

Université Catholique de Louvain



Faculté des Sciences

Unité de Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques

**Clusters à base de métaux nobles comme
précurseurs moléculaires de nanoparticules
supportées sur carbone**

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade

de docteur en sciences par

Willocq Christopher

Octobre 2008

« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.

Les sciences n'ont pas de fin. »

Erwin Chargaff

Tout a commencé sur un banc de 6^{ème} rénové lorsque mon professeur de sciences m'a transmis cette passion pour la chimie (car, en effet, après coup, je crois qu'il faut être passionné pour devenir chimiste). A ce moment là, je ne me serais jamais imaginé huit ans plus tard en train de rédiger une thèse. Cela me paraissait tellement inaccessible. Et pourtant... Aujourd'hui vous avez en main cet ouvrage qui représente tellement de choses pour moi. D'une part, il représente quatre années de recherche, de motivation, de passion, de désespérance, d'acharnement, de satisfaction, de découverte et tant d'autres... Mais il représente également tout mon cursus ainsi que son aboutissement. Une histoire intense se termine, pleine de partage, d'émotions, de moments difficiles et d'amitié, mais une autre commence... Cette très belle histoire m'a appris et apporté beaucoup de choses et j'en garderai de très bons souvenirs. Je tiens donc, au terme de ces quatre années de thèse, à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Tout d'abord, je tiens à remercier et à exprimer toute ma gratitude à mon promoteur, le professeur Michel Devillers, qui m'a donné l'opportunité de réaliser un tel projet et qui, depuis cinq, ans me soutient et m'encourage.

Ensuite, je souhaite remercier très particulièrement ma co-promotrice, le docteur Sophie Hermans, sans qui, cette histoire n'aurait pas été la même. Merci à elle de m'avoir transmis cette passion de la chimie des clusters et d'avoir partagé avec moi son immense expérience. Merci pour toutes ces discussions scientifiques et autres..., pour toute cette bonne humeur et pour tout l'enthousiasme conservé au long de ces années.

Merci aux autres membres du laboratoire CMAT, doctorants, mémorants, permanents et stagiaires, croisés durant ces années qui ont rendu le quotidien agréable. Cette aventure, également humaine, s'est toujours déroulée dans la bonne humeur grâce à toutes ces personnes. Merci particulièrement à Jean-François Statsijns pour toute son aide et son dévouement. Merci également à Deborah Vidick

pour ses recherches lors de son mémoire, sa bonne humeur et je lui souhaite le meilleur pour la suite de ses aventures avec les clusters.

Je tiens également à remercier le professeur Bernard Tinant, pour sa gentillesse et sa patience envers des cristaux pas toujours faciles à attraper et souvent délicats à mesurer.

Je remercie ensuite Arnaud Delcorte et Claude Poleunis pour l'accès à la SIMS, leur aide et leur sympathie, Michel Genet et Eric Gaigneaux pour l'accès à l'XPS. Etienne Ferain pour l'accès à la SEM, Pascale Lipnik et Laurence Ryelandt pour la TEM, Cécile d'Haese et David Chapon pour les analyses RMN et Yaroslav Khimyak pour la RMN du solide.

Merci à toute l'équipe de l'institut Meurice, Vincent Dubois, Didier, Minouche et Stefano, pour leur accueil chaleureux et surtout leur bonne humeur.

Je tiens également à remercier mes amis, mes compatriotes « CHIM POWER », ainsi qu'une grande partie du labo CHOM et les « cafet members ». Toutes ces personnes ont fait du quotidien un réel bonheur par le partage de très bons moments et d'émotions intenses, et l'amitié qui nous lie aujourd'hui traduit la joie quotidienne que nous avons de nous voir.

Enfin, merci à toute ma famille qui a toujours cru en moi et m'a soutenu tout au long de cette aventure. Evidemment, je remercie également et particulièrement Chantal dont la présence et les encouragements ont été d'un réconfort unique. Elle a toujours été là pour trouver les mots justes et me remonter le moral dans les moments difficiles. Nous nous étions habitués à travailler l'un avec l'autre et cela me manquera. Je lui souhaite tout le courage dont elle aura besoin pour la suite.

Promoteurs

Prof. M. Devillers

Prof. S. Hermans

Membres du Jury

Prof. J. Marchand-Brynaert, présidente du Jury (Université Catholique de Louvain)

Prof. M. Che (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France)

Prof. A. Demonceau (Université de Liège)

Prof. Y. Garcia (Université Catholique de Louvain)

Prof. O. Riant (Université Catholique de Louvain)

Prof. M. Devillers (Université Catholique de Louvain)

Prof. S. Hermans (Université Catholique de Louvain)

Table des Matières

Chapitre I	Introduction	1
I. 1	Contexte général	2
I. 2	Les clusters	6
I. 2. 1	Généralités	6
I. 2. 2	Les clusters carbonylés	9
I. 2. 2. 1	Synthèse	9
I. 2. 2. 2	Caractérisation	10
I. 2. 3	Règles électroniques	13
I. 2. 4	Utilisation des clusters	17
I. 2. 4. 1	Applications catalytiques	18
a)	Catalyse homogène	18
b)	Catalyse hétérogène	23
I. 2. 4. 2	Autres applications	28
I. 2. 5	Les clusters de palladium	30
I. 2. 5. 1	Synthèse	32
I. 2. 5. 2	Propriétés des clusters de palladium	34
a)	Propriétés chimiques	34
b)	Propriétés structurales	35
I. 2. 6	Les clusters mixtes Au-Pd	38
I. 2. 6. 1	Synthèses	40
I. 2. 6. 2	Structure et propriétés des clusters Au-Pd	42
I. 3	Le support catalytique : le carbone	44
I. 3. 1	Les charbons actifs	45
I. 3. 1. 1	Origines et synthèse	45
I. 3. 1. 2	Réactivité	47
I. 4	Objectifs et stratégie de la thèse	48

Chapitre II Synthèse de clusters	53
II. 1 Synthèse de clusters de palladium	54
II. 1. 1 Clusters de palladium de la littérature	54
II. 1. 1. 1 Synthèse de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$	55
II. 1. 1. 2 Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$	57
II. 1. 1. 3 Synthèse de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_6]$	58
II. 1. 1. 4 Synthèse de $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_5]$	59
II. 1. 2 Nouveaux clusters de palladium	60
II. 1. 2. 1 Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$	61
II. 1. 2. 2 Synthèse de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$	66
II. 1. 2. 3 Synthèse de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ ($n > 10$)	70
II. 2 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd	76
II. 2. 1 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par les méthodes directes	77
II. 2. 1. 1 Tentative n°1	78
II. 2. 1. 2 Tentative n°2	80
II. 2. 1. 3 Tentative n°3	80
II. 2. 1. 4 Tentative n°4	83
II. 2. 1. 5 Tentative n°5	84
II. 2. 2 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par addition d'un fragment d'or chargé positivement à un cluster de palladium réduit	87
II. 2. 2. 1 Réduction des clusters de palladium	88
a) Réduction de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_6]$	90
b) Réduction de $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_5]$	91
c) Réduction de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$	92
II. 2. 2. 2 Addition d'un fragment d'or chargé positivement aux clusters de palladium réduits	93
II. 3 Synthèse de clusters de ruthénium	95

II. 3. 1	Synthèse de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$	96
II. 3. 2	Synthèse de $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$	96
II. 3. 3	Synthèse de $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$	96
II. 3. 4	Synthèse de $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]$	97
II. 4	Synthèse de clusters mixtes à base de ruthénium	98
II. 4. 1	Synthèse de $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$	98
II. 4. 2	Synthèse de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$	99
II. 5	Conclusion	101
Chapitre III	Fonctionnalisation du support carboné	103
III. 1	Introduction	104
III. 2	Résultats et discussion	106
III. 2. 1	Oxydation du $\text{C}_{\text{SX}+}$ en C_{COOH}	107
III. 2. 2	Réaction entre une diamine et C_{COOH} pour donner C_{NH_2}	108
III. 2. 2. 1	Modélisation du greffage de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ avec une amine fluorée (3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine) et une bromoamine (2-bromoéthylamine)	108
a)	Méthode A	108
b)	Méthode B	109
c)	Méthode C	110
d)	Résultats	110
III. 2. 2. 2	Greffage de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ sur C_{COOH} pour donner C_{NH_2}	112
III. 2. 2. 3	Preuve du greffage chimique de la 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine et de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ à la surface de C_{COOH} par la méthode C	113
III. 2. 3	Addition de HPPH_2 à C_{NH_2} pour donner C_{PPH_2}	116
III. 2. 4	Fonctionnalisation de $\text{C}_{\text{SX}+}$ en C_{PPH_2} : méthode générale	119
III. 2. 5	Isothermes d'adsorption d'azote	121

III. 3 Conclusion	123
Chapitre IV Greffage des précurseurs métalliques	125
IV. 1 Etude préliminaire	126
IV. 2 Etude du mécanisme de greffage	131
IV. 2. 1 Greffage des clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$	131
IV. 2. 1. 1 Greffages	131
IV. 2. 1. 2 Caractérisations	132
IV. 2. 1. 3 Activation	139
IV. 2. 2 Simulation des greffages en solution	143
IV. 2. 2. 1 Simulation avec dppp	144
IV. 2. 2. 2 Simulation avec le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$	145
a) Synthèse de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$	145
b) Réaction avec $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$	148
c) Réaction avec $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	150
d) Réaction avec $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$	153
e) Réaction avec $[\text{Au}_2\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$	159
IV. 3 Greffage des clusters de palladium	161
IV. 3. 1 Optimisation des greffages	161
IV. 3. 2 Greffage des précurseurs de palladium en vue de synthétiser des catalyseurs contenant 3 % en masse de palladium	166
IV. 3. 2. 1 Incorporations	166
IV. 3. 2. 2 Caractérisations	167
IV. 4 Conclusion	170

Chapitre V	Activation et catalyse	173
V. 1	Activation	174
V. 1. 1	Etude de l'activation des précurseurs par ATG	174
V. 1. 2	Etude de l'effet de l'activation sur le support fonctionnalisé (C _{PPh2})	177
V. 1. 3	Caractérisation des catalyseurs Pd/C activés	178
V. 1. 3. 1	Caractérisation par analyse élémentaire, XPS et chimisorption du CO	178
V. 1. 3. 2	DRX	181
V. 1. 3. 3	SEM et TEM	181
V. 2	Catalyse	183
V. 2. 1	Réaction étudiée	183
V. 2. 2	Conditions expérimentales et analyse des résultats	184
V. 2. 3	Résultats	186
V. 3	Conclusion	192
Chapitre VI	Conclusions générales et perspectives	195
Chapitre VII	Partie Expérimentale	203
VII. 1	Techniques instrumentales	204
VII. 1. 1	Spectroscopie infra-rouge (IR)	204
VII. 1. 2	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	204
VII. 1. 3	Résonance magnétique nucléaire à l'état solide	204
VII. 1. 4	Analyse élémentaire (AE)	205
VII. 1. 5	Analyses thermogravimétriques (ATG)	205
VII. 1. 6	Spectrométrie de masse	205
VII. 1. 7	Diffusion de lumière	205
VII. 1. 8	Cristallographie	206

VII. 1. 9	Absorption atomique (AA)	206
VII. 1. 10	Spectroscopie des photoélectrons (XPS)	207
VII. 1. 11	Spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS)	208
VII. 1. 12	Microscopie électronique à balayage (SEM)	209
VII. 1. 13	Microscopie électronique à transmission (TEM)	210
VII. 1. 14	Analyse BET	210
VII. 1. 15	Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	210
VII. 1. 16	Chimisorption	211
VII. 2	Synthèses des composés organométalliques	213
VII. 2. 1	Synthèse de complexes mononucléaires	213
VII. 2. 1. 1	Synthèse de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]$	213
VII. 2. 1. 2	Synthèse de $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$	214
VII. 2. 2	Synthèse de clusters de palladium	214
VII. 2. 2. 1	Clusters de palladium de la littérature	214
a)	Synthèse de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$	214
b)	Synthèse $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$	215
c)	Synthèse $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$	215
d)	Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$	216
e)	Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_4]$	216
f)	Synthèse de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$	216
g)	Synthèse de $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{15}(\text{PBu}_3)_7]$	217
VII. 2. 2. 2	Nouveaux clusters de palladium	217
a)	Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$	217
b)	Synthèse de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$	218
c)	Synthèse de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$	219
VII. 2. 3	Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd	219
VII. 2. 3. 1	Synthèse du cluster $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ de la littérature	219
a)	Synthèse de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$	219

b) Synthèse du cluster $[(PPh_3)Pd(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$	220
VII. 2. 3. 2 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par les méthodes directes	220
a) Tentative n°1	220
b) Tentative n°2	221
c) Tentative n°3	221
d) Tentative n°4	222
e) Tentative n°5	222
f) Tentative n°6	223
g) Tentative n°7	223
h) Tentative n°8	223
i) Tentative n°9	224
j) Tentative n°10	224
k) Tentative n°11	224
VII. 2. 3. 3 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par addition d'un fragment d'or chargé positivement à un cluster de palladium réduit	225
a) Réduction des clusters de palladium par KOH/MeOH	225
b) Réduction des clusters de palladium par du Na métallique	225
c) Réduction des clusters de palladium par $NaBH_4$	225
d) Addition d'un fragment d'or chargé positivement aux clusters de palladium réduits	226
VII. 2. 4 Synthèse de clusters de ruthénium	227
VII. 2. 4. 1 Synthèse de $[Ru_6C(CO)_{17}]$	227
VII. 2. 4. 2 Synthèse de $[Ru_5C(CO)_{15}]$	227
VII. 2. 4. 3 Synthèse de $(PPN)_2[Ru_6C(CO)_{16}]$	228
VII. 2. 4. 4 Synthèse de $(PPN)_2[Ru_5C(CO)_{14}]$	228
VII. 2. 5 Synthèse de clusters mixtes à base de ruthénium	229
VII. 2. 5. 1 Synthèse de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$	229
VII. 2. 5. 2 Synthèse de $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$	229

VII. 3	Fonctionnalisation du support carboné	230
VII. 3. 1	Oxydation de C_{SX+} en C_{COOH}	230
VII. 3. 2	Réaction entre une diamine et C_{COOH} pour donner C_{NH_2}	230
VII. 3. 2. 1	Modélisation du greffage de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ avec une amine fluorée (3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine) et une amine bromée (2-bromoéthylamine)	230
a)	Méthode A	230
b)	Méthode B	231
c)	Méthode C	231
VII. 3. 2. 2	Greffage de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ sur C_{COOH} pour donner C_{NH_2}	232
a)	Méthode A	232
b)	Méthode B	232
c)	Méthode C	233
VII. 3. 2. 3	Preuve du greffage chimique de la 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine et de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ à la surface de C_{COOH} par la méthode C	233
VII. 3. 3	Addition de $HPPH_2$ à C_{NH_2} pour donner C_{PPh_2}	234
VII. 3. 4	Fonctionnalisation de C_{SX+} en C_{PPh_2} : méthode générale	235
VII. 4	Greffage des précurseurs métalliques	236
VII. 4. 1	Etude préliminaire	236
VII. 4. 2	Etude du mécanisme de greffage	237
VII. 4. 2. 1	Greffage des clusters $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$	237
a)	Greffages	237
b)	Activation	238
VII. 4. 2. 2	Simulation des greffages en solution	238
a)	Simulation avec dppp	238
b)	Simulation avec le ligand $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$	239
VII. 4. 3	Greffage des clusters de palladium	243

VII. 4. 3. 1	Optimisation des greffages	243
VII. 4. 3. 2	Greffage de précurseurs de palladium en vue de synthétiser des catalyseurs contenant 3 % en masse de palladium	245
VII. 5	Activation	246
VII. 6	Catalyse	246
VII. 7	Liste des produits commerciaux utilisés	248
<i>Annexes</i>		251
<i>Liste des abréviations</i>		277
<i>Bibliographie</i>		279
<i>Liste des publications et des communications</i>		295

Résumé

Le présent travail porte sur la préparation de catalyseurs hétérogènes à base de métaux nobles supportés sur carbone à partir de clusters moléculaires. Plus précisément, nous avons voulu observer si l'utilisation de ces précurseurs organométalliques permettait d'obtenir un contrôle sur la microstructure des catalyseurs, c'est-à-dire si ces entités permettaient d'obtenir des particules supportées, bien dispersées, de taille et de composition chimique identiques et contrôlées.

La première partie du travail a consisté en la synthèse de clusters Pd et Au-Pd. Tout d'abord, nous avons synthétisé des clusters de palladium de la littérature : $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$. De plus, une nouvelle méthode de synthèse en une étape de clusters Pd a été découverte. De cette façon, les clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_1(\text{CO})_{1,35}(\text{PPh}_3)_{0,145}]_N$ (où N serait égal à 24) ont été obtenus. Ensuite, nous avons tenté de synthétiser des clusters mixtes Au-Pd, d'une part par des méthodes directes et d'autre part par réduction préalable d'un cluster de Pd pour le faire réagir ensuite avec un fragment d'or chargé positivement. Malheureusement, aucune de ces voies de synthèse n'a permis d'isoler des clusters mixtes Au-Pd, ce qui fait que seul des catalyseurs Pd/C ont été préparés. Enfin, nous avons également préparé les clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons montré qu'il était possible d'incorporer à la surface d'un support carboné des sites potentiels d'ancrage pour les précurseurs à base de métaux nobles. Pour ce faire, le nombre de fonctions acides du support de départ ($\text{C}_{\text{SX}+}$) a d'abord été augmenté, puis celles-ci ont été dérivatisées en phosphines chélatantes par réactions successives avec SOCl_2 , l'éthylènediamine et l'alcool $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$. Il a été prouvé que ces fonctions se greffent de manière covalente au support et n'y sont pas simplement adsorbées.

Dans la troisième partie, nous avons incorporé les clusters synthétisés sur le support fonctionnalisé (C_{pph_2}). Tout d'abord, l'incorporation de $[Pd(dba)_2]$ et $[Ru_3(CO)_{12}]$ a permis de démontrer l'avantage de C_{pph_2} , à savoir que ce support permet d'obtenir une meilleure dispersion que C_{SX+} . Ensuite, nous avons étudié les mécanismes d'ancrage des clusters métalliques sur C_{pph_2} . Les analyses SIMS de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$, ont montré que ce cluster se fixait sur C_{pph_2} par un échange de ligands. Des particules de 1 à 2 nm contenant les deux métaux ont été obtenues démontrant ainsi que l'utilisation de clusters hétéronucléaires comme précurseurs avec un support approprié permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et de composition contrôlée. Par contre, dans le cas de $[Ru_6Au_2C(CO)_{12}(PPh_3)_2]$, en raison de la dégradation du cluster lors de son ancrage, le contrôle des particules formées n'a pas été atteint. Les mécanismes d'ancrage ont également été étudiés par des expériences en solution. Les fonctions de C_{pph_2} ont été imitées par le ligand $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$ et sa réaction avec $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ a mené à la formation du cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}((PPh_2CH_2)_2NC_3H_7)]$, ce qui confirme l'ancrage par échange de ligands. Enfin, les clusters de Pd synthétisés ont été incorporés sur les deux types de support (C_{SX+} et C_{pph_2}) afin de préparer des catalyseurs Pd/C. Les solides préparés à partir de C_{pph_2} présentent une surface plus homogène.

Dans la dernière partie du travail, nous avons activé thermiquement les clusters supportés afin de former les catalyseurs Pd/C. Des nanoparticules de palladium bien dispersées ont été obtenues en surface de C_{pph_2} , avec une distribution étroite de tailles. Les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en aniline. Les TOF obtenus sont plus élevés pour les catalyseurs préparés à partir de C_{pph_2} et comparables à ceux de catalyseurs décrits dans la littérature. Malheureusement, nous n'avons pu mettre en évidence aucune corrélation entre l'activité de ces catalyseurs et la nature des précurseurs utilisés.

Summary

This work deals with the preparation of noble metal based catalysts supported on carbon using molecular clusters as precursors. The purpose of this study was to observe if the use of these kinds of organometallic precursors allowed to control the microstructure of carbon-supported catalysts, the ultimate goal being to obtain well-dispersed supported nanoparticles with identical and controlled size and chemical composition.

The first part of this work consisted in the synthesis of Pd and Au-Pd clusters. First, Pd clusters of the literature were successfully obtained: $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ and $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$. Moreover, a new easy one step route for the synthesis of carbonyl Pd clusters was discovered, leading to the clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ and $[\text{Pd}_1(\text{CO})_{1,35}(\text{PPh}_3)_{0,145}]_N$ (where N would be 24). Secondly, the synthesis of Au-Pd clusters was investigated. They could be obtained by « direct methods » or by preliminary reduction of a Pd cluster followed by the addition of a positively charged gold fragment. Unfortunately, no Au-Pd clusters could be isolated by these ways, implying that only Pd/C catalysts were prepared. Finally, the clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ and $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ were also synthesized.

In the second part of this work, we demonstrated that it was possible to incorporate suitable anchoring sites for noble metal based precursors at the surface of carbon. To achieve this goal, the number of acidic functions of the starting support ($\text{C}_{\text{SX}+}$) was first enhanced, then these functions were derivatisated into chelating phosphines by successive reactions with SOCl_2 , ethylenediamine and $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$. It was proven that these phosphines were chemically linked to the support and not simply adsorbed.

In the third part, the synthesized clusters were incorporated on the functionalized support (C_{PPh_2}). First, the incorporation of $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ and $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

demonstrated the advantage of using C_{pph_2} as the obtained dispersion was better than on C_{SX+} . Then, the anchoring mechanism of the clusters on C_{pph_2} was studied. In the case of $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$, SIMS analyses showed that this cluster was chemically anchored on C_{pph_2} by a ligand exchange mechanism. Supported mixed metal particles of 1-2 nm were obtained, concluding that the use of mixed metal clusters as precursors with an appropriate support allowed to obtain well-dispersed nanoparticles of controlled composition. However, a similar control could not be obtained in the case of $[Ru_6Au_2C(CO)_{12}(PPh_3)_2]$ because of the decomposition of the cluster when put in contact with C_{pph_2} . The anchoring mechanism was also studied by experiments carried out in solution. The functions of C_{pph_2} were mimicked by the $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$ ligand and its reaction with $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ led to the formation of $[Ru_5PtC(CO)_{14}((PPh_2CH_2)_2NC_3H_7)]$, confirming the ligand exchange anchoring mechanism. Finally, the synthesized Pd clusters were incorporated on both supports (C_{SX+} et C_{pph_2}) in order to prepare Pd/C catalysts. The solids prepared from C_{pph_2} displayed a more homogeneous surface than those prepared from C_{SX+} .

In the last part of this work, the supported clusters were activated in order to form the desired catalysts. Well-dispersed palladium nanoparticles were obtained with narrow size distributions. The catalysts were tested in the hydrogenation of nitrobenzene into anilin. The resulting TOF were higher in the case of catalysts prepared from C_{pph_2} and were competitive to those of reported catalysts. Unfortunately, no correlation could be evidenced between the catalytic activity and the nature of the precursors.

Chapitre I

Introduction

I. 1 Contexte général

De nos jours, la synthèse de matériaux structurés à l'échelle nanoscopique, aussi nommés nanomatériaux est un domaine de recherche très important. Le préfixe « nano » est en effet cité dans bon nombre de publications scientifiques pour diverses applications. Cependant, parvenir à fabriquer des matériaux dont les caractéristiques et les propriétés sont maîtrisées à l'échelle nanoscopique (en vue d'applications liées à leur comportement électrique, magnétique, optique ou catalytique qui peut être sensible à leur taille) reste un défi d'une importance capitale. En effet, contrôler les matériaux au niveau nanoscopique est très ardu mais devrait permettre de mieux comprendre leur fonctionnement et ainsi de synthétiser de manière ciblée les structures responsables des propriétés. Dans ce domaine de recherche, l'utilisation de clusters moléculaires comme précurseurs prend toute son importance. Ces entités moléculaires multi-métalliques sont en effet des candidats idéaux pour maîtriser la préparation de matériaux contrôlés à l'échelle nanoscopique. C'est à partir de ce constat que le présent projet a vu le jour.

Depuis plus d'une dizaine d'années, les recherches menées au sein du laboratoire de l'Unité de Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques de l'U.C.L. portent sur la préparation, la caractérisation et l'étude des propriétés de catalyseurs bimétalliques à base de métaux nobles supportés sur carbone. Les métaux principalement étudiés sont le palladium ou le platine qui constituent la phase active de ces catalyseurs, en présence d'autres éléments, dits promoteurs, tels que le bismuth, le plomb, le ruthénium ou l'or. Le rôle de ces éléments promoteurs est d'améliorer l'activité, la sélectivité et la durée de vie des catalyseurs. Les catalyseurs hétérogènes ainsi composés sont utiles dans des réactions d'oxydation ou d'hydrogénation sélectives en phase liquide. Dans notre groupe, deux réactions modèles ont été particulièrement étudiées : l'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique¹⁻⁵ et l'oxydation du glucose en acide gluconique.⁶⁻¹¹ Ces réactions

peuvent donner lieu à de nombreux produits secondaires, et seule l'utilisation de catalyseurs bien adaptés permet d'obtenir l'activité et la sélectivité souhaitées.

Au cours de travaux antérieurs, de bons résultats catalytiques ont été obtenus avec des catalyseurs Pd-Pb/C ou Pd-Bi/C dans les deux réactions.^{1,2,6,7} Malheureusement, ces catalyseurs possèdent un désavantage important, à savoir une perte substantielle de bismuth ou de plomb en solution durant le processus catalytique. Particulièrement dans le cas du plomb, dont la toxicité est notoire, une telle source de pollution ne peut être acceptée dans le contexte d'une application industrielle. De ce fait, l'attention s'est tournée vers d'autres éléments promoteurs afin de trouver de nouvelles formulations de catalyseurs qui soient stables dans les conditions de réaction. Les éléments qui se sont révélés prometteurs comme promoteurs alternatifs, au cours d'études plus récentes, sont le ruthénium et l'or.^{3,4,11} Il a été démontré que des combinaisons Ru-Pd/C s'avèrent efficaces dans les deux réactions pour certaines compositions bien précises et ne donnent pas lieu à des pertes métalliques en solution en cours de réaction.^{4,11} Toutefois, les performances des catalyseurs Ru-Pd/C sont relativement faibles et très sensibles à la méthode de préparation et à leur microstructure. L'or quant à lui est un élément promoteur très intéressant car il permet d'obtenir de très bons résultats catalytiques, sans pertes, quand il est associé au palladium et cela même en variant la composition, mais il s'avère qu'un contrôle très strict de la taille des particules doit être assuré. La troisième réaction étudiée au laboratoire *via* une collaboration avec V. Dubois (Institut Meurice, Bruxelles) est une réaction d'hydrogénation. Dans ce cas, les catalyseurs testés dans l'hydrogénation du 2-méthyl-2-nitropropane (MNP) en t-butylamine (TBA) sont des catalyseurs monométalliques Pd/C.¹² Le palladium, même utilisé seul, est un métal intéressant car il est très actif en catalyse et permet ainsi la transformation d'un grand nombre de produits de la chimie fine.¹³

En ce qui concerne les catalyseurs bimétalliques, le promoteur n'améliore pas les performances catalytiques par simple additivité des propriétés mais par une

synergie. En effet, dans certains cas, le promoteur n'a aucune activité catalytique propre pour la réaction considérée. Même si les mécanismes d'action de ces promoteurs ne sont pas encore totalement compris, deux effets principaux sont décrits dans la littérature.¹⁴ D'une part, le promoteur peut être impliqué dans des transferts électroniques avec le métal noble, phénomène décrit sous le nom d'« effets électroniques », et d'autre part, il peut jouer sur la structure du catalyseur par un effet « géométrique ». Alors que les effets électroniques influencent la sélectivité et l'activité des catalyseurs, les effets géométriques ne semblent influencer que la sélectivité. Par contre, dans le cas particulier d'une réaction d'oxydation, le promoteur jouerait plutôt le rôle d'anti-oxydant pour le métal noble. En effet, la principale cause de désactivation des catalyseurs à base de métaux nobles utilisés en présence d'oxygène moléculaire est l'oxydation en surface du métal noble, rendant le métal inaccessible aux réactifs.¹⁵ Au cours de la réaction, ces différents mécanismes de promotion peuvent agir seuls ou simultanément, et il est donc, a priori, fort intéressant de développer des catalyseurs bi- ou multimétalliques en raison de l'activité et de la sélectivité améliorées résultantes.

Mais qu'en est-il au point de vue du contrôle de la microstructure du catalyseur ? Qu'en est-il quant à la dispersion, la composition et la taille des particules métalliques supportées ? Lorsque les catalyseurs sont synthétisés à partir de sels inorganiques ou de complexes de coordination mononucléaires, il n'y a pas de contrôle strict sur la taille des particules ni sur la composition précise en chaque point de la surface du support. En effet, le rapport de composition entre le métal noble et l'élément promoteur est un rapport global, car il résulte du mélange initial de quantités appropriées en chaque précurseur avec le support. Il est toutefois légitime de se demander si, lors du dépôt des précurseurs sur le support, les deux partenaires métalliques vont interagir ensemble localement pour former des entités hétéronucléaires dispersées de manière homogène, ou bien si chacun des partenaires va se déposer indépendamment l'un de l'autre.¹⁶ Dans ce second cas de figure, la distribution des deux partenaires à la surface du catalyseur est aléatoire. Le

catalyseur final est alors composé de particules de tailles et de compositions différentes, avec les deux métaux tantôt regroupés au sein des mêmes particules, tantôt séparés. Cette situation est illustrée à la Figure 1. Il est évident que, constitués de telles structures, ces catalyseurs ne peuvent avoir une activité et une sélectivité optimales. De plus, il sera difficile de tirer des informations sur leurs mécanismes d'action et de synthétiser alors des catalyseurs « sur mesure » plus efficaces.

Avant de pouvoir agir en tant que catalyseurs, et donc d'être actifs, les supports carbonés comprenant le métal actif et son élément promoteur sous forme de précurseurs doivent être activés. Cette étape nécessite généralement un chauffage à une température élevée pour enlever les ligands des complexes et, simultanément, réduire les métaux à l'état métallique. Ces atomes dénudés ont tendance à s'agglomérer. Dès lors, cette étape est cruciale du point de vue de la dispersion finale des métaux à la surface du catalyseur. L'agglomération sera d'autant plus importante que la température et la durée de l'activation seront élevées.

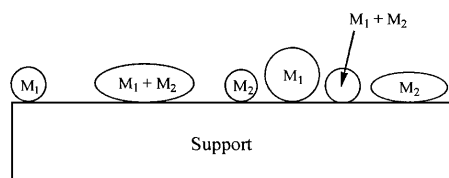


Figure 1. Représentation de la surface d'un catalyseur hétérogène bimétallique préparé sans précautions particulières à partir de complexes ou de sels mononucléaires.

Plusieurs questions découlent de ces observations. Améliorerait-on les performances des catalyseurs si le rapport de composition entre le métal noble et l'élément promoteur pouvait être respecté en tout point de la surface, dans chaque particule ? Améliorerait-on les performances des catalyseurs si les particules étaient toutes de même taille ? Améliorerait-on les performances des catalyseurs si ces particules étaient petites et bien dispersées à la surface ? Existe-t-il un moyen de contrôler la distribution des particules métalliques sur le support, leur taille et leur

composition exacte ? Pouvons-nous créer des catalyseurs « sur mesure » pour une réaction donnée et en tirer des informations mécanistiques ?

C'est à partir de toutes ces questions qu'est né le présent travail. Les clusters moléculaires hétéronucléaires peuvent être utilisés comme précurseurs de particules métalliques dans le cadre de la préparation de catalyseurs hétérogènes. En effet, ces entités polymétalliques de petite taille, pouvant contenir des métaux de nature différente, répondent aux besoins de la catalyse hétérogène. Une fois dispersés à la surface de manière optimale, ils devraient permettre d'obtenir des particules métalliques supportées de taille et de composition chimique connues et contrôlées. Etant donné le cadre des recherches menées dans notre laboratoire, le but de la thèse est de synthétiser des catalyseurs Pd/C et Au-Pd/C à partir de clusters moléculaires. L'objectif est de développer une approche moléculaire pour la préparation de catalyseurs hétérogènes et vérifier si les clusters sont des précurseurs métalliques de choix. Cette introduction a donc plusieurs objectifs : (i) illustrer la chimie des clusters moléculaires en général, leurs propriétés et leurs applications ; (ii) passer en revue la littérature sur les clusters homonucléaires de palladium et les clusters hétéronucléaires Au-Pd ; (iii) décrire les propriétés du support carboné utilisé et (iv) définir la stratégie adoptée pour mener à bien ce projet.

I. 2 Les clusters

I. 2. 1 Généralités

Depuis la découverte des composés binucléaires au début des années 1960,¹⁷ un nombre gigantesque de composés contenant de une à plusieurs centaines de liaisons métal-métal ont été caractérisés, notamment grâce aux contributions importantes de pionniers tels que Dahl,¹⁸ Chini¹⁹ et Lewis.²⁰ Le domaine des clusters est devenu particulièrement intéressant dans les années 1980 lorsque Muetterties a décrit ceux-ci comme étant des particules de métal solubles.²¹⁻²³ Les clusters de taille suffisamment grande peuvent être considérés comme des modèles pour les surfaces

métalliques et des comparaisons physiques et chimiques peuvent être effectuées avec le « bulk ». C'est ce qui a été appelé l'« analogie cluster-surface ». L'accès à ces entités facilement caractérisables, pouvant servir de modèles pour étudier des réactions de surface, a provoqué un engouement important dans le domaine, surtout en raison de la grande difficulté de caractérisation des surfaces métalliques et des mécanismes associés à leurs réactions avec différents substrats. Cette similitude avec les surfaces métalliques a permis la modélisation de phénomènes de surface, particulièrement importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Comme le présente la Figure 2, les atomes métalliques de surface (d'une particule métallique supportée ou d'un catalyseur massique) peuvent être modélisés par des clusters moléculaires.²⁴

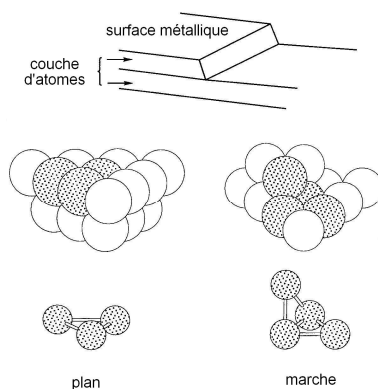


Figure 2. Similitude géométrique entre les atomes d'une surface métallique et les atomes de cœur d'un cluster moléculaire.²⁴

Ainsi, l'étude de la réactivité de petites molécules (O_2 , H_2 , CO , C_2H_4 ,...), réactifs potentiels de réactions catalytiques, avec des clusters moléculaires, peut mener à des informations sur les mécanismes en surface des catalyseurs hétérogènes souvent ambigus.²⁵ Par exemple, le mécanisme de la transformation du CO en CH_4 par des catalyseurs hétérogènes à base de Fe ou Ni a été élucidé par l'étude de clusters tétranucléaires.²⁶

Mais qu'est ce qu'un cluster exactement ? La définition exacte est un peu ambiguë et diverge d'un auteur à l'autre. En effet, le terme cluster est souvent utilisé pour nommer un agrégat métallique, avec ou sans ligands et de structure plus ou moins définie. Dans le présent travail, nous considérerons les clusters comme définis par F.A. Cotton²⁷ : il s'agit de composés inorganiques ou organométalliques qui possèdent un minimum de trois atomes métalliques, liés entre eux *via* minimum deux liaisons métal-métal, et stabilisés par une enveloppe extérieure de ligands. La Figure 3 présente quelques exemples de géométrie de cœur pour des clusters de faible nucléarité. Ce sont donc des composés moléculaires, qui sont synthétisés, purifiés et caractérisés à l'aide de techniques classiques de la chimie de synthèse. Leur géométrie exacte peut être déterminée par résolution de leur structure par diffraction des rayons X. Les atomes métalliques de cœur peuvent être de même nature (clusters homonucléaires) ou de nature différente (clusters hétéronucléaires ou mixtes) et organisés selon un nombre de géométries différentes.²⁸ La majorité des clusters hétéronucléaires sont des clusters bimétalliques. Cependant, des clusters trimétalliques ont été décrits. Par exemple, la chimie des clusters de ruthénium est très riche et permet d'obtenir des clusters tels que $(PPN)[CoFe_2Ru(CO)_{13}]$,²⁹ $(PPN)[CoFeRu_2(CO)_{13}]$,²⁹ $[Au_3CoRu_3(CO)_{12}(PPh_3)_3]$ ³⁰ ou $[PtRu_5C(CO)_{15}(AuPPh_3)_2]$.³¹ Quelques exemples de clusters contenant jusqu'à quatre métaux de nature différente existent également : par exemple les clusters $[AuCoFeRu(CO)_9(PPh_3)(PMe_3)]$ et $[AuCoFeRuS(CO)_9(PPh_3)]$, où les quatre métaux occupent chacun un des coins d'une structure de type « butterfly ».³² Le nombre d'atomes métalliques est également variable, pouvant aller de trois à plusieurs centaines.³³ Nous arrivons ainsi dans le domaine des clusters « géants », proche de la frontière avec la chimie des colloïdes.

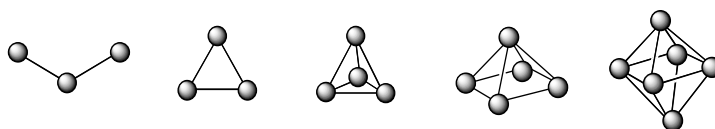


Figure 3. Exemples de géométrie de cœur de clusters de faible nucléarité.

En outre, en fonction de la nature des métaux impliqués, on peut distinguer différentes familles de clusters.³⁴ Tout d'abord, des clusters à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux ont été décrits, la plupart à base de lithium (ex. Li_4Me_4). Ensuite, les clusters du groupe p sont également nombreux. Parmi ceux-ci, nous retrouvons les boranes (B_nH_n) et les carboranes, et les clusters nus (phases de Zintl), c'est-à-dire sans ligands, à base d'éléments plus lourds (Ge_9^{2-} , Te_6^{4+} , ...). Enfin, les clusters de métaux de la série de transition forment la plus grande famille. On distingue les clusters du début de la série de ceux de la fin de la série de transition. Les clusters du début de la série possèdent en général des ligands σ - ou π -donneurs tels que Cl^- , Br^- , O^{2-} , OR^- , ... et les métaux sont donc à un étage d'oxydation élevé, couramment de +II ou +III. Par exemple, dans le cluster octaédrique $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$, chaque Mo peut-être considéré comme étant à l'étage d'oxydation +II. Par contre, les clusters de la fin de la série de transition, eux, possèdent des **ligands π -accepteurs** et les métaux sont généralement à un **étage d'oxydation proche ou égal à 0**. C'est ce type de cluster, qui répond à la définition de Cotton, dont il sera question tout au long de ce travail. La grande majorité des clusters moléculaires de la fin de la série de transition sont des clusters carbonylés, c'est-à-dire qu'ils possèdent un ou plusieurs ligands CO accompagnés ou non d'autres ligands π -accepteurs, typiquement PR_3 , H^- , NO , ... Ces clusters possèdent l'avantage d'être facilement caractérisables par infra-rouge grâce à leurs CO, mais ont le désavantage d'être sensibles à l'air et à l'eau, notamment en solution.

I. 2. 2 Les clusters carbonylés

I. 2. 2. 1 Synthèse

Parmi les différentes méthodes de préparation de clusters carbonylés rapportées dans la littérature, nous pouvons citer notamment :

- **La carbonylation de sels ou de complexes inorganiques.**³⁵ Sous une atmosphère de CO, à haute température et/ou haute pression, des ligands

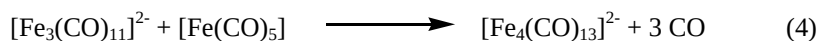
CO peuvent se lier aux atomes métalliques provoquant ainsi leur réduction et leur agglomération pour former des entités polynucléaires.



- **La condensation thermique.**^{34,36} Le chauffage d'un cluster de faible nucléarité peut provoquer la perte de ligands CO menant ainsi à une condensation pour former des entités de nucléarité plus élevée.



- **La condensation redox.**³⁴ Deux fragments carbonylés peuvent réagir ensemble par réaction redox afin de former des espèces plus labiles vis-à-vis de l'addition nucléophile et donc capables de se condenser.



- **La perte de CO promue par une base.**^{34,37} Le contact d'une base avec un cluster carbonylé peut provoquer la perte d'un ligand CO et s'accompagner ou non d'une condensation de ces espèces réduites.



I. 2. 2. 2 Caractérisation

La technique de caractérisation de choix pour les clusters carbonylés est **la spectroscopie infra-rouge (IR)**, en raison de la présence des ligands CO. En effet, le mode d'élongation de la liaison C-O (stretching ν_{CO}) se détecte facilement par IR dans une zone allant de 1600 cm^{-1} à 2200 cm^{-1} . L'élongation du CO libre apparaît à

2143 cm^{-1} . Le CO libre possède une HOMO (σ^*) et une LUMO (π^*) qui sont antiliantes. De ce fait, lors de la coordination, selon la tendance σ -donneur ou π -accepteur du CO, la liaison C-O sera soit stabilisée, soit déstabilisée. Sur base de l'effet σ -donneur, le CO perd des électrons d'une orbitale antiliante, ce qui stabilise la liaison C-O. Dans ce cas, le nombre d'onde ν_{CO} augmentera car il faut plus d'énergie pour faire vibrer la liaison. Par contre, l'effet π -accepteur, qui l'emporte le plus souvent sur le premier, déstabilise la liaison C-O car des électrons arrivent dans une orbitale fortement antiliante. Dans ce cas, le nombre d'onde ν_{CO} diminuera. L'effet π -accepteur du CO augmente avec le nombre d'atomes métalliques auxquels il se lie. Plus le nombre d'atomes métalliques que lie le CO est grand (jusque quatre dans certains cas), plus le nombre d'onde diminue. La Figure 4 montre les principaux modes de coordination d'un ligand CO à un, deux ou trois atomes de métal. La position des bandes IR renseigne donc aussi sur le mode de coordination du CO : s'il est en mode terminal (entre 1850 et 2120 cm^{-1}), ou pontant entre deux (entre 1750 et 1850 cm^{-1}) ou trois (entre 1620 et 1730 cm^{-1}) atomes de métal. Dans tous les cas décrits ci-dessus, le CO se lie aux atomes métalliques *via* l'atome de carbone et il est alors donneur de deux électrons. Cependant, dans certains cas qui restent exceptionnels, le CO peut faire intervenir ses électrons π et devenir formellement donneur de quatre, voire six électrons. Les phénomènes d'oxydo-réduction influencent aussi la position des bandes IR. En effet, plus le métal est réduit, plus il possède des électrons qu'il peut délocaliser dans les orbitales π^* des ligands CO, provoquant la déstabilisation des liaisons C-O. Inversement, lorsqu'un cluster est oxydé, les bandes ν_{CO} se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés. Les bandes IR dans la zone d'élongation des ligands CO pour un cluster donné constituent donc une empreinte de ce dernier. De ce fait, la spectroscopie infra-rouge est un outil de choix pour affirmer la réussite d'une synthèse d'un cluster connu lorsque le spectre obtenu coïncide avec les données de la littérature. Cette affirmation peut être appuyée par la couleur du produit en solution. Pour de nouvelles espèces, l'obtention d'un spectre unique est aussi une indication précieuse.

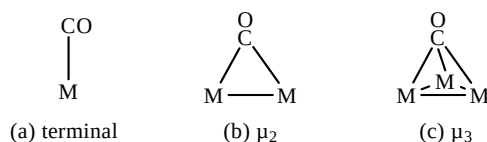


Figure 4 : Les trois principaux modes de coordination d'un ligand CO dans un cluster : (a) terminal, (b) pontant une liaison métal-métal et (c) coiffant une face triangulaire composé de trois atomes métalliques

Ensuite, les clusters peuvent être caractérisés par **résonance magnétique nucléaire (RMN)**. Cette technique est surtout utile pour les clusters qui ne présentent pas uniquement des ligands carbonylés, mais qui possèdent également des ligands de type H^- , PR_3 ,... Les RMN ^1H et ^{31}P permettent d'obtenir des informations sur les éléments concernés présents dans la couche de ligands. La RMN ^{13}C quant à elle, permet, théoriquement, de distinguer les différents modes de coordination des ligands carbonyles (μ_1 , μ_2 ou μ_3). Cependant, en raison du phénomène de « fluxionalité », il est difficile d'observer des signaux corrects, même à basse température. En effet, au niveau des ligands d'un cluster, des mouvements dynamiques en solution existent, qui leur permettent de changer rapidement de site de coordination à la surface du cœur métallique, les rendant équivalents et donc indiscernables en RMN.

La **spectrométrie de masse (MS)** peut également être utilisée et permet d'obtenir des fragments caractéristiques des clusters en phase gazeuse. Il faut néanmoins que ceux-ci soient relativement volatils et thermiquement stables. Dans le cas contraire, obtenir un spectre de masse correct est très difficile. Les techniques d'ionisation de choix pour analyser les clusters par spectrométrie de masse sont donc des techniques douces comme par exemple la FAB (Fast Atom Bombardement),³⁸ l'ESI (Electron Spray Ionisation) ou encore la MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation).

Les clusters sont des composés moléculaires qui peuvent cristalliser sous forme de monocristaux. Leur analyse par **diffraction des rayons X (RX)** permet d'obtenir une vision tridimensionnelle de l'arrangement des différents atomes de cœur et des ligands. C'est d'ailleurs la seule technique capable de déterminer sans ambiguïté la géométrie et la stoechiométrie adoptées par ces entités.

Enfin, d'autres techniques, parfois moins probantes, sont également utilisées pour caractériser les clusters. **L'analyse élémentaire (AE)** permet d'obtenir la composition chimique en C, H, N et d'autres éléments comme le P par exemple. Cependant, la précision des résultats n'est pas optimale en raison de l'instabilité générale des clusters. Des écarts relativement importants entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont généralement observés. **La spectroscopie UV-vis** peut également être utile en raison de la coloration des solutions de clusters, mais cette technique est plutôt utilisée pour étudier des cinétiques de réaction, plutôt que pour caractériser des composés en tant que tels. Des techniques moins classiques comme **l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)** par exemple se sont avérées également utiles pour obtenir des informations sur l'environnement chimique d'éléments présents au sein des clusters. Cette technique permet d'obtenir des informations structurales sur l'environnement local d'un atome particulier (voisins identiques ou non par exemple, nombre de coordination, étage d'oxydation, distances entre atomes, etc...) au sein de clusters isolés, mais également au sein de clusters supportés. De nombreux travaux, notamment effectués par le groupe de B. C. Gates, utilisent l'EXAFS afin de caractériser des clusters supportés, pour déterminer comment ils sont liés au support, quelles sont les interactions entre les particules métalliques déposées et aussi pour faire le lien avec leurs performances catalytiques.³⁹⁻⁴⁶

I. 2. 3 Règles électroniques

Dans le domaine des clusters moléculaires, il existe des règles, au même titre que la règle des 18 électrons en chimie organométallique, qui permettent de

rationaliser la structure des clusters (géométrie des atomes de cœur) en fonction de leur compte électronique. Différentes théories ont été développées pour décrire les clusters moléculaires, entités aux géométries aussi variables que fascinantes, mais nous n'exposerons ici que les règles les plus couramment utilisées.

- **Règle EAN (Effective Atomic Number).**⁴⁷ Cette règle permet de rationaliser la structure des clusters de faible nucléarité ($n = 3, 4$ ou 5) sur base de la règle des 18 électrons. Le compte électronique de valence des clusters (CVE) correspond à la formule $\text{CVE} = 18n - 2m$ où n représente le nombre d'atomes métalliques du cluster et m le nombre de liaisons métal-métal. Le Tableau 1 reprend les différentes géométries polyédriques prédites pour les atomes de cœur d'un cluster de nucléarité donnée en fonction du compte électronique de valence. Le calcul du nombre d'électrons de valence d'un cluster permet donc, pour une nucléarité donnée, de trancher entre plusieurs géométries possibles.

Tableau 1. Géométrie du cœur métallique de certains clusters en fonction de leur compte électronique de valence (CVE).

n	Compte électronique de valence (CVE)	Géométrie du cœur métallique	Exemple
3	48	Triangle	$[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$
4	60	Tétraèdre	$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$
4	62	« Butterfly »	$[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$
4	64	Carré	$[\text{Pt}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8]$
5	72	Bipyramide à base trigonale	$[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$
5	74	Pyramide à base carrée	$[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$

Pour des géométries moins classiques, le concept peut, dans certains cas, être étendu.²⁴ Dans ce cas, le cluster considéré est vu comme un ensemble de sous-polyèdres qui se partagent un sommet, une arête ou une face. Le nombre d'électrons de valence nécessaires à cette géométrie

est alors égal à la somme des électrons apportés par chaque sous-polyèdre moins les électrons des entités partagées (18 pour un sommet, 34 pour une arête, 48 pour un triangle,...). Par exemple, pour les clusters Os_5 de la Figure 5, cette méthode permet de trouver le nombre d'électrons de valence nécessaires à expliquer les diverses géométries observées.²⁴

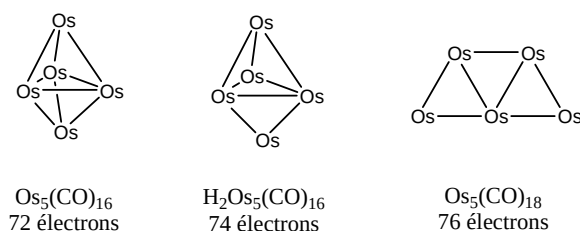


Figure 5. Structures et nombres d'électrons de valence pour différents clusters d'osmium de même nucléarité.

- **La théorie des « Paires Electroniques de Squelette du Polyèdre » (Polyhedral Skeleton Electron Pair Theory, PSEPT).**⁴⁷⁻⁴⁹ Lorsque le nombre d'atomes métalliques devient plus important ($n > 5$), les clusters n'obéissent plus à la règle EAN, mais leur structure peut être rationalisée par la théorie PSEP. Celle-ci se base sur l'analogie isolobale entre un fragment $d^8\text{-ML}_3$ et le fragment BH, pièce constitutive des boranes. La structure des clusters est alors prédite par analogie avec celle des boranes correspondants, sur base des relations suivantes : le cluster est considéré comme constitué de m fragments $d^8\text{-ML}_3$, soit n le nombre d'atomes métalliques du cluster « de base », le nombre de sommets (s) du polyèdre de base dans lequel s'inscrivent ces atomes est calculé par la formule : $s = \frac{T}{2} - 1$, où T représente le nombre total d'électrons de valence disponibles pour construire le squelette du cluster. T se calcule à son tour par l'expression suivante : $T = mF + L + Q$, où :

- mF représente le nombre total d'électrons amenés par les m fragments d⁸-ML₃ de référence (isolobaux à BH), F représentant le nombre d'électrons pour lequel chaque fragment contribue au squelette du cluster,
- L représente le nombre total d'électrons amenés par les ligands ou atomes additionnels (c'est-à-dire les ligands non inclus dans les fragments de référence et les atomes interstitiels),
- Q représente les électrons additionnels impliqués dans la charge électrique totale de l'ensemble.

On obtient ainsi une structure à s sommets dans laquelle il faut incorporer n atomes métalliques. Si $s = n$, le polyèdre dans lequel s'insère le cluster est dit *clos*, c'est-à-dire que chaque atome métallique se situe à un sommet du polyèdre. Si $s = n + 1$, le polyèdre est dit *nido* et un des sommets reste inoccupé. Si $s = n + 2$, le polyèdre est dit *arachno*, et deux sommets sont inoccupés,... Si $s = n - 1$, le polyèdre est dit *monocoiffé* car un atome métallique surnuméraire vient se placer à l'extérieur du polyèdre de base (en général en coiffant une face triangulaire pour conserver une structure compacte). Si $s = n - 2$, le polyèdre est dit *bicoiffé*, etc... Quelques exemples illustratifs sont repris dans le Tableau 2.

Tableau 2. Application de la PSEPT à certains clusters.

Cluster	Formule de référence	F	T	s	n	Polyèdre	Géométrie observée
[Ru ₅ C(CO) ₁₄] ²⁻	[Ru ₅ (CO) ₁₅ C]	2	14	6	5	Octaèdre <i>nido</i>	Pyramide à base carrée
[Ru ₆ PtC(CO) ₁₆ (COD)]	[Ru ₇ (CO) ₂₁ C] ⁴⁺	2	14	6	7	Octaèdre <i>monocoiffé</i>	Octaèdre coiffé
[Ru ₅ PtC(CO) ₁₄ (COD)]	[Ru ₆ (CO) ₁₈ C] ²⁺	2	14	6	6	Octaèdre <i>clos</i>	octaèdre

- De nombreuses autres théories ont été décrites, et de nombreux calculs ont été réalisés afin de comprendre et de rationaliser un maximum de

structures, puisque la PSEPT reste relativement limitée dans son champ d'application. En effet, à partir d'une nucléarité de 10 et plus, la PSEPT ne permet en général plus de rationaliser la structure des clusters. Parmi les autres travaux intéressants, nous pouvons principalement souligner les études de Lauher^{50,51} qui se basent sur les orbitales moléculaires. Les clusters possèdent deux groupes d'orbitales : des orbitales antiliantes hautes en énergie et des orbitales moléculaires de valence de plus basse énergie. Seules ces dernières sont accessibles pour les électrons des métaux et des ligands. Chaque cluster de taille et de structure données présente un nombre particulier d'orbitales moléculaires de valence qui peut être utilisé pour prédire les stoechiométries des composés.

I. 2. 4 *Utilisation des clusters*

Les applications faisant intervenir des clusters sont nombreuses. Que ce soit en catalyse, ou en nanotechnologie pour des applications électriques, magnétiques ou optiques, ils sont utilisés car ils présentent l'avantage d'être de petite taille (dans le domaine du nanomètre), et de réunir différents métaux intimement liés les uns aux autres dans un seul composé bien défini, de composition et de structure très variables. En raison de leur petite taille, ils possèdent des propriétés particulières. Les clusters, définis par R. Pool⁵² comme des « Strange Morsels of Matter », possèdent des propriétés bien différentes de celles du métal « bulk » et ce pour deux raisons principales : tout d'abord, en raison du petit nombre d'atomes métalliques qu'ils contiennent, la majorité de ceux-ci se trouvent en surface, et les atomes de surface n'ont pas les mêmes propriétés que ceux situés au cœur d'une particule métallique ; ensuite, leur petite taille affecte également leurs propriétés électroniques. A l'inverse du « bulk », où les électrons peuvent circuler librement dans toutes les directions, dans un cluster, les électrons sont confinés dans un espace réduit, ce qui inévitablement lui procure des propriétés particulières. On parle, dans ce cas, de « quantum size effect ».⁵³ La structure électronique diffère de celle du

bulk, et les règles de la physique classique doivent être remplacées par celles de la mécanique quantique.

I. 2. 4. 1 Applications catalytiques

Une application importante pour les clusters moléculaires est la catalyse. Ils sont utilisés tant en **catalyse hétérogène** qu'en **catalyse homogène**. La catalyse homogène présente l'avantage d'une grande sélectivité, et même la possibilité d'une énantiosélectivité, avec des mécanismes bien décrits et compris. Par contre, l'activité est généralement plus limitée, la séparation du catalyseur du milieu réactionnel n'est pas toujours aisée et la fragmentation du complexe utilisé comme catalyseur en solution mène à une désactivation plus ou moins rapide. En catalyse hétérogène, les réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse ou en phase liquide à haute température et haute pression, le catalyseur est très facilement récupéré et peut être régénéré et réutilisé. L'activité est généralement élevée permettant un grand volume de production mais avec une sélectivité souvent médiocre. Ces catalyseurs sont majoritairement bimétalliques, tirant ainsi profit d'une possible synergie entre différents métaux. Par contre, les mécanismes des réactions qui s'opèrent à la surface du catalyseur (généralement un solide) sont, la plupart du temps, mal connus et peu compris, ce qui est un désavantage majeur de la catalyse hétérogène. D'où l'intérêt de développer des méthodes de synthèse de catalyseurs supportés qui permettent de contrôler la structure et la composition chimique de ceux-ci. En effet, en jouant sur ces paramètres, il est possible d'améliorer la sélectivité, mais aussi d'élucider des relations « structure-activité » et d'en déduire des informations mécanistiques.

a) Catalyse homogène

Il y a plusieurs raisons d'utiliser des clusters en tant que catalyseurs homogènes.⁵⁴ Tout d'abord, ils procurent de multiples sites d'interaction pour le substrat, ce qui facilite son activation et sa transformation. Ensuite, la mobilité des

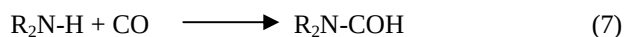
ligands (fluxionalité) permet la fixation de plusieurs substrats organiques au cœur métallique, qui peuvent ensuite réagir ensemble. La possibilité d'utiliser des clusters bimétalliques permet d'accéder à des effets de coopérativité. Mais l'engouement pour la catalyse homogène par les clusters est dû au fait que, par leurs diversités chimique et structurale, des catalyseurs « sur mesure » pourraient être obtenus, avec même une information chirale au niveau des ligands ou du cœur métallique.

De nombreuses réactions ont été étudiées en utilisant des clusters comme catalyseurs homogènes et, de la même manière que pour les complexes mononucléaires habituellement utilisés dans ces réactions, des cycles catalytiques ont été proposés.^{54,55} Cependant, le mécanisme exact des réactions reste souvent flou. Il subsiste beaucoup de doute quant à la nature précise de l'espèce catalytiquement active. En effet, la question majeure qui se pose est de déterminer si les clusters catalysent la réaction en tant que tels, de manière intacte, ou si ils se fragmentent pour donner une espèce mononucléaire catalytiquement active, ou encore, s'ils s'agrègent pour former des particules colloïdales responsables de l'activité.⁵⁵ Dans ces deux derniers cas de figure, les clusters ne restent pas intacts et, sont considérés comme des précurseurs de catalyseurs et non comme des catalyseurs à part entière. Les trois cas de figure ont été observés expérimentalement, et dans certains cas, il apparaît que plusieurs espèces catalytiques opèrent simultanément. Quelques critères ont été décrits pour déterminer si l'espèce catalytique est bien le cluster intact.⁵⁶ Principalement, il faut (i) que le TOF (turn over frequency) augmente avec la concentration en catalyseur, (ii) que la sélectivité soit différente de celle obtenue en utilisant un complexe mononucléaire analogue, (iii) que la réactivité soit améliorée (ou différente) par rapport à celle obtenue avec un complexe mononucléaire et (iv) que la modification des conditions expérimentales change la réactivité catalytique si elles influent sur la stabilité des clusters.

Les clusters permettent de catalyser la transformation d'un grand nombre de molécules organiques, qui ne pourraient pas être activées par d'autres composés.

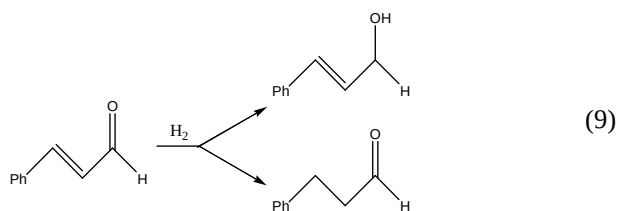
Dans le paragraphe suivant, nous nous contenterons de donner quelques exemples de réactions homogènes catalysées par des clusters⁵⁴ car un passage en revue exhaustif serait assez conséquent.

- **La carbonylation d'amines ou d'alcools** est une réaction catalysée par les clusters de ruthénium, principalement $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La carbonylation d'une amine mène généralement à la formamide correspondante (Eq. 7), et par exemple, la transformation de l'octylamine donne la N-octylformamide. La carbonylation d'un alcool mène à l'acide correspondant lorsqu'un complexe mononucléaire est utilisé comme catalyseur homogène (Eq. 8a). C'est le cas par exemple de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ qui catalyse la transformation du méthanol en acide acétique dans le procédé Monsanto. Par contre, si un cluster est utilisé comme catalyseur, l'alcool est transformé en formylester, comme dans la transformation du méthanol en formiate de méthyle par le cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (Eq. 8b).

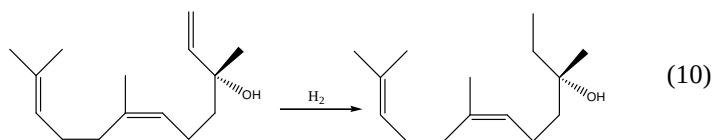


- **Les réactions d'hydrogénation**, et parmi celles-ci, des réactions d'hydrogénation d'oléfines, de composés carbonylés, de fonctions nitrées ou des réactions de transfert d'hydrogène ont été catalysées par différents types de clusters. Par exemple, le cluster $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ permet la transformation de l'éthylène en éthane. Le cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{NSiMe}_3)]$ a été utilisé dans de nombreuses réactions d'hydrogénation photocatalytique de plusieurs oléfines et l'espèce catalytique a été désignée comme étant $[\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NSiMe}_3)]$. L'utilisation de clusters permet également d'obtenir une bonne chemosélectivité ou une régiosélectivité ainsi qu'une

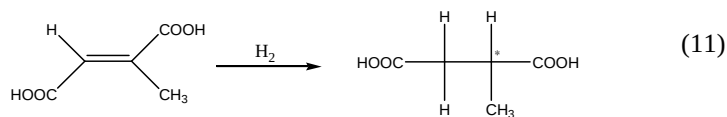
énantiosélectivité dans certains cas. L'intérêt de la chemosélectivité peut être illustré par l'hydrogénation d'aldéhydes- α,β -insaturés par $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en présence d'un ligand qui peut avoir lieu sélectivement soit au niveau de l'aldéhyde soit au niveau de l'insaturation en fonction du rapport catalyseur/ligand (Eq. 9).



La régiosélectivité peut être illustrée par l'utilisation de $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, qui catalyse spécifiquement l'hydrogénation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ terminale du *cis*-nérolidol (Eq. 10).



L'hydrogénation énantiosélective d'oléfines est principalement illustrée par l'utilisation du cluster $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{R,R-DIOP})_2]$, qui catalyse sélectivement l'hydrogénation de l'acide mésaconique en acide méthylsuccinique (Eq. 11).



- **Les réactions « Syngas »** sont aussi un domaine d'application des clusters, ceux-ci contenant souvent des ligands CO et/ou H_2 . Dans ces réactions, le

monoxyde de carbone est hydrogéné pour former des hydrocarbures (procédé de Fischer-Tropsch) ou des alcools. Les procédés industriels catalysés de manière hétérogène sont très peu sélectifs (hormis pour la formation de méthanol). Il est difficile d'obtenir sélectivement de l'éthanol ou de l'éthylène glycol par exemple. Les clusters, utilisés en phase homogène, permettent d'obtenir ces composés de manière sélective. Les catalyseurs utilisés sont principalement basés sur le ruthénium ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ et $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$), mais aussi à base de rhodium ($[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ et $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$) ou de cobalt ($[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]$). Dans le cas des clusters de ruthénium, il a été démontré que, dans les conditions catalytiques mises en œuvre, les clusters sont convertis *in situ* en $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ et que la cinétique de réaction était comparable à celle obtenue avec un complexe mononucléaire.

Nous avons cité des exemples uniquement de clusters homonucléaires, mais des clusters hétéronucléaires ont également été utilisés en catalyse homogène.⁵⁷ L'avantage de l'utilisation de clusters mixtes est d'obtenir une coopérativité entre les différents métaux (synergie) au même titre que dans les catalyseurs hétérogènes et ainsi d'améliorer la sélectivité mais aussi la réactivité de la réaction considérée. Par exemple, le cluster $[\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$ a été utilisé pour l'hydroformylation du 1-hexène et du 1,3-butadiène avec une activité supérieure à celle générée par l'utilisation de complexes mononucléaires de Co ou de Pt, le cluster $[\text{Mo}_2\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{S}_8(\text{SPh})_6(\text{OMe})_3]$ permet une réduction de l'acétylène plus efficace que celle obtenue avec des clusters homonucléaires de Mo ou de Fe, le cluster $[\text{Ru}_6\text{Pt}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_{20}]$ possède une sélectivité de 100% pour la transformation du C_2Ph_2 en *cis*-stilbène, bien supérieure à la sélectivité obtenue avec les homologues purs de platine ou de ruthénium, et des clusters mixtes Au-Pd ou Au-Pt ($[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{PPh}_3)](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2, \dots$) sont efficaces en tant que catalyseurs dans l'équilibre $\text{H}_2\text{-D}_2$.⁵⁸

Enfin, il reste à noter que des travaux ont été effectués afin d'hétérogénéiser des catalyseurs homogènes pour faciliter leur séparation du milieu réactionnel.^{59,60} Dans ce domaine, les clusters sont également concernés.^{55,57} Il s'agit soit d'immobiliser l'espèce catalytique sur un support, soit de travailler dans des systèmes biphasiques ou multiphasiques. C'est le cas du cluster géant de palladium $[\text{Pd}_{2060}(\text{NO}_3)_{360}(\text{OAc})_{360}\text{O}_{80}]$ qui a été immobilisé sur TiO_2 et qui possède une activité comparable à celle du cluster libre en solution dans l'acétoxylation du toluène.⁶¹

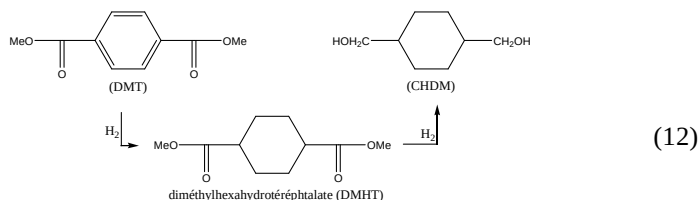
b) Catalyse hétérogène

Le problème majeur en catalyse hétérogène est la sélectivité médiocre des catalyseurs vis-à-vis d'un produit de la réaction en raison d'une surface (le catalyseur étant solide, la réaction a lieu à l'interface) généralement inhomogène, avec des sites actifs de différentes tailles, différentes compositions chimiques et différents environnements électroniques. De ce fait, les mécanismes des réactions sont difficiles à élucider. Une des méthodes pour contourner ce problème est la préparation de catalyseurs hétérogènes par une approche organométallique qui permet un contrôle de la phase active des catalyseurs.^{59,62} L'utilisation de clusters dans ce domaine a connu un véritable engouement quand les chercheurs ont pris conscience que, en utilisant des clusters moléculaires comme précurseurs métalliques, on pouvait obtenir un contrôle (i) sur la taille des particules supportées *via* la nucléarité des clusters de départ et (ii) sur la composition chimique de chaque particule déposée *via* la composition chimique des précurseurs.⁵⁷ En effet, parvenir à déposer des clusters de manière intacte sur un support de façon à connaître exactement la structure de la phase active du catalyseur hétérogène qui en résulte après activation permettrait d'améliorer la sélectivité et d'arriver à tirer des informations mécanistiques. L'activation consiste généralement en un traitement thermique qui permet d'enlever la couche de ligands des clusters supportés, pour former des particules métalliques actives en catalyse. Pour parvenir au contrôle

souhaité, il reste à prouver que les clusters, durant cette activation, conservent leur structure si bien définie préalablement pour ne laisser en surface du support que le cœur métallique dénudé. Ceci n'est pas évident et l'amélioration des performances des catalyseurs hétérogènes préparés à partir de clusters moléculaires est souvent attribuée plus simplement à la forte interaction métal-métal au sein des particules obtenues et à leur meilleure dispersion par rapport aux catalyseurs traditionnels.⁵⁷ L'utilisation de clusters carbonylés comme précurseurs permet en effet généralement d'obtenir des particules mieux dispersées et de plus petite taille qu'avec des sels ou des complexes inorganiques. L'activation est donc une étape cruciale dans la préparation de ces catalyseurs. Une décarbonylation douce peut permettre la conservation de la structure du cœur métallique, comme par exemple dans le cas des clusters $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ ou $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ qui forment, respectivement, des particules métalliques supportées de composition Ir_4 , Ir_6 et Rh_6 .⁶⁰ Par contre, une activation plus drastique peut rapidement conduire à l'agglomération des particules formées. La plupart des supports utilisés pour immobiliser des clusters sont des supports inorganiques comme SiO_2 (notamment MCM-41), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , TiO_2 ou des zéolithes. Les supports carbonés quant à eux sont moins utilisés en raison de la difficulté de caractérisation des espèces adsorbées ou greffées et de l'absence de fonctions de surface facilitant le greffage des précurseurs.

La plupart des catalyseurs hétérogènes préparés à partir de clusters moléculaires ont été testés principalement dans des réactions d'**hydrogénation** :

- Les clusters $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{15}]$ et $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2\text{C}_2(\text{CO})_{28}]$ ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation de catalyseurs Ru-Pt/MCM-41 actifs dans la réaction d'hydrogénation du téréphtalate de diméthyle (DMT) en 1,4-cyclohexanediméthanol (CHDM) (Eq. 12).⁶³ Ces catalyseurs permettent la transformation du DMT en CHDM en une étape alors qu'elle s'effectue normalement en deux étapes.



- Les clusters $(\text{NEt}_4)_2[\text{Ru}_6\text{Pd}_6(\text{CO})_{24}]$ et $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{SnCl}_3]$ ont été également déposés sur MCM-41 pour catalyser respectivement la transformation d'oléfines polyaromatiques et de polyènes en monoènes.^{64,65}
- Des catalyseurs Pt-Mo/MgO et Pt-W/MgO préparés à partir de $[\text{Pt}[\text{M}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2(\text{PhCN})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W) ont été testés dans l'hydrogénation du toluène.⁶⁶
- Le cluster d'iridium $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ a été utilisé comme précurseur et déposé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour également être testé dans l'hydrogénation du toluène.⁶⁷ D'une part, une décarbonylation douce (2 h sous He à 300°C) permet de conserver la structure du cœur métallique à la surface lors de la formation des particules métalliques (formation de $\text{Ir}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), et d'autre part, le degré de décarbonylation a une influence non négligeable sur les propriétés catalytiques. En effet, l'activité catalytique augmente avec le taux de décarbonylation, et ce jusqu'à un certain point. Il est évident que si les particules métalliques sont saturées à leur surface en ligands CO, les molécules de substrats ne peuvent s'y adsorber pour y être transformés. En diminuant le nombre de CO résiduel sur les particules métalliques, le réactif a de plus en plus de place pour s'adsorber, ce qui permet d'augmenter parallèlement l'activité. Par contre, des conditions de décarbonylation plus intenses (2 h sous He à 400°C, puis 2 h sous H_2 à 400°C, et enfin 30 min sous He à 400°C) de ce cluster supporté $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provoquent l'agglomération des clusters isolés en surface et un catalyseur $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contenant de particules de +/- 50 atomes

d'iridium est obtenu.⁶⁸ Il est donc important de rester dans des conditions d'activation douces pour éviter toute agglomération des clusters en surface.

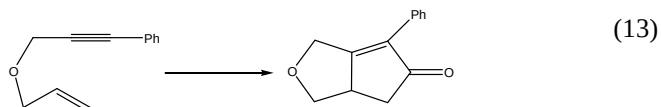
- Le seul exemple de cluster de palladium utilisé comme précurseur pour la synthèse d'un catalyseur hétérogène est le cluster $[\text{Pd}_8(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_7]$ qui a été adsorbé sur une silice de type MCM-41, modifiée à l'aluminium, pour obtenir un catalyseur Pd/Al-MCM-41 après décarbonylation dans des conditions douces (80°C sous vide pendant 1h30).⁶⁹ Ce catalyseur a été testé dans l'hydrogénation de l'acide crotonique en acide n-butyrique et ses performances ont été comparées à celles des catalyseurs préparés à partir de sels ou de complexes inorganiques plus habituels ($[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, Na_2PdCl_4 ou $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$). Tout d'abord, l'utilisation du cluster comme précurseur permet d'obtenir des particules supportées de plus petite taille (5 nm au lieu de 16, 23 ou 28 nm). Ensuite, l'activité catalytique du catalyseur préparé à partir du cluster est bien supérieure (de 6 à 10 fois) à l'activité des catalyseurs traditionnels, ce qui peut être lié à la différence de taille des particules formées. En effet, il a déjà été démontré que la taille des particules a un effet sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs hétérogènes. Une des explications consiste à dire que lorsque la taille des particules change, leur structure (nombre de coins, arêtes,...) change également et donc la nature des sites actifs aussi. Des effets électroniques liés à la taille peuvent également être responsables de cet effet. La distribution des orbitales d'un cluster varie avec sa taille, ce qui inévitablement agit sur ses propriétés électroniques et donc catalytiques.

Des catalyseurs préparés à partir de clusters moléculaires ont également été testés dans **d'autres types de réactions**. Par exemple, des catalyseurs Re-Ir/ Al_2O_3 , préparés à partir de $[\text{Re}_7\text{IrC}(\text{CO})_{23}]$, ont été utilisés dans l'hydrogénolyse de l'éthane.⁷⁰ Des catalyseurs à base de Ru, Rh, Co et Pt préparés à partir de clusters supportés sur zéolithe (NaY) ont été utilisés dans l'homologation du méthane.⁷¹

Enfin, des catalyseurs Re-Pt/Al₂O₃ ont été utilisés dans des réactions de déshydrogénation ou de reformage du pétrole.^{72,73}

Finalement, il existe quelques exemples de clusters utilisés comme précurseurs pour la synthèse de **catalyseurs hétérogènes supportés sur carbone** (charbon actif, noir de carbone,...). Ces catalyseurs ont été testés dans différents types de réactions :

- Des catalyseurs préparés à partir de précurseurs carbonylés tels que [Fe₂(CO)₉] ou [Fe₃(CO)₁₂] déposés sur des charbons actifs ont été utilisés pour l'hydrogénation du CO et du CO₂.⁷⁴ Des particules très petites sont formées en surface du support (~1 nm) à partir des deux précurseurs mais le catalyseur préparé à partir du cluster [Fe₃(CO)₁₂] présente une meilleure dispersion des particules.
- Un catalyseur Pt-Ru/C préparé à partir du cluster [Pt₂Ru₄(CO)₁₈] a été testé dans l'oxydation du méthanol et présente de plus petites particules, une meilleure dispersion et une meilleure activité que des catalyseurs commerciaux.⁷⁵
- Le cluster [Co₂Rh₂(CO)₁₂] déposé sur carbone permet d'obtenir des nanoparticules bimétalliques Co-Rh/C de l'ordre de 2 nm et actives dans la réaction de Pauson-Khand (Eq. 13).⁷⁶



- Des catalyseurs Ru/C ou Os/C se sont avérés actifs dans la synthèse de l'ammoniac, sans l'aide d'éléments promoteurs, lorsqu'ils étaient préparés respectivement à partir de K₂[Ru₄(CO)₁₃] et de K₂[Os₃(CO)₁₁].⁷⁷

- Enfin, des catalyseurs Fe-Mn, K-Fe-Mn et Ru-Fe/C préparés à partir de clusters hétéronucléaires ont été testés dans la synthèse sélective d'oléfines C₂-C₄ par hydrogénation du CO.⁷⁸⁻⁸⁰ Ces matériaux permettent d'obtenir non seulement une sélectivité importante vis-à-vis des oléfines légères mais également une activité plus grande que celle des catalyseurs classiques.

I. 2. 4. 2 *Autres applications*

De nombreux articles et revues traitent de la caractérisation, des propriétés et des applications des clusters dans des domaines aussi variés que le magnétisme, l'électronique, l'optique ou les nanotechnologies.⁸¹⁻⁸⁷ Avec des titres tels que « Clusters as New Materials », ⁸³ « The Possible Role of Metal Carbonyl Clusters in Nanoscience and Nanotechnologies », ⁸⁵ « Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters » ⁸² ou « Clusters and Islands on Oxides : From Catalysis via Electronics and Magnetism to Optics », ⁸⁷ il est évident que le potentiel d'application des clusters moléculaires est très important et nous n'illustrerons ici que quelques exemples :

- Tout d'abord, les clusters en tant que tels peuvent être considérés comme des « **quantum dots** », pouvant être utilisés en **électronique**. Ces petites entités métalliques entourées d'une enveloppe isolante de ligands, dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des électrons, présentent des propriétés électroniques particulières, n'obéissant plus à la physique classique (comme le « bulk ») mais aux règles de la mécanique quantique. L'engouement pour les clusters provient non seulement de leurs propriétés particulières qui permettent de nouvelles applications, mais également de la volonté de dépasser les systèmes « microscopiques » et d'arriver dans le domaine « nanoscopique » (miniaturisation), particulièrement intéressant pour le domaine des transistors et des lasers. Ces « quantum dots » doivent être insérés dans un réseau 1D, 2D ou 3D (Figure 6). Les clusters sont donc utilisés comme briques constitutives dans

ces édifices et le réseau permet une communication entre eux. La dimension du réseau est définie par le type de liens utilisés entre les clusters. Les réseaux 1D permettent la formation de fils métalliques particuliers pour, par exemple, diriger la propagation d'électrons dans une seule direction.

