



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTE DES SCIENCES

UFR STMP

GFD : Chimie et Physicochimie Moléculaire et Théorique

S.C.D. - U.N.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

## Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Chimie et Physicochimie Moléculaires

par

**Fabien MASSICOT**

### **Nanoparticules Mono- ou Bimétalliques à Base de Nickel ou de Palladium : de leur Structure à leur Activité Catalytique**

Soutenue le 7 juillet 2000

<u>Présidente du jury</u> :	Mme. C. GRISON	Professeur, Université Henri Poincaré de Nancy
<u>Rapporteurs</u> :	Mme E. DUNACH	Directeur de Recherches 2 <sup>ème</sup> classe au CNRS Université de Nice
	M. P. GALLEZOT	Directeur de Recherches 1 <sup>ère</sup> classe au CNRS Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon
<u>Examineurs</u> :	M. O. TILLEMENT	Maître de Conférence, Ecole des Mines de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine
	M. R. SCHNEIDER	Maître de Conférence, Université Henri Poincaré, Nancy
	M. Y. FORT	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy (Directeur de Thèse)

UMR CNRS - UHP 7565 - Synthèse Organique et Réactivité  
Faculté des Sciences - Université Henri Poincaré - Nancy I  
BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy Cedex

UMR CNRS - INPL 7584 - Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques  
Ecole des Mines de Nancy - Institut Nationale Polytechnique de Lorraine  
Parc de Saurupt, 54052 Nancy Cedex



*à Virginie et Maxime*

*à mes Parents*

*à ma Grand Mère*

*à Océane, Mathilde et à leurs Parents*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à

Madame Elisabet DUNACH

Directeur de Recherches à l'Université de Nice,

et à

Monsieur Pierre GALLEZOT

Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon,

de l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à

Madame Claude GRISON

Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy,

pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche  
pour son soutien financier.

Je remercie particulièrement

Madame Sylvie DUMARTINEIX  
Chargée d'Affaire à l'ANVAR

et

Madame Raphaëlle MASSEY  
Chargée de Mission à la Délégation ANVAR Lorraine  
pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce sujet de recherche.

Ce travail a été réalisé au

Laboratoire de Synthèse Organique et Réactivité  
de la Faculté des Sciences de l'Université Henri Poincaré de Nancy

et au

Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux Métalliques  
de l'Ecole des Mines de Nancy.

Je prie

Monsieur le Professeur Yves FORT

Directeur du Laboratoire de Synthèse Organique et Réactivité

de bien vouloir accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour  
m'avoir accueilli dans son laboratoire,  
conseillé, encouragé et encadré au cours de ces quatre années

et

Monsieur Jean-Marie DUBOIS

Directeur de Recherches au Laboratoire de Sciences et  
Génie des Matériaux Métalliques

de bien vouloir accepter mes sincères remerciements  
pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche.  
et pour ses conseils éclairés.

Je remercie

Monsieur Raphaël SCHNEIDER

Maître de Conférence au Laboratoire de Synthèse Organique et Réactivité

d'avoir accepté d'assurer l'encadrement de ce travail dès son arrivée au laboratoire. Qu'il accepte toute ma reconnaissance pour ses conseils avisés, sa disponibilité et sa patience.

Mes remerciements vont également à

Monsieur Olivier TILLEMENT

Maître de Conférence au Laboratoire de Sciences et  
génie des Matériaux Métalliques

pour ses conseils avisés, sa disponibilité, ses encouragements  
et l'enthousiasme qu'il a porté à ce travail.



Les études structurales présentées dans ce mémoire  
ont été réalisées en étroite collaboration avec

Mme Sandra Illy-Cherrey  
du Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques  
de l'Ecole des Mines de Nancy

et

M. Jaafar Ghanbaja  
du Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission  
de l'Université Henri Poincaré de Nancy

Je tiens à les remercier tout deux pour l'aide efficace qu'ils ont apporté lors de  
l'analyse des micrographies et des clichés de diffraction électronique des  
différents échantillons ainsi que pour leurs conseils avisés et leur disponibilité.

Je remercie Philippe Gros pour les discussions fructueuses  
que nous avons eues, tant d'un point de vu scientifique que sportif.

Que Sabine trouve ici le témoignage de ma profonde amitié. Qu'elle soit  
remerciée pour son aide et son soutien tout au long de ces quatre années  
passées au laboratoire, dans les bons comme dans les mauvais moments.

Je tiens à également à exprimer à Sandra, avec qui j'ai travaillé pendant quatre  
ans en parfaite entente et complémentarité, mon amitié sincère et ma  
reconnaissance pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide.

Je ne saurais oublier Eric pour son aide et son amitié ainsi que tous mes  
camarades des laboratoires de Synthèse Organique et Réactivité et de Sciences  
et Génie des Matériaux Métalliques pour l'ambiance chaleureuse  
qu'ils ont su instaurer.

Enfin, que soient remerciés

Bernard Reibel, Claude Mathieu et Catherine Antoni pour leur aide efficace,

Madame Eppiger du laboratoire de méthodologie RMN  
pour sa contribution fructueuse

et tous mes camarades des différents laboratoires de la Faculté des Sciences de  
l'Université Henri Poincaré de Nancy pour leur soutien permanent

# - Sommaire -

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

<b>- Introduction Générale -</b>	<b>1</b>
<b>- Chapitre I - Rappels Bibliographiques</b>	<b>4</b>
<b>I . 1 - Introduction</b>	<b>4</b>
<i>I . 1 . 1 - Généralités sur la catalyse</i>	4
<i>I . 1 . 2 - Définition de l'activité d'un catalyseur</i>	5
<i>I . 1 . 3 - Facteurs régissant l'activité catalytique</i>	6
<b>I . 2 - Les méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes</b>	<b>9</b>
<i>I . 2 . 1 - Préparation par réduction chimique</i>	9
<i>I . 2 . 2 - Décomposition thermique d'un précurseur organométallique</i>	11
<i>I . 2 . 3 - Méthodes de Raney et apparentées</i>	11
<i>I . 2 . 4 - Méthodes physiques</i>	11
<b>I . 3 - Préparations des systèmes <math>[M^I(0) - RONa - NaH]</math></b>	<b>13</b>
<i>I . 3 . 1 - Introduction</i>	13
<i>I . 3 . 2 - Préparation des systèmes <math>[M^I(0) - RONa - NaH]</math></i>	13
<i>I . 3 . 3 - Notations des systèmes <math>[M^I(0) - RONa - NaH]</math></i>	14
<b>I . 4 - Propriétés des systèmes <math>[Ni(0) - RONa - NaH]</math> et <math>[Pd(0) - RONa - NaH]</math> et comparaison avec les catalyseurs décrits dans la littérature</b>	<b>16</b>
<i>I . 4 . 1 - Hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques</i>	16
<i>I . 4 . 2 - Réduction de dérivés halogénés</i>	24
<i>I . 4 . 3 - Synthèse de biaryles</i>	35
<i>I . 4 . 4 - Les systèmes bimétalliques</i>	56

<b>- Chapitre II - Etude du Système "Ni" :</b>	
<b>Relation Structure-Réactivité</b>	<b>63</b>
<b>II . 1 - Introduction</b>	<b>63</b>
<b>II . 2 - Influence de la nature du sel métallique précurseur</b>	<b>67</b>
<i>II . 2 . 1 - Influence de la nature du sel métallique sur le temps de préparation du système "Ni"</i>	<i>67</i>
<i>II . 2 . 2 - Influence de la nature du sel métallique sur la réactivité du système "Ni"</i>	<i>69</i>
<i>II . 2 . 3 - Influence de la nature du sel métallique sur la morphologie et la structure des systèmes "Ni"</i>	<i>71</i>
<b>II . 3 - Influence de la nature de l'alcoolate activant</b>	<b>75</b>
<i>II . 3 . 1 - Influence de la nature de l'alcoolate activant sur la réactivité des systèmes "Ni"</i>	<i>75</i>
<i>II . 3 . 2 - Influence de la nature de l'alcoolate activant sur la morphologie et la structure des particules de nickel</i>	<i>77</i>
<b>II . 4 - Influence de la nature du solvant de préparation</b>	<b>78</b>
<i>II . 4 . 1 - Influence de la nature du solvant sur la réactivité du système "Ni" préparé à 65°C</i>	<i>78</i>
<i>II . 4 . 2 - Influence de la nature du solvant de préparation sur la morphologie et la structure des particules de "Ni"</i>	<i>79</i>
<b>II . 5 - Influence de la température de préparation</b>	<b>81</b>
<i>II . 5 . 1 - Influence de la température de préparation du système "Ni" dans le THF</i>	<i>81</i>
<i>II . 5 . 2 - Influence de la température de préparation du système "Ni" dans différents solvants</i>	<i>82</i>
<b>II . 6 - Influence du temps de chauffage</b>	<b>85</b>
<i>II . 6 . 1 - Comparaison de la réactivité de systèmes "Ni" après chauffage</i>	<i>85</i>
<i>II . 6 . 2 - Influence du temps de chauffage sur l'activité et la structure d'un système "Ni"</i>	<i>86</i>
<b>II . 7 - Corrélation entre la réactivité et la taille des particules de structure hc, fauté et cfc</b>	<b>89</b>
<i>II . 7 . 1 - Comparaison des réactivités</i>	<i>89</i>
<i>II . 7 . 2 - Comparaison de taille des particules</i>	<i>90</i>
<b>II . 8 - Conclusion</b>	<b>91</b>



<b>- Chapitre III - Etude et Mise au Point du Système "Ni-Al"</b>	<b>92</b>
<b>III . 1 - Introduction</b>	<b>92</b>
<b>III . 2 - Préparation du système [Ni(0) - Al(0) - RONA - NaH] et étude structurale</b>	<b>94</b>
<i>III . 2 . 1 - Introduction</i>	<i>94</i>
<i>III . 2 . 2 - Préparation du système "Ni-Al"</i>	<i>94</i>
<i>III . 2 . 3 - Etude cinétique de la préparation du réactif "Ni-Al"</i>	<i>95</i>
<i>III . 2 . 4 - Influence de la nature des sels métalliques sur la réactivité du système "Ni-Al"</i>	<i>96</i>
<i>III . 2 . 5 - Etude structurale du système "Ni-Al"</i>	<i>97</i>
<i>III . 2 . 6 - Conclusion</i>	<i>101</i>
<b>III . 3 - Réactivité du système "Ni-Al" comme catalyseur d'hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques</b>	<b>102</b>
<i>III . 3 . 1 - Introduction</i>	<i>102</i>
<i>III . 3 . 2 - Etude exploratoire de l'activité de "Ni-Al" en catalyse d'hydrogénation</i>	<i>102</i>
<i>III . 3 . 3 - Généralisation des propriétés hydrogénantes de "Ni-Al" vis-à-vis de dérivés éthyléniques et acétyléniques</i>	<i>103</i>
<i>III . 3 . 4 - Isomérisation de l'hex-1-ène en présence du réactif "Ni-Al"</i>	<i>104</i>
<i>III . 3 . 5 - Conclusion</i>	<i>105</i>
<b>III . 4 - Réactivité du système "Ni-Al" comme agent de réduction de dérivés halogénés</b>	<b>106</b>
<i>III . 4 . 1 - Introduction</i>	<i>106</i>
<i>III . 4 . 2 - Etude exploratoire des propriétés réductrices du système "Ni-Al"</i>	<i>106</i>
<i>III . 4 . 3 - Généralisation des propriétés réductrices du catalyseur "Ni-Al" vis-à-vis de dérivés halogénés</i>	<i>109</i>
<i>III . 4 . 4 - Utilisation catalytique (10 % mol.) du système "Ni-Al" pour la réaction de réduction de dérivés halogénés</i>	<i>110</i>
<i>III . 4 . 5 - Mécanisme de réduction par le système "Ni-Al"</i>	<i>113</i>
<i>III . 4 . 6 - Conclusion</i>	<i>119</i>
<b>III . 5 - Réactivité du système "Ni-Al" comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques</b>	<b>120</b>
<i>III . 5 . 1 - Introduction</i>	<i>120</i>
<i>III . 5 . 2 - Etude exploratoire de la réactivité du système "Ni-Al-bpy"</i>	<i>121</i>



<i>III . 5 . 3 - Etude des propriétés couplantes des systèmes "Ni-Al-bpy" vis-à-vis de dérivés bromés et chlorés aromatiques</i>	124
<i>III . 5 . 4 - Utilisation catalytique (10 % mol.) du système "Ni-Al-bpy" pour la réaction de couplage de dérivés halogénés aromatiques</i>	125
<i>III . 5 . 5 - Mise au point et utilisation catalytique (10 % mol.) d'un nouveau système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> pour la réaction de couplage de dérivés halogénés aromatiques</i>	135
<i>III . 5 . 6 - Conclusion</i>	137
<b>III . 6 - Conclusion</b>	<b>138</b>

## **Chapitre IV - Développement de Nouveaux Catalyseurs Bimétalliques** **139**

<b>IV . 1 - Introduction</b>	<b>139</b>
<b>IV . 2 - Etude de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>"</b>	<b>141</b>
<i>IV . 2 . 1 - Introduction</i>	141
<i>IV . 2 . 2 - Réactivité et structure de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape</i>	141
<i>IV . 2 . 3 - Réactivité et structure de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes</i>	143
<i>IV . 2 . 4 - Conclusion</i>	146
<b>IV . 3 - Etude de systèmes "Ni-M" (M = Fe, Cu)</b>	<b>147</b>
<i>IV . 3 . 1 - Introduction</i>	147
<i>IV . 3 . 2 - Réactivité et structure de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>"</i>	148
<i>IV . 3 . 3 - Réactivité et structure du système "Ni-Cu"</i>	152
<i>IV . 3 . 4 - Conclusion</i>	153
<b>IV . 4 - Etude de systèmes du type "Pd-M" (M = Al, Cu)</b>	<b>155</b>
<i>IV . 4 . 1 - Introduction</i>	155
<i>IV . 4 . 2 - Réactivité et structure de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape</i>	155
<i>IV . 4 . 3 - Réactivité et structure de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes</i>	157
<i>IV . 4 . 4 - Réactivité et structure du système "Pd-Cu"</i>	160
<b>IV . 5 - Conclusion</b>	<b>162</b>

<b>- Conclusion Générale -</b>	S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES Rue du Jardin Botanique 54600 VILLERS-LES-NANCY	<b>163</b>
<b>- Partie Expérimentale -</b>		<b>165</b>
<b>I - Introduction générale</b>		<b>165</b>
<i>I. 1 - Produits chimiques</i>		<i>165</i>
<i>I. 2 - Matériel</i>		<i>165</i>
<i>I. 3 - Analyses chromatographiques</i>		<i>167</i>
<i>I. 4 - Hydrolyses et traitements des milieux réactionnels</i>		<i>167</i>
<i>I. 5 - Analyses spectroscopiques</i>		<i>167</i>
<i>I. 6 - Caractérisation</i>		<i>168</i>
<b>II - Etude du système "Ni". Relations structure - réactivité</b>		<b>169</b>
<i>II. 1 - Méthodes de préparations des systèmes "Ni" et "Al"</i>		<i>169</i>
<i>II. 2 - Utilisation des systèmes "Ni" et "Al" comme catalyseurs d'hydrogénation</i>		<i>169</i>
<i>II. 3 - Influence de la nature du sel métallique précurseur</i>		<i>169</i>
<i>II. 4 - Influence du temps de chauffage sur l'activité et la structure d'un système "Ni" (Graphiques 3 et 4)</i>		<i>171</i>
<i>II. 5 - Corrélation entre la réactivité et la taille des particules de structures hc, fautée et cfc (Tableau 13)</i>		<i>171</i>
<i>II. 6 - Indexation des clichés de diffraction électronique</i>		<i>172</i>
<b>III - Etude du système "Ni-Al"</b>		<b>175</b>
<i>III. 1 - Préparation du système "Ni-Al" et étude structurale</i>		<i>175</i>
<i>III. 2 - Réactivité des systèmes "Ni-Al" comme catalyseurs d'hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques</i>		<i>176</i>
<i>III. 3 - Réactivité des systèmes "Ni-Al" comme agent de réduction de dérivés halogénés</i>		<i>178</i>
<i>III. 4 - Réactivité des systèmes "Ni-Al" comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques</i>		<i>183</i>
<b>IV - Etude de nouveaux catalyseurs bimétalliques</b>		<b>197</b>
<i>IV. 1 - Préparation des catalyseurs</i>		<i>197</i>
<i>IV. 2 - Etude des nouveaux systèmes bimétalliques</i>		<i>198</i>
<i>IV. 3 - Indexation des clichés de diffraction électronique</i>		<i>199</i>

**- Abréviations -**

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
 Rue du Jardin Botanique  
 54600 VILLERS-LES-NANCY

Å	Angström
atm.	Atmosphère
A.C.	Activité catalytique
BER	Borohydrure Exchange Resine
bpy	2,2'-Bipyridine
cf.	Confert
cfc	Cubique face centrée
COD	1,5-Cyclooctadiène
CPG	Chromatographie Phase Gazeuse
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidèneacétone
DDT	2,2'-Bis(4-chlorophényl)-1,1,1-trichloroéthane
DME	Diméthoxyéthane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
éq.	Equivalent
dppb	1,3-Bis(diphénylphosphino)butane
dppe	diphénylphosphinoéthane
dppf	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
dppp	1,3-Bis(diphénylphosphino)propane
DTBB	4,4'-di- <i>tert</i> -butylbiphényl
E <sub>2</sub>	Elimination de type 2
EDXS	Electron Dispersive X Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
hc	Hexagonale compacte
HMPT	Héxaméthylphosphotriamide
MET	Microscopie Electronique à Transmission
Méthode BET	Méthode Brunauer-Emmett-Teller
% mol.	Pourcentage molaire
P	Pression
nm	Nanomètre
NMP	<i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidinone
Rdt.	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SET	Single Electron Transfert
SN1	Substitution nucléophile de type 1
SN2	Substitution nucléophile de type 2
t. a.	Température ambiante
TEBA	Chlorure de benzyltriéthylammonium
THF	Tétrahydrofurane
TMEDA	Tétraméthyléthylènediamine
TON	TurnOver Number
TPPTS	Triphénylphosphinotrimétasulfonate de sodium



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**- Introduction Générale -**

## - Introduction Générale -

En 1835, le chimiste Suédois Jakob Berzelius inventa le terme de catalyse pour désigner les réactions chimiques dans lesquelles les cinétiques réactionnelles sont accrues par la présence d'une substance additionnelle bien qu'apparemment elles soient non consommées dans les réactions et qu'elles n'interviennent pas dans les bilans réactionnels.<sup>1</sup> Ce terme de catalyse et les phénomènes qu'il caractérise furent largement débattus durant tout le reste du 19<sup>ème</sup> siècle jusqu'à ce que le chimiste Allemand Wilhelm Ostwald en donne une nouvelle définition, généralement acceptée aujourd'hui encore : "Un catalyseur est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans faire parti de ces produits finaux." Un catalyseur agit en formant des intermédiaires réactionnels avec les composés impliqués dans les réactions, intermédiaires qui permettent une voie différente et plus rapide que les réactions non catalysées pour mener aux produits finaux.

La catalyse est aujourd'hui d'une importance vitale. Dans les processus biologiques, les enzymes jouent un rôle de catalyseur. Dans les industries chimique et pétrolière, les processus clés sont basés sur la catalyse. Enfin, dans la chimie environnementale, les catalyseurs sont indispensables pour détruire les polluants induits des rejets des automobiles et des industries.

Si le catalyseur et les espèces chimiques appartiennent à une même phase (par exemple liquide), alors la catalyse est dite "homogène". La catalyse hétérogène, dans laquelle les molécules interagissent sous forme liquide ou gazeuse avec la surface d'un catalyseur solide, est beaucoup plus utilisée dans les processus techniques. L'importance croissante du marché mondial des catalyseurs solides utilisés dans les industries automobiles, pétrolières et dans les autres industries, qui est actuellement de l'ordre de 100 milliards de dollars par an, traduit bien l'importance économique de la catalyse hétérogène.

Un des principaux thèmes de recherche de notre laboratoire est la mise au point et l'utilisation en synthèse de réactifs organométalliques. Ils sont initialement constitués d'un hydruure (NaH ou LiH), d'un alcoolate activant (en général tertiaire) et d'un sel métallique. Lorsque le réactif est prêt à l'emploi, le métal se trouve sous un bas degré d'oxydation, en général zéro. De préparation et de manipulation aisées, ces réactifs ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine des réductions régio-, chimio- ou stéréosélectives de dérivés halogénés, de cétones, d'éthyléniques, de composés nitrés, d'époxydes, ... Ils

<sup>1</sup> Ertl, G. ; Freund, H.J., *Physics Today*, 1999, 32.



sont en outre d'excellents agents de désulfuration ou des réactifs efficaces de couplage symétriques ou mixtes de dérivés halogénés (hétéro)aromatiques. Ils constituent enfin la source de catalyseurs d'hydrogénation ou de carbonylation sous pression normale.

Bien que l'utilité de nos systèmes organométalliques en synthèse ne soit plus à démontrer, quelques points n'ont pas encore été résolus de façon tout à fait satisfaisante. En particulier, le problème de leur utilisation en quantité catalytique lors des réactions de couplage. Nos systèmes ne sont en effet réellement efficaces que lorsqu'ils sont utilisés en quantité stœchiométrique.

La résolution de ces problèmes passe tout d'abord par une meilleure compréhension de nos systèmes. Par ailleurs, une analyse des données de la littérature montre qu'un moyen fréquemment utilisé pour rendre un système catalytique est l'addition dans le milieu réactionnel d'un second métal. Le rôle de cet additif est multiple. Il peut jouer le rôle de diluant du métal initial ou de source électronique, permettre une activation et/ou une meilleure stabilisation des espèces actives et enfin faciliter les transferts électroniques entre le métal actif et le substrat.

Nous avons choisi d'étudier des systèmes préparés à bases de palladium et de nickel, qui sont deux des métaux les plus utilisés en catalyse. Dans une première partie, nous avons rappelé quelques généralités sur les catalyseurs, leurs principales méthodes de préparation et nous avons rassemblé les données de la littérature sur l'utilisation du nickel et du palladium dans les réactions d'hydrogénation catalytique d'hydrocarbures insaturés, de réduction et de couplage de dérivés halogénés.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons étudié un système à base de nickel préparé selon la méthode développée au laboratoire. En nous basant sur la réaction test d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène sous pression normale d'hydrogène, nous avons cherché à cerner les limites de notre méthode de synthèse en étudiant l'influence de la nature des différents constituants (sel précurseur, alcoolate activant, solvant) mais également des conditions de préparation (température de préparation, temps de chauffage) sur sa réactivité. Par ailleurs, afin de mieux comprendre et d'optimiser les propriétés catalytiques, nous l'avons étudié par microscopie électronique à transmission afin de vérifier s'il était possible d'établir une corrélation entre la structure et la morphologie des clusters constitutifs de ce système et sa réactivité.

Dans la troisième partie, nous avons préparé et caractérisé, toujours par microscopie électronique à transmission, un système bimétallique à base de nickel et d'aluminium. Nous avons étudié son activité

comme catalyseur d'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés et comme agent de réduction ainsi que de couplage de dérivés halogénés. Nous avons également vérifié si une utilisation catalytique de ce système était possible pour ces deux dernières réactions.

Enfin, dans la quatrième et dernière partie, nous avons utilisé les informations et les données structurales obtenues dans les deuxième et troisième parties pour mettre au point de nouvelles méthodes de préparation de systèmes bimétalliques à base de nickel ou de palladium et d'un métal oxophile tel que l'aluminium, le fer ou le cuivre. Là encore les réactifs obtenus ont été testés dans les réactions test d'hydrogénation catalytique du styrène en éthylbenzène et du cyclooctène en cyclooctane et ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**- Chapitre I -**  
**Rappels bibliographiques**



# - Chapitre I -

## Rappels bibliographiques

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### I . 1 - Introduction

#### *I . 1 . 1 - Généralités sur la catalyse*

Un catalyseur, qui peut être un corps simple ou bien un système complexe de plusieurs composés, est défini généralement comme un composé chimique qui affecte la vitesse d'une réaction chimique sans être modifié chimiquement à la fin du processus.

On distingue 3 types de catalyse :

- La catalyse homogène : Le catalyseur et les réactifs se trouvent dans une même phase chimique, liquide en général.
- La catalyse hétérogène : Les réactifs sont des gaz ou des liquides et le catalyseur est un solide. La réaction a alors lieu par adsorption des réactifs à la surface du catalyseur.
- La catalyse enzymatique : Le catalyseur est une enzyme.

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins un réactif un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et régénérer le catalyseur.

L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée. Il peut ainsi avoir une énorme influence sur la vitesse de certaines réactions et sur le déroulement de certains processus complexes. Ainsi, lorsque le système chimique peut évoluer de plusieurs manières, le catalyseur peut favoriser un processus au détriment d'un autre.

Dans le cadre de ce mémoire, nous ne considérerons que les catalyseurs hétérogènes. Les propriétés d'un tel catalyseur sont définies essentiellement par son activité catalytique et sa sélectivité.

### ***I. 1. 2 - Définition de l'activité d'un catalyseur***

Le premier critère permettant de comparer des catalyseurs entre eux est la mesure de la vitesse d'une réaction réalisée dans des conditions définies (pression, température, masse de catalyseur). Cependant, cette seule vitesse de réaction ne permet pas de faire des comparaisons dans l'absolu, à moins qu'elle ne soit ramenée à une unité de volume, de masse ou de surface du catalyseur. Aussi, depuis quelques années, l'activité d'un catalyseur est définie par la fréquence de rotation  $N$  ou "TurnOver Number" (TON) ; Boudart et Djega-Mariadassou<sup>2</sup> l'ont défini comme étant "le nombre de parcours réactionnels (ou de molécules transformées), par site catalytique et par unité de temps, pour une réaction à une température, une pression et une composition de réactifs donnés et pour un degré d'avancement bien défini". Ainsi, si  $S$  représente le nombre de sites actifs du catalyseur,  $N$  est caractérisée par l'équation :

$$N = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt} \quad (\text{unité : s}^{-1})$$

Malheureusement, en catalyse hétérogène, il n'existe pas de méthode qui permette de déterminer réellement le nombre de ces sites actifs. La seule valeur que l'on puisse déterminer est le nombre total d'atomes métalliques susceptibles d'entrer en contact avec les réactifs. Cependant, le nombre de sites actifs n'est pas égal au nombre d'atomes métalliques exposés car un site actif peut être constitué de plusieurs atomes. De plus, tous les sites actifs ne sont pas forcément identiques et une molécule peut s'adsorber de façon différente et réagir sur chaque type de site avec une vitesse différente. C'est pourquoi, en catalyse hétérogène,  $N$  est souvent déterminée en assimilant  $S$  au nombre d'atomes superficiels, lequel est généralement obtenu par chimisorption, diffraction des rayons X ou encore grâce à la microscopie électronique. Il en résulte que la fréquence de rotation ainsi déterminée sera une valeur moyenne et une limite inférieure de l'activité. Il est enfin important de noter que  $N$  est une vitesse, exprimée en  $s^{-1}$ , non une constante de vitesse, et que par conséquent, sa valeur dépend des conditions de pression, de composition de la charge, des produits et de la température.

Pour notre part, de par la taille des particules préparées et la nature de nos systèmes (voir Chapitre II), il ne nous a pas été possible de déterminer ce nombre d'atomes superficiels. Aussi, nous avons caractérisé la réactivité de nos catalyseurs par une activité catalytique (A.C.), calculée comme le TurnOver Number, mais en prenant en compte dans notre calcul non pas seulement les atomes exposés mais le nombre d'atomes correspondant à la quantité totale de catalyseur introduite dans le milieu réactionnel. La valeur de cette activité catalytique est donc une valeur largement inférieure à celle du

<sup>2</sup> Boudart, M ; Djega-Mariadassou, G, *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, ed. Masson, 1982.



TurnOver Number tel que l'a définie par Boudart et Djega-Mariadassou. Enfin, par souci de bien nous différencier de la fréquence de rotation  $N$ , nous exprimerons dans ce mémoire les activités catalytiques (A.C.) en mmoles de substrat transformés par minutes et par mmoles de catalyseur.

### I. 1. 3 - Facteurs régissant l'activité catalytique

En catalyse hétérogène, les catalyseurs les plus actifs sont constitués par les métaux du groupe VIII et, dans une moindre mesure, du groupe Ib de la classification périodique des éléments (Tableau 1).

**Tableau 1 : Les éléments de transition de la classification périodique**

<i>IIIb</i>	<i>IVb</i>	<i>Vb</i>	<i>VIb</i>	<i>VIIb</i>	<i>VIII</i>	<i>VIII</i>	<i>VIII</i>	<i>Ib</i>
Sc	Ti	V	Cr	Mn	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>
La - Lu	Hf	Ta	W	Re	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>
Ac - Lr	Rf / Ku	Ha / Ns						

La réaction mettant en présence un solide (le catalyseur) et des liquides ou des gaz (les réactifs), toute réaction doit être précédée de l'adsorption d'au moins un des réactifs sur la surface active. D'après le postulat de Taylor, cette étape constitue une phase d'activation indispensable à la réaction.<sup>3</sup> L'intensité de cette fixation, qui peut être plus ou moins importante, dépend à la fois du réactif et de la surface du métal. Par conséquent, elle dépend à la fois des structures électronique et géométrique des espèces mises en présence.

#### I. 1. 3. 1 - Le facteur électronique

La structure électronique des éléments de transitions présente des caractéristiques remarquables. En particulier, leur couche de valence n'étant pas saturée, ils possèdent des orbitales d vacantes. Depuis quelques années, certains auteurs ont pu mettre en évidence une certaine corrélation entre l'activité catalytique et le pourcentage de caractère d de la liaison métallique.<sup>4</sup> De plus, on peut remarquer que les métaux les plus actifs sont ceux qui fixent "idéalement" les réactifs à leur surface, autrement dit suffisamment fortement pour qu'ils soient activés mais pas trop pour que le substrat puisse se désorber après réaction. Ainsi, on peut penser que les éléments Ib de la classification périodique sont des éléments peu actifs car ils chimisorbent trop faiblement les réactifs, et qu'au contraire les autres éléments de

<sup>3</sup> Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 578.

<sup>4</sup> Anderson, J.R., *Structure of metallic catalysts*, Academic Press, **1975**, New-York.

transition (colonnes Ib à VIIb) fixent trop énergétiquement les molécules à leur surface pour qu'elles puissent se recombinaer puis se désorber.

### I . 1 . 3 . 2 - Le facteur géométrique

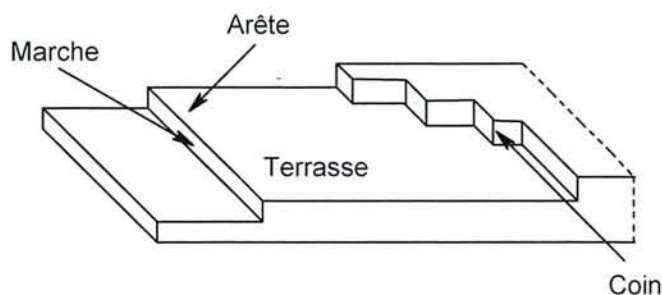
On a longtemps pensé que pour qu'une réaction (d'hydrogénation par exemple) catalytique puisse avoir lieu, il devait exister une certaine adéquation géométrique entre les réactifs et le catalyseur.<sup>5</sup> Cependant, depuis quelques années, cette théorie a tendance à être abandonnée au profit de deux nouvelles approches qui semblent mieux refléter la réalité :

- Le modèle du centre actif : l'activité serait due à certains atomes de surface occupant des positions particulières (atomes de sommets, d'arêtes, de coins), et ayant un potentiel plus élevé que celui de la masse du cristal.
- Le modèle des ensembles : selon cette théorie, la totalité de la surface métallique est active, le site réactionnel étant constitué d'un nombre déterminé d'atomes de métal qui varie selon le type de réaction.

**Le modèle du centre actif** : Selon ce modèle, l'activité catalytique est liée à la présence, à la surface des particules, de "centres" ou "sites" actifs qui seraient le résultat de défauts de structure du métal (vacantes ou dislocation) ou d'arrangements particuliers d'atomes de coins, de surface ou d'arêtes.

La Figure 1 représente schématiquement quelques défauts de structure.

**Figure 1 : Représentation schématique de quelques défauts de structure d'un cristal**



Cette hypothèse a été fortement étayée par certains travaux sur des monocristaux. Ainsi, Martin et coll. ont montré que, dans beaucoup de réactions, la face cristalline la plus dense (111) est nettement moins active que les faces moins denses.<sup>6</sup>

Il existe de nombreuses réactions pour lesquelles l'activité du catalyseur ne peut pas uniquement être reliée à l'aire métallique totale. Ceci a conduit Boudart<sup>7</sup> à classer les réactions en deux groupes :

<sup>5</sup> Balandin, A. A., *Adv. in Catal.*, 1969, 19, 1.

<sup>6</sup> Imelik, B. ; Martin, G. A. ; Renouprez, A.J., *Catalyse par les métaux*, éd. CNRS, 1984.

<sup>7</sup> Boudart, M., *Adv. in Catal.*, 1969, 19, 1.



- Les réactions sensibles à la structure, dont la vitesse dépend de l'état de surface du catalyseur.
- Les réactions insensibles à la structure, dont la vitesse est directement proportionnelle à l'aire métallique du catalyseur.

Cependant, un certain nombre de résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer par le modèle du centre actif. Ainsi, dans beaucoup de systèmes catalytiques, tels les systèmes catalytiques à bases d'or,<sup>8</sup> l'activité par unité d'aire croît lorsque le diamètre des grains augmente jusqu'à 4 nm environ ; or, lorsque la taille augmente, la proportion d'atomes de surfaces diminue et par conséquent le nombre d'atomes de sommet ou d'arête diminue.

**Le modèle des ensembles** : Dans ce modèle proposé par Martin,<sup>9</sup> le site réactionnel est un ensemble d'atomes métalliques adjacents et libres. Le nombre d'atomes métalliques impliqués dépend du type de réaction considérée. L'activité du catalyseur est donc liée à la probabilité de trouver un ensemble de X atomes métalliques adjacents et libres.

Ce modèle est en accord avec un certain nombre de faits expérimentaux. Il prévoit parfaitement la baisse de réactivité liée à l'ajout d'un métal de transition Ib dans un métal du groupe VIII, telle que celle qui a été observée dans les alliages Ni-Cu.<sup>10</sup> En jouant le rôle d'un "diluant" inerte, le cuivre diminue le nombre d'atomes adjacents et donc le nombre d'ensembles actifs du nickel. Ainsi, dans le cas de l'hydrogénation du benzène, pour des particules d'alliage Ni-Cu de taille inférieure à 6 nm, l'addition de cuivre conduit qualitativement aux mêmes effets que la diminution de la taille des particules.<sup>10</sup>

Cependant, là encore, certaines réactions ne peuvent s'expliquer par ce modèle, en particulier la sensibilité négative observée par plusieurs auteurs sur le platine. En fait, on peut penser, comme le propose Martin,<sup>6</sup> que chaque processus catalytique est un cas particulier, pour lequel on peut utiliser soit l'un de ces deux modèles, soit une combinaison des deux. Ainsi, dans certaines réactions, le site actif peut être constitué par plusieurs atomes dont certains peuvent avoir une localisation particulière (atomes de coin ou d'arête).

<sup>8</sup> Valden, M. ; Lai, X. ; Goodman, D.W., *Science*, **1998**, 281, 1647.

<sup>9</sup> Martin, G.A., *Catalyse hétérogène par les métaux : rôle des ensembles métalliques*, Entre. At. Cristal. Agregats ; Ec. Ete. Mediteur. Etats Surf. Liaison Chim., 4<sup>th</sup>, **1981**.

<sup>10</sup> Martin, G.A. ; Dalmon, J.A., *J. Catal.*, **1982**, 75, 233.

<sup>6</sup> Imelik, B. ; Martin, G. A. ; Renouprez, A.J., *Catalyse par les métaux*, éd. CNRS, **1984**.

## I. 2 - Les méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes

La préparation de poudres métalliques divisées (utilisées en catalyse ou non) peut être effectuée par plusieurs méthodes. Selon la méthode de synthèse employée, il est possible d'obtenir de très petites particules dont la taille peut varier du nanomètre au micron.

On distingue quatre types de procédés de préparation.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### I. 2. 1 - Préparation par réduction chimique

**Réduction par l'hydrogène** : Bien que ce soit le plus ancien procédé de préparation de catalyseurs métalliques, il reste actuellement le plus employé. Mis au point par Sabatier et Senderens,<sup>11</sup> il consiste à réduire un oxyde ou un halogénure métallique au moyen d'hydrogène moléculaire à haute température (généralement comprise entre 573°K et 673°K). L'inconvénient majeur de ce type de préparation est lié aux températures élevées nécessaires pour obtenir un taux de réduction suffisant du métal. Ces hautes températures favorisent le frittage et ont donc pour conséquence une augmentation de la taille des particules métalliques obtenues.

**Réduction hydrothermale** : Il est possible de réduire les hydroxydes de nombreux métaux de transitions à hautes températures (de 453°K à 523°K) et sous pression (250 atm.) à l'aide d'acide formique. Dans ces conditions réactionnelles, l'acide formique se décompose pour donner de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, générant par la même une atmosphère réductrice permettant la transformation des hydroxydes métalliques. Les particules obtenues, d'une taille généralement supérieure au micron, présentent une très bonne régularité morphologique et sont sensibles au frittage.<sup>12</sup>

**Réduction par électrolyse, photolyse ou assistée par irradiation micro-ondes** : Un sel soluble peut être réduit par l'hydrogène formé lors de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, la réduction du sulfate de nickel en solution aqueuse permet la préparation de particules métalliques d'une taille variant de 10 à 20 nm.<sup>13</sup> Il est également possible de réduire certains oxydes par irradiation avec un rayonnement ultra-violet (254 nm) à température ambiante.<sup>14</sup> Enfin, des particules de 4 à 12 nm peuvent être préparées par réduction

<sup>11</sup> Sabatier, P. ; Senderens, J.B. , *C.R. Acad. Sci.* **1897**, 124, 616.

<sup>12</sup> Kutty, T.R.N. ; Tareen, J.A.K. ; Basavalingu, B. ; Puttaraju, B., *Mater. Lett.* **1982**, 1, 67.

<sup>13</sup> Marignier, J.L. ; Belloni, J. ; Delcourt, M.O. ; Chevalier, J.P., *Nature (London)* **1985**, 317, 344.

<sup>14</sup> (a) Fleisch, T.H. ; Mains, G.J., *App. Surf. Sci.* **1982**, 10, 50. (b) Fleisch, T.H. ; Mains, G.J., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5317.



d'hydroxyde de nickel à l'aide d' $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , en utilisant les irradiations micro-ondes comme source de chauffage.<sup>15</sup>

**Réduction en solution d'un sel ou d'un complexe métallique** : Ce type de procédé consiste à utiliser un réducteur (en général un métal, libre ou sous forme organométallique) moins électronégatif que le sel métallique précurseur. Les réductions sont effectuées dans des conditions douces, en solution aqueuse ou organique. Les agents réducteurs les plus utilisés sont les métaux alcalins, mais l'utilisation d'autres métaux à bas potentiel oxydoréducteur est possible. Enfin, on peut employer d'autres types de réducteur, notamment les hydrures. Le Tableau 2 regroupe les principales méthodes de réduction de sels de nickel (II) en solution mentionnées dans la littérature.

**Tableau 2 : Principales méthodes de réduction en solutions de sels de nickel II**

Précurseur métallique	Réducteur	Solvant	taille (nm)	Remarque	Références
$\text{NiBr}_2$	K	$\text{NH}_3$ liquide	-	-	16
$\text{MX}_2$	Na, K	THF, glyme	-	(a)	17, 18, 19, 20, 21, 22
$\text{NiBr}_2$	Mg	THF	3 – 75	-	23
$\text{NiCl}_2$	Zn, Al	$\text{H}_2\text{O}$	4 - 7	(b)	24, 25, 26
$\text{NiCl}_2, \text{Ni}(\text{OAc})_2$	$\text{NaBH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$ , éthanol	-	(c)	27, 28, 29
$\text{Ni}(\text{Acac})_2$	Hydrazine	éthanol	-	-	30
sel métallique	Polyol (d)	Polyol (d)	-	-	31
$\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	Al		-	-	32, 33

(a) M = Mg, Zn, In, Cr, Ni, Pd, Pt, Co, Fe ; X = I, Br, Cl. (b) contient Zn et ZnO (ou Al et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). (c) contient du bore (7 à 8%). (d) éthylène glycol ou diéthylène glycol.

<sup>15</sup> Wada, Y. ; Kuramoto, H. ; Sakata, T. ; Mori, H. ; Sumida, T. ; Kitamura, T. ; Yanagida, S., *Chem. Lett.*, **1999**, 607.

<sup>16</sup> Watt, G.W. ; Roper, W.F. ; Parker, S.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5791.

<sup>17</sup> Leprince, J.B. ; Collignon, N. ; Normant, H., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, *34*, 367.

<sup>18</sup> Rieke, R.D. ; Hudnall, P.M., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7178.

<sup>19</sup> Rieke, R.D. ; Uhm, S.J. ; Hudnall, P.M., *J.C.S. Chem. Comm.* **1973**, 269.

<sup>20</sup> Chao, L.C. ; Rieke, R.D., *J. Organometal. Chem.* **1974**, *76*, C64.

<sup>21</sup> Rieke, R.D. ; Ofefe, K. ; Fischer, E.O., *J. Organometal. Chem.* **1974**, *76*, C19.

<sup>22</sup> Kavaliunas, A.V. ; Taylor, A. ; Rieke, R.D., *Organometallics* **1983**, *2*, 377.

<sup>23</sup> Alphonse, P. ; Brieu, M. ; Gillet, M. ; Mauret, P., *J. Chem. Phys.* **1988**, *85*, 669.

<sup>24</sup> Urushibara, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1952**, *25*, 280.

<sup>25</sup> Hata, K. ; Taira, S. ; Motoyama, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 776.

<sup>26</sup> Motoyama, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 232.

<sup>27</sup> Paul, R. ; Buisson, P. ; Joseph, N., *C.R. Acad. Sc. série C* **1951**, 232, 627.

<sup>28</sup> Brown, C.A., *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1900.

<sup>29</sup> Brown, C.A. ; Ahuja, U.K., *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2226.

<sup>30</sup> Blanc, B. ; Fouilloux, P., *C.R. Acad. Sc. série C* **1975**, *281*, 15, 603.

<sup>31</sup> Fievet, F. ; Lagier, J.P. ; Figlarz, M., *MRS Bulletin* **1989**, *13*, 29.

<sup>32</sup> Sarmah, B.K. ; Barua, N.C., *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 8587.

<sup>33</sup> Bezbarua, M.S. ; Bez, C. ; Barua, N.C., *Chem. Lett.*, **1999**, 325.

### ***I. 2. 2 - Décomposition thermique d'un précurseur organométallique***

Par thermolyse de métaux carbonylés (Fe, Co, Ni), il est possible d'obtenir des particules métalliques dont la taille est de l'ordre du micron, voire inférieure si la réaction a lieu en solution.<sup>34</sup>

### ***I. 2. 3 - Méthodes de Raney et apparentées***

Le nickel de Raney, décrit pour la première fois en 1927, reste un des catalyseurs d'hydrogénation les plus utilisés aujourd'hui, en particulier dans l'industrie chimique. En effet, sa très bonne réactivité vis à vis de nombreux substrats et son excellente résistance à la désactivation font de lui le catalyseur idéal pour la pétrochimie et la chimie des grands intermédiaires.

Il est préparé à partir d'un alliage nickel-aluminium que l'on attaque par une solution de soude, ce qui entraîne la solubilisation de l'aluminium sous forme d'aluminate et la précipitation du nickel métallique.<sup>35</sup>

La séparation des deux éléments de l'alliage n'est pas complète : le précipité métallique de nickel obtenu contient de l'oxyde d'aluminium (Bayerite). Cependant, la présence de cet oxyde n'est pas néfaste aux propriétés catalytiques du nickel de Raney puisqu'elle permet d'accroître la résistance des particules au frittage, qui est une cause de la désactivation.<sup>36</sup>

La méthode de préparation mis au point par Raney a été modifiée et améliorée par la suite pour conduire à des catalyseurs plus actifs, en particulier par Mozingo<sup>37</sup> et Adkins et coll.<sup>38</sup>

### ***I. 2. 4 - Méthodes physiques***

Il existe de nombreuses autres méthodes de préparation permettant l'obtention de petites particules métalliques. Il est difficile de toutes les citer, aussi nous ne parlerons ici que des plus connues.

La vaporisation d'un métal (par chauffage au voisinage de son point de fusion sous un vide très poussé) permet la préparation de particules très fines à condition de stopper leur croissance.

Ceci peut être réalisé de plusieurs manières :

<sup>34</sup> Papirer, E., *C.R. Acad. Sc. série C* **1977**, 285, 73.

<sup>35</sup> Raney, M., *U.S. Patents* 1 563 587, **1926** ; 1 628 190, **1927** ; 1 915 473, **1933**.

<sup>36</sup> (a) Freel, J. ; Pieters, W.J.M. ; Anderson, R.B., *J. Catal.* **1970**, 16, 281. (b) Robertson, S.D. ; Anderson, R.B., *J. Catal.* **1971**, 23, 286. (c) Fouilloux, P. ; Martin, G.A. ; Renouprez, A.J. ; Maraweck, B. ; Imelik, B. ; Prettre, M., *J. Catal.* **1972**, 25, 212. (d) Mac Nab, J.I. ; Anderson, R.B., *J. Catal.* **1973**, 29, 328.

<sup>37</sup> Mozingo, R., *Org. Synthesis* **1941**, 21, 15.

<sup>38</sup> (a) Pavlic, A.A. ; Adkins, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1471. (b) Adkins, H. ; Pavlic, A.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 3039. (c) Adkins, H. ; Billica, H.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 695.

- par co-condensation de vapeurs métalliques et de vapeurs d'hydrocarbures à 77°K puis réchauffement progressif jusqu'à la température ambiante. On obtient ainsi des particules dont la taille varie entre 1,5 et 4 nm selon l'hydrocarbure utilisé.<sup>39</sup>
- par dépôt du métal à basse température sur un film d'une substance qui se sublime ensuite lors de la phase de réchauffement. On peut ainsi obtenir des particules de 10 à 30 nm.<sup>40</sup>

La pulvérisation cathodique, le dépôt électrolytique sont des méthodes qui sont également utilisées pour obtenir de petites particules métalliques. Cependant, elles ne sont habituellement pas employées pour la préparation de catalyseurs.

---

<sup>39</sup> (a) Klabunde, K.J. ; Davis, S.C. ; Hattori, H. ; Tanaka, Y., *J. Catal.*, **1978**, *54*, 254. (b) Davis, S.C. ; Severson, S.J. ; Klabunde, K.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3024. (c) Scott, B.A. ; Plecenik, R.M. ; Cargill, G.S. ; Mac Guire, T.R. ; Sherd, S.R., *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1252.

<sup>40</sup> Akira, H., *Jpn. Kokai Tokyo Koho* **1985**, *60*, 155, 609.



### I. 3 - Préparations des systèmes $[M^I(0) - RNa - RNa]$

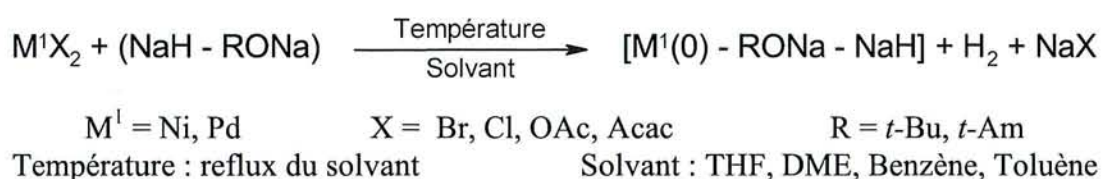
#### I. 3.1 - Introduction

Les propriétés physiques et catalytiques des particules métalliques sont directement liées à leur morphologie. Un contrôle de celle-ci est donc nécessaire lorsqu'on recherche une propriété particulière. Il est possible de contrôler la nucléation et la croissance des particules métalliques par un choix judicieux des conditions réactionnelles de préparation et en particulier de la température.<sup>41</sup>

En catalyse hétérogène, les réactions ont lieu à l'interface solide-liquide ou solide-gaz. En l'occurrence, pour une quantité de métal donnée, un catalyseur est d'autant plus actif que sa surface métallique est grande et donc que les particules dont il est constitué sont petites et bien dispersées. Les procédés de réduction à haute température par l'hydrogène moléculaire ne permettent pas l'obtention de poudre dont la dispersion soit très élevée, à moins d'employer un support tel que  $Al_2O_3$ .<sup>42</sup> De plus, les conditions thermiques dures peuvent entraîner la destruction des ligands et des contre ions du sel métallique précurseur, provoquant par la même une pollution de la surface métallique par les résidus formés. Par contre, l'emploi de méthodes de préparations plus douces permet une meilleure dispersion des particules et préserve les ligands et les contre ions. Les méthodes de réduction en solution sont en particulier mieux adaptées à la préparation de très petites particules, la variation et le contrôle des conditions opératoires étant plus aisées.

#### I. 3.2 - Préparation des systèmes $[M^I(0) - RNa - NaH]$

Il y a une vingtaine d'années, une telle méthode de préparation a été mise au point au sein de notre laboratoire. Ce procédé consiste à réduire un sel métallique précurseur dans un solvant organique, à température de reflux du solvant, à l'aide d'un hydrure alcalin activé par un alcoolate préparé *in situ*. L'hydrure de sodium activé est le réducteur le plus couramment employé. La préparation des clusters métalliques peut donc être décrite par le schéma suivant :



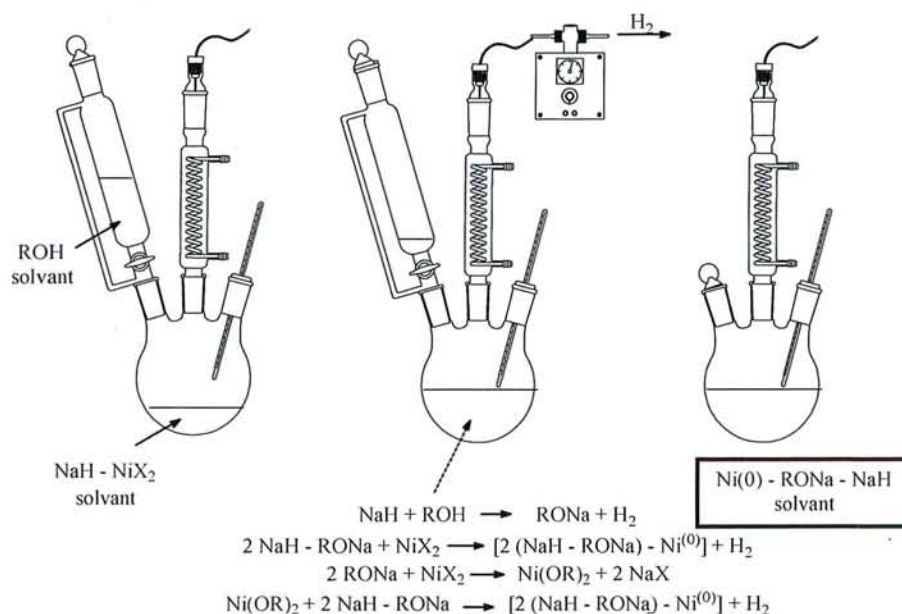
<sup>41</sup> (a) Davis, S.C. ; Klabunde, K.J., *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 153. (b) Palmer Jr., M.B. ; Vannice, M.A., *J. Chem. Biotechnol.*, **1980**, 30, 205. (c) Huang, Y. ; Schwartz, J.A., *Appl. Catal. A. : General*, **1987**, 30, 239.

<sup>42</sup> Fujitani, T. ; Ueki, O. ; Echigoya, E., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1989**, 62, 2753.



Le montage de préparation d'un système Ni est représenté sur la Figure 2.

**Figure 2 : Schéma de préparation d'un système "Ni"**



Le système, une fois préparé, se présente sous la forme d'une suspension colloïdale noire, stable, non pyrophorique et non décantable. Il est composé de particules de nickel au degré d'oxydation zéro<sup>43</sup> qui présentent une taille moyenne de 1 nm.<sup>44</sup> Nous reviendrons plus précisément sur la caractérisation des réactifs "Ni" au chapitre II de ce mémoire.

### I. 3. 3 - Notations des systèmes $[M^1(0) - RNa - NaH]$

Avant d'aller plus loin dans la présentation de nos systèmes, il est important de fixer un certain nombre de conventions que nous avons choisi au cours de notre étude.

Les systèmes  $[M^1(0) - RNa - NaH]$  sont symbolisés sous la forme "M<sup>1</sup>", ou M<sup>1</sup> représente le métal réduit au degré d'oxydation zéro. Si le système préparé est un système bimétallique, il est symbolisé par "M<sup>1</sup>-M<sup>2</sup>" où M<sup>1</sup> et M<sup>2</sup> représentent les métaux au degré d'oxydation zéro. Enfin, si le système est préparé en présence d'un ligand, il est symbolisé par "M<sup>1</sup>-L" ("M<sup>1</sup>-M<sup>2</sup>-L" dans le cas d'un système bimétallique) où L représente le ligand utilisé.

Les proportions relatives des constituants jouent un rôle important dans les propriétés de nos systèmes. Les proportions sont représentées sous la forme : (x/y/z) où x représente la quantité d'hydrure demeurant dans le système après préparation, y celle de l'alcoolate et z celle du métal au degré

<sup>43</sup> Brunet, J.J. ; Besozzi, D. ; Courtois, A. ; Caubère, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 7130.

<sup>44</sup> Gallezot, P. ; Leclercq, C. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Mol. Cat.*, **1994**, 93, 79.

d'oxydation zéro. Il est important de remarquer que la quantité initiale d'hydrure est en fait égale à  $(x+y+nz)$ , puisque  $y$  correspond à l'alcoolate préparé *in-situ* et qu'il faut  $n$  équivalents de NaH pour réduire 1 équivalent de  $M^IX_n$ .

Lorsque le système est un bimétallique du type " $M^I-M^2$ ", les proportions sont représentées sous la forme  $(x/y/z/u)$  où  $z$  et  $u$  représente respectivement les proportions des métaux  $M^I$  et  $M^2$  au degré d'oxydation zéro. Enfin, lorsque le système est préparé en présence d'un ligand, les proportions sont représentées sous la forme  $(x/y/z/t)$  ( $(x/y/z/u/t)$  dans le cas d'un système bimétallique) où  $t$  représente la proportion du ligand. Ainsi, dans le cas d'un système "Ni-Al-bpy", les proportions  $(2/2/1/1/4)$  signifient : système constitué de 2 éq. de NaH, 2 éq. de RONa, 1 éq. de Ni(0), 1 éq. de Al(0) et 4 éq. de 2,2'-bipyridine.

S.C.D. - U.N.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

## I . 4 - Propriétés des systèmes [Ni(0) - RONA - NaH] et [Pd(0) - RONA - NaH] et comparaison avec les catalyseurs décrits dans la littérature

### I . 4 . 1 - Hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques

S.C.D. - U.M.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

#### I . 4 . 1 . 1 - Introduction

Depuis que Sabatier a découvert en 1897 le pouvoir réducteur sous atmosphère d'hydrogène de particules de nickel finement divisées,<sup>11</sup> l'hydrogénation catalytique de composés organiques est devenue un outil important de la synthèse organique. L'utilisation de catalyseurs d'hydrogénation pour la réduction de doubles et de triples liaisons a trouvé de nombreuses applications. A titre d'exemple, l'hydrogénation partielle de composés acétyléniques en oléfines de stéréochimie Z est une des étapes clef de nombreuses synthèses de produits naturels, telles que celles de phéromones,<sup>45</sup> de sucres,<sup>46</sup> de leucotriènes,<sup>47</sup> ou de prostaglandines.<sup>48</sup>

De nombreux catalyseurs homogènes permettent l'hydrogénation partielle d'alcyne : Li dans le THF,<sup>49</sup> Na/BF<sub>3</sub> dans la diglyme,<sup>50</sup> l'hydrure de diisobutylaluminium et le méthyllithium,<sup>51</sup> certains chloroboranes,<sup>52</sup> le chlorure de palladium dans le DMF,<sup>53</sup> l'association zinc-cuivre,<sup>54</sup> des complexes au ruthénium,<sup>55</sup> l'iodure de cuivre,<sup>56</sup> etc. Mais aucuns d'eux n'a pu se substituer aux catalyseurs hétérogènes à base de palladium ou de nickel.

De nombreux métaux de transitions possèdent une activité extrêmement intéressante en catalyse hétérogène.<sup>57</sup> Cependant, dans le cadre de ce chapitre bibliographique, nous ne développerons que les

<sup>11</sup> Sabatier, P. ; Senderens, J.B., *Compt. Rend.*, **1897**, 124, 1358.

<sup>45</sup> Mori, K., *The Total Synthesis of Natural Products* ; ApSimon, J., Ed. ; Wiley Interscience : New York, **1981**, 4, 1.

<sup>46</sup> Jones, J.K. ; Szaned, W.A., *The Total Synthesis of Natural Products* ; ApSimon, J., Ed. ; Wiley Interscience : New York, **1981**, Vol. 4, p 9.

<sup>47</sup> Rosenberger, M. ; Newkom, C. ; Aig, E.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3656.

<sup>48</sup> Stork, G. ; Raucher, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1583.

<sup>49</sup> Levin, G. ; Jagur-Grodzinski, J. ; Szwarc, M., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1702.

<sup>50</sup> Brown, H.C. ; Zweifel, G.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 1512.

<sup>51</sup> Zweifel, G. ; Steele, R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5085.

<sup>52</sup> (a) Brown, H.C. ; Ravindran, N., *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 1617. (b) Brown, H.C. ; Gupta, S.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4370.

<sup>53</sup> Sisak, A. ; Ungvary, F., *Chem. Ber.*, **1976**, 106, 531.

<sup>54</sup> Sondengam, B.L. ; Charles, G. ; Akam, T.M., *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 1069.

<sup>55</sup> Schrock, R.R. ; Osborn, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2143.

<sup>56</sup> Crandall, J.K.N. ; Collonges, F., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 4089.

<sup>57</sup> Freifelder, M., *Practical Catalytic Hydrogenation - Techniques and Applications*, 1970, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.



systèmes préparés à base de nickel et de palladium. Nous effectuerons également quelques rappels sur les systèmes à base d'hydrures métalliques permettant la réduction de doubles et de triples liaisons carbone-carbone.

#### I . 4 . 1 . 2 - Les systèmes à base de nickel

Les hydrogénations à haute pression en présence de nickel ont été pour la première fois étudiées par Ipatieff en 1904.<sup>58</sup> Le développement du nickel de Raney,<sup>35</sup> décrit pour la première fois en 1926 puis amélioré et étudié par la suite par Covert,<sup>59</sup> Adkins<sup>60,38</sup> et Mozingo<sup>37</sup> a permis de rendre moins vigoureuses les conditions de réactions. Ce système, basé sur l'emploi d'un alliage nickel-aluminium (voir § I . 2 . 3) et dont il existe plusieurs méthodes de préparations,<sup>38b</sup> est encore largement employé aujourd'hui, particulièrement dans l'industrie. Les systèmes les plus actifs, W-6 et W-7, sont utilisés sous une pression d'hydrogène de 2 à 3 atmosphères. Malheureusement, les catalyseurs ne sont actifs que pendant une faible période. Adkins rapporte que son stockage à basse température permet de maintenir son activité pendant à peu près 2 semaines. De plus, les catalyseurs de Raney sont fortement pyrophoriques. L'utilisation d'un catalyseur W-6 sous haute pression et à une température supérieure à 100°C devient rapidement incontrôlable.

Lorsqu'ils sont fraîchement préparés, les catalyseurs W-6 permettent non seulement l'hydrogénation de nombreux groupements fonctionnels (nitrile, nitro, aldéhyde, cétone) mais également la conversion de la quinoléine en 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine et celle du naphthol en tétrahydronaphthol. A haute pression, ils peuvent être utilisés pour hydrogénéoliser les esters en alcools. Les nickels de Raney W-7 donnent de très bons résultats avec les cétones, les phénols et les nitriles, pour lesquels la présence d'une base alcaline est bénéfique.

On trouve dans la littérature d'autres méthodes de préparation de particules de nickel. Burgess et Eastes décrivent en 1941 la préparation de particules de nickel par réduction de sels de nickel (chlorures, bromures, thiocyanates, acétates, cyanures) à l'aide de métaux (Na, K, Ca) dissout dans l'ammoniac

<sup>58</sup> Ipatieff, V., *Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures*, Macmillan Co., 1932, New York.

<sup>35</sup> Raney, M., U.S. Patents 1 563 587, 1926 ; 1 628 190, 1927 ; 1 915 473, 1933

<sup>59</sup> Covert, L.W. ; Adkins, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 416.

<sup>60</sup> Adkins, H., *Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper Chromium Oxide and Nickel Catalysts*, University of Wisconsin Press, Madison, 1937.

<sup>38</sup> (a) Pavlic, A.A. ; Adkins, H., *J. Amer. Chem. Soc.* 1946, 68, 1471. (b) Adkins, H. ; Pavlic, A.A., *J. Amer. Chem. Soc.* 1947, 69, 3039. (c) Adkins, H. ; Billica, H.R., *J. Amer. Chem. Soc.* 1948, 70, 695.

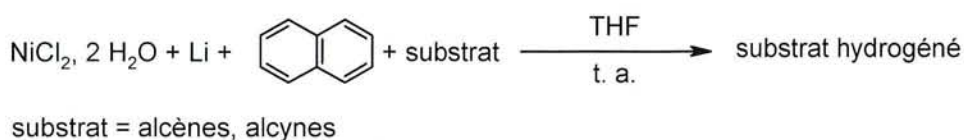
<sup>37</sup> Mozingo, R., *Organic Syntheses*, 1941, 21, 15.



liquide.<sup>61</sup> Watt et coll. améliorent par la suite ces systèmes<sup>62,16</sup> en réduisant des iodures, des bromures et des cyanures de nickel par de l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide et les utilisent comme catalyseurs d'hydrogénations d'alcools allyliques. L'utilisation d'iodures de nickel conduit à des catalyseurs non pyrophoriques mais la réactivité générale de ces systèmes demeure inférieure à celle des nickels de Raney.

Plus récemment, Yus et Alonso ont décrit un système préparé à partir de chlorure de nickel (II) dihydraté, d'un excès de poudre de lithium et d'une quantité catalytique de naphthalène dans le THF à température ambiante (Figure 3).<sup>63</sup> Dans ce système, la poudre de lithium permet non seulement la réduction du sel de nickel(II) en Ni(0), mais également la formation *in-situ* de l'hydrogène par réaction avec l'eau contenue initialement dans le sel de nickel. Par un contrôle de la quantité de nickel utilisée et du temps de réaction, il est possible de réaliser sélectivement l'hydrogénation partielle ou totale de diènes et d'acétyléniques. Enfin, le remplacement de H<sub>2</sub>O par D<sub>2</sub>O permet la di-deutération du dérivé éthylénique.

Figure 3



Les sels de nickel peuvent également être réduits par des hydrures métalliques. La méthode la plus connue est sans doute celle développée par Brown et coll., qui consiste en la réduction d'acétate de nickel par le borohydrure de sodium. Brown décrit deux systèmes, l'un préparé dans l'eau (système P1<sup>64</sup>), l'autre dans l'éthanol (système P2<sup>65</sup>) et démontre la plus grande sélectivité du système P2 comparé au système P1. Le système P2 permet en particulier l'hydrogénation partielle de dérivés acétyléniques et de diènes.<sup>29</sup> De plus, P2 présente une très faible tendance à l'isomérisation des doubles liaisons carbone-carbone durant la réaction d'hydrogénation.

Les systèmes de Brown, qui semblent composés de nickel et de bore amorphes,<sup>28</sup> présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux nickels de Raney. Ils sont non pyrophoriques et possèdent une sélectivité très supérieure à celle des systèmes de Raney.

<sup>61</sup> Burgess, W.M. ; Eastes, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 2674.

<sup>62</sup> Watt, G.W. ; Davies, D.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3753.

<sup>16</sup> Watt, G.W. ; Roper, W.F. ; Parker, S.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5791.

<sup>63</sup> (a) Alonso, F. ; Yus, M., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 38, 6925. (b) Alonso, F. ; Yus, M., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1, 149.

<sup>64</sup> Brown, C.A. ; Brown, H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1003.

<sup>65</sup> Brown, H.C. ; Brown, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1005.

<sup>29</sup> Brown, C.A. ; Ahuja, V.K., *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 2226.

<sup>28</sup> Brown, C.A., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1900.

Plus récemment, Yoon et Choi ont préparé des systèmes similaires à ceux de Brown, mais supportés sur des résines (BER-Ni<sub>2</sub>B)<sup>66</sup> Ces systèmes ont la particularité de ne pas nécessiter la présence d'hydrogène pour être actifs. Ils permettent l'hydrogénation quantitative de dérivés éthyléniques, avec la même sélectivité que le système P2<sup>66a</sup> mais également l'hydrogénation partielle de diènes par simple contrôle de la quantité initiale de borohydrure de sodium. Enfin, le système BER-Ni<sub>2</sub>B permet l'hydrogénation partielle de dérivés acétyléniques en alcènes Z.<sup>66b</sup>

#### I . 4 . 1 . 3 - Les systèmes à base de palladium

Les premiers métaux à avoir été utilisés en catalyse hétérogène sous pression atmosphérique sont des systèmes à base de palladium et de platine colloïdal.<sup>67</sup> Busch et Stove sont les premiers à décrire la préparation de palladium supporté sur carbonate de calcium.<sup>68</sup> D'autres auteurs adaptent par la suite la préparation à l'utilisation de sulfate de baryum,<sup>69</sup> de charbon,<sup>70</sup> et à d'autres composés inertes.<sup>71</sup> En 1928, les travaux de Hartung sur l'activité du palladium sur charbon<sup>72</sup> permettent de développer et d'améliorer considérablement l'activité de ces systèmes initialement utilisés par Ott et Schroter pour la réduction sélective de dérivés acétyléniques.<sup>70</sup> Par la suite, Hartung<sup>73</sup> puis Hultquist et Germann<sup>74</sup> améliorent encore le système et obtiennent des catalyseurs à l'activité accrue.

Les systèmes possèdent une réactivité fonction de la nature du support utilisé.<sup>72</sup> En particulier, l'utilisation de certains inhibiteurs permettent l'hydrogénation partielle de dérivés acétyléniques. Lindlar<sup>75</sup> développe en 1953 un système Pd/CaCO<sub>3</sub> utilisé dans une solution aqueuse contenant de l'acétate de plomb qui permet, lorsqu'il est utilisé en présence de quinoléine, l'obtention d'oléfines Z à partir d'alcynes. Cram et Allinger<sup>76</sup> améliorent en 1956 le système de Lindlar en utilisant un système Pd/BaSO<sub>4</sub> avec une quantité stœchiométrique de quinoléine.

Dans ces systèmes, la quinoléine entre en compétition avec les oléfines formées *in situ* pour s'adsorber sur les sites actifs du palladium. Elle inhibe l'adsorption des alcènes sur le palladium,

<sup>66</sup> (a) Choi, J. ; Yoon, N.M., *Synthesis*, **1996**, 597. (b) Choi, J. ; Yoon, N.M., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1057.

<sup>67</sup> Paal, C. ; Amberger, C., *Ber.*, **1904**, 37, 124.

<sup>68</sup> Busch, M. ; Stove, H., *Ber.*, **1916**, 49, 1063.

<sup>69</sup> Schmidt, E., *Ber.*, **1919**, 52, 400.

<sup>70</sup> Ott, E. ; Schroter, R., *Ber.*, **1927**, 60, 624.

<sup>71</sup> Pour une description de ces systèmes et de leur préparation, voir : Mozingo, R., *Org. Syn.*, Vol XXVI, Wiley, New York, 77, **1946**.

<sup>72</sup> Hartung, W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1928**, 50, 3370.

<sup>73</sup> Iwamoto, H.K. ; Hartung, W.C., *J. Org. Chem.*, **1944**, 9, 513.

<sup>74</sup> Hultquist, M.E. ; Germann, R.P., U.S. Patent 2 520 038, **1950**.

<sup>75</sup> Lindlar, H., *Helv. Chim. Acta*, **1953**, 35, 446.

<sup>76</sup> Cram, D.J. ; Allinger, N.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2518.



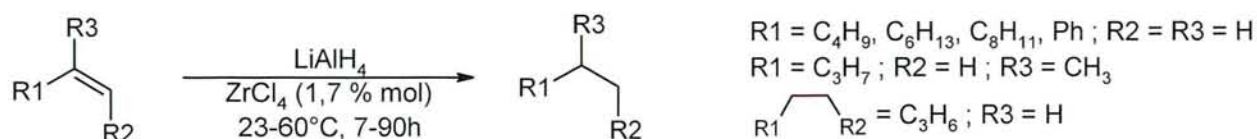
empêchant ainsi l'hydrogénation de ces composés en alcanes.<sup>77</sup> Plus récemment Maier et coll. ont montré que la quinoléine permettait également un changement morphologique des particules de palladium.<sup>78</sup> Ces études l'ont conduit à préparer des films de palladium sur tungstène possédant une activité accrue par rapport à celle des palladiums de Lindlar classiques.<sup>78c</sup>

On trouve dans la littérature d'autres systèmes à base de palladium. Ainsi, Sharma et coll. décrivent des complexes interlammellaires montmorillonite – chlorure de palladium (II) diphénylphosphine.<sup>79</sup> Ces systèmes permettent l'hydrogénation partielle d'alcynes et d'énynes conjugués avec une sélectivité supérieure à celle du palladium de Lindlar<sup>75</sup> et du palladium sur tungstène de Maier<sup>78c</sup>. Les systèmes permettent également l'hydrogénation sélective de diènes en alcènes sans isomérisation.

#### I . 4 . 1 . 4 - Autres méthodes de réduction de doubles et de triples liaisons carbone-carbone

Parallèlement aux méthodes d'hydrogénations, de nombreux systèmes permettant la réduction de doubles et de triples liaisons ont été développées. La capacité des hydrures de métaux de transition à s'additionner aux oléfines pour former des liaisons carbone-métal a très souvent été utilisée.<sup>80</sup> Ainsi, l'hydrozirconation d'alcènes et d'alcynes permet l'obtention d'intermédiaires utiles pour de nombreuses transformations synthétiques.<sup>81</sup> Sato et coll.<sup>82</sup> rapportent que LiAlH<sub>4</sub> associé à ZrCl<sub>4</sub> en quantité catalytique permet la réduction d'alcènes terminaux en alcanes (Figure 4).

**Figure 4**



<sup>77</sup> Dobson, N.A. ; Eglinton, G. ; Krishnamurti, M. ; Raphael, R.A. ; Willis, R.G., *Tetrahedron*, **1961**, *16*, 16.

<sup>78</sup> (a) McEwen, A.B. ; Guttieri, M.J. ; Maier, W.F. ; Laine, R.M. ; Shvo, Y., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4437. (b) Maier, W.F. ; Chettle, S.B. ; Rai, R.S. ; Thomas, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2608. (c) Ulan, J.G. ; Smith, D.A. ; Maier, W.F., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 3132.

<sup>79</sup> Sharma, G.V.M. ; Choudary, B.M. ; Ravichandra Sarma, M. ; Koteswara Rao, K., *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2998.

<sup>75</sup> Lindlar, H., *Helv. Chim. Acta*, **1953**, *35*, 446.

<sup>80</sup> (a) Muetterties, E.L., *Transition Met. Hydrides*, **1971**, *1*, Chapter IV. (b) Heck, R.F., *Organotransition Metal Chemistry*, **1974**, Chapter V, Academic Press, New York and London.

<sup>81</sup> Schwartz, J., *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **1976**, *15*, 333.

<sup>82</sup> Sato, F. ; Sato, S. ; Sato, M., *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *122*, C-25.



$\text{LiAlH}_4$  associé à  $\text{TiCl}_4$  en quantité stœchiométrique permet la réduction d'acétyléniques et d'éthyléniques monosubstitués.<sup>83</sup>

Ashby et Lin<sup>84a</sup> ont montré que l'hydrure de lithium aluminium pouvait également être associé avec succès à d'autres sels métalliques tels que  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ . Si tous ces sels métalliques, associés à  $\text{LiAlH}_4$ , peuvent être utilisés en quantités stœchiométriques pour réduire quantitativement les alcènes, seuls  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{TiCl}_3$  peuvent être utilisés en quantité catalytique. De plus, selon la nature du métal associé à l'hydrure, il est possible de réduire les acétyléniques en éthyléniques ou en alcanes.

Le borohydrure de sodium, est également un bon agent de réduction de doubles et de triples liaisons carbones-carbones. Employé seul,  $\text{NaBH}_4$  permet la réduction de dérivés carbonyles<sup>85a</sup> et de dérivés nitrés<sup>85b</sup>  $\alpha, \beta$ -insaturés. Associé au chlorure de cobalt hexahydraté,<sup>85c</sup>  $\text{NaBH}_4$  permet la réduction d'éthyléniques en alcanes. Ce système, sensible à l'encombrement stérique des réactifs, permet l'hydrogénation sélective des doubles liaisons terminales. Il permet également la réduction totale ou partielle d'acétyléniques, suivant la quantité d'hydrure employé.

On trouve également dans la littérature l'emploi d'autres hydrures métalliques, tels les systèmes  $\text{MgH}_2 - \text{CuI}$  et  $\text{MgH}_2 - t\text{-BuOCu}$ ,<sup>84b</sup> qui permettent la réduction d'acétyléniques en éthyléniques ou bien encore le système  $\text{LiH}$  "activé" -  $\text{VCl}_3$ <sup>84c</sup> qui permet la réduction de doubles liaisons terminales mais reste inactif vis à vis des alcènes di-substitués ou des alcynes. Pour le système  $\text{LiH}$  "activé" -  $\text{VCl}_3$ , l'hydrogénolyse de *tert*-butyllithium à température ambiante sous 1000 psi permet l'obtention d'un hydrure de lithium pyrophorique, beaucoup plus réactif que l'hydrure de lithium commercial. Notons enfin que  $\text{LiH}$  "activé" peut être utilisé avec une quantité catalytique de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .<sup>84c</sup>

D'autres systèmes permettent la réduction de composés éthyléniques et acétyléniques. On peut ainsi citer les systèmes à base de métaux dissous, tel le système  $\text{Na}/\text{NH}_3$ <sup>86</sup> ou les solutions de lithium dans des amines de bas poids moléculaire.<sup>87</sup> On rencontre également dans la littérature des réactifs de Grignard

<sup>83</sup> Chum, P.W. ; Wilson, S.E., *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 15, 333.

<sup>84</sup> (a) Ashby, E.C. ; Lin, J.J., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2567. (b) Ashby, E.C. ; Lin, J.J. ; Goel, A.B., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 757. (c) Ashby, E.C. ; Noding, S.A., *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 1041.

<sup>85</sup> (a) Schauble, J.H. ; Walter, G.J. ; Morin, J.G., *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 755. (b) Mourad, M.S. ; Varma, R.S. ; Kabalka, G.W., *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 133. (c) Chung, S.K., *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1014.

<sup>86</sup> Pour une liste de référence sur l'utilisation du sodium dans l'ammoniaque, voir : House, H.O. ; Kinloch, E.F., *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 747, références 2 et 3.

<sup>87</sup> (a) Benkeser, R.A. ; Schroll, G. ; Sauve, D.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3378. (b) Benkeser, R.A. ; Tincher, C.A., *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 2727.

associés à des sels de cuivre, qui permettent la réduction sélective d'acétyléniques en éthyléniques Z.<sup>88</sup> Citons enfin la réduction d'alcynes en alcènes par le sulfate de chrome (II) dans l'eau ou le DMF,<sup>89</sup> dans laquelle le chrome II s'oxyde en chrome (III) parallèlement à la réduction de la double liaison.

#### I . 4 . 1 . 5 - Réactivités des systèmes $[M^I(0) - RNa - NaH]$ employant du nickel et du palladium dans des réactions d'hydrogénation

Les systèmes  $[Ni(0) - RNa - NaH]$  notés "Ni", composés de particules de nickel au degré d'oxydation zéro, peuvent être utilisés comme catalyseur d'hydrogénation sous pression normale. Ils permettent l'hydrogénation efficace de dérivés éthyléniques, tout en tolérant un grand nombre de groupements fonctionnels tels que les amines et les dérivés carbonylés.<sup>90</sup> Ils permettent également l'hydrogénation partielle de diènes, ainsi que de dérivés acétyléniques.<sup>90a,b</sup> Ils sont enfin extrêmement efficaces pour l'hydrogénation sélective de cétones et d'aldéhydes à condition que ceux-ci ne soient pas conjugués ou qu'une double liaison ne soit pas présente dans la molécule.<sup>90b,c</sup>

De la même manière, Brunet a développé des systèmes  $[Pd(0) - RNa - NaH]$  notés "Pd" qui, utilisés en présence de quinoléine, se sont révélés très efficaces pour l'hydrogénation partielle de dérivés acétyléniques.<sup>91</sup> Notons que ce système est plus sélectif et stéréosélectif que le palladium de Lindlar.

#### I . 4 . 1 . 6 - Comparaison de la réactivité des systèmes $[M^I(0) - RNa - NaH]$ dans des réactions d'hydrogénation avec les systèmes décrits dans la littérature

Lorsqu'on compare la réactivité des systèmes  $[Ni(0) - RNa - NaH]$  avec les autres catalyseurs existant, le système employant du nickel apparaît comme plus intéressant que les nickels de Raney. En effet, la préparation de notre système est plus simple, plus reproductible et la quantité de nickel est exactement connue. Par ailleurs, notre catalyseur est non pyrophorique et peut être stocké plusieurs semaines sans que cela n'altère sa réactivité. Il permet la réduction sélective de doubles et triples liaisons avec une faible tendance à l'isomérisation et il est peu sensible aux poisons tels que les substrats azotés.

<sup>88</sup> (a) Normant, J.F. ; Cahiez, G. ; Chuit, C. ; Villieras, J., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *77*, 269. (b) Normant, J.F. ; Cahiez, G. ; Bourgain, M. ; Chuit, C. ; Villieras, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, 1656.

<sup>89</sup> Castro, C.E. ; Stephens, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 4358.

<sup>90</sup> (a) Brunet, J.J. ; Gallois, P. ; Caubère, P., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *45*, 3955. (b) Brunet, J.J. ; Gallois, P. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 1937. (c) Gallois, P. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 1946. (d) Caubère, P., *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 599.

<sup>91</sup> Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4058.



En fait, la réactivité du système [Ni(0) – RONA – NaH] est plus proche du système P2<sup>65</sup> développé par Brown. On peut même considérer que notre système et celui de Brown possèdent une certaine complémentarité. Nous avons résumé dans les Tableaux 3a et 3b les réactivités relatives de ces deux catalyseurs dans les réactions d'hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques.

**Tableau 3a : Réactivités relatives des systèmes [Ni(0) - RONA - NaH] et P2 dans les réactions d'hydrogénation de dérivés éthyléniques <sup>(a)</sup>**

Substrat	Ethylénique stériquement encombré	Isomérisation de doubles liaisons	Dismutation de doubles liaisons de cyclooctènes	Doubles liaisons de dérivés $\alpha,\beta$ -insaturés
[Ni(0) - NaH - RONA]	+	-	-	+
P2	+	-	+++	+++

(a) +++ : très actif ; + : actif ; - : peu ou pas actif.

**Tableau 3b : Réactivités relatives des systèmes [Ni(0) - RONA - NaH] et P2 dans les réactions d'hydrogénation de dérivés acétyléniques <sup>(a)</sup>**

Substrat	Acétyléniques terminaux	Acétyléniques disubstitués	Hydrogénation partielles d'acétyléniques
[Ni(0) - NaH - RONA]	+++	+	+++
P2	+	+++	+++

(a) +++ : très actif ; + : actif ; - : peu ou pas actif.

