodes classiques présentées jusqu'ici. Les nanoparticules obtenues sont présentées en Figure 219. L'histogramme associé ne concerne que les petites particules isolées, présentant un diamètre de  $1,7 \pm 0,2$  nm, ce qui est identique à  $1,7 \pm 0,3$  nm du colloïde initial. Toutefois, comme pour le palladium seul, la réduction forme des agrégats d'une dizaine de nanomètres. Leur nombre est très faible en comparaison au nombre de petites nanoparticules isolées observées mais cela démontre néanmoins une certaine mobilité des nanoparticules sur ce type de support.



**Figure 219** – Image représentative des nanoparticules de palladium-étain réduites sur Silicycle<sub>500</sub> et histogramme des tailles de nanoparticules.

La phase en présence semble toujours être du Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique par analyse d'une image HRTEM-BR d'une petite nanoparticule isolée, comme présenté en Figure 220. Cela est confirmé par EDXS sur de nombreuses particules similaires.

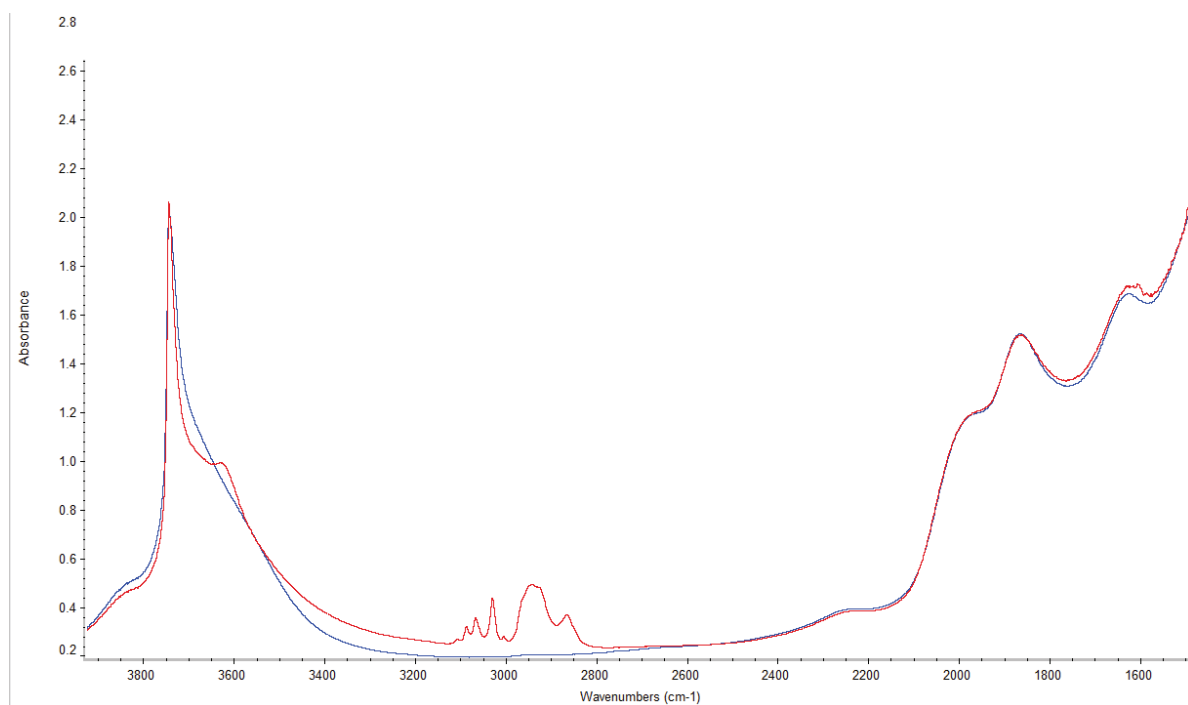


		Données expérimentales	Données tabulées du Pd <sub>2</sub> Sn orthorhombique
Distance (nm) ( <i>h,k,l</i> )	N°1	0,225 (0,1,3)	0,229 (0,1,3)
	N°2	0,158 (2,2,2)	0,158 (2,2,2)
	N°3	0,224 (2,1,-1)	0,227 (2,1,-1)
	N°4	0,165 (2,0,-4)	0,165 (2,0,-4)
Angle (°)	N°1	0	0
	N°2	44,2	44,0
	N°3	88,8	87,5
	N°4	133,5	133,5

**Figure 220** – Gauche : Cliché d’une nanoparticule de palladium-étain puis réduite en HRTEM-BF. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue. Bas : Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°04-004-2280 du Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique.

Toutefois, les gros agglomérats d’une dizaine de nanomètres semblent subir une ségrégation de phase puisque les spectres EDXS enregistrés donnent un ratio Pd/Sn de 1/1.

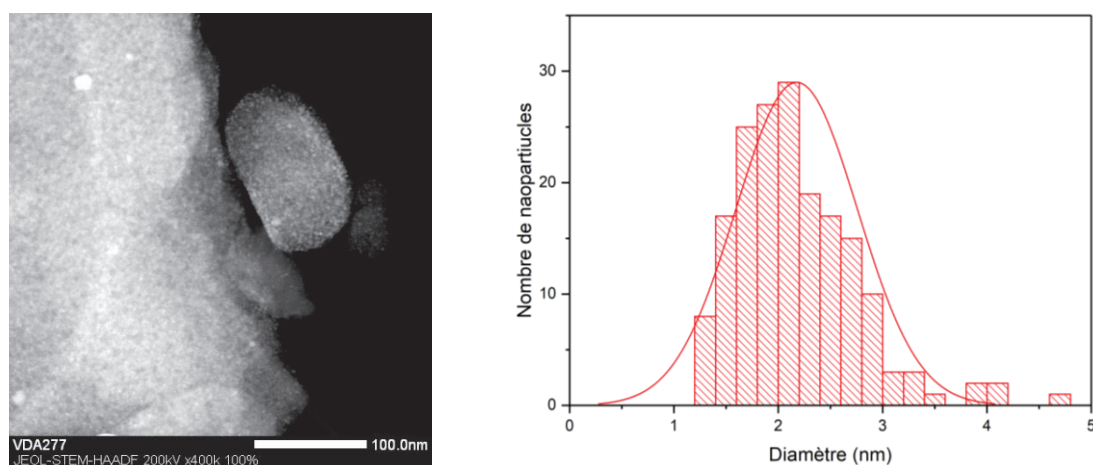
La spectroscopie infrarouge montre que l’hydrogénolyse ou thermolyse des ligands n’est pas possible. Cela avait été établi sur les ligands silanes, et bien que la liaison Sn-C soit moins stable que l’analogie Si-C, il n’est pas possible à cette température de procéder à son clivage. Toutefois, le massif correspondant aux vibrations  $\nu_{C-H}$  aliphatiques est modifié par rapport à celui obtenu avant réduction, ce qui suggère une modification de l’environnement proche des ligands stanniques, ce qui pourrait être le signe d’une migration de l’agent stabilisant initialement présent sur la particule métallique vers le support de silice. Aussi, au contraire des silanes sur les particules de palladium pur, il n’est pas observé de régénération d’hydrure d’étain (absence de bande caractéristique  $\nu_{Sn-H}$  centrée à 1’800  $cm^{-1}$ ). Un spectre infrarouge est présenté en Figure 221.



**Figure 221** – Spectre DRIFTS de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn réduites à 350 °C sur Silicycle<sub>500</sub> (rouge) par comparaison au support seul (bleu).

#### 4.2.4. Oxydation puis réduction des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn

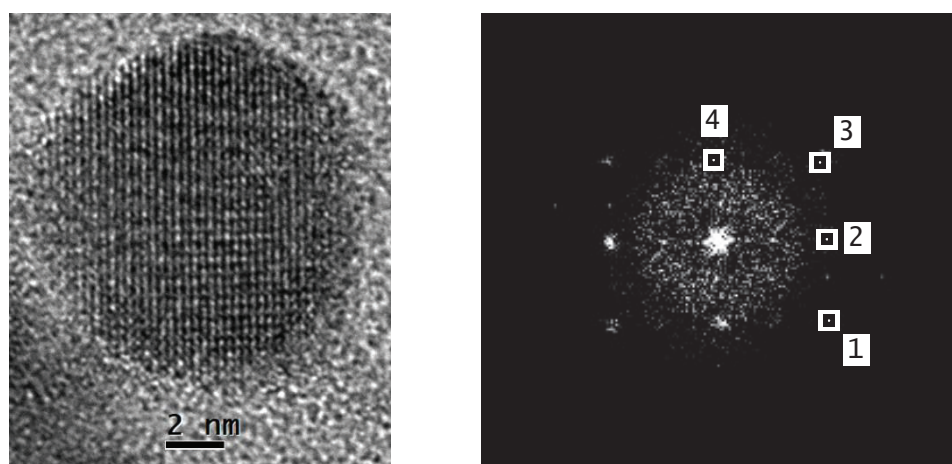
Le matériau ayant subi une oxydation à 500 °C sous flux d'air sec a ensuite été réduit à 350 °C sous flux d'hydrogène durant 4 h. Les petites nanoparticules isolées, analysées par STEM-HAADF, ont une taille de  $2,2 \pm 0,6$  nm. Certaines particules croissent durant ce traitement comme le prouve la queue large de la distribution qui entraîne une augmentation de la taille moyenne et une largeur plus importante de la courbe gaussienne associée (cf. image et histogramme en Figure 222). Cependant les gros agglomérats de 10 nm à 20 nm présents lors de l'oxydation restent toujours visibles après ce traitement réductif, il semblerait même qu'ils subissent une légère croissance.



**Figure 222** – Image représentative des nanoparticules de palladium-étain oxydées et réduites à 350 °C sur Silicycle<sub>500</sub> et histogramme des tailles de nanoparticules.

Une analyse EDXS montre que la composition élémentaire des particules isolées ne correspond plus exclusivement à un ratio Pd/Sn de 2/1 mais que celui-ci varie de 1/2 à 2/1, signe clair d'une ségrégation de phase non contrôlée sur le support. Les nanoparticules mesurées sont donc formées de diverses phases  $\text{Pd}_x\text{Sn}_y$ , sans toutefois de particules purement composées de palladium. Le phénomène de migration du palladium observé en 3.2.5 peut donc être à l'origine de la ségrégation observée. Puisqu'une seule phase n'est plus obtenue et que les particules ont une dispersion très large, une chimisorption visant à déterminer le nombre d'atomes de palladium présent à la surface des particules n'a pas été effectuée.

Cependant, la HRTEM-BF permet de déterminer qu'un grand nombre de particules sont cristallines et il a été possible de retrouver une phase  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  orthorhombique sur le support, identique à celle observée dans la suspension colloïdale initiale, comme l'atteste la Figure 223. L'oxydation est donc réversible thermodynamiquement, mais il n'est pas possible de quantifier la proportion de nanoparticules de  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  par rapport aux autres alliages.

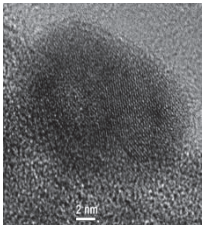
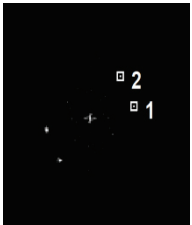
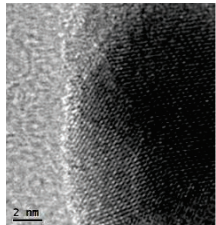
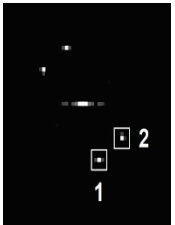


		Données expérimentales	Données tabulées du $\text{Pd}_2\text{Sn}$ orthorhombique
<b>Distance (nm) <math>(h,k,l)</math></b>	N°1	0,221 (2,1,-1)	0,227 (2,1,-1)
	N°2	0,280 (2,0,0)	0,283 (2,0,0)
	N°3	0,233 (2,-1,1)	0,227 (2,-1,1)
	N°4	0,375 (0,1,-1)	0,380 (0,1,-1)
<b>Angle (°)</b>	N°1	0	0
	N°2	36,5	36,6
	N°3	73,4	73,2
	N°4	128,1	126,6

**Figure 223** – Gauche : Cliché d'une nanoparticule de palladium-étain puis oxydée puis réduite en HRTEM-BF. Droite : Transformée de Fourier du cliché de diffraction montrant différentes taches de diffraction de la phase cristalline obtenue. Bas : Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction et les données tabulées de la fiche JCPDS n°04-004-2280 du  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  orthorhombique.

Concernant les zones larges d'oxydes d'étain formées après oxydation, elles ont été de nouveau observées. Une étude de la cristallinité (Tableau 16) permet de déterminer des phases Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> monoclinique et SnO<sub>2</sub> orthorhombique sur le support. La phase Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est composée de deux atomes d'étain(II) pour un atome d'étain(IV) par rapport au dioxyde d'étain, composé uniquement d'étain(IV).<sup>[57]</sup>

**Tableau 16** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction du Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (gauche) et SnO<sub>2</sub> (droite) avec les données tabulées des fiches JCPDS n° 04-017-7885 et n° 00-029-1484 respectivement.

									
Plan <i>hkl</i>	Distance (exp)	Distance (JCPDS Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Angle (exp)	Angle (théo)	Plan <i>hkl</i>	Distance (exp)	Distance (JCPDS SnO <sub>2</sub> )	Angle (exp)	Angle (théo)
(1,2,1)	0,226 nm	0,225 nm	0 °	0 °	(0,2,1)	0,251 nm	0,251 nm	0 °	0 °
(-1,2,1)	0,231 nm	0,231 nm	34,6 °	33,3 °	(0,1,2)	0,241 nm	0,237 nm	35,4 °	36,3 °

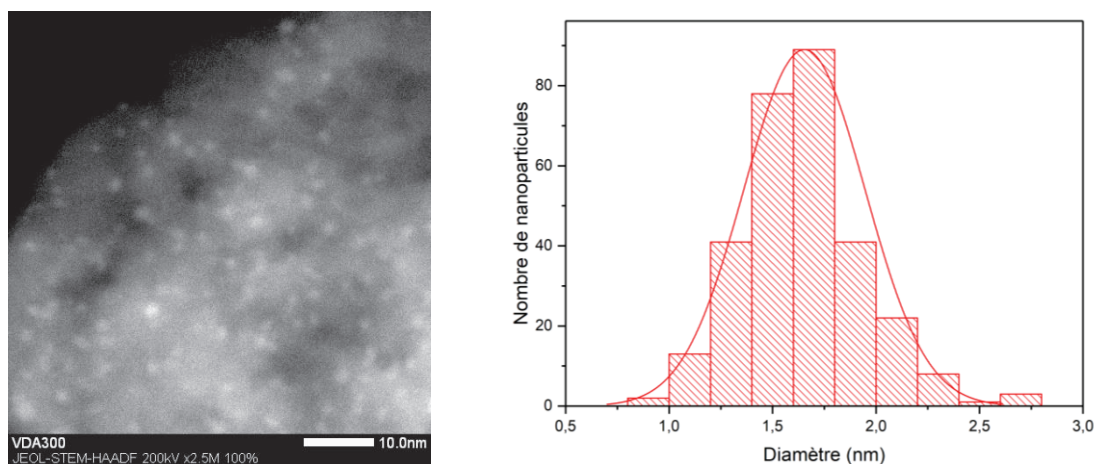
Deux choses sont remarquables sur les phases d'oxydes. Concernant le SnO<sub>2</sub>, la phase orthorhombique n'est pas stable et peut se décomposer en phase tétragonale,<sup>[55,58]</sup> le flux d'hydrogène à haute température agit donc sur cette phase pourtant très stable à cette température<sup>[56]</sup> et dont l'enthalpie libre de réduction ne devient négative qu'à partir d'environ 600 °C, rendant donc la réaction thermodynamiquement favorable.<sup>[54]</sup> En ce qui concerne le Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, il a été rapporté que le monoxyde d'étain SnO peut se dismuter en Sn<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub> et Sn<sub>(l)</sub> sous l'effet de la chaleur. Aucune température n'est mentionnée mais le point de fusion de l'étain étant de 232 °C, la réaction se produit à cette dernière. Une autre étude s'attachant à décrire la dismutation du monoxyde d'étain à 450 °C a montré la présence d'un intermédiaire réactionnel comme étant du Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>[59]</sup> Mais d'autres phases d'oxydes sont accessibles comme le Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de cette dismutation.<sup>[60]</sup>

La spectroscopie infrarouge confirme les faits expérimentaux trouvés par les autres techniques d'analyse puisqu'il n'est pas trouvé de bandes de vibrations entre 3600 et 1500 cm<sup>-1</sup>.

### 4.3. Imprégnation des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn sur une silice mésostructurée : la SBA-15

L'imprégnation du colloïde sur la silice de granulométrie calibrée a été effectuée le même jour que celle réalisée sur silice mésostructurée de type SBA-15<sub>700</sub> en suivant rigoureusement le même protocole expérimental. Il est obtenu, après séchage dans les mêmes conditions, des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn homogènement distribuées sur le support SBA-15. La taille des particules est de 1,7 ± 0,3 nm, soit identique au 1,6 ± 0,3 nm

du colloïde initial (1,65 nm de moyenne vs 1,62 nm pour la suspension colloïdale). Cette bonne dispersion est visible en Figure 224. Des charges métalliques massiques de 0,62 % en palladium et 1,13 % en étain ont été obtenues, soit environ 75 % de rendement d'immobilisation par rapport à la quantité visée, ce qui est cohérent avec les autres immobilisations réalisées.



**Figure 224** – Images STEM-HAADF des particules de palladium-étain sur SBA-15<sub>700</sub> et histogramme des diamètres de particules associés.

Le support a donc un réel impact sur l'homogénéité de surface à densité surfacique constante, puisqu'ici aucun agrégat n'est observé malgré l'observation d'un nombre important de grains par microscopie électronique. Les mêmes traitements thermiques d'oxydation et/ou réduction ont été entrepris et les tailles moyennes ont été résumées dans le Tableau 17. Les tailles de particules restent constantes peu importe le traitement subi. Néanmoins, les proportions de Pd/Sn sur un grand nombre de particules est de 2/1 et seul un petit échantillon présente un ratio de 1/1, ce qui est plus restreint en matière de composition que sur le matériau non mésoporeux, et ce quel que soit le traitement thermique effectué.

**Tableau 17** – Distributions des nanoparticules de palladium sur de la SBA-15<sub>700</sub>.

	Oxydation à 500 °C	Réduction à 350 °C	Oxydation et réduction à 350 °C
<b>Taille</b>	1,8 ± 0,3 nm	1,4 ± 0,3 nm	1,5 ± 0,3 nm

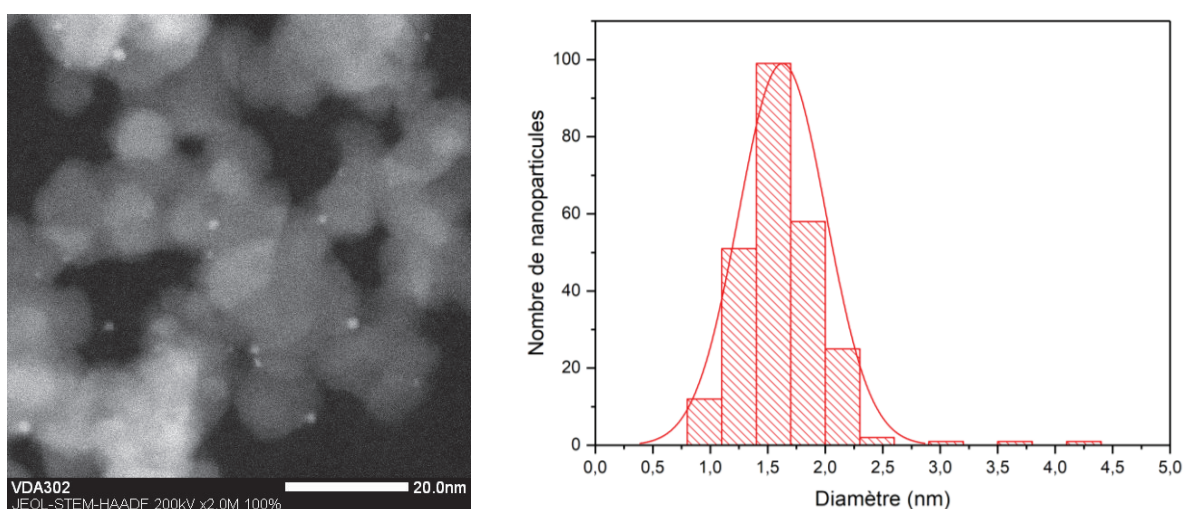
Il n'a pas été vu de larges zones cristallines sur le support après oxydation et réduction. Deux hypothèses sont alors envisageables. La première est que la présence de silanols libres et relativement espacés limite la formation d'oxydes d'étain, puisque la densité surfacique est plus faible dans le cas d'une silice déshydroxylée à 700 °C par rapport à 500 °C. La deuxième est que ces oxydes existent en quantité limitée mais que l'analyse effectuée n'a pas permis de révéler leur présence.

Par chimisorption de dihydrogène, il serait attendu une diminution de l'adsorption d'un tiers par rapport à une particule de palladium pur, par analogie avec des particules

de Pt<sub>3</sub>Sn, mais l'obtention de plusieurs compositions d'alliages rend la détermination de la dispersion métallique impossible.

#### 4.4. Imprégnation des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn sur une silice non poreuse

A l'image de l'étude sur différents supports de silice, a été entreprise une immobilisation du colloïde bimétallique sur la même silice non poreuse notée Degussa<sub>500</sub>, compactée et tamisée comme précédemment. La densité surfacique étant souhaitée à 0,11 μmol/m<sup>2</sup>, la charge métallique massique en palladium devrait être de 0,22 %. Après retrait du solvant durant une nuit à 135 °C sous vide dynamique secondaire, les nanoparticules ont été caractérisées par STEM-HAADF, comme le montre la Figure 225, et les nanoparticules mesurées ont une taille de 1,6 ± 0,4 nm, identique à celle du colloïde initial. Par quantification EDXS, la charge métallique massique en palladium est retrouvée par analyse de plusieurs grains sur des zones typiques de 4 μm x 4 μm. Le faible nombre de particules sur le matériau est cohérent avec la charge métallique cible en Pd, qui a été mesurée à 0,16 % par analyse élémentaire.



**Figure 225** Image représentative des nanoparticules non-traitées de palladium-étain sur Degussa<sub>500</sub> et histogramme des tailles de nanoparticules.

La préparation des différents matériaux traités sous flux d'air sec et/ou d'hydrogène à partir du matériau parent permet de montrer que, dans ce cas aussi, à l'instar de la silice mésostructurée, les particules ne s'agrègent et ne s'agglomèrent pas, et les tailles mesurées présentées en Tableau 18 sont très similaires à celles du matériau non traité.

**Tableau 18** – Distributions des nanoparticules de palladium sur de la Degussa<sub>500</sub>.

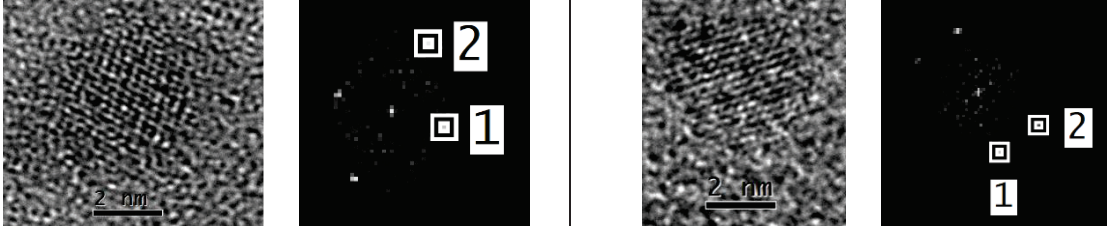
	Oxydation à 500 °C	Réduction à 350 °C	Oxydation / réduction à 350 °C
<b>Taille</b>	1,4 ± 0,4 nm	1,5 ± 0,3 nm	1,6 ± 0,4 nm

Concernant les phases cristallines en présence, l'oxydation ne permet pas d'accéder à des particules possédant une phase identifiable. Pour la réduction, de très nombreuses



particules ont une composition Pd/Sn de 2/1, malgré la présence de quelques particules ayant un ratio 1/1. Toutefois, l'analyse de clichés HRTEM-BF permet d'attester la présence de Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique, comme montré dans le Tableau 19. Lorsqu'une oxydation est suivie d'une réduction à 350 °C, il est obtenu de très nombreuses particules cristallines de Pd<sub>2</sub>Sn, en sachant que certaines particules sont composées de palladium pur ou ayant un ratio Pd/Sn de 1/1 comme précédemment.

**Tableau 19** – Comparaison entre les données expérimentales obtenues par calcul à partir des taches de diffraction du matériau réduit (gauche) et oxydé puis réduit (droite) avec les données tabulées du Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique de la fiche JCPDS n° 04-004-2280.



Plan <i>hkl</i>	Distance (exp)	Distance (JCPDS)	Angle (exp)	Angle (théo)
(1,1,1)	0,300 nm	0,315 nm	0 °	0 °
(2,1,-1)	0,222 nm	0,226 nm	78,9 °	80,1 °

Plan <i>hkl</i>	Distance (exp)	Distance (JCPDS)	Angle (exp)	Angle (théo)
(1,0,3)	0,242 nm	0,244 nm	0 °	0 °
(2,1,1)	0,224 nm	0,226 nm	42,5 °	44,9 °

Par conséquent, il est possible de conclure que tous les traitements d'oxydation et/ou réduction, quel que soit le support étudié, provoquent une modification de la phase d'alliage et ce changement est partiellement réversible. Cependant, la multitude d'alliages présents sur les supports rend l'étude des performances catalytiques plus complexe qu'avec une seule phase d'alliage. En effet, il est tout à fait possible que chacun des alliages puisse produire différentes espèces actives en catalyse dans un set de conditions réactionnelles donné.

## 5. Conclusion et perspectives

Ce chapitre était consacré à la synthèse de différents matériaux de silice qui comporte à leur surface des nanoparticules de palladium ou palladium étain.

Concernant les nanoparticules de palladium, plusieurs types d'analyse ont pu permettre de déterminer les phases en présence. Par ailleurs, il a été déterminé que l'oxydation des nanoparticules est réversible par réduction subséquente sous flux de dihydrogène.

Il est important de noter que les textures des supports ne sont pas innocentes quant à la dispersion métallique mesurée, surtout lors des traitements réductifs. Si la silice mésostructurée permet une conservation de la taille et de la monodispersité des nanoparticules de palladium, tout comme le permet également la silice non poreuse, la silice mésoporeuse (dont les tailles des pores sont très variées) ne stabilise pas assez les nanoparticules à sa surface et de gros agglomérats sont observés.

En ce qui concerne les nanoparticules de palladium-étain, les traitements thermiques sont tout aussi cruciaux. En effet, les traitements thermiques produisent des modifications de composition des nanoparticules, surtout lors de la réduction sous flux de dihydrogène. Et s'il est toujours obtenu des nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn après oxydation et réduction ou réduction directe, l'analyse dispersive en énergie permet de déterminer que d'autres compositions existent. Par ailleurs, la texture du support exerce aussi la même influence sur le maintien de la taille et de la monodispersité des nanoparticules comme cela est le cas pour le palladium seul. La silice mésoporeuse au contraire de la silice mésostructurée de type SBA-15 ou de la silice pyrogénée non poreuse induit la formation d'agrégats lors des traitements thermiques.

L'étude des performances catalytiques des solides obtenus ici ainsi que la présence de lixiviation métallique et la génération d'espèces actives en solution sera réalisée dans le Chapitre V.

## 6. Partie expérimentale

### 6.1. SBA-15 synthesis and treatment

A mixture of Pluronic® P-123 (7.15 g), deionized H<sub>2</sub>O (294 mL) and HCl 37% (948 µL) was stirred with a mechanical stirrer for 1 h, until a clear solution was obtained. Then, TEOS (17.15 mL, 82.3 mmol) was added, and the solution was stirred with a mechanical stirrer, at 48 °C during 1 h, after which NaF (120 mg, 2.85 mmol) was added. The mixture was stirred at this temperature for 72 h. The resulting solid was filtered and washed with deionized H<sub>2</sub>O (3 x 200 mL), then acetone (3 x 50 mL), then diethyl ether (3 x 20 mL). The white solid was then dried at 110 °C for a few hours.

The silica was calcined in a furnace with dry oxygen at 500 °C, with a first temperature ramp of 30 °C/h until 120 °C, maintained during 2 h, then a second one of 50 °C/h until 500 °C, maintained during 10 h, then a quick return at room temperature.

Then, the silica was dehydroxylated according to literature example<sup>[3]</sup> at 700 °C, using a first temperature ramp of 60 °C/h until 120 °C maintained during 1 h, a second one of 300 °C/h until 700 °C, maintained during 16 h, then a quick return at room temperature.

### 6.2. SiliCycle® sieving and treatment

11 g of SiliCycle were sieved, and the 120 – 250 mesh fraction was collected, in order to make sure the 60-120 µm announced were obtained. The silica was further calcined in a furnace with dry air at 500 °C, with a first temperature ramp of 30 °C/h until 120 °C, maintained during 2 h, then a second one of 50 °C/h until 500 °C, maintained during 10 h, then a quick return at room temperature was followed by a treatment under high vacuum overnight.

### 6.3. Aerosil® 200 packing, sieving, and treatment

In a 50 mL beaker were introduced 10 mL of deionized water and 11 g of fumed silica added by small portions (~ 1 g). A gel was obtained after mechanical stirring, and the mixture was dried at 80 °C overnight. The resulting solid was grinded and sieved, and the 40 – 60 mesh fraction was collected.

The silica was calcined in a furnace with dry air at 500 °C, with a first temperature ramp of 30 °C/h until 120 °C, maintained during 2 h, then a second one of 50 °C/h until 500 °C, maintained during 10 h, then a quick return at room temperature was followed by a treatment under high vacuum overnight.

### 6.4. N<sub>2</sub> adsorption-desorption study

A nitrogen adsorption/desorption study was performed to characterize the prepared silica. The isotherms were performed on a Belsorp max apparatus at 77 K after a dynamic vacuum treatment at 0.7 Pa during 1 h at room temperature. The surface area was calculated using a BET model. The distribution of the pore diameter was calculated on the desorption branch of the isotherm using a BJH model.

### 6.5. Incipient Wetness Impregnation method

The Pd colloidal suspension was added using the classical incipient wetness impregnation method (10 x 520 µL).<sup>[61]</sup> It consisted of the drop-by-drop addition of the solution to 500 mg of SBA-15<sub>700</sub> under stirring. Between each impregnation, the solvent was removed under Ar flow, then under vacuum during 30 min. The brown solid was further dried under high vacuum (10<sup>-5</sup> mbar) at 135 °C for 1 night. It contains 0.79 wt% of Pd.

### 6.6. General procedure of oxidation under dry air

In a glass tube equipped with a fritted glass, were introduced 250 mg of material. The sample was oxidized under dry air (70 NmL/min) at 500 °C, with a first temperature ramp of 0.5 °C/min until 120 °C, maintained during 2 h, then a second one of 0.5 °C/min until 500 °C, maintained during 16 h, then a quick return at room temperature was followed by a treatment under high vacuum overnight.

### 6.7. General procedure of reduction under H<sub>2</sub> flow

In a glass tube equipped with a fritted glass, were introduced 250 mg of material. The sample was oxidized under hydrogen flow at 350 °C or 450 °C, with a temperature ramp of 3 °C/min until 120 °C, the final temperature was then maintained during 4 h, then a quick return at room temperature was followed by a treatment under high vacuum overnight.

### 6.8. General procedure of oxidation then reduction

In a glass tube equipped with a fritted glass, were introduced 250 mg of material. The sample was oxidized under dry air (70 NmL/min) at 500 °C, with a first temperature ramp of 0.5 °C/min until 120 °C, maintained during 2 h, then a second one of 0.5 °C/min until 500 °C, maintained during 16 h, then a quick return at room temperature was followed by a treatment under high vacuum overnight.

The sample was then reduced under hydrogen flow at 350 °C or 450 °C, with a temperature ramp of 3 °C/min, then the temperature was maintained during 4 h, then a quick return at room temperature was followed by a treatment under high vacuum overnight.

### 6.9. Elemental analysis

All the elemental analyses were performed by Mikroanalytisches Labor Pascher, located in Germany. The samples were provided as dry powders sealed under vacuum in a glass ampoule.

### 6.10. Microscopy study

Transmission Electron Microscopy (TEM) micrographs of the materials were acquired at the “*Centre Technologique des Microstructures*”, Université Lyon 1, Villeurbanne, France, with a JEOL2100F transmission electron microscope, using an acceleration voltage of 200 kV under inert conditions. The samples were prepared by depositing a drop of the grinded material in ethanol on a copper grid covered by a carbon film and let to dry.

### 6.11. DRIFTS study

The Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) spectra of the solid samples were collected from a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer equipped with an MCT detector. The spectral resolution was 4 cm<sup>-1</sup>, and 64 scans were recorded at 298 K. The reported spectra are presented in an absorbance format.

### 6.12. H<sub>2</sub> chemisorption procedure of palladium

A sample of ~ 100 mg was introduced in a glass cell. It was treated at 350 °C during 3 h, using a temperature ramp of 5 °C/min.

The analysis was performed at 90 °C using a heater. The target pressures were 10-20-40-60-120-180 mbar, waiting 3600 s for stabilization. Before the second isotherm was measured, a vacuum treatment at 90 °C was performed during 1 h. The 2<sup>nd</sup> virial coefficient used was set at 3.0552·10<sup>-9</sup> Pa.

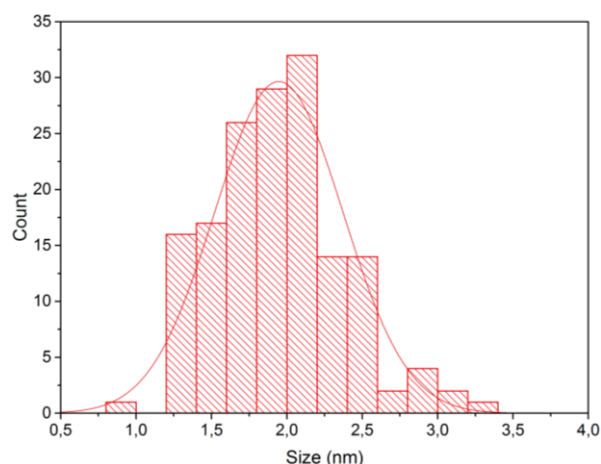
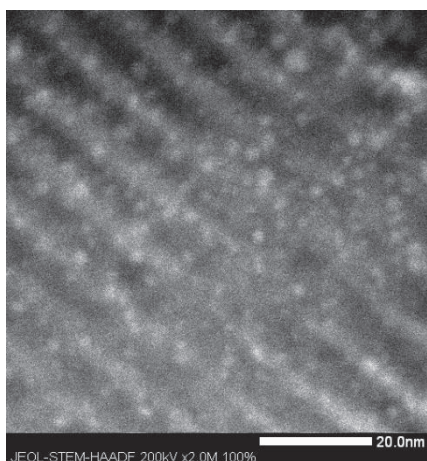
### 6.13. H<sub>2</sub> chemisorption procedure of platinum

A sample of ~ 100 mg was introduced in a glass cell. It was treated at 350 °C during 3 h, using a temperature ramp of 5 °C/min.