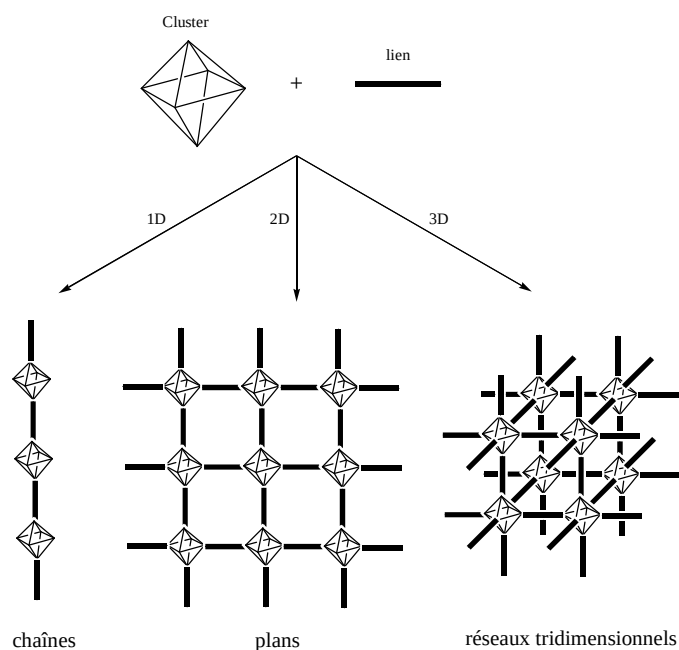


Figure 6. Organisation 1D, 2D ou 3D de clusters.^{88,89}

- Une autre propriété menant à diverses applications est le **magnétisme**, principalement utile dans le stockage d'informations. Les clusters possèdent un moment magnétique différent du bulk. Par exemple, pour des clusters de Ni, Fe et Co, le moment magnétique est plus grand que dans le bulk, et ce magnétisme est fonction de la nucléarité. En augmentant le nombre d'atomes métalliques au sein des clusters, la valeur du moment magnétique diminue jusqu'à atteindre la valeur du bulk pour des clusters de plusieurs centaines d'atomes. Plus remarquablement, des solides non

magnétiques comme le rhodium peuvent présenter un moment magnétique lorsqu'ils sont sous forme de clusters. Le palladium présente également un magnétisme en tant que cluster, mais qui dépend de la taille et de l'organisation géométrique des entités polyatomiques.^{90,91}

I. 2. 5 Les clusters de palladium

Etant donné que le but du présent travail est de synthétiser des catalyseurs hétérogènes supportés sur carbone à base de palladium à partir de clusters moléculaires, regardons de plus près la littérature concernant les clusters carbonylés de palladium. Malgré son importance catalytique, la chimie des clusters de palladium⁹² est relativement peu développée par rapport à celle d'autres métaux comme le platine,⁹³ l'or⁹⁴ ou le ruthénium.⁹⁵ En effet, le nombre de clusters moléculaires de palladium caractérisés par cristallographie est, de nos jours, de loin bien inférieur au nombre décrit pour ses homologues de platine ou de nickel. Cette différence est majoritairement due au fait que le palladium, contrairement au platine et au nickel, ne forme pas de clusters purement carbonylés stables de formule $[M_n(CO)_x]$ ($M = Pt$ ou Ni).^{96,97} L'équivalent en Pd de ce genre de composés ne peut être observé que dans des conditions très particulières : par exemple, par carbonylation de particules de Pd dans des zéolithes⁹⁸ ou à des températures de l'ordre de 10 K par carbonylation de vapeurs de Pd.⁹⁹ Cependant, des entités multi-métalliques à base de Pd ont pu être synthétisées par addition de ligands stabilisants, principalement des phosphines de type PR_3 ($R = Me, Et, Bu, Ph$). L'addition de phosphines permet une augmentation de l'encombrement stérique dans la sphère de coordination et donc un meilleur recouvrement de la surface des clusters. De cette façon, les CO se placent dans les espaces libres restants, ce qui induit une compacité dans la sphère de coordination, augmentant ainsi la stabilité de ces clusters.⁹⁷

Le palladium forme donc des clusters, généralement de formule $[Pd_n(CO)_x(PR_3)_y]$, qui présentent une stabilité modérée. Cependant, des clusters de nucléarité et de géométrie variables ont été isolés et caractérisés par cristallographie.

Les groupes de Mednikov et Dahl ont contribué d'une manière importante à la découverte de ces espèces et à l'étude de leurs propriétés structurales et physico-chimiques. Plus précisément, des clusters d'une nucléarité de $n = 3$,¹⁰⁰⁻¹⁰⁵ 4,¹⁰⁵⁻¹¹¹ 5,¹¹² 6,^{113,114} 7,¹¹⁵ 8,¹¹⁶ 10,^{97,111,117,118} 12,¹¹⁹⁻¹²¹ 16,⁹⁶ 23,^{122,123} 29,¹²¹ 30,¹²⁴ 35,⁹⁶ 38,¹²⁵ 39,⁹⁶ 52,¹²⁶ 54,¹²⁴ 59,⁹⁶ 66,¹²⁶ 69¹²⁷ et 145¹²⁸ ont été caractérisés structurellement à l'heure actuelle, ce qui reste peu par rapport aux clusters à base de ruthénium ou de platine par exemple.

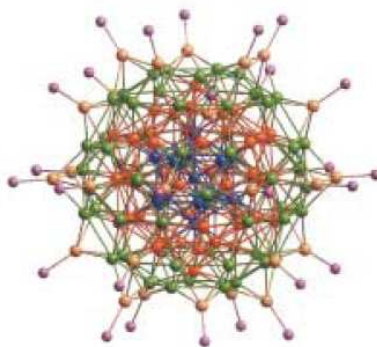
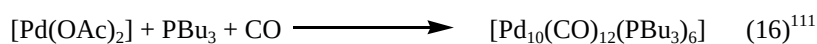
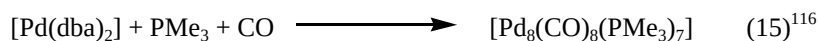
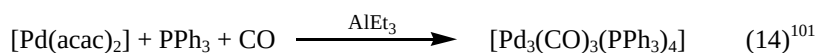


Figure 7. Structure moléculaire du cluster $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}]$ obtenue par diffraction des rayons X,¹²⁸ avec en bleu, rouge, vert et orange les différentes couches d'atomes de palladium et en mauve les atomes de phosphore. Les ligands CO et les groupements Et ont été omis par souci de clarté.

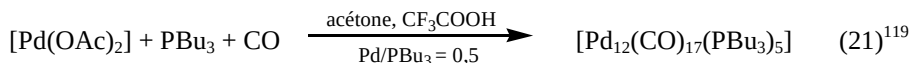
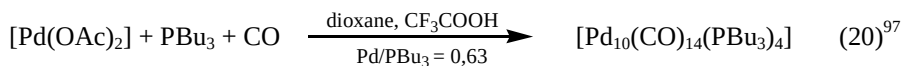
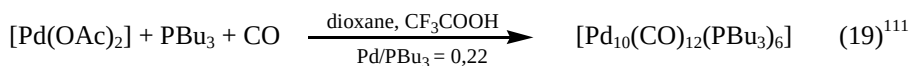
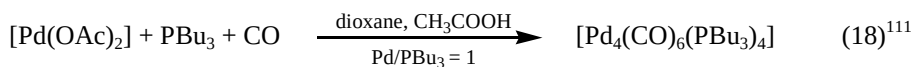
Le premier cluster carbonylé de palladium a été isolé à la fin des années 1960 par le groupe de Uchida :¹⁰⁰⁻¹⁰² la réaction entre $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, PPh_3 , AlEt_3 et CO a permis la synthèse du cluster triangulaire $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$. Le cluster de plus haute nucléarité caractérisé par cristallographie possède 145 atomes de palladium en son cœur ($[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}]$) et a été synthétisé par réduction du complexe $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ (Figure 7).¹²⁸ Enfin, les plus grands clusters de palladium décrits possèdent plusieurs centaines d'atomes tel que, par exemple, le cluster géant de Moiseev $[\text{Pd}_{570\pm30}(\text{phen})_{60\pm3}(\text{OAc})_{180\pm10}]$.³³ La nature de ce composé a été déterminée par microscopie électronique et EXAFS.

I. 2. 5. 1 Synthèse

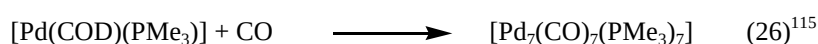
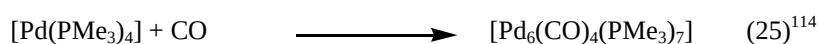
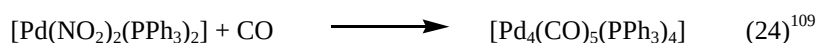
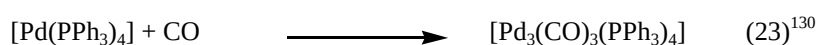
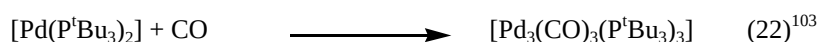
Il existe deux stratégies générales pour synthétiser des clusters de palladium.¹²⁹ **La première méthode** consiste à utiliser des complexes mononucléaires de palladium à l'étage d'oxydation (II) ou (0), qui par réduction et/ou carbonylation vont s'agglomérer pour former des entités polynucléaires. Cette méthode permet la synthèse de composés de faible nucléarité. Le complexe de palladium est en général mélangé en solution avec une phosphine sous atmosphère de CO (Eq. 14-17).



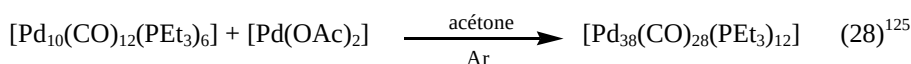
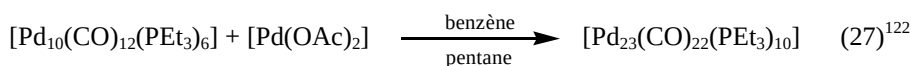
Les clusters obtenus varient en fonction des conditions expérimentales. En effet, en partant des mêmes précurseurs, des clusters différents peuvent être obtenus en variant uniquement la nature du solvant ou la stoechiométrie de la réaction (Eq. 18-21).



De plus, si le précurseur de palladium contient déjà une phosphine, celle-ci peut être incorporée dans le cluster final et il n'est alors pas nécessaire d'en ajouter lors de la synthèse (Eq. 22-26).



Cette première méthode de synthèse permet donc d'obtenir des clusters de faible nucléarité ($n \leq 12$). Malgré tout, le cluster $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}]$, le plus grand cluster carbonylé de palladium caractérisé par cristallographie, a été synthétisé de cette manière par réduction du complexe $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2]$ sous une atmosphère de CO par NaOH. Par contre, **la seconde méthode** consiste à utiliser des clusters de palladium pré-existants pour en préparer de nouveaux. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des entités de plus grande nucléarité ($12 \leq n \leq 69$). Par exemple, le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6]$ peut réagir avec différents complexes dans différentes conditions pour former des clusters de nucléarité Pd_{23} , Pd_{38} ou Pd_{52} . Le complexe de palladium utilisé agit comme abstracteur de phosphine, favorisant ainsi l'agglomération des entités polynucléaires (Eq. 27-29).



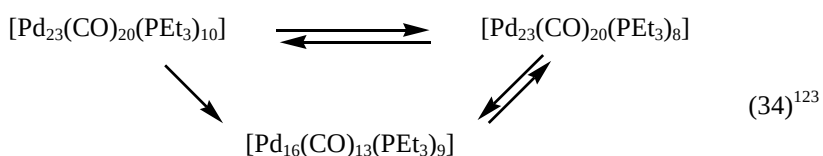
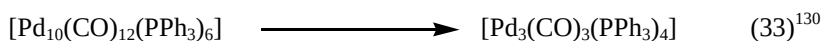
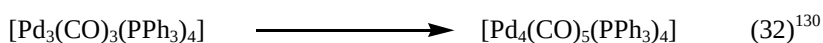
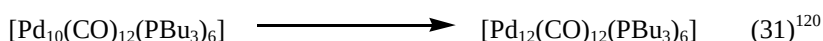
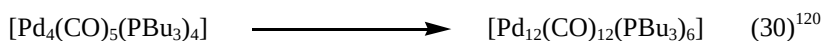
Le cluster de départ peut également être hétéronucléaire. C'est ainsi que, par exemple, les espèces $[\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{13}(\text{PMe}_3)_9]$, $[\text{Pd}_{35}(\text{CO})_{23}(\text{PMe}_3)_{15}]$, $[\text{Pd}_{39}(\text{CO})_{23}(\text{PEt}_3)_{16}]$ et $[\text{Pd}_{59}(\text{CO})_{32}(\text{PEt}_3)_{21}]$ ont été obtenues par traitement d'un cluster hétéronucléaire Pd-Ni avec PMe_3 ⁹⁶ ou les espèces $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}_{29}(\text{CO})_{28}(\text{PMe}_3)_7]$ ont été obtenues par protonation de clusters mixtes Pd-Ni chargés négativement.¹²¹

I. 2. 5. 2 Propriétés des clusters de palladium

a) Propriétés chimiques

Tous ces clusters de palladium sont très sensibles à l'air et à l'eau en solution. En effet, ils se dégradent en palladium métallique en quelques minutes lorsqu'ils sont exposés à l'air. A l'état solide, certains sont instables même sous atmosphère inerte et doivent donc être stockés de manière plus particulière (sous CO ou à l'abri de la lumière par exemple).

Une propriété remarquable et intéressante de ces composés est leur capacité à être facilement convertis les uns en les autres (Eq. 30-34) :



b) Propriétés structurales

Quelques exemples de structures de clusters de palladium sont illustrés à la Figure 8. Il est évident que les structures obtenues vont dépendre de la nucléarité des composés. Cependant, des tendances générales peuvent être dégagées. Tout d'abord, on observe que, dans les clusters de palladium, les ligands CO sont toujours soit pontants (μ_2 -CO), soit coiffants (μ_3 -CO), mais jamais terminaux (μ_1 -CO). Il a d'ailleurs été démontré que, sur des surfaces de Pd(111), les ligands carbonyles ont une tendance préférentielle à adopter un mode de coordination μ_3 à faible taux de recouvrement.¹³¹ De même, des calculs DFT (Density Functional Theory) montrent que la configuration la plus stable pour Pd_2CO est celle où le CO est en position pontante et non terminale. La position pontante du carbonyle assure ainsi une plus grande énergie de liaison par un effet π -accepteur plus important.¹³² Par contre, les phosphines, la plupart du temps de type PR_3 , sont coordonnées en mode terminal. Ensuite, il semble que certaines nucléarités soient plus favorables que d'autres. Plus précisément, dans le cas des petits clusters, les nucléarités de 4 et 10 prédominent, et semblent donc être thermodynamiquement les plus stables.^{109,111} Cependant, en fonction du type de ligands et/ou des conditions expérimentales, d'autres nucléarités peuvent être atteintes, comme décrit ci-dessus.

Pour les clusters carbonyles de palladium d'une nucléarité de trois, les atomes métalliques se trouvent être disposés à chaque sommet d'un triangle. Ces clusters répondent à la formule $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3 \text{ ou } 4]$, avec chaque CO pontant une arête du triangle et 3 ou 4 phosphines terminales. Ces clusters ont un CVE de 42 ou de 44, or il devrait être de 48 pour un triangle. En fait, lorsque trois atomes métalliques s'agrègent pour former un cluster, 3 orbitales moléculaires sur 27 sont antiliantes et hautes en énergie. Il en reste donc 24 à remplir pour stabiliser l'entité moléculaire, c'est-à-dire que 48 électrons sont nécessaires. Dans le cas particulier du palladium, un lot d'orbitales supplémentaires reste vacant, donnant lieu à des clusters de 42-44 électrons.⁵⁰

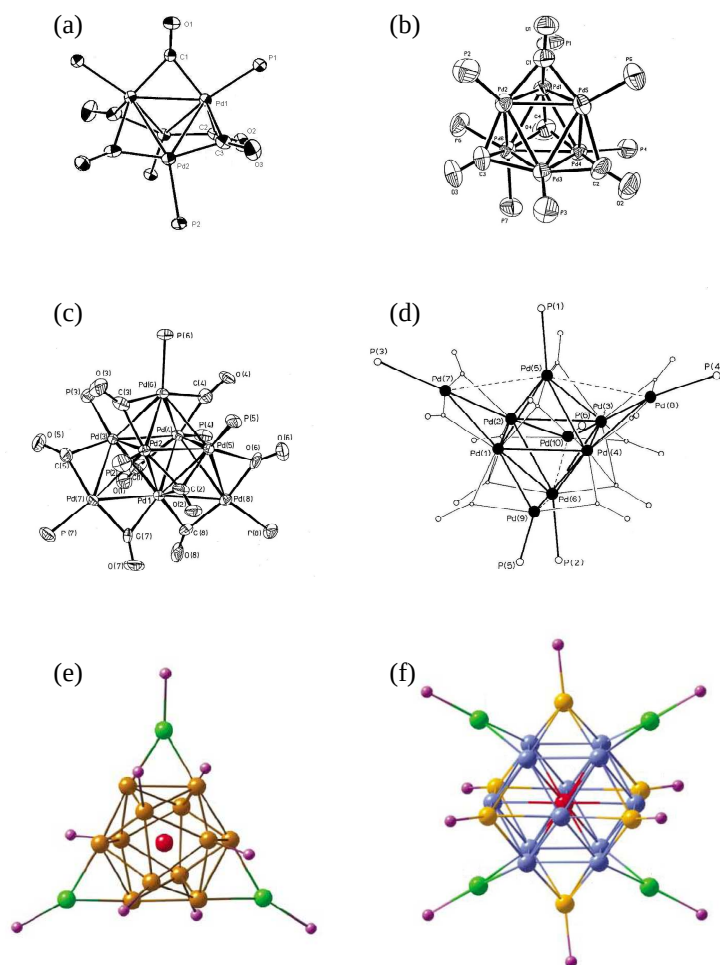


Figure 8. Structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X pour les clusters (a) $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$,¹⁰⁹ (b) $[\text{Pd}_6(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_7]$,¹¹⁴ (c) $[\text{Pd}_8(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_7]$,¹¹⁶ (d) $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$,¹¹¹ (e) $[\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{13}(\text{PMe}_3)_9]$ avec les atomes de palladium en rouge, orange et vert et les atomes de phosphore en mauve,⁹⁶ et (f) $[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_{10}]$ avec les atomes de palladium en rouge, bleu, jaune et vert et les atomes de phosphore en mauve.¹²³

Certains atomes ont été omis par souci de clarté.

Pour les clusters d'une nucléarité de 4, la structure adoptée en général est celle d'un tétraèdre distordu, dont une des liaisons Pd-Pd, non pontée par un ligand CO, est plus longue que les autres ($> 3 \text{ \AA}$). Les 5 autres liaisons Pd-Pd sont pontées par un ligand CO, et chaque Pd porte une phosphine (PR_3) terminale. Ces clusters correspondent donc à la formule $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PR}_3)_4]$ (Figure 8a). Le CVE de ces composés est de 58 alors qu'un nombre de 60 électrons est attendu pour une structure tétraédrique. Là encore le palladium fait exception aux règles électroniques. Un seul exemple avec 6 ligands CO ($60 e^-$), pontant chaque arête du tétraèdre, a été obtenu.¹¹¹ Dans ce cas, toutes les liaisons Pd-Pd sont plus courtes que $3 \text{ \AA}$. Cependant, tous les clusters à 4 atomes de palladium ne se présentent pas sous forme de tétraèdre. Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$ fait en effet exception car il adopte une géométrie plan carré.¹⁰⁶ Les 4 CO pontent, deux à deux, deux arêtes opposées du carré, et les ligands acétates font de même sur les deux autres arêtes, comme illustré à la Figure 9.

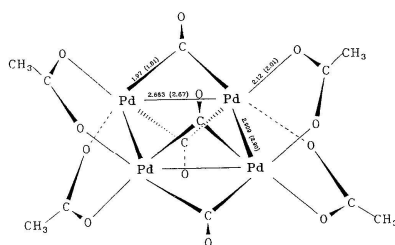


Figure 9. Structure moléculaire du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$ obtenue par diffraction des rayons X.¹⁰⁶

Pour les clusters de palladium d'une nucléarité comprise entre 6 et 12 (Figure 8 b-d), la structure du cœur métallique est la plupart du temps basée sur un octaèdre distordu. Selon la nucléarité, un à six atomes de palladium viennent coiffer cet octaèdre. En général, une des liaisons des atomes coiffants avec la structure octaédrique est toujours plus longue ($> 3 \text{ \AA}$) que les deux autres. Ce phénomène est expliqué par la séparation des orbitales p avec les orbitales s et d qui s'accroît en

allant des éléments légers aux éléments lourds de la série de transition. Des orbitales liantes sont donc moins accessibles et des orbitales antiliantes peu énergétiques sont alors remplies ce qui provoque une distorsion de la géométrie adoptée.¹¹⁶

Pour les clusters de plus haute nucléarité, des empilements compacts sont observés. L'empilement le plus courant est icosaédrique. Cette géométrie est par exemple observée pour le cluster $[\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{13}(\text{PMe}_3)_9]$ ⁹⁶ illustré à la Figure 8e, constitué d'un icosaèdre de palladium ponté par trois atomes de palladium supplémentaires. Ce type d'empilement est également observé pour les clusters $[\text{Pd}_{35}(\text{CO})_{23}(\text{PMe}_3)_{15}]$,⁹⁶ $[\text{Pd}_{39}(\text{CO})_{23}(\text{PEt}_3)_{16}]$,⁹⁶ $[\text{Pd}_{59}(\text{CO})_{32}(\text{PEt}_3)_{21}]$ ⁹⁶ et $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{10}]$.¹²⁸ Enfin, trois clusters de palladium de haute nucléarité possèdent une géométrie compacte à empilement cubique : $[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_{10}]$ (Figure 8f),¹²³ $[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_{10}]$ ¹²² et $[\text{Pd}_{30}(\text{CO})_{26}(\text{PEt}_3)_{10}]$;¹²⁴ deux présentent une géométrie compacte à empilement hexagonal : $(\text{PPh}_4)_2[\text{Pd}_{29}(\text{CO})_{28}(\text{PPh}_3)_7]$ ¹²¹ et $[\text{Pd}_{54}(\text{CO})_{40}(\text{PEt}_3)_{14}]$;¹²⁴ un seul présente un empilement cubique centré : $[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{20}(\text{PEt}_3)_8]$;¹²³ et un dernier présente une géométrie irrégulière : $[\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt}_3)_{12}]$.¹²⁵

I. 2. 6 Les clusters mixtes Au-Pd

Un des objectifs du présent travail est de synthétiser des clusters moléculaires hétéronucléaires. Notre choix s'est tourné vers la combinaison Au-Pd pour plusieurs raisons. Tout d'abord, parce que le but principal est de développer une méthode de synthèse de catalyseurs actifs dans les réactions d'oxydation étudiées au laboratoire et que la combinaison bimétallique la plus intéressante est la combinaison Au-Pd.³ Ensuite, parce que la combinaison Au-Pd est très peu développée malgré le nombre important de clusters mixtes décrits à base de palladium¹³³ et malgré le nombre important de clusters décrits à base d'or.¹³⁴⁻¹³⁶

Les catalyseurs Au-Pd supportés sont utilisés dans de nombreuses réactions comme par exemple dans des réactions d'oxydation,¹³⁷ d'hydrogénation,^{138,139} ou

encore dans la synthèse de l'acétate de vinyle.¹⁴⁰ En fait, l'addition d'or à des catalyseurs monométalliques de palladium augmente considérablement l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs. L'or a donc un effet promoteur important mais mal compris. Il faut noter cependant que l'utilisation d'or comme promoteur est un peu particulière puisque, contrairement à la plupart des promoteurs utilisés en catalyse hétérogène, l'or seul, utilisé comme catalyseur monométallique peut déjà présenter une activité, notamment dans l'oxydation du CO.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

En tout, une petite trentaine de clusters mixtes Au-Pd ont été décrits, allant des plus petites nucléarités ($n = 4$) à des clusters relativement grands ($n = 43$). Il s'agit plus précisément de combinaisons bimétalliques telles que Au-Pd₃,^{145,146} Au₆-Pd,¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ Au₈-Pd,^{147,151} Au₉-Pd,¹⁵² Au₁₀-Pd,¹⁵² Au₁₁-Pd,¹⁵² Au₁₂-Pd,^{153,154} Au₂-Pd₁₄,¹⁵⁵ Au₂-Pd₂₁,¹⁵⁶ Au-Pd₂₂,¹⁵⁶ Au₄-Pd₂₈,¹⁵⁷ Au₄-Pd₃₂¹⁵⁸ et Au₂-Pd₄₁.¹⁵⁹ Le premier cluster mixte Au-Pd a été décrit en 1989 par Ito *et al.*¹⁵¹ Il s'agit du cluster [Pd(AuPPh₃)₈](NO₃)₂. Le plus grand cluster mixte Au-Pd cristallisé possède 43 atomes métalliques et correspond à la formule [Au₂Pd₄₁(CO)₂₇(PEt₃)₁₅].¹⁵⁹ Ces deux molécules sont illustrées à la Figure 10.

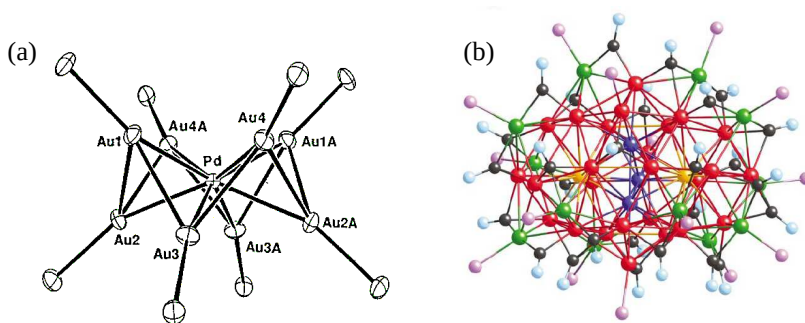
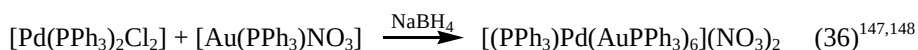


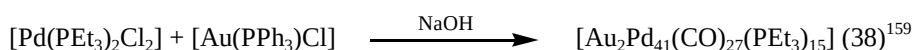
Figure 10. Structures moléculaires obtenues par diffraction des rayons X pour les clusters (a) [Pd(AuPPh₃)₈](NO₃)₂¹⁵¹ et (b) [Au₂Pd₄₁(CO)₂₇(PEt₃)₁₅] avec en jaune les atomes d'or, en bleu, rouge et vert les atomes de palladium, en mauve les atomes de phosphore, en noir les atomes de carbone et en blanc les atomes d'oxygène.¹⁵⁹ Certains atomes ont été omis par souci de clarté.

I. 2. 6. 1 Synthèses

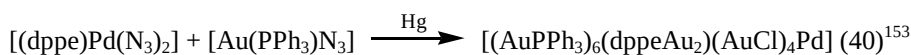
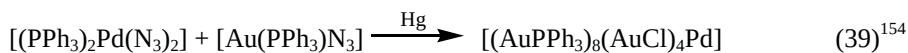
Il existe différentes méthodes de synthèse pour les clusters mixtes Au-Pd. **La première méthode** consiste à mélanger un complexe de palladium (0 ou II) avec un complexe d'or (I) en présence d'un agent réducteur (NaBH₄ ou H₂ par exemple). Le réducteur va alors réduire le composé d'or, ce qui va provoquer l'agglomération des atomes d'or en capturant un atome de palladium pour former des entités polynucléaires centrées autour d'un atome de palladium (Eq. 35 et 36).



Si le réducteur est NaOH, la nucléarité du cluster obtenu est plus importante et contrairement aux cas exposés ci-dessus, le cluster contient plus d'atomes de palladium que d'atomes d'or (Eq. 37-38).



Deux clusters Au-Pd ont aussi été synthétisés à partir de complexes de palladium et d'un complexe d'or par irradiation à la lampe de mercure (Eq. 39-40). La structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X du cluster obtenu à l'équation 40 est illustrée à Figure 11 (dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane).



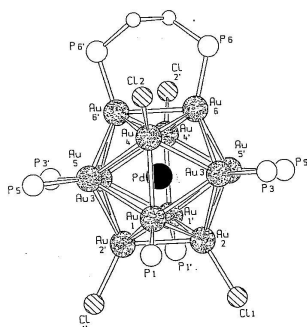
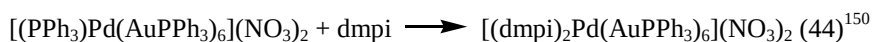
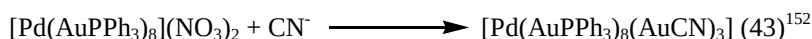
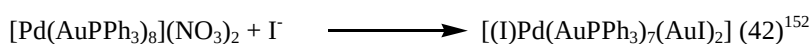
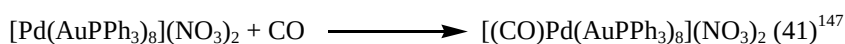


Figure 11. Structure moléculaire du cluster $[(\text{AuPPh}_3)_6(\text{dppeAu}_2)(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ déterminée par diffraction des rayons X.¹⁵³ Certains atomes ont été omis par souci de clarté.

La **seconde méthode** consiste à partir de clusters mixtes Au-Pd pour en préparer d'autres. Le précurseur le plus utilisé dans ce cas est le cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ obtenu comme décrit par l'équation (35). Ce cluster réagit facilement avec des fragments à deux électrons pour former de nouvelles entités (Eq. 41-43). Le cluster $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ a également été utilisé comme précurseur (Eq. 44 où $\text{dmpi} = 2$ -diméthylphosphino)imidazole).



Enfin, la **dernière méthode** consiste à partir de clusters de palladium préformés et de leur ajouter des fragments d'or. Le cluster mixte obtenu peut résulter d'une addition simple entre un cluster de palladium chargé négativement et un fragment d'or chargé positivement (Eq. 45). Dans ce cas, la nucléarité ainsi que la composition du cluster obtenu est prédictible sur base de l'addition des deux fragments. Cependant, le cluster obtenu n'est pas toujours le résultat d'une simple

addition entre espèces chargées. Il peut aussi provenir de la réaction entre un cluster de palladium neutre et un complexe d'or (Eq. 46-48). La structure moléculaire déterminée par diffraction des rayons X du cluster obtenu à l'équation 48 est illustrée à la Figure 12. Dans ce cas, la structure du composé obtenu n'est pas prévisible et dépend des conditions expérimentales.

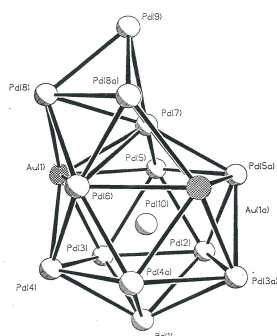
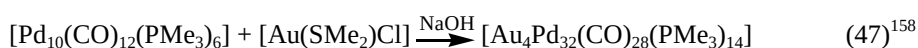
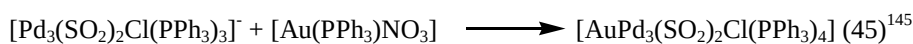


Figure 12. Structure moléculaire du cœur métallique du cluster $[\text{Au}_2\text{Pd}_{14}(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)_{11}](\text{PF}_6)_2$ déterminée par diffraction des rayons X.¹⁵⁵

I. 2. 6. 2 Structure et propriétés des clusters Au-Pd

Pour les clusters mixtes Au-Pd de petite nucléarité, c'est-à-dire synthétisés par les deux premières méthodes, plusieurs observations générales peuvent être faites. Tout d'abord, il s'agit d'entités au sein desquelles l'atome de palladium occupe une position centrale et est entouré des atomes d'or et des ligands. Ensuite, les atomes d'or dans ces entités forment, autour de l'atome de palladium central, une

structure à faces triangulaires pouvant être vue comme un icosaèdre (Figure 13), excepté pour le cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$. Les atomes d'or sont groupés d'un côté de la structure icosaédrique, laissant l'autre face libre pour un ligand potentiel qui peut venir directement se lier au palladium. Les clusters $[(\text{AuPPh}_3)_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ et $[(\text{AuPPh}_3)_6(\text{dppeAu}_2)(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ sont les deux seuls exemples où les atomes d'or forment un icosaèdre complet autour de l'atome de palladium (voir Figure 11). Le cluster $[\text{Au}_2\text{Pd}_{14}(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)_{11}](\text{PF}_6)_2$, quant à lui, possède également une structure icosaédrique, mais majoritairement constituée d'atomes de palladium (voir Figure 12).

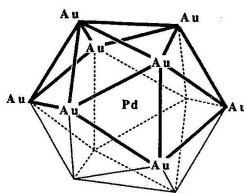


Figure 13. Illustration de la répartition des atomes d'or autour de l'atome de palladium central dans le cas particulier d'un cluster mixte $\text{Au}_8\text{-Pd}$ de formulation



Enfin, les clusters Au-Pd présentent la propriété de changer de géométrie avec le nombre d'électrons de valence, en passant de 16 à 18 électrons. Les clusters $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ et $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ possèdent 16 électrons de valence. Ces composés sont donc très réactifs vis-à-vis de molécules donneuses de deux électrons pour arriver à des entités à 18 électrons. Ces clusters passent alors d'une géométrie toroïdale à une géométrie sphérique (icosaédrique). Par exemple, la Figure 14 illustre l'addition de CO sur le cluster $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ pour donner le cluster $[(\text{CO})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ et le changement de géométrie provoqué par cette réaction, qui amène les atomes d'or sur les sommets d'un icosaèdre.

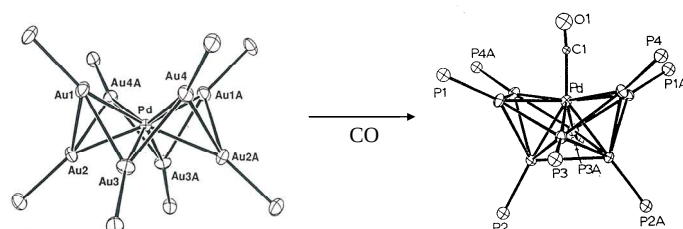


Figure 14. Structures moléculaires des clusters $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (à gauche) et $[(\text{CO})\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (à droite) déterminées par diffraction des rayons X.¹⁴⁷ Certains atomes ont été omis par souci de clarté.

I. 3 Le support catalytique : le carbone

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les supports jouent un rôle primordial. En effet, ils doivent : (i) être inertes et stables vis-à-vis des réactifs et des conditions de réaction et de régénération ; (ii) avoir les propriétés mécaniques adéquates ; (iii) être physiquement appropriés aux réacteurs auxquels ils sont destinés ; et (iv) présenter une grande surface spécifique.¹⁶⁰ Parmi les nombreux supports disponibles, trois solides sont principalement utilisés dans les procédés industriels : l'alumine, la silice et le carbone. Le carbone est le support le moins utilisé car sa chimie de surface est moins évidente à mettre en œuvre et sa caractérisation est plus difficile. Cependant, les supports carbonés présentent des avantages non négligeables : (i) ils sont résistants aux milieux aqueux (acides et basiques) ; (ii) leur structure est stable jusqu'à des températures de 1000°C ; (iii) ils peuvent être préparés sous différentes formes ; (iv) leur distribution poreuse peut varier en fonction des conditions de préparation ; (v) ils sont généralement hydrophobes mais des modifications chimiques de surface peuvent les rendre hydrophiles ; (vi) la phase active, si elle est précieuse, peut être récupérée par combustion du support (sous H_2 à plus de 700 K ou sous O_2 à plus de 500 K) ; (vii) ils sont généralement conducteurs ; et (viii) leur coût est bien inférieur à celui des autres supports inorganiques.¹⁶⁰

Il existe plusieurs sortes de carbone¹⁶¹ qui se subdivisent principalement en deux familles : **les carbones amorphes** et **les carbones cristallins**, les trois formes allotropiques du carbone (diamant, graphite et fullerène) faisant partie du deuxième groupe. Les carbones amorphes sont généralement constitués de feuillets graphitiques (plans constitués de cycles à six atomes de carbone) disposés sans organisation particulière. Parmi ces carbones, différents sous-groupes se distinguent, dont les charbons qui proviennent de matériaux solides carbonisés : ils peuvent être utilisés tels quels ou bien ils peuvent être activés par un traitement chimique ou physique, pour donner les **charbons actifs**. Ceux-ci sont caractérisés par une grande porosité et donc une surface spécifique élevée.

I. 3. 1 Les charbons actifs

I. 3. 1. 1 Origines et synthèse^{160,162,163}

Les charbons actifs proviennent principalement de matériaux tels que le bois, le charbon, la tourbe, la lignine ou l'écorce de noix de coco mais également de noyaux de fruits, de polymères ou de résidus du pétrole. Leur formation s'effectue en deux étapes : une étape de carbonisation pour éliminer les matières volatiles et non carbonées de la matière première, et une étape d'activation pour développer la porosité. L'activation peut être physique ou chimique. Dans le premier cas, les précurseurs carbonés sont d'abord carbonisés à 600-800°C sous une atmosphère contrôlée en air. Ensuite, ces matériaux carbonisés sont activés à 800-1100°C en présence de CO₂ et/ou de vapeur d'eau comme agents d'activation. Le procédé chimique quant à lui regroupe les étapes de carbonisation et d'activation en une seule étape. Les matières premières sont carbonisées à 600-800°C en présence d'agents chimiques tels que l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc. Les charbons actifs obtenus présentent différentes propriétés (surface spécifique, distribution poreuse, contenu en hétéroatomes) qui dépendent de la nature de la matière première, du procédé d'activation et du type d'agent d'activation utilisé. Ils

peuvent aussi être plus ou moins contaminés par des cendres, et des étapes de lavage à l'eau pure ou à l'aide d'acides sont souvent effectués pour éliminer ces impuretés.

Les charbons actifs sont caractérisés par une grande surface spécifique qui provient de leur structure très poreuse. Comme mentionné précédemment, leur structure est constituée de feuillets graphitiques (formés de cycles à 6 atomes de carbone accolés les uns aux autres) dont l'empilement aléatoire et irrégulier produit une structure tridimensionnelle dont les espaces inter-feuillets constituent les pores, comme illustré à la Figure 15a. Les pores sont classés selon leur dimension : sur base de leur diamètre, on distingue les micropores ($\varnothing < 2 \text{ nm}$), les mésopores ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$) et les macropores ($\varnothing > 50 \text{ nm}$) (Figure 15b).

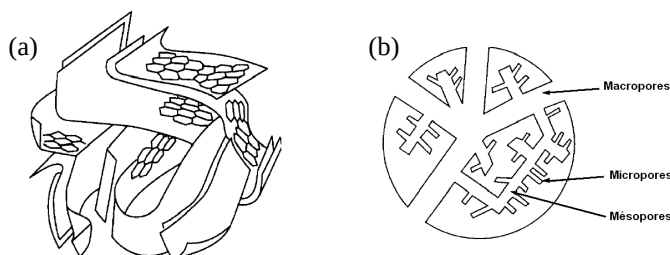


Figure 15. Représentation schématique (a) de la structure tridimensionnelle des charbons actifs et (b) de leur distribution poreuse.

Cependant, les charbons actifs ne sont pas constitués uniquement d'atomes de carbone. En effet, des hétéroatomes sont toujours incorporés dans leur structure. Ces éléments sont principalement l'oxygène et l'hydrogène, mais d'autres éléments comme l'azote ou le soufre peuvent aussi être présents. Ces hétéroatomes sont responsables de la présence de fonctionnalités en surface des charbons actifs. Les quantités introduites, volontairement ou non, de ces hétéroatomes, dépendent de plusieurs facteurs : ils peuvent provenir des matières premières, des traitements de carbonisation, des agents d'activation et/ou des lavages acides. Les fonctions oxygénées, qui définissent le caractère acido-basique de ces charbons, sont les plus

abondantes et celles qui présentent le plus d'intérêt. La Figure 16 illustre les différentes fonctions oxygénées qui peuvent être trouvées en surface des charbons actifs. Il s'agit notamment d'acides carboxyliques, de lactones, de phénols et de groupements carbonyles, mais on peut également trouver des quinones, des anhydrides, des peroxydes,...

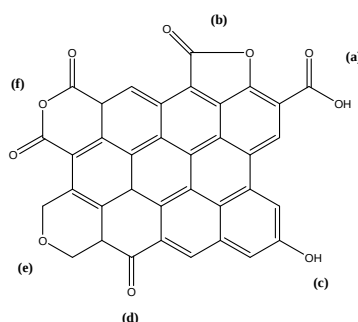


Figure 16. Exemples de fonctions oxygénées présentes en surface des charbons actifs : (a) acide carboxylique, (b) lactone, (c) phénol, (d) carbonyle, (e) éther et (f) anhydride.

I. 3. 1. 2 Réactivité

Les groupements en surface des charbons actifs peuvent être modifiés par oxydation (en phase gazeuse ou liquide), par traitement thermique, par halogénéation ou par greffage de chaînes alkylées par exemple. Ces traitements ont pour but de modifier d'une part la nature de ces groupements, et d'autre part leur quantité. Par exemple, l'oxydation des charbons actifs permet d'augmenter le nombre de fonctions acides présentes en surface et la nature des fonctions concernées dépend du type de traitement utilisé.¹⁶⁴ Un traitement thermique provoque par contre une diminution de ces fonctions. Des méthodes de quantification des groupements oxygénés ont été mises au point,¹⁶⁵ et il est donc possible, principalement par titrage, de doser le type et le nombre de fonctions acides ou basiques par unité de masse de support.¹⁶⁶

I. 4 Objectifs et stratégie de la thèse

Les objectifs de la thèse consistent donc à répondre aux questions soulevées au début de ce chapitre, à savoir si il existe un moyen de contrôler la microstructure de catalyseurs hétérogènes, c'est-à-dire d'obtenir des particules supportées de taille et de composition identiques et contrôlées, bien dispersées, et donc de synthétiser des catalyseurs « sur mesure » et d'en tirer des informations mécanistiques. Il s'agit plus particulièrement de tenter, via l'utilisation de précurseurs hétéronucléaires bien définis, de contrôler la microstructure de catalyseurs bimétalliques. En synthétisant des clusters mixtes contenant le métal noble et l'élément promoteur, leur incorporation sur le support catalytique pourra s'effectuer en une seule étape, à partir d'un seul et même précurseur. Le contrôle de la taille des particules obtenues pourra se faire par le choix de la nucléarité du cluster de départ c'est-à-dire par le nombre d'atomes métalliques dont il est constitué. Le contrôle du rapport entre le métal noble et l'élément promoteur se fera directement au sein de chaque cluster par le choix de sa stoechiométrie. Pour autant qu'il n'y ait pas de restructuration significative de l'assemblage métallique ou d'effet de ségrégation lors du dépôt sur le support et de l'étape d'activation, le rapport entre les métaux à la surface du catalyseur final correspondra au rapport initial entre ceux-ci dans le cœur du cluster. Dans les composés carbonylés, les centres métalliques possèdent un état d'oxydation faible, ce qui présente un autre avantage dans le cas présent : l'étape d'activation servira uniquement à enlever les ligands puisque les métaux ne devront pas être réduits. L'agglomération des atomes métalliques lors de cette étape devrait donc être très limitée. Limiter l'agglomération permet d'assurer une dispersion optimale des particules métalliques à la surface du support.

L'utilisation de clusters hétéronucléaires fournirait donc un contrôle de la synthèse de catalyseurs hétérogènes multi-métalliques et de leur structure. Ceci permet d'espérer que ce nouveau type de catalyseur ait une activité supérieure à celle des catalyseurs synthétisés à partir de complexes mononucléaires ou de sels

inorganiques, et qu'il nous permette également de déduire des informations mécanistiques. La Figure 17 illustre cette approche. Idéalement les clusters seraient déposés sur le support de manière individuelle. Ensuite, l'étape d'activation enlèverait les ligands des clusters pour ne laisser à la surface que des particules de taille et de composition identiques aux clusters de départ.

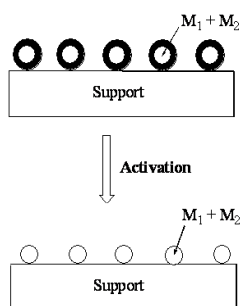


Figure 17. Schématisation de la méthodologie adoptée dans le présent travail. M_1 et M_2 représentent respectivement le métal noble et l'élément promoteur, et la couche noire représente l'enveloppe de ligands autour du cœur métallique des clusters utilisés comme précurseurs de nanoparticules supportées.

La stratégie de la thèse est donc subdivisée en plusieurs étapes qui respectent la chronologie de cette méthodologie globale :

La première étape consistera à synthétiser des clusters moléculaires carbonylés à base de palladium. Tout d'abord, des clusters homonucléaires de palladium seront préparés. Le palladium a été sélectionné comme métal actif car il peut être appliqué en oxydation ou en hydrogénation sélectives. Il s'agira dans un premier temps d'essayer de reproduire la synthèse de clusters décrits dans la littérature -ce qui n'est en rien trivial- pour obtenir une vaste gamme de nucléarités différentes. Dans un second temps, de nouvelles voies de synthèse de clusters de palladium seront explorées. Ensuite, comme l'addition d'or aux catalyseurs de palladium permet d'accroître considérablement leur activité, des clusters hétéronucléaires Au-Pd seront synthétisés. D'une part, nous essayerons à nouveau

de reproduire la synthèse de clusters décrits dans la littérature, et d'autre part, nous nous efforcerons d'obtenir de nouveaux clusters non encore décrits. Pour ce faire, la stratégie visée consiste à partir des clusters homonucléaires de palladium synthétisés préalablement, de les réduire pour les charger négativement et de les faire ensuite réagir avec des fragments à base d'or chargés positivement. L'intérêt de cette méthode est que la nucléarité et la composition de l'espèce résultante est prévisible. Nous tenterons également de synthétiser de nouveaux clusters mixtes par des méthodes directes (« one pot »), c'est-à-dire en mélangeant différents précurseurs de palladium et d'or sans traitements préalables. Les clusters sont sensibles à l'air, surtout en solution, et les synthèses s'effectueront par conséquent systématiquement sous atmosphère contrôlée à l'aide des techniques Schlenk.

La seconde étape consistera à traiter le support afin de développer des sites d'ancrage pour les clusters à sa surface. De cette façon, les clusters, lors de leur dépôt, ne s'aggloméreront pas et se fixeront sur les sites prévus à cet effet. Le support utilisé dans le présent travail est un charbon actif de type SX+ fourni par la firme NORIT. Nous essayerons de développer ici une méthode qui permette la construction de sites d'ancrage adéquats pour les clusters à la surface. Ces sites devront présenter une grande affinité pour les clusters visés. Les clusters Pd et Au-Pd qui font l'objet du présent travail contiennent toujours des phosphines dans leur sphère de coordination, il semble donc que le phosphore soit un candidat de choix pour des fonctions de surface. La fonctionnalisation du support mise en œuvre consistera donc à greffer des bras organiques comprenant un ligand de type phosphine en surface. La technique majoritairement utilisée pour caractériser le solide en cours de fonctionnalisation sera l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et des molécules modèles seront utilisées afin de valider la fonctionnalisation à chaque étape du processus.

La troisième étape consistera à greffer les clusters synthétisés sur le support fonctionnalisé. Par comparaison, ces clusters seront également déposés sur le

support non traité. Les clusters immobilisés seront caractérisés par une série de techniques d'analyse physico-chimique (techniques de surface, dont notamment la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), et microscopie électronique). Des études sur le mécanisme de greffage de ces clusters sur le support fonctionnalisé seront également menées *via* des modélisations. Ensuite, ces clusters supportés seront activés afin d'obtenir les catalyseurs. Une activation thermique à température modérée devrait permettre d'obtenir les nanoparticules métalliques bien dispersées correspondant aux clusters dénudés utilisés comme précurseurs. Les catalyseurs activés seront également caractérisés en détail.

Enfin, la dernière étape consistera à tester ces matériaux en catalyse. Les résultats catalytiques seront interprétés en fonction de la structure des catalyseurs utilisés, afin de tenter de déduire des relations structure-activité. Ils seront aussi comparés aux résultats obtenus avec des matériaux de référence (catalyseurs commerciaux).

La présente thèse est donc subdivisée en 7 chapitres dont 4 d'entre eux correspondent chacun à l'une de ces étapes individuelles de la méthodologie. Les détails expérimentaux sont donnés dans le chapitre final (Chapitre VII) après les conclusions générales.

Chapitre II

Synthèse de clusters

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus pour la synthèse de clusters qui pourront ensuite être utilisés comme précurseurs de nanoparticules. Ce chapitre comporte trois parties principales qui traitent respectivement (i) de la synthèse de clusters de palladium, (ii) des tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd et (iii) de la synthèse de clusters mixtes à base de ruthénium.

Toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte en utilisant les méthodes Schlenk. Les produits obtenus ont été purifiés par précipitation/cristallisation ou par des techniques classiques (colonne chromatographique sur gel de silice ou chromatographie préparative sur couche mince). Les produits obtenus ont été identifiés sur base de leur couleur et de leur spectre IR et RMN. Les modes opératoires détaillés sont présentés au Chapitre VII.

II. 1 Synthèse de clusters de palladium

II. 1. 1 *Clusters de palladium de la littérature*

Un des premiers objectifs de ce travail était de reproduire des synthèses de clusters de palladium de la littérature. En effet, arriver à reproduire des clusters de palladium de la littérature n'est en rien trivial en raison de l'instabilité de ces entités (sensibilité à l'air). De plus, ces composés pourront servir de point de départ pour la synthèse de clusters mixtes Au-Pd, puisque, comme nous l'avons vu dans l'introduction, ils seront utilisés comme précurseurs. Nous avons sélectionné sept clusters différents : $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$,¹⁰⁰ $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$,¹⁰⁰ $[\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_4]$,¹¹¹ $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$,¹⁰³ $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$,¹⁰⁸ $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ ¹¹¹ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$.¹¹⁹ Le choix de ces espèces a été déterminé par l'apparente facilité des modes opératoires décrits. D'une part, il fallait que les produits de départ ne soient pas trop compliqués à obtenir (nombre d'étapes de synthèse) et d'autre part, il fallait que le mode opératoire soit réalisable techniquement afin de garantir des rendements suffisants pour une utilisation

ultérieure. Enfin, l'obtention de clusters stables a également été un critère de sélection important.

Parmi les sept clusters investigués, quatre d'entre eux ont été obtenus avec succès. Il s'agit des clusters $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$. Les trois autres clusters n'ont pu être obtenus de manière satisfaisante et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, dans le cas de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ et $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$, les positions des bandes CO obtenues par spectroscopie infra-rouge ne correspondaient pas aux valeurs mentionnées dans la littérature (ν_{CO} à 1850 cm^{-1} pour $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$ et à 1845 et 1820 pour $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$). Ces deux clusters se trouvent être en équilibre l'un avec l'autre ainsi qu'avec une troisième espèce, le complexe mononucléaire $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (ν_{CO} à 1955 cm^{-1}). Le spectre IR obtenu lors des tentatives d'obtention de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$ présente des bandes à 1955 et 1833 cm^{-1} . Il a donc été difficile d'obtenir sélectivement un seul de ces deux composés. Des efforts ont été entrepris pour essayer de déplacer l'équilibre et d'isoler un des composés, mais sans succès. Lors des tentatives d'obtention de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$, le spectre IR du composé verdâtre obtenu présente une très faible bande à 1849 cm^{-1} . La position de cette bande indique que le cluster désiré est présent dans le précipité isolé. Malheureusement, en raison de la couleur du solide et de la faible intensité de la bande observée en IR, ce cluster n'a pas été obtenu de manière pure. Ensuite, le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_4]$ est supposé être obtenu par cristallisation à partir du mélange réactionnel. Malheureusement, dans notre cas, aucun résidu cristallin n'a pu être isolé.

II. 1. 1. 1 Synthèse de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$

Le complexe de palladium $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ utilisé comme réactif a été synthétisé à partir d'une méthode décrite dans la littérature,¹⁶⁷ en partant du complexe $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]$, lui-même synthétisé par réaction entre $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ et $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$.¹⁶⁸ L'obtention de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]$, puis de $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$, a été

confirmée par analyse RMN et analyse élémentaire. Il est intéressant de noter que l'existence d'un composé de type PdL_2 n'est permise que par l'utilisation de ligands L volumineux, présentant un grand encombrement stérique (angle de cône de Tolman $> 170^\circ$) pour assurer une stabilisation efficace de l'entité. Ces composés ne comptent que 14 électrons de valence, alors qu'ils devraient en compter 18. De ce fait, ils sont avides d'électrons et donc très réactifs.¹⁶⁷

Comme mentionné dans la littérature,¹⁰³ le cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ a été obtenu par carbonylation du complexe mononucléaire $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$. Les bandes IR présentes à 1841 et 1794 cm^{-1} correspondent aux valeurs données dans la littérature (1843, 1802 et 1795 cm^{-1}), indiquant que le cluster désiré a bien été obtenu. Ceci a également été confirmé par les analyses RMN. L'unique signal observé en RMN³¹P à 86 ppm confirme que les trois phosphines sont équivalentes et le signal observé à 1,4 ppm en RMN¹H confirme quant à lui la présence des ^tBu dans le cluster. La structure probable du cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ est illustrée à la Figure 18. Ce cluster consiste en un triangle d'atomes de palladium où les ligands CO pontent les arêtes Pd-Pd. La coordination exclusivement μ_2 -CO est confirmée par des valeurs intermédiaires obtenues en IR pour les bandes de stretching CO. Comme mentionné dans l'introduction, ce cluster triangulaire de palladium possède un nombre d'électrons de valence (CVE) de 42 au lieu de 48.

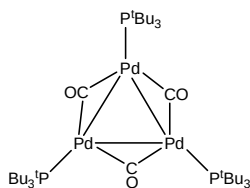


Figure 18. Illustration de la structure du cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$.¹⁰³

II. 1. 1. 2 Synthèse de $[Pd_4(CO)_4(OAc)_4]$

Le cluster $[Pd_4(CO)_4(OAc)_4]$ a été synthétisé par une autre méthode de la littérature.¹⁰⁸ Pour ce faire, le complexe $[Pd(OAc)_2]$ a été carbonylé dans l'acide acétique glacial en 10 minutes. Il faut noter qu'un temps de réaction supérieur à 10 minutes entraîne la dégradation du cluster et est observable par un changement de coloration du précipité formé (de jaune à vert foncé). Le cluster est obtenu sous forme d'un di-adduit d'acide acétique ($[Pd_4(CO)_4(OAc)_4].2AcOH$). La position des bandes CO en IR du précipité formé (1966, 1922, 1753 et 1727 cm^{-1}) diffère très légèrement des valeurs mentionnées dans la littérature (1975 et 1934 cm^{-1}). Ceci pourrait résulter d'un échantillonnage différent lors de l'analyse (pastille KBr, Nujol ou solution). Dans notre cas, le spectre IR a été enregistré en solution dans le THF, or les conditions expérimentales ne sont pas précisées dans la littérature. La structure déterminée par diffraction des rayons X pour le cluster $[Pd_4(CO)_4(OAc)_4].2AcOH$ (Figure 19) ne diffère pas de la structure du cluster $[Pd_4(CO)_4(OAc)_4]$, obtenue après retrait des deux molécules d'acide acétique par séchage sous vide pendant 10 jours en présence de KOH, et illustrée à la Figure 9 page 37.

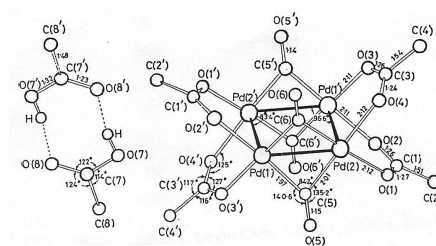


Figure 19. Structure moléculaire du cluster $[Pd_4(CO)_4(OAc)_4].2AcOH$ déterminée par diffraction des rayons X.¹⁰⁸

Nous pouvons observer, à la Figure 19, que les quatre atomes de palladium sont disposés sous forme d'un plan carré et non sous forme de tétraèdre. Les ligands sont disposés sur chaque arête en vis-à-vis de manière pontante, comme annoncé par

les valeurs intermédiaires obtenues par infra-rouge pour les ligands CO. Les deux molécules d'acide acétique n'interagissent pas avec l'entité polymétallique mais sont liées ensemble par ponts hydrogène.¹⁰⁸

II. 1. 1. 3 Synthèse de $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$

Le cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$ a été synthétisé comme mentionné dans la littérature,¹¹¹ par réaction entre le complexe $[Pd(OAc)_2]$ et PBu_3 sous CO. Les positions de bandes IR obtenues pour les ligands CO (1893, 1875, 1856, 1828 et 1801 cm^{-1}) coïncident avec les valeurs de la littérature (1890, 1853 et 1800 cm^{-1}), indiquant que le cluster visé a été obtenu. Ces valeurs indiquent la présence majoritaire de ligands μ_2 -CO pontants. La RMN¹H confirme la présence de PBu_3 et la RMN³¹P démontre la présence de deux phosphines non équivalentes (deux signaux à -2,3 et 5,1 ppm). La structure moléculaire de ce cluster déterminée par cristallographie est illustrée à la Figure 20.¹¹¹ Il s'agit d'un octaèdre de palladium dont les quatre arêtes de la base carrée sont pontées par un atome de palladium supplémentaire. Ces quatre atomes pontent donc les atomes « équatoriaux » de l'octaèdre mais présentent une légère interaction avec les atomes de palladium « axiaux ». Trois types de liaisons Pd-Pd peuvent être observées : (i) les liaisons internes de l'octaèdre (présentant une longueur de liaison de 2,791 à 2,851 Å), (ii) les liaisons entre les atomes pontants et les atomes « équatoriaux », plus courtes (2,694-2,721 Å) et (iii) les liaisons plus longues entre les atomes pontants et les atomes « axiaux » (3,300-3,422 Å). Nous pouvons observer que la plupart des ligands CO sont pontants sur une arête Pd-Pd mais certains (4 sur les 12) sont coiffants (μ_3 -CO) sur une face libre de l'octaèdre. Deux types de phosphore sont aussi présents : les phosphores liés aux atomes de palladium « axiaux » et ceux liés aux atomes de palladium pontants, ce qui explique les deux signaux obtenus en RMN³¹P. Le CVE de ce cluster est de 136 (100 (10 Pd) + 24 (12 CO) + 12 (6 PR_3)), ce qui n'est pas en accord avec les prévisions. Le CVE calculé dépend de l'interaction entre les atomes de palladium supplémentaires et le cœur octaédrique. S'ils sont considérés comme

pontants, le CVE est de 142, alors que s'ils sont considérés comme coiffants, le CVE est de 134. Aucune de ces deux prédictions ne coïncide avec le CVE du cluster, mais la deuxième possibilité semble être mieux adaptée : les atomes de palladium supplémentaires devraient donc être plutôt considérés comme coiffants.¹¹⁸ Cet exemple nous montre une fois de plus la difficulté de prédiction de la structure des clusters carbonylés de palladium sur base de leur compte électronique uniquement.

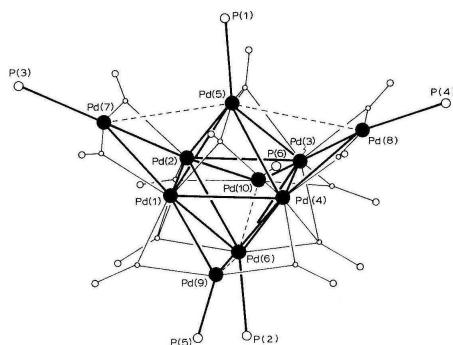


Figure 20. Structure moléculaire du cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$ déterminée par diffraction des rayons X.¹¹¹ Les groupements Bu des phosphines ont été omis par souci de clarté.

II. 1. 1. 4 Synthèse de $[Pd_{12}(CO)_{17}(PBu_3)_5]$

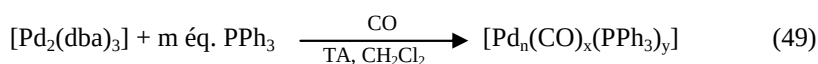
Comme mentionné dans la littérature,¹¹⁹ le cluster $[Pd_{12}(CO)_{17}(PBu_3)_5]$ a été obtenu par réaction entre le complexe $[Pd(OAc)_2]$ et la phosphine PBu_3 sous un flux de CO. Les valeurs IR obtenues pour les bandes de stretching CO (2038, 1919, 1902 et 1880 cm^{-1}) correspondent très bien aux valeurs de la littérature (2034, 1914, 1898, 1871 et 1818 cm^{-1}), indiquant que le cluster voulu a été obtenu. La position des bandes IR nous indique la présence majoritaire de CO pontants. La RMN¹H confirme la présence des groupes Bu et la RMN³¹P nous indique que toutes les phosphines sont équivalentes par un signal unique à 6,5 ppm. La structure de ce composé n'a pas encore été résolue par diffraction des rayons X. Sa formule chimique a été déterminée principalement par analyse élémentaire.¹¹⁹ De ce fait,

nous avons entrepris des tentatives de cristallisation de ce cluster pour en déterminer la structure exacte et la mettre en relation avec les analyses IR et RMN. Il s'est avéré que la cristallisation par diffusion de solvants (diffusion de méthanol dans une solution concentrée de THF du cluster) a mené à la formation de cristaux. Cependant, la structure obtenue correspond au cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$.¹¹¹ Comme mentionné dans l'introduction, ces résultats nous confirment la facilité des clusters de palladium à s'interconvertir les uns en les autres. Les spectres IR et RMN du cluster $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBU}_3)_5]$ avant cristallisation sont différents de ceux de l'espèce cristallisée, levant toute ambiguïté quant à la nature du produit obtenu initialement.

II. 1. 2 Nouveaux clusters de palladium

Après avoir reproduit des synthèses de la littérature, un deuxième objectif était de synthétiser de nouveaux clusters de palladium. Les tentatives entreprises se sont basées sur le mode opératoire de la synthèse du cluster $[\text{Pd}_8(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)_7]$.¹¹⁶ Dans cette synthèse, le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ est mis en contact avec PMe_3 pour, après carbonylation, donner le cluster par précipitation. Différents complexes de palladium ont été utilisés comme précurseurs métalliques : $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, $[\text{Pd}(\text{NCPh})_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$. Les phosphines utilisées étaient quant à elles la triphénylphosphine (PPh_3) ou la tributylphosphine (PBU_3). Les différents complexes de palladium ont été, tour à tour, mis en solution en présence d'une des deux phosphines sous atmosphère ou flux de CO. Parmi toutes les combinaisons testées, seule l'une d'entre elles s'est avérée efficace. En effet, la réaction entre $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ et PPh_3 sous un flux de CO a mené à la formation de clusters de palladium. Cette réaction est illustrée à l'équation 49 : en fonction du nombre d'équivalents de PPh_3 utilisés lors de la synthèse, différents clusters de palladium de formule générale $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ ont été obtenus, dont la nucléarité dépend de ce nombre d'équivalents. Nous avons mis à jour ici une nouvelle méthode de synthèse pour l'obtention en une seule étape de différents clusters de palladium. Cette réaction est

vraiment intéressante, puisque, à partir des mêmes précurseurs et dans les mêmes conditions expérimentales, des clusters de nucléarités différentes sont obtenus. De plus, cette méthode est très simple à mettre en œuvre. Elle ne nécessite aucun réactif spécifique devant être manipulé avec précaution, puisque les produits de départ sont commerciaux, peu coûteux et stables à l'air. A notre connaissance, aucune autre réaction décrite ne permet, aussi facilement, d'obtenir différents clusters d'une même famille.



II. 1. 2. 1 Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$

Tout d'abord, lorsque 3 équivalents de PPh_3 ont été utilisés, le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ a été obtenu. Ce composé a été complètement caractérisé par IR, RMN, analyse élémentaire et diffraction des rayons X sur monocristaux. Ce cluster avait déjà été rapporté par les groupes de E.G. Mednikov¹⁰⁵ et de R. D. Feltham,¹⁰⁹ qui l'avaient obtenu au départ d'une autre voie de synthèse.

Le spectre IR obtenu pour ce cluster (Figure 21) présente des bandes de faible intensité provenant du stretching des ligands CO à 1908 et 2025 cm^{-1} et deux bandes intenses à 1848 et 1867 cm^{-1} . Ces valeurs indiquent que les ligands CO sont attachés au cœur métallique du cluster de façon pontante.

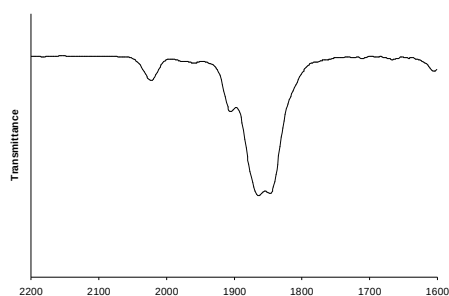


Figure 21. Spectre IR du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Ce cluster a été également caractérisé par RMN. Tout d'abord, la RMN¹H démontre la présence exclusive de groupements Ph par un groupe de signaux de 7,1 à 7,4 ppm (Figure 22a). Ensuite, la RMN³¹P ne présente qu'un signal à 28,2 ppm indiquant que les quatre phosphines sont chimiquement identiques dans le cluster (Figure 22b).

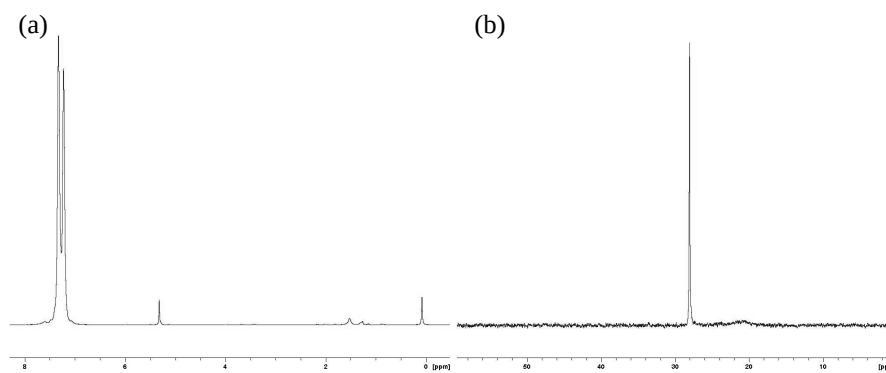


Figure 22. (a) Spectre RMN¹H et (b) spectre RMN³¹P du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Les cristaux obtenus correspondant au cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ont été analysés par analyse élémentaire. Les résultats sont repris dans le Tableau 3. Les valeurs obtenues expérimentalement sont en bon accord avec les valeurs calculées, ce qui signifie que les cristaux correspondent bien au cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Tableau 3. Pourcentages atomiques obtenus par analyse élémentaire et calculés pour le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

%	C	H	N	P	Cl
Exp.	54,6	3,7	0	7,75	7,2
Calc.	53,1	3,6	0	6,9	7,9

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution de dichlorométhane et la structure cristalline de ce cluster a été résolue par

diffraction des rayons X. Cette structure est illustrée à la Figure 23. Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ cristallise dans le système triclinique P-1 avec des paramètres de maille $a = 13,089(5) \text{ \AA}$, $b = 13,880(5) \text{ \AA}$, $c = 20,494(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 97,98(2)^\circ$, $\beta = 90,73(2)^\circ$ et $\gamma = 100,26(2)^\circ$. Pour toutes les structures, des tableaux récapitulatifs des données cristallographiques sont repris en annexe A. 1 et des tableaux présentant des angles et des distances de liaisons sélectionnés sont repris en annexe A. 2.

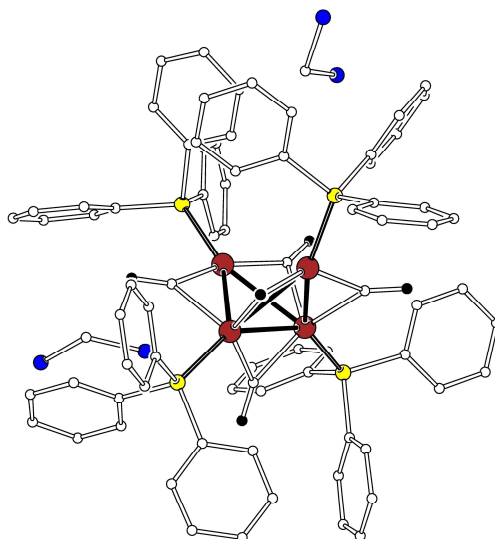


Figure 23. Structure cristalline du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ déterminée par diffraction des rayons X, avec en bordeaux les atomes de Pd, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone, en noir les atomes d'oxygène et en bleu les atomes de chlore.

Les quatre atomes métalliques s'organisent sous forme d'un tétraèdre distordu où 5 des 6 arêtes sont pontées par des ligands CO, donnant une longueur moyenne de liaison Pd-Pd de $2,758 \text{ \AA}$. La liaison Pd-Pd commune aux deux faces triangulaires est la liaison la plus longue avec une valeur de $2,805(1) \text{ \AA}$. Les deux atomes de palladium constituant la sixième arête sont séparés d'une distance de

3,288 Å, indiquant l'absence de liaison Pd-Pd. La géométrie du cluster se rapproche d'une structure « butterfly » constituée de deux triangles liés ensemble par un partage d'arête. L'angle entre les deux plans triangulaires est de 88,2(8)° au lieu de 70,5° dans un tétraèdre parfait. Les phosphines sont liées de manière terminale à chacun des atomes de palladium avec une distance moyenne Pd-P de 2,316 Å et les CO sont pontants avec des distances moyennes Pd-C et C-O de 2,098 Å et 1,148 Å, respectivement. Les deux molécules de dichlorométhane sont en dehors de la sphère de coordination du cluster et, de ce fait, n'interagissent pas avec celui-ci. La Figure 24 reprend différentes vues du cœur métallique du cluster, permettant de mieux visualiser son asymétrie : ni les CO ni les phosphines ne se placent de manière symétrique. Dans la Figure 24b par exemple, nous observons, selon l'axe de l'arête partagée par les deux faces triangulaires du « butterfly », que, sur la face triangulaire de gauche, un des CO se trouve au-dessus du plan et l'autre en dessous et que le CO qui pontait l'arête commune n'est pas positionné symétriquement par rapport aux deux faces. Cette structure n'est pas exactement isostructurale aux structures obtenues par les groupes de E.G. Mednikov¹⁰⁵ et de R. D. Feltham¹⁰⁹ qui avaient cristallisé ce cluster sous forme de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, respectivement. Au niveau du cœur métallique, les liaisons Pd-Pd varient quelque peu, même si l'organisation générale des atomes est la même au sein de chacune de ces structures. La liaison Pd-Pd commune aux deux faces triangulaires du « butterfly » et la distance entre les deux atomes de palladium non liés ont une valeur de 2,775(2) Å et 3,188(1) Å dans le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, et de 2,753(1) Å et 3,209(1) Å dans le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ (angle entre les deux plans triangulaires de 84°), respectivement. Ces distances de liaisons du tétraèdre sont donc plus grandes dans notre cas, avec le plus grand angle entre les deux faces triangulaires. De plus, notre structure ne présente pas de symétrie particulière : les deux faces triangulaires du cluster ne sont pas identiques, l'une est plus petite que l'autre, alors que les structures de E.G. Mednikov¹⁰⁵ et de R. D. Feltham¹⁰⁹ présentent un axe d'ordre 2 perpendiculairement à la liaison Pd-Pd commune aux deux faces triangulaires. Les clusters de platine d'une nucléarité de 4 présentent la

même stoechiométrie que leurs homologues de palladium. En effet, des clusters carbonylés tels que $[\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PBz}_3)_4]$,¹⁶⁹ $[\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPhMe}_2)_4]$,¹⁶⁹ $[\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PEt}_3)_4]$ ¹⁶⁹ et $[\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPhMe}_2)_4]$ ¹⁷⁰ ont été synthétisés. Dans le cas particulier du cluster $[\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPhMe}_2)_4]$,¹⁷⁰ dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X, le cœur métallique est également un « butterfly », présentant une arête non liante et 5 liaisons Pt-Pt. La distance entre les deux atomes de platine de la sixième arête est de 3,543(8) Å, ce qui est beaucoup plus élevé que dans le cas du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$. La liaison Pt-Pt commune aux deux faces triangulaires est d'une longueur de 2,790 Å et les 4 autres liaisons Pt-Pt sont d'une longueur moyenne de 2,752 Å.

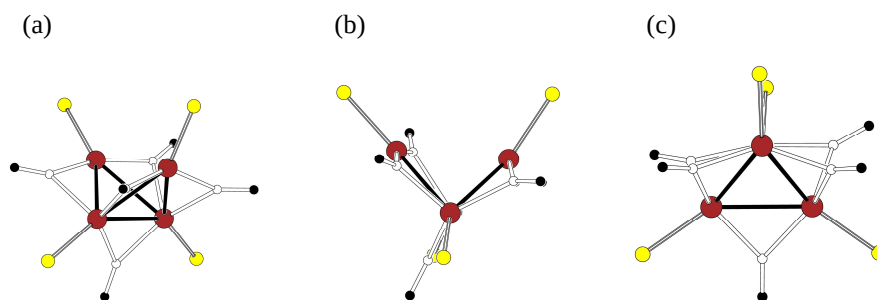


Figure 24. Différentes vues du cœur métallique du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (atomes de Pd en bordeaux) avec les ligands CO (atomes de carbone en blanc et d'oxygène en noir) et les atomes de phosphore (en jaune).

Ce cluster présente un compte électronique de valence de 58. Or, le CVE d'un tétraèdre est de 60 et celui d'une structure « butterfly » est de 62. Le désaccord entre les valeurs expérimentales et théoriques de CVE illustre une fois de plus les difficultés de rationaliser la structure des clusters de palladium sur base de leur compte électronique et ce en raison d'orbitales moléculaires moins accessibles. Cependant, la présente structure s'approche plus d'un tétraèdre que d'un « butterfly », puisque dans ce cas l'angle entre les deux plans peut atteindre 180°.

II. 1. 2. 2 Synthèse de $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$

Lorsque 1 équivalent de PPh_3 a été utilisé, le cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$ a été obtenu à partir de $[Pd_2(dba)_3]$ sous un flux de CO. Ce composé a été complètement caractérisé par IR, RMN, analyse élémentaire et diffraction des rayons X. Ce cluster avait déjà été mentionné dans la littérature¹³⁰ mais sa structure n'avait jamais été résolue par diffraction des rayons X. Sa formulation avait été émise sur base d'analyses IR, RMN et d'analyse élémentaire. La ressemblance non hasardeuse entre les résultats de ces analyses et celles obtenues pour le cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(P^tBu_3)_6]$, a permis au groupe de Mednikov de déduire la nature du produit formé, sans l'aide de la diffraction des rayons X.

Le spectre IR obtenu pour ce cluster (Figure 25) présente des bandes intenses provenant du stretching des ligands CO à 1911, 1877 et 1814 cm^{-1} . Ces valeurs indiquent que les ligands CO sont attachés au cœur métallique de façon pontante et coiffante.

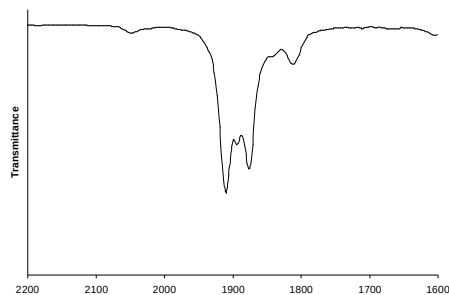


Figure 25. Spectre IR du cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$.

Le cluster a été caractérisé par RMN. Tout d'abord, la RMN¹H nous montre la présence exclusive de groupements Ph par un groupe de signaux entre 7,0 et 7,4 ppm (Figure 26a). Ensuite, la RMN³¹P présente deux signaux à 17,3 et 24,2 ppm avec une intégration de 1:2, indiquant que deux types de phosphines se trouvent dans le cluster (Figure 26b). Comme décrit pour les clusters $[Pd_{10}(CO)_{12}(P^tBu_3)_6]$ ¹¹¹

et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PET}_3)_6]$,¹¹⁸ le premier signal provient des deux phosphines présentes sur les atomes de palladium axiaux de l'octaèdre, alors que le deuxième, d'une intégration deux fois plus importante, provient des quatre phosphines liées aux atomes de palladium pontants supplémentaires.

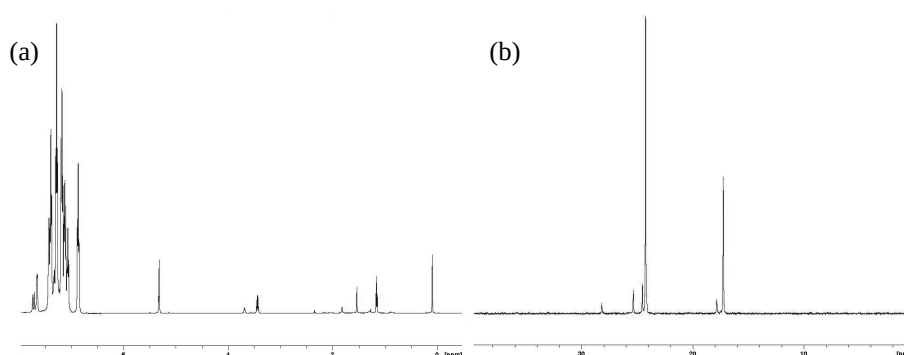


Figure 26. (a) Spectre RMN^1H et (b) spectre RMN^{31}P du cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$.