<sup>65</sup> Brown, H.C. ; Brown, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1005.



## I. 4. 2 - Réduction de dérivés halogénés

### I. 4. 2. 1 - Introduction

Les dérivés halogénés organiques sont des composants incontournables de l'industrie chimique, que ce soit sous forme de solvants, de polymères, d'intermédiaires réactionnels, de pesticides, d'herbicides. On peut citer l'exemple des pentachlorophénols qui entre dans la préparation de produits protecteurs du bois, d'insecticides et d'herbicides.<sup>92</sup>

De par leur utilisation de plus en plus importante et les rejets que leur préparation induit, la toxicité et l'impact sur l'environnement des dérivés halogénés ont fait l'objet ces trente dernières années de nombreuses études. Certains pesticides, comme le DDT (2,2'-bis(4-chlorophényl)-1,1,1-trichloroéthane) (Figure 5d) sont maintenant bien connus pour être cancérigènes.<sup>93</sup> La combustion des déchets industriels et ménagers entraîne l'émission de dioxines et de dérivés chlorés du furane, qui sont des composés très toxiques.<sup>94</sup> Des composés tel que le Mirex (Figure 5a), le Lindane (Figure 5b), le Dieldrin (Figure 5c), le DDT (Figure 5d), les biaryles polychlorés, le pentachlorophénol, qui ont démontré toute leur utilité, sont des polluants persistants pour l'environnement.

Figure 5

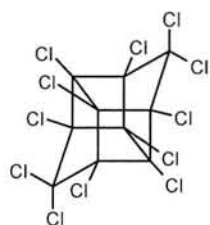


Figure 5a  
Mirex

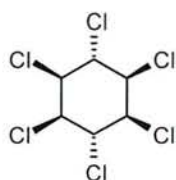


Figure 5b  
Lindane

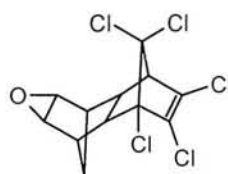


Figure 5c  
Dieldrin



Figure 5d  
DDT

Si un certain nombre de ces produits sont convertis en composés moins dangereux et éventuellement dégradés par différents micro-organismes,<sup>95</sup> beaucoup de dérivés chlorés aromatiques sont extrêmement persistants, du fait de leur faible tendance à la dégradation par oxydation ou réduction enzymatique.<sup>96</sup>

<sup>92</sup> Buchel, K.H., Ed. *Chemistry of Pesticides*, John Willey and Sons Inc. : Canada, 1983, 291.

<sup>93</sup> Bowman, M.C., *Handbook Of Carcinogens and Hazardous Substances*, Marcel Dekker Inc., 1985, 10, 671.

<sup>94</sup> Hites, R.A., *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, 194.

<sup>95</sup> (a) Alexander, M., *Science*, 1981, 211, 132. (b) Häggblom, M.J., *Basic Microbiol.*, 1990, 30, 115. (c) Neilson, A.H., *J. Appl. Bacteriol.*, 1990, 69, 445.

<sup>96</sup> Bumpus, J.A. ; Tien, M. ; Wright, D. ; Aust, S.D., *Science*, 1985, 228, 1434.

La déhalogénéation de ces composés est possible par de nombreuses méthodes : par incinération,<sup>97</sup> incinération plasma,<sup>98</sup> oxydation par de l'air en présence d'eau,<sup>99</sup> utilisation de méthodes microbiologiques,<sup>100</sup> réaction avec des superoxydes,<sup>101</sup> photolyse en présence de donneur d'hydrogène<sup>102</sup> ou thermolyse en présence de bases solides telles que CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>.<sup>103</sup> Cependant, ces méthodes ont certaines limitations : l'incinération par exemple génère de l'acide chlorhydrique et des quantités détectables de dioxines.<sup>104</sup>

La réduction de dérivés halogénés en hydrocarbures est également une transformation importante en synthèse organique. L'emploi de méthodes chimiques douces et stéréosélectives est alors souvent indispensable afin de laisser intacts les groupements fonctionnels présents dans la molécule considérée et, dans certains cas, de pouvoir réduire sélectivement un halogène par rapport à un autre.

On trouve dans la littérature de nombreuses méthodes, souvent basées sur l'emploi de LiAlH<sub>4</sub> ou de NaBH<sub>4</sub>, associés ou non à des métaux de transition. L'utilisation de réactifs de Grignard ou de réactions d'hydrogénolyse est également courante.

#### I . 4 . 2 . 2 - Réduction à l'aide d'hydrures

**L'hydrure de lithium et d'aluminium** : Les propriétés réductrices de LiAlH<sub>4</sub> vis-à-vis de dérivés carbonylés,<sup>105a</sup> nitrés et cyanés<sup>105b</sup> sont connues depuis de nombreuses années. Johnson et coll.<sup>106</sup> montrent en 1948 que l'hydrure de lithium et d'aluminium peut également être utilisé comme agent de réduction de bromures et de chlorures aliphatiques primaires et que l'emploi du THF comme solvant permet d'augmenter sa réactivité tout en diminuant le temps de réaction. Ils montrent également que l'utilisation de LiAlH<sub>4</sub> est possible en quantité catalytique en l'associant à de l'hydrure de lithium. Le système ainsi obtenu permet non seulement la réduction de chlorures et de bromures aliphatiques

<sup>97</sup> (a) Weitzman, L.L., in *Detoxification of Hazardous Waste*, Chap. 8, Ann Arbor Science : Ann Arbor, MI, **1982**, 131. (b) Ahling, B., *Combustion Test with Chlorinated Hydrocarbons in Cements Kilns*, Swedish Water and Air Pollution Research Institute, Stockholm, Sweden, **1978**. (c) MacDonald, L.P. ; Skinner, D.J. ; Hopton, F.L. ; Thomas, G.H., *Burning Waste Chlorinated Hydrocarbons in Cement Kilns*, Fisheries and Environment of Canada, Report N°. 4-WP-77-2, **1977**.

<sup>98</sup> Exner, J.H., in *Detoxification of Hazardous Waste*, Chap. 10, Ann Arbor Science : Ann Arbor, MI, **1982**, 185.

<sup>99</sup> Baillod, R.C. ; Lampartes, R.A. ; Laddy, D.G., *Wet Oxidation of Toxic Organic Substance*, Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN, **1978**.

<sup>100</sup> (a) Fry, D.M. ; Fisher, S.W., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1990**, *44*, 790. (b) Moore, A.T. ; Vira, A. ; Fogel, S., *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, *23*, 403. (c) Kobayashi, H. ; Rittman, B.U., *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, *16*, 170A.

<sup>101</sup> Sugimoto, H. ; Shigenobu, M. ; Sawyer, D.T., *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, *22*, 1182.

<sup>102</sup> Epling, G.A. ; Florio, E.M. ; Bourque, A.J., *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, *22*, 952.

<sup>103</sup> Yang, C.M. ; Pittman, C.U., *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **1996**, *13*, 4.

<sup>104</sup> Khera, K.S. ; Ruddick, J.A., in *Advances in Chemistry Series*, **1973**, *120*, chap. 8.

<sup>105</sup> (a) Nyström, R.F. ; Brown, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1197. Nyström, R.F. ; Brown, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2548. (b) Gaylord, N.G., *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience, New York, N.Y., **1956**.

<sup>106</sup> Johnson, J.E. ; Blizzard, R.H. ; Carhart, H.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 3664.

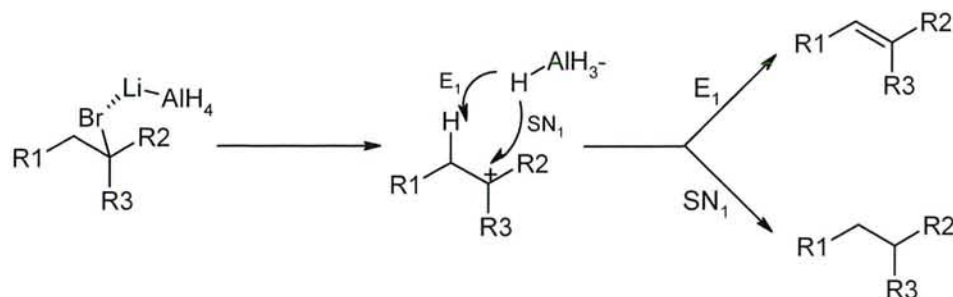


primaires, mais également la réduction de dérivés 1,2-dihalogénés en alcanes, contrairement à  $\text{LiAlH}_4$  qui, lorsqu'il est employé seul, conduit à la formation d'oléfines.<sup>107</sup>

Par la suite, de nombreux auteurs ont montré que l'hydrure de lithium et d'aluminium permet la réduction de dérivés bromés primaires, secondaires, tertiaires, allyliques, aromatiques, de dérivés chlorés primaires<sup>108</sup> ainsi que de composés présentés jusque là comme inertes comme les dérivés halogénés vinyliques, les bromures et chlorures de cyclopropyle, les dérivés *gem*-dihalocyclopropaniques ou en jonction de cycle.<sup>109</sup>

Des études ont été réalisées pour déterminer le mécanisme de la réduction de dérivés halogénés par  $\text{LiAlH}_4$ .<sup>107,109</sup> Les dérivés halogénés primaires réagissent préférentiellement par un mécanisme  $\text{S}_\text{N}2$  alors que les secondaires et les tertiaires réagissent surtout par un mécanisme  $\text{S}_\text{N}1$  ce qui conduit, dans certains cas, à la formation d'oléfines. (Figure 6).

**Figure 6**



Par ailleurs, Brown et Krishnamurthy<sup>108</sup> ont montré que les quatre hydrures de  $\text{LiAlH}_4$  ne sont pas tous réactifs et qu'il était nécessaire d'utiliser ce réactif en quantité au moins stœchiométrique pour que les réactions soient quantitatives.

Cependant, la majorité des dérivés chlorés restent peu sensibles à  $\text{LiAlH}_4$ . Ashby et Lin<sup>110</sup> montrent que son association avec des métaux de transitions tels que  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  ou  $\text{TiCl}_4$  permet de pallier à ce problème.  $\text{LiAlH}_4 - \text{MY}_n$  permet alors la réduction de dérivés chlorés aliphatiques secondaires. Les dérivés chlorés aromatiques sont quantitativement réduits par le système  $\text{LiAlH}_4 - \text{NiCl}_2$ . Il faut également noter que l'association de  $\text{LiAlH}_4$  avec  $\text{CoCl}_2$  permet une réduction efficace des tosylates primaires.

<sup>107</sup> Trevo, L.W. ; Brown, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 1675.

<sup>108</sup> Krishnamurthy, S. ; Brown, H.C., *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 276.

<sup>109</sup> (a) Jefford, C.W. ; Kirkpatrick, D. ; Delay, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8905. (b) Jefford, C.W. ; Burger, U., *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *27*, 2483.

<sup>110</sup> (a) Ashby, E.C. ; Lin, J.J., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *51*, 4481. (b) Ashby, E.C. ; Lin, J.J., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 1263.



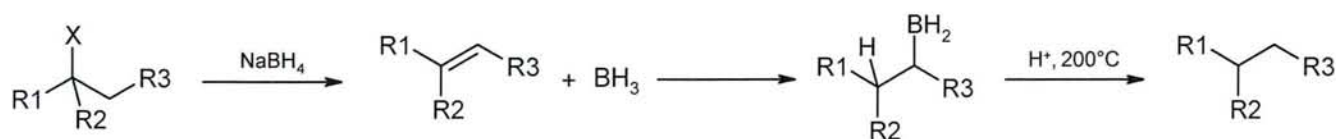
On peut enfin noter l'existence de systèmes du type  $\text{LiAlH}_{(4-x)}\text{R}_x$  ( $\text{R} = \text{alkyl, alkynyl}$ ) qui, associés à du cuivre,<sup>111</sup> permettent d'atténuer la réactivité de l'hydrure vis-à-vis de certains groupes fonctionnels présents dans la molécule et susceptibles d'être réduits (esters).

**Le borohydrure de sodium** : De par sa faible réactivité vis à vis des dérivés halogénés,  $\text{NaBH}_4$  a longtemps été délaissé au profit de l'hydrure de lithium et d'aluminium. Ce n'est qu'en 1966 que Brown et Bell<sup>112</sup> montrent sa stabilité dans des solvants ionisants tels que les mélanges eau-diglyme qui favorisent la formation d'ions carbonium. Depuis,  $\text{NaBH}_4$  est devenu un réactif couramment employé pour la réduction de dérivés halogénés secondaires et tertiaires.

Par la suite, les travaux de Bell,<sup>113</sup> Hutchins<sup>114a,b</sup> puis de Vol'pin<sup>115</sup> montrent que, utilisé dans des solvants aprotiques polaires favorisant les réactions  $\text{S}_\text{N}2$  tels que le diméthyle sulfoxyde, le sulfolane ou l'hexaméthylphosphotriamide,  $\text{NaBH}_4$  permet la réduction de dérivés halogénés primaires et benzyliques, mais également de tosylates, tout en épargnant les acides carboxyliques, les esters et les groupements nitro.

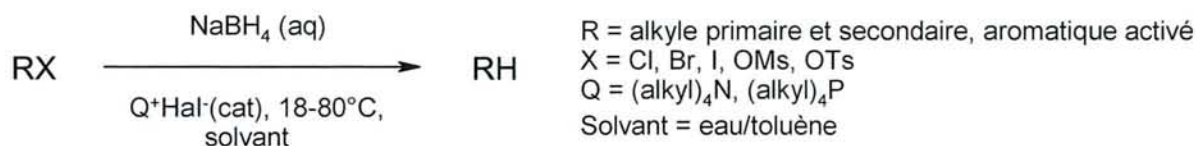
Les dérivés halogénés tertiaires peuvent également être réduits dans le sulfolane par un mécanisme de type élimination-hydroboration suivi d'une protonation (Figure 7).<sup>114c</sup>

Figure 7



Utilisé en condition de transfert de phase,<sup>116</sup> le borohydrure de sodium permet la réduction de nombreux dérivés halogénés (Figure 8). La réaction est alors extrêmement sélective et respecte de nombreux groupes fonctionnels tels que les esters, les amides, les alcènes, les dérivés nitrés et les nitriles.

Figure 8



<sup>111</sup> Masamune, S. ; Bates, G.S. ; Georghiou, P.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3686.

<sup>112</sup> Bell, H.M. ; Brown, H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1473.

<sup>113</sup> Bell, H.M. ; Vanderslice, C.W. ; Spehar, A., *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 3923.

<sup>114</sup> (a) Hutchins, R.O. ; Hoke, D. ; Keogh, J. ; Koharski, D., *Tetrahedron Lett.*, **1969**, *40*, 3495. (b) Hutchins, R.O. ; Kandasamy, D. ; Dux III, F. ; Maryanoff, C.A. ; Rotstein, D. ; Goldsmith, B. ; Burgoyne, W. ; Cistone, F. ; Dalessandro, J. ; Puglis, J., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 2259. (c) Hutchins, R.O. ; Bertsch, R.J. ; Hoke, D., *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, 1568.

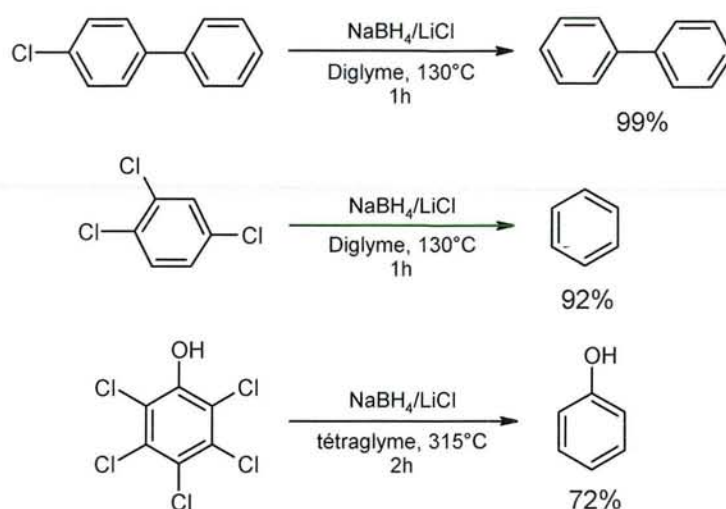
<sup>115</sup> Vol'pin, M. ; Dvolaitzky, M. ; Levitin, H., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 1526.

<sup>116</sup> Rolla, F., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 3909.

Plus récemment, Pittman Jr. et Yang utilisent  $\text{NaBH}_4$  en présence de  $\text{LiCl}$  dans les solvants di-, tri- et tétraglyme pour réduire des dérivés mono et polychlorés aromatiques.<sup>117</sup> Les bons résultats obtenus avec ce système s'expliquent par la formation *in-situ* d'un borohydrure de lithium beaucoup plus soluble que  $\text{NaBH}_4$ .

La formation de  $\text{LiBH}_4$  est favorisée par l'emploi de solvants du type glyme qui chélatent fortement les cations  $\text{Na}^+$ . Les réactions sont réalisées à haute température (de  $130^\circ\text{C}$  à  $315^\circ\text{C}$ ) et, dans ces conditions seulement, des réductions efficaces du 4-chlorobiphényle, du 1,2,4-trichlorobenzène et du pentachlorophénol ont pu être observées (Figure 9).

Figure 9



D'autres hydrures de bore, qui permettent la réduction des dérivés halogénés primaires et de nombreux dérivés secondaires par un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ , ont également été développés avec succès.

On peut citer le système  $\text{LiEt}_3\text{BH}$ , préparé par addition de  $\text{LiH}$  à une quantité stœchiométrique ou catalytique de triéthylborane dans le THF.<sup>118</sup> Ce système permet la réduction efficace de composés bromés possédant un squelette néopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle et *exo*-norbornyle à température ambiante.

Les cyanoborohydrures du type  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  développés par Hutchins et coll.<sup>119</sup> permettent la réduction de dérivés iodés, bromés et de sulfonates en présence de nombreux groupes fonctionnels tels que les esters, les acides carboxyliques, les nitriles, les dérivés nitré, les alcènes, les groupements nitro, les sulfones, les cétones, les aldéhydes et les époxydes.

<sup>117</sup> (a) Yang, C. ; Pittman Jr., C.U., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 37, 6561. (b) Yang, C. ; Pittman Jr., C.U., *Synth. Commun.*, **1998**, 28, 517.

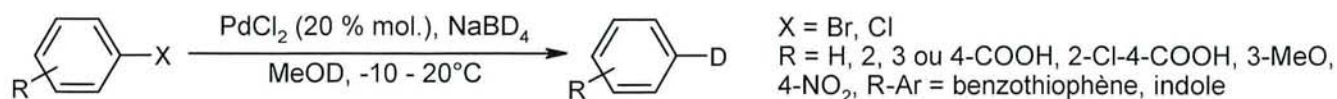
<sup>118</sup> (a) Brown, H.C. ; Krishnamurthy, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1669. (b) Krishnamurthy, S. ; Brown, H.C., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3089.

<sup>119</sup> Hutchins, R.O. ; Kandasamy, D. ; Maryanoff, C.A. ; Masilamani, D. ; Maryanoff, B.E., *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 82.



Afin d'améliorer ses propriétés réductrices, en particulier vis-à-vis des dérivés halogénés aromatiques,  $\text{NaBH}_4$  est fréquemment associé à des sels de métaux de transition. Suzuki et coll.<sup>120</sup> l'emploient en présence de quantités catalytiques de  $\text{PdCl}_2$  dans le méthanol pour la réduction de dérivés chlorés aromatiques. Ce système, utilisé avec  $\text{NaBD}_4$  dans MeOD, permet la deutération efficace de dérivés chlorés et bromés aromatiques en présence de fonctions acides, de dérivés nitrés, d'amines et sur des substrats possédant un squelette thiophénique (Figure 10).<sup>121</sup>

Figure 10



Par la suite, d'autres auteurs associent le borohydrure de sodium à une quantité catalytique (5 % mol.) de  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$  (préparé *in situ* par réduction de  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  par  $\text{NaBH}_4$  en présence de  $\text{PPh}_3$  dans le DMF).<sup>122</sup> La réduction de dérivés mono et dibromés et chlorés aromatiques a ainsi pu être obtenue. Cependant, les nitriles et les groupements nitro sont sensibles à ce système et certains composés tels que le *p*-bromonitrobenzène, le *p*-bromophénol et la *p*-bromoaniline ne sont pas réduits.

Sharma et coll., plus récemment, a développé un système préparé à partir de chlorure de nickel.<sup>123</sup> Ce réactif permet la réduction de cétones  $\alpha$ -halogénés en cétones, tout en étant peu actif vis-à-vis des halogénures d'alkyle. Des solvants tels que le DMF, l'HMPT, le diglyme ou l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol peuvent être utilisés.

Ajoutons que le système BER- $\text{Ni}_2\text{B}$  de Yoon et Choi, obtenu par échange chlorure – borohydrure sur une résine Amberlite et déjà décrit précédemment pour les réductions d'alcènes,<sup>66</sup> (cf. § 1.3.3.1.b) permet également la réduction de dérivés bromés et iodés primaires, secondaires et tertiaires, d'esters et d'amides  $\alpha$ -chlorés et bromés avec une bonne compatibilité fonctionnelle.<sup>124</sup>

Hor et Wei,<sup>125</sup> pour leur part, associent le borohydrure de sodium au complexe  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (dppf : 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène) et à la TMEDA (tétraméthyléthylènediamine) pour réduire le 4,4'-dibromobiphényle (Figure 11). La TMEDA permet la réduction du palladium (II) en Pd(0).

<sup>120</sup> (a) Satoh, T. ; Suzuki, S. ; Kikuchi, T. ; Oda, T., *Chem. Ind.*, (London), **1970**, 1626. (b) Satoh, T. ; Nanba, K. ; Suzuki, S., *Chem. Pharm. bull.*, **1971**, *19*, 817. (c) Satoh, T. ; Mitsuo, N. ; Nishiki, M. ; Nanba, K. ; Suzuki, S., *Chem. Lett.*, **1981**, 1029.

<sup>121</sup> Bosin, T.R. ; Raymond, M.G. ; Buckpitt, A.R., *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *47*, 4699.

<sup>122</sup> Lin, S.T. ; Roth, J.A., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 309.

<sup>123</sup> Sarma, J.C. ; Borbaruah, M. ; Sharma, R.P., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 4657.

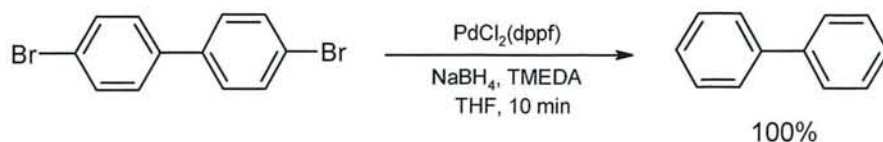
<sup>66</sup> (a) Choi, J. ; Yoon, N.M., *Synthesis*, **1996**, 597. (b) Choi, J. ; Yoon, N.M., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7, 1057.

<sup>124</sup> Yoon, N.M. ; Lee, H.J. ; Ahn, J.H. ; Choi, J., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 4687.

<sup>125</sup> Wei, B. ; Hor, T.S.A., *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **1998**, *132*, 223.



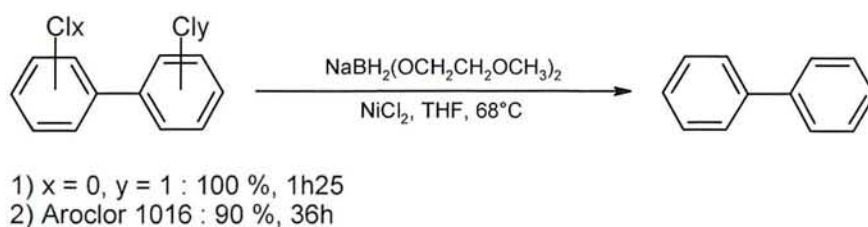
Figure 11



$\text{NaBH}_4$  peut également être utilisé en présence de complexes de titane. Citons les systèmes  $\text{NaBH}_4$  –  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  et  $\text{NaBH}_4$  -  $\text{CpTiCl}_3$ , développés par Meunier,<sup>126</sup> qui permettent la réduction de dérivés iodés aromatiques. Notons que Schwartz et Liu<sup>127</sup> ont récemment amélioré ces systèmes en remplaçant le DMF, utilisé par Meunier, par la diméthylacétamide ou des glymes et en réalisant la réaction en présence d'une amine. Dans ces conditions, le système  $\text{NaBH}_4$  -  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  permet la réduction de dérivés bromés aromatiques par mécanisme de type SET (Single Electron Transfert).

Enfin, Pittman Jr. et coll. utilisent des alkoxyborohydrures associés à des quantités stœchiométriques de  $\text{NiCl}_2$  pour réduire dans le THF des composés chlorés aromatiques tels que le *p*-chloroxylène, le *p*-chlorobiphényle, des biphényles polychlorés, ainsi que le pentachlorophénol (Figure 12).<sup>128</sup>

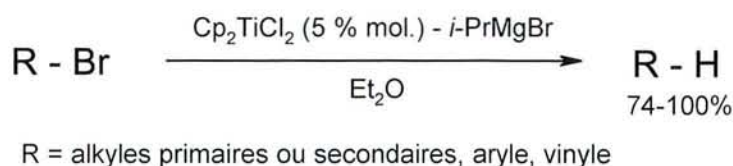
Figure 12



### I . 4 . 2 . 3 - Réduction à l'aide de réactifs de Grignard

La réduction de dérivés halogénés est également possible en associant un réactif de Grignard à un métal de transition. En 1974, Corriu et Colomer décrivent l'utilisation du système  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  – *i*-PrMgBr pour la réduction de dérivés bromés aromatiques et vinyliques (Figure 13).<sup>129</sup>

Figure 13



<sup>126</sup> Meunier, B., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 204, 345.

<sup>127</sup> Liu, Y. ; Schwartz, J., *Tetrahedron*, **1995**, 51, 4471.

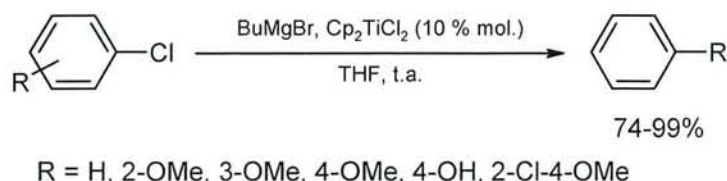
<sup>128</sup> (a) Tabaei, S.M.H. ; Pittman Jr., C.U. ; Mead, K.T., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6669. (b) Tabaei, S.M.H. ; Pittman Jr., C.U., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 3263.

<sup>129</sup> Colomer, E. ; Corriu, R., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 82, 367.

Ce système est cependant peu réactif vis-à-vis des dérivés chlorés et des réductions d'éthyléniques présents dans les substrats de départ ont également été observées.

Récemment, Takahashi et coll. ont amélioré cette méthode en employant *n*-BuMgBr (Figure 14).<sup>130a</sup>

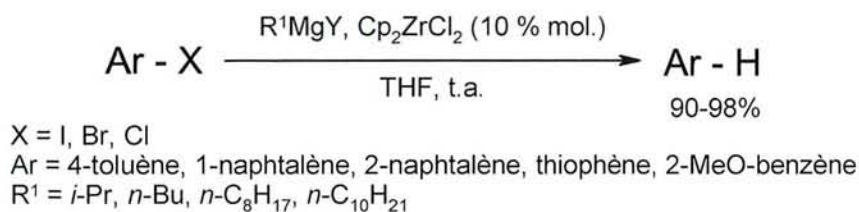
Figure 14



D'autres réactifs de Grignard possédant un hydrogène en  $\beta$  du magnésium, tels que *i*-PrMgBr ou PrMgBr, donnent également de bons résultats.

Takahashi et coll. ont également montré que l'emploi de complexes de zirconium était possible dans ce type de réaction (Figure 15).<sup>130b</sup>

Figure 15



Les dérivés iodés sont les plus réactifs et il est possible de les réduire chimiosélectivement.

#### I . 4 . 2 . 4 - Réduction par hydrogénolyse

L'hydrogénolyse des dérivés halogénés est une alternative particulièrement intéressante aux réactions de réduction classiques. Elle permet, par l'emploi d'un catalyseur et d'hydrogène (moléculaire<sup>131a</sup> ou généré *in situ* à l'aide de sels de formiate,<sup>131b</sup> d'hypophosphite,<sup>131c</sup> etc.), la déhalogénéation de nombreux

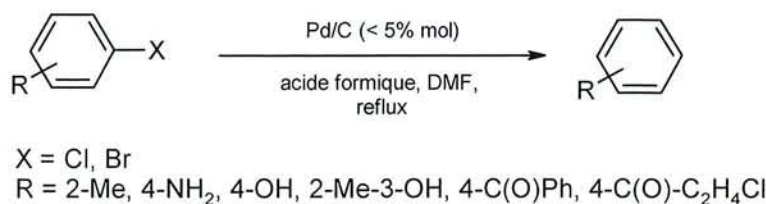
<sup>130</sup> (a) Hara, R. ; Sato, K. ; Sun, W.H. ; Takahashi, , *Chem. Commun.*, **1999**, 845. (b) Hara, R. ; Sun, W.H. ; Nishihara, Y. ; Takahashi, T., *Chem. Lett.*, **1997**, 1251.

<sup>131</sup> (a) Turek, F. ; Rennert, B., *Trends Chem. Eng.*, **1993**, *1*, 165. (b) Wiener, H. ; Blum, J. ; Sasson, Y., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 6145. (c) Marques, C.A. ; Selva, M. ; Tundo, P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1993**, 529.

polluants.<sup>132</sup> Le catalyseur utilisé lors de l'hydrogénolyse est dans de nombreux cas réutilisable après réaction, ce qui ouvre la voie au développement de hautes technologies peu polluantes.

Les catalyseurs utilisés sont supportés soit sur charbon, soit sur alumine. En 1982, Pandey et Purkayastha utilisent du palladium sur charbon pour réduire des dérivés chlorés et bromés aromatiques (Figure 16).<sup>133</sup>

Figure 16

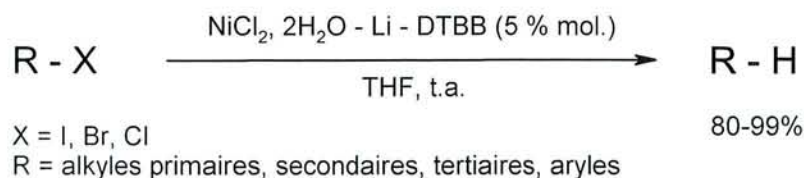


Les dérivés chlorés aliphatiques ne sont pas touchés, mais les halonitroarènes sont réduits en aniline. Le catalyseur peut être récupéré après réaction et réutilisé.

Il est également possible de supporter les catalyseurs d'hydrogénolyse sur des oxydes métalliques. Aramendia et coll. ont récemment montré que la réactivité des systèmes obtenus varie en fonction de la nature et des propriétés (porosité, hydrophobicité, caractère acido-basiques) du support utilisé.<sup>134</sup> Il a également fait apparaître que la nature du sel métallique employé comme catalyseur joue un rôle important. Ainsi, l'emploi de PdCl<sub>2</sub> plutôt que de Pd(Acac)<sub>2</sub> se traduit par une diminution de la surface métallique active et de l'activité du catalyseur, en raison d'un empoisonnement de la surface métallique par les ions chlorures.

L'emploi d'autres métaux de transition comme catalyseur d'hydrogénolyse est possible. Ainsi, Yus et coll. associent du chlorure de nickel dihydraté, de la poudre de lithium et une quantité catalytique de 4,4'-di-*tert*-butylbiphényl (DTBB) (5% mol.) pour réduire des dérivés chlorés, bromés et iodés (Figure 17).<sup>135</sup>

Figure 17



<sup>132</sup> Zanaevskii, L.N. ; Averyanov, V.A. ; Treger, Y.A., *Russ. Chem. Rev.*, **1996**, 65, 617.

<sup>133</sup> Pandey, P.N. ; Purkayastha, M.L., *Synthesis*, **1982**, 876.

<sup>134</sup> Aramendia, M.A. ; Borau, V. ; Garcia, I.M. ; Jimenez, C. ; Lafont, F. ; Marinas, A. ; Urbano, F.J., *J. Catal.*, **1999**, 187, 392.

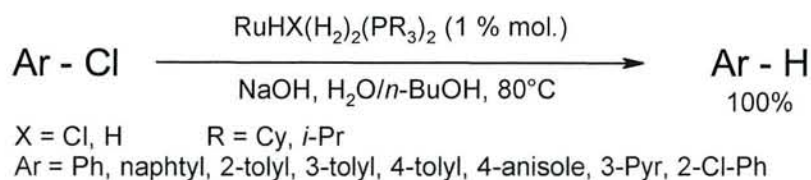
<sup>135</sup> Alonso, F. ; Radivoy, G. ; Yus, M., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 4441.



Ce système est proche de celui que Yus et coll. emploient pour l'hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques.<sup>63</sup> La poudre de lithium a le double rôle de permettre la réduction du sel de nickel (II) en nickel (0) et également de former *in situ* l'hydrogène nécessaire à l'hydrogénolyse par réaction avec l'eau contenue dans le sel de nickel. Le DTBB permet le transfert électronique entre le lithium et le sel de nickel.<sup>136</sup>

Grubbs et coll., pour leur part, utilisent deux catalyseurs à base de ruthénium,  $\text{RuHCl}(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$  et  $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ , dans un mélange eau/butanol pour l'hydrogénolyse de dérivés chlorés aromatiques (Figure 18).<sup>137</sup>

Figure 18



#### I . 4 . 2 . 5 - Autres réactifs permettant la réduction de dérivés halogénés

On trouve dans la littérature de nombreux autres systèmes permettant la réduction de dérivés halogénés aromatiques. On peut citer l'emploi de complexes de titane,<sup>138</sup> ou de samarium,<sup>139</sup> les hydrures d'étains seuls<sup>140</sup> ou la réduction électrochimique.<sup>141</sup>

#### I . 4 . 2 . 6 - Réactivité des systèmes $[\text{M}^{\text{I}}(0) - \text{RONa} - \text{NaH}]$ noté "Ni" dans les réactions de réduction de dérivés halogénés.

Le système  $[\text{Ni}(0) - t\text{-AmONa} - \text{NaH}]$  noté "Ni" est un agent efficace pour réaliser la réduction de dérivés halogénés (Figure 19).<sup>142</sup>

<sup>63</sup> (a) Alonso, F. ; Yus, M., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 38, 6925. (b) Alonso, F. ; Yus, M., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1, 149.

<sup>136</sup> Yus, M. ; Ramon, D.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 398.

<sup>137</sup> Cucullu, M.E. ; Nolan, S.P. ; Belderrain, T.R. ; Grubbs, R.H., *Organometallics*, **1999**, 18, 1299.

<sup>138</sup> (a) Nelsen, T. ; Tufariello, J.J., *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 3159. (b) Tyrlik, S. ; Wolochowicz, I., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1975**, 781.

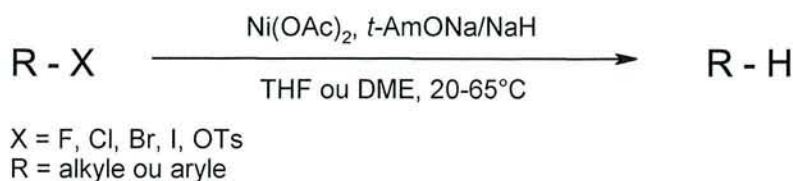
<sup>139</sup> (a) Inanaga, J. ; Ishikawa, M. ; Yamaguchi, M., *Chem. Lett.*, **1987**, 1485. (b) Ogawa, A. ; Ohya, S. ; Hirao, T., *Chem. Lett.*, **1997**, 275.

<sup>140</sup> (a) Light, J. ; Breslow, R., *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 2957. (b) Das Sarma, K. ; Maitra, U., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4965. (c) Dumartin, G. ; Pourcel, M. ; Delmond, B. ; Donard, O. ; Pereyre, M., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 4663.

<sup>141</sup> Amatore, C. ; Gaubert, F. ; Jutand, A. ; Utley, J.H.P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 2447.

<sup>142</sup> (a) Vanderesse, R. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 1270. (b) Caubère, P., *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 599.

Figure 19



Toutes les classes de dérivés halogénés RX sont réduits. La réactivité de RX est fonction de la nature de l'halogène ( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ) mais également de la structure de R (alkyle primaire > secondaire > tertiaire). Tous les halogénures d'aryles ArX sont facilement réduits y compris les dérivés fluorés.

Ce système réducteur possède une bonne compatibilité fonctionnelle : les éthers, les acétals, les cétones, les esters et les acides ne sont pas touchés et des réductions sélectives de substrats polyfonctionnels sont possibles.

Notons que dans notre laboratoire, Fort a étudié la réactivité d'un système "Ni" préparé à partir d'hydruure de lithium.<sup>143</sup> Le système obtenu possède une activité équivalente à celle d'un système préparé à l'aide de NaH mais les temps réactionnels sont plus importants.

Un système  $[\text{Zn}(0) - t\text{-AmONa} - \text{NaH}]$  a également été développé comme agent de réduction de dérivés halogénés.<sup>142</sup> Ce système est moins réactif que celui employant du nickel. Seuls les dérivés iodés et bromés aliphatiques primaires, benzyliques, vinyliques et aromatiques sont réduits. Le système "Zn" est cependant d'une grande utilité pour réaliser des réductions chimiosélectives notamment lorsque les substrats de départ comportent des fonctions nitriles.

<sup>143</sup> Fort, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6051.

<sup>142</sup> (a) Vanderesse, R. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 1270. (b) Caubère, P., *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 599.



### I. 4. 3 - Synthèse de biaryles

#### I. 4. 3. 1 - Introduction

Les unités biaryliques, ainsi que leurs homologues supérieurs, sont présentes dans de nombreux produits naturels ayant un intérêt pharmaceutique,<sup>144</sup> dans des polymères<sup>144c</sup> et des cristaux liquides.<sup>144f</sup> Le couplage de dérivés aromatiques ou hétéroaromatiques permet également la synthèse de ligands chiraux (1-(2-diphénylphosphino-1-naphtyl)isoquinoléine, 6,6'-diamino-2,2'-bisquinoléine ou la 2,2'-bis-1,6-naphthyridine) intervenant dans la synthèse de molécules asymétriques.<sup>145</sup>

Ces différents biaryles sont couramment synthétisés par couplage de dérivés halogénés aromatiques. On trouve, dans la littérature, de nombreuses méthodes, nécessitant ou non la présence d'un catalyseur, permettant la préparation de tels composés.

Dans cette partie, nous nous limiterons à donner les principales voies de synthèse de biaryles employant un catalyseur. Notons que les principales méthodes d'accès à ces composés n'employant pas de catalyseur sont les couplages oxydants des phénols,<sup>146a,b</sup> l'oxydation anodique,<sup>146c</sup> les réactions photochimiques<sup>146d</sup> et la réaction de Meyers.<sup>146e,f</sup>

On trouve dans la littérature cinq grandes méthodes de synthèse de biaryles employant des métaux de transitions : les réactions d'Ullmann, de Kharasch, de Negishi, de Stille et de Suzuki.

#### I. 4. 3. 2 - La réaction d'Ullmann et réactions apparentées.

**La réaction d'Ullmann** : La réaction d'Ullmann<sup>147</sup> est le couplage de deux dérivés halogénés aromatiques en présence de cuivre métal à une température généralement supérieure à 200°C. Elle conduit à la formation d'un biaryle et d'un halogénure de cuivre (Figure 20).

<sup>144</sup> (a) Blettner, C.G. ; König, W.A. ; Rühler, G. ; Stenzel, W. ; Schotten, T., *Synlett*, **1999**, 3, 307. (b) Reisch, H.A. ; Enkelmann, V. ; Scherf, U., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 655. (c) Feng, C.C. ; Nandi, M. ; Sambaiah, T. ; Cheng, C.H., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3538. (d) Lipshutz, B.H. ; Müller, P. ; Leinweber, D., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3677. (e) Wasgindt, M. ; Klemm, E., *Synth. Commun.*, **1999**, 29, 103. (f) Fu, J.M. ; Sharp, M.J. ; Snieckus, V., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 5459.

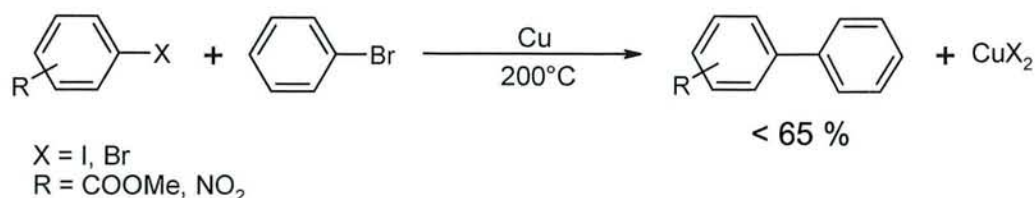
<sup>145</sup> (a) Alcock, N.W. ; Brown, J.M. ; Hulmes, D.I., *Tetrahedron : Asym.*, **1993**, 4, 743. (b) Kamikawa, K. ; Watanabe, T. ; Uemura, M., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1375. (c) Janiak, C. ; Deblon, S. ; Uehlin, L., *Synthesis*, **1999**, 6, 959.

<sup>146</sup> (a) Taylor, W.I. ; Battersby, A.R., *Oxydative Coupling of Phenols*, Marcel Dekker, New-York, 1967. (b) Kametani, T., *Lect. Heterocycl. Chem.*, **1974**, 2, 57. (c) Fichter, F. ; Bruner, E., *Tetrahedron*, **1980**, 36, 3327. (d) Parker, C.O. ; Edmison, M.T., *Chem. Revs.*, **1957**, 57, 77. (e) Meyers, A.I. ; Mihelich, E.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7383. (f) Meyers, A.I. ; Gabel, R. ; Mihelich, E.D., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1372.

<sup>147</sup> (a) Ullmann, F., *Ber.*, **1903**, 36, 2389. (b) Fanta, P.E., *Chem. Revs.*, **1946**, 38, 139. (c) Fanta, P.E., *Chem. Revs.*, **1964**, 64, 613. (d) Fanta, P.E., *Synthesis*, **1974**, 9. (e) Bacon, R.G.R. ; Hill, H.A.O., *Quart. Revs.*, **1965**, 19, 95.



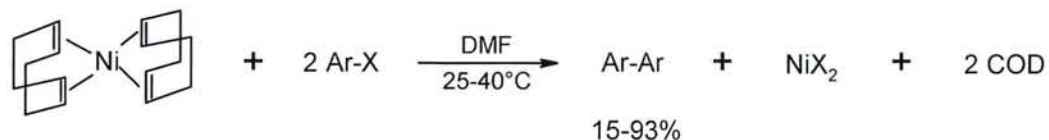
Figure 20



Cette réaction permet la synthèse de biaryles symétriques ou dissymétriques. Notons que le cuivre peut être utilisé soit sous sa forme métallique soit sous la forme de composés organocuvreux. Les groupements électroattracteurs, tels que les groupements nitro ou méthoxycarbonyle, activent fortement l'halogénure d'aryle, surtout s'ils sont placés en position *ortho*. Inversement, les groupements volumineux et/ou électrodonneurs situés dans cette position inhibent complètement la réaction.

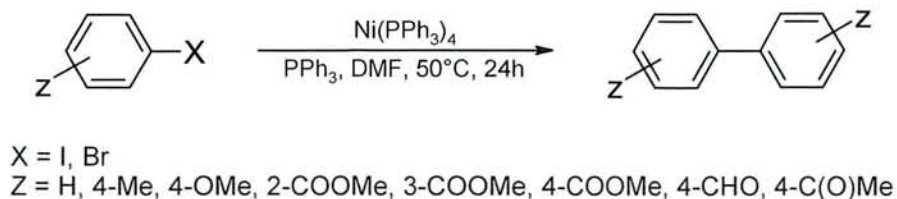
**Réactions apparentées à Ullmann :** Du fait de sa température de réaction relativement élevée (> 200°C), l'emploi de la réaction d'Ullmann est limité. Semmelhack et coll.<sup>148</sup> montrent en 1971 que l'utilisation d'un complexe de nickel, le bis-(1,5-cyclooctadiène)-nickel (0), à la place du cuivre permet d'effectuer la réaction à des températures beaucoup plus douces (Figure 21). Ces complexes de nickel sont cependant difficiles d'accès et très sensibles à l'air.

Figure 21



En 1975, Kende et coll.<sup>149</sup> génèrent des complexes de nickel (0) *in-situ*, par réduction de  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  à l'aide de poudre de zinc en présence d'un excès de phosphine. Le catalyseur  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  permet le couplage de dérivés halogénés aromatiques avec de bons rendements (Figure 22).

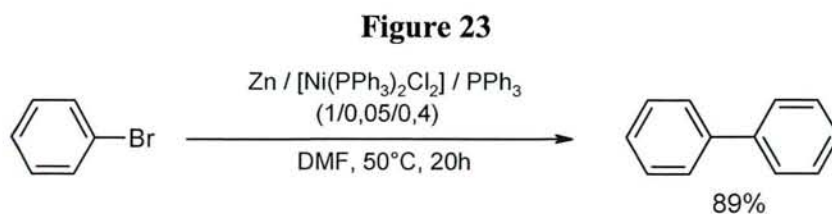
Figure 22



<sup>148</sup> Semmelhack, M.F. ; Helquist, P.M. ; Jones, L.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 5908.

<sup>149</sup> Kende, A.S. ; Liebeskind, L.S. ; Braitsch, D.M., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 39, 3375.

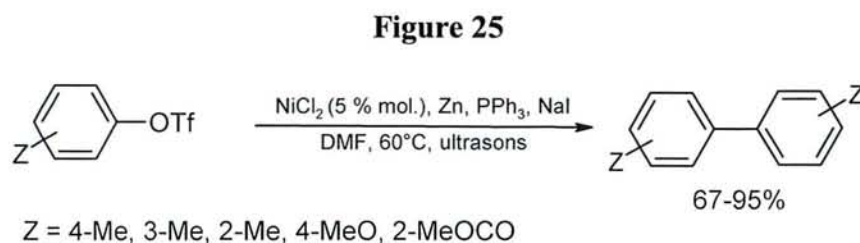
Par la suite, Zembayashi et coll.<sup>150</sup> ont montré que l'emploi de quantités catalytiques (5% mol.) de nickel était possible si la réaction est effectuée en présence de quantité stœchiométrique de poudre de zinc. (Figure 23).



Plus récemment, Colon<sup>151</sup> puis Jutand<sup>152</sup> et surtout Percec<sup>153</sup> ont proposé un mécanisme expliquant le rôle de la poudre de zinc dans le mécanisme catalytique de couplage (Figure 24).

La première étape du mécanisme est la réduction du sel de Ni(II) en Ni(0) par la poudre de zinc. Cette étape est suivie de l'addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le nickel pour conduire à un nickel (II). Le complexe obtenu subit alors une réduction suivie de l'addition oxydante de ArX pour conduire à un complexe de Ni(III). Le biaryle est obtenu par élimination réductrice. Deux réactions sont possibles pour le complexe de Ni(I) : Ni(I)XL<sub>3</sub> est soit réduit par la poudre de zinc pour régénérer Ni(0)L<sub>3</sub> qui réintègre le cycle catalytique (Voie A), soit Ni(I)XL<sub>3</sub> subit immédiatement l'addition oxydante de ArX suivie d'une réduction par la poudre de zinc pour redonner les espèces ArNi(I)L<sub>3</sub> (Voie B).

Yamashita et coll.<sup>154</sup> ont montré que le même système, utilisé sous ultrasons en présence d'iodure de sodium, permettait le couplage de triflates d'aryles fonctionnels (Figure 25).



<sup>150</sup> Zembayashi, M. ; Tamao, K. ; Yoshida, J. ; Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *47*, 4089.

<sup>151</sup> Colon, I. ; Kelsey, D.R., *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2627.

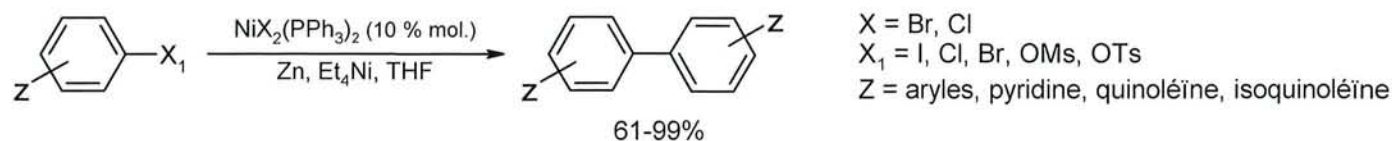
<sup>152</sup> Amatore, C. ; Jutand, A., *Organometallics*, **1988**, *7*, 2203.

<sup>153</sup> (a) Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 176. (b) Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1066.

<sup>154</sup> Yamashita, J. ; Inoue, Y. ; Kondo, T. ; Hashimoto, H., *Chem. Lett.*, **1986**, 407.

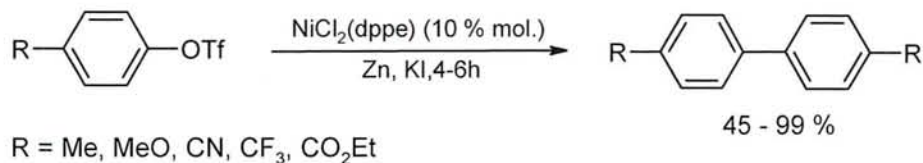
Iyoda et coll.<sup>155</sup> puis Percec et coll.<sup>153</sup> ont par la suite amélioré ce système en utilisant l'iodure de tétraéthylammonium. Le réactif obtenu permet le couplage de dérivés iodés, bromés et chlorés aromatiques, de tosylates, de mésylates, mais également de dérivés hétéroaromatiques et tolère un grand nombre de substituants tels que les aldéhydes, les cétones et les esters (Figure 26). Le rôle de l'iodure dans la réaction est double : il joue le rôle d'un ion pontant entre le nickel et le zinc, lors du processus de transfert électronique, mais également celui d'un ligand stabilisant le complexe de nickel (0).<sup>150</sup>

Figure 26



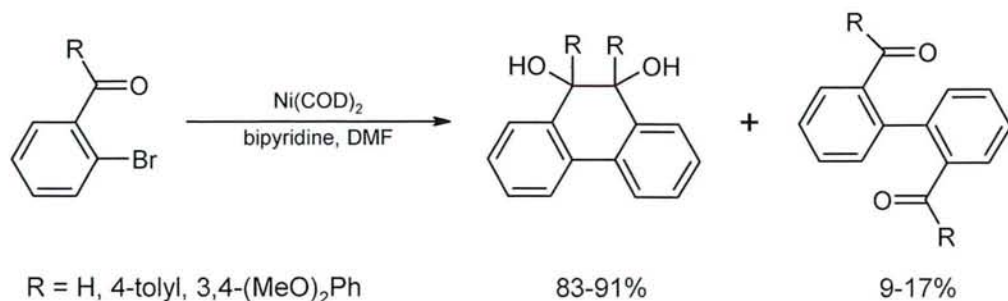
En 1993, Jutand et Mosleh<sup>156</sup> utilisent le complexe  $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$  en présence de poudre de zinc et d'iodure de potassium pour le couplage de triflates d'aryles (Figure 27). Dans ce système, la triphénylphosphine, habituellement utilisée pour ligander le nickel, est remplacée par un ligand phosphoré bidentate, le dppe (diphénylphosphinoéthane).

Figure 27



Plus récemment, Scherf et coll. utilisent des quantités stœchiométriques de  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  pour réaliser des couplages aryle-aryle et pinacolique de 2-bromobenzaldéhyde et de 2-bromobenzophénone (Figure 28).<sup>144b</sup>

Figure 28



<sup>155</sup> Iyoda, M. ; Otsuka, H. ; Sato, K. ; Nisato, N. ; Oda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 80.

<sup>153</sup> Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 176. Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 1066.

<sup>150</sup> Zembayashi, M. ; Tamao, K. ; Yoshida, J. ; Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 47, 4089.

<sup>156</sup> Jutand, A. ; Mosleh, A., *Synlett*, **1993**, 568.

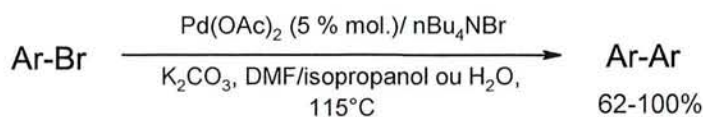
<sup>144b</sup> Reisch, H.A. ; Enkelmann, V. ; Scherf, U., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 655.



Dans le même temps, Lipshutz et coll. utilisent un système  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{PPh}_3/n\text{-BuLi}$  pour synthétiser la partie biarylique de la Vancomycine<sup>144d</sup> et Janiak et coll. un système  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PPh}_3/\text{Zn}$  dans le DMF pour préparer des 6,6'-diamino-2,2'-bisquinoléine.<sup>145c</sup>

L'utilisation de sels du palladium est également possible. En 1998, Lemaire et coll.<sup>157</sup> associent  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  à  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  et à  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans des mélanges DMF / isopropanol ou DMF /  $\text{H}_2\text{O}$  pour coupler des dérivés bromés aromatiques ou hétéroaromatiques (Figure 29).

Figure 29



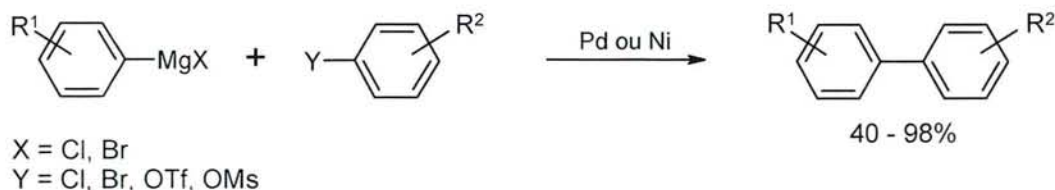
Ar = aryles, pyridines, quinoléines, 1,10-phénantroline

Notons que récemment, des variantes de cette méthode de synthèse de biaryles ont été décrites, notamment par Albanese et coll.<sup>158a</sup> (remplacement de  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  par  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ ) et par Boger et coll.<sup>158b</sup> (substitution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  par  $\text{Et}_3\text{N}$  et  $\text{Pd/C}$ ).

### I . 4 . 3 . 3 - La réaction de Kharasch

Cette réaction met en jeu un réactif de Grignard arylique ( $\text{Ar}^1\text{MgX}$ ), un halogénure ou un sulfonate d'aryle ( $\text{Ar}^2\text{Y}$ ) et un catalyseur au palladium ou au nickel (Figure 30).<sup>159</sup>

Figure 30



<sup>144d</sup> Lipshutz, B.H. ; Müller, P. ; Leinweber, D., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3677.

<sup>145c</sup> Janiak, C. ; Deblon, S. ; Uehlin, L., *Synthesis*, **1999**, 6, 959.

<sup>157</sup> (a) Penalva, V. ; Hassan, J. ; Lavenot, L. ; Gozzi, C. ; Lemaire, M., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2559. (b) Hassan, J. ;

Penalva, L. ; Lavenot, L. ; Gozzi, C. ; Lemaire, M., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 13793.

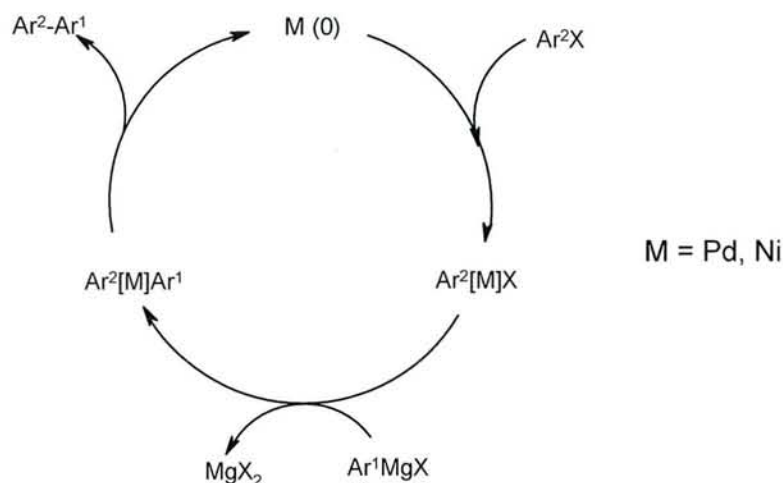
<sup>158</sup> (a) Albanese, D. ; Landini, D. ; Penso, M. ; Petricci, S., *Synlett*, **1999**, 2, 199. (b) Boger, D. ; Goldberg, J. ; Andersson, C.M., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2422.

<sup>159</sup> (a) Kharasch, M.S. ; Fields, E.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 2316. (b) Elsom, L.F. ; Hunt, J.D. ; McKillop, E.C., *Organomet. Chem. Rev.*, **1972**, A8, 135.

Le mécanisme de la réaction peut se décomposer en trois étapes (Figure 31):

- addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le catalyseur métallique conduisant à un intermédiaire  $\text{Ar}^2[\text{M}]\text{X}$ .
- transmétallation pour accéder à l'intermédiaire  $\text{Ar}^2[\text{M}]\text{Ar}^1$ .
- élimination réductrice du biaryle  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2$  et régénération du métal (0) qui peut alors réintégrer le cycle catalytique.

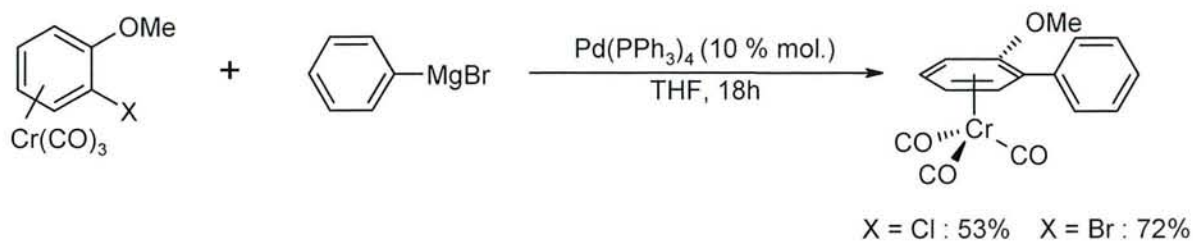
Figure 31



Notons que ce type de couplage ne peut être appliqué à des substrats possédant des fonctions sensibles à l'attaque de dérivés organomagnésiens (nitriles, esters et dérivés carbonyles).

De nombreux auteurs utilisent cette méthode pour préparer des unités biaryles. Uemura et coll. décrivent le couplage entre des complexes arène chrome du bromo et du chlorobenzène et le bromure de phénylmagnésium en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , afin de préparer des biphényles possédant une chiralité planaire et axiale (Figure 32).<sup>160</sup>

Figure 32

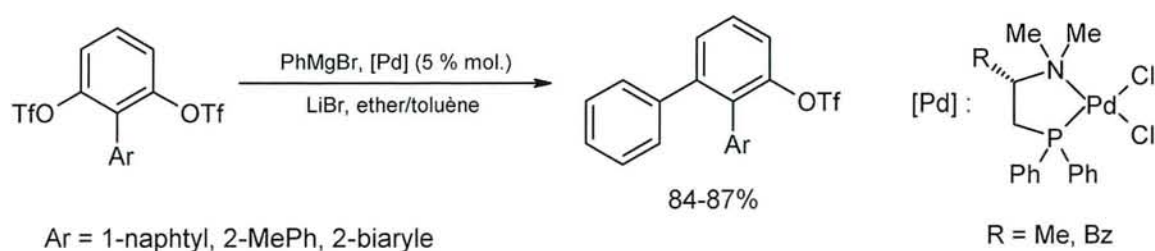


<sup>160</sup> Uemura, M. ; Nishimura, H. ; Kamikawa, K. ; Nakayama, K. ; Hayashi, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 1909.

Plus récemment, Heeger et coll. utilisent le même catalyseur pour préparer le 2-(4'-décyloxyphényl)-1,4-xylène à partir de 2-bromoparaxylène et de bromure de 4-décyloxyphényl magnésium.<sup>161</sup> Le biaryle ainsi obtenu conduit, après deux étapes, à un polymère électroluminescent.

Dans le même temps, Hayashi et Kamikawa montrent que le couplage d'un bis-triflate de biaryle avec un bromure d'aryle magnésium en présence de bromure de lithium et du complexe PdCl<sub>2</sub> (S)-Alaphos conduit au triflate de biaryle monophénylé avec une bonne sélectivité (Figure 33).<sup>162</sup>

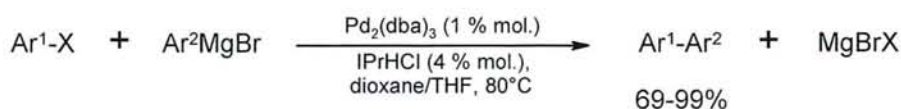
Figure 33



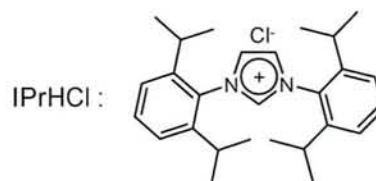
Spiess et coll. réalisent la première étape de la synthèse de l'hexa-*péri*-hexabenzocoronène en faisant réagir le 4,4'-dibromotolane avec le bromure de 4-*n*-dodécylphényle magnésium en présence de PdCl<sub>2</sub>(dppf) ((dppf = 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène) dans le THF.<sup>163</sup>

Nolan et Huang utilisent le complexe Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (dba = dibenzylideneacétone) (1% mol.) associé à l'imidazolium IPrHCl (4% mol.) pour faire réagir des chlorures d'aryles et des bromures d'aryle magnésium (Figure 34).<sup>164</sup>

Figure 34



X = Br, Cl  
 Ar<sup>1</sup> = MePh, 4-COOMePh, 2,5-(Me)<sub>2</sub>Ph, 2,6-(Me)<sub>2</sub>Ph, 4-OHPh, 4-MeOPh  
 Ar<sup>2</sup> = Ph, 4-MePh, 3-MePh, 2-FPh, 2,4,6-(Me)<sub>3</sub>Ph



Moreau et coll. utilisent une quantité catalytique de MnCl<sub>2</sub> pour activer la réaction entre le 2-chlorobenzaldimine et un réactif de Grignard (Figure 35).<sup>165</sup>

<sup>161</sup> Pei, J. ; Yu, W.L. ; Huang, W. ; Heeger, A.J., *Chem. Lett.*, **1999**, 1123.

<sup>162</sup> Kamikawa, T. ; Hayashi, T., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 3455.

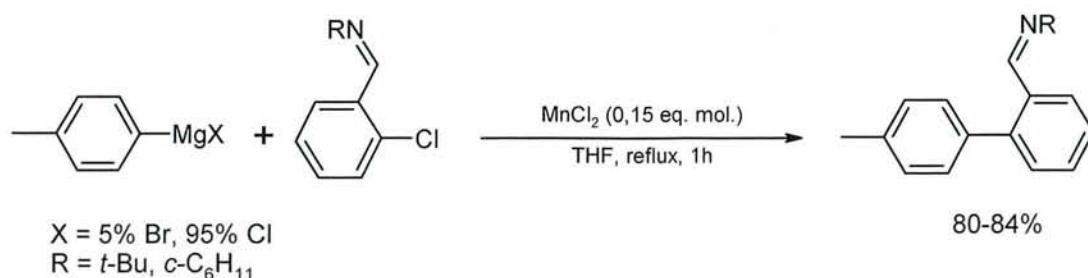
<sup>163</sup> Fechtenkötter, A. ; Saalwächter, K. ; Harbison, M.A. ; Müllen, K. ; Spiess, H.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3039.

<sup>164</sup> Huang, J. ; Nolan, S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9889.

<sup>165</sup> Goubet, D. ; Meric, P. ; Dormoy, J.R. ; Moreau, P., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4516.

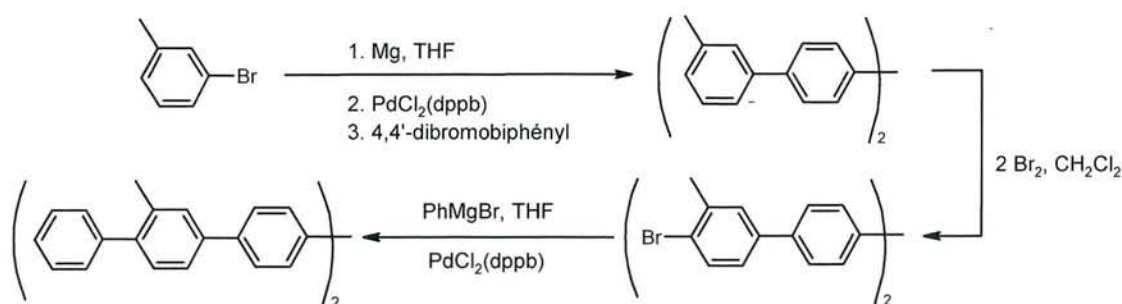


Figure 35



Enfin, Kauffman décrit la synthèse du 2,3-diméthyl-*p*-sexiphényl en trois étapes. Deux d'entre elles consistent au couplage de réactifs de Grignard avec un bromure d'aryle catalysé par  $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$  ( $\text{dppb} = 1,3\text{-bis}(\text{diphénylphosphino})\text{butane}$ ) (Figure 36).<sup>166</sup>

Figure 36

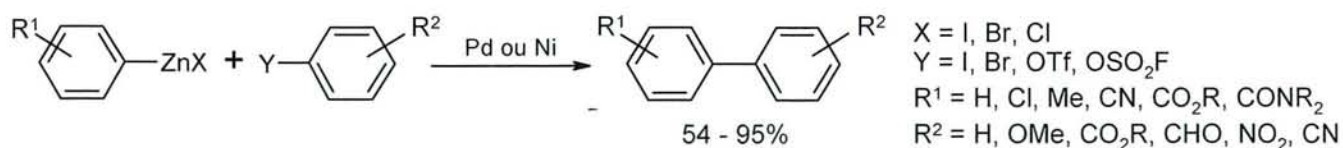


S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
 Rue du Jardin Botanique  
 54600 VILLERS-LES-NANCY

#### I . 4 . 3 . 4 - La réaction de Negishi

Negishi et coll.<sup>167</sup> remplacent le réactif de Grignard employé par Kharasch par un dérivé organozincique aryle. Les conditions réactionnelles plus douces permettent de réaliser ce type de couplage en présence d'un grand nombre de groupement fonctionnels (aldéhydes, cétones, nitriles, esters...). Notons également que le couplage de Negishi est possible avec des sulfonates d'aryles (triflates, fluorosulfonates) (Figure 37).

Figure 37



<sup>166</sup> Kauffman, J.M., *Synthesis*, **1999**, 6, 918.

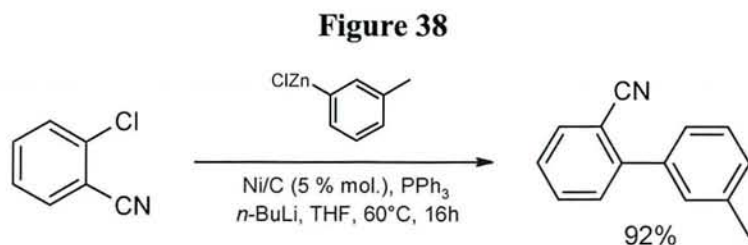
<sup>167</sup> (a) Negishi, E.; King, A.O.; Okukado, N., *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1821. (b) Negishi, E., *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 340.

L'homocouplage de  $Ar^2Y$  ne constitue qu'une réaction secondaire (< 3%) et les chimio et régiosélectivités sont très élevées. La réaction de couplage a lieu dans des conditions douces, à température ambiante, même avec des halogénures d'aryles contenant des groupes électrodonneurs.

Remarquons que la catalyse au palladium présente ici l'avantage d'être compatible avec la présence d'un groupe nitro, qui détruit habituellement l'activité des catalyseurs au nickel.

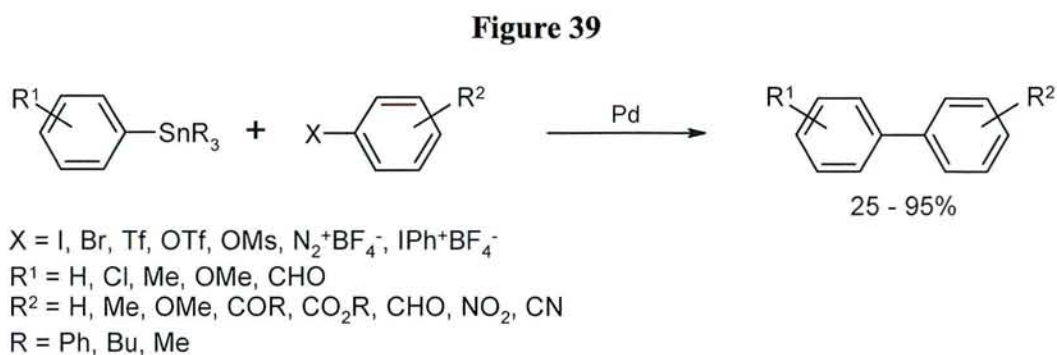
Uemura et coll. ont montré que les complexes chiraux biphenyle-chrome décrits Figure 32 pouvaient être préparés par cette méthode.<sup>160</sup>

Plus récemment, Lipshutz et Blomgren ont montré que la réaction de Negishi était possible en employant un nickel supporté sur charbon.<sup>168</sup> Le catalyseur est préparé par imprégnation avec le  $Ni(NO_3)_2$  suivie de la réduction du sel métallique par *n*-BuLi en présence de  $PPh_3$ . Ce système possède une bonne compatibilité fonctionnelle (Figure 38).



#### I . 4 . 3 . 5 - La réaction de Stille

Des réactions de couplage mettant en jeu des dérivés organostanniques et des composés électrophiles, catalysées par le palladium, ont pour la première fois été décrites en 1977 par Migita et coll.<sup>169</sup> Stille et Milstein<sup>170</sup> ont par la suite développé cette réaction en l'appliquant au couplage d'halogénures, de sulfonates et de sels de diazonium aromatiques (Figure 39).



<sup>160</sup> Uemura, M. ; Nishimura, H. ; Kamikawa, K. ; Nakayama, K. ; Hayashi, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 1909.

<sup>168</sup> Lipshutz, B.H. ; Blomgren, P.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5819.

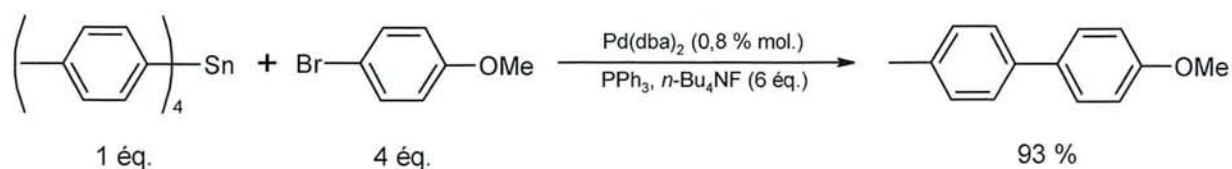
<sup>169</sup> (a) Kosugi, M. ; Shimizu, Y. ; Migita, T., *Chem. Lett.*, **1977**, 1423. (b) Kosugi, M. ; Shimizu, Y. ; Migita, T., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 129, C36. (c) Kosugi, M. ; Sasazawa, K. ; Shimizu, Y. ; Migita, T., *Chem. Lett.*, **1977**, 301.

<sup>170</sup> Milstein, D. ; Stille, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3636.

Les dérivés organostanniques employés possèdent l'avantage d'être peu sensibles à l'oxygène ou à l'humidité. Les quatre groupements présents sur l'étain ne doivent pas être systématiquement identiques. Les groupements alkyles simples (méthyle, butyle) possèdent des vitesses de transfert très lentes. Aussi, utilise-t-on fréquemment des composés organostanniques dissymétriques contenant trois groupes alkyles simples et le quatrième groupe que l'on souhaite transférer.

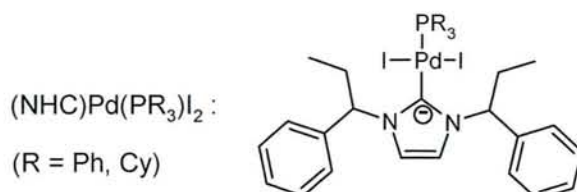
Notons cependant que récemment, Kosugi et coll. ont montré que l'adjonction de fluorure de tétrabutylammonium au milieu réactionnel permettait de faire réagir les autres substituants de l'étain (Figure 40).<sup>171</sup>

Figure 40



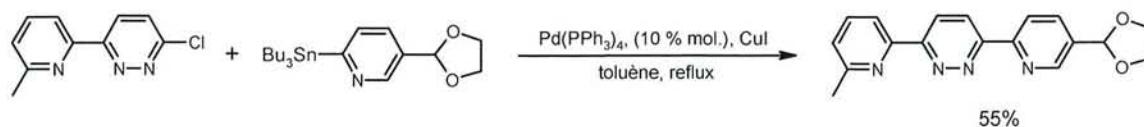
Herrmann et coll ont montré que les complexes de palladium du type (NHC)Pd(PR<sub>3</sub>)I<sub>2</sub> (Figure 41) peuvent catalyser la réaction de Stille.<sup>172</sup>

Figure 41



Enfin, notons que la réaction de Stille permet également le couplage de dérivés hétéroaromatiques. Lehn et Romero-Salguero utilisent cette méthode pour préparer des ligands bidentates à partir de stannopyridine et de chloropyridazine (Figure 42).<sup>173</sup>

Figure 42



Bien que la réaction soit généralement effectuée en présence de palladium, l'utilisation d'autres métaux est envisageable. Ainsi, Kang et coll. ont montré en 1996 qu'il était possible d'utiliser de l'iodure

<sup>171</sup> Fugami, K. ; Ohnuma, S. ; Kameyama, M. ; Saotome, T. ; Kosugi, M., *Synlett*, **1999**, 1, 63.

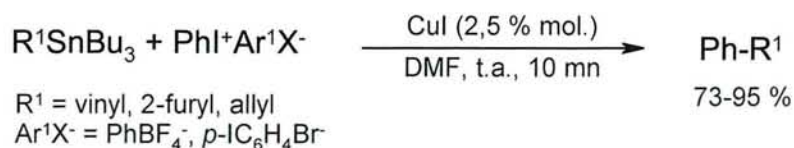
<sup>172</sup> Weskamp, T. ; Böhm, V.P.W. ; Herrmann, W.A., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 348.

<sup>173</sup> Romero-Salguero, F.J. ; Lehn, J.M., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 859.



de cuivre dans le DMF pour effectuer le couplage de composés organostanniques et de dérivés iodés hypervalents (Figure 43).<sup>174a</sup>

Figure 43 :



Plus récemment, les auteurs ont remplacé le sel de cuivre par Ni(Acac)<sub>2</sub> pour réaliser des réactions similaires (Figure 44).<sup>174b</sup>

Figure 44



Schenetti et coll. ont récemment décrit la synthèse de sexithiophènes à partir de 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène, de thiophène 2-(tributylstannique) et de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>175</sup>

Notons que la toxicité des réactifs organostanniques liée à leur difficile séparation des produits réactionnels constituent les inconvénients majeurs de cette méthode de couplage.

#### I . 4 . 3 . 6 - La réaction de Suzuki

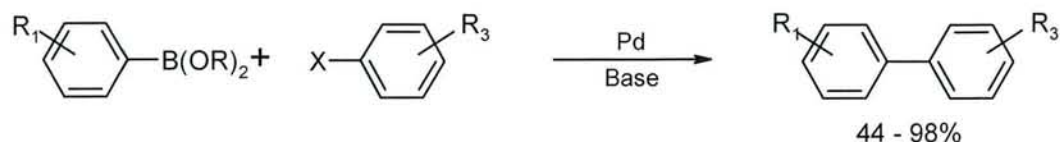
**Réactions de Suzuki catalysées par le palladium** : C'est l'une des méthodes les plus récentes de couplage croisé catalysé par le palladium, et certainement celle qui est actuellement la plus étudiée. Elle met en jeu un acide ou un ester boronique (Ar<sup>1</sup>B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>) (R<sup>1</sup> = H ou alkyle) et un halogénure ou un triflate d'aryle (généralement I ou Br) et ce en présence d'une base (Figure 45).<sup>176</sup>

<sup>174</sup> (a) Kang, S.K. ; Yamaguchi, T. ; Kim, T.H. ; Ho, P.S., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9082. (b) Kang, S.K. ; Ryu, H.C. ; Lee, S.W., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1999**, 2661.

<sup>175</sup> Antolini, L. ; Borsari, M. ; Goldoni, F. ; Iarossi, D. ; Mucci, A. ; Schenetti, L., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1999**, 3207.

<sup>176</sup> (a) Miyaura, N. ; Yanagi, T. ; Suzuki, A., *Synth. Commun.*, **1981**, *11*, 513. (b) Miyaura, N. ; Suzuki, A., *A. Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.

Figure 45



$\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{OTf}, \text{N}_2^+\text{BF}_4^-, \text{PhI}^+\text{X}^-$

$\text{R}_1 = \text{H}, \text{F}, \text{Me}, \text{CONR}_2, \text{CHO}, \text{NO}_2$

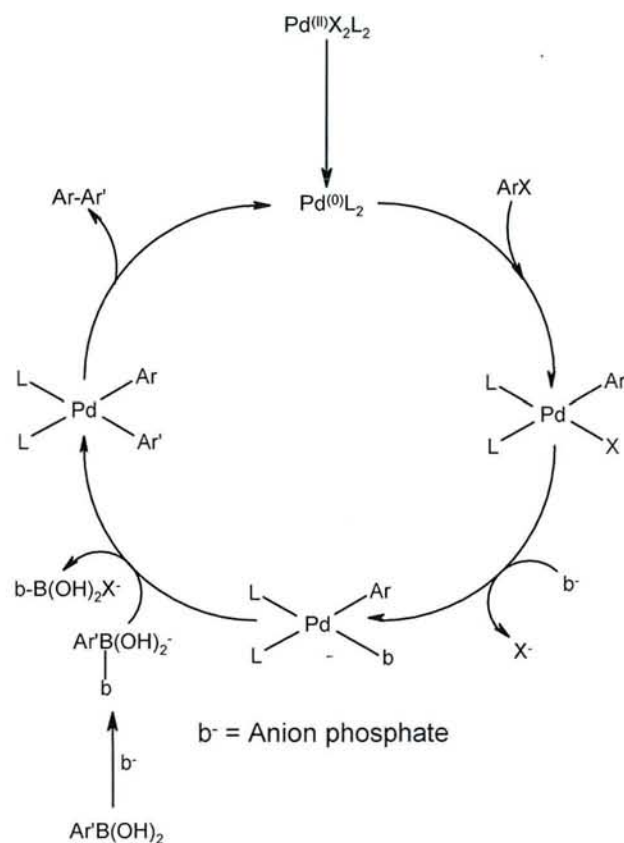
$\text{R}_2 = \text{H}, \text{Bu} \quad \text{R-R} = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$

$\text{R}_3 = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{OH}, \text{C(O)R}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CHO}, \text{NO}_2, \text{C(O)NR}_2$

Base :  $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Et}_3\text{N}, \text{K}_3\text{PO}_4$

Le cycle catalytique de la réaction de Suzuki peut être schématisé comme suit : (Figure 46)

Figure 46

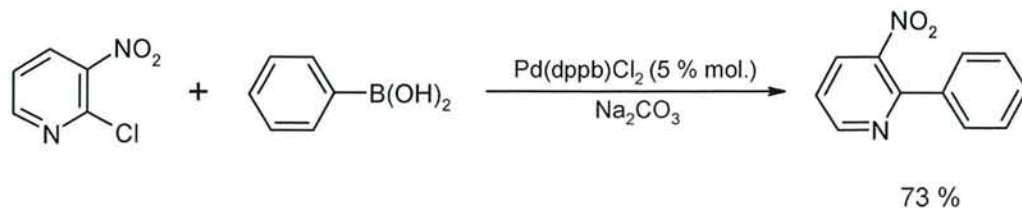


Après addition oxydante de  $\text{ArX}$  sur le catalyseur, un échange entre le ligand et la base  $\text{PO}_4^{3-}$  se produit. L'acide boronique, activé sous la forme de borate par la base, subit à son tour une addition oxydante sur le palladium. L'élimination réductrice du biaryle permet de récupérer le catalyseur de départ.