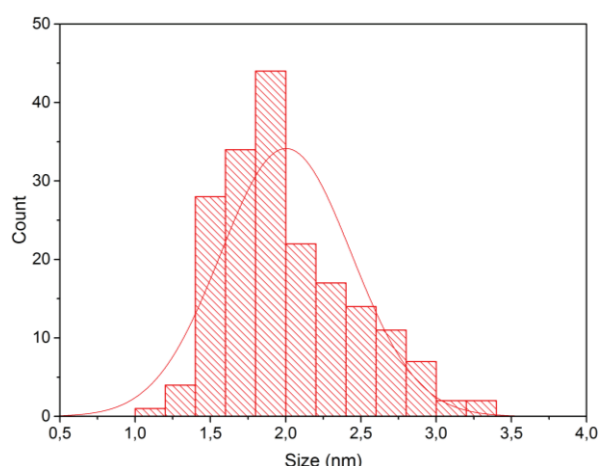
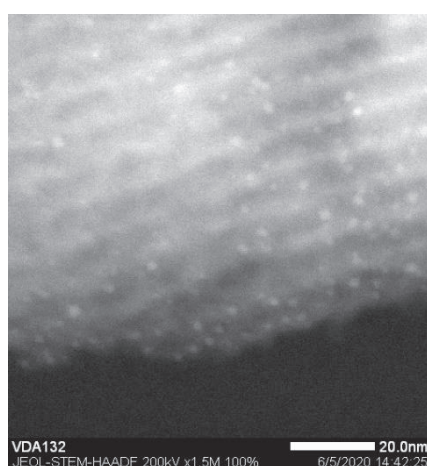
The analysis was performed at 25 °C using a water bath. The target pressures were 4-8-12-16-25 mbar, waiting 3600 s for stabilization. Before the second isotherm was measured, a vacuum treatment at 25 °C was performed during 1 h. The 2<sup>nd</sup> virial coefficient used was set at 3.0552·10<sup>-9</sup> Pa.

### 6.14. Effect of the treatments on Pd and Pd<sub>2</sub>Sn NPs

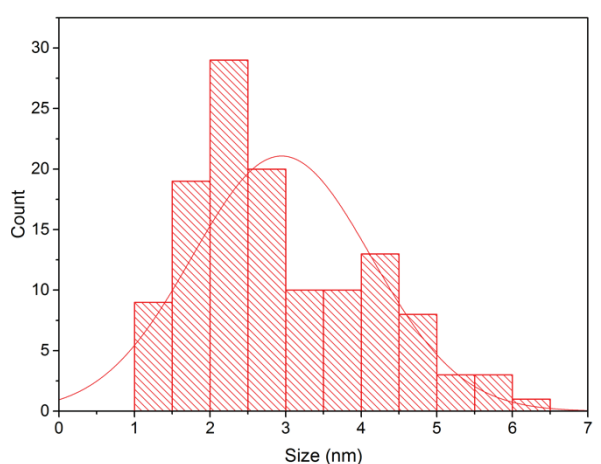
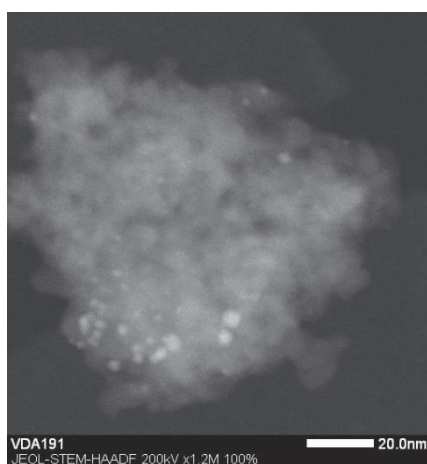
For the most relevant catalysts, TEM images and histograms were presented in the manuscript. The TEM images (and the associated size histograms) for the other catalysts can be found in this section.



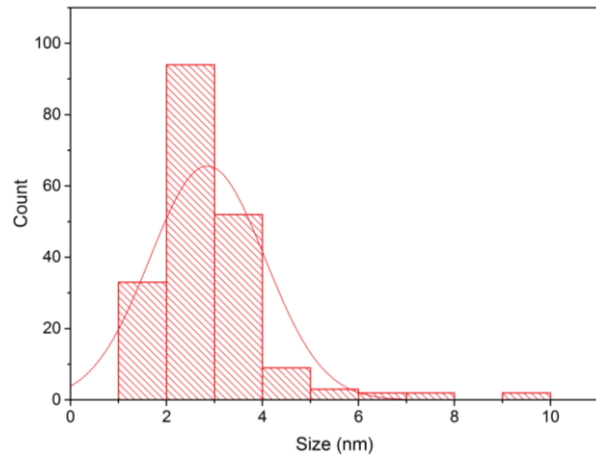
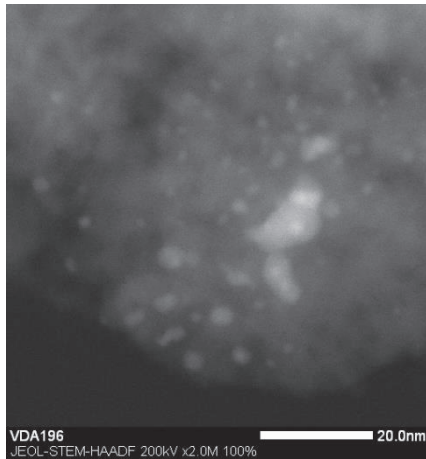
**Figure 226** – Left: oxidized at 500 °C and reduced at 450 °C Pd NPs @ SBA-15<sub>700</sub> with a size of  $1.9 \pm 0.4$  nm to compared with  $2.1 \pm 0.4$  nm for the untreated material. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



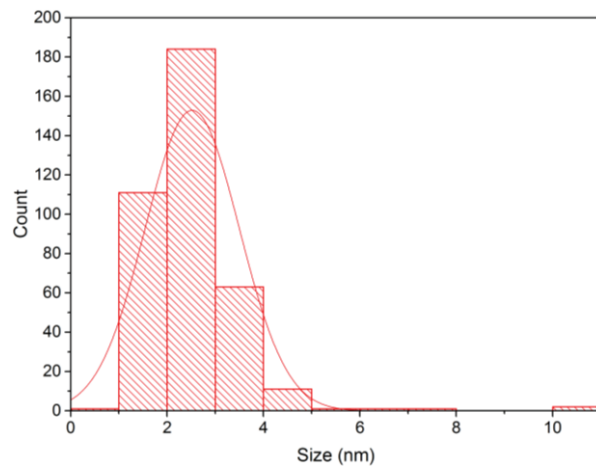
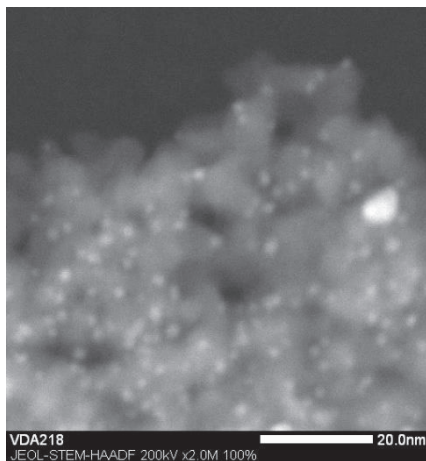
**Figure 227** – Left: reduced at 450 °C Pd NPs @ SBA-15<sub>700</sub> with a size of  $2.2 \pm 0.4$  nm to compared with  $2.1 \pm 0.4$  nm for the untreated material. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



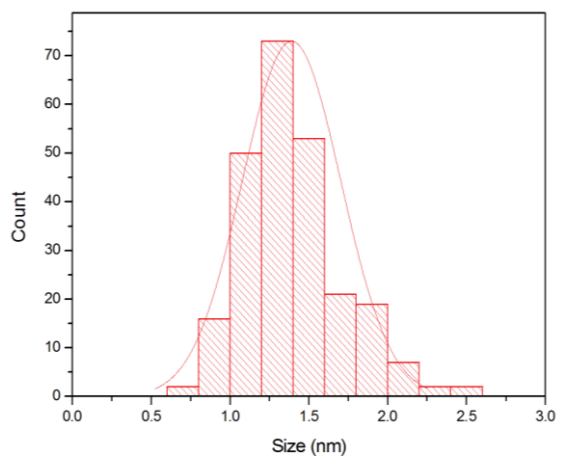
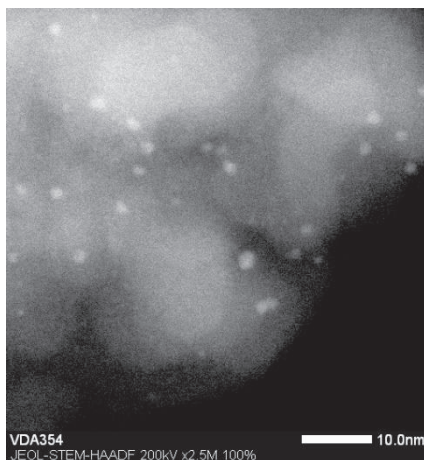
**Figure 228** – Left: oxidized at 500 °C Pd NPs @ Silicycle<sub>500</sub> with a size of  $2.9 \pm 1.2$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



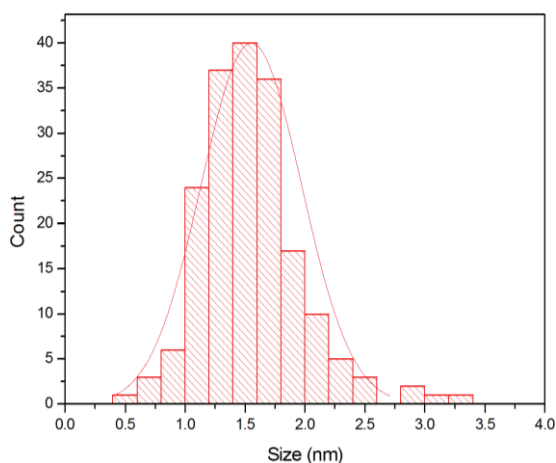
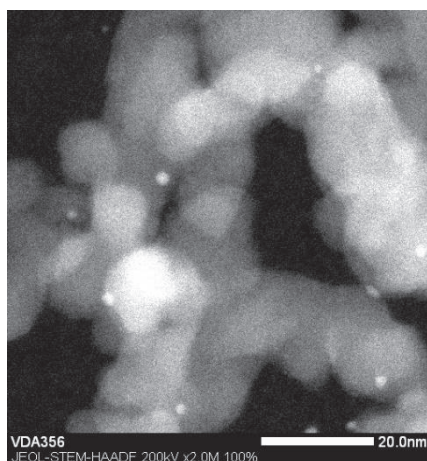
**Figure 229** – Left: oxidized at 500 °C and reduced at 350 °C Pd NPs @ Silicycle<sub>500</sub> with a size of  $2.9 \pm 1.2$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



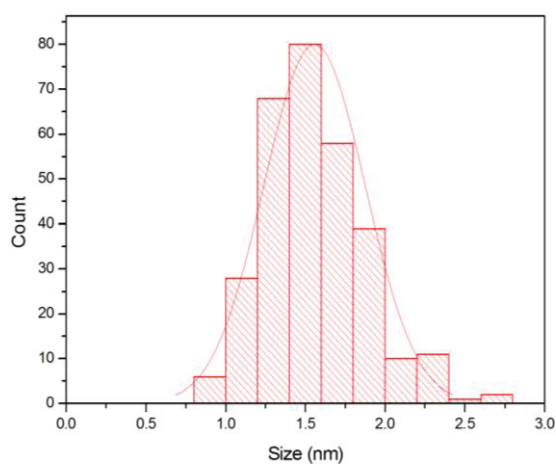
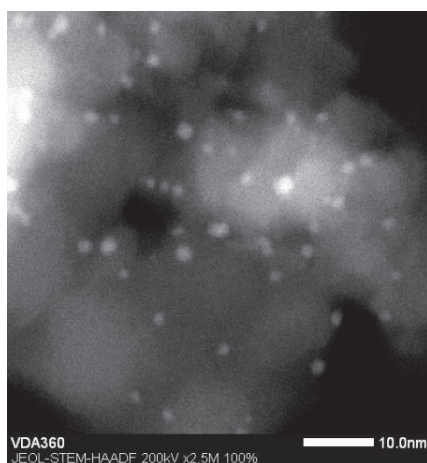
**Figure 230** – Left: reduced at 350 °C Pd NPs @ Silicycle<sub>500</sub> with a size of  $2.5 \pm 1.0$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



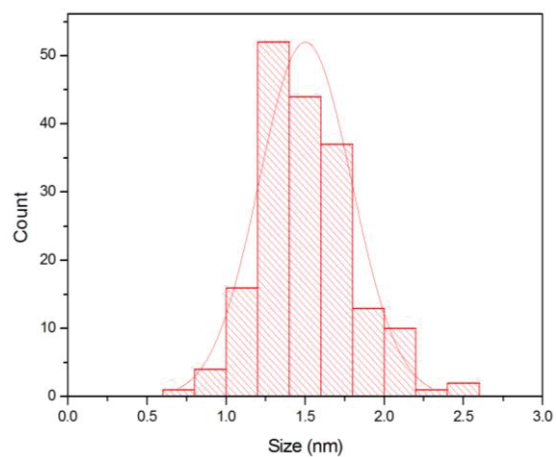
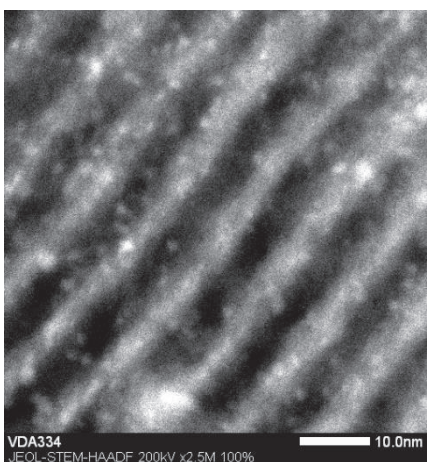
**Figure 231** – Left: oxidized at 500 °C Pd NPs @ Degussa<sub>500</sub> with a size of  $1.4 \pm 0.3$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



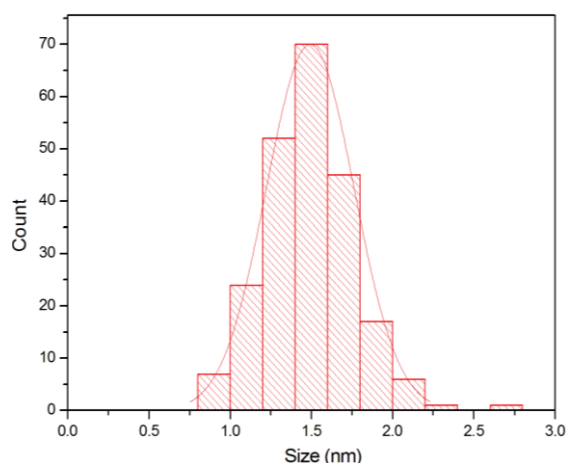
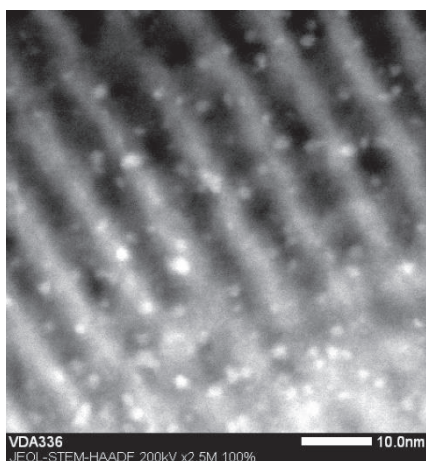
**Figure 232** – Left: oxidized at 500 °C and reduced at 350 °C Pd NPs @ Degussa<sub>500</sub> with a size of  $1.6 \pm 0.4$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



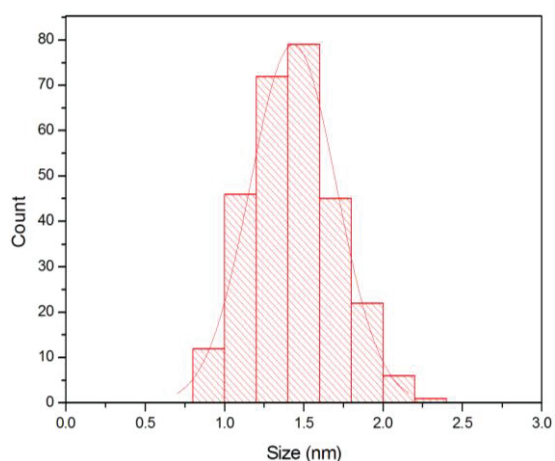
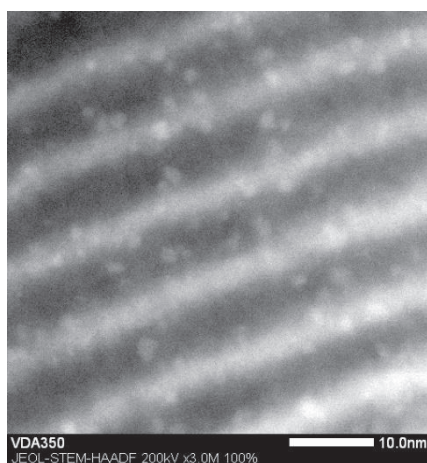
**Figure 233** – Left: reduced at 350 °C Pd NPs @ Degussa<sub>500</sub> with a size of  $1.6 \pm 0.3$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



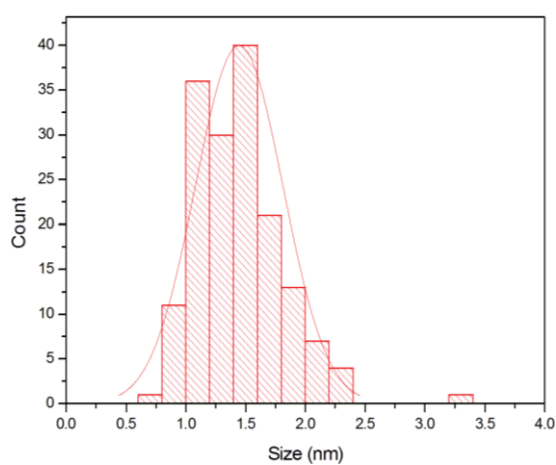
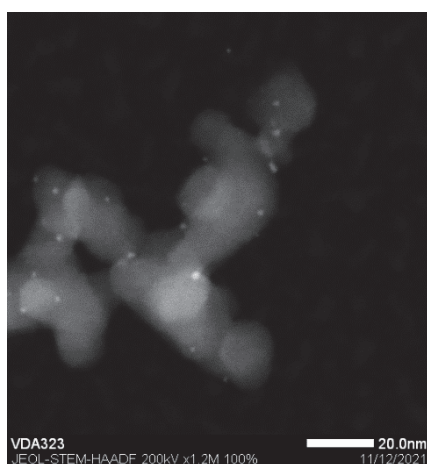
**Figure 234** – Left: oxidized at 500 °C Pd<sub>2</sub>Sn NPs @ SBA-15<sub>700</sub> with a size of  $1.8 \pm 0.3$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



**Figure 235** – Left: oxidized at 500 °C and reduced at 350 °C Pd<sub>2</sub>Sn NPs @ SBA-15<sub>700</sub> with a size of 1.5 ± 0.3 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

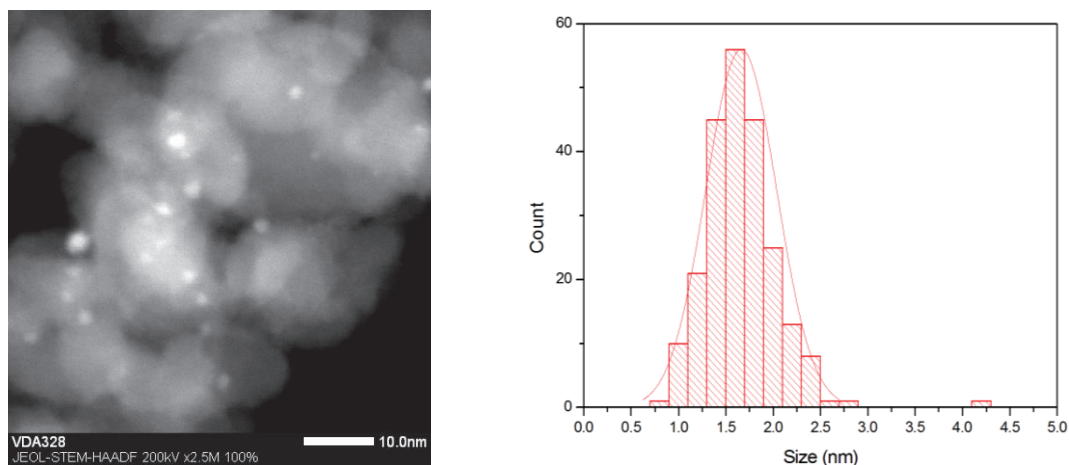


**Figure 236** – Left: reduced at 350 °C Pd<sub>2</sub>Sn NPs @ SBA-15<sub>700</sub> with a size of 1.4 ± 0.3 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

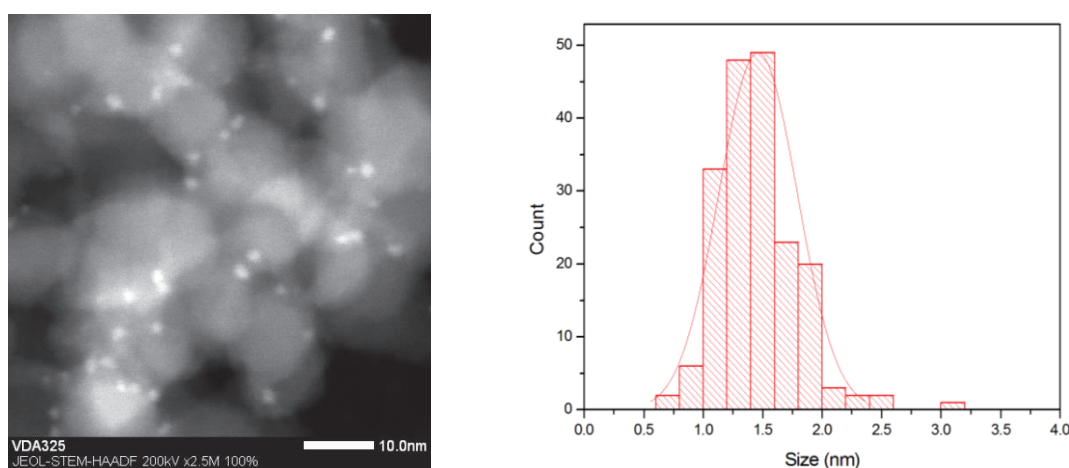


**Figure 237** – Left: oxidized at 500 °C Pd<sub>2</sub>Sn NPs @ Degussa<sub>500</sub> with a size of 1.4 ± 0.4 nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.





**Figure 238** – Left: oxidized at 500 °C and reduced at 350 °C Pd<sub>2</sub>Sn NPs @ Degussa<sub>500</sub> with a size of  $1.6 \pm 0.4$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.



**Figure 239** – Left: reduced at 350 °C Pd<sub>2</sub>Sn NPs @ Degussa<sub>500</sub> with a size of  $1.6 \pm 0.4$  nm. Right: size distribution of these nanoparticles with the corresponding normal distribution curve.

## 7. Références bibliographiques

- [1] A. Bourouina, V. Meille, C. de Bellefon, *J. Flow Chem.* **2018**, *8*, 117–121.
- [2] C. Len, S. Bruniaux, F. Delbecq, V. S. Parmar, *Catal.* **2017**, *Vol. 7, Page 146* **2017**, *7*, 146.
- [3] C. Copéret, A. Comas-Vives, M. P. Conley, D. P. Estes, A. Fedorov, V. Mougel, H. Nagae, F. Núñez-Zarur, P. A. Zhizhko, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 323–421.
- [4] Y. Gu, I. Favier, C. Pradel, D. L. Gin, J. F. Lahitte, R. D. Noble, M. Gómez, J. C. Remigy, *J. Memb. Sci.* **2015**, *492*, 331–339.
- [5] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- [6] M. Boualleg, J.-M. Basset, J.-P. Candy, P. Delichere, K. Pelzer, L. Veyre, C. Thieuleux, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 775–777.
- [7] M. Boualleg, S. Norsic, D. Baudouin, R. Sayah, E. A. Quadrelli, J.-M. Basset, J.-P. Candy, P. Delichere, K. Pelzer, L. Veyre, C. Thieuleux, *J. Catal.* **2011**, *284*, 184–193.
- [8] P. Laurent, D. Baudouin, B. Fenet, L. Veyre, S. Donet, C. Copéret, C. Thieuleux, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5952–5956.
- [9] C. Copéret, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1697–1708.
- [10] P. Laurent, L. Veyre, C. Thieuleux, S. Donet, C. Copéret, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 238–248.

- [11] R. Berthoud, P. Délichère, D. Gajan, W. Lukens, K. Pelzer, J. M. Basset, J. P. Candy, C. Copéret, *J. Catal.* **2008**, *260*, 387–391.
- [12] P. Dufour, S. L. Scott, C. C. Santini, F. Lefebvre, J. M. Basset, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2509–2517.
- [13] F. Héroguel, D. Gebert, M. D. Detwiler, D. Y. Zemlyanov, D. Baudouin, C. Copéret, *J. Catal.* **2014**, *316*, 260–269.
- [14] F. Héroguel, G. Siddiqi, M. D. Detwiler, D. Y. Zemlyanov, O. V. Safonova, C. Copéret, *J. Catal.* **2015**, *321*, 81–89.
- [15] M. Rimoldi, D. Fodor, J. A. Van Bokhoven, A. Mezzetti, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11314–11316.
- [16] S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3082–3084.
- [17] D. Gajan, K. Guillois, P. Delichère, J. M. Basset, J. P. Candy, V. Caps, C. Copéret, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14667–14669.
- [18] D. A. Ruddy, J. Jarupatrakorn, R. M. Rioux, J. T. Miller, M. J. McMurdo, J. L. McBee, K. A. Tupper, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6517–6527.
- [19] Y. S. Choi, E. G. Moschetta, J. T. Miller, M. Fasulo, M. J. McMurdo, R. M. Rioux, T. D. Tilley, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1166–1177.
- [20] M. Jacquemin, D. Hauwaert, D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *416*, 47–55.
- [21] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science (80-. )*. **1998**, *279*, 548–552.
- [22] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, A. Bradley F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [23] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145–4159.
- [24] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3366–3374.
- [25] B. Abécassis, Suivi in Situ de La Nucléation-Croissance de Nanoparticules d’or, Ecole Polytechnique X, **2006**.
- [26] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, P. P. Halenda Vol, R. -RnAtn Apj, R. A. Vn-Rn Atn Ac, *J. Am. Chem. Soc.* *73*, 373–380.
- [27] I. S. Chuang, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3052–3064.
- [28] G. Zhu, K. I. Fujimoto, D. Y. Zemlyanov, A. K. Datye, F. H. Ribeiro, *J. Catal.* **2004**, *225*, 170–178.
- [29] W. P. Griffith, S. D. Robinson, K. Swars, in *Gmelin Handb. Inorg. Chem.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1989**, pp. 1–39.
- [30] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, in *Chem. Elem.*, Elsevier, Oxford, **1997**, pp. 1144–1172.
- [31] G. Ketteler, D. F. Ogletree, H. Bluhm, H. Liu, E. L. D. Hebenstreit, M. Salmeron, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18269–18273.
- [32] X. Zhong, J. Zhu, J. Liu, *J. Catal.* **2005**, *236*, 9–13.
- [33] S. Penner, M. Armbrüster, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 374–392.
- [34] N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Top. Catal.* *2003 223* **2003**, *22*, 325–335.
- [35] N. A. Ivashchenko, W. Gac, V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii, S. A. Khainakov, A. V. Dikhtiarenko, S. Pasieczna-Patkowska, W. Zawadzki, *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *02*, 117–125.
- [36] A. Aznárez, A. Gil, S. A. Korili, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 82296–82309.
- [37] F. D. Manchester, A. San-Martin, J. M. Pitre, *J. Phase Equilibria* **1994**, *15*, 62–83.
- [38] S. K. Konda, A. Chen, *Mater. Today* **2016**, *19*, 100–108.
- [39] S. Li, Y. Z. Chen, Y. K. Cao, F. Liu, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **2016**, *29*, 120.
- [40] C. C. Ndaya, N. Javahiraly, A. Brioude, *Sensors (Switzerland)* **2019**, *19*, 4478.
- [41] D. G. Hunt, D. K. Ross, *J. Less-Common Met.* **1976**, *49*, 169–191.
- [42] H. Jobic, J. P. Candy, V. Perrichon, A. Renouprez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1985**, *81*, 1955–1961.
- [43] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. Van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15140–15147.
- [44] P. C. Aben, *J. Catal.* **1968**, *10*, 224–229.
- [45] S.-Y. Huang, C.-D. Huang, B.-T. Chang, C.-T. Yeh, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21783–21787.
- [46] F. Drault, C. Comminges, F. Can, L. Pirault-Roy, F. Epron, A. Le Valant, *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 819.
- [47] R. E. Benfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1107–1110.
- [48] A. Le Valant, C. Comminges, F. Can, K. Thomas, M. Houalla, F. Epron, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26374–26385.
- [49] J. P. Candy, A. El Mansour, O. A. Ferretti, G. Mabilon, J. P. Bournonville, J. M. Basset, G. Martino, *J. Catal.* **1988**, *112*, 201–209.
- [50] F. Humblot, D. Didillon, F. Lepeltier, J. P. Candy, J. Corker, O. Clause, F. Bayard, J. M. Basset, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1998**, *120*, 137–146.
- [51] F. Z. Bentahar, J. P. Candy, J. M. Basset, F. Le Peltier, B. Didillon, in *Catal. Today*, Elsevier, **2001**, pp. 303–308.
- [52] M. Boualleg, J. M. Basset, J. P. Candy, V. Caps, J. C. Jumas, S. Norsic, E. A. Quadrelli, L. Veyre, C. Thieuleux, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1729–1732.
- [53] A. Neitzel, G. Kovács, Y. Lykhach, S. M. Kozlov, N. Tsud, T. Skála, M. Vorokhta, V. Matolín, K. M. Neyman, J. Libuda, *Top. Catal.* **2017**, *60*, 522–532.
- [54] B.-S. Kim, J.-C. Lee, H.-S. Yoon, S.-K. Kim, *Mater. Trans.* **2011**, *52*, 1814–1817.
- [55] H. W. Wang, D. J. Wesolowski, T. E. Proffen, L. Vlcek, W. Wang, L. F. Allard, A. I. Kolesnikov, M. Feygenson, L. M. Anovitz, R. L. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6885–6895.
- [56] H. An, M. Yoo, H. Ha, H. Choi, E. Kang, H. Y. Kim, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–9.
- [57] F. Lawson, *Nature* **1967**, *215*, 955–956.
- [58] J. Gong, X. Wang, X. Fan, R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang, Z. Ding, *Opt. Mater. Express* **2019**, *9*, 3691–3699.
- [59] M. S. Moreno, G. Punte, G. Rigotti, R. C. Mercader, A. D. Weisz, M. A. Blesa, *Solid State Ionics* **2001**, *144*, 81–86.
- [60] H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 199–207.
- [61] J. Haber, J. H. Block, B. Delmon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1257–1306.





# Chapitre V



# Chapitre V – Tests catalytiques des catalyseurs de palladium et palladium-étain supportés en réacteurs fermé et ouvert

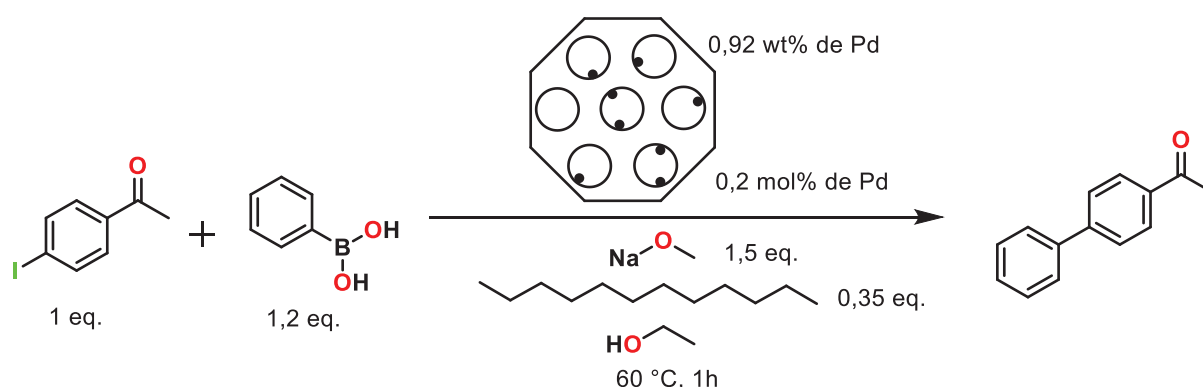
## 1. Étude des performances catalytiques de nanoparticules de palladium supportés en réacteur fermé

Dans un premier temps, il a été décidé d'étudier les performances catalytiques des différents matériaux contenant des nanoparticules de palladium après divers traitements thermiques sous flux de gaz réactif.

### 1.1. Nanoparticules supportées sur SBA-15<sub>700</sub> en réacteur fermé

#### 1.1.1. Nanoparticules non traitées

La réaction catalytique a été étudiée avec une charge catalytique cible de 0,2 mol% en palladium total par rapport au réactif limitant, la 4-iodoacétophénone. Les différents partenaires réactionnels utilisés sont rappelés dans la Figure 240. Toutefois, chaque solide catalytique portant une charge massique de palladium différente, les charges catalytiques efficaces sont légèrement différentes à chaque fois et celles-ci seront systématiquement données.

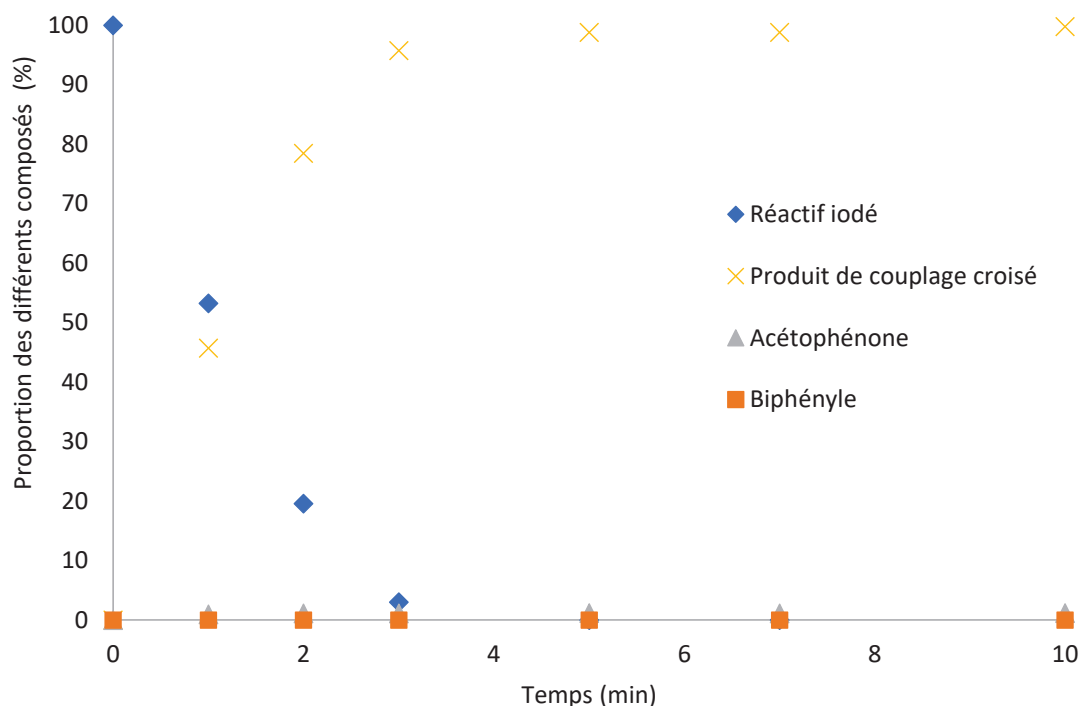


**Figure 240** – Schéma réactionnel de la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

A des fins de clarté, les productivités seront notées TON et l'unité (exprimé en  $\text{mol}_{\text{produit}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}$ ) sera omise. Aussi, ces valeurs seront données par rapport au palladium total introduit, sauf si précision de la quantité de palladium lixivié, auquel cas, cela serait indiqué. Concernant les activités, ou TOF, elles seront données en  $\text{h}^{-1}$  comme dans le Chapitre III.

La réaction est complète en 5 minutes comme montré par les données cinétiques expérimentales en Figure 241, et le rendement en produit de couplage croisé est égal à la conversion du réactif iodé puisqu'aucune déshalogénéation n'est observée. Il est obtenu environ 1 % de biphenyle correspondant à une réaction non-désirée d'homocouplage de l'acide phénylboronique en excès avec lui-même. Toutefois, aucun autre sous-produit n'est détecté après conversion complète du réactif limitant.