Les cristaux obtenus ont été analysés par analyse élémentaire. Les résultats sont repris dans le Tableau 4. Les valeurs obtenues expérimentalement correspondent assez bien aux valeurs calculées pour le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$.

Tableau 4. Pourcentages atomiques obtenus par analyse élémentaire et calculés pour le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$.

%	C	H	N	P
Exp.	48,0	3,2	0	7,1
Calc.	48,5	3,05	0	6,25

Des monocristaux du composé obtenu lors de cette synthèse ont été récupérés et la structure moléculaire de ce cluster a été résolue par diffraction des rayons X. Cette structure est illustrée à la Figure 27. Le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ cristallise dans le système monoclinique C2/c avec des dimensions de maille $a = 38,695(15) \text{ \AA}$, $b = 46,779(18) \text{ \AA}$, $c = 28,056(11) \text{ \AA}$ et $\beta = 132,12(3)^\circ$ (voir annexe A.

1 et A. 2). Trois unités indépendantes se trouvent dans la maille cristallographique, chacune consistant en une moitié de l'entité $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ en raison de la présence d'un axe d'ordre deux. La troisième entité de la maille est désordonnée. Cette entité occupe deux sites différents par rotation autour d'un de ces atomes de palladium. Seuls les atomes de palladium et de phosphore ont pu être affinés de manière anisotrope, ce qui explique la valeur élevée du R obtenu (voir annexe A. 1).

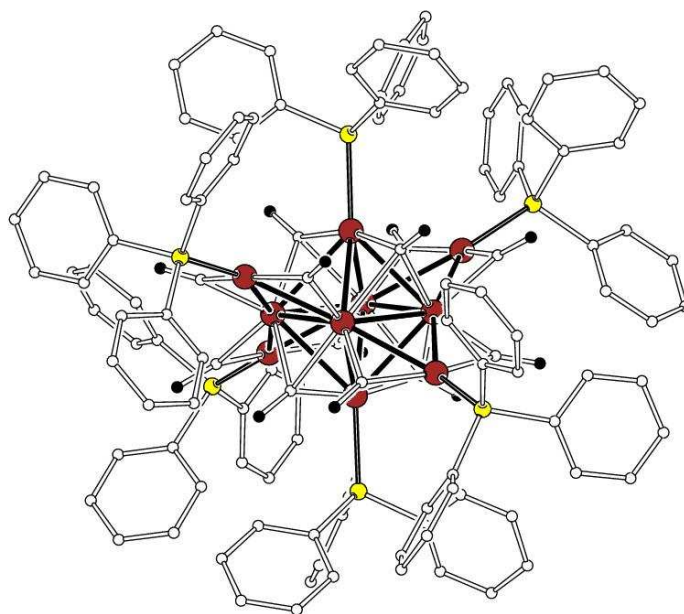


Figure 27. Structure moléculaire du cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ obtenue par diffraction des rayons X avec en bordeaux les atomes de Pd, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone, et en noir les atomes d'oxygène.

Au sein de chaque entité non désordonnée, les atomes métalliques s'organisent sous forme d'un octaèdre distordu, dont quatre arêtes co-planaires sont chacune pontées par un atome de palladium supplémentaire. Trois types de liaisons Pd-Pd peuvent également être observées : tout d'abord, les liaisons au sein de l'octaèdre, d'une longueur moyenne de 2,841 Å typique des clusters de palladium ;

ensuite les liaisons entre les atomes « équatoriaux » de l'octaèdre et les atomes pontants, d'une longueur moyenne de 2,727 Å (ces liaisons Pd-Pd sont plus courtes car elles sont pontées par des ligands carbonyles); et enfin, les distances plus longues entre les atomes de palladium « axiaux » de l'octaèdre et les atomes pontants, en moyenne de 3,491 Å, indiquant qu'il n'existe pas de liaison chimique Pd-Pd entre ces entités. Les phosphines sont liées de manière terminale à six atomes de palladium différents avec une distance moyenne Pd-P de 2,332 Å. Nous pouvons distinguer les phosphines liées aux quatre atomes de palladium pontants, des phosphines liées aux deux atomes de palladium « axiaux » de l'octaèdre, ce qui explique les deux signaux obtenus par RMN³¹P. Les CO présents dans ce cluster adoptent deux modes de coordination différents. Les huit μ_2 -CO se situent sur les arêtes Pd-Pd qui lient les atomes « équatoriaux » de l'octaèdre aux atomes pontants avec des distances moyennes Pd-C et C-O de 2,061 Å et 1,175 Å, respectivement. Les μ_3 -CO, quant à eux, coiffent quatre faces libres de l'octaèdre avec des distances moyennes Pd-C et C-O de 2,224 Å et 1,158 Å, respectivement. La Figure 28 illustre de façon plus claire la structure du cœur métallique de ce cluster sans les groupements Ph. La structure obtenue dans notre cas est semblable aux structures résolues pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]^{111}$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6]^{118}$ avec une même organisation des atomes du cœur métallique et des ligands. Les liaisons au sein de l'octaèdre central du cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ présentent une longueur moyenne identique à celle observée dans les structures homologues à base de PBU_3 ou PEt_3 (2,825(17) et 2,84 Å, respectivement), mais avec une distribution de longueurs de liaison plus grande. De plus, en raison des triphénylphosphines qui présentent un angle de cône de Tolman plus grand que PEt_3 et PBU_3 (145° au lieu de 132°), les atomes supplémentaires de palladium sont plus éloignés des atomes « axiaux » de l'octaèdre (3,300(1)-3,422(1) Å pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$ et 3,367(3)-3,374(3) Å pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6]$). En effet, l'encombrement stérique plus important de PPh_3 induit un éloignement des atomes de palladium pontants des sommets de l'octaèdre. A notre connaissance, aucune structure similaire n'existe pour les clusters homologues de platine.

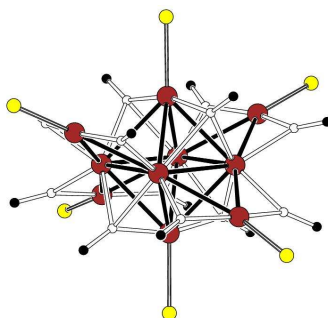


Figure 28. Structure du cœur métallique (atomes de palladium en bordeaux) du cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$ contenant les ligands CO (atomes de carbone en blanc et ceux d'oxygène en noir) et les atomes de phosphore (en jaune).

Le CVE de ce cluster est de 136 ($100 (10 \text{ Pd}) + 24 (12 \text{ CO}) + 12 (6 \text{ PPh}_3)$) et n'est pas en accord avec les prévisions pouvant être faites. Comme mentionné précédemment, le CVE calculé dépend de l'interaction considérée entre les atomes de palladium pontants et « axiaux ». Si ces atomes de palladium supplémentaires sont uniquement pontants, le CVE est de 142, alors que si ils sont considérés comme coiffants, le CVE est de 134. Aucune des deux prédictions ne coïncide avec le CVE calculé du cluster, quoique, la deuxième possibilité semble être la mieux adaptée.

II. 1. 2. 3 Synthèse de $[Pd_n(CO)_x(PPh_3)_y]$ ($n > 10$)

Enfin, lorsque 0,5 équivalent de PPh_3 a été additionné à $[Pd_2(dba)_3]$, un cluster $[Pd_n(CO)_x(PPh_3)_y]$ a été obtenu après agitation de la solution pendant 10 minutes sous un flux de CO. Le cluster a été précipité par addition d'éther à la solution de couleur noire résultante. Ce composé a été caractérisé par IR, RMN, analyse élémentaire, diffusion de lumière, TEM et absorption atomique. Aucun monocristal n'a pu être obtenu pour ce composé, et de ce fait, sa nucléarité n'a pas pu être déterminée par diffraction des rayons X comme dans les deux premiers cas.

Ce cluster a donc tout d'abord été caractérisé par spectroscopie infra-rouge. Le spectre obtenu est présenté à la Figure 29a : il présente une bande intense et large

à 1929 cm^{-1} et une autre de plus faible intensité au-delà de 2000 cm^{-1} . Cette bande intense nous indique que le cluster obtenu contient des ligands carbonylés et que ceux-ci se trouvent être majoritairement en mode pontant. Cependant, en raison de l'élargissement de cette bande vers de plus faibles nombres d'onde, il n'est pas exclu qu'une partie de ces CO soient également en mode coiffant. En superposant les spectres infra-rouge des clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$, nous pouvons observer que les bandes IR enregistrées se déplacent vers de plus grands nombres d'onde lorsqu'une plus faible quantité de PPh_3 a été engagée lors de la synthèse (Figure 29b). Le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ qui a une nucléarité plus élevée que $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ présente en effet des bandes IR à des nombres d'onde plus grands. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que le cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ suit la même tendance et qu'il possède **une nucléarité supérieure à 10 ($n > 10$)**. Cette hypothèse est confirmée par les études réalisées par C. Amiens *et al.*¹⁷¹ qui ont montré que la carbonylation de $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ en présence de PPh_3 permettait de synthétiser des nanoparticules colloïdales, et que la taille des particules formées dépendait du rapport $[\text{PPh}_3]/[\text{Pd}]$ engagé. Ainsi, plus ce rapport est petit, plus la particule formée est de grande taille et plus ses bandes IR de stretching CO se trouvent déplacées vers de grands nombres d'onde. Ceci est en accord avec nos résultats, puisque, plus le rapport $[\text{PPh}_3]/[\text{Pd}]$ engagé est petit (1,5, 0,5 et 0,25 pour $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$, respectivement), plus les bandes IR du cluster formé se trouvent à de grands nombres d'onde et plus sa nucléarité est grande. De plus, alors que les bandes IR obtenues pour $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ sont fines et bien définies, ce qui traduit la présence d'espèces moléculaires cristallisables, la bande IR obtenue dans le cas de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ est large, laissant présager la présence d'une espèce colloïdale semi-moléculaire et/ou d'une famille de molécules en solution. Dans le cas particulier des études réalisées par C. Amiens,¹⁷¹ la distribution de taille des particules formées augmente avec leur taille. Dans notre cas, le milieu réactionnel peut de fait contenir une distribution d'espèces de tailles différentes, rendant une cristallisation difficile et se

rapprochant ainsi de la famille des colloïdes. La frontière entre la chimie des colloïdes et celle des clusters moléculaires est difficile à tracer (surtout en solution) et sujette à des débats dans la littérature.⁵⁵

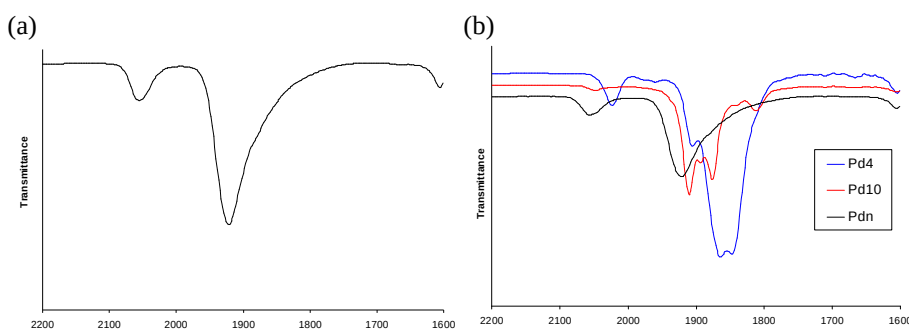


Figure 29. Spectres IR (a) du cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ et (b) des clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (bleu), $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ (rouge) et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ (noir).

Ensuite, ce cluster a été analysé par analyse élémentaire. Le contenu en C, H, N a été déterminé par combustion du solide alors que les contenus en P et Pd ont été déterminés par ICP-OES, après dissolution du solide dans un acide. Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 5. Ces valeurs nous montrent que le cluster formé possède beaucoup plus d'atomes de palladium en son cœur que les clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$. En effet, les quantités de C, H et P contenues dans $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ sont bien inférieures à celles obtenues pour les clusters Pd₄ et Pd₁₀. Une diminution du pourcentage de ces éléments avait déjà été observée en passant du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ au cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$, indiquant la formation d'un composé de plus grande nucléarité. L'analyse élémentaire confirme donc l'hypothèse selon laquelle ce cluster possède une nucléarité supérieure à 10, émise à partir des analyses infra-rouge.

Tableau 5. Pourcentages atomiques obtenus par analyse élémentaire de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$.

%	C	H	N	P	Pd
Exp.	23,82	1,35	0	2,54	60,12

Ce composé a été également analysé par RMN. La RMN³¹P ne présente aucun signal significatif. Or, du phosphore est observé par analyse élémentaire. Il se peut que les atomes de phosphore fixés au cluster ne soient pas détectés par RMN en raison du nombre important d'atomes de palladium présents dans le cœur métallique, diminuant la réponse des ligands. La RMN¹H présente des signaux correspondant à des groupements phényles, mais de très faible intensité, appuyant ce qui avait été observé en RMN³¹P.

En l'absence de monocristaux et afin de déterminer la nucléarité de ce composé et sa formule exacte, différentes analyses complémentaires ont été menées. Tout d'abord, nous avons voulu déterminer le rayon du cluster formé. Des mesures de diffusion de lumière ont été entreprises. Il a été déterminé qu'une solution de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ dans le toluène contient des particules d'un diamètre de 38 nm avec une distribution de tailles très étroite. Cette taille est excessive pour des clusters moléculaires ou des petits colloïdes. Cette technique prend en considération les couches de solvation autour du cluster et il est donc très difficile d'en déduire ensuite sa taille réelle ainsi que sa nucléarité. Des analyses TEM ont donc été tentées ensuite. Le but était de comparer les tailles des cœurs métalliques observés pour $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$. Connaissant la nucléarité des deux premiers clusters, la nucléarité du troisième aurait pu être déterminée par extrapolation. Malheureusement, les images obtenues pour les trois composés ne permettent pas d'observer des clusters isolés et aucune information n'a pu en être tirée.

Enfin, des analyses par absorption atomique ont été menées pour déterminer le contenu en palladium de ce cluster par comparaison avec les clusters Pd_4 et Pd_{10} . Dans ces expériences, 5 mg de chacun des trois clusters ont été dissous dans de l'eau régale et analysés par absorption atomique. Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 6. Premièrement, nous pouvons remarquer que les valeurs expérimentales et les valeurs calculées concordent pour Pd_4 et Pd_{10} . Deuxièmement,

nous remarquons que le nombre de moles de palladium contenues dans $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ est bien plus grand que dans le cas des clusters Pd_4 et Pd_{10} pour une même quantité de composé analysée. Cette analyse confirme le fait que Pd_n est un cluster de grande nucléarité, voire une particule colloïdale.

Tableau 6. Résultats d'absorption atomique pour des solutions contenant 5 mg de cluster Pd_4 , Pd_{10} ou Pd_n .

Cluster	Nucléarité	Nombre de moles de Pd contenues dans 5 mg de cluster	
		Exp.	Calc.
$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4	$1,103.10^{-5}$	$1,121.10^{-5}$
$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$	10	$1,625.10^{-5}$	$1,681.10^{-5}$
$[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$	?	$3,045.10^{-5}$	/

Etant donné ces tentatives infructueuses visant à déterminer la nucléarité du cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ de manière expérimentale, des calculs sur base des résultats de l'analyse élémentaire (Tableau 5) ont été entrepris. Cette analyse donne la teneur des éléments C, H, P et Pd en pourcentage contenu dans le cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$. Par soustraction, le contenu en O peut être calculé : 12,17 %. Ensuite, le pourcentage de chaque élément peut être divisé par sa masse molaire afin d'obtenir le nombre de moles relatif de chacun de ces éléments dans le cluster (Tableau 7). Nous remarquons dans le Tableau 7 que le cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ présente donc un nombre de moles d'oxygène relatif de 0,761. Celles-ci ne peuvent provenir que des ligands CO. Par contre, le carbone présent dans ce cluster provient à la fois des ligands CO et des ligands PPh_3 . De ce fait, s'il y a 0,761 moles de ligands CO, le reste des moles de carbone ($1,222 = 1,983 - 0,761$) provient des ligands PPh_3 . Ceci concorde avec le nombre de moles de phosphore et d'hydrogène, puisque $0,082 \times 18 = 1,476$, c'est-à-dire à peu près la quantité de C (1,222) et que $0,082 \times 15 = 1,23$, c'est-à-dire à peu près la quantité de H (1,35). Sur base de ces résultats, nous pouvons calculer le rapport entre le nombre de CO, PPh_3 et de Pd. Par

atome de palladium, le nombre de CO (1,35) a été trouvé en divisant le nombre de moles de CO par le nombre de moles de Pd. Le nombre de PPh₃ (0,145) a été trouvé en divisant le nombre de moles de P par le nombre de moles de Pd. Nous pouvons donc conclure que le cluster [Pd_n(CO)_x(PPh₃)_y] présenterait une formule hypothétique [Pd₁(CO)_{1,35}(PPh₃)_{0,145}]_N.

Tableau 7. Pourcentage et nombre de moles relatif des éléments Pd, C, P, O et H présents dans le cluster [Pd_n(CO)_x(PPh₃)_y].

	Pd	C	P	O ^a	H
Analyse élémentaire (%)	60,12	23,82	2,54	12,17	1.35
Masse molaire (g/mol)	106,41	12,011	30,974	16	1
Nombre de moles relatif	0,565	1,983	0,082	0,761	1,35

Il est évident que tous les multiples de [Pd₁(CO)_{1,35}(PPh₃)_{0,145}] sont valables. Il n'est donc pas encore possible de se situer par rapport à la nucléarité du cluster, mais le rapport entre le nombre d'atomes de palladium et le nombre de ligands est maintenant connu. Nous avons donc multiplié cette formule hypothétique par des nombres entiers afin d'obtenir les formules probables du cluster [Pd_n(CO)_x(PPh₃)_y] pour des nucléarités allant de 10 à 561 (voir annexe A. 3). Pour chaque formule obtenue, les nombres d'atomes de palladium et de ligands (CO et PPh₃) ont été arrondis aux nombres entiers les plus proches, ce qui a induit des déviations par rapport aux pourcentages atomiques expérimentaux issus de l'analyse élémentaire. Les pourcentages théoriques ont donc été calculés pour chaque formule ainsi obtenue, de même que l'écart par rapport aux valeurs de l'analyse élémentaire. Nous proposons ensuite, comme critère de sélection parmi toutes ces formules probables, de choisir la formule présentant les écarts les moins grands avec les

^a Calculé par soustraction.

valeurs expérimentales. Dans ce cas, la formule qui s'éloigne le moins des valeurs expérimentales de l'analyse élémentaire est $[\text{Pd}_{24}(\text{CO})_{32}(\text{PPh}_3)_3]$ (voir annexe A. 3). De plus, si nous calculons le nombre de moles de palladium comprises dans 5 mg d'un tel cluster, nous trouvons $2,832 \cdot 10^{-5}$ moles, ce qui est compatible avec le nombre de moles déterminé indépendamment par absorption atomique ($3,045 \cdot 10^{-5}$, voir Tableau 6). Il est évident que nous ne pouvons affirmer avec certitude la nucléarité de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$, mais le raisonnement effectué ci-dessus permet néanmoins d'obtenir une idée plus précise à ce sujet.

II. 2 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd

Le second objectif de ce travail, en termes de synthèse de clusters, était de synthétiser des clusters mixtes Au-Pd. Tout d'abord, nous avons tenté de reproduire la synthèse d'un cluster décrit dans la littérature, $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.¹⁴⁸ Malheureusement, nous n'avons pas réussi à isoler ce composé. Le problème majeur s'est avéré être l'étape de purification par cristallisation. Un produit a été obtenu par précipitation, mais son spectre IR ne correspondait pas à celui de la littérature. Nous avons donc plutôt essayé de synthétiser des clusters mixtes Au-Pd non décrits précédemment.

Dans un premier temps, des tentatives de synthèse de clusters mixtes ont été entreprises par ce que nous appellerons des « méthodes directes ». Ces méthodes consistent à mélanger un précurseur de palladium (complexe mononucléaire ou cluster) avec un composé à base d'or en présence ou non d'un agent réducteur et/ou d'un abstracteur de chlorure. Ces tentatives se sont donc typiquement basées sur des synthèses telles que illustrées aux équations 36¹⁴⁸ et 48¹⁵⁵ de l'introduction. Cependant, ces méthodes directes ne permettent pas de prédire la structure et la stoechiométrie des composés obtenus. C'est pourquoi des efforts ont été menés systématiquement afin d'obtenir des monocristaux en fin de synthèse afin de déterminer, sans ambiguïté, la nature de l'espèce formée.

Dans un second temps, des tentatives de synthèses plus prévisibles ont été investiguées, et plus précisément, l'addition d'un fragment d'or chargé positivement à un cluster de palladium chargé négativement (voir équation 45¹⁴⁵). Dans ce cas, l'espèce formée résulte de l'addition entre les deux fragments chargés et sa stoechiométrie est prévisible. Pour ce faire, nous avons donc entrepris la réduction des clusters de palladium synthétisés (point II. 1) et nous les avons fait réagir avec des fragments d'or chargés positivement. Ces deux méthodologies distinctes ont donné des résultats qui vont être décrits dans les points suivants.

II. 2. 1 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par les méthodes directes

Les différents essais réalisés afin d'obtenir des clusters mixtes Au-Pd par les méthodes directes sont repris dans le Tableau 8. Ce tableau présente pour chaque essai les réactifs qui ont été utilisés.

Tableau 8. Essais effectués pour l'obtention de clusters mixtes Au-Pd par les méthodes directes.

Essai	Réactifs utilisés
1	$[\text{Pd}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{CO}$
2	$[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Bu}_3)_3] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{CO}$
3	$[\text{Pd}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{TIPF}_6$ sous CO
4	$[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Bu}_3)_3] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{TIPF}_6$
5	$[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Bu}_3)_3] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{TIPF}_6$ sous CO
6	$[\text{Pd}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{NaBH}_4$
7	$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{NaBH}_4 + \text{CO}$
8	$[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{CO}$
9	$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{TIPF}_6$
10	$[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{TIPF}_6$
11	$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6] + [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{TIPF}_6$ sous CO

Parmi ces 11 tentatives, seules les cinq premières ont mené à la formation de monocristaux et donc à la caractérisation du produit de réaction par diffraction des rayons X. Dans les six autres cas, la nature du produit formé, quand il y en avait un, n'a pu être identifiée avec certitude. Pour l'essai 6, le produit final obtenu s'est avéré être contaminé par le réactif de départ $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ et il a été impossible de les séparer l'un de l'autre. Lors des essais 8 et 11, aucune réaction n'a été observée. Enfin, pour les synthèses 7, 9 et 10, les caractérisations effectuées n'ont pas permis de déterminer la nature du produit obtenu.

II. 2. 1. 1 Tentative n°1

Dans cette première tentative, un flux de CO a été passé à travers une solution de THF contenant les complexes $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ et $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$. Le résidu de réaction (après évaporation du solvant) a été caractérisé par IR et RMN. La spectroscopie IR nous indique qu'un composé contenant des ligands CO a été formé (présence d'une bande intense à 1870 cm^{-1}). La RMN ^{31}P présente deux signaux à 28,1 et 97,2 ppm avec une intégration de 4:1. Il est connu que les phosphines liées à un atome d'or se caractérisent par des déplacements chimiques plus élevés que celles liées à un atome de palladium.¹⁴⁶ La différence de déplacement chimique entre les 2 signaux de la RMN ^{31}P semble indiquer que nous sommes en présence de ces deux types de phosphines. De plus, le spectre RMN ^1H , semble indiquer la présence de triphénylphosphines et de tri-*tert*-butylphosphines. Après dissolution du résidu dans un mélange THF/méthanol, des cristaux rouges ont été obtenus et ces cristaux ont pu être directement utilisés en diffraction des rayons X. Malheureusement, les cristaux obtenus ne correspondent pas à un cluster mixte Au-Pd mais au cluster homonucléaire de palladium de formule $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}.\text{CH}_3\text{OH}$. La structure cristallographique de ce cluster est représentée à la Figure 30. Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}.\text{CH}_3\text{OH}$ cristallise dans le système monoclinique C2/c avec des dimensions de maille $a = 27,254(9)\text{ \AA}$, $b = 16,016(6)\text{ \AA}$, $c = 17,938(7)\text{ \AA}$ et $\beta = 105,92(2)^\circ$ (voir annexe A. 1 et A. 2). Il s'agit du même cluster que celui obtenu

par réaction entre $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ et trois équivalents de PPh_3 (point II. 1. 2. 1), sauf que, en plus du cluster, la maille contient une molécule de THF et une molécule de méthanol (désordonnée), au lieu de deux molécules de dichlorométhane. De fait, le spectre IR et le signal à 28,1 ppm en RMN³¹P correspondent bien à ce composé. Le signal à 97,2 ppm en RMN³¹P ainsi que la possible présence de groupements ^tBu en RMN¹H proviennent donc sûrement de produits secondaires présents dans le résidu. La structure obtenue dans ce cas-ci présente la même symétrie, groupe spatial C_{2/c} (voir annexe A. 1), que les structures déterminées par Mednikov¹⁰⁵ ($[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) et R. D. Feltham ($[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$),¹⁰⁹ contrairement à $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, de groupe spatial P-1. Par contre, cette structure-ci présente un cœur métallique d'une géométrie plus proche d'un tétraèdre régulier, avec une distance entre les deux atomes de palladium non liés de 3,171(1) Å.

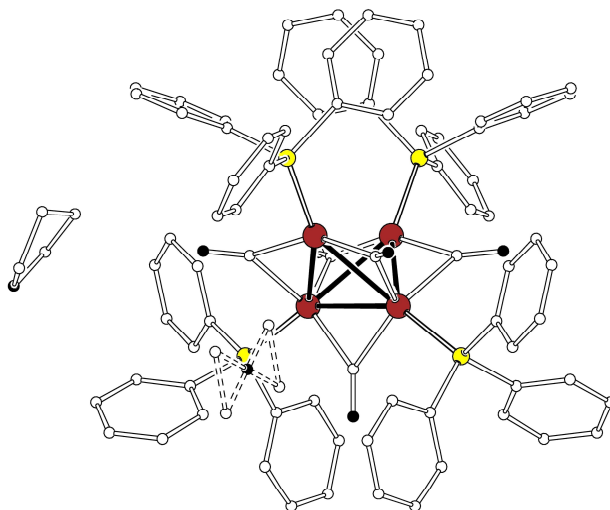


Figure 30. Structure moléculaire du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ déterminée par diffraction des rayons X, avec en bordeau les atomes de Pd, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone, et en noir les atomes d'oxygène.

II. 2. 1. 2 Tentative n°2

Lors de cette deuxième tentative d'obtention d'un cluster mixte par les méthodes directes, le cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ a directement été mis en contact avec $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ dans le THF sous atmosphère de CO. Une réaction s'est produite immédiatement et une poudre rouge a été obtenue par précipitation au méthanol. Alors qu'un cluster mixte était attendu, les spectres IR et RMN de ce précipité se trouvent être identiques à ceux obtenus pour le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$. De plus, l'analyse par absorption atomique (après dissolution) de cette poudre indique la présence majoritaire de palladium (et d'or uniquement sous forme de traces). Une autre voie de synthèse du cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ a donc été découverte au départ du cluster triangulaire $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$.

L'obtention des clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ lors de ces tentatives de synthèses de clusters mixtes, et lors de notre nouvelle voie de synthèse de cluster de palladium (point II. 1. 2), confirme que ces nucléarités sont thermodynamiquement les plus stables parmi les clusters de palladium de faible nucléarité, comme mentionné dans l'introduction page 35.

II. 2. 1. 3 Tentative n°3

Dans cet essai, le complexe de palladium $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ a réagi avec $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ sous CO en présence de TiPF_6 . Après plusieurs étapes de filtration et de dissolution, des cristaux translucides ont été obtenus par addition lente d'éther à une solution du produit dans le dichlorométhane.

Les cristaux obtenus ont été caractérisés par RMN, analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Tout d'abord, la RMN³¹P présente différents signaux. Le premier signal à -143 ppm est un septuplet caractéristique du contre-ion PF_6 avec une intégration correspondant à 1 atome de phosphore. Le reste du spectre est constitué de deux doublets à 47 et 99 ppm, chacun comptant pour un atome de

phosphore, avec une constante de couplage de 715 Hz. Ces deux doublets proviennent de la résonance entre les deux atomes de phosphore liés à un atome d'or. Ensuite, la RMN¹H présente des signaux autour de 7,5 ppm et à 1,6 ppm, indiquant la présence des groupements Ph et ^tBu, respectivement. Enfin, les résultats de l'analyse élémentaire et de la spectrométrie de masse sont repris dans le Tableau 9. Dans les deux cas, les concordances entre valeurs expérimentales et calculées confirment l'obtention d'un complexe d'or.

Tableau 9. Résultats de l'analyse élémentaire (AE) et de la spectrométrie de masse (MS) pour [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆).

AE (%)	Exp.	Calc.
C	44,1	44,6
H	5,3	5,2
N	0	0
MS (m/z)	Exp.	Calc.
[Au(PPh ₃)(P ^t Bu ₃)] ⁺	661,3	661,6
[Au(PPh ₃)(P ^t Bu ₂)] ⁺	605,2	604,5
[Au(PPh ₃)(P ^t Bu ₁)] ⁺	548,1	547,4
[Au(PPh ₃)P] ⁺	490,9	490,2
[Au(PPh ₃)] ⁺	459,0	459,3

Dans ce cas-ci, des monocristaux ont également été obtenus par diffusion lente de solvants et ont été analysés par diffraction des rayons X. Malheureusement, le composé obtenu ne correspond pas à un cluster mixte mais à un nouveau complexe d'or de formule [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆), dont la structure cristallographique est présentée à la Figure 31. Il s'agit d'un complexe d'or (I) dont les deux phosphines, de nature différente, sont liées à l'atome d'or avec un angle P-Au-P' de 178,00(3)°. Ce complexe cristallise dans un système monoclinique de groupe spatial P2₁/c. La maille obtenue contient une seule entité [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆) et est de taille a = 12,092(5) Å, b = 12,447(5) Å, c = 21,980(8) Å, et β = 102,65(2)° (voir annexe A. 1 et A. 2). Les distances Au-P

sont de 2,307(1) Å et de 2,328(1) Å, respectivement pour PPh_3 et P^tBu_3 . Cette différence entre les distances de liaisons Au-P peut provenir de la différence d'angle de cône de Tolman qui existe entre PPh_3 (145°) et P^tBu_3 (182°), et donc de la différence d'encombrement stérique de part et d'autre de l'atome d'or. La phosphine la plus encombrée présente la distance Au-P la plus longue. La distance Au-P présente dans ce composé pour PPh_3 est identique à la distance de liaison observée dans d'autres composés analogues. Par exemple, dans le complexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2](\text{TCNQ})$, les distances Au-P sont de 2,309(1) Å.¹⁷² De plus, dans ce complexe, l'angle P-Au-P' est de $180,0^\circ$, ce qui semble indiquer que l'angle de $178,00(3)^\circ$ observé dans notre cas proviendrait également de la différence d'encombrement stérique entre les deux phosphines. Dans le complexe mixte $[\text{Au}(\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)]$, l'angle P-Au-P' est de $179,0(2)^\circ$.¹⁷³ Dans ce cas, les ligands se situent en position décalée l'un par rapport à l'autre si le complexe est observé selon l'axe P-Au-P', ce qui n'est pas le cas pour $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$ où les ligands sont quasiment éclipés.

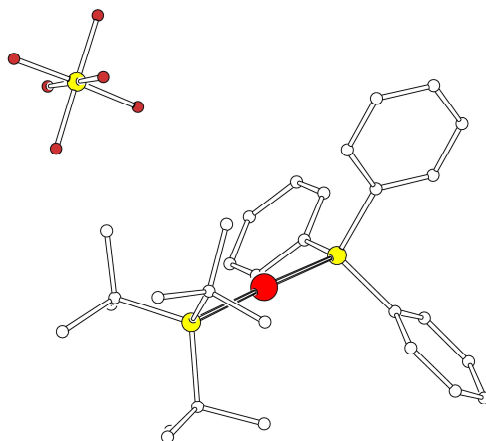


Figure 31. Structure cristalline du complexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$ déterminée par diffraction des rayons X, avec en rouge l'atome d'or, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone, et en orange les atomes de fluor.

II. 2. 1. 4 Tentative n°4

Dans ce quatrième essai, la synthèse envisagée est similaire à celle utilisée lors de la tentative n°3, sauf que c'est le cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ qui a été engagé dans la réaction sous atmosphère inerte d'azote. A nouveau, après diverses étapes de filtration et de dissolution, la cristallisation par diffusion de solvants a permis l'obtention de monocristaux. Ceux-ci, une fois de plus, ne correspondent pas à un cluster mixte mais à un complexe d'or semblable à celui obtenu par la tentative n°3 mais de formule $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$. La structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X est illustrée à la Figure 32. Le complexe $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$ cristallise dans le système trigonal R-3c avec des dimensions de maille $a = 11,492(4) \text{ \AA}$, $b = 11,492(4) \text{ \AA}$, $c = 52,518(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (voir annexe A. 1 et A. 2). Il s'agit d'un complexe d'or (I) dont les deux phosphines sont cette fois-ci de nature identique (P^tBu_3) et sont liées à l'atome d'or en formant un angle de 180° . Un axe d'ordre 3 passe au travers des liaisons P-Au-P'. Cette symétrie parfaite provient de l'encombrement important apporté par les P^tBu_3 de part et d'autre de l'atome d'or. Les distances de liaisons Au-P, dans le complexe $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$, sont de $2,316(4) \text{ \AA}$, c'est-à-dire plus courtes qu'au sein du complexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$. Nous pouvons également remarquer dans ce complexe $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$ que les substituants des phosphines sont en position décalée selon l'axe P-Au-P' et plus en position éclipsée comme observé précédemment pour $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$. Le complexe $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]^+$, déjà connu, a été cristallisé précédemment, mais avec les contre-ions Cl^- et BF_4^- .^{174,175} Le complexe obtenu ici est isostructural aux complexes $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{Cl})$ et $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{BF}_4)$, avec des distances de liaisons parfaitement comparables.^{174,175} Enfin, d'autres complexes d'or contenant des phosphines identiques ont également été décrits, comme par exemple $[\text{Au}(\text{PMes}_3)_2](\text{BF}_4)$, qui présente un angle P-Au-P' de $179,72(7)^\circ$ et des distances de liaisons Au-P de $2,3525(10) \text{ \AA}$,¹⁷⁶ plus longues que celles présentes dans le complexe $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$, vraisemblablement en raison d'un encombrement stérique encore plus important des phosphines PMes_3 .

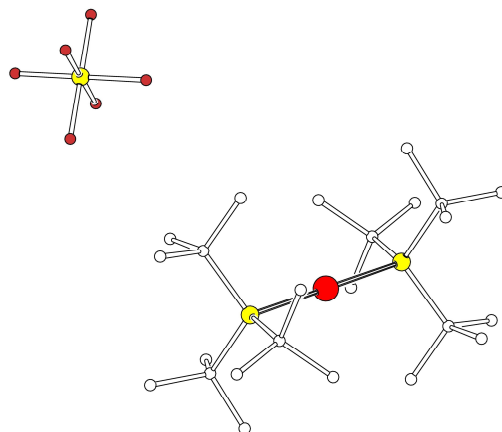


Figure 32. Structure moléculaire du complexe $[\text{Au}(\text{PBu}_3)_2](\text{PF}_6)$ déterminée par diffraction des rayons X, avec en rouge l'atome d'or, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone, en orange les atomes de fluor.

II. 2. 1. 5 Tentative n°5

Enfin, le cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)_3]$ a réagi avec le complexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ en présence de TiPF_6 sous atmosphère de CO. Une fois de plus, après diverses étapes de filtration et de dissolution, la cristallisation par diffusion de solvants a permis l'obtention de monocristaux. Ces cristaux, pour la première et unique fois, nous indiquent, après analyse par diffraction des rayons X, qu'un cluster mixte de formule $[\text{AuPd}_9(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)$ a été obtenu. La structure moléculaire obtenue par cristallographie est illustrée à la Figure 33. Ce cluster cristallise selon un système trigonal de groupe spatial R-3. La maille obtenue contient une seule entité $[\text{AuPd}_9(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)$ avec trois molécules de THF et est de taille $a = 22,520(4)$ Å, $b = 22,520(4)$ Å, $c = 39,433(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (voir annexe A. 1 et A. 2).

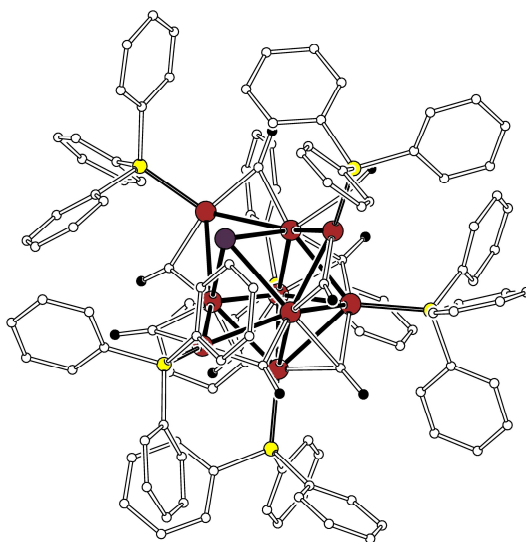


Figure 33. Structure moléculaire du cluster $[\text{AuPd}_9(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6) \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ déterminée par diffraction des rayons X, avec les atomes de palladium en bordeaux, l'atome d'or en mauve, les atomes de phosphore en jaune, les atomes de carbone en blanc et les atomes d'oxygène en noir. Le contre-ion et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Ce cluster peut être considéré comme constitué d'un octaèdre de palladium dont chaque arête d'une même face triangulaire est pontée par un atome de palladium supplémentaire, et dont cette même face est coiffée par l'atome d'or. L'atome d'or se lie aux atomes de palladium avec une distance de 2,8369(7) Å. La position de cet atome d'or sur l'octaèdre implique une élongation des trois liaisons Pd-Pd de la face concernée (Figure 34a). La distance entre ces atomes de palladium est de 3,0917(9) Å, ce qui suggère l'absence de liaison entre ces atomes. Les autres liaisons Pd-Pd de l'octaèdre ont une valeur moyenne de 2,7501 Å. Les trois atomes de palladium supplémentaires sont liés chacun sur une arête Pd-Pd de l'octaèdre avec une distance moyenne de 2,717 Å. Nous pouvons observer, sur le cœur métallique, la présence de 3 CO coiffants (μ_3) et de six CO pontants (μ_2). Alors que les μ_2 -CO se situent sur les arêtes des atomes de palladium supplémentaires avec des distances moyennes Pd-C et C-O de 2,064 Å et 1,148 Å, respectivement, les μ_3 -CO

sont situés chacun sur une face triangulaire de l'octaèdre avec des distances moyennes Pd-C et C-O de 2,216 Å et 1,154 Å, respectivement. Les phosphines sont liées de manière terminale aux atomes de palladium avec une distance moyenne Pd-P de 2,3388 Å. Nous pouvons distinguer les phosphines situées sur l'octaèdre des phosphines liées aux trois atomes de palladium supplémentaires. Enfin, nous pouvons observer la symétrie de la molécule (Figure 34b), avec un axe de symétrie d'ordre 3 qui passe par l'atome d'or et le centre de la face opposée de l'octaèdre. Le CVE de ce cluster est de 130 ($90 (9 \text{ Pd}) + 11 (1 \text{ Au}) + 18 (9 \text{ CO}) + 12 (6 \text{ PPh}_3) - 1$ (charge positive)), ce qui n'est pas en accord avec la prévision pouvant être faite en considérant que la structure est basée sur un octaèdre complet (140). Ce cluster n'obéit pas non plus aux règles PSEPT.

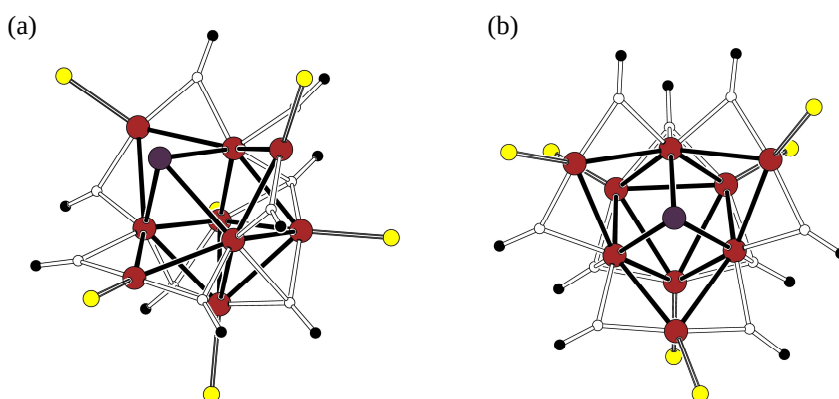


Figure 34. Structure du cœur métallique du cluster $[\text{AuPd}_9(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, avec les atomes de palladium en bordeaux, l'atome d'or en mauve, les atomes de phosphore en jaune, les atomes de carbone en blanc et les atomes d'oxygène en noir.

Il est important de noter que la nature de l'hétéroatome, mentionné comme atome d'or jusqu'à présent, n'est pas certaine. En effet, la réaction se déroule en présence de TlPF_6 et il n'est pas exclu que le thallium soit incorporé dans la structure au lieu de l'or. Le TlPF_6 , dans ces synthèses, joue le rôle d'abstracteur de chlorure (présent dans le précurseur d'or) par précipitation de TlCl . A ce sujet, il a

déjà été observé que Tl peut être incorporé dans la structure d'un cluster mixte au lieu de Au.¹⁷⁷ En effet, lors d'une tentative de synthèse d'un cluster mixte Au-Pd à partir de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_6]$ et $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ en présence de TlPF_6 , le cluster $[\text{Tl}_2\text{Pd}_{12}(\text{CO})_9(\text{PEt}_3)_9](\text{PF}_6)_2$ a été obtenu. Celui-ci avait été dans un premier temps pris pour son analogue $\text{Au}_2\text{Pd}_{12}$. Le problème est que l'or et le thallium sont indiscernables par diffraction des rayons X. Pour déterminer si dans notre structure il s'agit d'or ou de thallium, nous avons essayé de caractériser plus en détail ce composé. Malheureusement, cette synthèse s'est avérée non reproductible et nous n'avons jamais réussi à réobtenir les cristaux désirés. Nous n'avons donc pas pu caractériser ce cluster par d'autres techniques (IR, RMN,...) et nous ne sommes pas en mesure de déterminer si cet atome de nature différente est un atome d'or ou un atome de thallium. Cependant, il est intéressant de constater que la structure du cluster $[\text{Tl}_2\text{Pd}_{12}(\text{CO})_9(\text{PEt}_3)_9](\text{PF}_6)_2$ présente des distances de liaisons Tl-Pd plus longues (2,858(1)-3,042(1) Å et 2,847(1)-2,930(1) Å) que les distances Pd-M (M = Au ou Tl) observées dans notre cas, ce qui pourrait suggérer que nous serions plutôt en présence d'un atome d'or, puisque celui-ci présente un rayon atomique plus petit (144 pm) que le Tl (171 pm). Malheureusement, une telle hypothèse ne peut être validée avec certitude puisque les distances de liaisons Au-Pd dans d'autres clusters mixtes Au-Pd peuvent varier : par exemple, elles se situent dans la gamme 2,911(3)-2,984(2) Å pour le cluster $[\text{Au}_2\text{Pd}_{14}(\text{CO})_9(\text{PMe}_3)_{11}](\text{PF}_6)_2$ ¹⁵⁵ et entre 2,787(1)-2,911(1) Å et 2,810(1)-2,870(1) Å pour le cluster $[\text{Au}_2\text{Pd}_{21}(\text{CO})_{20}(\text{PMe}_3)_{10}]$.¹⁵⁶

II. 2. 2 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par addition d'un fragment d'or chargé positivement à un cluster de palladium réduit

Comme mentionné plus haut, la deuxième méthode investiguée pour synthétiser des clusters hétéronucléaires Au-Pd consiste à additionner un fragment d'or chargé positivement à un cluster de palladium chargé négativement. Dans ce cas, le résultat de la réaction est prévisible puisque le produit formé résulterait simplement de l'addition entre les deux fragments chargés. Pour ce faire, nous avons

entrepris dans un premier temps de réduire les clusters de palladium synthétisés précédemment pour leur conférer une charge négative et dans un deuxième temps, d'ajouter ces clusters réduits à des fragments d'or chargés positivement.

II. 2. 2. 1 Réduction des clusters de palladium

Il existe différentes méthodes pour réduire les clusters moléculaires.^{24,37,178} Les clusters peuvent être réduits (i) par NaBH_4 , qui permet d'obtenir l'hydrure correspondant et donc de former une espèce chargée une fois négativement,²⁴ (ii) par du Na métallique, ce qui mène à des composés chargés deux fois négativement,¹⁷⁸ et (iii) par un mélange KOH/MeOH , qui provoque l'abstraction d'un ligand CO, après attaque du fragment MeO^- formé *in situ*, en laissant deux charges négatives sur le cluster.³⁷

Les différents clusters de palladium synthétisés précédemment (c'est-à-dire $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_5]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$) ont été soumis à des tests de réduction. Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$ est un cluster très sensible qui se dégrade très rapidement en solution. Il n'a donc pu être utilisé dans aucune sorte de réaction. Tout d'abord, la réduction par un mélange KOH/MeOH s'est avérée inefficace par manque de réactivité du fragment MeO^- , formé *in situ*, vis-à-vis des clusters de palladium. Ensuite, la réduction par du Na métallique s'est avérée efficace mais aucun produit stable n'a pu être isolé. Ce mode de réduction a été abandonné par la suite en raison de sa grande difficulté de mise en œuvre. Comme mentionné dans la littérature, la quantité de Na ajoutée au mélange réactionnel influence la nature de l'espèce réduite formée.¹⁷⁸ Or, il s'est avéré très difficile, à chaque tentative de réduction, de peser précisément et rapidement la quantité nécessaire de Na sans l'altérer, ce qui pose bien évidemment des problèmes de reproductibilité. Enfin, la réduction des clusters de palladium par NaBH_4 s'est avérée très efficace, ce qui en fait la méthode de réduction la plus appropriée pour ces clusters, permettant d'obtenir des espèces chargées une fois négativement.

La réduction des clusters par NaBH_4 a été suivie par spectroscopie infra-rouge, permettant d'observer, par un déplacement des bandes de stretching CO, si les clusters réagissent et s'ils sont réduits. Le cluster $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ s'est avéré sensible à la réduction : il se dégrade en cours de réaction. Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ ne s'est pas montré suffisamment réactif vis-à-vis de NaBH_4 . Par contre, la réduction des quatre autres clusters de palladium a été couronnée de succès et a été confirmée par le déplacement de leurs bandes ν_{CO} en IR vers des nombres d'onde plus petits. En effet, l'augmentation de la densité électronique du cluster par réduction induit une augmentation de la tendance π -accepteur des ligands CO, ce qui diminue l'ordre de la liaison C-O car ils reçoivent des électrons dans une orbitale π^* antiliante. Ce déplacement des bandes IR en cours de réaction est illustré à la Figure 35. Nous observons distinctement que les bandes IR des clusters, après réaction avec NaBH_4 (en bleu), se trouvent à des nombres d'onde plus petits que celles des clusters de départ (en rouge). Ces analyses IR permettent donc de conclure que les clusters de palladium ont été réduits par NaBH_4 et qu'ils sont chargés négativement. Cependant, les spectres IR présentés ici sont les spectres du milieu réactionnel et non du composé réduit isolé à l'état solide. Des efforts ont donc été mis en œuvre pour isoler ces composés réduits par addition d'un contre-ion. Ces expériences ont été réalisées pour les clusters $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_5]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$. En effet, le cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ s'est montré sensible à la réduction, ne permettant pas d'obtenir un bon rendement à cause de dégradation partielle. Dans les trois autres cas, le contre-ion NEt_4^+ , introduit sous forme de NEt_4Br , s'est avéré être le contre-ion de choix pour stabiliser les entités réduites. Des essais avec PPNCl (chlorure de bis(triphénylphosphoranylidène)ammonium) ont également été réalisés mais n'ont pas permis de précipiter les entités réduites. La caractérisation des précipités s'est avérée très délicate, d'une part en raison de leur instabilité et d'autre part en raison des très faibles quantités en présence. De plus, ces précipités étaient constitués de particules très fines, rendant leur récupération par filtration très difficile.

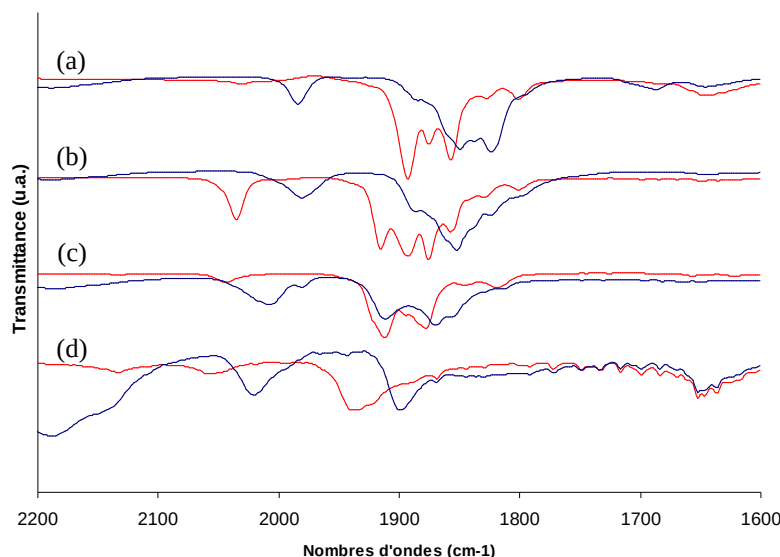


Figure 35. Spectres IR des clusters (a) $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}^n_3)_6]$, (b) $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}^n_3)_5]$, (c) $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et (d) $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$: en rouge = au départ, en bleu = réduits par NaBH_4 .

a) Réduction de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}^n_3)_6]$

Comme illustré à la Figure 35, le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}^n_3)_6]$ a été réduit par NaBH_4 et précipité, après addition du contre-ion, sous forme d'un cluster de formule hypothétique $(\text{NEt}_4)[\text{Pd}_{10}\text{H}_x(\text{CO})_{12}(\text{PBu}^n_3)_6]$ où $x = 0$ ou 1 . Ce composé a été caractérisé par IR, montrant une bande de faible intensité à 1885 cm^{-1} . Il a également été caractérisé par RMN. La RMN ^{31}P présente des signaux à 47,5 ppm, 22,0 ppm, 5,8 ppm et 0,0 ppm, indiquant que le produit obtenu est différent du produit de départ. La RMN ^1H présente des groupements de signaux à 0,9 ppm, 1,3 ppm et 3,3 ppm (quadruplet), indiquant la présence des groupements Bu et du contre-ion. La présence d'un hydruure dans le cluster n'a pas pu être mise en évidence, or NaBH_4 joue a priori le rôle de donneur d'hydruure.²⁴ Cet hydruure est normalement observable par RMN ^1H à des déplacements chimiques négatifs,¹⁷⁹ ce qui n'a pas été le cas ici. Il se peut cependant que l'hydruure ait un déplacement

chimique positif en RMN¹H. Cela a été observé pour différents composés de palladium.^{180,181} Dans notre cas, il se peut donc que le signal RMN¹H d'un hydruure soit perdu dans les signaux des autres ligands et du contre-ion. Il a également été montré que la réaction de NaBH₄ avec un complexe de palladium n'implique pas forcément l'incorporation d'un hydruure dans la structure finale.¹⁸² Cette dernière possibilité semble quand même moins probable en raison du comportement bien connu des hydruures en chimie des clusters.

b) Réduction de [Pd₁₂(CO)₁₇(PBuⁿ₃)₅]

Comme illustré à la Figure 35, le cluster [Pd₁₂(CO)₁₇(PBuⁿ₃)₅] a aussi été réduit par NaBH₄ et précipité, après addition du contre-ion, sous forme d'un cluster de formule hypothétique (NEt₄)[Pd₁₂H_x(CO)₁₂(PBuⁿ₃)₆] où x = 0 ou 1. Ce composé a été caractérisé par IR, RMN et diffraction des rayons X. Son spectre IR présente une bande de faible intensité à 1887 cm⁻¹. La RMN³¹P présente des signaux à -3,6 ppm, 0,1 ppm et 47,5 ppm, indiquant que les phosphines présentes sur le cluster sont devenues non équivalentes chimiquement et que le produit obtenu est différent du produit de départ (un seul signal à 6,5 ppm). La RMN¹H présente des groupements de signaux à 0,9 ppm, 1,4 ppm et 3,2 ppm (quadruplet), indiquant la présence des groupements Bu et du contre-ion. Dans ce cas-ci, des monocristaux ont été obtenus et la structure cristalline du cluster réduit a été résolue par diffraction des rayons X. Cette structure est illustrée à la Figure 36. Ce cluster cristallise selon un système triclinique de groupe spatial P-1. La maille obtenue est de taille a = 11,450(3) Å, b = 17,130(7) Å, c = 17,144(7) Å, α = 115,18(2)°, β = 103,03(2)° et γ = 102,78(2)° (voir annexe A. 1 et A. 2). L'information importante à tirer de cette structure est la présence du contre-ion dans la maille cristalline, ce qui confirme que le cluster est bien chargé négativement et que NaBH₄ est donc un bon agent de réduction pour ces clusters de palladium. Le cœur métallique consiste en un octaèdre fortement distordu où six des huit faces sont coiffées par un atome de palladium supplémentaire. Dans

ce cas-ci comme dans le précédent, la présence de l'hydrure dans le cluster n'a pas pu être mise en évidence ni par RMN, ni par diffraction des rayons X.

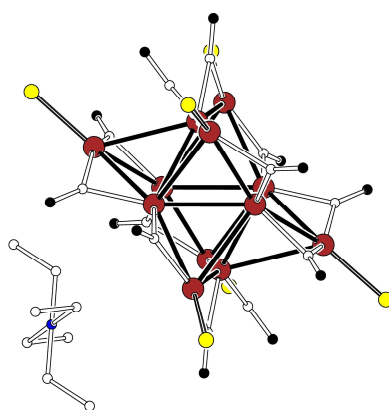


Figure 36. Structure moléculaire du cluster $(NEt_4)[Pd_{12}H_x(CO)_{12}(PBu^i_3)_6]$ obtenue par diffraction des rayons X, avec en bordeaux les atomes de Pd, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone, en noir les atomes d'oxygène, et en bleu, l'atome d'azote. Les groupements Bu des phosphines ne sont pas représentés et le contre-ion très désordonné a été figé par souci de clarté.

c) Réduction de $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$

Comme illustré à la Figure 35, le cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$ a également été réduit par $NaBH_4$ et précipité, après addition du contre-ion, sous forme d'un cluster de formule hypothétique $(NEt_4)[Pd_{10}H_x(CO)_{12}(PPh_3)_6]$ où $x = 0$ ou 1 . Ce composé a été caractérisé par IR et RMN. Le spectre IR présente des bandes à 2008, 1980, 1968, 1870 et 1855 cm^{-1} . La RMN ^{31}P présente un signal d'intensité importante à 18,9 ppm, indiquant une modification par rapport au produit de départ et la présence de phosphines équivalentes. La RMN 1H présente des signaux autour de 7,2 ppm, qui semblent indiquer la présence des groupements Ph des phosphines du cluster dans le précipité. Des signaux entre 0 et 4 ppm restent non attribués et semblent indiquer la présence d'impuretés, sans mettre facilement en évidence la

présence du contre-ion. Ce spectre RMN¹H présente également un singulet de faible intensité à -11 ppm, indiquant cette fois la présence probable d'un hydrure dans le cluster réduit (Figure 37). Nous proposons donc la formulation (NEt₄)[Pd₁₀H(CO)₁₂(PPh₃)₆] pour le produit obtenu.

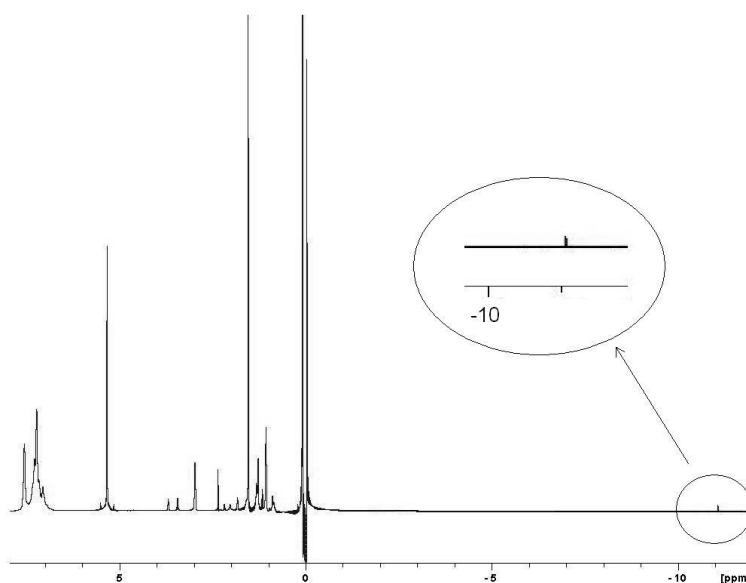


Figure 37. RMN¹H du cluster (NEt₄)[Pd₁₀H(CO)₁₂(PPh₃)₆].

II. 2. 2. 2 Addition d'un fragment d'or chargé positivement aux clusters de palladium réduits

L'étape suivante a consisté à ajouter un fragment d'or chargé positivement aux clusters réduits. A cause de la difficulté de récupération des précipités de clusters réduits, les fragments d'or ont été ajoutés directement aux solutions de clusters réduits sans isoler ces espèces sous forme solide. Les trois clusters de palladium réduits, [Pd₁₀H_x(CO)₁₂(PⁿBu₃)₆]⁻ (x = 0 ou 1), [Pd₁₂H_x(CO)₁₇(PⁿBu₃)₅]⁻ (x = 0 ou 1) et [Pd₁₀H(CO)₁₂(PPh₃)₆]⁻ ont donc tour à tour été mis en contact de deux précurseurs d'or différents : le complexe commercial [Au(PPh₃)Cl] et le nouveau complexe [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆) obtenu lors d'une tentative de synthèse de cluster

mixte Au-Pd (cfr. point II. 2. 1. 3). Dans tous les cas, nous avons pu observer le déplacement des bandes IR vers de plus grands nombres d'onde (Figure 38). Ce déplacement, provenant d'une diminution de la population des orbitales π^* antiliantes des ligands CO, indique que les clusters réduits ont bien été neutralisés par addition de fragments d'or chargés positivement. Les positions des bandes obtenues sont différentes de celles observées avant réduction pour les clusters non réduits. En raison de l'instabilité des composés formés, il s'est avéré impossible de purifier les produits de réaction de manière classique par chromatographie. Des efforts ont donc été menés pour précipiter ou cristalliser ces produits. Malheureusement, aucun cluster mixte Au-Pd n'a pu être isolé de cette manière.

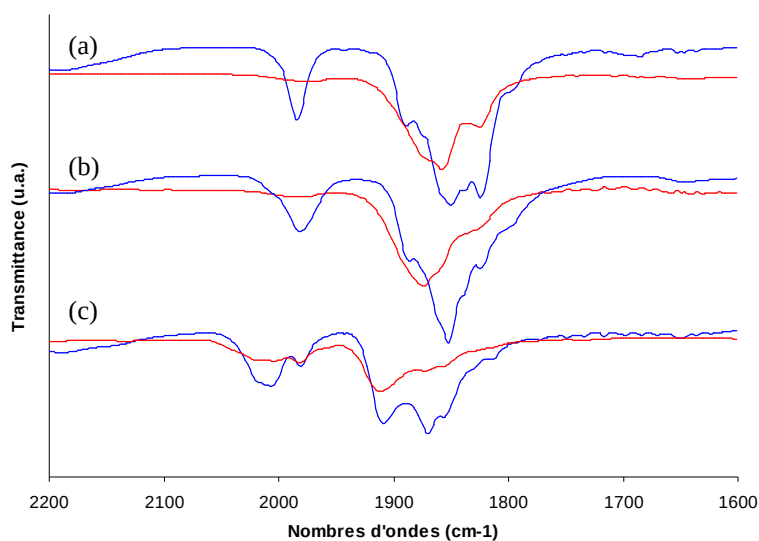


Figure 38. Spectres IR des clusters (a) $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}^n_3)_6]$, (b) $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}^n_3)_5]$ et (c) $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$: en bleu = réduits par NaBH_4 , en rouge = après addition de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ aux clusters réduits.

II. 3 Synthèse de clusters de ruthénium

La chimie des clusters de ruthénium est une chimie assez riche comparée à celle des clusters de palladium.⁹⁵ Ainsi, différents clusters homonucléaires de ruthénium de nucléarités différentes peuvent être facilement obtenus. Dans le cadre de ce travail, trois clusters de ruthénium vont nous servir de clusters de départ pour obtenir ensuite des clusters mixtes à base de ruthénium. Il s'agit du cluster triangulaire $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, du cluster octaédrique $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ et du cluster pyramidal à base carrée $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$. La Figure 39 montre les structures de ces trois composés. Les structures des clusters $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ et $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ sont en accord avec la règle des 18 électrons (respectivement 48 électrons de valence avec trois liaisons Ru-Ru, et 74 électrons de valence avec huit liaisons Ru-Ru). Ces deux espèces correspondent donc à des « clusters EAN ». Par contre, la structure du cluster $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ (86 électrons de valence) ne peut être rationalisée que dans le cadre de la théorie PSEPT, qui prévoit un octaèdre de type *closo* c'est-à-dire avec les six sommets occupés. Dans les clusters $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ et $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$, l'atome de carbone, qui contribue pour 4 électrons au compte électronique total, apparaît comme carbone interstitiel, au même titre que le carbone couramment dissous dans les réseaux métalliques (« carbures interstitiels »).

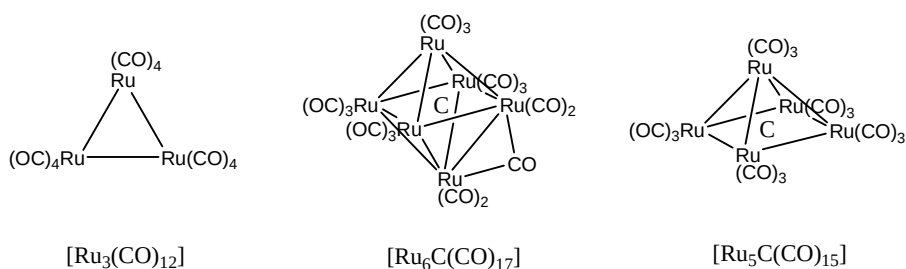


Figure 39. Structure des clusters $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ et $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$.

Le cluster $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ est obtenu à partir de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ qui est lui-même synthétisé à partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Ce sont des précurseurs de choix puisque

faciles à réduire en leurs analogues $(PPN)_2[Ru_6C(CO)_{16}]$ et $(PPN)_2[Ru_5C(CO)_{14}]$, beaucoup plus réactifs, puisque chargés négativement. Ils pourront donc réagir avec des fragments métalliques chargés positivement de manière sélective.

II. 3. 1 Synthèse de $[Ru_6C(CO)_{17}]$

Le cluster $[Ru_6C(CO)_{17}]$ a été obtenu à partir de $[Ru_3(CO)_{12}]$ par une réaction sous haute pression d'éthylène (30 bars) et à haute température (165°C) menée dans un autoclave. Le cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ peut être obtenu commercialement ou également être synthétisé en autoclave à partir de $RuCl_3$. Le cluster $[Ru_6C(CO)_{17}]$ a été isolé sous forme de cristaux rouge-pourpre. Les bandes IR obtenues à 2068 et 2047 cm^{-1} correspondent parfaitement aux valeurs de la littérature (2066 et 2045 cm^{-1}),³⁶ ce qui permet d'affirmer que le cluster souhaité a bien été obtenu. Le carbone interstitiel inséré dans la structure du produit provient de la rupture de la liaison C-O d'un des ligands présent initialement, *via* un intermédiaire où C et O sont liés au cœur métallique.¹⁸³

II. 3. 2 Synthèse de $[Ru_5C(CO)_{15}]$

Le cluster $[Ru_5C(CO)_{15}]$ a été obtenu, sous forme de cristaux rouges, à partir du cluster $[Ru_6C(CO)_{17}]$ par une réaction à haute pression (90 bars) sous monoxyde de carbone et à haute température (90°C) menée dans un autoclave. Les bandes IR obtenues à 2068, 2034 et 2018 cm^{-1} correspondent aux valeurs de la littérature (2067, 2034 et 2015 cm^{-1}),³⁶ ce qui permet d'affirmer aussi la réussite de la synthèse. L'atome de ruthénium perdu par molécule de cluster est éliminé sous forme de $[Ru(CO)_5]$.³⁶ Nous pouvons donc parler de carbonylation « dégradante » pour cette réaction.

II. 3. 3 Synthèse de $(PPN)_2[Ru_6C(CO)_{16}]$

Le cluster $[Ru_6C(CO)_{17}]$ a été réduit par l'arrachement d'un ligand CO par le fragment MeO^- formé *in situ* à partir de KOH en présence de méthanol. Une

preuve de ce mécanisme a été obtenue par spectrométrie de masse et cristallisation de l'intermédiaire $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{COOMe})]^-$.¹⁸⁴ Le produit de la réduction de couleur rouge a été obtenu par précipitation grâce à l'ajout de son contre-ion sous forme de PPNCl.³⁷ Ce cluster anionique est modérément stable à l'air sous forme solide et est donc stocké à basse température (5°C). Les bandes IR obtenues à 1977, 1917 et 1782 cm^{-1} correspondent aux valeurs de la littérature (1976, 1917 et 1782 cm^{-1}),³⁷ ce qui permet de conclure que le cluster souhaité a bien été obtenu. La réduction est visible par le déplacement des bandes IR par rapport au produit de départ. Le cluster $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ possède en effet deux bandes principales à 2067 et 2047 cm^{-1} . Lors de la réduction, le cluster reçoit des électrons supplémentaires qu'il délocalise dans les orbitales π^* des CO, ce qui implique une diminution du ν_{CO} . C'est bien ce que l'on constate. La théorie PSEPT permet de prédire une structure octaédrique de type *closo*.

II. 3. 4 Synthèse de $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]$

De la même manière, $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ a été réduit par un mélange KOH/méthanol.³⁷ Le produit de réduction a été isolé par précipitation grâce à l'ajout de son contre-ion sous forme de PPNCl. La poudre rouge microcristalline obtenue est conservée à basse température. Les bandes IR obtenues à 2032, 1975, 1962 et 1918 cm^{-1} coïncident également très bien avec les données de la littérature (2031, 1974, 1962, 1915 et 1747 cm^{-1}).³⁷ Le déplacement des bandes dû à la réduction est tout aussi remarquable dans ce cas-ci, puisque $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ possède des ν_{CO} apparaissant au-dessus de 2000 cm^{-1} : à 2068, 2035 et 2017 cm^{-1} . La théorie PSEPT permet cette fois-ci de prédire une structure octaédrique de type *nido*, c'est-à-dire avec six sommets dont l'un d'entre eux n'est pas occupé, ce qui peut se traduire par une pyramide à base carrée.

II. 4 Synthèse de clusters mixtes à base de ruthénium

II. 4. 1 Synthèse de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$

Le cluster de ruthénium $(PPN)_2[Ru_5C(CO)_{14}]$ réagit dans le dichlorométhane avec le complexe $[Pt(COD)Cl_2]$ en présence de silice pour donner un produit rouge correspondant au composé $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$. Les bandes IR à 2077, 2050, 2033, 2011, 1987, 1965 et 1818 cm^{-1} coïncident avec les valeurs de la littérature (2077, 2049, 2033, 2011, 1989, 1965 et 1818 cm^{-1}),³⁷ ce qui nous permet d'affirmer que le cluster mixte souhaité a bien été synthétisé. La plupart des groupements carbonyles absorbent au-dessus de 2000 cm^{-1} , ce qui permet de conclure que la grande majorité des CO sont coordonnés en mode terminal. La bande à 1818 cm^{-1} montre qu'une partie d'entre eux sont en mode pontant sur des arêtes M-M. Le déplacement des bandes IR vers des nombres d'onde plus grands indique la neutralisation du cluster de ruthénium réduit par le fragment de platine chargé positivement. En effet, nous constatons dans ce cas l'effet opposé de ce qui se déroulait lors des réductions, en partant d'une espèce chargée négativement, riche en électrons, pour arriver à un composé neutre. Dès lors, il n'y a plus d'excès électronique à délocaliser dans les orbitales π^* des CO, et la valeur des bandes ν_{CO} réaugmente. Seul un atome de platine a été additionné au cluster de ruthénium puisque que le fragment $[Pt(COD)]^{2+}$ est formé *in situ* grâce à la présence de silice qui permet l'abstraction des chlorures du complexe de platine. L'addition de ce fragment chargé deux fois positivement au cluster de ruthénium pyramidal peut mener à deux isomères : un octaèdre ou une pyramide à base carrée monocoiffée. L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 40) a permis d'élucider la structure³⁷ et de constater que l'atome de platine s'additionne sur la base carrée de la pyramide pour former un nouveau cœur métallique octaédrique de stoechiométrie Ru_5Pt . Cette structure est conforme à la prédiction de la théorie PSEPT, qui prévoit un octaèdre de type *closo*. Grâce à cette structure, nous pouvons vérifier que la majorité des

groupements carbonyles sont terminaux et observer la présence de quelques ligands CO pontants.

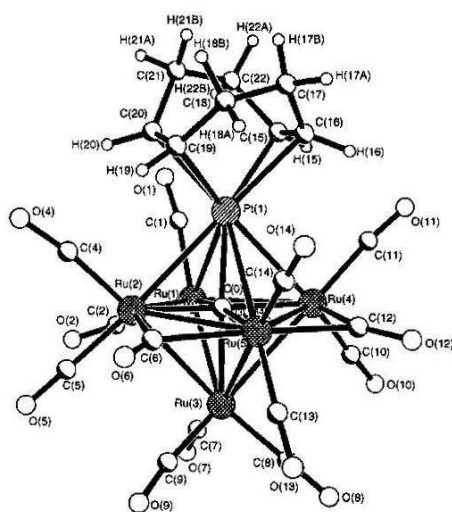


Figure 40. Structure moléculaire du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ obtenue par diffraction des rayons X.³⁷

II. 4. 2 Synthèse de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$

Le cluster de ruthénium $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ réagit avec le composé $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ à température ambiante pour donner un produit rouge correspondant au cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$. L'analyse par spectroscopie infra-rouge du composé obtenu nous fournit un spectre dont les bandes principales sont situées à 2068, 2049, 2017, 1964 et 1820 cm^{-1} . Ces bandes correspondent au cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ déjà décrit dans la littérature (ν_{CO} à 2067, 2049, 2017, 1965 et 1822 cm^{-1}),¹⁸⁵ mais synthétisé par une autre méthode. L'analyse IR nous renseigne également sur le mode de coordination des ligands CO autour du cœur métallique. Les valeurs de ν_{CO} obtenues correspondent à des CO terminaux (pour les quatre bandes au dessus de 1960 cm^{-1}) et à des CO pontants (pour la bande à 1820 cm^{-1}). Des analyses complémentaires par RMN¹H et ³¹P ont confirmé la nature du

composé.¹⁸⁶ La Figure 41 montre la structure de ce composé déterminée par cristallographie,¹⁸⁵ où les deux groupements $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ sont éloignés autant que possible l'un de l'autre, pontant deux arêtes opposées de l'octaèdre Ru_6 . Cette structure cristalline permet de vérifier que la majorité des groupements carbonyles sont terminaux. En fait, seuls deux ligands CO ont un mode de coordination μ_2 ; ils pontent les deux autres arêtes Ru-Ru restantes du plan Ru_4C qui contient les deux atomes d'or. La structure de ce composé peut être rationalisée dans le cadre de la théorie PSEPT grâce à l'analogie isolobale entre le proton et le fragment $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$. Le lien entre le fragment $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ et le cœur métallique composé des six atomes de ruthénium peut être décrit en termes de liaison multicentre comme dans le cas des hydrures pontants. Donc, le fragment $\mu_2\text{-Au}(\text{PPh}_3)$ forme des liaisons à deux électrons/trois centres et contribue au compte électronique global du cluster pour un électron.

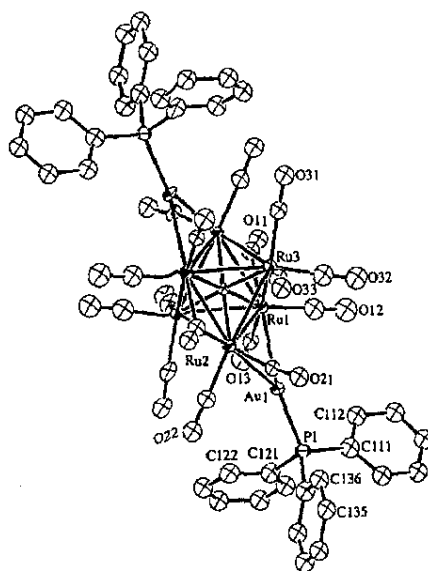


Figure 41. Structure moléculaire du cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ obtenue par diffraction des rayons X.¹⁸⁵

II. 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord montré que la synthèse de différents clusters de palladium de la littérature a été réalisée avec succès. Il s'agit des clusters $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_5]$. La réussite de ces synthèses a été confirmée par la couleur du composé isolé et par spectroscopie IR. Ensuite, nous avons découvert une nouvelle méthode de synthèse « one-step » de clusters carbonylés de palladium. Le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ réagit avec différents équivalents de triphénylphosphine, sous un flux de CO, pour donner des clusters dont la nucléarité dépend de la quantité de PPh_3 introduite. Ainsi, trois espèces de tailles différentes ont été obtenues : $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ ($n > 10$). Ce dernier cluster correspondrait à la formule $[\text{Pd}_1(\text{CO})_{1,35}(\text{PPh}_3)_{0,145}]_N$ où N serait égal à 24. Les deux premiers clusters ont été complètement caractérisés par IR, RMN, analyse élémentaire et diffraction des rayons X.

Ensuite, nous avons tenté de synthétiser des clusters mixtes Au-Pd. Pour ce faire, deux voies de synthèse différentes ont été investiguées : les méthodes dites « directes » et la réduction préalable d'un cluster de palladium pour le faire réagir avec un fragment d'or chargé positivement d'autre part. Malheureusement, aucune de ces voies de synthèse n'a permis d'isoler des clusters mixtes Au-Pd en quantités appréciables. Les méthodes « directes » ont mené à la formation de différents clusters de palladium ainsi que de complexes d'or (I), dont le nouveau composé de formule : $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$. Un composé mixte a été obtenu et caractérisé par diffraction des rayons X uniquement. Il s'agit du cluster $[\text{Pd}_9\text{M}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)$ ($\text{M} = \text{Au}$ ou Ti) dont la nature de M n'a pas pu être déterminée avec précision. Les clusters homonucléaires de palladium $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_5]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ ont été réduits par NaBH_4 avec succès. Ceci a notamment été confirmé par l'obtention de la structure cristalline d'un des produits contenant le contre-ion dans la maille. La réaction des clusters réduits avec des fragments d'or

chargés positivement a été confirmée par spectroscopie IR, mais, malheureusement, aucun composé mixte n'a pu être isolé de ces réactions. L'objectif de synthétiser des clusters mixtes Au-Pd n'ayant donc pas été atteint, seuls des catalyseurs monométalliques Pd/C préparés à partir de clusters homométalliques pourront être préparés et testés en catalyse.

Enfin, la synthèse de clusters mixtes à base de ruthénium a aussi été entreprise. Dans ce cas, deux clusters mixtes de la littérature ont été obtenus avec succès par réduction préalable de précurseurs homonucléaires de ruthénium. Il s'agit des espèces $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$. Ces clusters pourront également être déposés sur les supports catalytiques afin de servir de modèles.

Chapitre III

Fonctionnalisation du support carboné

III. 1 Introduction

Le support carboné utilisé dans ce travail est un charbon actif. Comme mentionné précédemment, ce type de matériaux est synthétisé à partir de bois, de tourbe, de lignine, de charbon ou d'écorce de noix de coco.¹⁶² Ces matières premières sont carbonisées et/ou activées pour donner des charbons actifs à grande surface spécifique. Ils sont constitués de feuillets graphitiques, dont l'organisation aléatoire et irrégulière forme les pores. Ils contiennent des hétéroatomes et notamment de l'oxygène. La quantité et la nature de ces fonctions oxygénées peuvent être déterminées et modifiées par traitement chimique.^{12,164-166} Ces matériaux présentent quelques désavantages, à savoir leur difficulté de caractérisation, leur manque de réactivité et leur hydrophobicité. Parmi les supports utilisés en catalyse hétérogène, les charbons actifs sont les moins représentés. La préparation de catalyseurs supportés sur carbone se fait généralement par imprégnation, déposition-précipitation,... sans contrôler l'interaction entre le précurseur métallique et le support. Cependant, comme détaillé dans l'introduction, le carbone possède aussi de nombreux avantages. Il est donc utile de développer une chimie de surface des charbons actifs pour pouvoir contrôler le dépôt des précurseurs métalliques et permettre ainsi une utilisation plus adéquate de ce type de supports.