La réaction de Suzuki est généralement adaptée à la synthèse de biaryles stériquement encombrés et permet, entre autre, de travailler en milieu aqueux. Cependant, jusqu'à présent, lorsqu'elle était catalysée par le palladium, le couplage de dérivés chlorés aromatiques n'était pas possible.

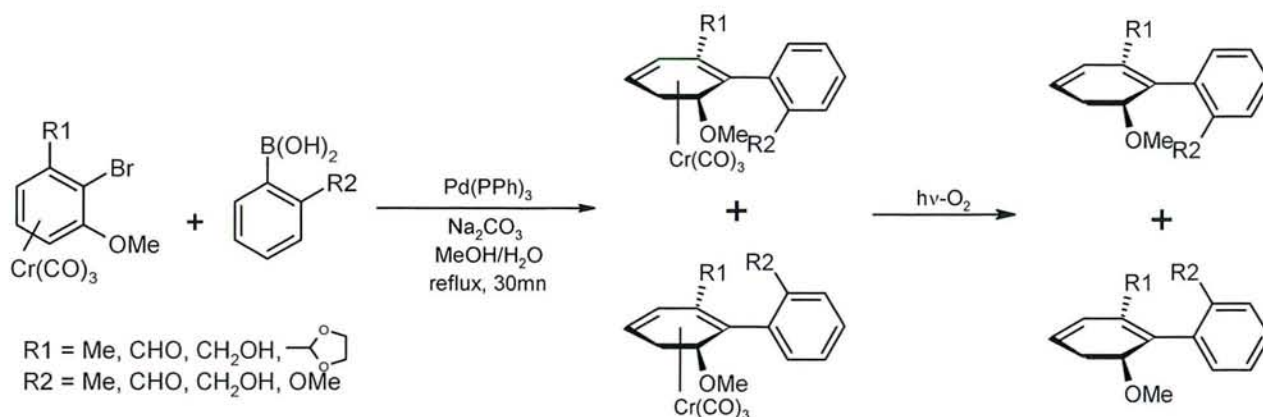
Wallbank et coll.<sup>177</sup> montrent que PdCl<sub>2</sub>(dppb) (dppb = 1,4-bis(diphénylphosphino)butane) permet le couplage de dérivés chlorés hétéroaromatiques  $\pi$ -déficients avec des acides boroniques aromatiques (Figure 47).

Figure 47



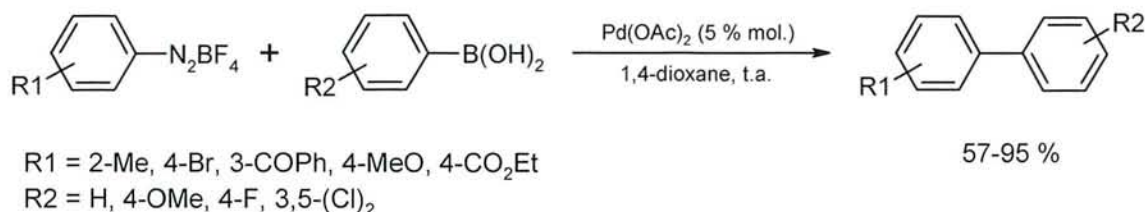
Uemura et coll.<sup>160,178</sup> décrivent la synthèse de biaryles chiraux à partir de bromobenzènes-2,6-disubstitué et d'acides arylboroniques substitués en *ortho* (Figure 48).

Figure 48



Dans le même temps, Genêt et coll. montrent que la réaction de Suzuki est possible à partir de tétrafluoroborate d'aryldiazonium en présence d'une quantité catalytique de Pd(OAc)<sub>2</sub> (Figure 49).<sup>179</sup>

Figure 49



<sup>177</sup> Ali, N.M. ; McKillop, A. ; Mitchell, M.B. ; Rebelo, R.A. ; Wallbank, P.J., *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 8117.

<sup>160</sup> Uemura, M. ; Nishimura, H. ; Kamikawa, K. ; Nakayama, K. ; Hayashi, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 1909.

<sup>178</sup> Kamikawa, K. ; Watanabe, T. ; Uemura, M., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1375.

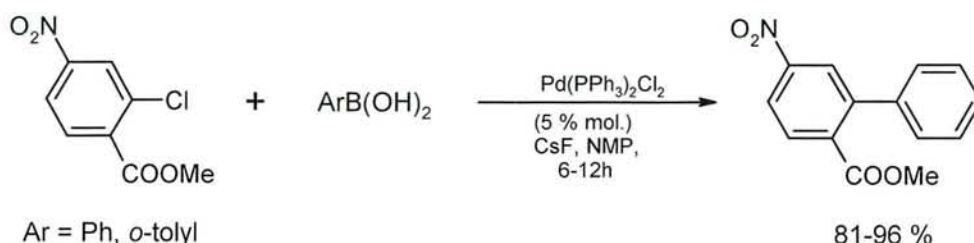
<sup>179</sup> Darses, S. ; Tuyet, J. ; Genêt, J.P. ; Brayer, J.L. ; Demoute, J.P., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 3857.



La présence de base est ici néfaste à la réaction puisqu'elle entraîne la réduction du tétrafluoroborate d'aryldiazonium. Cette réaction a par la suite été étendue au couplage de tétrafluoroborate d'aryldiazonium et d'acides vinyles boroniques,<sup>180a</sup> d'acides phényles boroniques et d'organotrifluoroborates de potassium.<sup>180b</sup>

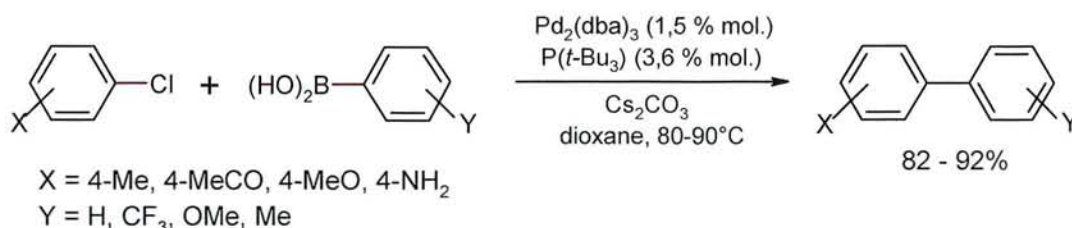
En 1997, Shen<sup>181</sup> décrit le couplage de dérivés chlorés aromatiques et d'acide aryle boronique à l'aide de catalyseurs au palladium en présence de CsF. Il montre que PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> permet le couplage de dérivés chlorés aromatiques substitués par deux groupements électroattracteurs (Figure 50). Les halogénures d'aryle substitués en position ortho ou para par un groupement électroattracteur sont eux efficacement couplés par des catalyseurs portant des ligands fortement électrodonneurs, qui facilitent l'addition oxydante du palladium dans la liaison C-Cl : Pd(OAc)<sub>2</sub>(dppp) (dppp = 1,3-bis(diphénylphosphino)propane) et Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (PCy<sub>3</sub> = tricyclohexylphosphine).

Figure 50



Plus récemment, Fu et Littke<sup>182</sup> décrivent le couplage de chlorure d'aryle substitués par des groupements électrodonneurs et des acides aryle boronique en présence de [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (dba = dibenzylidèneacétone), de P(*t*-Bu)<sub>3</sub> et de CsCO<sub>3</sub> dans le dioxane à 80°C (Figure 51).

Figure 51



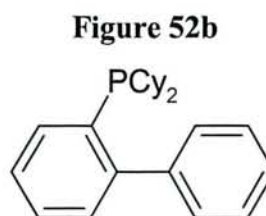
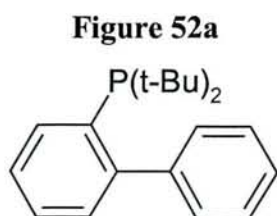
Dernièrement, des complexes du palladium plus élaborés ont été développés pour améliorer la réaction de Suzuki. Ainsi, Buchwald et coll. ont associé Pd(OAc)<sub>2</sub> à deux types de ligands, le 2-(di-*tert*-

<sup>180</sup> (a) Darses, S. ; Tuyet, J. ; Brayer, J.L. ; Demoute, J.P. ; Genêt, J.P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, 1095. (b) Darses, S. ; Michaud, G. ; Genêt, J.P., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1875.

<sup>181</sup> Shen, W., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 5575.

<sup>182</sup> Littke, A.F. ; Fu, G.C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3387.

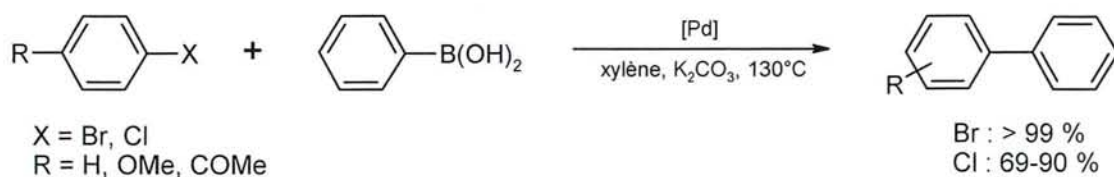
butylphosphino)biphényle (Figure 52a) au 2-(dicyclohexylphosphino)biphényle (Figure 52b) pour effectuer le couplage de dérivés halogénés bromés et chlorés à température ambiante dans le THF.<sup>183</sup>



Le palladium ligandé par l'un des deux composés représentés ci-dessus permet le couplage de dérivés halogénés et d'acides phénylboroniques substitués par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.

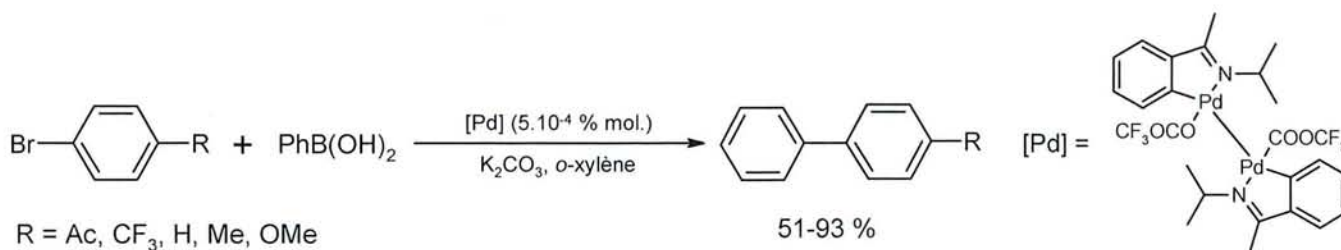
Dans le même temps, Herrmann et coll. montrent que des ligands comprenant un carbène N-hétérocyclique associé à des phosphines permettent le couplage d'acides aryles boroniques et de chlorure d'aryles avec de bons rendements (Figure 53).<sup>172</sup>

**Figure 53**



De la même façon, Milstein et Weissman décrivent un complexe cyclopalladié d'imines pour le couplage d'acides phényles boroniques et de chlorures d'aryles (Figure 54).<sup>184</sup>

**Figure 54**



On peut noter que la réaction nécessite une quantité très faible de catalyseur ( $5.10^{-4}$  % mol.). Ce dernier est par ailleurs stable à l'air et à la chaleur et peut être récupéré après réaction.

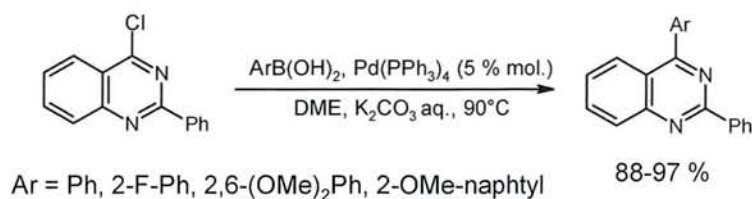
<sup>183</sup> (a) Wolfe, J.P. ; Singer, R.A. ; Yang, B.H. ; Buchwald, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9550. (b) Wolfe, J.P. ; Buchwald, S.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2413.

<sup>172</sup> Weskamp, T. ; Böhm, V.P.W., Herrmann, W.A., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *585*, 348.

<sup>184</sup> Weissman, H. ; Milstein, D., *Chem. Commun.*, **1999**, 1901.

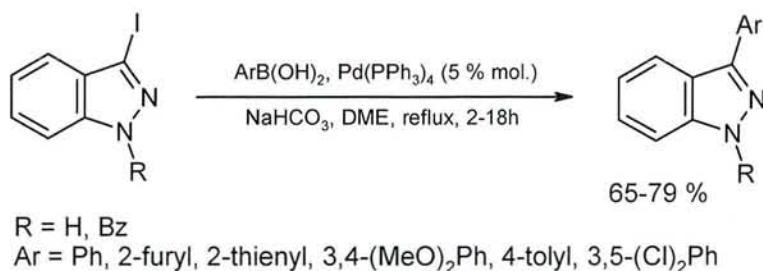
La réaction de Suzuki peut également être réalisée avec des composés hétéroaromatiques. Ainsi, Quéguiner et coll. utilisent  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  pour effectuer le couplage entre la 2-phényl-4-chloroquinazoline et différents acides phényles boroniques (Figure 55).<sup>185</sup>

Figure 55



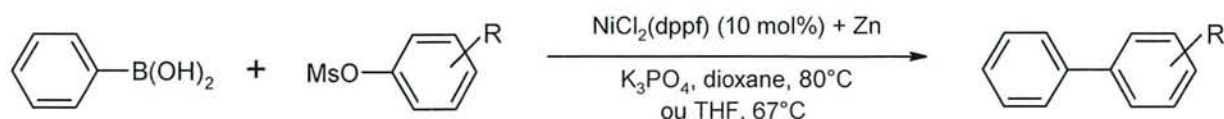
Enfin, Rault et coll. présentent la préparation de 3-arylindazoles à partir de 3-iodoindazole et d'acides aryles boroniques (Figure 56).<sup>186</sup>

Figure 56



**Réactions de Suzuki catalysées par le nickel :** Les catalyseurs à base de nickel sont connus pour être plus réactifs vis-à-vis des dérivés chlorés et des sulfonates d'arènes que les catalyseurs au palladium. Percec et coll.<sup>187</sup>, en 1995, utilise cette propriété du nickel pour coupler des mésylates et des tosylates d'aryles avec l'acide phénylboronique (Figure 57). Le catalyseur est préparé *in situ* à partir de  $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$  ( $\text{dppf} = 1,1'$ -bis(diphénylphosphino)ferrocène) et de poudre de zinc. Les sulfonates d'aryles substitués par des groupements électroattracteurs conduisent aux produits de couplage avec de meilleurs rendements que ceux substitués par des groupements électrodonneurs ( $X = p\text{-COCH}_3$ , 48% ;  $X = p\text{-COOCH}_3$ , 51% ;  $X = p\text{-CH}_3$ , 33% ;  $X = p\text{-OCH}_3$ , 39%).

Figure 57



<sup>185</sup> Chapoulaud, V.G. ; Audoux, J. ; Plé, N. ; Turck, A. ; Quéguiner, G., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 9005.

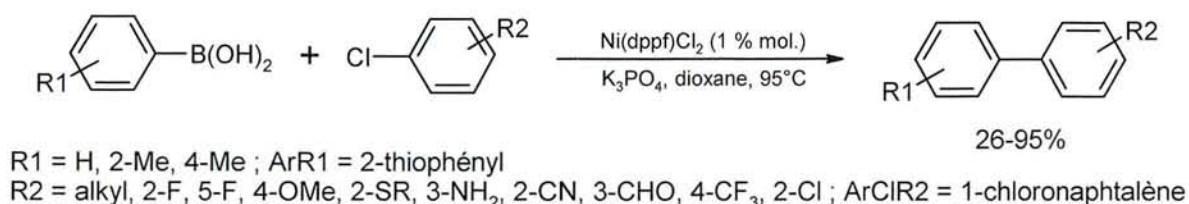
<sup>186</sup> Collot, V. ; Dallemagne, P. ; Bovy, P.R. ; Rault, S., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 6917.

<sup>187</sup> Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 1060.



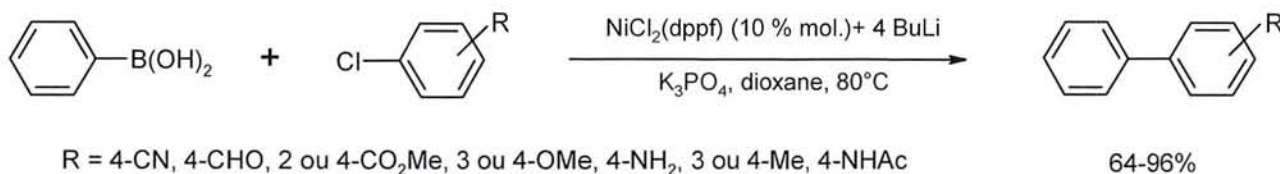
Indolese<sup>188</sup> applique en 1997 le système décrit par Percec au couplage de chloroarènes et d'acides aryle boronique et montre que,  $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$  peut être utilisé à 1 % mol. et qu'il n'est pas nécessaire d'employer la poudre de zinc pour régénérer le  $\text{Ni}(0)$ . Les substrats substitués par des groupements électroattracteurs sont couplés quantitativement ; ceux substitués par des groupements électrodonneurs sont couplés avec des rendements supérieurs à 77%. La réaction de couplage est peu sensible à l'encombrement stérique des réactifs et des composés hétéroaromatiques et polycycliques peuvent être employés (Figure 58).

Figure 58



Miyaura et coll.<sup>189</sup> décrit la préparation d'un catalyseur au nickel (0) par réduction de  $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$  par le  $n\text{-BuLi}$  (Figure 59).

Figure 59



A l'aide de ce réactif, le couplage de chloroarènes substitués par des groupements électroattracteurs (4-CN, 4-CHO, 2 ou 4-CO<sub>2</sub>Me, 4-COMe, 3-OMe) ou électrodonneurs (4-NHAc, 3 ou 4-Me, 4-OMe, 4-NH<sub>2</sub>, 3 ou 4-Me, 4-NHAc) est possible.

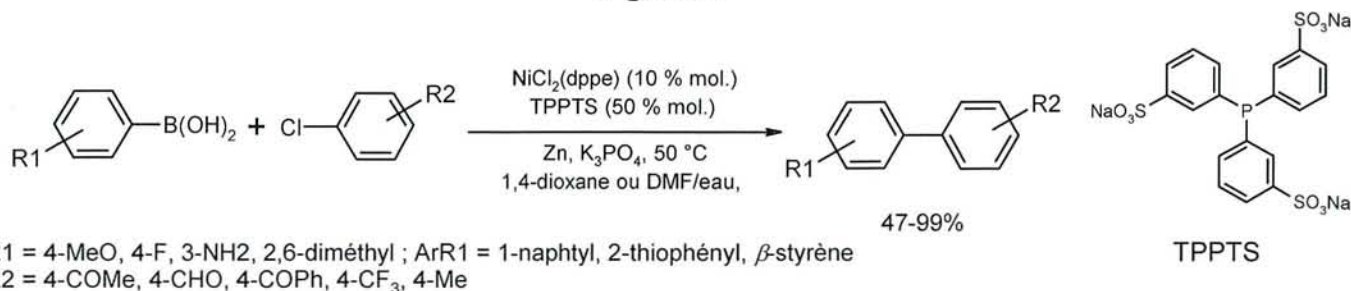
Très récemment, Genêt et coll.<sup>190</sup> ont décrit l'utilisation d'un catalyseur à base de nickel (0) utilisable en milieu aqueux. Ce catalyseur est préparé à partir de  $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ , de TPPTS (triphénylphosphinotrimétasulfonate de sodium) et de poudre de zinc. Les couplages sont réalisés dans des mélanges 1,4-dioxane/eau ou DMF/eau (Figure 60).

<sup>188</sup> Indolese, A.F., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3513.

<sup>189</sup> (a) Saito, S. ; Sakai, M. ; Miyaura, N., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 2993. (b) Saito, S. ; Oh-tani, S. ; Miyaura, N., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8024.

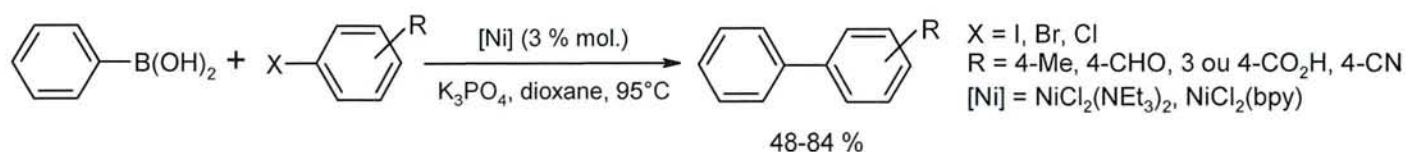
<sup>190</sup> Galland, J.C. ; Savignac, M. ; Genêt, J.P., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2323.

Figure 60



Leadbeater et Resouly<sup>191</sup> utilisent des complexes de nickel (II), NiCl<sub>2</sub>(NEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et NiCl<sub>2</sub>(bpy) (bpy = 2,2'-bipyridine) comme agents de couplage d'acides aryles boroniques et de dérivés halogénés aromatiques (Figure 61). Ces deux catalyseurs sont efficaces pour le couplage de dérivés bromés substitués par des groupements électroattracteurs. Leur efficacité avec les dérivés chlorés apparaît toutefois comme étant limitée : la réaction du *para*-chlorotoluène avec l'acide phényl boronique ne conduit au produit de couplage qu'avec un rendement de 48%.

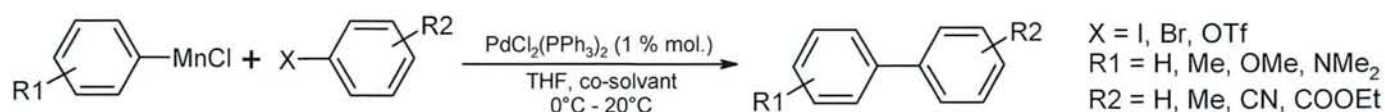
Figure 61



#### I . 4 . 3 . 7 - Autres méthodes de synthèse de biaryles

Un certain nombre d'autres méthodes de couplage mettant en œuvre un catalyseur à base de palladium ont été développées en marge des méthodes classiques. Ainsi, Cahiez et coll. catalysent le couplage de chlorures d'aryles manganèses et de triflates ou d'halogénures d'aryles (I, Br) par PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 % mol.) dans le THF.<sup>192</sup> L'addition d'un co-solvant dans le milieu réactionnel (sulfolane, DME) permet d'augmenter de façon importante le rendement en produit de couplage et de diminuer les temps de réactions (Figure 62).

Figure 62



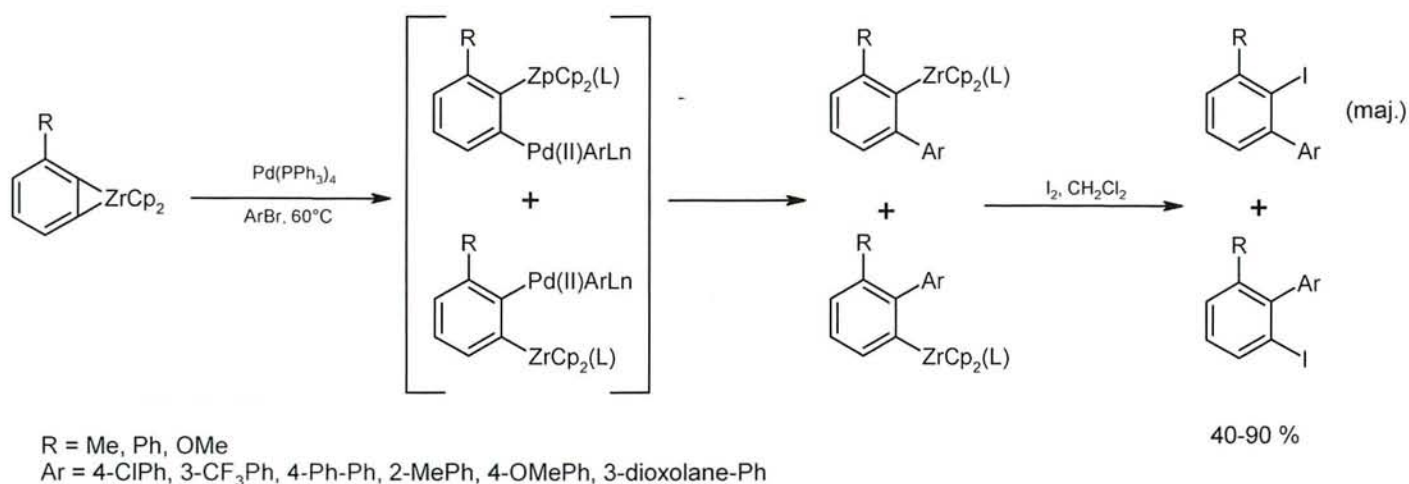
<sup>191</sup> Leadbeater, N.E. ; Resouly, S.M., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 11889.

<sup>192</sup> Riguet, E. ; Alami, M. ; Cahiez, G., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 4397.

Bumagin et Bykov<sup>193</sup> montrent que  $\text{Ph}_4\text{BNa}$  réagit avec des dérivés halogénés aromatiques en présence de  $\text{PdCl}_2$  et de  $\text{NaOH}$  à  $100^\circ\text{C}$  dans l'eau pour conduire au biaryle. Luo et coll.<sup>194</sup>, plus récemment, effectuent le couplage symétrique de dérivés iodés aromatiques par un complexe du palladium dans le DMF en présence de *N,N*-diisopropyléthylamine à  $100^\circ\text{C}$ . Une variante de la méthode de Stille, consistant au couplage oxydant de deux dérivés stanniques catalysé par le palladium, a été développée par de nombreux auteurs.<sup>195</sup> Par ailleurs, Liebeskind et Allred<sup>196</sup> puis, plus récemment, Kang et coll.<sup>195</sup> remplacent le sel de palladium habituellement utilisé par un sel de cuivre ou de manganèse (Figure 63).

**Figure 63**


Buchwald synthétise des biphényles à l'aide de complexes de zirconium. Il fait réagir des zirconocyclopropènes d'aryles avec des dérivés bromés aromatiques en utilisant comme catalyseur  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  et obtient ainsi des biaryles avec des rendements allant de 40 à 90%.<sup>197</sup> Notons cependant que cette méthode conduit dans certains cas à des isomères de positions, du fait de la présence de deux sites d'attaque potentiels sur le zirconocyclopropène (Figure 64).

**Figure 64**


<sup>193</sup> Bumagin, N.A. ; Bykov, V.V., *Tetrahedron*, **1997**, 53, 14437.

<sup>194</sup> Luo, F.T. ; Jeevanandam, A. ; Basu, M.K., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7939.

<sup>195</sup> Kang, S.K. ; Baik, T.G. ; Jiao, X.H. ; Lee, Y.T., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2383.

<sup>196</sup> Allred, G.D. ; Liebeskind, L.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2748.

<sup>197</sup> Frid, M. ; Pérez, D. ; Peat, A.J. ; Buchwald, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9469.



Uemura et coll. ont montré que les dérivés triarylbismuth  $Ar_3Bi$  réagissaient avec une quantité catalytique de  $Pd(OAc)_2$  (1 % mol.) dans le méthanol pour donner le biaryle correspondant avec de bons rendements.<sup>198</sup> On peut noter la méthode originale développée par White et coll. qui consiste au couplage directe du toluène en diméthylbiphényle catalysé par  $Pd(OTf)_2$  et l'acide triflique.<sup>199</sup> Enfin, DeShong et Mowery effectuent le couplage du phényltriméthylsiloxane ou du triphényldifluorosilicate de tétrabutylammonium avec un dérivé halogéné aromatique dans le DMF à 95°C en utilisant comme catalyseur  $Pd(dba)_2$ .<sup>200</sup>

On trouve également dans la littérature des méthodes employant des catalyseurs à bases de nickel. On peut ainsi citer Rieke et coll.<sup>201</sup> qui, en 1982, réduisent de l'iodure de nickel par du lithium en excès, en présence de naphthalène, pour obtenir un nickel métal activé, et qui fait réagir ce système dans des réactions d'addition oxydante sur des halogénures aromatiques pour obtenir les produits déhalogénés couplés. Cheng et coll.,<sup>202</sup> dans le même temps, préparent des amalgames de nickel par électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de nickel, avec une cathode en mercure, puis élimination du mercure à 150°C sous une pression de  $10^{-3}$  torr. Ce catalyseur permet d'obtenir de nombreux bis-aryles avec des rendements satisfaisants compris entre 42 et 90%. Leadbeater et Resouly<sup>203</sup> utilisent pour leur part  $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$  dans le DMSO à 70°C pour effectuer le couplage symétrique de dérivés bromés et chlorés aromatiques, mais également pour synthétiser des pyridines substituées et des polypyridines.

Enfin, on peut citer quelques exemples de réactions de couplage électrochimique. Ainsi, Périchon et coll. effectuent le couplage d'halogénures d'alkyles activés et d'halogénures d'aryles par réduction électrochimique dans le DMF en présence d'une quantité catalytique de  $NiBr_2(bpy)$ .<sup>204a</sup> Ils utilisent cette technique pour synthétiser des  $\alpha$ -aryles cétones, des  $\alpha$ -aryles esters et des dérivés allyliques. Récemment, ces même auteurs utilisent un système équivalent pour coupler des dérivés halogénés aromatiques fonctionnalisés (4-COOEt, 4-COMe, 4-CF<sub>3</sub>, 4-CN, 2-CN, 4-Cl, 4-OMe) et la 2-chloropyrimidine ou la 2-chloropyrazine.<sup>204b</sup> Ils utilisent comme catalyseur  $NiBr_2(bpy)$  dans le DMF utilisé seul ou avec de la pyridine, en présence ou non de  $FeBr_2$ .

<sup>198</sup> Ohe, T. ; Tanaka, T. ; Kuroda, M. ; Cho, C.S. ; Ohe, K. ; Uemura, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 1851.

<sup>199</sup> Xu, B.Q. ; Sood, D. ; Iretskii, A.V. ; White, M.G., *J. Catal.*, **1999**, 187, 358.

<sup>200</sup> (a) Mowery, M.E. ; DeShong, P., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1684. (b) Mowery, M.E. ; DeShong, P., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3266.

<sup>201</sup> Inaba, S. ; Matsumoto, H. ; Rieke, R.D., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 4215.

<sup>202</sup> Chao, C.S. ; Cheng, C.H. ; Chang, C.T., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 4904.

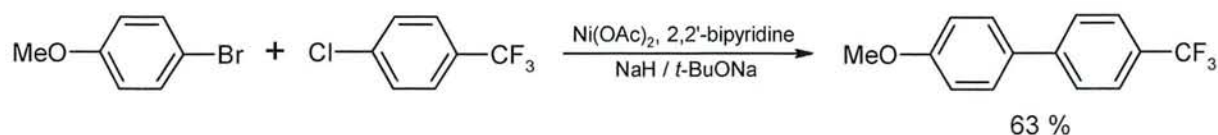
<sup>203</sup> Leadbeater, N.E. ; Resouly, S.M., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 4243.

<sup>204</sup> (a) Durandetti, M. ; Nédélec, J.Y. ; Périchon, J., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1748. (b) Gosmini, C. ; Nédélec, J.Y. ; Périchon, J., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 201.

### I . 4 . 3 . 8 - Le système "Ni-bpy" comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques

Lorsque le système "Ni" est préparé en présence de ligands tel que la 2,2'-bipyridine ou la triphénylphosphine, il acquiert des propriétés couplantes vis-à-vis des dérivés halogénés aromatiques.<sup>205</sup> "Ni-bpy" permet le couplage efficace de dérivés bromés et chlorés, les premiers étant généralement les plus réactifs. Ces réactions sont réalisées dans le THF, le DME ou le benzène contenant une petite quantité de THF et sont peu sensibles à l'encombrement stérique des réactifs. Hormis les groupements NO<sub>2</sub>, de nombreuses fonctions sont tolérées sur le cycle aromatique (Me, OMe, OH, F, CF<sub>3</sub>, CH(OR)<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub> et CN lorsque les couplages sont réalisées en présence de quantités stœchiométriques de nickel). Ce système permet également d'effectuer des réactions de couplage croisées. Les meilleurs résultats sont obtenus par réaction d'un dérivé chloré aromatique (activé par un groupement électroattracteur) avec un dérivé bromé aromatique (substitué par un groupement électrodonneur) (Figure 65).

**Figure 65**



Par ailleurs, le réactif "Ni-bpy" permet le couplage de composés hétéroaromatiques<sup>206</sup>. Lorsqu'il est employé en quantité catalytique, la proportion de réduction augmente de façon importante. Les rendements de couplage demeurent cependant encore très bons avec l'emploi de 25 % mol. de nickel.

Notons enfin que récemment, un système équivalent préparé à partir d'hydrure de lithium a été étudié au sein du laboratoire.<sup>207</sup> Il permet le couplage de dérivés halogénés chlorés et bromés aromatiques avec de bons rendements, et ce en utilisant une quantité catalytique de nickel (10 % mol.) et un excès d'hydrure de lithium. Les propriétés réductrices de LiH, beaucoup plus faibles que celles de NaH, permettent d'éviter la réaction secondaire de réduction de l'halogénoarène de départ.

<sup>205</sup> (a) Vanderesse, R. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Organomet. Chem*, **1984**, 264, 263. (b) Lourak, M. ; Vanderesse, R. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4840. (c) Lourak, M. ; Vanderesse, R. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4844.

<sup>206</sup> Fort, Y. ; Becker, S. ; Caubère, P., *Tetrahedron*, **1994**, 50, 11893.

<sup>207</sup> Massicot, F. ; Schneider, R. ; Fort, Y., *J. Chem. Res.*, **1999**, 647.



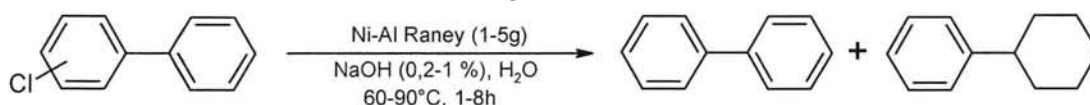
### I. 4. 4 - Les systèmes bimétalliques

L'activité et la sélectivité d'un catalyseur peuvent être améliorées, parfois de façon très importante, en additionnant au catalyseur un second métal. Le rôle de cet additif est multiple. Il peut jouer le rôle de diluant du métal initial, influant ainsi sur le nombre d'atomes de surface nécessaire à l'activation du substrat.<sup>208</sup> Il peut également permettre une activation et/ou une meilleure stabilisation des espèces actives en agissant comme un ligand.<sup>209</sup> Il peut jouer le rôle de source électronique permettant la régénération des espèces actives.<sup>210</sup> Il peut enfin faciliter les transferts électroniques entre le métal actif et le substrat.<sup>211</sup> Ainsi, l'aluminium, qui est souvent utilisé comme additif, peut agir comme source d'électrons lorsqu'il est au degré d'oxydation zéro, comme catalyseur de transfert électronique lorsqu'il est utilisé sous forme de sel et comme stabilisant lorsqu'il se trouve sous forme d'alumine.

Depuis une vingtaine d'années, un grand nombre de catalyseurs bi- et même trimétalliques ont été développés pour réaliser des réactions d'hydrogénation, de réduction et de création de liaisons carbone-carbone. Nous ne présenterons ici que les systèmes incorporant du nickel ou du palladium.

**Les systèmes polymétalliques à base de nickel** : Comme nous l'avons décrit ci-dessus, l'aluminium est fréquemment employé dans la préparation de catalyseurs bimétalliques. Tashiro et coll<sup>212</sup> utilisent un alliage de nickel et d'aluminium, voisin du nickel de Raney, pour réduire le chlorobiphényle en biphényle ou en cyclohexylbenzène (Figure 66).

Figure 66 :



La nature du produit de réduction est fonction de la quantité de catalyseur et de soude utilisée ainsi que de la température de réaction.

<sup>208</sup> Yu, Z.B. ; Qiao, M.H. ; Li, H.X. ; Deng, J.F., *Appl. Cat. A : General*, **1997**, 163, 1.

<sup>209</sup> Aksoylu, A.E. ; Isli, A.I. ; Önsan, Z.I., *App. Cat. A : General*, **1999**, 183, 357.

<sup>210</sup> Tanaka, H. ; Kosaka, A. ; Yamashita, S. ; Morisaki, K. ; Torii, S., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 1261.

<sup>211</sup> Toshima, N. ; Wang, Y., *Langmuir*, **1994**, 10, 4574.

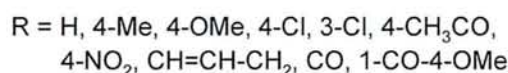
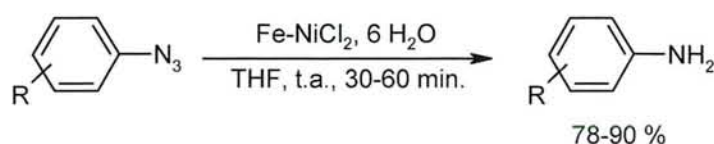
<sup>212</sup> Liu, G.B. ; Tsukinoki, T. ; Kanda, T. ; Mitoma, Y. ; Tashiro, M., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5991.



Sarmah et Baruah<sup>32</sup> associent de la poudre d'aluminium au chlorure de nickel hexahydraté pour réduire dans le THF la double liaison carbon-carbone de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées, des aldéhydes et des cétones aromatiques en alcools, des nitriles et des dérivés nitrés aromatiques en amines, des anhydrides et des chlorures d'acides en aldéhydes, des disulfures en thiols et des époxydes en alcool. L'acide chlorhydrique, formé lors de l'hydrolyse de  $\text{NiCl}_2$ , est réduit en hydrogène moléculaire par l'aluminium. Cet hydrogène permet la réduction du sel de Ni(II) en Ni(0).

Sandhu et coll.<sup>213</sup> ont développé un catalyseur bimétallique voisin où l'aluminium a été remplacé par le fer. Ce système permet la réduction d'azotures d'aryle en amines dans des conditions très douces (Figure 67).

Figure 67 :



L'association de cobalt et de nickel permet également l'obtention de systèmes bimétalliques plus réactifs que les systèmes monométalliques correspondants. Les systèmes Ni-B, initialement développés par Brown,<sup>64</sup> associés à un sel de cobalt, permettent l'obtention d'un alliage Ni-Co-B très actif dans la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane.<sup>208</sup> La teneur en cobalt a une grande influence sur la réactivité du système. Introduit en faible quantité (moins de 10% molaire), il provoque un appauvrissement de la surface métallique en atome de nickel qui entraîne une diminution de réactivité par rapport aux systèmes Ni-B. Par contre, si le pourcentage molaire de Co est compris entre 10 et 50, sa présence entraîne un changement de structure des particules constitutives du catalyseur. Cette modification se traduit par un enrichissement de la surface métallique en atomes de nickel et donc d'une augmentation de réactivité par rapport aux systèmes monométalliques correspondants.

Fukuoka et coll.<sup>214</sup> associent également le nickel et le cobalt pour préparer des acides carboxyliques à partir de dérivés iodés (Figure 68).

<sup>32</sup> Sarmah, B.K. ; Barua, N.C., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *40*, 8587.

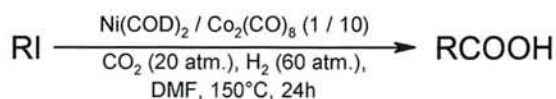
<sup>213</sup> Baruah, M. ; Boruah, A. ; Prajapati, D. ; Sandhu, J.S. ; Ghosh, A.C., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4559.

<sup>64</sup> Brown, C.A. ; Brown, H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1003.

<sup>208</sup> Yu, Z.B. ; Qiao, M.H. ; Li, H.X. ; Deng, J.F., *Appl. Cat. A : General*, **1997**, *163*, 1.

<sup>214</sup> Fukuoka, A. ; Gotoh, N. ; Kobayashi, N. ; Hirano, M. ; Komiyama, S., *Chem. Lett.*, **1995**, 567.

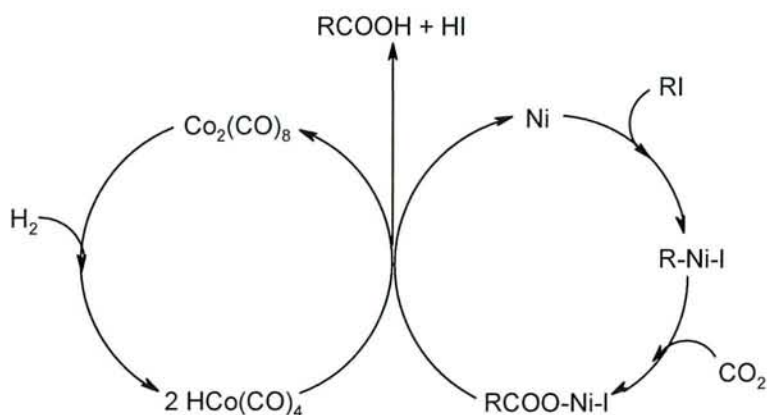
Figure 68 :



R = Me, Et, Ph

Le sel de cobalt permet la protonation du complexe RCOO-Ni-I formé après addition oxydante de RI et insertion de CO<sub>2</sub> dans la liaison carbone-nickel (Figure 69).

Figure 69 :



L'association de nickel et de terres rares permet l'obtention d'alliages, tel LaNi<sub>5</sub>, capables d'adsorber de grandes quantités d'hydrogènes. Imamoto et coll. montrent en 1987 que ce système, après traitement sous hydrogène, peut être utilisé comme catalyseur d'hydrogénation d'alcyne, d'alcène, de cétones, de nitriles, d'imines et de dérivés nitrés.<sup>215</sup> Après adsorption sur le catalyseur, l'hydrogène conduit à la formation d'un hydrure de formule LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. Ce catalyseur, peu actif, permet de réaliser l'hydrogénation sélective de doubles liaisons carbone-carbone en présence de dérivés carbonylés sous pression normale d'hydrogène et à température ambiante.

On peut enfin signaler l'étude effectuée récemment par Önsan et coll. sur des systèmes Ni-Mo supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>209</sup> Ceux-ci sont utilisés dans la synthèse d'alcane à partir d'hydrogène moléculaire et de monoxyde ou de dioxyde de carbone. Les auteurs mettent en évidence les interactions synergiques entre le nickel et les espèces MoO<sub>x</sub> qui induisent des changements de l'aire métallique du catalyseur, de son activité spécifique et de sa sélectivité. Ces modifications sont fonction de la charge en catalyseur employée et du rapport molaire Ni/Mo. Pour une faible charge en catalyseur et un rapport Ni/Mo élevé, la surface spécifique et l'activité du catalyseur sont plus élevées que celles d'un système Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondant. Inversement, pour une charge en catalyseur élevée et un rapport Ni/Mo faible, la surface

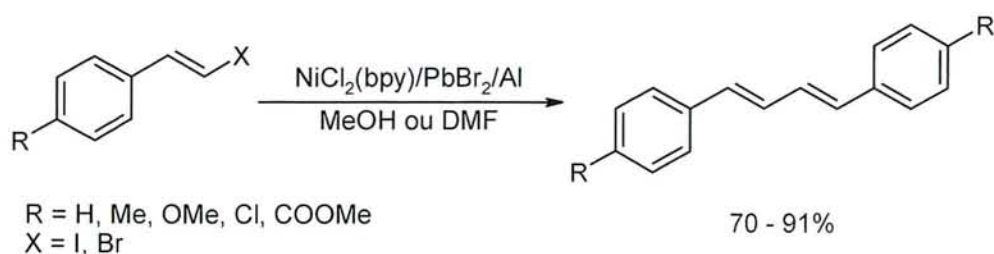
<sup>215</sup> Imamoto, T. ; Mita, T. ; Yokoyama, M., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 5695.

<sup>209</sup> Aksoylu, A.E. ; Isli, A.I. ; Önsan, Z.I., *App. Cat. A : General*, **1999**, 183, 357.

spécifique et l'activité sont plus faibles que celles d'un système Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour des charges en catalyseurs et des rapports Ni/Mo intermédiaires, les transferts électroniques des espèces MoO<sub>x</sub> vers le nickel induisent une augmentation de l'activité spécifique du catalyseur fonction de la quantité de molybdène utilisée.

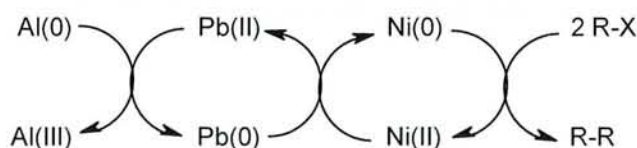
Un certain nombre de systèmes trimétalliques à base de nickel sont également décrits dans la littérature. Ainsi, Tanaka et coll.<sup>210</sup> utilisent des systèmes NiCl<sub>2</sub>(bpy)/PbBr<sub>2</sub>/Al (0,1/0,1/0,7) pour réaliser le couplage de dérivés halogénés vinyliques (Figure 70).

Figure 70 :



Le bromure de plomb joue le rôle de catalyseur de transfert électronique entre l'aluminium et NiCl<sub>2</sub>(bpy), permettant ainsi la genèse de l'espèce active Ni(0) (Figure 71).

Figure 71 :



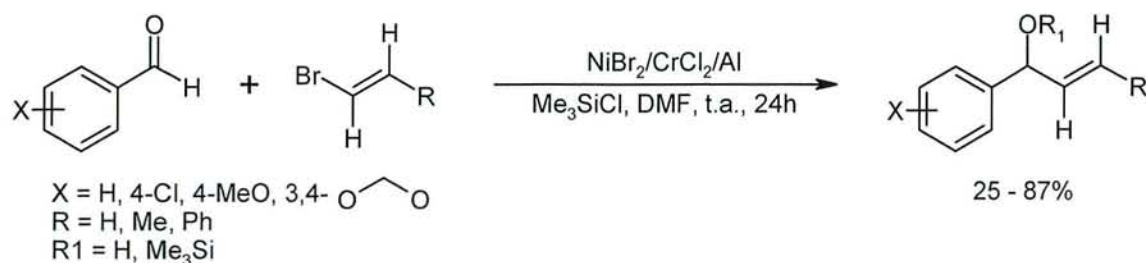
Récemment, les mêmes auteurs ont décrit l'alkénylation de benzaldéhydes à l'aide du catalyseur trimétallique NiBr<sub>2</sub>/CrCl<sub>2</sub>/Al, CrCl<sub>2</sub> jouant un rôle identique à celui de PbBr<sub>2</sub> (Figure 72).<sup>216</sup> L'utilisation de CrCl<sub>2</sub> est cependant difficile en raison de sa sensibilité à l'humidité et à l'oxygène de l'air. Ce problème a pu être résolu par l'emploi de CrCl<sub>3</sub> associé à de la poudre de zinc : CrCl<sub>2</sub> est alors préparé *in situ* et intègre le cycle catalytique.

<sup>210</sup> Tanaka, H. ; Kosaka, A. ; Yamashita, S. ; Morisaki, K. ; Torii, S., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 1261.

<sup>216</sup> Kuroboshi, M. ; Tanaka, M. ; Kishimoto, S. ; Goto, K. ; Tanaka, H. ; Torii, S., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2785.



Figure 72 :



Le système trimétallique  $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$  a également été décrit. Il a la particularité de former avec l'hydrogène moléculaire un hydrure de formule  $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}\text{H}_5$ .<sup>215</sup> Ce catalyseur présente une activité similaire à celle du système  $\text{LaNi}_5$  décrit précédemment.

**Les systèmes polymétalliques à base de palladium** : Le palladium, un des éléments le plus utilisé en catalyse, est lui aussi fréquemment associé à un autre métal pour améliorer ses performances. Toshima et coll.<sup>217</sup> ont étudié la réactivité ainsi que la structure de dispersions colloïdales de palladium et de platine sur un polymère, le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone). Ces systèmes, lorsqu'ils sont préparés dans les proportions  $\text{Pd/Pt} = 4/1$ , sont trois fois plus actifs dans la réaction d'hydrogénation partielle du 1,3-cyclooctadiène que le palladium seul. Les auteurs ont montré que ces catalyseurs étaient composés de particules bimétalliques nanométriques, de taille inférieure à celle des clusters constitutifs des systèmes monométalliques correspondants et que la majorité du palladium se trouvait à la surface. Cette structure particulière entraîne une augmentation de la surface spécifique et donc de la réactivité.

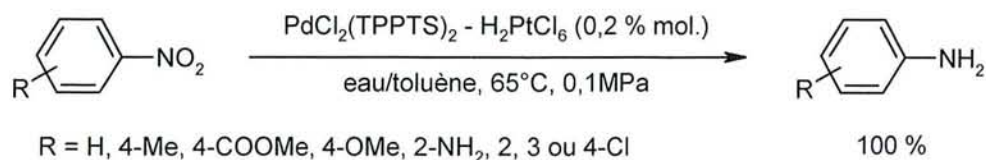
Plus récemment, Jiang et coll.<sup>218</sup> ont montré que l'addition d' $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  à  $\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2$  (TPPTS : triphénylphosphinotrimétasulfonate de sodium) permettait d'accroître fortement sa réactivité dans la réaction d'hydrogénation de dérivés nitrés aromatiques (Figure 73). Cependant, contrairement au système précédent, les études par microscopie électronique à transmission montrent que les clusters constitutifs du système bimétallique, de taille moyenne de 2-3 nm, sont plus gros que ceux du système constitué de palladium seul (1-2 nm). L'augmentation de réactivité n'est donc pas due ici à un accroissement de la surface spécifique mais à des interactions électroniques entre le palladium et le platine.

<sup>215</sup> Imamoto, T. ; Mita, T. ; Yokoyama, M., *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 5695.

<sup>217</sup> (a) Toshima, N. ; Kushihashi, K. ; Yonezawa, T. ; Hirai, H., *Chem. Lett.*, **1989**, 1769. (b) Toshima, N. ; Yonezawa, T. ; Harada, M. ; Asakura, K. ; Iwasawa, Y., *Chem. Lett.*, **1990**, 815.

<sup>218</sup> Jiang, H. ; Xu, Y. ; Liao, S. ; Yu, D. ; Chen, H. ; Li, X., *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **1999**, 142, 147.

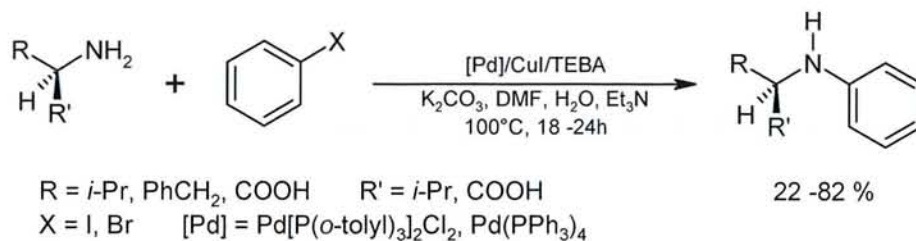
Figure 73 :



Dans le même temps, Sakata et coll.<sup>219</sup> montrent que le système Pd-Fe/C permet la réduction du chlorobenzène en benzène, ce qui n'était pas possible avec un simple système Pd/C. Cette différence de réactivité s'explique par la taille ainsi que par la composition des clusters du système bimétallique. En effet, ceux-ci sont constitués de particules de taille moyenne proche de 14 nm, contre 56 pour le système Pd/C. Les auteurs montrent également que la majorité du palladium se situe à la surface des clusters alors que le fer occupe une position au cœur. Cette morphologie entraîne une augmentation de la surface spécifique et de la réactivité du catalyseur par rapport au système monométallique.

Ma et Yao<sup>220</sup> décrivent l'utilisation de systèmes [Pd]/CuI/TEBA (TEBA : chlorure de benzyltriéthylammonium) pour réaliser le couplage d' $\alpha$ -aminoacides et d'halogénures d'aryles (Figure 74).

Figure 74 :



Ce catalyseur permet la synthèse d'arylamines sans racémisation du carbone asymétrique en  $\alpha$  de l'azote. Le sel de cuivre, utilisé en quantité catalytique (5 % molaire), est indispensable au bon déroulement de la réaction.

Notons enfin l'étude réalisée par Guzzi et coll.<sup>221</sup> sur des systèmes Pd-Cu supportés sur pierre ponce. Ces auteurs montrent que, lorsque le cuivre est présent sous forme d'oxyde, il se trouvait principalement au niveau du support et influait peu sur la surface spécifique du catalyseur. Il entraîne cependant une diminution de la densité électronique du palladium. Les éthyléniques, contrairement aux acétyléniques, sont sensibles à cette densité électronique et la présence de CuO favorise l'hydrogénation

<sup>219</sup> Lingaiah, N. ; Uddin, M.A. ; Muto, A. ; Sakata, Y., *Chem. Commun.*, **1999**, 1657.

<sup>220</sup> Ma, D. ; Yao, J., *Tetrahedron : Asym.*, **1996**, 7, 3075.

<sup>221</sup> Guzzi, L. ; Schai, Z. ; Stefler, G. ; Liotta, L.F. ; Deganello, G. ; Venezia, A.M., *J. Catal.*, **1999**, 182, 456.

partielle des alcynes. Par ailleurs, cette diminution de la densité électronique entraîne un abaissement de la quantité d'hydrogène moléculaire adsorbé et conduit donc à une augmentation des phénomènes d'isomérisation de doubles liaisons. Lorsque le cuivre est par contre présent au degré d'oxydation zéro, il entraîne une dilution du palladium à la surface des particules du catalyseur, une diminution de sa surface active et par conséquent de la réactivité du système bimétallique.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLEPS-LES-MANCY

**- Chapitre II -**  
**Etude du Système "Ni"**  
**Relation Structure-Réactivité**

# - Chapitre II -

## Etude du Système "Ni"

### Relation Structure-Réactivité

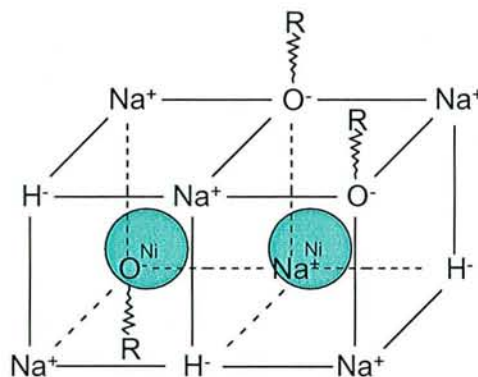
S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

#### II . 1 - Introduction

Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique de ce mémoire, la réactivité du système [Ni(0) - RONA - NaH] noté "Ni" a été largement étudiée au sein de notre laboratoire, que ce soit comme catalyseur d'hydrogénation, comme agent de réduction de dérivés halogénés ou comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques. En revanche, au début de nos travaux, nous possédions peu d'informations sur la structure et la morphologie de ce système.

Une étude, effectuée en 1982 sur des systèmes préparés à partir de nickel et de zinc,<sup>43</sup> a montré que le métal contenu dans le système "Ni" se trouve au degré d'oxydation zéro. Par ailleurs, l'analyse de clichés de diffraction des rayons X, effectués sur la partie solide du système "Ni", a montré qu'elle était constituée de nouvelles espèces (formés à partir de Ni (0), RONA, NaH et parfois de AcONa) dans lesquelles chacun des constituants a perdu ses propres caractéristiques. Le système "Ni" apparaissait donc comme étant constitué d'atomes de nickel inclus dans une matrice organique formée à partir de NaH, RONA mais également AcONa. Une représentation schématique de la structure de ces systèmes est donnée dans la Figure 75. Notons cependant que les échantillons analysés avaient subi un traitement préalable et que les éléments structuraux obtenus ne représentaient probablement pas la réalité.

**Figure 75 : Représentation structurale d'un système "Ni"**



<sup>43</sup> Brunet, J.J. ; Besozzi, D. ; Courtois, A. ; Caubère, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 7130.



Plus récemment, une étude de microscopie électronique à transmission haute résolution a été réalisée en collaboration avec un laboratoire de l'Institut de Recherche sur la Catalyse sur des suspensions de "Ni" n'ayant subi aucun traitement préalable.<sup>44</sup> Cette étude a montré que les systèmes "Ni" sont composés de particules de nickel d'une taille moyenne de 1 nm. Les systèmes "Ni-bpy" apparaissent, quant à eux, comme étant constitués de particules ayant une taille allant de 0,5 à 1 nm. La formation et la stabilité des clusters de nickel fut attribuée au fort potentiel réducteur du mélange NaH - RONa complexant les particules. Par ailleurs, le ligand 2,2'-bipyridine semble accroître la stabilité des clusters, permettant par là même la présence de particules contenant moins de 10 atomes. Cependant, les techniques utilisées ne permirent pas de mettre en évidence la structure exacte de ces particules, en raison de leur très faible taille.

Ces résultats étaient extrêmement intéressants tant d'un point de vue compréhension de nos systèmes que d'un point de vue structure. En effet, ces nanomatériaux, ainsi dénommés en raison du caractère nanométrique des grains qui les composent, sont parfois considérés comme appartenant à un nouvel état, entre l'état cristallin et l'état amorphe. Ils présentent des comportements originaux et dans certain cas, des propriétés magnétiques, électriques et optiques intéressantes.<sup>222</sup>

Ceci nous a encouragé à poursuivre l'étude structurale des systèmes "Ni". Depuis 1997, une collaboration a été entreprise avec le Laboratoire de Sciences et Structures des Matériaux Métalliques de l'Ecole des Mines de Nancy, afin de tenter de déterminer la structure des clusters de nickel, de comprendre plus précisément la relation structure/réactivité de nos systèmes, mais également de cerner les limites de notre méthode de synthèse.

Un certain nombre de résultats expérimentaux précédemment obtenus au laboratoire laissent également entrevoir que la morphologie et la réactivité des particules de nickel composant les systèmes "Ni" étaient liées de façon intime. Feghouli<sup>223</sup> a en effet montré que le temps de préparation des catalyseurs "M" dépendait de la nature de l'alcool activant. Il a également montré que, lors de la réaction de réduction stéréosélective de dérivés carbonylés, il était possible de modifier la stéréochimie de l'alcool obtenu soit en variant la nature du métal utilisé (Tableau 4), soit en employant un système "Zn" préparé avec un alcool activant chiral (Figure 76).

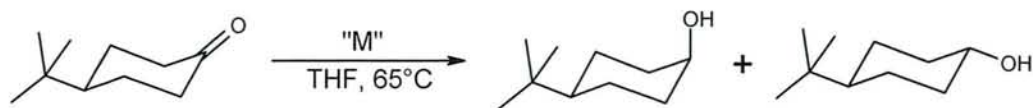
<sup>44</sup> Gallezot, P. ; Leclercq, C. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Mol. Cat.*, **1994**, *93*, 79.

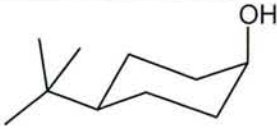
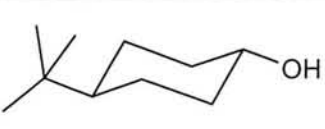
<sup>222</sup> Edelstein, A.S. ; Cammarata, R.C., *Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications*, Institute of physics Publishing, **1996**, London.

<sup>223</sup> Feghouli, A., Doctorat de l'Université de Nancy I, **1989**, Nancy.

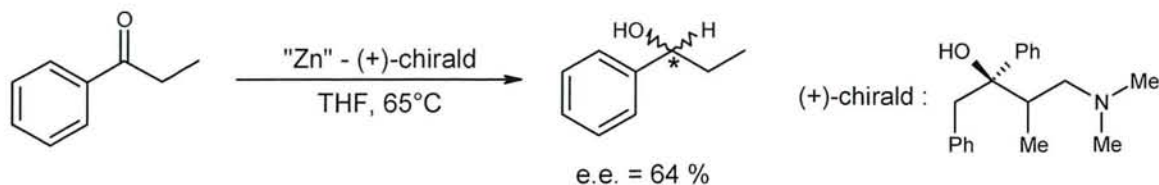


**Tableau 4 : Influence de la nature du métal sur la stéréosélectivité du produit de réduction de la 4-(*tert*-butyl)-1-cyclohexanone**



"M"		
"Mn"	72 %	28 %
"Co"	70 %	30 %
"Ni"	41 %	59 %
"Zn"	35 %	65 %
"Cd"	64 %	36 %

**Figure 76 : Réduction de la propiophénone par "Zn" – (+)-chirald**



Aussi, nous avons souhaité observer l'influence des principaux paramètres de préparation du système "Ni" en reliant sa réactivité à la morphologie des particules le composant. Pour déterminer la réactivité du système "Ni", nous avons choisi comme réaction test l'hydrogénation d'un éthylénique simple très réactif, le styrène. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique de ce mémoire, la réactivité des catalyseurs d'hydrogénation est directement liée à la structure et à la morphologie des particules. Cette réaction met en jeu une faible quantité de nickel et devait donc faciliter la mise en évidence des relations structure/réactivité existantes. Par ailleurs, afin de vérifier si la réactivité du système n'était pas due à la faible quantité de catalyseur employé, nous avons également testé dans certains cas l'activité de "Ni" dans la réaction de réduction du 1-bromonaphtalène en naphtalène avec 25 % molaire de réactif par rapport au substrat.

Lors de cette étude, la technique de caractérisation essentiellement utilisée a été la microscopie électronique à transmission (MET). Grâce à une résolution proche de quelques Angströms, nous avons pu

observer directement des particules, étudier leur taille et obtenir des clichés de diffraction électronique permettant de déterminer la structure des particules. Le couplage du microscope avec une microanalyse X par dispersion d'énergie (EDXS : Electron Dispersive X Spectroscopy) nous a également permis de confirmer localement la présence de l'élément nickel. Enfin, une analyse spectroscopique par perte d'énergie (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) des électrons incidents nous a permis de confirmer le degré d'oxydation du nickel.

Les différents paramètres de préparation que nous avons souhaité étudier lors de cette étude sont :

- L'influence de la nature du sel métallique précurseur
- L'influence de la nature de l'alcoolate activant
- L'influence de la nature du solvant de préparation
- L'influence de la température de préparation
- L'influence du temps de chauffage lors de la préparation.

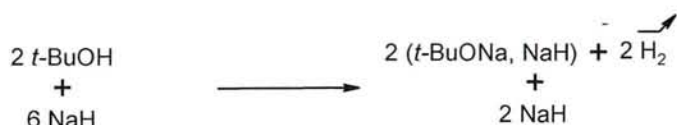
## II . 2 - Influence de la nature du sel métallique précurseur

Les études précédentes réalisées au laboratoire ont montré que la nature de l'anion associé au cation métallique joue un rôle important dans la réactivité des clusters obtenus par réduction d'un sel métallique induite par un hydrure activé (NaH - RONa).<sup>223,224</sup> Pour les sels de nickel, on trouve en général l'ordre de réactivité suivant : acétate  $\approx$  acétylacétonate > chlorure >> bromure

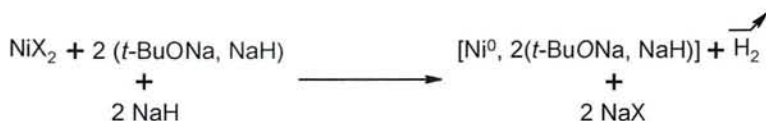
Bien que ces résultats soient très intéressants d'un point de vue synthétique, ils résultaient d'une approche purement empirique et aucune étude structurale n'avait été abordée. C'est pourquoi nous avons cherché à rationaliser ces résultats en terme de relation structure-réactivité pour la réaction test choisie. Nous avons alors décidé d'étudier les réactifs obtenus à partir de : Ni(Acac)<sub>2</sub>, Ni(OAc)<sub>2</sub> et NiCl<sub>2</sub>. Sur la base des travaux antérieurs réalisés sur les systèmes "Ni", nous avons choisi *t*-BuONa comme alcoolate activant et nous avons préparé les systèmes "Ni" en utilisant comme solvant le THF.

### II . 2 . 1 - Influence de la nature du sel métallique sur le temps de préparation du système "Ni"

La bonne préparation d'un réactif "Ni" peut être contrôlée par la mesure du dégagement d'hydrogène dû premièrement à la formation *in situ* de l'alcoolate et secondement à la réduction du métal.<sup>225</sup> Ainsi, pour un système classique préparé avec 60 mmoles d'hydrure de sodium, 10 mmoles de nickel (II) et 20 mmoles de *t*-BuOH, et en se basant sur un volume molaire de 24 ml.mmol<sup>-1</sup>, on attend un dégagement d'hydrogène égal à 720 ml :



$$20 \text{ mmoles} \times 24 \text{ ml.mmoles}^{-1} = 480 \text{ ml H}_2$$



$$10 \text{ mmoles} \times 24 \text{ ml.mmoles}^{-1} = 240 \text{ ml H}_2$$

$$480 \text{ ml H}_2 + 240 \text{ ml H}_2 = 720 \text{ ml H}_2$$

<sup>223</sup> Feghouli, A., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1989, Nancy.

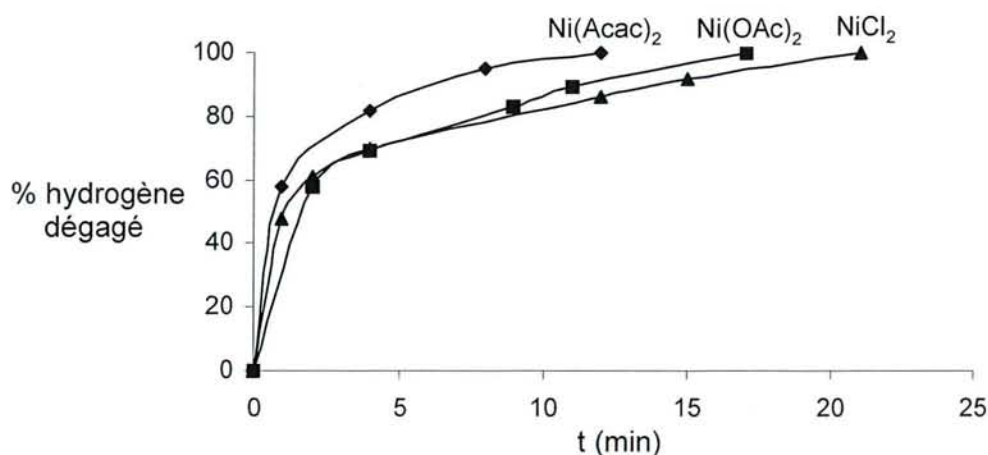
<sup>224</sup> Guilmar, A., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1999, Nancy.

<sup>225</sup> Fort, Y., Doctorat es Sciences Physiques, 1987, Nancy.



Nous avons donc préparé différents réactifs "Ni", à partir de  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ , de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  et de  $\text{NiCl}_2$ , en contrôlant ce dégagement d'hydrogène (Graphique 1).

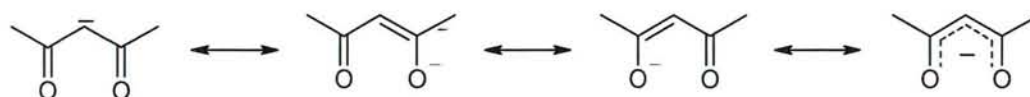
**Graphique 1 : Etude cinétique de la formation des particules "Ni"**



Dans les trois cas, nous obtenons un dégagement gazeux correspondant à la formation de l'alcoolate et à la réduction complète du sel métallique. Il convient de signaler que nous avons vérifié que le dégagement gazeux observé est bien de l'hydrogène et que cet hydrogène ne reste pas (au moins dans une proportion supérieure à 98 %) adsorbé sur le catalyseur obtenu. A la fin de la préparation, le réactif "Ni" se présente toujours sous la forme d'une suspension colloïdale de couleur noire.

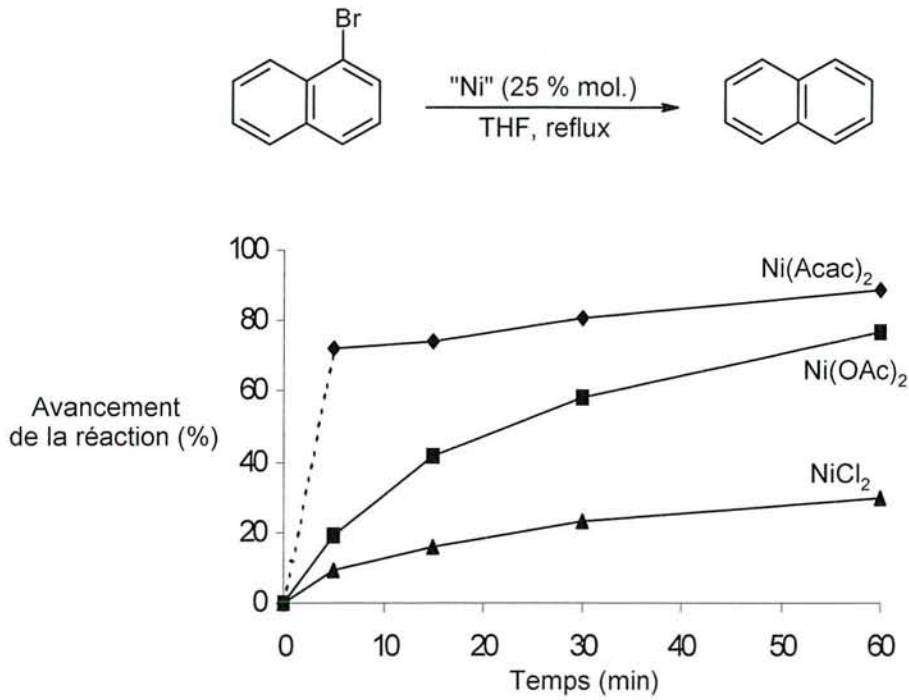
L'examen du graphique 1 montre que les différents processus de réduction ne sont pas simultanés. En effet, l'important dégagement d'hydrogène initial semble correspondre à la formation de l'alcoolate. L'enseignement principal que l'on peut tirer est que le temps de préparation optimal du réactif dépend de l'anion  $X^-$  associé au nickel. Partant de  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ , la réaction de réduction débute avant même la formation de l'alcoolate et des études menées au laboratoire ont montré qu'il est possible de préparer un système "Ni" à partir de ce sel sans adjonction d'alcool. Cela se comprend aisément lorsqu'on considère la structure particulière de l'acétylacétonate (Figure 77).

**Figure 77 : Formes mésomères de l'anion acétylacétonate**

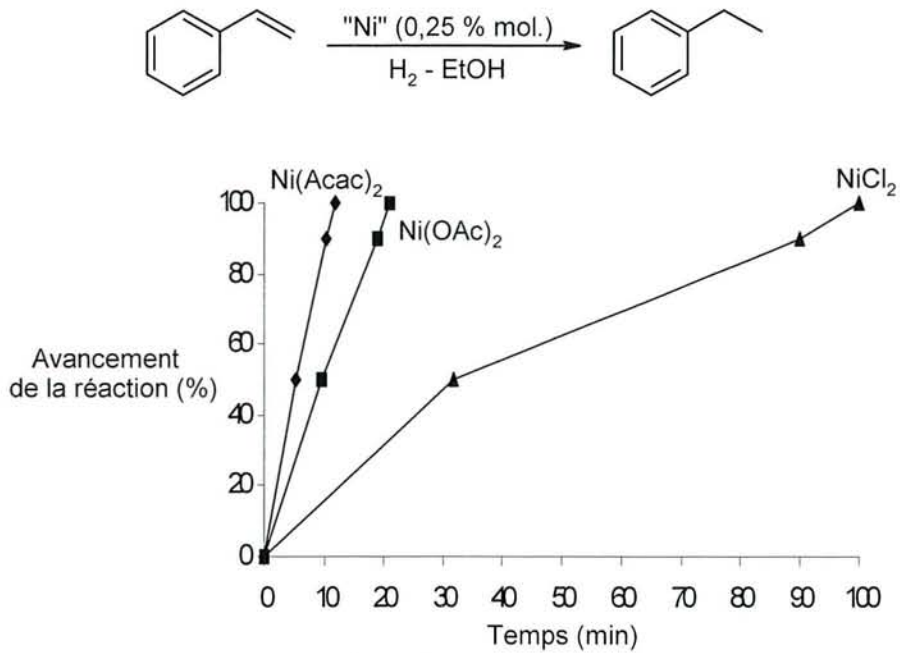


On voit que, par le jeu des formes mésomères, l'anion acétylacétonate peut se présenter sous la forme d'un énolate, pouvant activer l'hydrure de sodium et par la même provoquer la réduction du nickel.

**Graphique 2a :Influence de la nature du sel de nickel sur l'activité du système "Ni" dans la réaction de réduction du 1-bromonaphtalène**



**Graphique 2b : Influence de la nature du sel de nickel sur l'activité du système "Ni" dans la réaction d'hydrogénation du styrène**



De plus, la réduction est favorisée par le fait que Ni(Acac)<sub>2</sub> est très soluble dans le solvant réactionnel (THF) (cf. Tableau 5).

**Tableau 5 : Solubilité de différents sels de nickel dans le THF**

Nature des sels de nickel	Solubilité (g.l <sup>-1</sup> )
Ni(Acac) <sub>2</sub>	> 140
Ni(OAc) <sub>2</sub>	9,7
NiCl <sub>2</sub>	6,2

Avec NiCl<sub>2</sub> et Ni(OAc)<sub>2</sub>, les réductions ne débutent qu'après addition de l'alcool, ce qui explique en partie leur temps de préparation plus long. Ces différences de réactivités des sels métalliques vis-à-vis de l'hydruire activé peuvent certainement là encore être attribuées à leur différence de solubilité dans le solvant.

⇒ Le temps de préparation des systèmes "Ni" dépend de la nature des sels métalliques utilisés.

Notons que dans le reste de ce mémoire, le temps de préparation des réactifs sera assimilé au temps nécessaire pour obtenir le dégagement d'hydrogène total.

## II. 2. 2 - Influence de la nature du sel métallique sur la réactivité du système "Ni"

En 1989, Feghouli avait déterminé que la nature du sel métallique jouait un rôle important sur la réactivité des systèmes "Ni" dans le cadre de la réduction des cétones (cf. Tableau 4).<sup>223</sup> Nous avons cependant souhaité réexaminer l'influence de la nature des sels métalliques sur la réactivité du système "Ni" pour nous affranchir d'une possible différence d'activité entre les réactifs préparés à l'époque et les systèmes actuellement préparés. Pour ce faire, nous avons décidé d'effectuer cette étude sur deux réactions type, l'une employant une quantité semi-catalytique (25 % molaire) de "Ni" : La réduction d'un dérivé halogéné aromatique, le 1-bromonaphtalène, et l'autre une quantité catalytique (0,25 % molaire) : L'hydrogénation d'un éthylénique, le styrène. Les différents résultats sont rassemblés sur les Graphiques 2a et 2b.

Comme on peut le voir, le système préparé à partir de Ni(Acac)<sub>2</sub> est le plus réactif pour la réduction du 1-bromonaphtalène. On remarque cependant que, si la réaction est très rapide au cours des

<sup>223</sup> Feghouli, A., Doctorat de l'Université Nancy I, 1989, Nancy.



premières minutes (72% de conversion en 5 min), elle a tendance par la suite à n'évoluer que très lentement. Ce phénomène pourrait être expliqué par une consommation des espèces réductrices par l'anion acétylacétate, soit par une réaction de réduction, soit par un phénomène de polymérisation catalysé par l'espèce nickel en cas de chauffage prolongé.

Cette hypothèse a été vérifiée en hydrolysant deux systèmes "Ni", l'un préparé à partir de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ , l'autre à partir de  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ , après réaction et un temps de chauffage de 5h. Les systèmes ont été préparés avec un excès de 2 équivalents d'hydruure et 10 mmoles de nickel. Le dégagement gazeux attendu est de 480 ml d'hydrogène (le  $\text{Ni}(0)$  n'est oxydé que par des solutions d'HCl de concentration supérieure à 25%). Dans le cas du premier réactif préparé à partir de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ , l'hydrolyse conduit au dégagement de 460 ml d'hydrogène pour 480 ml attendus. Pour le réactif préparé à partir de  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ , l'hydrolyse n'a conduit qu'à un dégagement gazeux de 80 ml d' $\text{H}_2$ .

L'utilisation d'acétate de nickel conduit à un système un peu moins actif que celui préparé avec  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ , mais à la fois le temps de réaction et le rendement en produit de réduction obtenu demeurent tout à fait satisfaisant (80% de conversion en 1h). Enfin, le système "Ni" obtenu à partir de chlorure de nickel apparaît comme étant peu actif par rapport aux deux autres réactifs.

Lorsque ces mêmes systèmes sont utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation du styrène, le même ordre de réactivité est obtenu. Par ailleurs, quel que soit le sel précurseur utilisé, la réaction est quantitative et le noyau aromatique reste intact.

Notons enfin que le rendement isolé en éthylbenzène est, quel que soit le cation associé au nickel, supérieur à 98%.

⇒ *La réactivité des systèmes "Ni" dépend de la nature des sels métalliques utilisés. Pour les réactions de réduction du 1-bromonaphtalène et d'hydrogénation du styrène, on trouve :  $\text{Ni}(\text{Acac})_2 > \text{Ni}(\text{OAc})_2 > \text{NiCl}_2$ . Cet ordre est le même que celui observé lors de la préparation des réactifs. Afin de tenter d'expliquer ces différences de réactivité, les trois systèmes "Ni" ont été étudiés par microscopie électronique à transmission.*

Figure 79 : Distributions de grains préparés à partir de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  et  $\text{NiCl}_2$

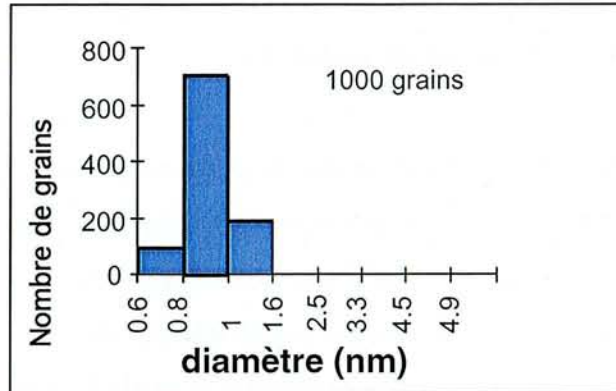


Figure 79a  
 $\text{Ni}(\text{Acac})_2$

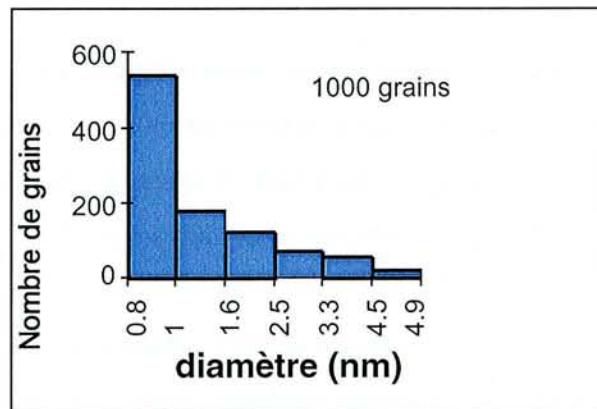


Figure 79b  
 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$

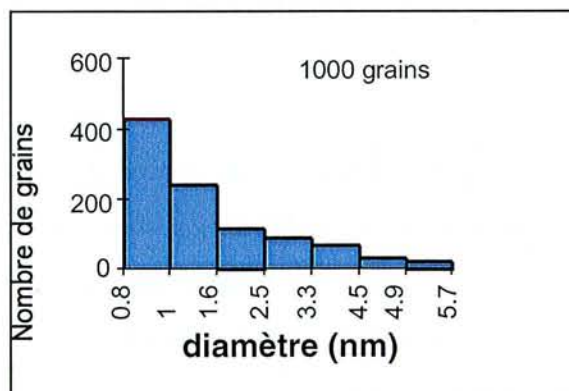
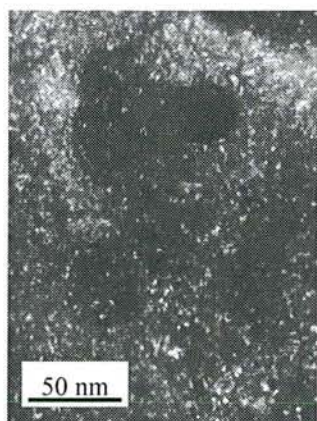


Figure 79c  
 $\text{NiCl}_2$

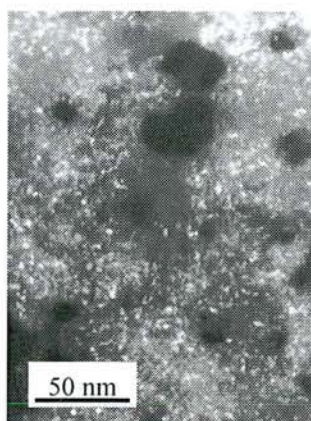
### II. 2. 3 - Influence de la nature du sel métallique sur la morphologie et la structure des systèmes "Ni"

Les micrographies champ sombre obtenues à partir des trois systèmes précédemment étudiés sont rassemblées sur la Figure 78.