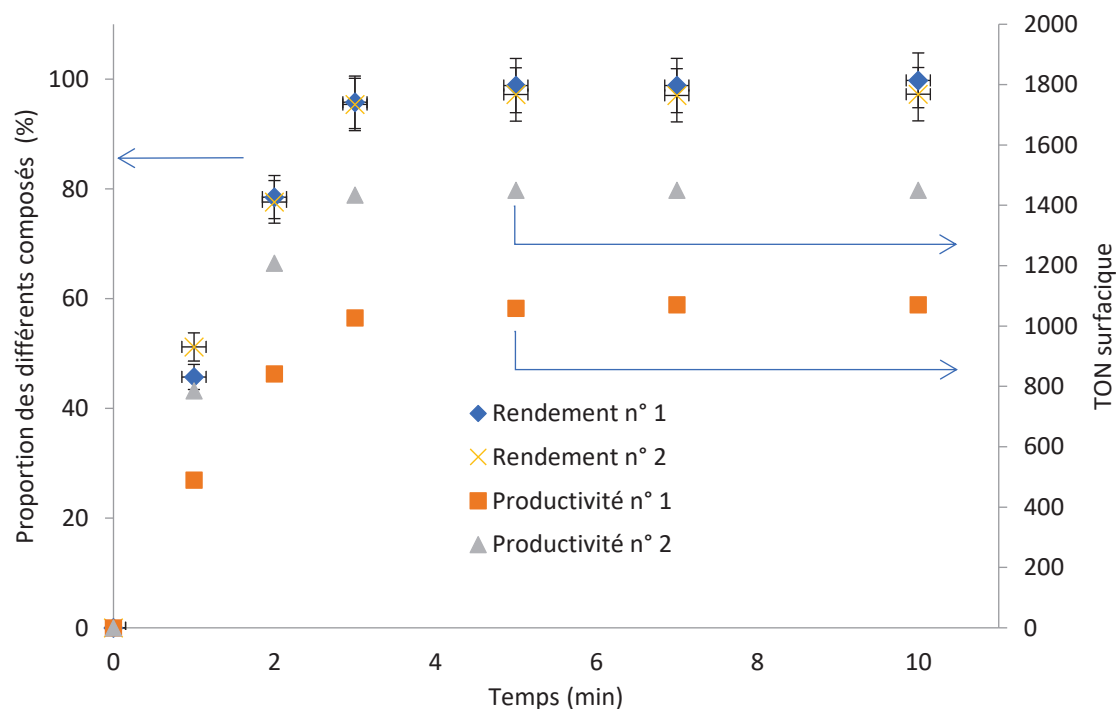




**Figure 241** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysé par des nanoparticules de palladium @ SBA-15<sub>700</sub> avec une charge catalytique de 0,2 mol% en Pd.

La productivité (TON) obtenue pour ce matériau est donc estimée à 500, valeur maximale atteignable avec cette charge catalytique. Une activité initiale (TOF) de 12'000 h<sup>-1</sup> (en considérant le Pd total et non surfacique) a été mesurée sur les deux premiers points de la courbe cinétique. L'activité initiale des nanoparticules en suspension colloïdale étant également de 12'000 h<sup>-1</sup> (par rapport au Pd total), ce support n'a donc pas d'effet sur les performances catalytiques et il n'y a pas de limitation par la diffusion des réactifs. La dispersion métallique en palladium étant d'environ 52 %, il est alors possible de remonter à une activité surfacique de 22'900 h<sup>-1</sup>. Ce dernier est calculé en divisant le TOF par la dispersion métallique.

Afin de rationaliser ces données et de les mettre en perspectives, il a été mesuré les incertitudes sur chaque point expérimental ; les rendements en produit de couplage croisé pour deux lots de catalyseurs préparés de manière identique ont été comparés. Le lot numéro 1 contient des nanoparticules de palladium de taille moyenne de 2,1 nm (dispersion métallique de 52 %) avec une charge métallique massique de 0,89 % alors que le lot numéro 2 a des tailles de particules de 1,6 nm (dispersion métallique de 64 %) et présente une charge métallique massique de 0,55 %. Les courbes de productivité surfacique (productivité divisée par la dispersion métallique) et rendements sont présentées dans la Figure 242.



**Figure 242** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysé par des nanoparticules de palladium @ SBA-15<sub>700</sub> avec une charge catalytique de 0,2 mol% en Pd pour le lot n° 1 et 0,15 mol% pour le lot n° 2.

Il est remarqué que les activités initiales surfaciques correspondant aux pentes relevées sur la courbe de la productivité surfacique sont identiques malgré une variation sur le point catalytique à une minute, là où l'incertitude sur le temps est la plus grande. Par conséquent, il est possible d'interpréter ce résultat comme la marque d'une réaction gouvernée par la cinétique chimique se déroulant à la surface de la particule, ou tout du moins une cinétique proportionnelle à la dispersion métallique.

### 1.1.2. Influence des traitements thermiques sur les performances catalytiques

L'effet des traitements thermiques sur l'état de surface des nanoparticules de palladium a ensuite été évalué grâce à la même réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura dans les mêmes conditions (température, concentrations des réactifs et traitements des aliquotes). Les résultats pour les matériaux traités à haute température sont regroupés dans le Tableau 20. Par comparaison avec le matériau qui n'a pas subi de traitement thermique autre qu'un séchage (ligne n° 1), le matériau oxydé à 500 °C puis réduit à 450 °C (ligne n° 2) présente une activité deux fois plus faible, malgré une productivité finale (TON) identique, limitée par la charge catalytique. Le matériau traité présente également la même sélectivité en produits que le matériau non traité. L'origine de la baisse d'activité lors des traitements sous flux de gaz réactifs provient donc probablement d'une modification de la surface des particules puisque la phase cristalline des particules traitées et non traitées est identique.

**Tableau 20** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd @ SBA-15<sub>700</sub> traités à 450 °C avec une charge catalytique de 0,18 mol%.

N°	Traitement	Temp.	Flux	Espèce	Taille	TON	TOF initial
1	Séchage	135 °C	-	Pd <sup>0</sup>	2,1 ± 0,3 nm	550	15'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation Réduction	500 °C 450 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	1,9 ± 0,4 nm	550	7'700 h <sup>-1</sup>
3	Réduction	450 °C	H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	2,0 ± 0,4 nm	550	7'200 h <sup>-1</sup>

Une réduction directe du matériau de départ à 450°C (ligne n° 3) conduit à des activités et productivités similaires à celles observées pour le matériau oxydé puis réduit. Il semble donc que les traitements thermiques conduisent à une diminution des activités (TOF<sub>initial</sub>) des catalyseurs. Toutefois, les matériaux « réduit » et « oxydé puis réduit » ont les mêmes activités, par conséquent la formation de l'oxyde de palladium semble être totalement réversible.

Comme la taille des nanoparticules de palladium et la phase cristalline (Pd métallique hexagonal) sont identiques pour tous les catalyseurs, la diminution d'activité entre le matériau non traité et le matériau réduit pourrait s'expliquer par un état de surface différent des nanoparticules.

Afin de déterminer si la température utilisée pour le traitement de réduction est responsable de la baisse des activités catalytiques, celle-ci a été abaissée à 350 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 21 ci-dessous.

**Tableau 21** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd @ SBA-15<sub>700</sub> traités à 350 °C avec une charge catalytique de 0,13 mol%.

N°	Traitement	Temp.	Flux	Espèce	Taille	TON	TOF initial
1	Séchage	-	-	Pd <sup>0</sup>	1,6 ± 0,3 nm	790	24'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	500 °C	Air sec	Pd <sup>δ+</sup>	1,9 ± 0,3 nm	790	2'400 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation Réduction	500 °C 350 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	1,6 ± 0,3 nm	790	16'000 h <sup>-1</sup>
4	Réduction	350 °C	H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	1,4 ± 0,3 nm	790	27'000 h <sup>-1</sup>

Ici, l'oxydation (ligne n° 2) seule conduit à la formation de nanoparticules d'oxyde de palladium dont l'activité est dix fois inférieure à celle mesurée sur les particules simplement immobilisées sur SBA-15. La bibliographie est en accord avec ce résultat car il est décrit qu'un précatalyseur contenant du Pd<sup>2+</sup> comme de l'oxyde de palladium a une activité plus faible qu'un précatalyseur de Pd<sup>0</sup>.<sup>[1]</sup>

L'activité catalytique « initiale » a été calculée après la période d'induction de quelques minutes observée. Ce phénomène d'induction n'est présent qu'avec les nanoparticules d'oxyde de Pd.

Lorsque l'oxydation est suivie d'une réduction à 350 °C (ligne n° 3), l'activité initiale augmente et se rapproche de celle des particules non traitées (16'000 h<sup>-1</sup> vs 24'000h<sup>-1</sup>). Cependant, lorsque le matériau séché subit un simple traitement de réduction (ligne n° 4), l'activité obtenue est semblable à celle du matériau non traité. La variation de 24'000 h<sup>-1</sup> à 27'000 h<sup>-1</sup> n'est pas significative compte tenu de la rapidité de la réaction. Par conséquent, il est possible d'affirmer qu'une température de réduction de 350 °C permet l'obtention de performances catalytiques similaires à celles du matériau non traité. Cependant, une oxydation à 500 °C puis une réduction à 350 °C ne permet pas de récupérer les activités du matériau non traité montrant que cette température de réduction n'est pas suffisante pour « annuler » le traitement d'oxydation mais l'emploi d'une température supérieure (450 °C) conduit à une activité plus faible que celle du matériau non traité. Afin d'optimiser davantage les températures utilisées pour les divers traitements, des expériences d'oxydation et réduction en température programmée ont été réalisées mais aucune donnée exploitable n'a pu être obtenue.

A l'exception du matériau uniquement oxydé sous air sec à 500 °C, toutes les particules présentes sur les autres matériaux (ligne n° 1, 3, et 4) présentent une phase métallique de palladium hexagonal. Une hypothèse tentant d'expliquer la valeur plus faible pour le matériau ligne n° 3 du Tableau 21 serait un état de surface différent, possiblement partiellement recouvert de SiO<sub>2</sub> (dû à l'oxydation des ligands silanes pendant le traitement d'oxydation) qui pourrait limiter l'accès des réactifs à la surface de Pd. Cette hypothèse n'est cependant pas vérifiable par chimisorption de dihydrogène puisque cette molécule peut traverser la silice.<sup>[2]</sup>

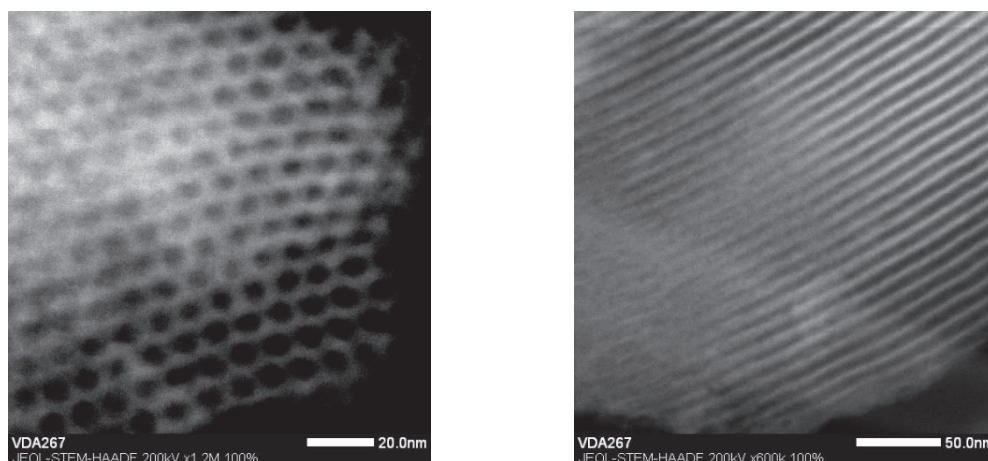
Il n'est pas possible de déterminer la quantité de palladium passant en solution car une attrition des solides catalytiques a été observée, ce qui prévient la détermination de l'existence d'une ou plusieurs espèces catalytiques selon le pré-catalyseur utilisé, car il est constaté une légère turbidité des solutions, alors que les produits sont solubles.

En conclusion, les traitements thermiques ont un impact sur les performances du catalyseur. Dès lors qu'un traitement oxydant est utilisé, les performances catalytiques sont plus faibles. Seul un traitement de réduction à une température modérée (350 °C) permet de conserver des performances catalytiques importantes et proches de celles obtenues pour le matériau non traité, suggérant un même état de surface des nanoparticules pour ces deux catalyseurs.

### 1.1.3. Devenir des catalyseurs

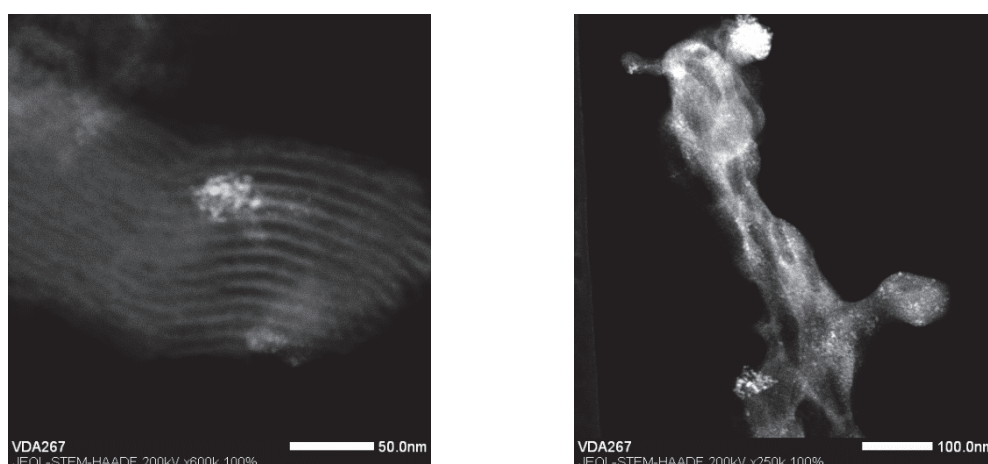
Si l'élaboration de matériaux présentant des performances catalytiques intéressantes est un objectif souhaitable, l'enjeu principal de ces travaux réside dans la compréhension des mécanismes qui prennent place durant la réaction catalytique.

Avec cette idée en tête, la microscopie électronique a été utilisée pour étudier les modifications structurales subies par les catalyseurs. Pour cela, les solides après catalyse ont été récupérés sans aucun lavage. Il est observé que la structuration de la silice n'est pas affectée par les conditions réactionnelles légèrement basiques, comme l'atteste la Figure 243. S'il n'est pas possible de déterminer si les fibres de silice ont conservé leurs dimensions, la structure des fibres est conservée.



**Figure 243** – Structure du matériau Pd @ SBA-15<sub>700</sub> séché observée après catalyse.

Des clichés de STEM-HAADF présentés en Figure 244 sont caractéristiques des différents types de solides étudiés. L'image de gauche montre les particules sur le matériau, parfois sous forme d'agglomérats, alors que l'image de droite représente des sels dans lesquels sont enchâssées des nanoparticules de palladium hors du matériau.



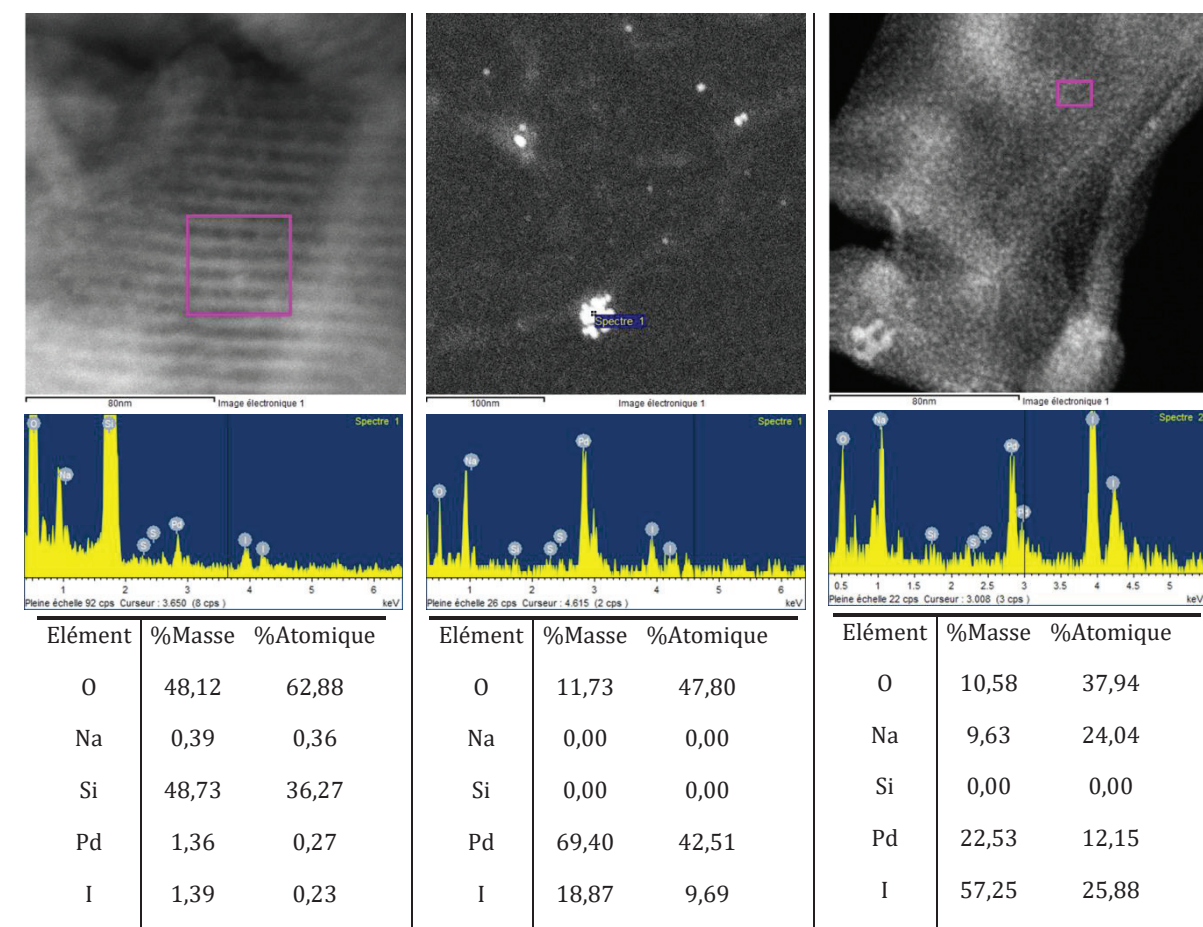
**Figure 244** – Images caractéristiques du matériau Pd @ SBA-15<sub>700</sub> séché observé après catalyse de Suzuki-Miyaura.

De petites particules de palladium similaires à celles observées avant catalyse sont également observées au sein du matériau et celles-ci coexistent avec des agrégats d'une centaine de nanomètres. Comme le suggère l'image de droite, une lixiviation de palladium se produit et conduit à la formation de solides de sels qui piègent le métal noble. Les nanoparticules ne sont donc pas solidement accrochées sur le support et peuvent se décrocher ou subir une lixiviation partielle et se redéposer en dehors de la silice.

Une analyse dispersive en énergie permet d'en savoir plus sur les éléments composant chaque solide observé. En ce qui concerne le catalyseur supporté sur la SBA-15, du palladium et de l'iode sont trouvés en quantités stœchiométriques ainsi que du sodium, comme le montre la partie gauche du Tableau 22. Cela signifie donc que le matériau n'est pas complètement dénué de palladium mais que des sels (inorganiques et organiques) se forment, possiblement de l'iodure de sodium et des boronates ou borates de sodium. Les proportions trouvées ne permettent pas d'attester la formation de diiodopalladium(II).

En dehors de la silice, des objets présentant un grand contraste sont également visibles (image du milieu – Tableau 22). Ceux-ci sont composés majoritairement de palladium. Ils peuvent correspondre à des agrégats de palladium encapsulés encore une fois dans des sels se formant soit au cours de la catalyse ou lors du séchage de la grille à proximité du métal noble. Enfin, les objets de formes diverses et de faible contraste présentés précédemment (image de droite – Tableau 22) semblent être constitués, comme auparavant, de sels organiques et inorganiques avec inclusion de palladium. À la vue du contraste, le palladium peut être soit sous forme de petites nanoparticules ou de clusters/complexes.

**Tableau 22** – Images caractéristiques de solides récupérés au fond du Schlenk après catalyse de Suzuki-Miyaura (Pd @ SBA-15<sub>700</sub> oxydé et réduit à 350 °C).

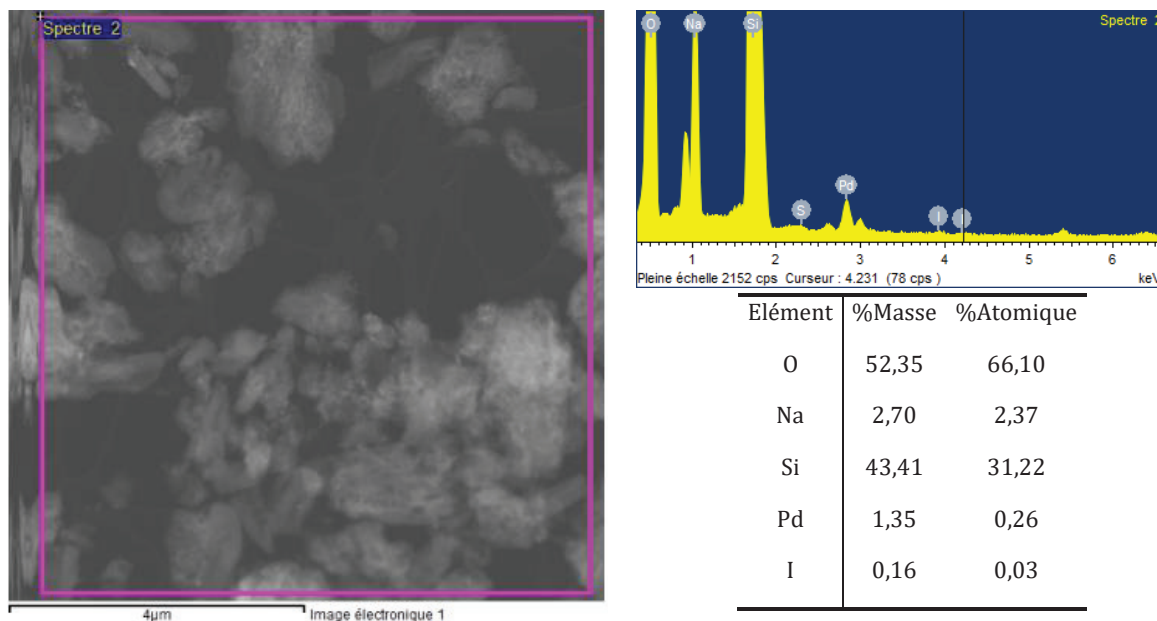


Que le catalyseur soit uniquement réduit à 350 °C ou bien oxydé et ensuite réduit à 350 °C, le devenir des catalyseurs est le même, sans pouvoir apporter de quantification permettant à ce stade de donner des explications claires concernant l'origine des performances catalytiques différentes. Par conséquent, ce support de SBA-15, quel que soit le traitement thermique subi, ne permet pas de prévenir la lixiviation du palladium, puisque du palladium est trouvé piégé dans des sels en dehors de celui-ci.

La lixiviation du palladium et la potentielle désactivation par une encapsulation dans des sels sont des phénomènes en accord avec des conclusions trouvées dans un article scientifique publié en 2021 utilisant des nanoparticules de palladium supportées sur des nanotubes de carbone traités par de l'acide nitrique à haute température afin de faire apparaître des défauts.<sup>[3]</sup> Le travail montre en effet de grandes modifications des particules supportées avec une cristallisation de bromure de potassium et borate de potassium. Un autre article montre par ailleurs que l'adsorption de produits de réaction a une grande importance, tout comme le sodium dans une moindre mesure et que cela contribue aussi à la désactivation des nanoparticules supportées sur un polymère organique.<sup>[4]</sup>

Différents articles montrent des lixiviations de métal sur tout type de supports.<sup>[5]</sup> Par ailleurs, des catalyseurs sophistiqués impliquant des nanoparticules de palladium immobilisées et recouvertes de silice dont la porosité est contrôlée ont permis de montrer que le composé iodé est une source de lixiviation.<sup>[6]</sup> En effet, lorsque le diamètre de pores de la silice ne permet pas le passage de ce composé, aucune réaction ne se produit. À l'inverse, une conversion est observée pour un composé boré ne passant pas à travers la silice. Cela indique qu'une espèce de palladium lixiviée par addition oxydante du composé iodoaryle, passe en solution au travers de la couche de silice et réagit ensuite avec le composé boré. D'autres articles suggèrent que les nanoparticules peuvent former des clusters de type Pd<sub>3</sub> qui sont actifs en catalyse.<sup>[7,8]</sup> Des calculs théoriques ont appuyé la faisabilité des réactions catalytiques avec des clusters Pd<sub>3</sub> ou Pd<sub>4</sub>.<sup>[9]</sup>

Toutefois, puisqu'il reste une certaine quantité de palladium sur le support, il est possible que le matériau puisse être encore actif comme réservoir de palladium pouvant passer en solution, soit sous forme d'atomes isolés, de complexes, de clusters ou de nanoparticules. Un inconvénient majeur reste cependant la formation de sels. Afin de les retirer, différents lavages du solide ont été réalisés, à savoir un lavage avec un mélange éthanol/eau à volume égal suivi d'un lavage à l'acétone. Entre chacune de ces étapes, le solide est séparé de la solution par centrifugation. Une image MET du catalyseur avec quantification EDXS est présentée en Figure 245. La quantité d'iode mesurée sur le solide lavé est grandement diminuée par rapport à celle présente sur le matériau initial, ce qui prouve l'efficacité du traitement, mais il reste du sodium sur le matériau, signe qu'il reste des sels en interaction forte avec la silice ou le palladium malgré les différentes étapes de lavage.



**Figure 245** – Aspect de la silice après lavage et quantification par EDXS.

En conclusion, il est possible de dire que l’immobilisation n’a pas d’impact délétère sur les performances catalytiques mais les nanoparticules de palladium subissent de grandes modifications morphologiques durant la catalyse, ce qui était déjà observé avec les suspensions colloïdales. De plus, Les traitements thermiques appliqués aux catalyseurs supportés ont quant à eux un impact sur les performances catalytiques et de hautes températures de réduction/oxydation conduisent à une activité diminuée.

## 1.2. Nanoparticules supportées sur Silicycle<sub>500</sub> en réacteur fermé

La même étude a été réalisée en utilisant des nanoparticules de palladium supportées sur silice poreuse non structurée. Les activités et productivités sont résumées dans le Tableau 23.

Le matériau uniquement séché à 135 °C présente une activité plus faible de moitié (8'800 h<sup>-1</sup>) par rapport à celle observée sur SBA-15 (15'000 h<sup>-1</sup>). Cette baisse peut provenir de la présence d'agrégats de palladium présents sur le support poreux non structuré.

Concernant l’oxydation (ligne n° 2), une baisse d’activité est de nouveau observée par rapport à celle du matériau sans traitement. Il est à noter qu’une récupération de ce solide après catalyse, lavages et séchage montre que ce dernier est toujours actif (ligne n° 3). Malgré la présence de sels sur le matériau, une catalyse à 6·10<sup>-2</sup> mol% a conduit à un TON de 2'200 avec un rendement de 98 % en produit de couplage. L’activité du catalyseur ré-utilisé est cependant plus faible que celle du catalyseur frais d’un facteur deux, l’empoisonnement de palladium par encapsulation ou interactions avec des sels étant la cause la plus logique. Un TON cumulé d’environ 3'000 montre que les TON trouvés précédemment étaient bien limités par la charge catalytique et que ce catalyseur peut être partiellement réemployé.



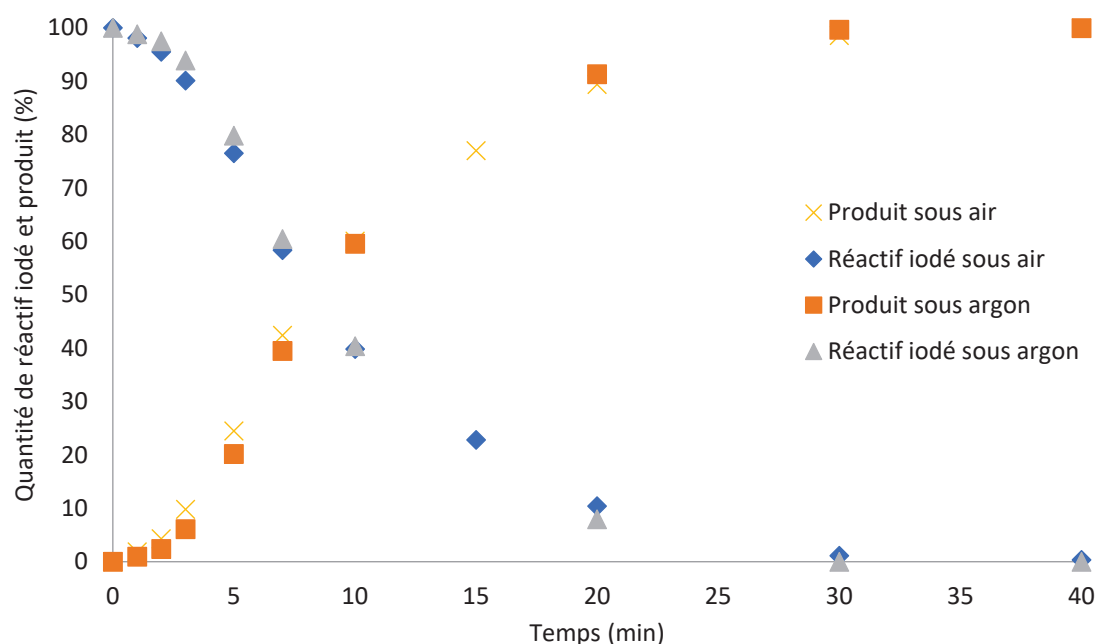
**Tableau 23** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd @ Silicycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,14 mol%.

N°	Traitement	Temp.	Flux	Espèce	Taille	TON	TOF initial
1	Séchage	-	-	Pd <sup>0</sup>	2,5 ± 0,3 nm 5,2 ± 0,8 nm + agrégats	690	8'800 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	500 °C	Air sec	Pd <sup>δ+</sup>	2,9 ± 1,2 nm + agrégats	690	3'200 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation	500 °C	Air sec	Pd <sup>δ+</sup>	lavé et réutilisé	2'200	1'500 h <sup>-1</sup>
4	Oxydation Réduction	500 °C 350 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	2,9 ± 1,4 nm + agrégats	690	8'200 h <sup>-1</sup>
5	Réduction	350 °C	H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	2,9 ± 1,0 nm + agrégats	690	5'700 h <sup>-1</sup>
6	Oxydation Réduction	500 °C 450 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	3,7 ± 1,0 nm + agrégats	690	5'000 h <sup>-1</sup>
7	Réduction	450 °C	H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	-	690	2'700 h <sup>-1</sup>

Lorsqu'une réduction est ensuite réalisée à 350 °C sur le catalyseur oxydé (ligne n° 4), l'activité initiale des particules est similaire à celle des nanoparticules n'ayant subi aucun traitement thermique et ce, malgré un élargissement de la distribution de tailles des nanoparticules. A contrario, une réduction directe à la même température (ligne n° 5) conduit à une diminution de l'activité, ce qui n'était pas le cas sur SBA-15. Ce même phénomène est observé lorsque des traitements de réduction à 450 °C sont effectués (lignes n° 6 et 7), signe d'une cohérence de résultats. Une hypothèse raisonnable serait de penser que la réduction est la cause principale de l'agglomération du Pd (agglomérats d'environ 50 nm) sur ce support particulier alors que l'oxydation réduit la mobilité des particules sur le support (potentiellement grâce à la formation d'oxyde ou de sous-oxydes de silicium SiO<sub>x</sub> lors de l'oxydation des ligands silanes de surface), limitant leur croissance lors de l'étape de réduction. Cependant, cela ne peut pas être facilement vérifié.

Sur le catalyseur oxydé, un travail sous air et sous argon a été effectué en parallèle et les courbes cinétiques obtenues (Figure 246) montrent que le catalyseur peut être invariablement utilisé sous air ou argon.

Il est donc possible que, pour une si faible charge en palladium, l'imprégnation (IWI) utilisée ne permette pas une répartition homogène des nanoparticules sur tous les grains du support en sus de l'hétérogénéité intrinsèque de ce support (grains poreux et grains non poreux), expliquant ce manque de reproductibilité.



**Figure 246** – Courbes cinétiques de consommation du réactif iodé et formation de produit avec un catalyseur de palladium oxydé @ Silicycle<sub>500</sub> sous air ou sous argon.

Les mêmes traitements thermiques ont été effectués sur ce matériau très dilué et, là aussi, aucun résultat robuste n'a pu être extrait des différents tests catalytiques.

Afin d'étudier la formation de la ou des espèces actives, il a été tenté de déterminer la quantité de palladium passant en solution au cours de la catalyse à partir des différents matériaux utilisés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 24.

**Tableau 24** – Quantification de la lixiviation de différents matériaux de Pd @ SiliCycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,14 mol% et calcul des performances catalytiques intrinsèques.

N°	Traitement	Pd <sub>lixivié</sub>	Pd <sub>lixivié</sub>	Proportion lixiviée de Pd	TON <sub>lixivié</sub>	TOF <sub>lixivié</sub>
1	Séchage	920 ppb	69 nmol	9,5 %	7'200	93'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	1075 ppb	82 nmol	12 %	6'100	27'000 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation / Réduction 350 °C	873 ppb	67 nmol	9,2 %	7'500	90'000 h <sup>-1</sup>
4	Réduction 350 °C	828 ppb	63 nmol	8,8 %	7'900	65'000 h <sup>-1</sup>
5	Oxydation / Réduction 450 °C	1021 ppb	78 nmol	11 %	6'100	46'000 h <sup>-1</sup>

Ces données sont calculées à partir des résultats de quantifications par ICP-MS de palladium en solution après séparation de la solution du solide au moyen d'un filtre ayant des pores de 0,22 µm. Il semble que tous les solides génèrent la même quantité de palladium (de l'ordre de 1 ppm). Les productivités calculées ici sont limitées par la charge

catalytique utilisée car une conversion complète en produit d'intérêt a été obtenue et cela ne permet pas de déterminer de paramètres mécanistiques pertinents.

Concernant les activités catalytiques, le matériau simplement séché reste le plus actif. L'ordre des activités trouvé en prenant en compte la quantité de palladium total est totalement conservé en prenant en compte uniquement la partie lixiviée. Aussi, le même ordre de grandeur d'activité est trouvé, ce qui pourrait laisser penser à la formation d'une seule espèce active si sont prises en compte les incertitudes de mesures expérimentales. Cela sera discuté dans le paragraphe 3.

### 1.3. Nanoparticules supportées sur Degussa<sub>500</sub> en réacteur fermé

La silice non poreuse est le dernier support à avoir été étudié. Les tests catalytiques ont été effectués avec une charge en palladium de 0,14 mol% par rapport au réactif limitant. Les performances catalytiques sont regroupées dans le Tableau 25.

**Tableau 25** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd @ Degussa<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,14 mol%.