En dehors des fonctions oxygénées, la chimie de surface des supports carbonés est peu développée. Ce n'est que récemment, avec l'apparition des formes nanostructurées de carbone (fullerènes et nanotubes), que des efforts ont été entrepris pour introduire des groupements fonctionnels à leur surface.¹⁸⁷⁻¹⁹³ La présence de ces groupements en surface des nanotubes a permis par exemple le greffage de métaux,¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ ou de molécules diverses (chromophores, protéines,...) pour des applications particulières telle que la synthèse de senseurs par exemple.¹⁹⁷⁻²⁰⁰

Cependant, les exemples de fonctionnalisation de surface des charbons actifs restent peu nombreux. Nous pouvons citer par exemple les travaux réalisés par A. R. Silva et ses collaborateurs qui ont permis le greffage covalent de complexes métalliques sur des charbons actifs.²⁰¹⁻²⁰⁶ Des complexes de cuivre, de vanadium ou de manganèse ont été greffés de façon covalente par l'intermédiaire de bras aminés et certains de ces complexes supportés ont été utilisés comme catalyseurs, voir comme catalyseurs énantiosélectifs par greffage d'un précurseur chiral (complexe *salen* de Mn(III)). D'autres travaux ont été effectués dans le but de greffer des complexes directement aux fonctions oxygénées.^{12,207} Les métaux greffés sont alors des métaux plutôt « durs » du début de la série de transition. Pour arriver à greffer des métaux nobles « mous » de la fin de la série de transition, présentant généralement des étages d'oxydation nuls, il est nécessaire de développer une fonctionnalisation adéquate. Plusieurs études ont été menées dans ce sens, et des complexes de métaux de la fin de la série de transition ainsi que de clusters moléculaires ont pu être greffés chimiquement sur une variété de supports afin de synthétiser, par exemple, des catalyseurs ou des senseurs de gaz.²⁰⁸⁻²¹⁷ Toutes ces études se basent sur la construction d'un bras contenant en son extrémité des phosphines. Celles-ci, étant chélatantes et composées d'atomes de phosphore « mous », présentent une forte affinité pour les métaux de la fin de la série de transition (Figure 42).^a Cette stratégie de fonctionnalisation n'a pratiquement jamais été adaptée aux charbons actifs. Un seul exemple existe dans lequel un complexe de rhodium ($[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$) a été greffé sur du charbon actif contenant des phosphines afin d'hétérogénéiser le complexe utilisable comme catalyseur.^{218,219}

^a Comme rapporté dans la littérature,²⁵⁷ les mots greffage et ancrage, souvent confondus, peuvent présenter différentes significations qui dépendent des disciplines dans lesquelles ils sont utilisés. Il est donc nécessaire de préciser que, dans le présent travail, le terme greffage est utilisé indifféremment du terme ancrage pour définir la fixation covalente de fonctions organiques sur le support carboné ou de clusters sur le support fonctionnalisé.

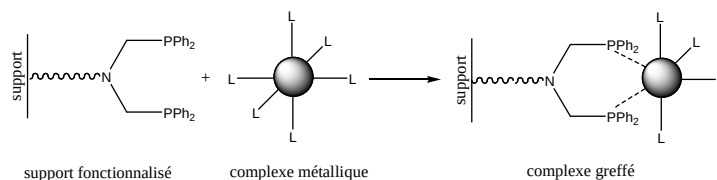


Figure 42. Illustration du greffage d'un complexe métallique sur un support fonctionnalisé avec des phosphines chélatantes. L représente un ligand présent originellement dans le complexe.

Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'il est possible de fonctionnaliser un échantillon de charbon actif afin d'y incorporer des phosphines chélatantes (Figure 43). Celles-ci pourront alors jouer le rôle d'ancres pour le greffage de complexes métalliques ou de clusters moléculaires. Ces échantillons issus de cette fonctionnalisation ont été caractérisés étape par étape et chaque étape a été optimisée tour à tour, ce qui constitue l'objet de ce chapitre.

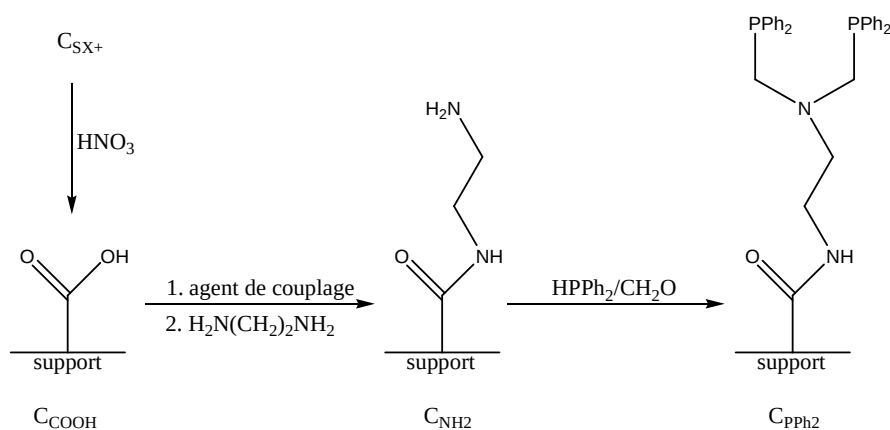


Figure 43. Stratégie de fonctionnalisation du C_{SX+} en C_{PPh_2} .

III. 2 Résultats et discussion

Le support utilisé dans ce travail est un charbon actif de type $SX+$ (qui sera noté C_{SX+}) fourni par la firme NORIT. Ce charbon a été tamisé afin de ne garder que

les particules comprises entre 50 et 100 μm . Il présente une surface spécifique de $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ et une acidité de $32 \text{ mmol}/100\text{g}$. La fonctionnalisation envisagée consiste à augmenter le nombre de fonctions acides du $\text{C}_{\text{SX}+}$ (pour donner l'échantillon de carbone oxydé qui sera noté C_{COOH}), d'introduire l'éthylènediamine grâce à un agent de couplage (afin d'obtenir un carbone présentant des amines de surface noté C_{NH_2}) et enfin de dériver l'amine primaire terminale en phosphine chélatante (noté C_{PPh_2}).

III. 2. 1 Oxydation du $\text{C}_{\text{SX}+}$ en C_{COOH}

La première étape consiste donc à augmenter le nombre de fonctions acides carboxyliques présentes en surface du $\text{C}_{\text{SX}+}$. Pour ce faire, le $\text{C}_{\text{SX}+}$ a été traité avec de l'acide nitrique en suivant une procédure établie au laboratoire.¹² L'oxydation a été réalisée avec de l'acide nitrique $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (obtention du carbone $\text{C}_{\text{COOH(a)}}$) et avec de l'acide nitrique $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ (obtention du carbone $\text{C}_{\text{COOH(b)}}$). Les charbons obtenus ont été analysés par XPS et leur acidité totale (somme des fonctions carboxyliques, lactones et phénols) a été déterminée par titrage de Boehm.¹⁶⁵ Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 10. Deux lots de carbone $\text{C}_{\text{COOH(a)}}$ ont été préparés et notés $\text{C}_{\text{COOH(a1)}}$ et $\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$. Lorsque le $\text{C}_{\text{SX}+}$ a été fonctionnalisé à l'acide nitrique $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, son acidité a été augmentée d'un facteur 10, ce qui est confirmé par l'augmentation du rapport atomique de surface O/C déterminé par XPS de 0,041 à 0,188-0,206. Par contre, lors du traitement à l'acide nitrique $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, l'acidité du support n'a été augmentée que d'un facteur 5, ce qui est également confirmé par un rapport XPS O/C intermédiaire. Le traitement de $\text{C}_{\text{SX}+}$ à l'acide nitrique induit principalement une augmentation du nombre de fonctions acides carboxyliques à sa surface, mais le nombre de fonctions lactones et phénols augmente également.¹² Les résultats des titrages de Boehm ont ensuite été utilisés pour déterminer les quantités de réactifs à engager dans les étapes ultérieures.

Tableau 10. Résultats de la première étape de fonctionnalisation. Augmentation du nombre de fonctions acides en surface du carbone.

Support	Traitement acide	Acidité déterminée par titrage de Boehm (mmol/100g)	Rapport atomique de surface XPS (O/C)
C _{5X+}	/	32,0	0,041
C _{COOH(a1)}	HNO ₃ 2,5 mol.L ⁻¹	325,9	0,188
C _{COOH(a2)}	HNO ₃ 2,5 mol.L ⁻¹	335,4	0,206
C _{COOH(b)}	HNO ₃ 0,25 mol.L ⁻¹	155,2	0,108

III. 2. 2 Réaction entre une diamine et C_{COOH} pour donner C_{NH2}

Dans un premier temps, nous avons voulu comparer différentes méthodes, décrites dans la littérature,^{194,197,202} permettant d'ajouter une amine à des fonctions acides carboxyliques supportées. Afin de faciliter cette addition, différents additifs sont utilisés. Il s'agit, dans les cas étudiés ici, de carbodiimide ou de SOCl₂. Dans le but de faciliter la caractérisation, le greffage de l'éthylènediamine a été modélisé par des amines contenant des hétéroatomes facilement quantifiables par XPS. Il s'agit plus particulièrement d'une fluoroamine, la 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine (noté H₂N-F₆) et d'une bromoamine, la 2-bromoéthylamine (noté H₂N-Br). Nous avons ainsi pu déterminer quelle était la méthode la plus adéquate pour greffer une amine sur le support C_{COOH}. Ensuite, l'éthylènediamine elle-même a été greffée sur C_{COOH}, confirmant la méthode choisie.

III. 2. 2. 1 Modélisation du greffage de H₂N(CH₂)₂NH₂ avec une amine fluorée (3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine) et une bromoamine (2-bromoéthylamine)

a) Méthode A

Cette première méthode a été inspirée de la littérature¹⁹⁷ et consiste, dans une première étape, à faire réagir le carbone oxydé (C_{COOH(b)}) avec de la

N-hydroxysuccinimide (NHS) et du 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (EDAC). Le rôle de la carbodiimide est de faciliter l'attaque du NHS sur les fonctions acides du support pour former un intermédiaire succinimidyle stable qui peut être isolé. Cet ester stable subit ensuite l'attaque nucléophile d'une amine primaire plus facilement que les fonctions acides non dérivatisées pour former un lien amide. Ce mécanisme est illustré à la Figure 44. Le carbone contenant l'ester stable à sa surface a alors été mélangé, dans une deuxième étape, à l'amine fluorée. La poudre obtenue en fin de réaction a été analysée par XPS afin de déterminer le rendement.

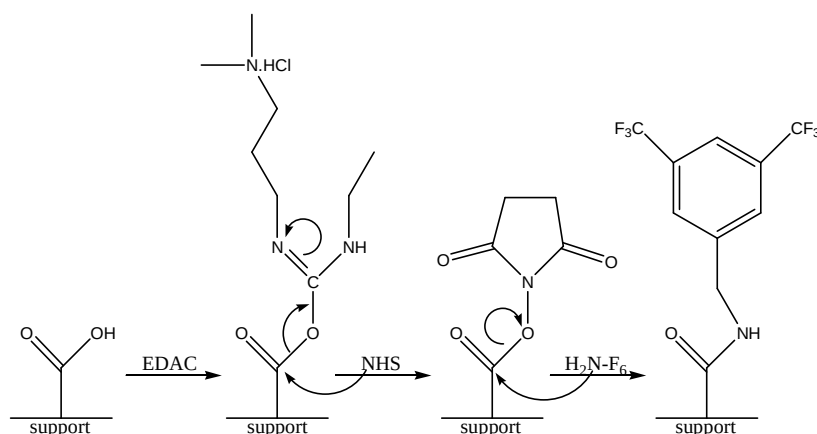


Figure 44. Mécanisme de la méthode A.

b) Méthode B

Dans cette méthode, également inspirée de la littérature,¹⁹⁴ le $C_{COOH(b)}$ a été mélangé avec du carbodiimide (EDAC), de la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et l'amine bromée. Cette méthode permet la formation d'un lien amide entre une amine primaire et des fonctions acides carboxyliques en une seule étape. A nouveau, le solide récupéré en fin de réaction a été analysé par XPS.

c) Méthode C

Cette dernière méthode, proposée par le groupe de A. R. Silva,²⁰² s'effectue en deux étapes. Tout d'abord, le support oxydé $C_{COOH(b)}$ a été activé par $SOCl_2$. Ce traitement a provoqué la formation de chlorures d'acides à la surface du support (notés C_{Cl}). Ceux-ci subissent plus facilement les attaques nucléophiles par les amines primaires que les fonctions acides non modifiées. Le mécanisme de cette méthode est illustré à la Figure 45. Le support modifié C_{Cl} obtenu a été, dans la seconde étape, mis en présence de l'amine fluorée. La poudre récupérée en fin de réaction a été analysée par XPS.

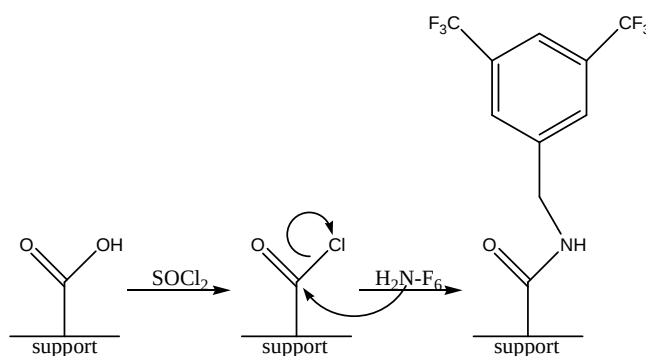


Figure 45. Mécanisme de la méthode C.

d) Résultats

Les résultats obtenus pour le greffage de H_2N-F_6 et H_2N-Br par les méthodes A, B ou C sont repris dans le Tableau 11. Les rendements de greffage ont été déterminés par calculs à partir des résultats XPS. Les amines modèles ont été greffées avec un rendement de 8,7, 2,2 et 28,6 % pour les méthodes A, B et C, respectivement. Ces valeurs indiquent que la meilleure méthode pour former un lien amide entre une amine primaire et des fonctions acides carboxyliques en surface du carbone SX^+ est la méthode C, c'est-à-dire en passant par la formation d'un chlorure d'acide.

Toutes ces réactions ont été également réalisées en absence d'additif pour voir si leur présence favorise l'addition des amines primaires. Cela signifie que : (i) pour la méthode A, la première étape a été réalisée sans EDAC ni NHS ; (ii) pour la méthode B, la réaction a été réalisée sans EDAC ni DMAP ; et (iii) pour la méthode C, la première étape a été réalisée sans SOCl_2 . Ces résultats sont également repris dans le Tableau 11.

Tableau 11. Caractérisation par XPS des échantillons issus du greffage de $\text{H}_2\text{N-F}_6$ ou $\text{H}_2\text{N-Br}$ sur le support $\text{C}_{\text{COOH(b)}}$ par les méthodes A, B ou C.

Méthode	X/C_{exp}	$\text{X/C}_{\text{calc}}^a$	Rendement (%) ^b
Avec additif			
A (X = F)	0,0097	0,112	8,7
B (X = Br)	0,0004	0,019	2,2
C (X = F)	0,032	0,112	28,6
Sans additif			
A (X = F)	0,011	0,112	9,8
B (X = Br)	0	0,019	0
C (X = F)	0,018	0,112	16,1

Il apparaît que pour la méthode A, l'amine est greffée avec un rendement similaire que l'additif soit utilisé ou non. En effet, les rapports F/C obtenus dans les deux cas sont relativement identiques. Pour la méthode B, aucune trace de brome n'est observée à la surface lors de l'absence d'additif. Cependant, il faut noter que même en sa présence, le rendement obtenu n'est pas très élevé et est proche de la limite de détection. Enfin, en ce qui concerne la méthode C, le rapport atomique de

^a Les valeurs calculées sont des rapports molaires. La quantité d'hétéroatome prise en considération pour les calculs correspond à la quantité d'amine qui aurait été greffée sur les fonctions acides dans le cas d'un rendement de synthèse de 100% multiplié par le nombre d'hétéroatomes présents dans l'amine considérée. La quantité de carbone correspond à la quantité de support introduite dans le milieu réactionnel en le considérant comme uniquement formé d'atomes de carbone.

^b Les rendements ont été calculés en divisant le rapport expérimental par le rapport calculé.

surface F/C passe de 0,032 à 0,018 lorsque le $C_{COOH(b)}$ n'est pas traité avec $SOCl_2$ dans la première étape, ce qui correspond à une baisse de rendement de près de 50 %. Cela signifie qu'une quantité plus importante de fluoroamine est greffée sur $C_{COOH(b)}$ lorsque celui-ci est traité préalablement par $SOCl_2$. En d'autres termes, il semble que, d'une part la méthode C soit la méthode de choix pour le greffage d'une amine primaire sur les fonctions acides carboxyliques supportées puisqu'elle procure le meilleur rendement et que, d'autre part, le $SOCl_2$ soit le seul additif ayant réellement une influence, facilitant l'attaque nucléophile de l'amine sur les fonctions acides de surface.

III. 2. 2. 2 Greffage de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ sur C_{COOH} pour donner C_{NH_2}

Après ces étapes préliminaires, l'éthylènediamine a également été incorporée sur C_{COOH} par les méthodes A, B et C. Les résultats sont repris dans le Tableau 12. Le support de départ, $C_{COOH(a1)}$, possède une acidité de 325,9 mmol/100g et ses rapports atomiques de surface O/C et N/C mesurés par XPS sont respectivement de 0,19 et 0,013. Les rapports expérimentaux N/C obtenus par XPS contiennent une contribution due aux résidus d'acide nitrique incorporés lors de l'acidification du support. De ce fait, le rendement des réactions a été calculé en soustrayant la valeur N/C mesurée pour le $C_{COOH(a1)}$ de départ à la valeur N/C obtenue après greffage de la diamine et en divisant ce résultat par la valeur calculée pour un rendement de 100%. Le Tableau 12 montre que l'éthylènediamine est incorporée sur le support avec un rendement de 36, de 67 et de 69 % pour les méthodes A, B et C, respectivement. Ces résultats confirment que la méthode de choix pour greffer une amine primaire sur les fonctions acides supportées est la méthode C, même si la méthode B donne également dans ce cas-ci un rendement raisonnable.

Tableau 12. Résultats de caractérisation par XPS des échantillons issus du greffage de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ sur le support $C_{COOH(a1)}$ par les méthodes A, B ou C.

Méthode	N/C _{exp}	N/C _{calc} ^a	Rendement (%) ^b
A	0,041	0,078	35,9
B	0,065	0,078	66,7
C	0,067	0,078	69,2

III. 2. 2. 3 Preuve du greffage chimique de la 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine et de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ à la surface de C_{COOH} par la méthode C

Pour prouver que le greffage de l'amine aux fonctions acides de surface s'opère par la formation d'un lien amide, et que ce n'est pas le résultat d'une simple adsorption (interaction non spécifique), le greffage de l'éthylènediamine a été une nouvelle fois simulée par l'amine fluorée en l'incorporant sur des supports d'acidités différentes (C_{SX+} et C_{COOH}) dans des conditions expérimentales différentes (voir Partie Expérimentale). Ces réactions ont été réalisées par la méthode C puisqu'elle fournit les meilleurs rendements. Lors de la première étape, dont le but est de transformer les fonctions acides carboxyliques en chlorures d'acide, les différents supports ont été traités avec ou sans $SOCl_2$ (comme référence). Les différents solides obtenus (notés C_{Clx} où $x = 1-5$ pour les différents traitements) ont été mis en contact avec l'amine fluorée pour donner les échantillons notés C_{NH_2Fx} . Ceux-ci (C_{NH_2F1} - C_{NH_2F5}) ont été analysés par XPS et les résultats sont repris dans le Tableau 13. Le support acide utilisé, $C_{COOH(a2)}$, présente une acidité de 335,4 mmol/100 g et des rapports atomiques de surface O/C et N/C déterminés par XPS de 0,206 et 0,016, respectivement.

^a Voir Tableau 11.

^b Comme la contribution en N dans le rapport N/C_{exp} contient une contamination due au traitement avec HNO_3 , le rendement a été calculé en soustrayant le rapport N/C du support C_{COOH} de départ (N/C = 0,013) au rapport N/C après greffage de l'éthylènediamine et en divisant cette valeur par le rapport N/C calculé.

Tableau 13. Caractérisations par XPS des échantillons issus du greffage de l'amine fluorée et de l'éthylènediamine sur des supports d'acidité différente, avec ou sans SOCl_2 , et/ou sous atmosphère inerte.

Echantillon	Support de départ	Utilisation de SOCl_2	X/C_{exp}	X/C_{calc}^a	Rendement (%) ^b
C_{NH2F1}	$\text{C}_{\text{SX}+}$	Non	0,006 (X = F)	0,023 (X = F)	26,1
C_{NH2F2}	$\text{C}_{\text{SX}+}$	Oui	0,011 (X = F)	0,023 (X = F)	47,8
C_{NH2F3}	$\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$	Non	0,042 (X = F)	0,24 (X = F)	17,5
C_{NH2F4}	$\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$	Oui	0,071 (X = F)	0,24 (X = F)	29,6
$\text{C}_{\text{NH2F5}}^c$	$\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$	Oui	0,109 (X = F)	0,24 (X = F)	45,4
C_{NH2N1}	$\text{C}_{\text{SX}+}$	Non	0,014 (X = N)	0,008 (X = N)	0 ^d
C_{NH2N2}	$\text{C}_{\text{SX}+}$	Oui	0,024 (X = N)	0,008 (X = N)	100
C_{NH2N3}	$\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$	Non	0,065 (X = N)	0,080 (X = N)	61,2
C_{NH2N4}	$\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$	Oui	0,066 (X = N)	0,080 (X = N)	62,5
$\text{C}_{\text{NH2N5}}^c$	$\text{C}_{\text{COOH(a2)}}$	Oui	0,078 (X = N)	0,080 (X = N)	77,5

Il peut être déduit du tableau que les rapports atomiques de surface F/C mesurés par XPS augmentent en allant de C_{NH2F1} à C_{NH2F5} , ce qui signifie que la quantité d'amine greffée augmente en passant de l'échantillon C_{NH2F1} à C_{NH2F5} . Comme mentionné dans la partie expérimentale (paragraphe VII. 3. 2. 3 page 233), la quantité d'amine fluorée introduite dans les différents cas (1 à 5) est exactement la même. La différence entre les échantillons C_{NH2Fx} réside dans l'utilisation de SOCl_2

^a Les valeurs calculées sont des rapports molaires. La quantité de fluor ou d'azote prise en considération pour les calculs correspond à la quantité d'amine qui aurait été greffée sur les fonctions acides dans la cas d'un rendement de synthèse de 100% multiplié par le nombre de fluor ou d'azote présents dans l'amine considérée. La quantité de carbone correspond à la quantité de support introduite dans le milieu réactionnel en le considérant comme uniquement formé d'atomes de carbone.

^b Dans le cas de l'amine fluorée, les rendements ont été calculés en divisant le rapport expérimental par le rapport calculé. Dans le cas de l'éthylènediamine, comme la contribution en N dans le rapport N/C_{exp} contient une contamination due au traitement avec HNO_3 , le rendement a été calculé en soustrayant le rapport N/C du support C_{COOH} de départ ($\text{N}/C = 0,016$) au rapport N/C après greffage de l'éthylènediamine et en divisant cette valeur par le rapport N/C calculé.

^c Réalisé sous atmosphère inerte.

^d Valeur négative après soustraction de la contribution N/C du support de départ.

ou non, dans l'acidité du support de départ, et dans l'atmosphère de réaction. Les valeurs des rapports F/C obtenues illustrent bien l'effet de l'acidité du support et celui de l'agent de couplage comme repris de manière schématique dans le Tableau 14. Tout d'abord, pour des supports de même acidité, il peut être observé qu'une plus grande quantité d'amine est greffée lorsque le SOCl_2 est utilisé ($C_{\text{NH}_2\text{F}_1}$ vs. $C_{\text{NH}_2\text{F}_2}$ et $C_{\text{NH}_2\text{F}_3}$ vs. $C_{\text{NH}_2\text{F}_4}$). Ceci confirme encore que l'attaque nucléophile de l'amine se fait plus aisément sur les chlorures d'acides que sur les fonctions acides carboxyliques non modifiées et que le SOCl_2 est nécessaire pour incorporer une plus grande quantité d'amine. Ensuite, pour des supports d'acidité différente, il est observé qu'une plus grande quantité d'amine est greffée lorsque l'acidité du support est la plus grande, et ce, indépendamment de l'utilisation de SOCl_2 ($C_{\text{NH}_2\text{F}_1}$ vs. $C_{\text{NH}_2\text{F}_3}$ et $C_{\text{NH}_2\text{F}_2}$ vs. $C_{\text{NH}_2\text{F}_4}$).

Tableau 14. Effet du SOCl_2 et de l'acidité du support sur les quantités d'amine fluorée greffées.

F/C	Sans utiliser de SOCl ₂	En utilisant du SOCl ₂	Effet de l'acidité du support ↓ → Effet du SOCl ₂
En partant de C _{SX+}	C _{NH2F1} : 0,006	C _{NH2F2} : 0,011	
En partant de C _{COOH(a2)}	C _{NH2F3} : 0,042	C _{NH2F4} : 0,071	

Ces résultats semblent démontrer qu'une réelle réaction chimique a lieu entre les fonctions acides de surface et l'amine, et qu'il ne s'agit pas d'une simple adsorption, puisque la quantité d'amine introduite est la même dans les 5 cas et que les résultats obtenus ne sont pas aléatoires mais présentent une cohérence interne. Lorsque la réaction a été menée sous atmosphère inerte d'azote (échantillon $C_{\text{NH}_2\text{F}_5}$), nous pouvons remarquer que la quantité d'amine greffée est la plus élevée de tous les cas (Tableau 13). Nous pouvons également remarquer dans ce tableau que les rendements sont plus élevés dans le cas du $C_{\text{SX}+}$ que dans le cas de C_{PPh_2} . Ces rendements sont présentés à titre indicatif et doivent être pris avec précaution

puisqu'ils proviennent de l'analyse XPS qui est une analyse de surface. De plus, les rapports XPS obtenus sur C_{SX+} sont petits, donc proches de la limite de détection, et une légère variation de ceux-ci induit directement des variations importantes au niveau des rendements. C'est donc l'évolution des rapports atomiques de surface XPS qui est importante à comparer pour les différents échantillons, alors que les rendements doivent plutôt être comparés au sein d'une même série (C_{SX+} ou C_{PPh2}).

La même méthodologie a été appliquée au greffage de l'éthylènediamine pour donner les échantillons notés C_{NH2Nx} . Les résultats XPS obtenus dans ce cas sont également repris dans le Tableau 13 : la même tendance est observée que pour l'amine fluorée, avec des rapports atomiques de surface qui augmentent lors de l'utilisation de $SOCl_2$ et du support oxydé ou en travaillant sous azote. L'éthylènediamine semble donc se greffer de manière covalente sur les fonctions acides carboxyliques du support, avec un rendement maximal de 77 % sous atmosphère inerte (C_{NH2N5}).

III. 2. 3 Addition de HPh_2 à C_{NH2} pour donner C_{PPh2}

La dernière étape de fonctionnalisation du support carboné a été également inspirée de la littérature,²⁰⁸ et a pour but de transformer les amines primaires terminales présentes sur le support C_{NH2} en phosphines chélatantes. Dans un premier temps, HPh_2 a été agité sous atmosphère inerte avec du paraformaldéhyde pour former *in situ* l'alcool $HO-CH_2-PPh_2$. Dans un second temps, toujours sous atmosphère inerte, les supports C_{NH2Nx} ont été ajoutés à la solution d'alcool et les carbones obtenus (notés C_{PPh2-x}) ont été à nouveau analysés par XPS. Les résultats obtenus dans ce cas sont repris dans le Tableau 15 pour les différents échantillons issus des supports C_{NH2Nx} obtenus en variant les conditions expérimentales. De plus, deux séries de manipulations ont été réalisées, en menant cette dernière étape soit à température ambiante, soit à 70°C. Indépendamment de la température de réaction, c'est-à-dire au sein des séries C_{PPh2-1} à C_{PPh2-5} et C_{PPh2-6} à $C_{PPh2-10}$, il est observé que les rapports P/C obtenus par XPS suivent la même évolution que les rapports N/C

de l'étape précédente (Tableau 13). Cela signifie que la quantité de phosphine greffée dépend de la quantité d'amine terminale présente sur le support, et qu'une plus grande quantité de phosphine est greffée lorsqu'une plus grande quantité d'amine terminale est présente au départ.

Tableau 15. Résultats XPS pour l'étape de transformation du support C_{NH_2} en C_{PPh_2} .

Echantillon	Conditions expérimentales	Support de départ ^a	P/C _{exp}	P/C _{calc} ^b	Rendement (%) ^c
C _{PPh2-1}	18 h à température ambiante	C _{NH2N1}	0,001	0,008	12,5
C _{PPh2-2}		C _{NH2N2}	0,002	0,008	25,0
C _{PPh2-3}		C _{NH2N3}	0,005	0,080	6,2
C _{PPh2-4}		C _{NH2N4}	0,005	0,080	6,2
C _{PPh2-5}		C _{NH2N5}	0,010	0,080	12,5
C _{PPh2-6}	24 h à 70°C	C _{NH2N1}	0,001	0,008	12,5
C _{PPh2-7}		C _{NH2N2}	0,003	0,008	37,5
C _{PPh2-8}		C _{NH2N3}	0,006	0,080	7,5
C _{PPh2-9}		C _{NH2N4}	0,006	0,080	7,5
C _{PPh2-10}		C _{NH2N5}	0,012	0,080	15,0

Ces résultats confirment que des réactions chimiques ont lieu en surface du support et que les valeurs des rapports atomiques de surface observées par XPS ne sont pas dues à une simple adsorption non spécifique des réactifs. Il faut souligner que dans cette dernière étape également, la quantité de phosphine introduite lors de chacune de ces synthèses est la même, indépendamment du traitement antérieur (voir Partie Expérimentale). Les résultats XPS montrent aussi qu'une quantité plus importante de phosphine est greffée lorsque la réaction est effectuée à 70°C pendant

^a Voir Tableau 13.

^b Les valeurs calculées sont des rapports molaires. La quantité d'hétéroatome prise en considération pour les calculs correspond à la quantité de phosphines chélatantes qui serait greffée sur les fonctions acides avec un rendement de 100% multiplié par 2 (deux P par fonction amine). La quantité de carbone correspond à la quantité de support introduite en le considérant comme uniquement formé de carbone.

^c Les rendements ont été calculés en divisant le rapport P/C expérimental par le rapport calculé.

24 heures plutôt qu'à température ambiante. Cette méthode permet donc d'obtenir un rendement maximal de 15,5 % (échantillon C_{PPh_2-10}) par rapport au nombre de fonctions acides du support oxydé de départ. Nous pouvons également observer dans ces cas-ci que les rendements donnés à titre indicatif sont plus importants pour le C_{SX+} que pour C_{PPh_2} .

Afin de valider le greffage des phosphines chélatantes en surface du support, l'échantillon le plus fonctionnalisé (C_{PPh_2-10}) a été analysé par RMN³¹P à l'état solide (Figure 46c). Pour des raisons de comparaison, des échantillons de références ont été préparés. Des spectres RMN³¹P de ces échantillons ont également été enregistrés (Figure 46a pour HOCH₂PPh₂ déposé sur C_{SX+} et Figure 46b pour HPPH₂ déposé sur C_{SX+}).

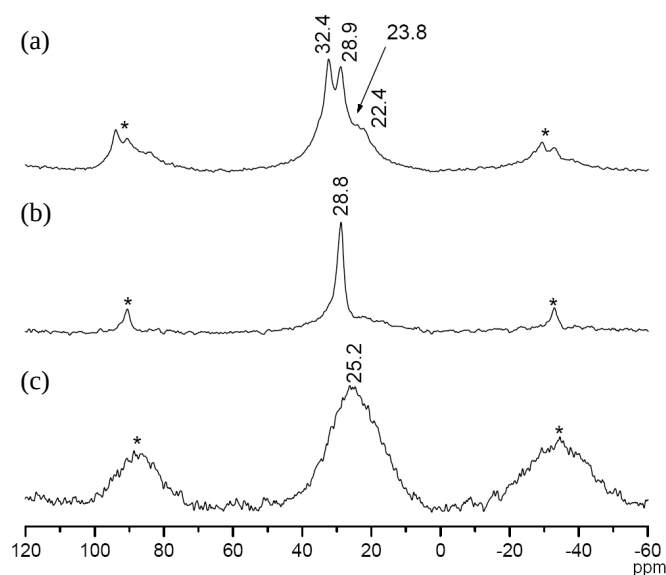


Figure 46. Spectres RMN³¹P MAS (magic angle spinning) de (a) HOCH₂PPh₂ déposé sur C_{SX+} , (b) HPPH₂ déposé sur C_{SX+} et (c) C_{PPh_2-10} .

Les signaux marqués d'un astérisque sont des satellites du signal principal dus à la méthode d'analyse. Les spectres obtenus pour les échantillons de référence

présentent des pics bien définis à 28,8 ppm dans le cas de HPPH_2 déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ et à 32,4, 28,9, 23,8 et 22,4 dans le cas de $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$ déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$. Ceci démontre que dans le second cas, nous sommes déjà en présence de plusieurs types de phosphores en surface du support. Dans le cas du support fonctionnalisé, un signal principal situé à un déplacement chimique différent de celui des échantillons de référence est observé, ce qui confirme un environnement chimique différent pour les phosphores présents à la surface de $\text{C}_{\text{PPh}_2-10}$. Cependant, la largeur du signal semble indiquer, qu'en plus des phosphines chélatantes désirées, différents types de phosphore sont présents, qui peuvent provenir des réactifs de départ, de réactions secondaires ou de réactions incomplètes (amine monosubstituée). Ces analyses confirment le greffage des phosphines chélatantes en surface du support mais semblent également montrer que cette réaction manque de sélectivité.

III. 2. 4 Fonctionnalisation de $\text{C}_{\text{SX}+}$ en C_{PPh_2} : méthode générale

En résumé, la méthode générale pour fonctionnaliser le $\text{C}_{\text{SX}+}$ en C_{PPh_2} consiste (i) à traiter le $\text{C}_{\text{SX}+}$ avec de l'acide nitrique 2,5 mol/L 24 heures à reflux pour augmenter son acidité d'un facteur 10 (obtention de C_{COOH}), (ii) à traiter sous atmosphère inerte ce support oxydé C_{COOH} avec SOCl_2 à reflux dans du toluène (obtention de C_{Cl}) et à additionner l'éthylènediamine dans les mêmes conditions (obtention de C_{NH_2}), et enfin (iii) à traiter, toujours sous atmosphère inerte, ce C_{NH_2} avec $\text{HO-CH}_2\text{-PPh}_2$ (préparé *in situ* à partir de CH_2O et HPPH_2) pendant 24 heures à 70°C pour obtenir le support C_{PPh_2} contenant des phosphines chélatantes en surface. Tous les supports fonctionnalisés notés C_{PPh_2} dont il sera question dans ce travail auront été synthétisés de cette manière.

En espérant améliorer le rendement de la dernière étape, permettant de passer de C_{NH_2} à C_{PPh_2} , une tentative d'utilisation d'un montage « Dean-Stark » a été menée. En effet, la condensation de l'alcool $\text{HO-CH}_2\text{-PPh}_2$ sur l'amine terminale de C_{NH_2} libère une molécule de H_2O . L'utilisation d'un « Dean-Stark » a donc été entreprise pour vérifier si la capture de l'eau formée lors de cette condensation

pouvait déplacer l'équilibre et améliorer le rendement de la fonctionnalisation. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus (méthode générale vs. « Dean-Stark »), l'addition de phosphine a été effectuée à partir du même échantillon de C_{NH_2} . Ce support était caractérisé au départ par des rapports atomiques de surface O/C et N/C (XPS) de 0,097 et 0,079, respectivement. Les résultats de caractérisation par XPS sont repris dans le Tableau 16 ainsi que les résultats de l'analyse élémentaire C, H, N et P pour les échantillons obtenus et notés C_{PPh_2mg} (méthode générale) et C_{PPh_2ds} (utilisation du « Dean-Stark »).

Tableau 16. Résultats de caractérisation par XPS et d'analyse élémentaire pour les échantillons C_{PPh_2} obtenus par la méthode générale (mg) et à l'aide d'un appareillage de type « Dean-Stark » (ds).

	C_{PPh_2mg}	C_{PPh_2ds}
XPS		
O/C	0,089	0,116
N/C	0,048	0,053
P/C	0,013	0,010
AE (%)		
C	78,71	77,13
H	2,26	2,19
N	3,39	4,15
P	3,20	1,99

Nous pouvons remarquer, que ce soit par XPS ou par analyse élémentaire, que la quantité de phosphore incorporé par la méthode générale (C_{PPh_2mg}) est plus grande que dans le cas de l'utilisation du « Dean-Stark » (C_{PPh_2ds}). Ceci signifie que, dans le cas particulier d'une amine primaire supportée sur charbon actif, l'utilisation de « Dean-Stark » n'apporte pas d'amélioration notable au rendement de la phosphinométhylation. De plus, nous observons ici la différence entre une analyse de surface et une analyse de « bulk ». En effet, dans les deux cas, si nous divisons la quantité de phosphore analysée par analyse élémentaire par la quantité de carbone,

le rapport P/C (0,041 et 0,026 pour C_{PPh2mg} et C_{PPh2ds} , respectivement) obtenu est plus grand que celui obtenu par XPS. Il peut donc être conclu que la fonctionnalisation a lieu en tout endroit du support, jusqu'au fond des pores, et que le rendement réel de la fonctionnalisation est plus élevé que celui déterminé par XPS uniquement en surface. De cette façon, dans le cas de C_{PPh2mg} , le rendement déterminé par analyse élémentaire est de 58 % contre 18 % lorsqu'il est déterminé par XPS.

III. 2. 5 Isothermes d'adsorption d'azote

Des isothermes d'adsorption d'azote ont été enregistrés à chaque étape de la fonctionnalisation (en utilisant la méthode générale) pour étudier le devenir de la texture du support. Il peut être observé que la surface spécifique du support diminue considérablement en passant du C_{SX+} au C_{PPh2} (Figure 47). Les surfaces spécifiques correspondantes ont été calculées à titre indicatif en utilisant les équations BET même si elles ne sont pas nécessairement les plus adaptées à ce type d'échantillons.

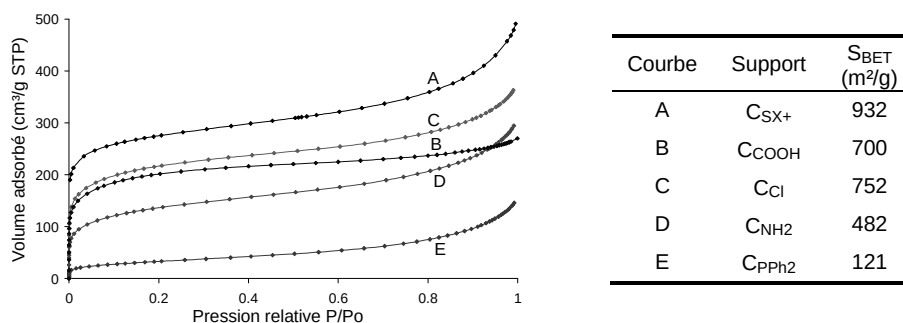


Figure 47. Isothermes d'adsorption d'azote enregistrés à chaque étape de la fonctionnalisation et surfaces spécifiques correspondantes.

La première étape, qui consiste à augmenter le nombre de fonctions acides en surface du support, provoque déjà une perte de surface spécifique de 230 m²/g (de 932 à 700 m²/g). Des études préliminaires sur l'oxydation du C_{SX+} ont montré que cette perte de surface spécifique est majoritairement due au traitement chimique

(HNO₃) et non au traitement physique (température, durée,...).¹² En effet, il a été démontré que la texture du support est sensible à la concentration en acide nitrique et non aux paramètres expérimentaux. Ensuite, le support C_{Cl} ne présente pas de changement significatif par rapport à C_{COOH} ($S_{\text{BET}} = 752$ et $700 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement). Par contre, l'addition de l'éthylènediamine pour donner C_{NH₂} induit une diminution de la surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 482 \text{ m}^2/\text{g}$), principalement due à la diminution du volume microporeux. Enfin, le support final fonctionnalisé (C_{PPh₂}), devenu pratiquement non poreux à cause de la disparition des micro- et des mésopores, présente une surface spécifique de $121 \text{ m}^2/\text{g}$ seulement. Cette diminution de la surface spécifique à travers les différentes étapes de la fonctionnalisation peut résulter d'un effondrement de la structure du support (disparition réelle des pores) ou d'un blocage des pores (surface moins accessible).

Il reste à déterminer la source de cette importante diminution de la surface spécifique lors de la fonctionnalisation. Il s'agit notamment de déterminer si ce sont les réactifs ou les traitements physiques (solvants, températures,...) qui en sont responsables. Dans le premier cas, pour passer de C_{SX+} à C_{COOH}, nous savons déjà que c'est l'acide qui est à mettre en cause. Afin de déterminer le facteur responsable de la perte de surface lors des autres étapes, des échantillons de référence (« blancs ») ont été réalisés et leur surface spécifique mesurée. Ces expériences à blanc consistent à traiter le C_{COOH} de la même façon (même solvants, températures,...) que pour obtenir C_{NH₂} et ensuite C_{PPh₂} mais sans les réactifs. Il s'est avéré que dans ces cas la surface spécifique n'est pas fortement affectée par rapport à C_{COOH} ($S_{\text{BET}} = 699 \text{ m}^2/\text{g}$ après 9 h à 120°C dans le toluène et $S_{\text{BET}} = 583 \text{ m}^2/\text{g}$ après un traitement supplémentaire de 24 h à 70°C dans un mélange toluène/méthanol). Il découle donc de ces résultats que la diminution de la surface spécifique lors de la fonctionnalisation provient principalement de la modification chimique de la surface du support plutôt que d'un dommage physique dû au chauffage et à l'agitation.

En conclusion, connaissant la surface spécifique de C_{PPh_2} ($S_{\text{BET}} = 121 \text{ m}^2/\text{g}$) et le rendement de la fonctionnalisation (15 %), le nombre de fonctions phosphines chélatantes présentes par unité de surface peut être calculé. Dans le cas présent, il se trouve qu'une quantité de $\sim 2,5$ phosphines chélatantes par nm^2 a été greffée. Cette quantité représente une densité élevée pour un support carboné, et donc, même si la surface spécifique est en grande partie perdue, la fonctionnalisation est bien effective.

III. 3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'incorporer des sites de coordination potentiels à la surface d'un support carboné à haute surface spécifique (carbone SX+) afin d'y greffer des précurseurs à base de métaux nobles. Plus précisément, nous avons choisi de greffer des phosphines chélatantes. En effet, les métaux nobles présentent beaucoup d'affinité pour le phosphore, et, de plus, l'effet chélate devrait favoriser leur coordination.

La première étape de la fonctionnalisation a consisté à augmenter le nombre de fonctions acides du carbone SX+ par un traitement à l'acide nitrique. La quantité de fonctions oxygénées obtenues après ce traitement a été quantifiée par titrage de Boehm et XPS. Ensuite, l'éthylènediamine a été couplée aux fonctions acides carboxyliques présentes en surface du support oxydé à l'aide d'un agent de couplage, par formation d'un lien amide. Pour ce faire, différentes méthodes ont été testées ((i) en deux étapes avec de la carbodiimide et de la N-hydroxysuccinimide, (ii) en une étape avec de la carbodiimide et de la diméthylaminopyridine, et (iii) en deux étapes avec du chlorure de thionyle) et il apparaît que le rendement du greffage de la diamine est le plus élevé en utilisant SOCl_2 (passage par un chlorure d'acide). De plus, la formation du lien amide a été prouvée par des modélisations à l'aide d'une amine fluorée, en montrant que l'amine ne s'adsorbe pas de manière non spécifique à la surface du support, mais s'y greffe de manière covalente. Enfin, la dernière étape a consisté à introduire les phosphines chélatantes. Cette étape a été

optimisée et réalisée à l'aide de H_2CO et de HPPH_2 . Ces deux réactifs forment *in situ* l'alcool $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$ qui se condense sur les amines terminales présentes en surface du support.

Enfin, la texture du support a été caractérisée après chaque étape de la fonctionnalisation. Il s'est avéré que la surface spécifique du support est fortement affectée par la fonctionnalisation. En effet, celle-ci diminue à chaque étape, pour atteindre une valeur de $121 \text{ m}^2/\text{g}$ en fin de réactions au lieu de $932 \text{ m}^2/\text{g}$ au départ (carbone SX+). Des mesures réalisées sur des échantillons de référence (« blancs ») ont montré que la diminution de la surface spécifique lors de la fonctionnalisation provient principalement de la modification chimique de la surface du support plutôt que d'un dommage physique dû au chauffage et à l'agitation.

Chapitre IV

Greffage des précurseurs métalliques

Ce chapitre traitera du greffage de différents précurseurs métalliques sur le support fonctionnalisé (C_{PPh_2}). Par comparaison, ces précurseurs ont également été déposés sur le support non modifié (C_{SX+}). Dans un premier temps, des précurseurs modèles ont été déposés et greffés pour vérifier l'efficacité de la fonctionnalisation. Ces précurseurs sont le complexe $[Pd(dba)_2]$ et le cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$. Dans un second temps, des clusters mixtes facilement caractérisables ont été incorporés sur les supports. Il s'agit de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et de $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$. Ensuite, des efforts ont été consentis afin de comprendre les mécanismes de greffage. Pour ce faire, des expériences destinées à imiter l'ancrage des clusters sur le support fonctionnalisé (simulations) ont été réalisées en solution. Enfin, l'objectif du présent travail étant de synthétiser des catalyseurs à base de palladium, les différents clusters de palladium obtenus comme décrit dans le chapitre II ont été déposés sur C_{SX+} et greffés sur C_{PPh_2} afin de synthétiser des catalyseurs Pd/C.

IV. 1 Etude préliminaire

Les composés $[Pd(dba)_2]$ et $[Ru_3(CO)_{12}]$ ont été incorporés sur le support fonctionnalisé C_{PPh_2} obtenu par la méthode générale et sur le support non modifié de départ (C_{SX+}), par mise en contact dans un mélange de solvants. Le dichlorométhane a été choisi pour solubiliser les précurseurs métalliques et le toluène pour favoriser le contact avec le support. La quantité de précurseur métallique engagée dans les synthèses correspond à une charge théorique finale de 10 % en masse de métal après abstraction des ligands. Le Tableau 17 reprend les résultats de la charge en palladium ou en ruthénium déduite par analyses par absorption atomique des filtrats de synthèse, et les résultats XPS issus de la caractérisation des matériaux obtenus.

La première observation qui peut être faite, est que $[Pd(dba)_2]$ est incorporé aussi facilement sur C_{SX+} (98 % de rendement pour C_{SX+Pd}) que sur C_{PPh_2} (85 % de rendement pour C_{PPh_2Pd}). Cependant, le rapport atomique de surface Pd/C obtenu par XPS est plus grand sur le support fonctionnalisé (C_{PPh_2Pd}) que sur le support de départ (C_{SX+Pd}). Ce résultat semble indiquer que la dispersion du complexe est

meilleure sur C_{PPh_2} que sur C_{SX+} . Les fonctions incorporées joueraient bien leur rôle d'ancrage pour les précurseurs métalliques, favorisant une meilleure dispersion.

Tableau 17. Incorporation de $[Pd(dba)_2]$ et $[Ru_3(CO)_{12}]$ sur C_{SX+} et sur C_{PPh_2} : charge métallique et caractérisation par XPS.

Echantillon	Métal	Support	Absorption atomique		XPS	
			Rendement de l'incorporation (%) ^a	Charge métallique (wt.%) ^b	M/C _{exp}	M/C _{calc} ^c
C_{SX+Pd}	Pd	C_{SX+}	97.9	9.8	0.058	0.009
C_{PPh_2Pd}	Pd	C_{PPh_2}	84.7	8.6	0.135	0.008
C_{SX+Ru_3}	Ru	C_{SX+}	~0	~0	0.005	0
$C_{PPh_2Ru_3}$	Ru	C_{PPh_2}	43.4	4.6	0.042	0.006

Ces deux échantillons (C_{SX+Pd} et C_{PPh_2Pd}) ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission (TEM) afin de visualiser la taille des particules obtenues. Des histogrammes de distribution de tailles de particules ont été construits en mesurant la taille de plus de 100 particules pour chaque échantillon dans 2-3 zones différentes (Figure 48b et d). Dans les deux cas, les images TEM révèlent la présence de particules d'une taille de 4 à 6 nm (Figure 48a et c). De plus, la caractérisation par microscopie électronique à balayage (SEM) indique que des agglomérats de plus grande taille sont présents en surface du support, et ce principalement pour C_{SX+} (Figure 48e et f).

^a Le rendement a été calculé en soustrayant la quantité de métal détectée dans le filtrat par absorption atomique à la quantité totale de métal introduite et en divisant ce résultat par la quantité totale de métal introduite.

^b La charge métallique a été calculée sur base du rendement déterminé par absorption atomique.

^c Les rapports XPS calculés sont des rapports molaires et leur valeur a été obtenue à partir de la charge métallique également : la quantité de métal prise en considération correspond à la quantité calculée à partir des résultats d'absorption atomique et la quantité de carbone correspond à la somme des contributions du support et des atomes de carbone provenant des ligands.

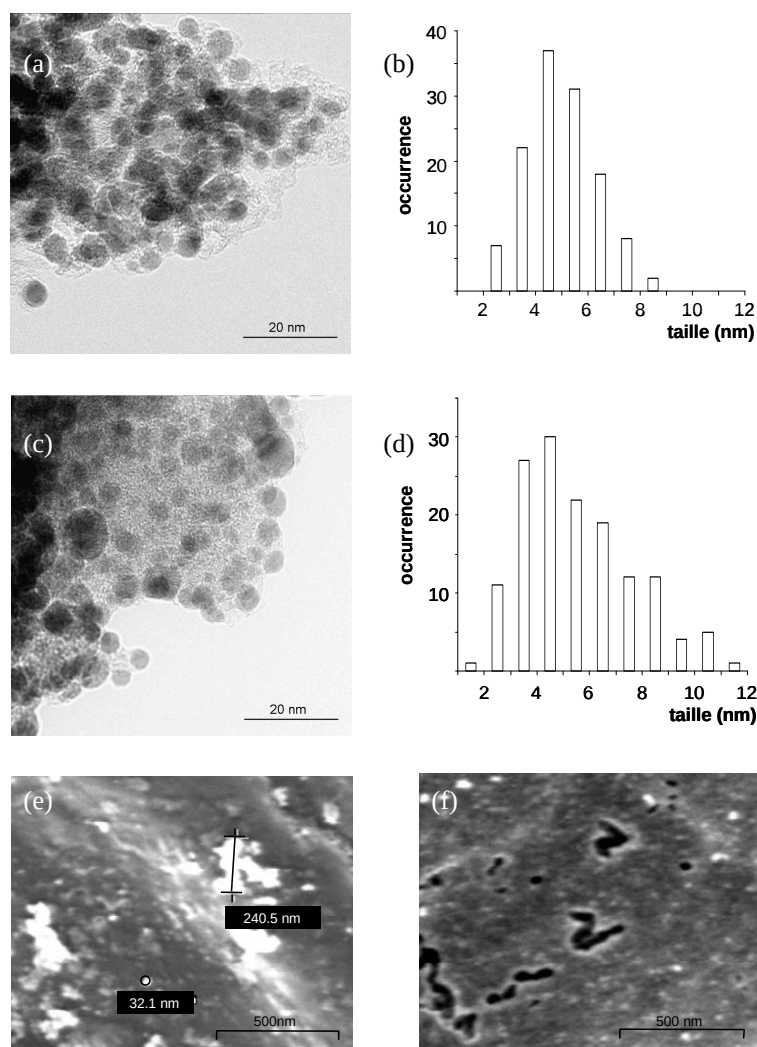
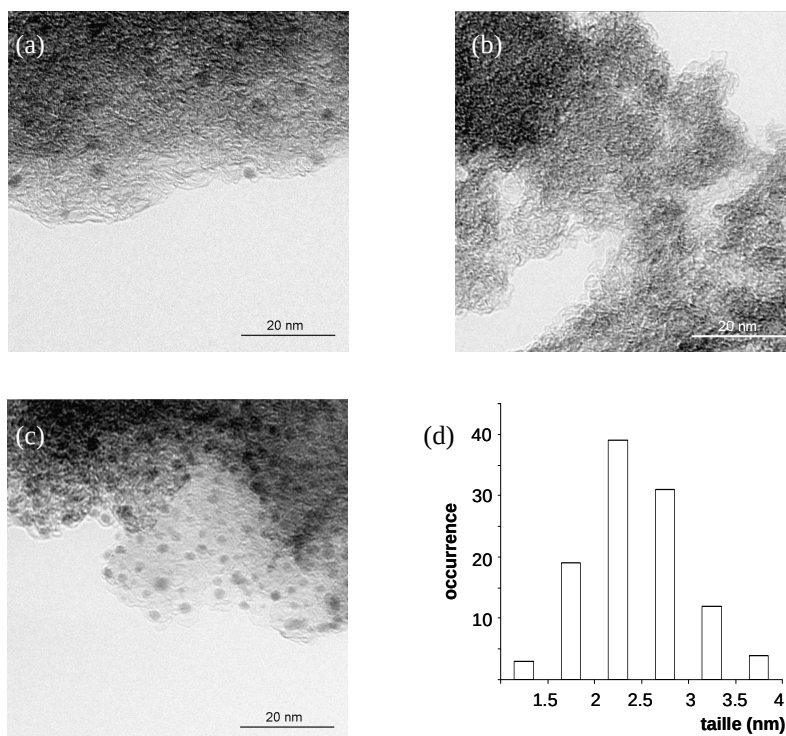


Figure 48. (a) Image TEM de [Pd(dba)₂] déposé sur C_{SX+}, (b) histogramme de distribution de tailles de particules pour [Pd(dba)₂] déposé sur C_{SX+}, (c) image TEM de [Pd(dba)₂] greffé sur C_{PPh2}, (d) histogramme de distribution de tailles de particules pour [Pd(dba)₂] greffé sur C_{PPh2}, (e) Image SEM de [Pd(dba)₂] déposé sur C_{SX+} et (f) image SEM de [Pd(dba)₂] greffé sur C_{PPh2}.

En ce qui concerne $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, quasiment aucune trace de ruthénium n'est observée à la surface du $\text{C}_{\text{SX}+}$ ($\text{C}_{\text{SX}+\text{Ru}_3}$) par XPS, et tout le ruthénium engagé est détecté en solution par absorption atomique. Par opposition, ce cluster se greffe avec un rendement de 43 % sur C_{PPh_2} ($\text{C}_{\text{PPh}_2\text{Ru}_3}$). Le cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ n'est donc pas adsorbé à la surface du $\text{C}_{\text{SX}+}$ et ne possède pas d'affinité particulière pour ce support sans fonctionnalisation. Nous pouvons donc conclure que la quantité de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ greffée sur C_{PPh_2} provient uniquement de l'interaction avec les phosphines chélatantes introduites en surface du support. Il a en effet déjà été démontré que le cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ réagit facilement avec des phosphines.²²⁰



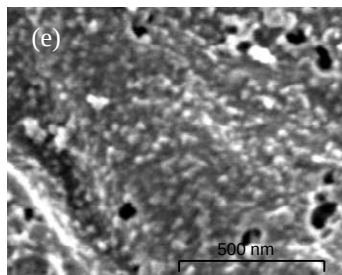


Figure 49. (a,b) Images TEM de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$, (c) image TEM de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ greffé sur C_{Pph_2} , (d) histogramme de distribution de tailles de particules pour $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ greffé sur C_{Pph_2} et (e) image SEM de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ greffé sur C_{Pph_2} .

Les images TEM obtenues pour l'incorporation de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ sur les deux supports sont présentées à la Figure 49. Dans le cas du $\text{C}_{\text{SX}+}$ (Figure 49a et b), pas ou peu de particules sont observées. Dans le cas de C_{Pph_2} (Figure 49c), de très petites particules (2 à 3 nm) bien dispersées sont observées. De plus, la distribution de tailles est très étroite comme l'illustre l'histogramme construit comme décrit ci-dessus (Figure 49d). Comme pour $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, des analyses par SEM ont aussi été effectuées et les images enregistrées n'indiquent la présence que de peu d'agglomérats.

Des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont été effectués sur ces échantillons. Malheureusement, les spectres SIMS, de mauvaise qualité, ne permettent aucune déduction valable. Des isothermes d'adsorption d'azote ont également été enregistrés après le greffage de ces deux composés sur le support fonctionnalisé et aucun changement majeur n'a été observé en terme de surface spécifique par rapport à C_{Pph_2} ($S_{\text{BET}} \text{ C}_{\text{Pph}_2\text{Pd}} = 134,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et $S_{\text{BET}} \text{ C}_{\text{Pph}_2\text{Ru}_3} = 101,7 \text{ m}^2/\text{g}$, à comparer avec $\text{C}_{\text{Pph}_2} = 121 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces premiers résultats montrent l'avantage et l'utilité d'un support fonctionnalisé avec des phosphines pour y ancrer de manière covalente et avec une bonne dispersion, des composés à base de métaux nobles en limitant la formation d'agglomérats. La section suivante traitera de

l'incorporation de clusters mixtes sur le support fonctionnalisé et de la modélisation de l'interaction support/précurseur par des réactions en solution.

IV. 2 Etude du mécanisme de greffage

IV. 2. 1 Greffage des clusters $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$

Pour élucider le mécanisme de greffage, des clusters facilement caractérisables ont été greffés sur le support fonctionnalisé. Le premier cluster choisi est $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$. Lors d'études précédentes, ce cluster a en effet présenté l'avantage d'être facilement caractérisable à la surface du C_{SX+} , notamment par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS),²²¹ et de réagir de manière quantitative avec des phosphines chélatantes.²²² Le deuxième cluster choisi est le cluster $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$, qui fournit également un bon signal une fois supporté, grâce à la présence d'or.

IV. 2. 1. 1 Greffages

Dans ces expériences, la quantité de cluster engagée au départ correspond à nouveau à une charge métallique, après abstraction des ligands, de 10 % en masse. Les clusters $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ ont été greffés sur le support fonctionnalisé (C_{PPh_2}) par mise en contact dans un mélange toluène/dichlorométhane. Les solides obtenus contiennent 7,8 % et 4,2 % en masse de métal pour $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$, respectivement. Ces valeurs ont été déterminées par dosage du ruthénium par absorption atomique dans les filtrats en considérant que la stoechiométrie des clusters n'est pas affectée par le greffage. Le cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ n'a pas été incorporé sur le support $SX+$ dans le cadre du présent travail puisque cela avait déjà été réalisé lors d'études antérieures.^{221,223} Pour rappel, lors de son dépôt sur C_{SX+} dans un mélange de solvant (isopropanol/dichlorométhane), le cluster supporté a été récupéré par évaporation des solvants sous pression réduite (plutôt que par filtration comme dans le cas du

greffage). De ce fait, la quantité totale de cluster engagée (10 % de métal en masse) est considérée comme incorporée sur le support. Le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ a aussi été déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ dans un mélange toluène/dichlorométhane dans le cadre du présent travail et les solvants ont également été éliminés sous pression réduite : la totalité de cluster engagée est également considérée comme étant déposée sur le support dans ce cas.

IV. 2. 1. 2 Caractérisations

Les clusters supportés ont été analysés principalement par SIMS. En effet, cette technique s'est avérée très riche pour déterminer le devenir de clusters moléculaires en surface d'un support carboné.²²¹ Cependant, ces échantillons ont également été sondés par XPS et SEM.

Tout d'abord, considérons le cas du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$. Les spectres SIMS obtenus pour ce cluster sont présentés à la Figure 50. La région à haute masse du cluster pur non supporté (Figure 50a) est constituée d'une succession de pics correspondant à la perte des ligands, ce qui représente un motif typique de fragmentation de clusters moléculaires. Nous pouvons observer la présence de l'ion moléculaire et les pertes des ligands CO et COD. Le spectre SIMS du cluster déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ est repris à la Figure 50b. Un motif de fragmentation similaire au cluster pur non supporté est observé. De plus, après dépôt, le rapport atomique de surface Ru/Pt déterminé par XPS correspond à la stoechiométrie du cluster de départ (Tableau 18). Il peut donc être conclu que lors du dépôt sur $\text{C}_{\text{SX}+}$, le cluster est simplement déposé et ce, de manière intacte. Par contre, lorsque le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ est greffé sur le support fonctionnalisé, un spectre SIMS différent est obtenu (Figure 50c). Dans ce cas, le spectre présente un pic de plus haute masse à une valeur m/z de 1287 qui peut être attribué au fragment $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{PPh}_2)]^+$ (valeur calculée : 1289,9). Ce pic à haute masse est suivi de fragments correspondant aux pertes successives de ligands CO jusque $m/z = 1012$ qui correspond à $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2)]^+$ (valeur calculée : 1009,7), puis de plusieurs

pics correspondant à la perte d'un ligand phényle jusqu'à $m/z = 933$ attribué à $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_4(\text{PPh})]^-$ (valeur calculée : 932,6). Ensuite, nous observons de nouvelles pertes de ligands CO jusque $m/z = 851$ ($[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})(\text{PPh})]^-$ valeur calculée : 848,5). Le cœur métallique est visible à une valeur m/z de 713 ($[\text{Ru}_5\text{PtC}]^-$ valeur calculée : 712,4).

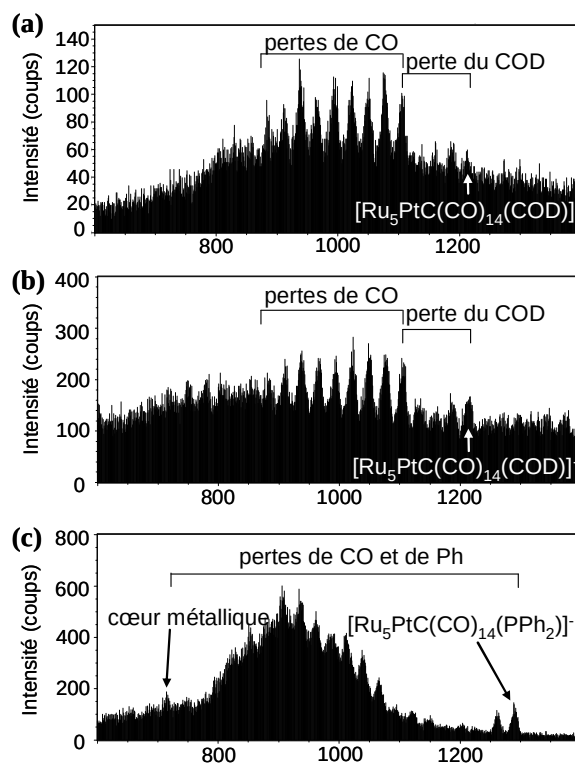


Figure 50. Spectres SIMS en mode négatif du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]^-$ (a) pur et non supporté comme référence, (b) déposé sur $\text{C}_{5\text{X}+}$ et (c) greffé sur C_{pph_2} .

La présence du ligand PPh_2 observé dans le spectre SIMS du cluster greffé ne peut provenir que des groupements PPh_2 présents en surface du support fonctionnalisé. En effet, ce cluster ne contient pas de ligands de type phosphine au départ. Ceci indique donc qu'une réaction chimique a eu lieu entre le cluster et le

support fonctionnalisé. Le ligand COD présent dans le cluster au départ n'est plus observé après greffage et il est connu que ce cluster échange facilement ce ligand pour des phosphines chélatantes.^{222,224} De ce fait, il peut être conclu que le greffage du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ sur le support fonctionnalisé se réalise *via* un échange de ligands. Le schéma du greffage est illustré à la Figure 51 : le cluster échange son ligand COD contre les phosphines chélatantes du support. De plus, le rapport atomique de surface Ru/Pt déterminé par XPS après greffage sur C_{PPh_2} est similaire à la valeur calculée (Tableau 18), indiquant que la stoechiométrie du cluster est retenue lors du greffage.

Tableau 18. Caractérisation par XPS après incorporation du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ et C_{PPh_2} .

Rapports	$\text{C}_{\text{SX}+}$		C_{PPh_2}	
	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	Exp.
Ru/Pt	5	4.81	5	4.33
Ru/C	0.0091	0.015	0.0079	0.027
Pt/C	0.0018	0.0032	0.0016	0.0062

Enfin, les rapports atomiques de surface M/C (M = Ru ou Pt) déterminés par XPS sont plus grands dans le cas du support fonctionnalisé (et plus élevés que les rapports calculés), ce qui semble indiquer que le cluster y serait mieux dispersé que sur $\text{C}_{\text{SX}+}$. Cette observation a été confirmée par SEM puisque des petites particules bien dispersées ont été observées sur C_{PPh_2} (Figure 52) au lieu de gros agglomérats comme observé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$,²²¹ ce qui illustre une fois de plus l'utilité de la fonctionnalisation. Dans le cas du cluster greffé sur C_{PPh_2} , très peu de particules sont visibles par SEM et beaucoup de zones différentes doivent être scrutées à gros

^a Les rapports calculés sont des rapports molaires. La quantité de C considéré pour les calculs correspond à la somme des contributions provenant du support (considéré comme uniquement constitué de carbone), des ligands carbonyles, du COD (uniquement sur $\text{C}_{\text{SX}+}$) et du C central du cluster.

grossissement avant de pouvoir enregistrer une image présentant des particules visibles.

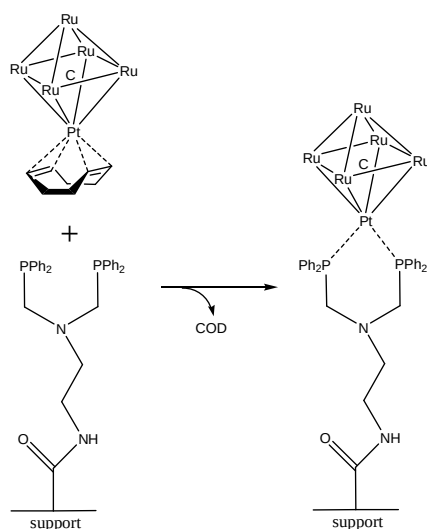


Figure 51. Schéma du greffage du cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ sur C_{PPh_2} . Les ligands CO ne sont pas représentés par souci de clarté.

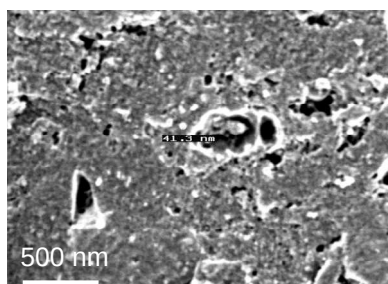


Figure 52. Image SEM du cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ greffé sur C_{PPh_2} .

Le comportement du cluster $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ lors de son incorporation sur les deux supports a également été étudié en détail. Les spectres SIMS obtenus sont présentés à la Figure 53. Le spectre à haute masse du cluster pur non supporté (Figure 53a) est constitué d'une succession de pics correspondant à la

perte des ligands CO. Le pic de plus haute masse situé à une valeur m/z de 1405 correspond au fragment $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{14}]^-$ (valeur calculée : 1404,5), et l'ion moléculaire n'est donc pas observé. Ce pic est suivi de fragments correspondant aux pertes successives de ligands CO jusqu'à $m/z = 1154$ correspondant à $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_5]^-$ (valeur calculée : 1152,4).

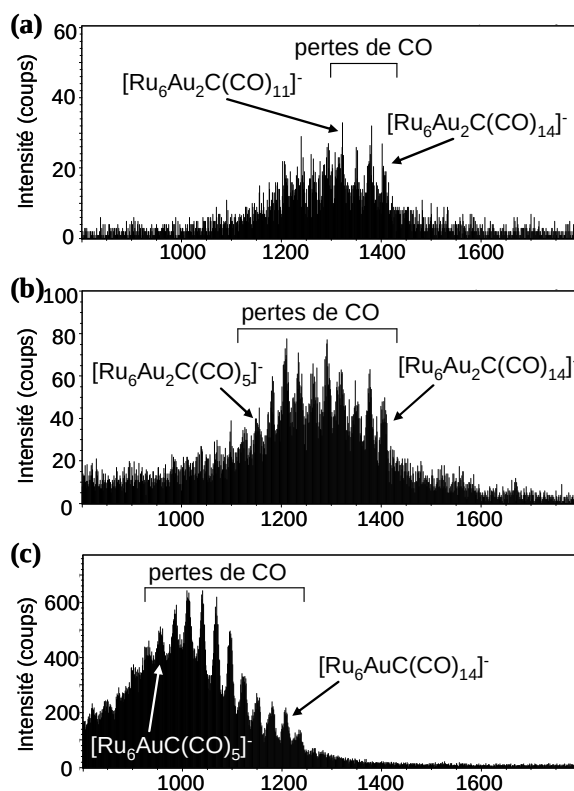


Figure 53. Spectres SIMS en mode négatif pour le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ (a) pur non supporté, (b) déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ et (c) greffé sur C_{PPh_2} .

Le spectre SIMS du cluster déposé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ est repris à la Figure 53b. Le motif de fragmentation dans ce cas est similaire au cluster pur non supporté. De plus, le rapport atomique de surface Ru/Au déterminé par XPS après dépôt

correspond à la stoechiométrie du cluster (Tableau 19). Nous pouvons donc également conclure pour ce cluster-ci que, lors du dépôt sur C_{SX+} , il est simplement déposé sur le support de manière intacte.

Tableau 19. Caractérisation par XPS après incorporation du cluster $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ sur C_{SX+} et C_{PPh_2} .

Rapports	C_{SX+}		C_{PPh_2}	
	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	Exp.
Ru/Au	3	3.09	3	2.74
Ru/C	0.0075	0.0079	0.003	0.019
Au/C	0.0025	0.0026	0.001	0.0068

Par contre, lorsque le cluster $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ est greffé sur le support fonctionnalisé, un spectre SIMS différent est observé (Figure 53c), d'allure similaire, mais décalé d'une valeur m/z de 197, ce qui correspond à la masse d'un atome d'or. Dans ce cas, le pic de plus haute masse est observé à une valeur m/z de 1235, ce qui correspond à $[Ru_6AuC(CO)_{15}]^+$ (valeur calculée : 1235,5). Ce pic est suivi, lui aussi, de pertes successives de ligands CO jusque $m/z = 957$ attribué à $[Ru_6AuC(CO)_5]^+$ (valeur calculée : 955,4). La différence entre les spectres SIMS obtenus après dépôt et après greffage indique qu'une réaction chimique a eu lieu en surface du support fonctionnalisé. Par contre, il est troublant de ne plus observer l'entièreté du cœur métallique sur C_{PPh_2} . Il est donc nécessaire de déterminer si le cluster se fragmente lors de son greffage sur C_{PPh_2} ou si l'interaction avec le support modifie son mécanisme de fragmentation lors de l'analyse par SIMS, mais que le cœur métallique reste intact à la surface. Le rapport atomique de surface Ru/Au

^a Les rapports calculés sont des rapports molaires. La quantité de C considéré pour les calculs correspond à la somme des contributions provenant du support (considéré comme uniquement constitué de carbone), des ligands carbonyles, des PPh_3 et du C central du cluster.

déterminé par XPS après greffage sur C_{PPh_2} est similaire à la valeur calculée (Tableau 19), ce qui ne va pas, a priori, dans le sens d'une fragmentation lors du greffage. En effet, les fragments non fixés aux phosphines chélatantes du support auraient pu être éliminés, par les nombreux rinçages du solide récupéré par filtration. Dans ce cas, le rapport Ru/Au déterminé par XPS ne correspondrait plus à la valeur calculée. Cependant, il n'est pas impossible que, tout en gardant l'hypothèse d'une fragmentation lors du greffage, les différents fragments créés se fixent aux phosphines du support (celles-ci étant présentes en excès par rapport à la quantité de cluster incorporé). Dans ce cas, le rapport XPS Ru/Au resterait en accord avec la valeur calculée pour le cluster intact. A ce stade, il nous est donc impossible de trancher entre les deux hypothèses. Enfin, les rapports atomiques de surface M/C ($M = Ru$ ou Au) déterminés par XPS sont plus grands dans le cas du support fonctionnalisé (et plus élevés que les valeurs calculées), ce qui semble indiquer que le cluster y serait mieux dispersé que sur C_{SX+} . Cette observation a été confirmée par SEM puisque des petites particules bien dispersées ont été observées sur C_{PPh_2} (Figure 54b) au lieu de gros agglomérats comme observé sur C_{SX+} (Figure 54a). A nouveau, dans le cas du cluster greffé sur C_{PPh_2} , très peu de particules sont visibles par SEM et beaucoup de zones différentes doivent être scrutées à gros grossissement avant de pouvoir enregistrer une image présentant des particules visibles.

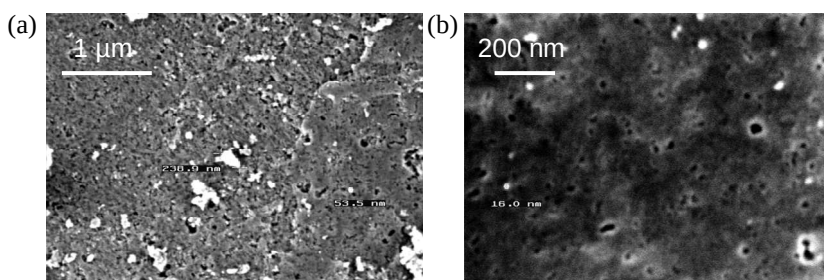


Figure 54. Images SEM obtenues pour le cluster $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ (a) déposé sur C_{SX+} et (b) greffé sur C_{PPh_2} .

IV. 2. 1. 3 Activation

Les images SEM des clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ avant activation (Figure 52 et Figure 54) ainsi que les rapports XPS M/C (Tableau 18 et Tableau 19) nous montrent l'intérêt de l'utilisation d'un support fonctionnalisé par rapport au support non modifié afin d'obtenir une dispersion homogène de clusters et de limiter la formation d'agglomérats.

Comme déjà mentionné, dans le cas des clusters greffés sur C_{pph_2} , très peu de particules sont visibles par SEM. A la suite de ces observations, les échantillons ont été activés thermiquement sous atmosphère inerte pour enlever la couche de ligands des clusters et obtenir des particules métalliques supportées. Les conditions d'activation ont été déterminées suite à l'analyse thermogravimétrique (ATG) des clusters purs (voir annexes A. 4). Le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ présente une perte abrupte de masse entre 180°C et 250°C (39,2%) correspondant à la quasi-totalité des ligands (14 CO + 1 COD = 41 %). Le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ quant à lui, présente une perte de masse à 250°C qui se prolonge jusque 550°C (37,2%), suivie d'une seconde perte à 650°C (3,6%). La perte de tous les ligands correspond à une valeur de 49 % (16 CO + 2 PPh_3). De ce fait, le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ a été activé 1 heure à 300°C et le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ a été activé 3 heures à 350°C. Après cette étape d'activation, les échantillons ont été caractérisés par SIMS, XPS, DRX et TEM.

Tout d'abord, la SIMS ne présente plus de pics dans la région des hautes masses pour les deux clusters, ce qui indique que les ligands ont bien été soustraits lors de l'activation. Cependant, la région des faibles masses présente toujours les distributions isotopiques typiques du Ru et du Pt pour le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et du Ru et de Au pour le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$. Ceci démontre, dans les deux cas, la présence des métaux désirés en surface. Ensuite, les rapports atomiques de surface déterminés par XPS après activation sont présentés dans le Tableau 20. D'une part, les rapports Ru/Pt et Ru/Au diffèrent

légèrement des rapports obtenus avant activation, ce qui semble indiquer une légère modification de la structure des clusters. D'autre part, les rapports Ru/C, Pt/C et/ou Au/C ont diminué au cours de l'activation, ce qui peut suggérer une certaine agglomération des clusters lors de cette étape.

Tableau 20. Caractérisation par XPS des clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ greffés sur C_{pph_2} après activation.

Rapports	Ru_5Pt (M = Pt)		Ru_6Au_2 (M = Au)	
	Calc. ^a	Exp.	Calc. ^a	Exp.
Ru/M	5	4.20	3	2.88
Ru/C	0.0071	0.022	0.0031	0.0093
M/C	0.0014	0.0052	0.0010	0.0033

Enfin, les clusters greffés sur C_{pph_2} et activés ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre (DRX, Figure 55) et par TEM (Figure 56). Les images TEM enregistrées montrent, dans le cas du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, des nanoparticules d'une taille de l'ordre de 1 à 2 nm, dispersées de manière homogène (Figure 56a). La petite taille de ces particules est confirmée par l'absence de pic dans le diffractogramme de poudre (Figure 55a). Dans le cas du cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$, des nanoparticules de 1 à 2 nm sont principalement observées (Figure 56c), mais il existe aussi des zones avec des particules de plus grosse taille (10 à 20 nm, Figure 56e). Le spectre DRX ne présente que des pics correspondant à de l'or métallique, ce qui implique la formation de cristallites d'or suffisamment grands pour devenir détectables (Figure 55b).