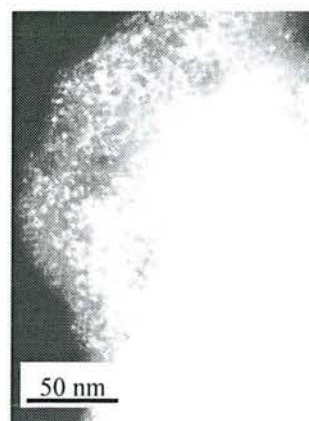
**Figure 78 : Micrographies champs sombre de systèmes "Ni"**



**Figure 78a**  
**Ni(Acac)<sub>2</sub>**



**Figure 78b**  
**Ni(OAc)<sub>2</sub>**



**Figure 78c**  
**NiCl<sub>2</sub>**

Quelle que soit la nature du sel de Ni(II) de départ, les suspensions de nickel, obtenues après réduction, sont constituées de particules ultrafines de l'ordre du nanomètre. Par ailleurs, les analyses EELS ont montré que, quel que soit le sel métallique précurseur, le nickel se trouve au degré d'oxydation zéro.

Une analyse plus détaillée des micrographies champ sombre montre que les systèmes "Ni" présentent des différences en fonction de la nature du sel précurseur. Les particules de nickel préparées à partir de Ni(Acac)<sub>2</sub> sont les plus petites et de taille homogène. 71% des particules mesurent environ 0,8 nm et très peu d'entre elles ont une taille supérieure à 2,5 nm (Figure 79a). Avec Ni(OAc)<sub>2</sub>, 54% des particules mesurent environ 0,8 nm mais on trouve plus de 24% de particules dépassant la taille de 2,5 nm (Figure 79b). Enfin, avec NiCl<sub>2</sub>, 43% des particules de nickel mesurent 0,8 nm, 24% des particules mesurent 1,6 nm et plus de 25% dépassent 2,5 nm (Figure 79c).

Par ailleurs, une autre différence est à noter au niveau de la dispersion des grains. Les suspensions de nickel préparées à partir d'acétate et d'acétylacétonate de nickel présentent des espèces métalliques parfaitement dispersées dans une matrice organique, cette matrice jouant probablement le rôle de stabilisant (Figures 78a et 78b). Par contre, avec NiCl<sub>2</sub>, les études en microscopie montrent que NaCl, formé au cours de la préparation du réactif, cristallise à côté des agrégats constitutifs du nickel. La



matrice organique étant moins importante (elle n'est constituée que d'alcoolate), les particules de nickel sont moins stabilisées et présentent une plus forte tendance à l'agglomération (Figure 78c).

⇒ Ces différentes observations sur la morphologie des particules de nickel préparées avec  $Ni(OAc)_2$ ,  $Ni(Acac)_2$  et  $NiCl_2$  permettent d'établir une relation directe entre la taille des particules et la réactivité des différents systèmes "Ni". En effet, il apparaît clairement que le sel métallique conduisant aux clusters métalliques les plus fins et les plus dispersés dans la matrice organique est celui qui présente la réactivité la plus élevée, c'est à dire  $Ni(Acac)_2$ . Inversement,  $NiCl_2$ , qui conduit à des particules de taille plus importante et qui présente la matrice organique la plus faible, possède une réactivité relativement faible. Cette relation structure/réactivité est classique pour un catalyseur : plus les particules dont il est constitué sont petites et bien dispersées, plus sa surface spécifique est grande et plus il est actif.

Cette relation, la première établie pour nos systèmes, et la possibilité de faire varier la taille des particules de nickel par simple changement de la nature du sel métallique précurseur, laissent la possibilité d'entrevoir des applications très intéressantes. On pourrait envisager, par exemple, la préparation de particules de tailles importante ( $> 2,5$  nm) et de réactivité atténuée, réagissant de façon chimiosélectives avec certains substrats. Ces résultats pourraient ainsi expliquer la réactivité rencontrée lors de la réduction des cyclanones.<sup>223</sup>

Ces différentes observations sur les clusters de nickel nous ont immédiatement amené à penser que la réactivité extrêmement forte du système "Ni", comparée à celles d'autres systèmes préparés à base de nickel, devait s'expliquer par la très faible taille des particules.

En effet, en assimilant les clusters de nickel à des sphères, le volume V et la surface S de particules contenant n atomes ou molécules peuvent être exprimés par :<sup>222</sup>

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{Ni}^3 \cdot n \quad \text{et} \quad S = 4 \cdot \pi \cdot r_{Ni}^2 \cdot n^{2/3}$$

ou  $r_{Ni}$  représente le rayon atomique du nickel :  $r_{Ni} = 1,25$  Å.

Par conséquent, la surface, ramenée à 1g de nickel est :

$$S = (N_a / M_{Ni} / n) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{Ni}^2 \cdot n^{2/3}$$

<sup>223</sup> Feghouli, A., Doctorat de l'Université Nancy I, 1989, Nancy.

<sup>222</sup> Edelstein, A.S. ; Cammarata, R.C., *Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, 1996, London.

Avec  $N_a$  = nombre d'Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23}$  et  $M_{Ni} = 58,69 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le diamètre moyen des particules de nickel préparées avec comme sel précurseur  $Ni(\text{Acac})_2$  est de 1 nm ; or, d'après Yacaman,<sup>226</sup> une particule de nickel de ce diamètre est constituée en moyenne de 55 atomes.

Ceci conduit par conséquent à :

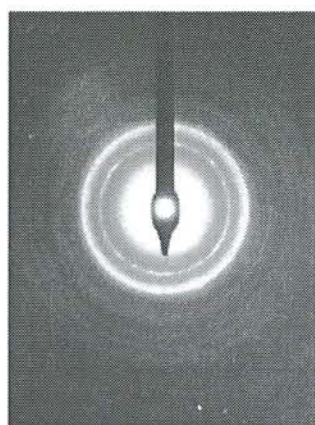
$$S = 530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

⇨ Les systèmes "Ni" présentent une surface spécifique largement supérieure à celle des autres catalyseurs décrits dans la littérature tels que l'Euronickel ( $S = 55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).<sup>227</sup> Notons que les surfaces spécifiques des particules de nickel des systèmes "Ni" préparés à partir de  $Ni(\text{OAc})_2$  et  $NiCl_2$ , qui sont respectivement de 381 et  $244 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sont elles aussi très supérieures à celle de l'Euronickel.

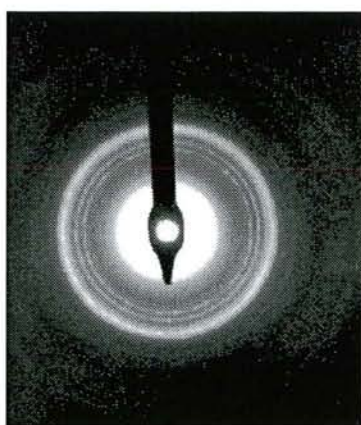
Une dernière question restait posée : nos clusters de nickel possédaient-ils une structure cristalline? Bien que la littérature montre qu'il est délicat de préparer des particules cristallisées ultrafines de diamètre inférieur à 5 nm,<sup>228</sup> nous avons pu montrer l'existence de nanoparticules de nickel bien cristallisées à partir des clichés de diffraction électronique. Ce point constituait donc une première dans le domaine des clusters de nickel.

L'analyse des clichés de diffraction électronique obtenus à partir d'un système "Ni" (Figure 80) ne correspondait cependant pas à ce qui était connu, et ce quelle que soit la nature du sel métallique précurseur.

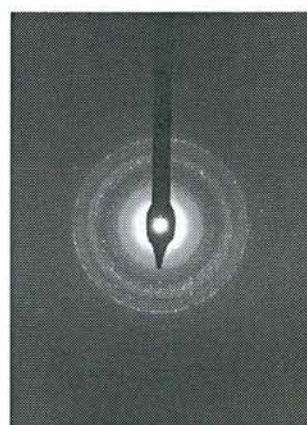
**Figure 80 : Cliché de diffraction électronique de "Ni" obtenu à partir de  $Ni(\text{Acac})_2$ ,  $Ni(\text{OAc})_2$  et  $NiCl_2$**



**$Ni(\text{Acac})_2$**



**$Ni(\text{OAc})_2$**



**$NiCl_2$**

<sup>226</sup> Yacaman, J., *Metallurgical and Materials Transactions A*, **1998**, 29A, 713.

<sup>227</sup> Coenen, J.W.E., Report of study by the Research Group on Catalysis, set up under the aegis of the Committee of Science and Technology of Council of Europe, Nimegue, **1981**.

<sup>228</sup> Andres, R.P. ; Averbach, R.S. ; Brown, W.L. ; Brus, L.E., *J. Mater. Res.*, **1989**, 4, 704.



Nous nous sommes alors intéressés à la possibilité d'avoir élaboré un nickel d'une structure particulière, à savoir du nickel hexagonal seulement mis en évidence pour l'instant sous forme de films minces (50 nm) préparés par évaporation plasma pulsée sous un vide de 0,26 mPa.<sup>229</sup>

Nous avons étudié cette éventualité en nous référant à une structure déjà référencée, celle du cobalt hexagonal. Nous avons ainsi pu établir les valeurs théoriques des paramètres de mailles d'un système "Ni" de structure hc :

$$a = 2,44 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 3,96 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Les valeurs de ces paramètres de mailles sont cohérentes avec celles du cobalt de structure hc ( $a = b = 2,51 \text{ \AA}$  et  $c = 4,07 \text{ \AA}$ ) si on tient compte des différences de rayons atomiques ( $r_{\text{Co}} = 1,252 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ni}} = 1,246 \text{ \AA}$ ).

Par ailleurs, à partir de ces valeurs, nous étions en mesure de calculer les différentes distances  $d_{hkl}$  correspondantes aux plans (101), (102), (110) et (103) qui existent dans la structure hexagonale. Tous les plans recherchés sont présents et peuvent s'indexer sur les clichés de diffractions des systèmes "Ni", quel que soit le sel métallique précurseur employé. Nous pouvions donc en conclure que le système "Ni" cristallise dans une structure inhabituelle, cubique faces centrées.<sup>230</sup>

*⇒ Ce résultat constitue la première mise en évidence d'une structure hc de poudre de nickel."*

<sup>229</sup> Zharkov, S.M. ; Zhigalov, V.S. ; Frolov, G.I., *Phys. Met. Metall.*, **1996**, *81*, 328.

<sup>230</sup> Illy-Cherrey, S. ; Tillement, O. ; Machizaud, F. ; Dubois, J.M. ; Massicot, F. ; Fort, Y. ; Ghanbaja, J., *Phil. Mag. A*, **1999**, *79*, 1021.



## II . 3 - Influence de la nature de l'alcoolate activant

Si nous nous référons aux études effectuées par le passé au sein du laboratoire,<sup>223</sup> la nature de l'alcoolate activant joue un rôle important sur la préparation et la réactivité des systèmes "Ni". Ainsi, la formation *in situ* d'un alcoolate de nickel avant la réduction du métal est probable. Feghouli<sup>223</sup> a montré que des systèmes "Zn" préparé avec des alcoolates chiraux sont capables d'induire des réductions asymétriques de cétones prochirales, et Guilmart,<sup>231b</sup> plus récemment, a montré que l'emploi comme alcoolate activant d'un aminoalcool, le 1-méthyl-3-pipéridinol, permettait l'obtention de système "Ni" à fort pouvoir désulfurant. Ces différentes réactivités observées pouvaient avoir comme origine des modifications morphologiques ou structurales dues aux alcoolates. C'est pourquoi nous avons examiné l'influence de la nature de l'alcool utilisé à la fois sur la réactivité dans nos réactions tests, la morphologie et la structure de nos réactifs.

Nous avons étudié et comparé l'activité catalytique de systèmes "Ni" préparés à l'aide de cinq alcools différents : l'alcool *tert*-butylique, l'alcool *tert*-amylique, le 2,6-di-*tert*-butylphénol, le pyrocatechol et enfin le 1-méthyl-3-pipéridinol. Les systèmes "Ni" préparés à partir des quatre premiers alcools présentent des activités différentes dans les réactions de réduction de cétones cycliques.<sup>223</sup> Le choix du 1-méthyl-3-pipéridinol s'explique par le fait que cet aminoalcool a donné d'excellents résultats dans des réactions de désulfurations catalysées par le nickel.<sup>231</sup>

### II . 3 . 1 - Influence de la nature de l'alcoolate activant sur la réactivité des systèmes "Ni"


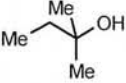
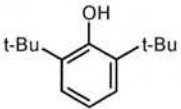
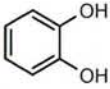
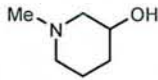
Pour cette étude, nous avons utilisé Ni(OAc)<sub>2</sub> comme sel précurseur plutôt que Ni(Acac)<sub>2</sub>, afin de nous affranchir de possibles désactivations du réactif "Ni" par polymérisation ou réduction du ligand acétylacétonate, en cas de temps de préparation trop long. Dans tous les cas, le solvant de préparation du réactif est le THF. L'activité catalytique des systèmes "Ni" préparés a été déterminée dans la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène (Tableau 6).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54000 VILLERS-LES-NANCY

<sup>223</sup> Feghouli, A., Doctorat de l'Université Nancy I, 1989, Nancy.

<sup>231</sup> (a) Kuehm-Caubère, C. ; Guilmart, A. ; Adach-Becker, S. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8987. (b) Guilmart, A., Doctorat de l'Université H. Poincaré Nancy I, **1999**, Nancy.

**Tableau 6 : Influence de la nature de l'alcoolate activant sur l'activité catalytique (A.C.) de systèmes "Ni"**

Essais <sup>(a)</sup>	Alcool activant	Préparation du réactif <sup>(b)</sup>		% mol. de Ni	A.C. à 5 min (mmoles.min <sup>-1</sup> .mmoles <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>
		Température	Temps		
1		65°C	20 min	0,25	19,14
2		65°C	20 min	0,25	18,80
3		65°C	18 h	0,25	3,82
4		65°C	40 h	0,25	1,45
5		65°C	25 min	0,25	17,23

(a) Réactions réalisées dans l'éthanol sur 40 mmoles de styrène. (b) "Ni" (2/2/1) préparé avec Ni(OAc)<sub>2</sub> (10 mmoles) à température de reflux du THF. (c) Avancement des réactions suivi par mesure de l'absorption de l'hydrogène à partir de l'introduction du substrat. L'éthylbenzène a été purifié par chromatographie éclair et identifiés par comparaison avec l'authentique.

On remarque immédiatement que les temps de préparation des systèmes "Ni" varient énormément en fonction de l'alcoolate activant. Le pyrocatechol ou le 2,6-di-*tert*-butylphénol associés à l'hydrure de sodium réduisent difficilement Ni(OAc)<sub>2</sub> (temps de préparation respectivement de 18 et 40 h). Les temps de préparation des 3 autres systèmes sont équivalents (inférieures à 0,5 h) (essais 1, 2, et 5).

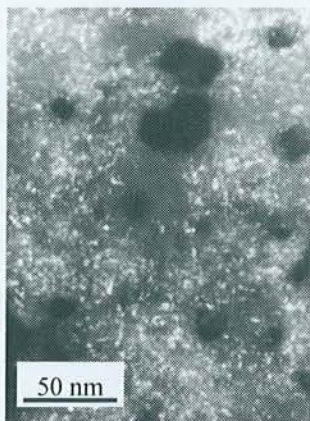
Le système le plus actif est celui préparé à l'aide de *t*-BuOH. Les systèmes préparés à partir de *t*-AmOH ou du 1-méthyl-3-pipéridinol possèdent une activité légèrement inférieure. Les deux réactifs préparés à partir des phénols présentent, quant à eux, une activité catalytique particulièrement faible.

⇒ L'ensemble de ces résultats est tout à fait cohérent avec les travaux antérieurs réalisés au laboratoire dans le cadre des réactions de réduction de cétones.<sup>223</sup> Nous pouvions alors étudier la morphologie, la taille et la structure des clusters de nickel obtenus à partir de ces alcoolates activants.

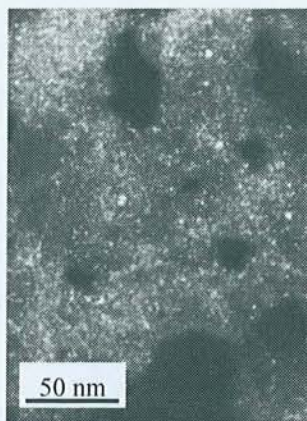
<sup>223</sup> Feghouli, A., Doctorat de l'Université Nancy I, 1989, Nancy.



**Figure 81 : Micrographies champ sombre de systèmes "Ni"  
préparés avec différents alcoolates activants**



**Figure 81a**  
***t*-BuONa**



**Figure 81b**  
***t*-AmONa**



**Figure 81c**  
**2,6-di-*tert*-butylphénol**



**Figure 81d**  
**pyrocatechol**



**Figure 81e**  
**1-méthyl-3-pipéridinol**



### ***II . 3 . 2 - Influence de la nature de l'alcoolate activant sur la morphologie et la structure des particules de nickel***

Les micrographies champ sombre obtenues à partir des différents systèmes "Ni" préparés sont rassemblés sur la Figure 81. Les clusters préparés à partir des alcools tertiobutylique et tertioamylique sont très semblables. On observe peu de différences entre les deux micrographies, que ce soit d'un point de vue dispersion ou taille des particules (Figures 81a et 81b).

Par ailleurs, l'observation de la Figure 81e montre que l'utilisation d'un aminoalcool comme activant permet l'obtention de particules de nickel bien dispersées, d'une taille moyenne de 2 nm et de structure hc. Ce résultat est très intéressant puisqu'il montre que la réactivité d'un système préparé à l'aide du 1-méthyl-3-pipéridinol demeure équivalente à celle d'un système préparé avec le tertiobutanol malgré une taille de particules plus importante.

La taille des particules préparées à partir du 2,6-di-*tert*-butylphénol est comprise entre 0,8 et 2 nm. Ces particules sont faiblement cristallisées et la matrice organique semble très importante (Figure 81c). Les clichés de diffraction électronique obtenues sont inexploitable en raison d'anneaux de diffraction diffus.

Les clusters obtenus en utilisant le pyrocatechol comme activant sont encore moins bien cristallisés. On observe cependant des particules du même ordre de taille que celles obtenues avec le 2,6-di-*tert*-butylphénol (Figure 81d). Là encore, la matrice organique est très dense et les clichés de diffraction électronique se présentent sous la forme d'anneaux extrêmement diffus, synonymes d'une structure amorphe. On peut noter que, malgré une taille des particules plus faibles, les clusters de nickel préparés à partir des deux phénols ont une réactivité beaucoup plus faible que ceux préparés à partir de l'aminoalcool (comparer les essais 3, 4 et 5, Tableau 6).

⇒ *Comme on le supposait, la nature de l'alcoolate activant influe sur la morphologie et la taille des clusters de nickel. Ces résultats confirment l'importance de la dispersion des particules de nickel et de la matrice organique sur la réactivité des systèmes "Ni".*

## II . 4 - Influence de la nature du solvant de préparation

Après avoir étudié l'influence de la nature du sel métallique et de l'alcoolate activant, il nous a semblé naturel d'étudier le troisième paramètre pouvant influencer sur la réactivité et la morphologie des systèmes, le solvant. Nous avons, tout d'abord, utilisé deux solvants aprotiques polaires habituellement utilisés pour préparer les systèmes "Ni", le THF et le DME. Des réactions de couplage carbone-carbone catalysées par nos systèmes ayant été réalisées dans le benzène,<sup>232</sup> nous avons également choisi deux solvants aromatiques moins toxiques, le toluène et le mésitylène. En outre, les températures d'ébullition plus élevées de ces deux solvants (respectivement 110 et 160°C) nous permettait de voir l'influence de la température de préparation sur la morphologie des clusters de nickel.

### II . 4 . 1 - Influence de la nature du solvant sur la réactivité du système "Ni" préparé à 65°C

L'activité catalytique a, comme précédemment, été déterminée dans la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Le Tableau 7 rassemble les résultats issus de notre étude.

**Tableau 7 : Influence de la nature du solvant de préparation sur la réactivité des systèmes "Ni" préparés à 65°C**

Essais <sup>(a)</sup>	Solvant	Préparation du réactif <sup>(b)</sup>		A.C. à 5 min (mmoles.min <sup>-1</sup> .mmoles <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>
		Température	Temps	
1	THF	65°C	20 min	19,14
2	DME	65°C	30 min	18,8
3	Toluène	65°C	1h45	13,01
4	Mésitylène	65°C	8h30	11,58

(a) Réactions réalisées dans l'éthanol sur 40 mmoles de styrène. % mol. de Ni : 0,25. (b) "Ni" (2/2/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub>. (c) Avancement des réactions suivi par mesure de l'absorption de l'hydrogène à partir de l'introduction du substrat.

La vitesse de réduction du Ni(II) en Ni(0) est accrue dans le THF ou le DME comparé au toluène et au mésitylène. Une explication pouvait être la différence de pouvoir dissociant et chélatant de ces solvants vis-à-vis du sel de nickel Ni(OAc)<sub>2</sub>. Afin de le vérifier, nous avons mesuré la solubilité de ce sel dans les différents solvants étudiés (Tableau 8).

<sup>232</sup> Lourak, M., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1990, Nancy.



**Tableau 8 : Solubilité de Ni(OAc)<sub>2</sub> dans différents solvants**

Nature des sels de nickel	Solubilité (g.l <sup>-1</sup> )
THF	9,69
DME	4,29
Toluène	4,89
Mésitylène	3,32

Lorsqu'on compare les valeurs rapportées dans les Tableaux 7 et 8, on s'aperçoit que les différences de solubilité ne peuvent à elles seules expliquer les différences de temps de préparation des systèmes "Ni". En effet, alors que le sel Ni(OAc)<sub>2</sub> est deux fois plus soluble dans le THF que dans le DME (Tableau 8), les temps de préparations des réactifs "Ni" dans ces deux solvants sont comparables (respectivement 20 et 30 min., Tableau 7). De même, alors qu'il faut 30 minutes pour réduire le Ni(II) en Ni(0) dans le DME et 1h45 dans le toluène, la solubilité du sel dans ce second solvant est plus importante. Il est donc probable que la nature du solvant influe non seulement sur la solubilité du sel métallique, mais également sur le pouvoir réducteur de l'hydrure activé.

Quel que soit le solvant de préparation employé, le système "Ni" possède une activité relativement élevée. Les activités catalytiques des quatre systèmes sont supérieures à 11,5 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>. Les clusters préparés dans le THF et le DME présentent la réactivité la plus forte (A.C. à 5 min : 19,14 et 18,8 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup> respectivement). L'utilisation de solvants aromatiques pourrait toutefois être intéressante pour la préparation de réactifs possédant une activité atténuée utilisables dans des réactions d'hydrogénation chimiosélectives.

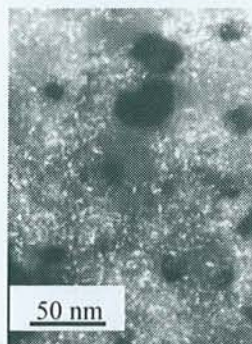
*⇒ L'activité catalytique des systèmes "Ni" est fonction de la nature du solvant de préparation. La variation de réactivité observée au cours de cette étude est cependant moins marquée que celle induite par un changement de l'alcoolate activant. Ces résultats devaient pouvoir être corrélés avec la taille et la morphologie des clusters de nickel.*

#### **II . 4 . 2 - Influence de la nature du solvant de préparation sur la morphologie et la structure des particules de "Ni"**

La Figure 82 rassemble les micrographies champ sombre et les clichés de diffraction électronique issus de l'étude menée sur l'influence de la nature du solvant de préparation sur la morphologie et la structure des particules de "Ni".



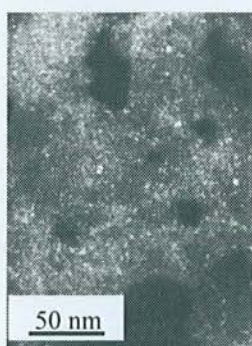
**Figure 82 : Micrographies champ sombre et clichés de diffraction électronique de particules de nickel préparées dans différents solvants à 65°C**



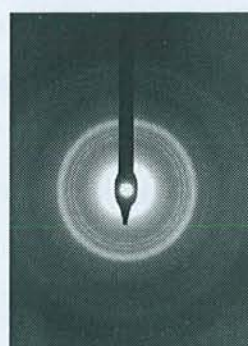
**Figure 82a  
THF**



**Figure 82b  
THF**



**Figure 82c  
DME**



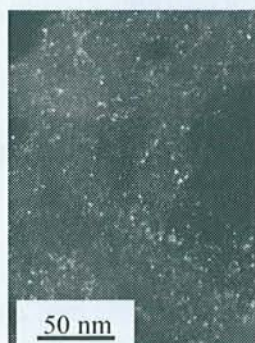
**Figure 82d  
DME**



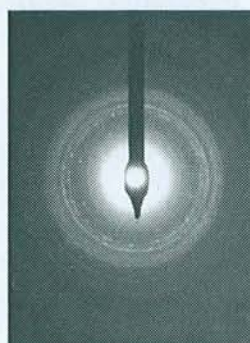
**Figure 82e  
Toluène**



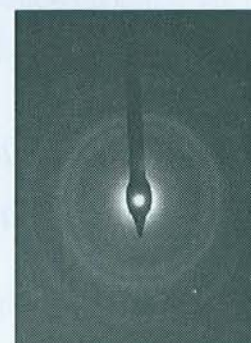
**Figure 82f  
Toluène**



**Figure 82g  
Mésitylène**



**Figure 82h  
Mésitylène**



**Figure 82i  
Mésitylène**

L'étude comparée des micrographies de la Figure 82 montrent que la morphologie des particules varie peu en fonction de la nature du solvant utilisé, hormis pour le système préparé dans le toluène où aucune particule cristallisée n'est observable (Figure 82e). Pour les deux autres systèmes (Figures 82c et 82g), la taille des particules apparaît comme étant très proche de celles d'un système préparé dans le THF (Figure 82a).

D'un point de vue structural, si on retrouve avec le réactif préparé dans le DME la structure hc déjà décrite pour le système préparé dans le THF (Figures 82b et 82d), les clichés de diffraction électronique du système préparé dans le mésitylène mettent en évidence la présence d'oxyde de nickel NiO (Figure 82h), ainsi que de nickel de structure cfc (Figure 82i). La présence d'oxyde de nickel semble indiquer une stabilisation plus faible du système "Ni" dans le mésitylène, entraînant une tendance accrue à l'oxydation. On observe également l'absence des raies caractéristiques de la phase hexagonale (Figure 82h). Enfin, comme on pouvait s'y attendre d'après les micrographies champ sombre (Figure 82e), les clichés de diffraction électronique réalisés sur les particules préparées dans le toluène (Figure 82f) sont inexploitable et témoignent d'une structure amorphe. Nous avons résumé l'ensemble de ces résultats Tableau 9 ci-après.

**Tableau 9 : Influence de la nature du solvant de préparation sur la structure des systèmes "Ni" préparés à 65°C**

Essais	Solvant	Préparation du réactif <sup>(a)</sup>		Structure
		Température	Temps	
1	THF	65°C	20 min	hc
2	DME	65°C	30 min	hc
3	Toluène	65°C	1h45	amorphe
4	Mésitylène	65°C	8h30	cfc

(a) "Ni" (2/2/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub>.

⇒ Ces résultats, associés à ceux portant sur la réactivité des systèmes "Ni" (Tableau 7), semblent confirmer que les particules de structure hc sont plus réactives que les clusters de nickel de structure classique cfc. Notons cependant que la présence d'oxyde de nickel, non réactif, au sein du système peut également rendre compte de cette différence de réactivité. Il apparaît donc qu'il est possible de contrôler la structure et la réactivité des particules de nickel constitutives des systèmes "Ni" par simple variation du solvant de préparation.



## II . 5 - Influence de la température de préparation

Il est habituellement admis qu'un traitement thermique de particules métalliques entraîne une augmentation de la taille des cristallites. Il nous a donc paru important d'observer si ce phénomène se produisait également avec nos particules et si l'éventuelle augmentation de taille s'accompagne d'un changement de structure et de réactivité.

### II . 5 . 1 - Influence de la température de préparation de systèmes "Ni" dans le THF

Nous avons débuté cette étude en comparant deux systèmes "Ni" l'un préparés à 65°C et l'autre à 163°C dans un autoclave. Le Tableau 10 et la Figure 83 rassemblent respectivement les activités catalytiques et les micrographies champ sombre des deux réactifs.

**Tableau 10 : Influence de la température de préparation de systèmes "Ni" dans le THF**

Essais <sup>(a)</sup>	Solvant	Préparation du réactif <sup>(b)</sup>		A.C. à 5 min (mmoles.min <sup>-1</sup> .mmoles <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	Structure
		Température	Temps		
1	THF	65°C	20 min	19,14	hc
2	THF	163°C	20 min	8,51	cfc

(a) Réactions réalisées dans l'éthanol sur 40 mmoles de styrène. % mol. de Ni : 0,25. (b) "Ni" (2/2/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub>. (c) Avancement des réactions suivi par mesure de l'absorption de l'hydrogène à partir de l'introduction du substrat.

La réactivité du système "Ni" dépend fortement de la température de préparation. Une augmentation de température 65°C et 163°C entraîne une diminution de l'activité catalytique du système (A.C. = 19,14 et 8,51 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup> respectivement).

**Figure 83 : Micrographies champ sombre de systèmes "Ni" préparées à 65°C et à 163°C**



**Figure 83a**  
"Ni" préparé à 65°C



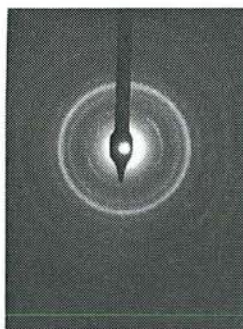
**Figure 83b**  
"Ni" préparé à 163°C



L'analyse MET montre l'existence, pour le réactif préparé à 163°C, de particules cristallisées dont la taille varie de 2 à 20 nm, avec une taille moyenne de l'ordre de 8 nm, alors que la taille moyenne des particules préparées à 65°C n'est que de 1 nm (Figure 83).

Le cliché de diffraction électronique obtenue à partir du réactif préparé à haute température se présente, quant à lui, sous la forme d'anneaux très fins et très intenses permettant d'identifier la structure classique du nickel, à savoir cubique face centrée (Figure 84).

**Figure 84 : Clichés de diffraction électronique de particules de nickel de structure cfc**



### II. 5. 2 - Influence de la température de préparation de systèmes "Ni" dans différents solvants

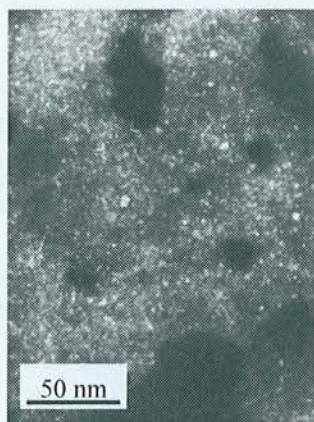
Afin de généraliser ces résultats, une étude similaire a été réalisée dans différents solvants. La réactivité de systèmes "Ni" préparés à 65°C a été comparée à celles obtenues en se plaçant à la température de reflux de différents solvants (Tableau 11).

**Tableau 11 : Comparaison de la réactivité de systèmes préparés à 65°C et à la température de reflux du solvant considéré**

Essais <sup>(a)</sup>	Solvant	Préparation du réactif <sup>(b)</sup>		A.C. à 5 min (mmoles.min <sup>-1</sup> .mmoles <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	Structure
		Température	Temps		
1	DME	65°C	30 min	18,8	hc
2	DME	85°C	20 min	18,4	hc
3	Toluène	65°C	1h45	13,01	amorphe
4	Toluène	110 °C	30 min	6,79	cfc
5	Mésitylène	65°C	8h30	11,58	cfc
6	Mésitylène	163°C	30 min	5,68	hc + cfc

(a) Réactions réalisées dans l'éthanol sur 40 mmoles de styrène. % mol. de Ni : 0,25. (b) "Ni" (2/2/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub>. (c) Avancement des réactions suivi par mesure de l'absorption de l'hydrogène à partir de l'introduction du substrat

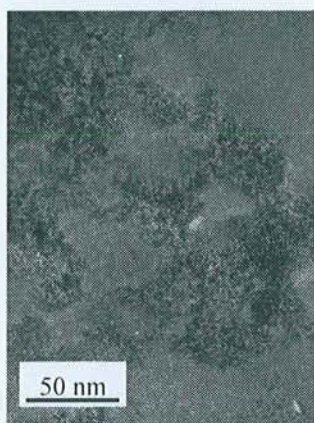
**Figure 85 : Micrographies champ sombre de particules de nickel  
préparées à différentes températures dans différents solvants**



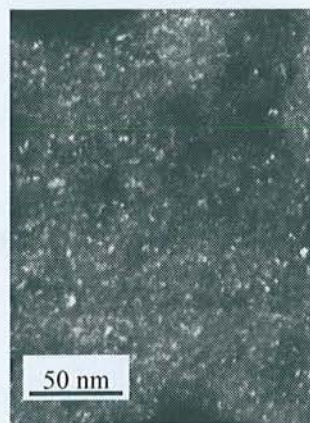
**Figure 85a**  
**DME, 65°C**



**Figure 85b**  
**DME, 85°C**



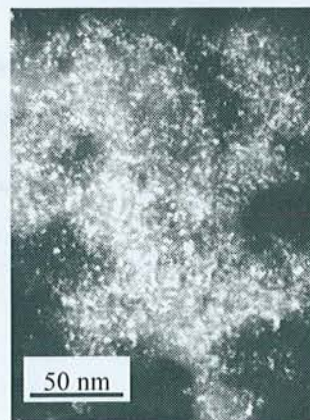
**Figure 85c**  
**Toluène, 65°C**



**Figure 85d**  
**Toluène, 110°C**



**Figure 85e**  
**Mésitylène, 65°C**



**Figure 85f**  
**Mésitylène, 163°C**

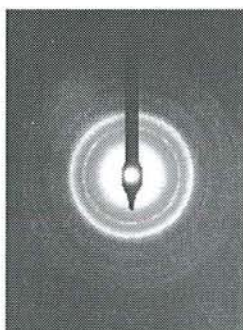


Une augmentation de la température permet, quel que soit le solvant étudié, de préparer le catalyseur en moins de 30 minutes. De la même manière que dans le THF, l'augmentation de la température de préparation s'accompagne d'une diminution de réactivité (celle-ci est d'autant plus importante que la température de reflux est élevée).

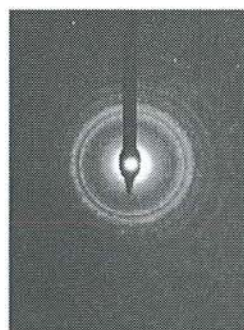
L'analyse des micrographies champ sombre (Figure 85) et des clichés de diffraction électronique se révèle particulièrement intéressante. En effet, alors qu'on observe peu de différences entre les deux systèmes préparés dans le THF et le DME et une répartition de taille identique (Figures 85a et 85b), les deux systèmes préparés dans le toluène sont très différents. Les clusters préparés à 65°C possèdent une structure amorphe : les particules possèdent des tailles très faibles et sont dispersées dans la matrice organique (Figure 85c). Les particules préparées à 110°C sont bien cristallisées (structure cfc) (Figure 86a) et présentent des tailles allant de 1 à 12 nm (Figure 85d). La dispersion dans la matrice organique est par contre plus faible qu'avec le système préparé à 65°C.

Les particules issues d'une préparation dans le mésitylène à 163°C présentent une répartition de taille de grain allant de 1,7 à 14 nm et un état d'agglomération important (Figure 85f). L'étude du cliché de diffraction électronique correspondant a permis d'identifier un certain nombre d'anneaux caractéristiques de petites particules de nickel hexagonal mais aussi un certain nombre de points caractéristiques de plus grosses particules de nickel cfc (Figure 86b).

**Figure 86 : Cliché de diffraction électronique de particules de nickel préparées dans le toluène à 110°C et dans le mésitylène à 163°C**



**Figure 86a**  
**Toluène à 110°C**



**Figure 86b**  
**Mésitylène à 163°C**

Il est donc possible de préparer, à une température donnée, un mélange de particules de nickel de structures hc et cfc et possédant une réactivité intermédiaire.

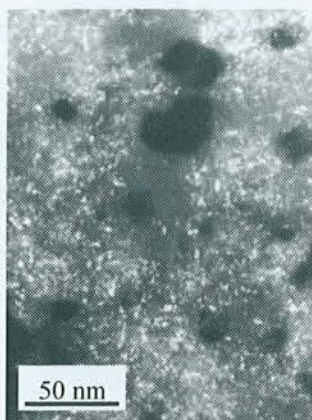
⇒ *Les résultats précédents nous ont montré qu'il était possible de préparer des particules de nickel de structure hexagonale compacte ou cubique face centrée par simple variation du solvant ou de la*



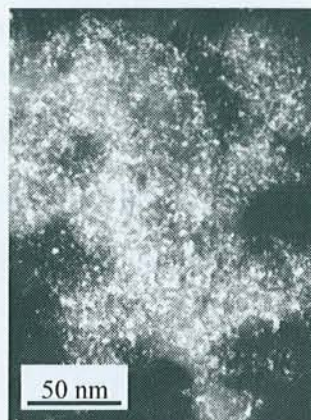
*température de préparation. Cette structure est fortement dépendante de la taille des clusters. Par ailleurs, les particules de nickel de structure hc, de par leur taille très faible, présentent une activité accrue par rapport aux clusters de structure cfc. Enfin, le fait de préparer un système dans le mésitylène à 163°C conduit à la formation d'un mélange de particules de nickel de structures hc et cfc.*

*Il nous a donc semblé intéressant d'observer si une simple augmentation du temps de chauffage permettait d'entraîner un changement total de la structure hexagonale compacte en structure cubique face centrée et par conséquent d'induire une variation de la réactivité des systèmes "Ni".*

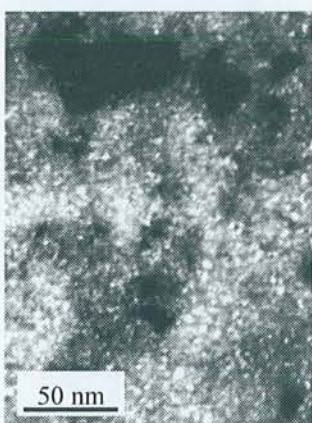
**Figure 87 : Micrographies champ sombre et clichés de diffractions de particules préparées dans le THF et le Mésitylène à température de reflux pendant 0,5 et 4h**



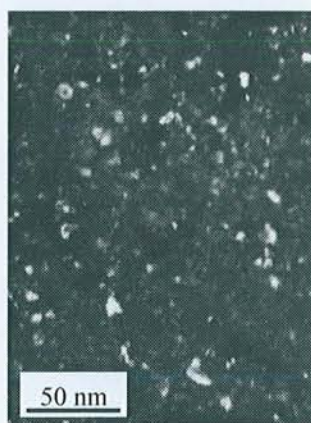
**Figure 87a**  
THF, 65°C, 0,33h



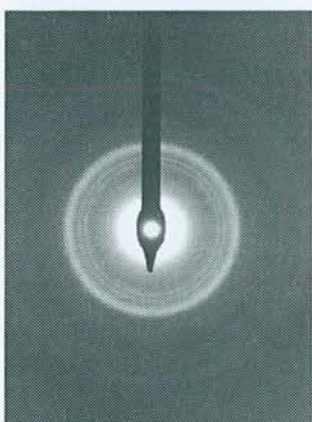
**Figure 87b**  
Mésitylène, 163°C, 0,5h



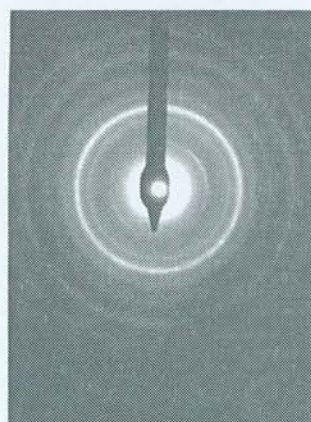
**Figure 87c**  
THF, 65°C, 4h



**Figure 87d**  
Mésitylène, 163°C, 4h



**Figure 87e**  
THF, 65°C, 4h



**Figure 87f**  
Mésitylène, 163°C, 4h



## II . 6 - Influence du temps de chauffage

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue S. P. 2375 54000  
54600 VILLET-S-LEZ-NANCY

### II . 6 . 1 - Comparaison de la réactivité de systèmes "Ni" après chauffage

Le Tableau 12 présente l'activité catalytique de systèmes "Ni" préparés dans le THF et le mésitylène après 0,5 h et 4 h de chauffage (le temps de préparation du réactif n'a pas été pris en compte).

**Tableau 12 : Activités catalytiques et structures de systèmes "Ni" préparés dans le THF et le mésitylène après 0,5 et 4 h de chauffage**

Essais <sup>(a)</sup>	Solvant	Préparation du réactif <sup>(b)</sup>		A.C. à 5 min (mmoles.min <sup>-1</sup> .mmoles <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	Structure
		Température	Temps		
1	THF	65°C	20 min	19,14	hc
2	THF	65°C	4h	18,89	hc
3	Mésitylène	163°C	30 min	5,68	hc + cfc
4	Mésitylène	163°C	4h	1,67	cfc

(a) Réactions réalisées dans l'éthanol sur 40 mmoles de styrène. % mol. de Ni : 0,25 (b) "Ni" (2/2/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub>. (c) Avancement des réactions suivi par mesure de l'absorption de l'hydrogène à partir de l'introduction du substrat.

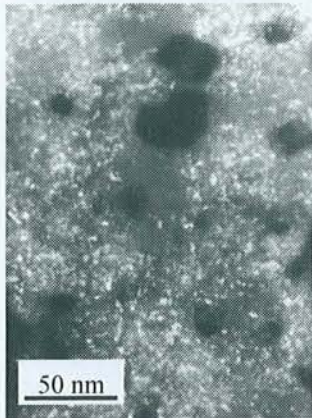
La comparaison des Figures 87a et 87c montrent une augmentation de la cristallisation entre les clusters de nickel chauffés 0,5 et 4 heures à 65°C dans le THF, mais le cliché de diffraction électronique (Figure 87e) révèle toujours une structure hc. La réactivité du système obtenu après 4 heures de chauffage est atténuée, mais de manière peu significative.

Par contre, une augmentation de la durée du chauffage d'un système préparé dans le mésitylène à 163°C conduit bien à un réactif de structure cfc (Figure 87f) et s'accompagne d'une diminution importante de la réactivité par rapport à un réactif chauffé seulement pendant 0,5 h. Le réactif "Ni" obtenu se présente sous la forme d'un gel compact composé de particules dont la taille varie de 4 à 23 nm (comparer les Figures 87b et 87d).

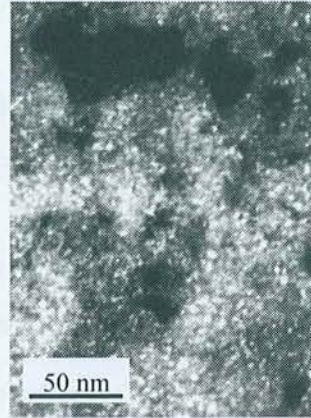
⇒ Une augmentation du temps de chauffage de 0,5 à 4 h pour un système préparé dans le THF s'avère insuffisante pour provoquer un changement de structure hc en cfc. Afin de vérifier si un temps de chauffage prolongé permettait d'obtenir une structure cfc, nous avons préparé un système dans le THF à 65°C et nous l'avons maintenue à cette température.



**Figure 88 : Micrographies champ sombre de particules de nickel  
après différents temps de chauffage**



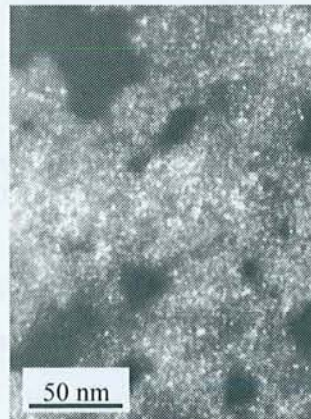
**Figure 88a**  
**13 min.**



**Figure 88b**  
**4h**



**Figure 88c**  
**10h**



**Figure 88d**  
**22h**



**Figure 88e**  
**47h**

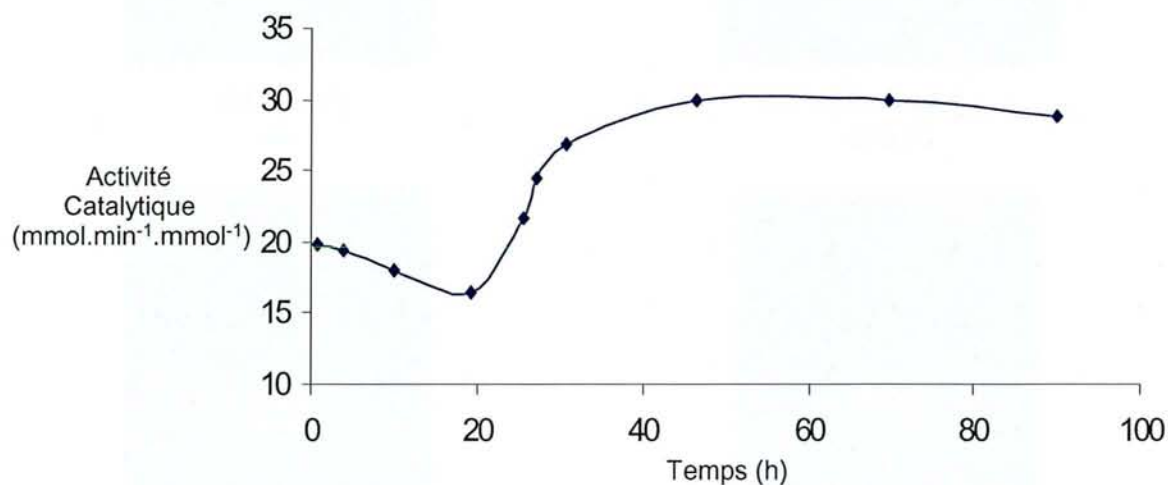


**Figure 88f**  
**80h**

## II . 6 . 2 - Influence du temps de chauffage sur l'activité et la structure d'un système "Ni"

Le Graphique 3 représente la variation d'activité catalytique en fonction du temps de chauffage à 65°C pour un système "Ni" préparé dans le THF.

**Graphique 3 : Variation d'activité catalytique d'un système "Ni" en fonction du temps de chauffage (0,25 % mol. de nickel par rapport au styrène)**



Les résultats figurant sur le Graphique 3 s'avèrent, à première vue, pour le moins surprenants. En effet, celle-ci est en contradiction avec ce que nous pensions obtenir, c'est à dire une diminution progressive de l'activité liée à l'augmentation de la taille des particules ainsi qu'à un changement de structure hc – cfc due à un accroissement du temps de chauffage.

Si on observe bien une diminution de la réactivité au cours des vingt premières heures de chauffage, cette dernière augmente pendant les vingt heures suivantes jusqu'à atteindre une activité catalytique bien supérieure à celle obtenue à l'issue du temps nécessaire à la préparation (A.C. respectivement de 30,01 et de 19,14 mmol.min<sup>-1</sup>.mmol<sup>-1</sup>). Après quarante heures de chauffage, la réactivité diminue à nouveau de façon lente et progressive.

Afin d'expliquer ce phénomène inattendu, les analyses MET se sont avérées un outil précieux (Figure 88). Là encore, contrairement à ce que l'on attendait, celles-ci ne révèlent pas de variations significatives de la taille des cristallites formés, mais plutôt une évolution de l'état de cristallisation avec



**Figure 89 : Clichés de diffraction électronique de particules de nickel après différents temps de chauffage**



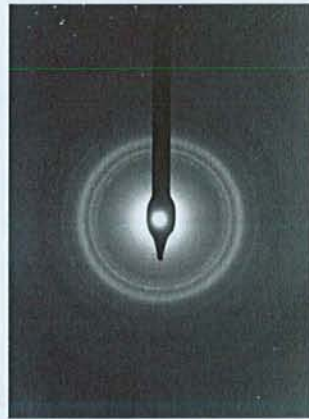
**Figure 89a**  
13 min



**Figure 89b**  
4h



**Figure 89c**  
10h



**Figure 89d**  
22h



**Figure 89e**  
47h



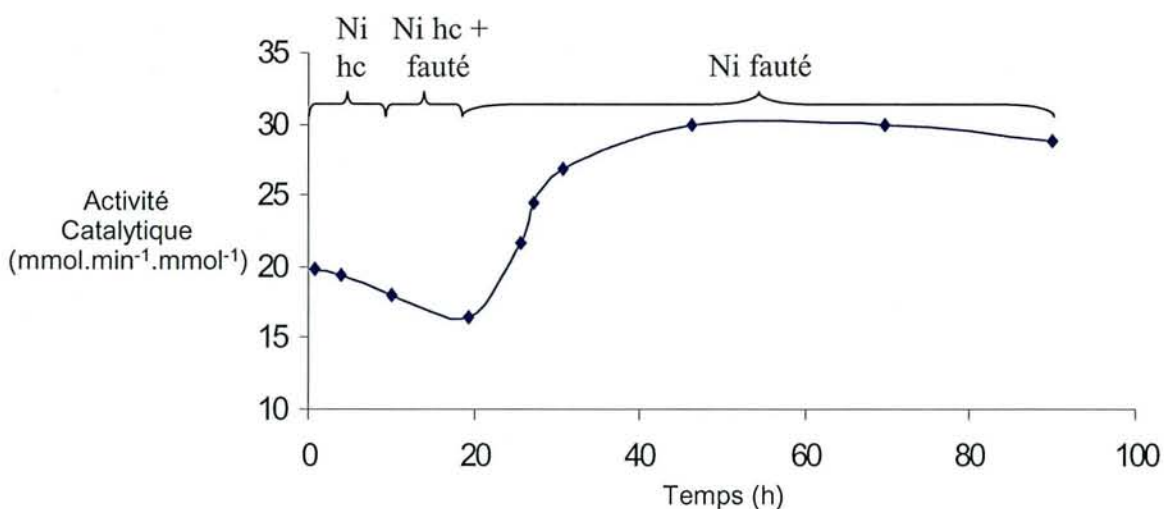
**Figure 89f**  
80h



l'augmentation du temps de chauffage. En réalité, et comme nous l'avons vu précédemment, une augmentation de cristallisation est accompagnée d'une évolution structurale. On observe un début de transformation hc – cfc après dix heures de chauffage (Figure 89c). Après 22 h, les anneaux caractéristiques de la phase hexagonale correspondant aux plans (100), (002), (101) sont absents des clichés de diffraction électronique et l'on observe une intensification très nette de l'anneau correspondant au plan (111) du nickel cfc (Figure 89d). La structure semble néanmoins mal définie et une augmentation du temps de chauffage ne permet pas d'obtenir d'avantage les cristallites de nickel. Au contraire, après 47 h de chauffage à reflux, une amorphisation de la structure est observée (Figure 89e) et nous laisse penser que cette transition de phase structurale hc – cfc implique le passage par une structure cubique présentant de nombreuses lacunes du fait de la quantité d'énergie insuffisante apportée. L'augmentation du temps de chauffage conduit donc à des particules de nickel dans une structure fautée, intermédiaire des structures hc et cfc, et qui présentent une activité bien supérieure à celles des particules cristallisées.

A l'aide de ces observations, nous pouvons mieux comprendre et expliquer la variation de réactivité observée sur la Courbe 3. Au cours des vingt premières heures de chauffage, une augmentation de la taille des particules de nickel dans la structure hc se produit et elle s'accompagne d'une chute de réactivité liée à la diminution de la surface spécifique du catalyseur. Ce phénomène se produit jusqu'à ce que les particules atteignent une taille critique à partir de laquelle un début de changement de structure de hc à cfc se produit. Dans l'état intermédiaire, les clusters de nickel présentent une activité beaucoup plus grande. Un prolongement du temps de chauffage s'accompagne d'un accroissement de la taille des clusters et d'une diminution de la réactivité (Graphique 4).

**Graphique 4 : Corrélation entre la variation d'activité catalytique d'un système "Ni" avec le temps de chauffage et la transition structurale**



⇨ Le chauffage prolongé d'un système "Ni" au-delà de 20 heures induit un changement des clusters de nickel de hc qui, alors qu'ils présentent une structure hc après préparation, se réarrangent en une structure fautée, intermédiaire entre les structures hc et cfc. L'activité catalytique des clusters ayant cette structure est largement supérieure à celle des particules de nickel de structure hc.

Notons que très récemment, une étude menée par microscopie électronique à transmission haute résolution a permis de visualiser et de confirmer l'existence des structures hexagonale compacte et fautée.<sup>233</sup>

S.C.D. - U.N.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

---

<sup>233</sup> Etude réalisée en collaboration avec le Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM, UMR CNRS 5510) de l'INSA Lyon.

## II . 7 - Corrélation entre la réactivité et la taille des particules de structure hc, fautée et cfc

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54800 VILLERS-LES-NANCY

### II . 7 . 1 - Comparaison des réactivités

Afin de comparer la réactivité des trois états particuliers de nickel identifiés au cours de nos travaux, nous avons tout d'abord préparé deux systèmes "Ni" chauffés à 65°C dans le THF pendant respectivement pendant 0,5 et 25 h présentant respectivement des structures hc et fautée. Un nickel de structure cfc a été préparé par chauffage dans un autoclave à 163°C. L'hydrogénation du styrène en éthylbenzène a, comme précédemment, été choisi comme réaction de référence et ce pour différents pourcentages de nickel par rapport au substrat (Tableau 13).

**Tableau 13 : Réactivité de particules de nickel de structure hc, fautée et cfc**

% Réactif / Styrène <sup>(a), (b), (c)</sup>	0,06	0,13	0,25	0,50	1,00
Quantité de nickel utilisée (mmoles)	0,03	0,05	0,10	0,20	0,40
A.C. de particules de nickel de structure hc. <sup>(d)</sup>	25,54	20,59	19,14	16,35	8,63
A.C. de particules de nickel de structure fautée. <sup>(d)</sup>	33,88	33,4	30,01	22,93	8,70
A.C. de particules de nickel de structure cfc. <sup>(d)</sup>	4,90	3,2	1,67	1,02	0,8

(a) Réactions réalisées dans l'éthanol sur 40 mmoles de styrène. (b) "Ni" (2/2/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub>. (c) Avancement des réactions suivi par mesure de l'absorption de l'hydrogène à partir de l'introduction du substrat. (d) Activité catalytique à 5 minutes.

La différence de réactivité entre les particules de nickel de structure fautée et celles de structure hc est visible pour un rapport Ni / Styrène inférieur à 0,5%. En effet, pour un rapport Ni / Styrène de 1%, les deux systèmes présentent une réactivité quasi-identique. Ceci indique que dans ces conditions réactionnelles, il se produit un phénomène de saturation du catalyseur. Les réactions sont alors limitées par les phénomènes de diffusion de l'hydrogène au sein du solvant.

Enfin, quelles que soient les conditions d'hydrogénation, il apparaît que les particules de nickel de structure cfc présentent une réactivité très inférieure à celles des deux autres états structuraux des clusters de nickel.



Figure 90 : Distributions de grains de particules de structure hc, fautée et cfc

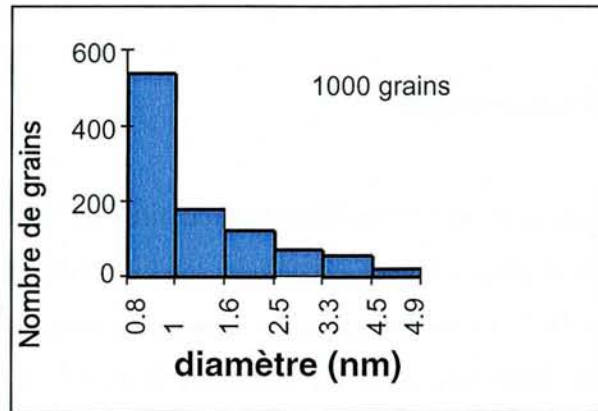


Figure 90a  
Structure hc

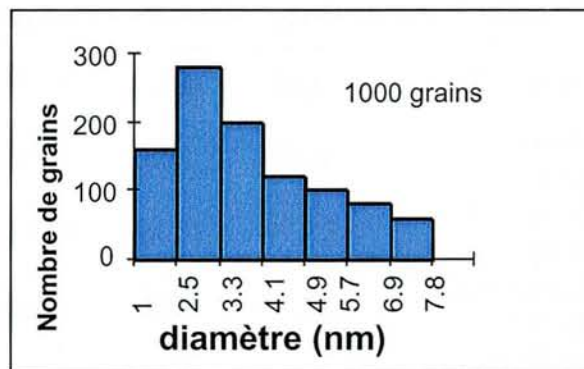


Figure 90b  
Structure fautée

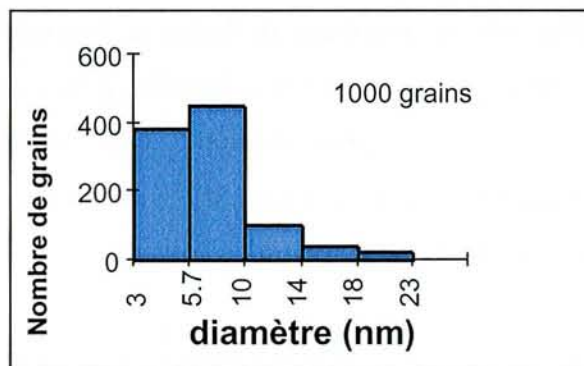


Figure 90c  
Structure cfc

### ***II. 7. 2 - Comparaison de taille des particules***

La Figure 90 rassemble les histogrammes de tailles de particules de structure hc, fautée et cfc.

Comme le montre la Figure 90b, les particules de nickel de structure fautée présente une répartition de taille très large, allant de 1 à 7,8 nm. Le diamètre moyen des particules est de 3,8 nm.

Lorsqu'on compare cette répartition de taille avec celle des particules de structure hc (Figure 90a) et cfc (Figure 90c), on voit que l'état dans lequel se trouve ces particules est vraiment intermédiaire entre les deux états cristallisés des atomes de nickel.

S.C.D. - U.N.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

## II . 8 - Conclusion

Cette étude nous a permis d'acquérir de nombreuses informations structurales sur les systèmes "Ni" et d'observer une corrélation directe entre la réactivité de nos systèmes et la morphologie ainsi que la structure des clusters de nickel qui les composent.

Nous avons déterminé qu'à l'issue de la préparation, les particules de nickel se trouvent dans une structure hexagonale compacte inhabituelle pour des clusters de nickel. Ces particules sont plus réactives que les clusters de nickel classiques de structure cubique face centrée. Nous avons également montré qu'en jouant sur les différents paramètres de préparation des réactifs "Ni" (nature du sel précurseur, de l'alcoolate activant, du solvant, de la température de chauffage et du temps de chauffage), il était possible de préparer des particules de taille et de structures différentes et donc de disposer de systèmes possédant des réactivités modulables.

Nous avons enfin montré qu'en chauffant un système "Ni" pendant vingt heures après sa préparation, les particules de nickel se trouvent dans un état amorphe, intermédiaire entre les structures hc et cfc et qu'elles possèdent alors l'activité catalytique la plus importante.

S.C.D. - U.M.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**- Chapitre III -**  
**Etude et Mise au Point**  
**du Système "Ni-Al"**

## - Chapitre III -

# Etude et Mise au Point du Système "Ni-Al"

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### III . 1 - Introduction

L'étude des paramètres de préparation des systèmes "Ni" nous a permis d'augmenter de façon notable leur réactivité. Cependant, pour nombre d'applications, ces réactifs ne peuvent être utilisés en quantité catalytique. Ainsi, en raison de réactions de réduction parasites, ils ne peuvent être utilisés qu'en conditions stœchiométriques ou quasi-stœchiométriques (50 % molaire) dans les réactions d'homocouplage de dérivés halogénés aromatiques.<sup>232</sup> Un moyen d'atteindre cet objectif est d'associer au nickel un autre métal plus électropositif permettant la régénération de l'espèce active.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre bibliographique de ce mémoire, un grand nombre de systèmes bimétalliques ont été développés pour les réactions de couplage. Un des meilleurs exemples est certainement le système  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$  initialement développé par Kende<sup>149</sup> dans sa version stœchiométrique en nickel et repris par Zembayashi<sup>150</sup> puis Colon<sup>151</sup> dans ses versions catalytiques en nickel. Dans cette réaction, le zinc utilisé en excès joue le rôle de réducteur de l'espèce nickel. L'utilisation de réactifs bimétalliques n'est cependant pas limitée aux couplages et connaît actuellement un grand intérêt. Le système  $\text{Fe}/\text{NiCl}_2$  a été utilisé pour la réduction d'azidure d'alkyle.<sup>213</sup> Les associations  $\text{Rh}/\text{Re}$ ,  $\text{Ru}/\text{Re}$  ou  $\text{Ru}/\text{Mo}$  permettent de réaliser de manière efficace des réactions d'hydrogénation.<sup>234</sup> D'une manière générale, les propriétés de ces systèmes bimétalliques sont différentes de chacun des deux métaux pris séparément tant d'un point de vue sélectivité qu'efficacité en raison de la synergie qui existe entre les deux espèces métalliques.

Notre laboratoire collabore avec le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques de l'Ecole des Mines de Nancy afin de préparer de nouveaux types de matériaux, les quasicristaux. Ces systèmes polymétalliques présentent d'après les clichés de diffraction électronique une symétrie

<sup>232</sup> Lourak, M., Doctorat de l'Université de Nancy I, **1990**, Nancy.

<sup>149</sup> Kende, A.S. ; Liebeskind, L.S. ; Braitsch, D.M., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 39, 3375.

<sup>150</sup> Zembayashi, M. ; Tamao, K. ; Yoshida, J. ; Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 47, 4089.

<sup>151</sup> Colon, I. ; Kelsey, D.R., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2627.

<sup>213</sup> Baruah, M. ; Boruah, A. ; Prajapati, D. ; Sandhu, J.S. ; Ghosh, A.C., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4559.

<sup>234</sup> Hirasawa, C. ; Wakasa, N. ; Fuchikami, T., *Tetrahedron. Lett.*, **1996**, 37, 6749.



rotationnelle normalement interdite.<sup>235</sup> Les principaux constituants des quasicristaux sont l'aluminium (60 à 70%) et les métaux de transition. Les systèmes obtenus présentent des propriétés différentes des métaux les constituant. Ils possèdent un faible coefficient de friction,<sup>236</sup> une grande dureté<sup>237</sup> ainsi qu'une conductivité thermique et électrique très faible.<sup>238</sup> Ces nouveaux matériaux intéressent un grand nombre de secteurs technologiques tels que :

- L'industrie mécanique, en particulier l'automobile, pour la réduction des pertes par frottement et la diminution de l'usure.
- Les fabricants de machines thermiques (turbines, chaudières, aubes, etc.) pour la réduction des pertes thermiques et/ou l'augmentation du rendement.
- L'agro-alimentaire et la plasturgie pour les surfaces à adhésion réduite ou la facilité de nettoyage.

Ces quasicristaux présentent une activité catalytique supérieure à celle des matériaux classiques. Ainsi, en 1994, Masumoto et coll. ont décrit le comportement catalytique du quasicristal Al-Pd dans la réaction de décomposition du méthanol.<sup>239</sup> Ils ont montré qu'avec ce système la quantité d'hydrogène dégagée lors de la réaction est plus grande que celle obtenue avec les systèmes Al, Pd ou Al-Pd classiques. La température d'initiation de la réaction est également plus faible. Le système quasicristallin présente enfin un temps de vie et une stabilité aux hautes températures très importants. D'autres quasicristaux, tels que Al-Ni-Co, présentent également une bonne activité comme catalyseur d'hydrogénation.<sup>238</sup>

Il nous a donc paru intéressant d'essayer de préparer par notre méthode un système bimétallique. Le métal que nous avons choisi d'associer au nickel est l'aluminium qui, comme nous l'avons décrit ci-dessus, est le principal composant des quasicristaux.

<sup>235</sup> Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup> éd., 1986, Wiley, New-York.

<sup>236</sup> (a) Dubois, J.M. ; Kang, S.S. ; von Stebut, J., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1991**, 10, 537. (b) Kang, S.S. ; Dubois, J.M. ; von Stebut, J., *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 2471. (c) Dubois, J.M. ; Kang, S.S. ; Perrot, A., *Mater. Sci. Eng.*, **1994**, A179-A180, 122.

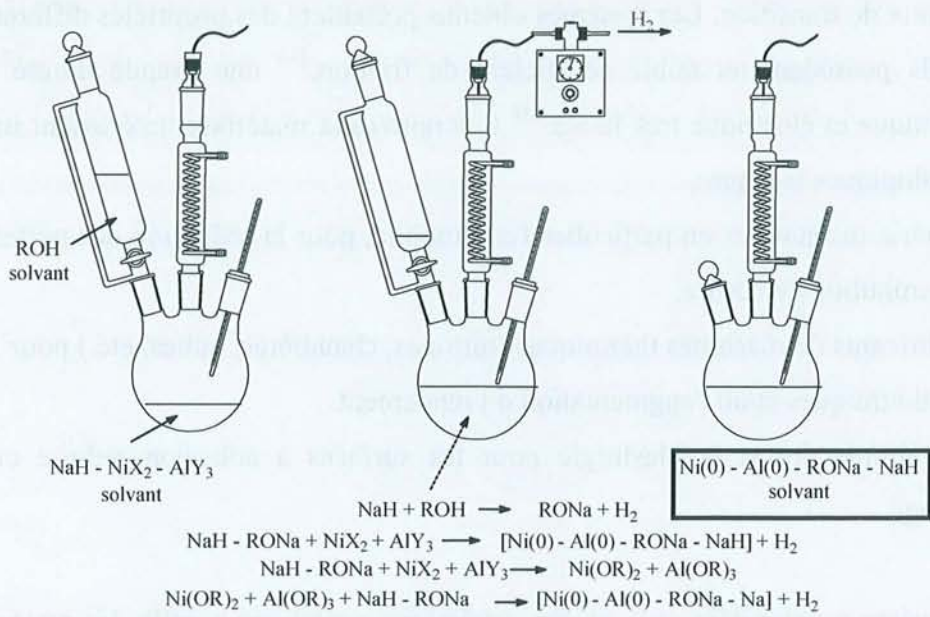
<sup>237</sup> Yokoyama, Y. ; Inoue, A. ; Masumoto, T., *Mater. Trans. J.I.M.*, **1993**, 34, 135.

<sup>238</sup> (a) Perrot, A. ; Dubois, J.M., *Ann. Chim. Fr.*, **1993**, 18, 501. (b) Dubois, J.M., *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 38.

<sup>239</sup> Masumoto, T. ; Inoue, A., IKK Corporation, Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, European Patent, 94115137.5.



**Figure 91 : Préparation du système [Ni<sup>0</sup> - Al(0) - RONA - NaH]**



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
 Rue du Jardin Botanique  
 54600 VILLERS-LES-NANCY

## III . 2 - Préparation du système [Ni(0) - Al(0) - RONA - NaH] et étude structurale

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### III . 2 . 1 - Introduction

Le premier objectif qu'il nous fallait atteindre était celui de préparer un système "Ni-Al" de façon reproductible. Il convenait donc de choisir dans un premier temps un mode de préparation et les réactifs nécessaires ainsi que leurs proportions relatives.

### III . 2 . 2 - Préparation du système "Ni-Al"

#### III . 2 . 2 . 1 - Choix de la méthode de préparation

Pour préparer les systèmes [Ni(0) - Al(0) - RONA - NaH] nous avons décidé de nous baser sur la méthode de préparation des systèmes [Ni(0) - RONA - NaH] : l'alcool activant est additionné au mélange hydrure / sel de nickel / sel d'aluminium porté à reflux de THF (Figure 91).

#### III . 2 . 2 . 2 - Choix des réactifs et proportions

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la nature de l'anion associé au sel métallique joue un rôle important, tant d'un point de vue structural, morphologique que réactivité. Pour les sels de nickel, nous avons montré que l'ordre d'activité était : acétylacétonate > acétate > chlorure. Cependant, il est toujours hasardeux de faire des prévisions, c'est pourquoi nous avons étudié les trois sels, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Ni(Acac)<sub>2</sub> et NiCl<sub>2</sub>.

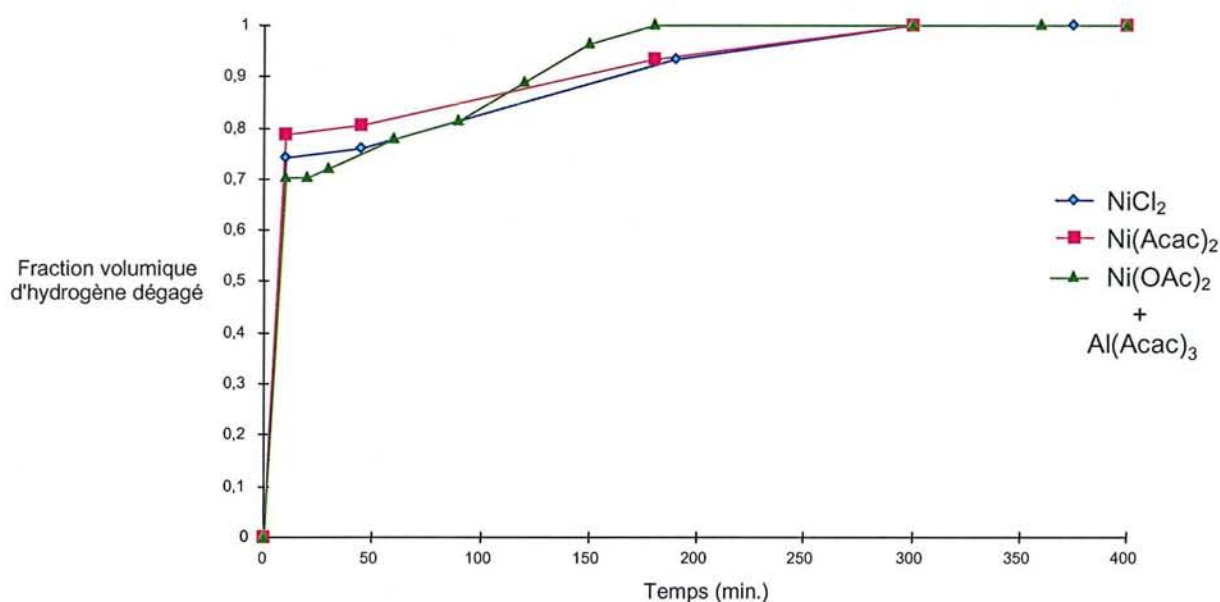
Pour ce qui est de l'aluminium, deux sels commerciaux sont utilisables : Al(Acac)<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub>. Après quelques essais préliminaires, nous avons très rapidement observé que les préparations à base d'AlCl<sub>3</sub> sont peu reproductibles, c'est pourquoi Al(Acac)<sub>3</sub> a été préféré comme source d'aluminium dans les systèmes "Ni-Al".

En nous basant sur les travaux décrits dans le second chapitre de ce mémoire, nous avons choisi pour cette étude préliminaire *t*-BuONa comme alcoolate activant. Nous avons enfin choisi d'adapter au système "Ni-Al" les proportions classiques d'un réactif "Ni", à savoir un excès d'hydrure (2 éq.) et une proportion d'alcoolate double de celle du sel de nickel, les sels de nickel et d'aluminium étant utilisés dans un premier temps en quantités stœchiométriques.

### III. 2. 3 - Etude cinétique de la préparation du réactif "Ni-Al"

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent avec les systèmes [Ni(0) - RONA - NaH], la bonne préparation d'un réactif peut être contrôlée par la mesure du dégagement d'hydrogène provenant de la formation de l'alcoolate et de la réduction du sel métallique. Afin de vérifier si l'on formait bien un système [Ni(0) - Al(0) - RONA - NaH], nous avons préparé plusieurs réactifs en employant trois sels de nickel différents : Ni(Acac)<sub>2</sub>, Ni(OAc)<sub>2</sub> et NiCl<sub>2</sub> et en mesurant le dégagement gazeux. Les courbes représentant la fraction volumique d'hydrogène dégagé en fonction du temps figurent sur le graphique 5.

Graphique 5 : Etude cinétique de la formation des particules "Ni-Al"



Dans les trois cas, nous obtenons un dégagement gazeux correspondant à la formation de l'alcoolate et à la réduction des deux sels métalliques (Ni(II) → Ni(0) et Al(III) → Al(0)).

De la même façon que pour les systèmes "Ni", le temps de préparation du réactif dépend de la nature du contre anion associé au nickel. Le temps de préparation le plus court est obtenu en employant Ni(OAc)<sub>2</sub>.

A la fin de la préparation, le réactif "Ni-Al" se présente sous la forme d'une suspension colloïdale de couleur noire comparable à celle d'un réactif "Ni".

L'examen du Graphique 5 montre également que les différents processus de réduction ne sont pas simultanés. Nous avons vérifié que l'important dégagement initial correspondait à la formation de l'alcoolate. Le nickel et l'aluminium sont réduits plus ou moins rapidement suivant la nature des sels métalliques précurseurs.



### III. 2. 4 - Influence de la nature des sels métalliques sur la réactivité du système "Ni-Al"

Afin de déterminer la nature des sels de nickel et d'aluminium conduisant au système "Ni-Al" le plus actif, nous avons étudié la réactivité de catalyseurs préparés à partir de Ni(OAc)<sub>2</sub>, Ni(Acac)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub> dans la réaction de réduction du 1-bromonaphtalène. Nous nous sommes placés dans des conditions semi-catalytiques (25 % mol. de Ni) afin de mieux observer les différences de réactivité. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 14. A des fins de comparaisons, nous avons rapporté dans ce tableau les résultats obtenus avec les réactifs "Ni" et "Al".

**Tableau 14 : Influence de la nature du sel métallique sur la réactivité d'un système "Ni-Al"**

Essai	Sels Employés <sup>(a)</sup>	Temps de Réaction (h)	Rdt (%) <sup>(b), (c)</sup>	Rdt (%) / Ni
1	Ni(OAc) <sub>2</sub> / Al(Acac) <sub>3</sub>	3	90	360
2	NiCl <sub>2</sub> / Al(Acac) <sub>3</sub>	5	68	272
3	Ni(Acac) <sub>2</sub> / Al(Acac) <sub>3</sub>	1,5	77	308
4	Ni(OAc) <sub>2</sub> / AlCl <sub>3</sub>	15	5	20
5	Ni(OAc) <sub>2</sub>	2	47	188
6	Al(Acac) <sub>3</sub>	24	-	-

(a) "Ni-Al" (2/2/1/1) préparé avec NaH et *t*-BuOH dans le THF à 65°C. (b) Réaction réalisée à 65°C sur 40 mmoles de 1-bromonaphtalène. (c) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne.

Il apparaît immédiatement que les systèmes "Ni-Al" préparés à partir d'un sel Ni(II) et d'Al(Acac)<sub>3</sub> (essais 1 à 3) possèdent des propriétés réductrices accrues par rapport à un système "Ni" classique (essai 5) ou à un système "Al" (essai 6) qui est quasiment inactif. Cette première observation confirme qu'un système "Ni-Al" n'est pas que la simple association de deux systèmes "Ni" et "Al" et qu'il existe un effet de synergie entre les espèces métalliques présentes dans le réactif.

Si on examine le Tableau 14 plus en détail, on peut constater que le meilleur résultat est obtenu avec une combinaison de sels : Ni(OAc)<sub>2</sub> - Al(Acac)<sub>3</sub> (essai 1). Un rendement de 90 % en naphtalène est obtenu en 3 h de réaction. Le rendement par rapport au métal actif, le nickel, est de 360 %. Le système "Ni-Al" permet de réduire efficacement le 1-bromonaphtalène dans des conditions semi-catalytiques.

Les trois autres combinaisons de sels étudiés (essais 2 à 4) se sont révélées moins efficaces que le couple Ni(OAc)<sub>2</sub> - Al(Acac)<sub>3</sub>.

- Avec  $\text{NiCl}_2$  -  $\text{Al}(\text{Acac})_3$  : le résultat obtenu est à rapprocher de celui obtenu avec un système "Ni" préparé avec  $\text{NiCl}_2$  (§ II - 2 - 3). En effet, on peut penser qu'il se produit là encore un phénomène de cristallisation de chlorure de sodium (formé au cours de la préparation du réactif) à côté des agrégats constitutifs du réactif. La matrice organique étant moins importante, elle stabilise moins bien les clusters de nickel, ce qui explique leur taille plus grande que lors de l'emploi de  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  et de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ .
- Avec  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  -  $\text{Al}(\text{Acac})_3$  : le réactif "Ni-Al" est très efficace en début de réaction mais son activité chute avec le temps. Une consommation des espèces réductrices par le ligand acétylacétonate, qui comme nous l'avons déjà montré (§ II - 2 - 2), n'est pas totalement inerte dans le milieu réactionnel, pourrait être à l'origine de cette diminution.
- Enfin, pour le couple  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  -  $\text{AlCl}_3$ , le manque de réactivité peut s'expliquer en grande partie par un problème de préparation. Nous avons en effet observé que la réduction de  $\text{Al}(\text{III})$  est lente et incomplète dans nos conditions. Des études ultérieures effectuées au laboratoire ayant montré la formation d'alcoolate métallique au début de la préparation, nous avons effectués des essais complémentaires partant de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  et de  $\text{Al}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$  préparé *in situ*. Le système obtenu présente une réactivité comparable à celle d'un système préparé avec  $\text{Al}(\text{Acac})_3$ , mais sa préparation nécessitant environ 12 heures, nous n'avons pas retenu ce protocole.

### III . 2 . 5 - Etude structurale du système "Ni-Al"

Les résultats décrits dans le Tableau 14 montrent qu'un système "Ni-Al" présente une activité remarquable, bien supérieure à celle d'un système "Ni" classique. Or, "Al" est inactif. Il semble donc se produire un véritable phénomène de synergie entre le nickel et l'aluminium qui entraîne un accroissement de la réactivité des particules de nickel. Cet effet de synergie ne peut s'expliquer que si Ni et Al sont "associés" entre eux au sein du réactif

Aussi, nous avons décidé d'étudier la structure des particules composant ces systèmes. Il nous fallait vérifier si notre système "Ni-Al" ne présentait pas une structure proche de celle des quasicristaux qui expliquerait sa grande réactivité.

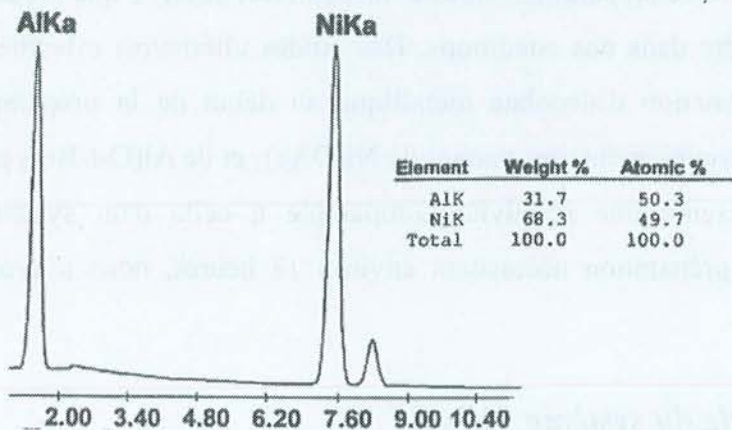
Pour ce faire, plusieurs études ont été réalisées par microscopie électronique à transmission et par mesure du magnétisme de nos systèmes. Ces études ont été menées sur des systèmes "Ni-Al" préparés à partir de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Al}(\text{Acac})_3$ , NaH et *t*-BuONa dans le THF à 65°C.