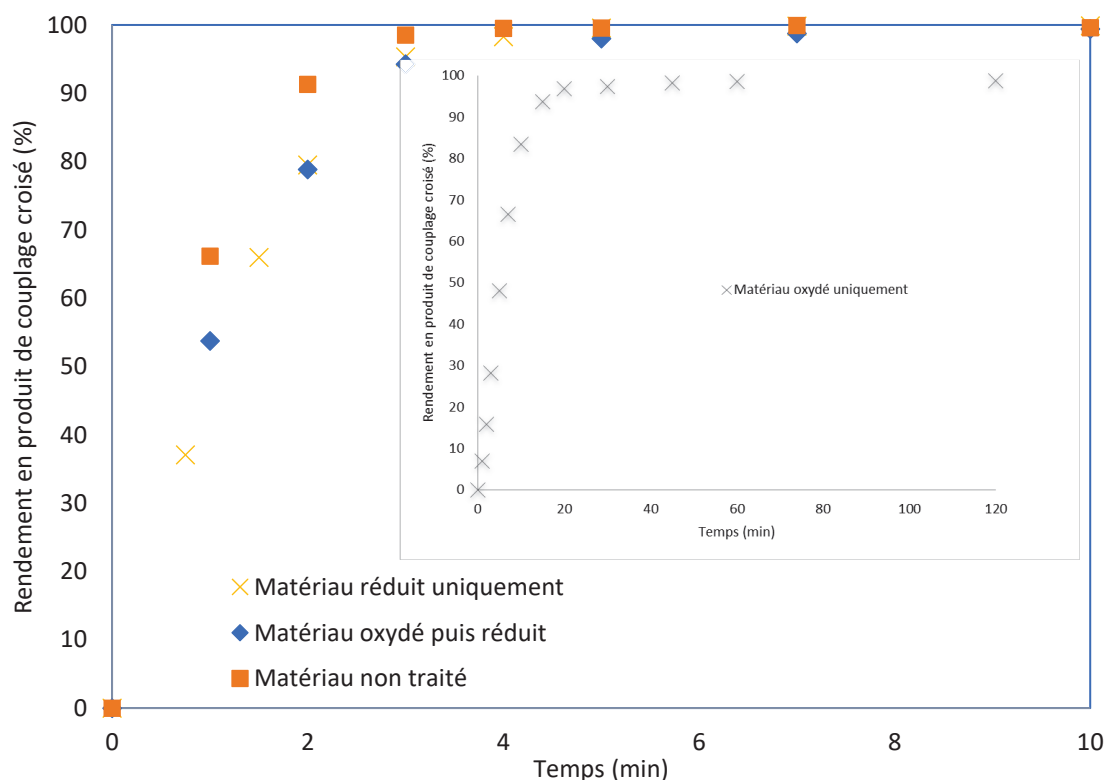
N°	Traitement	Temp.	Flux	Espèce	Taille	TON	TOF initial
1	Séchage	-	-	Pd <sup>0</sup>	1,5 ± 0,3 nm	720	29'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	500 °C	Air sec	Pd <sup>δ+</sup>	1,4 ± 0,3 nm	720	4'000 h <sup>-1</sup>
4	Oxydation Réduction	500 °C 350 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	1,6 ± 0,4 nm	720	23'000 h <sup>-1</sup>
5	Réduction	350 °C	H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	1,6 ± 0,3 nm	720	20'000 h <sup>-1</sup>

L'activité des nanoparticules immobilisées (ligne n° 1) sur ce support non poreux est multipliée par deux par rapport aux nanoparticules en suspension colloïdale (activité estimée à 11'000 h<sup>-1</sup>). Il semblerait donc que le support ait dans ce cas un effet bénéfique sur l'activité mesurée (ce que nous ne pouvons expliquer facilement à l'heure actuelle).

Différents traitements ont ensuite été réalisés comme précédemment. Une oxydation unique à 500 °C (ligne n° 2) fait grandement chuter l'activité catalytique, comme c'était le cas pour les deux autres supports, malgré un rendement quantitatif en produit de couplage croisé. Lorsqu'une réduction à 350 °C sous flux de dihydrogène est appliquée, que cela soit après oxydation (ligne n° 3) ou directement sur le matériau uniquement séché (ligne n° 4), des performances similaires sont retrouvées par rapport au matériau n'ayant pas subi de traitement.

Les particules étaient toujours bien dispersées sur le support inorganique avant et après traitements, information déterminée par STEM-HAADF. On retrouve donc les

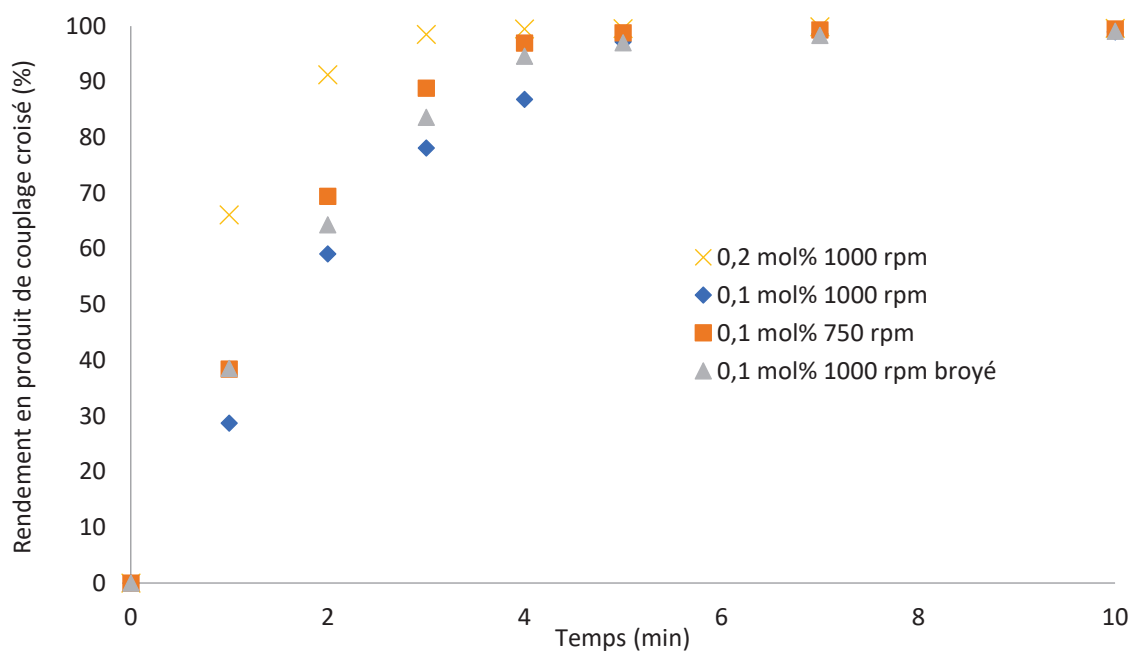
mêmes tendances que celles obtenues sur SBA-15. Cela est visible sur les courbes cinétiques de formation de produit de couplage croisé présentées dans la Figure 247.



**Figure 247** – Courbes cinétiques de formation de produit avec différents catalyseurs à base de Pd @ Degussa500. On remarque le changement d'échelle de temps pour le catalyseur uniquement oxydé avec une réaction complète en une heure.

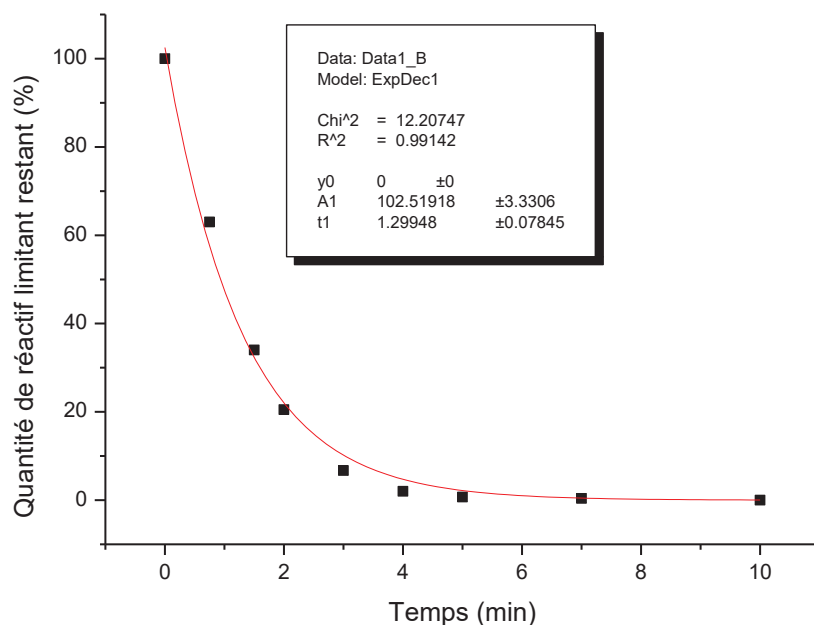
Afin de déterminer si cette courbe cinétique témoigne d'un régime chimique ou d'un régime diffusionnel, d'autres expériences ont été entreprises sur le catalyseur simplement séché et non traité sous flux de gaz réactif. Une réduction de moitié de la charge catalytique, soit 0,07 mol% en Pd, tout en conservant la même quantité de solution réactionnelle a permis d'atteindre une productivité de 1'000, et une activité identique.

Toujours à cette charge catalytique, une agitation de 700 rpm au lieu de 1'000 rpm a été utilisée, menant aux mêmes performances catalytiques, écartant un problème de transfert de masse externe. La silice imprégnée de nanoparticules de palladium a aussi été broyée et les mêmes valeurs d'activité et productivité ont été obtenues, permettant de négliger les limitations par le transfert de masse interne. Le régime chimique est donc atteint dans les conditions expérimentales présentées. Les courbes expérimentales obtenues sont présentées en Figure 248.



**Figure 248** – Courbes cinétiques de Pd @ Degussa<sub>500</sub> séché pour vérifier le régime chimique.

Des modélisations de la quantité de réactif limitant restant dans le milieu réactionnel ont été effectuées, et une décroissance exponentielle correspond au comportement observé, ce qui permet de déterminer un ordre partiel de 1 par rapport à ce réactif, comme le montre la Figure 249, avec l'exemple du matériau Pd @ Degussa<sub>500</sub> réduit.



**Figure 249** – Modélisation de la quantité de réactif limitant au cours du temps lors d'un test catalytique avec le matériau Pd @ Degussa<sub>500</sub> réduit.

Sur ces matériaux où les nanoparticules de palladium ont été déposées sur une silice non poreuse, une hypothèse de travail est que les nanoparticules, ou des espèces palladiées issues de ces dernières, sont libérées de manière différente et évitent une désactivation rapide par rapport à la suspension colloïdale. Mais l'origine de cette

lixiviation reste incertaine. Il a alors été décidé de placer le solide simplement imprégné (ligne n° 1) dans de l'éthanol anhydre mais non distillé.

Après filtration, grâce à un filtre de porosité de 0,22  $\mu\text{m}$ , la solution obtenue est utilisée comme catalyseur pour une réaction de couplage croisée dans des conditions identiques aux tests précédents. Il est observé une conversion quasi-quantitative (96%) après 20 h de réaction, ce qui signifie que le solvant seul permet la génération d'espèces catalytiquement actives. La lixiviation de palladium par le solvant seul, en particulier l'éthanol, a déjà été décrite dans des articles scientifiques.<sup>[10-12]</sup>

Par conséquent, les lavages des catalyseurs afin de retrouver une activité sont certes efficaces, mais non sans conséquence et une partie du palladium passe en solution, conduisant à une déplétion métallique du support solide. Les mécanismes de génération d'espèces en solution peuvent être différents de ceux en présence des réactifs.

La quantification de palladium passant en solution a été effectuée par ICP-MS et les résultats des performances catalytiques par rapport au palladium lixivié sont présentés dans le Tableau 26.

**Tableau 26** – Quantification de la lixiviation de différents matériaux de Pd @ Degussa500 avec une charge catalytique de 0,14 mol% et calcul des performances catalytiques intrinsèques.

N°	Traitement	Pd <sub>lixivié</sub>	Pd <sub>lixivié</sub>	Proportion lixivié de Pd	TON <sub>lixivié</sub>	TOF <sub>lixivié</sub>
1	Séchage	576 ppb	44 nmol	6,4 %	11'000	450'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	829 ppb	63 nmol	9,2 %	7'800	44'000 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation / Réduction 350 °C	668 ppb	51 nmol	7,4 %	9'800	310'000 h <sup>-1</sup>

Concernant le matériau simplement séché, si l'hypothèse d'une catalyse uniquement portée par l'espèce en solution est avérée, il est obtenu une activité de 450'000 h<sup>-1</sup>. Le matériau oxydé à 500 °C génère un peu plus de palladium en solution mais l'activité catalytique ramenée au palladium en solution est plus faible d'un ordre de grandeur (44'000 h<sup>-1</sup>). L'état d'oxydation de la source de palladium semble donc avoir un effet non négligeable sur l'activité catalytique. Le matériau oxydé et réduit présente une lixiviation de 7 % du palladium total, conduisant à une activité de 310'000 h<sup>-1</sup>. L'ordre déterminé en prenant en compte la quantité de palladium total, à savoir matériau séché  $\approx$  réduit  $\approx$  oxydé et réduit > oxydé est par conséquent retrouvé en prenant en compte uniquement la partie de palladium en solution. Le fait que le catalyseur oxydé donne un TOF<sub>lixivié</sub> très différent des autres catalyseurs n'a pas d'explication à ce jour et ne doit pas être sur-interprété. La reproduction de ces résultats serait nécessaire avant de chercher une explication.

## 2. Etude des performances catalytiques de nanoparticules de palladium supportées en réacteur continu

Ayant pour objectif de recueillir des données mécanistiques sur l'évolution du palladium durant la catalyse, les catalyseurs composés de nanoparticules de palladium sur silice poreuse Silicycle<sub>500</sub> ayant subi différents traitements ont été utilisés pour préparer des lits fixes.

### 2.1. Mise en place du montage expérimental

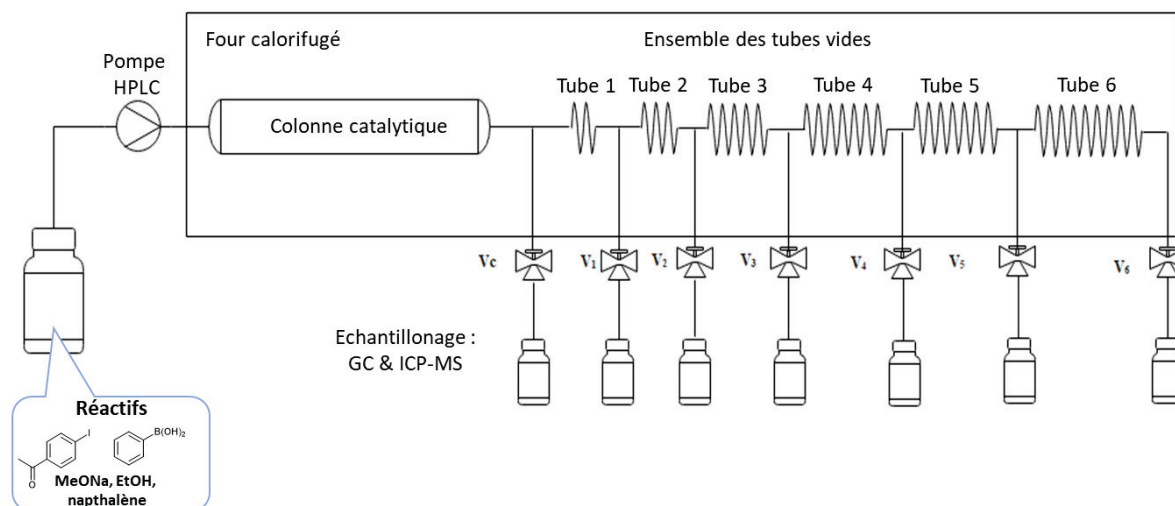
Dans le cadre du projet HYPERCAT, la docteure Amira Jabbari-Hichri a utilisé un système contenant une colonne garnie du catalyseur solide (lit fixe) et connectée à une série de tubes vides pour déterminer, par passage d'une solution contenant tous les partenaires réactionnels, les contributions solides et liquides des espèces catalytiques.

En effet, a priori, deux mécanismes peuvent coexister, une catalyse homogène (Pd en solution) et une catalyse hétérogène sur un support (due à une activité à la surface des nanoparticules ou à la présence d'une lixiviation de palladium mais avec re-dépôt sur le support avant la sortie du lit fixe).<sup>[13]</sup>

La colonne catalytique est munie de chaque côté de filtres de porosité de 2  $\mu\text{m}$  afin de prévenir un entraînement mécanique du catalyseur. Des montages similaires impliquant des complexes de palladium immobilisés sur MOF<sup>[14]</sup> ou des nanoparticules sur différents supports inorganiques<sup>[15]</sup> sont trouvés dans la bibliographie scientifique, mais ceux-ci ne s'attachent pas à décrire précisément ce qui se passe en solution.

Par ailleurs, un cocktail d'espèces de palladium peut coexister dans le milieu réactionnel et il est difficile de corrélérer une activité unique à chacune d'entre elles.<sup>[16-18]</sup> C'est donc ici que résident l'originalité et la force de la proposition de ce montage expérimental.

Comme montré en Figure 250, à la sortie du lit fixe, le contenu de la solution est analysé. Le mélange réactionnel s'écoule ensuite dans des tubes vides en PFA, un fluoropolymère inerte, et est analysé (GC et ICP-MS) à différentes longueurs du tube. Tout ceci est thermostaté à 60 °C afin d'avoir les conditions les plus proches possibles des tests en réacteur fermé. Seule la concentration de la solution de réactifs a dû être diminuée afin de prévenir la formation importante de sels durant la réaction qui provoque des colmatages.



**Figure 250** – Schéma du montage expérimental utilisé pour la réaction en flux continu.

De manière simplifiée, si les conversions dans les tubes vides sont supérieures à celle mesurée à la sortie de la colonne catalytique, alors une espèce catalytiquement active passe en solution, et donc une activité est attribuée à du palladium en phase liquide. Dans le cas contraire, la catalyse se passe au contact du matériau. L'analyse de ce type de données est détaillée dans deux articles récents du laboratoire.<sup>[19,20]</sup>

Le débit volumique utilisé ainsi que les volumes de chaque section de tubes vides ont été optimisés afin d'obtenir des profils cinétiques complets. Chaque expérience consiste en un passage de la solution catalytique dans toute la longueur du montage et il est attendu 1 heure entre deux cycles de prélèvements, permettant à la solution de réactifs de traverser de nouveau l'intégralité de la colonne catalytique et l'ensemble des tubes vides. Toutes ces données sont détaillées en partie expérimentale.

Les différents temps de séjour correspondent à différentes longueurs de tubes auxquels sont connectés des vannes pour faire des prélèvements réguliers avec un débit constant de liquide de 0,5 mL/min. Cela est récapitulé dans le Tableau 27.

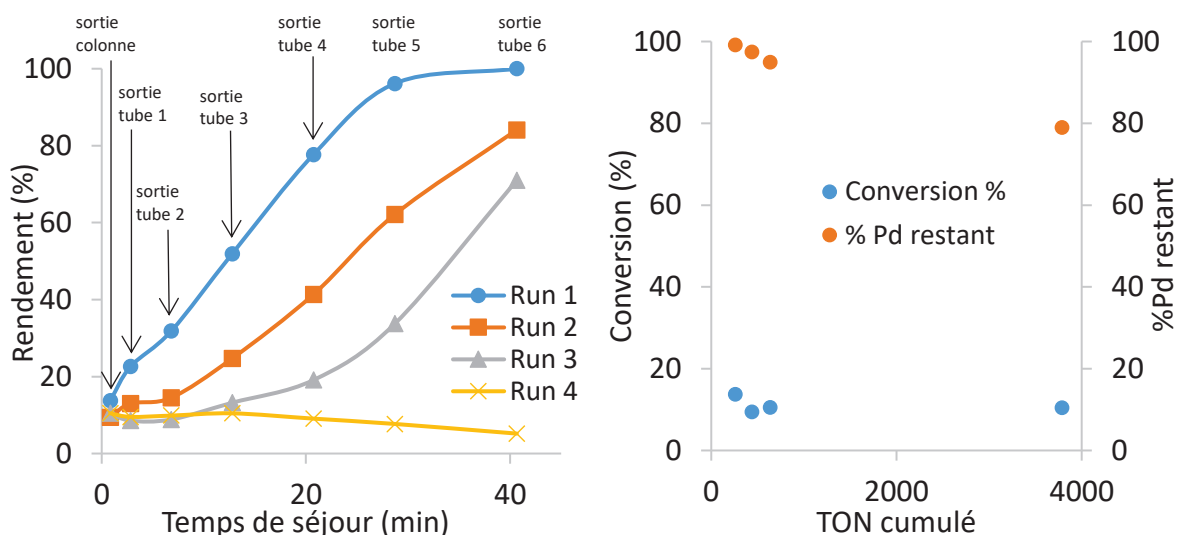
**Tableau 27** – Temps de séjour associés aux longueurs et volumes de tubes.

Nom	Sortie colonne	Sortie tube 1	Sortie tube 2	Sortie tube 3	Sortie tube 4	Sortie tube 5	Sortie tube 6
<b>Volume cumulé</b>	-	2 mL	4 mL	7 mL	11 mL	15 mL	20 mL
<b>Longueur cumulé</b>	-	1 m	2 m	3,5 m	5,5 m	7,5 m	10 m
<b>Temps de séjour</b>	0,6 min	2,6 min	6,6 min	12,6 min	20,5 min	28,5 min	40,4 min



## 2.2. Étude du palladium non traité sur silice poreuse non structurée

Le catalyseur de palladium sur silice poreuse (Pd @ Silicycle<sub>500</sub>) sans traitement thermique a été étudié. Les données catalytiques sont présentées en Figure 251. Les rendements en produit de couplage croisé sont égaux à la conversion puisqu'aucun sous-produit n'a été observé. La quantité de palladium résiduelle dans le lit fixe est tracée en fonction de la durée de vie du catalyseur, mesurée en TON cumulé. Deux colonnes garnies ont été préparées avec le même catalyseur, et les résultats sont répétables à 8% près au maximum, permettant d'attester la reproductibilité des résultats expérimentaux.



**Figure 251** – Gauche : courbes cinétiques de formation de produit de couplage croisé à partir de Pd @ Silicycle<sub>500</sub>. Droite, calcul de la conversion en fonction du TON cumulé au cours de la catalyse et calcul de la quantité de palladium restant dans le lit fixe à partir des données de lixiviation.

La première information sur le mécanisme de catalyse est donnée par l'évolution du rendement en produit en fonction du temps de séjour de la solution catalytique dans l'ensemble des tubes vides. Puisque la conversion est croissante en fonction de la longueur de tube et supérieure à celle mesurée en sortie de la colonne contenant le catalyseur solide (jusqu'à 100 % par rapport à environ 10 % en sortie de colonne), alors il est possible de dire que la catalyse se passe quasi exclusivement en phase liquide. Deux hypothèses sont alors possibles, (i) les nanoparticules de décrochent du support au cours de la catalyse, ou (ii) les nanoparticules supportées subissent une lixiviation, générant des complexes ou clusters de palladium solubles dans le milieu réactionnel.

Il est aussi observé, à partir de l'évolution des rendements en produit au cours des différents passages de solution, que le système n'est pas en régime stationnaire, ce qui peut être compris par une déplétion progressive en palladium du lit catalytique. En effet, si la colonne catalytique générait la même quantité de palladium au cours du temps sans s'épuiser en palladium, les courbes des différents « runs » devraient être superposables.

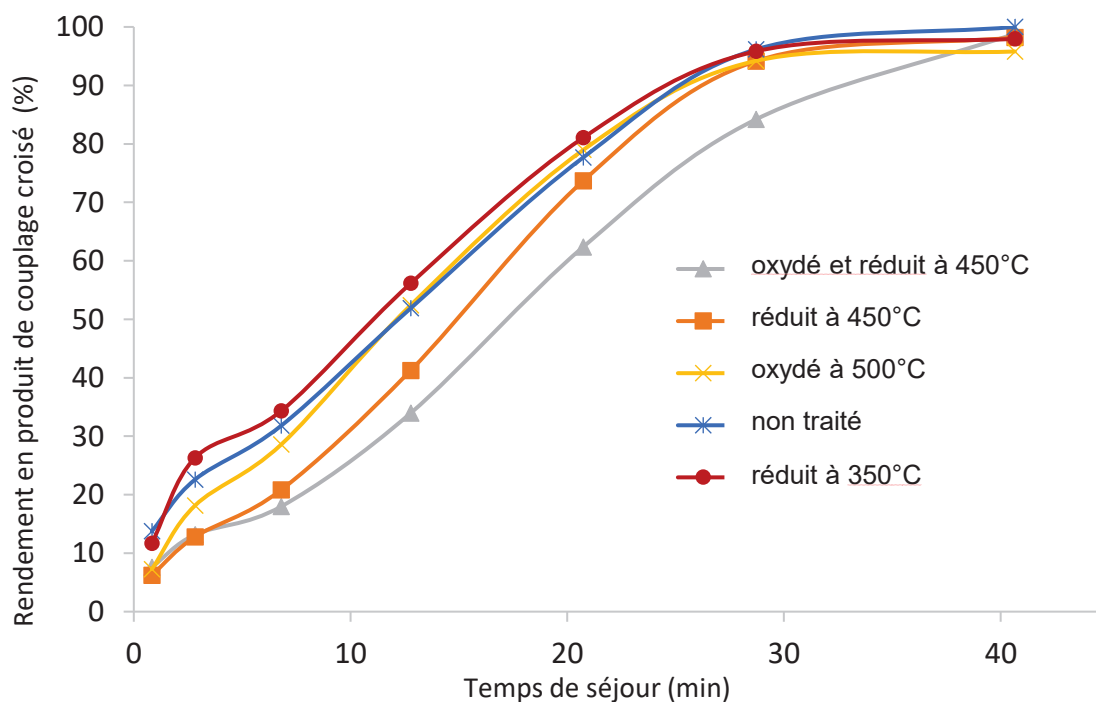
Après une nuit de fonctionnement en continu sans prélèvement, une nouvelle série de prélèvements a été effectuée (nommée Run 4). La conversion en sortie de lit fixe catalytique est d'environ 10 % et celle-ci n'augmente plus dans les tubes vides. Une

hypothèse de travail est donc que durant les premiers passages de la solution réactionnelle, une quantité de palladium est emportée dans la phase liquide et qu'après 20 h de fonctionnement, la colonne n'est plus capable de générer une espèce en solution susceptible de sortir du lit fixe, mais qu'une catalyse dans le lit fixe (hétérogène ou homogène) à hauteur de 10 % est toujours présente.

La lixiviation de palladium en solution a été estimée à 15 ppb par ICP-MS. Par conséquent, malgré 80 % de palladium restant sur le support, la génération d'espèces actives n'est plus possible. Cela est cohérent avec l'hypothèse de formation de sels au cours de la catalyse qui viennent recouvrir les particules et empêchent la lixiviation du palladium.

### 2.3. Extension aux matériaux ayant subi des traitements thermiques sous flux de gaz réactif

Tous les autres matériaux ont été analysés par la Dr Amira Jabbari-Hichri de la même manière. Ceux-ci présentent des profils cinétiques très similaires lors du premier passage de la solution catalytique le long du montage expérimental comme l'attestent les courbes de la Figure 252.

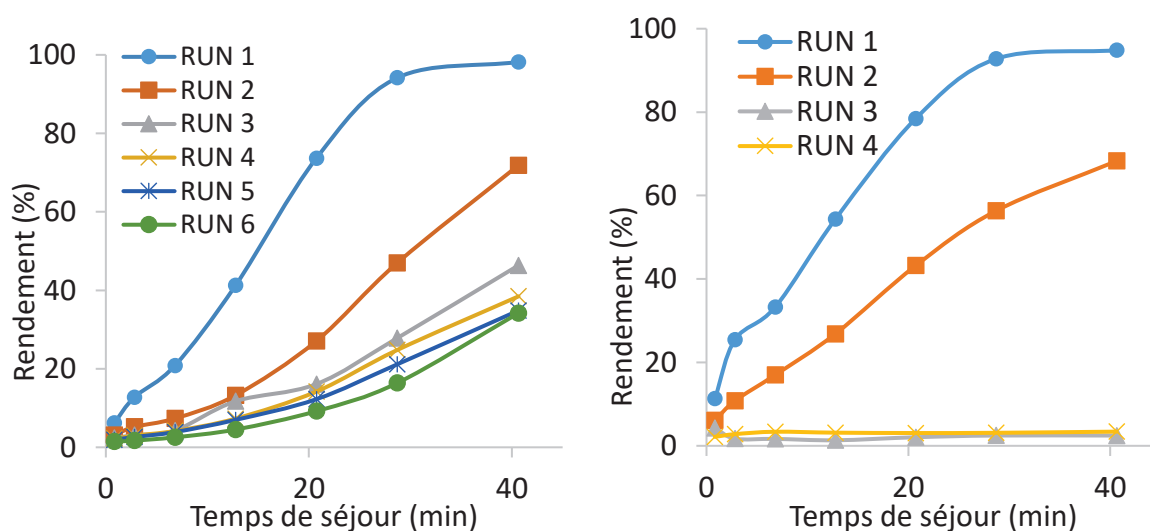


**Figure 252** – Courbes cinétiques de formation de produit à partir de matériaux de palladium sur Silicycle<sub>500</sub> sur les traitements subis.

Contrairement au réacteur fermé, tous les matériaux synthétisés présentent les mêmes tendances. Le catalyseur oxydé est aussi actif et productif que le matériau non traité. Le matériau oxydé ou oxydé puis réduit à haute température permet de générer en solution une espèce aussi active que le matériau uniquement séché ou réduit à plus basse

température. Le matériau oxydé puis réduit à 350 °C n'a pas été étudié à cause de problèmes techniques répétés. Une comparaison quantitative entre réacteur fermé et réacteur ouvert n'est cependant pas possible compte tenu des paramètres expérimentaux non transposables. Toutefois, il est possible de dire qu'avec les mêmes quantités de solides garnissant la colonne catalytique, lors des premiers instants de fonctionnement, tous génèrent des espèces en solution qui permettent le couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Une quantification de cette activité sera proposée dans la suite de ce chapitre.

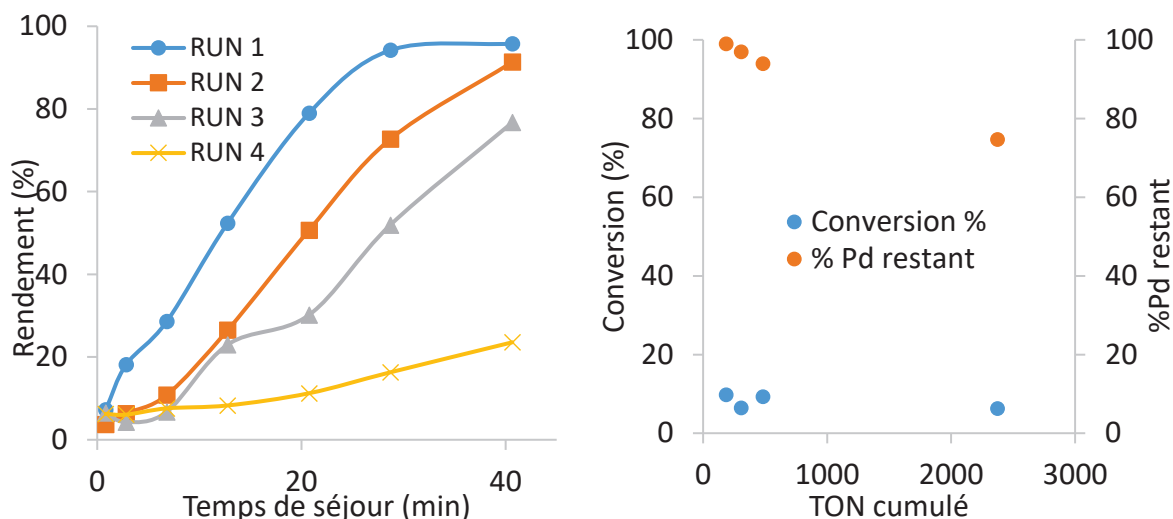
De manière intéressante, tous les catalyseurs traités en température sous flux de gaz réactif ne présentent pas les mêmes comportements après 20 h de fonctionnement. Le catalyseur oxydé puis réduit à 450 °C tout comme celui uniquement réduit à 350 °C ne présentent plus d'activité après une nuit comme le catalyseur simplement séché, mais le catalyseur réduit à 450 °C ainsi que celui oxydé à 500 °C permettent toujours une conversion en phase liquide après passage sur la colonne garnie de catalyseur. Pourtant, ces colonnes ont été préparées avec la même quantité de silice poreuse imprégnée ayant la même charge métallique. Les courbes des matériaux réduits à 350 °C et 450 °C sont présentées en Figure 253.



**Figure 253** – Courbes cinétiques de formation de produit à partir de matériaux de palladium réduit à 450 °C (gauche) et 350 °C (droite) sur Silicycle<sub>500</sub>.

Même s'il reste environ 50 % de palladium sur les deux solides catalytiques, celui traité à plus haute température est toujours capable de produire des espèces de palladium en solution actives pour le couplage après 20 h de fonctionnement, là où celui traité à plus faible température en est incapable et devient inactif après 3 h de fonctionnement. La stabilité des deux solides semble donc différente, et il a été remarqué que des catalyseurs commerciaux présentant des agrégats de Pd se désactivent moins vite que ceux comportant de petites nanoparticules.

Le matériau oxydé a permis la préparation de deux colonnes garnies, permettant de valider la reproductibilité des résultats. Ceux-ci sont présentés dans la Figure 254.



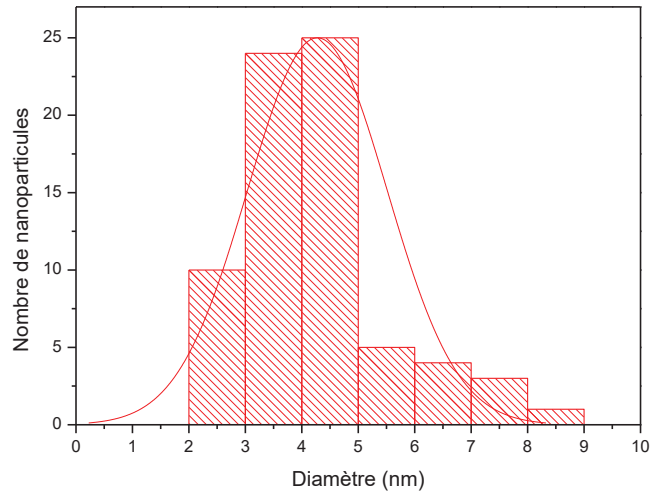
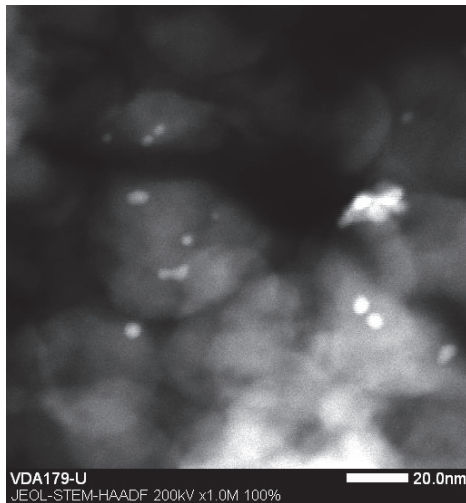
**Figure 254** – Gauche : courbes cinétiques de formation de produit à partir de palladium oxydé à 500 °C @ Silicycle<sub>500</sub>. Droite, calcul de la conversion en fonction du TON cumulé au cours de la catalyse et calcul de la quantité de palladium restant dans le lit fixe.

Après 20 h de fonctionnement (Run 4), une activité en solution est toujours mesurable et la quantité de palladium lixivié est estimée à 18 ppb, ce qui signifie que 75 % du palladium est encore sur le matériau, soit du même ordre de grandeur que la charge trouvée sur matériau non oxydé (80 % de palladium résiduel). Or, le TON cumulé est ici seulement de 2'400 contre 3'800 dans le cas du matériau non traité.

Une hypothèse pourrait être que la désactivation apparaît à un même TON cumulé, mais cela a été invalidé par le matériau réduit à 350 °C présentant une désactivation en phase liquide pour un TON de 500, ce qui est significativement plus faible que les valeurs mentionnées plus haut. Ces données seules ne permettent donc pas d'établir une relation de cause à effet et il est difficile de trouver une explication aux résultats trouvés ici.