^a Les rapports calculés sont des rapports molaires. La quantité de C considéré pour les calculs correspond à la contribution provenant du support (considéré comme uniquement constitué de carbone) et du C central des clusters.

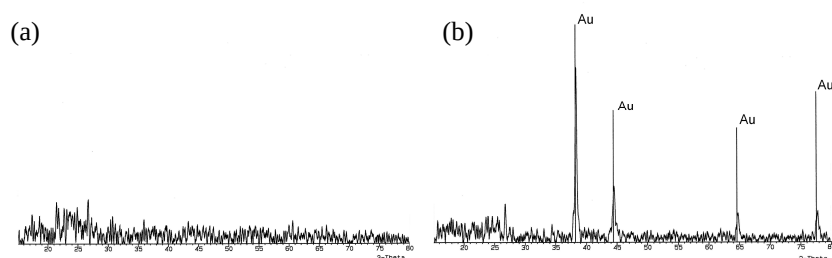


Figure 55. Diffractogrammes RX des clusters (a) $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et (b) $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ supportés sur C_{pph_2} et activés.

Les clusters mixtes sont utilisés comme précurseurs dans le but d'obtenir des particules supportées de composition identique à la composition des clusters de départ. Pour déterminer la composition chimique des particules formées ici, et déterminer s'il s'agit de particules hétérométalliques, des analyses EDXS ont été entreprises sur les échantillons. Les spectres EDXS représentatifs des images TEM de la Figure 56 sont présentés en vis-à-vis (Figure 56). Dans le cas du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, le spectre EDXS pris dans une zone présentant de fines particules indique la présence de ruthénium et de platine (Figure 56b). Le cuivre présent dans les spectres EDXS provient de la grille utilisée comme porte-échantillon. Ce résultat signifie que des nanoparticules bimétalliques ont probablement été formées comme désiré. Dans le cas du cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$, la situation est différente. Deux types de particules ont été observées en surface du support fonctionnalisé : d'une part, des nanoparticules bien dispersées qui sont en fait majoritairement constituées de ruthénium (Figure 56d) et d'autre part, des particules plus grosses constituées exclusivement d'or (Figure 56f). Ce résultat est renforcé par les analyses DRX de cet échantillon. Nous pouvons conclure que, pour le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$, le greffage provoque la ségrégation des métaux pour, après activation, donner des particules de nature différente, ce qui peut expliquer les spectres SIMS obtenus avant activation.

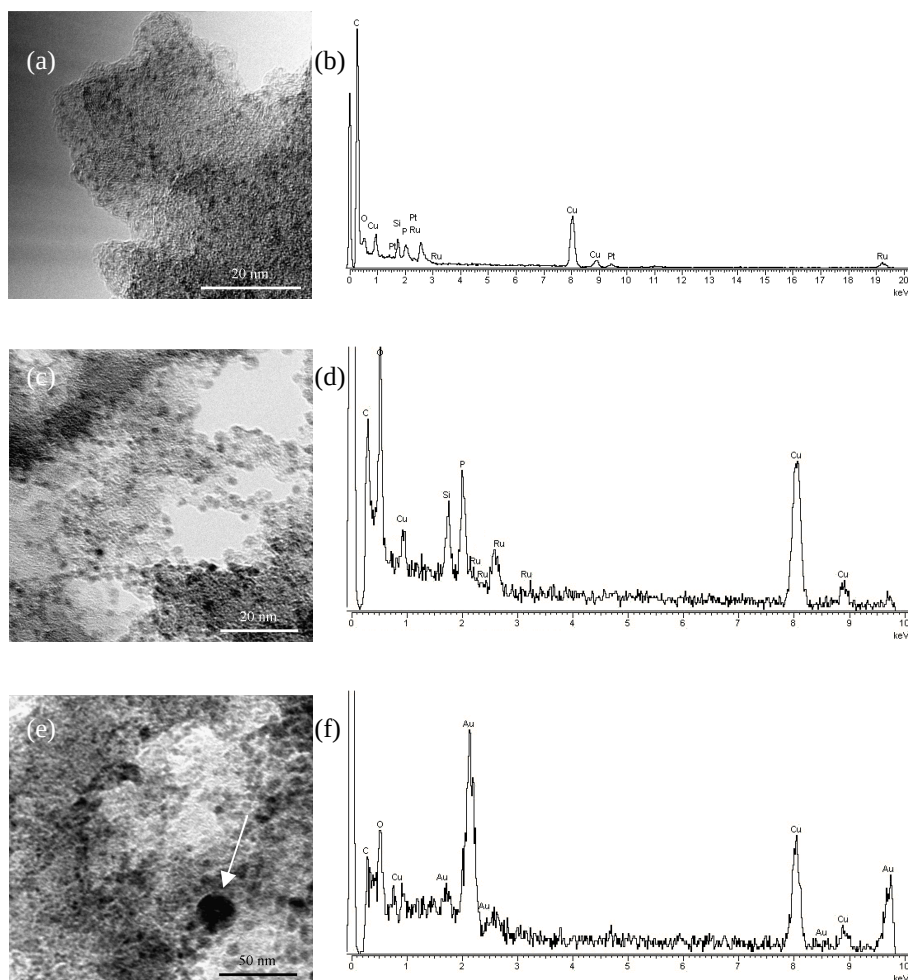


Figure 56. (a) Image TEM après activation du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ greffé sur C_{pph_2} , (b) spectre EDXS représentatif de l'image (a), (c) et (e) Images TEM après activation du cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ greffé sur C_{pph_2} , (d) spectre EDXS représentatif de l'image TEM (c), (f) spectre EDXS associé à la particule marquée d'une flèche dans l'image TEM (e).

En se greffant, le cluster mixte $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ perd un atome d'or, et l'or comme le ruthénium ayant beaucoup d'affinité pour les atomes de

phosphores, les deux fragments générés pourraient se fixer aux phosphines chélatantes du support. Le fragment resté sous forme de cluster donne, après activation, des nanoparticules bien dispersées composées majoritairement de ruthénium (composition probable Ru_6Au_1). Par contre, les atomes d'or isolés s'agrègent (de manière limitée) sous les conditions thermiques d'activation, pour former des particules cristallines d'or d'une taille plus importante. Afin d'élucider définitivement les mécanismes de greffage de ces différentes espèces et de confirmer les hypothèses avancées, des études en solution avec des composés modèles ont été menées.

IV. 2. 2 Simulation des greffages en solution

Les analyses SIMS des composés $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ et $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, greffés sur C_{pph_2} , ne permettent pas de tirer de conclusion quant à leur mécanisme de greffage. Dans le cas des clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$, les spectres SIMS nous permettent de supposer le mécanisme de greffage de ces entités sur le support fonctionnalisé. De ce fait, des modélisations en solution ont été entreprises, en utilisant des ligands pouvant représenter les fonctions présentes en surface de C_{pph_2} (Figure 57).

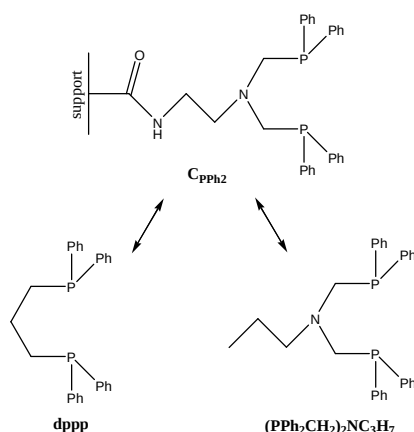


Figure 57. Ligands utilisés pour la modélisation en solution du greffage.

Le premier ligand choisi a été le 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (dppp). Ce ligand est commercial et a été mis en contact de $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$. Ensuite, un ligand plus similaire aux fonctions présentes en surface de C_{pph_2} a été synthétisé. Il s'agit de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$. Ce ligand a été synthétisé en solution et mis en contact de $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$.

IV. 2. 2. 1 Simulation avec dppp

Le but de cette simulation avec le ligand dppp était d'observer si, par réaction avec $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, il était possible d'obtenir le composé mixte $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{dppp})]$ par substitution de ligand. Malheureusement, la réaction entre $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ et dppp a mené à un complexe où les deux ligands dba ont été échangés par deux ligands dppp. Le produit formé ne correspond donc pas au produit attendu. L'obtention du complexe $[\text{Pd}(\text{dppp})_2]$ a été confirmée par analyse élémentaire, RMN, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X. En effet, les valeurs expérimentales de l'analyse élémentaire coïncident avec les valeurs calculées pour la formule $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{C}_{27}\text{H}_{26})_2]$. La RMN³¹P indique la présence de phosphines équivalentes (signal unique). La RMN¹H quant à elle confirme la présence de groupements Ph ainsi que la présence du bras $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$. Le spectre de masse présente des amas isotopiques caractéristiques de la molécule. Par exemple, le pic à une valeur m/z de 515,0 correspond au fragment $[\text{PdP}_3\text{Ph}_3(\text{CH}_2)_6]^+$ (valeur calculée : 514,8). La structure moléculaire du complexe a été déterminée par diffraction des rayons X et est illustrée à Figure 58. Ce complexe de palladium cristallise dans le système monoclinique C2/c avec des dimensions de maille $a = 18,198(5) \text{ \AA}$, $b = 13,253(4) \text{ \AA}$ et $c = 19,981(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 109,46(2)^\circ$ (voir annexe A. 1 et A. 2). Il présente des distances de liaisons Pd-P de 2,3203(7) et 2,3245(7) $\text{\AA}$, ce qui est dans la gamme des distances Pd-P pour ce type de composés (2,285(2) $\text{\AA}$ dans $[\text{Pd}(\text{PPh}^t\text{Bu}_2)_2]$,¹⁶⁷ et 2,326(3) $\text{\AA}$ dans $[\text{Pd}(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_4]$,²²⁵ par exemple). Ce complexe, isomorphe à son homologue de platine $[\text{Pt}(\text{dppp})_2]$,²²⁶ a déjà été complètement caractérisé par M. Masson,²²⁷ mais avait été obtenu par une voie de

synthèse différente (à partir de PdCl_2 , dppp et $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La nouvelle méthode de préparation découverte ici s'avère être plus facile à mettre en œuvre. Nous pouvons néanmoins conclure de l'obtention de ce composé qu'une substitution de ligand peut avoir lieu, due à la grande affinité du palladium (0) pour les phosphines chélatantes.

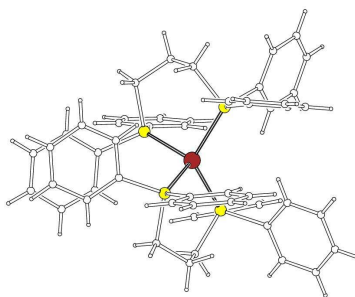


Figure 58. Structure moléculaire du complexe $[\text{Pd}(\text{dppp})_2]$ déterminée par diffraction des rayons X, avec l'atome de palladium en rouge, les atomes de phosphore en jaune et les atomes de carbone et d'hydrogène en blanc.

IV. 2. 2. 2 Simulation avec le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$

a) Synthèse de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$

Le deuxième ligand utilisé pour la simulation des greffages en solution est un ligand synthétisé à partir de propylamine (Figure 59). Il modélise plus fidèlement les fonctions introduites en surface du support C_{pph_2} .

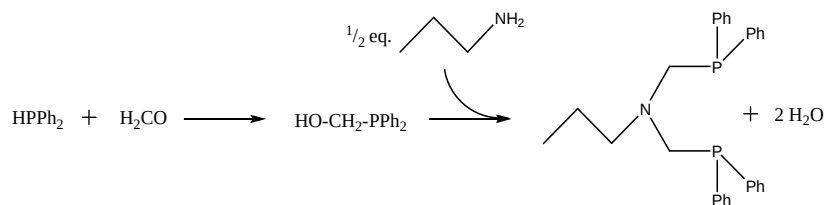


Figure 59. Synthèse du ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$.

Ce ligand a été synthétisé sur base du mode opératoire utilisé pour transformer le support C_{NH_2} en C_{PPh_2} et sa formation a été prouvée par RMN. Expérimentalement, un mélange de paraformaldehyde et de diphénylphosphine a été agité à 70°C dans du méthanol pour former l'alcool PPh_2CH_2OH . L'analyse de la solution par RMN nous indique que l'alcool a bien été formé : la RMN³¹P présente un signal à -8,8 ppm, déplacé par rapport au réactif de départ (δ_P $HPPH_2$ à -37,9 ppm), la RMN¹H indique la présence de Ph (multiplet à 7,2-7,4 ppm intégré pour 10H), de CH_2 (doublet à 4,3 ppm intégré pour 2H) et du groupement OH (large singulet à 1,9 ppm intégré pour 1H). Après refroidissement à température ambiante, la propylamine a été additionnée au mélange contenant l'alcool. Le ligand est alors formé par double condensation de l'alcool sur l'amine (double phosphinométhylation). Les conditions de cette étape ont été optimisées pour obtenir, en solution, un maximum de ligand désiré. En effet, il a été observé qu'en utilisant le mode opératoire décrit précédemment (permettant la transformation de C_{NH_2} en C_{PPh_2}), en plus du produit désiré, une certaine quantité de $HPPH_2$ restait présente en solution et qu'on y trouvait également une quantité non négligeable d'amine de départ ($NH_2C_3H_7$), ainsi que d'amine monosubstituée ($(PPh_2CH_2)NHC_3H_7$). Il s'est ainsi avéré qu'il était préférable, avant d'ajouter l'amine à l'alcool, de remplacer le méthanol par du toluène. La propylamine a donc été additionnée à la solution de l'alcool dans le toluène et le mélange a été chauffé à reflux. De cette façon, la solution finale contient une quantité maximale du ligand désiré. Cela a été confirmé par RMN. La RMN³¹P présente un signal majoritaire à -26,4 ppm. Le signal à -8,8 ppm a disparu, indiquant que l'entière de l'alcool a réagi pour fournir un nouveau composé. La RMN¹H nous montre la présence majoritaire du produit désiré avec une infime quantité d'amine monosubstituée, causant le dédoublement des signaux des hydrogènes *a*, *b*, *c*, *d* et *e* (Figure 60). Le signal correspondant aux hydrogènes *a* apparaît à 0,76 ppm sous forme de triplet avec une intégration de 3. Le triplet associé à 0,88 ppm, qui provient de la présence de l'amine monosubstituée, présente une intégration inférieure à 1. Les hydrogènes *b* apparaissent sous forme de multiplet, théoriquement un quadruplet de triplet, à

1,44 ppm avec une intégration de 2,75. L'intégration est supérieure à 2 et le multiplet est compliqué en raison de la superposition avec le signal provenant de l'amine monosubstituée légèrement décalé. Les hydrogènes *c* présentent un signal sous forme de triplet à 2,82 ppm avec une intégration de 2. Le signal correspondant de l'amine monosubstituée est visible à 2,69 ppm. Les hydrogènes *d* et *e* apparaissent à 3,58 ppm sous forme de doublet avec une intégration de 4. Le signal correspondant de l'amine monosubstituée est présent à 3,38 ppm. Enfin, les signaux des Ph se trouvent entre 7,2 et 7,4 ppm avec une intégration de 24.

La réaction de la propylamine avec $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{OH}$, a été également réalisée avec un montage « Dean-Stark ». Le but était d'extraire l'eau, formée par la condensation de l'alcool sur l'amine, du mélange réactionnel afin de déplacer l'équilibre et obtenir une sélectivité encore plus importante vis-à-vis de l'amine disubstituée. Les analyses RMN effectuées sur la solution obtenue ne montrent pas d'amélioration significative. Cette procédure a donc été abandonnée

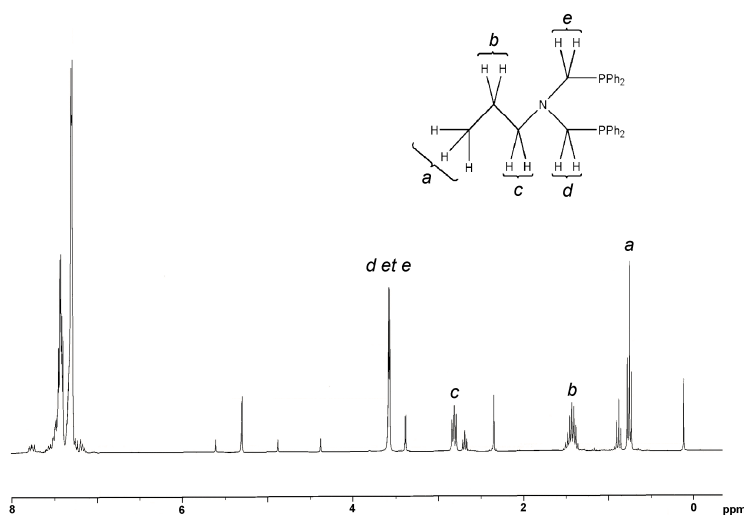


Figure 60. Spectre RMN¹H du ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$.

Pour des raisons de similitude chimique entre l'amine monosubstituée ((PPh₂CH₂)NHC₃H₇) et le ligand (PPh₂CH₂)₂NC₃H₇ désiré, la séparation de ces espèces n'a pas été entreprise. Le ligand n'a donc pas été isolé. Dans les réactions ultérieures avec les précurseurs métalliques, c'est donc une fraction du mélange correspondant au spectre RMN décrit ci-dessus qui a été utilisée. La présence minoritaire d'amine monosubstituée dans ce mélange a été considérée comme négligeable et n'influençant pas la réaction. Le ligand (PPh₂CH₂)₂NC₃H₇, en solution dans le toluène, a donc été mis en contact avec différents précurseurs métalliques ([Pd(dba)₂], [Ru₃(CO)₁₂], [Ru₅PtC(CO)₁₄(COD)] et [Ru₆Au₂C(CO)₁₆(PPh₃)₂]) pour simuler leur greffage sur C_{PPh2}. Les produits formés et isolés ont été systématiquement caractérisés par IR et RMN. De plus, de nombreux efforts ont été mis en œuvre pour cristalliser les produits de réaction isolés afin de déterminer leur nature par diffraction des rayons X sur monocristaux.

b) Réaction avec [Pd(dba)₂]

Tout d'abord, 2 équivalents de ligand (PPh₂CH₂)₂NC₃H₇ ont été mis au contact du complexe [Pd(dba)₂]. Après réaction, la solution a été évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu a été purifié par chromatographie préparative sur couche mince. Cette séparation a montré la présence de nombreux produits et a mené à l'isolation de deux d'entre eux (produits majoritaires). Les analyses par RMN de ces composés ne permettent pas d'en déterminer la nature exacte. Des essais de cristallisation ont donc été entrepris, malheureusement sans succès.

Lors de tentatives préliminaires de simulation, c'est-à-dire lorsque la synthèse du ligand (PPh₂CH₂)₂NC₃H₇ n'était pas encore optimisée et que la solution finale contenait encore, en plus du ligand désiré, la phosphine HPPH₂, l'amine de départ (NH₂C₃H₇) et l'amine monosubstituée (PPh₂CH₂)NHC₃H₇, des réactions avec [Pd(dba)₂] avaient déjà été entreprises. Dans ce cas, des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus. Ces cristaux correspondent à un complexe de formule [Pd(HPPH₂)₄] qui résulte simplement de la réaction entre le complexe de

départ et l'excès de HPPH_2 . La structure moléculaire de ce composé déterminée par diffraction des rayons X est illustrée à la Figure 61.

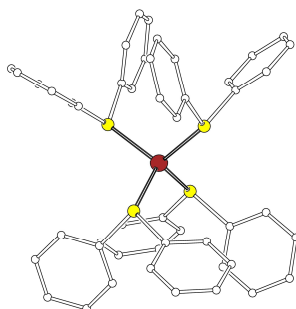


Figure 61. Structure moléculaire de $[\text{Pd}(\text{HPPH}_2)_4]$ déterminée par diffraction des rayons X, avec l'atome de palladium en bordeaux, les atomes de phosphore en jaune et les atomes de carbone en blanc.

Le complexe $[\text{Pd}(\text{HPPH}_2)_4]$ cristallise dans le système tétragonal $I4_1/a$ avec des dimensions de maille $a = b = 18,860(9) \text{ \AA}$ et $c = 11,556(4) \text{ \AA}$ (voir annexe A. 1 et A. 2). Il présente des distances de liaison Pd-P de $2,315(1) \text{ \AA}$ et des angles P-Pd-P' de $108,81(2)^\circ$ et $110,81(4)^\circ$. Ce composé a déjà été décrit dans la littérature, mais avait été obtenu à partir de $[\text{Pd}(\text{P}^i\text{BuH})_3]$ et HPPH_2 .²²⁸ Dans ce cas, le complexe présentait des distances de liaison Pd-P de $2,3213(6) \text{ \AA}$ et des angles P-Pd-P' de $108,705(15)^\circ$ et $111,02(3)^\circ$.²²⁸ D'autres composés de palladium contenant quatre phosphines identiques ont été décrits. Par exemple, le complexe $[\text{Pd}(\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3)_4]$, synthétisé à partir de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, présente des distances de liaison Pd-P de $2,320(2) \text{ \AA}$ et $2,318(1) \text{ \AA}$ et des angles P-Pd-P' de $108,5(1)^\circ$ et $110,4(1)^\circ$.²²⁹ Ce composé présente donc la même organisation spatiale des atomes de P autour du palladium que dans notre cas. Les distances Pd-P au sein du complexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ sont plus longues ($2,427(5) - 2,458(5) \text{ \AA}$),²³⁰ sans doute en raison de l'encombrement stérique plus important résultant de la présence de quatre PPh_3 . Dans ces structures, l'environnement du palladium est tétraédrique, ce qui est typique de la géométrie adoptée par le palladium (0), par opposition à la géométrie plan carré adoptée par le

palladium (II). L'obtention de ce composé $[\text{Pd}(\text{HPPH}_2)_4]$ confirme que l'optimisation de la synthèse du ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ était nécessaire, afin d'éviter, comme ici, la réaction non désirée d'un produit secondaire avec le précurseur de palladium.

c) Réaction avec $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

Le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ a ensuite été mis au contact de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Dans ce cas, la réaction a pu être suivie par IR *via* le mouvement des bandes ν_{CO} . Pour avoir réaction, la solution a dû être portée à reflux. Le mélange réactionnel a également été purifié par chromatographie préparative sur couche mince. Quatre produits différents ont été isolés en faibles quantités et ont été caractérisés par IR et RMN. Les spectres IR présentent dans tous les cas des bandes correspondant à des ligands CO. Les nombres d'onde de ces bandes sont assez élevés indiquant que les ligands CO sont restés coordonnés en mode terminal sur le cœur métallique. Les spectres RMN^1H des deux composés ayant le plus grand rapport frontal ne présentent aucun signal hormis des multiplets de faible intensité autour de 7,3-7,5 ppm, indiquant l'absence du ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ intact dans ces composés. Les spectres RMN^1H des deux autres produits présentent des signaux à des déplacements chimiques moins élevés, mais la complexité des spectres n'a pas permis de déduire la nature exacte des composés formés. De ce fait, des efforts ont été entrepris pour cristalliser les différents produits de réaction. Seul le composé ayant le plus grand rapport frontal a mené à la formation de monocristaux utilisables en diffraction des rayons X. Cette analyse indique qu'un cluster de formule $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a été obtenu. La structure moléculaire de ce composé est illustrée à la Figure 62.

Le spectre infra-rouge du cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$ présente des bandes ν_{CO} à 2077, 2042, 2028, 2014 et 1983 cm^{-1} , ce qui indique que les ligands CO sont terminaux, comme confirmé par la structure. Ce spectre IR coïncide avec celui du cluster $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]^{231}$ déjà décrit dans la littérature. Cependant, il n'y a pas de raison, dans notre cas, d'être en présence d'hydruure. La RMN^1H ne présente

que des signaux correspondant aux groupements phényles. Les phosphines se trouvent être pontantes et non terminales puisque ce sont deux fragments μ -PPh₂ qui sont additionnés à [Ru₃(CO)₁₂].

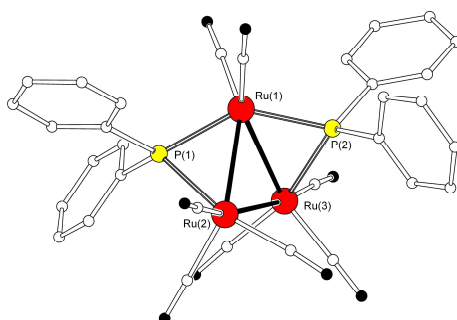


Figure 62. Structure moléculaire du cluster [Ru₃(CO)₈(PPh₂)₂] obtenue par diffraction des rayons X, avec en rouge les atomes de ruthénium, en jaune les atomes de phosphore, en blanc les atomes de carbone et en noir les atomes d'oxygène.

Le cluster [Ru₃(CO)₈(PPh₂)₂] cristallise dans le système triclinique P-1 avec des dimensions de maille $a = 11,190(3)$ Å, $b = 11,935(3)$ Å et $c = 14,318(4)$ Å, $\alpha = 76,51(2)^\circ$, $\beta = 84,61(2)^\circ$ et $\gamma = 70,35(2)$ (voir annexe A. 1 et A. 2). Ce complexe présente des distances de liaison Ru(1)-Ru(3) de 2,8686(8) Å et Ru(1)-Ru(2) de 2,8712(9) Å (pour les arêtes pontées par μ -PPh₂), et une distance de 2,9374(9) Å pour la troisième arête (Ru(2)-Ru(3)). Un composé similaire a été décrit dans la littérature par V. Patel : il s'agit du cluster [Ru₃(μ -H)₂(CO)₈(PPh₂)₂],²³¹ qui cristallise dans le même groupe spatial que [Ru₃(CO)₈(PPh₂)₂] avec des dimensions de maille similaires ($a = 11,150(1)$ Å, $b = 12,027(1)$ Å et $c = 14,693(1)$ Å, $\alpha = 76,03(1)^\circ$, $\beta = 84,70(1)^\circ$ et $\gamma = 70,24(1)^\circ$), et où les deux arêtes pontées par les ligands μ -PPh₂ sont aussi pontées par un ligand μ -H. Le Tableau 21 présente les similitudes de distances de liaisons et d'angles entre [Ru₃(CO)₈(PPh₂)₂] et [Ru₃(μ -H)₂(CO)₈(PPh₂)₂]. En raison de ces similitudes, nous pensons être, dans notre cas, également en présence de deux μ -H pontants. Ceci est supporté par la structure

du cluster $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$ dont une seule des deux arêtes pontées par les ligands $\mu\text{-PPh}_2$ est pontée par un hydrure.²³² Dans ce cas, les distances de liaisons Ru-Ru sont de 2,819(1) Å pour l'arête uniquement pontée par $\mu\text{-PPh}_2$, de 2,870(1) Å pour l'arête pontée par $\mu\text{-PPh}_2$ et $\mu\text{-H}$ et de 2,917(1) Å pour l'arête non pontée. La présence de l'hydrure induit donc une distance Ru-Ru plus grande que celle de l'arête uniquement pontée par $\mu\text{-PPh}_2$. En effet, les liaisons métalliques pontées ou coiffées par un hydrure sont généralement plus grandes que les liaisons correspondantes non pontées.²³³

Tableau 21. Similitudes structurales entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$ et $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$.

	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$	$[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$ ²³¹
Distances (Å)		
Ru(1)-Ru(3)	2,8686(8)	2,8642(3)
Ru(1)-Ru(2)	2,8712(9)	2,8700(3)
Ru(2)-Ru(3)	2,9374(9)	2,9464(3)
Ru(1)-P(1)	2,3376(12)	2,3403(8)
Ru(1)-P(2)	2,3289(12)	2,3338(8)
Ru(2)-P(1)	2,3925(12)	2,3930(8)
Ru(3)-P(2)	2,3905(11)	2,3929(8)
Angles (°)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	61,56(2)	61,84(1)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)	53,50(3)	53,51(1)
P(2)-Ru(1)-P(1)	140,17(4)	140,23(2)
P(2)-Ru(1)-Ru(3)	53,55(3)	53,65(2)

Dans notre cas, nous remarquons que les distances de liaisons Ru-Ru obtenues semblent indiquer la présence des hydrures dans la structure. Ces similitudes structurales et analytiques avec $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$,²³¹ confirment que nous sommes en présence de ce cluster et non d'une hypothétique espèce $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$, comme annoncé préalablement. Par contre, le cluster $(\text{N}(\text{PPh}_3)_2)[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$, qui ne diffère de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$ que par

la présence d'un hydruure, présente un spectre IR différent.²³² Des composés similaires ont déjà été décrits dans la littérature, comme $[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$,²³¹ $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$,²³¹ $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{P}^i\text{Bu}_2)_2]$ ²³⁴ et $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\text{PPh}_2)_3]$.²³⁵ Lors de cette simulation, l'obtention du cluster $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]$ semble indiquer que le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ n'a pas résisté au reflux et s'est fragmenté, menant à l'addition de HPPH_2 au cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

d) Réaction avec $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$

Le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ a également été mis en contact avec le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$. Pour rappel, ce cluster avait permis de déterminer, par analyse SIMS, que le greffage sur C_{pph_2} s'opérait via un échange de ligands. Dans ce cas, le ligand COD était échangé pour les phosphines chélatantes présentes en surface du support fonctionnalisé. Après réaction entre $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ et $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, le milieu réactionnel a été purifié par colonne chromatographique sur silice. Trois fractions différentes ont été isolées et caractérisées par IR, RMN et diffraction des rayons X.

Le premier des composés à éluer présente des bandes infra-rouge à 2064, 2050 et 2004 cm^{-1} . Ces bandes correspondent à celles du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{16}]$ déjà décrit dans la littérature.²³⁶ Son obtention a été confirmée par mesure de la maille cristallographique des monocristaux obtenus pour ce produit.

Le deuxième composé à éluer, d'une couleur brun-orange, présente des bandes infra-rouge à 2068, 2029 et 2019 cm^{-1} . Ces bandes ne correspondent (à notre connaissance) à aucun cluster de ruthénium connu. Le spectre RMN¹H ne présente que des signaux de faible intensité autour de 7,3-7,4 ppm, indiquant la présence de groupements Ph dans le composé, mais la RMN³¹P ne présente aucun signal. Les monocristaux obtenus dans ce cas ont été analysés par diffraction des rayons X et la structure obtenue est illustrée à la Figure 63. Il s'agit du cluster

$[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$. Comme pour $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, une certaine quantité du ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ semble s'être fragmenté par réaction avec le cluster. Les deux fragments PPh_2 pontent une arête Ru-Ru et une arête Ru-Pt du cluster, respectivement. Comme indiqué par l'analyse infra-rouge, les ligands CO sont tous terminaux. L'absence de signal en RMN ^{31}P est probablement due à une concentration trop faible lors de l'analyse.

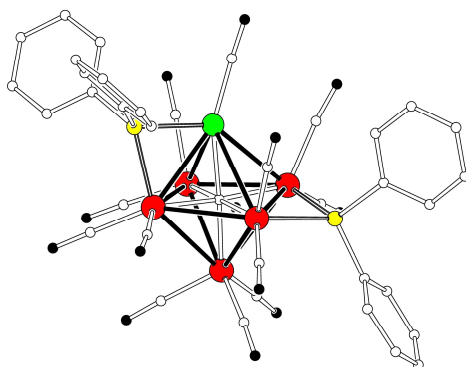


Figure 63. Structure moléculaire du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$ déterminée par diffraction des rayons X, avec les atomes de ruthénium en rouge, l'atome de platine en vert, les atomes de phosphore en jaune, les atomes de carbone en blanc et les atomes d'oxygène en noir.

Le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$ cristallise dans le système monoclinique $\text{P}2_1/\text{n}$ avec des dimensions de maille $a = 12,835(3) \text{ \AA}$, $b = 16,647(5) \text{ \AA}$ et $c = 19,066(7) \text{ \AA}$ et $\beta = 94,21(3)^\circ$ (voir annexe A. 1 et A. 2). A notre connaissance, aucun composé similaire, provenant de l'addition d'une phosphine pontante au cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, n'a été décrit. Par contre, différents fragments métalliques et pontants ont déjà été additionnés à une entité Ru_5Pt , pour donner, par exemple, les clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{15}(\text{AuPPh}_3)_2]$,³¹ $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{16}(\text{MP}^i\text{Bu}_3)]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ et Pd)²³⁷ et $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{15}(\text{MPh}_2)]$ ($\text{M} = \text{Ge}$, Sn et Pb).²³⁸ A l'exception des clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{16}(\text{MP}^i\text{Bu}_3)]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ et Pd),²³⁷ les fragments métalliques pontent une arête Ru-Pt. Dans les clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{16}(\text{MP}^i\text{Bu}_3)]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ et Pd), les fragments MP^iBu_3 pontent une arête Ru-Ru de la base carrée de la pyramide Ru_5 . Tous ces

fragments métalliques occupent donc les mêmes positions que celles observées pour les deux ligands μ -PPh₂ dans [Ru₅PtC(CO)₁₃(PPh₂)₂]. Dans notre structure, les liaisons pontées par les ligands μ -PPh₂ sont plus courtes que les liaisons non pontées : 2,7609(12) Å au lieu de 2,9114(13) Å, 2,9806 Å et 3,0199(14) Å pour les liaisons Ru-Pt et 2,7774(14) Å au lieu de 2,9554(14) Å, 2,9416 Å et 2,9344(15) Å pour les liaisons Ru-Ru de la base carrée. Le ligand μ -PPh₂ a donc le même effet qu'un ligand μ -CO : il diminue la longueur des liaisons métal-métal qu'il pont. Par contre, dans le cas des liaisons pontées par un fragment métallique, c'est l'effet inverse qui se produit : les distances de liaisons métal-métal sont allongées. Les distances de liaison observées dans cette structure ne semblent pas indiquer la présence de μ -H additionnels, comme dans le cas de [Ru₃(CO)₁₂]. En effet, les liaisons pontées par les ligands μ -PPh₂ sont trop courtes (2,7609(12) et 2,7774(14) Å) que pour être pontées par un hydruure et les autres liaisons Ru-Pt et Ru-Ru, sont dans la gamme des liaisons non pontées correspondantes.

Le troisième composé à éluer de la colonne, de couleur noir-brun, est le composé majoritaire. L'analyse IR de ce dernier fournit un spectre qui présente des bandes à 2067, 2043, 2016 et 1968 cm⁻¹, indiquant la présence de CO terminaux. Le spectre RMN³¹P présente un signal majoritaire à -20 ppm entouré de deux satellites (Figure 64a). Ce genre de signal est caractéristique des atomes de phosphore liés à un atome de platine.^{37,222} Ici, la constante de couplage J_{Pt-P} d'une valeur de 4554 Hz correspond en effet à ce type de liaison. De plus, la RMN¹H présente des signaux dont les positions et les intégrations indiquent que le ligand entier est présent dans le composé (Figure 64b). Le signal des hydrogènes *a* apparaît à 0,53 ppm sous forme de triplet avec une intégration de 3. Les atomes d'hydrogène *b* sont présents sous forme de multiplet à 1,21 ppm avec une intégration supérieure à 2. Les hydrogènes *c* présentent un signal sous forme de triplet à 2,33 ppm avec une intégration de 2. Les atomes d'hydrogène *d* et *e* apparaissent à une valeur de 3,53 ppm sous forme de triplet et avec une intégration de 4. Ce dernier triplet peut sans doute résulter du

recouvrement de deux doublets. En effet, la coordination du ligand au cluster peut avoir rendu les protons *d* et *e* légèrement différents.

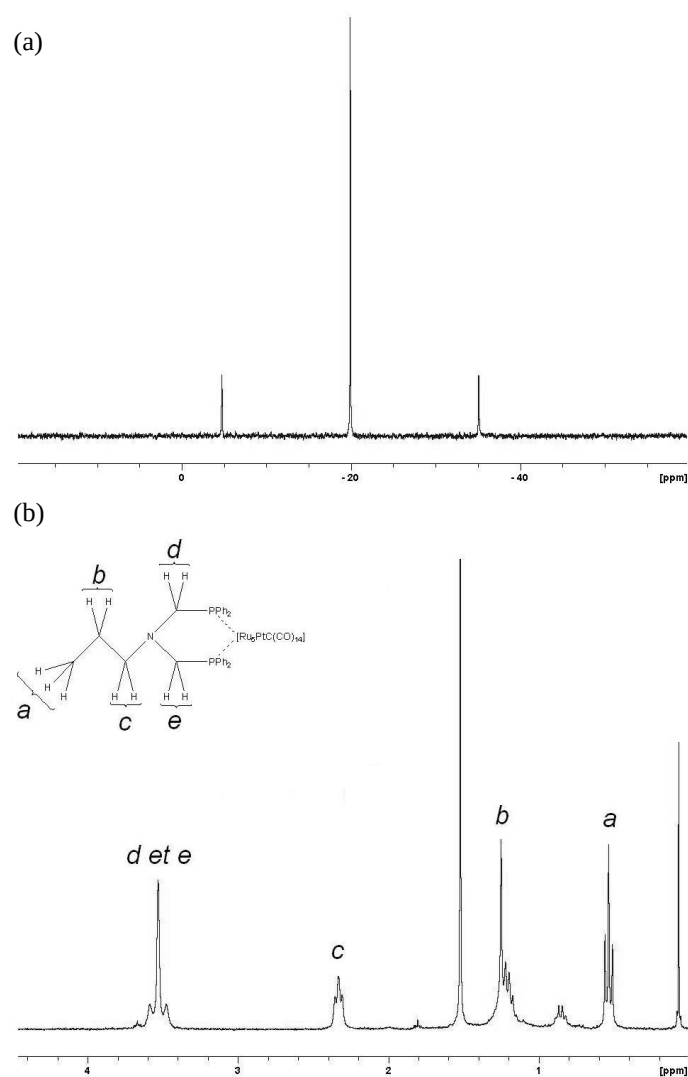


Figure 64. Spectres (a) RMN^{31}P et (b) RMN^1H (de 0 à 4,5 ppm) du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)]$.

Enfin, les signaux des hydrogènes de Ph se trouvent entre 7,38 et 7,45 ppm avec une intégration de 25. Aucun signal correspondant au ligand COD n'a été observé. Ces analyses RMN permettent donc de conclure que le ligand $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$ a été additionné de manière intacte au cluster Ru_5Pt par échange de son ligand COD, comme présumé par les analyses SIMS lors du greffage sur C_{PPh_2} et que le cluster se lie aux phosphines chélatantes *via* son atome de platine.

Ces conclusions ont été confirmées par l'obtention de la structure cristalline de ce composé, déterminée par diffraction des rayons X (Figure 65). Les cristaux obtenus correspondent effectivement au cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}((PPh_2CH_2)_2NC_3H_7)].CH_2Cl_2$. Une molécule de dichlorométhane est co-cristallisée avec le cluster. Le ligand $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$ est présent entièrement et, comme déduit des analyses RMN, il est lié au cluster *via* l'atome de platine. Le ligand COD n'est plus présent dans la structure, confirmant qu'il s'échange facilement pour des phosphines chélatantes.^{222,224} Ce ligand a donc été remplacé par la phosphine $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$. Les ligands CO présentent la même disposition que dans le cluster de départ malgré un spectre IR différent. Le cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}((PPh_2CH_2)_2NC_3H_7)]$ cristallise dans le système monoclinique $P2_1/c$ avec des dimensions de maille $a = 19,430(8) \text{ \AA}$, $b = 24,185(9) \text{ \AA}$ et $c = 22,134(9) \text{ \AA}$ et $\beta = 105,89(3)^\circ$ (voir annexe A. 1 et A. 2). Ce cluster présente des distances de liaison Ru-Pt comprises entre 2,8775(15) et 3,1365(16) $\text{\AA}$, Ru-Ru entre 2,8198(18) et 2,9335(17) $\text{\AA}$ et Pt-P entre 2,282(3) et 2,291(3) $\text{\AA}$. Les liaisons Ru-Pt sont plus longues que dans le cluster de départ $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ (2,844(2)-3,072(2) $\text{\AA}$) alors que les liaisons Ru-Ru sont comparables (2,826(3)-2,944(4) $\text{\AA}$).³⁷ La présente structure peut être comparée avec celle obtenue lors de la réaction entre le cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et le ligand dppm (bis(diphénylphosphino)méthane) qui mène à la formation du cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(dppm)]$.²²² Dans cette espèce, le ligand dppm se lie au cluster de manière pontante sur une arête Ru-Ru de la base carrée de la pyramide Ru_5 . Ce cluster présente des distances de liaison Ru-Pt comprises entre 2,7967(5) et 2,9540(5) $\text{\AA}$, Ru-Ru entre 2,8310(6) et 2,9603(6) $\text{\AA}$ et

Ru-P entre 2,3141(14) et 2,3533(14) Å. De la même manière, lorsque $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ réagit avec dppe (bis(diphénylphosphino)éthane), le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{dppe})]$ est obtenu.²²⁴ Dans cette espèce, le ligand dppe se lie au cluster via l'atome de platine comme dans notre cas. Ce cluster présente des distances de liaison Ru-Pt comprises entre 2,8946(8) et 3,1214(8) Å, Ru-Ru entre 2,793(1) et 2,949(1) Å et Pt-P en moyenne de 2,28 Å. Cette entité est plus similaire au cluster obtenu dans le cadre de ce travail, avec des distances de liaison et une organisation spatiale des atomes semblables. Le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)]$ est en accord avec la PSEPT qui prévoit un octaèdre de type *closo*. L'obtention de ce composé permet donc de visualiser très clairement ce qui se passe en surface de C_{pph_2} lors du greffage de clusters moléculaires. Ces clusters présentent une affinité pour les phosphines chélatantes et se greffent par une substitution de ligands.

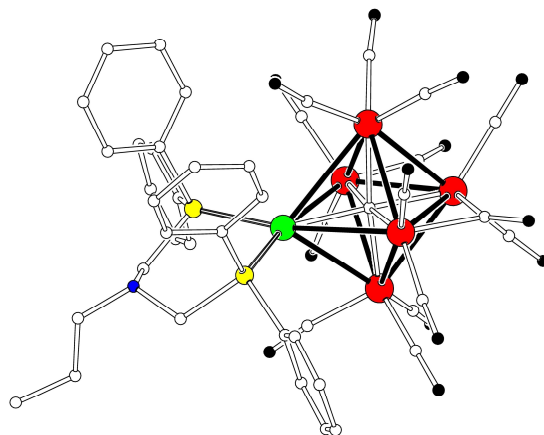


Figure 65. Structure moléculaire du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)]$ déterminée par diffraction des rayons X, avec les atomes de ruthénium en rouge, l'atome de platine en vert, les atomes de phosphore en jaune, les atomes de carbone en blanc, les atomes d'oxygène en noir et l'atome d'azote en bleu.

e) Réaction avec $[\text{Au}_2\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$

Finalement, le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ a été mis en contact avec $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$. Le but de cette expérience était d'observer si lors de la réaction avec ce ligand, le cluster restait intact ou si il se fragmentait comme supposé à partir des analyses TEM/EDXS après greffage sur C_{pph_2} . Le résidu de réaction n'a pas pu être purifié par chromatographie. Ce résidu a donc été caractérisé tel quel par IR, RMN et diffraction des rayons X. Le spectre IR présente des bandes à 2056 et 2002 cm^{-1} qui sont différentes des bandes caractéristiques du produit de départ. Les analyses RMN (Figure 66) ne nous permettent pas, avec certitude, de déterminer la nature du ou des produits formés. La RMN³¹P présente trois signaux à -9,2 ppm, 20,6 ppm et 63,7 ppm avec des intégrations respectives de 1,2, 1,6 et 1 (Figure 66a). Le signal à 63,7 ppm pourrait indiquer la présence résiduelle d'une certaine quantité de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 67,8$ ppm). La RMN¹H montre la présence du ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ avec des déplacements chimiques différents du ligand libre. De plus, les signaux des différents hydrogènes semblent dédoublés (Figure 66b) et la valeur de leur déplacement chimique écarte la possibilité de l'amine monosubstituée libre en solution. Différentes hypothèses peuvent expliquer ces signaux. Soit deux ligands sont liés au cluster de manière non équivalente, soit deux produits différents ont été formés. Les analyses TEM/EDXS obtenues précédemment pour le greffage du cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ sur C_{pph_2} tendent vers la deuxième possibilité. Il est donc possible que, lors de sa réaction avec le ligand présentant des phosphines chélatantes, le cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ se fragmente et donne alors en solution un fragment d'or et un fragment Ru_6Au . Le ligand se lie donc d'une part aux clusters Ru_6Au résiduels et d'autre part aux atomes d'or libérés en solution. Dans ce cas, comme un équivalent de ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ avait été engagé par rapport à la quantité de cluster, la moitié de la quantité de cluster engagée n'a pas réagi. Ceci peut expliquer le troisième signal à 63,7 ppm en RMN³¹P. Les cristaux obtenus ne nous permettent malheureusement pas d'en savoir plus au niveau de l'interaction de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ avec

C_{PPh₂}. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X nous révèle que ces cristaux correspondent au produit de départ.

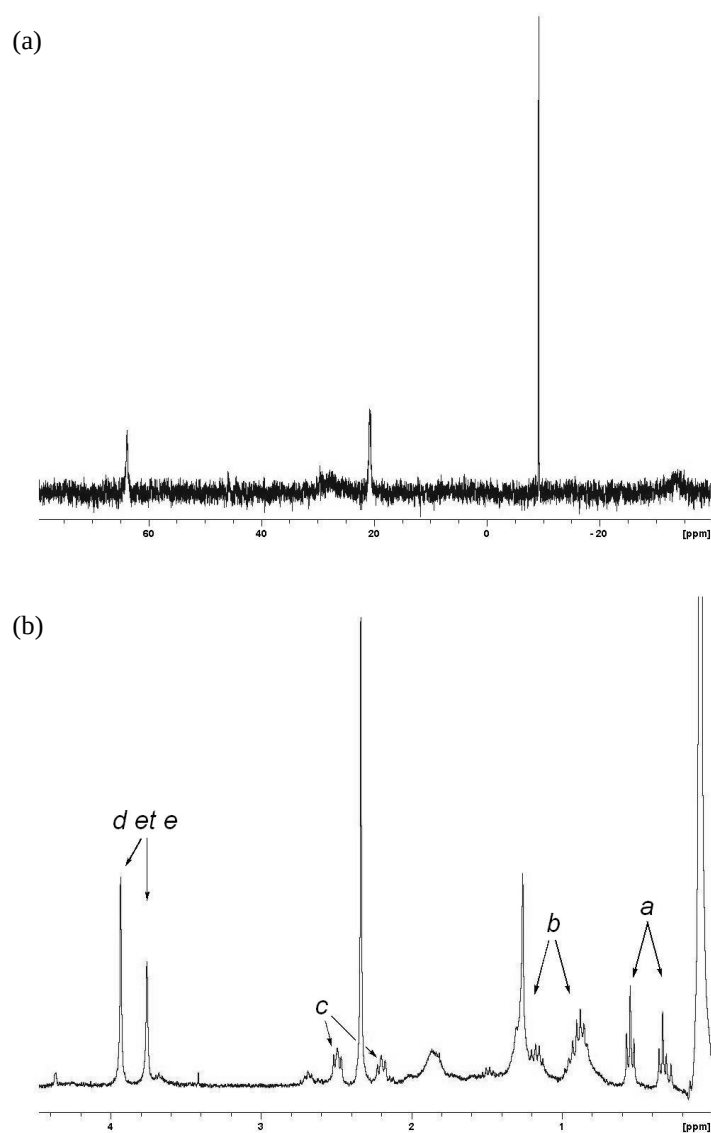


Figure 66. Spectres (a) RMN³¹P et (b) RMN¹H du résidu obtenu après réaction entre $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{PPh}_3)_2]$ et $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$.

IV. 3 Greffage des clusters de palladium

Puisque aucun cluster mixte Au-Pd n'a pu être isolé en quantités appréciables, aucun catalyseur bimétallique Au-Pd n'a pu être préparé. L'objectif final de ce travail étant de synthétiser des catalyseurs à base de palladium, les clusters de palladium homométalliques synthétisés ont été incorporés sur le support fonctionnalisé. Les catalyseurs préparés dans ce travail sont donc tous des matériaux monométalliques Pd/C. Les clusters $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBU}_3)_5]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ ont été incorporés d'une part sur le support fonctionnalisé (C_{pph_2}) et d'autre part sur le support non modifié ($\text{C}_{\text{SX}+}$) par comparaison. Le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ a également été incorporé sur les deux types de support comme référence. Dans un premier temps, les conditions de greffage sur C_{pph_2} ont été optimisées pour incorporer un maximum de cluster sur le support. En effet, comme observé précédemment pour le greffage des clusters mixtes sur C_{pph_2} , la totalité de cluster engagé ne se greffe pas nécessairement sur le support. Dans un second temps, les clusters et le complexe de Pd ont été incorporés sur les deux supports ($\text{C}_{\text{SX}+}$ et C_{pph_2}) en utilisant les conditions optimisées afin de préparer les catalyseurs Pd/C.

IV. 3. 1 Optimisation des greffages

Les clusters de palladium et le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ont donc été incorporés sur C_{pph_2} en utilisant différentes conditions expérimentales afin de déterminer la méthode permettant d'y incorporer la plus grande quantité. Chaque précurseur a été mis en solution en contact du support C_{pph_2} à l'abri de la lumière et à température ambiante pendant 5 jours sous atmosphère inerte (N_2) ou sous atmosphère de CO (pour $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$). Les conditions envisagées n'ont différé que par le type de solvant utilisé. Le choix des solvants a été dans chaque cas fonction de la solubilité et de la sensibilité du précurseur étudié. Les matériaux greffés ont été récupérés par filtration sous atmosphère contrôlée. L'analyse par absorption atomique des filtrats a permis de déterminer la quantité de

précurseur greffée (Tableau 22) et les solides obtenus ont été analysés par XPS (Tableau 23).

Tableau 22. Rendements obtenus pour le greffage de différents précurseurs métalliques sur C_{PPh_2} après 5 jours de réaction à température ambiante.

[Pd(dba) ₂]		[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PBU ₃) ₆]		[Pd ₄ (CO) ₅ (PPh ₃) ₄]		[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PPh ₃) ₆]	
Slvts ^a	Rdt (%) ^b	Slvts ^a	Rdt (%) ^b	Slvts ^a	Rdt (%) ^b	Slvts ^a	Rdt (%) ^b
THF/Tol	89,1	THF/Tol	10,4	THF/Tol	7,0	THF/Tol	97,2
THF	89,4	THF	11,8	THF	9,4	THF	30,3
		DCM	16,4				
DCM/Tol	97,7	Hex	27,1	DCM/Tol	9,5	DCM/Tol	28,2
		Ether	20,5				
DCM	97,5	Tol	18,9	DCM	5,2	DCM	39,7

Le Tableau 22 reprend les résultats obtenus pour le greffage de [Pd(dba)₂], [Pd₁₀(CO)₁₂(PBU₃)₆], [Pd₄(CO)₅(PPh₃)₄] et [Pd₁₀(CO)₁₂(PPh₃)₆] sur C_{PPh_2} . Dans tous les cas, la quantité de précurseur engagée dans la réaction a été calculée pour donner une charge en palladium de 10 % en masse si l'entière du précurseur se fixait sur le support (abstraction faite des ligands). Lorsqu'il s'agit d'un mélange de solvants, un rapport 1/1 en volume a été utilisé.

Tout d'abord, nous pouvons observer que pour [Pd(dba)₂], quelles que soient les conditions, les rendements du greffage du complexe sont élevés ainsi que les rapports atomiques de surface Pd/C déterminés par XPS (Tableau 23). Il semble que le dichlorométhane permette d'obtenir un rendement plus élevé que le tétrahydrofurane. De plus, le fait d'ajouter du toluène au milieu réactionnel ne

^a Slvts = Solvants, THF = tétrahydrofurane, Tol = toluène, DCM = dichlorométhane et Hex = hexane.

^b Rdt = rendement. Le rendement a été calculé en soustrayant la quantité de palladium détectée dans le filtrat par absorption atomique à la quantité totale de palladium engagée et en divisant ce résultat par la quantité totale de palladium engagée.

modifie pas significativement le rendement obtenu. Il faut remarquer que le toluène est un solvant utile. En effet, c'est dans ce solvant qu'a eu lieu la fonctionnalisation du support, il permet donc de le « mouiller » afin que toute sa surface soit accessible. De ce fait, toutes les incorporations ultérieures du complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ont été effectuées dans un mélange 1/1 v/v dichlorométhane/toluène.

Tableau 23. Caractérisation par XPS des solides obtenus après greffage des différents précurseurs métalliques sur C_{pph_2} pendant 5 jours à température ambiante.

$[\text{Pd}(\text{dba})_2]$		$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$		$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$		$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$	
Solts ^a	Pd/C	Solts ^a	Pd/C	Solts ^a	Pd/C	Solts ^a	Pd/C
THF/Tol	0,069	THF/Tol	0,008	THF/Tol	0,012	THF/Tol	0,176
THF	0,082	THF	0,006	THF	0,012	THF	0,044
		DCM	0,009				
DCM/Tol	0,102	Hex	0,018	DCM/Tol	0,009	DCM/Tol	0,045
		Ether	0,011				
DCM	0,13	Tol	0,009	DCM	0,011	DCM	0,059

Ensuite, nous pouvons immédiatement remarquer que les rendements de greffage du cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$ sont beaucoup moins élevés que ceux de $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$. Il s'avère dans ce cas-ci que le toluène n'assiste pas le greffage. L'hexane semble donc être le solvant de choix pour assurer un greffage maximal de ce cluster sur le support fonctionnalisé. Les conditions de greffage du cluster $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBU}_3)_5]$ n'ont pas été optimisées en raison de sa ressemblance étroite avec le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$. Cette ressemblance permet d'émettre l'hypothèse que ces deux clusters se comportent de façon identique en solution et à la surface de C_{pph_2} . De ce fait, les conditions déterminées pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$ ont simplement été transposées au cluster $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBU}_3)_5]$. Par la suite, ces deux clusters ont donc systématiquement été incorporés sur les supports dans l'hexane.

^a Solts = Solvants, THF = tétrahydrofuranne, Tol = toluène, DCM = dichlorométhane et Hex = hexane.

Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ a été greffé sur C_{pph_2} dans différents solvants sous atmosphère de CO. La faible solubilité de ce cluster a fortement limité le choix de solvants possibles. Les rendements de greffage obtenus dans ce cas-ci sont très faibles (à peine 10 %). Le THF et le mélange dichlorométhane/toluène donnent les meilleurs résultats. L'analyse par XPS des matériaux obtenus dans ces deux cas montre un rapport atomique de surface Pd/C plus élevé dans le cas du THF (Tableau 23). Il a donc été décidé d'incorporer systématiquement $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ sur les différents supports dans une solution de THF.

Enfin, le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ a aussi été greffé sur C_{pph_2} dans différents solvants sous CO. Le choix de solvants a également été limité par la faible solubilité du cluster. Les rendements ne sont généralement pas extraordinaires (~30 %) sauf lors de l'utilisation d'un mélange tétrahydrofurane/toluène (97 %). Ces conditions semblent donc être optimales pour greffer ce cluster.

Les conditions de greffage du cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ n'ont pas été optimisées. En effet, des tests effectués dans le dichlorométhane sous atmosphère de CO ont montré que, dans ces conditions, le cluster se greffe sur C_{pph_2} avec un rendement de 80 à 90 %. Ces rendements ont été calculés en déterminant préalablement la quantité de palladium présente dans 5 mg d'échantillon de précurseur (voir Tableau 6 page 74). Ce cluster étant très sensible en solution, d'autres conditions n'ont pas été investiguées. Le dichlorométhane a donc été choisi pour les incorporations de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ sur les différents supports.

Tous les solides récupérés par filtration lors de ces optimisations ont également été caractérisés par SIMS. Malheureusement, les analyses SIMS de ces clusters de palladium supportés ne se sont pas avérées concluantes comme dans le cas du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$. Indépendamment du cluster analysé, supporté ou pur, aucun signal caractéristique n'a pu être observé, sans doute en raison de la sensibilité de ces entités.

Sur base de ces résultats, les incorporations sur C_{PPh_2} ont été réalisées dans les conditions optimales. Le Tableau 24 reprend les résultats de greffage des clusters de palladium et du complexe $[Pd(dba)_2]$ sur C_{PPh_2} dans ces conditions ainsi que les rapports atomiques de surface Pd/C déterminés par XPS des matériaux obtenus. Tout d'abord, nous observons que pour trois des cinq clusters les rendements de greffage sont relativement faibles. Dans ces trois cas ($[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$, $[Pd_{12}(CO)_{17}(PBu_3)_5]$ et $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$), une quantité proche de 3 % en masse de palladium a été incorporée sur le support (au lieu des 10 % engagés). Ensuite, dans les trois autres cas, les rendements sont élevés permettant d'obtenir une charge métallique proche de 10 % en masse. Enfin, les rapports atomiques de surface Pd/C obtenus expérimentalement varient parallèlement à la charge métallique et systématiquement sont plus grands que les valeurs calculées, ce qui *a priori* semble indiquer que les précurseurs métalliques sont bien dispersés à la surface de C_{PPh_2} .

Tableau 24. Résultats des greffages (10 % en masse de palladium engagé) de différents précurseurs métalliques sur C_{PPh_2} dans les conditions optimales et caractérisation par XPS.

Précurseur	Solvant ^a	Rendement (%) ^b	Charge métallique (wt.%) ^c	XPS	
				Pd/C _{exp}	Pd/C _{calc} ^d
$[Pd(dba)_2]$	DCM/Tol	97,7	9,8	0,102	0,009
$[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$	Hex	27,1	2,9	0,018	0,003
$[Pd_{12}(CO)_{17}(PBu_3)_5]$	Hex	33,4	3,6	0,027	0,004
$[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$	THF	9,4	1,0	0,012	0,001
$[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$	THF/Tol	97,2	9,7	0,176	0,011
$[Pd_n(CO)_x(PPh_3)_y]$	DCM	82,4	10,2	0,187	0,013

^a THF = tétrahydrofurane, Tol = toluène, DCM = dichlorométhane et Hex = hexane.

^b Le rendement a été calculé en soustrayant la quantité de palladium détectée dans le filtrat par absorption atomique à la quantité totale de palladium introduite et en divisant ce résultat par la quantité totale de palladium introduite.

^c La charge métallique a été calculée sur base du rendement déterminé par absorption atomique.

^d Le rapport Pd/C calculé est un rapport molaire et sa valeur a été obtenue en fonction de la charge métallique également. La quantité de palladium prise en considération provient du rendement de greffage. La quantité de carbone correspond à la somme des contributions du support et des atomes de carbone provenant des ligands (dba, CO et PR_3).

IV. 3. 2 Greffage des précurseurs de palladium en vue de synthétiser des catalyseurs contenant 3 % en masse de palladium

IV. 3. 2. 1 Incorporations

Après ces expériences d'optimisation, les précurseurs de palladium ont été incorporés sur les deux supports (C_{SX+} et C_{PPh_2}) dans les conditions optimales afin de synthétiser des catalyseurs Pd/C. Les résultats des optimisations (Tableau 24) nous montrent que dans trois cas sur six, le rendement du greffage sur C_{PPh_2} est faible ($\leq$ à 30 %).

Tableau 25. Résultats des greffages (3 % en masse de palladium engagé) de différents précurseurs de palladium sur C_{PPh_2} et C_{SX+} dans les conditions optimales et caractérisation par XPS.

Précurseur	Solvant ^a	Support	Rendement (%) ^a	Charge métallique (wt.%) ^a	XPS	
					Pd/C _{exp}	Pd/C _{calc} ^a
[Pd(dba) ₂]	DCM/Tol	C_{SX+}	99,9	3,0	0,020	0,003
		C_{PPh_2}	69,9	2,1	0,022	0,002
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PBU ₃) ₆]	Hex	C_{SX+}	82,3	2,5	0,007	0,003
		C_{PPh_2}	50,7	1,5	0,017	0,002
[Pd ₁₂ (CO) ₁₇ (PBU ₃) ₅]	Hex	C_{SX+}	85,6	2,6	0,010	0,003
		C_{PPh_2}	84,3	2,5	0,022	0,003
[Pd ₄ (CO) ₅ (PPh ₃) ₄]	THF	C_{SX+}	32,3	1,0	0,011	0,001
		C_{PPh_2}	45,2	1,4	0,010	0,002
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PPh ₃) ₆]	THF/Tol	C_{SX+}	71,4	2,2	0,029	0,002
		C_{PPh_2}	58,9	1,8	0,014	0,002
[Pd _n (CO) _x (PPh ₃) _y]	DCM	C_{SX+}	94,7	2,8	0,017	0,003
		C_{PPh_2}	87,9	2,6	0,027	0,003

^a Idem Tableau 24.

De ce fait, et pour des raisons d'homogénéité entre les catalyseurs synthétisés, il a été décidé de préparer des catalyseurs ne contenant que 3 % en masse de palladium indépendamment du précurseur utilisé. La méthodologie est la même que précédemment lors des optimisations, en utilisant les solvants qui donnent les meilleurs rendements (Tableau 24). Les filtrats ont été récupérés pour être analysés par absorption atomique du palladium et les solides ont été caractérisés par XPS et SEM. Les résultats des dépôts sur C_{SX+} et des greffages sur C_{PPh2} sont repris dans le Tableau 25. Nous pouvons constater que la quantité de précurseur incorporée est plus importante dans le cas de C_{SX+} sauf pour le cluster $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$. Cependant, la majorité des matériaux récupérés présentent plus de 2 % en masse de palladium. Le cluster qui s'incorpore le moins bien, tant sur C_{SX+} que sur C_{PPh2} , est $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$, alors que $[Pd_n(CO)_x(PPh_3)_y]$ s'incorpore le mieux.

IV. 3. 2. 2 Caractérisations

Les résultats XPS pour les solides récupérés après incorporation sont présentés dans le Tableau 25. Les rapports atomiques de surface Pd/C expérimentaux sont plus grands que les rapports calculés, ce qui semble indiquer une bonne dispersion des précurseurs de palladium dans tous les cas. De plus, alors que la charge métallique est plus importante dans le cas de C_{SX+} dans la plupart des cas, les rapports atomiques de surface Pd/C sont généralement plus importants dans le cas de C_{PPh2} (sauf pour $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$ et $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$). Cette différence semble indiquer que la dispersion est meilleure dans le cas du support fonctionnalisé. La reproductibilité de ces incorporations a été vérifiée et, pour les nouveaux échantillons reproduits, des rendements et des rapports Pd/C semblables aux résultats du Tableau 25 ont été obtenus.

Les solides obtenus lors de ces incorporations ont également été caractérisés par microscopie électronique à balayage (SEM). Les images obtenues pour l'incorporation des clusters $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$, $[Pd_{12}(CO)_{17}(PPh_3)_5]$,

$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ et sur C_{PPh_2} sont reprises dans la Figure 67. D'une manière générale, l'utilisation de clusters comme précurseurs, indépendamment du type de support, permet d'obtenir des petites particules supportées (généralement d'un diamètre inférieur à 50 nm). De plus, il a été plus difficile d'observer des particules dans le cas du support fonctionnalisé, même à très gros grossissement. Ceci semble indiquer que de plus petites particules ont été obtenues sur ce support. D'après le nombre important de zones sondées, les échantillons supportés sur C_{PPh_2} semblent être plus homogènes en terme de distribution de tailles de particules. En effet, sur $\text{C}_{\text{SX}+}$, en plus des petites particules, des agglomérats d'une taille comprise entre 50 et 200 nm ont été observés. La formation de ces agglomérats semble limitée sur C_{PPh_2} .

Plus particulièrement, pour les clusters $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$, nous remarquons que, sur $\text{C}_{\text{SX}+}$, de petites particules sont obtenues, mais des agglomérats sont également présents. Sur C_{PPh_2} , ces clusters forment des particules bien dispersées et de très petite taille. La surface est bien plus homogène malgré la présence ponctuelle de particules de taille plus importante.

Le dépôt des clusters $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ a mené à la formation d'une surface inhomogène contenant des particules de tailles variables. Seul $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ semble donner des particules bien dispersées, mais dont la taille est supérieure à celle obtenue pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$, en plus de la présence importante d'agglomérats. Le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ forme de grands agglomérats sous forme de taches dont le diamètre peut atteindre 500 nm. Le cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ forme, quant à lui, des particules de toutes tailles. Cependant, lorsque ces trois clusters sont greffés sur C_{PPh_2} , une surface bien plus homogène est obtenue avec la présence de petites particules.

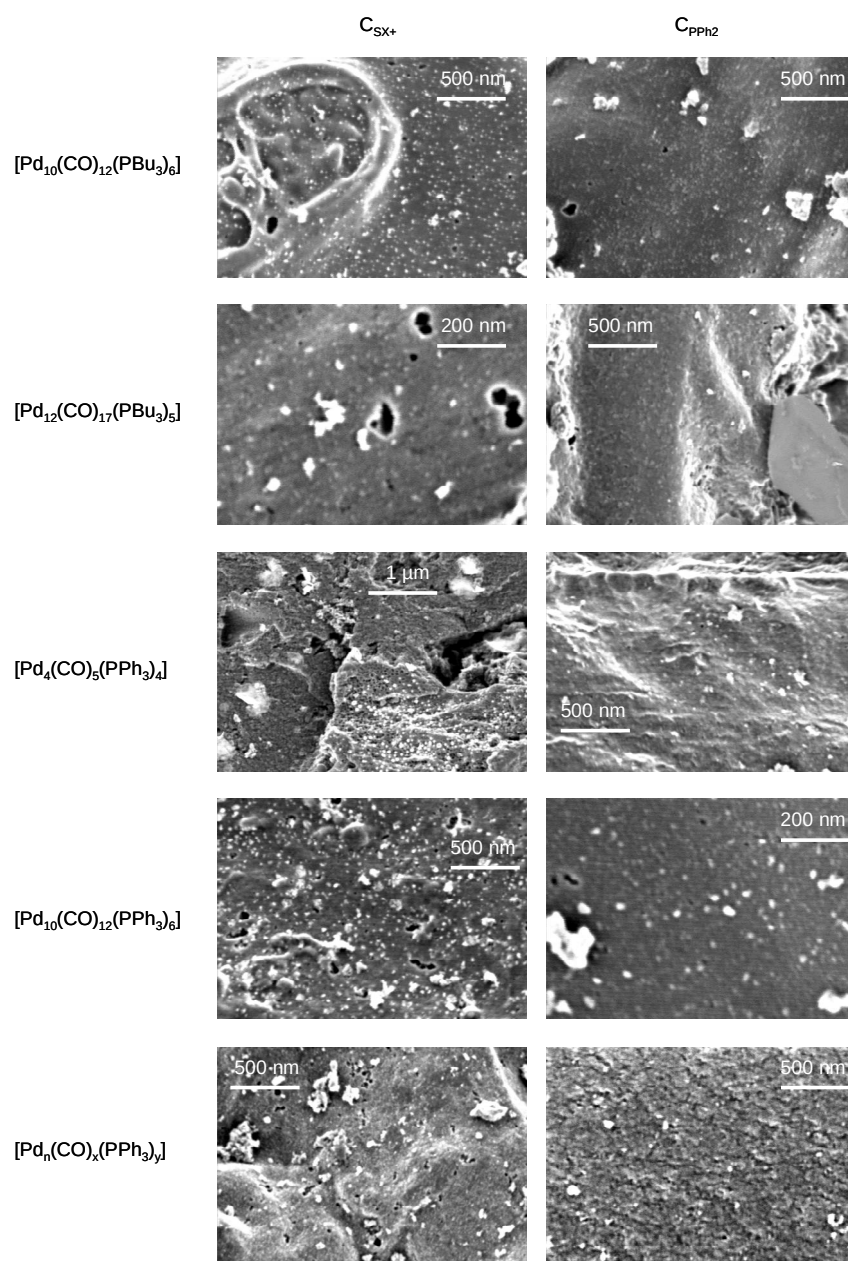


Figure 67. Images SEM des clusters supportés sur C_{SX+} et C_{PPH2} (sans traitement thermique).

En ce qui concerne le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, des images SEM ont également été enregistrées dans le cas de C_{pph_2} . Les particules obtenues dans ce cas sont difficiles à voir en raison de leur petite taille, mais quelques agglomérats sont également présents.

De ces images SEM, nous déduisons que la fonctionnalisation du support carboné permet effectivement d'obtenir une surface plus homogène et que les particules obtenues sur le support C_{pph_2} sont de très petite taille.

IV. 4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit l'incorporation de deux précurseurs métalliques ($[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ et $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$) sur le support de départ ($\text{C}_{\text{SX}+}$) et sur le support fonctionnalisé (C_{pph_2}) afin de montrer l'avantage et l'utilité de C_{pph_2} . Le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ a aussi bien été incorporé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ que sur C_{pph_2} au niveau quantitatif, mais les images SEM enregistrées indiquent une présence plus importante d'agglomérats sur $\text{C}_{\text{SX}+}$. Le cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ n'a pas présenté d'affinité pour $\text{C}_{\text{SX}+}$, mais grâce à la présence des phosphines, il s'est greffé sur C_{pph_2} pour mener à la formation de nanoparticules bien dispersées (2 à 3 nm). Ces études préliminaires ont donc démontré que l'utilisation de C_{pph_2} permettait d'obtenir une meilleure dispersion des précurseurs métalliques que sur le support non modifié.

Ensuite, nous avons étudié plus en détails les mécanismes de greffage des précurseurs métalliques sur C_{pph_2} . Les clusters $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ ont été incorporés sur C_{pph_2} , et dans le cas de $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, les analyses SIMS ont montré que ce cluster se greffait sur C_{pph_2} par un échange de ligand, en substituant son ligand COD pour les phosphines chélatantes présentes en surface du support fonctionnalisé. Après activation, les analyses TEM/EDXS ont montré, pour $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, la formation de nanoparticules (1 à 2 nm) contenant les deux métaux. Par contre, ces analyses ont révélé que l'utilisation de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_2]$ a mené à la formation de deux

types de particules : des nanoparticules principalement constituées de ruthénium et des particules plus grosses constituées d'or. Les mécanismes de greffage ont également été étudiés par des modélisations en solution. Le greffage sur C_{pph2} a été modélisé par le ligand $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$, qui a été mis en contact de $[Pd(dba)_2]$, $[Ru_3(CO)_{12}]$, $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{12}(PPh_3)_2]$. Seule la réaction impliquant le cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ a permis d'obtenir un produit dans lequel le ligand était additionné de manière intacte sur le précurseur métallique. Le cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}((PPh_2CH_2)_2NC_3H_7)]$ a été isolé et caractérisé par cristallographie prouvant que $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ perd son ligand COD pour réagir avec des phosphines chélatantes, et que les clusters se greffent donc sur C_{pph2} *via* une substitution de ligands. Dans les autres cas, les produits isolés résultent de l'addition de fragments du ligand au précurseur métallique.

Enfin, les clusters de palladium synthétisés comme décrit dans le second chapitre de ce travail ont été incorporés sur les deux types de support (C_{SX+} et C_{pph2}) afin de préparer des catalyseurs Pd/C. Il s'agit des clusters $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$, $[Pd_{12}(CO)_{17}(PBu_3)_5]$, $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$, $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$ et $[Pd_n(CO)_x(PPh_3)_y]$. Dans un premier temps, leur incorporation sur C_{pph2} a été optimisée en engageant une quantité de palladium correspondant à une charge de 10 % en masse sur le support. Il a été déduit de ces optimisations que la quantité de palladium généralement incorporée sur les supports était de 3 % en masse. Dans un second temps, les clusters de palladium ont été incorporés sur C_{SX+} et C_{pph2} en utilisant les conditions optimales pour chacun d'eux, et il a été démontré que la charge métallique était plus élevée dans le cas des solides préparés à partir de C_{SX+} , tandis que les rapports atomiques de surface Pd/C sont généralement plus importants sur C_{pph2} . De plus, les images SEM enregistrées ont montré que la surface des matériaux supportés sur C_{pph2} était plus homogène que sur C_{SX+} , avec une présence moins importante d'agglomérats.

Le chapitre suivant traitera donc de l'activation des clusters de palladium supportés afin d'obtenir les catalyseurs Pd/C. Les catalyseurs obtenus seront caractérisés en détail afin de déterminer l'influence de la nature des précurseurs utilisés. Ensuite, ces catalyseurs seront testés en catalyse pour mesurer leurs performances.

Chapitre V

Activation et catalyse

Ce chapitre traite de l'activation des différents précurseurs métalliques supportés synthétisés dans le présent travail et de leurs performances catalytiques. Nous allons donc : (i) étudier le comportement thermique des différents précurseurs incorporés sur les supports par ATG ; (ii) activer thermiquement ces précurseurs supportés ; (iii) caractériser les catalyseurs Pd/C obtenus ; et enfin (iv) les tester en catalyse. Chacun de ces points fera l'objet d'une partie de ce chapitre.

V. 1 Activation

Afin de devenir des catalyseurs actifs, les précurseurs métalliques (quels qu'ils soient) incorporés sur un support doivent être activés. Cette étape permet d'une part d'enlever les ligands et contre-ions éventuels et d'autre part de réduire les métaux qui, généralement, sont incorporés sous forme de sels inorganiques ou de complexes mononucléaires à haut étage d'oxydation. Deux types d'activation peuvent être utilisés : une activation thermique ou une activation chimique. La première est une méthode « hard » qui implique généralement un chauffage à haute température (500°C) pendant plusieurs heures sous atmosphère inerte (N_2) ou réductrice (H_2). La deuxième est une méthode « soft » qui a lieu en solution en présence d'un agent réducteur tel que H_2N-NH_2 , $NaBH_4$,... Dans le cadre de cette thèse, les précurseurs supportés seront activés thermiquement, puisque, comme nous allons le voir, les clusters permettent de mettre en œuvre des conditions d'activation douces.

V. 1. 1 Etude de l'activation des précurseurs par ATG

Afin de déterminer les conditions expérimentales d'activation, les précurseurs métalliques utilisés pour synthétiser les catalyseurs Pd/C contenant 3% en masse de palladium décrits dans ce travail, ont été analysés, purs et non supportés, par analyse thermogravimétrique (ATG). Les thermogrammes des différents précurseurs sont repris en annexe A. 4. Ces thermogrammes ont été enregistrés sous atmosphère inerte jusqu'à une température de 900°C. Le Tableau 26

reprend les différentes pertes de masse observées pour chaque composé et les températures finales associées à ces pertes. Nous pouvons remarquer que les clusters perdent leurs ligands à des températures relativement faibles (température finale la plus élevée obtenue pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ à 300°C). Ceci signifie qu'un chauffage des clusters supportés pendant une heure à 300°C devrait permettre d'enlever leurs ligands pour mener à la formation de particules métalliques en surface des supports. En ce qui concerne le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, la température finale de la perte de masse se situe à une valeur de 400°C . L'activation de ce complexe supporté a donc été menée pendant une heure à 400°C .

Tableau 26. Résultats de l'analyse thermogravimétrique des précurseurs métalliques de palladium

Précurseur	Perte de masse observée (%)	Température finale ($^\circ\text{C}$)	Evènement	Perte de masse théorique (%)
$[\text{Pd}(\text{dba})_2]$	72,5	400	Perte de 2 dba	81,5
$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$	54,0	200	Perte de 12 CO et de 6 PBU_3	59,3
$[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBU}_3)_5]$	47,4	200	Perte de 17 CO et de 5 PBU_3	54
$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4].2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	64,9	280	Perte de 5 CO, 4 PPh_3 et 2 CH_2Cl_2	76
$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$	53,1	300	Perte de 12 CO et de 6 PPh_3	64,2
$[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$	24,4	250	Perte de CO et PPh_3	/

Nous pouvons également remarquer que, dans tous les cas, les pertes observées expérimentalement sont plus faibles que les pertes calculées. Cela suggère d'une part que l'entière des ligands n'est pas enlevée par le traitement thermique. Une fraction d'atomes des ligands pourrait rester en surface des particules métalliques formées. Mais, d'autre part, cela suggère également que le métal

contenu dans ces entités ne se volatilise pas en raison du chauffage. La charge métallique obtenue après activation devrait donc correspondre à la charge déterminée avant activation. Cette dernière hypothèse est appuyée par le fait que, dans tous les thermogrammes, après la perte des ligands, plus aucune perte de masse n'est observée. Or, un composé qui perd du métal par volatilisation présente une perte de masse lente mais continue après la perte abrupte des ligands.²²³

Tableau 27. Notation des différents catalyseurs Pd/C synthétisés en fonction du précurseur et du support utilisés. L'abréviation « Med » signifie que le précurseur a été préparé selon le mode opératoire décrit par E. G. Mednikov *et al.*

Précurseur	Support utilisé	Notation du catalyseur obtenu après activation
[Pd(dba) ₂]	C _{SX+}	Pd/C _{SX+}
	C _{PPh2}	Pd/C _{PPh2}
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PBU ₃) ₆]	C _{SX+}	Pd _{10Med} /C _{SX+}
	C _{PPh2}	Pd _{10Med} /C _{PPh2}
[Pd ₁₂ (CO) ₁₇ (PBU ₃) ₅]	C _{SX+}	Pd _{12Med} /C _{SX+}
	C _{PPh2}	Pd _{12Med} /C _{PPh2}
[Pd ₄ (CO) ₅ (PPh ₃) ₄].2CH ₂ Cl ₂	C _{SX+}	Pd ₄ /C _{SX+}
	C _{PPh2}	Pd ₄ /C _{PPh2}
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PPh ₃) ₆]	C _{SX+}	Pd ₁₀ /C _{SX+}
	C _{PPh2}	Pd ₁₀ /C _{PPh2}
[Pd _n (CO) _x (PPh ₃) _y]	C _{SX+}	Pd _n /C _{SX+}
	C _{PPh2}	Pd _n /C _{PPh2}

Les précurseurs de palladium incorporés sur les différents supports dans le cadre de ce travail (voir point IV. 3. 2 page 166) ont donc été activés thermiquement pour donner des catalyseurs Pd/C contenant à peu près 3% en masse de palladium comme mentionné dans le Tableau 25. Cette activation a été réalisée dans un four tubulaire sous atmosphère inerte (N₂). Comme déterminé à partir des analyses thermogravimétriques, les clusters de palladium supportés ont été activés une heure

à 300°C et le complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ a été activé une heure à 400°C. Le Tableau 27 résume les différents catalyseurs synthétisés au cours du présent travail et les noms attribués en fonction du précurseur et du support utilisés.