**Figure 92 : Micrographie fond clair du système "Ni-Al"**



**Figure 93 : Analyse EDXS d'un système "Ni-Al"**





### III . 2 . 5 . 1 - Etude par microscopie électronique à transmission

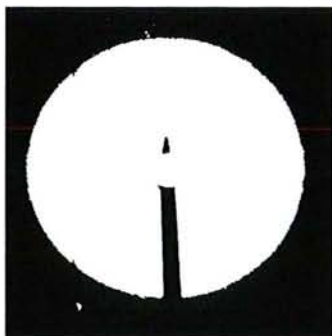
Les micrographies fond clair nous indiquent que le système "Ni-Al" se présente sous la forme d'une distribution homogène de très petites particules dont la taille est inférieure à 1 nm (Figure 92). Une étude plus précise de ces particules montre qu'elles sont en fait composées de clusters subnanométriques agglomérés (des clusters de tailles inférieures à 0,5 nm sont détectés). De plus petites particules doivent être présentes mais la résolution du microscope ne permet pas de les observer. Les clusters doivent donc n'être constitués au plus que de quelques dizaines d'atomes.

L'analyse chimique EDXS (Electron Dispersive X Spectroscopy) montre qu'à l'échelle de 10 nanomètres la distribution du nickel et de l'aluminium est homogène et que le rapport Ni / Al est égal à 1, ce qui est conforme aux quantités initiales des deux sels (Figure 93).

L'analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) permet d'identifier le nickel au degré d'oxydation zéro. En revanche, l'aluminium est présent uniquement au degré d'oxydation trois alors que la mesure du dégagement gazeux lors de la préparation correspond à la formation de Ni(0) et de Al(0) (Graphique 5). Cela s'explique par le caractère fortement oxophile de Al(0) qui est oxydé soit dans le ballon par les traces d'oxygène présent dans le solvant, soit lors des analyses.

Les clichés de diffraction électronique des systèmes "Ni-Al" se présentent sous la forme d'anneaux diffus, indiquant l'absence de phases cristallines classiques (Figure 94). Ils ne permettent malheureusement pas de mettre en évidence l'existence d'une structure quasicristalline.

**Figure 94 : Cliché de diffraction électronique d'un système "Ni-Al"**



↔ Les systèmes "Ni-Al" sont constitués de clusters subnanométriques de quelques dizaines d'atomes. Le nickel et l'aluminium, répartis de façon homogène à l'échelle de 10 nanomètres, sont identifiés au degré d'oxydation 0 et 3.

### III . 2 . 5 . 2 - Mesure de magnétisme des systèmes "Ni-Al"

Afin d'obtenir des données supplémentaires sur la nature de nos systèmes, et particulièrement sur le nombre d'atome composant les clusters, nous avons effectué des études de magnétisme sur les systèmes "Ni-Al" en collaboration avec les laboratoires de Physique du Solide de l'Université Henri Poincaré de Nancy et de Chimie Physique et Rayonnement de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris.<sup>240</sup>

Le comportement de nos particules est caractéristique d'un assemblage superparamagnétique de clusters ferromagnétiques. Nous avons également pu déterminer que les clusters de nickel présentent un moment magnétique de 15  $\mu\text{B}$ . Des études effectuées sur de petits clusters de nickel ont montré que, lorsque ceux ci sont constitués de moins de 500 atomes, le moment magnétique moyen des atomes les constituant est de 1  $\mu\text{B}$ .<sup>241</sup> On peut donc en déduire que les clusters de nickel des systèmes "Ni-Al" ne sont constitués en moyenne que de 15 atomes.

⇒ *Ce résultat confirme nos conclusions énoncées après les analyses MET sur la taille et le nombre d'atomes constituant les clusters.*

### III . 2 . 5 . 3 - Hypothèse sur la structure des systèmes "Ni-Al"

Les résultats structuraux présentés ci-dessus nous permettent de mieux interpréter l'activité accrue des systèmes "Ni-Al" par rapport à celle d'un système "Ni" classique. Constitués de clusters formés d'une quinzaine d'atomes de nickel en moyenne, les réactifs bimétalliques présentent en effet une surface active plus importante ( $816 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que les systèmes monométalliques ( $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Notons toutefois que pour les systèmes bimétalliques, cette surface n'est pas totalement libre, puisqu'une partie des clusters de nickel se trouvent dans la matrice oxydée. Mais une question reste posée : comment expliquer cette taille très faible des particules de nickel au sein du système bimétallique? Les analyses structurales nous permettent d'émettre un certain nombre d'hypothèses.

Après la réduction des sels métalliques de nickel et d'aluminium, ce dernier, très oxophile, est oxydé *in situ* par les traces d'oxygène présent dans le solvant. Parallèlement à cette oxydation, il se produit une séparation à l'échelle nanométrique des deux phases nickel et aluminium entraînant la

<sup>240</sup> Tillement, O. ; Illy-Cherrey, S. ; Massicot, F. ; Schneider, R. ; Fort, Y. ; Ghanbaja, J. ; Bellouard, C. ; Belin-Ferré, E. ; Dubois, J.M., *Phil. Mag. A*, sous presse.

<sup>241</sup> Billas, I.M. ; Châtelain, A. ; de Heer, W.A., *Science*, **1994**, 265, 1682.



formation de petites particules isolées. Des agrégats comprenant un petit nombre d'atomes commencent alors à se former mais leur taille est rapidement limitée à quelques atomes. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait qu'après que la nucléation et le grossissement des particules se soient produits, la diffusion des clusters est limitée à l'environnement immédiat du site de nucléation. Comme les espèces Al (III) oxydées se sont progressivement formées dans le même temps, les particules de nickel se trouvent isolées les unes des autres. La stabilité des clusters de nickel vis-à-vis de l'agglomération ou de la fusion est donc assurée par les propriétés bloquantes de l'oxyde d'aluminium.

Au cours de leur utilisation, il est courant que les particules composant un catalyseur soient sujettes au frittage. Ce phénomène, qui consiste en une croissance réinduite des agrégats métalliques dispersés, se produit par deux mécanismes : soit migration et coalescence des particules, soit dissociation d'atomes métalliques d'une particule suivie d'une migration de ces atomes dans le milieu vers d'autres particules. Dans nos systèmes "Ni-Al", les particules de nickel étant insérées dans un réseau d'oxyde d'aluminium, la migration des clusters et des atomes de nickel est considérablement restreinte dans l'espace, limitant par la même le phénomène de frittage. Une reproduction schématique de la formation des particules "Ni-Al" est représentée Figure 95.

**Figure 95 : Représentation schématique de la formation des particules d'un système "Ni-Al"**



⇒ Un système "Ni-Al" correspondrait donc en quelque sorte à des clusters subnanométriques de nickel supportés sur une alumine nanométrique.

Dans la suite de ce mémoire, pour marquer le changement de degré d'oxydation de l'aluminium, nous appellerons désormais "Ni-Al" le système [Ni(0) – Al(III) - RONA - NaH].

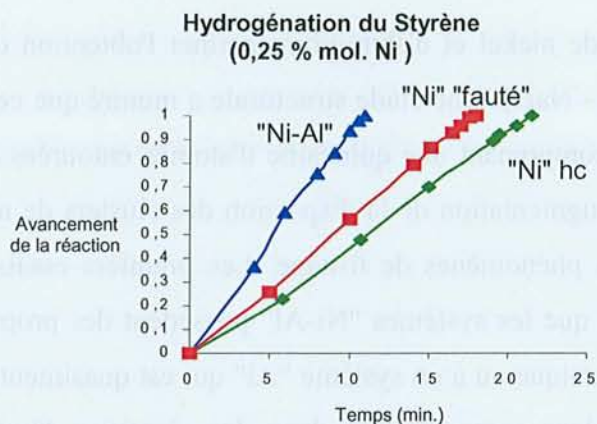


### *III. 2. 6 - Conclusion*

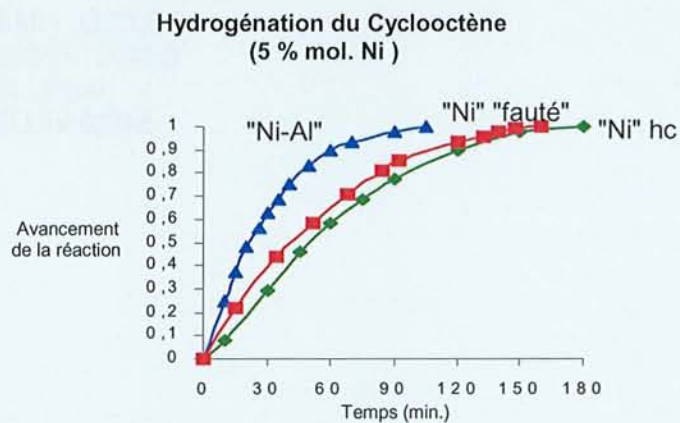
L'association de sels de nickel et d'aluminium permet l'obtention d'un système bimétallique du type [Ni(0) – Al(III) - RNa - NaH]. Une étude structurale a montré que ce système se présentait en fait sous la forme de particules comprenant une quinzaine d'atomes entourées par une matrice d'aluminium oxydé. Celle-ci permet une augmentation de la dispersion des clusters de nickel, empêche les particules de s'agglomérer et limite les phénomènes de frittage. Les premiers essais réalisés en réduction du 1-bromonaphtalène ont montré que les systèmes "Ni-Al" possèdent des propriétés réductrices accrues par rapport à un système "Ni" classique ou à un système "Al" qui est quasiment inactif. Afin de confirmer ce résultat, nous avons étudié leur comportement dans des réactions d'hydrogénations d'hydrocarbures insaturés sous pression normale d'hydrogène.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

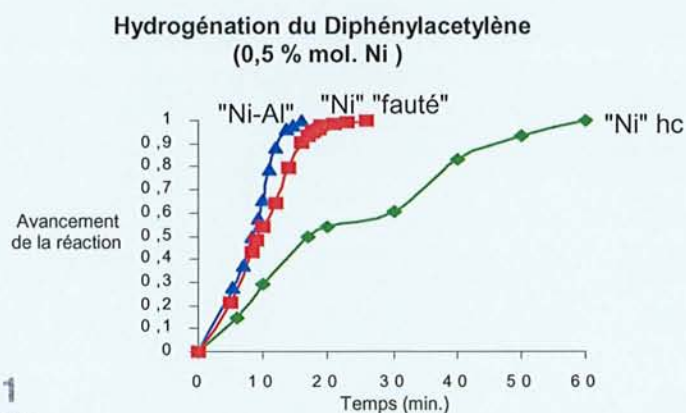
**Graphique 6a : Réactivité des systèmes "Ni-Al", "Ni" hc et "Ni" de structure fautée**



**Graphique 6b : Réactivité des systèmes "Ni-Al", "Ni" hc et "Ni" de structure fautée**



**Graphique 6c : Réactivité des systèmes "Ni-Al", "Ni" hc et "Ni" de structure fautée**



### III . 3 - Réactivité du système "Ni-Al" comme catalyseur d'hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques

S.O.D. - U.N.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54000 VILLERS-LES-NANCY

#### III . 3 . 1 - Introduction

Afin de comparer la réactivité du système "Ni-Al" à celle du catalyseur "Ni" nous avons décidé de vérifier si, de la même façon que "Ni", "Ni-Al" pouvait être utilisé comme catalyseurs d'hydrogénation et, dans l'affirmative, quelle était son activité.

#### III . 3 . 2 - Etude exploratoire de l'activité de "Ni-Al" en catalyse d'hydrogénation

Dans un premier temps, nous avons étudié la réactivité du système "Ni-Al" vis-à-vis de trois hydrocarbures insaturés représentatifs : un aromatique vinylique très réactif : le styrène ; un éthylénique cyclique peu réactif : le cyclooctène ; un acétylénique : le diphénylacétylène.

Les réactions ont respectivement été réalisées avec 0,25, 0,5 et 5 % mol. de nickel par rapport au substrat (Graphiques 6a, 6b et 6c respectivement). A des fins de comparaison, nous avons également représenté la réactivité de deux systèmes "Ni" de structure hc et fautée étudiés dans le chapitre précédent.

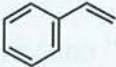
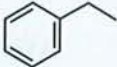
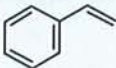
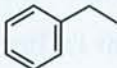
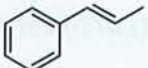
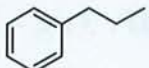
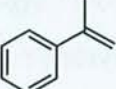
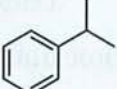

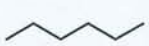













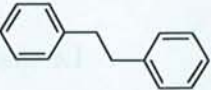
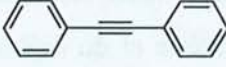
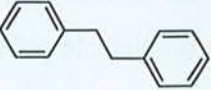
D'une façon générale, on observe que le catalyseur "Ni-Al" permet l'hydrogénation efficace du styrène, du cyclooctène et du diphénylacétylène. Par ailleurs, quel que soit le substrat de départ, la réaction est plus rapide avec le catalyseur bimétallique qu'avec un système "Ni" de structure hc ou fautée. L'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est réalisée en 11,5 , 18,5 et 25 min. avec respectivement les systèmes "Ni-Al", "Ni" de structure fautée et "Ni" hc (Graphique 6a), ce qui correspond à des activités catalytiques à 5 minutes de 37,96, 30,01 et 19,14  $\text{mmoles} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmoles}^{-1}$ . Pour le cyclooctène, la réaction est réalisée en 1,75 h avec "Ni-Al", en 2,5 h avec "Ni" de structure fautée et en 3 h avec "Ni" hc (A.C. à 10 minutes respectivement de 0,5, 0,28 et 0,16  $\text{mmoles} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmoles}^{-1}$ ) (Graphique 6b).

Le système "Ni-Al" ne permet pas de réaliser l'hydrogénation partielle du diphénylacétylène en *cis*-stylobène contrairement aux réactifs "Ni" de structure hc.<sup>90b,c</sup> A 50% de conversion, les analyses CPG révèlent la présence d'un mélange contenant du diphénylacétylène, du *cis*-stylobène et du diphényléthane.

<sup>90</sup> (b) Brunet, J.J. ; Gallois, P. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 1937. (c) Gallois, P. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 1946.



**Tableau 15 : Généralisation de l'activité du système "Ni-Al" <sup>(a)</sup>**

Essai	Substrat	% mol. de Ni <sup>(b)</sup>	t <sub>50</sub> <sup>(c)</sup>	A.C. (mmoles/min./mmoles)	Produit de semi-hydrogénation <sup>(d)</sup>	Produit d'hydrogénation <sup>(d)</sup>
1		0,25	5,2 min	37,96 <sup>(e)</sup>	-	
2		1	4,25 min	11,7 <sup>(e)</sup>	-	
3		1	7,6 min	6,51 <sup>(e)</sup>	-	
4		1	11,6 min	5,05 <sup>(e)</sup>	-	
5		1	22,5 min	3,21 <sup>(e)</sup>	-	
6		5	22 min	0,5 <sup>(f)</sup>	-	
7		5	5 min	2,08 <sup>(f)</sup>		
8		5	14,75 min	1,68 <sup>(f)</sup>		
9		5	> 5 h	0,08 <sup>(f)</sup>	-	
10		5	> 6 h	0,01 <sup>(f)</sup>	-	
11		2,5	8,5 min	5,38 <sup>(f)</sup>	-	
12		2,5 <sup>(g)</sup>	10,8 mn	3,8 <sup>(f)</sup>	-	

(a) "Ni-Al" (2/2/1/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH et Ni(OAc)<sub>2</sub> dans le THF à 65°C. (b) Réactions réalisées avec 0,25, 1, 2,5 et 5 % mol. de Ni respectivement sur 40, 40, 20 et 10 mmoles de substrat. (c) t<sub>50</sub> : Temps à semi-hydrogénation. (d) La nature des produits d'hydrogénation partielle et d'hydrogénation a été contrôlé par comparaison avec des échantillons authentiques. (e) Activité catalytique déterminée à 5 minutes. (f) Activité catalytique à 10 minutes. (g) Réactions réalisées en présence de quinoléine (10 % mol. par rapport au nickel).

### III. 3. 3 - Généralisation des propriétés hydrogénantes de "Ni-Al" vis-à-vis de dérivés éthyléniques et acétyléniques

Afin de généraliser les résultats obtenus précédemment, nous avons poursuivi nos travaux en étudiant la réactivité du système "Ni-Al" dans l'hydrogénation de dérivés éthyléniques, d'acétyléniques et de diènes. Les réactions ont été réalisées dans l'éthanol sous pression normale d'hydrogène. La quantité de nickel utilisée pour effectuer la réaction varie de 0,25 à 5 % mol. suivant la nature du substrat. Les activités catalytiques (A.C.) et les temps de semi-hydrogénation ( $t_{50}$ ) sont donnés dans le Tableau 15.

L'ensemble des résultats nous montre que, d'une manière générale, l'hydrogénation des éthyléniques par "Ni-Al" est fortement dépendante de la substitution de la double liaison. Mis à part les cas de l'hex-1-ène (essai 5) et du 1,3-cyclooctadiène (essai 7), les doubles liaisons terminales sont beaucoup plus facilement hydrogénées que les oléfines internes. Les doubles liaisons mono ou disubstituées conjuguées à un noyau aromatique sont beaucoup plus réactives vis-à-vis du système "Ni-Al" que les éthyléniques non conjugués (comparer les essais 1 à 4 aux essais 6, 8 et 9). Par contre, les oléfines tri et tétrasubstituées ne sont que peu touchées (essais 9 et 10).

L'hydrogénation partielle de cyclooctadiènes est aisée et rapide (essais 7 et 8). Le 1,3-cyclooctadiène est le plus réactif. La durée nécessaire à la semi-hydrogénation de ce substrat est de 5 minutes. Dans le cas du 1,5-cyclooctadiène, une isomérisation d'une des doubles liaisons se produit conduisant à la formation de 1,3-cyclooctadiène avant hydrogénation. Ce phénomène explique le temps de semi-hydrogénation plus long ( $t_{50} = 14,75$  min.). Cette isomérisation a également été observée avec l'hex-1-ène ( $t_{50} = 22,5$  min., essai 5) et il est vraisemblable qu'elle se produit aussi avec le cyclooctène (essai 6) en raison de la valeur anormalement élevée du temps d'hydrogénation ( $t_{50} = 22$  min.). Nous approfondirons ces points au paragraphe suivant.

Enfin, de façon inattendue, les essais 11 et 12 du Tableau 15 montrent que la quinoléine affecte peu la réactivité de "Ni-Al". En effet, même en présence de cet inhibiteur, l'hydrogénation partielle du diphénylacétylène en cis-stylbène est impossible.

⇒ *Le réactif "Ni-Al" est un catalyseur très efficace pour l'hydrogénation des éthyléniques, acétyléniques et diènes étudiés ici. Il est sensible à l'encombrement de la double liaison et à son activation notamment par des groupements aryles. Des hydrogénations partielles de diènes ont également pu être réalisées. Son activité n'a par contre pas pu être atténuée pour l'hydrogénation d'alcynes en alcènes, et les doubles liaisons sensibles à l'isomérisation présente un temps de réduction élevé. Ces*

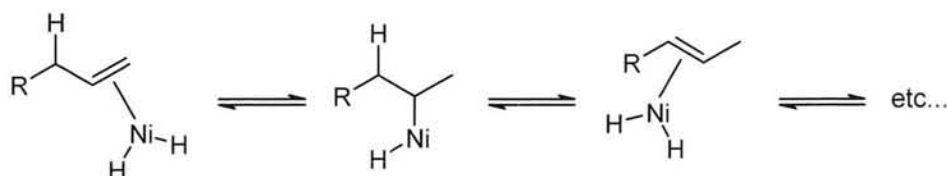


migrations de doubles liaisons peuvent généralement être minimisés en diminuant la charge en catalyseur utilisée lors de la réaction. Nous avons donc étudié l'importance de la quantité de "Ni-Al" sur les phénomènes d'isomérisation.

### III. 3. 4 - Isomérisation de l'hex-1-ène en présence du réactif "Ni-Al"

Les phénomènes d'isomérisation se traduisent par la migration de la double liaison carbone-carbone terminale vers une position plus stable (généralement vers un carbone secondaire ou tertiaire). Le processus est classiquement rencontré avec les catalyseurs d'hydrogénation et peut être interprété par une réaction de  $\beta$ -élimination d'hydrure métallique (Figure 96).

**Figure 96 : Isomérisation d'une double liaison induite par un catalyseur au nickel**



Nous avons étudié l'influence de la charge en catalyseur sur l'isomérisation d'un éthylénique linéaire primaire, l'hex-1-ène (Tableau 16).

**Tableau 16 : Influence de la quantité de catalyseur "Ni-Al" sur l'isomérisation du hex-1-ène <sup>(a)</sup>**

Essai	% mol. de Ni <sup>(b)</sup>	Temps de semi-hydrogénation (min.) <sup>(c)</sup>	A.C. (mmoles/min./mmoles)
1	0,25	12,5	20,83
2	0,5	8,9	13,33
3	1	20	3,21
4	2,5	20,7	3,11
5	5	22	1,58

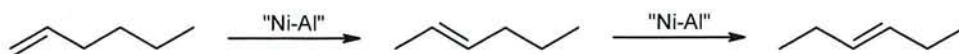
a) "Ni-Al" (2/2/1/1) préparé avec NaH, *t*-BuOH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub> dans le THF à 65°C. (b) Réactions réalisées avec 40 mmoles de substrat. (c) La nature des produits d'hydrogénation a été contrôlée par comparaison avec des échantillons authentiques.

Pour des quantités de catalyseurs supérieures à 1 % mol., le temps de semi-hydrogénation du hex-1-ène augmente avec la quantité de catalyseur introduite (essais 3, 4 et 5). Ce temps est directement lié au phénomène d'isomérisation de la double liaison carbone-carbone. En effet une migration de la double liaison 1,2 se produit entraînant la formation d'hex-2-ène et d'hex-3-ène (Figure 97) qui sont plus difficilement hydrogénés. Ce phénomène n'est pas surprenant si on compare notre système à ceux de la



littérature.<sup>242</sup> Les catalyseurs à base de Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd sont effet connus pour favoriser ce type de réaction.<sup>57</sup>

**Figure 97 : Isomérisation du hex-1-ène**



L'emploi de 0,5 % mol. de catalyseur est le meilleur compromis pour minimiser à la fois le temps de réaction et les phénomènes d'isomérisation (essai 2). L'emploi d'une quantité plus faible de réactif "Ni-Al" provoque une augmentation du temps de réaction en raison d'une charge en catalyseur trop faible (essai 1).

⇔ *Le phénomène d'isomérisation des doubles liaisons augmente avec la charge en catalyseur "Ni-Al" employée. Notons que ce processus se produit également avec des substrats tel que le cyclooctène et conduit alors à des produits d'isomérisations identiques à l'éthylénique de départ.*

### III. 3. 5 - Conclusion

Les réactions d'hydrogénations d'éthyléniques, d'acétyléniques et de diènes sous pression normale d'hydrogène effectués avec le système "Ni-Al" se sont révélées très concluantes. Les premiers essais réalisés sur le styrène, le cyclooctène et le diphenylacétylène ont montré que "Ni-Al" est plus efficace que les catalyseurs "Ni" de structure hc ou fauté. Une étude plus générale de sa réactivité a montré que "Ni-Al" est sensible à l'encombrement des doubles liaisons et à leur activation notamment par des groupements aryles. Il permet l'hydrogénation partielle des cyclooctadiènes mais pas des alcynes qui sont réduit quantitativement en alcanes, même lorsque les réactions sont effectuées en présence de quinoléine. Enfin, "Ni-Al" favorise l'isomérisation des doubles liaisons carbone-carbone primaires et secondaires non conjuguées.

Ces premiers résultats nous montrait que l'utilisation catalytique des systèmes "Ni-Al" étaient possible dans les réactions d'hydrogénations d'hydrocarbures insaturés. Il nous fallait à présent étudier si cela était également possible dans les réactions de réduction de dérivés halogénés.

<sup>242</sup> (a) Kaspar, J. ; Spoglarich, R. ; Graziani, M., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 281, 299. (b) Tooley, P.A. ; Arnot, L.W. ; Darenobourg, M.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2422. (c) Miki, S. ; Ohno, T. ; Iwazaki, H. ; Yoshida, S.I., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 3487.

<sup>57</sup> Freifelder, M., *Practical Catalytic Hydrogenation – Techniques and Applications*, **1970**, 9, 131, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto

### III . 4 - Réactivité du système "Ni-Al" comme agent de réduction de dérivés halogénés

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

#### III . 4 . 1 - Introduction

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre bibliographique de ce mémoire, le laboratoire a montré que les systèmes "Ni" sont d'excellents agents de réduction des dérivés halogénés.<sup>142</sup> Quelles que soient la classe (aromatique, alkyle primaire, secondaire ou tertiaire) et la nature de l'halogène (Cl, Br, I), les réductions sont rapides et quantitatives lorsque des quantités stœchiométriques de nickel sont employées par rapport au substrat. Il nous a donc paru intéressant de poursuivre notre étude du système "Ni-Al" en examinant sa réactivité vis-à-vis de dérivés halogénés. Une étude préliminaire a tout d'abord été réalisée sur le 1-bromonaphtalène dont le produit de réduction ainsi que les éventuels produits secondaires de type homocouplage pourront être facilement identifiables par CPG.

#### III . 4 . 2 - Etude exploratoire des propriétés réductrices du système "Ni-Al"

Notre étude exploratoire a consisté à examiner deux paramètres importants dans les réactions de réduction induites par les systèmes métalliques, à savoir l'influence du rapport métal/substrat et de la température de réaction.

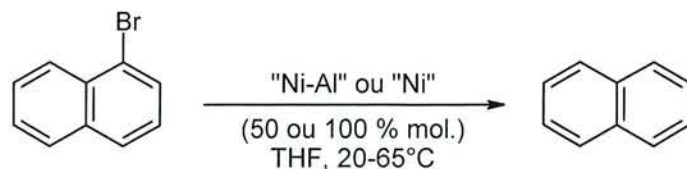
Deux essais préliminaires effectués dans le THF et le DME ont montré qu'il y avait peu de différences entre ces deux solvants. Nous avons choisi de réaliser les réductions dans le THF. Par ailleurs, l'étude décrite dans le Tableau 14 ayant montré que l'utilisation de Ni(OAc)<sub>2</sub> et d'Al(Acac)<sub>3</sub> conduit au système le plus actif, nous avons utilisé ces deux sels métalliques pour préparer nos réactifs.

##### III . 4 . 2 . 1 - Influence de la température de réaction

Le Tableau 17 regroupe les principaux résultats obtenus pour la réduction du 1-bromonaphtalène par les systèmes "Ni-Al" et "Ni". Les réactions ont été effectuées à 65, 45 et 20°C en employant des quantités stœchiométriques ou quasi-stœchiométriques (50 % molaire) de nickel par rapport au substrat de départ.

<sup>142</sup> Vanderesse, R. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 1270. Caubère, P., *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 599.



**Tableau 17 : Influence de la température dans la réduction du 1-bromonaphtalène**

Essai	Réactif <sup>(a)</sup>	% molaire de nickel	Température (°C) <sup>(b)</sup>	Temps de réaction (h)	Conversion (%) <sup>(c, d)</sup>	Rdt(%) <sup>(c)</sup>
1	"Ni"	100	20	2,5	100	100
2	"Ni"	50	20	1,5	71	71
3	"Ni"	50	45	1	82	82
4	"Ni"	50	65	1	100	100
5	"Ni-Al"	100	20	1	100 <sup>(e)</sup>	90
6	"Ni-Al"	50	20	1	95	85
7	"Ni-Al"	50	45	0,25	100	100
8	"Ni-Al"	50	65	0,25	100	100

(a) "Ni" (2/2/1) et "Ni-Al" (2/2/1/1) préparés avec NaH, *t*-BuOH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub> dans le THF. (b) Dans tous les cas le milieu réactionnel a été thermostaté. (c) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne. (d) Des traces de binaphtyle ont été mises en évidence par CPG. (e) 10 % de produit de couplage.

Quelle que soit la température réactionnelle, le système "Ni-Al" se révèle plus réactif que "Ni". A 65°C, la réaction est quantitative en 0,25 heures avec "Ni-Al" et en 1 heure avec "Ni" (essais 4 et 8). A 45°C, la réduction du 1-bromonaphtalène reste quantitative avec le système "Ni-Al" alors qu'elle ne l'est plus avec le réactif "Ni" (essais 3 et 7). A température ambiante, les deux catalyseurs ne permettent qu'une transformation incomplète du 1-bromonaphtalène en naphtalène. Enfin quelle que soit la température, seules des traces de binaphtyle ont pu être mises en évidence par CPG.

Notons également que lorsque la réaction est effectuée avec le système "Ni-Al" à température ambiante et avec une quantité stœchiométrique de nickel, la conversion du 1-bromonaphtalène est totale en 1 heure alors qu'elle ne l'est qu'en 2,5 heures avec "Ni" (essais 1 et 5). Dans ces conditions une quantité non négligeable (10%) de produit de couplage a pu être isolée avec le catalyseur "Ni-Al". Avec les systèmes "Ni", le produit d'homocouplage n'a été observé que lorsque le catalyseur est préparé à partir de NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>243</sup>

<sup>243</sup> Vanderesse, R., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1981, Nancy.



## III . 4 . 2 . 2 - Influence du pourcentage molaire de nickel

Nous avons effectué la réduction du 1-bromonaphtalène par "Ni" et "Ni-Al" à 65°C avec différentes quantités de nickel (25, 50 et 100 % mol.). Les différents résultats sont rassemblés dans le Tableau 18.

**Tableau 18 : Influence du pourcentage molaire de nickel par rapport au substrat**

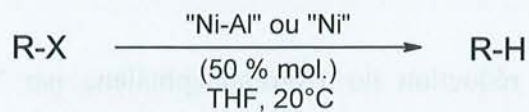
Essai	Réactif <sup>(a)</sup>	% mol. de Ni	Temps de réaction (h)	Conversion (%) <sup>(b, c)</sup>	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>
1	"Ni"	100	0,25	100	100	100
2	"Ni"	50	1	100	100	200
3	"Ni"	25	2	47	47	188
4	"Ni-Al"	100	0,1	100	100	100
5	"Ni-Al"	50	0,25	100	100	200
6	"Ni-Al"	25	3	90	90	360
7	"Al"	100	16	traces	traces	traces

(a) "Ni" (2/2/1), "Al" (2/2/1) et "Ni-Al" (2/2/1/1) préparés avec NaH, *t*-BuOH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub> dans le THF à 65°C. (b) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne. (c) Des traces de binaphtyle ont été mise en évidence par CPG.

Les résultats obtenus avec le système "Ni-Al" sont toujours supérieurs à ceux obtenus avec le réactif "Ni" et ce quelle que soit la charge en nickel employée. Avec le catalyseur "Ni-Al", la réduction peut être effectuée de manière efficace avec une quantité semi-catalytique (25 % mol.) de nickel (90 % de réduction en 3 heures). Dans des conditions similaires, le système "Ni" ne permet qu'une faible conversion du 1-bromonaphtalène en naphtalène (47 % en 2 heures), la réaction n'évoluant que très lentement par la suite.

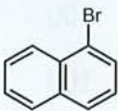
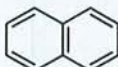
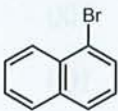
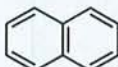
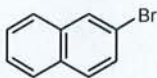
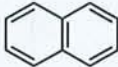
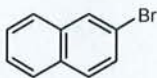
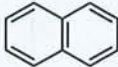
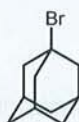

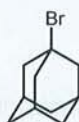

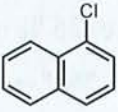
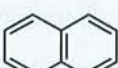
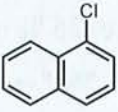
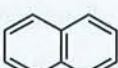
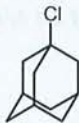

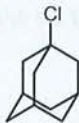

⇒ L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que le système "Ni-Al" est un système plus efficace que "Ni" pour la réduction du 1-bromonaphtalène, quelle que soit la température de réaction ou le pourcentage molaire de nickel par rapport au substrat.

**Tableau 19 : Comparaison des propriétés réductrices de "Ni-Al" et "Ni" à 20°C**



R = Alkyle ou aryle

X = Cl ou Br

Essai	Substrat <sup>(a)</sup>	Réactif <sup>(b)</sup>	Temps (h)	Rdt (%) <sup>(c)</sup>	Produit de réduction
1		"Ni-Al"	1	85 <sup>(d)</sup>	
2		"Ni"	1,5	71	
3		"Ni-Al"	2	99	
4		"Ni"	3,5	53	
5	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	"Ni-Al"	1,5	99	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
6	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	"Ni"	1,5	82	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
7		"Ni-Al"	0,25	100	
8		"Ni"	1,5	80	
9		"Ni-Al"	2,5	95	
10		"Ni"	4	65	
11	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Cl	"Ni-Al"	1	100	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
12	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Cl	"Ni"	1	85	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
13		"Ni-Al"	3,5 17	58 100	
14		"Ni"	3,5 17	10 40	

(a) Réactions effectuées sur 20 mmoles de substrat. (b) "Ni-Al" (2/2/1/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH ; "Ni" (2/2/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et *t*-BuOH. (c) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne. (d) 10 % de produit de couplage identifié.

### **III . 4 . 3 - Généralisation des propriétés réductrices du catalyseur "Ni-Al" vis-à-vis de dérivés halogénés**

Afin de généraliser les résultats précédemment obtenus, nous avons poursuivi nos travaux en étudiant la réactivité du catalyseur "Ni-Al" dans la réduction de dérivés halogénés de classes différentes. Tout d'abord, afin de pouvoir comparer la réactivité de "Ni-Al" avec celle de "Ni", les réductions ont été menées à 20°C, avec 50 % mol. de nickel. Dans ces conditions, les réactions sont relativement lentes et nous pouvions observer de façon satisfaisante les différences de réactivité entre les deux réactifs. Par la suite, nous nous sommes intéressés à un aspect plus synthétique en effectuant les mêmes expériences à 65°C, température à laquelle les réductions sont quantitatives et rapides.

#### **III . 4 . 3 . 1 - Comparaison des propriétés réductrices des systèmes " Ni-Al" et "Ni" à 20°C**

Les résultats obtenus avec des dérivés halogénés représentatifs sont rapportés dans le Tableau 19.

Quelle que soit la classe (primaire ou tertiaire) ou la nature (aryle ou alkyle) de l'halogénure de départ, la réactivité des systèmes "Ni-Al" est supérieure à celle des systèmes "Ni". A l'exception du 1-bromonaphtalène (essai 1), les réductions effectuées avec le système bimétallique sont quantitatives alors que ce n'est jamais le cas avec "Ni". Le 1-chloroadamantane, un dérivé tertiaire peu réactif, est réduit en 17 heures avec "Ni-Al" alors qu'avec "Ni", le rendement n'est que de 40 % après un temps réactionnel identique (comparer les essais 13 et 14). Le catalyseur "Ni-Al" permet la réduction totale de dérivés bromés aromatiques ou primaires (essais 1 à 6) en moins de 2 heures. Le 1-chloronaphtalène est quant à lui réduit en naphtalène avec un rendement de 95 % en 2,5 h (essai 9).

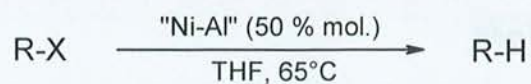
#### **III . 4 . 3 . 2 - Propriétés réductrices du système " Ni-Al" à 65°C**

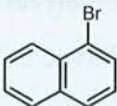
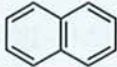
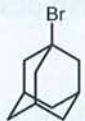

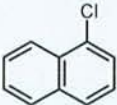
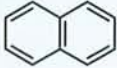
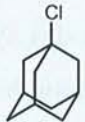

Les résultats obtenus à 65°C sont rassemblés dans le Tableau 20.

Quelle que soit la nature du dérivé halogéné de départ, une augmentation de la température à 65°C permet de rendre quantitatives toutes les réductions et de diminuer le temps réactionnel.



**Tableau 20 : Propriétés réductrices de "Ni-Al" à 65°C <sup>(a)</sup>**



Essai	Substrat	Temps (h)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Produit de réduction
1		0,25	100	
2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	0,1	100	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
3		0,1	100	
4		0,1	100	
5	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Cl	0,1	100	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
6		0,5	100	

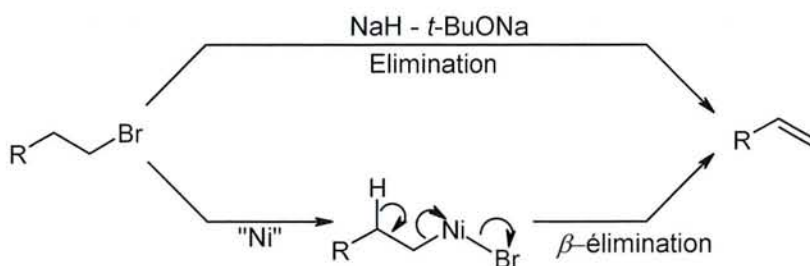
(a) Réactions effectuées sur 20 mmoles de substrat. "Ni-Al" (2/2/1/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. (b) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne.

⇔ Les résultats présentés ci-dessus montrent clairement que les systèmes "Ni-Al" sont de puissants agents de réduction des dérivés halogénés. Les essais réalisés avec une quantité semi-catalytique (25 % mol.) de nickel se sont révélés concluants. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la réactivité de nos systèmes bimétalliques "Ni-Al" lorsque ceux-ci sont employés en quantité catalytique par rapport aux dérivés halogénés.

#### III . 4 . 4 - Utilisation catalytique (10 % mol.) du système "Ni-Al" pour la réaction de réduction de dérivés halogénés

Des travaux réalisés par le passé au laboratoire ont montré que les systèmes "Ni" pouvaient être utilisés en quantité catalytique (12,5 % mol.) pour effectuer la réduction d'halogénures d'alkyles primaires et secondaires.<sup>243</sup> Cependant, en plus du produit de réduction, il se forme également une quantité non négligeable d'oléfine (environ 15-20 %) provenant d'une réaction d'élimination soit par attaque des espèces basiques sur l'hydrogène porté par le carbone en  $\beta$  de l'halogène, soit par une réaction de  $\beta$  élimination sur l'alkyle nickel intermédiaire (Figure 98).

**Figure 98 : Réaction secondaire lors de la réaction de réduction catalytique d'halogénures d'alkyles par "Ni" (12,5 % mol.)**



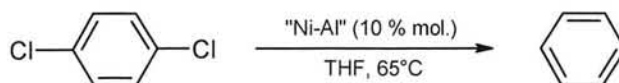
Nous pouvons donc légitimement espérer que les systèmes "Ni-Al" se révèlent très efficaces dans ces réactions. L'utilisation d'une quantité catalytique de nickel implique l'emploi d'un excès d'hydrure de sodium afin de pouvoir régénérer les espèces actives au fur et à mesure de leur consommation. Il était donc important dans un premier temps de déterminer la quantité optimale d'hydrure pour que la réaction de réduction soit rapide et, si possible, quantitative.

<sup>243</sup> Vanderesse, R., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1989, Nancy.

### III . 4 . 4 . 1 - Influence de la quantité d'hydrure sur la réactivité du catalyseur "Ni-Al"

Souhaitant utiliser par la suite notre système "Ni-Al" pour la réduction de dérivés aromatiques polyhalogénés, nous avons choisi comme substrat test le *para*-dichlorobenzène. Les résultats de notre étude sont rassemblés dans le Tableau 21.

**Tableau 21 : Influence de la quantité d'hydrure de sodium sur l'activité catalytique du système "Ni-Al"**



Essai	Composition <sup>(a), (b)</sup>	Temps (h)	Rdt (%) <sup>(c)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(c)</sup>
1	10/2/1/1	15	85	850
2	12/2/1/1	10	90	900
3	14/2/1/1	8	87	920
4	20/2/1/1	1,5	100	1000

(a) Réactions effectuées sur 40 mmoles de *para*-dichlorobenzène. (b) "Ni-Al" préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. (c) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne.

La réduction totale du *para*-dichlorobenzène peut être réalisée efficacement en utilisant une quantité catalytique (10 % mol.) de "Ni-Al". Le rendement le plus faible, 85 %, est obtenu lorsque le réactif "Ni-Al" est préparé avec la quantité minimale d'hydrure nécessaire à la régénération de l'espèce active Ni(0).

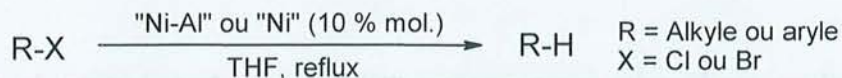
Une augmentation de la quantité d'hydrure de sodium permet non seulement de rendre la réaction quantitative mais également d'augmenter sa vitesse (essai 4). L'utilisation de vingt équivalents d'hydrure par rapport aux sels métalliques conduit au système le plus actif.

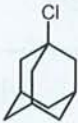

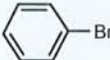

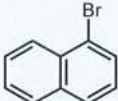
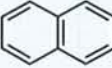
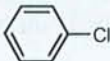

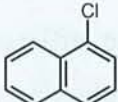
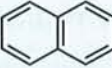
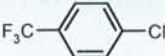
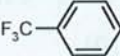
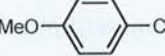
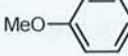

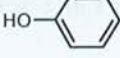
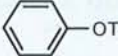

### III . 4 . 4 . 2 - Généralisation des propriétés catalytiques du système "Ni-Al"

Nous avons étudié l'efficacité catalytique du système "Ni-Al" contenant un excès d'hydrure sur différents dérivés halogénés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 22.



**Tableau 22 : Généralisation des propriétés réductrices de  
"Ni-Al" en condition catalytique (10 % mol.)<sup>(a)</sup>**



Entrée	Substrat	Réactif <sup>(b)</sup>	Temps (h)	Rdt (%) <sup>(c)</sup>	Produit de réduction
1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	"Ni-Al"	0,25	100	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
2		"Ni"	2	100	
3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Cl	"Ni-Al"	1,25	100	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
4		"Ni"	5	100	
5		"Ni-Al"	1	100	
6		"Ni-Al"	0,5	100	
7		"Ni"	1	100	
8		"Ni-Al"	1,5	66,5 (d)	
9		"Ni"	3	95	
10		"Ni-Al"	0,7	100	
11		"Ni"	60	100	
12		"Ni-Al"	2,5	90 (e)	
13		"Ni"	90	100	
14		"Ni-Al"	1	100	
15		"Ni-Al"	2	91	
16		"Ni-Al" (f)	0,25	100	
17		"Ni-Al"	2	100	

(a) Réactions effectués sur 40 mmoles de substrat. (b) "Ni-Al" (20/2/1/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. "Ni" (20/2/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et *t*-BuOH. (c) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne. (d) 33,5 % de produit de couplage identifié. (e) 10 % de produit de couplage identifié. (f) 40 mmoles de NaH en excès ont été ajoutés pour déprotoner la fonction phénol.

De manière générale, le système "Ni-Al" utilisé en quantité catalytique permet la réduction efficace des dérivés halogénés que ceux-ci soient bromés ou chlorés. A l'exception du 1-bromonaphtalène (essai 8), quelle que soit la classe et la nature des dérivés halogénés, le catalyseur "Ni-Al" permet l'obtention du produit de réduction avec des rendements par rapport au nickel compris entre 900 et 1000%, et ce avec des temps réactionnels très courts (inférieurs à 2,5 heures).

La comparaison des systèmes "Ni-Al" et "Ni" nous indique que le réactif bimétallique est bien plus efficace que le système monométallique. Qu'il soit employé avec des dérivés bromés ou chlorés, le catalyseur "Ni-Al" permet de diminuer de manière considérable le temps de réaction. Le chlorobenzène est, par exemple, réduit en 0,7 heures alors qu'avec le système "Ni", la réduction n'est totale qu'au bout de 60 heures (comparer les essais 10 et 11, Tableau 22).

Comme nous l'avons remarqué lors des réactions réalisées avec 50 % mol. de nickel, la réaction de couplage carbone-carbone est favorisée avec le 1-chloro et surtout le 1-bromonaphtalène (10 et 33,5 % de produit d'homocouplage sont obtenus respectivement) (essais 8 et 12).

Contrairement à ce qu'avait obtenu Vanderesse avec les systèmes "Ni" employés en quantité catalytique,<sup>243</sup> aucune formation d'oléfines n'a été observée lors des réductions du 1-bromo et du 1-chlorodécane que se soit avec les systèmes "Ni" ou "Ni-Al" (essais 1, 2, 3 et 4).

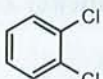



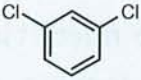

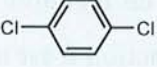

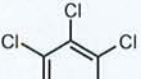

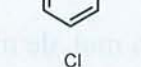

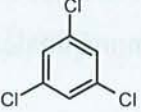

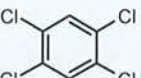



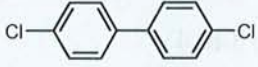
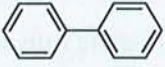
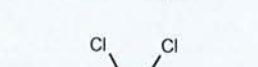

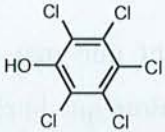
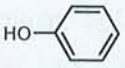
Des groupements électroattracteurs sur le noyau aromatique n'ont que peu d'influence sur la vitesse de réduction de l'halogénure d'aryle (comparer les essais 10 et 14) alors que la réaction est ralentie par les groupements électrodonneurs (comparer les essais 10 et 15). On peut cependant noter que le *p*-chlorophénate de sodium (essai 16) est très rapidement réduit (0,25 h) par le catalyseur "Ni-Al" alors qu'un groupement électrodonneur est présent en para du chlore. Ce résultat peut s'expliquer par une hydrogénolyse catalysée par le système "Ni-Al" de la liaison carbone-chlore par l'hydrogène formé lors de la déprotonation du phénol.

Notons enfin que notre système bimétallique est également efficace pour réaliser la réduction de tosylates d'aryle (essai 17).

<sup>243</sup> Vanderesse, R., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1989, Nancy.



**Tableau 23 : Réduction de dérivés polychlorés aromatiques par "Ni-Al"**

Essai	Substrat	Réactif <sup>(a)</sup>	Temps (h)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Produit de réduction
1		"Ni-Al"	1,5	100	
2		"Ni"	11	100	
3		"Ni-Al"	1,5	100	
4		"Ni-Al"	1,5	100	
5		"Ni-Al"	1,75	100	
6		"Ni"	25	100	
7		"Ni-Al"	1,75	100	
8		"Ni-Al"	8	100	
9		"Ni"	27	100	
10		"Ni-Al"	6	100	
11		"Ni"	110	100	
12		"Ni-Al" <sup>(c)</sup>	0,75	100	

(a) Réactions effectuées avec 4 mmoles de nickel. "Ni-Al" (20/2/1/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. "Ni" (20/2/1) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel par rapport à la fonction Cl : 10. (b) Rendements déterminés en CPG par la méthode de l'étalon interne. (c) 8 mmoles de NaH en excès ont été ajoutées pour déprotoner la fonction phénol.



⇒ *Quelle que soit la classe (primaire, tertiaire ou aromatique) et la nature (Br, Cl) du substrat, le système "Ni-Al" utilisé en quantité catalytique avec un excès d'hydrure permet la réduction de la liaison carbone-halogène avec un rendement élevé et dans un temps de réaction très court. En raison de ce fort pouvoir réducteur, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement du système "Ni-Al" vis-à-vis de dérivés aromatiques polychlorés qui, comme nous l'avons dit dans le chapitre bibliographique de ce mémoire, sont des polluants extrêmement toxiques et persistants.*

### III . 4 . 4 . 3 - Réduction de dérivés polychlorés aromatiques par le système "Ni-Al"

Les résultats relatifs à l'étude de la réactivité du système "Ni-Al" utilisé en quantité catalytique vis-à-vis de dérivés aromatiques polychlorés sont rassemblés dans le Tableau 23.

Quel que soit le substrat, les réactions effectuées avec une quantité catalytique (10 % mol.) de nickel sont quantitatives. Le système "Ni-Al" permet de réaliser les réactions dans un temps de réaction beaucoup plus court qu'avec "Ni" (comparer par exemple les essais 5 et 6 ou 10 et 11, Tableau 23). Contrairement à NaBH<sub>4</sub> utilisé à haute température dans des glymes et décrit récemment par Yang et Pittman Jr.,<sup>117</sup> notre système permet la réduction totale du pentachlorophénol en phénol (essai 12, Tableau 23). Comme nous l'avons observé précédemment avec le chlorophénol (essai 16, Tableau 22), une hydrogénolyse semble être la cause de cette consommation très rapide du substrat polychloré de départ.

Le système "Ni-Al" est enfin extrêmement actif vis-à-vis du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène et du 4,4'-dichlorobiphényle, deux substrats toxiques pour l'homme (le premier, en se décomposant, se transforme en dioxine et le second entre dans la composition des pyralènes) (essais 8 et 10, Tableau 23).

⇒ *Notre système apparaît donc comme un réactif de choix pour l'élimination de composés chlorés et polychlorés.*

### III . 4 . 5 - Mécanisme de réduction par le système "Ni-Al"

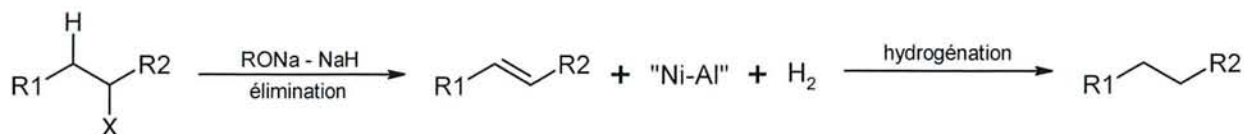
Lorsqu'on examine la littérature,<sup>244</sup> on s'aperçoit qu'il est difficile de déterminer le mécanisme exact des réductions de dérivés halogénés par les hydrures en présence de complexes de métaux de transition. En effet, différentes voies réactionnelles sont possibles.

<sup>117</sup> (a) Yang, C. ; Pittman Jr., C.U., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 37, 6561. (b) Yang, C. ; Pittman Jr., C.U., *Synth. Commun.*, **1998**, 28, 517.

<sup>244</sup> Kochi, J.K., *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, **1978**, Academic Press, New-York - San Francisco - London.

En premier lieu, la réduction peut avoir lieu par substitution nucléophile (assistée ou non par le métal) de l'halogène par l'hydruure présent dans le milieu, ou encore par une élimination de l'halogénure par arrachement du proton en  $\beta$  suivie d'une hydrogénation catalysée par le métal. Le second type de mécanisme est représenté Figure 99.

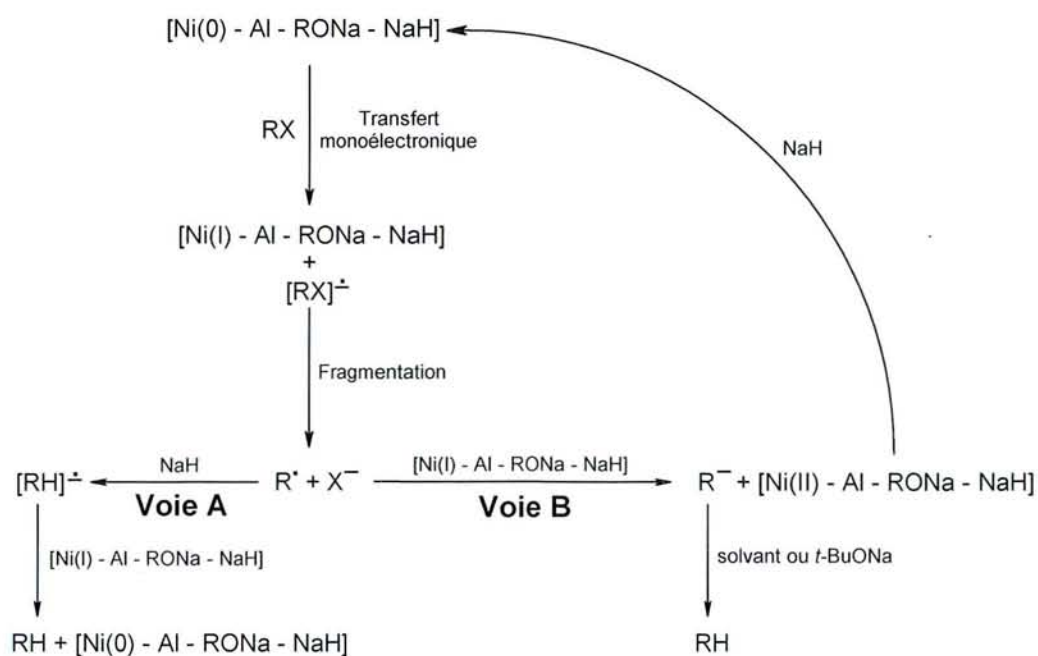
**Figure 99 : Mécanisme d'élimination-hydrogénation**



Ce mécanisme est cependant en désaccord avec certains de nos résultats expérimentaux. Aucune trace de décène n'a pu être mise en évidence lors de la réduction du 1-bromodécane à l'aide du catalyseur "Ni-Al". De plus, l'addition de déc-1-ène à un réactif "Ni-Al" ne permet d'obtenir, après 18 heures de réaction, que des mélanges de décane et d'isomères du déc-1-ène. Ce mécanisme ne permet pas non plus d'expliquer la réduction des 1-halogénoadamantanes et des dérivés halogénés aromatiques. Notons que ceci est également valable dans le cas d'un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Les mécanismes d'élimination-hydrogénation ou de type  $\text{S}_{\text{N}}2$  peuvent donc *a priori* être exclus avec les réactifs "Ni-Al".

Un troisième type de mécanisme possible procède par transfert monoélectronique (réaction du type SET). Sur la base de ce qui est décrit pour les systèmes "Ni",<sup>142b</sup> un mécanisme possible est décrit dans la Figure 100.

**Figure 100 : Réduction par transfert monoélectronique**



<sup>142b</sup> Caubère, P., *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 599.

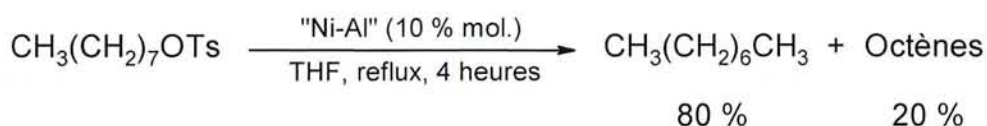


La réaction débute par un transfert d'électron du métal vers le dérivé halogéné. Le radical anion obtenu se décompose avec départ de l'halogénure  $X^-$  et formation du radical  $R\cdot$ . Deux voies réactionnelles sont possibles à partir de cette entité :

- Soit formation d'un radical anion par réaction avec un hydrure qui après décomposition conduit à RH (Voie A),
- Soit transfert d'un électron du métal, obtention du carbanion  $R^-$  et reprotonation permettant d'accéder à RH (Voie B).

Certains résultats expérimentaux sont en faveur de ce type de mécanismes. Les réductions des dérivés chlorés tertiaires avec le catalyseur "Ni-Al" sont plus rapides que celles des dérivés primaires (Tableau 22). De plus, la quantité importante de binaphtyle obtenu avec le 1-chloro et surtout le 1-bromonaphtalène pourrait s'expliquer par un mécanisme de transfert monoélectronique. Cependant, on peut s'étonner qu'aucune trace de produit de couplage n'ait pu être mise en évidence avec les autres dérivés halogénés notamment avec les bromures et les chlorures d'aryle. Afin de tenter d'invalider le mécanisme SET, nous avons fait réagir avec le catalyseur "Ni-Al" le tosylate d'octyle. Les tosylates d'alkyle primaires sont en effet connus pour être des composés très réfractaires à un mécanisme induit par un transfert monoélectronique.<sup>245</sup> Les résultats obtenus sont décrits Figure 101

**Figure 101 : Réduction du tosylate d'octyle par "Ni-Al"**



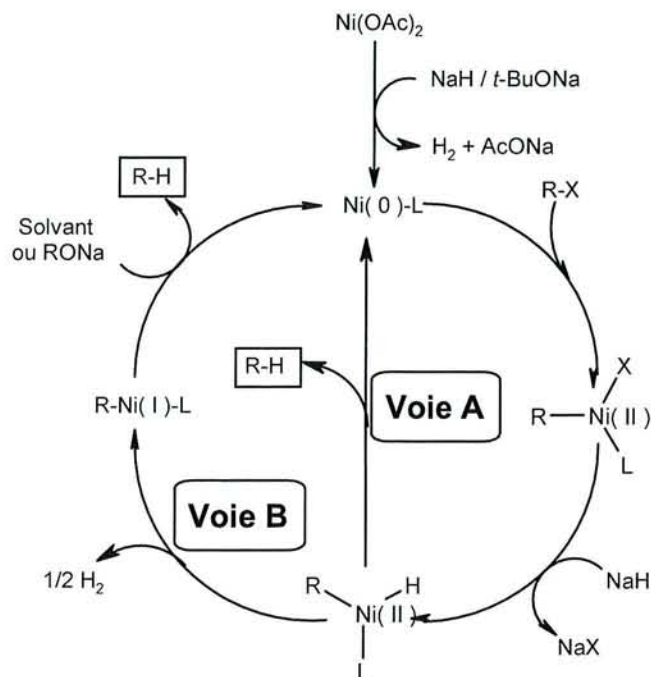
La réduction du tosylate d'octyle conduit dans un temps réactionnel de 4 heures à un mélange composé de 80 % d'octane et 20 % d'octènes. La disparition rapide du substrat de départ nous permet uniquement de confirmer que la réaction ne procède pas par un mécanisme SET. Une réaction compétitive d'élimination  $E_2$  se produit fournissant 20 % d'octènes. Ce pourcentage est constant dans le temps et aucune disparition de l'alcène n'est observée même après 20 heures de réaction. La réduction du tosylate d'octyle ne procède donc pas par un mécanisme d'élimination-hydrogénation, et compte tenu de nos observations on peut penser qu'il en est de même pour les halogénures d'alkyles.

Le mécanisme classique des réductions de dérivés halogénés, qui a été démontré pour les systèmes "Ni", peut également être envisagé. Nous avons schématisé ce mécanisme sur la Figure 102.

<sup>245</sup> Pearson, R.G. ; Fidgeo, P.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1541.



Figure 102 : Mécanismes possibles de réduction par "Ni-Al"



L : Ligand = Acétate ou Acétylacétonate

La réaction débute par l'addition oxydante du dérivé halogéné RX sur le nickel au degré d'oxydation 0. Après un échange halogène-hydrure, deux voies réactionnelles sont possibles :

- Soit élimination réductrice du produit de réduction avec régénération du nickel (0) (Voie A)
- Soit formation d'un alkyle nickel au degré d'oxydation +1 (Voie B) qui réagit avec le solvant ou l'alcoolate *t*-BuONa pour conduire au produit de réduction RH.

Des études de deutération, réalisées par le passé au laboratoire par Fort,<sup>143</sup> ont permis de mettre en évidence la provenance de l'hydrogène du produit de réduction. Ces réactions réalisées soit avec LiD, le THF-d8 ou *t*-BuONa-d9 ont montré que 50 % des hydrogènes proviennent de l'hydrure, 25 % du solvant et 25 % de l'alcoolate. Les deux voies réactionnelles A et B interviennent donc de façon équivalente dans le mécanisme de réduction.

Ce mécanisme est probable pour les réactions de réduction effectuées avec des quantités stoechiométriques, et quasi-stoechiométrique (50% molaire) de nickel. Il nous fallait cependant vérifier s'il était également valable pour les réactions effectuées avec une quantité semi-catalytique (25 % molaire de nickel) ou catalytique de nickel (10 % molaire), lesquelles nécessitent une régénération *in situ* des

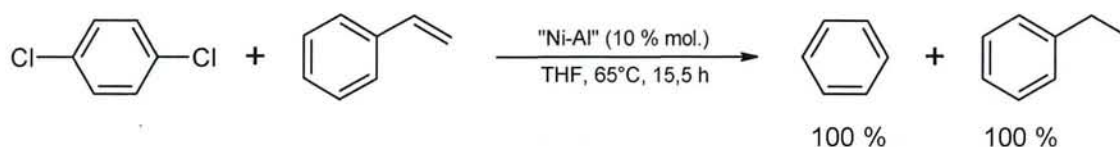
<sup>143</sup> Fort, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6051.

espèces réductrices. Pour ce faire, nous avons mesuré le dégagement gazeux lors de la réduction de 20 mmoles de *para*-dichlorobenzène. Si la réaction procédait selon la Voie A, aucun dégagement gazeux ne devait être observé. Si au contraire le mécanisme de réaction procédait selon la Voie B, nous devions observer le dégagement de 20 mmoles d'hydrogène, soit 480 ml.

Le dégagement gazeux effectif n'a été que de 100 ml d'hydrogène, soit environ 4 mmoles, ce qui correspond au plus à 2 cycles catalytiques de type B. Le dégagement d'hydrogène observé semble donc indiquer que lorsque les réactions sont réalisées en conditions semi-catalytique (25 % molaire) ou catalytique (10 % molaire), le mécanisme procédant selon la Voie A est prépondérant.

Cependant, certains autres résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer si on considère que ce mécanisme est le seul intervenant lors des réactions. Ainsi, lorsqu'on réalise la réduction du 1,4-dichlorobenzène en présence d'un équivalent de styrène on observe une forte augmentation du temps réactionnel (15,5 heures) (Figure 103) alors que la réaction était totale en 1,5 heures en son absence (essai 4, tableau 23).

**Figure 103 : Réduction du *para*-dichlorobenzène par "Ni-Al" en présence de styrène**



L'analyse CPG du milieu réactionnel montre que les disparitions du 1,4-dichlorobenzène et du styrène sont simultanées et compétitives. Mis en présence d'un réactif "Ni-Al", le styrène seul n'est consommé qu'en 18,5 heures ; il n'est donc pas consommé ici dans une réaction de réduction classique d'éthylénique telle que Fort les a décrit.<sup>225</sup> Un second mécanisme, au cours duquel le *para*-dichlorobenzène et le styrène entrent en compétitions, doit donc intervenir au cours de la réaction.

On peut envisager la mise en jeu d'un mécanisme de type hydrogénolyse tel que celui déjà identifié récemment au laboratoire pour les réactions de désulfurations effectuées avec les systèmes "Ni".<sup>224</sup> Un mécanisme possible est schématisé dans la Figure 104.

<sup>225</sup> Fort, Y., Doctorat es Sciences Physiques, 1987, Nancy.

<sup>224</sup> Guilmar, A., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1999, Nancy.

Figure 105 : Mécanisme possible de réduction par "Ni-Al" utilisé en quantité catalytique

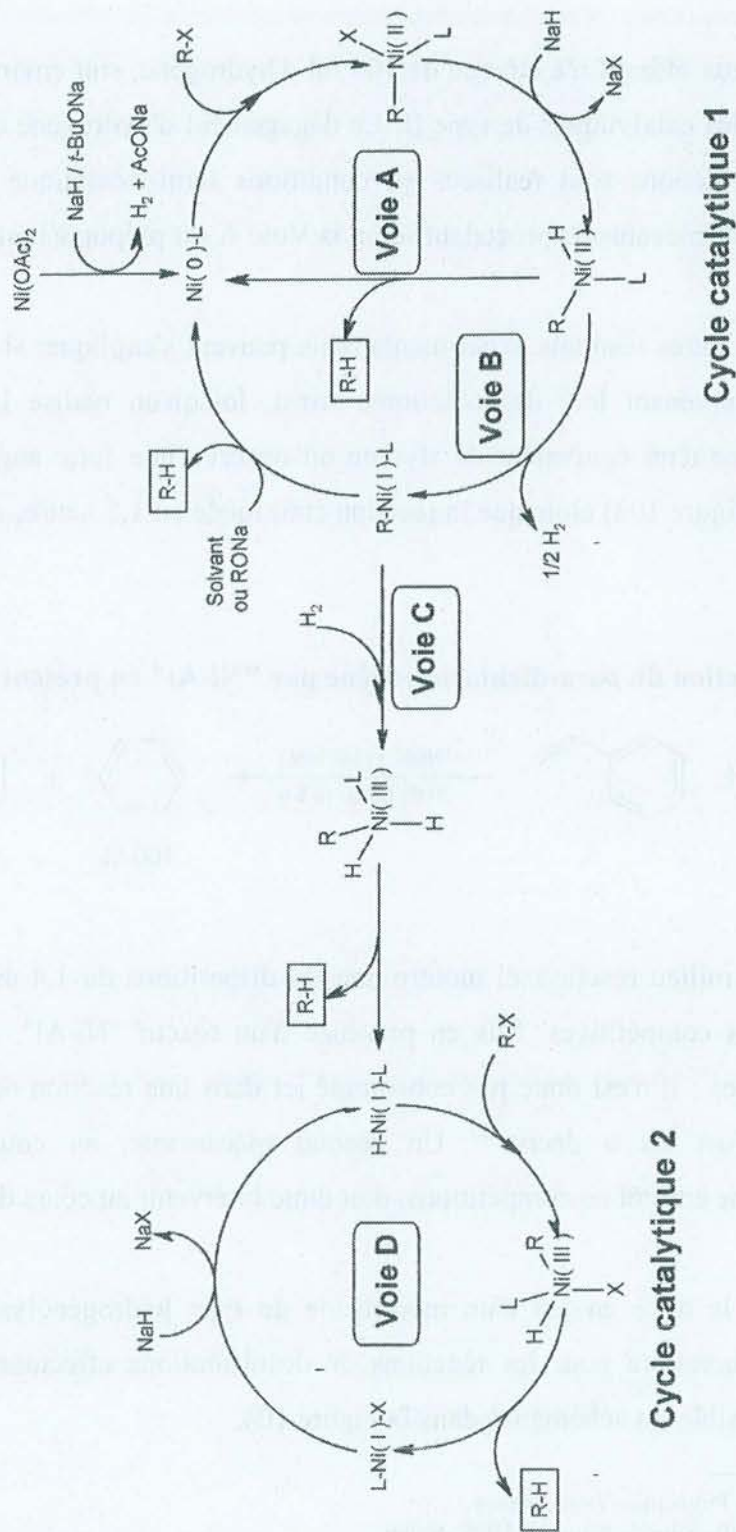
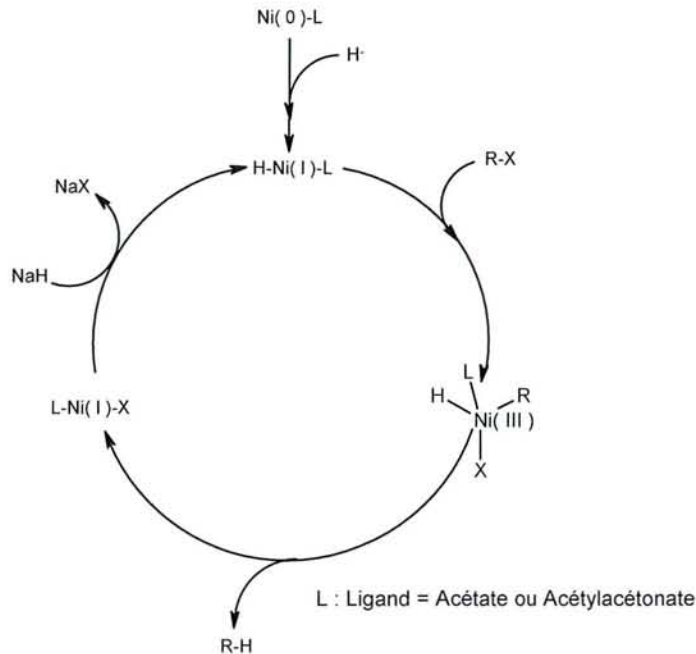




Figure 104 : hypothèse du mécanisme d'hydrogénolyse



La réaction débute par l'addition oxydante d'un hydrure sur le nickel au degré d'oxydation 0. L'addition oxydante de RX sur le complexe de nickel (I) obtenu conduit à un intermédiaire Ni(III). Le départ de RH suivi d'une substitution de ligand fournit le nickel au degré +1 de départ.

Ce mécanisme, associé à celui décrit dans la Figure 102, nous permet d'envisager un mécanisme global de réduction des dérivés halogénés par le système "Ni-Al" utilisé en quantité catalytique (Figure 105).

La réaction débute par l'addition oxydante du dérivé halogéné RX sur le nickel au degré d'oxydation 0. Après un échange halogène-hydrure, deux voies réactionnelles sont possibles : soit élimination réductrice du produit de réduction avec régénération du nickel (0) (Voie A) soit formation d'un alkyle nickel au degré d'oxydation +1 (Voie B). Dans le second cas, le complexe de nickel peut soit réagir avec le solvant ou l'alcoolate *t*-BuONa pour conduire au produit de réduction RH soit subir une addition oxydante d'hydrogène moléculaire et fournir après élimination réductrice de RH un complexe de Ni(I) (Voie C). L'addition oxydante de RX sur cet intermédiaire suivie du départ de RH et d'une substitution de ligand fournit le nickel au degré +1 de départ.

Ce mécanisme semble tout à fait valable et permet d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux décrits ci-dessus. En particulier, il permet de comprendre le résultat obtenu lors de la réaction de réduction du *para*-dichlorobenzène en présence de styrène (Figure 103). Ce dernier peut

réagir avec l'hydrogène moléculaire formé soit au cours du cycle catalytique 1, Voie B, soit au cours de la préparation du nickel 0, empêchant par là même la mise en œuvre du mécanisme d'hydrogénolyse et la réduction d'une partie du substrat halogéné de départ par ce mécanisme.

⇒ *Les réactions effectuées avec une quantité stoechiométrique ou quasi-stoechiométrique de nickel procèdent par un mécanisme classique de réduction de dérivés halogénés. Par contre, les réactions effectuées avec une quantité semi-catalytique ou catalytique de nickel met en jeu, en plus de ce mécanisme, un mécanisme d'hydrogénolyse impliquant de l'hydrogène moléculaire et des espèces intermédiaires Ni(I) et Ni(III). Nous ne possédons actuellement aucune preuve permettant de valider ce mécanisme, cependant des études par magnétisme et par RPE sont envisagées prochainement pour confirmer l'existence des espèces intermédiaire Ni(I) dans la réaction.*

### **III . 4 . 6 - Conclusion**

De la même façon que les systèmes "Ni", le catalyseur "Ni-Al" est un réactif de choix pour la réduction de dérivés halogénés. Quelle que soit la classe (primaire, tertiaire ou aromatique) et la nature (Br, Cl) du substrat, le système "Ni-Al" permet la réduction de la liaison carbone-halogène avec un rendement élevé et dans un temps de réaction très court. Nous avons montré l'efficacité de ce système utilisé en quantité catalytique (10 % mol.) vis-à-vis de nombreux substrats et en particulier de dérivés polychlorés aromatiques, pourtant considérés comme peu réactifs.

Il nous restait à étudier la réactivité des systèmes "Ni-Al" dans les réactions de couplage de dérivés halogénés aromatiques et à essayer de les rendre catalytique en nickel.

## III . 5 - Réactivité du système "Ni-Al" comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques

### III . 5 . 1 - Introduction

Comme nous l'avons montré dans la partie bibliographique de ce mémoire, la préparation de biaryles occupe une place très importante en synthèse organique. De nombreux réactifs ont été développés pour accéder à cette famille de composés et les systèmes "Ni" se sont révélés très performants dans ce domaine. En effet, lorsqu'un réactif "Ni" est préparé en présence de triphénylphosphine ou de 2,2'-bipyridine, ses propriétés réductrices sont très fortement atténuées au profit de ses propriétés couplantes. Cependant, le problème de leur utilisation en quantité catalytique n'avait été qu'imparfaitement résolu.<sup>232</sup>

Compte tenu des résultats obtenus dans les réactions d'hydrogénations de dérivés éthyléniques et acétyléniques ainsi que dans les réductions de dérivés halogénés, nous nous sommes intéressés à la réactivité du système bimétallique "Ni-Al" en tant qu'agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques.

Nous avons donc étudié la préparation de biaryles symétriques à l'aide du catalyseur "Ni-Al" ligandé par la 2,2'-bipyridine (bpy). En effet, comparé à la triphénylphosphine, le ligand bpy a permis avec les réactifs "Ni" de réaliser des réactions d'homocouplage avec de très bons rendements. Les premiers tests de réactivité ont été effectués sur le 4-bromotoluène car c'est un substrat qui a donné de très bons résultats avec le système "Ni-bpy" et qui permet, par CPG, un bon suivi réactionnel. Les catalyseurs "Ni-Al-bpy" ont été préparés de manière identique à celle d'un système "Ni-bpy". Le temps de préparation est, quant à lui, de 5 heures (contre 6 heures pour un réactif "Ni-Al" non ligandé).

<sup>232</sup> Lourak, M., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1990, Nancy.



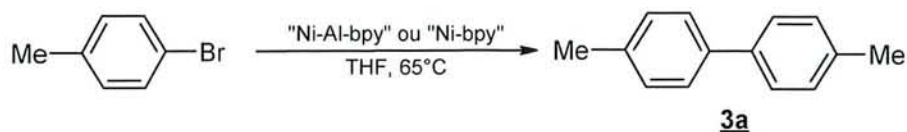
### III . 5 . 2 - Etude exploratoire de la réactivité du système "Ni-Al-bpy"

#### III . 5 . 2 . 1 - Etude de l'homocouplage du 4-bromotoluène catalysé par "Ni-Al-bpy"

Les essais de couplage réalisés avec le catalyseur "Ni-Al-bpy" sont rassemblés dans le Tableau 24. Nous avons, à des fins de comparaison, rapporté les essais correspondants réalisés avec un réactif "Ni-bpy".

**Tableau 24 : Homocouplage du 4-bromotoluène avec les catalyseurs**

#### "Ni-Al-bpy" et "Ni-bpy"



Essai	Réactif <sup>(a)</sup>	% mol. de nickel	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(b)</sup>
1	"Ni-Al-bpy"	100	0,25	95	95	5
2	"Ni-Al-bpy"	50	0,25	89	178	10
3	"Ni-Al-bpy"	25	0,5	87	348	12
4	"Ni-bpy"	100	0,5	90	90	10
5	"Ni-bpy"	50	1	67	134	25
6	"Ni-bpy"	25	21	65	260	30

(a) "Ni-Al-bpy" (2/2/1/1/2) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH ; "Ni-bpy" (2/2/1/2) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et *t*-BuOH. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. (b) Rendements par rapport au substrat et par rapport au nickel déterminés par la méthode de l'étalon interne.

Le catalyseur "Ni-Al-bpy" permet la préparation du 4,4'-bitoluyle **3a** avec de bons rendements et dans des temps réactionnels courts (< 0,5 h) (essais 1 à 3). L'emploi du nickel en quantité semi-catalytique (25 % mol., essai 3) n'altère pas de façon significative le rendement de couplage. On constate cependant une augmentation du pourcentage de réduction (de 5 à 12 %) entre les essais réalisés en quantité stœchiométrique et ceux réalisés en quantité semi-catalytique. Ce pourcentage, plus important avec le catalyseur "Ni-bpy", atteint une valeur de 30 % lorsque ce dernier est employé à 25 % mol.

Précisons que nous avons vérifié que la présence du ligand acétylacétonate dans le réactif n'est pas responsable de l'augmentation de réactivité, et qu'un système "Al-bpy" est inactif vis-à-vis du 4-bromotoluène.

⇒ La présence de 2,2'-bipyridine au sein du réactif "Ni-Al" conduit donc bien à une diminution des propriétés réductrices au profit des propriétés couplantes. Afin de diminuer le pourcentage de réduction et d'optimiser les propriétés couplantes du système "Ni-Al-bpy", nous avons examiné l'influence de la quantité d'hydrure et de 2,2'-bipyridine contenu dans le réactif sur sa réactivité.

### III . 5 . 2 . 2 - Influence de la quantité d'hydrure sur la réactivité de "Ni-Al-bpy"

Les résultats relatifs à l'étude de l'influence de la quantité d'hydrure sur la réactivité des systèmes "Ni-Al-bpy" sont rassemblés dans le Tableau 25.

**Tableau 25 : Influence de la quantité d'hydrure sur la réactivité de "Ni-Al-bpy"**

Essai	Proportions <sup>(a)</sup>	% mol. de Ni	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(b)</sup>
1	2/2/1/1/2	50	0,25	89	178	10
2	1/2/1/1/2	50	0,3	99	198	traces
3	0,1/2/1/1/2	50	0,3	98	196	1
4	2/2/1/1/2	25	0,5	87	348	12
5	1/2/1/1/2	25	2	68	272	20
6	0,1/2/1/1/2	25	1,5	34	136	55

(a) "Ni-Al-bpy" préparé avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. (b) Rendements par rapport au substrat et par rapport au nickel déterminés par la méthode de l'étalon interne.

Si on compare les essais 1, 2 et 3 du Tableau 25 (essais réalisés avec 50 % mol. de nickel), on peut constater qu'une diminution de l'excès d'hydrure permet de rendre la réaction de couplage quantitative. Une telle amélioration n'avait jamais pu être observée avec un réactif "Ni-bpy". Ce résultat n'est pas obtenu en condition semi-catalytique (essais 4, 5 et 6). En employant 25 % mol. de nickel par rapport au substrat, une diminution de la quantité d'hydrure provoque en effet une chute du rendement en 4,4'-bitolyle **3a** parallèlement à une augmentation des pourcentages de réduction notamment pour l'essai 6, réalisé avec 0,1 équivalent d'hydrure en excès.

⇒ Contrairement aux réactions effectuées en conditions stœchiométriques, l'utilisation d'un excès d'hydrure est souhaitable pour obtenir un rendement en produit de couplage élevé en conditions semi-catalytiques. Ce résultat peut s'expliquer par un problème de régénération des espèces Ni(0) nécessaires au couplage que nous ne maîtrisons pas encore parfaitement.



### III . 5 . 2 . 3 - Influence de la quantité de 2,2'-bipyridine sur la réactivité du système "Ni-Al-bpy"

Fox et coll.<sup>246</sup> ont montré que les systèmes "Ni-bpy" sont composés de complexes Ni(bpy)<sub>2</sub>, lesquels semblent être les espèces couplantes. S'il en était de même pour les systèmes "Ni-Al-bpy", la quantité de ligand contenu dans le réactif devait avoir une influence importante sur sa réactivité. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons testé trois réactifs avec 1, 2 et 3 équivalents de ligand par rapport au nickel (Tableau 26).

**Tableau 26 : Influence de la quantité de 2,2'-bipyridine sur la réactivité du catalyseur "Ni-Al-bpy"**

Essai	Proportions <sup>(a)</sup>	% mol. de Ni	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(b)</sup>
1	2/2/1/1/1	25	0,5	9	36	75
2	2/2/1/1/2	25	0,5	87	348	12
3	2/2/1/1/3	25	0,25	61	244	32

(a) "Ni-Al-bpy" préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. (b) Rendements par rapport au substrat et par rapport au nickel déterminés par la méthode de l'étalon interne.

Le meilleur rendement de couplage est obtenu en utilisant 2 équivalents de 2,2'-bipyridine par rapport au catalyseur "Ni-Al". Un défaut de ligand par rapport au nickel (essai 1) favorise très fortement la réduction du 4-bromotoluène (75 % en 0,5 heures de réaction), ce qui pourrait s'expliquer par la présence dans le réactif d'espèces couplantes Ni(bpy)<sub>2</sub> et d'espèces réductrices Ni(0). De la même façon, l'emploi d'un excès de ligand (3 équivalents) est néfaste à la réaction de couplage (essai 3), sans doute en raison d'une trop grande complexation des sites de coordination du nickel par la 2,2'-bipyridine, ce qui empêche l'addition oxydante du dérivé halogéné.