## 2.4. Devenir du lit catalytique

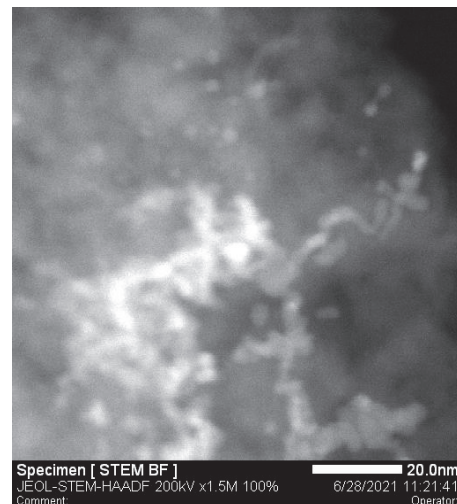
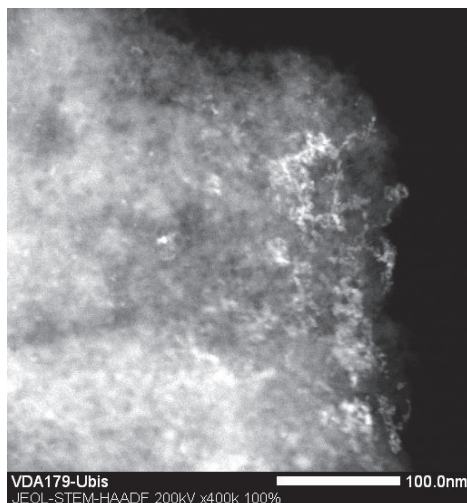
Les matériaux ont aussi été étudiés par MET après catalyse comme cela a été fait lors des tests en réacteur fermé. L'exemple des nanoparticules simplement déposées sur le support Silicycle sera le fil rouge de l'étude, mais les autres supports présentent les mêmes phénomènes. Au départ, il y avait sensiblement deux populations distinctes, de  $2,5 \pm 0,3$  nm (85 % des particules isolées) et  $5,2 \pm 0,8$  nm (15 %) plus quelques agrégats. Après catalyse et lavages du matériau, il est obtenu deux nouvelles populations. La première est composée de nanoparticules isolées, comme le montre la Figure 255.



**Figure 255** – Images du matériau Pd @ Silicycle<sub>500</sub> après catalyse et tentative de mesure des particules isolées présentes.

Une tentative de mesure de ces dernières permet d’obtenir une taille moyenne de  $4,3 \pm 1,2$  nm, mais les formes sont variées. Il est donc possible que ces modifications structurales importantes soient le signe d’une lixiviation puis d’une redéposition de palladium sur le solide en fin ou au cours de la catalyse. Une étude EDS permet d’attester que ce qui est mesuré est uniquement du palladium et non des sels cristallisés.

Mais un autre phénomène se produit à côté de cela, comme l’atteste la Figure 256, l’apparition de chapelets de nanoparticules de palladium qui fusionnent parfois entre elles et ces chapelets sont répartis de manière très inhomogène. Cette observation suggère un phénomène de lixiviation et redéposition du palladium.



**Figure 256** – Chapelets de palladium sur Silicycle<sub>500</sub> après catalyse de couplage croisé.

Sur les matériaux présentant initialement de gros agglomérats de palladium comme c’est le cas après réduction à haute température, il est difficile de savoir si ceux-ci subissent une croissance ou si de nouveaux agglomérats se forment durant la catalyse à cause de l’inhomogénéité initiale.

## 2.5. A la recherche de l'espèce active

L'enjeu principal de l'étude de la réaction de Suzuki-Miyaura en flux est l'obtention de données mécanistiques. A cette fin, la quantité de palladium lixivié a été déterminée et a pu permettre de calculer l'activité à iso-conversion dans le tube vide. Afin de s'affranchir de la contribution de la colonne garnie de catalyseur, il a été vérifié que la conversion en sortie du lit fixe était du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs et pas trop importante pour distinguer de manière précise les possibles différents mécanismes réactionnels au contact ou en l'absence de support. Les résultats sont présentés dans le Tableau 28.

La quantité de palladium lixivié (notée  $m_{\text{Pd lixivié}}$ ) est déterminée par ICP-MS. Les valeurs de TON cumulé de la colonne (notées  $\text{TON}_{\text{cumulé colonne}}$ ) dépendent de la quantité de palladium restant sur la colonne catalytique calculée par rapport à la quantité lixiviée. Les TOF lixiviés calculés ont été déterminés à 50 % de conversion (notés  $\text{TOF}_{\text{lixivié calc}}$ ) en modélisant la courbe expérimentale par un polynôme d'ordre 2 et en extrapolant la vitesse à 50 % de conversion (conversion = rendement en produit de couplage croisé). Les TOF lixiviés expérimentaux (notés  $\text{TOF}_{\text{lixivié exp}}$ ) sont calculés sur un point expérimental mesuré par GC le plus proche des 50 % de conversion et la valeur est donnée entre parenthèses.

**Tableau 28** – Données cinétiques de couplage de Suzuki-Miyaura en réacteur en flux par matériau de palladium @ Silicycle<sub>500</sub>, 12mg de catalyseur.

N°	Traitement	$m_{\text{Pd lixivié}}$	Conversion colonne	$\text{TON}_{\text{cumulé colonne}}$	$\text{TOF}_{\text{lixivié calc}}$	$\text{TOF}_{\text{lixivié exp}}$ (conversion)
1	Séchage	15 ppb	14 %	3'800	450'000 h <sup>-1</sup>	410'000 h <sup>-1</sup> (52 %)
2	Oxydation	18 ppb	10 %	2'400	390'000 h <sup>-1</sup>	370'000 h <sup>-1</sup> (55 %)
3	Oxydation / réduction / 450 °C	22 ppb	9 %	1'800	240'000 h <sup>-1</sup>	290'000 h <sup>-1</sup> (63 %)
4	Réduction / 450 °C	24 ppb	9 %	2'500	250'000 h <sup>-1</sup>	270'000 h <sup>-1</sup> (43 %)
5	Réduction / 350 °C	177 ppb	13 %	1'500	42'000 h <sup>-1</sup>	41'000 h <sup>-1</sup> (57 %)

Par ailleurs il est important de souligner que la détermination d'activité n'est pas simple et, selon la modélisation employée pour déterminer une valeur à 50 % de conversion, les valeurs extrapolées sont différentes mais restent néanmoins proches des activités mesurées expérimentalement à des conversions proches de 50 %.

Tous les catalyseurs, constituant les différentes colonnes garnies préparées avec la même quantité de solide (12 mg, soit 42 µg de Pd correspondant à 0,4 µmol), présentent, avec un même débit de solution, des conversions mesurées en sortie de colonne similaires et les quantités de palladium lixivié sont très proches, de l'ordre de la dizaine de ppb. Il

est à noter que la lixiviation à partir de nanoparticules a déjà été démontrée dans la littérature grâce à l'utilisation de filtres de 5 nm de diamètre avec des particules de Pd supportées de 15 nm.<sup>[21]</sup> Cependant il n'avait pas été clarifié dans cet article si le palladium était sous forme de clusters/d'atomes isolés ou de complexes formés à partir d'une des étapes du cycle catalytique.

Dans notre cas, les activités calculées à iso-conversion (50 %) sont du même ordre de grandeur pour tous les solides sauf le matériau uniquement réduit. Cependant, la différence observée (facteur deux entre les valeurs les plus extrêmes) n'est pas significative étant donné la difficulté de mesurer une aussi faible quantité de palladium passant en solution (quelques ppb).

De même, ces activités mesurées par rapport à la quantité de palladium lixivié sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans la littérature.<sup>[20]</sup> Cependant, les valeurs d'activités sont bien plus importantes que celles mesurées en réacteur fermé dans la majorité des cas. Toutefois, dans chaque type de réacteur, les ordres de grandeur des  $TOF_{\text{lixivié}}$  sont semblables pour tous les catalyseurs, à deux exceptions près. En batch, le catalyseur oxydé présente un  $TOF_{\text{lixivié}}$  sensiblement plus faible, alors qu'en continu, c'est le catalyseur réduit à 350°C qui se démarque. Le fait que ce ne sont pas les mêmes catalyseurs qui se conduisent différemment des autres met en cause la fiabilité de l'analyse de Pd lixivié plutôt qu'un mécanisme différent. Ainsi, à la vue de ces valeurs d'activité et de lixiviation, il est possible de faire l'hypothèse de l'existence d'une unique espèce active lixiviée et générée par des précatalyseurs solides. En effet, le nombre de tours par unité de temps et le taux de lixiviation métallique est similaire, et ce quel que soit le précatalyseur solide. Cette hypothèse a aussi été proposée et validée dans la littérature par une étude cinétique impliquant des réactions compétitives de couplage de Suzuki-Miyaura de chlorure d'aryles portant des substituants différents.<sup>[22]</sup>

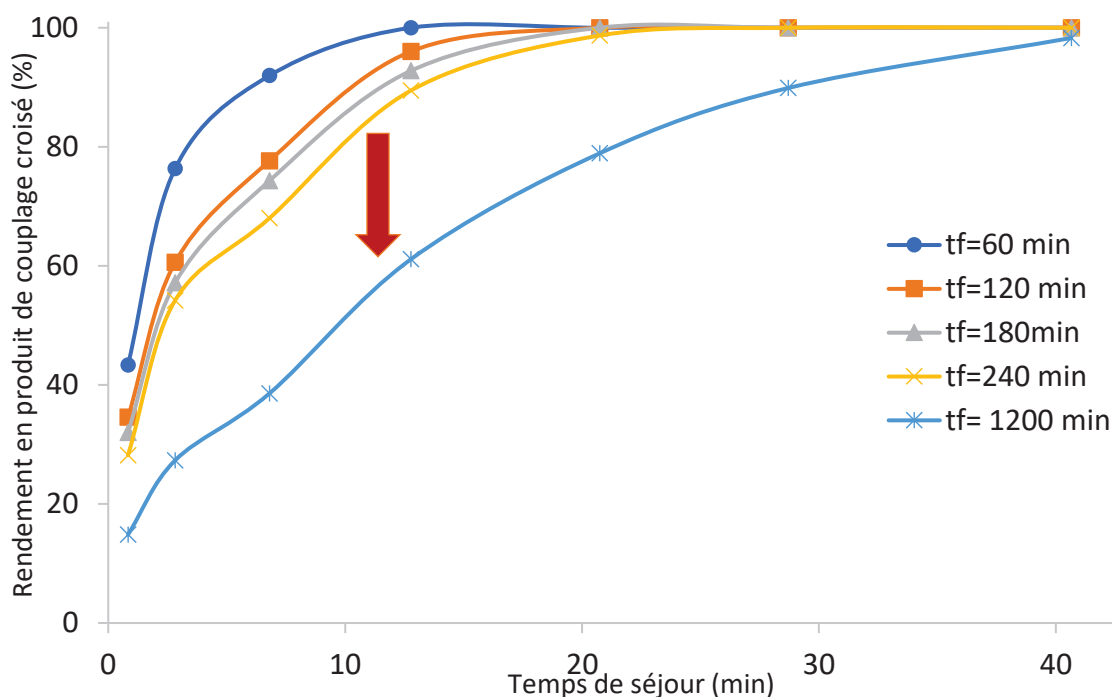
Cependant, décrire ce qui se passe dans la colonne est complexe car un mécanisme hétérogène peut coexister avec un mécanisme homogène ou bien des phénomènes de passage en solution et redéposition. Les premières modélisations semblent suggérer que le mécanisme hétérogène est négligeable puisque les extrapolations de conversion au temps  $t=0$  passent très près de l'origine ( $\sim 0\%$ ).

Concernant le solide uniquement réduit à 350 °C, la quantité de palladium lixivié est supérieure d'un ordre de grandeur à celles obtenues pour les autres solides. Il serait intéressant de reproduire l'expérience avec le catalyseur réduit à 350 °C afin d'attester de la robustesse des résultats car elle n'a été effectuée qu'une seule fois contrairement au matériau non traité ou oxydé par exemple. A l'heure actuelle, aucune explication rationnelle n'a pu être proposée concernant la différence d'activité entre le matériau juste séché ou le matériau réduit à 450 °C et le matériau réduit à 350 °C. En effet, le matériau non traité et celui réduit à 450 °C génèrent la même quantité de palladium en solution, présentent la même phase cristalline de Pd hexagonal (information attestée par HRTEM) et ont toujours les ligands silanes à la surface des nanoparticules et/ou de la silice (information confirmée par DRIFTS). Le matériau réduit à 350 °C exhibe les mêmes

propriétés que les deux précédents mais semble générer beaucoup plus de palladium en solution que les deux autres.

## 2.6. Changement d'échelle sur le catalyseur oxydé

Concernant le catalyseur de palladium oxydé sur SiliCycle, une réaction impliquant une plus grande quantité de catalyseur (~ 200 mg vs 12 mg) a été réalisée afin d'étudier les possibles différences de comportements ainsi que la possibilité de réutilisation du catalyseur. Les courbes de formation de produit de couplage croisé sont présentées en Figure 257.

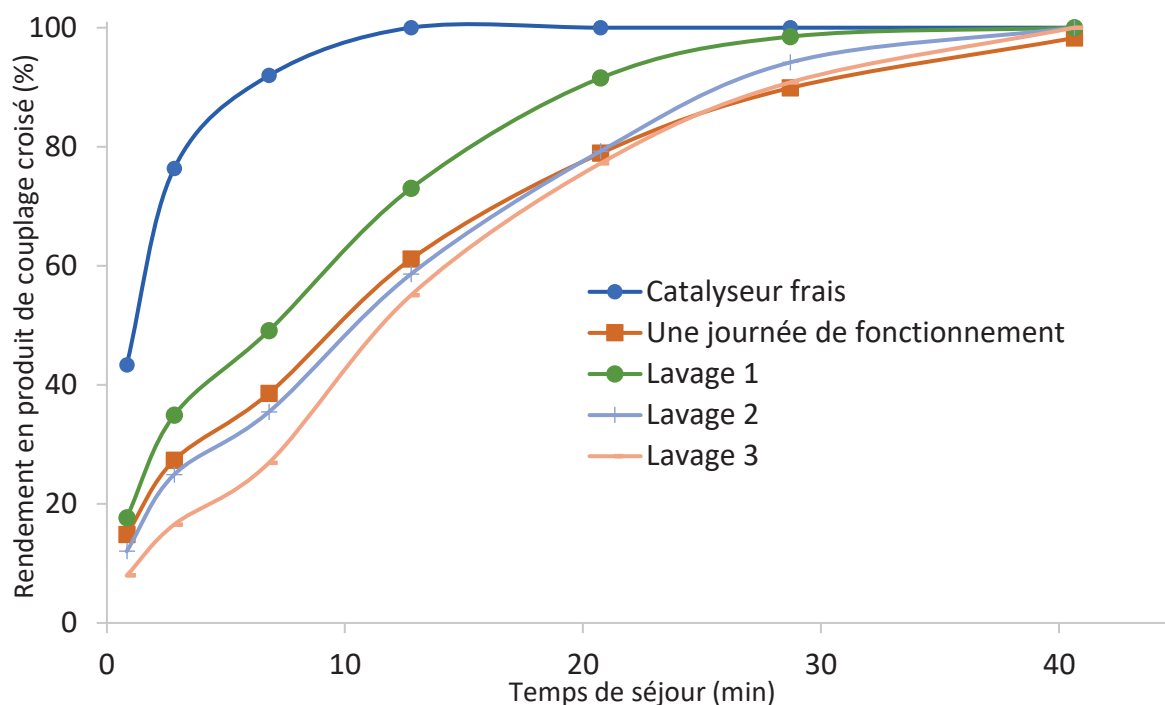


**Figure 257** – Courbes cinétiques de formation de produit de couplage croisé à partir de Pd @ Silicycle<sub>500</sub> oxydé à 500 °C à différents temps de fonctionnement (noté tf).

Contrairement à une colonne bien moins chargée en palladium, il est ici possible d'obtenir une conversion quantitative et un rendement en produit de couplage croisé de 100 % durant la première journée de mesure. La conversion en sortie de colonne est comprise entre 43 % et 28 % de conversion, ce qui signifie que la majorité de la réaction se passe en solution comme précédemment. Le lendemain, la conversion en sortie de lit fixe est de 15 % et celle-ci augmente jusqu'à 98 % dans les tubes, montrant l'existence d'une espèce active générée par le solide catalytique même après un jour de fonctionnement. Une déplétion de palladium en cours de catalyse est également observée puisqu'un régime stationnaire n'est pas atteint. Il est remarqué également que, même après une journée de fonctionnement, le palladium sur le support est toujours actif car il y a une conversion significative en sortie de colonne. Toutefois, l'activité semble diminuer.



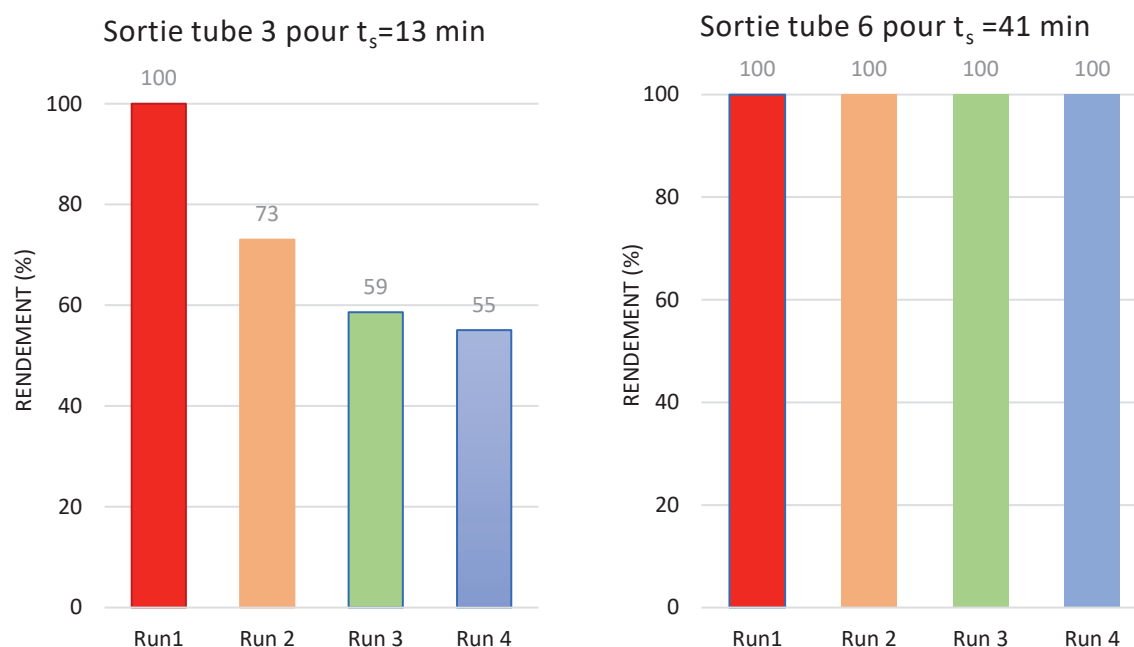
Le même type de lavages que pour les réactions en réacteur fermé a été effectué, à savoir : 6 h avec un mélange éthanol/eau de ratio volumique 1/1 et un débit de 0,5 mL/min puis 2 h avec de l'éthanol seul et enfin un séchage durant une nuit à 120 °C. De manière intéressante, si durant la totalité de l'expérience précédente, la perte de charge due au solide et aux tubes vides reste constante (~ 5 bars), cette dernière augmente de manière importante durant l'étape de lavage jusqu'à atteindre une valeur de 38 bars. Cela peut provenir de la formation d'un gel de silice à cause de l'eau. Néanmoins, cette perte de charge retrouve une valeur normale (~ 5 bars) après une nuit de séchage de la colonne garnie. Une expérience d'une heure a ensuite été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, afin de déterminer l'impact de ces traitements visant à retirer les sous-produits de réaction sur la cinétique réactionnelle. Les résultats sont présentés en Figure 258 et comparés avec la première expérience utilisant une colonne catalytique fraîchement garnie.



**Figure 258** – Courbes cinétiques de formation de produit de couplage croisé à partir de Pd @ Silicycle<sub>500</sub> oxydé à 500 °C en fonction des différents lavages.

Il est remarqué que le premier lavage (en vert) est efficace puisque la formation du produit de couplage est plus rapide qu'avant celui-ci (en orange foncé) et que les conversions en sortie de colonne sont similaires (15 % avant lavage vs 18 % après lavage). Cependant, les performances du catalyseur frais ne sont pas retrouvées. Deux lavages ont été ensuite réalisés après avoir effectué une réaction d'une heure. Il est observé alors une diminution de l'activité catalytique (par rapport au premier lavage) jusqu'à obtenir des performances similaires à celles obtenues après une journée de fonctionnement. Ces lavages supplémentaires ne sont donc pas efficaces.

Par ailleurs, ces courbes illustrent un autre point intéressant en matière de réutilisation du catalyseur. À la sortie du tube vide n°3, soit à un temps de séjour de 13 min, une diminution des rendements en produit de couplage croisé au fur et à mesure des lavages est observée, signe que le matériau est peu réutilisable dans ces conditions (histogramme gauche de la Figure 259).

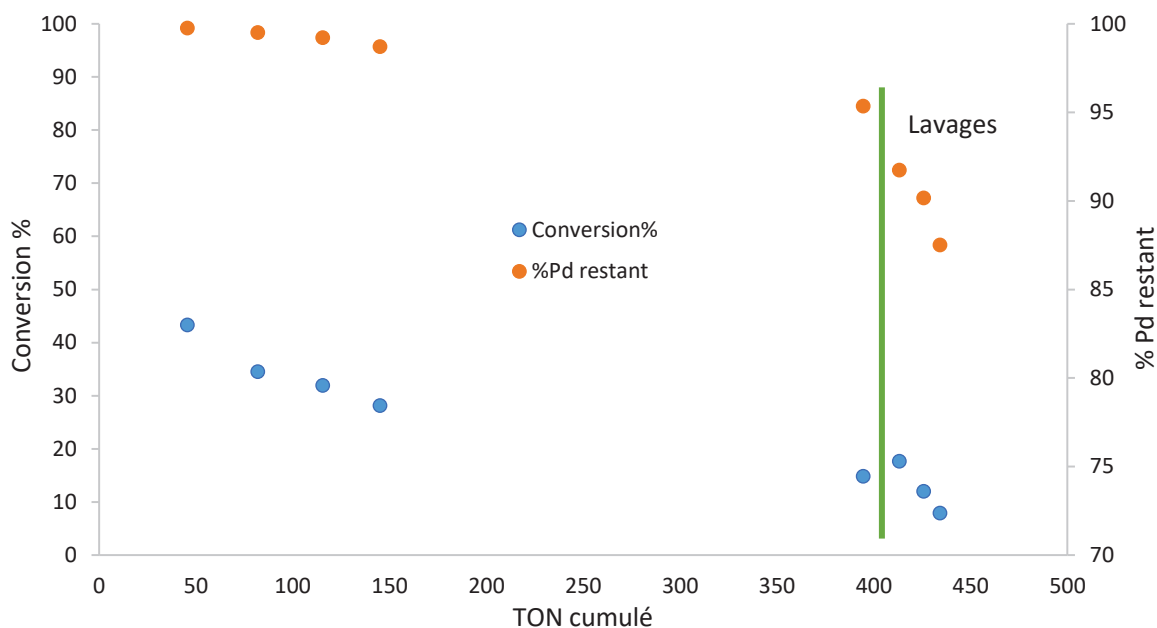


**Figure 259** – Rendement de produit de couplage croisé de Suzuki-Miyaura en fonction du temps de séjour ( $t_s$ ) auquel cela est mesuré.

Cependant, si les rendements sont mesurés en sortie de réacteur constitué de l'intégralité des tubes vides, soit 41 min de temps de séjour, alors il serait possible d'affirmer de manière incorrecte que le solide catalytique est parfaitement stable et réutilisable sans perte de productivité et d'activité (histogramme de droite de la Figure 259). Ce point a été discuté par Susannah L. Scott dans un article récent concernant la conduite à tenir afin d'évaluer de possibles désactivations et est discuté dans ce manuscrit dans le Chapitre I.<sup>[23]</sup>

Le comportement de la colonne seule a été étudié (Figure 260). Durant un jour de fonctionnement, il est observé une déplétion linéaire de la quantité de palladium présent dans le solide catalytique au cours du temps et il reste 95 % du palladium total pour un TON cumulé d'environ 400 en prenant en compte la quantité totale de palladium.

Avant les étapes de lavage, il semble exister une corrélation entre la conversion des réactifs et la quantité de palladium sur le matériau solide et cette conversion décroît avec l'appauvrissement en palladium du lit fixe.



**Figure 260** – Conversion permise par la colonne garnie et quantité de palladium restante sur celle-ci en fonction de la productivité de la colonne catalytique.

Cette même corrélation semble perdurer lors des étapes de lavages de la colonne garnie mais avec des pentes pour la conversion ou pour la quantité de palladium restant en fonction du TON cumulé qui sont beaucoup plus raides. Les lavages permettent d'atteindre des productivités plus importantes au prix d'une lixiviation plus importante (3% de perte de palladium total après le premier lavage lors d'une expérience d'une heure contre environ 0,5 % après le même temps réactionnel avec la colonne fraîchement garnie, la perte de palladium étant de 2 à 3 % dans chaque cas), signe de leur non-innocence. Cela peut s'expliquer par le fait que le palladium enchâssé dans les sels est retiré en même temps que ces derniers lors des lavages. Le profil cinétique après le troisième lavage est similaire à celui obtenu après une journée de fonctionnement, les limites de réutilisation de ces catalyseurs sont donc démontrées. Il est également clairement visible que la majorité de la conversion des réactifs a lieu dans le tube vide, signe qu'un processus catalytique en phase liquide est présent et majoritaire avec une conversion quantitative obtenue après 41 min de temps de séjour.

Si l'on étudie maintenant ce qui se produit en solution après la colonne, on remarque que la quantité de palladium lixivié est plus importante (Tableau 29) que celle obtenue lors de l'utilisation d'une quantité plus faible de catalyseur dans la colonne garnie (Tableau 28, ligne 2, 18 ppb) avant lavages, seul point de comparaison possible.

Dans le Tableau 29, plusieurs valeurs exprimant l'activité catalytique, extraites des courbes cinétiques, sont reportées. On retrouve les  $TOF_{lixivié\ calc}$  et  $TOF_{lixivié\ exp}$ , déjà détaillés dans le paragraphe 2.5. Ces 2 expressions donnant des résultats très différents, une troisième méthode a donc été ajoutée. Il s'agit de modéliser tout le profil cinétique en appliquant une loi de vitesse de type  $v = k [Ar - I]^1 [Pd_{lixivié}]^1$ . Les valeurs des constantes de vitesse  $k$  obtenues sont reportées dans le tableau.

**Tableau 29** – Données cinétiques de couplage de Suzuki-Miyaura en phase liquide en réacteur en flux des nanoparticules de palladium oxydées @ Silicycle<sub>500</sub>, 200mg de catalyseur.

N°	Temps en fonction	$m_{Pd\_lixivié}$	Constante de vitesse k	$TOF_{lixivié\ calc}$	$TOF_{lixivié\ exp}$ (conversion)
1	1 h	74 ppb	740'000 min·M <sup>-1</sup>	530'000 h <sup>-1</sup>	140'000 h <sup>-1</sup> (71 %)
2	2 h	40 ppb	710'000 min·M <sup>-1</sup>	260'000 h <sup>-1</sup>	240'000 h <sup>-1</sup> (61 %)
3	3 h	32 ppb	780'000 min·M <sup>-1</sup>	330'000 h <sup>-1</sup>	300'000 h <sup>-1</sup> (57 %)
4	4 h	40 ppb	540'000 min·M <sup>-1</sup>	170'000 h <sup>-1</sup>	170'000 h <sup>-1</sup> (54 %)
5	20 h	54 ppb	170'000 min·M <sup>-1</sup>	120'000 h <sup>-1</sup>	120'000 h <sup>-1</sup> (61 %)
6	1 h après 1 <sup>er</sup> lavage	55 ppb	230'000 min·M <sup>-1</sup>	150'000 h <sup>-1</sup>	140'000 h <sup>-1</sup> (49 %)
7	1 h après 2 <sup>e</sup> lavage	23 ppb	400'000 min·M <sup>-1</sup>	280'000 h <sup>-1</sup>	270'000 h <sup>-1</sup> (59 %)
8	1 h après 3 <sup>e</sup> lavage	37 ppb	230'000 min·M <sup>-1</sup>	190'000 h <sup>-1</sup>	160'000 h <sup>-1</sup> (55 %)

Concernant les constantes de vitesses k, une certaine stabilité de l'activité catalytique est observée durant les 3 premières heures de fonctionnement (entre 540'000 min·M<sup>-1</sup> et 780'000 min·M<sup>-1</sup>). Après 20 h de fonctionnement, une diminution de cette valeur est relevée (170'000 min·M<sup>-1</sup>), signe d'une catalyse plus lente. Toutefois, les lavages permettent une régénération partielle de l'activité catalytique, avec néanmoins une certaine instabilité, comprise entre (230'000 min·M<sup>-1</sup> et 400'000 min·M<sup>-1</sup>).

En ce qui concerne les activités extrapolées à 50 % ( $TOF_{lixivié\ calc}$ ), des instabilités sont observées durant les 3 à 4 premières heures de fonctionnement (entre 170'000 h<sup>-1</sup> et 530'000 h<sup>-1</sup>), ce qui n'était pas le cas par comparaison des constantes de vitesse. Après 20 h de fonctionnement, l'activité semble diminuer. Il est cependant possible de voir qu'il y a une réactivation partielle après lavage du catalyseur solide, avec une activité allant jusqu'à 280'000 h<sup>-1</sup>.

Concernant les activités mesurées correspondant aux conversions mesurées expérimentalement ( $TOF_{lixivié\ exp}$ ), il semble y avoir une croissance de l'activité mais cela peut être dû à la diminution de la conversion auxquelles les TOF sont mesurés (71 %, 61 % et 57 % aux 3 premières heures de fonctionnement). Mais il y a une instabilité certaine de ces valeurs. Après 20 h de fonctionnement, l'activité la plus faible de la série est mesurée (120'000 h<sup>-1</sup>). Une réactivation du catalyseur est toujours visible par lavage.

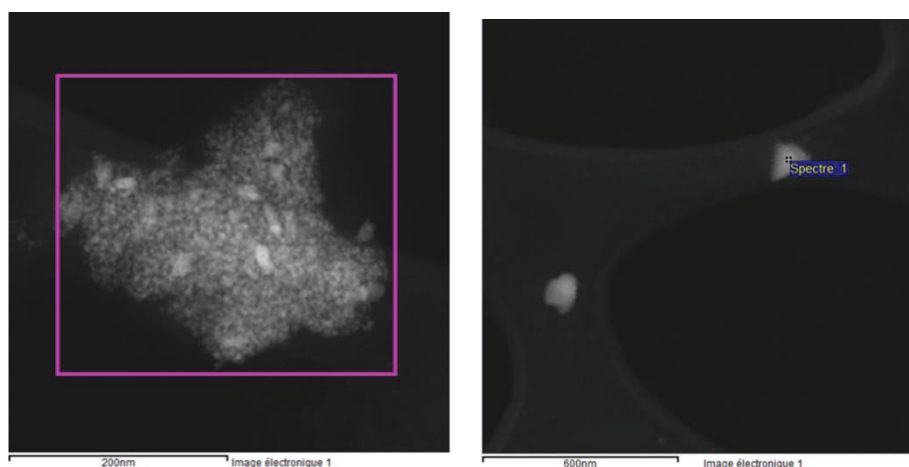
En conclusion de cette étude, il apparaît difficile de décrire le comportement catalytique des solides en réaction de flux de manière univoque, et la seule tendance

possiblement extrapolable est une désactivation après 20h et une réactivation partielle après lavage. Ces traitements sont donc possiblement efficaces par retrait des sels ou produits de réaction autour des particules oxydées.

La quantité de palladium restant sur le support ne peut pas être corrélée avec la génération d'espèces actives en solution. Il semble donc que le catalyseur solide serve de réservoir de palladium qui est lixivié par la solution catalytique passant au travers du lit fixe. Toutefois, même si la quantité de palladium passant en solution reste quasi-constante, l'activité de l'espèce générée varie au cours du temps et des traitements. Il n'est donc pas possible de relier la concentration de Pd à l'activité catalytique.

De manière intéressante, la solution obtenue en sortie du réacteur continu présente toujours une activité catalytique, signe d'une absence de désactivation par refroidissement et réchauffage successifs. En effet, une dilution par 10 d'un échantillon de la solution totale contenant environ 50 ppb de palladium a été effectuée. Celle-ci a été introduite dans un réacteur fermé contenant les réactifs de couplage à 0,05 M. Cette réaction implique donc 0,19 nmol de palladium pour 0,25 mmol de réactif limitant, ce qui correspond à une charge catalytique d'environ  $7,4 \cdot 10^{-6}$  mol% en palladium total. En 3 jours, il est obtenu 50 % de conversion et celle-ci augmente à 95 % au bout du 6<sup>e</sup> jour de réaction à 60 °C dans un bain thermostaté. L'activité ainsi obtenue est moyennée à  $91'000 \text{ h}^{-1}$  ce qui est dans l'ordre de grandeur de ce qui était obtenu durant les tests dans les tubes vides. L'espèce palladiée en solution reste donc active et ne se désactive pas une fois générée.

Les solutions de lavages ont par ailleurs été étudiées. La première solution de lavage, une fois conservée au frais, montre des petits solides noirs au fond du récipient. Des images représentatives sont présentées en Figure 261. Une analyse EDS révèle la présence de sels, sous-produits de la réaction de couplage croisé, en grande quantité, et du palladium, plus contrasté à l'intérieur d'ensembles de quelques centaines de nanomètres.



**Figure 261** – Images STEM-HAADF montrant à gauche des particules de palladium dans des sels, et à droite des sels cristallisés ne comportant pas de palladium en leur sein.

Après évaporation du solvant et lavage du solide noir résiduel avec un mélange éthanol/eau puis acétone, il a été récupéré 1,5 mg de solide. Or, puisque les quantités de palladium restant sur le lit fixe sont connues à chaque étape, seuls 29 µg de palladium peuvent être obtenus au maximum. Ce solide noir contient donc encore une très grande quantité de sels qui ne sont pas éliminés par notre méthode de purification et il n'a pas été possible de le redissoudre totalement.

Pour réaliser un test de catalyse sur le solide noir précédent, une solution de 5 mL contenant 0,25 mmol de 4-iodoacétophénone comme réactif limitant a été utilisée et la réaction conduite durant 72 heures, au bout duquel une conversion complète de ce réactif en produit de couplage croisé a été obtenue sans aucun produit d'homocouplage ou de déshalogénéation. De petits solides noirs sont toujours visibles durant et après réaction. S'il est considéré 29 µg de palladium utilisé, valeur maximale atteignable, soit une charge de 0,1 mol%, il est obtenu un TON de 1'000, valeur limitée par la charge catalytique.

### 3. Conclusion partielle concernant catalyseurs solides contenant des nanoparticules de palladium

D'après les données catalytiques obtenues sur les catalyseurs à base de palladium pur, il est possible de dire que les matériaux simplement séchés sont les plus actifs en comparaison des autres traitements lorsque les réactions de couplage croisé sont menées en réacteur fermé. Les productivités sont limitées par la charge catalytique introduite, c'est-à-dire qu'il n'a pas été possible de pousser l'espèce catalytique jusqu'à sa mort (désactivation complète du solide). En réacteur ouvert, tous les catalyseurs présentent des activités similaires et les productivités (de l'ordre du millier) de la colonne catalytique ne sont pas forcément obtenues à la mort du précatalyseur, donc encore une fois cette valeur est limitée par les conditions expérimentales de temps de fonctionnement.

En ce qui concerne les traitements thermiques sous flux de gaz réactifs, les tendances observées dépendent de l'oxydation et/ou de la réduction envisagée. Sur tous les supports de silice, qu'ils soient poreux ou non poreux, l'oxydation à 500 °C produit à un oxyde de palladium qui est moins actif que des particules métalliques de Pd<sup>0</sup>. De plus, lors de ces traitements, la taille des particules est inchangée quel que soit le support.

Les performances catalytiques des matériaux réduits sont fortement impactées par la température à laquelle se déroule cette étape de préparation. A 450 °C, une diminution de l'activité est observée, alors qu'à 350 °C, les valeurs d'activité catalytique sont inférieures mais proches de celles des matériaux uniquement séchés. Cela peut s'expliquer par la structure proche des nanoparticules métalliques qui ont toujours des ligands silanes à leur surface et la même phase cristalline de Pd hexagonal.