V.1.2 Etude de l'effet de l'activation sur le support fonctionnalisé (C_{PPh_2})

Le comportement thermique du support fonctionnalisé (C_{PPh_2}) seul a également été étudié. Dans un premier temps, le support fonctionnalisé a été analysé par ATG (voir annexe A.2). Une première perte de masse de 3,2 % est observée jusque 250°C. Une deuxième perte de 21 % est observée entre 250°C et 450°C. Finalement, une perte supplémentaire de 20,2 % est observée entre 450°C et 900°C. Cette dernière perte semble être due à la volatilisation du support à haute température. Le résidu obtenu en fin d'analyse a été caractérisé par XPS. Dans un second temps, un autre échantillon de support fonctionnalisé, ne contenant aucun précurseur à sa surface, a été activé selon les conditions choisies pour les clusters supportés, c'est-à-dire pendant une heure à 300°C sous atmosphère inerte dans un four tubulaire. Le solide récupéré après ce deuxième traitement a également été caractérisé par XPS et les résultats de ces caractérisations sont illustrés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Caractérisations par XPS des solides récupérés : (i) après activation et (ii) après analyse ATG de C_{PPh_2} .

Rapport XPS	C_{PPh_2} avant ATG	C_{PPh_2} après ATG	Différence (%) ^a	C_{PPh_2} avant activation	C_{PPh_2} après activation	Différence (%) ^b
O/C	0,13	0,053	-59	0,11	0,12	+9
N/C	0,066	0,020	-70	0,058	0,056	0
Cl/C	0,001	0	-100	0,002	0,0006	-70
P/C	0,019	0,005	-74	0,012	0,008	-33

^a Différences entre les rapports XPS avant et après ATG exprimés en pourcentage.

^b Différences entre les rapports XPS avant et après activation exprimés en pourcentage.

Tout d'abord, il faut noter que les rapports atomiques de surface de C_{PPh_2} avant ATG et avant activation diffèrent légèrement car deux lots différents ont été utilisés pour ces analyses. Après un chauffage jusque 900°C par ATG, les rapports atomiques de surface ont tous diminué d'une valeur supérieure à 60 %. Il ne reste alors, sur le support, que des fonctions oxygénées et azotées : un peu de phosphore est encore détecté tandis que la totalité du chlore est éliminée. Par contre, après une activation thermique douce d'une heure à 300°C, les rapports atomiques de surface diminuent moins fortement. Cette activation permet d'éliminer la majorité des résidus chlorés mais les autres fonctions sont relativement peu affectées (phosphorées) voire pas du tout (oxygénées et azotées). Les traitements thermiques ont donc une incidence sur la quantité de fonctions présentes en surface du support fonctionnalisé même quand celui-ci est chauffé seulement une heure à 300°C. Cependant, la nature de ces fonctions peut également avoir été modifiée et le bras de fonctionnalisation peut avoir été partiellement ou complètement détruit. Dans le cas de nos catalyseurs Pd/C, en plus des particules métalliques, des hétéroatomes provenant de la fonctionnalisation du support sont donc toujours présents en surface après activation.

V. 1. 3 *Caractérisation des catalyseurs Pd/C activés*

Les différents catalyseurs Pd/C obtenus après activation ont été caractérisés en détail avant d'être testés en catalyse. La charge métallique a été vérifiée par analyse élémentaire, les rapports atomiques de surface Pd/C ont été déterminés par XPS et la dispersion a été mesurée par chimisorption du CO. Ces solides ont également été caractérisés par DRX, SEM et TEM.

V. 1. 3. 1 *Caractérisation par analyse élémentaire, XPS et chimisorption du CO*

Les résultats des analyses des catalyseurs Pd/C synthétisés dans ce travail par analyse élémentaire, XPS et chimisorption du CO sont repris dans le Tableau 29.

Tableau 29. Charge métallique, caractérisation par XPS et dispersion obtenues pour les différents catalyseurs Pd/C activés.

Catalyseur	Charge en Pd avant activation (wt.%) ^a	Charge en Pd après activation (wt.%) ^b	Rapports XPS Pd/C avant activation	Rapports XPS Pd/C après activation	Dispersion (%)
Pd/C _{SX+}	2,99	2,97	0,012	0,014	3
Pd/C _{PPh2}	2,11	2,44	0,022	0,015	3
Pd _{10Med} /C _{SX+}	2,48	2,35	0,007	0,006	29,1
Pd _{10Med} /C _{PPh2}	1,54	1,68	0,017	0,012	17,4
Pd _{12Med} /C _{SX+}	2,58	2,78	0,010	0,008	25,6
Pd _{12Med} /C _{PPh2}	2,54	2,11	0,022	0,016	7,8
Pd ₄ /C _{SX+}	0,99	1,02	0,011	0,006	3,3
Pd ₄ /C _{PPh2}	1,38	1,81	0,010	0,006	8,1
Pd ₁₀ /C _{SX+}	2,16	1,94	0,029	0,014	7,4
Pd ₁₀ /C _{PPh2}	1,79	1,98	0,014	0,010	12,3
Pd _n /C _{SX+}	2,85	2,61	0,017	0,014	22,1
Pd _n /C _{PPh2}	2,65	2,93	0,027	0,021	9,1

Tout d'abord, les catalyseurs ont été analysés par analyse élémentaire (le contenu en Pd a été déterminé par ICP-OES, après dissolution du solide dans un acide) pour déterminer la charge exacte en palladium après activation. Ces analyses (colonne 3 du Tableau 29) nous montrent que la charge en palladium obtenue dans les catalyseurs finaux coïncide fortement avec la charge déterminée préalablement par absorption atomique des filtrats lors des incorporations (repris dans la deuxième colonne du Tableau 29). Ceci confirme ce qui avait été observé par ATG, à savoir que les conditions douces d'activations utilisées ici n'induisent pas de perte de métal par volatilisation. Les catalyseurs Pd/C_{SX+}, Pd/C_{PPh2}, Pd_{10Med}/C_{SX+}, Pd_{12Med}/C_{SX+},

^a Déterminée par dosage du palladium par absorption atomique des filtrats de réactions lors de l'incorporation des précurseurs métalliques sur les supports.

^b Déterminée par dosage du palladium par analyse élémentaire ICP-OES, après dissolution du solide dans un acide.

$\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{SX}+}$ et $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$ contiennent le plus de palladium avec des charges comprises entre 2,4 et 3 %. Le catalyseur $\text{Pd}_4/\text{C}_{\text{SX}+}$ contient le moins de palladium avec une charge de 1 %. Les autres catalyseurs présentent une charge proche de 2 %. L'objectif d'obtenir des catalyseurs contenant ~3 % en masse de palladium a donc été atteint au moins pour la majorité d'entre eux et les charges obtenues sont très satisfaisantes.

Ensuite, les catalyseurs activés ont été analysés par XPS. Les rapports atomiques de surface Pd/C mesurés pour ces matériaux sont repris dans le Tableau 29 (colonne 5) avec les rapports obtenus avant activation pour rappel (colonne 4). Les rapports atomiques de surface Pd/C obtenus après activation sont relativement similaires aux rapports correspondants avant activation mais la tendance générale est à la baisse. Cette diminution des rapports Pd/C traduit une certaine agglomération des particules de palladium présentes en surface des supports. De plus, les rapports atomiques de surface Pd/C sont généralement plus élevés dans le cas des catalyseurs supportés sur C_{PPh_2} sauf dans le cas de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$, comme c'était déjà le cas avant activation.

Enfin, la dispersion métallique de ces catalyseurs a été mesurée par chimisorption du CO. Les résultats sont également repris dans le Tableau 29 (dernière colonne). Ces dispersions sont généralement faibles. La plus petite valeur est obtenue dans le cas de $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (3 %), qu'il ait été incorporé sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ ou C_{PPh_2} . Dans le cas des clusters $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ les valeurs de dispersion sont plus importantes avec le support $\text{C}_{\text{SX}+}$ que C_{PPh_2} (> 20 %), tandis que pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, la dispersion est meilleure sur C_{PPh_2} .

Globalement, les résultats obtenus ne présentent pas de corrélation particulière. En effet, les valeurs de rapports atomiques de surface Pd/C et les

valeurs de chimisorption semblent non liées et peu dépendantes de la nature du précurseur utilisé, de la charge métallique ou du type de support.

V. 1. 3. 2 DRX

Tous les catalyseurs activés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Les diffractogrammes obtenus ne présentent généralement pas de signaux, ce qui indique que de très petites particules de palladium ont été formées à la surface des supports. Seuls Pd/C_{SX+}, Pd₄/C_{SX+} et Pd₁₀/C_{SX+} présentent de faibles pics, qui sortent à peine du bruit de fond, mais qui correspondent au palladium métallique. Des particules légèrement plus grandes semblent donc avoir été formées dans ces cas. Ces échantillons font partie des catalyseurs présentant les moins bonnes dispersions (Tableau 29). Des particules de plus grande taille peuvent donc avoir été formées dans ces cas-là.

V. 1. 3. 3 SEM et TEM

Les catalyseurs activés ont également été caractérisés par microscopie électronique. Les images SEM ne nous apprennent rien de plus par rapport à la situation avant activation. Les catalyseurs préparés sur C_{SX+} présentent des surfaces généralement plus inhomogènes que sur C_{PPh2}, avec la présence plus importante d'agglomérats à côté de petites particules à peine observables.

Les catalyseurs supportés sur C_{PPh2} ont été caractérisés par TEM. Des images représentatives de chaque catalyseur sont illustrées à la Figure 68 avec une indication de la taille des particules observées. Nous pouvons observer dans ces images TEM que les particules obtenues sont de petite taille et fort bien dispersées. En effet, dans tous les cas, les matériaux présentent des particules d'un diamètre inférieur à 10 nm et de distribution de taille relativement étroite. Les catalyseurs Pd_{10Med}/C_{PPh2}, Pd_{12Med}/C_{PPh2} et Pd₁₀/C_{PPh2} présentent les plus petites particules avec la plus fine distribution de tailles (1 à 2 nm). Les catalyseurs Pd₄/C_{PPh2} et Pd/C_{PPh2}

présentent des tailles de particules un peu plus élevées (3-5 nm), ce qui est cohérent avec les analyses DRX et la chimisorption.

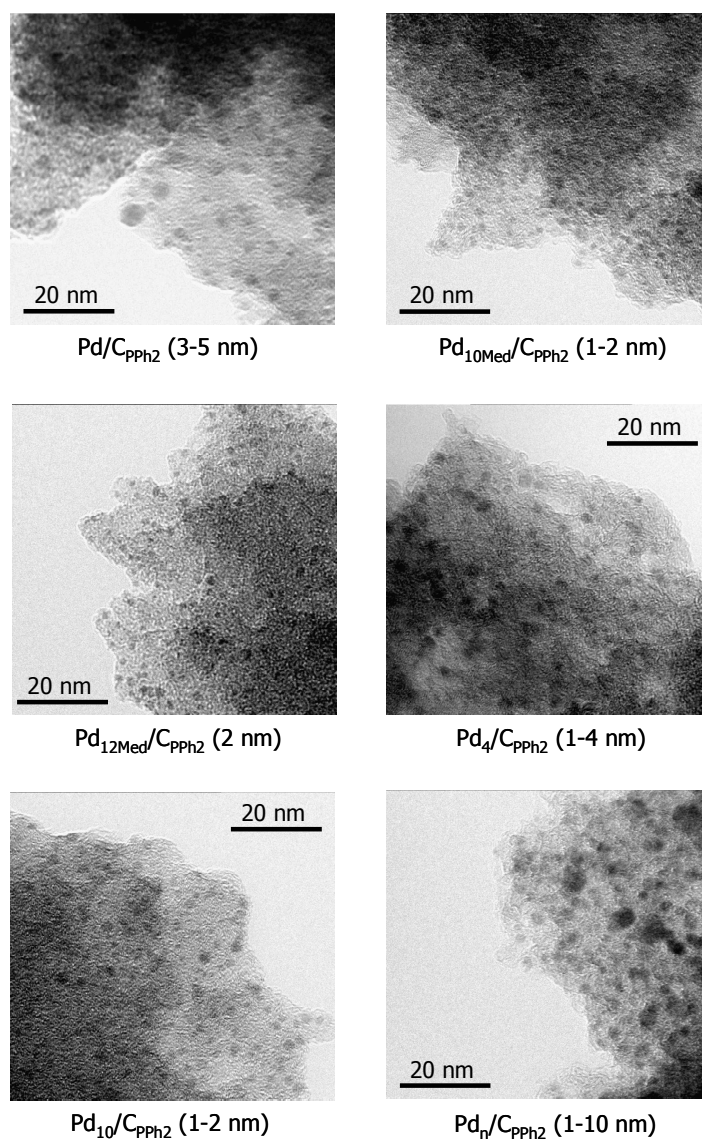


Figure 68. Images TEM représentatives des différents catalyseurs synthétisés sur C_{PPh2} et taille des particules observées entre parenthèses.

Enfin, le catalyseur $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$ présente la distribution de taille la plus large avec des particules d'une taille allant de 1 à 10 nm. Malheureusement, aucune corrélation ne peut être mise en évidence, dans aucun des cas, entre la nucléarité du cluster utilisé comme précurseur et la taille des particules supportées obtenues.

V. 2 Catalyse

Un des objectifs de ce travail était de tester les catalyseurs synthétisés dans les réactions d'oxydation qui sont étudiées au laboratoire. Ces réactions nécessitent des catalyseurs bimétalliques contenant un métal noble actif et un élément promoteur. Dans notre cas, il se serait agi de catalyseurs Au-Pd/C. Malheureusement, seuls des catalyseurs monométalliques de palladium ont été synthétisés dans le cadre du présent travail. Ces catalyseurs monométalliques Pd/C sont moins bien adaptés aux réactions d'oxydation du laboratoire. Cependant, des études antérieures menées en collaboration avec le laboratoire de V. Dubois, à l'Institut Meurice, ont démontré que des catalyseurs Pd/C préparés à partir de complexes mononucléaires étaient actifs en hydrogénation.¹² Les catalyseurs synthétisés ici ($\text{Pd}/\text{C}_{\text{SX}+}$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_{10\text{Med}}/\text{C}_{\text{SX}+}$, $\text{Pd}_{10\text{Med}}/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_{12\text{Med}}/\text{C}_{\text{SX}+}$, $\text{Pd}_{12\text{Med}}/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_4/\text{C}_{\text{SX}+}$, $\text{Pd}_4/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_{10}/\text{C}_{\text{SX}+}$, $\text{Pd}_{10}/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{SX}+}$ et $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$) ont donc été testés dans une réaction d'hydrogénation à l'Institut Meurice.

V. 2. 1 Réaction étudiée

Différentes réactions d'hydrogénation sont étudiées dans le laboratoire de V. Dubois. Ces différentes réactions se basent sur la transformation du groupement nitro ($-\text{NO}_2$) de molécules organiques en amine ($-\text{NH}_2$) comme dans le cas de la réduction du MNP (2-méthyl-2-nitropropane) en TBA (*tert*-butylamine) par exemple.²³⁹ La transformation de composés nitrés en leurs analogues aminés est largement étudiée car les produits obtenus sont des intermédiaires dans la production de plastiques, de teinture, de produits de la chimie fine, de produits pharmaceutiques, etc...¹⁶² La plupart des catalyseurs utilisés dans ces réactions sont

des catalyseurs supportés sur carbone à base de palladium,²⁴⁰⁻²⁴⁸ mais d'autres métaux et supports sont également employés.^{241,247,249-254} Dans notre cas, nous voulions sélectionner une réaction présentant une activité élevée vis-à-vis des catalyseurs Pd/C, ce qui permettrait d'observer des différences significatives entre les performances de nos matériaux. De ce fait, les catalyseurs Pd/C synthétisés lors de ce travail ont été testés dans l'hydrogénation du nitrobenzène (NB) en aniline (AN), puisque cette transformation est connue pour être catalysée par des catalyseurs Pd/C avec un excellent rendement.¹⁶² Le schéma réactionnel de cette réaction est illustré à la Figure 69. Cette réaction présente l'avantage d'être rapide, de ne nécessiter qu'une faible quantité de catalyseur et d'être sensible à la structure (« structure sensitive »),²⁴⁰ ce qui est intéressant dans notre cas puisque nous voulons étudier l'influence des précurseurs métalliques sur les performances catalytiques, et établir des relations « structure-activité ».

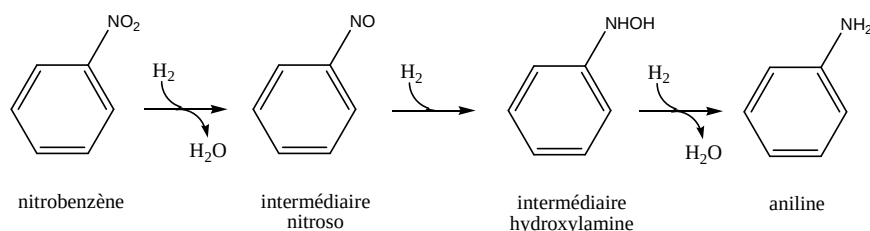


Figure 69. Hydrogénation du nitrobenzène en aniline.

V. 2. 2 Conditions expérimentales et analyse des résultats

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en acier (Figure 77 page 247) couplé à un régulateur de température et muni d'un système d'agitation mécanique. Après prétraitement sous hydrogène du catalyseur testé, le nitrobenzène a été ajouté au milieu réactionnel sous pression d'hydrogène, ce qui a initié la réaction. Des aliquots du mélange réactionnel ont été prélevés à intervalles de temps réguliers et ces échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer l'avancement de la réaction. En effet, grâce à la surface des signaux

des chromatogrammes obtenus par l'analyse d'un aliquot prélevé au temps t , et grâce aux facteurs de réponse du NB et de AN, leur concentration dans le mélange

réactionnel au temps t peut être calculée selon l'équation : $C_i = S_i \cdot F_i \cdot \frac{C_{SI}}{S_{SI}}$ (où C_i

est la concentration du composé i , S_i est la surface du pic du composé i , F_i est le facteur de réponse du composé i , C_{SI} est la concentration en standard interne et S_{SI} est la surface du pic du standard interne). L'évolution des concentrations en NB et en AN a donc été suivie au cours du temps pour chaque catalyseur. Ce suivi permet de construire des diagrammes semblables à celui représenté à titre d'exemple à la Figure 70 dans le cas du catalyseur $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{pph}_2}$. Nous pouvons ainsi déterminer les vitesses de disparition du NB et d'apparition de AN. Les intermédiaires nitroso et hydroxylamine ne sont pas observés en raison de la rapidité de la transformation du NB en AN sur les sites actifs. Ceci signifie que ces intermédiaires n'ont qu'un temps de vie limité sur ces sites et ne sont pas relâchés en solution avant d'être transformés. Le bilan est la somme des concentrations en NB et en AN et il devrait être constant au cours de la réaction.

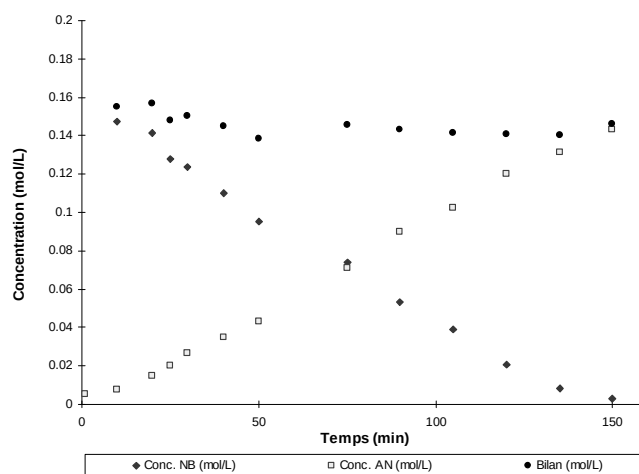


Figure 70. Evolution de la concentration en NB (C. Nitro) et en AN (C. Amine) au cours du temps lors de l'hydrogénation du NB par le catalyseur $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{pph}_2}$.

Généralement, l'activité des catalyseurs est étudiée en suivant la vitesse de disparition du réactif. En effet, associer l'activité à la vitesse d'apparition du produit ne représente pas l'activité intrinsèque du catalyseur car divers autres phénomènes, indépendants du catalyseur (diffusion, adsorption,...), peuvent être cachés derrière les résultats. Dans le cas particulier de la transformation du NB en AN, l'activité des catalyseurs peut aussi bien être quantifiée par l'analyse de la vitesse de disparition du nitrobenzène que par l'analyse de la vitesse d'apparition de l'aniline. C'est ce qui a en effet été observé ici. Cependant, afin d'observer les performances intrinsèques de nos catalyseurs, nous avons décidé de ne présenter que leur activité sous forme de vitesse de disparition du NB et de ne baser nos conclusions que sur ces valeurs.

V. 2. 3 Résultats

Les résultats des tests catalytiques effectués avec les différents catalyseurs Pd/C synthétisés sont repris dans le Tableau 30 avec, pour rappel, leur charge en palladium et leur dispersion. Des tests à blanc ont également été effectués pour vérifier si les fonctions résiduelles présentes en surface des supports après activation avaient une influence sur l'activité des catalyseurs. Ces tests ont été effectués avec les supports tels quels, activés dans les mêmes conditions que les catalyseurs, mais sans qu'ils ne contiennent de palladium à leur surface, afin d'observer s'ils avaient une influence sur les résultats catalytiques. En effet, le support peut jouer un rôle catalytique, qu'il soit favorable ou non.²³⁹ Ces expériences nous apprennent que le C_{SX+} n'a aucune activité quand il est utilisé seul et que C_{pph_2} présente activité négligeable 0,0007 mol/L.min.g. En plus des catalyseurs synthétisés, un catalyseur commercial contenant 5 % en masse de palladium ($JM_{5\%}$) a également été testé dans les mêmes conditions pour comparaison. Ce catalyseur présente une dispersion, mesurée par chimisorption du CO, de 11,8 %. Si nous comparons les activités par gramme de catalyseur, ce catalyseur est sans surprise le catalyseur le plus actif. Ceci est évidemment dû à sa charge métallique plus importante. Le catalyseur Pd_4/C_{SX+}

s'avère être le moins actif avec une activité quasiment nulle de 0,0008 mol/L.min.g, comparable à l'activité de C_{PPh_2} seul.

Tableau 30. Résultats catalytiques et pour rappel caractérisations des catalyseurs Pd/C.

catalyseur	Résultats catalytiques			Caractérisation		
	Activité par g de catalyseur (mol/L.min.g)	Activité par g de Pd (mol/L.min.g)	Activité par g de Pd accessible (mol/L.min.g)	TOF ^a	Charge en Pd (wt.%)	Dispersion (%)
Pd/ C_{SX+}	0,0030	0,1010	3,367	143	2,97	3
Pd/ C_{PPh_2}	0,0048	0,1967	6,557	279	2,44	3
Pd _{10Med} / C_{SX+}	0,0334	1,4213	4,884	208	2,35	29,1
Pd _{10Med} / C_{PPh_2}	0,0115	0,6845	3,934	167	1,68	17,4
Pd _{12Med} / C_{SX+}	0,0314	1,1295	4,412	188	2,78	25,6
Pd _{12Med} / C_{PPh_2}	0,0133	0,6303	8,081	344	2,11	7,8
Pd ₄ / C_{SX+}	0,0008	0,0784	2,377	101	1,02	3,3
Pd ₄ / C_{PPh_2}	0,0090	0,4972	6,139	261	1,81	8,1
Pd ₁₀ / C_{SX+}	0,0020	0,1031	1,393	59	1,94	7,4
Pd ₁₀ / C_{PPh_2}	0,0134	0,6768	5,502	234	1,98	12,3
Pd _n / C_{SX+}	0,0150	0,5747	2,601	111	2,61	22,1
Pd _n / C_{PPh_2}	0,0190	0,6485	7,126	303	2,93	9,1
JM _{5%} ^b	0,0465	0,9300	7,915	337	5	11,8

En raison des différentes charges métalliques des catalyseurs synthétisés (Tableau 30), et pour pouvoir mieux comparer les résultats obtenus avec le catalyseur commercial, les valeurs d'activité ont été normalisées par rapport à la quantité de palladium présent dans les catalyseurs. Les activités par gramme de palladium calculées de cette manière sont illustrées à la Figure 71. Les catalyseurs supportés sur C_{SX+} sont représentés en gris clair et ceux supportés sur C_{PPh_2} le sont en gris foncé. Une très grande activité par gramme de palladium est observée pour

^a Le TOF est exprimé en nombre de molécules de NB transformées par atome de palladium accessible et par minute.

^b JM_{5%} = catalyseur commercial Pd/C contenant 5 % de palladium en masse fourni par la firme Johnson Matthey.

$\text{Pd}_{10\text{Med}}/\text{C}_{\text{SX}+}$ et $\text{Pd}_{12\text{Med}}/\text{C}_{\text{SX}+}$. Ce sont les deux catalyseurs qui présentent les plus grandes dispersions (29,1 et 25,6 %, respectivement). Les catalyseurs de plus faible activité par gramme de palladium sont $\text{Pd}/\text{C}_{\text{SX}+}$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_4/\text{C}_{\text{SX}+}$ et $\text{Pd}_{10}/\text{C}_{\text{SX}+}$, qui font partie des catalyseurs présentant les plus faibles dispersions et présentant des faibles pics dans les diffractogrammes obtenus par DRX. Les autres catalyseurs ont des activités moyennes comparables à l'activité du catalyseur commercial. Nous constatons également que les valeurs de ces activités par gramme de palladium sont comparables aux activités de catalyseurs Pd/C préparés à partir de H_2PdCl_4 et testés sous une pression de 10 bars d'hydrogène.²⁴⁸ Les activités ainsi normalisées en fonction de la quantité de palladium semblent encore dépendre de la dispersion. En effet, si l'activité par gramme de palladium des différents catalyseurs est portée en graphique en fonction de leur dispersion, une évolution par paliers peut être observée, avec une augmentation significative d'activité lorsque la dispersion atteint environ 7-8 %, puis, une tendance à l'augmentation linéaire au-delà de 22% de dispersion (Figure 72).

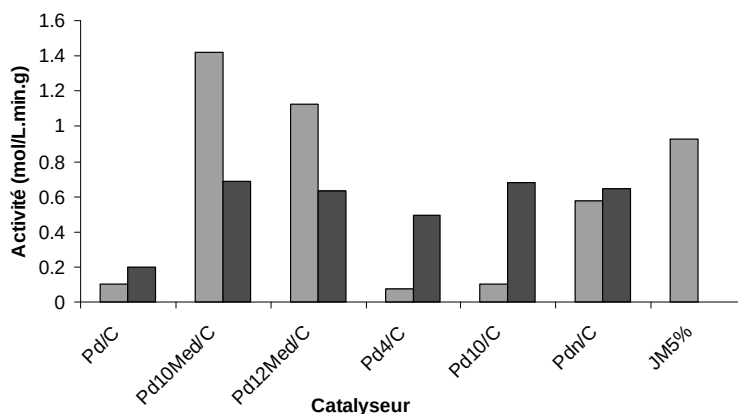


Figure 71. Activité par g de Pd pour les différents catalyseurs Pd/C avec en gris clair les catalyseurs supportés sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ et en gris foncé les catalyseurs supportés sur C_{PPh_2} .

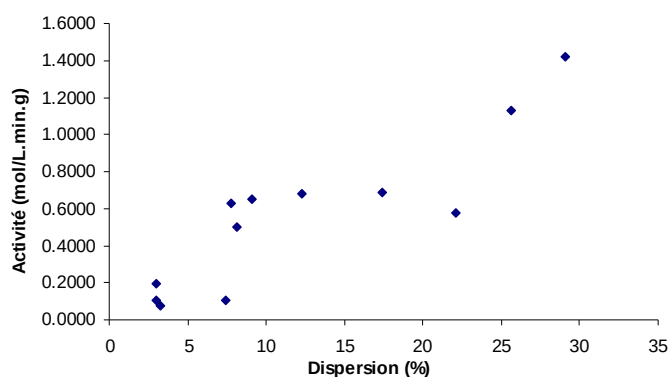


Figure 72. Activité par g de Pd des différents catalyseurs en fonction de leur dispersion.

Un des objectifs du présent travail était de déterminer comment l'utilisation de clusters moléculaires comme précurseurs pouvait influencer la structure des catalyseurs et donc leurs performances catalytiques. Afin d'obtenir des informations plus structurales à leur sujet *via* les tests catalytiques, il reste encore à s'affranchir de la dispersion d'un point de vue de leur activité puisque celle-ci semble jouer un rôle non-négligeable. A cette fin, l'activité des différents catalyseurs a également été normalisée par rapport à la dispersion afin d'obtenir une activité par gramme de palladium accessible. Ces nouveaux résultats calculés sont illustrés à la Figure 73. Nous remarquons tout d'abord que l'activité obtenue varie d'un catalyseur à l'autre, ce qui indique clairement la nature « structure sensitive » de la réaction. En effet, si la réaction n'était sensible qu'à la dispersion, des activités similaires auraient dû être obtenues pour les différents catalyseurs. De plus, dans notre cas, aucune corrélation ne lie l'activité par gramme de palladium accessible à la dispersion. Or, il a déjà été observé que cette activité est dépendante de la dispersion, et plus cette dernière augmente, moins l'activité est grande, traduisant ainsi une préférence du nitrobenzène pour des sites actifs tels que des surfaces planes plutôt que pour des coins ou des arêtes.^{240,248} Ensuite, nous constatons à nouveau que les valeurs des activités obtenues sont comparables aux activités de catalyseurs Pd/C préparés à partir de H_2PdCl_4 et testés sous une pression de 10 bars d'hydrogène.²⁴⁸

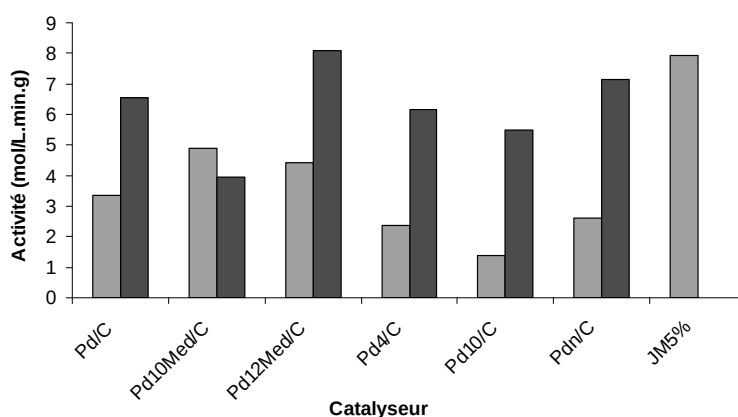


Figure 73. Activité par g de Pd accessible pour les différents catalyseurs Pd/C avec en gris clair les catalyseurs supportés sur $C_{S_{X+}}$ et en gris foncé les catalyseurs supportés sur C_{PPh_2} .

Pour une meilleure comparaison, le TOF (Turn Over Frequency) de chaque catalyseur a été calculé et est exprimé en nombre de molécules de NB transformées par atome de palladium accessible et par minute (colonne 4 dans le Tableau 30). Nous remarquons que les TOF de nos catalyseurs sont comparables à ceux décrits dans la littérature. L'activité des catalyseurs supportés sur C_{PPh_2} est presque toujours (sauf dans un cas) supérieure à l'activité des catalyseurs supportés sur $C_{S_{X+}}$. Ceci démontre l'avantage d'utiliser un support fonctionnalisé. De plus, les activités de ces catalyseurs supportés sur C_{PPh_2} sont comparables à l'activité du catalyseur commercial. Malheureusement, aucune tendance ne semble lier les activités observées avec le précurseur utilisé (en terme de nucléarité ou de nature). Le fait, qu'après cette seconde normalisation, une activité identique n'ait pas été obtenue pour tous les catalyseurs pointe vers la présence, à la surface, de sites actifs de structure et/ou composition différentes, dont l'activité intrinsèque peut varier. La nature exacte de ces sites actifs est difficile à élucider, mais ceux-ci pourraient impliquer des surfaces planes et des coins et des arêtes, plus nombreux dans les nanoparticules, et où le palladium présente un nombre de coordination plus faible. On pourrait aussi imaginer que l'interface avec le support, qui contient des résidus

de la fonctionnalisation présente des propriétés variables en termes d'adsorption ou d'interaction avec les réactifs.

Des tests de reproductibilité et de recyclage ont également été effectués. Ils ont été réalisés avec le catalyseur $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$. Ce catalyseur a été testé une deuxième fois ($\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{t}2}$) afin de vérifier si une activité comparable au premier test pouvait être obtenue. Après ce test, le catalyseur a été récupéré et réutilisé dans la réaction une seconde fois ($\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{rc}}$) afin de vérifier si plusieurs cycles catalytiques pouvaient être effectués. Les activités mesurées lors de ces différentes expériences sont reprises dans le Tableau 31. Dans le cas du catalyseur $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{t}2}$, l'activité obtenue est relativement comparable à l'activité obtenue précédemment pour $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$. Les tests effectués avec ces catalyseurs sont donc reproductibles. Par contre, dans le cas du catalyseur recyclé ($\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{rc}}$), l'activité mesurée est quasiment nulle. Cependant, il faut noter qu'aucune régénération n'a été entreprise avant de retester ce catalyseur : il a simplement été récupéré par filtration, séché et retesté sans aucun traitement. La chute de l'activité peut donc provenir d'une adsorption de divers polluants sur le catalyseur rendant les particules métalliques moins accessibles aux réactifs que lors du premier cycle.

Tableau 31. Reproductibilité et recyclage pour le catalyseur $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$.

catalyseur	Activité par g de catalyseur (mol/L.min.g)	Activité par g de Pd (mol/L.min.g)	Activité par g de Pd accessible (mol/L.min.g)
$\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$	0,0190	0,6467	7,106
$\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{t}2}$	0,0148	0,5023	5,519
$\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{rc}}$	0,0022	0,0853	0,937 ^a

^a Valeur indicative calculée sur base de la dispersion de $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{t}2}$.

Des analyses par absorption atomique du palladium ont été réalisées pour observer si des pertes de palladium en solution avaient lieu en cours de réaction. Pour ce faire, le mélange réactionnel en fin de test catalytique a été filtré et le filtrat a été analysé par absorption atomique. Ces analyses montrent par exemple que, après test catalytique, le catalyseur $\text{Pd}_{10}/\text{C}_{\text{SX}+}$ a perdu 82 % de la quantité de palladium présent au départ à sa surface alors que son homologue $\text{Pd}_{10}/\text{C}_{\text{PPh}_2}$ n'a rien perdu. La fonctionnalisation du support semble donc jouer un rôle tout à fait significatif sur la rétention du palladium à la surface des catalyseurs lors des tests catalytiques. En effet, les fonctions n'étant pas complètement éliminées lors de l'activation, elles continuent probablement à jouer un rôle d'ancrage pour les particules métalliques, même après activation. Cependant, des analyses effectuées après les tests $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2}$, $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{t}2}$ et $\text{Pd}_n/\text{C}_{\text{PPh}_2\text{rc}}$ indiquent des pertes respectives de 17, 12 et 0 %. La totalité du palladium n'est donc pas retenue dans tous les cas, mais la perte en Pd avec C_{PPh_2} reste nettement plus limitée que celle observée avec $\text{C}_{\text{SX}+}$.

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié le comportement thermique des différents clusters de palladium synthétisés au cours de ce travail et qui ont été incorporés sur les deux types de supports ($\text{C}_{\text{SX}+}$ et C_{PPh_2}). Nous avons pu ainsi déterminer les conditions d'activation des clusters supportés et étudier le comportement du support fonctionnalisé (C_{PPh_2}) dans ces conditions. Les clusters supportés ont été activés thermiquement à 300°C pendant une heure (et à 400°C durant 1 heure pour $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$). Ensuite, les caractérisations effectuées par TEM après activation ont montré que, grâce à l'utilisation de clusters comme précurseurs et grâce à l'utilisation d'un support fonctionnalisé, des nanoparticules de palladium ont été obtenues en surface du support, avec une distribution étroite de tailles de particules. Ces résultats ont été confirmés par l'absence de pics dans la majorité des diffractogrammes RX. De plus, les images SEM ont montré que la surface du

support fonctionnalisé était plus homogène que celle du support non modifié, présentant moins d'agglomérats. Les catalyseurs activés présentaient des charges métalliques comprises entre 1 et 3 % en masse, avec des dispersions de 3 à 29 %. Les catalyseurs présentant la moins bonne dispersion présentaient également des pics de faible intensité dans les diffractogrammes RX. En ce qui concerne les rapports atomiques de surface Pd/C, ceux-ci ont légèrement diminué après activation et sont généralement plus élevés pour les matériaux préparés à partir de C_{PPh_2} . Malheureusement, après toutes ces caractérisations, aucun lien n'a pu être établi entre la taille des particules formées et la nucléarité du précurseur utilisé.

Dans ce chapitre, nous avons également présenté les résultats des tests catalytiques menés avec les catalyseurs Pd/C synthétisés, dans l'hydrogénation du nitrobenzène. Ces catalyseurs se sont avérés être actifs pour cette réaction, avec des activités comparables à celles de catalyseurs décrits dans la littérature. Lorsque l'activité en nitrobenzène est normalisée et calculée par gramme de palladium accessible, celle-ci est plus importante pour les catalyseurs préparés à partir de C_{PPh_2} et comparable à celle d'un catalyseur commercial contenant 5 % en masse de palladium. Malheureusement, aucune corrélation entre l'activité de ces catalyseurs et les précurseurs utilisés ne semble se dégager. Dans le cas particulier du catalyseur Pd_n/C_{PPh_2} , nous avons vérifié si le catalyseur pouvait être recyclé et réutilisé. Il s'est avéré que, sans traitement particulier de régénération, le catalyseur avait perdu son activité dès le deuxième test. Enfin, une moindre perte de palladium en solution a été observée pour les catalyseurs préparés à partir du support fonctionnalisé, montrant un avantage supplémentaire de ce support.

Chapitre VI

*Conclusions générales et
perspectives*

Le présent travail est inscrit dans le domaine de la catalyse hétérogène, et plus particulièrement, il s'est attaché à la préparation de catalyseurs supportés sur carbone à partir de précurseurs organométalliques. Plus précisément, nous avons voulu observer si l'utilisation de clusters moléculaires comme précurseurs permettait d'obtenir un contrôle sur la microstructure des catalyseurs, c'est-à-dire si ces entités permettaient d'obtenir des particules supportées, bien dispersées, de taille et de composition chimique identiques et contrôlées. Pour ce faire, nous avons synthétisé des clusters moléculaires et nous avons manipulé le support carboné pour que ceux-ci puissent s'y greffer. Ensuite, nous avons incorporé les clusters synthétisés sur le support fonctionnalisé avant d'activer ces matériaux thermiquement. Les catalyseurs ainsi obtenus ont finalement été testés dans une réaction d'hydrogénation en phase liquide.

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé, avec succès, différents clusters de palladium de la littérature : $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$, $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$. Nous avons également découvert une nouvelle méthode de synthèse de clusters carbonylés de palladium en une seule étape. Cette méthode permet d'obtenir facilement des clusters de palladium de nucléarités différentes : $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ définis comme étant $[\text{Pd}_1(\text{CO})_{1,35}(\text{PPh}_3)_{0,145}]_N$ (où N serait égal à 24). La structure des deux premières espèces a été élucidée par diffraction des rayons X sur monocristaux. La nucléarité de ce dernier cluster a été estimée sur base des résultats de son analyse élémentaire. Ensuite, nous avons tenté de synthétiser des clusters mixtes Au-Pd. Deux voies de synthèse différentes ont été investiguées. D'une part, les méthodes dites « directes » ont mené à la formation de différents clusters de palladium ainsi que de complexes d'or (I), dont le nouveau complexe $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$. Un cluster mixte a également été obtenu ($[\text{Pd}_9\text{M}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)$ (M = Au ou Tl)), mais la nature de M n'a pas pu être déterminée avec certitude. D'autre part, la réduction préalable d'un cluster de palladium pour le faire réagir avec un fragment d'or chargé

positivement a été envisagée. Les clusters $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ ont été réduits par NaBH_4 avec succès et l'addition du fragment d'or a été confirmée par spectroscopie infra-rouge. Malheureusement, aucune de ces voies de synthèse n'a permis d'isoler des clusters mixtes Au-Pd en quantités appréciables. Cet objectif n'ayant pas été atteint, seuls des catalyseurs monométalliques Pd/C préparés à partir de clusters homométalliques ont été préparés dans la suite de ce travail. Enfin, nous avons aussi synthétisé des clusters mixtes à base de ruthénium. Deux clusters de la littérature ont été obtenus avec succès : $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$.

Dans la deuxième partie du présent travail, nous avons montré qu'il est possible d'incorporer des sites de coordination potentiels à la surface d'un support carboné afin d'y greffer des précurseurs à base de métaux nobles. Pour ce faire, nous avons tout d'abord augmenté le nombre de fonctions acides du support. Ensuite, nous avons additionné l'éthylènediamine après dérivatisation des acides carboxyliques de surface en chlorures d'acides. Finalement, l'amine terminale présente sur le support a réagi avec l'alcool $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$ pour créer des fonctions de type phosphines chélatantes. La formation du lien amide a été prouvée par des modélisations et nous avons montré que l'amine ne s'adsorbe pas de manière non spécifique à la surface du support, mais s'y greffe de manière covalente. De plus, toutes ces étapes de fonctionnalisation ont été optimisées afin d'introduire une quantité maximale de phosphine en surface du support. Cependant, nous avons montré que la surface spécifique du support était fortement affectée par la fonctionnalisation, puisque celle-ci diminue à chaque étape, pour atteindre une valeur de $121 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette diminution de la surface spécifique a été attribuée à la modification chimique de la surface du support.

Dans la troisième partie, nous avons incorporé les clusters synthétisés sur le support fonctionnalisé. Tout d'abord, deux précurseurs métalliques commerciaux ($[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ et $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$) ont été incorporés sur le support non modifié ($\text{C}_{\text{SX}+}$) et

sur le support fonctionnalisé (C_{PPh_2}). Leur incorporation a permis de démontrer l'avantage de C_{PPh_2} , à savoir que ce support permet d'obtenir une meilleure dispersion des précurseurs métalliques que sur le support non modifié et qu'il permet également de greffer des précurseurs n'ayant pas d'affinité pour le support non modifié. Ensuite, nous avons étudié plus en détails les mécanismes de greffage des clusters métalliques sur C_{PPh_2} . Les clusters $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{12}(PPh_3)_2]$ ont été choisis comme modèles de clusters mixtes et incorporés sur C_{PPh_2} . Dans le cas de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$, les analyses SIMS ont montré que ce cluster se greffait sur C_{PPh_2} par un échange de ligands. Les analyses TEM/EDXS, après activation, ont montré la formation de particules de 1 à 2 nm contenant les deux métaux. L'utilisation de clusters hétéronucléaires comme précurseurs permet donc d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et de composition contrôlée. Par contre, dans le cas de $[Ru_6Au_2C(CO)_{12}(PPh_3)_2]$, en raison d'une dégradation du cluster lors du greffage, les analyses ont révélé la formation de deux types de particules : des nanoparticules principalement constituées de ruthénium et des particules plus grosses constituées d'or. Nous avons également étudié les mécanismes de greffage par des modélisations en solution. Le greffage sur C_{PPh_2} a été modélisé par le ligand $(PPh_2CH_2)_2NC_3H_7$, synthétisé par nos soins, qui a été mis en contact avec différents composés. Seule la réaction avec $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ a été concluante, menant à la formation du cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}((PPh_2CH_2)_2NC_3H_7)]$, ce qui confirme l'échange de ligands s'effectuant en surface de C_{PPh_2} lors du greffage des clusters. Enfin, les clusters de palladium synthétisés dans la première partie de ce travail ont été incorporés sur les deux types de support (C_{SX+} et C_{PPh_2}) afin de préparer des catalyseurs Pd/C. Il s'agit des clusters $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$, $[Pd_{12}(CO)_{17}(PBu_3)_5]$, $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4]$, $[Pd_{10}(CO)_{12}(PPh_3)_6]$ et $[Pd_n(CO)_x(PPh_3)_y]$. Les analyses réalisées après incorporation ont montré que les solides préparés à partir de C_{PPh_2} présentaient une surface plus homogène que ceux préparés à partir de C_{SX+} . Ces résultats d'incorporations montrent que l'utilisation de clusters (hétéronucléaires) comme précurseurs en combinaison avec un support fonctionnalisé permet (i) d'améliorer la dispersion de

ces précurseurs à la surface du support (par rapport à l'utilisation d'un support non modifié), (ii) de rendre le solide plus homogène, ce qui est évidemment intéressant pour obtenir, après activation, un maximum de sites actifs semblables, et (iii) d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et de composition chimique contrôlée pour autant que le précurseur ne se dégrade pas lors du greffage.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons tout d'abord déterminé les conditions d'activation des clusters supportés et étudié le comportement du support fonctionnalisé (C_{pph_2}) dans ces conditions. Les clusters supportés ont été activés thermiquement à 300°C pendant une heure. Les caractérisations effectuées par TEM après activation ont montré que, grâce à l'utilisation de clusters comme précurseurs et grâce à l'utilisation d'un support fonctionnalisé, des nanoparticules de palladium ont été obtenues en surface du support, avec une distribution étroite de tailles. Malheureusement, aucun lien n'a pu être établi entre la taille des particules formées et la nucléarité du précurseur utilisé. Ces catalyseurs Pd/C contenant entre 1 et 3 % en masse de métal et présentant une dispersion de 3 à 29 % ont ensuite été testés dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en aniline. Ces catalyseurs se sont avérés être actifs pour cette réaction, avec des TOF comparables à ceux de catalyseurs décrits dans la littérature. Lorsque l'activité est normalisée par gramme de palladium accessible, celle-ci est plus importante pour les catalyseurs préparés à partir de C_{pph_2} et comparable à celle d'un catalyseur commercial contenant 5 % en masse de palladium. Malheureusement, nous n'avons pu mettre en évidence aucune corrélation entre l'activité de ces catalyseurs et la nature des précurseurs utilisés. Il s'est également avéré que les pertes de palladium en solution sont moindres pour les catalyseurs préparés à partir de C_{pph_2} , ce qui est un avantage supplémentaire de ce support.

Le présent travail a donc montré qu'il était possible de développer avec succès, jusqu'à un certain niveau, une ingénierie moléculaire de surface d'un charbon actif, support peu homogène et peu maîtrisé, afin d'améliorer son

interaction avec des précurseurs organométalliques solubles tels que des clusters moléculaires à base de métaux nobles. Grâce à cette approche, à partir de clusters de palladium et d'un support fonctionnalisé, nous avons réussi à synthétiser des matériaux contenant des nanoparticules bien dispersées. Malheureusement, ce contrôle n'a pas totalement été atteint. Comme l'ont démontré les tests catalytiques, le lien entre les performances catalytiques et la nature des précurseurs utilisés pour synthétiser les catalyseurs n'est pas clair. A ce stade-ci, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence et ce pour une raison principale : la tendance à l'agglomération des clusters en surface du support, comme le montre la présence de particules nanométriques sur celui-ci. En raison de la faible différence de nucléarité des clusters utilisés dans ce travail lors des incorporations sur le support, cette agglomération, aussi faible soit elle, a rendu les matériaux indiscernables en terme de taille de particules. Cette agglomération peut avoir différentes causes. D'une part, elle peut provenir du fait que les clusters de palladium sont relativement inertes. En effet, ces clusters ne réagissent que très peu avec une phosphine chélatante (dppp par exemple). Contrairement à la situation avec $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$, où l'échange de ligand avec une fonction de surface est bien maîtrisé, le manque de sélectivité des clusters de palladium pour les fonctions présentes en surface de C_{pph_2} mène ainsi, en plus de leur greffage covalent, à des adsorptions non spécifiques des clusters en surface du support, ce qui favorise leur agglomération. D'autre part, cette agglomération peut également provenir de l'activation thermique ultérieure, malheureusement inévitable pour mener à la formation de particules métalliques.

Afin d'améliorer la situation et de pouvoir corréler l'activité catalytique de tels matériaux avec leur structure, différents aspects pourraient être sondés dans le futur. Une première solution serait de ne travailler qu'avec des clusters réactifs ayant beaucoup d'affinité pour les fonctions de C_{pph_2} (comme $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$), afin de voir si le contrôle souhaité peut être obtenu. Cependant, en raison des applications catalytiques envisagées, la synthèse de tels clusters n'est pas toujours possible. Il serait par contre profitable d'étendre cette stratégie à des clusters de

nucléarités beaucoup plus différentes que dans le cas présent (par pas de 100 atomes de cœur par exemple, en débordant sur le domaine des clusters géants qui peuvent en contenir de plusieurs centaines à quelques milliers). Ensuite, des clusters possédant des ligands spécifiques menant à une interaction directe avec le support non ou partiellement fonctionnalisé pourraient être synthétisés. Les incorporations pourraient ainsi avoir lieu sans traitement préliminaire du support. Enfin, un autre type d'activation pourrait être envisagé, comme les micro-ondes par exemple. En jouant sur la puissance utilisée et la durée du traitement, ce mode d'activation pourrait peut-être mieux contrôler le processus de dégradation du bras de fixation ainsi que la perte des ligands des clusters.

D'une manière plus générale, la méthodologie développée dans le présent travail pourrait par la suite être appliquée à des clusters à base d'autres métaux ou à d'autres types de supports pour des applications catalytiques ou autres. Par exemple, des clusters mixtes à base de platine pourraient être greffés sur des noirs de charbon afin de servir d'électrode dans les « fuel cells » ou d'autres pourraient être greffés sur nanotubes pour donner des matériaux dont les applications possibles se situeraient dans les domaines du magnétisme, de l'électromagnétisme, des senseurs, des diodes, ...

Chapitre VII

Partie Expérimentale

VII. 1 Techniques instrumentales

VII. 1. 1 Spectroscopie infra-rouge (IR)

Les spectres infra-rouge ont été réalisés en transmission à l'aide d'un spectromètre de type EQUINOX 55 de BRUKER. Les analyses sont effectuées en solution dans le dichlorométhane (quand cela n'est pas spécifié autrement) en utilisant des cellules adaptées aux liquides de PERKIN ELMER (vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder et br = broad).

VII. 1. 2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN ont été réalisées par D. Chapon et C. d'Haese sur des spectromètres AVANCE de 500 MHz et 300 MHz de BRUKER. Ces analyses ont été effectuées dans le CD₂Cl₂ et les échantillonnages ont été réalisés sous azote. Les spectres RMN¹H ont été obtenus par calibration du CHDCl₂ à 5,30 ppm, tandis que pour la RMN³¹P la référence utilisée est le H₃PO₄.

VII. 1. 3 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Les mesures RMN à l'état solide ont été réalisées par Y. Khimyak et J. Jones sur un spectromètre AVANCE DSX400 de BRUKER (champ magnétique de 9,4 T) équipé d'une sonde ¹H/¹⁹F/X de 2,5 mm pouvant accueillir les échantillons placés dans des rotors en zircone de 2,5 mm de diamètre externe. Les spectres RMN³¹P et ¹H ont été mesurés aux fréquences de 161 MHz et 400,16 MHz, respectivement, sur les échantillons subissant une rotation d'une fréquence de 10 kHz dans la position de l'angle magique (54,7°). Une impulsion d'excitation des noyaux ³¹P de $\pi/3$ (= 1,9 μ s) a été utilisée alors que la méthode de découplage TPPM (two-pulse phase modulation) a été appliquée lors de l'acquisition du signal. Le temps de répétition a été de 120 secondes et les déplacements chimiques exprimés en ppm ont été référencés par rapport à une solution contenant 85 % en masse de H₃PO₄.

VII. 1. 4 Analyse élémentaire (AE)

Les analyses élémentaires (C, H, N, P, Cl) des composés organométalliques et du support fonctionnalisé (C_{Ph_2}) ont été réalisées par le service de Chimie Analytique du University College of London (UCL, Angleterre). Les analyses élémentaires réalisées pour le dosage du Pd au sein des catalyseurs ont été effectuées par la compagnie MEDAC Ltd. à Egham (Angleterre) par la méthode analytique ICP-OES par attaque acide des échantillons solides.

VII. 1. 5 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermiques ont été réalisées sur un appareil combiné TGA/DSC, modèle SDT 851^e de METTLER TOLEDO, sous flux d'azote (100 mL.min⁻¹), avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹, et en plaçant environ 5 mg d'échantillon dans des nacelles en alumine.

VII. 1. 6 Spectrométrie de masse

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisées par R. Rozenberg sur un spectromètre TSQquantum de THERMO-FINNIGAN en mode ESI (Electron Spray Ionisation).

VII. 1. 7 Diffusion de lumière

Les mesures de diffusion de lumière dynamique, utilisées pour déterminer le rayon hydrodynamique de particules présentes en solution, ont été réalisées sur un appareil MALVERN CGS-3 équipé d'un laser de type He-Ne d'une longueur d'onde de 632,8 nm. Pour ce faire, une solution à 0,1 g.L⁻¹ du composé analysé dans le dichlorométhane a été préparée, filtrée sur une membrane PTFE (polytétrafluoroéthylène) et placée dans un tube à essais sous atmosphère de CO.

VII. 1. 8 Cristallographie

Les différentes structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X dans l'unité de Chimie Structurale et des Mécanismes Réactionnels (CSTR) de l'UCL par le professeur B. Tinant. Le diffractomètre possède une source de rayonnement Mo $K\alpha$ et un monochromateur au graphite ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les intensités de diffraction des rayons X ont été mesurées à l'aide d'un détecteur bidimensionnel « image plate » MAR345. Les mesures ont été réalisées à basse température et en immergeant les monocristaux dans une goutte d'huile inerte avant de les placer dans une boucle de diamètre adéquat montée sur la tête goniométrique du détecteur. Les paramètres de maille ont été affinés en utilisant toutes les intensités collectées après le processus d'intégration. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée mais le mode de collecte des données prend en compte partiellement les phénomènes d'absorption. Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson au moyen du programme SHELXL-97.^a Elles ont été ensuite affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant les valeurs de F^2 avec des facteurs de température anisotropes pour tous les atomes autres que les hydrogènes. Les atomes d'hydrogène ont été calculés et inclus dans l'affinement avec un facteur de température isotrope.

VII. 1. 9 Absorption atomique (AA)

La spectroscopie d'absorption atomique a été mise en œuvre afin de déterminer la quantité de métal non déposée/greffée lors de l'imprégnation des précurseurs métalliques sur les supports. Cette analyse a été réalisée sur un spectromètre 3110 de PERKIN-ELMER muni d'un atomiseur de flamme. Des

^a G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for crystal structure refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.

droites de calibration ont été réalisées à partir de solutions standard de palladium et de ruthénium d'une concentration de 1 g.L⁻¹.

VII. 1. 10 Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

Cette technique se base sur la mesure de l'énergie cinétique d'électrons émis par une surface lorsqu'elle est soumise à l'irradiation par un rayonnement X. Les analyses ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre SSI-X-probe (SSX-100/206) de FISON. Les échantillons ont été fixés à l'aide de papier collant double-face sur des cupules en laiton placées sur un carrousel en céramique, avec une grille en nickel pour éviter les effets de charge. Pendant l'analyse, les charges créées en surface ont été neutralisées par un canon à électron (fixé à 8 eV). L'énergie cinétique des photoélectrons arrachés de la surface permet une analyse qualitative de celle-ci :

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_{sp} - E_c$$

où E_k = l'énergie cinétique du photoélectron émis

$h\nu$ = l'énergie du rayonnement X

E_b = l'énergie de liaison du photoélectron émis

Φ_{sp} = une constante interne du spectromètre (travail d'extraction)

E_c = contribution des effets de charge

Ainsi, chaque photoélectron est émis avec une énergie cinétique qui dépend directement de l'énergie de liaison de ce photoélectron dans l'élément d'où il provient et donc fournit une information sur la nature des éléments présents en surface. Mais cette technique peut aussi être utilisée d'un point de vue quantitatif. En effet, l'intensité d'un ou des pics correspondant à un élément est proportionnelle à sa concentration. Les principaux pics analysés dans cette étude ont été ceux de C1s, O1s, N1s, Ru3d, Pd3d, Pt4f et Au4f. Les énergies de liaison ont été calculées par rapport à la composante C-(C,H) du pic C1s fixée à 284,8 eV. Les données ont été traitées à l'aide du programme CasaXPS (Casa Software Ltd., UK). Les pics ont été décomposés en une somme de Gaussiennes/Lorentziennes (85/15), après soustraction d'une ligne de base de type Shirley. Les contraintes utilisées pour la

décomposition des doublets d et f sont reprises dans le Tableau 32 pour les éléments qui nous intéressent. Dans le cas du ruthénium, l'analyse se révèle compliquée en raison du recouvrement entre le pic $\text{Ru3d}_{3/2}$ et celui du C1s. En utilisant le pic $\text{Ru3d}_{5/2}$ et les contraintes appropriées, une quantification est malgré tout possible.

Tableau 32. Contraintes utilisées pour le traitement des résultats XPS.

Pics considérés		Rapport d'aire	$\Delta(\text{B-A})$ (eV)	Rapport des largeurs à mi- hauteur
A	B	A/B		
$\text{Pt4f}_{7/2}$	$\text{Pt4f}_{5/2}$	1,33	3,33	1
$\text{Ru3d}_{5/2}$	$\text{Ru3d}_{3/2}$	1,5	4,17	1
$\text{Pd3d}_{5/2}$	$\text{Pd3d}_{3/2}$	1,5	5,26	1
$\text{Au4f}_{7/2}$	$\text{Au4f}_{5/2}$	1,33	3,67	1

VII. 1. 11 Spectrométrie de masse des ions secondaire (SIMS)

Cette technique²⁵⁵ se base sur la mesure du temps de vol d'ions secondaires émis par une surface lorsque celle-ci est soumise à un bombardement d'ions primaires. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à temps de vol (ToF-SIMS) de CHARLES EVANS & ASSOCIATES. La Figure 74 présente un schéma de l'appareil utilisé.

Le principe de base d'une spectrométrie à temps de vol est d'obtenir une séparation temporelle des ions de même énergie mais de masses différentes. En SIMS, l'échantillon est bombardé par un flux pulsé d'ions $^{69}\text{Ga}^+$. Ces ions dissipent leur énergie dans le solide et, de ce fait, des espèces secondaires (neutres, ions positifs et négatifs) sont émises de la surface. Les ions secondaires produits sont accélérés sous une différence de potentiel (V) de 3 kV de sorte qu'ils acquièrent une énergie cinétique (E_k) si nous considérons que leur énergie cinétique initiale est négligeable. Si les ions secondaires parcourent une distance L avant d'arriver au détecteur, leur temps de vol (t) est proportionnel à la racine carrée de leur

masse (m) :

$$E_k = qV = \frac{mv^2}{2} \quad \text{et} \quad t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qV}}$$

où q est la charge de l'ion secondaire et v sa vitesse. Cette technique permet une analyse en mode statique. Ce mode est avantageux car il ne détruit pas sensiblement la surface (ce qui est le cas en mode dynamique) et les ions secondaires émis sont alors caractéristiques de sa composition. Pour les mesures, les échantillons ont été pressés et collés sur un support en inox avec du papier collant conducteur double-face. L'aire analysée, par balayage du faisceau primaire, correspond à un carré de $180 \times 180 \mu\text{m}^2$.

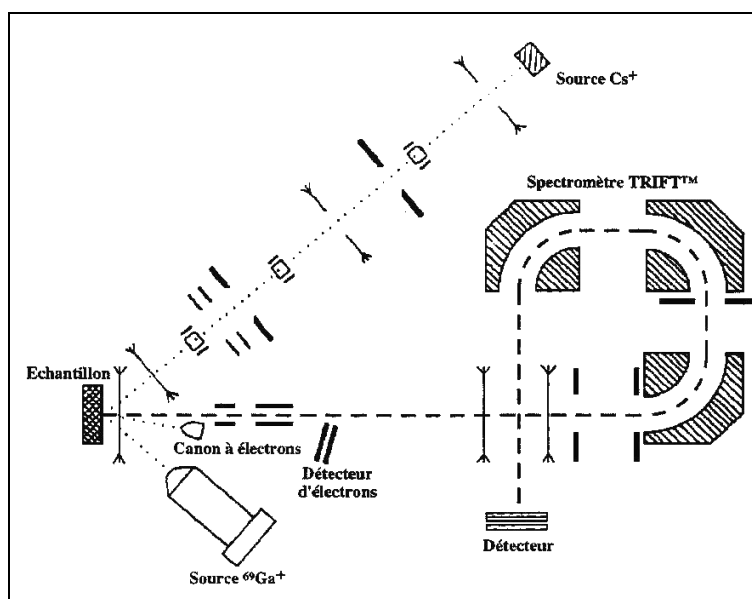


Figure 74 : Schéma de l'appareil SIMS utilisé.

VII. 1. 12 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les mesures ont été réalisées sur un appareil FEG Digital Scanning Microscope (DSM 982 Gemini de la marque LEO), équipé d'un détecteur EDAX

(Phoenix CDU LEAP). Les échantillons ont été fixés à l'aide de papier collant conducteur double-face sur des cupules en aluminium (Agar Scientific) de 5 mm de diamètre. Ce type d'appareil permet l'obtention d'images topographiques de la surface et la détermination de sa composition élémentaire.

VII. 1. 13 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les images TEM ont été réalisées par S. Hermans à l'aide d'un microscope électronique à transmission LEO 922 OMEGA Energy Filter Transmission Electron Microscope fonctionnant à 200 kV. Les échantillons ont été mis en suspension dans l'hexane sous ultrasons, ce qui permet la séparation des particules de solide. Ensuite, une goutte de surnageant, contenant alors les plus fines particules, a été déposée sur un film de carbone percé supporté sur une grille en cuivre. Les échantillons sont enfin séchés sous vide à température ambiante la nuit précédant le jour d'analyse.

VII. 1. 14 Analyse BET

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisés sur un appareil ASAP 2000 de MICROMERITICS à une température de 77 K. Les échantillons (0,1 g) ont été dégazés pendant plusieurs heures à 200°C sous une pression de 5 μmHg avant l'analyse.

VII. 1. 15 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Cette technique permet de déterminer la nature des différentes phases cristallines présentes au sein du solide. Les analyses DRX ont été réalisées au moyen d'un diffractomètre SIEMENS D5000 muni d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 154,18 \text{ pm}$). Les échantillons ont été déposés en fine couche sur un porte-échantillon muni d'un monocristal en quartz. Les phases détectées ont été identifiées grâce à la base de données JCPDS.

VII. 1. 16 Chimisorption

Les mesures de chimisorption du CO permettent de déterminer la dispersion métallique, du palladium par exemple. La dispersion est définie comme la fraction du nombre total d'atomes métalliques qui sont accessibles sur le support. Pour la mesurer, une quantité connue d'un échantillon activé est soumise à une succession d'impulsions de monoxyde de carbone. Les molécules de CO viennent s'adsorber sur les atomes métalliques accessibles jusqu'à atteindre la saturation. La quantité de CO qui ne s'est pas fixée sur les particules métalliques est entraînée par un gaz vecteur (l'hélium) vers un détecteur. Le signal produit par celui-ci correspond à un pic dont la surface indique, pour chaque impulsion, la quantité de CO non adsorbé. Au cours de l'analyse, comme la quantité de sites accessibles diminuera, la valeur du signal augmentera jusqu'à atteindre une valeur stable correspondant à une valeur de saturation. Cette valeur représente donc le nombre de molécules de CO présentes dans chaque injection.

Les mesures de chimisorption ont été réalisées à l'Institut Meurice (Bruxelles) dans le laboratoire de chimie-physique de V. Dubois sur une machine PulseChemisorb 2700 de MICROMERITICS. Pour ce faire, 30 mg de catalyseur ont été introduits dans une cellule adéquate et l'échantillon a subi un premier traitement à 150°C sous hydrogène (30 mL.min⁻¹) pendant 1 heure. Ensuite, l'échantillon a été soumis à un traitement sous helium (30 mL.min⁻¹) à 200°C pendant 2 heures avant d'être analysé à température ambiante. Pour l'analyse, une quantité connue de CO (boucle d'injection de 50 µL) est envoyée vers l'échantillon et la fraction non adsorbée est détectée. Chaque injection de CO donne un pic dont la surface est intégrée. L'opération est répétée jusqu'à obtention d'une valeur de surface constante correspondant à la saturation ($V_{\text{saturation}}$).

Le facteur de calibrage est défini comme le rapport entre le volume de la boucle d'injection (V_{boucle}) et la surface du pic à saturation.

$$K = \frac{V_{boucle}}{S_{saturation}}$$

Le volume adsorbé est déterminé grâce à la valeur du CO non détectée (Eq. 50) et via le facteur de calibrage (Eq. 51). Ce volume est ensuite ramené aux conditions normales de pression et de température (V_{TPN}).

$$S_{tot} = \sum_{i=1}^{saturation} (S_{saturation} - S_i) \quad (50)$$

$$V_{tot\ adsorbé} = S_{tot} \cdot K \quad (51)$$

où S_i représente la surface des différents pics non saturés.

La dispersion est alors calculée par la relation suivante :

$$D = \frac{V_{TPN} \cdot M}{V_M \cdot m \cdot C \cdot P} \cdot 100$$

où D = dispersion métallique (%)

M = masse molaire du métal

V_M = volume molaire ($22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans les conditions normales c'est-à-dire à 0°C et 1 atm

m = masse de catalyseur engagée

P = pourcentage en masse du métal dans le catalyseur

C = coefficient stœchiométrique de l'adsorption d'une molécule de CO sur le métal (Figure 75). Dans ce travail, une stœchiométrie 1:1 a été adoptée pour le palladium.

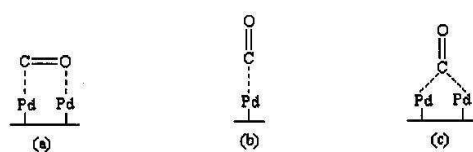


Figure 75 : Différents modèles possibles pour l'adsorption de monoxyde de carbone sur des atomes de palladium supportés : (a) « side-on », (b) terminal et (c) pontant. Le cas (b) uniquement a été considéré ici.

VII. 2 Synthèses des composés organométalliques

Toutes les synthèses décrites ci-dessous ont été réalisées sous atmosphère inerte d'azote si ce n'est spécifié autrement, en utilisant les techniques Schlenk. La plupart des solvants ont été distillés, le toluène, l'aniline, la diéthylamine et l'heptane ont été dégazés et tous ont été stockés sous atmosphère d'azote sur tamis moléculaire (4 Å, beads, 4-8 mesh). Le dioxane, l'acide trifluoroacétique et l'acétone ont été utilisés sans pré-traitement particulier. Tous les produits obtenus ont été stockés sous atmosphère inerte d'argon en boîte à gants. Une liste complète des réactifs commerciaux utilisés et de leur pureté se trouve au point VII. 7 page 248.

VII. 2. 1 Synthèse de complexes mononucléaires

VII. 2. 1. 1 Synthèse de $[Pd(C_3H_5)(C_5H_5)]$

Comme mentionné dans la littérature,¹⁶⁸ 250 mg de $[Pd(C_3H_5)Cl]_2$ (0.6833 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 15 mL de THF (tétrahydrofuranne) et 15 mL de toluène. Ensuite, 0,66 mL d'une solution 2,1 mol.L⁻¹ de cyclopentadiényle de sodium (1,386 mmol) dans le THF sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 2 heures 30 à température ambiante avant d'être évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu rouge obtenu est dissous dans 15 mL d'éther et la solution est filtrée à l'air sur papier filtre. Le filtrat est récupéré et est évaporé lentement à température ambiante. Des aiguilles rouges correspondantes au

complexe désiré sont obtenues par cristallisation au cours de la nuit (246 mg, 85 %). **RMN¹H** (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ_H (ppm) : 5,8 (s, 5H), 4,9 (q, 1H), 3,7 (d, 2H), 2,3 (d, 2H) ; **AE** Exp.: C 44,9 H 4,7 % , Calc. pour C₈H₁₀Pd₁: C 45,2 H 4,7 %.

VII. 2. 1. 2 Synthèse de [Pd(P^tBu₃)₂]

Comme décrit dans la littérature,¹⁶⁷ 246 mg de [Pd(C₃H₅)(C₅H₅)] (1.1572 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 10 mL d'hexane. Ensuite, 3 équivalents de P^tBu₃ (0,86 mL, 3.4856 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée pendant 3 heures. La solution est filtrée et le précipité est lavé avec 5 mL d'hexane. Le filtrat et les eaux de lavage sont récupérés et évaporés jusqu'à l'apparition de cristaux blanchâtres. La solution est alors stockée à -18°C pour cristallisation pendant 2-3 jours. Le précipité cristallin obtenu par filtration est lavé à l'hexane et séché sous vide pour donner 263 mg du complexe [Pd(P^tBu₃)₂] (44%). **RMN³¹P** (500 MHz, CD₂Cl₂, H₃PO₄) δ_P (ppm) 85,7 (s) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD₂Cl₂) δ_H (ppm) 1,4 (t) ; **AE** Exp.: C 56,7 H 11,0 P 12,4 % , Calc. pour C₂₄H₅₄P₂Pd₁: C 56,4 H 10,6 P 12,1 %.

VII. 2. 2 Synthèse de clusters de palladium

VII. 2. 2. 1 Clusters de palladium de la littérature

a) Synthèse de [Pd₃(CO)₃(P^tBu₃)₃]

Comme mentionné dans la littérature,¹⁰³ 263 mg de [Pd(P^tBu₃)₂] (0,5146 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 50 mL avec 10 mL d'hexane. La solution est agitée 1 heure sous un flux de CO. Le ballon Schlenk utilisé dans ce cas et spécialement conçu à cet effet est illustré à la Figure 76. Ensuite, la solution est filtrée et le précipité obtenu est lavé à l'hexane et séché sous vide. Le cluster [Pd₃(CO)₃(P^tBu₃)₃] est récupéré sous forme d'une poudre jaune (85 mg, 49 %). **IR** ν_{CO} (cm⁻¹) 1841(m) et 1794(s) ; **RMN³¹P** (500 MHz, CD₂Cl₂, H₃PO₄) δ_P (ppm) 86,3 (s) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD₂Cl₂) δ_H (ppm) 1,4 (s).

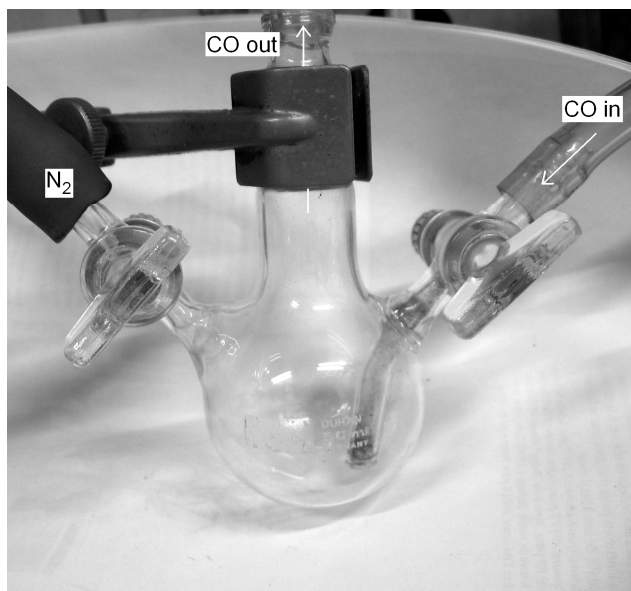


Figure 76. Ballon Schlenk utilisé pour faire passer un flux de CO à travers une solution.

b) Synthèse $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]$

Comme mentionné dans la littérature,¹⁰⁰ 135 mg de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0,1923 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 50 mL avec 2,5 mL de méthanol et 2,5 mL de diéthylamine. La solution est agitée sous atmosphère de CO pendant 1 heure. Ensuite, la solution est filtrée sous atmosphère inerte et le précipité orange obtenu est lavé au méthanol et séché sous vide. Ce précipité est dissous dans 5 mL de toluène et 20 mL d'hexane sont ajoutés à la solution afin de précipiter le cluster. Après une nuit à 4°C, le solide vert formé est récupéré par filtration, lavé à l'hexane et séché sous vide (5 mg). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1849(w).

c) Synthèse $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4]$

Comme mentionné dans la littérature,¹⁰⁰ 135 mg de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0,1923 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 50 mL avec 5 mL de méthanol et 5 mL d'aniline. La solution est agitée sous un flux de CO pendant 90 minutes.

Ensuite, 35 mL de méthanol sont ajoutés et la solution est stockée sous atmosphère de CO pendant une nuit à 4°C. Le précipité orange obtenu, récupéré par filtration, est lavé au méthanol et à l'hexane et séché sous vide (54 mg). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1955(s) et 1833(s).

d) Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$

Comme décrit dans la littérature,¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ 250 mg de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (1,1136 mmol) sont introduits avec 25 mL d'acide acétique dégazé dans un ballon Schlenk de 50 mL. La solution est agitée 10 minutes à 50°C sous un flux de CO et est ensuite filtrée. Le précipité jaune-vert obtenu correspondant au cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4]$ est séché sous vide (176 mg, 71 %). **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 1966(m), 1922(s), 1753(m) et 1727(m).

e) Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_4]$

Comme mentionné dans la littérature,¹¹¹ 112 mg de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (0,4989 mmol) sont introduits dans un ballon tricol de 100 mL avec 13 mL de dioxane et 4 mL d'acide acétique. Ensuite, 0,13 mL de PBU_3 , 2 mL d'eau distillée et 3 mL d'acétone sont ajoutés successivement. La solution est alors agitée 5 heures sous atmosphère de CO avant d'être stockée à 4°C sous CO pendant une dizaine de jours. Après cette période, aucun résidu cristallin n'est observé dans la solution.

f) Synthèse de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBU}_3)_6]$

Comme décrit dans la littérature,^{111,117} 435 mg de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (1,9376 mmol) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL avec 65 mL de dioxane. Ensuite, 20 mL d'acide trifluoroacétique, 2,2 mL de PBU_3 et 10 mL d'eau distillée sont ajoutés successivement. La solution est alors agitée 50 minutes sous atmosphère de CO et 1,25 mL d'acétone sont ajoutés à 10 reprises toutes les 5 minutes. La solution est encore agitée 30 minutes avant d'être stockée à 4°C sous CO pour cristallisation pendant une dizaine de jours. La solution est filtrée et les cristaux

rouge-mauve obtenus, correspondant au cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$, sont séchés sous vide (346 mg, 68 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1893(vs), 1875(s), 1856(vs), 1828(w) et 1801(w) ; **RMN**³¹**P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 5,1 (s, 2P) et -2,3 (s, 1P) ; **RMN**¹**H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 1,8 (m, 2H), 1,45 (m, 4H) et 0,9 (m, 3H).

g) Synthèse de $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{15}(\text{PBu}_3)_7]$

Comme décrit dans la littérature,¹¹⁹ 448 mg de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (1.9955 mmol) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL avec 34 mL d'acétone. Ensuite, 10 mL d'acide trifluoroacétique, 1 mL de PBu_3 et 5 mL d'eau distillée sont ajoutés successivement. La solution est alors agitée 3 heures sous un flux de CO. La solution est alors filtrée et le précipité mauve obtenu, correspondant au cluster $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{15}(\text{PBu}_3)_7]$, est lavé à l'éthanol et séché sous vide (352 mg, 77 %). **IR** ν_{CO} (cyclohexane, cm^{-1}) 2038(s), 1919(vs), 1902(m) et 1880(vs) ; **RMN**³¹**P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 6,5 (s) ; **RMN**¹**H** (500MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 1,8 (m, 2H), 1,4 (m, 4H) et 0,9 (m, 3H). Des monocristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution concentrée de THF sous CO à 4°C. Les cristaux obtenus correspondent au cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ ($a = 18,232 \text{ \AA}$, $b = 29,010 \text{ \AA}$, $c = 19,748 \text{ \AA}$ et $\beta = 92,25^\circ$).