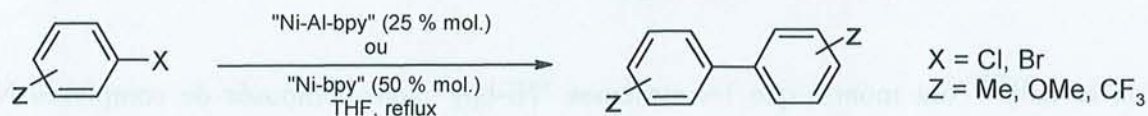
⇒ La composition optimale d'un système "Ni-Al-bpy" pour réaliser des réactions de couplage en condition semi-catalytique est (2/2/1/1/2). Nous avons décidé d'approfondir son étude en réalisant le couplage de dérivés bromés et chlorés diversement substitués sur le noyau aromatique.

<sup>246</sup> Fox, M.A. ; Merkert, J.W. ; Caubère, P., *New J. Chem.*, **1994**, 18, 447.



**Tableau 27 : Généralisation des propriétés couplantes des systèmes**

**"Ni-Al-bpy" et "Ni-bpy"**



Essai	Substrat	Réactif <sup>(a)</sup>	% mol. de Ni	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(b)</sup>	Produit de couplage
1		"Ni-Al-bpy"	25	0,5	87	13	
2		"Ni-bpy"	50	1	67	25	<b>1a</b>
3		"Ni-Al-bpy"	25	0,75	85	15	
4		"Ni-bpy"	50	1,75	80	19	<b>3a</b>
5		"Ni-Al-bpy"	25	1,25	64	30	
6		"Ni-bpy"	50	1,5	50	47	<b>5a</b>
7		"Ni-Al-bpy"	25	17,5	40	42	
8		"Ni-Al-bpy"	50	0,75	85	2	
9		"Ni-bpy"	50	14	72	22	<b>6a</b>
10		"Ni-bpy"	100	0,5	90	10	
11		"Ni-Al-bpy"	25	2,5	80	16	
12		"Ni-bpy"	50	24	80	12	<b>3a</b>
13		"Ni-Al-bpy"	25	1,5	40	20	
14		"Ni-bpy"	50	2,5	42	48	<b>8a</b>
15		"Ni-Al-bpy"	25	2,5	61	2	<b>8a</b>
16		"Ni-Al-bpy"	25	1	23	n.d. <sup>(c)</sup>	
17		"Ni-bpy"	50	1	33	n.d. <sup>(c)</sup>	<b>13a</b>

(a) "Ni-Al-bpy" (2/2/1/1/2) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH ; "Ni-bpy" (2/2/1/2) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et *t*-BuOH. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. (b) rendements par rapport au substrat et par rapport au nickel déterminés par la méthode de l'étalon interne. (c) % de réduction non déterminable par CPV.

### III. 5. 3 - Etude des propriétés couplantes des systèmes "Ni-Al-bpy" vis-à-vis de dérivés bromés et chlorés aromatiques

Les réactions avec le catalyseur "Ni-Al-bpy" ont été réalisées en employant 25 % mol. de nickel par rapport au substrat. Les essais réalisés avec le système "Ni-bpy" dans les mêmes conditions ont des temps réactionnels trop longs. Nous avons donc décidé de comparer les résultats du catalyseur "Ni-Al-bpy" à 25 % mol. à ceux obtenus avec le système "Ni-bpy" employé à 50 % mol. les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 27.

Dans les conditions mentionnées ci-dessus, les produits de couplage sont obtenus avec de meilleurs rendements et dans des temps réactionnels plus courts avec le système "Ni-Al-bpy". A 25 % mol., ce réactif est toutefois sensible à l'encombrement en *ortho* de l'halogène (essai 7). Le 2,2'-diméthylbitolyle **6a** n'est obtenu qu'avec 40 % de rendement alors que le 3- et le 4-bromotoluène sont couplés avec respectivement 64 et 85 % de rendement (essais 5 et 3). Une augmentation de la charge en catalyseur "Ni-Al-bpy" permet néanmoins d'accéder au 2,2'-diméthylbitolyle **6a** avec un bon rendement de 85 % (essai 8). Notons qu'il faut travailler en conditions stœchiométriques avec un composé "Ni-bpy" pour obtenir un résultat comparable (essai 10).

L'homocouplage est également réalisable dans de bonnes conditions à partir de dérivés chlorés aromatiques (essai 11). Le 4,4'-diméthylbitolyle **3a** est obtenu en 2,5 heures à partir de 4-chlorotoluène avec le catalyseur "Ni-Al-bpy" (25 % mol.) alors que cette réaction nécessite 24 heures avec le système "Ni-bpy" (comparer les essais 11 et 12).

La présence d'un groupement électrodonneur en *para*, qui défavorise l'addition oxydante du Ni(0) dans la liaison carbone-halogène, a pour conséquence une diminution du rendement de couplage (essai 13). L'utilisation d'un dérivé chloré moins sujet à la réduction, permet d'atteindre 61 % de couplage (essai 15). Le résultat obtenu à partir du 4-(trifluorométhyl)chlorobenzène (essai 16) est par contre surprenant dans la mesure où ce substrat devrait réagir très facilement du fait des propriétés électroattractrices du groupement CF<sub>3</sub>. Le pourcentage de réduction n'a pu être déterminé dans ce cas en raison du point d'ébullition trop faible du trifluorométhylbenzène.

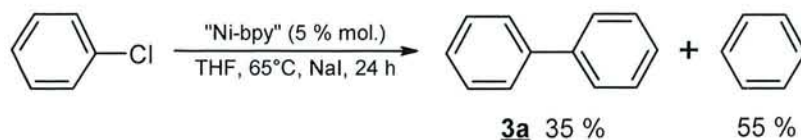
⇒ "Ni-Al-bpy" permet de diviser par deux la quantité de nickel utilisée par rapport au système "Ni-bpy". Cela correspond bien à ce que l'on attendait compte tenu de la taille très faible des clusters de nickel dans la matrice d'alumine.



### III . 5 . 4 - Utilisation catalytique (10 % mol.) du système "Ni-Al-bpy" pour la réaction de couplage de dérivés halogénés aromatiques

L'objectif de cette étude est, comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, de pouvoir réaliser les réactions de couplage de dérivés halogénés aromatiques avec une quantité catalytique de sels métalliques. Une étude menée par le passé au laboratoire avait montré que les systèmes "Ni-bpy" étaient peu efficaces dans ces réactions lorsqu'ils étaient employés en conditions catalytiques (5 % mol.) et que la réaction parasite de la réaction de couplage, qui est la réaction de réduction, devenait largement majoritaire dans ces réactions (Figure 106).<sup>232</sup>

**Figure 106 : Couplage catalytique réalisé à l'aide du catalyseur "Ni-bpy" (5 % mol.)**



Le système "Ni-Al-bpy", lui, présente une réactivité extrêmement intéressante en conditions semi-catalytiques (25 % mol.) (Tableau 27). Nous avons donc tout naturellement voulu étudier sa réactivité en conditions catalytiques. Nous avons décidé d'effectuer les expériences en employant 10 % molaire de nickel par rapport à l'halogénure d'aryle.

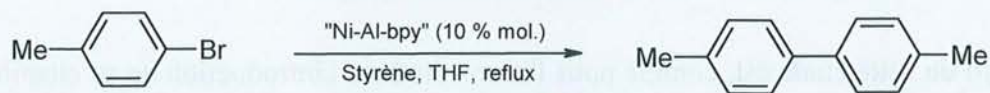
Récemment, notre laboratoire a mis au point une méthode de couplage carbone-azote, catalytique en nickel (10 % mol.). L'originalité de cette méthode réside dans l'addition de styrène, simultanément à l'halogénure d'aryle. L'hypothèse formulée pour expliquer le rôle du styrène est la consommation de l'hydrogène moléculaire (formé lors de la régénération du nickel (0)) dans une réaction d'hydrogénation.<sup>247</sup> Le pourcentage de réduction par hydrogénolyse du dérivé chloré de départ est alors diminué de manière très significative. Nous avons également tenté d'employer cette astuce afin de rendre les réactions d'homocouplage catalytiques. L'étude préliminaire suivante réalisée avec 10 % mol. de catalyseur "Ni-Al" et 5 % mol. de styrène (0,5 éq. / Ni) débute par une variation des proportions des éléments constitutifs du système (quantités d'hydrure, d'alcool et de ligand) dans le cadre de la réaction de couplage du 4-bromotoluène.

<sup>232</sup> Lourak, M., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1990, Nancy.

<sup>247</sup> Brenner, E. ; Fort, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 37, 2090. Brenner, E. ; Schneider, R. ; Fort, Y., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12829.



**Tableau 28 : Influence de la quantité de 2,2'-bipyridine lors de l'homocouplage du 4-bromotoluène**



Essai	Proportions <sup>(a)</sup>	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b), (c)</sup>	Rdt (%) / Ni	% Réduction <sup>(d)</sup>
1	(9/2/1/1/2)	2	14	140	traces
2	(9/2/1/1/3)	3	46	460	traces
3	(9/2/1/1/4)	2,5	65	650	traces
4	(9/2/1/1/5)	2	85	850	traces

(a) "Ni-Al-bpy" préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Les réactions ont été réalisées avec 0,5 éq. de styrène par rapport à Ni. (c) Rendements après purification par chromatographie éclair. (d) Pourcentages déterminés par la méthode de l'étalon interne.

**Tableau 29 : Influence de la quantité d'hydrure lors de l'homocouplage du 4-bromotoluène**

Essai	Proportions <sup>(a)</sup>	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b), (c)</sup>	Rdt (%) / Ni	% Réduction <sup>(d)</sup>
1	(9/2/1/1/5)	2	85	850	traces
2	(10/2/1/1/5)	1,5	77	770	10
3	(18/2/1/1/5)	16	3	30	80

(a) "Ni-Al-bpy" préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Les réactions ont été réalisées avec 0,5 éq. de styrène par rapport à Ni. (c) Rendements après purification par chromatographie éclair. (d) Pourcentages déterminés par la méthode de l'étalon interne.

**Tableau 30 : Influence de la quantité de styrène lors de l'homocouplage du 4-bromotoluène <sup>(a)</sup>**

Essai	Quantité de styrène (éq. / Ni)	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni	% Réduction <sup>(c)</sup>
1	0	3	46,5	465	40
2	0,5	2	85	850	traces
3	1	2	75	750	traces
4	4	2	52,5	525	traces

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.

### III . 5 . 4 . 1 - Influence de la quantité de 2,2'-bipyridine et d'hydrure

La synthèse de biaryles catalysée par le système  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  en présence de Zn nécessite un large excès de ce réducteur (jusqu'à 30 équivalents) pour régénérer les espèces actives  $\text{Ni}(0)$ .<sup>151</sup> Nous avons fait l'hypothèse que la réaction d'homocouplage catalysée par le système "Ni-Al" procédait par un mécanisme similaire et qu'un minimum de 9 équivalents d'hydrure en excès par rapport au nickel (0) (employé à 10 % mol.) était nécessaire afin de permettre la régénération de ce dernier au cours du processus catalytique (cf. § III . 5 . 6).

**Influence de la quantité de 2,2'-bipyridine (Tableau 28)** : Contrairement aux résultats obtenus avec le catalyseur "Ni-Al-bpy" en conditions semi-catalytiques (25 % mol., Tableau 26), une augmentation de la quantité de ligand permet d'améliorer de façon significative le rendement en produit de couplage. Ce dernier croît en effet de 14 à 85 % en augmentant la quantité de 2,2'-bipyridine de 2 à 5 équivalents (comparer les essais 1 et 4 du Tableau 28). Notons également que, quelle que soit la quantité de ligand utilisée, seules des traces de produit de réduction ont pu être détectées par CPG.

⇒ La réactivité du système "Ni-Al-bpy" croît avec la quantité de ligand employée. Par conséquent, la suite de l'étude a été réalisée en employant 5 équivalents de 2,2'-bipyridine par rapport au nickel.

**Influence de la quantité d'hydrure (Tableau 29)** : Dans la réaction de couplage du 4-bromotoluène, le système "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) conduit au meilleur résultat (essai 1). Une teneur plus élevée en hydrure au sein du réactif provoque immédiatement une augmentation du pourcentage de réduction.

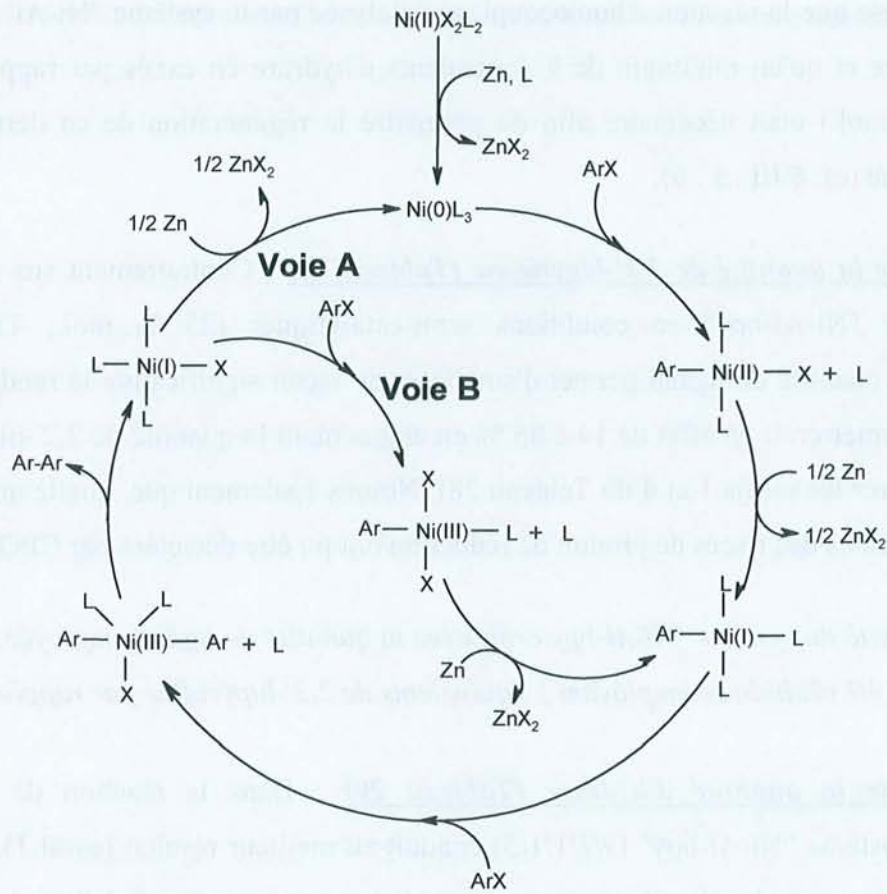
### III . 5 . 4 . 2 - Influence de la quantité de styrène

**Influence de la quantité de styrène sur la réactivité de "Ni-Al-bpy"** : L'examen des résultats répartis dans le Tableau 30 fait apparaître qu'une quantité de 5% molaire de styrène (soit 0,5 équivalents par rapport au nickel) permet d'obtenir le meilleur rendement de couplage (essai 2). Une proportion plus importante ou l'absence de styrène conduit systématiquement à une chute d'efficacité du catalyseur. Cette observation est surprenante puisque selon nos hypothèses 5 % molaire de styrène devrait conduire à une augmentation du rendement de couplage de l'ordre de 5%. De plus, le suivi CPG de la réaction montre que seulement 2/3 du styrène introduit est transformé en éthylbenzène, ce qui ramène l'amélioration

<sup>151</sup> Colon, I. ; Kelsey, D.R., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 2627.



**Figure 24 : Mécanisme réactionnel proposé par Percec pour les réactions de couplages de dérivés halogénés**



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
 Rue du Jardin Botanique  
 54600 VILLERS-LES-NANCY



théorique du rendement à 3,33 %. A ce stade, il est clair que le rôle du styrène n'est probablement pas celui initialement envisagé.

**Mécanisme d'action et rôle du styrène** : De part la nature de nos réactifs, le mécanisme de couplage impliquant les systèmes "Ni-Al-bpy" doit se rapprocher de celui décrit par Percec et coll. pour les réactions réalisées dans un solvant aprotique polaire en présence d'un excès de zinc, mécanisme que nous avons déjà présenté dans la partie bibliographique de cet exposé (cf. Figure 24 § I . 3 . 3 . 3 rappelée ci-contre).<sup>153</sup> Nous rappellerons ici les différentes voies réactionnelles mises en jeu : La première étape de ce mécanisme est la réduction du sel de Ni(II) en Ni(0) par la poudre de zinc. Cette étape est suivie de l'addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le nickel pour conduire à un nickel (II). Le complexe obtenu subit alors une réduction suivie de l'addition oxydante de ArX pour conduire à un complexe de Ni(III). Le biaryle est obtenu par élimination réductrice. Deux réactions sont possibles pour le complexe de Ni(I) : Ni(I)L<sub>3</sub> est soit réduit par la poudre de zinc pour régénérer Ni(0)L<sub>3</sub> qui réintègre le cycle catalytique (Voie A), soit Ni(I)L<sub>3</sub> subit immédiatement l'addition oxydante de ArX suivie d'une réduction par la poudre de zinc pour redonner les espèces ArNi(I)L<sub>3</sub> (Voie B). Notons que ce mécanisme a été par la suite conforté par une étude électrochimique réalisée par Amatore et Jutand.<sup>152</sup>

Un certain nombre de résultats expérimentaux montre cependant que le mécanisme réactionnel impliquant les systèmes "Ni-Al-bpy" diffère de celui proposé par Percec. Ainsi, comme nous l'avons dit précédemment, au cours de la réaction seuls deux tiers du styrène (0,5 éq. par rapport au nickel) sont hydrogénés en éthylbenzène. Ce résultat suppose donc que les espèces Ni(0) ne sont pas régénérées au cours de la réaction et permet d'invalider les voies réactionnelles A et B.

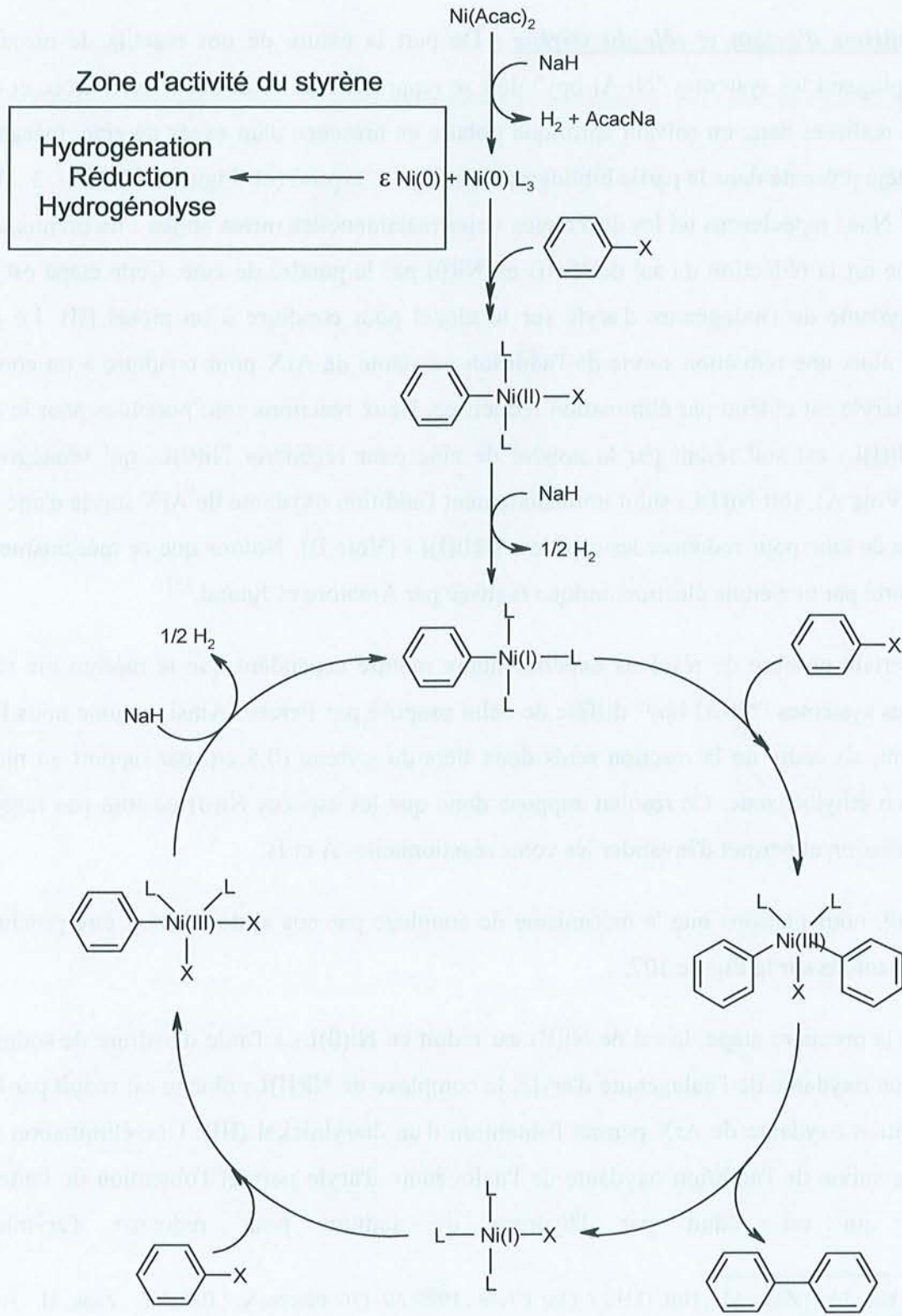
En fait, nous pensons que le mécanisme de couplage par nos systèmes doit être proche de celui que nous présentons sur la Figure 107.

Dans la première étape, le sel de Ni(II) est réduit en Ni(0)L<sub>3</sub> à l'aide d'hydrure de sodium activé. Après addition oxydante de l'halogénure d'aryle, le complexe de Ni(II)L<sub>2</sub> obtenu est réduit par NaH. Une seconde addition oxydante de ArX permet l'obtention d'un diarylnickel (III). Une élimination réductrice du biphenyle suivie de l'addition oxydante de l'halogénure d'aryle permet l'obtention de l'intermédiaire [ArNiX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] qui est réduit par l'hydrure de sodium pour redonner l'arylnickel (I).

<sup>153</sup> Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 176. Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1066.

<sup>152</sup> Amatore, C. ; Jutand, A., *Organometallics*, **1988**, *7*, 2203.

Figure 107 : Mécanisme de couplage par "Ni-Al-bpy"





Notons que la 2,2' bipyridine joue un rôle multiple dans la réaction de couplage. Elle permet tout d'abord de réduire le temps de préparation d'un catalyseur "Ni-Al" (5 h pour un réactif ligandé contre 6 h pour un réactif qui ne l'est pas). Nous supposons qu'elle doit complexer les cations Ni(II) et ainsi faciliter leur solubilisation et leur réduction par l'hydrure de sodium activé. Elle permet également d'atténuer très fortement les propriétés réductrices des clusters de nickel. Enfin, par son rôle de ligand bidentaté, elle stabilise les différents complexes de nickel au cours du cycle catalytique.

Revenons au rôle du styrène dans ce mécanisme. Compte tenu du fait que la proportion de styrène n'évolue qu'en début de réaction pour rester constante ensuite, ce composé doit intervenir dans les étapes initiales du mécanisme et probablement pas durant tout le cycle catalytique. Lors de la préparation du réactif une faible quantité de Ni(0) non ligandé peut se former parallèlement aux espèces couplantes. Ces espèces Ni(0) sont susceptibles d'induire des réactions de réduction, d'hydrogénolyse ou d'hydrogénation des dérivés halogénés en présence de l'hydrogène moléculaire formé et adsorbé sur les clusters métalliques. Cette réaction parasite peut ne pas être négligeable puisqu'il est connu que l'étape d'addition oxydante du dérivé halogéné sur l'espèce intermédiaire Ni(I)L<sub>3</sub> est l'étape limitante du mécanisme de couplage.<sup>151</sup> La cinétique des réactions de couplage est donc plus lente que celle des réactions de réduction. A partir de nos observations et de ces hypothèses, on peut supposer que le styrène additionné simultanément au substrat permettrait de consommer les espèces réductrices Ni(0) non ligandées et l'hydrogène moléculaire adsorbé sur ces particules de nickel et par là même d'éliminer les réactions parasites de réduction. Notons enfin que l'effet négatif observé lors de l'addition d'une trop grande quantité de styrène peut alors s'expliquer par la formation d'espèces Ni(bpy)(styrène)<sub>2</sub>, moins réactives que les espèces Ni(bpy)<sub>2</sub>.

⇒ *Les réactions de couplage effectuées avec les systèmes "Ni-Al-bpy" procèdent selon un mécanisme mettant en jeu des espèces intermédiaires Ni(I) et Ni(III). Le styrène y joue un rôle important en limitant la proportion d'espèces Ni(0) non ligandées induisant classiquement des réactions parasites de réduction des dérivés halogénés.*

### III . 5 . 4 . 3 - Influence de la nature des différents constituants de " Ni-Al-bpy"

Afin de rendre les systèmes "Ni-Al-bpy" plus actifs, en nous basant sur nos connaissances des systèmes "Ni-bpy" et sur les données de la littérature, nous avons décidé d'étudier l'influence de la nature

<sup>151</sup> Colon, I. ; Kelsey, D.R., *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2627.



**Tableau 31 : Influence de la nature du sel métallique sur la réactivité de "Ni-Al-bpy" <sup>(a)</sup>**

Essai	Sel de Ni	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>
1	Ni(OAc) <sub>2</sub>	2	85	850	traces
2	Ni(Acac) <sub>2</sub>	3	34	340	traces

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec NaH, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.

**Tableau 32 : Influence de la nature du solvant sur la réactivité de "Ni-Al-bpy" <sup>(a)</sup>**

Essai	Solvant	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>
1	THF	2	85	850	traces
2	DME	6	45	450	traces

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés à la température de reflux des solvants. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.

**Tableau 33 : Influence de la nature de l'alcoolate activant sur la réactivité de "Ni-Al-bpy" <sup>(a)</sup>**

Essai	Alcoolate activant	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>
1	<i>t</i> -BuONa	2	85	850	traces
2	<i>t</i> -AmONa	8	43	430	traces

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub>. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) déterminé pas CPG.

**Tableau 34 : Influence de la nature de l'hydrure sur la réactivité de "Ni-Al-bpy" <sup>(a)</sup>**

Essai	Hydrure alcalin	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>
1	NaH	2	85	850	traces
2	LiH	12	27	270	traces

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.

des principaux constituants de ce catalyseur, c'est à dire du sel de nickel, du solvant, de l'alcoolate activant et de l'hydrure.

**Influence de la nature du sel de nickel (Tableau 31)** : De la même façon que pour les réactions réalisées avec des quantités stœchiométriques ou semi-catalytiques en nickel, l'acétate de nickel permet la préparation d'un catalyseur "Ni-Al-bpy" plus réactif que celui préparé à base d'acétylacétonate de nickel. L'utilisation de Ni(Acac)<sub>2</sub> ne conduit qu'à 34 % de produit de couplage et la majeure partie de 4-bromotoluène reste inchangée dans ces conditions réactionnelles.

**Influence de la nature du solvant (Tableau 32)** : Le système "Ni-Al-bpy" préparé dans le THF est le plus actif (85 % de couplage contre 45 % dans le DME). Notons cependant qu'un système "Ni-bpy" préparé dans le DME ne permettait pas de réaliser le couplage de dérivés halogénés aromatiques, même avec une quantité stœchiométrique en nickel.<sup>232</sup> L'efficacité de la réaction menée dans le DME avec "Ni-Al-bpy" démontre alors la différence importante qui existe entre les deux catalyseurs.

**Influence de la nature de l'alcoolate activant (Tableau 33)** : L'utilisation d'alcool tertioamylique permet d'obtenir les systèmes "Ni-bpy" les plus actifs.<sup>232</sup> Les résultats rassemblés dans le Tableau 27 montrent que ce n'est pas le cas avec notre nouveau système. En effet, l'emploi de *t*-AmOH entraîne une augmentation du temps réactionnel ainsi qu'une diminution du rendement en produit de couplage par rapport à ceux obtenus avec les systèmes "Ni-Al-bpy" préparés à partir de *t*-BuOH..

**Influence de la nature de l'hydrure alcalin (Tableau 34)** : L'hydrure de lithium est très peu utilisée en synthèse organique en raison de sa faible réactivité et du manque de méthodes pour l'activer. Il a été montré au laboratoire que lorsqu'il était employé en présence d'un alcoolate préparé *in situ*, il permettait la réduction de sels métalliques au degré d'oxydation zéro et donc de préparer un système "Ni".<sup>143</sup> Les systèmes obtenus permettent la réduction de dérivés halogénés, de cétones, d'éthyléniques et de sulfures ainsi que le couplage de dérivés halogénés aromatiques avec une quantité stœchiométrique ou catalytique en nickel.<sup>207</sup> Nous avons donc voulu vérifier si la préparation d'un catalyseur "Ni-Al-bpy" était possible à l'aide de LiH, et dans l'affirmative si le système obtenu présentait une activité intéressante comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques.

<sup>232</sup> Lourak, M., Doctorat de l'Université de Nancy I, 1990, Nancy.

<sup>143</sup> Fort, Y., *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 6051.

<sup>207</sup> Massicot, F. ; Schneider, R. ; Fort, Y., *J. Chem. Res.*, 1999, 647.



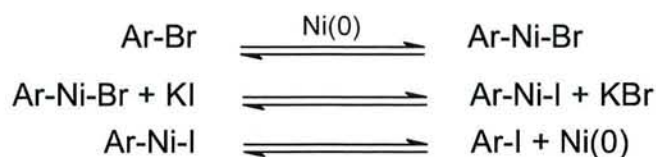
Comme le montre les résultats présentés dans le Tableau 34, le catalyseur préparé à l'aide d'hydrure de lithium possède une activité inférieure à celle de celui préparé avec NaH. La vitesse de régénération des espèces actives Ni(0) semble être à l'origine de ce phénomène. Le temps de préparation très long du catalyseur (12 heures) nous conforte dans cette hypothèse.

Pour terminer cette étude exploratoire, nous avons voulu étudier l'influence de l'addition d'un iodure alcalin sur la réactivité de notre système bimétallique. En effet, avec le système "Ni-bpy"<sup>205</sup> mais également avec d'autres catalyseurs au nickel (0), un tel ajout permet d'améliorer considérablement le rendement de couplage.<sup>248,151</sup>

### III . 5 . 4 . 4 - Influence de l'addition d'un sel alcalin

Le couplage de dérivés halogénés aromatiques peut être favorisé par la présence d'un iodure alcalin dans le milieu réactionnel.<sup>249</sup> Cet iodure peut non seulement jouer le rôle d'ion pontant entre les espèces réductrices, favorisant ainsi les transferts électroniques pendant la réduction des sels métalliques, mais il peut également stabiliser le métal au degré 0<sup>150</sup> et entraîner un transfert d'halogène catalysé par le nickel (Figure 108).<sup>250</sup>

**Figure 108 : Mécanisme de transfert d'halogène**



La formation de l'iodure d'aryle, plus réactif que les bromures ou les chlorures correspondants permet bien souvent une diminution du temps réactionnel. Cependant, dans certains cas, une augmentation du pourcentage de réduction a également été observé.<sup>232</sup> Il nous a donc paru intéressant d'examiner l'effet de l'addition d'un iodure alcalin aux réactions de couplage catalysées par le système

<sup>205</sup> (a) Vanderesse, R. ; Brunet, J.J. ; Caubère, P., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 264, 263. (b) Lourak, M. ; Vanderesse, R. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4840. (c) Lourak, M. ; Vanderesse, R. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4844.

<sup>248</sup> (a) Fanta, P.E., *Chem. Revs.*, **1946**, 38, 139. (b) Fanta, P.E., *Chem. Revs.*, **1964**, 64, 613. (c) Fanta, P.E., *Synthesis*, **1974**, 9.

<sup>151</sup> Colon, I. ; Kelsey, D.R., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2627.

<sup>249</sup> (a) Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 176. (b) Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 1066. (c) Yamashita, J. ; Inoue, Y. ; Kondo, T. ; Hashimoto, H., *Chem. Lett.*, **1986**, 407. (d) Iyoda, M. ; Otsuka, H. ; Sato, K. ; Nisato, N. ; Oda, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 80. (e) Jutand, A. ; Mosleh, A., *Synlett*, **1993**, 568.

<sup>150</sup> Zembayashi, M. ; Tamao, K. ; Yoshida, J. ; Kumada, M., *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 47, 4089.

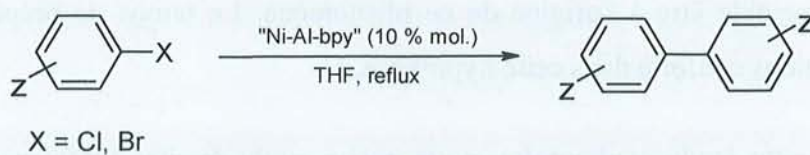
<sup>250</sup> Takagi, K. ; Hayama, N. ; Inokawa, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 3691.

<sup>232</sup> Lourak, M., Doctorat de l'Université de Nancy I, **1990**, Nancy.



**Tableau 36 : Couplages de dérivés halogénés aromatiques à l'aide du catalyseur**

**"Ni-Al-bpy" employé à 10 % molaire <sup>(a)</sup>**



Essai	Substrat	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt (%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>	Produit de couplage
1		1,5	77	770	traces	 <b>1a</b>
2		1,5	82	820	traces	 <b>3a</b>
3		16,5	73	730	traces	 <b>5a</b>
4		16,5	52	520	traces	 <b>6a</b>
5		3	47	470	traces	 <b>3a</b>
6		1,5	35,5	355	traces	 <b>13a</b>
7		1,5	35	350	traces	 <b>2a</b>
8		2	52	520	traces	 <b>1a</b>

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.

"Ni-Al-bpy". Nous avons choisi l'iodure de potassium qui, par le passé, a déjà permis d'obtenir des résultats intéressants avec les catalyseurs "Ni-bpy". Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 35.

**Tableau 35 : Influence de l'addition d'un iodure alcalin sur la réactivité de "Ni-Al-bpy" <sup>(a)</sup>**

Essai	KI (% mol.)	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Rdt(%) / Ni <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>
1	-	2	85	850	traces
2	4	1	47	470	traces

(a) "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et *t*-BuOH. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.

L'addition de KI dans le milieu réactionnel a un effet néfaste, puisque le rendement en produit de couplage est diminué de moitié. Les analyses CPG montrent la présence de 4-iodotoluène ainsi que du 4-bromotoluène de départ. La présence de KI semble empêcher les espèces Ni(0) de se régénérer au cours de la réaction. Ce phénomène pourrait être dû à la formation *in situ* d'iodure de nickel NiI<sub>2</sub> beaucoup plus difficile à réduire que Ni(OAc)<sub>2</sub>.

⇒ Il résulte de cette étude systématique que le système "Ni-Al-bpy" le plus actif pour réaliser le couplage à 10 % molaire est celui préparé dans le THF avec NaH, *t*-BuONa, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et 2,2'-bipyridine employés avec les proportions respectives (9/2/1/1/5) et utilisé en présence de 0,5 équivalent de styrène.

### III . 5 . 4 . 5 - Couplage d'halogénures d'aryles à l'aide du catalyseur

#### "Ni-Al-bpy" utilisé à 10 % molaire

Nous avons tenté de généraliser l'emploi de notre nouveau catalyseur sur différents halogénures d'aryles diversement substitués. Les résultats relatifs à cette étude sont rassemblés dans le Tableau 36.

Le système "Ni-Al-bpy" permet le couplage efficace du bromobenzène et du 4-bromotoluène (respectivement 77 et 82 % de produit de couplage, essais 1 et 2 Tableau 36), mais il est très sensible à l'encombrement stérique (comparer la série des bromotoluènes, essais 2, 3 et 4). Alors que les dérivés chlorés conduisent à des rendements d'homocouplage élevés lorsque les réactions sont effectuées avec une quantité stœchiométrique de nickel, ceux-ci ne dépassent jamais 47 % en condition catalytique (essais 5, 6 et 7). Enfin, le couplage de tosylates d'aryles ne conduit qu'à 52 % de produit de couplage.



### III . 5 . 4 . 6 - Conclusion

Des résultats précédents, il apparaît que nos tentatives pour rendre possible l'utilisation catalytique (10 % molaire) du système "Ni-Al-bpy" se sont soldées par un demi-échec. En effet, si notre réactif permet bien le couplage efficace de bromures d'aryles, il apparaît comme étant sensible à l'encombrement stérique des noyaux aromatiques. De plus, les rendements en produits de couplage sont relativement modestes au départ des chlorures d'aryles (rendements inférieurs à 47%, cf. Tableau 36). Le système bimétallique "Ni-Al-bpy" ne présentait donc plus les principaux avantages des systèmes "Ni-bpy" à savoir : très forte réactivité vis-à-vis des chlorures d'aryles, bonne compatibilité fonctionnelle avec les substituants des noyaux aromatiques et faible sensibilité à l'encombrement stérique.

Une telle différence de réactivité entre les deux réactifs "Ni-bpy" et "Ni-Al-bpy" était surprenante. En effet, on pouvait *a priori* s'attendre à ce que les espèces catalytiques initiales soient identiques pour les deux systèmes, du type Ni(bpy)<sub>2</sub>. Le problème était donc certainement lié à la structure même du réactif. Comme nous l'avons dit plus haut, une des particularités des catalyseurs "Ni-bpy" est la présence en leur sein d'une matrice organique constituée essentiellement d'alcoolate et d'acétate. Cette matrice organique joue le rôle de stabilisant des espèces métalliques et permet d'éviter l'agglomération des particules de nickel.

Compte tenu du mode de préparation et des constituants du système "Ni-Al-bpy", la matrice organique de ce catalyseur est constituée d'alcoolate, d'acétate et d'acétylacétonate. De plus, les études structurales effectuées permettaient de postuler la présence d'une matrice inorganique de type oxyde d'aluminium dans le réactif "Ni-Al-bpy". Cette matrice inorganique conduit à une diminution de la taille des clusters de nickel et contribue également à leur non agglomération.

Une hypothèse pour expliquer la différence de comportement entre "Ni-bpy" et "Ni-Al-bpy" est une trop forte stabilisation des nanoparticules de nickel dans le réactif bimétallique. Cette stabilisation accrue par rapport à "Ni-bpy" (et due à la présence de deux matrices stabilisantes) empêcherait la genèse et/ou la régénération correcte de l'espèce couplante. La nécessité d'augmenter la quantité de 2,2'-bipyridine dans le réactif "Ni-Al-bpy" pour obtenir le couplage efficace des bromures d'aryles va dans le sens d'une telle hypothèse.

L'idée pour accroître l'efficacité de nos réactifs bimétalliques était alors de diminuer notablement la matrice organique. A ce stade plusieurs pistes pouvaient être envisagées. La première était l'utilisation



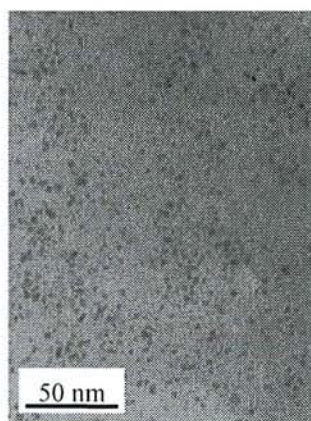
de chlorure de nickel ou d'aluminium. Cependant, nos travaux ont montré que l'utilisation de  $\text{NiCl}_2$  induisait une augmentation de la taille des clusters de nickel alors que  $\text{AlCl}_3$  ne permettait jamais d'obtenir des systèmes possédant une activité catalytique correcte (cf. § III . 2 . 4). Nous avons alors envisagé une seconde solution à notre problème à savoir l'utilisation d'acétylacétonate de nickel à la place de l'acétate. Cette solution permettait d'éliminer l'alcoolate activant pour préparer le réactif puisqu'en effet nous avons vu que  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  peut être réduit directement par NaH non activé (cf § II . 2 . 1).

A partir de cette idée, nous avons préparé un système "Ni-Al-bpy" à partir de  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{Acac})_3$ , de 2,2'-bipyridine et de NaH. Ce système sans alcoolate sera noté dans la suite de l'exposé "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>. La mesure des dégagements gazeux a montré que le temps de réduction des sels de nickel et d'aluminium par NaH non activé est plus long qu'avec NaH activé (respectivement 10 et 5 heures).

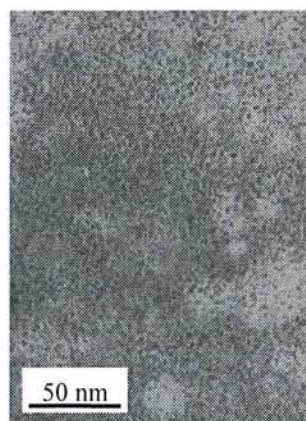
Pour nous faire une première idée sur ces systèmes, nous les avons immédiatement étudiés par microscopie électronique à transmission et comparés avec un réactif "Ni-Al-bpy".

Les micrographies fond clair des systèmes "Ni-Al-bpy" et "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> sont représentées dans la Figure 109.

**Figure 109 : Micrographies fond clair des systèmes "Ni-Al-bpy" et "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>**



**Figure 109a**  
"Ni-Al-bpy"



**Figure 109b**  
"Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>

Les systèmes "Ni-Al-bpy" se présentent sous la forme de particules très petites de l'ordre du nanomètre (Figure 109a) et de structure amorphe. Les analyses chimiques EDXS montrent qu'elles sont composées de façon homogène de 48,6 % de nickel et de 51,4 % d'aluminium.

Les systèmes "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> sont eux constitués de particules subnanométrique amorphes (Figure 109b). De la même façon que pour les systèmes préparés en présence d'alcool, l'analyse chimique EDXS montre qu'à l'échelle de 10 nanomètres la distribution du nickel et de l'aluminium est homogène et que le rapport Ni / Al (52,5% de nickel, 47,5% d'aluminium) est conforme aux quantités initiales des deux sels. Cependant, la comparaison des micrographies fond clair des deux systèmes montre une dispersion plus homogène des particules pour "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (comparer les Figures 109a et 109b). Notons qu'il n'a pas été possible pour les deux systèmes de déterminer la proportion de bipyridine contenue dans les clusters de nickel. En effet, l'analyse chimique EDXS ne peut s'appliquer aux atomes de masse molaire trop faible.

Ces résultats sont un peu à l'inverse de ce que nous attendions. On pouvait en effet penser *a priori* que la diminution de la matrice organique s'accompagnerait d'une augmentation de la taille moyenne des clusters de nickel. Cependant, ces résultats ne sont peut-être pas aussi anormaux qu'il n'y paraît. En effet, comparé à un système préparé en présence d'un alcool activant, un système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> présente une cinétique de préparation plus lente. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le paragraphe II . 2 . 1, le sel Ni(Acac)<sub>2</sub> est plus soluble dans le THF que Ni(OAc)<sub>2</sub>. Il est possible que cette cinétique de préparation relativement lente et que cette solubilité accrue du sel de nickel favorise les phénomènes de germinations des clusters au dépend de la croissance de leur taille.

Toujours est-il que les systèmes "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>, comparés aux systèmes "Ni-Al-bpy", sont constitués de clusters subnanométriques de nickel de taille inférieure. Compte tenu des résultats précédents, nous pouvions donc espérer qu'ils présenteraient une réactivité supérieure dans les réactions de couplage de dérivés halogénés à celle des systèmes "Ni-Al-bpy". Cela devait être d'autant plus vrai que Gallezot et coll.<sup>44</sup> ont montrés qu'une diminution de la taille des clusters de nickel favorisait les réactions de couplage au détriment des réactions de réduction.

Nous avons donc comparé la réactivité de ce système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> à celle de "Ni-Al-bpy" dans les réactions tests de couplage du bromobenzène et du 4-chlorotoluène et ceci dans des conditions catalytiques (10 % molaire).

<sup>44</sup> Gallezot, P. ; Leclercq, C. ; Fort, Y. ; Caubère, P., *J. Mol. Cat.*, **1994**, 93, 79.



Figure 110 : Couplage du bromobenzène avec les systèmes "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> et "Ni-Al-bpy" (10 % mol.)

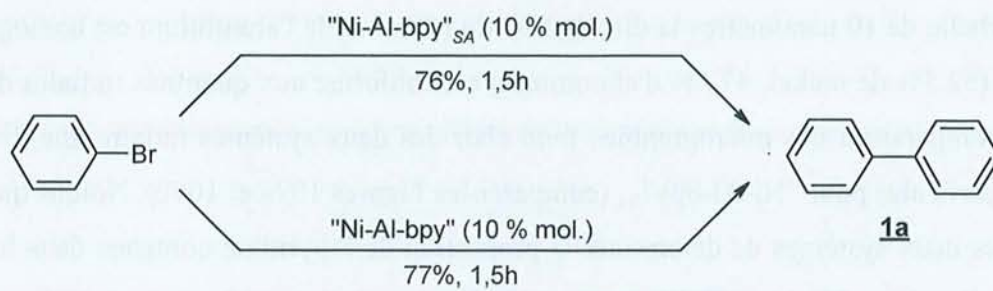
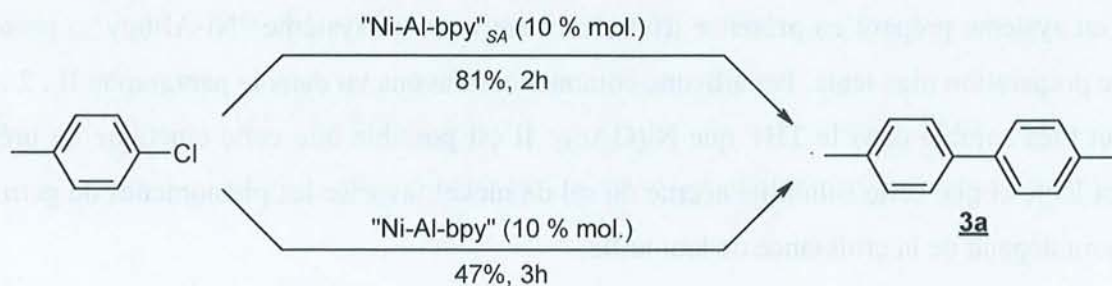


Figure 111 : Couplage du 4-chlorotoluène avec les systèmes "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> et "Ni-Al-bpy" (10 % mol.)





### III . 5 . 5 - Mise au point et utilisation catalytique (10 % mol.) d'un nouveau système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> pour la réaction de couplage de dérivés halogénés aromatiques

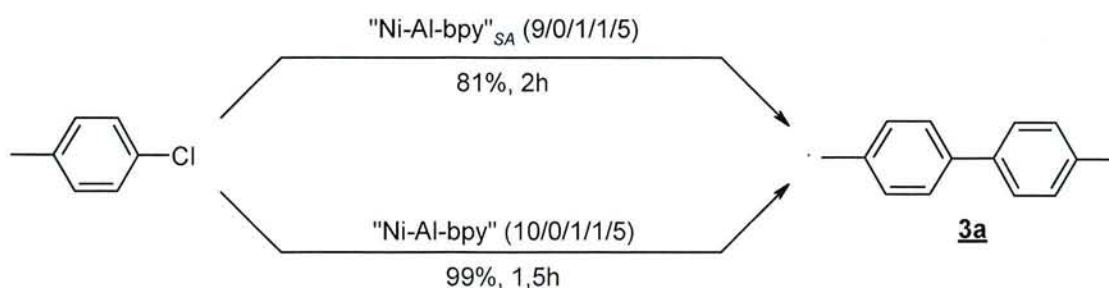
#### III . 5 . 5 . 1 - Etude exploratoire de l'activité de "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>

Les réactions ont été effectuées avec 10 % mol. de nickel par rapport au substrat dans des conditions similaires à celle d'un système classique et en présence de styrène (5 % molaire). Les résultats sont présentés dans les Figures 110 et 111. Les rendements et les temps de réactions obtenus avec les systèmes "Ni-Al-bpy" classiques sont également rapportés à des fins de comparaison.

Le système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> présente une activité équivalente à celle d'un système bimétallique classique vis-à-vis du 4-bromotoluène (respectivement 76 % et 77 % en 1,5 h). Le système préparé sans alcoolate fait par contre preuve d'une réactivité nettement supérieure vis-à-vis de dérivés chlorés (81 % de couplage en deux heures contre 47 % de couplage en trois heures pour le catalyseur "Ni-Al-bpy").

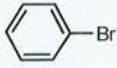
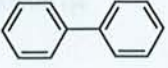
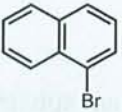
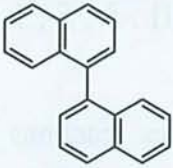
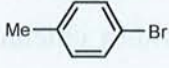
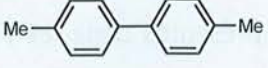
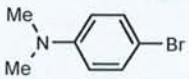
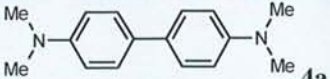
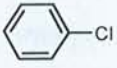
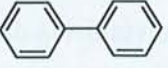
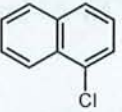
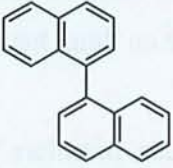

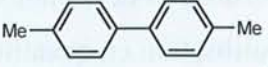
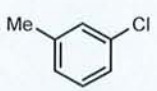
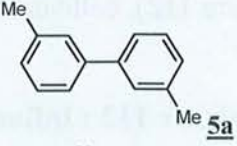
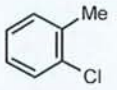
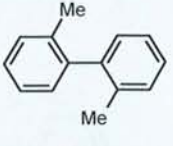
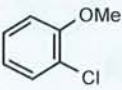
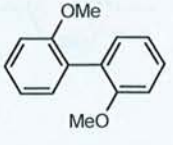
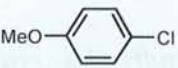
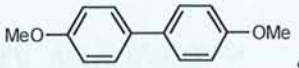
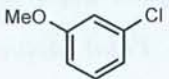
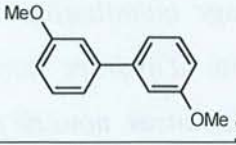
Ces premiers résultats positifs nous ont conduit à entreprendre une étude plus complète des proportions et des conditions d'utilisation du réactif "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> afin d'atteindre notre objectif, à savoir leur utilisation en quantité catalytique. Hormis dans le cas de la variation de la quantité d'hydrure initiale (Figure 112), celle-ci n'a pas permis d'améliorer les résultats précédents.

**Figure 112 : Influence de la quantité d'hydrure sur la réactivité du catalyseur "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>**



⇒ L'utilisation d'un système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (10/0/1/1/5) permet de rendre les réactions de couplage quantitatives. Notons que, de façon surprenante, une augmentation plus importante de la quantité d'hydrure conduit à une augmentation du temps de réaction. En l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons expliquer ce phénomène.

**Tableau 37 : Synthèse de biaryles symétriques à l'aide du catalyseur "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> <sup>(a)</sup>**

Essai	Substrat	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Conversion (%) <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>	Produit de couplage
1		1	76	80	4	 <b>1a</b>
2		1,5	92	92	traces	 <b>2a</b>
3		1,5	85	85	traces	 <b>3a</b>
4		1,2	34	50	16	 <b>4a</b>
5		1,5	82	84	2	 <b>1a</b>
6		2	84	90	6	 <b>2a</b>
7		1,5	99	100	1	 <b>3a</b>
8		3	96	96	traces	 <b>5a</b>
9		7	82	85	3	 <b>6a</b>
10		3,5	57	97	40	 <b>7a</b>
11		10,5	55	59	4	 <b>8a</b>
12		1	94	94	1	 <b>9a</b>

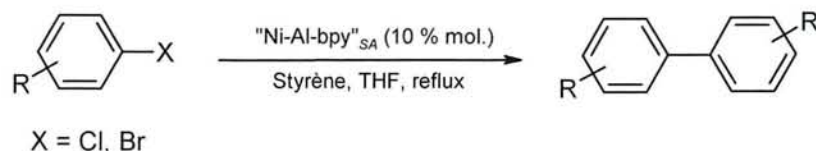
(a) "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (10/0/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(Acac)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub>. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG.



### III . 5 . 5 . 2 - Etude générale de la réactivité de "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> en conditions catalytique (10 % mol.)

Des réactions d'homocouplage ont été réalisées sur différents halogénoarènes à l'aide du catalyseur "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (10/0/1/1/5) (Figure 113) (Tableau 37).

**Figure 113 : Réactions d'homocouplage d'halogénoarènes à l'aide du catalyseur "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>**



Du styrène (0,5 équivalent par rapport au nickel) est additionné simultanément au dérivé halogéné afin de piéger l'hydrogène et d'éliminer les réactions parasites de réduction.

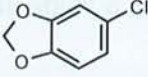
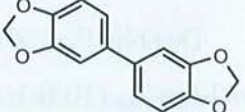
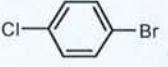
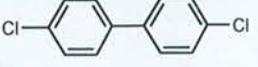
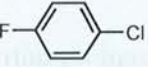
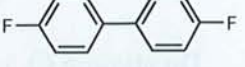

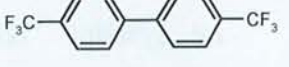
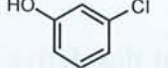
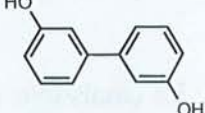
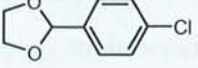
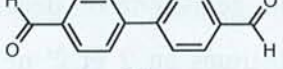
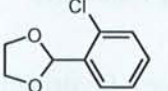
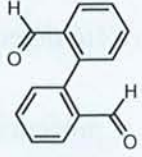
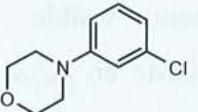
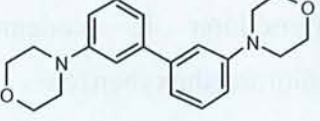
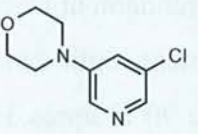
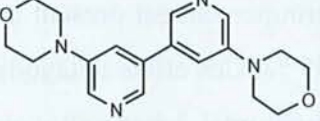
Le système "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> permet le couplage de nombreux dérivés bromés et chlorés aromatiques. Les temps de réaction sont courts et les rendements, dans la majorité des cas, supérieurs à 80 %.

Le catalyseur de couplage n'est que faiblement sensible à l'encombrement des dérivés halogénés de départ (comparer les essais 7, 8 et 9, 11 et 12, 18 et 19). Une substitution sur la position 2 de l'halogénoarène de départ ne provoque pas une forte chute du rendement et la préparation de biaryles substitués en 2 et 2' ne semble pas poser de problèmes particuliers. Notons cependant qu'une double substitution en 2 et en 6 ne permet pas de réaliser le couplage à l'aide de notre réactif. Aucune trace de biaryle n'a été détecté dans le cas du 2,6-diméthylchlorotoluène après 30 heures de réactions.

La présence de groupements électroattracteurs sur le noyau aromatique, favorisant l'addition oxydante du Ni(0) dans la liaison carbone-halogène, permet de diminuer les temps réactionnel et d'améliorer le rendement du couplage. Cet effet est particulièrement visible avec les chlorométhoxybenzènes (essais 10, 11 et 12). La présence d'un groupement OMe en *mé*ta du chlore permet d'obtenir le 3,3'-diméthoxybiaryle **9a** avec 94 % de rendement en 1 heure alors que si ce groupement est présent en *ortho* ou en *para*, le produit n'est obtenu qu'avec un rendement réactionnel de 55 %. Ces effets antagonistes de groupements éthers sur le noyau se font également sentir dans le cas du 5-chloro-1,3-benzodioxole (essai 13). Le biaryle est isolé avec un rendement de 90 % après 3 heures de réaction. La présence des groupements attracteurs *p*-CF<sub>3</sub>, *p*-F, *m*-OH, *p*- et *o*-CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et *m*-morpholino est compatible avec notre réactif et les produits de couplage sont obtenus avec de bons rendements.



**Tableau 37 : Synthèse de biaryles symétriques à l'aide du catalyseur "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (suite)<sup>(a)</sup>**

Essai	Substrat	Temps (h.)	Rdt (%) <sup>(b)</sup>	Conversion (%) <sup>(b)</sup>	% Réduction <sup>(c)</sup>	Produit de couplage
13		3	90	91	traces	 <b>10a</b>
14		3	55	56	traces	 <b>11a</b>
15		5	70	75	5	 <b>12a</b>
16		1	82	85	3	 <b>13a</b>
17		24 <sup>(d)</sup>	84	99	15	 <b>14a</b>
18		2	74	74	traces	 <b>15a</b>
19		24	63,5	73,5	10	 <b>16a</b>
20		6	83	87	traces	 <b>17a</b>
21		2	53	53	traces	 <b>18a</b>

(a) "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (10/0/1/1/5) préparés avec NaH, Ni(Acac)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub>. % mol. de nickel : 10. Les réactifs ont été préparés dans le THF à 65°C. Les réactions sont effectuées en présence de 5 % mol. de styrène. (b) Rendements après purification par chromatographie éclair. (c) Déterminé par CPG. (d) Le 3-chlorophénol a été additionné avant les sels métalliques à l'hydruide de sodium dans le THF.

L'effet néfaste exercé par la présence d'un groupement électrodonneur se fait particulièrement ressentir dans le cas du *p*-diméthylaminobenzène (essai 4). Le biaryle n'est alors obtenu qu'avec 34 % de rendement.

Notre réactif permet de réaliser l'homocouplage de dihalogénobenzènes avec une bonne sélectivité (essais 14 et 15). Le 4,4'-difluorobiphényle **12a** est obtenu avec 70 % de rendement à partir du *p*-chlorofluorobenzène et le 4,4'-dichlorobenzène **11a** l'est avec 55 % de rendement à partir du *p*-bromochlorobenzène.

On peut enfin noter que le catalyseur "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> est utilisable en série hétérocyclique (essai 21) comme l'illustre la synthèse de la 3,3'-dimorpholino-3,3'-bipyridine **18a** obtenu avec un rendement de 53 % après 2 heures de réaction.

### III . 5 . 6 - Conclusion

De la même façon que pour les systèmes "Ni", la préparation des systèmes "Ni-Al" en présence de 2-2'-bipyridine permet d'atténuer fortement ses propriétés réductrices au profit de ces propriétés couplantes. Lorsque les réactions sont réalisées en conditions stœchiométriques ou semi-catalytique (25 % molaire), les systèmes "Ni-Al-bpy" ainsi obtenus permettent le couplage efficace de dérivés bromés et chlorés aromatiques. Cependant, en conditions catalytiques (10 % molaire), leur réactivité est limitée aux dérivés bromés.

Une méthode pour pallier ce problème consiste à préparer un second type de réactif, sans alcoolate activant. Ces nouveaux systèmes, nommés "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>, possèdent une activité couplante accrue par rapport aux "Ni-Al-bpy" et ne présentent pas les limitations observées avec eux. Ils permettent en particulier le couplage efficace de chlorures d'aryles en conditions catalytiques avec une bonne compatibilité fonctionnelle.

Les systèmes "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> constituent donc une alternative ou du moins un outil synthétique complémentaire à des systèmes tels que Zn/Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub><sup>153</sup> pour la création de liaisons carbone-carbone en série aromatique.

<sup>153</sup> Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 176. Percec, V. ; Bae, J.Y. ; Zhao, M. ; Hill, D.H., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 1066.



### III . 6 - Conclusion

En nous basant sur le protocole de préparation des systèmes "Ni", nous avons pu préparer différents systèmes bimétalliques notés "Ni-Al" à partir de sels de nickel et d'aluminium.

Ces réactifs présentent des activités très fortes à la fois dans des réactions d'hydrogénation, de réduction de dérivés halogénés et de couplage carbone-carbone. Les deux dernières réactions ont, pour la première fois, pu être réalisées avec de très bons rendements dans des conditions catalytiques (10 % mol. de nickel par rapport au substrat). Notons que pour les réactions de couplage (toujours effectuées en présence de ligand), il est nécessaire d'ajouter au milieu réactionnel une faible quantité de styrène permettant probablement d'éliminer les réactions parasites de réduction.

Une étude structurale des clusters composant les réactifs "Ni-Al" nous a permis de montrer que ces derniers se présentaient sous la forme de particules de nickel comprenant une quinzaine d'atomes, entourées par une matrice d'alumine formée *in situ*. Celle-ci augmente la dispersion des clusters de nickel, les empêche de s'agglomérer et limite les phénomènes de frittage. La forte réactivité des catalyseurs "Ni-Al" s'explique notamment par une grande surface spécifique, supérieure à  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Au-delà du système "Ni-Al", le principe de préparation et la nature du système obtenu se révèlent très intéressants. La plupart des catalyseurs n'exercent leur activité maximale que lorsqu'ils existent sous la forme de nanoparticules. A cela s'ajoute un problème de préservation et/ou de régénération de ces particules ultrafines. Les réactifs "Ni-Al" présentent ces caractéristiques et les résultats obtenus au cours de cette étude permettent d'envisager de nombreuses autres applications en chimie organométallique.

Le protocole expérimental de préparation très simple des nanoparticules "Ni-Al" permet enfin d'imaginer la genèse de nouveaux systèmes bi ou polymétalliques reposant sur l'association d'un métal actif (Ni, Pd, Pt, ...) et d'un oxyde métallique.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



S.O.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**- Chapitre IV -**  
**Développement de Nouveaux**  
**Catalyseurs Bimétalliques**

# - Chapitre IV -

## Développement de Nouveaux Catalyseurs Bimétalliques

### IV . 1 - Introduction

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent ouvraient la voie à des perspectives très intéressantes. En effet, il semblait possible de préparer des nanoparticules divisées d'un métal  $M_1$  en l'associant à un autre métal  $M_2$  non actif qui s'oxyderait sélectivement de façon spontanée (comme avec l'aluminium) ou non. La forte dispersion de  $M_1$  dans la matrice d'oxyde de  $M_2$  obtenue exalterait ses propriétés catalytiques (probablement par dispersion) et permettrait son emploi à des teneurs plus faibles. Ce type d'association bimétallique pourrait ainsi permettre la valorisation de métaux habituellement peu utilisés en raison de leur faible activité.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié des systèmes "Ni-Al" à teneur équivalente en nickel et en aluminium. Ces systèmes présentent une activité catalytique accrue par rapport à un système "Ni" classique. La question que l'on pouvait se poser à ce niveau était de savoir si une proportion 1/1 était optimale et si des systèmes à faible teneur en nickel présenteraient toujours des propriétés catalytiques accrues.

Par ailleurs, nous avons vu que la vitesse de réduction des sels métalliques  $Ni(OAc)_2$  et  $Al(Acac)_3$  par NaH activé sont très différentes. Une seconde question se posait alors à savoir : le protocole utilisé consistant en une addition simultanée des deux sels métalliques est-il le plus adapté pour obtenir un système bimétallique où l'espèce active sera la plus divisée possible? En d'autres termes, une réduction successive change-t-elle les propriétés catalytiques et/ou la structure d'un système bimétallique de type "Ni-Al"?

Enfin, le choix des deux métaux Ni et Al pouvait *a priori* ne pas conduire au système catalytique le plus efficace.

Pour apporter des réponses à ces différentes questions, nous avons tenté de développer de nouveaux systèmes bimétalliques :

- de type " $\text{Ni}_x\text{-Al}_y$ " afin de déterminer l'influence de la stœchiométrie des métaux dans le catalyseur.
- de type " $\text{Ni}_x\text{-Al}_y$ " en changeant le mode de préparation du catalyseur et en opérant en deux étapes.
- de type " $\text{M}^1_x\text{-M}^2_y$ " afin de déterminer si la synergie observée dans "Ni-Al" pouvait être généralisée pour nos systèmes.  $\text{M}^1$  sera par exemple le palladium, métal connu pour ses capacités catalytiques, et  $\text{M}^2$  pourra être un métal moins oxophile que l'aluminium, par exemple le cuivre ou le fer. On pouvait ainsi espérer contrôler plus facilement l'oxydation initiale ou ultérieure de  $\text{M}^2$  dans le système bimétallique.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



## IV . 2 - Etude de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>"

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### IV . 2 . 1 - Introduction

Jusqu'à présent, nous n'avons étudié que des systèmes "Ni-Al" préparés avec des quantités stœchiométriques de nickel et d'aluminium. Les systèmes obtenus s'étant révélés très actifs, il fallait vérifier si une variation des proportions relatives des deux sels métalliques ne permettait pas d'obtenir des systèmes encore plus performants.

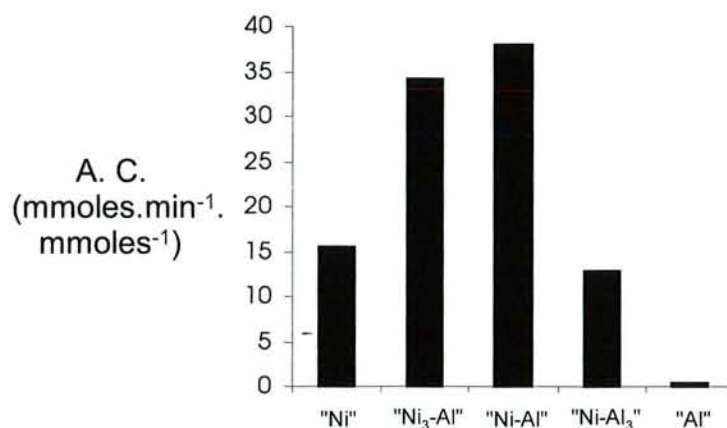
Nous avons donc préparé différents catalyseurs "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" et nous avons étudié leur réactivité dans deux réactions tests :

- L'hydrogénation du styrène en éthylbenzène
- L'hydrogénation du cyclooctène en cyclooctane

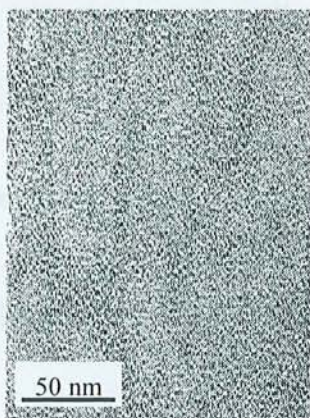
### IV . 2 . 2 - Réactivité et structure de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape

Réactivité vis-à-vis du styrène de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape : Les essais ont été réalisés en employant 0,25 % molaire de nickel par rapport au styrène. Le Graphique 7 permet de comparer les activités catalytiques (calculées à 5 min.) de différents systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>".

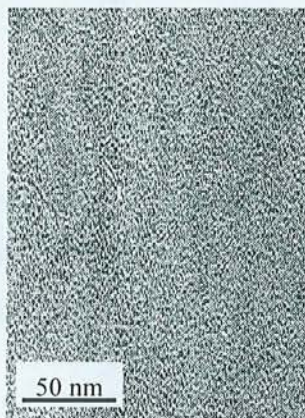
**Graphique 7 : Réactivité de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape dans la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène**



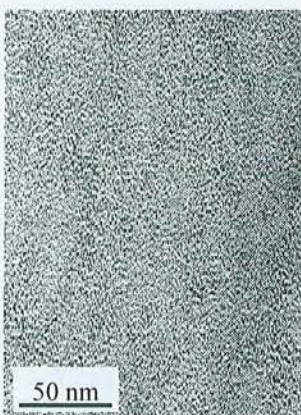
**Figure 114 : Micrographies fond clair de systèmes "Ni<sub>3</sub>-Al", "Ni-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>"**



**Figure 114a**  
**"Ni<sub>3</sub>-Al"**



**Figure 114b**  
**"Ni-Al"**



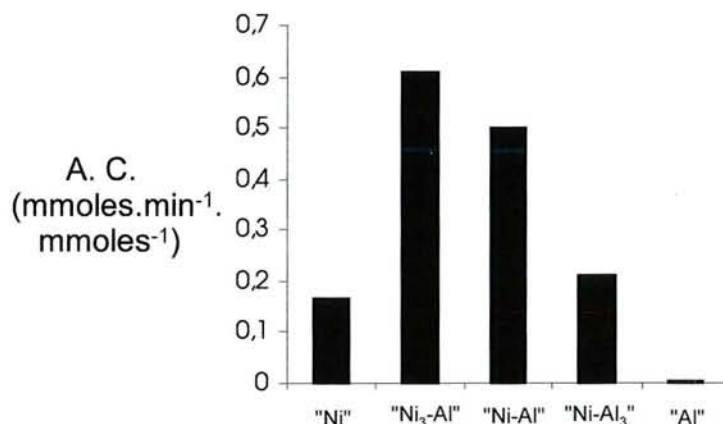
**Figure 114c**  
**"Ni-Al<sub>3</sub>"**

D'une manière générale, le système nickel-aluminium le plus actif est celui préparé avec des quantités stœchiométriques de nickel et d'aluminium (A.C. = 37,9 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>). Une diminution de la quantité d'aluminium n'a qu'un faible effet sur la réactivité du catalyseur. Le système "Ni<sub>3</sub>-Al" présente une activité catalytique de 34,3 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>.

Une augmentation de la proportion d'aluminium provoque par contre une diminution importante de la réactivité. Le système "Ni-Al<sub>3</sub>" présente une activité catalytique inférieure à celle d'un réactif "Ni" (A.C. = 12,9 et 15,6 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup> respectivement).

**Réactivité vis-à-vis du cyclooctène de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape** : Les essais ont été réalisés en employant 5 % molaire de nickel par rapport au cyclooctène. Le Graphique 8 rassemble les activités catalytiques (calculées à 10 min.) de différents systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>".

**Graphique 8 : Réactivité de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape dans la réaction d'hydrogénation du cyclooctène en cyclooctane**



Contrairement à ce qui a été observé avec le styrène, le catalyseur le plus efficace pour réaliser l'hydrogénation du cyclooctène est "Ni<sub>3</sub>-Al" (A.C. = 0,61 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>).

Une augmentation de la quantité d'aluminium entraîne comme précédemment une diminution de l'activité de nos systèmes.

**Etude structurale de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape** : Les études par microscopie électronique à transmission ont révélé que, quelles que soient les proportions de nickel et d'aluminium dans les clusters, des particules de taille inférieure à 0,5 nm et de structure amorphe sont obtenues (Figure



114). Des études par microscopie électronique à transmission haute résolution et des mesures de magnétisme sont actuellement envisagées pour tenter d'observer de possibles différences de structure et de taille.

**Interprétation des résultats obtenus avec les systèmes " $\text{Ni}_x\text{-Al}_y$ " préparés en une étape :** En absence d'éléments structuraux, il est difficile d'interpréter les résultats obtenus. Quelques considérations peuvent cependant être énoncées. Le modèle du centre actif (cf. § I . 1 . 3 . 2) peut expliquer la différence de réactivité des catalyseurs nickel-aluminium vis-à-vis du styrène et du cyclooctène. En variant la quantité d'aluminium, on joue sur l'accessibilité des particules de nickel et par la même sur la probabilité de trouver  $x$  atomes adjacents ou libres. Le fait que la réactivité d'un système " $\text{Ni}_3\text{-Al}$ " vis-à-vis du styrène soit proche d'un système " $\text{Ni-Al}$ ", malgré une proportion d'aluminium plus faible, va dans ce sens. On peut supposer que, dans ce cas, le nombre d'atomes de nickel nécessaire à la réaction est faible si bien que l'effet de l'addition d'aluminium ne se fait sentir que lorsqu'on en a ajouté une quantité importante. Au contraire, dans le cas de l'hydrogénation du cyclooctène, le nombre d'atomes de nickel adjacent nécessaire à la réaction doit être élevé, ce qui explique que l'augmentation de la charge en aluminium du catalyseur a un effet immédiat sur sa réactivité.

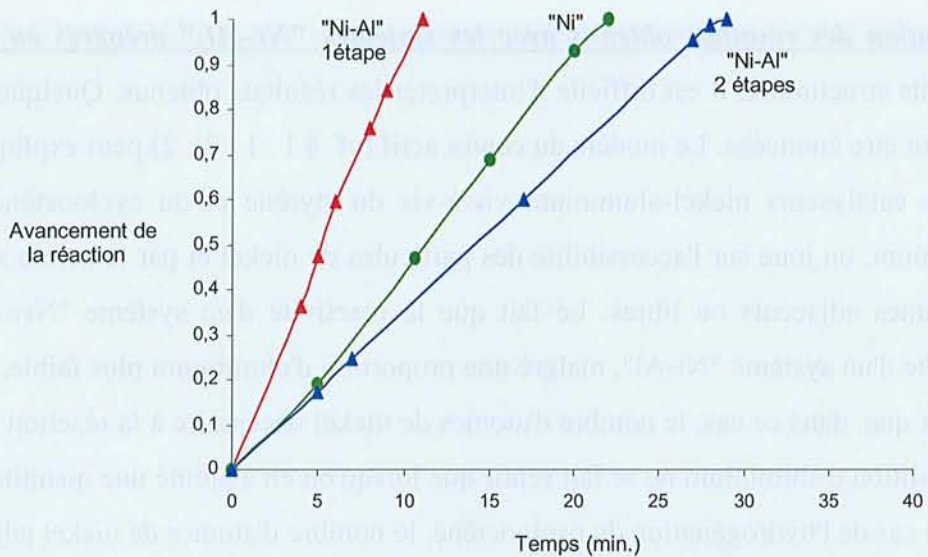
#### ***IV . 2 . 3 - Réactivité et structure de systèmes " $\text{Ni}_x\text{-Al}_y$ " préparés en deux étapes***

Notre étude sur les systèmes " $\text{Ni}$ " nous a montré que la taille et la structure des particules de nickel dépendaient du temps de chauffage. Le temps optimal de préparation d'un système " $\text{Ni-Al}$ " est de cinq heures et il prend la teinte noire caractéristique du  $\text{Ni}(0)$  colloïdal après environ deux heures de chauffage. Les clusters de nickel doivent donc subir un phénomène de croissance de taille durant les trois heures supplémentaires nécessaires à la préparation du réactif " $\text{Ni-Al}$ ". Bien que ce phénomène soit limité par la formation *in situ* d'oxyde d'aluminium nanométrique, il était possible qu'il entraîne une diminution de la réactivité de nos systèmes.

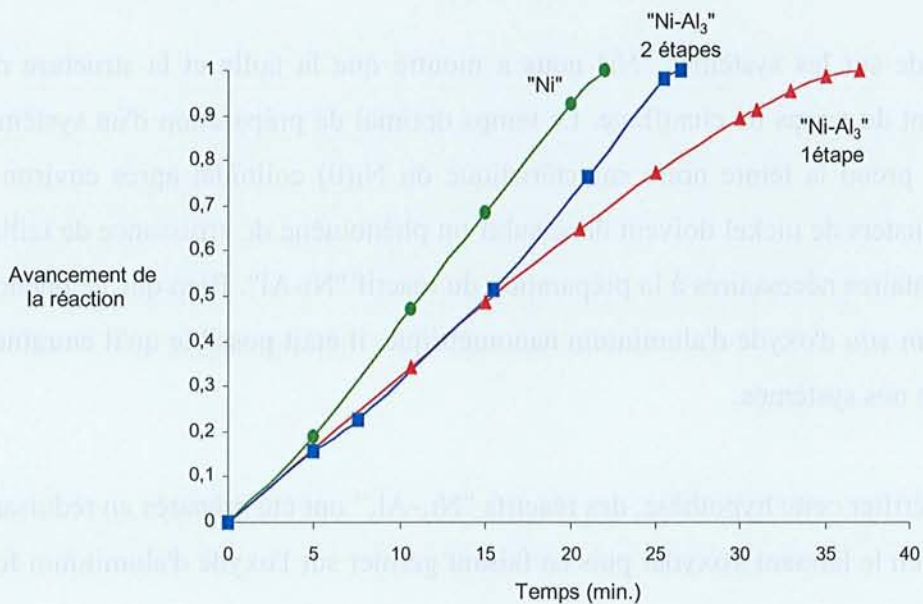
Afin de vérifier cette hypothèse, des réactifs " $\text{Ni}_x\text{-Al}_y$ " ont été préparés en réduisant tout d'abord le sel d'aluminium, en le laissant s'oxyder puis en faisant germer sur l'oxyde d'aluminium formé des clusters de nickel.

Nous avons étudié l'activité de deux catalyseurs préparés en deux étapes : Un système " $\text{Ni-Al}$ ", qui présente une très forte réactivité dans sa version classique et un système " $\text{Ni-Al}_3$ " (l'étude précédente a en

**Graphique 9a : Hydrogénation du styrène à l'aide de systèmes "Ni-Al" préparés en une et deux étapes (0,25 % mol.)**



**Graphique 9b : Hydrogénation du styrène à l'aide de systèmes "Ni-Al<sub>3</sub>" préparés en une et deux étapes (0,25 % mol.)**





effet montré qu'il constituait le moins performant des réactifs à base de nickel et d'aluminium). Nous les avons testés dans des réactions d'hydrogénation catalytique du styrène (0,25 % mol.) et du cyclooctène (5 % mol.).

**Réactivité vis-à-vis du styrène de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes** : Les Graphiques 9a et 9b représentent les avancements des réactions d'hydrogénation du styrène avec des systèmes "Ni-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>" préparés en une et deux étapes. Par souci de comparaison, nous avons représenté l'avancement de la réaction effectuée avec un système "Ni".

Les résultats obtenus sont fonction de la composition des systèmes nickel - aluminium envisagés. Dans le cas d'un système "Ni-Al" (Graphique 9a), le catalyseur préparé en deux étapes est non seulement moins actif vis-à-vis du styrène que celui préparé en une étape mais également qu'un réactif "Ni". Les activités catalytiques (calculées à 5 min.) des différents systèmes sont :

- "Ni-Al" 1 temps : A.C. = 37,9 mmol.min<sup>-1</sup>.mmol<sup>-1</sup>
- "Ni" : A.C. = 15,6 mmol.min<sup>-1</sup>.mmol<sup>-1</sup>
- "Ni-Al" 2 temps : A.C. = 13,7 mmol.min<sup>-1</sup>.mmol<sup>-1</sup>

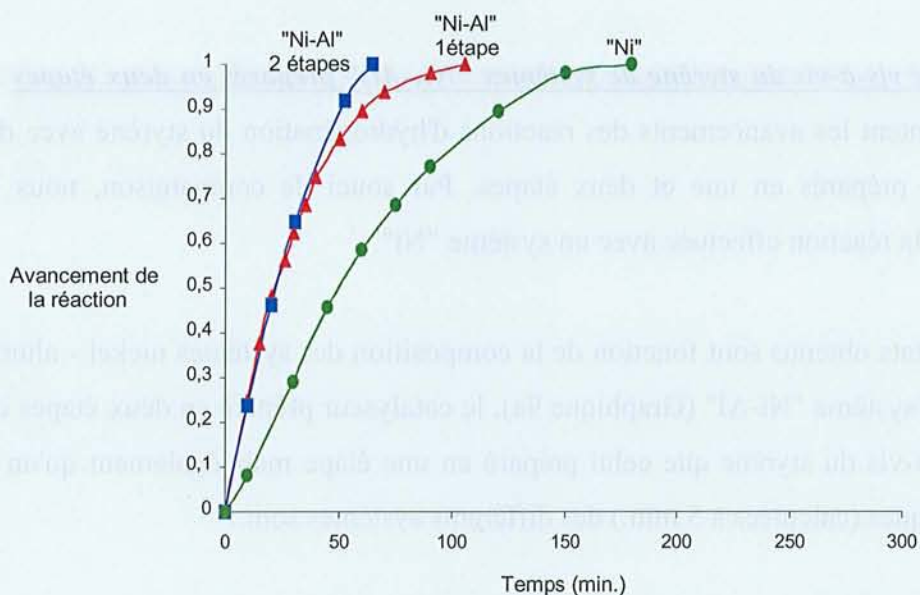
En revanche, le catalyseur "Ni-Al<sub>3</sub>" préparé en deux étapes est plus actif vis-à-vis du styrène que celui préparé en une étape (Graphique 9b). Les deux réactifs présentent une activité équivalente au cours du premier quart d'heure de réaction (A.C. = 13,3 et 13 mmol.min<sup>-1</sup>.mmol<sup>-1</sup> pour les systèmes préparés respectivement en une et deux étapes) mais le temps nécessaire pour une réaction totale est plus court avec le réactif préparé en deux étapes. Il demeure néanmoins inférieur à celui d'un système "Ni".