Lorsqu'une oxydation est suivie d'une réduction, les conclusions qui peuvent être tirées dépendent des propriétés texturales de la silice support utilisée. Lorsqu'une silice mésoporeuse est choisie, l'activité diminue légèrement par rapport au matériau

uniquement réduit mais reste supérieure au matériau oxydé. Dans le cas d'une silice poreuse non structurée, l'activité mesurée est supérieure à celle obtenue après oxydation ou réduction, mais il a été remarqué la formation d'agrégats en quantité plus importante que sur le matériau initial simplement séché.

Dans tous les cas, une lixiviation de palladium est relevée et on observe du palladium en dehors des matériaux qui est partiellement couvert ou enchâssé dans des sels formés au cours de la réaction de couplage croisé. Il est en revanche possible de réutiliser le solide après lavage afin de régénérer une espèce de palladium capable de catalyser la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura.

Pour les réactions menées en continu, il semble que tous les catalyseurs produisent une espèce de palladium qui a la même activité, peu importe le pré-catalyseur obtenu. Cependant, une diminution de l'activité est relevée au cours temps de fonctionnement.

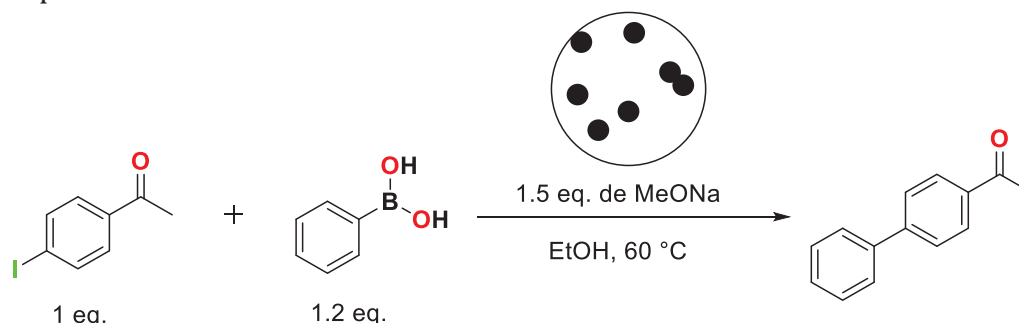
Pour conclure, l'ensemble des résultats amène à considérer une espèce catalytique unique générée par lixiviation. Seul un catalyseur semble sortir de cette tendance (Pd oxydé/Degussa) et il serait nécessaire de reproduire les résultats obtenus ici pour confirmer ou non cette anomalie.

## 4. Étude des performances catalytiques de nanoparticules de palladium-étain supportés en réacteur fermé

### 4.1. Nanoparticules de palladium-étain supportées sur Silicycle<sub>500</sub> en réacteur fermé

#### 4.1.1. Nanoparticules de palladium-étain non traitées

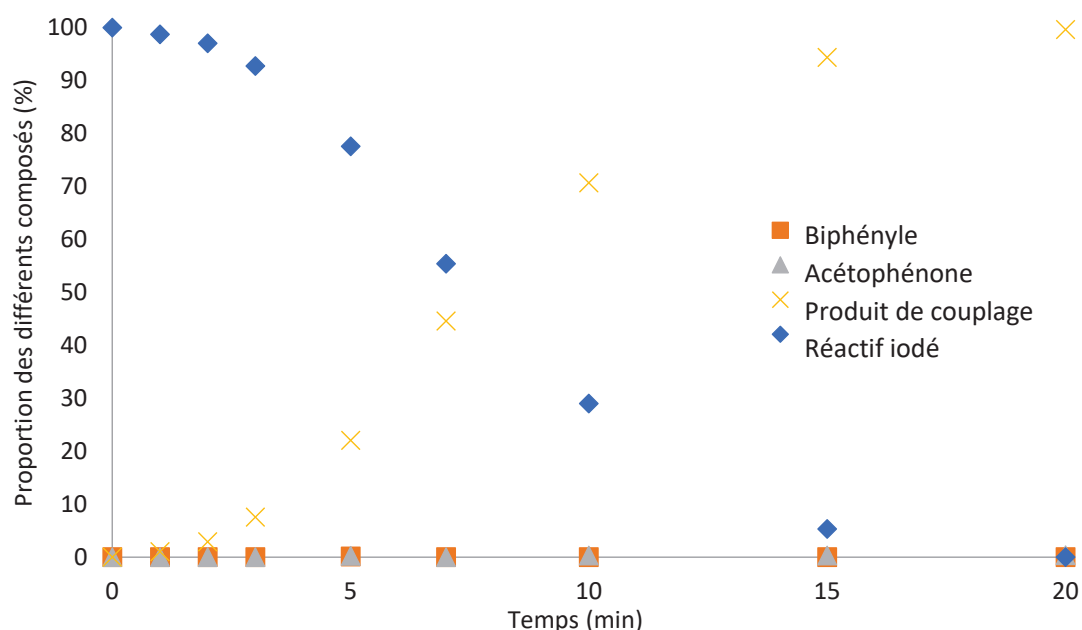
Les tests catalytiques de réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura ont été réalisés de la même manière que ceux impliquant les catalyseurs solides contenant des nanoparticules de palladium pur. Le schéma réactionnel est présenté en Figure 262 et l'étalon interne pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, le *n*-dodécane, a été omis pour des raisons de clarté.



**Figure 262** – Schéma réactionnel de la réaction de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

Les tests catalytiques suivants impliquent tous la même quantité de matériau catalytique Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub>. Sur les données cinétiques présentées en Figure 263, un

profil sigmoïdal est observé, signe d'une période d'induction, après laquelle une activité de 5'000 h<sup>-1</sup> est mesurée. La productivité atteinte est de 930 avec l'absence de sous-produits.



**Figure 263** – Courbe cinétique de couplage croisé catalysée par des nanoparticules de palladium-étain @ Silicycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,11 mol% en Pd.

Cette période d'induction peut avoir plusieurs origines. L'hypothèse proposée est la génération d'espèces de palladium en solution par lixiviation de ce métal noble grâce à l'étape d'addition oxydante. Cependant, il n'est pas à exclure une interaction avec l'étain. En effet, sur le même support, le palladium seul montre une activité double par rapport aux nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn.

#### 4.1.2. Influence des traitements thermiques sur les performances catalytiques

Ce catalyseur Pd<sub>2</sub>Sn@SiliCycle a ensuite subi les mêmes traitements thermiques que ceux utilisés pour les catalyseurs contenant les nanoparticules de Pd pur et ses performances catalytiques sont présentées dans le Tableau 30.

**Tableau 30** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,11 mol% de Pd.

N°	Traitement	Temp	Flux	Espèce	Taille	TON	TOF initial
1	Oxydation	500 °C	Air sec	Pd <sup>δ+</sup>	1,8 ± 0,3 nm	930	17'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation Réduction	500 °C 350 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	2,2 ± 0,6 nm	930	1'300 h <sup>-1</sup>
3	Réduction	350 °C	H <sub>2</sub> pur	Pd <sup>0</sup>	1,7 ± 0,2 nm	930	840 h <sup>-1</sup>

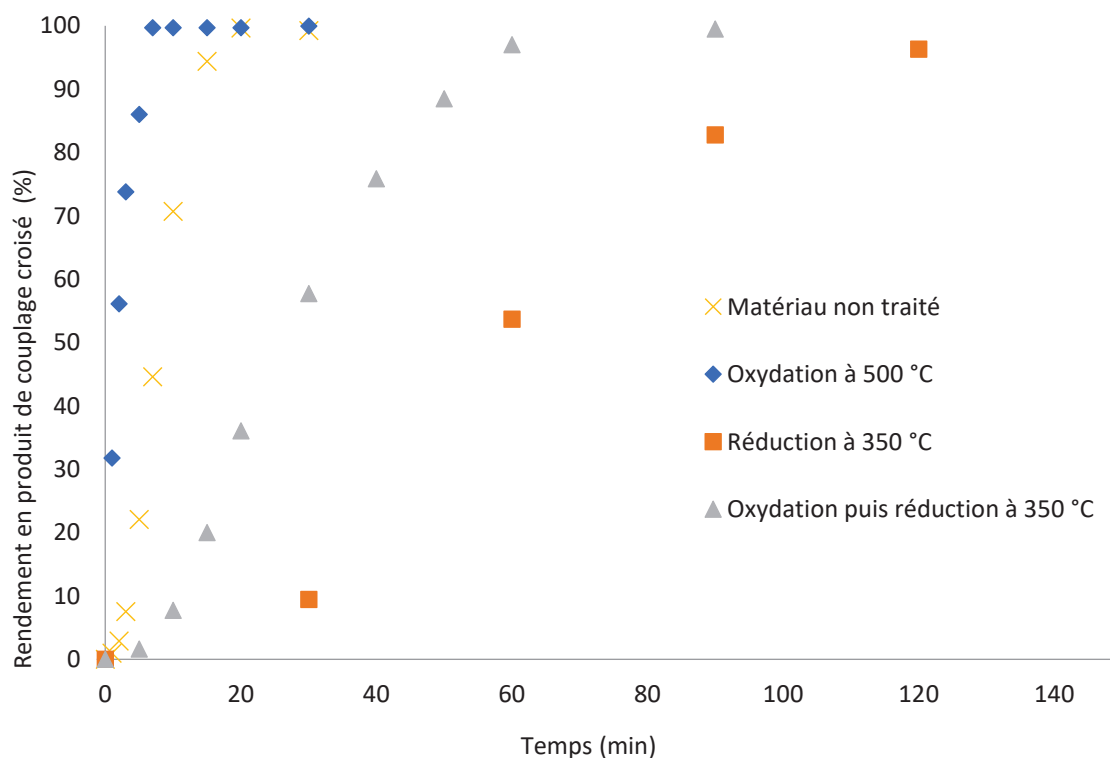


Tous les matériaux traités permettent d'obtenir une conversion complète et un rendement quantitatif en produit de couplage croisé, soit une productivité identique quel que soit le traitement subi.

En ce qui concerne les activités, de grandes différences apparaissent puisqu'il y a parfois un ordre de grandeur entre les TOF mesurés. Certains catalyseurs présentent également des périodes d'induction. Les courbes cinétiques présentées en Figure 264 permettent de mieux appréhender les comportements.

Le matériau oxydé ne montre pas de période d'induction au contraire des nanoparticules de palladium-étain non traitées et il est le plus actif avec une réaction complète en moins de 10 minutes. Il est à noter que la phase métallique des nanoparticules sur le support n'a pas pu être déterminée et même si la plupart des particules présentent un ratio Pd/Sn de 2/1, l'existence d'autres compositions au contact d'oxydes d'étain rend l'analyse de l'origine de cette augmentation d'activité d'un facteur 3 délicate.

Une étude avec le même catalyseur broyé ou avec une charge catalytique différente a permis de démontrer que le régime chimique est atteint et qu'il n'y a donc pas de problème de diffusion de matière durant la réaction chimique. Une étude par adsorption-désorption de diazote à 77 K confirme par ailleurs que le matériau ne subit pas de changements texturaux par comparaison avec le matériau initial.



**Figure 264** – Performances catalytiques de matériaux de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub> ayant subi différents traitements.

Pour les matériaux uniquement réduits ou oxydés puis réduits, des périodes d'induction sont visibles comme cela était le cas pour le matériau non traité. Ces deux matériaux présentent des nanoparticules de même phase cristalline (Pd<sub>2</sub>Sn orthorhombique) pour les particules observées. La différence majeure visible entre ces deux matériaux est la présence d'oxydes d'étain sur le matériau oxydé puis réduit qui n'a pas été observée dans le cas du matériau simplement réduit.

L'oxydation permet d'obtenir de bonnes performances catalytiques, laissant penser que les oxydes d'étain ne sont pas des poisons pour la réaction catalytique étudiée. Le matériau réduit présente une longue période d'induction pour permettre une réaction complète en 2,5 h alors que le matériau oxydé puis réduit permet d'obtenir un rendement quantitatif en 1,5 h et avec une activité doublée après période d'induction.

L'oxydation semble donc être un paramètre bénéfique pour les performances catalytiques tandis que la réduction dessert l'activité des précatalyseurs. La composition palladium-étain semble conservée en termes de ratio métallique lors de l'étape d'oxydation. Il n'y a aussi pas eu de ségrégation de phase stricte des nanoparticules car aucune phase cristalline de Pd ou PdO<sub>x</sub> n'a été observée par HRTEM.

La réduction produit, quant à elle, des nanoparticules de diverses compositions Pd/Sn, information attestée par EDXS. Ce mélange de compositions conduit à un catalyseur moins actif que la phase de Pd<sub>2</sub>Sn originelle. Il est donc possible que certaines des compositions observées entraînent une densité électronique différente autour du métal noble et soient moins actives voire inactives en réaction de couplage croisé.

Une analyse de la quantité de palladium en solution après catalyse a été effectuée par ICP-MS et les performances catalytiques calculées à partir de ces valeurs sont présentées dans le Tableau 31.

**Tableau 31** – Quantification de la lixiviation de différents matériaux de Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,11 mol% et calcul des performances catalytiques intrinsèques.

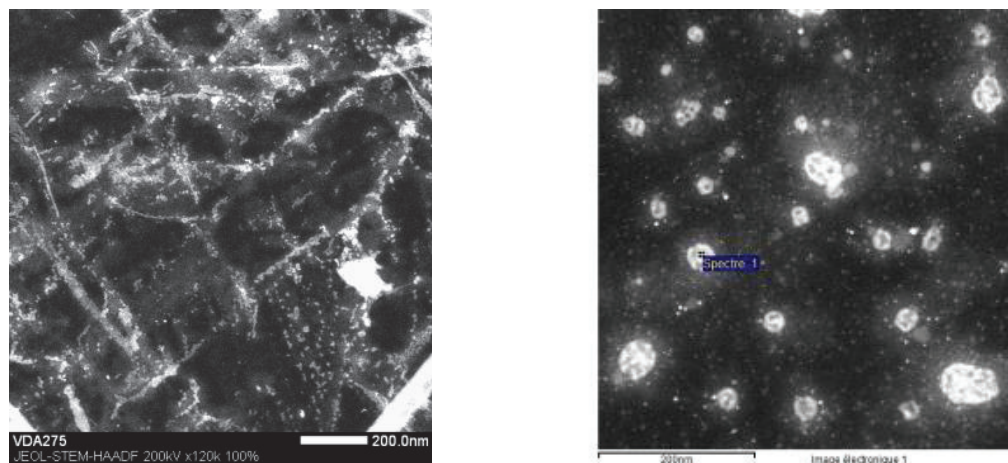
N°	Traitement	Pd <sub>lixivié</sub>	Pd <sub>lixivié</sub>	Proportion lixiviée de Pd	TON <sub>lixivié</sub>	TOF <sub>lixivié</sub>
1	Oxydation	1084 ppb	83 nmol	15 %	6'000	110'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation Réduction	639 ppb	49 nmol	9,1 %	10'000	14'000 h <sup>-1</sup>
3	Réduction	763 ppb	58 nmol	11 %	8'500	7'500 h <sup>-1</sup>

On remarque que les quantités de palladium lixivié sont de l'ordre de 10 %, ce qui est identique à ce qui a été déterminé pour le palladium seul sur ce même support de silice. L'ordre de réactivité est le même que celui trouvé en prenant en compte la totalité du palladium introduit initialement. Un ordre de grandeur est trouvé entre le matériau oxydé et les autres, ce qui semble infirmer une fois de plus la génération d'une unique

espèce active en solution à l'origine de la catalyse. Il est possible que le palladium supporté ait une activité intrinsèque différente selon les traitements thermiques ou bien qu'une partie du palladium en solution soit inactif.

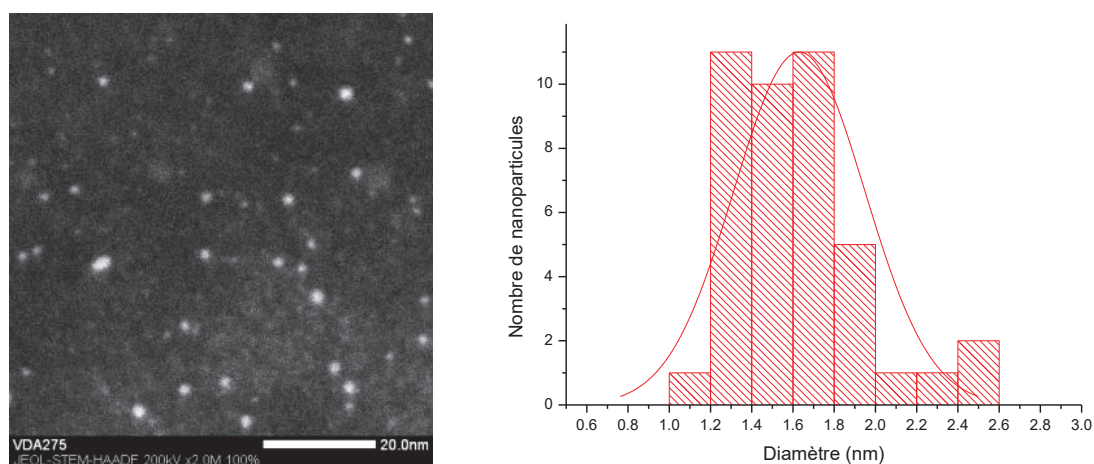
#### 4.1.3. Modification du matériau après catalyse

Après catalyse, le matériau est étudié par TEM, dans un premier temps sans subir de lavages. La présence de sels organiques et inorganiques cristallisés (Figure 265) est observée et confirmée par analyse dispersive en énergie.



**Figure 265** – Présence de sels organiques et inorganiques dans l'environnement proche du solide catalytique.

En dehors du support de silice, il est aussi observé des particules métalliques avec un contraste beaucoup plus élevé. Il est obtenu un diamètre moyen de  $1,7 \pm 0,4$  nm sur la centaine de nanoparticules observées et présentées en Figure 266. Celles-ci sont composées uniquement de palladium, d'iode, sodium et oxygène, sans aucune trace d'étain détectable par EDS.



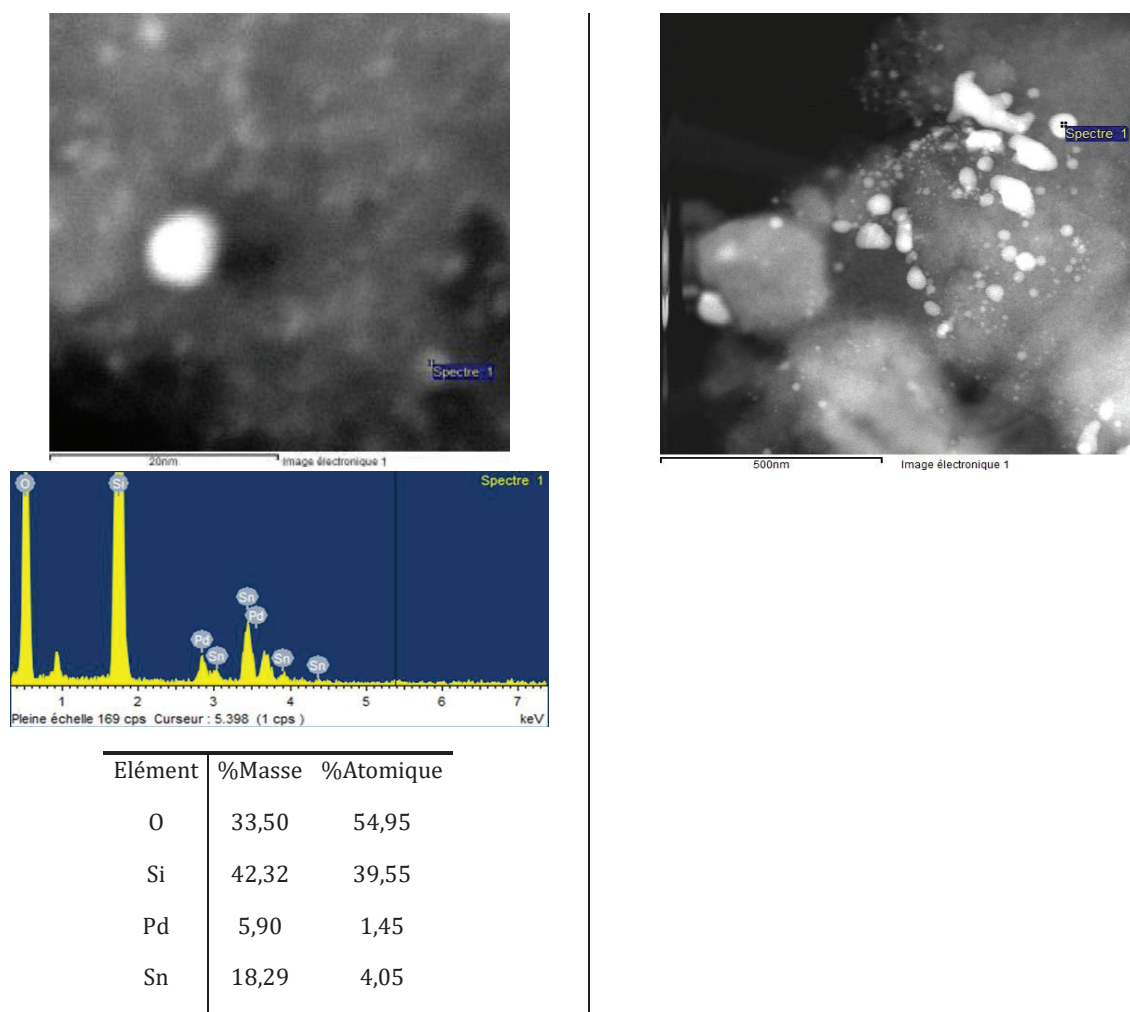
**Figure 266** – Nanoparticules de palladium en dehors du support de silice poreuse non structurée et distribution de tailles associée.

Puisque les particules trouvées en dehors du matériau après catalyse sont composés exclusivement de palladium, il est légitime de se poser la question du devenir de l'étain. D'après l'étude du support, l'étain est toujours sur le matériau poreux en présence d'une quantité moindre de palladium.

Il y a donc déplétion du palladium alors que l'étain reste accroché sur le support qui « s'enrichit » progressivement en étain. L'analyse d'une zone large sans silice permet aussi de déterminer la présence d'une quantité faible d'étain. Par conséquent, une faible partie du métal pauvre lixivie pendant la catalyse mais ne forme pas de particules ou de sels cristallins après passage en solution.

Les différents catalyseurs étant facilement séparables du milieu réactionnel, il a été envisagé de les réutiliser. Après lavages avec un mélange équimolaire éthanol/eau puis acétone, le matériau est une fois encore analysé par MET (Figure 267).

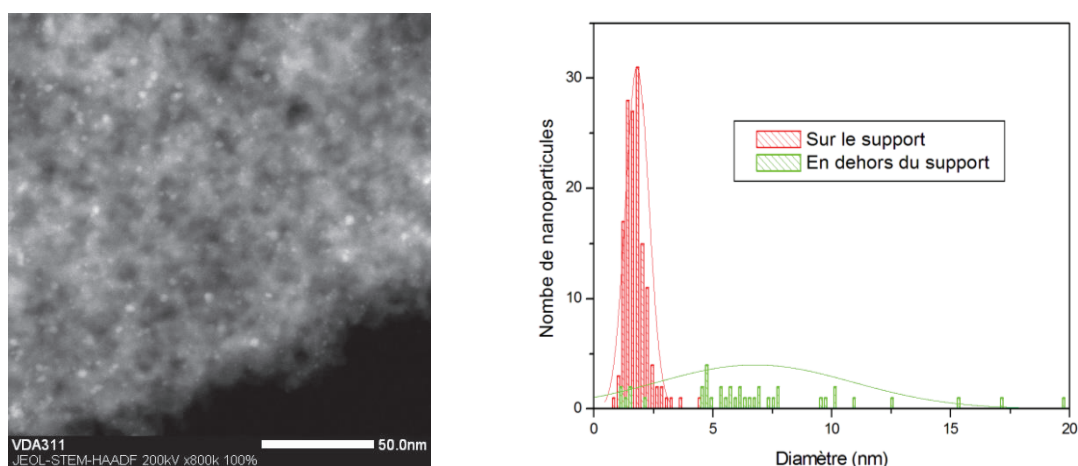
Si effectivement plus aucun sel n'est visible et que les nanoparticules encore présentes en dehors du matériau ne sont composées que de palladium, la figure de droite montre que ces lavages ont un effet dramatique sur la dispersion des particules métalliques, allant d'un nanomètre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres.



**Figure 267** – Nanoparticules de palladium-étain observées après lavage du support.

Un autre point important est aussi de savoir si ces lavages ont un effet important sur la génération d'espèces en solution comme c'était déjà le cas pour le palladium pur. Pour cela, le matériau de Pd<sub>2</sub>Sn simplement imprégné a subi un lavage éthanol/eau puis acétone, éthanol/eau ou éthanol seul.

Quelle que soit la méthode choisie, des nanoparticules de palladium en dehors du support sont observées comme le montre la Figure 268. Des modélisations par gaussiennes permettent d'extraire des valeurs moyennes de  $1,8 \pm 0,5$  nm (contre  $1,6 \pm 0,4$  nm pour le lot frais) pour les nanoparticules sur le support ainsi qu'une moyenne de  $6,8 \pm 4,1$  nm pour les nanoparticules en dehors du support, ces dernières étant toujours composées de palladium uniquement. Ces lavages ne sont donc pas innocents.



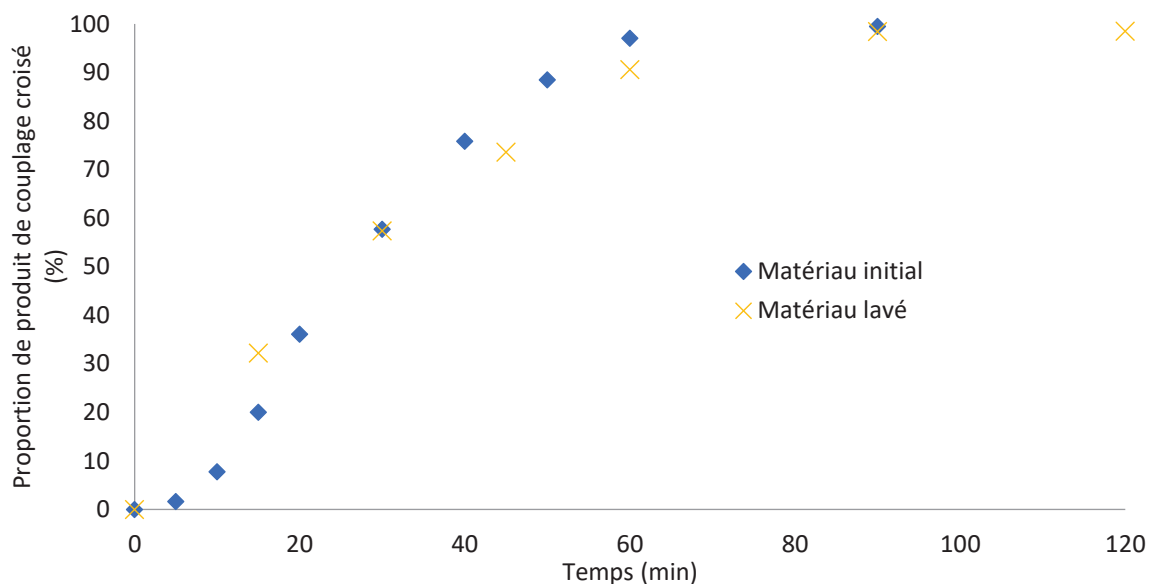
**Figure 268** – Effet des lavages sur le matériau de palladium-étain @ Silicycle500.

#### 4.1.4. Réutilisation catalytique des catalyseurs solides contenant des particules Pd-Sn

Dans un premier temps, les solutions ayant servi à laver les catalyseurs ont été étudiées afin de déterminer si le palladium en solution est actif pour le couplage de Suzuki-Miyaura. Les solutions éthanol/eau et éthanol se sont avérées être catalytiques, permettant une conversion totale des réactifs en produit de couplage croisé en une journée alors que la solution de lavage à l'acétone ne produit qu'à environ 8 % de produit d'intérêt à côté d'un nombre important de sous-produits, toutefois présents en très faibles quantités. Par conséquent, non seulement le palladium passe en solution mais il est aussi actif dans le couplage considéré (mais pas forcément sélectif).

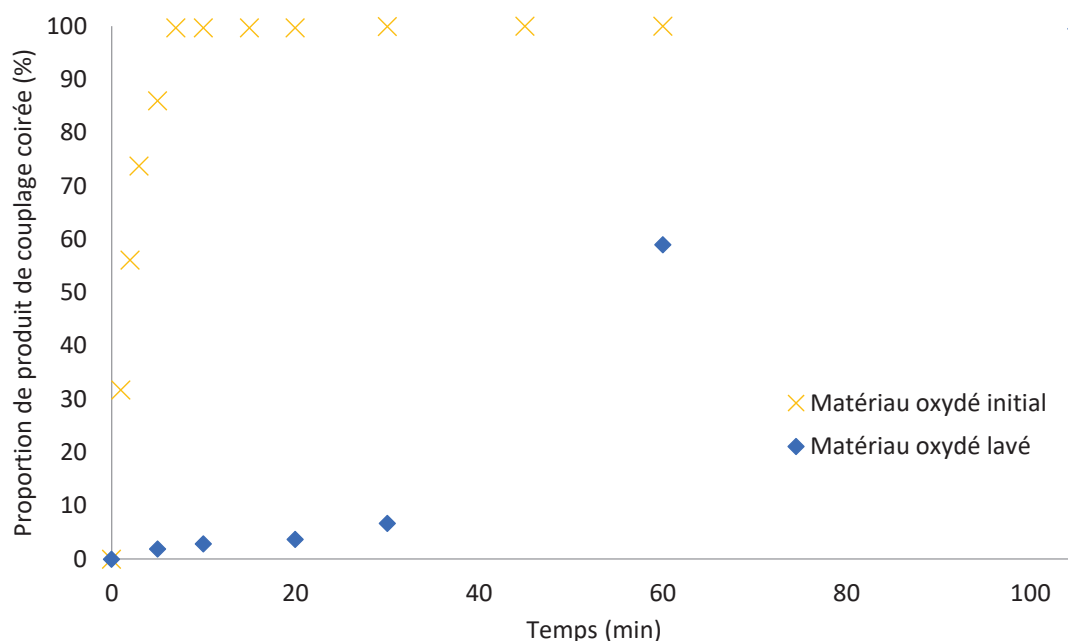
Les différents catalyseurs ont été lavés selon le protocole décrit précédemment puis réutilisés pour le même couplage croisé. Une activité est conservée malgré l'exposition à l'air et aux différents solvants utilisés. Sur l'exemple du matériau oxydé puis réduit, il a été fait l'hypothèse d'une faible lixiviation d'espèces actives par rapport à la quantité initiale. Si la quantité de palladium ayant lixivié lors des étapes de lavage n'est pas connue, il a été déterminé précédemment qu'environ 9 % du palladium total passe en solution à l'issue de la première réaction catalytique.

Par conséquent, une charge métallique presque identique à celle utilisée avec le matériau fraîchement préparé (0,10 mol%) a été utilisée pour les calculs de performances catalytiques. Les courbes cinétiques sont présentées en Figure 269. Une grande similarité de profil est visible, ce qui peut permettre de considérer qu'une même espèce active est produite.



**Figure 269** – Effet des lavages sur le matériau oxydé et réduit Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub>.

Si l'on compare maintenant le matériau oxydé à son homologue lavé, on observe une diminution dramatique des performances catalytiques du solide lavé (Figure 270). En effet, sur une même échelle de temps, le catalyseur fraîchement oxydé présente des performances bien plus importantes (conversion complète en 7 min et rendement quantitatif en produit de couplage croisé) que le même matériau récupéré et lavé après réaction (conversion de 3 % en 10 min et rendement quantitatif en produit de couplage croisé) comme montré en Figure 270. Cependant, si la réaction est poursuivie avec le catalyseur lavé, il est possible d'obtenir une conversion complète et un rendement quantitatif en produit de couplage croisé en 105 min.



**Figure 270** – Effet des lavages sur le matériau oxydé Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub>.

Deux hypothèses sont alors envisageables. La première est que ce matériau subit une lixiviation de palladium très importante et que l'assertion de départ négligeant la perte d'espèces actives (lixiviation faible) n'est plus valable. Il est alors possible que l'activité ramenée à la quantité de palladium réelle sur le support soit la même, mais il n'a pas été possible de la déterminer à cause de la faible quantité de matériau mis en jeu. La deuxième hypothèse est une désactivation importante du solide pré-catalytique et que les étapes de lavages ne permettent pas de régénération suffisante.

Les filtrats de catalyse ont aussi été étudiés afin de déterminer si la lixiviation de palladium, attestée par ICP-MS, est active et ce malgré un refroidissement de la solution réactive. Pour cela, la solution est récupérée par filtration sur un filtre composé de pores de 0,22 µm de diamètre. Ensuite, 1 mL de cette solution est introduit dans un nouveau milieu réactionnel fraîchement préparé de 10 mL contenant tous les partenaires réactionnels. Tous les filtrats après réaction permettent de catalyser efficacement le couplage croisé de Suzuki-Miyaura, c'est-à-dire avec une activité plus importante.

Pour en revenir au catalyseur oxydé à 500 °C, la réaction utilisant le filtrat (qui contient environ 110 ppb de palladium) après catalyse comme catalyseur est complète en 6 h, permettant d'obtenir une productivité d'environ 60'000. Une seconde dilution dans les mêmes conditions (10 ppb de palladium) permet de montrer que l'espèce palladiée est toujours active puisqu'il est possible d'obtenir 20 % de conversion en 6 h puis une conversion quantitative après une journée de réaction, ce qui conduit à une productivité d'environ 600'000 mais qui n'est pas la valeur maximale atteignable puisqu'une complète désactivation n'a pas été observée. Par conséquent, l'espèce active est bien contenue dans la phase liquide et elle ne subit pas de désactivation complète malgré des cycles successifs de chauffage et de refroidissement.

#### 4.2. Nanoparticules Pd<sub>2</sub>Sn supportées sur SBA-15<sub>700</sub> en réacteur fermé

Les performances catalytiques des nanoparticules supportées sur SBA-15 ont été étudiées et les activités et productivités obtenues sont résumées dans le Tableau 32.

**Tableau 32** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd<sub>2</sub>Sn @ SBA-15<sub>700</sub> et Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,15 mol%.

N°	Traitement	Temp	Flux	Taille	TON	TOF <sub>initial</sub> SBA-15	TOF <sub>initial</sub> silicycle
1	Séchage	-	-	1,7 ± 0,3 nm	650	4'300 h <sup>-1</sup>	5'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	500 °C	Air sec	1,8 ± 0,3 nm	650	9'100 h <sup>-1</sup>	17'000 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation Réduction	500 °C 350 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	1,5 ± 0,3 nm	630	900 h <sup>-1</sup>	1'300 h <sup>-1</sup>
5	Réduction	350 °C	H <sub>2</sub> pur	1,8 ± 0,3 nm	650	900 h <sup>-1</sup>	840 h <sup>-1</sup>

La tendance d'ordre de réactivité en fonction des traitements thermiques est similaire à celle trouvée sur la silice poreuse non structurée, à savoir : matériau oxydé >> matériau non-traité > matériau oxydé et réduit ≈ matériau réduit. Toutes les activités intrinsèques calculées par rapport au palladium total sont très proches quels que soient les solides utilisés, à l'exception de celui oxydé qui présente une activité deux fois supérieure aux autres solides. Aucune explication n'a pour l'instant permis de comprendre cet écart.

La quantification de palladium a été effectuée par ICP-MS et les performances catalytiques par rapport au palladium en solution sont présentées dans le Tableau 33.

**Tableau 33** – Quantification de la lixiviation des matériaux de Pd<sub>2</sub>Sn @ SBA-15<sub>700</sub> avec une charge catalytique de 0,15 mol% et calcul des performances catalytiques intrinsèques.