VII. 2. 2. 2 Nouveaux clusters de palladium

a) Synthèse de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$

Dans un ballon Schlenk de 50 mL, 200 mg de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (0,1932 mmol) sont introduits avec 10 mL de dichlorométhane. Ensuite, 3 équivalents de PPh_3 (152 mg, 0,5796 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée 1 heure sous un flux de CO. Sous atmosphère de CO, 30 mL de méthanol sont ajoutés à la solution rouge foncé obtenue afin de provoquer la précipitation du cluster. Le précipité brun-orange est récupéré par filtration sous CO, lavé au méthanol et séché sous un flux de CO. Finalement, le solide brun-orange obtenu est dissous dans 3 mL de dichlorométhane, la solution est filtrée et ~10 mL d'hexane sont ajoutés pour

cristalliser le cluster par diffusion lente. Les cristaux rouges obtenus après un stockage de 7 jours sous CO à 4°C sont filtrés sous CO, lavés à l'hexane et séchés sous CO pour donner 73,3 mg (42%) de cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$. **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2025(w), 1908(w), 1867(s) et 1848(s) ; **RMN**³¹**P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 28,2 (s, 4P) ; **RMN**¹**H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,1 – 7,4 ppm (m) ; **AE** Exp.: C 54,6 H 3,7 P 7,75 Cl 7,2 %, Calc. pour $\text{C}_{79}\text{H}_{64}\text{Cl}_4\text{O}_5\text{P}_4\text{Pd}_4$: C 53,1 H 3,6 P 6,9 Cl 7,9 %. Des monocristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'hexane ou d'éther dans une solution concentrée du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ dans le dichlorométhane sous CO à 4°C.

b) Synthèse de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$

Dans un ballon Schlenk de 50 mL, 200 mg de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (0,1932 mmol) sont introduits avec 10 mL de dichlorométhane. Ensuite, 1 équivalent de PPh_3 (50,6 mg, 0,1932 mmol) est ajouté et la solution est agitée 1 heure sous un flux de CO. Sous atmosphère de CO, 30 mL de méthanol sont ajoutés à la solution rouge foncé obtenue afin de provoquer la précipitation du cluster. Le précipité rouge-brun est récupéré par filtration sous CO, lavé au méthanol et séché sous un flux de CO. Finalement, le solide rouge-brun obtenu est dissous dans 3 mL de dichlorométhane, la solution est filtrée et ~10 mL d'éther sont ajoutés pour cristalliser le cluster par diffusion lente. Les cristaux rouges obtenus après un stockage de 5 jours sous CO à 4°C sont filtrés sous CO, lavés à l'éther et séchés sous CO pour donner 59 mg (52%) de cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$. **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1911(s), 1877(s) et 1814(w) ; **RMN**³¹**P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 24,2 (s, 4P) et 17,3 (s, 2P) ; **RMN**¹**H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,4 (m) ; **AE** Exp.: C 48,0 H 3,2 P 7,1 %, Calc. pour $\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Pd}_{10}$: C 48,5 H 3,05 P 6,25 %. Des monocristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée du cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ dans le dichlorométhane sous CO à 4°C.

c) Synthèse de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$

Dans un ballon Schlenk de 50 mL, 200 mg de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (0,1932 mmol) sont introduits avec 10 mL de dichlorométhane. Ensuite, 0,5 équivalent de PPh_3 (25,3 mg, 0,0966 mmol) est ajouté et la solution est agitée durant 10 minutes sous un flux de CO. Sous atmosphère de CO, 30 mL d'éther sont ajoutés à la solution noire obtenue afin de provoquer la précipitation du cluster. Le précipité noir est récupéré par filtration sous CO, lavé à l'éther et séché sous un flux de CO pour donner le cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$ sous forme de poudre noire (20 mg). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1929 (s) ; **AE** Exp.: C 23,8 H 1,35 P 2,5%.

VII. 2. 3 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd**VII. 2. 3. 1 Synthèse du cluster $[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ de la littérature**a) Synthèse de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$

Comme décrit dans la littérature,²⁵⁶ une solution de 170 mg de AgNO_3 (1,0007 mmol) dans 30 mL d'éthanol est additionnée à une solution de 200 mg de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (0,4042 mmol) dans 10 mL de dichlorométhane sous atmosphère inerte. Le mélange est agité pendant une heure avant d'être filtré. Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite et le résidu obtenu est redissous dans 20 mL de dichlorométhane. La solution est filtrée et 4 mL d'éthanol sont ajoutés au filtrat avant d'éliminer les solvants sous pression réduite. Le résidu obtenu est redissous à nouveau dans 2 mL de dichlorométhane. Ensuite, 6 mL d'éthanol sont additionnés et la solution est stockée sous atmosphère inerte à 4°C pendant 4 à 6 heures. Les cristaux formés sont récupérés par filtration (104,7 mg, 49 %). **AE** Exp.: C 36,4 H 2,6 N 2,1 P 4,9 Cl 0 %, Calc. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_1\text{O}_3\text{P}_1\text{Au}_1$: C 41,5 H 2,9 N 2,7 P 5,9 %.

b) Synthèse du cluster $[(PPh_3)Pd(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$

Comme mentionné dans la littérature,¹⁴⁸ 23,5 mg de $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0,0335 mmol) sont introduits avec 84,3 mg de $[Au(PPh_3)NO_3]$ (0,1617 mmol) et 4 mL de dichlorométhane dans un ballon Schlenk de 100 mL. Dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 60 mg de $NaBH_4$ (1,5860 mmol) sont dissous dans 3 mL de méthanol. Ensuite, cette seconde solution est ajoutée au mélange de $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ et $[Au(PPh_3)NO_3]$. Après 5 minutes de réaction, 0,01 mL d'eau distillée sont ajoutés au mélange et les solvants sont éliminés sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de méthanol et filtré sur célite. Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est redissous dans 5 mL d'acétone, à nouveau filtré sur célite et évaporé à sec sous pression réduite. Ce dernier résidu est dissous dans 1 mL de méthanol et 30 mL d'éther sont additionnés pour précipiter le produit formé (42 mg). **IR** (KBr, cm^{-1}) 3360(w, br), 1477(w), 1435(m), 1384(s), 1097(m), 996(m), 943(w), 833(w), 747 (w) et 692(m).

VII. 2. 3. 2 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par les méthodes directes

a) Tentative n°1

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 35,5 mg de $[Pd(P^tBu_3)_2]$ (0,0695 mmol) sont introduits avec 1 équivalent de $[Au(PPh_3)Cl]$ (34,3 mg, 0,0695 mmol) et 10 mL de THF. La solution est agitée 30 minutes sous un flux de CO. La solution est filtrée alors sous CO et le filtrat obtenu est évaporé à sec sous pression réduite. Des cristaux rouges correspondant au cluster $[Pd_4(CO)_5(PPh_3)_4].2C_4H_8O.CH_3OH$ sont obtenus par dissolution du résidu dans un mélange THF/méthanol (1/1) et stockage sous CO à $-18^\circ C$ pendant 20 jours (10 mg, 32 %). Ces cristaux étaient de qualité suffisante pour être soumis à la diffraction des rayons X.

b) Tentative n°2

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 78,5 mg de $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{P}^t\text{Bu}_3)_3]$ synthétisés précédemment (0,0777 mmol) sont introduits sous atmosphère de CO avec 5 mL de THF. Ensuite, 2 équivalents de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (76,9 mg, 0,1554 mmol) sont dissous dans 4 mL de THF dans un autre Schlenk de 100 mL. La solution du complexe d'or est ajoutée à celle du cluster de Pd et le mélange est agité sous CO pendant 1 heure à température ambiante. La solution est filtrée et environ 10 mL de méthanol sont ajoutés au filtrat pour précipiter le composé obtenu. Le précipité rouge récupéré par filtration est redissous dans 4 mL de THF et des cristaux rouges correspondant au cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ sont obtenus par diffusion lente de méthanol sous CO à 4°C (11 mg, 16 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1911(s), 1889(w), 1876(s) et 1816(w) ; **RMN**³¹**P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 24,5 (s, 2P) et 17,2 (s, 1P) ; **RMN**¹**H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,4 (m).

c) Tentative n°3

Sous atmosphère de CO, 100 mg de $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ (0,1957 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 2,7 équivalents de TiPF_6 (185 mg, 0,5296 mmol), 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (96,8 mg, 0,1957 mmol) et 10 mL de THF. La solution est agitée 20 minutes sous CO et filtrée. Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de dichlorométhane sous CO et la solution est ensuite filtrée. Le filtrat est à nouveau évaporé à sec sous pression réduite. Enfin, le résidu obtenu est dissous dans 4 mL de dichlorométhane sous CO et 6 mL d'éther y sont ajoutés sous agitation. Ensuite, l'agitation est arrêtée et 6 x 5 mL d'éther sont ajoutés (un ajout toutes les 15 minutes) pour provoquer la cristallisation d'un nouveau complexe de formule $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$ sous forme de cristaux rectangulaires translucides. Les cristaux obtenus sont récupérés par filtration et lavés à l'éther et séchés sous vide (48 mg, 30 %). **RMN**³¹**P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 99 (d, 1P, $J_{\text{P-P}}$ 715 Hz), 47 (d, 1P, $J_{\text{P-P}}$ 715 Hz) et -

143,7 (sept, 1P) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD₂Cl₂) δ_H (ppm) 7,4 – 7,6 (m) et 1,59 (d) ; **AE** Exp.: C 44,1 H 5,3 %, Calc. pour C₃₀H₄₂P₃F₆Au₁: C 44,6 H 5,2 %. **MS** (*m/z*) Exp.: 661,3 ([Au(PPh₃)(P^tBu₃)]⁺), Calc. 661,6. Des monocristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution concentrée de dichlorométhane du composé [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆) sous CO à température ambiante.

d) Tentative n°4

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 38 mg de [Pd₃(CO)₃(P^tBu₃)₃] (0,0376 mmol) sont introduits avec 2,7 équivalents de TlPF₆ (35,5 mg, 0,1016 mmol), 1 équivalent de [Au(PPh₃)Cl] (18,6 mg, 0,0376 mmol) et 10 mL de THF. La solution est ensuite agitée 30 minutes et évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de dichlorométhane et la solution est ensuite filtrée. Le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de THF, la solution est filtrée et le filtrat est à nouveau évaporé à sec sous pression réduite. Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus à température ambiante par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du résidu final dans le dichlorométhane. Les cristaux obtenus correspondent au complexe [Au(P^tBu₃)₂](PF₆).

e) Tentative n°5

Sous atmosphère de CO, 50 mg de [Pd₃(CO)₃(P^tBu₃)₃] (0,0495 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 5 mL de THF. Ensuite, 2,7 équivalents de TlPF₆ (47,2 mg, 0,1351 mmol) sont introduits dans le ballon avec 1 équivalent de [Au(PPh₃)Cl] (24,5 mg, 0,0495 mmol) et 5 mL de THF. La solution est agitée sous CO pendant 75 minutes avant d'être évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de dichlorométhane et la solution est filtrée sous CO. Le filtrat est récupéré et évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu est dissous dans 10 mL de THF, la solution est filtrée et le filtrat à nouveau

éaporé à sec sous pression réduite. Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus, sous CO, par diffusion lente d'éther dans une solution concentrée de ce résidu dans du dichlorométhane. Ces cristaux correspondent au cluster mixte $[\text{Pd}_9\text{Au}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

f) Tentative n°6

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 40 mg de $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ (0,0783 mmol) sont introduits avec 10 mL de dichlorométhane et 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (38,7 mg, 0,0782 mmol). Dans un autre ballon Schlenk de 50 mL, 3 mg de NaBH_4 (0,0793 mmol) sont dissous dans 5 mL de méthanol. Ensuite, cette solution de NaBH_4 est additionnée au mélange de $[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ et $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$. La solution est agitée 30 minutes et les solvants sont éliminés sous pression réduite pour donner un résidu de couleur brun foncé. **RMN³¹P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 112,9 (s, 1P), 97,3 (s, 3P) et 85,7 (s, 4P) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,5 (m), 1,56 (t) et 1,44 (t).

g) Tentative n°7

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (0,2352 mmol) sont introduits avec 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (116,3 mg, 0,2350 mmol) et 10 mL de THF. Le mélange est agité sous un flux de CO et 2 équivalents de NaBH_4 (17,8 mg, 0,4705 mmol) sont additionnés. Après 30 minutes de réaction, la solution est filtrée et le produit présent dans le reste non isolable. **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2048 (w) et 1932 (w).

h) Tentative n°8

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (0,2352 mmol) sont introduits avec 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (116,3 mg, 0,2350 mmol) et 10 mL de THF, et le mélange est agité sous un flux de CO. Aucune réaction n'est observée, même après 1h30 de réaction.

i) Tentative n°9

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 100 mg de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ (0,0382 mmol) sont introduits avec 10 mL de THF. Ensuite, 2,7 équivalents de TiPF_6 (36 mg, 0,1030 mmol) sont introduits dans le ballon avec 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (18,9 mg, 0,0382 mmol) et 5 mL de THF. La solution est agitée à température ambiante pendant 1 heure avant d'être évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est redissous dans 15 mL de dichlorométhane et la solution est filtrée sous CO. Le filtrat est récupéré et évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu est redissous dans 10 mL de THF, la solution est filtrée et le filtrat à nouveau évaporé à sec sous pression réduite. **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1891(s) et 1866(m) ; **RMN³¹P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 36,7 (s, 2P) et -143,7 (septuplet, 1P) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,5 (m), 1,93 – 1,26 (m) et 0,9 (m).

j) Tentative n°10

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 100 mg de $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$ (0,0362 mmol) sont introduits avec 10 mL de THF. Ensuite, 2,7 équivalents de TiPF_6 (34,1 mg, 0,0976 mmol) sont introduits dans le ballon avec 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (17,9 mg, 0,0362 mmol) et 5 mL de THF. La solution est agitée à température ambiante pendant 30 minutes avant d'être évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 15 mL de dichlorométhane et la solution est filtrée sous CO. Le filtrat est récupéré et évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu est redissous dans 10 mL de THF, la solution est filtrée et le filtrat à nouveau évaporé à sec sous pression réduite. **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1893(m).

k) Tentative n°11

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ (0,0168 mmol) sont introduits avec 5 mL de THF. Ensuite, 2,7 équivalents de TiPF_6 (15,8 mg, 0,0452 mmol) sont introduits dans le ballon avec 1 équivalent de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

(8,3 mg, 0,0168 mmol) et 5 mL de THF. La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère de CO. Aucune réaction n'est observée au bout de 2h15.

VII. 2. 3. 3 Tentatives de synthèse de clusters mixtes Au-Pd par addition d'un fragment d'or chargé positivement à un cluster de palladium réduit

a) Réduction des clusters de palladium par KOH/MeOH

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ (0,0191 mmol) sont introduits avec 20 mL de méthanol. Ensuite, 3-4 pastilles de KOH sont ajoutées et la solution est agitée. Aucune réaction n'est observée.

b) Réduction des clusters de palladium par du Na métallique

Cette réduction a été menée pour les clusters $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{15}(\text{PBu}_3)_7]$. Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 80 mg de cluster de palladium sont introduits avec 5 mL de THF. Dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 2,5 équivalents de benzophénone sont introduits avec 5 mL de THF et un petit morceau de Na métallique. Ensuite, lorsque le Na est complètement dissous (solution bleue foncée), la solution de cluster y est ajoutée goutte à goutte. Une fois le cluster additionné, le mélange est agité 3 jours à température ambiante. La solution est filtrée et le filtrat est récupéré. Dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 3 équivalents de NEt_4Br sont dissous dans 5 mL de méthanol. La solution de contre-ion est alors ajoutée au filtrat. Aucun produit n'a été isolé avec succès de ce mélange.

c) Réduction des clusters de palladium par NaBH_4

La réduction par NaBH_4 a été menée de manière efficace pour trois des clusters de palladium : $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{15}(\text{PBu}_3)_7]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ en procédant de la façon suivante. Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de cluster de palladium sont introduits avec 5 mL de THF (et sous

atmosphère de CO pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$. Ensuite, 5 mg de NaBH_4 (0,1323 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée 2 heures à température ambiante. La solution est filtrée et le filtrat est récupéré. Dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 3 équivalents de NEt_4Br sont dissous dans 5 mL de méthanol. La solution de contre-ion est alors ajoutée au filtrat et le cluster réduit est précipité par addition de méthanol. Le solide obtenu est filtré, lavé au méthanol et séché sous vide. Lors de la réduction du cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, aucune réaction n'a été observée et lors de la réduction du cluster $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$, le cluster s'est dégradé en cours de réaction.

$(\text{NEt}_4)[\text{Pd}_{10}\text{H}_x(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ ($x = 0$ ou 1): **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 1887(br) ; **RMN³¹P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 47,5 (s), 22,0 (s), 5,8 (s) et 0,0 (s) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 3,3 (q), 1,3 (m) et 0,9 (m).

$(\text{NEt}_4)[\text{Pd}_{12}\text{H}_x(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ ($x = 0$ ou 1): **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 1885(br) ; **RMN³¹P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 47,5 (s, 1P), 0,1 (s, 2P) et -3,6 (s, 1P) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 3,2 (q), 1,4 (m) et 0,9 (m). Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par addition du contre-ion dans 2 mL de méthanol au filtrat et stockage de la solution à 4°C pendant 4 jours.

$(\text{NEt}_4)[\text{Pd}_{10}\text{H}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$: **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 2008(m), 1980(w), 1968(m), 1870(s, br) et 1855(sh) ; **RMN³¹P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) 18,9 (s) ; **RMN¹H** (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,1 – 7,3 (m), 0 – 4 (série de signaux) et -11 (s).

d) Addition d'un fragment d'or chargé positivement aux clusters de palladium réduits

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de cluster de palladium ($[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{15}(\text{PBu}_3)_7]$ ou $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$) sont introduits avec 5 mL de THF (et sous atmosphère de CO pour $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$). Ensuite, 5 mg de NaBH_4 (0,1323 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée 2 heures à

température ambiante. La solution est filtrée et le filtrat est récupéré. Dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 1 à 2 équivalents de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ ou de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$ sont dissous dans 5 mL de THF ou de dichlorométhane, respectivement. La solution du complexe d'or est alors ajoutée au filtrat contenant le cluster réduit et le mélange est agité deux heures à température ambiante avant d'être évaporé à sec sous pression réduite.

$(\text{NEt}_3)[\text{Pd}_{10}\text{H}_x(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ ($x = 0$ ou 1) + $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$: **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 1869(sh), 1857(s) et 1822(m).

$(\text{NEt}_3)[\text{Pd}_{12}\text{H}_x(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$ ($x = 0$ ou 1) + $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$: **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 1873(s) et 1832(sh).

$(\text{NEt}_3)[\text{Pd}_{10}\text{H}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ + $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$: **IR** ν_{CO} (THF, cm^{-1}) 2011(w,br), 1980(w), 1909(m) et 1871(w,sh).

VII. 2. 4 Synthèse de clusters de ruthénium

VII. 2. 4. 1 Synthèse de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$

Comme mentionné dans la littérature,³⁶ 1 g de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1,5641 mmol) et 50 mL d'heptane dégazé sont introduits dans un autoclave de 250 mL. La solution est agitée à 167°C et sous une pression d'éthylène de 30 bars pendant 4 heures. Ensuite, le chauffage est arrêté et la solution est laissée à refroidir dans l'autoclave pendant une nuit. Des cristaux rouge-pourpre correspondant au cluster $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ sont obtenus, filtrés, lavés à l'heptane et séchés sous vide (460 mg, 54 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2068(s) et 2047(s).

VII. 2. 4. 2 Synthèse de $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$

Comme décrit dans la littérature,³⁶ 660 mg de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ (0,6029 mmol) et 100 mL d'heptane dégazé sont introduits dans un autoclave de 250 mL. La

solution est agitée à 90°C sous une pression de monoxyde de carbone de 90 bars pendant 5 heures. Ensuite, le chauffage est arrêté et la solution est laissée à refroidir dans l'autoclave pendant une nuit. Les cristaux rouges obtenus correspondant au cluster $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ sont récupérés par filtration et lavés à l'heptane (464 mg, 82 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2068(vs), 2034(vs) et 2018(s).

VII. 2. 4. 3 Synthèse de $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$

Comme mentionné dans la littérature,³⁷ 250 mg de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ (0,2284 mmol) sont introduits avec 30 mL de méthanol dans un ballon Schlenk de 100 mL. Ensuite, 6-8 pastilles de KOH sont ajoutées et la solution est agitée pendant 75 minutes. Dès addition du KOH, le cluster se dissout complètement et la solution devient rouge foncé. Finalement, 3 équivalents de PPNCl (393 mg ; 0,6852 mmol) sont ajoutés, provoquant la précipitation d'un solide rouge qui est récupéré par filtration. La même quantité de PPNCl est encore ajoutée aux eaux mères pour augmenter le rendement. Le solide rouge obtenu correspondant au cluster réduit $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ est lavé 3 fois avec de l'hexane et récupéré par filtration (483 mg, 95 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 1977(vs), 1917(w) et 1782(w,br).

VII. 2. 4. 4 Synthèse de $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]$

Comme mentionné dans la littérature,³⁷ 250 mg de $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ (0,2667 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 30 mL de méthanol. Ensuite, 6-8 pastilles de KOH sont ajoutées et la solution est agitée pendant 75 minutes. Dès addition du KOH, le cluster se dissout complètement et la solution devient rouge foncé. Finalement, 3 équivalents de PPNCl (459 mg ; 0,800 mmol) sont ajoutés, provoquant la précipitation d'un solide rouge récupéré par filtration. La même quantité de PPNCl est ajoutée aux eaux mères pour augmenter le rendement. Le solide rouge obtenu correspondant au cluster réduit $(\text{PPN})_2[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]$ est lavé 3 fois avec de l'hexane et récupéré par filtration (493 mg, 93 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2032(w), 1975(vs), 1962(s) et 1918(m).

VII. 2. 5 Synthèse de clusters mixtes à base de ruthénium

Les synthèses des clusters mixtes à base de ruthénium ont été réalisées par D. Vidick dans le cadre d'un mémoire réalisé sur les clusters.

VII. 2. 5. 1 Synthèse de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$

Comme mentionné dans la littérature,³⁷ 200 mg de $(PPN)_2[Ru_5C(CO)_{14}]$ (0,1006 mmol) et 50 mL de dichlorométhane sont introduits sous azote dans un ballon Schlenk de 100 mL. Ensuite, 38 mg de $[Pt(COD)Cl_2]$ (0,1015 mmol) et 4 pointes de spatule de silice (~100 mg) sont ajoutés. La solution est agitée pendant 4 heures à température ambiante et l'évolution de la réaction est suivie par IR. La solution est ensuite filtrée sur verre fritté et le solvant évaporé sous vide. Le produit est purifié par colonne chromatographique (hexane/dichlorométhane 70/30). Un produit rouge est obtenu (25 mg, 20,5%). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2077(m), 2050(s), 2033(s), 2011(s), 1987(sh), 1965(sh) et 1818(w).

VII. 2. 5. 2 Synthèse de $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 100 mg de $(PPN)_2[Ru_6C(CO)_{16}]$ (0,0466 mmol) et 10 mL de dichlorométhane sont introduits sous azote. Ensuite, 2 équivalents de $Au(PPh_3)Cl$ (46,1 mg, 0,0933 mmol) sont ajoutés. La solution est agitée pendant 1 heure à température ambiante et l'évolution de la réaction est suivie par IR. La réaction est arrêtée lors de la disparition de la bande à 1977 cm^{-1} . La solution est alors filtrée et le solvant évaporé sous vide. Le produit est purifié par colonne chromatographique (hexane/dichlorométhane 50/50). Un solide rouge-bordeau est obtenu (39,2 mg, 42%). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2068(w), 2049(s), 2017(vs), 1964(w) et 1820(m) ; **RMN**^{31P} (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_p (ppm) 67,8 (s) ; **RMN**^{1H} (500 MHz, CD_2Cl_2) δ_H (ppm) 7,46 – 7,57 (m).

VII. 3 Fonctionnalisation du support carboné

Le support utilisé dans le cadre de ce travail est un charbon actif de type SX+ fourni par la firme Norit. Ce carbone (noté C_{SX+}) possède une surface spécifique de 940 m²/g et est tamisé afin de ne conserver que les particules comprises entre 50 et 100 μ m. Il présente une acidité de 32 mmol/100 g (mesuré par titrage de Boehm).¹⁶⁵

VII. 3. 1 Oxydation de C_{SX+} en C_{COOH}

Le C_{SX+} de départ a été oxydé par de l'acide nitrique comme mis au point précédemment au laboratoire.¹² Dans un ballon tricol de 250 mL, 6 g de C_{SX+} sont introduits avec 150 mL d'acide nitrique 2,5 mol.L⁻¹ et la solution est chauffée 24 heures à reflux. Elle est ensuite filtrée et la poudre noire récupérée (noté $C_{COOH(a)}$) est abondamment lavée à l'eau distillée. Le carbone acidifié est ensuite lavé sur Soxhlet (extraction à l'eau) pendant 24 heures avant d'être séché à 70°C sous vide. L'acidité du support $C_{COOH(a)}$ obtenu est généralement de l'ordre de 325 mmol/100 g (déterminée par titrage de Boehm¹⁶⁵). Le support C_{SX+} a également été oxydé avec de l'acide nitrique 0,25 mol.L⁻¹ en utilisant la même procédure et dans ce cas, le support (noté $C_{COOH(b)}$) obtenu présente une acidité de 155,2 mmol/100 g. Dans les modes opératoires présentés ci-dessous, et partant des supports oxydés, les quantités des réactifs engagés sont calculées en fonction de l'acidité du support utilisé.

VII. 3. 2 Réaction entre une diamine et C_{COOH} pour donner C_{NH2}

VII. 3. 2. 1 Modélisation du greffage de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ avec une amine fluorée (3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine) et une amine bromée (2-bromoéthylamine)

a) Méthode A

Cette méthode a été inspirée de la littérature.¹⁹⁷ Dans un ballon de 100 mL, 100 mg de $C_{COOH(b)}$ (0,1552 mmol de fonctions acides) sont introduits avec 25 mL

d'une solution de MES (acide 2-(N-morpholino)éthanesulfonique hydraté) à pH 6 (pour réaliser cette solution, 5,3 g de MES ont été dissous dans 50 mL d'eau milli-Q, 2 g de NaOH ont été dissous dans 50 mL d'eau milli-Q et la solution de NaOH a été additionnée à celle de MES jusqu'à ce que le pH soit fixé à 6). Ensuite, 1 équivalent de N-hydroxysuccinimide (17,9 mg, 0,1555 mmol) est ajouté à la solution et enfin 1 équivalent de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (29,7 mg, 0,1549 mmol) est ajouté sous une agitation rapide. La suspension résultante est agitée pendant 30 minutes, filtrée et la poudre récupérée est abondamment lavée avec la solution de MES et séchée sous vide à 80°C pendant 14 heures. Le solide sec est alors placé dans un ballon de 100 mL avec 15 mL de dichlorométhane et 1 équivalent de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine (37,7 mg, 0,1550 mmol). La solution est agitée pendant 2 heures avant d'être filtrée et la poudre obtenue est lavée abondamment au dichlorométhane et séchée à 60°C sous vide durant 4 heures.

b) Méthode B

Cette méthode a été également inspirée de la littérature.¹⁹⁴ Dans un ballon de 100 mL, 100 mg de C_{COOH(b)} (0,1552 mmol de fonctions acides) sont introduits avec 20 mL d'eau milli-Q. Ensuite, 1 équivalent de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (29,7 mg, 0,1549 mmol), 1 équivalent de 4-diméthylaminopyridine (18,9 mg, 0,1547 mmol) et 1 équivalent de 2-bromoéthylamine (29,3 mg, 0,1430 mmol) sont ajoutés successivement à la solution. Le mélange est agité pendant 6 heures, filtré et la poudre obtenue est abondamment lavée à l'eau milli-Q et séchée sous vide à 70°C durant 14 heures.

c) Méthode C

Cette méthode a été également inspirée de la littérature.^{202,205} Dans un ballon de 100 mL, 200 mg de C_{COOH(b)} (0,3104 mmol de fonctions acides) sont introduits avec 9 mL de toluène. Ensuite, 1 mL de SOCl₂ est ajouté et la solution est chauffée à reflux (120°C) pendant 5 heures. La solution est alors filtrée et la poudre

noire obtenue est abondamment lavée au toluène et séchée sous vide à 120°C pendant 14 heures. Dans un ballon de 100 mL, 100 mg de cette poudre sont introduits avec 10 mL de dichlorométhane et 1 équivalent de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine (37,7 mg, 0,1550 mmol). Le mélange est agité une nuit, filtré et la poudre noire obtenue est lavée abondamment au dichlorométhane et séchée sous vide à 60°C durant 4 heures.

VII. 3. 2. 2 Greffage de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ sur C_{COOH} pour donner C_{NH_2}

a) Méthode A

La procédure est identique à la méthode A décrite au point précédent à l'exception de la nature (acidité) du carbone utilisé, de la quantité de réactifs et de l'usage d'éthylènediamine. Dans un ballon de 100 mL, 100 mg de $C_{COOH(a)}$ (0,3259 mmol de fonctions acides) sont agités avec 1 équivalent de N-hydroxysuccinimide (37,5 mg, 0,3258 mmol), 1 équivalent de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (62,5 mg, 0,3260 mmol) dans 25 mL d'une solution de MES à pH 6. La solution est ensuite filtrée et la poudre noire obtenue est rincée et séchée. Cette poudre est alors mélangée à 1 équivalent d'éthylènediamine (0,03 mL, 0,4490 mmol) dans 15 mL d'une solution de MES pendant 1 heure. La solution est ensuite filtrée et la poudre noire obtenue rincée et séchée sous vide à 70°C durant 4 heures.

b) Méthode B

La procédure suivie dans ce cas-ci est identique à celle décrite au point précédent mais en utilisant 100 mg de $C_{COOH(a)}$ (0,3259 mmol de fonctions acides), 1 équivalent de 1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (62,5 mg, 0,3260 mmol), 1 équivalent de 4-diméthylaminopyridine (39,8 mg, 0,3258 mmol) et 1 équivalent d'éthylènediamine (0,03 mL, 0,4490 mmol).

c) Méthode C

La procédure suivie est identique à celle décrite au point précédent mais en agitant, dans la première étape, 250 mg de $C_{COOH(a)}$ (0,8148 mmol de fonctions acides) avec 1 mL de $SOCl_2$ dans 9 mL de toluène. Dans la seconde étape, 100 mg de la poudre obtenue sont chauffés à reflux (120°C) dans 10 mL de toluène pendant 4 heures avec 1 équivalent d'éthylènediamine (0,03 mL, 0,4490 mmol). Enfin, la solution est filtrée et la poudre noire obtenue est lavée abondamment au toluène et séchée sous vide à 120°C pendant 14 heures.

VII. 3. 2. 3 Preuve du greffage chimique de la 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine et de $H_2N(CH_2)_2NH_2$ à la surface de C_{COOH} par la méthode C

Lors de la première étape, dans un ballon de 100 mL, 600 mg de support sont agités à reflux (120°C) pendant 5 heures avec 0 ou 3 mL de $SOCl_2$ dans 30 ou 27 mL de toluène, respectivement. Ensuite, la solution est filtrée et la poudre obtenue est lavée abondamment au toluène et séchée sous vide à 120°C durant 14 heures pour donner les échantillons de carbone notés C_{Clx} . Les conditions expérimentales précises utilisées pour obtenir les différents carbones $C_{Cl1} - C_{Cl5}$ sont détaillées dans le Tableau 33. Dans le cas du C_{Cl5} , toute la procédure est effectuée sous atmosphère inerte d'azote *via* les techniques Schlenk et les échantillons sont alors séchés à température ambiante sous vide et stockés sous atmosphère inerte dans une boîte à gants.

Tableau 33. Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons C_{Clx} .

Echantillons obtenus	Support utilisé	Usage de $SOCl_2$	Conditions expérimentales
C_{Cl1}	600 mg C_{SX+}	Non	30 mL toluene et 5h reflux
C_{Cl2}	600 mg C_{SX+}	Oui (3 mL)	27 mL toluene et 5h reflux
C_{Cl3}	600 mg $C_{COOH(a)}$	Non	30 mL toluene et 5h reflux
C_{Cl4}	600 mg $C_{COOH(a)}$	Oui (3 mL)	27 mL toluene et 5h reflux
C_{Cl5}	600 mg $C_{COOH(a)}$	Oui (3 mL)	27 mL toluene et 5h reflux sous azote

Lors de la seconde étape, 100 mg de C_{Clx} sont introduits dans un ballon de 100 mL avec 66,0 mg de 3,5-bis(trifluorométhyl)benzylamine (0,2714 mmol) et 10 mL de dichlorométhane. La suspension est chauffée à reflux (50°C) pendant 4 heures. Ensuite, la solution est filtrée et la poudre obtenue est abondamment lavée au dichlorométhane et séchée sous vide à 60°C durant 14 heures pour donner la série d'échantillons C_{NH2Fx} . Cette expérience a également été réalisée avec l'éthylènediamine (0,07 mL, 1,0471 mmol) pour donner la série d'échantillons C_{NH2Nx} . Dans ce dernier cas, 400 mg de C_{Clx} sont mis en suspension avec 20 mL de toluène et les poudres obtenues sont séchées sous vide à 120°C.

VII. 3. 3 Addition de HPh_2 à C_{NH2} pour donner C_{PPh2}

Cette procédure a également été inspirée de la littérature.^{208,210} Sous atmosphère inerte d'azote, 15,7 mg de CH_2O (0,5230 mmol) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 0,09 mL de HPh_2 (0,5201 mmol) et 5 mL de méthanol. La solution est agitée à 70°C pendant 10 minutes avant d'être refroidie jusqu'à température ambiante. Parallèlement, 100 mg de C_{NH2Nx} sont placés dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 5 mL de méthanol. Lorsque la première solution est à température ambiante, celle-ci est alors ajoutée à la solution de C_{NH2Nx} et le mélange est agité 30 minutes à température ambiante. Ensuite, 15 mL de toluène sont ajoutés et la solution est agitée 30 minutes à 70°C, avant d'être agitée à température ambiante une nuit, pour donner la série d'échantillons $C_{PPh2-1} - C_{PPh2-5}$ en partant de la série $C_{NH2N1} - C_{NH2N5}$. La réaction a également été menée en chauffant à 70°C pendant 24 heures pour donner la série d'échantillons $C_{PPh2-6} - C_{PPh2-10}$ en partant de la série $C_{NH2N1} - C_{NH2N5}$. Finalement, dans tous les cas, les mélanges sont filtrés sous atmosphère inerte et les matériaux obtenus sont abondamment lavés au méthanol et séchés sous vide à température ambiante.

Les échantillons de références utilisés pour l'analyse par RMN à l'état solide ont été préparés par simple mise en contact (i) de $HOCH_2PPh_2$, préparé *in situ* à partir de 1,08 mL de HPh_2 (6,241 mmol) et 157 mg de CH_2O (5,229 mmol) par un

chauffage de 10 minutes à 70°C dans 6 mL de méthanol, avec 600 mg de C_{SX+} et (ii) de 1,08 ml de $HPPH_2$ (6,241 mmol) avec 600 mg de C_{SX+} , dans 10 mL de toluène. Les suspensions obtenues sont alors agitées 30 minutes à température ambiante et les solvants sont ensuite éliminés sous pression réduite.

VII. 3. 4 Fonctionnalisation de C_{SX+} en C_{PPh_2} : méthode générale

Après avoir oxydé le C_{SX+} avec de l'acide nitrique 2,5 mol.L⁻¹ comme décrit au point VII. 3. 1, 1,5 g de C_{COOH} sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL. Ce solide est séché sous vide à 120°C pendant 24 heures. Ensuite, sous atmosphère inerte d'azote, 40 mL de toluène sont ajoutés avec 5 mL de $SOCl_2$ et la solution est agitée 5 heures à reflux (120°C). Le mélange est filtré et le carbone C_{Cl} obtenu est lavé au toluène, séché sous vide et stocké sous atmosphère inerte.

Ensuite, 1,350 g de C_{Cl} sont ajoutés sous atmosphère inerte dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 30 mL de toluène et 1,3 équivalents (par rapport au nombre de fonctions acides présentes dans 1,350 g de carbone oxydé) d'éthylènediamine. La solution est agitée 4 heures à reflux (120°C) et filtrée. Le carbone C_{NH_2} obtenu est lavé au toluène, séché sous vide et stocké sous atmosphère inerte.

Enfin, dans un ballon Schlenk de 100 mL, 2,5 équivalents (par rapport au nombre de fonctions acides présentes dans 1,200 g de carbone oxydé) de CH_2O sont introduits sous atmosphère inerte avec 2,5 équivalent de $HPPH_2$ et 7,5 mL de méthanol. La solution est agitée 10 minutes à 70°C avant d'être refroidie à température ambiante. Parallèlement, dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 1,2 g de C_{NH_2} sont introduits sous atmosphère inerte avec 7,5 mL de méthanol. Lorsque le mélange $CH_2O/HPPH_2$ a atteint la température ambiante, cette solution est ajoutée à la suspension de C_{NH_2} et le tout est agité 15 minutes à température ambiante. Finalement, 20 mL de toluène sont ajoutés et la solution est agitée à 70°C pendant 24 heures. La solution est alors filtrée et le carbone C_{PPh_2} obtenu est lavé au méthanol, séché sous vide et stocké sous atmosphère inerte.

Pour essayer d'améliorer le rendement de la dernière étape, c'est-à-dire le passage de C_{NH_2} à C_{PPh_2} , un essai a été effectué en utilisant un montage « Dean-Stark ». Dans ce cas, 2,5 équivalents (par rapport au nombre de fonctions acides présentes dans le carbone oxydé) de CH_2O sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL sous atmosphère inerte avec 2,5 équivalent de $HPPH_2$ et 5 mL de méthanol. La solution est agitée 10 minutes à 70°C avant d'être refroidie à température ambiante et ensuite évaporée à sec. Parallèlement, dans un autre ballon Schlenk de 100 mL, 500 mg de C_{NH_2} sont introduits sous atmosphère inerte avec 10 mL de toluène. Le résidu de la première solution est alors dissous dans 10 mL de toluène et cette nouvelle solution (contenant le mélange $CH_2O/HPPH_2$) est ajoutée à la suspension de C_{NH_2} . Le tout est enfin agité à 130°C pendant 24 heures en utilisant un montage « Dean-Stark ». La solution est alors filtrée et le carbone (noté C_{PPh_2ds}) obtenu est lavé au toluène, séché sous vide et stocké sous atmosphère inerte.

VII. 4 Greffage des précurseurs métalliques

VII. 4. 1 Etude préliminaire

Le complexe $[Pd(dba)_2]$ et le cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ ont été incorporés sur le support non modifié (C_{SX+}) et sur le support fonctionnalisé (C_{PPh_2}). Le support fonctionnalisé par la méthode générale possédait un rapport atomique de surface P/C (déterminé par XPS) égal à 0,0181. La quantité de précurseurs incorporée sur le support a été déterminée de façon à obtenir des matériaux contenant théoriquement 10 % en masse de métal, après abstraction des ligands. Dans la pratique, dans un ballon Schlenk de 100 mL, 54 mg de $[Pd(dba)_2]$ (0,0939 mmol) ou 21 mg de $[Ru_3(CO)_{12}]$ (0,0328 mmol) sont mis en contact avec 90 mg de support (C_{SX+} ou C_{PPh_2}) dans un mélange de solvants (10 mL dichlorométhane/10 mL toluène). La solution est agitée 5 jours, sous atmosphère inerte à l'abri de la lumière, à température ambiante pour $[Pd(dba)_2]$ et à 50°C pour $[Ru_3(CO)_{12}]$. Ensuite, les solutions sont filtrées sous atmosphère inerte, et les solides récupérés sont lavés abondamment au dichlorométhane et séchés sous vide à température ambiante. La

quantité de précurseur incorporée sur chacun des supports a été déterminée par absorption atomique des filtrats.

VII. 4. 2 Etude du mécanisme de greffage

VII. 4. 2. 1 Greffage des clusters $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$

a) Greffages

Les clusters $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et $[Ru_6Au_2C(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ ont également été incorporés sur les deux types de support. La quantité de précurseurs engagée a été déterminée de façon à obtenir des matériaux contenant théoriquement 10 % en masse de métal, après abstraction des ligands. Les quantités réellement incorporées sur les supports ont été déterminées par analyse des filtrats par absorption atomique du ruthénium en considérant que la stoechiométrie des clusters est conservée après incorporation.

Le dépôt de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ sur C_{SX+} avait été réalisé dans le cadre de travaux antérieurs.^{221,223} Dans ce cas, 34,6 mg de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ (0,0285 mmol) sont mis en contact avec 180 mg de C_{SX+} durant 5 jours à l'abri de la lumière, à température ambiante, dans un mélange de solvants (5 mL dichlorométhane/45 mL isopropanol). Ensuite, les solvants sont évaporés sous pression réduite assurant ainsi l'incorporation de la totalité du cluster sur le support. Le cluster $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ a également été greffé sur C_{PPh_2} . Pour ce faire, 126 mg de C_{PPh_2} et 10 mL de toluène dégazé sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 mL. Ensuite, 24,3 mg de $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ (0,02 mmol) sont ajoutés ainsi que 10 mL de dichlorométhane. La suspension est agitée à température ambiante pendant 5 jours à l'abri de la lumière. Enfin, le solide est récupéré par filtration et a été lavé abondamment avec du dichlorométhane avant d'être séché sous vide.

Dans le cas du cluster $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$, 90 mg de support ($\text{C}_{\text{SX}+}$ ou C_{PPh_2}) sont mis en suspension dans 10 mL de toluène dans un ballon Schlenk de 100 mL. Ensuite, 19,8 mg de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ (0,0099 mmol) sont ajoutés avec 10 mL de dichlorométhane. La solution est agitée à température ambiante pendant 5 jours à l'abri de la lumière. Ensuite, le solide est récupéré par évaporation des solvants sous pression réduite dans le cas de $\text{C}_{\text{SX}+}$ ou par filtration sous atmosphère inerte dans le cas de C_{PPh_2} . Dans ce second cas, le support est lavé au dichlorométhane et séché sous vide.

b) Activation

Les clusters supportés sur C_{PPh_2} ont été activés sous flux d'azote dans un four tubulaire CARBOLITE de type STF 16 /450, disposés en fine couche dans une barquette en porcelaine, durant 1 heure à 300°C pour $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ et 3 heures à 350°C pour $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$.

VII. 4. 2. 2 Simulation des greffages en solution

a) Simulation avec dppp

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 50 mg de $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (0,0869 mmol) sont introduits avec 1,2 équivalents de 1,3-bis(diphénylphosphino)propane (43 mg, 0,1043 mmol) et 20 mL de dichlorométhane. La solution est agitée 90 minutes à température ambiante. Ensuite, le mélange est filtré et le filtrat est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de méthanol. La solution est à nouveau filtrée et le précipité jaune obtenu est lavé au méthanol avant d'être séché sous vide. Le précipité est finalement dissous dans 3 mL de dichlorométhane, la solution est filtrée et 10 mL de méthanol sont ajoutés pour cristalliser le complexe $[\text{Pd}(\text{dppp})_2]$ sous forme de cristaux jaunes par diffusion lente de solvant à 4°C. Les cristaux sont filtrés, lavés et séchés sous vide (12 mg, 15 %). **AE Exp.:** C 67,5 H 5,6 P 11,1 %, **Calc.** pour $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{P}_4\text{Pd}_1$: C 69,6 H 5,6 P 11,4 %; **RMN³¹P** (500 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) -4,4 (s) ; **RMN¹H** (500 MHz,

CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,4 (m, 20H), 2,2 (t, 4H) et 1,35 (q, 2H) ; **MS** (m/z) Exp.: 515,0 ($[\text{PdP}_3\text{Ph}_3(\text{CH}_2)_6]^+$) Calc. 514,8. Des monocristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion de méthanol dans une solution concentrée du composé dans le dichlorométhane à 4°C.

b) Simulation avec le ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$

Synthèse de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$

La synthèse de ce ligand est basée sur la dernière étape de la fonctionnalisation du support carboné (transformation de C_{NH_2} en C_{PPh_2}) mais la double phosphinométhylation a été réalisée sur une propylamine ($\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7$) plutôt que sur C_{NH_2} . Dans un Schlenk de 100 mL, 104,5 mg de H_2CO (3,4810 mmol) sont introduits avec 5 mL de méthanol. Ensuite, 1 équivalent de HPPH_2 (0,60 mL, 3,4674 mmol) est ajouté et la solution est agitée 10 minutes à 70°C, ce qui provoque une décoloration de la solution (formation de $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$). **RMN³¹P** (300 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) -8,8 (s) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,2 – 7,4 (m, 10H), 4,34 (d, 2H) et 1,86 (s, 1H). Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu obtenu est dissous dans 10 mL de toluène. Ensuite, 0,5 équivalent de $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ (0,14 mL, 1,7029 mmol) est ajouté et le mélange est chauffé à reflux à 120°C pendant 1-2 heures. Après refroidissement à température ambiante, le volume de la solution est réduit à 5 mL et une solution de toluène contenant 1,7029 mmol de ligand $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ est obtenue, si on considère que la totalité de la propylamine a été doublement substituée par l'alcool $\text{HOCH}_2\text{PPh}_2$. Par la suite, le ligand a été utilisé tel quel, en prélevant le volume la quantité nécessaire de cette solution dans le toluène. **RMN³¹P** (300 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4) δ_{P} (ppm) -26,4 (s) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,2 – 7,4 (m, 24H), 3,58 (d, 4H), 3,38 (d, 0,5H), 2,82 (t, 2H), 2,69 (t, 0,5H), 1,44 (m, 2,75H), 0,88 (t, 0,8H) et 0,76 (t, 3H).

Réaction avec [Pd(dba)₂]

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 75 mg de [Pd(dba)₂] (0,1304 mmol) sont introduits avec 10 mL de dichlorométhane et 1 équivalent de (PPh₂CH₂)₂NC₃H₇ (0,2622 mmol, 0,77 mL d'une solution contenant 1,7029 mmol de ligand dans 5 mL de toluène). La solution est agitée 30 minutes à température ambiante et le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie préparative sur couche mince (éluant : dichlorométhane/méthanol 9/1). Parmi les nombreuses bandes observées sur les plaques chromatographiques à la fin de l'élution, deux produits principaux ont été récupérés. Le premier solide isolé, et obtenu par le produit qui possédait le plus grand rapport frontal, est de couleur orange (quelques milligrammes). **RMN³¹P** (300 MHz, CD₂Cl₂, H₃PO₄) δ_p (ppm) 32,7 (s) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ_H (ppm) 7,0 – 7,8 (m), 4,33 (m), 3,62 (m), 3,37 (s), 3,08(dd), 3,02(dd), 2,5 (m), 1,61 (s), 1,0 – 1,4 (m), 0,83 (m) et 0,45 (m). Le deuxième solide isolé est de couleur mauve-rouge (quelques milligrammes). **RMN³¹P** (300 MHz, CD₂Cl₂, H₃PO₄) δ_p (ppm) 32,7 (s) et 28,3 (s) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ_H (ppm) 6,8 – 7,8 (m), 1,4 – 1,8 (m), 1,0 – 1,4 (m) et 0,83 (m). Des tentatives de cristallisation de ces produits par diffusion de solvants ont été entreprises pour obtenir des monocristaux. Malheureusement, aucun cristal valable n'a pu être isolé.

Des études préliminaires sur le mécanisme des greffages ont mené à la réaction entre [Pd(dba)₂] et le ligand (PPh₂CH₂)₂NC₃H₇ avant optimisation de sa synthèse. Dans ce cas, 20,9 mg de H₂CO (0,6962 mmol) sont mis en contact de 0,12 mL de HPPH₂ (0,6935 mmol) dans 5 mL de méthanol et la solution est agitée 10 minutes à 70°C. Ensuite, 0,5 équivalent de propylamine (0,03 mL, 0,3649 mmol) est ajouté. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, 7,5 mL de toluène sont encore ajoutés. La solution est alors chauffée 1 heure à 70°C et, après refroidissement à température ambiante, 100 mg de [Pd(dba)₂] (0,1739 mmol) dissous dans 10 mL de dichlorométhane sont additionnés au mélange. La solution du

complexe de palladium passe instantanément d'une couleur mauve à une couleur jaune-vert. Après 15 minutes, la solution est filtrée et le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris par 10 mL de méthanol et la solution obtenue est filtrée. Le solide obtenu correspond au complexe $[\text{Pd}(\text{HPPH}_2)_4]$. Sa nature a été déterminée par diffraction des rayons X, après obtention de monocristaux par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée dans le dichlorométhane à 4°C.

Réaction avec $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 100 mg de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,1564 mmol) sont introduits avec 20 mL de dichlorométhane et 1,3 équivalents de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ (0,2077 mmol, 0,61 mL d'une solution contenant 1,7029 mmol de ligand dans 5 mL de toluène). Après une heure d'agitation à température ambiante, la solution est portée à reflux pendant 3 jours. Ensuite, le solvant est enlevé sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors purifié par chromatographie préparative sur couche mince (dichlorométhane/éther/hexane 1/1/8) pour donner quatre produits isolables. Des tentatives de cristallisation par diffusion de solvants des solides obtenus ont systématiquement été entreprises afin d'en déterminer leur nature. Le premier produit isolé, par ordre d'élution, est de couleur jaune (quelques milligrammes). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2077(m), 2042(w), 2028(w), 2014(w) et 1983(w, br) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,3 – 7,4 (m) et 1,52 (s). Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X de ce premier produit isolé ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du solide dans le dichlorométhane à 4°C. Le produit suivant, par ordre d'élution, est de couleur jaune-vert (quelques milligrammes). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2079(m), 2044(w), 2029(w), 2014(sh) et 1985(w, br) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,3 – 7,5 (m) et 1,53 (s). Le troisième produit isolé, par ordre d'élution, est de couleur orange-rose (quelques milligrammes). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2075(m), 2038(m), 2004(w), 1959(sh) et 1712(m) ; **RMN¹H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,02 – 8,16 (m), 4,16 (dd), 3,67 (dd), 2,79

(m), 2,37 (m), 2,12 (s), 1,53 (s), 1,26 (s) et 0,92 (t). Le dernier produit isolé, par ordre d'élution, est de couleur orange (quelques milligrammes). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2075(w), 2062(w), 2027(sh), 1998(m) et 1712(m) ; **RMN**¹**H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,5 (m), 3,57 (d), 3,35 (d), 1,77 (t), 1,53 (s), 1,26 (s), 0,79 (m), 0,59 (t) et 0,32 (t).

Réaction avec $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 100 mg de $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}(\text{COD})]$ (0,0825 mmol) sont introduits avec 20 mL de dichlorométhane et 1 équivalent de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ (0,0851 mmol, 0,25 mL d'une solution contenant 1,7029 mmol de ligand dans 5 mL de toluène). Après trois heures d'agitation à température ambiante, le solvant est enlevé sous pression réduite. Le résidu obtenu alors purifié par chromatographie sur colonne (dichlorométhane/hexane 2/8) pour donner trois produits isolables. Des tentatives de cristallisation par diffusion de solvants des solides obtenus ont systématiquement été entreprises afin d'en déterminer leur nature. Le premier produit à éluer de la colonne, d'une couleur rouge foncé, correspond au cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{16}]$,²³⁶ déjà connu (8,4 mg, 16 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2064(s), 2050(s), 2004(m) et 1874(w). Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{16}]$ dans le dichlorométhane à 4°C. Le deuxième produit à éluer est de couleur orange-brun et correspond au cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$ (9,8 mg, 15 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2068(m), 2029(s) et 2019(s) ; **RMN**¹**H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,3 – 7,5 (m), 1,52 (s), 1,25 (s) et 0,85 (m). Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$ dans le dichlorométhane à 4°C. Le dernier produit à éluer de la colonne, d'une couleur noir-brun foncé a été identifié comme $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)]$ (14,8 mg, 20 %). **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2070(m), 2043(s), 2016(s), 1968(sh), 1819(w) et 1714(w) ; **RMN**³¹**P** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} (ppm) -19,9 (t, $J_{\text{Pt-P}}$ 4554 Hz) ; **RMN**¹**H** (300 MHz,

CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,02 – 8,16 (m, 21H), 3,53 (t, 4H), 2,33 (t, 2H), 1,52 (s, 3H), 1,19 (m, 5H) et 0,53 (t, 3H). Des cristaux utilisables en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)]$ dans le dichlorométhane à 4°C.

Réaction avec $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$

Dans un ballon Schlenk de 100 mL, 100 mg de $[\text{Ru}_6\text{Au}_2\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ (0,0504 mmol) sont introduits avec 40 mL de dichlorométhane et 1 équivalent de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ (0,0511 mmol, 0,15 mL d'une solution contenant 1,7029 mmol de ligand dans 5 mL de toluène). Après une heure d'agitation à température ambiante, le solvant est éliminé sous pression réduite pour donner un solide de couleur rouge. **IR** ν_{CO} (cm^{-1}) 2050(w) et 2000(s) ; **RMN**³¹**P** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{P} (ppm) 63,77 (s, 1P), 20,6 (s, 1,7P) et -9,23 (s, 1P) ; **RMN**¹**H** (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} (ppm) 7,0 – 7,5 (m), 3,93 (s), 3,76 (s), 2,49 (t), 2,33(s), 2,20 (t), 1,26 (m), 0,88 (m), 0,54 (t) et 0,33 (t). Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution concentrée du solide rouge dans le dichlorométhane à 4°C.

VII. 4. 3 Greffage des clusters de palladium

VII. 4. 3. 1 Optimisation des greffages

Le Tableau 34 ci-dessous reprend les différentes conditions envisagées pour optimiser le greffage des précurseurs de palladium sur C_{PPh_2} . De manière générale, les quantités choisies de précurseur et de support sont introduites dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 20 mL de solvant ou de mélange de solvants (10 mL/10 mL). Ensuite, les solutions sont agitées durant 5 jours à température ambiante à l'abri de la lumière sous atmosphère inerte (N_2) ou de CO (pour $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$) avant d'être filtrées. Les filtrats ont été récupérés afin de déterminer la quantité de précurseur greffé par dosage du Pd par absorption atomique. Les solides ont quant à eux été lavés avec le même solvant, puis séchés

sous vide. Pour les mélanges de solvants, les solides sont lavés au dichlorométhane ou au THF selon les cas. La quantité de précurseur engagée a été calculée de façon à obtenir des matériaux contenant théoriquement 10 % en masse de métal, après soustraction des ligands.

Tableau 34. Conditions expérimentales utilisées pour les optimisations du greffage de précurseurs de palladium sur C_{PPH2}.

Précurseur	Quantité de précurseur	Quantité de C _{PPH2}	Solvants ^a
[Pd(dba) ₂]	27 mg	45 mg	THF/Tol
			THF
			DCM/Tol
			DCM
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PBu ₃) ₆]	12,6 mg	45 mg	Tol
			THF/Tol
			THF
			Hex
			Ether
[Pd ₄ (CO) ₅ (PPh ₃) ₄]	20,9 mg	45 mg	DCM
			DCM/Tol
			THF
			THF/Tol
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PPh ₃) ₆]	13,9 mg	45 mg	THF
			DCM
			DCM/Tol
			THF/Tol

^a THF = tétrahydrofuranne, Tol = toluene, DCM = dichlorométhane et Hex = hexane.

VII. 4. 3. 2 Greffage de précurseurs de palladium en vue de synthétiser des catalyseurs contenant 3 % en masse de palladium

Le Tableau 35 ci-dessous reprend les différentes conditions utilisées pour l'incorporation des différents précurseurs de palladium sur C_{SX+} et C_{PPh2} , afin de préparer des catalyseurs Pd/C.

Tableau 35. Conditions expérimentales utilisées pour l'incorporation des différents précurseurs de palladium (3wt.%) sur C_{SX+} et C_{PPh2} .

Précurseur	Quantité de précurseur	Type de support	Solvants ^a
[Pd(dba) ₂]	97,2 mg	C_{SX+}	DCM/Tol
	97,2 mg	C_{PPh2}	DCM/Tol
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PBU ₃) ₆]	44,2 mg	C_{SX+}	Hex
	44,2 mg	C_{PPh2}	Hex
[Pd ₁₂ (CO) ₁₇ (PBU ₃) ₅]	38,9 mg	C_{SX+}	Hex
	38,9 mg	C_{PPh2}	Hex
[Pd ₄ (CO) ₅ (PPh ₃) ₄]	76,2 mg	C_{SX+}	THF
	76,2 mg	C_{PPh2}	THF
[Pd ₁₀ (CO) ₁₂ (PPh ₃) ₆]	50,4 mg	C_{SX+}	THF/Tol
	50,4 mg	C_{PPh2}	THF/Tol
[Pd _n (CO) _x (PPh ₃) _y]	28,8 mg	C_{SX+}	DCM
	28,8 mg	C_{PPh2}	DCM

La quantité de précurseur incorporée a été calculée de façon à obtenir des matériaux contenant théoriquement 3 % en masse de palladium, après soustraction des ligands. De manière générale, la quantité choisie de précurseur est introduite dans un ballon Schlenk de 100 mL avec 582 mg de support et 40 mL de solvant ou mélange de solvants (20 mL/20 mL). Ensuite, les solutions ont été agitées durant 5 jours à température ambiante à l'abri de la lumière sous atmosphère inerte (N₂) ou

^a THF = tétrahydrofuranne ; Tol = toluène ; DCM = dichlorométhane ; Hex = hexane.

de CO (pour $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$) avant d'être filtrées. Les filtrats ont été récupérés afin de déterminer la quantité de précurseur greffé par dosage du palladium par absorption atomique. Les solides ont quant à eux été lavés avec le même solvant, puis séchés sous vide. Pour les mélanges de solvants, les solides sont lavés au dichlorométhane ou au THF selon les cas.

VII. 5 Activation

Les précurseurs de palladium supportés sur $\text{C}_{\text{SX}+}$ ou sur C_{PPh_2} ont été activés thermiquement pour obtenir des catalyseurs Pd/C contenant environ 3% en masse de palladium sous flux d'azote dans un four tubulaire CARBOLITE de type STF 16 /450 après avoir été étalés dans une barquette en porcelaine. Tout les clusters de palladium supportés ont été activés à 300°C pendant 1 heure sauf $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ qui a été activé à 400°C pendant 1 heure.

Le comportement du support fonctionnalisé (C_{PPh_2}) sous conditions thermales a également été étudié. Pour ce faire, le support a été caractérisé par analyse thermogravimétrique et le résidu obtenu en fin d'analyse a été récupéré pour être analysé. Ce support a également été activé sous flux d'azote dans un four tubulaire CARBOLITE de type STF 16 /450 après avoir été étalé dans une barquette en porcelaine. Le résidu obtenu a également été caractérisé.

VII. 6 Catalyse

Les catalyseurs synthétisés au cours de ce travail ont été testés dans une réaction d'hydrogénation à l'Institut Meurice (Bruxelles) en collaboration avec le laboratoire de chimie-physique de V. Dubois. La transformation du nitrobenzène en aniline a été menée dans un réacteur PARR 4521 en acier schématisé à la Figure 77. Ce réacteur est couplé à un régulateur de température et est muni d'un système d'agitation pouvant atteindre 2500 tours.min⁻¹.

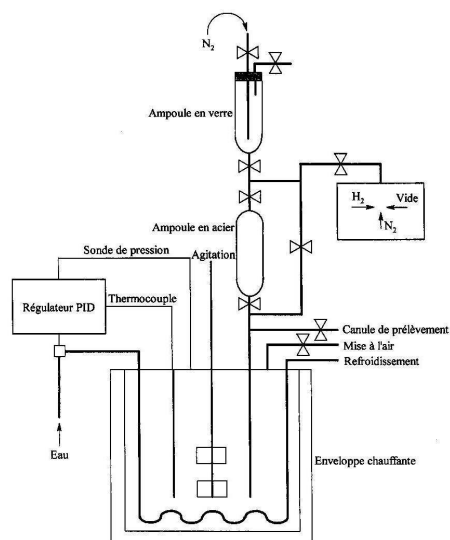


Figure 77 : Schéma du réacteur utilisé pour la réaction d'hydrogénation.

Dans la pratique, 350 mL de méthanol, 75 mg de catalyseur et 3,66 mL de butane-1-ol (standard interne) sont introduits dans le réacteur. Le mélange est dégazé à l'azote durant 15 minutes sous une faible agitation. Ensuite, le prétraitement du catalyseur est effectué à 80°C, pendant 1 heure sous une pression de 15-20 bars d'hydrogène. Pendant ce temps, le nitrobenzène (6,13 mL), en solution dans 19 mL de méthanol, est dégazé à l'azote pendant 10 minutes, ainsi que 25 mL de méthanol. La température est ensuite ramenée à la température de travail (60°C) et la pression est diminuée jusqu'à 2-2,5 bars. La solution de nitrobenzène dégazée est alors introduite dans le réacteur avec de l'azote par l'ampoule métallique. Enfin, les 25 mL de méthanol dégazés sont introduits dans le réacteur *via* l'ampoule métallique avec 5 bars d'hydrogène, ce qui initie la réaction. Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps choisis et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les analyses chromatographiques ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe Agilent Technologies 6890N équipé d'une colonne capillaire de

type WCOT fused silica Chrompack CP-WAX 52 CB (l = 50 m, diamètre intérieur = 0,53 mm, épaisseur du film = 2 µm). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium et sa pression en tête de colonne est de 50 kPa. L'injection des échantillons se fait de manière automatique via un injecteur de type split-splitless. Le signal reçu par le détecteur FID (Flamme Ionisation Detector) est directement interprété par un système informatique (logiciel HP Chemstation). La température de l'injecteur et du détecteur est de 250°C. La programmation de température utilisée lors de l'analyse est la suivante : départ à 160°C, ensuite rampe de 10°C/min jusqu'à 240°C et enfin isotherme à 240°C pendant 2 minutes. Le chromatogramme obtenu donne la surface des pics correspondant aux différents composés présents. Celle-ci est convertie en concentration en tenant compte des facteurs de réponse de chaque composé par rapport au standard interne. Le Tableau 36 reprend le temps de rétention ainsi que le facteur de réponse du nitrobenzène et de l'aniline utilisés dans le présent travail.

Tableau 36 : Temps de rétention et facteur de réponse pour le réactif et le produit de la réaction d'hydrogénation.

Composés	Temps de rétention (minutes)	Facteur de réponse
Nitrobenzène	8,02	0,57
Aniline	7,66	0,62

VII. 7 Liste des produits commerciaux utilisés

Acétate de palladium (II), 47,27 % en Pd, Rocc.

Acétone, normapur, V.W.R.

Acide acétique glacial, analytical reagent grade, Fisher Scientific.

Acide 2-(N-morpholino)éthanesulfonique hydraté (MES), 99%, Acros Organics.

Acide trifluoroacétique, 99%, Acros Organics.

Aniline, 99,5+ %, Sigma-Aldrich.

Benzophénone, 99 %, Sigma-Aldrich.

Bis(dibenzylidèneacétone)palladium (0), Sigma-Aldrich.
1,3-Bis(diphénylphosphino)propane, 97 %, Sigma-Aldrich.
3,5-Bis(trifluorométhyl)benzylamine, tech., 80 %, Sigma-Aldrich.
Bis(tri-*t*-butylphosphine)palladium (0), 98 %, Strem Chemicals.
2-Bromoéthylamine hydrobromure, 99 %, Sigma-Aldrich.
Bromure de tétraéthylammonium, 99 %, Sigma-Aldrich.
1-Butanol, 99,8 %, Sigma-Aldrich.
Chloro(triphénylphosphine)or(I), 99,9+ %, Sigma-Aldrich.
Chlorure d'allylpalladium (II) dimère, Sigma-Aldrich.
Chlorure de bis(triphénylphosphine)palladium (II), 99,99 %, Sigma-Aldrich.
Chlorure de bis(triphénylphosphoranylidène)ammonium, 97 %, Sigma-Aldrich.
Chlorure de palladium, 99,9+ %, Sigma-Aldrich.
Chlorure de tétrabutylphosphonium, ≥ 97 %, Fluka.
Chlorure de thionyle, 99,5+ %, Acros Organics.
Cyclopentadiényle de sodium 2-3 mol.L⁻¹ dans THF, 2,1 mol.L⁻¹, Strem Chemicals.
Dichloro(1,5-cyclopentadiène)platine (II), 98 %, Sigma-Aldrich.
Dichlorométhane, p. a., Fluka.
Dichlorométhane – *d*₂, 99,5 % en D, Sigma-Aldrich.
Diéthylamine, min. 98 %, U. C. B.
Diéthyléther, normapur, V. W. R.
1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide hydrochlorure, 98+%, Acros Organics.
4-Diméthylaminopyridine, 99 %, Acros Organics.
1,4-Dioxane, p. a., Fisher Scientific.
Diphénylphosphine, 95 %, Fluka.
Ethanol absolu, normapur, V. W. R.
Ethylènediamine, 99 %, Sigma-Aldrich.
Gel de silice 60 (0,040-0,063 mm), Merck.
Hexafluorophosphate de thallium(I), ≥ 97 %, Strem Chemicals.
n-Hexane, pour HPLC, Sigma-Aldrich.

N-Hydroxysuccinimide, 98+ %, Acros Organics.

Isopropanol, p.a., Fisher Scientific.

Méthanol, normapur, V. W. R.

Nitrate d'argent, 99,995 %, Sigma-Aldrich.

Nitrobenzène, 99%, Janssen Chimica.

5 % Palladium sur charbon (type 58 paste), 49,6 % H₂O, Johnson Matthey.

Paraformaldéhyde, poudre, 95 %, Sigma-Aldrich.

n-Pentane, analytical reagent grade, Fisher Scientific.

Propylamine, 99+ % extra pure, Acros Organics.

Solution standard de Pd pour absorption atomique, 1006 PPM Pd, Aldrich.

Solution standard de Ru pour absorption atomique, 1,000 g.L⁻¹, Fluka.

Tamis moléculaire, 4 Å, beads, 4-8 mesh, Sigma-Aldrich.

Tétrahydroborate de sodium, 99 %, Sigma-Aldrich.

Tétrahydrofurane, p. a., stabilisé, Riedel-de Haën.

Toluène, normapur, V. W. R.

Tributylphosphine, 97%, Sigma-Aldrich.

Triphenylphosphine, 99%, Acros Organics.

Triruthéniumdodécacarbonyl, 99%, Sigma-Aldrich.

Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) - adduit de chloroform, Sigma-Aldrich.

Tri-*tert*-butylphosphine, 95%, Acros Organics.

Annexes

A. 1 Données cristallographiques

Les différents tableaux ci-dessous (Tableaux 37 – 42) reprennent les données cristallographiques des structures obtenues au cours du présent travail.

Tableau 37. Principales données cristallographiques de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ et $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$.

	$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$
Empirical formula	$\text{C}_{79}\text{H}_{64}\text{O}_5\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Pd}_4$	$\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Pd}_{10}$
Formula weight	1784.58	2973.74
Temperature [K]	120(2)	120(2)
Crystal system, space group	triclinic, P-1	monoclinic, C2/c
a [Å]	13.089(5)	38.695(15)
b [Å]	13.880(5)	46.779(18)
c [Å]	20.494(8)	28.056(11)
α [°]	97.98(2)	90
β [°]	90.73(2)	132.12(3)
γ [°]	100.26(2)	90
V [Å ³], Z	3626(2), 2	37669(25), 6
Calculated density [g.cm ⁻³]	1.635	1.573
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.263	1.525
θ range [°]	2.60 – 26.40	2.53 – 24.56
Reflections collected/unique/ R_{int}	87782/14552/0.034	128310/27180/0.072
Completeness [%]	97.8	86.0
Data/restraints/parameters	14552/0/872	27180/13/679
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0366 [13713]	0.1317[18892]
Larg. Res. Peak [e. Å ⁻³]	2.940/-1.725	4.479/-4.185

Tableau 38. Principales données cristallographiques de $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ et $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$.

	$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_3)](\text{PF}_6)$
Empirical formula	$\text{C}_{86}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{P}_4\text{Pd}_4$	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Au}_1\text{P}_3\text{F}_6$
Formula weight	1795.02	806.51

Temperature [K]	120(2)	120(2)
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c	monoclinic, P2 ₁ /c
A [Å]	27.254(9)	12.092(5)
B [Å]	16.016(6)	12.447(5)
c [Å]	17.938(7)	21.980(8)
α [°]	90	90
β [°]	105.92(2)	102.65(2)
γ [°]	90	90
V [Å ³], Z	7530(5), 4	3228(2), 4
Calculated density [g.cm ⁻³]	1.583	1.660
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	1.083	4.760
θ range [°]	2.54 – 22.22	2.70 – 26.38
Reflections collected/unique/R _{int}	21617/4740/0.064	78353/6490/0.051
Completeness [%]	99.7	98.3
Data/restraints/parameters	4740/2/462	6490/0/363
R ₁ [I>2 σ (I)]	0.0364 [3939]	0.0289 [6082]
Larg. Res. Peak [e. Å ⁻³]	0.735/-0.543	1.412/-1.433

Tableau 39. Principales données cristallographiques de [Au(P^tBu₃)₂](PF₆) et [Pd₉Au(CO)₉(PPh₃)₆](PF₆).3C₄H₈O.

	[Au(P ^t Bu ₃) ₂](PF ₆)	[Pd ₉ Au(CO) ₉ (PPh ₃) ₆](PF ₆). 3C ₄ H ₈ O
Empirical formula	C ₂₄ H ₅₄ Au ₁ P ₃ F ₆	C ₁₂₉ H ₁₁₄ Au ₁ F ₆ O ₁₂ P ₇ Pd ₉
Formula weight	746.52	3341.83
Temperature [K]	293 (2)	120(2)
Crystal system, space group	trigonal, R-3c	trigonal, R-3
a [Å]	11.492(4)	22.520(4)
b [Å]	11.492(4)	22.520(4)
c [Å]	52.518(2)	39.433(7)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	120
V [Å ³], Z	6007(3), 6	17319(5), 6
Calculated density [g.cm ⁻³]	1.238	1.908

Absorption coefficient [mm ⁻¹]	3.831	2.801
θ range [°]	2.57 – 26.38	2.81 – 26.41
Reflections collected/unique/ R_{int}	29262/1368/0.069	29262/7791/0.069
Completeness [%]	99.9	98.5
Data/restraints/parameters	1368/0/54	7791/11/463
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0504 [1182]	0.0466 [6725]
Larg. Res. Peak [e. Å ⁻³]	2.767/-1.259	2.789/-1.484

Tableau 40. Principales données cristallographiques de (NEt)₄[Pd₁₂H(CO)₁₇(PBu₃)₅] et [Pd(dppp)₂].

	(NEt) ₄ [Pd ₁₂ H(CO) ₁₂ (PBu ₃) ₆]	[Pd(dppp) ₂]
Empirical formula	C ₉₂ H ₁₈₃ N ₁ O ₁₂ P ₆ Pd ₁₂	C ₅₄ H ₅₂ P ₄ Pd
Formula weight	2958.01	931.24
Temperature [K]	100(2)	293(2)
Crystal system, space group	triclinic, P-1	Monoclinic, C2/c
a [Å]	11.450(3)	18.198(5)
b [Å]	17.130(7)	13.253(4)
c [Å]	17.144(7)	19.981(5)
α [°]	115.18(2)	90
β [°]	103.03(2)	109.46(2)
γ [°]	102.78(2)	90
V [Å ³], Z	2766.3(18), 1	4544(2), 4
Calculated density [g.cm ⁻³]	1.776	1.361
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	2.037	0.586
θ range [°]	3.43 – 24.71	3.07 – 26.37
Reflections collected/unique/ R_{int}	18038/8713/0.037	56725/4488/0.038
Completeness [%]	92.4	96.6
Data/restraints/parameters	8713/8/547	4488/0/268
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0413 [7450]	0.0333 [4410]
Larg. Res. Peak [e. Å ⁻³]	1.484/-1.203	0.501/-0.710

Tableau 41. Principales données cristallographiques de $[\text{Pd}(\text{HPPH}_2)_4]$ et $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

	$[\text{Pd}(\text{HPPH}_2)_4]$	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{P}_4\text{Pd}_4$	$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}_3$
Formula weight	851.12	982.56
Temperature [K]	120(2)	120(2)
Crystal system, space group	tetragonal, $I4_1/a$	triclinic, P-1
a [Å]	18.860(9)	11.190(3)
b [Å]	18.860(9)	11.935(3)
c [Å]	11.556(4)	14.318(4)
α [°]	90	76.51(2)
β [°]	90	84.61(2)
γ [°]	90	70.35(2)
V [Å ³], Z	4110(3), 4	1750.9(8), 2
Calculated density [g.cm ⁻³]	1.375	1.864
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	0.640	1.571
θ range [°]	2.99 – 25.37	2.93 – 26.37
Reflections collected/unique/ R_{int}	7260/1887/0.046	14540/6970/0.036
Completeness [%]	99.4	97.5
Data/restraints/parameters	1887/1/123	6970/0/434
R_1 [$ I > 2\sigma(I)$]	0.0335 [1797]	0.0400 [6879]
Larg. Res. Peak [e. Å ⁻³]	0.429/-0.531	1.118/-1.705

Tableau 42. Principales données cristallographiques de $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$ et $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

	$[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$	$[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{14}((\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Empirical formula	$\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Pt}_1\text{Ru}_5$	$\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_1\text{O}_{14}\text{P}_2\text{Pt}_1\text{Ru}_5$
Formula weight	1446.92	1645.01
Temperature [K]	120(2)	120(2)
Crystal system, space group	monoclinic, $P2_1/n$	monoclinic, $P2_1/c$
a [Å]	12.835(3)	19.430(8)

Annexes

b [Å]	16.647(5)	24.185(9)
c [Å]	19.066(7)	22.134(9)
α [°]	90	90
β [°]	94.21(3)	105.89(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³], Z	4063(2), 4	10004(7), 8
Calculated density [g.cm ⁻³]	2.366	2.184
Absorption coefficient [mm ⁻¹]	5.385	4.493
θ range [°]	2.92 – 25.39	2.97 – 26.37
Reflections collected/unique/ R_{int}	31035/7274/0.060	184735/19136/0.090
Completeness [%]	97.2	93.5
Data/restraints/parameters	7274/0/533	19136/0/1262
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0662 [6651]	0.0564 [11551]
Larg. Res. Peak [e. Å ⁻³]	3.901/-3.578	1.998/-2.522

A. 2 Distances de liaisons et angles sélectionnés dans les différentes structures cristallographiques

A. 2. 1 $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

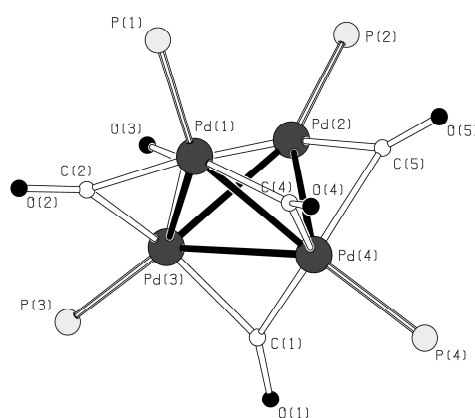
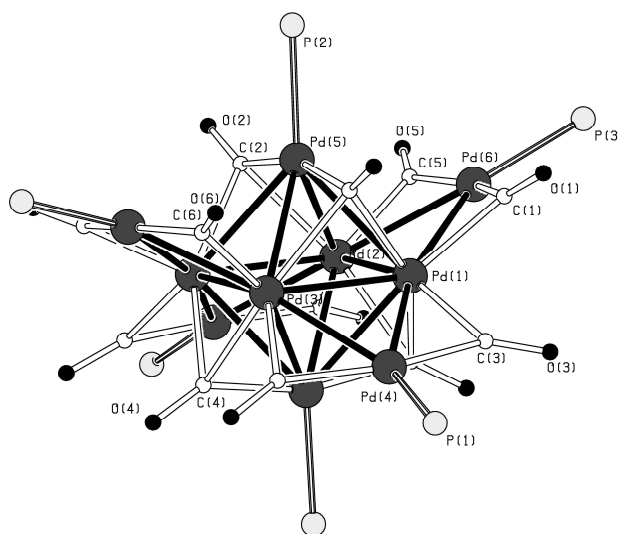


Tableau 43. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Distances (Å)		Angles(°)	
Pd(1)-C(2)	2,037(3)	P(1)-Pd(1)-Pd(4)	147,88(3)
Pd(1)-Pd(2)	3,288(1)	P(1)-Pd(1)-Pd(3)	144,58(3)
Pd(1)-P(1)	2,3035(12)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(3)	62,60(2)
Pd(1)-Pd(4)	2,6781(9)	P(2)-Pd(2)-Pd(3)	152,30(3)
Pd(1)-Pd(3)	2,7201(9)	P(2)-Pd(2)-Pd(4)	147,42(3)
Pd(2)-C(5)	2,036(4)	Pd(3)-Pd(2)-Pd(4)	60,26(2)
Pd(2)-P(2)	2,3105(12)	P(3)-Pd(3)-Pd(1)	143,78(3)
Pd(2)-Pd(3)	2,7904(10)	P(3)-Pd(3)-Pd(2)	137,55(3)
Pd(2)-Pd(4)	2,7973(11)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(2)	73,24(2)
Pd(3)-C(1)	2,106(3)	P(3)-Pd(3)-Pd(4)	145,38(3)
Pd(3)-C(2)	2,135(4)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(4)	57,97(2)
Pd(3)-C(3)	2,167(4)	Pd(2)-Pd(3)-Pd(4)	59,99(3)
Pd(3)-P(3)	2,3333(11)	P(4)-Pd(4)-Pd(1)	151,53(3)
Pd(3)-Pd(4)	2,8047(9)	P(4)-Pd(4)-Pd(2)	129,08(3)

Pd(4)-C(1)	2,110(4)	Pd(1)-Pd(4)-Pd(2)	73,77(2)
Pd(4)-C(4)	2,129(4)	P(4)-Pd(4)-Pd(3)	142,94(3)
Pd(4)-P(4)	2,3169(11)	Pd(1)-Pd(4)-Pd(3)	59,43(2)
C(1)-O(1)	1,149(4)	Pd(2)-Pd(4)-Pd(3)	59,75(3)
C(2)-O(2)	1,152(4)	Pd(3)-C(1)-Pd(4)	83,41(13)
C(3)-O(3)	1,149(5)	Pd(1)-C(2)-Pd(3)	81,34(13)
C(4)-O(4)	1,144(5)	Pd(2)-C(3)-Pd(3)	83,35(13)
C(5)-O(5)	1,147(5)	Pd(1)-C(4)-Pd(4)	79,68(13)

A. 2. 2 $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ **Tableau 44.** Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$.