**Réactivité vis-à-vis du cyclooctène de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes** : Les avancements réactionnels obtenus sont représentés sur les Graphiques 10a et 10b.

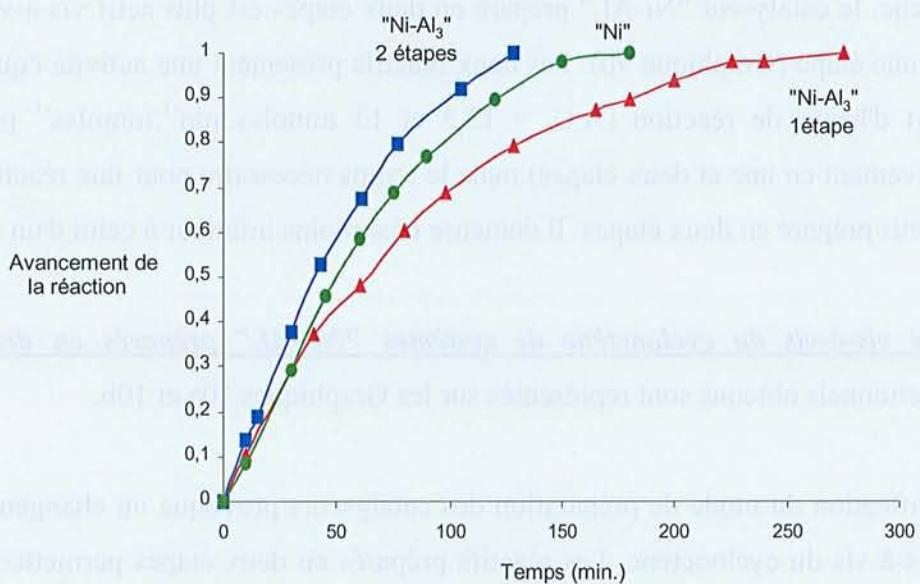
Une modification du mode de préparation des catalyseurs provoque un changement important de leur réactivité vis-à-vis du cyclooctène. Les réactifs préparés en deux étapes permettent l'hydrogénation du cyclooctène dans un temps réactionnel deux fois plus court que les systèmes préparés en une étape. Les deux types de catalyseurs possèdent des réactivités très proches au début des réactions. Il suffit de comparer les activités catalytiques (calculées à 10 min.) des différents systèmes pour le vérifier :



**Graphique 10a : Hydrogénation du cyclooctène à l'aide de systèmes "Ni-Al" préparés en une et deux étapes (5 % mol.)**



**Graphique 10b : Hydrogénation du cyclooctène à l'aide de systèmes "Ni-Al<sub>3</sub>" préparés en une et deux étapes (5 % mol.)**



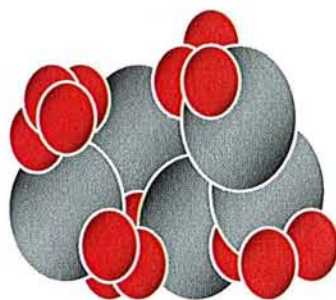
- "Ni-Al" 1 temps : A.C. = 1 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>
- "Ni-Al" 2 temps : A.C. = 1 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>
- "Ni-Al<sub>3</sub>" 1 temps : A.C. = 0,28 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>
- "Ni-Al<sub>3</sub>" 2 temps : A.C. = 0,20 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>

Ce n'est qu'en fin de réaction qu'une différence se fait sentir. Les catalyseurs "Ni-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>" préparés en deux étapes permettent une hydrogénation plus rapide du cyclooctène. Notons enfin que, quelle que soit sa composition, un système à base de nickel et d'aluminium préparé en deux étapes est plus actif qu'un réactif "Ni" (A.C. = 0,17 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>).

**Etude structurale de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes** : Le principe même de la méthode de préparation en deux étapes ajoutée à la réactivité des systèmes obtenus laissent supposer que les catalyseurs préparés en une et deux étapes ne sont pas identiques d'un point de vue structural.

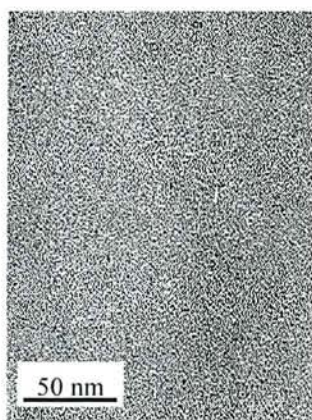
Les réactifs préparés en deux étapes doivent certainement être plus proches des systèmes "Ni" classiques supportés sur une alumine nanométrique. Une germination de clusters de nickel sur l'alumine est probable, cette dernière permettant à la fois de limiter l'agglomération et le frittage des particules (Figure 115).

**Figure 115 : Représentation schématique de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes**



Cette hypothèse implique qu'une teneur plus élevée en sel d'aluminium entraîne une augmentation des sites de germination potentiels, favorisant ainsi la dispersion des clusters de nickel et une taille de particule plus faible.

Pour vérifier cela, nous avons étudié des systèmes "Ni-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>", tous deux préparés en deux étapes, par microscopie électronique à transmission (Figures 116a et 116b).

**Figure 116 : Micrographies fond clair de systèmes " $\text{Ni-Al}$ " et " $\text{Ni-Al}_3$ " préparés en deux étapes.****Figure 116a**  
" $\text{Ni-Al}$ "**Figure 116b**  
" $\text{Ni-Al}_3$ "

Ces réactifs se présentent sous la forme de particules très petites (inférieures à 0,5 nm) de structure amorphe. Aucune différence notable avec les systèmes à bases de nickel et d'aluminium préparés en une étape (Figure 92) n'est visible. Il est donc impossible de confirmer l'hypothèse émise ci-dessus en absence d'analyses structurales plus poussées.

#### ***IV. 2. 4 - Conclusion***

La réactivité des systèmes nickel-aluminium dépend des proportions des sels métalliques utilisés ainsi que de la nature du substrat à hydrogéner. Le catalyseur le plus actif vis-à-vis du styrène est le système " $\text{Ni-Al}$ " alors que c'est " $\text{Ni-Al}_3$ " qui conduit aux meilleurs résultats avec le cyclooctène.

Par réduction successive des sels d'aluminium et de nickel, nous avons préparé des systèmes s'apparentant à des réactifs " $\text{Ni}$ " déposés sur une alumine nanométrique. Ces catalyseurs présentent des réactivités extrêmement intéressantes, différentes de celles des systèmes bimétalliques classiques. En se basant sur le modèle du centre actif, il est possible d'interpréter ces réactivités par des différences d'accessibilité des particules de nickel et de probabilité de trouver  $x$  atomes adjacents ou libres. Les analyses par microscopie électronique ne donnent cependant que peu d'informations sur ces nouveaux systèmes puisqu'ils se présentent sous la forme de clusters subnanométriques amorphes et ne permettent pas de confirmer nos hypothèses.



## IV . 3 - Etude de systèmes "Ni-M" (M = Fe, Cu)

### IV . 3 . 1 - Introduction

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, notre objectif est de remplacer l'aluminium par un métal moins oxophile, pour lequel nous pourrions envisager de contrôler l'étape d'oxydation.

Notre choix s'est porté sur le fer, qui présente une cinétique d'oxydation un peu plus lente que l'aluminium et sur le cuivre, qui est lui par contre beaucoup plus stable vis-à-vis d'un oxydant simple tel que l'oxygène moléculaire.

L'activité des catalyseurs a été déterminée systématiquement avant et après oxydation. Cette dernière a été réalisée par ajout d'un volume connu d'air dans le réacteur de préparation du catalyseur, chacune des additions devant théoriquement permettre l'oxydation d'une fraction de Fe(0) ou de Cu(0). Le volume d'air a été calculé en se basant sur l'équation suivante représentant la réaction d'oxydation du métal au degré d'oxydation zéro par l'oxygène moléculaire :



Pour oxyder X mmoles du métal M(0), il faut introduire théoriquement :

$$X \times 0,5 n \times 0,5 = 0,25 \times X \times n \text{ mmoles d'O}_2$$

Le volume molaire étant de 24 l.mol<sup>-1</sup>, il faudra :

$$0,25 \times X \times n \times 24 = 6 \times X \times n \text{ ml d'O}_2.$$

L'air est constitué d'environ 20 % d'oxygène. Donc, le volume d'air nécessaire à l'oxydation de m mmoles de M<sup>0</sup> est :

<b>30 x X x n ml d'air</b>
----------------------------

### IV. 3. 2 - Réactivité et structure de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>"

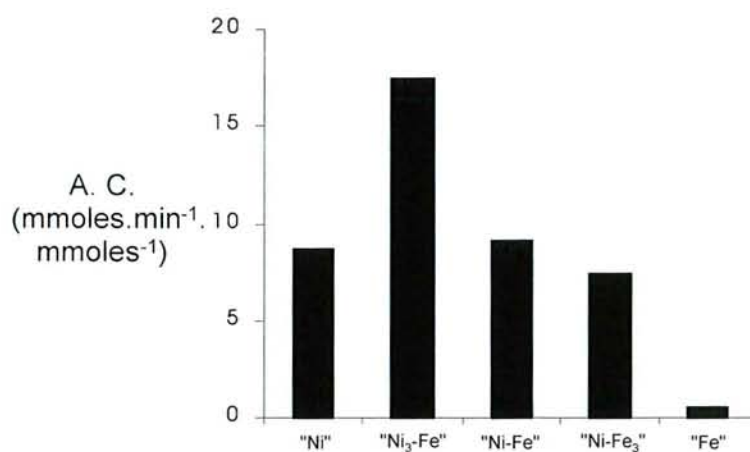
#### IV. 3. 2. 1 - Préparation et détermination de l'activité catalytique de systèmes "Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>"

Le fer et l'aluminium possèdent un certain nombre de caractéristiques communes. Une fois réduit au degré d'oxydation zéro, ces deux métaux sont facilement oxydables. Le temps nécessaire à leur réduction est beaucoup plus long que celui du nickel (4 heures pour l'aluminium, 16 heures pour le fer, 30 minutes pour le nickel). Nous pouvons donc espérer que l'association nickel-oxyde de fer serait aussi efficace que celle nickel-oxyde d'aluminium. Par ailleurs, le système monométallique "Fe" ne possède pas, tout comme le système "Al", de propriétés catalytiques à température ambiante.

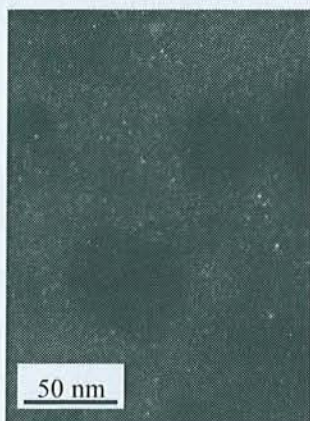
Deux sels de fer étaient à notre disposition : FeCl<sub>3</sub> et Fe(Acac)<sub>3</sub>. Dans un premier temps, Fe(Acac)<sub>3</sub> a été utilisé pour préparer les compositions bimétalliques. Sur la base de nos précédents travaux, le sel de nickel employé est Ni(OAc)<sub>2</sub>. Trois compositions ont été préparées et testées dans la réaction d'hydrogénation du styrène avec 1 % molaire de nickel : "Ni<sub>3</sub>-Fe", "Ni-Fe" et "Ni-Fe<sub>3</sub>".

Il apparaît que, comme pour les systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>", la réactivité des systèmes bimétalliques obtenus est fonction de leur composition (Graphique 11). Les catalyseurs "Ni<sub>3</sub>-Fe" et "Ni-Fe" testés juste après leur préparation et avant oxydation présentent une activité supérieure à celle d'un système "Ni" alors que le réactif "Ni-Fe<sub>3</sub>" possède une activité légèrement inférieure.

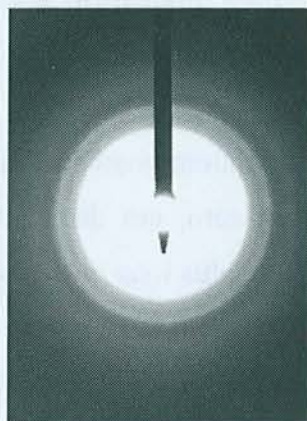
**Graphique 11 : Activités catalytiques (calculées à 5 min.) de réactifs "Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>" dans la réaction d'hydrogénation du styrène (1 % mol. de nickel)**



**Figures 117 : Micrographie champ sombre et cliché de diffraction électronique d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" après préparation**

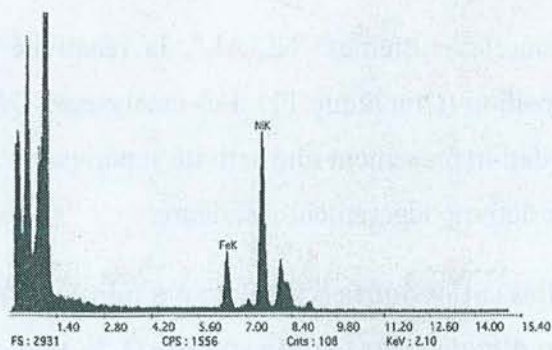


**Figure 117a**  
**Micrographie champ sombre**  
**d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe"**



**Figure 117b**  
**Cliché de diffraction électronique**  
**d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe"**

**Figure 118 : Analyse EDXS d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" après préparation**



Thin Apx		
Theoretical, Elements		
Element	Weight %	Atomic %
FeK	22.908	23.802
NiK	77.092	76.198
Total	100.000	100.000



Afin de tenter de comprendre cet ordre de réactivité, nous avons analysé la suspension "Ni<sub>3</sub>-Fe" par microscopie électronique à transmission (Figures 117 et 118). Les micrographies champ sombre montrent que le système "Ni<sub>3</sub>-Fe" se présente sous la forme de petits cristallites dont la taille est de l'ordre du nanomètre (Figure 117a). L'analyse chimique par EDXS montre une répartition homogène des deux espèces Fe et Ni et une conservation des pourcentages atomiques initiaux (Figure 118). Enfin, l'indexation des clichés de diffraction électronique indique la présence d'oxyde de fer au sein du réactif (Figure 117b) et ce bien que notre étude ait été effectuée sous atmosphère contrôlée. Des conclusions comparables ont été obtenues pour les systèmes "Ni-Fe" et "Ni-Fe<sub>3</sub>".

*⇒ Il apparaît donc que le Fe(0) initialement présent dans le système "Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>" soit en parti oxydé. A la différence des systèmes Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>", cette oxydation est incomplète ce qui peut expliquer les différences observées entre les différents types de catalyseur.*

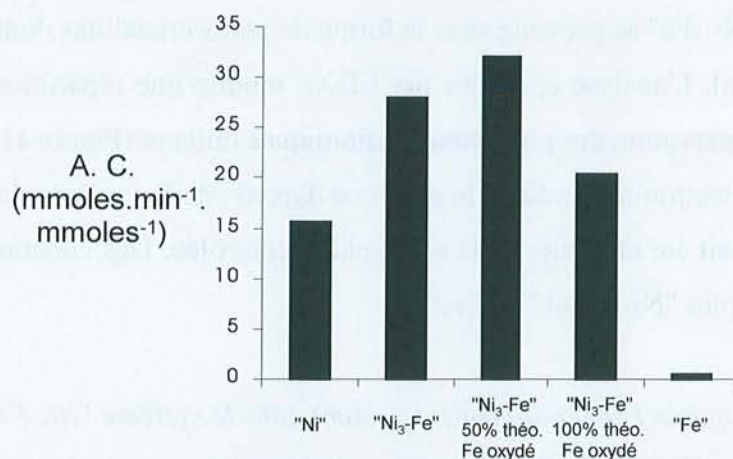
Nous avons alors envisagé d'étudier l'influence d'une introduction d'oxygène dans le milieu. Nous devons pouvoir augmenter l'état d'oxydation du fer et observer des variations de réactivité. Les résultats obtenus sont rassemblés sur les Graphiques 12a, 12b et 12c. Quelques remarques particulières peuvent être énoncées à l'examen de ces graphiques.

Comme on peut le constater, l'activité catalytique (calculée à 5 min.) du système "Ni<sub>3</sub>-Fe" est optimale pour une oxydation partielle du système (Graphique 12a). Avec les composés "Ni-Fe" et "Ni-Fe<sub>3</sub>", l'oxydation ne permet jamais d'obtenir un système performant (Graphique 12b et 12c). Notons que des analyses par microscopie électronique à transmission montre une oxydation importante du fer mais aussi la présence de NiO qui pourrait expliquer ces résultats.

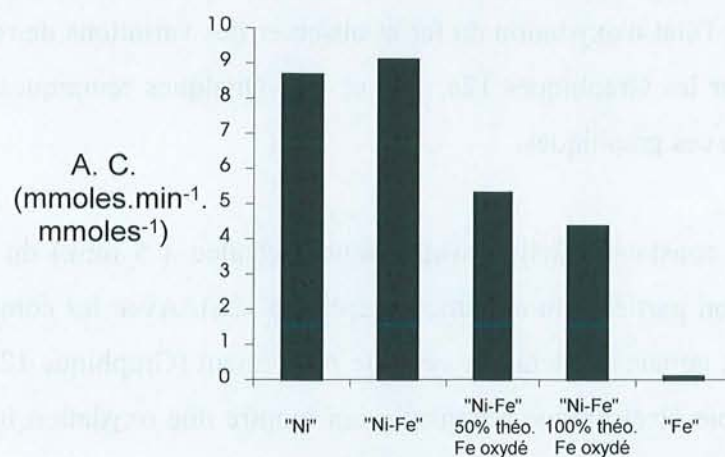
Compte tenu de ces observations, nous avons approfondi l'étude de l'oxydation du système "Ni<sub>3</sub>-Fe" en introduisant des quantités plus faibles d'air. Les résultats complémentaires obtenus sont rassemblés sur le Graphique 13.

Comme on peut immédiatement le constater, l'activité catalytique maximale est obtenue pour un système dans lequel 25 % d'oxygène moléculaire théorique ont été introduits. Le système pour lequel 10 % d'oxygène moléculaire théorique ont été introduit a en outre une activité comparable. Les activités catalytiques de ces deux systèmes (32,4 et 31,3 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup> respectivement) demeurent toutefois inférieures à celle d'un système "Ni-Al" (37,9 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>).

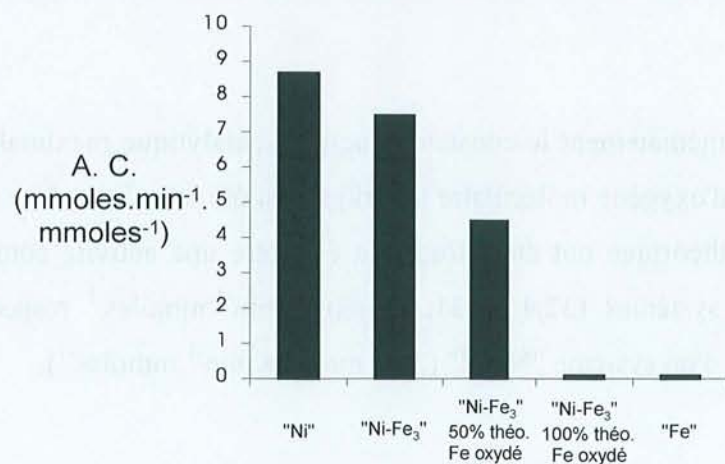
**Graphique 12a : Activités catalytiques de réactifs "Ni<sub>3</sub>-Fe" dans la réaction d'hydrogénation du styrène (0,25 % mol. de nickel)**



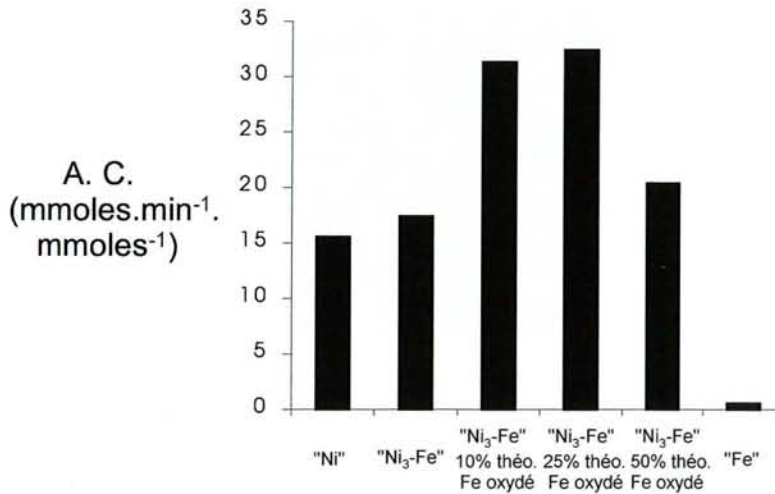
**Graphique 12b : Activités catalytiques de réactifs "Ni-Fe" dans la réaction d'hydrogénation du styrène (1 % mol. de nickel)**



**Graphique 12c : Activités catalytiques de réactifs "Ni-Fe<sub>3</sub>" dans la réaction d'hydrogénation du styrène (1 % mol. de nickel)**

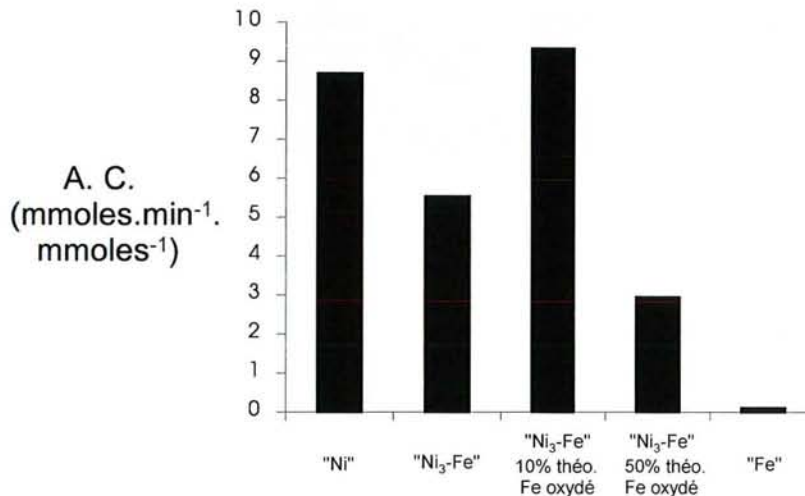


**Graphique 13 : Variation de l'activité catalytique d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" lors de la réaction d'hydrogénation du styrène (0,25 % mol.) en fonction du pourcentage d'air introduit**



Un résultat équivalent à celui observé sur le Graphique 13 est obtenu lorsque FeCl<sub>3</sub> est employé comme sel précurseur (Graphique 14).

**Graphique 14 : Variation de l'activité catalytique d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" préparé avec FeCl<sub>3</sub> lors de la réaction d'hydrogénation du styrène (1 % mol.) en fonction du pourcentage d'air introduit**

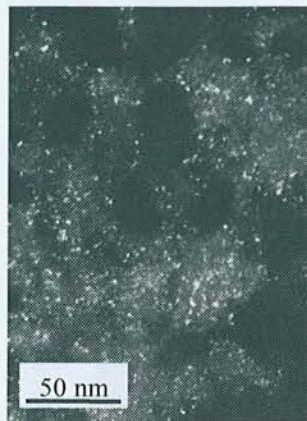


La réactivité du système est alors maximale lorsqu'une quantité d'air nécessaire à l'oxydation de 10 % de fer a été additionnée.

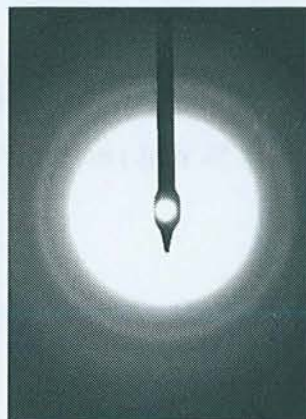
L'étude par microscopie électronique à transmission d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" (préparé à partir de Fe(Acac)<sub>3</sub>) pour lequel 10 % d'oxygène moléculaire théorique ont été introduit (Figures 119 et 120)



**Figure 119 : Micrographie champ sombre d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" après oxydation théorique de 10 % du fer**



**Figure 120 : Cliché de diffraction électronique d'un système "Ni<sub>3</sub>-Fe" après oxydation théorique de 10 % du fer**



révèle que malgré l'oxydation partielle, les pourcentages atomiques initiaux des deux éléments sont conservés. Les micrographies champ sombre montrent une amélioration de l'état de cristallisation des particules de nickel, ces dernières conservant une taille de l'ordre du nanomètre (Figure 119). Cette cristallisation s'explique sans doute par la formation d'oxyde de fer. L'analyse des clichés de diffraction électronique confirme cette hypothèse mais montre également la présence d'oxyde de nickel NiO (Figure 120).

*⇒ Il apparaît donc que l'oxydation sélective du Fe(0) en présence de Ni(0) est difficile à mettre en œuvre en employant comme agent oxydant l'oxygène de l'air. Une partie des clusters de nickel est systématiquement transformée en oxyde. L'utilisation d'un oxydant plus sélectif devrait permettre un accroissement plus important de l'activité catalytique des systèmes nickel-fer.*

#### IV . 3 . 2 . 2 - Conclusion

Comme cela avait été observé avec les réactifs à base de nickel et d'aluminium, l'association de clusters de Ni(0) et d'un oxyde de fer préparé *in situ* à partir de Fe(0), permet l'obtention d'un système bimétallique présentant une activité très supérieure à celle d'un système "Ni" dans la réaction d'hydrogénation du styrène. Le système "Ni<sub>3</sub>-Fe" se révèle le plus efficace mais d'activité inférieure à celle de "Ni-Al".

Le fer au degré d'oxydation zéro étant plus stable que l'aluminium (0), la préparation de systèmes nickel-oxyde de fer nécessite une transformation sélective du Fe(0) par introduction dans le milieu réactionnel d'un agent oxydant. Les clusters de nickel étant également sensibles à l'oxydation, il est nécessaire de limiter le volume d'air introduit et donc la proportion de fer pour obtenir un réactif très efficace. Cependant, même dans ces conditions, il est difficile d'oxyder sélectivement Fe(0) sans oxyder Ni(0). De plus, l'oxydation spontanée du Fe(0) n'est pas obtenue quantitativement à la différence de celle de Al(0). Les systèmes "Ni<sub>x</sub>-Fe<sub>y</sub>" (oxydés ou non) ne se révèlent donc pas supérieur aux systèmes "Ni<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>".

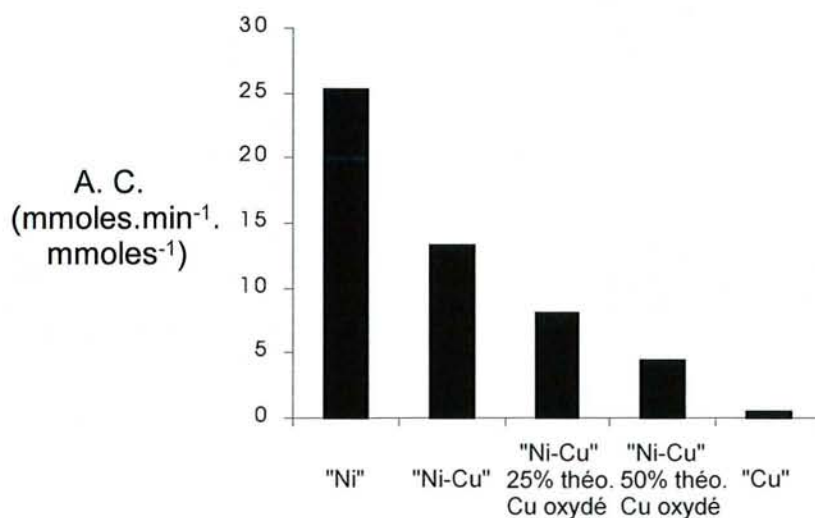
Compte tenu des problèmes d'oxydations sélectives rencontrés ci-dessus, nous nous sommes intéressés à des systèmes bimétalliques incluant du nickel et du cuivre, lequel ne s'oxyde pas spontanément dans le milieu.

### IV. 3. 3 - Réactivité et structure du système "Ni-Cu"

Le cuivre, contrairement à l'aluminium et au fer, est relativement stable lorsqu'il est réduit au degré d'oxydation zéro. Son temps de réduction est par ailleurs plus court que celui du nickel (15 min. pour le cuivre, 30 min. pour le nickel). On pouvait donc s'attendre à obtenir des systèmes "Ni<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>" peu ou pas oxydés.

Nous avons donc préparé des systèmes "Ni-Cu" à base de Ni(OAc)<sub>2</sub> et de Cu(Acac)<sub>2</sub>. Ces systèmes ont ensuite été oxydés de façon identique à celle utilisée pour les systèmes nickel-fer, c'est à dire par introduction d'air. Les réactivités des différents systèmes non oxydés et oxydés obtenus ont enfin été déterminées lors de la réaction d'hydrogénation du styrène. Les résultats de notre étude sont rassemblés sur le Graphique 15.

**Graphique 15 : Activités catalytiques (calculées à 5 min.) de réactifs "Ni-Cu" lors de la réaction d'hydrogénation du styrène (0,25 % molaire de nickel)**



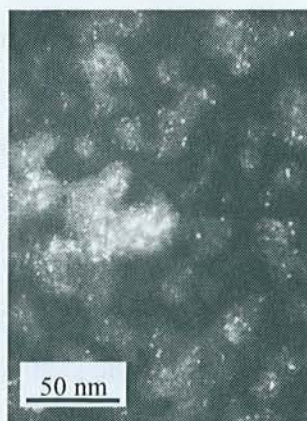
Le système "Ni-Cu" testé juste après préparation présente une activité catalytique deux fois plus faible que celle d'un système "Ni" (A.C. respectivement 13,2 et 25,2 mmoles.min<sup>-1</sup>.mmoles<sup>-1</sup>). Ce résultat permet de conclure qu'il n'existe pas d'effet de synergie entre le nickel et le cuivre dans le catalyseur. L'addition d'air dans le milieu réactionnel entraîne quant à elle une diminution de la réactivité d'autant plus importante que la quantité d'air ajoutée est importante. Pour tenter de comprendre cette diminution d'activité, nous avons analysé par microscopie électronique à transmission les différents catalyseurs



**Figure 121 : Micrographies champ sombre d'un système "Ni-Cu" avant et après oxydation théorique de 25 % du cuivre**

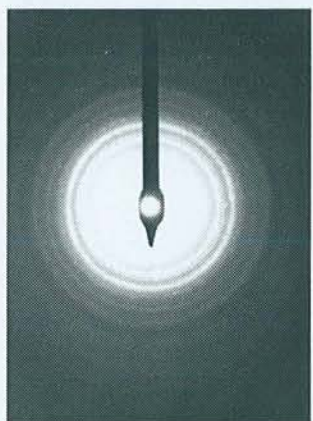


**Figure 121a**  
**"Ni-Cu" après préparation**

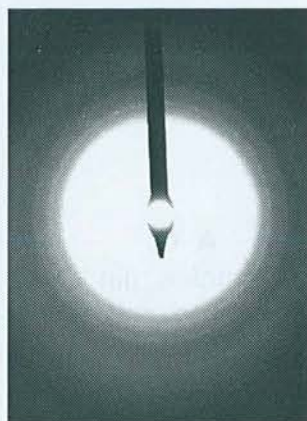


**Figure 121b**  
**"Ni-Cu" après oxydation théorique de 25 % du cuivre**

**Figure 122 : Clichés de diffraction électronique "Ni-Cu" avant et après oxydation théorique de 25 % du cuivre**



**Figure 122a**  
**"Ni-Cu" après préparation**



**Figure 122b**  
**"Ni-Cu" après oxydation théorique de 25 % du cuivre**

préparés. La Figure 121 présente les micrographies champ sombre de systèmes "Ni-Cu" avant et après addition d'air.

Avant oxydation, l'analyse MET montre un non-respect des pourcentages métalliques de synthèse.

Trois phases distinctes ont pu être observées :

- Particules isolées (96 % de Cu et 4 % de Ni)
- Nanoparticules (96 % Ni et 4 % Cu, taille moyenne : 2,5 nm)
- Agrégats (87 % Cu et 13 % Ni, taille moyenne : 5 à 7 nm)

Un excès de sodium est également observable au niveau des particules de nickel. En revanche, cet élément est quasi inexistant autour du cuivre. Aucune trace d'oxyde n'est détectée lors de l'indexation des clichés de diffraction (Figure 122a). La très grande inhomogénéité du système entraîne sans doute une diminution de la stabilité des clusters de nickel et explique sans doute sa réactivité plus faible que celle d'un réactif "Ni".

Les micrographies champ sombre du système "Ni-Cu" après addition d'air présentent des différences morphologiques assez nettes avec celles du système obtenu après préparation. La phase constituée de particules de cuivre isolées a disparu. Les clichés de diffraction électronique indiquent que la phase composée majoritairement de cuivre contient de l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Figure 122b). Enfin, les analyses EELS montrent la présence d'oxyde de nickel dans la phase correspondante.

*⇒ L'addition d'air dans le milieu réactionnel entraîne une oxydation simultanée du cuivre et du nickel. D'un point de vue réactivité, cela se traduit par une baisse d'activité catalytique du système "Ni-Cu".*

#### **IV. 3. 4 - Conclusion**

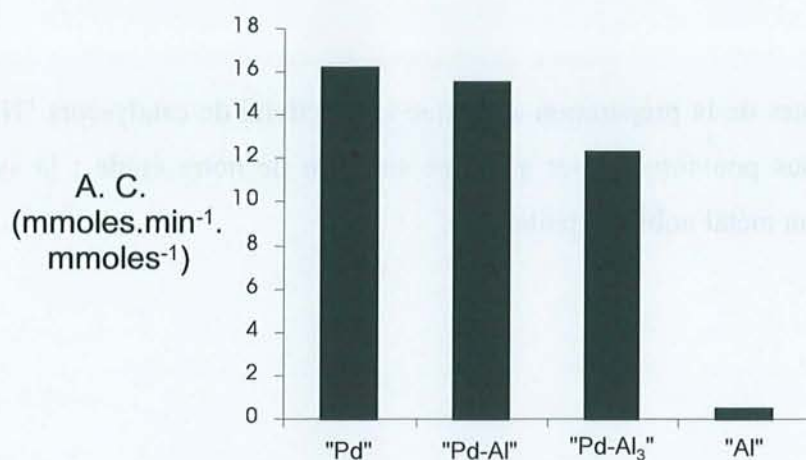
Par oxydation sélective du fer à l'aide d'oxygène atmosphérique, nous avons pu préparer des systèmes bimétalliques nickel-oxyde de fer qui présentent une réactivité beaucoup plus importante que celle des catalyseurs "Ni" ou "Fe". Du fait de la sensibilité des clusters de nickel à l'oxydation, la préparation de ces systèmes est plus délicate que celle des réactifs "Ni-Al" et nécessite un contrôle du volume d'air introduit.

Cette méthode de préparation n'est applicable à d'autres systèmes bimétalliques que si l'élément associé au nickel présente un caractère oxophile supérieur à ce dernier. Il n'a donc pas été possible de préparer un système nickel-oxyde de cuivre présentant les mêmes caractéristiques que les systèmes "Ni<sub>3</sub>-Fe" et "Ni-Al".

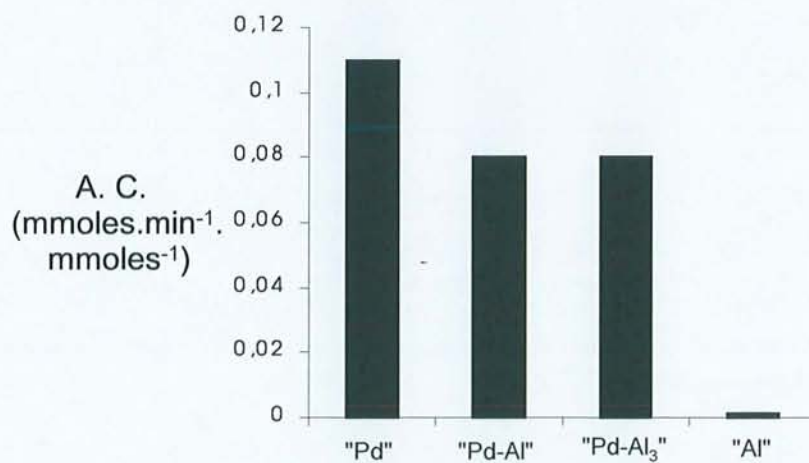
Les caractéristiques de la préparation ainsi que la réactivité de catalyseurs "Ni-M<sub>x</sub>" (x = 1 ou 3) ayant été déterminé, nous pouvons passer à l'étape suivante de notre étude : la synthèse de clusters bimétalliques à partir d'un métal noble, le palladium.



**Graphique 16 : Réactivité des systèmes "Pd", "Al", et "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" dans la réaction d'hydrogénation du styrène (0,25 % mol.)**



**Graphique 17 : Réactivité des systèmes "Pd", "Al" et "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" dans la réaction d'hydrogénation du cyclooctène (5 % mol.)**



## IV . 4 - Etude de systèmes du type "Pd-M" (M = Al, Cu)

### IV . 4 . 1 - Introduction

Le palladium, malgré son coût relativement élevé, est un métal très fréquemment utilisé en synthèse organique et en catalyse.<sup>251</sup> Ce métal, une fois réduit au degré d'oxydation zéro, est extrêmement stable vis-à-vis de nombreux oxydants tels que l'eau ou l'oxygène de l'air.

Nous avons souhaité vérifier si, en l'associant à un oxyde formé *in situ*, il était possible d'accroître son activité catalytique de manière similaire à l'étude précédemment réalisée sur le nickel. Nous avons choisi comme élément oxydable d'une part l'aluminium, qui s'oxydera de façon spontanée, et d'autre part le cuivre qu'il sera possible d'oxyder *a posteriori*.

### IV . 4 . 2 - Réactivité et structure de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en une étape

Nous avons préparé deux réactifs à partir de Pd(OAc)<sub>2</sub> et Al(Acac)<sub>3</sub> : "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>". Les activités de ces deux catalyseurs ont été déterminées dans :

- L'hydrogénation du styrène en employant 0,25 % molaire de palladium
- L'hydrogénation du cyclooctène en employant 5 % molaire de palladium

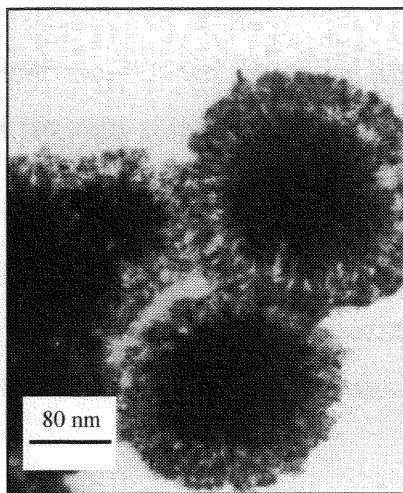
Les Graphiques 16 et 17 rassemblent les résultats issus de l'étude de différents systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" ainsi que de systèmes "Pd" et "Al" (Les activités catalytiques déterminées lors de l'hydrogénation du styrène et du cyclooctène ont été calculées respectivement après 5 et 10 minutes de réaction).

Quelle que soit la charge en aluminium utilisée, les résultats sont décevants. Que ce soit dans la réaction d'hydrogénation du styrène ou du cyclooctène, les systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" sont moins réactifs que le palladium seul. L'activité catalytique de tous les systèmes bimétalliques est inversement proportionnelle à la teneur en aluminium.

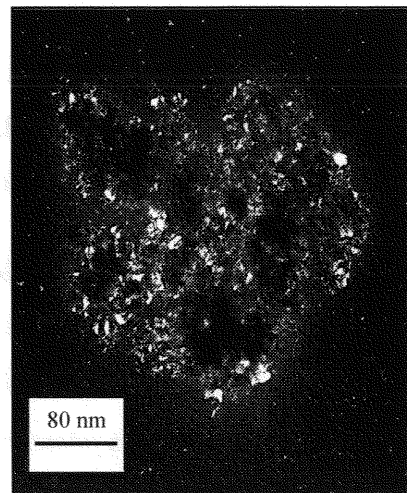
Afin de comprendre pourquoi l'association palladium-oxyde d'aluminium ne permettait pas d'obtenir un système plus actif, nous avons réalisé une étude par microscopie électronique à transmission.

<sup>251</sup> Cornils, B. ; Herrmann, W.A., Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds : A Comprehensive Handbook in Two Volumes, Ed. VCH Publishers, New-York, 1996.

**Figure 123 : Micrographies fond clair de systèmes "Pd-Al" et champ sombre de systèmes "Pd-Al<sub>3</sub>"**

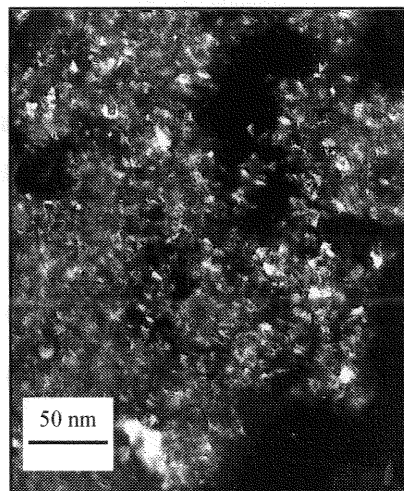


**Figure 123a  
"Pd-Al"**



**Figure 123b  
"Pd-Al<sub>3</sub>"**

**Figure 124 : Micrographie champ sombre d'un système "Pd"**





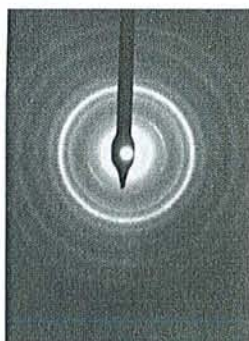
Les micrographies des systèmes "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" sont rassemblées Figure 123. La Figure 124 décrit un système "Pd".

L'analyse de ces micrographies permet de comprendre la faible réactivité des systèmes palladium-aluminium. Contrairement au système "Ni-Al", le réactif "Pd-Al" se présente sous la forme de particules bien cristallisées formant des amas sphériques. Trois phases métalliques distinctes ont pu être observées :

- Une phase à l'intérieur des amas constituée exclusivement de palladium
- Une phase à l'extérieur des amas constituée exclusivement d'aluminium
- Une phase en périphérie des amas constituée de 85 % de palladium et de 15 % d'aluminium

L'aluminium se présente sous la forme d'une matrice amorphe et le palladium est cristallisé dans la structure cubique face centré (Figure 125).

**Figure 125 : Cliché de diffraction électronique des amas de palladium d'un système "Pd-Al"**



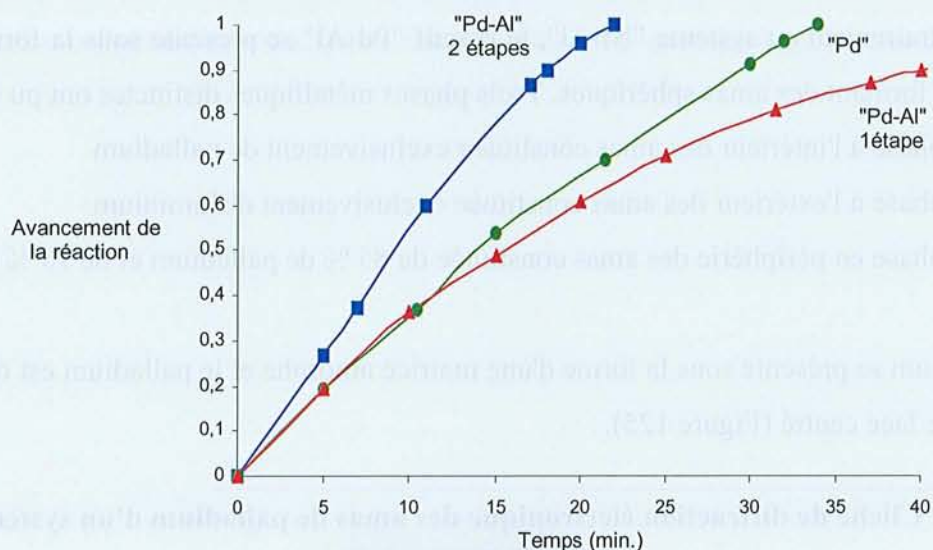
Le système "Pd-Al<sub>3</sub>" est quant à lui constitué de particules mieux dispersées. Deux phases sont toutefois identifiables :

- La première est constituée de clusters cristallisés comprenant 95 % de palladium et 5 % d'aluminium
- La seconde est amorphe et est constituée de 77 % de palladium et de 23 % d'aluminium

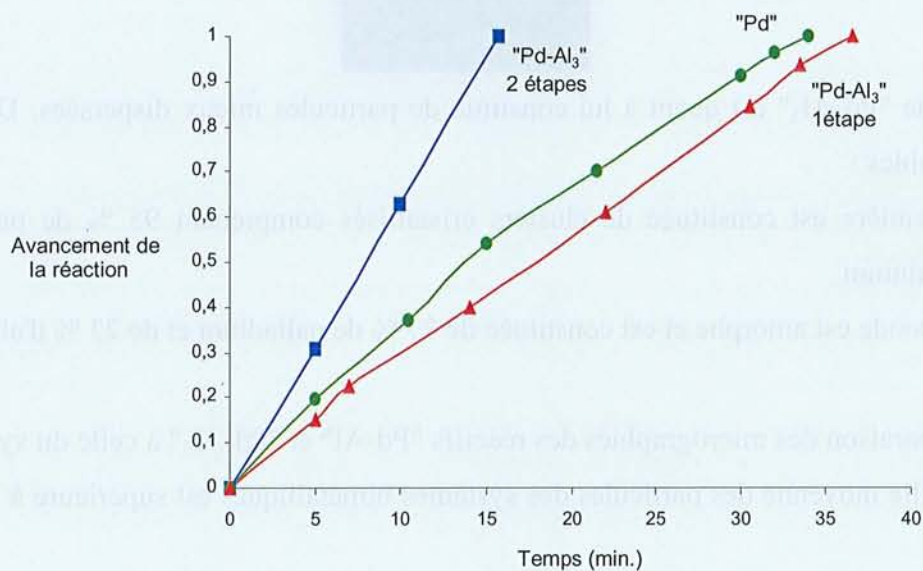
Une comparaison des micrographies des réactifs "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" à celle du système "Pd" nous indique que la taille moyenne des particules des systèmes bimétalliques est supérieure à celle du système monométallique.

L'hétérogénéité des particules constitutives des systèmes bimétalliques "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" est à rapprocher des temps de réduction des deux métaux. La transformation de Pd(II) en Pd(0) s'opère avant l'addition de l'alcoolate activant. Les clusters de palladium se forment donc très rapidement et leur taille augmente (par

**Graphique 18a : Hydrogénation du styrène à l'aide de systèmes "Pd-Al" préparés en une et deux étapes (0,25 % mol.)**



**Graphique 18b : Hydrogénation du styrène à l'aide de systèmes "Pd-Al<sub>3</sub>" préparés en une et deux temps (0,25 % mol.)**



agglomération, diffusion ou frittage) avant que la matrice d'aluminium oxydé ne se soit formée. Afin de contourner ce problème, nous avons décidé de préparer les réactifs palladium-oxyde d'aluminium en deux temps, comme nous l'avons déjà effectué pour les systèmes "Ni-Al".

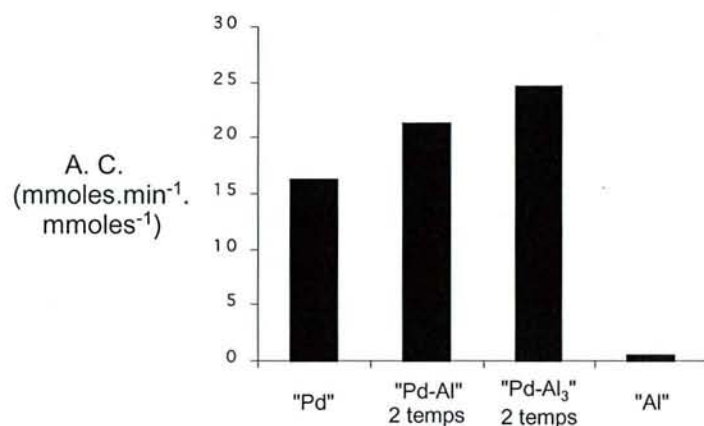
#### ***IV. 4. 3 - Réactivité et structure de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes***

Pour préparer ces systèmes, nous avons tout d'abord procédé à la réduction du sel d'Al(III) en Al(0). Le sel de palladium est introduit après oxydation spontanée de l'aluminium. L'activité de deux catalyseurs "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" ainsi obtenus a été déterminée dans les réactions d'hydrogénation du styrène (0,25 % molaire de palladium) et du cyclooctène (5 % molaire de palladium).

**Réactivité vis-à-vis du styrène de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes** : L'avancement réactionnel des réactions d'hydrogénation est décrit sur les Graphiques 18a et 18b.

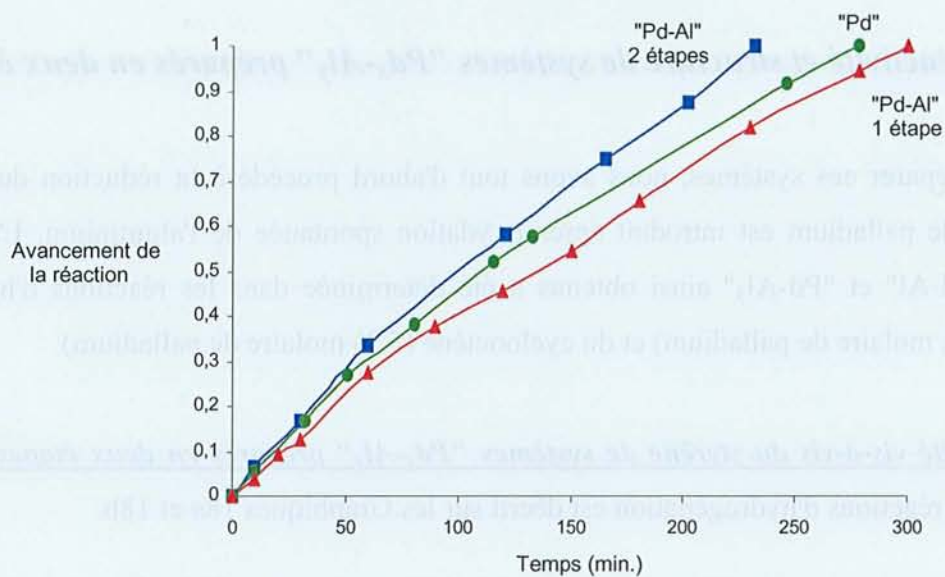
Alors que les catalyseurs préparés en une étape sont moins réactifs que les systèmes "Pd", ceux préparés en deux étapes permettent l'hydrogénation catalytique du styrène dans des temps réactionnels beaucoup plus courts que ceux obtenus avec le système monométallique. Avec le catalyseur au palladium, l'hydrogénation est totale en 34 minutes alors qu'elle ne nécessite que 22 et 16 minutes avec respectivement les systèmes "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" préparés en deux étapes. Nous avons également comparé l'activité catalytique des systèmes préparés en deux étapes (Graphique 19).

**Graphique 19 : Activités catalytiques de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes dans la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène (0,25 % mol.)**

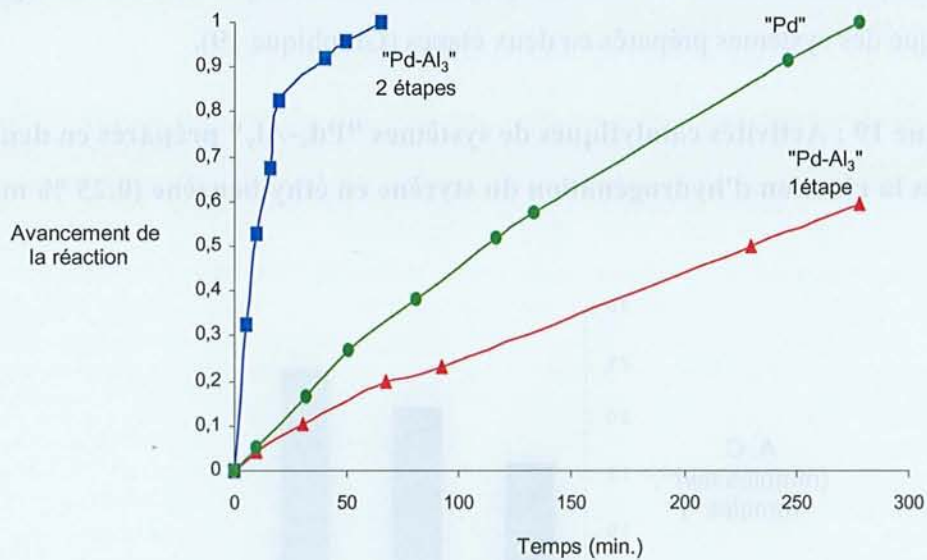




**Graphique 20a : Hydrogénation du cyclooctène à l'aide de systèmes "Pd-Al" préparés en une et deux étapes (5 % mol.)**



**Graphique 20b : Hydrogénation du cyclooctène à l'aide de systèmes "Pd-Al<sub>3</sub>" préparés en une et deux étapes (5 % mol.)**

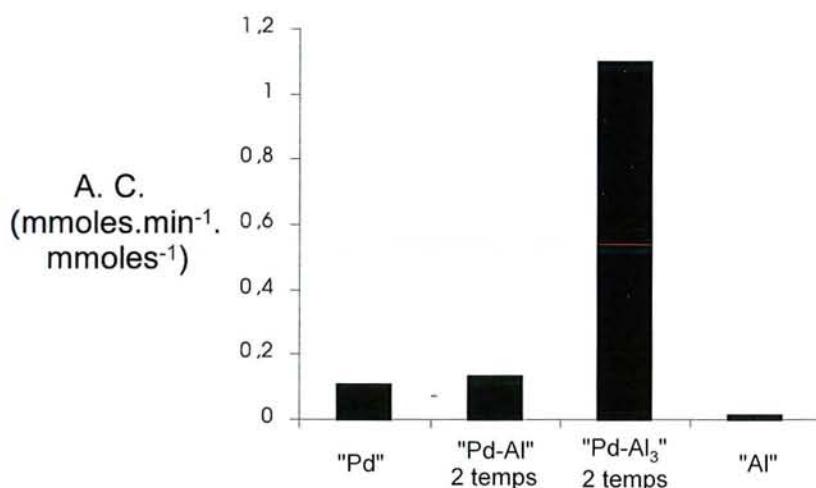


L'association palladium-oxyde d'aluminium permet d'accroître la réactivité des clusters de palladium. Dans la réaction d'hydrogénation du styrène, une augmentation de la charge en aluminium permet l'obtention des systèmes les plus actifs.

**Réactivité vis-à-vis du cyclooctène de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes** : Le suivi des réactions réalisées avec les catalyseurs "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" est présenté sur les Graphiques 20a et 20b.

A nouveau, les catalyseurs bimétalliques préparés en deux étapes se révèlent plus actifs que le système employant le palladium seul, ou que les systèmes préparés en une étape. La réactivité du catalyseur "Pd-Al<sub>3</sub>" est à nouveau particulièrement impressionnante. Son activité catalytique est près de dix fois supérieure à celle d'un système "Pd" (Graphique 21).

**Graphique 21 : Activités catalytiques de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes dans la réaction d'hydrogénation du cyclooctène en cyclooctane (5 % mol.)**

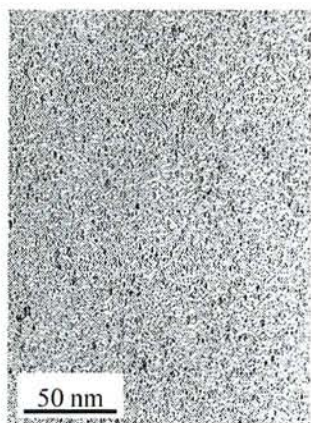


**Etude structurale de systèmes "Pd<sub>x</sub>-Al<sub>y</sub>" préparés en deux étapes** : Les différences d'activité entre les systèmes préparés en une et deux étapes devaient certainement se traduire par une différence de morphologie des particules. L'observation des micrographies présentées Figure 126 permet de le vérifier.

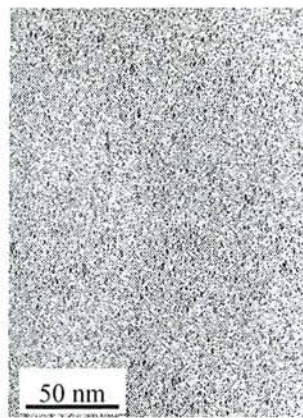
Pour les deux systèmes, l'étude MET montre une parfaite conservation des pourcentages métalliques de départ. Les systèmes "Pd-Al<sub>3</sub>" sont constitués de 73,6 % d'aluminium et de 26,4 % de palladium et les systèmes "Pd-Al" de 51,1 % d'aluminium et de 48,9 % de palladium. Les images fond clair obtenues sont caractéristiques de particules de très faibles tailles (inférieures à 1 nm). Enfin, bien

que les clichés de diffraction électronique soient très diffus, il est possible d'identifier la présence de palladium de structure cfc.

**Figure 126 : Micrographies fond clair de systèmes "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" préparés en deux étapes**



**Figure 126a**  
"Pd-Al"



**Figure 126b**  
"Pd-Al<sub>3</sub>"

⇒ Sur le modèle des systèmes "Ni-Al", nous avons pu préparer des catalyseurs "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" présentant une activité bien supérieure à celle des clusters monométalliques "Pd" et "Al". Cependant, en raison de la différence des temps de réduction entre les sels métalliques, il est nécessaire d'effectuer une réduction successive des deux métaux afin d'obtenir des réactifs homogènes possédant des propriétés optimales.

Ces résultats confirment nos hypothèses quant à l'amélioration d'activité catalytique des systèmes "Ni-Al". En effet, compte tenu des éléments structuraux que nous possédons, il apparaît que la formation d'une matrice d'oxyde d'aluminium nanométrique permet l'obtention d'un catalyseur hautement divisé à haute activité catalytique.

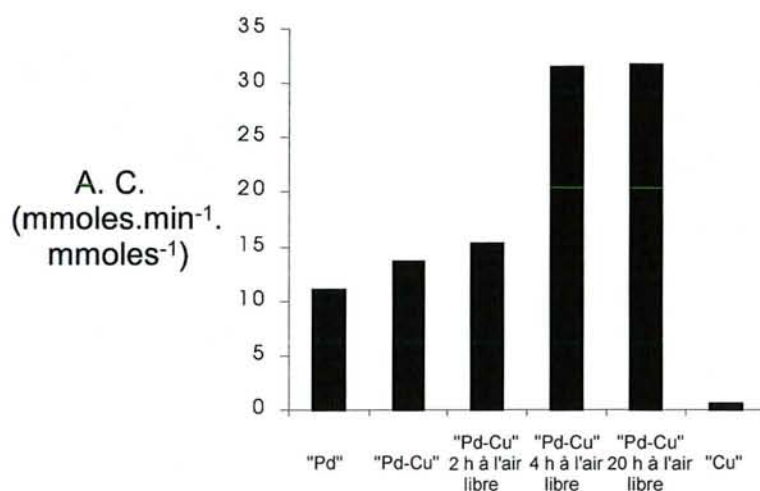
A partir de ces résultats, nous avons tenté de généraliser ce principe de genèse de catalyseur à d'autres supports oxydes et nous avons choisi d'étudier des systèmes "Pd-Cu". Les deux métaux envisagés ont des cinétiques de réduction comparable ce qui nous laissait espérer la possibilité d'obtenir dans un premier temps une phase homogène "Pd-Cu". Par ailleurs, compte tenu de leur grande différence de stabilité vis-à-vis de l'oxydation, on pouvait espérer dans un second temps pouvoir oxyder sélectivement le cuivre sans oxyder le palladium.



#### IV. 4. 4 - Réactivité et structure du système "Pd-Cu"

Nous avons préparé un système "Pd-Cu" à partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  et de  $\text{Cu}(\text{Acac})_3$ . Nous avons étudié sa réactivité, avant et après oxydation du cuivre, dans la réaction d'hydrogénation du styrène en employant 0,25 % molaire de palladium par rapport au substrat. Le palladium étant stable en conditions aérobies, nous avons préparé le réactif palladium - oxyde de cuivre par une simple oxydation à l'air libre. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Graphique 22.

**Graphique 22 : Réactivités de systèmes "Pd-Cu" vis-à-vis du styrène (0,25 % mol.)**

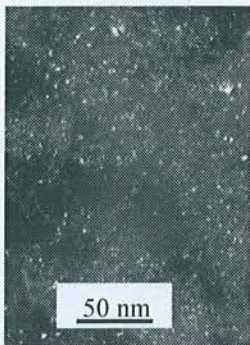


Un système "Pd-Cu" non oxydé présente une activité comparable à celle d'un catalyseur "Pd" classique ce qui montre, comme avec les catalyseurs "Pd-Al", qu'il n'y a pas de synergie entre les métaux et que l'activité du palladium n'est pas accrue en présence de cuivre.

Après deux heures d'oxydation à l'air libre, la réactivité du système a peu évolué et n'est que légèrement supérieure à celle d'un système monométallique. En revanche, une exposition à l'air pendant 4 heures provoque une augmentation très importante de son activité catalytique (A.C. = 11,05 et 31,57  $\text{mmoles}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmoles}^{-1}$  respectivement pour les systèmes "Pd" et "Pd-Cu" oxydé). Un accroissement de la durée d'oxydation n'entraîne pas de nouvelle évolution de l'activité catalytique. Comme à l'accoutumée, on pouvait envisager des modifications structurales pour expliquer ces différences de réactivité.

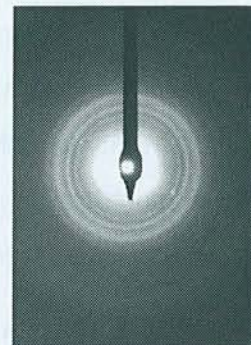
Nous avons donc cherché à confirmer la présence d'oxyde de cuivre en étudiant par microscopie électronique à transmission des systèmes "Pd-Cu" laissés à l'air libre. Les micrographies champ sombre des deux systèmes oxydé et non oxydé sont représentées sur la Figure 127.

**Figure 127 : Micrographies champ sombre et clichés de diffraction électronique de systèmes "Pd-Cu" avant et après oxydation du cuivre**



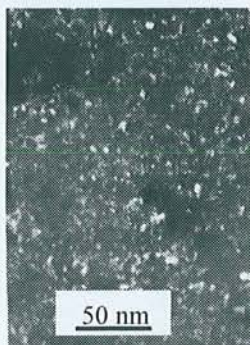
**Figure 127a**

**Micrographie champ sombre de systèmes "Pd-Cu" après préparation**



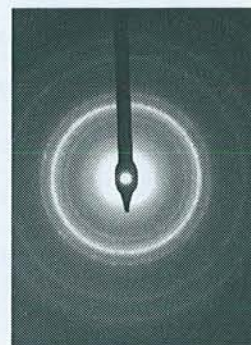
**Figure 127b**

**Cliché de diffraction électronique de systèmes "Pd-Cu" après préparation**



**Figure 127c**

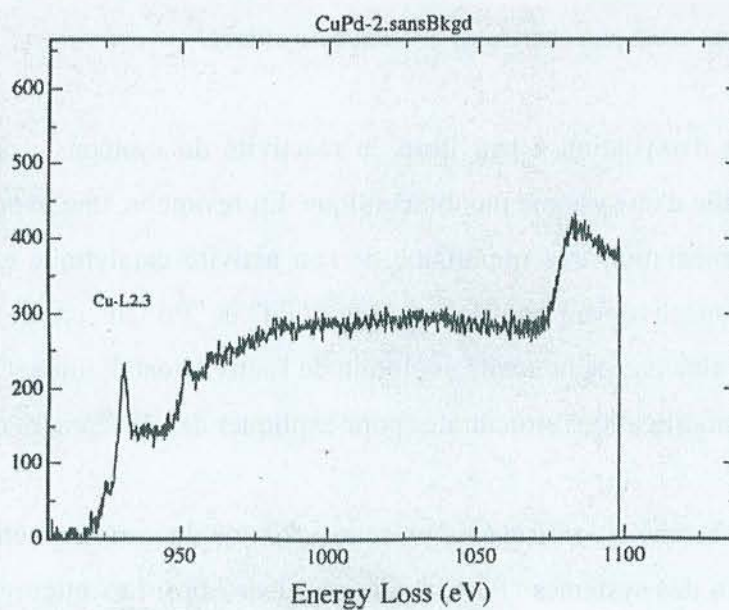
**Micrographie champ sombre de systèmes "Pd-Cu" après oxydation du cuivre**



**Figure 127d**

**Cliché de diffraction électronique de systèmes "Pd-Cu" après oxydation du cuivre**

**Figure 128 : Analyse EELS d'un système "Pd-Cu" après oxydation du cuivre**





Après préparation, le catalyseur "Pd-Cu" comprend deux phases contenant chacune les deux éléments Pd et Cu :

- La première comporte des agrégats formés de 68 % de palladium et de 32 % de cuivre
- La seconde de nanoparticules ( $\approx 2$  nm) comportant formées de 39 % de palladium et de 61 % de cuivre

Bien que cette répartition ne soit pas homogène, elle a peu d'influence sur l'activité catalytique. L'étude MET montre également qu'il n'y a pas d'agglomération des clusters de palladium (Figure 127a). Il a été très difficile d'obtenir des clichés de diffraction électronique des zones contenant majoritairement du palladium en raison de leur épaisseur importante. En revanche, l'obtention d'un cliché caractéristique de la zone contenant 61 % de cuivre et 39 % de palladium fut possible (Figure 127b). Il se présente sous la forme d'anneaux très fins, signe de la présence de particules de petites tailles. Aucune trace de cuivre cfc n'a pu être identifiée, alors que celui-ci est présent dans un système "Cu". Les analyses par perte d'énergie EELS confirment l'absence d'oxyde de cuivre.

Après oxydation du système "Pd-Cu", l'image champ sombre représentée Figure 127c montre l'existence de particules dont la taille moyenne est de l'ordre de 2 nm. L'analyse EDXS indique que la répartition n'est pas homogène. Deux zones distinctes sont observables : La première comporte 57 % palladium et 43 % cuivre, la seconde 65 % palladium et 35 % cuivre. Cela correspond sensiblement à ce que nous avons observé précédemment.

Aucune trace de cuivre métallique ou oxydé n'a pu être observée par diffraction électronique (Figure 127d). De plus, aucune forme classique du palladium ne peut être indexé. En revanche, les analyses par perte d'énergie (EELS) permettent de mettre en évidence la présence d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Figure 128).

*⇒ Un système comportant du palladium métallique inséré dans une matrice d'oxyde de cuivre semble donc bien avoir été préparé. Une fois de plus, nous confirmons les hypothèses émises lors de l'étude des systèmes "Ni-Al".*

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



## IV – 5 : Conclusion

En nous basant sur l'étude réalisée avec le système "Ni-Al", nous avons mis au point deux protocoles de préparation de systèmes bimétalliques de composition homogène tant au niveau de la taille que de la structure et présentant une stabilité importante vis-à-vis des phénomènes d'agréations et de frittages. La première méthode comprend une préparation de nanoparticules bimétalliques suivie d'une oxydation sélective d'un des deux métaux. La seconde consiste en la germination et la croissance d'une phase métallique sur des agrégats d'oxydes possédant une taille nanométrique. Notons que la première méthode n'est applicable que lorsque les deux métaux de la combinaison présentent des tendances différentes à l'oxydation.

Ces deux méthodes de préparation complémentaires ont permis la synthèse de systèmes " $Ni_x-Al_y$ ", " $Ni_x-Fe_y$ ", " $Pd_x-Al_y$ " et "Pd-Cu" présentant des réactivités supérieures à celles des catalyseurs monométalliques correspondants. Les compositions optimales des réactifs bimétalliques varient suivant la nature des métaux. Elles permettent d'atteindre des activités catalytiques supérieures à  $30 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$  lors de la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène.

Ces résultats ont conduit au dépôt de deux brevets décrivant les procédés de préparation de particules métalliques ultrafines associées à un oxyde et leur utilisation en catalyse d'hydrogénation.<sup>252</sup>

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

<sup>252</sup> Dubois, J.M. ; Fort, Y. ; Tillement, O., Brevet Français n° 97.11814, 23/09/1997, demande d'extension PCT/FR98/01967, 15/09/1998. Dubois, J.M. ; Fort, Y. ; Tillement, O., Brevet Français n° 98.13113, 20/10/1998, demande d'extension PCT/FR99/02492, 18/10/1999.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**- Conclusion Générale -**



## - Conclusion Générale -

Dans un premier temps, nous avons montré dans ce mémoire qu'en jouant sur les différents paramètres de préparation des réactifs "Ni" (nature du sel précurseur, de l'alcoolate activant, du solvant, de la température de chauffage et du temps de chauffage), il était possible de préparer des particules de taille et de structure différente et nous avons observé une corrélation directe entre la réactivité de nos systèmes et la morphologie ainsi que la structure des clusters de nickel qui la composent.

Nous avons également déterminé qu'à l'issue de la préparation, les particules de nickel se trouvent dans une structure hexagonale compacte inhabituelle pour des clusters de nickel. Ces particules sont plus réactives que les clusters de nickel classiques de structure cubique face centrée.

Nous avons enfin montré qu'en chauffant un système "Ni" pendant vingt heures après sa préparation, les particules de nickel se trouvent dans un état amorphe, intermédiaire entre les structures hc et cfc et qu'elles possèdent alors l'activité catalytique la plus importante.

Dans un deuxième temps, en nous basant sur la préparation des systèmes "Ni", nous avons mis au point deux protocoles de préparation de systèmes bimétalliques de composition homogène tant au niveau de la taille que de la structure et présentant une stabilité importante vis-à-vis des phénomènes d'agrégaions et de frittages. La première méthode comprend une préparation de nanoparticules bimétalliques suivie d'une oxydation sélective d'un des deux métaux. La seconde consiste en la germination et la croissance d'une phase métallique sur des agrégats d'oxydes possédant une taille nanométrique.

Une étude structurale des clusters composant les réactifs préparés selon la première méthode nous a permis de montrer que ces derniers se présentaient sous la forme de particules de nickel d'une taille subnanométrique à nanométrique, entourées par une matrice d'alumine formée *in situ* (Figure 129a). Celle-ci augmente la dispersion des clusters de nickel, les empêche de s'agglomérer et limite les phénomènes de frittage. Les systèmes préparés selon le second mode opératoire s'apparentent plus à un catalyseur déposé sur une alumine nanométrique, laquelle présente des propriétés protectrices similaires à celle énoncées ci-dessus pour la matrice d'alumine (Figure 129b).



Figure 129 : Représentations schématiques de systèmes bimétalliques préparés selon le premier (Figure 129a) et le second protocole (Figure 129b)

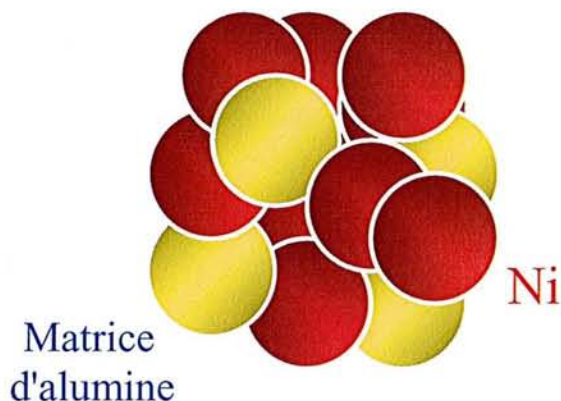


Figure 129a

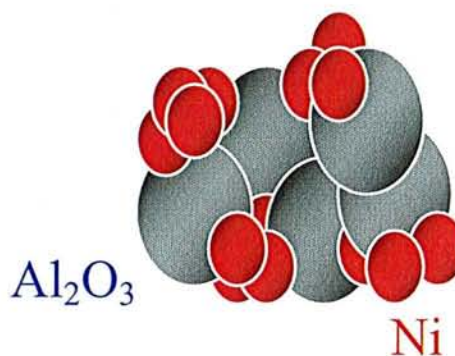


Figure 129b

Ces deux méthodes de préparations complémentaires ont permis la synthèse de systèmes " $Ni_x-Al_y$ ", " $Ni_x-Fe_y$ ", " $Pd_x-Al_y$ " et " $Pd-Cu$ " présentant des réactivités supérieures à celles des catalyseurs monométalliques correspondants dans les réactions d'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés. Par ailleurs, un système " $Ni-Al$ " préparé selon le premier protocole a permis, pour la première fois, de réaliser des réactions de réduction et de couplage de dérivés halogénés dans des conditions catalytiques (10 % mol. de nickel par rapport au substrat) avec de très bons rendements.

Notons enfin que la composition des systèmes bimétalliques ainsi obtenus est facile à contrôler par simple variation des quantités de sels précurseurs introduits lors de la préparation.

Le principe de préparation et la nature des systèmes obtenus se révèlent très intéressants. La plupart des catalyseurs n'exercent leur activité maximale que lorsqu'ils existent sous la forme de nanoparticules. A cela s'ajoute un problème de préservation et/ou de régénération de ces particules ultrafines. Les réactifs bimétalliques préparés ici présentent ces caractéristiques et les résultats obtenus au cours de cette étude permettent d'envisager de nombreuses autres applications en chimie organométallique mais également dans le domaine des matériaux. Les particules ultrafines présentent en effet des propriétés originales (mécaniques, magnétiques, optiques...) et complémentaires de celles des matériaux classiques.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**- Partie Expérimentale -**



# - Partie Expérimentale -

## I - Introduction générale

S.C.D. - U.N.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### I. 1 - Produits chimiques

Nous avons utilisé l'hydrure de sodium Fluka (60 à 65% dans une huile minérale). Avant utilisation, l'hydrure est lavé trois fois par le solvant utilisé pour la réaction. Son titre exact a été déterminé par la mesure du dégagement d'hydrogène lors d'une hydrolyse à l'eau. L'hydrure de lithium Aldrich (95%) a été utilisé sans traitement particulier.

Les solvants utilisés (THF, DME, toluène, mésitylène) ont été distillés avant utilisation et conservés sur fil de sodium. L'absence de peroxyde est vérifiée avant emploi. L'éthanol absolu est obtenu par distillation sur magnésium.

Les sels de nickel,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  et  $\text{NiCl}_2$ , ont été préalablement séchés sous vide dynamique (0,25 mm Hg) pendant 12 heures à 105°C. Ils ne sont utilisés que lorsque l'eau résiduelle, dosée par un appareil Karl Fisher, n'excède pas 1% en poids. Les sels d'aluminium ( $\text{Al}(\text{Acac})_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), de fer ( $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ), de palladium ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) ainsi que  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  sont utilisés sous leur forme commerciale.

Les alcools activants utilisés ont été soit distillés, soit recristallisés. La 2,2'-bipyridine a été recristallisée dans l'hexane et filtrée à chaud sur charbon végétal. Sauf indication contraire, les dérivés halogénés, les composés éthyléniques et acétyléniques étudiés sont commerciaux (Aldrich, Acros, Fluka, Strem). Ils ont été purifiés avant emploi par distillation, chromatographie éclair ou recristallisation.

### I. 2 - Matériel

**Réactions de réduction et de couplage :** Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote R dans un tétracol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de Mariotte et d'un thermomètre. L'agitation des milieux réactionnels est assurée par un barreau aimanté associé à une plaque d'agitation magnétique. Le chauffage est assuré par un bain d'huile dont la température est réglée à l'aide

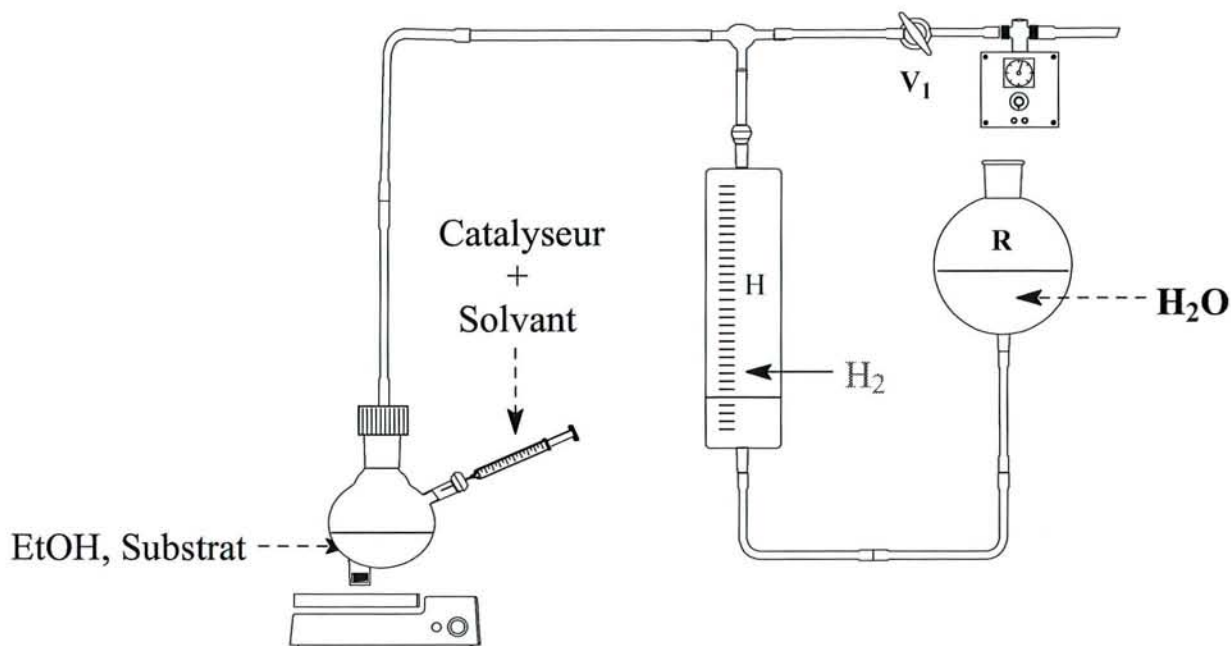


d'un thermomètre à contact. Lors des mesures de dégagement gazeux, le réfrigérant est connecté à un réservoir classique d'hydrogénation à pression atmosphérique.

**Préparation des catalyseurs d'hydrogénation :** Les catalyseurs sont préparés sous atmosphère d'azote R dans un réacteur de Schlenck bicol de 150 ml muni d'un septum et d'un réfrigérant. L'agitation des milieux réactionnels est assurée par un barreau aimanté associé à une plaque d'agitation magnétique. Le chauffage est assuré par un bain d'huile dont la température est réglée à l'aide d'un thermomètre à contact. Lors des mesures de dégagement gazeux, le réfrigérant est connecté à un réservoir classique d'hydrogénation à pression atmosphérique.

**Réactions d'hydrogénation sous pression normale :** Toutes les réactions d'hydrogénation sont effectuées dans un bicol à hydrogénation de 100 ml muni d'un septum et relié à un appareil à hydrogénation sous pression normale (Figure 130).

**Figure 130 : Représentation schématique du montage d'hydrogénation**



L'agitation des milieux réactionnels est assurée par un barreau aimanté en forme d'étoile. Cet agitateur est entraîné par un aimant en U supporté par un moteur synchrone Leroy Sommer dont la vitesse est réglée par un potentiomètre. Elle est fixée à 1500 trs/min. et est contrôlée à l'aide d'un stroboscope à éclats Orthatron type EN500.

### ***I. 3 - Analyses chromatographiques***

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées sur des appareils Shimadzu GC14A et GC-8A tous deux munis de détecteurs à ionisation de flamme. Les colonnes utilisées sont des Econocap C1 capillaires de 15 et 30 m et SE semi-capillaires de 30 m. Les chromatogrammes sont enregistrés sur des intégrateurs Merck D-2500 et les dosages ont été réalisés par la méthode de l'étalon interne. L'identification des produits a été réalisée par piqûre des échantillons d'authentiques commerciaux en mélange avec les milieux réactionnels.