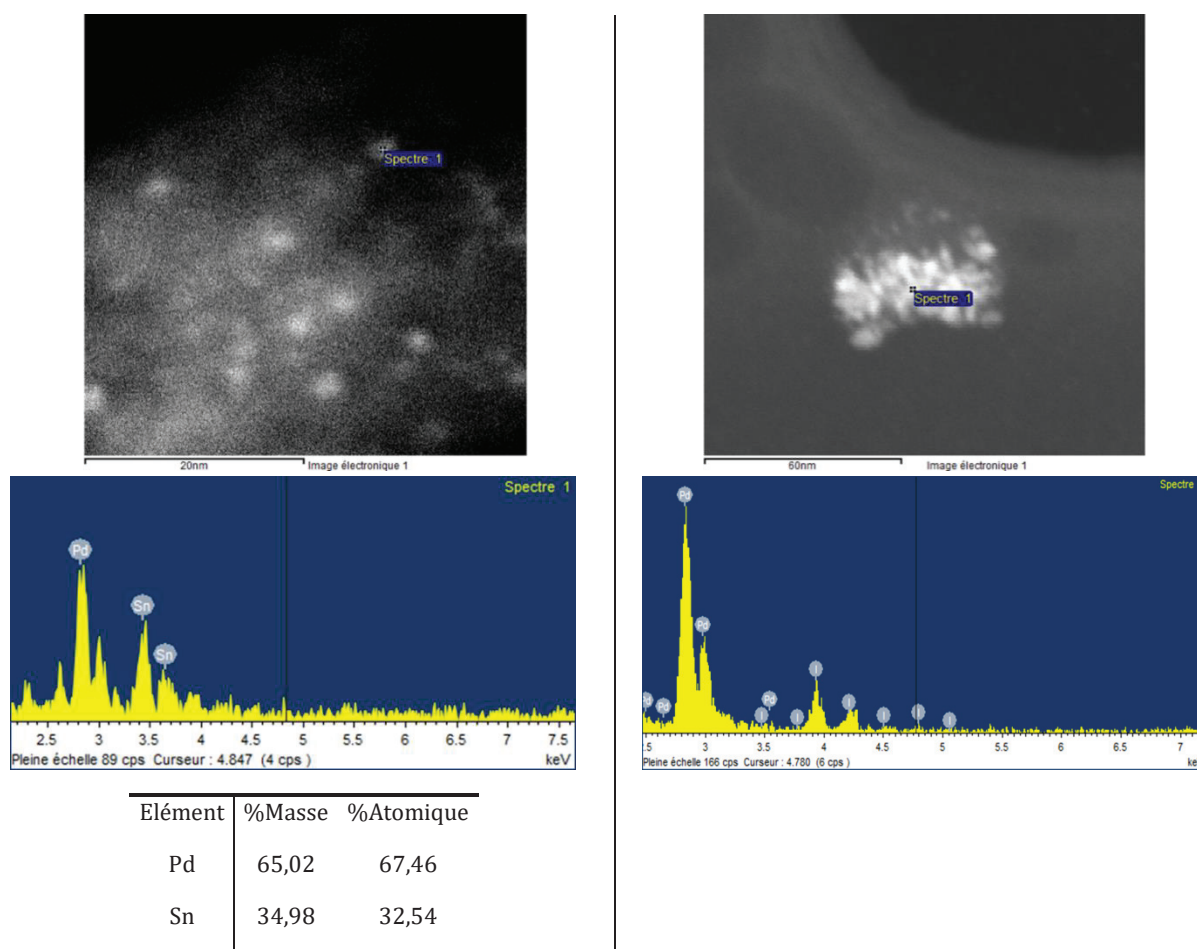
N°	Traitement	Pd <sub>lixivié</sub>	Pd <sub>lixivié</sub>	Proportion lixiviée de Pd	TON <sub>lixivié</sub>	TOF <sub>lixivié</sub>
1	Séchage	595 ppb	45 nmol	5,9 %	11'000	72'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	173 ppb	13 nmol	1,7 %	38'000	530'000 h <sup>-1</sup>
3	Réduction	365 ppb	28 nmol	3,6 %	19'000	14'000 h <sup>-1</sup>

Les quantités de palladium lixivié sont de l'ordre de 5 %, ce qui est deux à trois fois plus faible que celles obtenues lorsque les nanoparticules sont déposées sur SiliCycle<sub>500</sub>. Le support semble donc exercer une influence sur la rétention du métal. L'ordre des activités catalytiques déterminée en prenant en compte le palladium total (matériau oxydé > séché > oxydé et réduit ≈ réduit) est conservé lorsqu'est pris en compte uniquement le palladium en solution, ce qui montre qu'une corrélation entre le palladium



lixivié et l'activité catalytique. Toutefois, tous les solides ne génèrent pas une seule et même espèce active car il y a un ordre de grandeur entre le matériau oxydé et les autres. On aboutit donc à la même conclusion ici que celle obtenue lors du travail avec les nanoparticules supportées sur SiliCycle.

De la même manière que précédemment, les solides ont été observés après catalyse. Sur l'exemple des particules sur SBA-15<sub>700</sub> non traitées, il a été possible de déterminer que les petites nanoparticules sont composées de Pd<sub>2</sub>Sn, tandis que les plus gros agglomérats à proximité du support (en surface externe ou à côté du support) sont composés de palladium pur et de sels résiduels n'ayant pas été retirés par les différentes étapes de lavage, comme le montre la Figure 271. Cette formation de palladium sans présence d'étain soutient l'hypothèse d'une lixiviation de palladium seul. Des sels sont aussi retrouvés sur le support par la signature caractéristique d'iode et de sodium par EDXS, permettant de faire l'hypothèse que la grande surface spécifique de la SBA-15 peut prévenir l'élimination complète de ceux-ci par interaction forte.



**Figure 271** – Nanoparticules de palladium-étain @ SBA-15<sub>700</sub> observées après catalyse et lavage du support.

Concernant la lixiviation de palladium en solution, elle a été estimée à 0,6 ppm dans le cas du matériau non traité et 0,3 ppm en ce qui concerne le matériau simplement oxydé. Or l'activité de ce dernier est quatre fois supérieure à celle du matériau non traité,

grandeur mesurée à partir de la même valeur de palladium total et les tests ont été effectués avec les mêmes quantités de solides, soit 2 % à 6 % de la quantité totale introduite. On retrouve aussi 0,6 ppm d'étain dans les deux filtrats après réaction catalysée par deux matériaux différents, soit environ 4 % de la quantité initiale.

Par conséquent, il est obtenu des activités calculées en fonction de la quantité de palladium lixivié d'environ 72'000 h<sup>-1</sup> pour le matériau simplement séché, contre 527'000 h<sup>-1</sup> pour le matériau oxydé.

Il est alors possible que tout le palladium lixivié ne soit pas actif par comparaison avec les valeurs obtenues en réacteur continu, puisque les activités sont bien inférieures, ou que le palladium supporté soit aussi porteur d'une activité catalytique. L'hypothèse d'une seule espèce active de palladium peut donc être remise en question.

Concernant l'étain, il semble que ce métal pauvre subisse une lixiviation équivalente à celle du palladium. Cependant la rétention de la phase cristalline des nanoparticules sur le support suggère que la lixiviation d'étain provient surtout du précurseur d'étain greffé sur le support et non des particules.

#### 4.3. Nanoparticules Pd<sub>2</sub>Sn supportées sur Degussa<sub>500</sub> en réacteur fermé

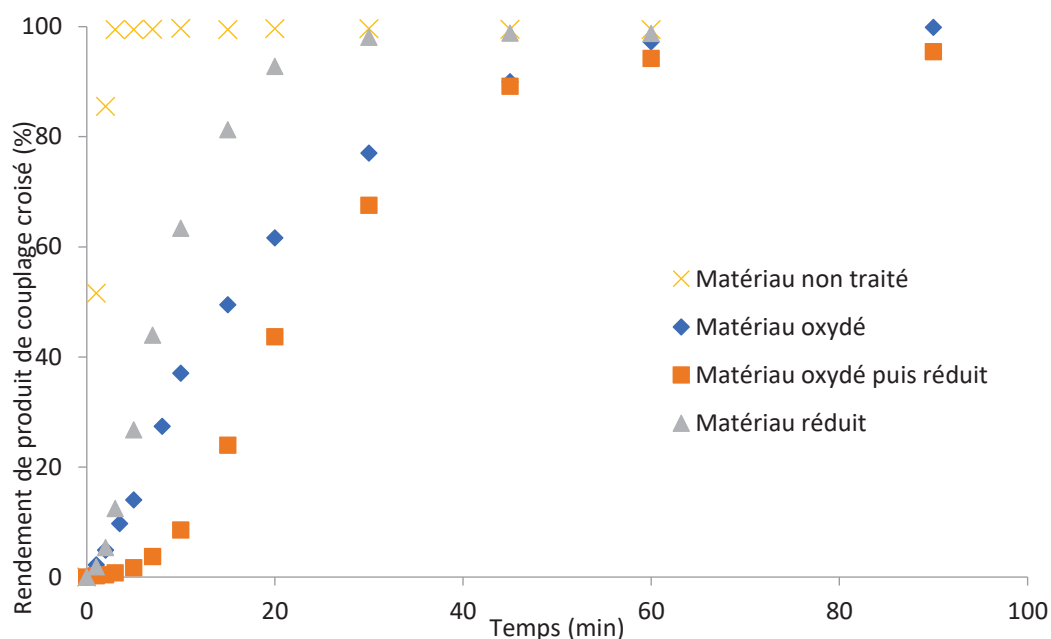
Les performances catalytiques des matériaux utilisant la silice non poreuse (Degussa) comme support ont été évaluées dans les mêmes conditions expérimentales que celles présentées précédemment. Les activités et productivités sont résumées dans le Tableau 34. Les valeurs de TOF des catalyseurs supportés sur Silicycle sont aussi reportées à titre de comparaison.

**Tableau 34** – Performances catalytiques de couplage croisé catalysé par différents matériaux de Pd<sub>2</sub>Sn @ Degussa<sub>500</sub> et Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,15 mol%.

N°	Traitement	Temp	Flux	Taille	TON	TOF <sub>initial</sub> Degussa	TOF <sub>initial</sub> Silicycle
1	Séchage	-	-	1,6 ± 0,4 nm	680	20'000 h <sup>-1</sup>	5'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	500 °C	Air sec	1,4 ± 0,4 nm	680	1'900 h <sup>-1</sup>	17'000 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation Réduction	500 °C 350 °C	Air sec H <sub>2</sub> pur	1,6 ± 0,4 nm	650	1'400 h <sup>-1</sup>	1'300 h <sup>-1</sup>
4	Réduction	350 °C	H <sub>2</sub> pur	1,5 ± 0,3 nm	680	3'000 h <sup>-1</sup>	840 h <sup>-1</sup>

La tendance d'ordre d'activité (calculées ici à partir des parties linéaires de la courbe cinétique aux alentours de 50 % de conversion) est sensiblement différente de celle trouvée précédemment sur SiliCycle qui était la suivante : matériau oxydé >> matériau non-traité > matériau oxydé et réduit ≈ matériau réduit. Une inversion de réactivité entre

le matériau non traité et oxydé est observée et l'ordre est maintenant : matériau non-traité >> matériau réduit > matériau oxydé ≈ matériau oxydé et réduit. Ce phénomène apparaît malgré la même charge catalytique et la même densité surfacique de palladium sur tous les supports utilisés. Or, le régime chimique a été précédemment vérifié lors de l'utilisation de ce support avec les particules de palladium pur. La différence provient donc d'une réelle différence de réactivité visible en Figure 272.



**Figure 272** – Formation du produit de couplage croisé catalysée par différents matériaux de Pd @ Degussa<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,15 mol%.

Concernant le matériau non traité, une réaction quantitative est observée en 3 minutes, sans aucune période d'induction, alors que les autres matériaux présentent des temps d'induction plus ou moins longs selon le traitement subi. Les données obtenues montrent que les traitements sous flux de gaz réactif exercent une influence non négligeable sur les activités catalytiques.

Concernant la productivité catalytique, seul le catalyseur oxydé puis réduit ne permet pas d'obtenir plus de 95% de conversion en 1,5 h. Le rendement en produit de couplage croisé est cependant toujours identique à la conversion.

Nous avons ici essayé de ramener ces activités non plus à la quantité de palladium total introduite dans le milieu réactionnel mais seulement à la partie lixiviée grâce à des dosages par ICP-MS. Les données extraites ainsi que la détermination des activités et productivités correspondantes sont regroupées dans le Tableau 35.

**Tableau 35** – Quantification de la lixiviation de différents matériaux de Pd<sub>2</sub>Sn @ Degussa<sub>500</sub> avec une charge catalytique de 0,15 mol% et calcul des performances catalytiques intrinsèques.

N°	Traitement	Pd <sub>lixivié</sub>	Pd <sub>lixivié</sub>	Proportion lixiviée de Pd	TON <sub>lixivié</sub>	TOF <sub>lixivié</sub>
1	Séchage	480 ppb	37 nmol	5,0 %	14'000	410'000 h <sup>-1</sup>
2	Oxydation	415 ppb	32 nmol	4,3 %	16'000	44'000 h <sup>-1</sup>
3	Oxydation Réduction	317 ppb	24 nmol	3,3 %	20'000	41'000 h <sup>-1</sup>
4	Réduction	172 ppb	13 nmol	1,8 %	38'000	170'000 h <sup>-1</sup>

A première vue, les quantités de palladium lixivié au cours de la réaction catalytique sont sensiblement similaires pour tous les matériaux. En effet, il y a 11 nmol de différence entre le matériau oxydé et réduit ou le matériau uniquement réduit, et 13 nmol entre le matériau oxydé et réduit ou les matériaux séchés ou oxydés. Cette quantité de palladium en solution est toujours dans la gamme de quelques centaines de ppb (172 ppb pour le matériau réduit et entre 317 ppb et 480 ppb pour les autres matériaux). Par conséquent, les productivités recalculées en se basant sur ces valeurs sont du même ordre de grandeur comme le montre le Tableau 35.

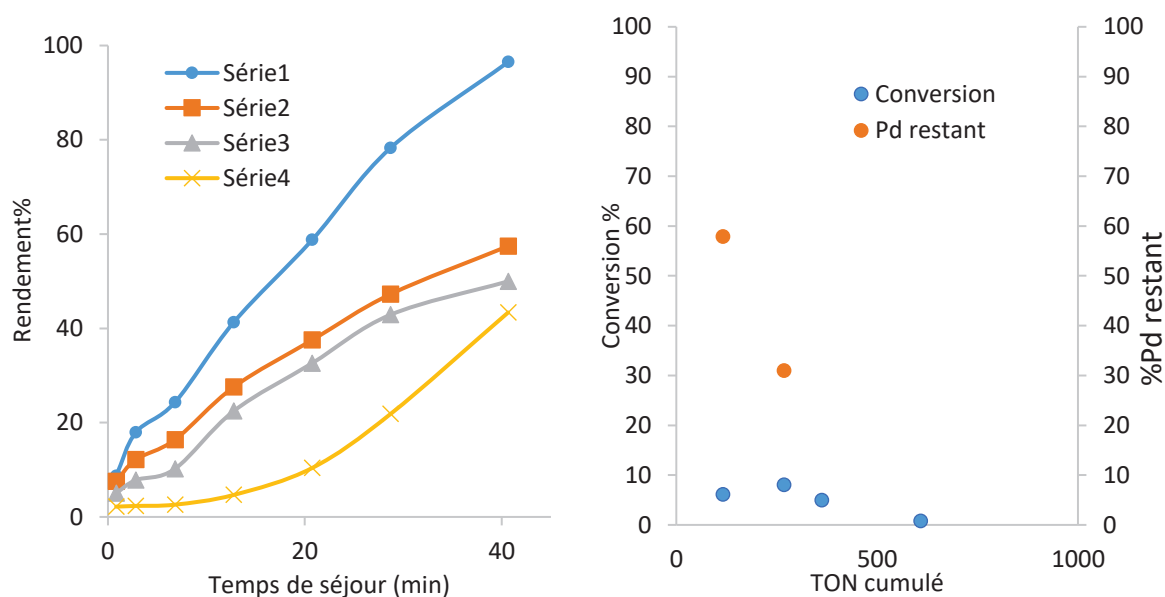
En termes d'activités initiales, le classement reste donc le même que dans le Tableau 11, où les matériaux simplement séchés ou uniquement réduits ont des activités très supérieures à celles observées pour les matériaux ayant subi une oxydation, un ordre de grandeur existant entre les lignes n° 2 et 3 par rapport à la ligne n° 1. Il n'est par conséquent pas possible d'attester à l'heure actuelle de la génération d'une unique espèce active en solution indifférente de la source de palladium utilisée. Les traitements thermiques d'oxydation entraînent en effet une modification importante de la composition et de l'état de surface des particules (oxydes d'étain), qui peuvent être à l'origine des différences d'activités observées.

## 5. Étude des performances catalytiques des solides contenant des nanoparticules de palladium-étain supportés en réacteur en flux continu

### 5.1. Étude des particules de palladium-étain sur SiliCycle

L'étude des particules de palladium-étain supportées sur silice poreuse non structurée sans traitement thermique sous flux de gaz réactif, i.e. Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub>, a également été réalisée en flux continu. Nous avons employé ici la même quantité de matériau que celle utilisée pour le solide contenant des nanoparticules de palladium pur ainsi que les

mêmes concentrations de réactifs et débits. Les résultats expérimentaux sont présentés en Figure 273. Il est à noter que la quantité de palladium restant dans la colonne catalytique est extrapolée à partir de la première mesure de lixiviation de palladium en solution. Or, après 3 h de fonctionnement, il est obtenu par calcul une valeur négative de palladium résiduel, montrant que contrairement au palladium seul, la quantité de palladium lixivié n'est pas constante en fonction du temps et que le début de catalyse libère une grande quantité de palladium en phase liquide (239 ppb vs 15 ppb). A cause des faibles quantités de matériau récupéré, une analyse élémentaire sur le matériau utilisé n'a pas été possible.



**Figure 273** – Gauche : courbes cinétiques de formation de produit de couplage croisé à partir de Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub>. Droite, calcul de la conversion en fonction du TON cumulé au cours de la catalyse et calcul de la quantité de palladium restant dans le lit fixe à partir des données de lixiviation.

Un rendement quasi-quantitatif en produit de couplage croisé est obtenu après la première heure de fonctionnement. Contrairement au palladium seul sur le même support (Pd @ SiliCycle<sub>500</sub>) qui ne présentait plus d'activité après une journée de fonctionnement, les particules de Pd<sub>2</sub>Sn sont, quant à elles, toujours actives malgré une période d'induction de l'ordre d'une quinzaine de minutes. Cette période d'induction suggère que la génération de la ou des espèces palladiées en solution nécessite des transformations physico-chimiques du précatalyseur au contact des différents réactifs en solution (partenaires réactionnels ou le solvant).

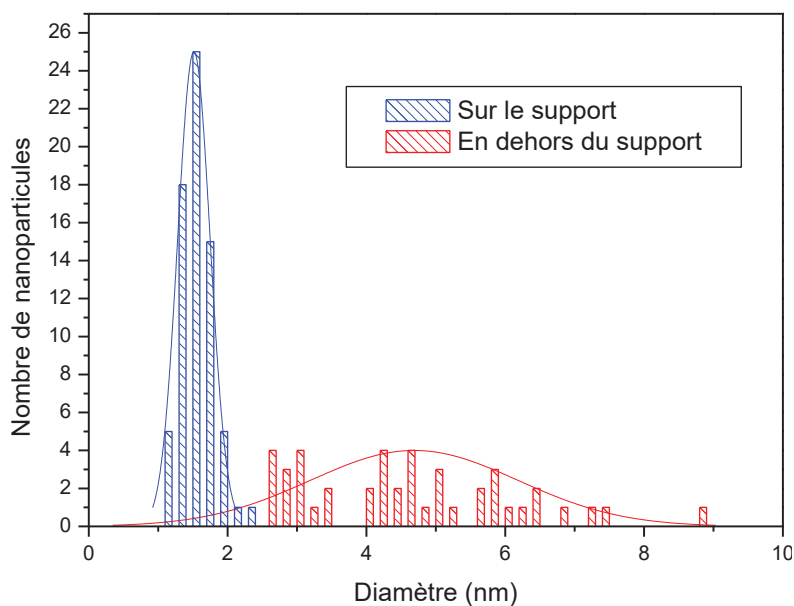
Par ailleurs, entre deux et trois heures de fonctionnement, les profils cinétiques sont très similaires. Il est alors possible de formuler l'hypothèse qu'un plateau catalytique transitoire est atteint, avec stabilisation de la lixiviation. La formation de produit de couplage croisé présente alors une cinétique stable au cours du temps.

En outre, après une journée de fonctionnement (Run 4), le rendement en produit de couplage croisé obtenu à un temps de séjour d'environ 45 minutes est quasiment

équivalent à celui obtenu après 3h de réaction et ce, malgré la période d'induction. Il est alors possible que les espèces ou les mécanismes catalytiques soient différents. En effet, l'hypothèse d'une unique espèce devrait conduire au même profil cinétique.

L'activité déterminée à partir de la lixiviation en Pd lors de la première heure et prise à 58 % de conversion (point expérimental le plus proche de 50 %) est de 18'000 h<sup>-1</sup>. Cette valeur passe à 20'000 h<sup>-1</sup> si elle est calculée à 50 % par modélisation de la courbe catalytique, ce qui semble cohérent puisque la pente décroît avec l'augmentation de la conversion. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur en dessous de celle obtenue avec le Pd@SiliCycle<sub>500</sub>, qui était d'environ 400'000 h<sup>-1</sup>. L'hypothèse d'une même espèce active pour les particules de Pd et Pd<sub>2</sub>Sn semble donc difficile à justifier.

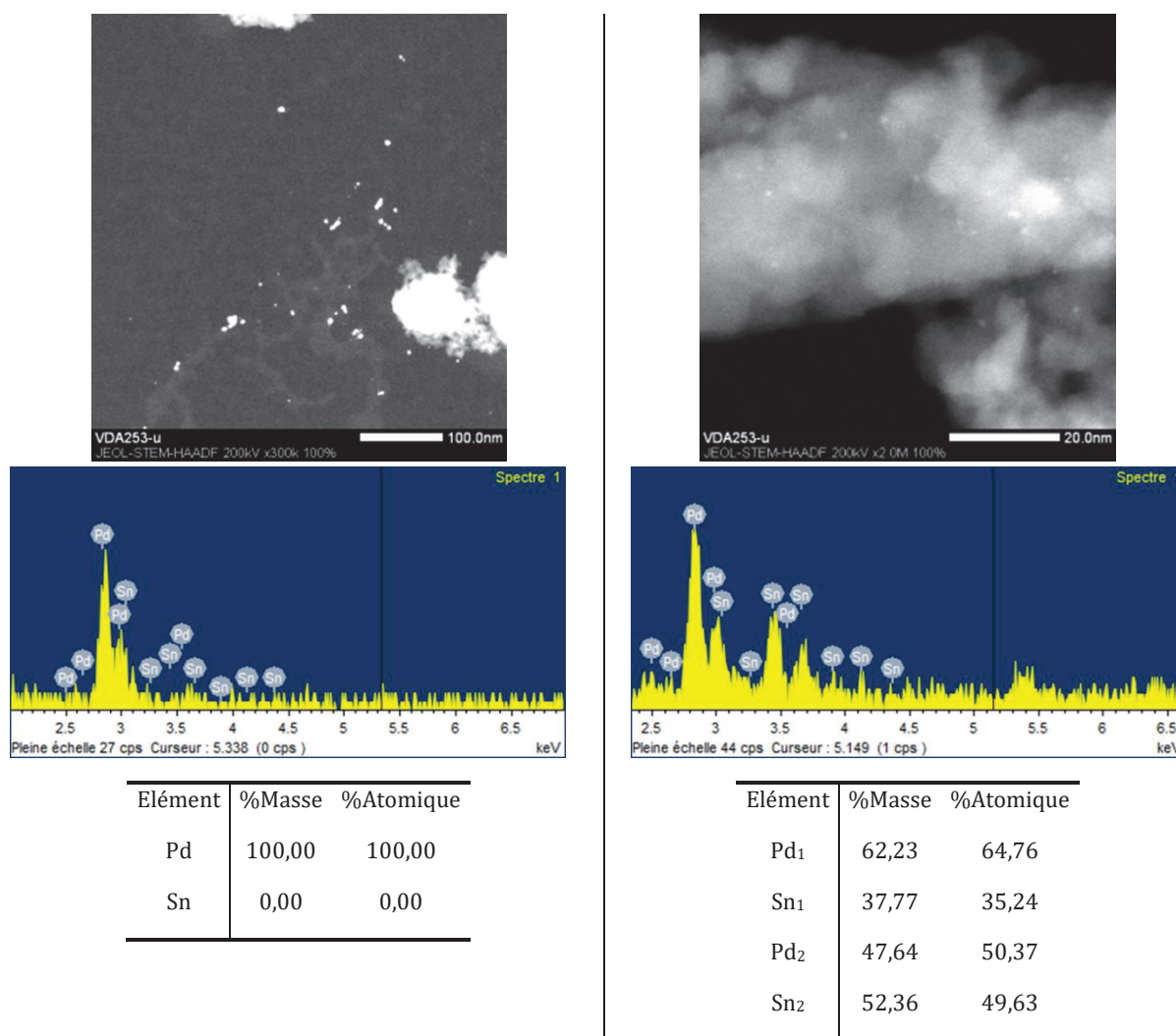
Le solide catalytique a ensuite été récupéré après fonctionnement du lit fixe et analysé par TEM. Comme pour le test en réacteur fermé, il est observé un grand nombre de particules en dehors du matériau et la distribution de tailles des particules est significativement différente (Figure 274). Avant catalyse, les particules de Pd<sub>2</sub>Sn avaient une taille moyenne de 1,6 ± 0,4 nm et, après fonctionnement, environ 60 % (en nombre) des particules ont une taille de 1,5 ± 0,2 nm alors que près de 40 % des particules présentent une taille plus importante de 4,5 ± 1,5 nm. Il est à noter que ces dernières sont majoritairement présentes à l'extérieur du matériau.



**Figure 274** – Effet des lavages sur le matériau de palladium-étain @ Silicycle<sub>500</sub>.

Lorsque la composition des particules est déterminée par méthode EDXS, il est observé que les particules de tailles plus importantes localisées en dehors du matériau sont composées uniquement de palladium, comme le montre la colonne de gauche de la Figure 275. Sur la silice, les particules plus petites dont la taille est très proche de celle des nanoparticules en solution ont soit une composition proche du Pd<sub>2</sub>Sn (composition 1 de la colonne de droite de la Figure 275) ou soit un ratio Pd/Sn proche de 1/1 (composition 2 de la colonne de droite de la Figure 275) ; ces dernières présentent donc

une légère déplétion en palladium. Cette information est cohérente avec une lixiviation importante de palladium par rapport à celle de l'étain.

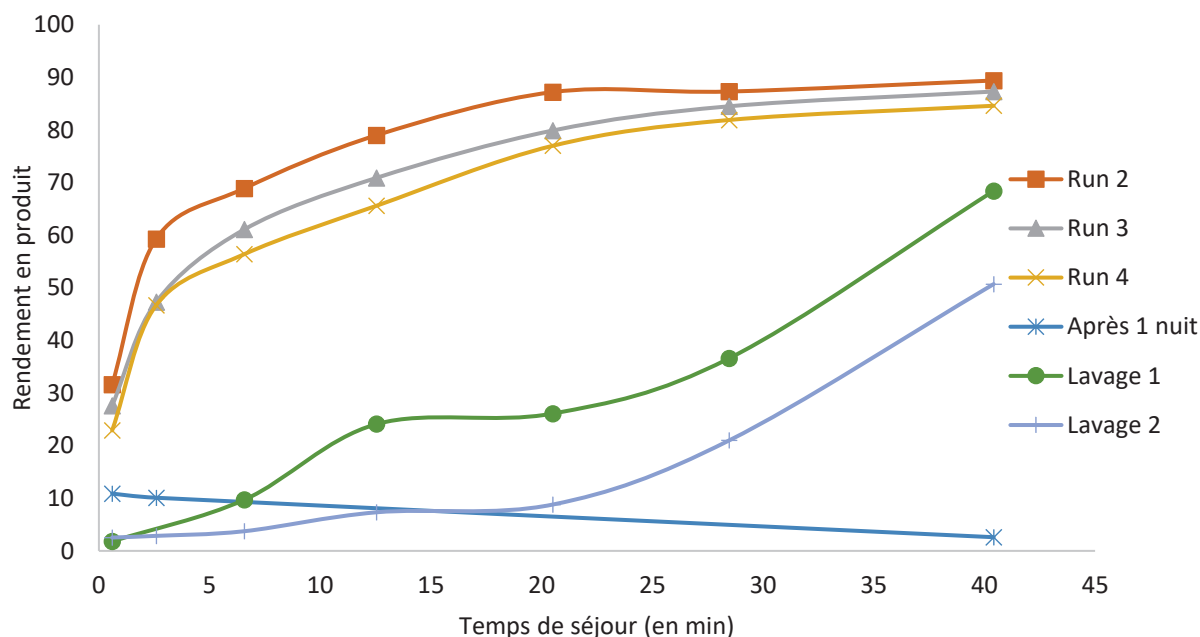


**Figure 275** – Nanoparticules de palladium-étain @ Silicycle<sub>500</sub> observées après catalyse et lavage du support.

## 5.2. Étude des nanoparticules oxydées de Pd<sub>2</sub>Sn sur silice poreuse

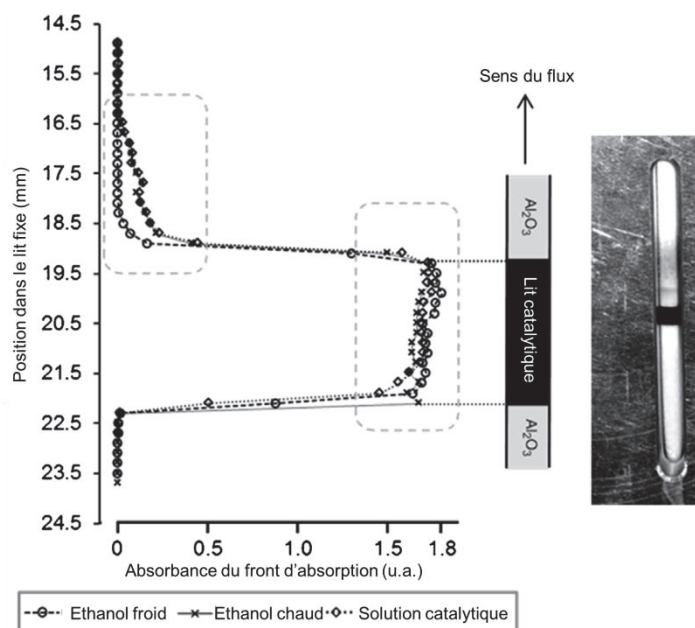
Concernant le matériau oxydé à 500 °C sous flux d'air sec, l'étude a été effectuée avec une quantité plus importante de catalyseur, afin de pouvoir étudier l'influence des étapes de lavages lors d'un temps de fonctionnement plus long, comme précédemment sur le matériau Pd @ SiliCycle<sub>500</sub> oxydé.

Lors de l'étude de la formation de produit de couplage croisé en fonction du temps de séjour et en fonction de la durée de fonctionnement de la colonne catalytique (Figure 276), il est remarqué que les profils cinétiques durant les trois premiers passages complets des réactifs (Runs 2 à 4) sont très semblables. Concernant la première heure de fonctionnement, une mauvaise purge des vannes n'a hélas pas permis d'obtenir des résultats robustes.



**Figure 276** – Courbes cinétiques de formation de produit de couplage croisé à partir de Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub> oxydée.

La conversion à moins d'une minute (sortie de colonne) est comprise entre 20 et 30 %. Il est donc probable que la catalyse ne soit pas purement homogène mais qu'une contribution homogène conséquente existe ou bien qu'il y ait un phénomène de lixiviation et redéposition. Cette hypothèse n'est pas dénuée de sens physique puisqu'il a été montré par un groupe travaillant au Royaume-Uni que le passage d'un solvant ou d'un mélange réactionnel entraîne du palladium en dehors du support d'alumine  $\gamma$ , travail effectué à partir d'un catalyseur commercial composé de nanoparticules de Pd<sup>0</sup> sur ce matériau.<sup>[10]</sup> Cela est illustré dans la Figure 277.



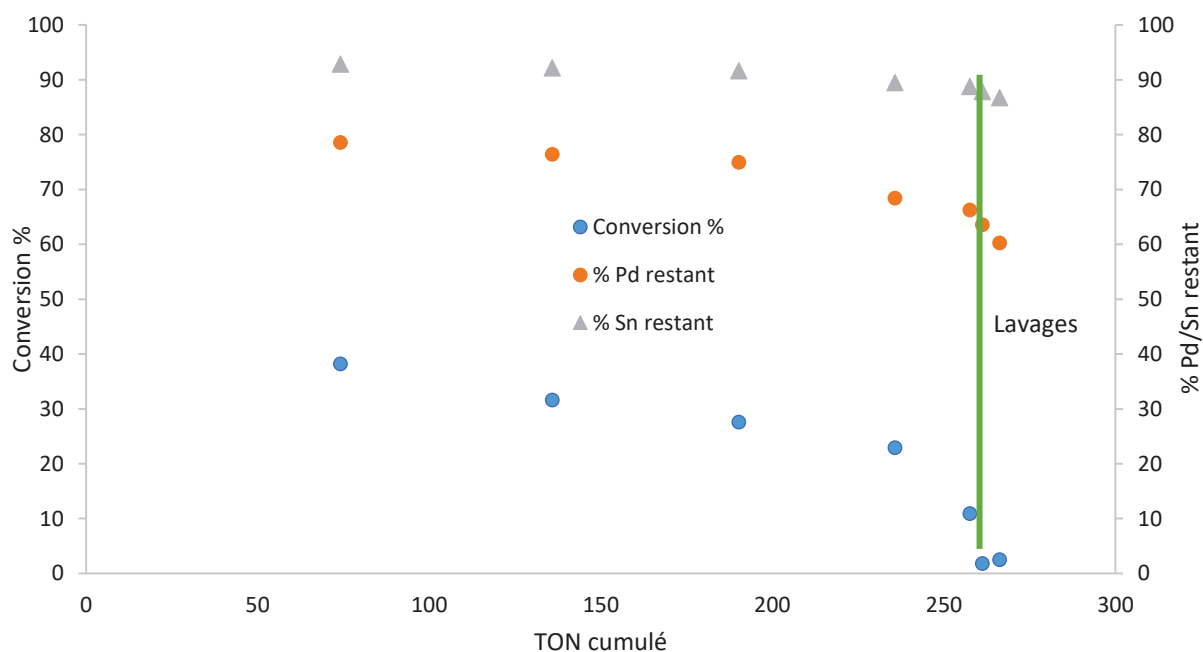
**Figure 277** – Lixiviation de Pd sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et redéposition sur le même type de support de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non chargé en palladium. Reproduction des travaux de Brazier *et al.*<sup>[10]</sup>



Après une journée et une nuit de fonctionnement (noté « après 1 nuit » sur le graphique de la Figure 276), la conversion en sortie de colonne est d'environ 10 % mais aucune activité supplémentaire n'est observée en solution dans les tubes vides malgré la présence de 38 ppb de palladium dans le liquide. Il semble donc que le palladium lixivié en solution soit inactif (couvert de sels ou de produit de couplage). Après un premier lavage, une activité est de nouveau observée en solution alors qu'une conversion négligeable est mesurée en sortie de colonne (2 %). Ce lavage est donc bénéfique à la génération d'une espèce active en solution. Le second lavage permet d'arriver à la même conclusion, avec néanmoins une période d'induction plus longue en solution.

Il semble donc que plusieurs types d'espèces de palladium puissent coexister étant donné les différents profils réactionnels. Celles-ci peuvent être tour à tour prédominantes ou n'être formées qu'à des durées de vie différentes de la colonne catalytique.

En déterminant la quantité de palladium restant après chaque prélèvement en fonction du TON cumulé de la colonne catalytique (Figure 278), il est observé, après la première heure de fonctionnement, plus de 20 % du palladium total en solution, contre 8 % seulement d'étain. Cette information est cohérente avec l'appauvrissement préférentiel en palladium observée sur les solides récupérés après catalyse en réacteur fermé. Après cette première heure de fonctionnement qui mène à un TON de colonne de 74, les lixiviations de palladium et d'étain semblent être linéaires au cours du temps et corrélées à la conversion de la colonne.