Distances (Å)		Angles (°)	
Pd(1)-C(3)	2,13(2)	Pd(6)-Pd(1)-Pd(4)	163,43(8)
Pd(1)-C(1)	2,15(3)	Pd(6)-Pd(1)-Pd(3)	137,17(7)
Pd(1)-Pd(6)	2,739(2)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(3)	57,55(5)
Pd(1)-Pd(4)	2,751(2)	Pd(6)-Pd(1)-Pd(5)	77,67(6)
Pd(1)-Pd(3)	2,797(2)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(5)	114,07(6)
Pd(1)-Pd(5)	2,838(2)	Pd(3)-Pd(1)-Pd(5)	60,52(5)

Pd(1)-Pd(2)	2,849(2)	Pd(6)-Pd(1)-Pd(2)	58,89(6)
Pd(2)-C(5)	2,14(2)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(2)	136,45(8)
Pd(2)-C(2)	2,366(19)	Pd(3)-Pd(1)-Pd(2)	90,67(7)
Pd(2)-Pd(6)	2,748(2)	Pd(5)-Pd(1)-Pd(2)	60,80(5)
Pd(2)-Pd(5)	2,878(2)	Pd(6)-Pd(2)-Pd(1)	58,56(5)
Pd(3)-C(6)	2,11(2)	Pd(6)-Pd(2)-Pd(5)	76,84(6)
Pd(3)-C(4)	2,30(2)	Pd(1)-Pd(2)-Pd(5)	59,41(6)
Pd(3)-Pd(4)	2,6707(16)	Pd(4)-Pd(3)-Pd(1)	60,36(5)
Pd(3)-Pd(5)	2,839(2)	Pd(4)-Pd(3)-Pd(5)	116,61(6)
Pd(4)-C(3)	1,99(2)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(5)	60,47(6)
Pd(4)-P(4)	2,299(5)	P(4)-Pd(4)-Pd(3)	141,94(16)
Pd(5)-Pd(6)	3,498(2)	Pd(3)-Pd(4)-Pd(1)	62,09(6)
Pd(5)-P(5)	2,379(5)	P(5)-Pd(5)-Pd(1)	135,99(15)
Pd(6)-C(5)	1,98(2)	Pd(1)-Pd(5)-Pd(3)	59,02(5)
Pd(6)-C(1)	1,99(3)	P(5)-Pd(5)-Pd(2)	133,13(14)
Pd(6)-P(6)	2,318(5)	Pd(1)-Pd(5)-Pd(2)	59,78(5)
C(1)-O(1)	1,17(3)	Pd(3)-Pd(5)-Pd(2)	89,22(7)
C(2)-O(2)	1,16(2)	P(6)-Pd(6)-Pd(1)	144,83(14)
C(3)-O(3)	1,14(3)	P(6)-Pd(6)-Pd(2)	151,19(15)
C(4)-O(4)	1,16(2)	Pd(6)-C(1)-Pd(1)	82,8(10)
C(5)-O(5)	1,18(2)	Pd(5)-C(2)-Pd(2)	80,9(7)
C(6)-O(6)	1,21(3)	Pd(4)-C(3)-Pd(1)	83,8(8)

A. 2. 3 $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

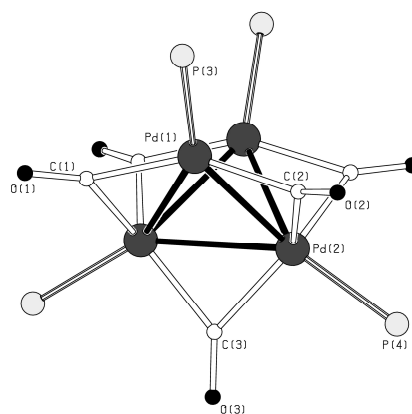


Tableau 45. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster
 $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Distances (Å)		Angles (°)	
Pd(1)-C(1)	2,020(6)	P(3)-Pd(1)-Pd(2)	146,24(4)
Pd(1)-C(2)	2,020(6)	C(1)-Pd(1)-Pd(2)'	51,44(16)
Pd(1)-P(3)	2,2996(15)	P(3)-Pd(1)-Pd(2)'	149,93(4)
Pd(1)-Pd(2)	2,7381(8)	Pd(2)-Pd(1)-Pd(2)'	61,43(3)
Pd(1)-Pd(2)'	2,7444(9)	C(2)-Pd(1)-Pd(1)'	92,91(16)
Pd(1)-Pd(1)'	3,1707(15)	P(3)-Pd(1)-Pd(1)'	123,14(4)
Pd(2)-C(3)	2,096(6)	Pd(2)-Pd(1)-Pd(1)'	54,759(19)
Pd(2)-C(2)	2,154(6)	Pd(2)''-Pd(1)-Pd(1)'	54,57(2)
Pd(2)-C(1)'	2,168(6)	P(4)-Pd(2)-Pd(1)	140,10(4)
Pd(2)-P(4)	2,3212(15)	P(4)-Pd(2)-Pd(1)'	140,88(4)
Pd(2)-Pd(1)'	2,7444(9)	Pd(1)-Pd(2)-Pd(1)'	70,67(3)
Pd(2)-Pd(2)'	2,8003(12)	C(3)-Pd(2)-Pd(2)'	48,08(16)
C(1)-O(1)	1,161(7)	P(4)-Pd(2)-Pd(2)'	147,72(4)
C(1)-Pd(2)'	2,168(6)	Pd(1)-Pd(2)-Pd(2)'	59,39(2)
C(2)-O(2)	1,165(6)	Pd(1)''-Pd(2)-Pd(2)'	59,17(2)
C(3)-O(3)	1,176(9)	Pd(1)-C(1)-Pd(2)'	81,8(2)
C(3)-Pd(2)'	2,096(6)	Pd(2)''-C(3)-Pd(2)	83,8(3)

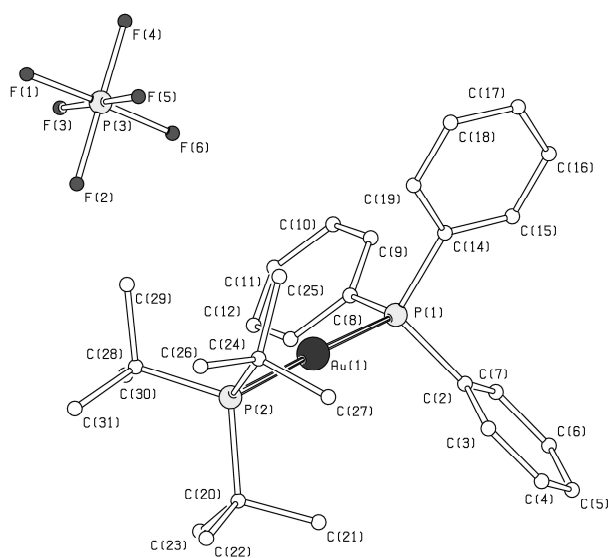
A. 2. 4 [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆)

Tableau 46. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le complexe [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆).

Distances (Å)		Angles (°)	
Au(1)-P(1)	2,3070(12)	P(1)-Au(1)-P(2)	178,00(3)
Au(1)-P(2)	2,3283(12)	C(14)-P(1)-C(8)	106,76(17)
P(1)-C(14)	1,808(4)	C(14)-P(1)-Au(1)	114,20(13)
P(1)-C(8)	1,818(4)	C(8)-P(1)-Au(1)	110,60(13)
P(1)-C(2)	1,820(4)	C(2)-P(1)-Au(1)	112,11(13)
P(2)-C(28)	1,884(4)	C(28)-P(2)-C(24)	111,25(19)
P(2)-C(24)	1,891(4)	C(28)-P(2)-Au(1)	109,43(15)
P(2)-C(20)	1,896(4)	C(24)-P(2)-Au(1)	107,17(13)
P(3)-F (moyenne)	1,591	C(20)-P(2)-Au(1)	106,42(14)

A. 2. 5 $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$

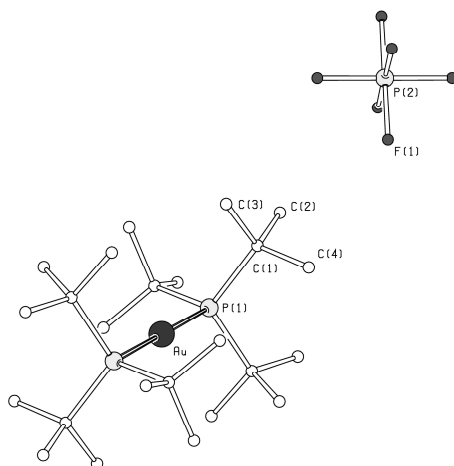


Tableau 47. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le complexe $[\text{Au}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2](\text{PF}_6)$.

Distances (Å)		Angles (°)	
Au-P(1)	2,316(4)	P(1)-Au-P(1)'	180
P(1)-C(1)	1,888(8)	C(1)-P(1)-Au	108,1(3)
P(2)-F(1)	1,596(7)		

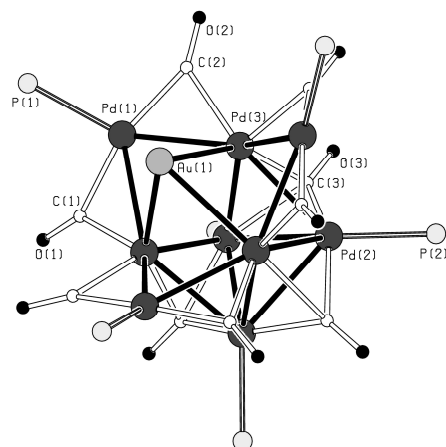
A. 2. 6 $[\text{Pd}_9\text{Au}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6) \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 

Tableau 48. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster $[\text{Pd}_9\text{Au}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{PF}_6) \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Distances (Å)		Angles (°)	
Au(1)-Pd(3)	2,8369(7)	Pd(3')-Au(1)-Pd(3)	66,04(2)
Au(1)-Pd(1)	3,1566(7)	Pd(3')-Au(1)-Pd(1)	54,240(13)
Pd(1)-C(1)	2,016(6)	P(1)-Pd(1)-Pd(3)	153,93(5)
Pd(1)-C(2)	2,021(6)	Pd(3)-Pd(1)-Pd(3')	69,35(2)
Pd(1)-P(1)	2,3399(17)	P(1)-Pd(1)-Au(1)	112,31(5)
Pd(1)-Pd(3)	2,6866(7)	Pd(3)-Pd(1)-Au(1)	57,418(15)
Pd(2)-C(3)	2,081(5)	P(2)-Pd(2)-Pd(3)	133,55(4)
Pd(2)-P(2)	2,3376(15)	Pd(3)-Pd(2)-Pd(3')	68,40(2)
Pd(2)-Pd(3)	2,7480(7)	Pd(3)-Pd(2)-Pd(2')	59,163(15)
Pd(2)-Pd(2')	2,8253(8)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(1')	135,64(3)
Pd(3)-C(2)	2,154(7)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(2)	136,11(2)
Pd(3)-C(3)	2,454(6)	Pd(1')-Pd(3)-Pd(2)	75,70(2)
Pd(3)-Pd(1')	2,7469(7)	Pd(1)-Pd(3)-Au(1)	69,646(16)
Pd(3)-Pd(2')	2,7522(7)	Pd(2)-Pd(3)-Au(1)	112,78(2)
Pd(3)-Pd(3')	3,0917(9)	Pd(2)-Pd(3)-Pd(3')	55,862(15)
C(1)-O(1)	1,155(8)	Pd(2)-Pd(3)-Pd(3')	87,188(11)
C(2)-O(2)	1,140(8)	Au(1)-Pd(3)-Pd(3')	56,982(10)
C(3)-O(3)	1,154(7)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(3')	56,244(17)

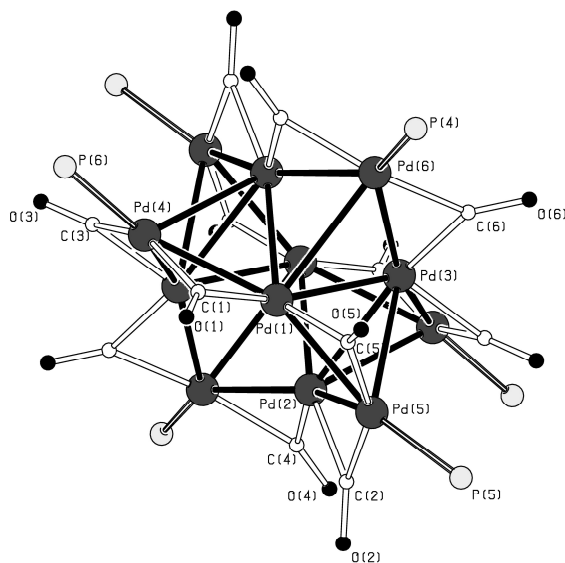
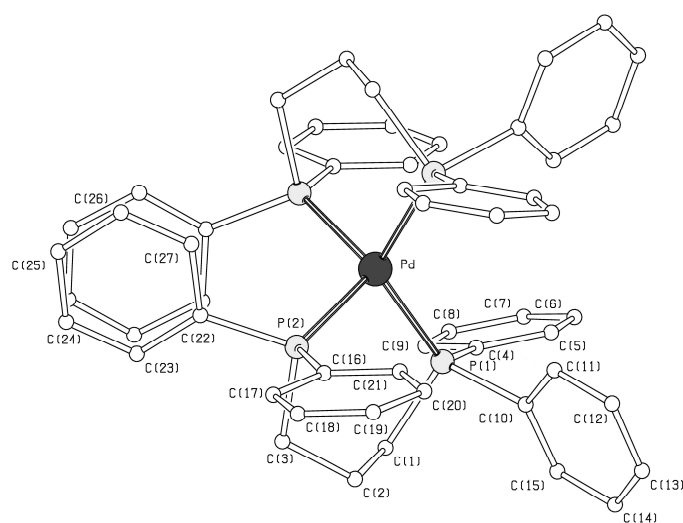
A. 2. 7 (NEt)₄[Pd₁₂H(CO)₁₇(PBu₃)₅]

Tableau 49. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster
(NEt)₄[Pd₁₂H(CO)₁₇(PBu₃)₅].

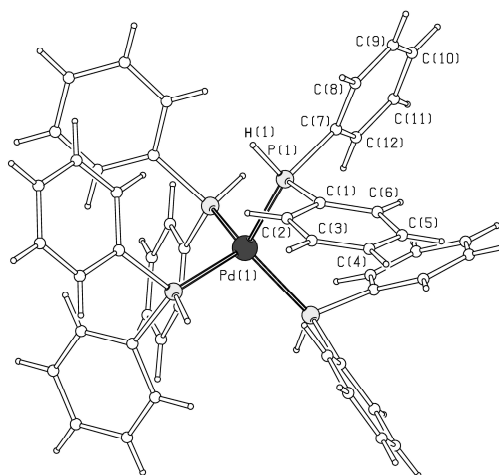
Distances (Å)		Angles (°)	
Pd(1)-Pd(5)	2,7240(14)	Pd(5)-Pd(1)-Pd(4)	156,06(3)
Pd(1)-Pd(4)	2,7251(15)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(3)	130,55(3)
Pd(1)-Pd(3)	2,8232(13)	Pd(5)-Pd(1)-Pd(6)	102,09(3)
Pd(1)-Pd(6)	2,9741(10)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(6)	101,85(3)
Pd(1)-Pd(2)	3,1083(16)	Pd(4)-Pd(1)-Pd(2)	114,03(3)
Pd(2)-C(2)	2,053(7)	Pd(3)-Pd(1)-Pd(2)	56,60(3)
Pd(2)-Pd(5)	2,7285(10)	Pd(6)-Pd(1)-Pd(2)	111,97(3)
Pd(2)-Pd(3)	2,8231(10)	Pd(5)-Pd(2)-Pd(1)	55,18(3)
Pd(3)-C(6)	2,059(7)	Pd(6)-Pd(3)-Pd(2)	130,62(3)
Pd(3)-Pd(6)	2,7264(14)	Pd(6)-Pd(3)-Pd(1)	64,78(3)
Pd(3)-Pd(5)	2,9793(10)	Pd(2)-Pd(3)-Pd(1)	66,80(3)
Pd(4)-C(1)	2,041(7)	Pd(6)-Pd(3)-Pd(5)	101,90(3)
Pd(4)-P(6)	2,327(2)	Pd(2)-Pd(3)-Pd(5)	56,02(2)
Pd(5)-C(5)	2,031(6)	Pd(1)-Pd(3)-Pd(5)	55,92(3)
Pd(5)-P(5)	2,327(2)	P(6)-Pd(4)-Pd(1)	143,36(5)

Pd(6)-C(6)	2,038(6)	P(5)-Pd(5)-Pd(1)	146,56(5)
Pd(6)-P(4)	2,3269(19)	P(5)-Pd(5)-Pd(2)	143,40(5)
C(1)-O(1)	1,168(8)	Pd(1)-Pd(5)-Pd(2)	69,51(4)
C(2)-O(2)	1,169(8)	P(5)-Pd(5)-Pd(3)	124,04(5)
C(3)-O(3)	1,156(7)	Pd(1)-Pd(5)-Pd(3)	59,14(3)
C(4)-O(4)	1,159(7)	Pd(2)-Pd(5)-Pd(3)	59,09(2)
C(5)-O(5)	1,154(7)	P(4)-Pd(6)-Pd(3)	143,36(5)
C(6)-O(6)	1,157(8)	P(4)-Pd(6)-Pd(1)	123,94(5)

A. 2. 8 [Pd(dppp)₂]**Tableau 50.** Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le complexe [Pd(dppp)₂].

Distances (Å)		Angles (°)	
Pd-P(1)	2,3203(7)	P(1)-Pd-P(1)'	121,90(3)
Pd-P(2)	2,3245(7)	P(1)-Pd-P(2)	97,92(3)
P(1)-C(4)	1,840(2)	C(4)-P(1)-C(1)	100,42(11)
P(1)-C(1)	1,852(2)	C(4)-P(1)-Pd	121,15(7)
P(1)-C(10)	1,853(2)	C(1)-P(1)-Pd	110,91(8)
C(1)-C(2)	1,538(3)	C(10)-P(1)-Pd	120,00(8)

C(2)-C(3)	1,539(3)	C(16)-P(2)-C(3)	100,40(10)
C(3)-P(2)	1,849(2)	C(22)-P(2)-Pd	117,46(7)
P(2)-C(22)	1,836(2)	C(16)-P(2)-Pd	118,43(8)
P(2)-C(16)	1,838(2)	C(3)-P(2)-Pd	114,66(8)

A. 2. 9 [Pd(HPPPh₂)₄]**Tableau 51.** Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le complexe [Pd(HPPPh₂)₄].

Distances (Å)		Angles (°)	
Pd(1)-P(1)	2,3152(10)	P(1)-Pd(1)-P(1)'	108,81(2)
P(1)-C(1)	1,833(3)	Pd(1)-P(1)-C(7)	121,60(9)
P(1)-C(7)	1,835(3)	Pd(1)-P(1)-C(1)	116,36(8)
P(1)-H(1)	1,24(2)	Pd(1)-P(1)-H(1)	117,3(15)

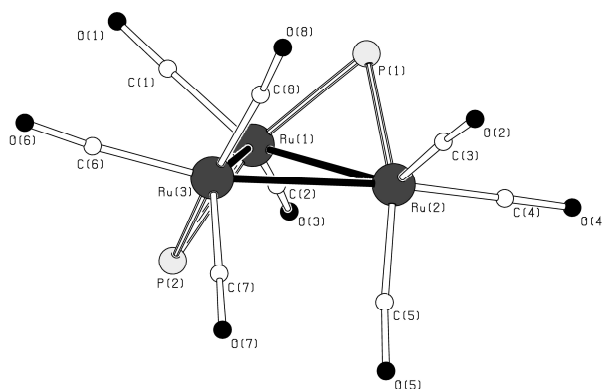
A. 2. 10 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Tableau 52. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Distances (Å)		Angles (°)	
Ru(1)-C(1)	1,894(4)	P(2)-Ru(1)-P(1)	140,17(4)
Ru(1)-P(2)	2,3289(12)	P(2)-Ru(1)-Ru(3)	53,55(3)
Ru(1)-P(1)	2,3376(12)	P(1)-Ru(1)-Ru(3)	90,71(3)
Ru(1)-Ru(3)	2,8686(8)	P(2)-Ru(1)-Ru(2)	90,35(4)
Ru(1)-Ru(2)	2,8712(9)	P(1)-Ru(1)-Ru(2)	53,50(3)
Ru(2)-C(4)	1,915(4)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	61,56(2)
Ru(2)-P(1)	2,3925(12)	P(1)-Ru(2)-Ru(1)	51,76(3)
Ru(2)-Ru(3)	2,9374(9)	P(1)-Ru(2)-Ru(3)	87,99(3)
Ru(3)-C(6)	1,920(4)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59,18(2)
Ru(3)-P(2)	2,3905(11)	C(5)-Ru(2)-P(1)	162,55(11)
C(1)-O(1)	1,133(5)	C(4)-Ru(2)-Ru(1)	113,94(12)
C(2)-O(3)	1,136(5)	P(2)-Ru(3)-Ru(1)	51,60(3)
C(3)-O(2)	1,135(5)	P(2)-Ru(3)-Ru(2)	87,58(3)
C(4)-O(4)	1,136(5)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59,26(2)
C(5)-O(5)	1,133(5)	Ru(1)-P(1)-Ru(2)	74,73(4)
C(6)-O(6)	1,135(5)	Ru(1)-P(2)-Ru(3)	74,85(4)
C(7)-O(7)	1,135(5)	C(8)-Ru(3)-P(2)	166,02(12)
C(8)-O(8)	1,135(5)	C(6)-Ru(3)-Ru(1)	109,94(12)

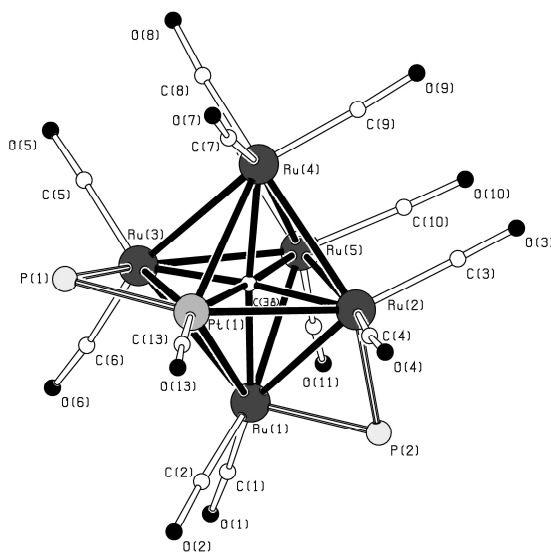
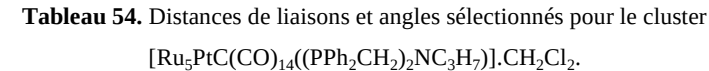
A. 2. 11 $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$ 

Tableau 53. Distances de liaisons et angles sélectionnés pour le cluster $[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_2)_2]$.

Distances (Å)		Angles (°)	
Pt(1)-C(13)	1,886(17)	P(1)-Pt(1)-Ru(3)	52,59(8)
Pt(1)-C(38)	2,086(11)	P(1)-Pt(1)-Ru(2)	142,71(8)
Pt(1)-P(1)	2,277(3)	Ru(3)-Pt(1)-Ru(2)	90,58(3)
Pt(1)-Ru(3)	2,7609(12)	P(1)-Pt(1)-Ru(4)	92,61(8)
Pt(1)-Ru(2)	2,9114(13)	Ru(3)-Pt(1)-Ru(4)	61,33(3)
Pt(1)-Ru(4)	2,9806(14)	Ru(2)-Pt(1)-Ru(4)	59,89(3)
Pt(1)-Ru(1)	3,0199(14)	P(1)-Pt(1)-Ru(1)	102,39(9)
Ru(1)-C(1)	1,870(15)	Ru(3)-Pt(1)-Ru(1)	61,30(3)
Ru(1)-C(38)	2,086(12)	Ru(2)-Pt(1)-Ru(1)	55,81(3)
Ru(1)-P(2)	2,280(3)	Ru(4)-Pt(1)-Ru(1)	87,82(3)
Ru(1)-Ru(2)	2,7774(14)	C(38)-Ru(1)-P(2)	99,0(4)
Ru(1)-Ru(5)	2,8950(15)	P(2)-Ru(1)-Ru(2)	52,86(8)
Ru(1)-Ru(3)	2,9554(14)	P(2)-Ru(1)-Ru(5)	90,89(8)
Ru(2)-C(4)	1,896(15)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	62,25(3)
Ru(2)-P(2)	2,295(3)	P(2)-Ru(1)-Ru(3)	141,27(8)
Ru(2)-Ru(5)	2,9339(15)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	89,35(4)

Ru(2)-Ru(4)	2,9416(15)	Ru(5)-Ru(1)-Ru(3)	59,96(3)
Ru(3)-P(1)	2,274(3)	P(2)-Ru(1)-Pt(1)	103,25(9)
Ru(3)-Ru(5)	2,9237(15)	Ru(5)-Ru(1)-Pt(1)	88,14(3)
Ru(3)-Ru(4)	2,9344(15)	Ru(3)-Ru(1)-Pt(1)	55,03(3)
Ru(4)-C(7)	1,941(17)	P(2)-Ru(2)-Ru(1)	52,38(8)
Ru(4)-Ru(5)	2,8223(16)	P(2)-Ru(2)-Pt(1)	106,22(9)
Ru(5)-C(11)	1,943(16)	Ru(1)-Ru(2)-Pt(1)	64,07(3)
Ru(5)-C(38)	2,030(11)	P(2)-Ru(2)-Ru(5)	89,62(9)
C(1)-O(1)	1,143(17)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(5)	60,84(4)
C(2)-O(2)	1,159(18)	Pt(1)-Ru(2)-Ru(5)	89,49(4)
C(3)-O(3)	1,126(17)	P(2)-Ru(2)-Ru(4)	142,82(9)
C(4)-O(4)	1,151(17)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	93,34(4)
C(5)-O(5)	1,139(15)	Pt(1)-Ru(2)-Ru(4)	61,22(4)
C(6)-O(6)	1,132(16)	Ru(5)-Ru(2)-Ru(4)	57,42(4)
C(7)-O(7)	1,124(19)	P(1)-Ru(3)-Pt(1)	52,71(8)
C(8)-O(8)	1,140(18)	P(1)-Ru(3)-Ru(5)	144,26(9)
C(9)-O(9)	1,163(18)	Pt(1)-Ru(3)-Ru(5)	92,71(4)
C(10)-O(10)	1,158(17)	P(1)-Ru(3)-Ru(4)	93,91(9)
C(11)-O(11)	1,133(18)	Pt(1)-Ru(3)-Ru(4)	63,03(4)
C(12)-O(12)	1,135(17)	Ru(3)-Ru(4)-Ru(2)	86,67(4)
C(13)-O(13)	1,12(2)	Ru(4)-Ru(5)-Ru(1)	93,41(4)

270

Ru(3)-C(44)	2,051(12)	Ru(4)-Pt(1)-Ru(3)	54,57(3)
Ru(3)-Ru(5)	2,8198(18)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	60,05(4)
Ru(3)-Ru(4)	2,8595(16)	Ru(2)-Ru(1)-Pt(1)	60,23(3)
Ru(4)-C(10)	1,864(14)	Ru(5)-Ru(1)-Ru(4)	58,75(4)
Ru(4)-Ru(5)	2,8353(17)	Pt(1)-Ru(1)-Ru(4)	64,25(4)
P(1)-C(40)	1,860(13)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(5)	60,12(4)
P(2)-C(39)	1,849(13)	Ru(1)-Ru(2)-Pt(1)	60,94(3)
C(39)-N(1)	1,429(17)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	90,93(5)
N(1)-C(40)	1,445(15)	Ru(5)-Ru(2)-Ru(3)	58,73(4)
N(1)-C(41)	1,508(14)	Pt(1)-Ru(2)-Ru(3)	65,68(4)
C(41)-C(42)	1,51(2)	Ru(5)-Ru(3)-Ru(4)	59,89(4)
C(42)-C(43)	1,535(18)	Ru(5)-Ru(3)-Ru(2)	59,50(4)
C(1)-O(1)	1,147(16)	Ru(4)-Ru(3)-Ru(2)	89,61(5)
C(2)-O(2)	1,124(16)	Ru(5)-Ru(3)-Pt(1)	88,78(5)
C(3)-O(3)	1,118(16)	Ru(4)-Ru(3)-Pt(1)	62,08(3)
C(4)-O(4)	1,154(17)	Ru(2)-Ru(3)-Pt(1)	56,72(4)
C(5)-O(5)	1,111(17)	Ru(5)-Ru(4)-Ru(1)	59,06(4)
C(6)-O(6)	1,118(16)	Ru(1)-Ru(4)-Pt(1)	57,31(3)
C(7)-O(7)	1,167(17)	Ru(3)-Ru(5)-Ru(1)	92,57(5)
C(8)-O(8)	1,155(16)	Ru(4)-Ru(5)-Ru(1)	62,19(4)
C(9)-O(9)	1,128(19)	Ru(2)-Ru(5)-Ru(1)	59,84(4)
C(10)-O(10)	1,162(17)	N(1)-C(39)-P(2)	115,3(9)
C(11)-O(11)	1,159(18)	C(39)-N(1)-C(40)	112,3(10)
C(12)-O(12)	1,164(15)	C(39)-N(1)-C(41)	113,6(10)
C(13)-O(13)	1,135(15)	C(40)-N(1)-C(41)	110,4(10)
C(14)-O(14)	1,165(16)	N(1)-C(40)-P(1)	114,9(8)

A. 3 Détermination de la stoechiométrie de $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$

Le tableau 55 ci-dessus reprend une sélection des différentes formules arrondies obtenues pour le cluster $[\text{Pd}_1(\text{CO})_{1,35}(\text{PPh}_3)_{0,145}]_N$ pour des valeurs de N de 10 à 561, avec les écarts par rapport aux valeurs expérimentales de l'analyse élémentaire.

Tableau 55. Multiples^a du cluster $[\text{Pd}_1(\text{CO})_{1,35}(\text{PPh}_3)_{0,145}]_N$, avec les formules probables correspondantes et les écarts par rapport à la l'analyse élémentaire.

N	Formule probable arrondie	Ecart par rapport à l'analyse élémentaire ^b
10	$[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{14}(\text{PPh}_3)_1]$	4,47
15	$[\text{Pd}_{15}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]$	2,30
16	$[\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]$	1,57
23	$[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{31}(\text{PPh}_3)_3]$	2,05
24	$[\text{Pd}_{24}(\text{CO})_{32}(\text{PPh}_3)_3]$	1,34
25	$[\text{Pd}_{25}(\text{CO})_{34}(\text{PPh}_3)_4]$	6,71
30	$[\text{Pd}_{30}(\text{CO})_{41}(\text{PPh}_3)_4]$	2,72
31	$[\text{Pd}_{31}(\text{CO})_{42}(\text{PPh}_3)_4]$	1,92
35	$[\text{Pd}_{35}(\text{CO})_{47}(\text{PPh}_3)_5]$	3,83
40	$[\text{Pd}_{40}(\text{CO})_{54}(\text{PPh}_3)_6]$	4,95
50	$[\text{Pd}_{50}(\text{CO})_{68}(\text{PPh}_3)_7]$	3,62
51	$[\text{Pd}_{51}(\text{CO})_{69}(\text{PPh}_3)_7]$	3,13
52	$[\text{Pd}_{52}(\text{CO})_{70}(\text{PPh}_3)_8]$	5,54
54	$[\text{Pd}_{54}(\text{CO})_{73}(\text{PPh}_3)_8]$	4,71
55	$[\text{Pd}_{55}(\text{CO})_{74}(\text{PPh}_3)_8]$	4,24
60	$[\text{Pd}_{60}(\text{CO})_{81}(\text{PPh}_3)_9]$	4,95

^a Tous les multiples entiers de 10 à 561 ont été calculés, mais seul quelques uns sont représentés dans ce tableau, dont les multiples correspondant aux nombres magiques (55, 147, 309 et 561).²⁵⁸

^b Les écarts par rapport aux pourcentages obtenus par analyse élémentaire correspondent à la somme des valeurs absolues des différences entre le pourcentage atomique théorique de la formule probable pour chaque élément (C, H, P et Pd) et le pourcentage expérimental de l'analyse élémentaire de l'élément correspondant.

70	$[\text{Pd}_{70}(\text{CO})_{95}(\text{PPh}_3)_{10}]$	4,01
80	$[\text{Pd}_{80}(\text{CO})_{108}(\text{PPh}_3)_{12}]$	4,95
90	$[\text{Pd}_{90}(\text{CO})_{122}(\text{PPh}_3)_{13}]$	4,22
100	$[\text{Pd}_{100}(\text{CO})_{135}(\text{PPh}_3)_{15}]$	4,95
110	$[\text{Pd}_{110}(\text{CO})_{149}(\text{PPh}_3)_{16}]$	4,35
120	$[\text{Pd}_{120}(\text{CO})_{162}(\text{PPh}_3)_{17}]$	3,75
130	$[\text{Pd}_{130}(\text{CO})_{176}(\text{PPh}_3)_{19}]$	4,45
140	$[\text{Pd}_{140}(\text{CO})_{189}(\text{PPh}_3)_{20}]$	3,92
147	$[\text{Pd}_{147}(\text{CO})_{198}(\text{PPh}_3)_{21}]$	3,88
160	$[\text{Pd}_{160}(\text{CO})_{216}(\text{PPh}_3)_{23}]$	4,05
170	$[\text{Pd}_{170}(\text{CO})_{230}(\text{PPh}_3)_{25}]$	4,56
180	$[\text{Pd}_{180}(\text{CO})_{243}(\text{PPh}_3)_{26}]$	4,15
190	$[\text{Pd}_{190}(\text{CO})_{257}(\text{PPh}_3)_{28}]$	4,61
200	$[\text{Pd}_{200}(\text{CO})_{270}(\text{PPh}_3)_{29}]$	4,23
210	$[\text{Pd}_{210}(\text{CO})_{284}(\text{PPh}_3)_{30}]$	3,95
220	$[\text{Pd}_{220}(\text{CO})_{297}(\text{PPh}_3)_{32}]$	4,30
230	$[\text{Pd}_{230}(\text{CO})_{311}(\text{PPh}_3)_{33}]$	4,04
240	$[\text{Pd}_{240}(\text{CO})_{324}(\text{PPh}_3)_{35}]$	4,35
250	$[\text{Pd}_{250}(\text{CO})_{338}(\text{PPh}_3)_{36}]$	4,11
260	$[\text{Pd}_{260}(\text{CO})_{351}(\text{PPh}_3)_{38}]$	4,40
270	$[\text{Pd}_{270}(\text{CO})_{365}(\text{PPh}_3)_{39}]$	4,17
280	$[\text{Pd}_{280}(\text{CO})_{378}(\text{PPh}_3)_{41}]$	4,44
290	$[\text{Pd}_{290}(\text{CO})_{392}(\text{PPh}_3)_{42}]$	4,23
300	$[\text{Pd}_{300}(\text{CO})_{405}(\text{PPh}_3)_{44}]$	4,47
309	$[\text{Pd}_{309}(\text{CO})_{417}(\text{PPh}_3)_{45}]$	4,32
320	$[\text{Pd}_{320}(\text{CO})_{432}(\text{PPh}_3)_{46}]$	4,05
330	$[\text{Pd}_{330}(\text{CO})_{446}(\text{PPh}_3)_{48}]$	4,32
340	$[\text{Pd}_{340}(\text{CO})_{459}(\text{PPh}_3)_{49}]$	4,10
360	$[\text{Pd}_{360}(\text{CO})_{486}(\text{PPh}_3)_{52}]$	4,15
370	$[\text{Pd}_{370}(\text{CO})_{500}(\text{PPh}_3)_{54}]$	4,39
380	$[\text{Pd}_{380}(\text{CO})_{513}(\text{PPh}_3)_{55}]$	4,19
390	$[\text{Pd}_{390}(\text{CO})_{527}(\text{PPh}_3)_{57}]$	4,41
400	$[\text{Pd}_{400}(\text{CO})_{540}(\text{PPh}_3)_{58}]$	4,23
450	$[\text{Pd}_{450}(\text{CO})_{608}(\text{PPh}_3)_{65}]$	4,16
500	$[\text{Pd}_{500}(\text{CO})_{675}(\text{PPh}_3)_{73}]$	4,38
561	$[\text{Pd}_{561}(\text{CO})_{757}(\text{PPh}_3)_{81}]$	4,13

A. 4 Analyses thermogravimétriques des clusters purs

Les différentes figures ci-dessous (Figures 78 – 82) reprennent les thermogrammes des clusters purs et du support fonctionnalisé (C_{pph_2}) enregistrés sous flux d'azote.

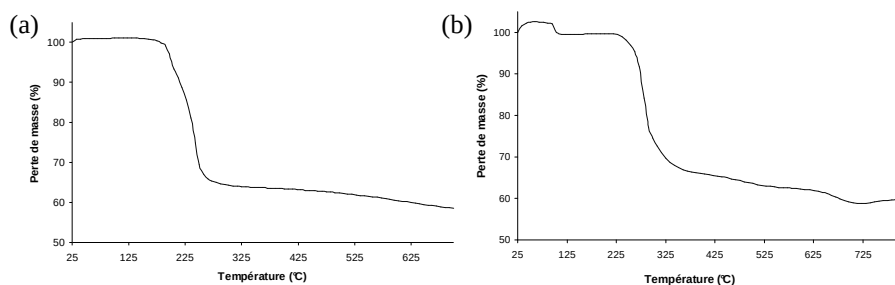


Figure 78. Thermogramme des clusters (a) $[Ru_5PtC(CO)_{14}(COD)]$ et (b) $[Ru_6Au_2(CO)_{16}(PPh_3)_2]$.

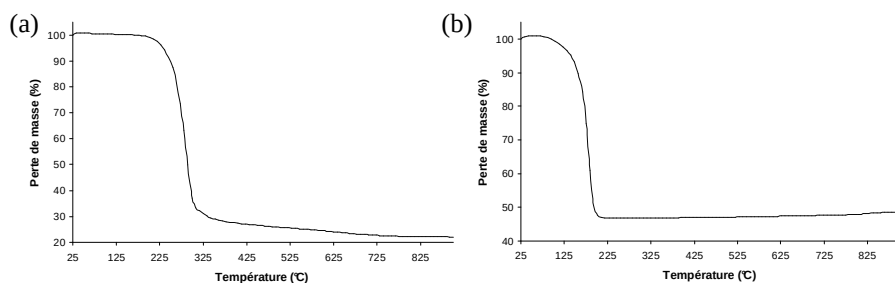


Figure 79. Thermogramme (a) du complexe $[Pd(dba)_2]$ et (b) du cluster $[Pd_{10}(CO)_{12}(PBu_3)_6]$.

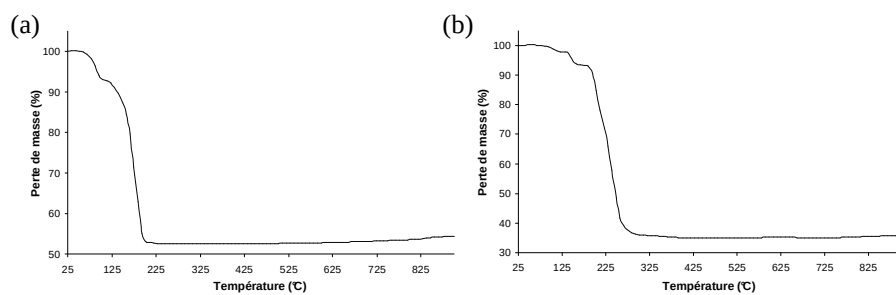


Figure 80. Thermogramme des clusters (a) $[\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{17}(\text{PBu}_3)_5]$ et (b) $[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4]$.

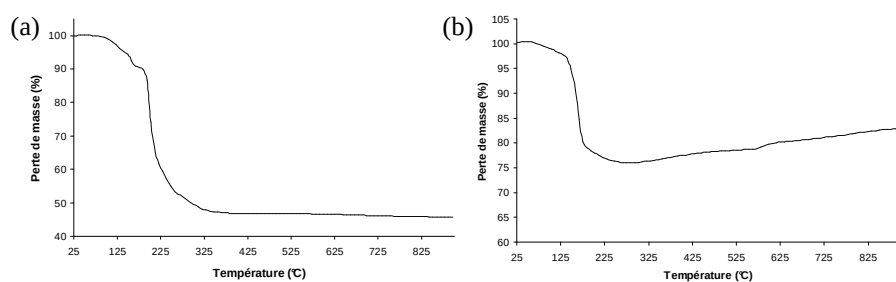


Figure 81. Thermogramme des clusters (a) $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ et (b) $[\text{Pd}_n(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_y]$.

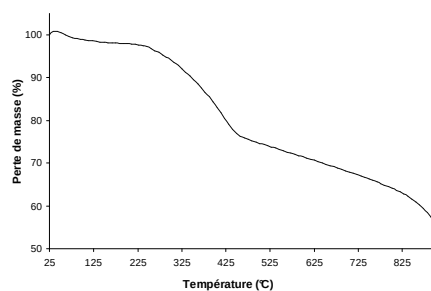


Figure 82. Thermogramme du support fonctionnalisé (C_{pPh_2}).

Liste des abréviations

AA	absorption atomique
acac	acétylacétonate
AE	analyse élémentaire
AN	aniline
ATG	analyse thermogravimétrique
Bz	benzyle
CHDM	1,4-cyclohexanediméthanol
COD	1,4-cyclooctadiène
CVE	compte électronique de valence
dba	dibenzylidèneacétone
DCM	dichlorométhane
DFT	density functional theory
DIOP	2,2-diméthyl-4,5-bis(diphénylphosphinométhyl)-1,3-dioxalane
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMT	téréphtalate de diméthyle
dmpi	2-(diméthylphosphino)imidazole
dppe	bis(diphénylphosphino)éthane
dppm	bis(diphénylphosphino)méthane
dppp	bis(diphénylphosphino)propane
DRX	diffraction des rayons X sur poudre
EAN	effective atomic number
EDAC	1-(3-diméthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide
EDXS	energy dispersive X-ray spectroscopy
ESI	electron spray ionisation
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FAB	fast atom bombardement
Hex	hexane
HOMO	highest occupied molecular orbital

Liste des abréviations

ICP-OES	inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy
IR	infra-rouge
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation
MES	acide 2-(N-morpholino)éthanesulfonique hydraté
Mes	mésylate
MNP	2-méthyl-2-nitropropane
MS	mass spectrometry (spectrométrie de masse)
NB	nitrobenzène
NHS	N-hydroxysuccinimide
phen	1,10-phénantroline
PPNCl	chlorure de bis(triphénylphosphoranylidène)ammonium
PSEPT	polyhedral skeleton electron pair theory
PTFE	polytétrafluoroéthylène
RMN	résonance magnétique nucléaire
SEM	scanning electron microscopy (microscopie électronique à balayage)
SIMS	secondary ion mass spectrometry (spectrométrie de masse des ions secondaires)
TBA	t-butylamine
TCNQ	7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
TEM	transmission electron microscopy (microscopie électronique à transmission)
THF	tétrahydrofuranne
TOF	turnover frequency
Tol	toluène
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (spectroscopie des photoélectrons)

Bibliographie

1. Alardin F., Delmon B., Ruiz P. et Devillers M., *Catal. Today*, **61** (2000) 255.
2. Alardin F., Ruiz P., Delmon B. et Devillers M., *Appl. Catal. A*, **215** (2001) 125.
3. Hermans S. et Devillers M., *Catal. Lett.*, **99** (2005) 55.
4. Deffernez A., Hermans S. et Devillers M., *Appl. Catal. A*, **282** (2005) 303.
5. Alardin F., Wullens H., Hermans S. et Devillers M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **225** (2005) 79.
6. Wenkin M., Touillaux R., Ruiz P., Delmon B. et Devillers M., *Appl. Catal. A*, **148** (1996) 181.
7. Wenkin M., Renard C., Ruiz P., Delmon B. et Devillers M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108** (1997) 391.
8. Wenkin M., Renard C., Ruiz P., Delmon B. et Devillers M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110** (1997) 517.
9. Wenkin M., Ruiz P., Delmon B. et Devillers M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **180** (2002) 141.
10. Hermans S., Wenkin M. et Devillers M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **136** (1998) 59.
11. Hermans S. et Devillers M., *Appl. Catal. A*, **235** (2002) 253.
12. Hermans S., Diverchy C., Demoulin O., Dubois V., Gaigneaux E. M. et Devillers M., *J. Catal.*, **243** (2006) 239.
13. Blaser H. U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H. et Studer M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173** (2001) 3.
14. Sinfelt J. H., *Acc. Chem. Res.*, **10** (1977) 15.
15. Besson M. et Gallezot P., *Catal. Today*, **57** (2000) 127.
16. Sinfelt J. H., *Plat. Met. Rev.*, **20** (1976) 114.

17. Cotton F. A., *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.*, (2000) 1961.
18. Corey E. R., Dahl L. F. et Beck W., *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1202.
19. Chini P., *J. Organomet. Chem.*, **200** (1980) 37.
20. Johnson B. F. G. et Lewis J., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **24** (1981) 225.
21. Muetterties E. L., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84** (1975) 959.
22. Muetterties E. L., *J. Organomet. Chem.*, **200** (1980) 177.
23. Muetterties E. L., Rhodin T. N., Band E., Brucker C. F. et Pretzer W. R., *Chem. Rev.*, **79** (1979) 91.
24. Housecroft C. E., *Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters*, Evans J., Oxford University Press Inc., New York, 1996.
25. Felicissimo A. M. P. et Guesevskaya E. V., *Quim. Nova*, **17** (1994) 381.
26. Drezdon M. A., Whitmire K. H., Bhattacharyya A. A., Hsu W.-L., Nagel C. C., Shore S. G. et Shriver D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5630.
27. Cotton F. A., *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1217.
28. Braunstein P., Oro L. A. et Raithby P. R., *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
29. Steinhart P. C., Gladfelter W. L., Harley A. D., Fox J. R. et Geoffroy G. L., *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 332.
30. Bruce M. I. et Nicholson B. K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1141.
31. Khimyak T., Johnson B. F. G., Hermans S. et Bond A. D., *Dalton Trans.*, (2003) 2651.
32. Fischer K., Müller M. et Vahrenkamp H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 140.
33. Vargaftik M. N., Zagorodnikov V. P., Stolyarov I. P., Moiseev I. I., Likholobov V. A., Kochubey D. I., Chuvilin A. L., Zaikovskiy V. I.,

- Zamaraev K. I. et Timofeeva G. I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 937.
34. Mingos D. M. P. et Wales D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Grimes R. N., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1900.
35. Bruce M. I., Jensen C. M. et Jones N. L., *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 216.
36. Nicholls J. N. et Vargas M. D., *Inorg. Synth.*, **26** (1989) 280.
37. Hermans S., Khimyak T. et Johnson B. F. G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 3295.
38. Sotelo A. F. et Felicissimo A. M. P., *Quim. Nova*, **28** (2005) 402.
39. Alexeev O. et Gates B. C., *Top. Catal.*, **10** (2000) 273.
40. Kawi S., Alexeev O., Shelef M. et Gates B. C., *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 6926.
41. Maloney S. D., Kelley M. J., Koningsberger D. C. et Gates B. C., *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9406.
42. Ferrari A. M., Neyman K. M., Mayer M., Staufer M., Gates B. C. et Rosch N., *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 5311.
43. Deutsch S. E., Mestl G., Knozinger H. et Gates B. C., *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 1374.
44. Fierro-Gonzalez J. C., Kuba S., Hao Y. L. et Gates B. C., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 13326.
45. Asakura K., Yamada M., Iwasawa Y. et Kuroda H., *Chem. Lett.*, (1985) 511.
46. Huber C., Moller K. et Bein T., *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 12067.
47. Owen S. M., *Polyhedron*, **7** (1988) 253.
48. Wade K., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18** (1976) 1.
49. Mingos D. M. P., *Acc. Chem. Res.*, **17** (1984) 311.

50. Lauher W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5305.
51. Lauher W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2604.
52. Pool R., *Science*, **248** (1990) 1186.
53. Volokitin Y., Sinzig J., De Jongh L. J., Schmid G., Vargaftik M. N. et Moiseev I. I., *Nature*, **384** (1996) 621.
54. Süss-Fink G. et Meister G., *Adv. Organomet. Chem.*, **35** (1993) 41.
55. Dyson P. J., *Coord. Chem. Rev.*, **248** (2004) 2443.
56. Lewis L. N., *Chem. Rev.*, **93** (1993) 2693.
57. Braunstein P. et Rosé J., *Metal Clusters in Catalysis*, pp. 616-677, Braunstein P., Oro L. A. et Raithby P. R., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
58. Aubart M. A., Chandler B. D., Gould R. A. T., Krogstad D. A., Schoondergang M. F. J. et Pignolet L. H., *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 3724.
59. Choplin A. et Quignard F., *Coord. Chem. Rev.*, **180** (1998) 1679.
60. Guzman J. et Gates B. C., *Dalton Trans.*, (2003) 3303.
61. Ebitani K., Choi K. M., Mizugaki T. et Kaneda K., *Langmuir*, **18** (2002) 1849.
62. Basset J.-M., Lefebvre F. et Santini C., *Coord. Chem. Rev.*, **178-180** (1998) 1703.
63. Raja R., Khimyak T., Thomas J. M., Hermans S. et Johnson B. F. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 4638.
64. Raja R., Sankar G., Hermans S., Shephard D. S., Bromley S., Thomas J. M. et Johnson B. F. G., *Chem. Commun.*, (1999) 1571.
65. Hermans S., Raja R., Thomas J. M., Johnson B. F. G., Sankar G. et Gleeson D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 1211.
66. Alexeev O., Shelef M. et Gates B. C., *J. Catal.*, **164** (1996) 1.
67. Alexeev O., Panjabi G. et Gates B. C., *J. Catal.*, **173** (1998) 196.

-
68. Zhao A. et Gates B. C., *J. Catal.*, **168** (1997) 60.
69. Behrens S. et Spittel G., *Dalton Trans.*, (2005) 868.
70. Nashner M. S., Somerville D. M., Lane P. D., Adler D. L., Shapley J. R. et Nuzzo R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 12964.
71. Ichikawa M., Pan W., Imada Y., Yamaguchi M., Isobe K. et Shido T., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107** (1996) 23.
72. Fung A. S., Kelley M. J., Koningsberger D. C. et Gates B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 5877.
73. Xiao J. L. et Puddephatt R. J., *Coord. Chem. Rev.*, **143** (1995) 457.
74. Moreno-Castilla C., Salas-Peregrin M. A. et Lopez-Garzon F. J., *Fuel*, **74** (1995) 830.
75. Garcia B. L., Captain B., Adams R. D., Hungria A. B., Midgley P. A., Thomas J. M. et Weidner J. W., *J. Cluster Sci.*, **18** (2007) 121.
76. Park K. H. et Chung Y. K., *Adv. Synth. Catal.*, **347** (2005) 854.
77. Yunusov S. M., Kalyuzhnaya E. S., Mahapatra H., Puri V. K., Likholobov V. A. et Shur V. B., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **139** (1999) 219.
78. Venter J., Kaminsky M., Geoffroy G. L. et Vannice M. A., *J. Catal.*, **105** (1987) 155.
79. Venter J., Kaminsky M., Geoffroy G. L. et Vannice M. A., *J. Catal.*, **103** (1987) 450.
80. Kaminsky M., Yoon K. J., Geoffroy G. L. et Vannice M. A., *J. Catal.*, **91** (1985) 338.
81. Schmid G., Bäumle M., Greekens M., Heim I., Osemann C. et Sawitowski T., *Chem. Soc. Rev.*, **28** (1999) 179.
82. Alonso J. A., *Chem. Rev.*, **100** (2000) 637.
83. Eberhardt W., *Surf. Sci.*, **500** (2002) 242.
84. Wilcoxon J. P. et Abrams B. L., *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 1162.

85. Femoni C., Iapalucci M. C., Kaswalder F., Longoni G. et Zacchini S., *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 1580.
86. Femoni C., Kaswalder F., Iapalucci M. C., Longoni G. et Zacchini S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007) 1483.
87. Freund H. J., *Surf. Sci.*, **500** (2002) 271.
88. Zhou H. J., Strates K. C., Munoz M. A., Little K. J., Pajerowski D. M., Meisel M. W., Talham D. R. et Lachgar A., *Chem. Mater.*, **19** (2007) 2238.
89. Zhou H. J. et Lachgar A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007) 1053.
90. Aguilera-Granja F., Montejano-Carrizales J. M. et Vega A., *Phys. Lett. A*, **332** (2004) 107.
91. Aguilera-Granja F., Montejano-Carrizales J. M., Berlanga-Ramirez E. O. et Vega A., *Physica B*, **354** (2004) 271.
92. Imhof D. et Venanzi L. M., *Chem. Soc. Rev.*, **23** (1994) 185.
93. Mingos D. M. P. et Wardle R. W. M., *Transition Met. Chem.*, **10** (1985) 441.
94. Hall K. P. et Mingos D. M. P., *Prog. Inorg. Chem.*, **32** (1983) 237.
95. Bruce M. I., *Coord. Chem. Rev.*, **76** (1987) 1.
96. Tran N. T., Kawano M. et Dahl L. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 2731.
97. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Slovokhotov Y. L. et Struchkov Y. T., *J. Organomet. Chem.*, **258** (1983) 247.
98. Sheu L. L., Knözinger H. et Sachtler W. M. H., *Catal. Lett.*, **2** (1989) 129.
99. Kündig E. P., Moskovits M. et Ozin G. A., *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3587.
100. Hidai M., Kokura M. et Uchida Y., *J. Organomet. Chem.*, **52** (1973) 431.
101. Misono A., Uchida Y., Hidai M. et Kudo K., *J. Organomet. Chem.*, **20** (1969) P7.

-
102. Kudo K., Hidai M. et Uchida Y., *J. Organomet. Chem.*, **33** (1971) 393.
 103. Yoshida T. et Otsuka S., *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2134.
 104. Otsuka S., Tatsuno Y. et Miki M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 445.
 105. Mednikov E. G., Eremenko L. A., Slovokhotov Y. L., Struchkov Y. T. et Gubin S. P., *Koord. Khim.*, **13** (1987) 979.
 106. Moiseev I. I., Stromnova T. A., Vargaftig M. N. et Mazo G. Ja., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 27.
 107. Moiseev I. I., *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989) 1755.
 108. Moiseev I. I., *J. Organomet. Chem.*, **488** (1995) 183.
 109. Feltham R. D., Elbaze G., Ortega R., Eck C. et Dubrawski J., *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 1503.
 110. Dubrawski J., Kriege-Simonsen J. C. et Feltham R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2089.
 111. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Gubin S. P., Slovokhotov Yu. L. et Struchkov Yu. T., *J. Organomet. Chem.*, **239** (1982) 401.
 112. Burrows A. D., Machell J. C., Mingos D. M. P. et Powell H. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 1521.
 113. Holah D. G., Hughes A. N., Krysa E. et Magnuson V. R., *Organometallics*, **12** (1993) 4721.
 114. Klein H. F., Mager M., Florke U. et Haupt H. J., *Organometallics*, **11** (1992) 3915.
 115. Goddard R., Jolly P. W., Krüger C., Schick K.-P. et Wilke G., *Organometallics*, **1** (1982) 1709.
 116. Bochmann M., Hawkins I., Hursthouse M. B. et Short R. L., *Polyhedron*, **6** (1987) 1987.

117. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Mikhailov V. A., Gubin S. P., Slovokhotov Yu. L. et Struchkov Yu. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 989.
118. Mingos D. M. P. et Hill C. M., *Croat. Chim. acta*, **68** (1995) 745.
119. Mednikov E. G., Eremenko N. K. et Gubin S. P., *J. Organomet. Chem.*, **202** (1980) C102.
120. Mednikov E. G., Struchkov Y. T. et Slovokhotov Y. L., *J. Organomet. Chem.*, **566** (1998) 15.
121. Kawano M., Bacon J. W., Campana C. F., Winger B. E., Dudek J. D., Sirchio S. A., Scruggs S. L., Geiser U. et Dahl L. F., *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 2554.
122. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Slovokhotov Y. L. et Struchkov Y. T., *J. Organomet. Chem.*, **301** (1986) C35.
123. Mednikov E. G., Ivanov S. A., Wittayakun J. et Dahl L. F., *Dalton Trans.*, (2003) 1686.
124. Mednikov E. G., Ivanov S. A. et Dahl L. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 323.
125. Mednikov E. G., Eremenko N. K., Slovokhotov Y. L. et Struchkov Y. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 218.
126. Mednikov E. G., Ivanov S. A., Slovokhotova I. V. et Dahl L. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 6848.
127. Tran N. T. et Dahl L. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 3533.
128. Tran N. T., Powell D. R. et Dahl L. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 4121.
129. Burrows A. D. et Mingos D. M. P., *Transition Met. Chem.*, **18** (1993) 129.
130. Mednikov E. G. et Eremenko N. K., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1983) 2781.
131. Nava P., Sierka M. et Ahlrichs R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 5338.

-
132. Spasov V. A. et Ervin K. M., *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 5344.
133. Lee S. M. et Wong W. T., *J. Cluster Sci.*, **9** (1998) 417.
134. Pignolet L. H., Aubart M. A., Craighead K. L., Gould R. A. T., Krogstad D. A. et Wiley J. S., *Coord. Chem. Rev.*, **143** (1995) 219.
135. Mingos D. M. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 561.
136. Mingos D. M. P., *Polyhedron*, **3** (1984) 1289.
137. Venezia A. M., Liotta L. F., Pantaleo G., La Parola V., Deganello G., Beck A., Koppany Z., Frey K., Horvath D. et Gucci L., *Appl. Catal. A*, **251** (2003) 359.
138. Bonarowska M., Pielaszek J., Juszczak W. et Karpinski Z., *J. Catal.*, **195** (2000) 304.
139. Bonarowska M., Burda B., Juszczak W., Pielaszek J., Kowalczyk Z. et Karpinski Z., *Appl. Catal. B*, **35** (2001) 13.
140. Bissot T. C., *U.S. Patent 4048096*, E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1977.
141. Haruta M., *Chem. Rec.*, **3** (2003) 75.
142. Russo N., Fino D., Saracco G. et Specchia V., *Catal. Today*, **117** (2006) 214.
143. Kozlov A. I., Kozlova A. P., Liu H. C. et Iwasawa Y., *Appl. Catal. A*, **182** (1999) 9.
144. Edwards J., Landon P., Carley A. F. et Hutchings G. J., *J. Mater. Res.*, **22** (2007) 831.
145. Burrows A. D., Machell J. C. et Mingos D. M. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 1939.
146. Burrows A. D., Gosden A. A., Hill C. M. et Mingos D. M. P., *J. Organomet. Chem.*, **452** (1993) 251.
147. Ito L. N., Felicissimo A. M. P. et Pignolet L. H., *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 988.

148. Quintilio W., Sotelo A. et Felicissimo A. M. P., *Spectrosc. Lett.*, **27** (1994) 605.
149. Sotelo A. F., Felicissimo A. M. P. et Sal P. G., *Inorg. Chim. Acta*, **348** (2003) 63.
150. Takata N. H., Felicissimo A. M. P. et Young Jr. V. G., *Inorg. Chim. Acta*, **325** (2001) 79.
151. Ito L. N., Johnson B. J., Muetting A. M. et Pignolet L. H., *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 2026.
152. Craighead K. L., Felicissimo A. M. P., Krogstad D. A., Nelson L. T. J. et Pignolet L. H., *Inorg. Chim. Acta*, **212** (1993) 31.
153. Laupp M. et Strahle J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33** (1994) 207.
154. Laupp M. et Strahle J., *Z. Naturf. B Chem.*, **50** (1995) 1369.
155. Copley R. C. B., Hill C. M. et Mingos D. M. P., *J. Cluster Sci.*, **6** (1995) 71.
156. Tran N. T., Powell D. R. et Dahl L. F., *Dalton Trans.*, (2004) 209.
157. Mednikov E. G., Tran N. T., Aschbrenner N. L. et Dahl L. F., *J. Cluster Sci.*, **18** (2007) 253.
158. Mednikov E. G. et Dahl L. F., *J. Cluster Sci.*, **16** (2005) 287.
159. Tran N. T., Powell D. R. et Dahl L. F., *Dalton Trans.*, (2004) 217.
160. Rodriguez-Reinoso F., *Carbon*, **36** (1998) 159.
161. Kipling J. J., *Quarterly Reviews*, **10** (1956) 1.
162. Auer E., Freund A., Pietsch J. et Tacke T., *Appl. Catal. A*, **173** (1998) 259.
163. Ahmadpour A. et Do D. D., *Carbon*, **34** (1996) 471.
164. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A. et Orfao J. J. M., *Carbon*, **37** (1999) 1379.
165. Boehm H. P., *Carbon*, **32** (1994) 759.

-
166. Polania A., Papirer E., Donnet J. B. et Dagois G., *Carbon*, **31** (1993) 473.
167. Otsuka S., Yoshida T., Matsumoto M. et Nakatsu K., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5850.
168. Shaw B. L., *Proc. Chem. Soc., London*, (1960) 247.
169. Dahmen K. H., Moor A., Naegeli R. et Venanzi L. M., *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4285.
170. Vranka R. G., Dahl L. F., Chini P. et Chatt J., *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 1574.
171. Amiens C., Decaro D., Chaudret B., Bradley J. S., Mazel R. et Roucau C., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 11638.
172. Baenziger N. C., Bennett W. E., Soboroff D. M., O'Donnell P. S. et Doyle J. R., *Polyhedron*, **17** (1998) 2379.
173. Hollatz C., Schier A. et Schmidbaur H., *Chem. Ber.*, **130** (1997) 1333.
174. Zeller E., Schier A. et Schmidbaur H., *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, **49** (1994) 1243.
175. Sladek A. et Schmidbaur H., *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, **50** (1995) 859.
176. Bayler A., Schier A., Bowmaker G. A. et Schmidbaur H., *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 7006.
177. Ivanov S. A., Nichiporuk R. V., Mednikov E. G. et Dahl L. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 4116.
178. Bhattacharyya A. A., Nagel C. C. et Short R. L., *Organometallics*, **2** (1983) 1187.
179. Bailey P. J., Beswick M. A., Johnson B. F. G., Lewis J., McPartlin M., Raithby P. R. et deArellano M. C. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 3515.
180. Kirss R. U. et Eisenberg R., *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 3372.
181. Gauthron I., Gagnon J., Zhang T. L., Rivard D., Lucas D., Mugnier Y. et Harvey P. D., *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 1112.

182. Stockland R. A., Anderson G. K., Rath N. P., Braddock-Wilking J. et Ellegood J. C., *Can. J. Chem.*, **74** (1996) 1990.
183. Dyson P. J., *Adv. Organomet. Chem.*, **43** (1999) 43.
184. Dyson P. J., Feeder N., Johnson B. F. G., McIndoe J. S. et Langridge-Smith P. R. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 1813.
185. Bruce M. I., Horn E., Humphrey P. A. et Tiekink E. R. T., *J. Organomet. Chem.*, **518** (1996) 121.
186. Vidick D., *Mémoire de licence*, U.C.L., Louvain-La-Neuve, 2007.
187. Banerjee S., Hemraj-Benny T. et Wong S. S., *Adv. Mater.*, **17** (2005) 17.
188. Hirsch A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 1853.
189. Balasubramanian K. et Burghard M., *Small*, **1** (2005) 180.
190. Raghuvver M. S., Kumar A., Frederick M. J., Louie G. P., Ganesan P. G. et Ramanath G., *Adv. Mater.*, **18** (2006) 547.
191. Wong S. S., Woolley A. T., Joselevich E., Cheung C. L. et Lieber C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 8557.
192. Wong S. S., Joselevich E., Woolley A. T., Cheung C. L. et Lieber C. M., *Nature*, **394** (1998) 52.
193. Pagona G., Tagmatarchis N., Fan J., Yudasaka M. et Iijima S., *Chem. Mater.*, **18** (2006) 3918.
194. Sainsbury T. et Fitzmaurice D., *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3780.
195. Unger E., Duesberg G. S., Liebau M., Graham A. P., Seidel R., Kreupl F. et Hoenlein W., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **77** (2003) 735.
196. Xing Y. C., *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19255.
197. Jiang K. Y., Schadler L. S., Siegel R. W., Zhang X. J., Zhang H. F. et Terrones M., *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 37.
198. Ramanathan T., Fisher F. T., Ruoff R. S. et Brinson L. C., *Chem. Mater.*, **17** (2005) 1290.

-
199. Zhu W. H., Minami N., Kazaoui S. et Kim Y., *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 1924.
200. Zhu W. H., Minami N., Kazaoui S. et Kim Y., *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 2196.
201. Silva A. R., Martins M., Freitas M. M. A., Valente A., Freire C., de Castro B. et Figueiredo J. L., *Microporous Mesoporous Mater.*, **55** (2002) 275.
202. Silva A. R., Martins M., Freitas M. M. A., Figueiredo J. L., Freire C. et de Castro B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 2027.
203. Silva A. R., Budarin V., Clark J. H., de Castro B. et Freire C., *Carbon*, **43** (2005) 2096.
204. Silva A. R., Figueiredo J. L., Freire C. et de Castro B., *Catal. Today*, **102** (2005) 154.
205. Jarrais B., Silva A. R. et Freire C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 4582.
206. Cardoso W., Silva A. R., de Castro B. et Freire C., *Appl. Catal. A*, **285** (2005) 110.
207. Krishnankutty N. et Vannice M. A., *J. Catal.*, **155** (1995) 312.
208. Reetz M. T., Lohmer G. et Schwickardi R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 1526.
209. Reetz M. T. et Waldvogel S. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 865.
210. Judkins C. M. G., Knights K. A., Johnson B. F. G., de Miguel Y. R., Raja R. et Thomas J. M., *Chem. Commun.*, (2001) 2624.
211. Judkins C. M. G., Knights K. A., Johnson B. F. G. et de Miguel Y. R., *Polyhedron*, **22** (2003) 3.
212. Feeder N., Geng J. F., Goh P. G., Johnson B. F. G., Martin C. M., Shephard D. S. et Zhou W. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 1661.
213. Cai M. Z., Sha J. C. et Xu Q. H., *Tetrahedron*, **63** (2007) 4642.

- 214. Arya P., Panda G., Rao N. V., Alper H., Bourque S. C. et Manzer L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 2889.
- 215. Alonso E. et Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 3222.
- 216. Crudden C. M., Allen D., Mikoluk M. D. et Sun J., *Chem. Commun.*, (2001) 1154.
- 217. Mizugaki T., Murata M., Ooe M., Ebitani K. et Kaneda K., *Chem. Commun.*, (2002) 52.
- 218. Diaz-Aunon J. A., Roman-Martinez M. C., de Lecea C. S. M. et Alper H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **143** (2002) 295.
- 219. Roman-Martinez M. C., Diaz-Aunon J. A., de Lecea C. S. M. et Alper H., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **213** (2004) 177.
- 220. Phillips G., Hermans S., Adams J. R. et Johnson B. F. G., *Inorg. Chim. Acta*, **352** (2003) 110.
- 221. Willocq C., Delcorte A., Hermans S., Bertrand P. et Devillers M., *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 9482.
- 222. Hermans S., Khimyak T., Feeder N., Teat S. J. et Johnson B. F. G., *Dalton Trans.*, (2003) 672.
- 223. Willocq C., *Mémoire de Licence*, U.C.L., Louvain-La-Neuve, 2004.
- 224. Lee K. et Shapley J. R., *Organometallics*, **17** (1998) 3020.
- 225. Ellis J. W., Harrison K. N., Hoyer P. A. T., Orpen A. G., Pringle P. G. et Smith M. B., *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 3026.
- 226. Asker K. A., Hitchcock P. B., Moulding R. P. et Seddon K. R., *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 4146.
- 227. Mason M. R. et Verkade J. G., *Organometallics*, **11** (1992) 2212.
- 228. Leoni P., Marchetti F., Papucci S. et Pasquali M., *J. Organomet. Chem.*, **12** (2000) 593.
- 229. Harrison K. N., Hoyer P. A. T., Orpen A. G., Pringle P. G. et Smith M. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1096.

-
230. Adrianov V. G., Akhrem I. S., Chistovalova N. M. et Struchkov Y. T., *Zh. Strukt. Khim.*, **17** (1976) 135.
231. Patel V. D., Cherkas A. A., Nucciarone D., Taylor N. J. et Carty A. J., *Organometallics*, **4** (1985) 1792.
232. Jungbluth H., Süss-Fink G., Pellinghelli M. A. et Tiripicchio A., *Organometallics*, **9** (1990) 1670.
233. Knight J. et Mays M. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1022.
234. Arif A. M., Bright T. A., Jones R. A. et Nunn C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6894.
235. Rosen R. P., Geoffroy G. L., Bueno C., Churchill M. R. et Ortega R. B., *J. Organomet. Chem.*, **254** (1983) 89.
236. Adams R. D. et Wu W., *J. Cluster Sci.*, **2** (1991) 271.
237. Adams R. D., Captain B., Fu W. et Smith M. D., *J. Organomet. Chem.*, **682** (2003) 113.
238. Adams R. D., Captain B. et Fu W., *J. Organomet. Chem.*, **671** (2003) 158.
239. Dubois V., Jannes G. et Verhasselt P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108** (1997) 263.
240. Carturan G., Facchin G., Cocco G., Navazio G. et Gubitosa G., *J. Catal.*, **82** (1983) 56.
241. Engelhard Industries I., *G.B. Patent* 925458, 1963.
242. Janssen H. J., Kruithof A. J., Steghuis G. J. et Westerterp K. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29** (1990) 754.
243. Janssen H. J., Kruithof A. J., Steghuis G. J. et Westerterp K. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29** (1990) 1822.
244. Neri G., Musolino M. G., Milone C., Visco A. M. et Di Mario A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **95** (1995) 235.
245. Neri G., Musolino M. G., Bonaccorsi L., Donato A., Mercadante L. et Galvagno S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 3619.

- 246. Bohm W., *U.S. Patent 4005143*, Bayer Aktiengesellschaft, 1977.
- 247. Gonzalez R. A., *U.S. Patent 3499034*, E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1970.
- 248. Bouchenafa-Saib N., Grange P., Verhasselt P., Addoun F. et Dubois V., *Appl. Catal. A*, **286** (2005) 167.
- 249. Bhutani S. K., *U.S. Patent 3935264*, Olin Corporation, 1976.
- 250. Graham D. P., *U.S. Patent 2823235*, E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1958.
- 251. Seagraves R. L., *G.B. Patent 2024643*, E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1979.
- 252. Han X. X., Chen Q. et Zhou R. X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **277** (2007) 210.
- 253. Relvas J., Andrade R., Freire F. G., Lemos F., Araujo P., Pinho M. J., Nunes C. P. et Ribeiro F. R., *Catal. Today*, **133-135** (2008) 828.
- 254. Zhao Y., Li C.-H., Yu Z.-X., Yao K.-F., Ji S.-F. et Liang J., *Mater. Chem. Phys.*, **103** (2007) 225.
- 255. Bertrand P. et Weng L. T., *Mikrochim. Acta*, **13** (1996) 167.
- 256. Malatesta L., Naldini L., Simonetta G. et Cariati F., *Coord. Chem. Rev.*, **1** (1966) 255.
- 257. Averseng F., Vennat M. et Che M., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., pp 522-539, Ertl G., Knözinger H., Schüth F. et Weitkamp J., Wiley-VCH, Weinheim, vol. **1**, 2008.
- 258. Aiken J. D. et Finke R. G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145** (1999) 1.

Liste des publications et des communications

a) Publications

Willocq C., Delcorte A., Hermans S., Bertrand P. et Devillers M., “Multitechnique investigation of the physisorption and thermal treatment of mixed-metal clusters on carbon”, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 9482.

Willocq C., Hermans S. et Devillers M., “Active carbon functionalized with chelating phosphine groups for the grafting of model Ru and Pd coordination compounds”, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 5533.

Willocq C., Hermans S., Devillers M. et Tinant B., “Crystal structure of a high-nuclearity carbonyl phosphine mixed AuPd₉ (or TlPd₉) cluster”, soumis à *Z. Kristallogr.*

Willocq C., Tinant B., Hermans S., Aubriet F. et Devillers M., “A new easy “one-step” route for the synthesis of carbonyl palladium clusters of variable nuclearities”, à soumettre.

Willocq C., Vidick D., Hermans S., Tinant B., Delcorte A., Bertrand P. et Devillers M., “Grafting of heterometallic Ru-Pt and Ru-Au clusters on a carbon support prefunctionalized with phosphines”, à soumettre.

Willocq C., Hermans S., Dubois V., Khimyak Y. et Devillers M., “Catalytic hydrogenation of nitrobenzene over Pd/C catalysts prepared from molecular carbonyl palladium clusters”, à soumettre.

Willocq C., Tinant B., Hermans S. et Devillers M., “Synthesis and X-ray crystal structures of gold(I) complexes: [Au(PPh₃)(P^tBu₃)](PF₆) and [Au(P^tBu₃)₂](PF₆)”, à soumettre.

Willocq. C, Hermans S., Devillers M. et Tinant B., “Crystal structure of a Pd₄ carbonyl triphenylphosphine cluster [Pd₄(CO)₅(PPh₃)₄].2C₄H₈O.CH₃OH”, à soumettre.

b) Communications orales

“Synthesis and use of noble metal clusters as precursors of supported nanoparticles”, *Ph.D. Student’s Day 2007*, le 30 mai 2007, Louvain-La-Neuve.

“Synthesis and use of noble metal clusters as precursors of supported nanoparticles”, *Inanomat meeting – WP3*, le 18 avril 2008, Louvain-La-Neuve.

c) Communications par affiche

Willocq C., Tinant B., Hermans S. et Devillers M., “Towards the synthesis of gold-palladium mixed metal clusters”, *Ph.D. Student’s Day 2006*, le 30 mai 2007, Louvain-La-Neuve. Prix de la meilleure communication par affiche.

Willocq C., Hermans S., Tinant B. et Devillers M., “Synthesis and reduction of new palladium carbonyl phosphine clusters”, *XXII International Conference On Organometallic Chemistry*, du 23 au 28 juillet 2006, Saragosse, Espagne.

Tinant B., Willocq C., Hermans S., et Devillers M., “Detailed characterization of new Pd-based cluster compounds”, *23rd ECM*, le 23 août 2006, Leuven, Belgique.

Willocq C., Vidick D., Hermans S., Delcorte A., Bertrand P. et Devillers M., “Grafting of metal clusters on chemically functionalized active carbon for the synthesis of supported nanoalloys”, *Faraday Discussion 138 : Nanoalloys - From Theory to Application*, du 3 au 5 septembre 2007, Birmingham, Angleterre.

Willocq C., Vidick D., Hermans S., Tinant B., Delcorte A., Bertrand P., Dubois V. et Devillers M., “Synthesis of supported nanoparticles on functionalized active

carbon using noble metal clusters”, *Ph.D. Student’s Day 2008*, le 16 mai 2008, Louvain-La-Neuve.

Willocq C., Vidick D., Hermans S., Tinant B., Delcorte A., Bertrand P., Dubois V. et Devillers M., “Molecular approach for the synthesis of supported nanoparticles on active carbon using noble metal clusters”, *NSTI Nanotech 2008*, du 1 au 5 juin 2008, Boston, U.S.A.