### ***I. 4 - Hydrolyses et traitements des milieux réactionnels***

***Réactions de réduction et de couplage :*** Après refroidissement à température ambiante, 40 ml d'éther ou de dichlorométhane sont additionnés dans le milieu réactionnel. Sauf indication contraire, les réactifs sont hydrolysés selon la technique dite de "collage", autrement dit par addition de la quantité d'eau minimale nécessaire à l'hydrolyse. Après filtration sur Büchner, le filtrat est séché sur  $\text{MgSO}_4$  et concentré sous pression réduite.

***Réactions d'hydrogénation :*** L'hydrolyse est réalisée par addition goutte à goutte de 10 ml d'eau puis de 10 ml d'une solution d'HCl 25%. Après extraction à l'éther, les phases organiques sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrées sous pression réduite.

***Purifications :*** Les séparations par chromatographie sur colonne ouverte et chromatographie éclair sont réalisées avec respectivement des silices Geduran 0,063 – 0,200 mm et Geduran 0,040 – 0,063 mm en employant des mélanges AcOEt/hexane ou AcOEt/MeOH.

### ***I. 5 - Mesure des points de fusions et analyses spectroscopiques***

Les points de fusions, exprimés en °C, ont été mesurés sur un appareil Totoli ou sur un banc de Kofler.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$  ont été réalisés sur des spectromètres Bruker AM à 400 MHz et Bruker à 250 MHz. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) des spectres  $^1\text{H}$  sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme étalon interne, ceux des spectres  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$  sont donnés en ppm par

rapport au chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les constantes de couplage  $J$  sont exprimées en Hz. La multiplicité des signaux est codée comme suit : s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet de doublet ; ddd : doublet de doublet de doublet ; dt : doublet de triplet ; t : triplet ; td : triplet de doublet ; m : multiplet.

## I. 6 - Caractérisation

Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET), les microanalyses X (EDXS) et les analyses spectroscopiques par perte d'énergie (EELS) ont été réalisées sur un microscope Philips CM20 équipé d'une cathode de  $\text{LaB}_6$  opérant à 200 kV. Les mesures ont été effectuées en utilisant des tensions accélératrices des électrons de 100 et 200 eV, ce qui correspond à des valeurs de constante du microscope ( $2L\lambda$ ) de 49,9 et 59,9 respectivement. Les échantillons analysés sont préparés en plaçant une goutte de solution colloïdale sur une grille recouverte d'un dépôt de carbone ou de cuivre amorphe.

Les clichés de diffraction électronique ont été indexés par mesure des diamètres  $D_{hkl}$  des anneaux de diffraction. Les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  ont été déterminées à l'aide de la relation :  $d_{hkl} = 2L\lambda/D_{hkl}$ . Leur comparaison avec les données des fiches JCPDS a permis, lorsque cela était possible, d'identifier leur structure cristalline.

Les microanalyses X quantitatives sont basées sur le facteur théorique  $K_{AB}$  de Cliff-Lorimer et sur le modèle de Zaluzek. Les spectres EDX ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre EDAX équipé d'un détecteur rayon X à fenêtre ultra-mince. Les analyses ont été effectuées dans le mode d'analyse nanométrique (diamètre de sonde : 10 nm). Les spectres EEL ont été effectués à l'aide d'un spectromètre de perte d'énergie électronique Gatan 666 contrôlé par le logiciel Gatan EL/P.

Les distributions de taille de grains ont été déterminées à partir des micrographies champ sombre à l'aide du logiciel d'énumération Aphelion. La taille moyenne des particules a été déterminée selon la formule  $\sum_k n_k D_k / \sum_i n_i$ , avec  $n_i$  le nombre de particules ayant un diamètre  $D_i$ .

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54000 VILLERS-LES-NANCY



## II - Etude du système "Ni". Relations structure - réactivité

### II. 1 - Méthodes de préparation des systèmes "Ni" et "Al"

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

**Préparation générale d'un "Ni" (2/2/1) :** Le sel de nickel ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ ) (5 mmoles) en suspension dans 20 ml de solvant (THF, DME, mésitylène ou toluène) est ajouté à 20 °C à une suspension de NaH (30 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à la température désirée et l'alcool activant (10 mmoles) en solution dans 10 ml du solvant est additionné goutte à goutte. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 15 à 30 minutes selon la nature du sel métallique utilisé (cf. § II . 2 . 1 de la partie théorique de ce mémoire). Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante. Le catalyseur est prêt à l'emploi.

**Préparation générale d'un "Al" (2/2/1) :** Le catalyseur "Al" (2/2/1) est préparé comme décrit ci-dessus pour un système "Ni" par réduction de 5 mmoles d'un sel d'aluminium ( $\text{Al}(\text{Acac})_3$  ou  $\text{AlCl}_3$ ) à l'aide de 35 mmoles d'hydruure de sodium et 10 mmoles d'alcool activant. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 5 à 10 heures selon la nature du sel métallique utilisé.

### II. 2 – Utilisation des systèmes "Ni" et "Al" comme catalyseurs d'hydrogénation

La réserve d'hydrogène H est vidée de tout gaz par montée du réservoir d'eau R au niveau supérieur (Figure 130). 15 ml d'éthanol absolu et le substrat à hydrogéner sont alors placés dans le ballon d'hydrogénation. Le montage est purgé par un léger courant d'hydrogène et le réacteur est clos à l'aide d'un septum. La réserve d'hydrogène est ensuite remplie par manœuvre de  $V_1$ . L'agitation est mise en route et réglée à 1500 trs/min. Le catalyseur (prélevé dans le Schlenk de préparation à l'aide d'une seringue) est alors additionné à travers le septum (la neutralisation de l'excès de NaH est immédiate). Le temps 0 de l'hydrogénation est compté à cet instant. Le temps écoulé est mesuré à l'aide d'un chronomètre. Le volume absorbé en fonction du temps écoulé fournit la courbe d'hydrogénation. L'avancement de la réaction est confirmé par analyse CPG.

### II. 3 - Influence de la nature du sel métallique précurseur

**Etude cinétique de formation des particules "Ni" (Graphique 1) :** Les catalyseurs sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II . 1. La connexion avec le réservoir gradué est

effectuée avant l'addition de l'alcool activant lorsque le milieu réactionnel est à 65°C. Le suivi du dégagement d'hydrogène permet de contrôler la préparation du réactif. Le réservoir d'hydrogénation dans lequel le gaz dégagé a été recueilli est relié à un réacteur classique d'hydrogénation. Ce gaz est ensuite utilisé dans l'hydrogénation catalytique du phénylacétylène dans de l'éthanol en présence de Pd/C (1% de Pd par rapport au substrat). L'hydrogénation est suivie par lecture du volume gazeux absorbé et par analyse CPG. Après 24 heures, nous constatons une absorption de plus de 95 % de l'hydrogène contenu dans le réservoir.

**Mesure de la solubilité des sels de nickel dans le THF à reflux (Tableau 5) :** Le sel de nickel ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  ou  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ ) (5g) est placé dans un tétacol de 250 ml avec 50 ml de THF. La suspension est agitée et portée à reflux du THF pendant 2 heures. L'agitation est alors stoppée et la suspension est décantée pendant 1 heure toujours à reflux du THF. 20 ml du surnageant sont alors prélevés et évaporés sous pression réduite. La masse de résidu solide récupéré, rapporté à 1 litre, donne la solubilité du sel de nickel dans le THF.

**Réduction du bromonaphtalène (Graphique 2a) :** Le sel de nickel ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ ) (10 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF est ajouté à 20°C à une suspension de NaH (60 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH) (20 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 15 à 30 minutes selon la nature du sel métallique utilisé (cf. § II . 2 . 1 de la partie théorique de ce mémoire). Le substrat à réduire est alors additionné à la température désirée dans 10 ml de THF. L'avancement de la réaction est suivi en CPG sur colonne Econocap capillaire de 15m (programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ;  $P(\text{N}_2) = 0,25$  bar ; étalon : pentadécane).

**Hydrogénation du styrène (Graphique 2b) :** Le styrène (40 mmoles) est distillé juste avant son utilisation. Les systèmes "Ni" (0,25 % mol.) sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II . 1 de cette partie expérimentale.

1 ml de réactif est prélevé à l'aide d'une seringue puis introduit dans le réacteur d'hydrogénation. Les avancements de réactions sont confirmés par analyses CPG (colonne Econocap capillaire de 30m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ;  $P(\text{N}_2) = 0,15$  bar ; étalon : tridécan). En fin de réaction, l'éthylbenzène est extrait du milieu réactionnel par 2 x 30 ml d'éther puis purifié par chromatographie éclair (éluant : hexane).



## ***II . 4 - Influence du temps de chauffage sur l'activité et la structure d'un système "Ni" (Graphiques 3 et 4)***

Les systèmes "Ni" étudiés ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II . 1 de la partie expérimentale de ce mémoire.

A l'issue de la préparation, la température du milieu réactionnel a été maintenue à reflux du THF. A différents intervalles de temps, deux prélèvements de 1 ml du réactif ont été effectués à l'aide d'une seringue : l'un a été utilisé pour tester la réactivité du système vis-à-vis du styrène (40 mmoles), l'autre pour caractériser les clusters de nickel par microscopie électronique à transmission.

## ***II . 5 - Corrélation entre la réactivité et la taille des particules de structures hc, fautée et cfc (Tableau 13)***

Les systèmes "Ni" de structure hc et fautée ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II . 1 de cette partie expérimentale, les temps de chauffage des deux catalyseurs étant respectivement de 30 minutes et de 25 heures.

Le système de structure cfc a été préparé dans un autoclave en acier (appareil Sotalem Micro-Lab 890 ; volume de réacteur : 50 cm<sup>3</sup> ; température maximale : 200°C ; pression maximale : 150 bars) selon le mode opératoire suivant : Dans un Schlenk de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'un septum et placé sous azote R, *t*-BuOH (10 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est ajouté goutte à goutte à 65°C à une suspension de NaH (30 mmoles) sous agitation dans 10 ml du même solvant. La formation de l'alcoolate est immédiate. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante puis placé dans l'autoclave. Le sel de nickel Ni(OAc)<sub>2</sub> (5 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF est additionné au mélange. L'autoclave est fermé de façon hermétique puis portée à 165°C pendant 30 minutes. Le catalyseur, une fois ramené à température ambiante, est prêt à l'emploi.

Les structures cristallines des clusters composant les trois systèmes ont été contrôlées par microscopie électronique à transmission. Les volumes de catalyseurs introduits dans le réacteur à hydrogénation sont rapportés dans le Tableau 38.



**Tableau 38 : Volume de catalyseur introduit dans le réacteur à hydrogénation**

% molaire de catalyseur	0,06	0,13	0,25	0,5	1
Quantité de nickel (mmoles)	0,03	0,05	0,1	0,2	0,4
Volume de Ni de structure hc (ml)	0,3	0,5	1	2	4
Volume de Ni de structure fautée (ml)	0,3	0,5	1	2	4
Volume de Ni de structure cfc (ml)	0,18	0,3	0,6	1,2	2,4

## II. 6 - Indexation des clichés de diffraction électronique

Les diamètres  $D_{hkl}$  des anneaux de diffraction et les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  des clichés de diffraction électronique indexables sont donnés ci-dessous. Pour comparaison, nous donnons également les valeurs théoriques des distances interréticulaire correspondantes données dans les fiches JCPDS. La valeur de la constante du microscope  $2L\lambda$  est de 49,9 hormis pour les Figures 82h et 82i ( $2L\lambda = 59,9$ ).

***Figures 80, 82b et 89a***

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Ni hc (Å)
13,0	3,81	-
16,5	3,00	-
19,5	2,54	-
21,5	2,31	-
23,0	2,15	2,00
25,0	1,98	1,98
26,5	1,87	1,86
29,5	1,68	-
33,5	1,48	1,44
38,5	1,28	1,21
41,5	1,19	1,12
47,0	1,05	1,06

***Figure 82d***

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Ni hc (Å)
13,1	3,78	-
16,6	2,98	-
19,5	2,54	-
21,4	2,32	-
22,9	2,16	2,00
25,2	1,97	1,98
26,5	1,87	1,86
29,5	1,68	-
33,4	1,48	1,44
40,4	1,23	1,21
47,1	1,05	1,06

**Figure 82h**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{theo}$ NiO cfc (Å)
24,0	2,47	2,41
28,5	2,08	2,08
40,0	1,48	1,47

**Figure 84**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{theo}$ Ni cfc (Å)
14,0	3,54	-
21,0	2,36	-
24,8	2,00	2,03
28,1	1,76	1,76
29,5	1,68	-
33,5	1,48	-
40,0	1,24	1,24
47,0	1,05	1,06
49,0	1,01	1,02

**Figure 82i**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{theo}$ Ni cfc (Å)
20,0	2,97	-
23,0	2,59	-
25,0	2,38	-
27,0	2,20	-
29,0	2,05	2,03
35,0	1,70	1,76
40,0	1,48	-

**Figure 86a**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{theo}$ Ni cfc (Å)
13,0	3,81	-
19,0	2,61	-
24,6	2,02	2,03
28,0	1,77	1,76
30,5	1,62	-
40,0	1,24	1,24
47,0	1,06	1,06

**Figure 86b**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{theo}$ Ni hc (Å)	$d_{hkl}^{theo}$ Ni cfc (Å)
13,1	3,79	-	-
14,9	3,33	-	-
16,6	2,99	-	-
19,5	2,54	-	-
21,5	2,31	-	-
23,0	2,15	2,00	-
25,0	1,98	1,98	2,03
26,5	1,87	1,86	-
28,5	1,74	-	1,76
30,5	1,62	-	-
33,3	1,48	1,44	-
40,5	1,22	1,21	1,24
47,0	1,05	1,06	1,06
49,0	1,01	-	1,02

**Figure 87e et 89b**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{\text{théo}}$ Ni hc (Å)
13,1	3,79	-
16,5	3,00	-
19,5	2,54	-
21,4	2,32	-
23,2	2,14	2,00
25,0	1,98	1,98
26,5	1,87	1,86
29,5	1,68	-
38,5	1,29	1,21
47,0	1,05	1,06

**Figure 87f**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{\text{théo}}$ Ni cfc (Å)
14,3	3,48	-
21,1	2,36	-
24,8	2,00	2,03
28,6	1,74	1,76
33,8	1,47	-
40,6	1,22	1,24
46,6	1,06	1,06

**Figure 89c**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{\text{théo}}$ Ni hc (Å)	$d_{hkl}^{\text{théo}}$ Ni cfc (Å)
13,1	3,79	-	-
16,6	2,99	-	-
19,5	2,54	-	-
21,5	2,31	-	-
23,0	2,15	2,00	-
24,6	2,02	-	2,03
25,0	1,98	1,98	-
26,5	1,87	1,86	-
28,5	1,74	-	1,76
30,5	1,62	-	-
40,5	1,22	1,21	1,24

**Figure 89d**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{\text{théo}}$ Ni cfc (Å)
13,0	3,82	-
16,5	3,01	-
19,5	2,54	-
21,5	2,31	-
24,5	2,02	2,03
27,5	1,80	1,76
36,0	1,42	-
42,0	1,18	1,24

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY



### III - Etude du système "Ni-Al"

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue de Jarvis 54000  
54800 VILLERS-LES-NANCY

#### III. 1 - Préparation du système "Ni-Al" et étude structurale

##### *Influence de la nature des sels métalliques sur la réactivité du système "Ni-Al" (2/2/1/1)*

**(Tableau 14)** : Les systèmes "Ni-Al" sont préparés comme décrits ci après : Les sels de nickel ( $\text{Ni(OAc)}_2$ ,  $\text{Ni(Acac)}_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ ) (10 mmoles) et d'aluminium ( $\text{Al(Acac)}_3$  ou  $\text{AlCl}_3$ ) (10 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF sont ajoutés à 20 °C à une suspension agitée de NaH (90 mmoles) dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH) (20 mmoles) en solution dans 10 ml du même solvant est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 3 à 5 heures selon la nature du sel métallique utilisé (cf. § III. 2. 3 de la partie théorique de ce mémoire).

Le 1-bromonaphtalène (40 mmoles) est alors additionné dans 10 ml de THF. Les essais sont suivis par analyse CPG (colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C / 200°C, 8°C/min ; 200°C / 5 min. ;  $P(\text{N}_2) = 0,25$  b ; étalon : pentadécane).

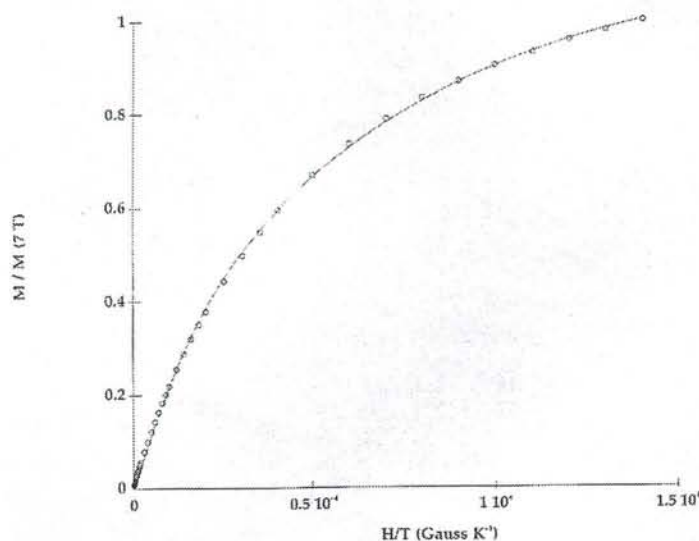
**Etude cinétique de la préparation du réactif "Ni-Al" (2/2/1/1) (Graphique 5)** : Les trois systèmes "Ni-Al" sont préparés comme décrits ci-après : Les sels de nickel ( $\text{Ni(OAc)}_2$ ,  $\text{Ni(Acac)}_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ ) (5 mmoles) et d'aluminium ( $\text{Al(Acac)}_3$  ou  $\text{AlCl}_3$ ) (5 mmoles) en suspension dans 20 ml de THF est ajouté à 20 °C à une suspension agitée de NaH (45 mmoles) dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH) (10 mmoles) en solution dans 10 ml du même solvant est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 65°C pendant 5 heures. Le milieu réactionnel est alors ramené à température ambiante.

La connexion avec le réservoir gradué est effectuée avant l'addition de l'alcool activant lorsque le milieu réactionnel est à 65 °C. Le suivi du dégagement d'hydrogène permet de contrôler la bonne préparation du réactif. Le réservoir d'hydrogénation dans lequel le gaz dégagé a été recueilli est relié à un réacteur classique d'hydrogénation. Ce gaz est ensuite utilisé dans l'hydrogénation catalytique du phénylacétylène dans de l'éthanol en présence de Pd/C (1% de Pd par rapport au substrat). L'hydrogénation est suivie par lecture du volume gazeux absorbé et par analyse CPG. Après 24 heures, nous constatons une absorption de plus de 98 % de l'hydrogène contenu dans le réservoir.

**Mesure de magnétisme des systèmes "Ni-Al" (2/2/1/1)** : Le réactif étudié a été préparé tel que décrit ci-dessus à partir de  $\text{Ni(OAc)}_2$  et d' $\text{Al(Acac)}_3$ . Les études de magnétisme ont été réalisées à l'aide

d'un magnétomètre Squid. Les mesures de magnétisation ont été prises à 5°K. Le Graphique 23 représente la variation de la magnétisation des particules de nickel en fonction du champ appliqué et de la température.

**Graphique 23 : Mesure de magnétisation des particules de nickel**



### ***III . 2 – Réactivité des systèmes "Ni-Al" comme catalyseurs d'hydrogénation d'éthyléniques et d'acétyléniques***

***Préparation des catalyseurs "Ni" (2/2/1) de structures hc et cfc :*** Ces systèmes sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II . 1 de cette partie expérimentale. Le catalyseur de structure hc est obtenu en stoppant la température de préparation 30 minutes après l'addition de l'alcool activant alors que celui de structure cfc l'est en maintenant la température à 65°C pendant 24 heures. Les structures des clusters composant les deux systèmes ont été contrôlées par analyse par microscopie électronique à transmission.

***Préparation d'un catalyseur "Ni-Al" (2/2/1/1) :*** Ces systèmes sont préparés selon le mode opératoire utilisé dans l'étude cinétique de la préparation du réactif "Ni-Al" (2/2/1/1) (paragraphe III . 1 de cette partie expérimentale).

***Hydrogénation catalytique d'éthyléniques, d'acétyléniques et de diènes (Graphique 6 et Tableau 15) :*** Les catalyseurs utilisés pour les hydrogénations ont été préparés tel que décrit ci-dessus. Les réactions sont effectuées ainsi que cela est décrit dans le paragraphe II . 2 de cette partie expérimentale.



Les différents substrats ainsi que la quinoléine sont utilisés fraîchement distillés ou recristallisés. Le Tableau 39 donne les volumes de catalyseur introduit dans le réacteur d'hydrogénation en fonction de la nature du substrat et du pourcentage molaire de nickel désiré.

**Tableau 39 : Volume de catalyseur en fonction de la nature du substrat et du pourcentage molaire de nickel**

Substrat	Éthylénique			Diène	Acétylénique
<b>% mol. de nickel</b>	0,25	1	5	5	2,5
<b>mmoles. de substrat</b>	40	40	10	10	20
<b>Volume de catalyseur introduit (ml)</b>	1	4	5	5	5

Les essais sont suivis par mesure de l'absorption d'hydrogène à partir de l'introduction du catalyseur. Les volumes théoriques d'hydrogène absorbés lors de l'hydrogénation de 10 et 40 mmoles d'éthyléniques sont respectivement de 240 et 960 ml. Ceux pour l'hydrogénation de 20 mmoles de diphenylacétylène et de 10 mmoles d'un diène sont respectivement de 960 et 480 ml. Les avancements des réactions sont contrôlés par l'analyse CPG de prélèvements adéquats. L'identification des produits d'hydrogénation est effectuée par comparaison avec des échantillons d'authentiques (colonne Econocap capillaire de 30m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : pentadécane). En fin de réaction, les produits d'hydrogénation sont extraits à l'éther (2 x 30 ml) et purifiés par chromatographie éclair (éluant : hexane).

*Isomérisation de doubles liaisons en présence du réactif "Ni-Al" (2/2/1/1) (Tableau 16) :* Les catalyseurs "Ni-Al" sont préparés de façon classique (cf. paragraphe III . 1 de cette partie expérimentale). Les réactions sont effectuées sur 40 mmoles d'hex-1-ène préalablement distillé. Le Tableau 40 indique les volumes de catalyseur introduit dans le réacteur d'hydrogénation en fonction du pourcentage molaire de nickel.

**Tableau 40 : Volume de catalyseur en fonction du pourcentage molaire de nickel**

<b>% mol. de nickel</b>	0,25	0,5	1	2,5	5
<b>mmoles. de substrat</b>	40	40	40	20	10
<b>Volume de catalyseur introduit (ml)</b>	1	2	4	5	5



### III . 3 – Réactivité des systèmes "Ni-Al" comme agent de réduction de dérivés halogénés

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

#### III . 3 . 1 : Préparation des systèmes "Ni", "Al" et "Ni-Al"

**Préparation d'un "Ni" (2/2/1) :** Le sel de nickel ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Acac})_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ ) (10 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF est ajouté à 20 °C à une suspension de NaH (60 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH) (20 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 15 à 30 minutes selon la nature du sel métallique utilisé (cf. § II . 2 . 1 de la partie théorique de ce mémoire). Le substrat à réduire est alors additionné à la température désirée dans 10 ml de THF.

**Préparation d'un "Ni" (20/2/1) :** Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour les systèmes "Ni" (2/2/1). Les quantités de NaH, de *t*-BuOH et de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  employées sont respectivement de 96, 8 et 4 mmoles.

**Préparation d'un "Al" (2/2/1) :** Le sel d'aluminium  $\text{Al}(\text{Acac})_3$  (10 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF est ajouté à 20 °C à une suspension de NaH (70 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH) (20 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 5 heures. Le substrat à réduire est alors additionné à la température désirée dans 10 ml de THF.

**Préparation d'un "Ni-Al" (2/2/1/1) :** Ces systèmes sont préparés selon le mode opératoire utilisé dans l'étude de l'influence de la nature des sels métalliques sur la réactivité du système "Ni-Al" (2/2/1/1) (paragraphe III . 1 de cette partie expérimentale) avec  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  et  $\text{Al}(\text{Acac})_3$ .

Le substrat à réduire est additionné à la température désirée dans 10 ml de THF. Le milieu réactionnel est thermostaté afin d'éviter tout échauffement.

**Préparation d'un "Ni-Al" (20/2/1/1) :** Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour les systèmes "Ni-Al" (2/2/1/1). Les quantités de NaH, de *t*-BuOH, de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  et d' $\text{Al}(\text{Acac})_3$  employées sont respectivement de 108, 8, 4 et 4 mmoles.

**Préparation de "Ni-Al" (10/2/1/1), (12/2/1/1) et (14/2/1/1) :** Ces réactifs sont préparés de manière identique à celui décrit ci-dessus, mais en employant respectivement 68, 76 et 84 mmoles de NaH.

### III . 3 . 2 : Etude exploratoire des propriétés réductrices des systèmes "Ni-Al" (Tableaux 17 et 18)

Les systèmes "Ni-Al" et "Ni" sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe précédent et la température de réaction est ajustée et thermostatée une fois le temps de préparation optimal écoulé. Le 4-bromonaphtalène (10, 20 ou 40 mmoles selon la nature de l'essai), préalablement distillé, est additionné dans 10 ml de THF à la température désirée. Les essais sont suivis par analyse CPG (Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C/2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C/min. ; 200°C/5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon interne : pentadécane). L'identification des produits s'effectue en CPG par piqûre en mélange avec des échantillons d'authentiques commerciaux. Les rendements sont déterminés selon la méthode de l'étalon interne.

### III . 3 . 3 : Généralisation des propriétés réductrices du catalyseur "Ni-Al" vis-à-vis de dérivés halogénés (Tableaux 19 et 20)

Tous les dérivés halogénés utilisés sont commerciaux et ont été soit distillés soit recristallisés avant réaction. Dans chaque cas, les réactifs "Ni-Al" et "Ni" sont préparés de manière classique (cf. § III . 3 . 1 de cette partie expérimentale) et les substrats (20 ou 40 mmoles selon la nature de l'essai) sont additionnés dans 10 ml de THF. L'évolution des réactions est suivie par analyse CPG en suivant la disparition du réactif de départ. Les rendements sont déterminés selon la méthode de l'étalon interne. Les analyses CPG sont réalisées avec une colonne Econocap capillaire de 15 m (programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar). Les étalons utilisés sont : le nonane pour le 1-bromodécane et le 1-chlorodécane, le tétradécane pour le 2-bromonaphtalène, le pentadécane pour le 1-bromonaphtalène et le 1-bromoadamantane, l'hexadécane pour le 1-chloronaphtalène et le 1-chloroadamantane.

L'identification des produits s'effectue en CPG par piqûre en mélange avec des échantillons d'authentiques commerciaux (Aldrich, Acros, Flucka, Lancaster). Des produits de couplage n'ont été détectés que lors des réductions du 1-bromo et du 1-chloronaphtalène.



### III . 3 . 4 : Utilisation catalytique (10 % mol.) du système "Ni-Al" pour la réaction de réduction de dérivés halogénés (Tableaux 21, 22 et 23)

Les systèmes "Ni-Al" sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe III . 3 . 1 de la partie expérimentale. Les substrats sont additionnés dans 10 ml de THF et le milieu réactionnel est thermostaté à 65°C. Le pourcentage de nickel est donné par la liaison C-Cl à réduire. Les réactions effectuées avec les dérivés mono, bi, tri, tétra et pentachlorés sont réalisés respectivement sur 40, 20, 13,33, 10 et 8 mmoles de substrat. Dans le cas du chlorophénol et du pentachlorophénol, 40 et 8 mmoles de NaH en excès respectivement ont été ajoutés pour déprotoner la fonction phénol.

Excepté le 4,4'-dichlorobiphényle, tous les dérivés mono et polyhalogénés sont commerciaux et sont utilisés fraîchement distillés ou recristallisés.

Le 4-phényl-toluènesulfonate a été préparé selon le mode opératoire décrit par Golding et coll.<sup>253</sup> : Addition par un goutte à goutte lent de phénol (100 mmoles) en solution dans la pyridine (50 ml) au chlorure de tosylo (120 mmoles), également en solution dans la pyridine (50 ml). Après une nuit à température ambiante, la pyridine est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le tosylate d'aryle est purifié par recristallisation dans l'hexane.

Le 4,4'-dichlorobiphényle a été préparé par homocouplage de 1-chloro-4-bromobenzène à l'aide du catalyseur "Ni-Al-bpy" (10 % mol.) décrit dans le paragraphe III - 5 - 5 de cette partie expérimentale.

L'avancement des réactions est contrôlé par analyse CPG. Les rendements sont déterminés selon la méthode de l'étalon interne. Les conditions CPG utilisées pour le 1-bromodécane, le 1-chlorodécane, le 1-chloroadamantane, le 1-bromonaphtalène et le 1-chloronaphtalène sont celles données dans le paragraphe III . 3 . 3 de cette partie expérimentale. Pour les autres substrats, les conditions d'analyses sont :

**Bromobenzène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**Chlorobenzène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**1-Chloro-4-(trifluorométhyl)benzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : dodécane.

<sup>253</sup> Golding, B.T. ; Ioannou, P.V. ; Eckhard, I.F., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1977, 774.



**1-Chloro-4-méthoxybenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**4-Chlorophénol** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 90°C / 2 min. ; 90°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : tridécane.

**4-Phényl-toluènesulfonate** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 120°C / 2 min. ; 120°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**1,4-Dichlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**1,3-Dichlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**1,2-Dichlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**1,2,3-Trichlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**1,3,5-Trichlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**1,2,4,5-Tétrachlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

**4,4'-Dichlorobiphényl** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : décane.

**Pentachlorophénol** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 90°C / 2 min. ; 90°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : dodécane.

L'identification des produits s'effectue en CPG par piqûre en mélange avec des échantillons d'authentiques commerciaux.

## III . 3 . 5 : Mécanisme de réduction par le système "Ni-Al"

**Réduction du tosylate d'octyle par "Ni-Al" (Figure 101) :** La méthode de préparation utilisée pour préparer le système "Ni-Al" est celle décrite dans le paragraphe III . 3 . 1 de cette partie expérimentale. Le 4-octyle-toluènesulfonate a été préparé selon le mode opératoire décrit par Golding et coll.<sup>253</sup> : Addition par un goutte à goutte lent d'octan-1-ol (100 mmoles) en solution dans la pyridine (50 ml) au chlorure de tosylate (110 mmoles), également en solution dans la pyridine (50 ml). Après une nuit à température ambiante, la pyridine est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. En raison de la faible stabilité du produit obtenu, la réaction est effectuée sur le brut (40 mmoles). La réaction est suivie en CPG par piqûre de prélèvements adéquats sur une colonne Econocap capillaire de 15 m (programmation : 90°C / 2 min. ; 90°C - 250°C, 16°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : dodécane).

**Mesure des dégagements gazeux lors de la réduction du 1,4-dichlorobenzène :** Le système "Ni-Al" est préparé de façon classique (cf. § III . 3 . 1 de la partie expérimentale de ce mémoire). Avant addition du 1,4-dichlorobenzène au milieu réactionnel, le réacteur est relié par le réfrigérant à un réservoir classique d'hydrogénation. Le volume d'hydrogène dégagé est lu directement sur le réservoir 1,5 h après addition du substrat (temps de réaction du 1,4-dichlorobenzène, cf. Tableau 17 de la partie théorique de ce mémoire). La disparition complète du substrat de départ est contrôlée par CPG (conditions d'analyses : cf. § III . 3 . 4 de cette partie expérimentale). Le réservoir d'hydrogénation dans lequel le gaz dégagé a été recueilli est relié à un réacteur classique d'hydrogénation. Ce gaz est ensuite utilisé dans l'hydrogénation catalytique du phénylacétylène dans de l'éthanol en présence de Pd/C (1% de Pd par rapport au substrat). L'hydrogénation est suivie par lecture du volume gazeux absorbé et par analyse CPG. Après 24 heures, nous constatons en CPG la réduction de 2,08 mmoles de l'acétylénique (colonne Econocap capillaire de 30 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : undécane).

**Réduction du 1,4-dichlorobenzène par "Ni-Al" en présence de styrène (Figure 103) :** La méthode de préparation du système "Ni-Al" est celle décrite dans le paragraphe III . 3 . 1 de cette partie expérimentale. Le styrène (40 mmoles) et le 1,4-dichlorobenzène, ont été préalablement distillés et sont additionnés simultanément au catalyseur "Ni-Al". L'avancement de la réaction est suivi par piqûre CPG (colonne Econocap capillaire 30 m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 250°C, 16°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : décane).

<sup>253</sup> Golding, B.T. ; Ioannou, P.V. ; Eckhard, I.F., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1977, 774.



### III . 4 – Réactivité des systèmes "Ni-Al" comme agent de couplage de dérivés halogénés aromatiques

#### III . 4 . 1 - Méthodes de préparation des systèmes "Ni-bpy", "Ni-Al-bpy" et "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub>

**Préparation d'un "Ni-bpy" (2/2/1/2) :** Le sel de nickel (Ni(OAc)<sub>2</sub>) (10 mmoles) et la 2,2'-bipyridine (20 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF sont ajoutés à 20°C à une suspension de NaH (60 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH) (20 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 30 minutes à 65°C. Le substrat est alors additionné dans 10 ml de THF.

**Préparation d'un "Ni-Al-bpy" (2/2/1/1/2) :** Les sels de nickel (Ni(OAc)<sub>2</sub> ou Ni(Acac)<sub>2</sub>) (10 mmoles) et d'aluminium (Al(Acac)<sub>3</sub>) (10 mmoles) et la 2,2'-bipyridine (20 mmoles) en suspension dans 10 ml de solvant (THF ou DME) sont ajoutés à 20 °C à une suspension de NaH ou de LiH (90 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est alors porté à 65°C et l'alcool activant (*t*-BuOH ou *t*-AmOH) (20 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est additionné goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation durant 4 heures. Le substrat est alors additionné dans 10 ml de solvant.

**Préparation de "Ni-Al-bpy" (1/2/1/1/2) et (0,1/2/1/1/2) :** Ces réactifs sont préparés de manière identique à celui décrit ci-dessus mais en employant respectivement 80 et 71 mmoles de NaH.

**Préparation de "Ni-Al-bpy" (2/2/1/1/1) et (2/2/1/1/3) :** Ces réactifs sont préparés de manière identique au système "Ni-Al-bpy" (2/2/1/1/2) mais en employant respectivement 10 et 30 mmoles de 2,2'-bipyridine.

**Préparation de "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) :** La méthode de préparation est identique à celle utilisée pour le système "Ni-Al-bpy" (2/2/1/1/2) les quantités de NaH, *t*-BuOH, Ni(OAc)<sub>2</sub>, Al(Acac)<sub>3</sub> et 2,2'-bipyridine employées sont respectivement de 40 ; 5 ; 2,5 ; 2,5 et 12,5 mmoles. Le styrène (1,25 mmoles) est additionné dans le milieu réactionnel simultanément au substrat.



**Préparation de "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/2), (9/2/1/1/3) et (9/2/1/1/4) :** Ces réactifs sont préparés de manière identique à celui décrit ci-dessus mais en employant respectivement 5, 7,5 et 10 mmoles de 2,2'-bipyridine.

**Préparation de "Ni-Al-bpy" (10/2/1/1/5) et (18/2/1/1/5) :** Ces réactifs sont préparés de la même façon qu'un système "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) mais en employant respectivement 42,5 et 62,5 mmoles de NaH.

**Préparation d'un "Ni-Al-bpy" (9/2/1/1/5) + KI :** Le système "Ni-Al-bpy" est préparé tel que décrit ci-dessus. A l'issue de sa préparation, KI (10 mmoles) est additionné dans le milieu réactionnel. Le mélange est maintenu sous agitation une heure à 65°C. Le substrat est alors additionné simultanément à 1,25 mmoles de styrène dans 10 ml de THF. Le milieu réactionnel est thermostaté à 65°C tout au long de la réaction.

**Préparation d'un "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (9/0/1/1/5) :** Les sels de nickel (Ni(Acac)<sub>2</sub>) (2,5 mmoles) et d'aluminium (Al(Acac)<sub>3</sub>) (2,5 mmoles) et la 2,2'-bipyridine (12,5 mmoles) en suspension dans 10 ml de solvant (THF ou DME) sont ajoutés à 20 °C à une suspension de NaH (35 mmoles) sous agitation dans 20 ml du même solvant (THF ou DME). Le dérivé chloré (25 mmoles) et le styrène (1,25 mmoles) en solution dans 10 ml de solvant sont alors additionnés simultanément et l'avancement de la réaction est contrôlé par CPG.

**Préparation d'un "Ni-Al-bpy"<sub>SA</sub> (10/0/1/1/5), (12/0/1/1/5) et (14/0/1/1/5) :** Ces réactifs sont préparés de la même façon que celui décrit ci-dessus mais en employant respectivement 37,5 ; 42,5 et 47,5 mmoles de NaH.

### III . 4 . 2 - Préparation des dérivés halogénés aromatiques

Sauf indication contraire, les dérivés halogénés sont commerciaux et sont utilisés fraîchement distillés ou recristallisés.

**Préparation de la 4-(3-chlorophényl)morpholine :** Ce dérivé a été préparé selon une méthode développée au laboratoire<sup>247</sup> et basée sur les systèmes "Ni-bpy" : A 26 mmoles de NaH dans 20 ml de THF sont additionnés *t*-AmOH (4 mmoles) , Ni(OAc)<sub>2</sub> (2 mmoles) la 2,2'-bipyridine (6 mmoles) et la morpholine (40 mmoles) en solution dans 10 ml du même solvant. Le mélange est porté à reflux pendant

<sup>247</sup> Brenner, E. ; Fort, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 37, 2090. Brenner, E. ; Schneider, R. ; Fort, Y., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12829.

2 heures. Le 1,3-dichlorobenzène (20 mmoles) et le styrène (2 mmoles) en solution dans 10 ml de THF sont alors additionnés goutte à goutte et le milieu réactionnel est maintenu à 65°C pendant 30 minutes. Après refroidissement et addition d'eau (2 gouttes), le mélange est filtré, séché sur MgSO<sub>4</sub> et concentré sous pression réduite. La 4-(3-chlorophényl)morpholine est purifiée par chromatographie éclair (éluant : AcOEt / hexane : 10 / 90).

**Préparation de la 4-(5-chloro-3-pyridinyl)morpholine :** Ce composé est préparé de façon identique à la 4-(3-chlorophényl)morpholine en employant 2 mmoles de Ni(OAc)<sub>2</sub>, 26 mmoles de NaH, 4 mmoles de *t*-AmOH, 20 mmoles de 3,5-dichloropyridine et 40 mmoles de morpholine.

**Préparation de la 2-(4-chlorophényl)-1,3-dioxolane et de la 2-(2-chlorophényl)-1,3-dioxolane :** Ces deux composés ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Anderson et Lee<sup>254</sup> : Dans un réacteur équipé d'un Dean-Starck, le 4-chlorobenzaldéhyde ou le 2-chlorobenzaldéhyde (100 mmoles), l'éthylène glycol (400 mmoles) et l'acide paratoluènesulfonique (0,1 g) en solution dans 200 ml de toluène sont portés à reflux pendant 24 heures.

### III . 4 . 3 - Couplage de dérivés halogénés aromatiques

Excepté le cas du 3-chlorophénol, toutes les réactions sont effectuées comme décrit dans le paragraphe III . 4 . 1 de cette partie expérimentale.

Le 3-chlorophénol (25 mmoles) dissous dans 10 ml de THF est additionné à une suspension de NaH (62,5 mmoles) dans 20 ml du même solvant. La formation du phénate est contrôlée par mesure du dégagement gazeux. Lorsque celui-ci est formé, les sels de nickel Ni(Acac)<sub>2</sub> (2,5 mmoles) et d'aluminium Al(Acac)<sub>3</sub> (2,5 mmoles) sont additionnés dans le milieu réactionnel dans 20 ml de THF. Le mélange obtenu est maintenu à 65°C pendant 14 heures.

L'évolution des réactions est contrôlée par analyse CPG en suivant l'apparition du produit de couplage. Toutes les réactions sont traitées de façon classiques (cf. § I . 4 de cette partie expérimentale) hormis pour le 4,4'-bis(1,3-dioxolan-2-yl)biphényle et le 2,2'-bis(1,3-dioxolan-2-yl)biphényle : Après "collage" du catalyseur et filtration sur buchner du milieu réactionnel, le filtrat est lavé avec 20 ml d'HCl 6N afin de déprotéger les acétals. Les purifications s'effectuent par chromatographie éclair. La 2,2'-bipyridine utilisée dans les réactions est récupérée avec un rendement de 90 % (éluant AcOEt / hexane : 5 / 95). Les conditions d'analyses CPG sont donnés ci-dessous :

<sup>254</sup> Anderson, W.K. ; Lee, J., *Synth. Commun.*, **1992**, 22, 369.



**Bromobenzène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**1-Bromonaphtalène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : décane.

**4-Bromotoluène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**4-Bromo-*N,N*-diméthylaniline** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécane.

**Chlorobenzène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**1-Chloronaphtalène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**4-Chlorotoluène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**3-Chlorotoluène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 90°C / 2 min. ; 90°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : dodécane.

**2-Chlorotoluène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.

**2-Chloroanisole** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécane.

**4-Chloroanisole** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,25 bar ; étalon : tétradécane.

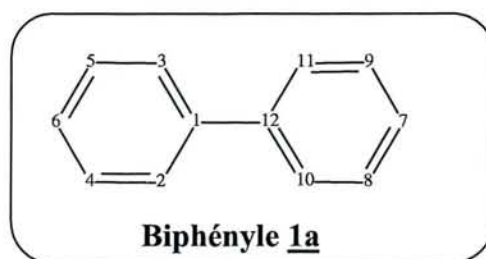
**3-Chloroanisole** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 90°C / 2 min. ; 90°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : dodécane.



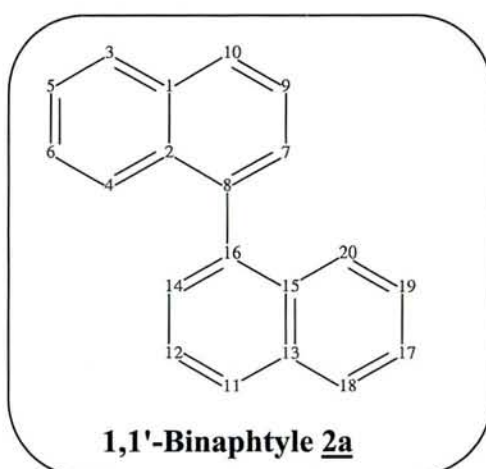
- 5-Chloro-1,3-benzodioxole** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécane.
- 1-Bromo-4-chlorobenzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : dodécane.
- 1-Fluoro-4-bromobenzène** : Colonne Econocap semi-capillaire de 30 m ; programmation : 100°C / 2 min. ; 100°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,5 bar ; étalon : dodécane.
- 1-Chloro-4-(trifluorométhyl)benzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : décane.
- 3-Chlorophénol** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : dodécane.
- 2-(4-Chlorophényl)-1,3-dioxolane** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécane.
- 2-(2-Chlorophényl)-1,3-dioxolane** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécane.
- 4-(3-Chlorophényl)morpholine** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : dodécane.
- 4-(5-Chloro-3-pyridinyl)morpholine** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : dodécane.
- 4-Bromoanisole + 1-Chloro-4-(trifluorométhyl)benzène** : Colonne Econocap capillaire de 15 m ; programmation : 70°C / 2 min. ; 70°C - 250°C, 8°C / min. ; 250°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécane.

### III . 4 . 4 - Caractéristiques RMN des produits de couplage

Les données RMN, les points de fusion des produits de couplage et les éluants utilisés lors des chromatographies éclairés sont rapportés ci-dessous (entre parenthèses : valeur du point de fusion donnée dans la littérature.



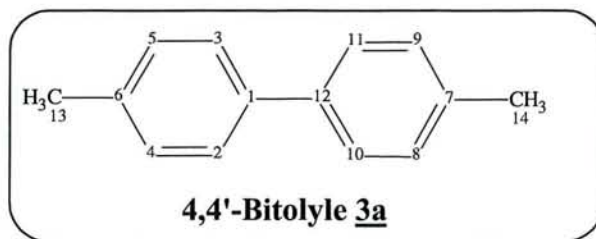
<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>202</sup>
<b>Point de fusion :</b>	70°C (69 - 70°C)
<b>Eluant de purification :</b>	hexane.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	7,27 - 7,31 (m, 2H, Ar.), 7,37 - 7,55 (m, 4H, Ar.), 7,83 - 7,93 (m, 4H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	127,11 (C <sub>2,3,10,11</sub> ), 127,20 (C <sub>6,7</sub> ), 128,70 (C <sub>4,5,8,9</sub> ), 141,18 (C <sub>1,12</sub> ).



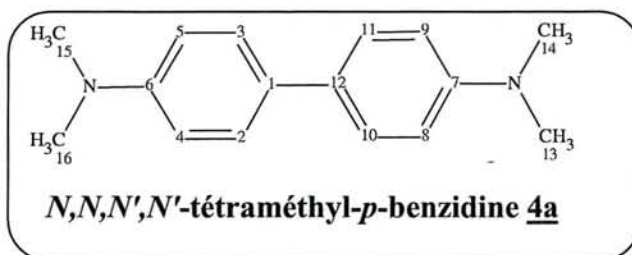
<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>255</sup>
<b>Point de fusion :</b>	142°C (144 - 145°C)
<b>Eluant de purification :</b>	hexane.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	7,20 - 7,24 (m, 2H, Ar.), 7,37 - 7,55 (m, 8H, Ar.), 7,83 - 7,93 (m, 4H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	125,34 (C <sub>8,17</sub> ), 125,77 (C <sub>9,15</sub> ), 125,94, (C <sub>6,17</sub> ), 126,53 (C <sub>3,20</sub> ), 127,79 (C <sub>4,18</sub> ), 127,85 (C <sub>5,19</sub> ), 128,11 (C <sub>7,13</sub> ), 132,82 (C <sub>2,12</sub> ), 133,49 (C <sub>1,14</sub> ), 138,43 (C <sub>10,16</sub> ).

<sup>202</sup> Chao, C.S. ; Cheng, C.H. ; Chang, C.T., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4904.

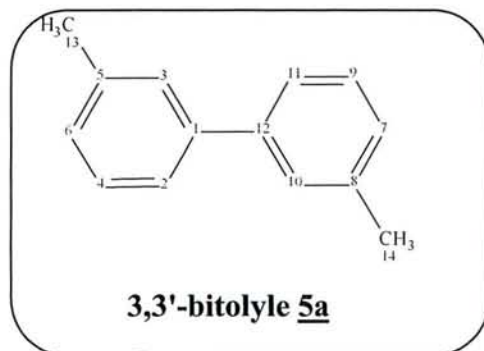
<sup>255</sup> Jutand, A. ; Mosleh, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 261.



- Aspect :** Solide blanc<sup>255</sup>
- Point de fusion :** 119°C (119°C)
- Eluant de purification :** hexane.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 2,3 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7,16 (d, <sup>3</sup>J = 7,6, 4H, Ar.), 7,42 (d, <sup>3</sup>J = 8,4, 4H, Ar.).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 20,99 (C<sub>13, 14</sub>), 126,73 (C<sub>2, 3, 10, 11</sub>), 129,38 (C<sub>4, 5, 8, 9</sub>), 136,53 (C<sub>6, 7</sub>), 138,22 (C<sub>1, 12</sub>).



- Aspect :** Solide blanc<sup>256</sup>
- Point de fusion :** 188°C (194°C)
- Eluant de purification :** AcOEt / hexane : 15 / 85.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 2,93 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 6,77 (d, <sup>3</sup>J = 8,8, 4H, Ar.), 7,44 (d, <sup>3</sup>J = 8,8, 4H, Ar.).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 40,68 (C<sub>13, 14, 15, 16</sub>), 112,99 (C<sub>4, 5, 8, 9</sub>), 126,85 (C<sub>2, 3, 10, 11</sub>), 129,71 (C<sub>1, 12</sub>), 149,15 (C<sub>6, 7</sub>).



- Aspect :** Huile incolore<sup>202</sup>
- Eluant de purification :** hexane.

<sup>255</sup> Jutand, A. ; Mosleh, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 261.

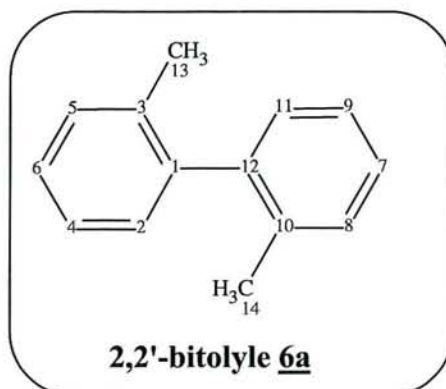
<sup>256</sup> Giumanini, A.G. ; Lercker, G., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3756.

<sup>202</sup> Chao, C.S. ; Cheng, C.H. ; Chang, C.T., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 4904.



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 2,38 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7,11 - 7,13 (m, 2H, Ar.), 7,26 - 7,30 (m, 2H, Ar.), 7,35 - 7,38 (m, 4H, Ar.).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 21,50 ( $\text{C}_{13, 14}$ ), 124,25 ( $\text{C}_{2, 11}$ ), 127,87 ( $\text{C}_6, 7$ ), 127,93 ( $\text{C}_3, 10$ ), 128,56 ( $\text{C}_4, 9$ ), 138,17 ( $\text{C}_1, 12$ ), 141,33 ( $\text{C}_5, 8$ ).

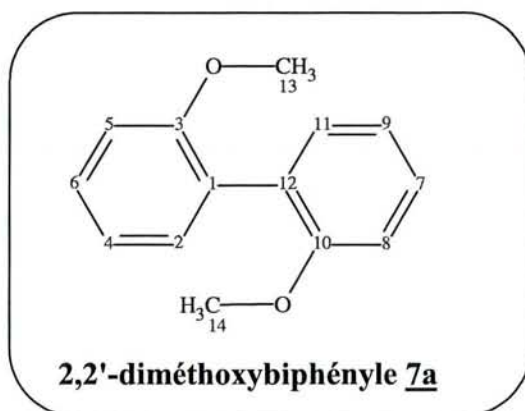


**Aspect :** Huile incolore<sup>202</sup> (15 - 17°C)

**Eluant de purification :** hexane.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 2,05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7,09 - 7,25 (m, 8H, Ar.).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 19,80 ( $\text{C}_{13, 14}$ ), 125,52 ( $\text{C}_5, 8$ ), 127,12 ( $\text{C}_6, 7$ ), 129,26 ( $\text{C}_3, 10$ ), 129,77 ( $\text{C}_4, 9$ ), 137,77 ( $\text{C}_2, 11$ ), 141,57 ( $\text{C}_1, 12$ ).



**Aspect :** Solide blanc<sup>257</sup>

**Point de fusion :** 151°C (151 - 153°C)

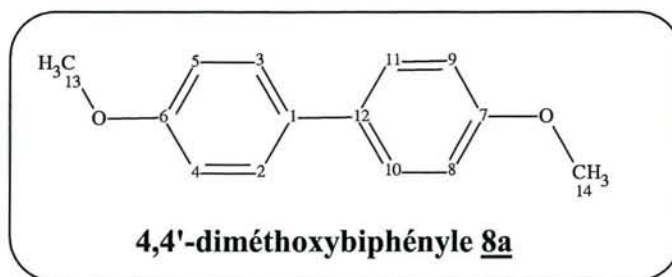
**Eluant de purification :** hexane.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 3,75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6,95 - 7,33 (m, 8H, Ar.).

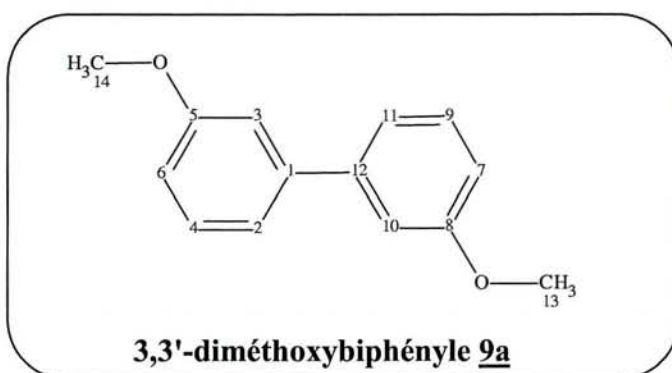
**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 55,62 ( $\text{C}_{13, 14}$ ), 111,03 ( $\text{C}_5, 8$ ), 120,28 ( $\text{C}_4, 9$ ), 127,75 ( $\text{C}_1, 12$ ), 128,54 ( $\text{C}_6, 7$ ), 131,40 ( $\text{C}_2, 11$ ), 156,97 ( $\text{C}_3, 10$ ).

<sup>202</sup> Chao, C.S. ; Cheng, C.H. ; Chang, C.T., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4904.

<sup>257</sup> Courtois, V. ; Barhdadi, R. ; Troupel, M. ; Perichon, J., *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 11569.



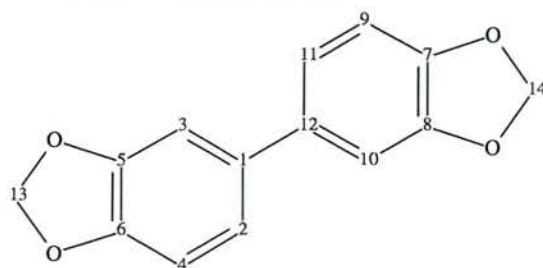
<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>255</sup>
<b>Point de fusion :</b>	171°C (171 - 172°C)
<b>Eluant de purification :</b>	hexane.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	3,83 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6,95 (d, <sup>3</sup> J = 8,4, 4H, Ar.), 7,47 (d, <sup>3</sup> J = 8,8, 4H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	55,22 (C <sub>13, 14</sub> ), 114,09 (C <sub>2, 3, 10, 11</sub> ), 127,84 (C <sub>4, 5, 8, 9</sub> ), 133,41 (C <sub>1, 12</sub> ), 158,62 (C <sub>13, 14</sub> ).



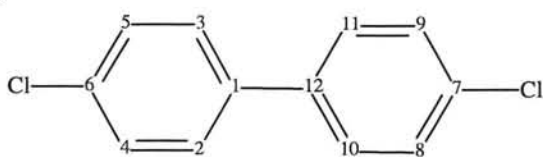
<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>258</sup>
<b>Point de fusion :</b>	39°C (41 - 42°C)
<b>Eluant de purification :</b>	hexane.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	3,83 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6,88 (ddd, <sup>3</sup> J = 8,4, <sup>4</sup> J = 2,8, <sup>4</sup> J = 0,8, 2H, Ar.), 7,11 (t, <sup>4</sup> J = 2,4, <sup>4</sup> J = 1,6, 2H, Ar.), 7,16 (dt, <sup>3</sup> J = 7,6, <sup>4</sup> J = 1,6, <sup>4</sup> J = 0,8, 2H, Ar.), 7,33 (t, <sup>3</sup> J = 8, 2H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	55,23 (C <sub>13, 14</sub> ), 112,75 (C <sub>6, 7</sub> ), 112,89 (C <sub>3, 10</sub> ), 119,65 (C <sub>2, 11</sub> ), 129,68 (C <sub>4, 9</sub> ), 142,58 (C <sub>1, 12</sub> ), 159,85 (C <sub>5, 8</sub> ).

<sup>255</sup> Jutand, A. ; Mosleh, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 261.

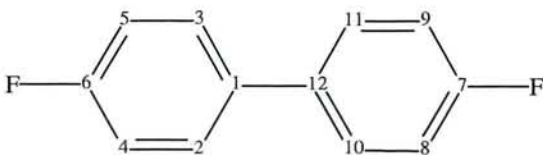
<sup>258</sup> Mc.Killop, A. ; Elsom, L.F. ; Taylor, E.C., *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 4041.

**3,3',4,4'-Bis(méthylènedioxy)biphényle 10a**

- Aspect :** Solide blanc<sup>257</sup>
- Point de fusion :** 142°C (145 - 146°C)
- Eluant de purification :** hexane.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 5,96 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,82 (d, <sup>3</sup>J = 8, 2H, Ar.), 6,94 (d, <sup>4</sup>J = 1,6, 2H, Ar.), 6,96 (dd, <sup>3</sup>J = 4,8, <sup>4</sup>J = 1,6, 2H, Ar.).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 101,06 (C<sub>13, 14</sub>), 107,48 (C<sub>4,9</sub>), 108,44 (C<sub>3, 10</sub>), 120,22 (C<sub>2, 11</sub>), 135,34 (C<sub>1, 12</sub>), 146,73 (C<sub>5, 8</sub>), 148 (C<sub>6, 7</sub>).

**4,4'-dichlorobiphényle 11a**

- Aspect :** Solide blanc<sup>255</sup>
- Point de fusion :** 144°C (146°C)
- Eluant de purification :** AcOEt / hexane : 15 / 85.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 7,37 – 7,47 (m, 8H, Ar.).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 128,18 (C<sub>2, 3, 10, 11</sub>), 129,00 (C<sub>4, 5, 8, 9</sub>), 133,72 (C<sub>6, 7</sub>), 138,38 (C<sub>1, 12</sub>).

**4,4'-difluorobiphényle 12a**

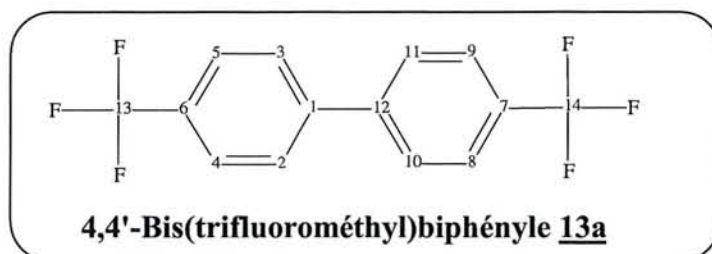
- Aspect :** Solide blanc<sup>255</sup>

<sup>257</sup> Courtois, V. ; Barhdadi, R. ; Troupel, M. ; Perichon, J., *Tetrahedron*, **1997**, 53, 11569.

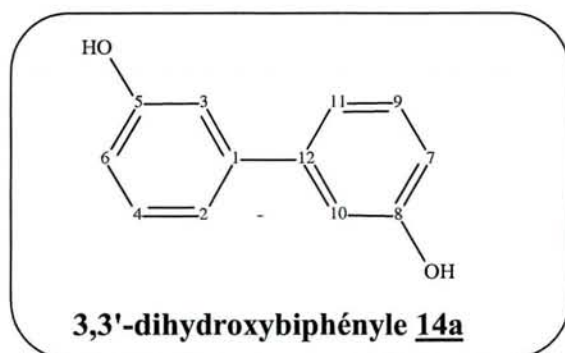
<sup>255</sup> Jutand, A. ; Mosleh, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 261.



- Point de fusion :** 88°C (88 - 90°C)
- Eluant de purification :** hexane.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 7,44 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,8, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub> = 5,6, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2, 4H, Ar.), 7,08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8,8, <sup>4</sup>J<sub>H-F</sub> = 8,8, 4H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 115,63 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 20,5, C<sub>4, 5, 8, 9</sub>), 128,50 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 7,3, C<sub>2, 3, 10, 11</sub>), 136,32 (s, C<sub>1, 12</sub>), 162,39 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 246, C<sub>6, 7</sub>).



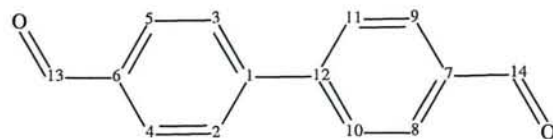
- Aspect :** Solide blanc<sup>255</sup>
- Point de fusion :** 79°C (78 - 81°C)
- Eluant de purification :** hexane.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 7,66 (d, <sup>3</sup>J = 8,8, 4H, Ar.), 7,71 (d, <sup>3</sup>J = 8,4, 4H, Ar.).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 124,14 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 270, C<sub>13, 14</sub>), 125,95 (C<sub>2, 3, 10, 11</sub>), 127,61 (C<sub>4, 5, 8, 9</sub>), 131,22 (C<sub>6, 7</sub>), 143,23 (C<sub>1, 12</sub>).



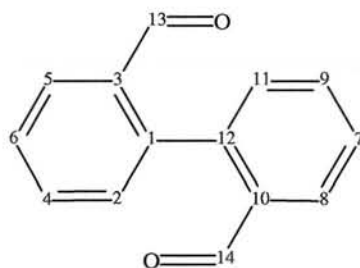
- Aspect :** Solide blanc<sup>259</sup>
- Point de fusion :** 124°C (123 - 125°C)
- Eluant de purification :** AcOEt / hexane : 10 / 90.
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :** 6,81 – 7,3 (m, 10H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :** 114,06 (C<sub>6, 7</sub>), 114,41 (C<sub>2, 11</sub>), 119,5 (C<sub>3, 10</sub>), 129,91 (C<sub>5, 8</sub>), 142,5 (C<sub>1, 12</sub>), 156,04 (C<sub>4, 9</sub>).

<sup>255</sup> Jutand, A. ; Mosleh, A., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 261.

<sup>259</sup> Dacons, J.C. ; Adolph, H.G. ; Kamlet, M.J., *Tetrahedron*, **1963**, 19, 791.

**4,4'-dibenzaldéhyde 15a**

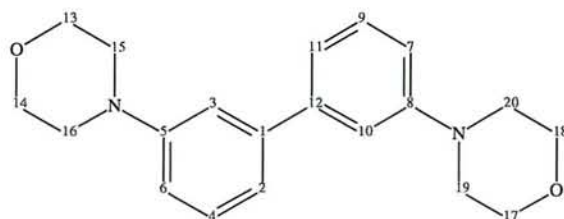
<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>149</sup>
<b>Point de fusion :</b>	142°C (141 - 143°C)
<b>Eluant de purification :</b>	AcOEt / hexane : 15 / 85.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	7,70 (dd, <sup>3</sup> J = 6,8, <sup>4</sup> J = 2, 4H, Ar.), 7,91 (dd, <sup>3</sup> J = 6,8, <sup>4</sup> J = 2, 4H, Ar.), 10,01 (s, 2H, CHO).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	127,48 (C <sub>4,5,8,9</sub> ), 130,04 (C <sub>2,3,10,11</sub> ), 138,06 (C <sub>6,7</sub> ), 146,38 (C <sub>1,12</sub> ), 191,64 (C <sub>13,14</sub> ).

**2,2'-dibenzaldéhyde 16a**

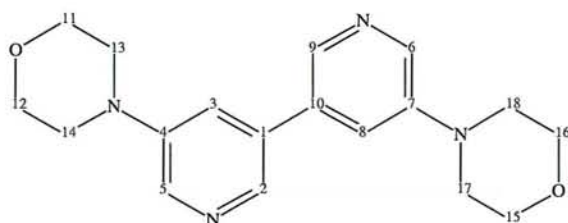
<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>260</sup>
<b>Point de fusion :</b>	51°C (51 - 53°C)
<b>Eluant de purification :</b>	AcOEt / hexane : 15 / 85.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	7,35 (dd, <sup>3</sup> J = 7,6, <sup>4</sup> J = 0,8, 2H, Ar.), 7,58 (t, <sup>3</sup> J = 7,6, 2H, Ar.), 7,66 (td, <sup>3</sup> J = 7,2, <sup>4</sup> J = 1,2, 2H, Ar.), 8,05 (dd, <sup>3</sup> J = 7,6, <sup>4</sup> J = 1,2, 2H, Ar.), 9,83 (s, 2H, CHO).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	128,39 (C <sub>6,7</sub> ), 128,65 (C <sub>5,8</sub> ), 131,55 (C <sub>2,11</sub> ), 133,28 (C <sub>4,9</sub> ), 134,42 (C <sub>3,10</sub> ), 141,06 (C <sub>1,12</sub> ), 190,83 (C <sub>13,14</sub> ).

<sup>149</sup> Kende, A.S. ; Liebeskind, L.S. ; Braitsch, D.M., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 39, 3375.

<sup>260</sup> Hon, Y.S. ; Lin, S.W. ; Lu, L. ; Chen, Y.J., *Tetrahedron*, **1995**, 51, 5019.

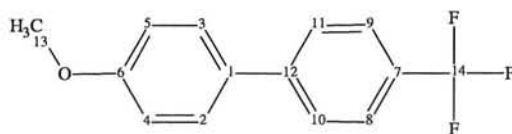
**3,3'-Bis(morpholino)biphényle 17a**

<b>Aspect :</b>	Huile incolore
<b>Eluant de purification :</b>	AcOEt / hexane : 10 / 90.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	3,18 – 3,25 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 3,84 – 3,90 (m, 8H, CH <sub>2</sub> ), 6,90 (dd, <sup>3</sup> J = 8, <sup>4</sup> J = 2,4, 2H, Ar.), 7,08 (d, <sup>3</sup> J = 8, 2H, Ar.), 7,09 (d, <sup>4</sup> J = 1,2, 2H, Ar.), 7,33 (dd, <sup>3</sup> J = <sup>3'</sup> J = 8, 2H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	49,39 (C <sub>15</sub> , 16, 19, 20), 66,86 (C <sub>13</sub> , 14, 17, 18), 114,67 (C <sub>3</sub> , 10), 114,88 (C <sub>6</sub> , 7), 119,20 (C <sub>2</sub> , 11), 129,37 (C <sub>4</sub> , 9), 142,83 (C <sub>1</sub> , 12), 151,54 (C <sub>5</sub> , 8).

**5,5'-Bis(morpholino)-3,3'-bipyridine 18a**

<b>Aspect :</b>	Solide blanc
<b>Point de fusion :</b>	194°C
<b>Eluant de purification :</b>	MeOH / AcOEt : 10 / 90.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	3,27 (t, <sup>3</sup> J = 4,8, 8H, CH <sub>2</sub> ), 3,90 (t, <sup>3</sup> J = 4,8, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7,30 (s, 2H, Ar.), 8,31 (d, <sup>4</sup> J = 1,2, 2H, Ar.), 8,33 (d, <sup>4</sup> J = 2,4, 2H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	48,28 (C <sub>13</sub> , 14, 17, 18), 66,43 (C <sub>11</sub> , 12, 15, 16), 120,23 (C <sub>3</sub> , 9), 133,90 (C <sub>1</sub> , 10), 137,43 (C <sub>5</sub> , 6), 139,25 (C <sub>2</sub> , 8), 146,73 (C <sub>4</sub> , 7).





**4-Méthoxy-4'-(trifluorométhyl)biphényle 19a**

<b>Aspect :</b>	Solide blanc <sup>261</sup>
<b>Point de fusion :</b>	118°C (121 - 122°C)
<b>Eluant de purification :</b>	hexane.
<b>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	3,82 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 6,97 (d, <sup>3</sup> J = 8,8, 2H, Ar.), 7,50 (d, <sup>3</sup> J = 8,8, 2H, Ar.), 7,60 (d, <sup>3</sup> J = 8,8, 2H, Ar.), 7,63 (d, <sup>3</sup> J = 8,8, 2H, Ar.).
<b>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :</b>	55,40 (C <sub>14</sub> ), 114,40 (C <sub>8</sub> , 9), 124,15 (q, 1J <sub>C-F</sub> = 220, C <sub>13</sub> ), 125,65 (C <sub>4</sub> , 5), 126,79 (C <sub>2</sub> , 3), 128,30 (C <sub>10</sub> , 11), 128,64 (q, <sup>2</sup> J <sub>C-F</sub> = 31,8, C <sub>6</sub> ), 132,08 (C <sub>12</sub> ), 144,24 (C <sub>1</sub> ), 159,87 (C <sub>7</sub> ).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

<sup>261</sup> Wallow, T.I. ; Novak, B.M., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5034.

## IV - Etude de nouveaux catalyseurs bimétalliques

S.C.D. - U.M.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique  
54600 VILLERS-LES-NANCY

### IV. 1 - Préparation des catalyseurs

**Préparation de systèmes "Ni<sub>3</sub>-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>" en une étape :** Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour préparer les catalyseurs "Ni-Al" (cf. § III . 2 de cette partie expérimentale). Les quantités de NaH, de *t*-BuOH, de Ni(OAc)<sub>2</sub> et de Al(Acac)<sub>3</sub> nécessaires à la préparation des deux systèmes sont respectivement de 35, 10, 5 et 1,67 mmoles pour "Ni<sub>3</sub>-Al" et 75, 10, 5 et 15 mmoles pour "Ni-Al<sub>3</sub>".

**Préparation de systèmes "Ni<sub>3</sub>-Fe", "Ni-Fe" et "Ni-Fe<sub>3</sub>" :** Le mode opératoire est identique à celui décrit ci-dessus, le sel d'aluminium étant remplacé par le sel de fer (Fe(Acac)<sub>3</sub> ou FeCl<sub>3</sub>). Le temps de chauffage nécessaire à la préparation des systèmes est de 7 heures avec FeCl<sub>3</sub> et de 4 heures avec Fe(Acac)<sub>3</sub>.

**Préparation d'un système "Ni-Cu" :** Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour préparer le catalyseur "Ni-Al" (cf. § III . 2 de la partie expérimentale de ce mémoire). Les quantités de NaH, de *t*-BuOH, de Ni(OAc)<sub>2</sub> et de Cu(Acac)<sub>2</sub> nécessaires à la préparation sont respectivement de 40, 10, 5 et 5 mmoles. Le temps de chauffage nécessaire à la préparation est de 45 minutes.

**Préparation de systèmes "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" en une étape :** Les méthodes de préparation sont les mêmes que celles utilisées pour préparer les catalyseurs "Ni-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>", le sel de nickel étant remplacé par le sel de palladium Pd(OAc)<sub>2</sub>. Le temps de chauffage nécessaire à leur préparation est de 5 heures.

**Préparation d'un système "Pd-Cu" :** La méthode de préparation est la même que celle utilisée pour préparer les catalyseurs "Ni-Cu", le sel de nickel étant remplacé par le sel de palladium Pd(OAc)<sub>2</sub>. Le temps nécessaire à la préparation est de 30 minutes.

**Préparation d'un système "Ni-Al" en deux étapes :** Le sel d'aluminium (Al(Acac)<sub>3</sub>) (5 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF est ajouté à 20°C à une suspension agitée de NaH (45 mmoles) dans 20 ml du même solvant. Le mélange obtenu est porté à 65°C et l'alcool activant *t*-BuOH (10 mmoles) en solution dans 10 ml de THF est introduit goutte à goutte. Lorsque l'addition est terminée, le milieu

réactionnel est maintenu sous agitation à 65°C durant 5 heures. Le mélange est alors ramené à température ambiante et le sel de nickel Ni(OAc)<sub>2</sub> (5 mmoles) en suspension dans 10 ml de THF est additionné dans le réacteur. L'ensemble est chauffé pendant trente minutes à 65°C. Une fois ramené à température ambiante, le catalyseur est prêt à l'emploi.

**Préparation d'un système "Ni-Al<sub>3</sub>" en deux étapes :** La méthode de préparation employée est identique à celle décrite ci-dessus. Les quantités de NaH, de *t*-BuOH, de Ni(OAc)<sub>2</sub> et d'Al(Acac)<sub>3</sub> employés sont respectivement de 75, 10, 5 et 15 mmoles.

**Préparation de systèmes "Pd-Al" et "Pd-Al<sub>3</sub>" en deux étapes :** Les méthodes de préparation sont les mêmes que celles utilisées pour préparer les catalyseurs "Ni-Al" et "Ni-Al<sub>3</sub>" en deux étapes, le sel de nickel étant remplacé par le sel de palladium Pd(OAc)<sub>2</sub>. Le temps de chauffage nécessaire à la réduction du sel de palladium est de trente minutes.

#### IV. 2 - Etude des nouveaux systèmes bimétalliques

Les catalyseurs étudiés dans ce chapitre sont préparés selon les méthodes décrites dans le paragraphe précédent. L'oxydation sélective d'un des métaux du catalyseur s'effectue après avoir relié le réacteur de préparation à un réservoir à hydrogénation classique préalablement purgé par un filet d'azote. Le volume d'air adéquat (voir Tableaux 41 et 42) est introduit dans le réacteur à l'aide d'une seringue à travers le septum. Le catalyseur est maintenu sous agitation durant une heure avant qu'il ne soit prélevé et introduit dans le réacteur d'hydrogénation. Pour le catalyseur "Pd-Cu", le cuivre est oxydé en laissant le réactif au contact de l'air pendant 2, 4 ou 20 heures.

**Tableau 41 : Volume d'air nécessaire à l'oxydation sélective de catalyseur "Ni-Cu"**

Catalyseur	Volume d'air nécessaire à l'oxydation de 25% de cuivre	Volume d'air nécessaire à l'oxydation de 50% de cuivre
"Ni-Cu"	15 ml	37,5 ml



**Tableau 42 : Volume d'air nécessaire à l'oxydation sélective des catalyseurs  
"Ni<sub>3</sub>-Fe", "Ni-Fe" et "Ni-Fe<sub>3</sub>"**

Catalyseur	Volume d'air nécessaire à l'oxydation de 10% de fer	Volume d'air nécessaire à l'oxydation de 25% de fer	Volume d'air nécessaire à l'oxydation de 50% de fer	Volume d'air nécessaire à l'oxydation de 100% de fer
"Ni <sub>3</sub> -Fe"	15 ml	37,5 ml	75 ml	150 ml
"Ni-Fe"	-	-	225 ml	450 ml
"Ni-Fe <sub>3</sub> "	-	-	675 ml	1350 ml

Les réactions d'hydrogénation sont réalisées de manière classique (cf. § II . 2 de cette partie expérimentale). Le styrène (40 mmoles) et le cyclooctène (10 mmoles) sont distillés avant utilisation. Les volumes de catalyseur introduit dans le réacteur d'hydrogénation sont soit de 1 ml (hydrogénation du styrène, 0,25 % mol.), soit de 4 ml (hydrogénation du styrène, 1 % mol.), soit de 5 ml (hydrogénation du cyclooctène, 5 % mol.).

Le suivi des réactions est effectué par mesure du volume d'hydrogène absorbé et est confirmé par analyse CPG (colonne Econocap capillaire de 30m ; programmation : 65°C / 2 min. ; 65°C - 200°C, 8°C / min. ; 200°C / 5 min. ; P(N<sub>2</sub>) = 0,15 bar ; étalon : tridécano). Les produits de réduction sont extraits puis purifiés par chromatographie éclair (éluant : hexane).

#### ***IV. 3 - Indexation des clichés de diffraction électronique***

Les diamètres  $D_{hkl}$  des anneaux de diffraction et les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  des clichés de diffraction électronique indexables sont donnés ci-dessous. Pour comparaison, nous donnons également les valeurs théoriques des distances interréticulaires correspondantes données dans les fiches JCPDS. La valeur de la constante du microscope  $2L\lambda$  est de 49,9 hormis pour les Figures 122b, 126b et 127b ( $2L\lambda = 59,9$ ).

**Figure 117b**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Fe cfc (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ FeO cfc (Å)
19,5	2,54	-	2,49
22,8	2,17	2,03	2,15
26,0	1,91	-	-
29,5	1,68	-	-
32,5	1,53	1,43	1,52
39,5	1,25	1,17	1,24
46,0	1,08	1,01	1,07
51,5	0,96	-	0,96
55,5	0,89	0,90	-
65,0	0,76	0,82	-
75,0	0,66	-	-

**Figure 120**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ FeO cfc (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ NiO cfc (Å)
16,8	2,96	-	-
19,5	2,54	2,49	-
21,2	2,40	-	2,41
23,0	2,16	2,15	2,08
26,0	1,91	-	-
29,5	1,68	-	-
34,0	1,46	1,52	1,47
38,5	1,29	1,29	1,26
42,1	1,18	1,24	1,20

**Figure 122a**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Ni cfc (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Cu cfc (Å)
23,8	2,09	-	2,08
24,8	2,00	2,03	-
27,5	1,80	-	1,81
28,0	1,77	1,76	-
38,4	1,29	-	1,28
40,2	1,23	1,24	-
44,7	1,11	-	1,09
47,0	1,05	1,06	1,04
49,0	1,01	1,02	0,90

**Figure 122b**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Cu <sub>2</sub> O cfc (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ CuO cfc (Å)
27,0	2,22	2,13	2,32
31,0	1,93	1,74	1,77
39,5	1,81	1,51	1,50
43,5	1,38	1,28	1,30
51,0	1,17	1,23	1,26
67,5	0,88	0,97	1,19

**Figure 125**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Pd cfc (Å)
22,4	2,21	2,24
25,5	1,94	1,94
36,5	1,36	1,37
43	1,15	1,17

**Figure 127b**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Pd cfc (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Cu <sub>2</sub> O cfc (Å)
15,5	3,86	-	3,02
23,5	2,56	-	2,46
27	2,22	2,24	2,13
31,2	1,92	1,94	1,74
44	1,36	1,37	1,28
51	1,17	1,17	1,23
53,5	1,12	1,12	1,06
68	0,88	0,84	0,97

**Figure 128b**

$D_{hkl}$ (mm)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}^{théo}$ Cu cfc (Å)
23,5	2,55	-
28,5	2,10	2,08
33	1,81	1,81
46,5	1,29	1,28
54	1,11	1,09
72	0,83	-

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
 Rue du Jardin Botanique  
 54600 VILLERS-LES-NANCY



Monsieur MASSICOT Fabien

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 24 juillet 2000 n° 387

Le Président de l'Université



## Résumé :

Les travaux décrits dans ce mémoire concernent la mise au point de nouveaux réactifs bimétalliques à base de nickel ou de palladium ainsi que la mise en évidence d'une corrélation directe entre la réactivité et la morphologie ou la structure de ces systèmes.

Il est montré que les systèmes "Ni", préparés dans des conditions douces et en solvant organique à partir d'hydrure de sodium, d'un alcoolate activant et d'un sel de nickel, sont constitués de clusters de nickel (0) de taille moyenne 0,8 nanomètre entourés d'une matrice organique. Cette matrice permet de stabiliser les particules de nickel et de limiter les phénomènes d'agglomération. A l'issue de la préparation, ces particules se trouvent dans une structure hexagonale compacte inhabituelle pour des clusters de nickel. Il a été montré que ces particules sont plus réactives que les clusters de nickel classique de structure cubique faces centrées dans la réaction d'hydrogénation du styrène sous pression normale et à température ambiante.

Il a été également montré que la simple modification des paramètres de préparation conduit à des changements morphologiques (taille, structure) permettant une modulation de réactivité. Ainsi, en chauffant un système "Ni" pendant vingt heures après sa préparation, il est possible d'observer une transition structurale hexagonale compacte - structure fautée (proche d'une structure cubique faces centrées) et une augmentation considérable d'activité catalytique.

Dans une seconde partie, deux protocoles complémentaires de préparation de systèmes bimétalliques ont été développés. Ils permettent d'accéder à des systèmes " $Ni_x-Al_y$ ", " $Ni_x-Fe_y$ ", " $Pd_x-Al_y$ " et " $Pd-Cu$ ". La stabilité remarquable de ces entités bimétalliques, de taille subnanométrique et structuralement homogène, est due à la formation spontanée ou induite d'une matrice inorganique d'oxyde d'aluminium, de fer ou de cuivre. Par ailleurs, il a été montré que les systèmes bimétalliques présentent généralement une activité catalytique (déterminée dans l'hydrogénation du styrène) très supérieure à celle des systèmes monométalliques correspondant. L'intérêt des systèmes bimétalliques a en outre été démontré dans des réactions de réduction ou de couplage de dérivés halogénés. L'utilisation de "Ni-Al" permet par exemple de réaliser ces réactions dans des conditions catalytiques (10 % molaire de métal).

Mots clés : bimétalliques  
catalyseurs  
réduction  
couplage  
hydrogénation  
analyse structurale