**Figure 278** – Calcul de la conversion en fonction du TON cumulé au cours de la catalyse et des quantités de palladium et d'étain restant dans le lit fixe à partir des données de lixiviation.

Après une journée de fonctionnement, malgré la présence d'environ 65 % de palladium résiduel, la conversion chute grandement, potentiellement à cause de la

désactivation du palladium par des sels. Les lavages entraînent une baisse de la quantité de palladium dans la colonne catalytique, corrélée à une diminution importante de la conversion obtenue alors que la quantité d'étain reste élevée. Il est alors possible que ces lavages retirent non seulement une partie du palladium inactif mais aussi une partie du palladium pouvant générer de manière hétérogène le produit de couplage croisé.

Le dosage du palladium et de l'étain dans le solide après catalyse a été réalisé. Après correction des valeurs par rapport au silicium présent dans la silice, il est obtenu 68 % de palladium restant et 113 % d'étain (contre 87 % attendu). Concernant le palladium, cette valeur est en accord avec la valeur calculée après fonctionnement (60 %). Toutefois, l'étain est surdosé puisqu'une valeur supérieure à l'unité n'a pas de sens physique. Cet élément semble être difficile à doser puisque l'envoi pour dosage de l'étain auprès de deux prestataires externes différents montre des difficultés de reproductibilité et une surestimation de la quantité d'étain, que ce soit pour les échantillons solides ou liquides.

L'activité catalytique du palladium en solution à partir des données obtenues a été évaluée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 36 et les valeurs expérimentales sont toutes dans la même gamme de valeurs, soit de l'ordre de quelques dizaines de milliers d'h<sup>-1</sup>. Il semble que l'activité intrinsèque par rapport au palladium décroisse au cours du temps de fonctionnement. Les étapes de lavage permettent de retrouver une activité plus importante, possiblement par retrait des agents désactivants.

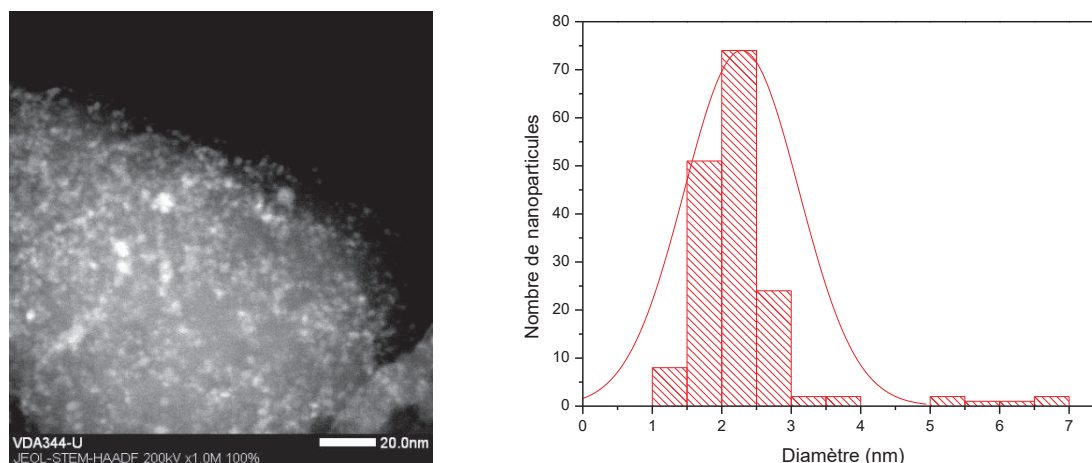
**Tableau 36** – Données cinétiques de couplage de Suzuki-Miyaura en phase liquide en réacteur continu pour les nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub> oxydées.

N°	Traitement	m <sub>Pd</sub> lixivié (ppb)	TOF <sub>lixivié</sub> calc	TOF <sub>lixivié</sub> exp (conversion)
1	1 h de fonctionnement	7734	-	-
2	2 h de fonctionnement	381	70'000 h <sup>-1</sup>	54'000 h <sup>-1</sup> (59 %)
3	3 h de fonctionnement	340	30'000 h <sup>-1</sup>	46'000 h <sup>-1</sup> (47 %)
4	4 h de fonctionnement	382	14'000 h <sup>-1</sup>	12'000 h <sup>-1</sup> (47 %)
5	20 h de fonctionnement	236	-	-
6	1 h de fonctionnement après 1 <sup>er</sup> lavage	386	14'000 h <sup>-1</sup>	10'000 h <sup>-1</sup> (37 %)
7	1 h de fonctionnement après 2 <sup>e</sup> lavage	265	25'000 h <sup>-1</sup>	25'000 h <sup>-1</sup> (51 %)

Les activités mesurées à n'importe quel temps de fonctionnement sont du même ordre de grandeur que celle déterminée pour le catalyseur simplement séché (20'000 h<sup>-1</sup> pour le catalyseur non traité).

Cependant, puisque le catalyseur de Pd<sub>2</sub>Sn @ Silicycle<sub>500</sub> oxydé est plus actif que son homologue contenant du Pd seul, il est possible de confirmer la présence d'une contribution hétérogène ou de redéposition. Les modélisations ne permettent en effet pas de faire passer la courbe cinétique par l'origine (0 % de conversion).

Le solide après catalyse a également été analysé par STEM-HAADF, comme le montre la Figure 279. Étant donnée la grande dispersité en tailles des nanoparticules sur le support (de moins d'1 nm à 7 nm), un histogramme de tailles a été réalisé mais la taille de  $2,3 \pm 0,8$  nm, déterminée par la loi normale associée à la distribution, n'est pas représentative des nanoparticules présentes sur le support. Par ailleurs, des particules de palladium pur, de Pd<sub>2</sub>Sn, et de Pd<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> sont observées. Il n'a hélas pas été possible de distinguer les différentes phases d'alliages. Les proportions Pd/Sn peuvent varier de 1/2 à 2/1, signe d'une possible lixiviation et redéposition partielle des deux métaux. Enfin, la quantité de palladium et d'étain sur les grains de silice est très variable, mais ce matériau n'a pas une porosité « homogène ». Il est par conséquent difficile de distinguer la contribution du support en matière de porosité et d'homogénéité des métaux, de celle de la catalyse et de l'effet unique de traitements sur l'activité mesurée.



**Figure 279** – Images en STEM-HAADF du catalyseur Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub> oxydé après catalyse.

## 6. Conclusion partielle concernant les catalyseurs solides contenant des nanoparticules de palladium-étain

À la vue des données catalytiques obtenues sur les solides catalytiques composés de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn sur Silicycle ou SBA-15, il est possible de déterminer que les matériaux oxydés sont plus actifs que tous les autres. En effet, il est trouvé un facteur 2 à 3 entre les matériaux non traités et oxydés. En ce qui concerne les traitements réductifs seuls ou suivant une oxydation, l'activité mesurée rapportée à la quantité de palladium totale est très similaire, et d'un d'ordre de grandeur plus faible que celles obtenues sur les solides oxydés. Cela est différent des matériaux à base de palladium seul où les matériaux simplement séchés étaient les plus actifs.

Concernant les solides catalytiques utilisant la silice Degussa comme support, le solide catalytique simplement séché et constitué uniquement de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn homogènement dispersées, est le plus actif de la série. La tendance observée est donc différente de celle observée sur SBA-15 ou Silicycle et est similaire à celle obtenue les solides contenant du palladium seul. On peut donc dire que pour les nanoparticules de palladium-étain, le support silicique utilisé n'est pas innocent. Nous ne sommes cependant pas en mesure d'expliquer le comportement particulier observé lors de l'emploi de la silice Degussa comme support. Contrairement à ce qui a été observé pour les nanoparticules de Pd seul, les catalyseurs Pd<sub>2</sub>Sn ne semblent pas conduire à une espèce catalytique unique en solution puisque des écarts importants sont observés à partir de solides ayant subi des traitements différents.

En réacteur fermé, une lixiviation de palladium à l'extérieur des matériaux a aussi été observée, de même que la formation de sels autour des particules de palladium pur.

Concernant les expériences en réacteur ouvert, les quantités de palladium lixivié en solution lors de l'emploi des catalyseurs solides bimétalliques Pd-Sn sont beaucoup plus importantes (de quelques centaines à quelques milliers de ppb) que dans le cas des catalyseurs contenant les nanoparticules de palladium pur (quelques dizaines de ppb), mais de la même manière, la colonne catalytique subit une déplétion métallique et l'activité de l'espèce en solution décroît au cours du temps. Les lavages permettent une régénération partielle de l'activité catalytique en solution, au prix d'un appauvrissement important en palladium du lit fixe, comme c'était le cas pour le palladium.

## 7. Choisir le catalyseur adapté à la situation expérimentale

Ce chapitre a été l'occasion de se pencher sur les propriétés catalytiques de différents catalyseurs (nanoparticules en solution ou supportées). Les résultats obtenus permettent de proposer un système catalytique adapté aux besoins de l'expérimentateur.

Si l'utilisation d'un colloïde lors d'une réaction de Suzuki-Miyaura est possible si suivie d'une méthode de purification pour séparer les nanoparticules des produits de réaction, la suspension de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn est le catalyseur de choix par rapport à l'analogue de palladium seul. En effet, l'activité catalytique des particules de palladium-étain ramenée à la quantité de palladium totale peut atteindre 47'000 h<sup>-1</sup> et il est possible d'introduire uniquement 13 ppb dans le milieu réactionnel pour obtenir une réaction complète.

Si une réaction est menée en réacteur fermé et qu'il est recherché, avec un catalyseur solide, l'activité la plus importante pour obtenir le produit de couplage croisé le plus vite possible sans formation de sous-produit, il est possible de travailler avec le matériau de palladium sur silice non poreuse (Degussa) simplement séché car il présente une activité calculée par rapport au palladium total de 29'000 h<sup>-1</sup>. Cependant, la quantité de palladium passant en solution est plus importante que celle observée pour les autres matériaux (de l'ordre 1,7 ppm). Il faut aussi mettre en perspective ces données puisque cette valeur

reste en dessous des critères européens de teneur en palladium dans un produit commercialisable (< 10 ppm).

Il est à noter que, pour un même support, plus petites nanoparticules de Pd présentent une activité plus importante que celles de plus grande taille. En effet, l'activité catalytique de nanoparticules immobilisées sur silice mésoporeuse et mésostructurée SBA-15 ayant une taille de  $1,6 \pm 0,3$  nm est plus importante que celle obtenue pour des particules de plus grande taille ( $2,1 \pm 0,3$  nm), i.e.  $24'000 \text{ h}^{-1}$  vs  $15'000 \text{ h}^{-1}$  respectivement. Hélas, des nanoparticules d'une taille plus importante n'ont pas pu être obtenues, ne nous permettant pas de savoir si cette diminution d'activité est présente pour des nanoparticules de plus grandes tailles.

Si un couplage croisé est maintenant à réaliser en réacteur ouvert, plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du dimensionnement d'une installation : i) la productivité des catalyseurs mis en jeu et le temps au bout duquel il sera nécessaire de remplacer ou régénérer le catalyseur, ii) s'il est recherché la plus grande activité catalytique pour avoir le réacteur le plus compact possible, ou bien iii) si la teneur la plus faible en palladium en solution est l'objectif principal.

Le palladium déposé sur silice poreuse non structurée (SiliCycle) présente la lixiviation la plus faible (15 ppb), la durée de vie de la colonne catalytique la plus importante (TON cumulé de 3'800) et l'activité catalytique la plus haute ( $450'000 \text{ h}^{-1}$  à 50 % de conversion). A contrario, les nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn sur le même support, qu'il soit séché ou oxydé, conduisent à une lixiviation en palladium plus importante et des activités plus faibles, sans que la durée de la colonne soit plus importante (TON d'environ 450 pour le Pd @ SiliCycle<sub>500</sub> oxydé pour environ 250 pour le matériau Pd<sub>2</sub>Sn @ SiliCycle<sub>500</sub> oxydé dans des conditions similaires).

## 8. Conclusion et perspectives

Ce chapitre s'est focalisé sur la détermination des performances catalytiques des solides contenant des nanoparticules de Pd ou Pd<sub>2</sub>Sn synthétisées dans les chapitres précédents.

Les deux types de nanoparticules supportées (palladium et Pd<sub>2</sub>Sn) sont actifs en couplage croisé de Suzuki-Miyaura et présentent une sélectivité totale en produit de couplage désiré. Les divers traitements sous flux de gaz réactifs appliqués aux solides en amont de la catalyse ne modifient pas la sélectivité envers le produit souhaité.

Concernant les catalyseurs contenant des nanoparticules de palladium pur en réacteur fermé, les supports siliciques utilisés semble exercer une influence sur les performances catalytiques. En effet, les nanoparticules de palladium en suspension colloïdale ont une activité initiale de  $11'000 \text{ h}^{-1}$ , à comparer avec  $12'000 \text{ h}^{-1}$  sur SBA-15,  $9'000 \text{ h}^{-1}$  sur SiliCycle et  $29'000 \text{ h}^{-1}$  sur Degussa. Si les silices poreuses permettent d'atteindre des

performances similaires aux nanoparticules en solution, l'activité est presque triplée dans le cas de la silice non poreuse. A l'heure actuelle, ce phénomène reste hélas incompris.

En outre, les traitements thermiques oxydatifs et/ou réductifs réalisés sur les solides en aval de l'imprégnation des nanoparticules de Pd exercent une grande influence sur les performances catalytiques des solides obtenus, mais ces traitements n'influencent pas les performances catalytiques d'une même façon suivant le support utilisé (silices poreuses vs silice non poreuse). Le calcul des activités ramenées à la quantité de palladium montre qu'il est difficile d'attester de manière robuste de l'unicité d'une espèce active mais plusieurs indices vont néanmoins dans ce sens pour les catalyseurs à base de Pd seul.

Il serait intéressant en perspectives de continuer d'explorer les méthodes d'analyse à disposition comme de la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) et la spectrométrie photoélectronique UV (UPS) afin de comprendre plus en détail l'environnement du palladium sur les solides catalytiques. D'autre part, la synthèse de nanoparticules oxydées en solution, de type PdO<sub>x</sub>, et leur immobilisation subséquente pourrait permettre de mesurer l'influence du support sur les performances catalytiques des particules de Pd oxydées sur silice.

Lors de l'utilisation de nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn en réacteur fermé, les tendances observées précédemment sur le Pd sont ici différentes. En effet, une activité initiale de 22'000 h<sup>-1</sup> est mesurée pour la suspension colloïdale, contre 4'000 à 5'000 h<sup>-1</sup> pour les silices poreuses et 20'000 h<sup>-1</sup> pour la silice non poreuse. Il semble également que le palladium lixivié à partir des différents matériaux ne soit pas sous la forme d'une même espèce active vu les ordres de grandeurs différents d'activité, pouvant aller de 40'000 à 400'000 h<sup>-1</sup> selon les traitements réalisés.

Pour aller plus loin sur ces nanoparticules, il serait intéressant d'accéder à diverses phases Pd<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> bien définies, possiblement accessibles par chimie organométallique de surface sur métaux. Cela pourrait permettre d'étudier les propriétés catalytiques de chacun des alliages et de déterminer leurs contributions individuelles de catalyse pour proposer une explication rationnelle à la baisse d'activité observée ici avec le catalyseur présentant plusieurs phases d'alliages après l'étape de réduction. En outre, le greffage de l'hydrure de tributylétain ou de silanes (groupements triméthylsilyles) sur les diverses silices puis imprégnation de nanoparticules de Pd ou Pd<sub>2</sub>Sn pourrait permettre de décorrélérer l'influence de la surface de celles des particules sur les performances catalytiques. Il est en effet possible qu'une surface plus hydrophobe soit un paramètre important pour le passage du palladium en solution ou bien la formation de sels sur la silice.

En ce qui concerne les réactions catalytiques réalisées en réacteur ouvert, il a été possible d'obtenir certaines données quant au mécanisme en présence. Des courbes cinétiques similaires ont été obtenues quel que soit le pré-catalyseur solide contenant des nanoparticules de Pd et il semble que tous les solides ou presque lixivient une/des espèces palladiées qui a/ont la même activité en solution. En outre, les résultats montrent

que la contribution hétérogène peut être négligée. Le pré-catalyseur oxydé peut être lavé pour régénérer une activité et l'espèce en solution semble conserver la même activité, ce qui pourrait être le signe d'une espèce unique. Cependant, les TONs cumulés des colonnes catalytiques restent modestes et ces productivités n'ont pas été déterminées pour tous les temps auxquels les pré-catalyseurs sont totalement désactivés. Par ailleurs, il est possible que des temps de contact et temps de séjour différents donnent lieu à des cinétiques différentes et l'étude présentée ici ne peut pas être extrapolée à tous les catalyseurs solides de la littérature.

En réacteur fermé, les expériences ont pu être effectuées plusieurs fois, mais ce n'est pas le cas en réacteur ouvert. La reproduction des résultats dans ce dernier cas pourrait mener à la confirmation des tendances présentées dans ce manuscrit afin d'avoir un set de données plus robuste.

Les particules de Pd<sub>2</sub>Sn supportées ont également été étudiées en réacteur continu pour deux des matériaux synthétisés. Si de la même manière que pour le palladium supporté, la contribution hétérogène ne peut pas être négligée, les espèces de palladium qui passent en solution semblent différentes car bien moins actives (TOF passant de 100'000 à 300'000 h<sup>-1</sup> pour le palladium oxydé sur SiliCycle contre 10'000 à 50'000 h<sup>-1</sup> pour les nanoparticules de Pd<sub>2</sub>Sn supportées sur le même matériau ayant subi le même traitement). Toutefois, ces espèces lixiviées semblent conserver leur activité au cours du temps et ce malgré les différents lavages. L'étain subit également une lixiviation, majoritairement par la partie de précurseur greffé sur la surface de la silice mais il n'est pas possible de savoir si celui-ci est inerte lors de la catalyse, ni si l'espèce de palladium formée contient ce métal pauvre. Les données ne sont hélas pas complètes par manque de temps et à cause de nombreux problèmes techniques mais pourront être complétées par la suite.

## 9. Partie expérimentale

### 9.1. Chemicals

For the Suzuki-Miyaura coupling reactions, all reagents were used as received and stored as follow: 4'-iodoacetophenone (Aldrich): stored in a fridge at + 4 °C, phenylboronic acid (Fluka): stored at room temperature, sodium methoxide (TCI): stored in a glovebox at room temperature, *n*-dodecane (Aldrich): stored at room temperature, naphthalene (Fisher): stored at room temperature, ethanol (Carlo Erba): stored at room temperature. A test under argon involved the same reagents except the ethanol was distilled from magnesium/iodine, degassed by freeze-pump-thaw cycles, and stored over molecular sieves under argon.

### 9.2. GC method

For GC analysis, a 8890 GC from Agilent with a HP5 (5% of phenylmethylsiloxane) column was used (30 m length, 320 µm of diameter, 0.25 µm of thickness, and 1.08 min of

deadtime). The injected volume was 1  $\mu\text{L}$  was a split ratio of 1:50, in an injection chamber at 250  $^{\circ}\text{C}$  and 12.76 psi. The vector gas was at 2.9 mL/min at 12.76 psi, corresponding to 46.2 cm/s. Initial oven temperature 70  $^{\circ}\text{C}$  (hold 1 min) and then two ramps were applied: first ramp – 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , next temperature 120  $^{\circ}\text{C}$ , second ramp – 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , next temperature 300  $^{\circ}\text{C}$  (hold 3 min). The flame ionization detector (FID) was set at 300  $^{\circ}\text{C}$ , with a  $\text{H}_2$  flow of 30 mL/min, air flow of 400 mL/min and a makeup flow of  $\text{N}_2$  of 25 mL/min. Throughout the study, *n*-dodecane (batch reactor) or naphthalene (flow reactor) were used as GC internal standard to obtain the GC yield for the cross-coupling reaction products.

### 9.3. Batch catalytic test

In an Ar filled glovebox, a 50 mL Schlenk flask equipped with a stirring bar was charged with sodium methoxide (82 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq). Then, on an argon-vacuum line were introduced 4'-iodoacetophenone (246 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq), phenylboronic acid (146 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq), *n*-dodecane (80  $\mu\text{L}$ , 0.35 mmol, 0.35 eq), and 20 mL of ethanol. The mixture was heated up at 60  $^{\circ}\text{C}$  and stirred at 1,000 rpm. In another Schlenk flask were introduced the Pd or  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  solid catalyst, heated at 60  $^{\circ}\text{C}$ . The liquid was added on the solid, and the reaction mixture was stirred at 1,000 rpm for the indicated time, before quenching with a mixture of  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOAc}$  [2:1] (ca. 0.2 mL *per* aliquot filtrated using a glass wool mounted on a 1 mL syringe). The organic layer on top was collected and purified on a magnesium sulfate and celite plug before GC analysis.

### 9.4. Flow catalytic test

Under air, a 1 L solution was prepared using 4'-iodoacetophenone (6.14 g, 25.0 mmol, 1.0 eq), phenylboronic acid (3.63 mg, 30.0 mmol, 1.2 eq), sodium methoxide (2.02 g, 37.5 mmol, 1.5 eq), naphthalene as GC internal standard (2.03 g, 15.8 mmol, 0.63 eq), and 1.00 L of ethanol. The catalytic columns were prepared using 316 stainless steel tubes (4.6 mm internal diameter) with different lengths. The solids were packed in the tubes manually in a similar fashion than HPLC columns using glass wool of both sides to prevent any void. Both ends of the column were fitted with appropriate Swagelok fittings, including filters. The empty tube section was made from standard PFA tubes (1.7 mm internal diameter) connected by 316 stainless steel Swagelok tees to allow the sampling by different 316 stainless quarter-turn Swagelok valves (same PFA tubes as before in between these two stainless parts) along the length of the whole empty part. The solution was pumped through the whole preheated 60  $^{\circ}\text{C}$  setup (catalytic column and empty tubes) with a flow rate of 0.5 mL/min using an HPLC pump (Shimadzu LC-20AP). Sample (ca. 0.5 mL *per* aliquot) were taken at each valve and quenched in a mixture of water (2 mL) and ethyl acetate (1 mL). The organic layer on top was collected and purified on a magnesium sulfate and Celite™ plug before GC analysis.

## 10. Références bibliographiques

- [1] F. Amoroso, S. Colussi, A. Del Zotto, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 563–567.
- [2] F. Drault, C. Comminges, F. Can, L. Pirault-Roy, F. Epron, A. Le Valant, *Materials* **2018**, *11*, 819.



- [3] W. Shi, Y. Niu, S. Li, L. Zhang, Y. Zhang, G. A. Botton, Y. Wan, B. Zhang, *ACS Nano* **2021**, *15*, 8621–8637.
- [4] L. Nikoshvili, E. S. Bakhvalova, A. V. Bykov, A. I. Sidorov, A. L. Vasiliev, V. G. Matveeva, M. G. Sulman, V. N. Sapunov, L. Kiwi-Minsker, *Processes* **2020**, *8*, 1653.
- [5] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249–2295.
- [6] E. Bulatov, E. Lahtinen, L. Kivijärvi, E. Hey-Hawkins, M. Haukka, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4831–4838.
- [7] F. Fu, J. Xiang, H. Cheng, L. Cheng, H. Chong, S. Wang, P. Li, S. Wei, M. Zhu, Y. Li, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1860–1867.
- [8] P. Karna, M. Okeke, D. M. Meira, Z. Finfrook, D. S. Yang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 3188–3193.
- [9] K. S. S. V. Prasad Reddy, P. A. Deshpande, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 25021–25031.
- [10] J. B. Brazier, B. N. Nguyen, L. A. Adrio, E. M. Barreiro, W. P. Leong, M. A. Newton, S. J. A. A. Figueroa, K. Hellgardt, K. K. (Mimi) Hii, *Catal. Today* **2014**, *229*, 95–103.
- [11] D. Peng, Y. Wang, L. Lv, Z. Zhou, Y. Wang, A. Lv, T. W. Lin, Z. Xin, B. Zhang, X. Qian, *Chem. Phys.* **2021**, *548*, 111244.
- [12] D. I. Ezzhelenko, S. A. Nikolaev, A. V. Chistyakov, P. A. Chistyakova, M. V. Tsodikov, *Pet. Chem.* **2021**, *61*, 504–515.
- [13] M. Pérez-Lorenzo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 167–174.
- [14] W. Chen, P. Cai, P. Elumalai, P. Zhang, L. Feng, M. Al-Rawashdeh, S. T. Madrahimov, H. C. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 51849–51854.
- [15] S. E. Kudaibergenov, G. I. Dzhardimalieva, *Polymers* **2020**, *12*, 572.
- [16] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, C. Lenb, A. Fihri, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2599–2626.
- [17] J. De Tovar, F. Rataboul, L. Djakovitch, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 5797–5808.
- [18] A. S. Galushko, D. O. Prima, J. V. Burykina, V. P. Ananikov, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 620–635.
- [19] A. Bourouina, V. Meille, C. de Bellefon, *J. Flow Chem.* **2018**, *8*, 117–121.
- [20] A. Bourouina, V. Meille, C. de Bellefon, *Catalysts* **2019**, *9*, 60.
- [21] A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. Ten Elshof, G. Rothenberg, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 6908–6913.
- [22] N. A. Lagoda, E. V. Larina, E. V. Vidyaeva, A. A. Kurokhtina, A. F. Schmidt, *Org. Process Res. Dev.* **2021**, *25*, 916–925.
- [23] S. L. Scott, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8597–8599.





# **Conclusions et perspectives**



## Conclusion générale et perspectives

L'objectif majeur de ces travaux de recherche a été la synthèse de nanoparticules mono- et bi-métalliques à base de palladium afin de créer des catalyseurs pour le couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Celles-ci, une fois supportées, devaient permettre d'obtenir des informations sur les contributions homogènes et hétérogènes de la catalyse ayant lieu pendant cette réaction de couplage selon le précatalyseur solide utilisé.

A cette fin, des nanoparticules de Pd et Pd-Sn ont été synthétisées dans des conditions douces par décomposition de composés organométalliques. Des particules monodisperses et cristallines de Pd et Pd<sub>2</sub>Sn de 1,5 nm de diamètre environ ont ainsi été obtenues. Ces nanoparticules ont été préparées dans différents solvants (toluène et THF) et sous pression de dihydrogène (4 bars) et il semble que les phases et tailles obtenues soient indépendantes de ces paramètres expérimentaux, tout autant que du nombre de moles de silane utilisé comme stabilisant dans le milieu dans le cas des nanoparticules de palladium seul. Pour obtenir des nanoparticules de tailles supérieures, l'utilisation de polyols ou d'amines à longues chaînes pourrait être envisagée en perspective de ce travail. Toutes les particules obtenues ici sont sphériques (ou sous forme de cuboctaèdre tronqué) et il pourrait être intéressant d'étudier des objets de symétrie plus faible qu'une sphère pour comprendre l'influence de plans cristallins différents sur les processus catalytiques. Pour ce faire, il existe des voies de synthèse variées permettant d'obtenir des octaèdres et dodécaèdres,<sup>[1]</sup> des tiges,<sup>[2,3]</sup> des cubes,<sup>[4]</sup> des triangles ou des hexagones<sup>[5]</sup>.

Lors de l'étude des nanoparticules de palladium-étain, le nombre d'équivalents d'étain ajouté est critique pour éviter une agrégation massive des particules. Cependant, la phase formée, Pd<sub>2</sub>Sn, semble être toujours obtenue sans possibilité d'accès à d'autres compositions malgré un ajout plus important d'étain. Une autre piste d'étude serait le recours à la chimie organométallique de surface sur métaux, par analogie avec des alliages Pt-Sn.<sup>[6]</sup> Des particules de palladium immobilisées sur une surface et présentant des atomes d'hydrogène de surface pourraient être synthétisées puis mises à réagir avec le tétrabutylétain pour générer des fragments tributylétain de surface par protonolyse libérant du butane. Un traitement thermique pourrait ensuite permettre de faire migrer l'étain au cœur des nanoparticules et ainsi possiblement obtenir d'autres phases d'alliages.

Ces deux types de nanoparticules présentent une grande efficacité pour le couplage de Suzuki-Miyaura, en matière de productivité et d'activité, et l'étain semble favoriser ce couplage puisque les TON et TOF sont plus importants sur les particules de Pd<sub>2</sub>Sn que Pd. La formation de noir de palladium et de sels recouvrant au moins partiellement les nanoparticules a été observée et elle constitue une voie de désactivation des nanoparticules.

Ces particules ont ensuite été immobilisées sur trois types de silice aux propriétés texturales différentes. Les matériaux obtenus ont subi divers traitements oxydatifs et/ou réductifs sous flux de gaz (air sec et/ou dihydrogène pur). Si dans le cas du palladium, l'oxydation est réversible par réduction ultérieure, permettant de régénérer du Pd<sup>0</sup> hexagonal, les particules de Pd<sub>2</sub>Sn subissent une modification de phase avec souvent un appauvrissement en étain. Le retrait des ligands de surface par oxydation n'est donc pas innocent sur cet alliage.

De même, selon le support, les traitements thermiques font grandement varier la taille des particules à la surface des matériaux. Le greffage de complexes organométalliques présentant une forte affinité avec la surface et leur décomposition subséquente pourraient probablement être une voie à explorer afin de travailler avec des particules de tailles similaires mais de degrés d'oxydation différents.

Les performances catalytiques de ces matériaux ont été évaluées en réacteurs fermé et ouvert. Il a été observé que, quel que soit le catalyseur utilisé, une lixiviation de palladium actif se produit, accompagné d'étain dans le cas des particules de Pd<sub>2</sub>Sn. Par conséquent, les nanoparticules semblent être des réservoirs de métaux servant à la catalyse. Les activités mesurées en solution suggèrent également que les nanoparticules de Pd sont la source d'une unique espèce lixiviée et active dans les conditions de réaction. Un catalyseur semble se démarquer de cette conclusion et nécessiterait des tests complémentaires. Une comparaison avec d'autres catalyseurs bien définis serait également une perspective intéressante afin de consolider cette hypothèse.

L'alliage palladium-étain en revanche libère des espèces de palladium en quantité beaucoup plus importante que le palladium seul et leur activité catalytique est beaucoup plus faible que pour l'analogue de palladium. Toutefois, il est difficile de distinguer une lixiviation active d'une lixiviation inactive si les deux coexistent. Ces espèces de palladium lixivié en solution ne semblent pas toutes avoir la même activité catalytique intrinsèque. Cependant, ce travail est inachevé et l'étude en réacteur ouvert de toute la série des matériaux pourrait être une piste d'étude afin de mieux comprendre les processus mis en jeu et de confirmer ou d'infirmer les résultats obtenus en réacteur fermé. Ainsi, le développement de nanoparticules de phase cristalline particulière Pd<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> observée sur le support réduit pourrait être intéressante pour la détermination de la contribution de chacune de ces phases d'alliage à l'activité globale.

Par ailleurs, dans le cas du palladium, tous les catalyseurs se désactivent et les performances (TON et TOF) peuvent être partiellement restaurées par lavages des solides catalytiques. Cette activité est constante dans le cas du matériau composé de nanoparticules Pd<sub>2</sub>Sn déposées sur silice poreuse et oxydées quel que soit le temps de fonctionnement de la colonne catalytique garnie de solide catalytique et ce, qu'un lavage soit effectué ou non. Cependant, les productivités atteintes sont plus faibles que celles obtenues dans le cas du palladium pur. Cette différence montre une fois encore que les deux systèmes ont des comportements différents dans cette même réaction catalytique de couplage croisé de Suzuki-Miyaura.

L'ensemble de cette étude a été effectuée avec une iodoacétophénone activée. Il serait intéressant d'étudier les analogues bromés et chlorés beaucoup plus difficiles à convertir et dont les mécanismes réactionnels sont très différents. Ceci permettrait de vérifier si les conclusions obtenues ici sont transposables à d'autres substrats et conditions réactionnelles.

## Références bibliographiques

- [1] B. Lim, Y. Xiong, Y. Xia, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 9279–9282.
- [2] Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, J. Wang, M. J. Kim, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3665–3675.
- [3] Y. Yu, Y. Zhao, T. Huang, H. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 159–164.
- [4] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, Y. Xia, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 7850–7854.
- [5] Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z. Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17118–17127.

- [6] F. Humblot, D. Didillon, F. Lepeltier, J. P. Candy, J. Corker, O. Clause, F. Bayard, J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 137–146.







---

## Préparation de nanoparticules de Pd et Pd-Sn en solution et supportées et étude de leur activité pour le couplage de Suzuki-Miyaura

---

Résumé :

Plusieurs études récentes mettent en évidence que les catalyseurs hétérogènes utilisés pour la réaction de couplage C-C de Suzuki-Miyaura ne seraient que des sources d'espèces actives en solution. Pour tenter de mettre en évidence les éléments clefs conduisant à la génération d'espèces actives à partir de pré-catalyseurs solides, la synthèse de plusieurs solides catalytiques à base de nanoparticules de Pd a été entreprise. Nous avons tout d'abord développé des méthodes de synthèse de nanoparticules de palladium et palladium-étain sous forme d'alliage Pd<sub>2</sub>Sn en solution dans des conditions douces à partir de pré-curseurs organométalliques. Leur efficacité catalytique a été prouvée par des tests en solution. Les nanoparticules obtenues ont ensuite été immobilisées sur différents supports siliciques et traitées dans des conditions variées (H<sub>2</sub> et air sec). L'objectif a été de déterminer les contributions de la catalyse homogène et hétérogène des différents matériaux obtenus en réaction de couplage de la 4-iodoacétophénone avec l'acide phénylboronique. Tous les matériaux utilisés ont été intensivement caractérisés avant et après catalyse afin d'obtenir des informations sur le devenir des nanoparticules. Il a été observé une lixiviation lors des réactions catalytiques avec formation de noir de palladium sur certains d'entre eux comme voie de désactivation. Néanmoins, des tests montrent qu'un lavage des solides permet la récupération d'une certaine activité catalytique. Les meilleurs pré-catalyseurs conduisent à une lixiviation de 15 ppb de Pd, générant ainsi une activité en solution de 400'000 h<sup>-1</sup>. Il semble que les pré-catalyseurs réduits à base de Pd seul donnent lieu à une espèce active unique. Cette hypothèse n'est pas valable pour les catalyseurs constitués de nanoparticules d'alliage Pd-Sn.

Mots clefs : nanoparticules ; hétérobimétallique ; palladium ; étain ; Suzuki-Miyaura ; silice ; espèce active ; lixiviation

---

## Preparation of Pd and Pd-Sn nanoparticles in solution and supported on silica and study of their catalytic performances in the Suzuki-Miyaura C-C coupling reaction

---

Abstract:

Several recent studies highlight that heterogeneous catalysts used for Suzuki-Miyaura C-C coupling reactions are only sources of active species in solution. To identify the key features leading to the generation of active species from the solid pre-catalysts, the synthesis of several catalytic solids based on palladium nanoparticles was undertaken. We first developed synthetic methods yielding Pd and Pd-Sn (Pd<sub>2</sub>Sn alloy) NPs in solution under mild reaction conditions using Pd and Sn organometallic precursors. Their catalytic performances were demonstrated in the catalytic C-C coupling of 4-iodoacetophenone and phenylboronic acid. The as-obtained nanoparticles were further immobilized onto silica supports and subjected to diverse thermic treatments under gas flow (dihydrogen and dry air) to evaluate their influence on the environment of the palladium and on its performances. The objective was here to determine the contributions of homogeneous and heterogeneous catalysis arising from these solids. All the catalytic solids were intensively characterized before and after catalysis to obtain information on the fate of the Pd and Pd-Sn NPs. It was observed that leaching occurs during the catalytic reactions with the formation of palladium black as a deactivation pathway. It was also observed that washing the solids after the catalytic tests allows to partly recover the catalytic performances. Finally, the best pre-catalysts were found to provide a leaching of 15 ppb of Pd, generating a solution activity of 400'000 h<sup>-1</sup>. The results also suggest that the reduced pre-catalysts based on Pd NPs give rise to a single active species. This assumption is not valid for catalysts based on Pd-Sn alloy NPs.

Keywords: nanoparticles; heterobimetallic; palladium; tin; Suzuki-Miyaura; silica; active species; leaching