

---

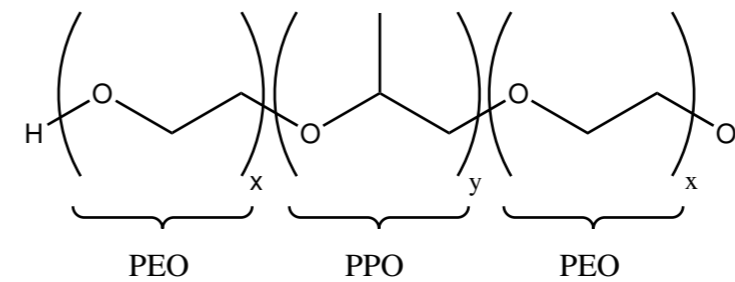
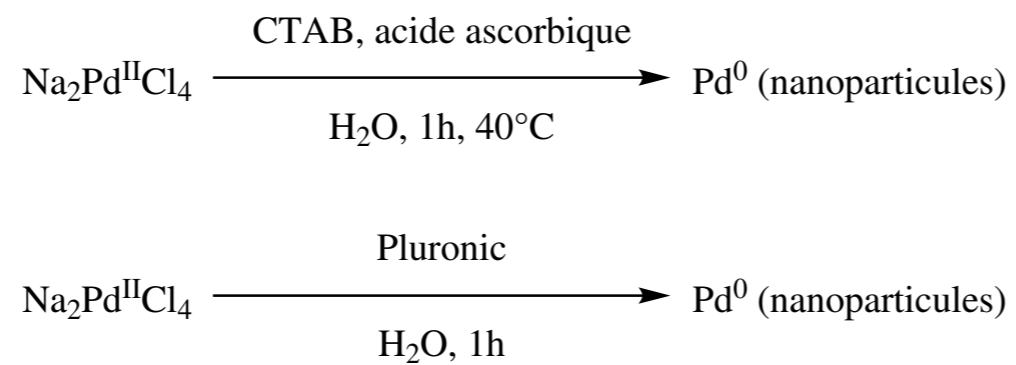
## Note liminaire

Lorsqu'on se réfèrera à la conversion ici on entendra qu'il s'agit du rapport

$$\frac{n_{\text{produit}}}{n_{\text{dérivé iodé}} + n_{\text{produit}}}$$

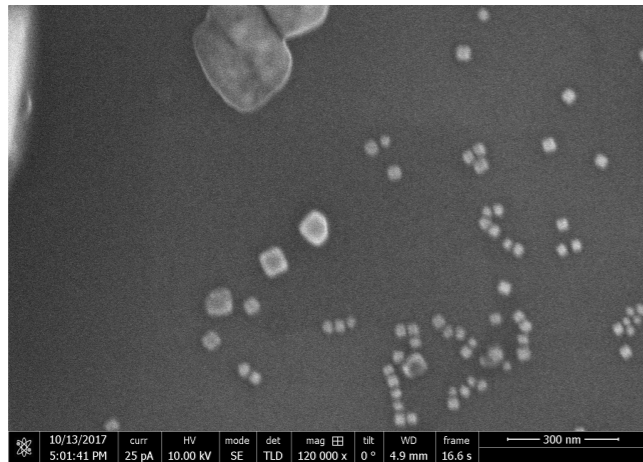
calculé au moyen de l'intégration des pics correspondant en RMN du proton.

---



(a)

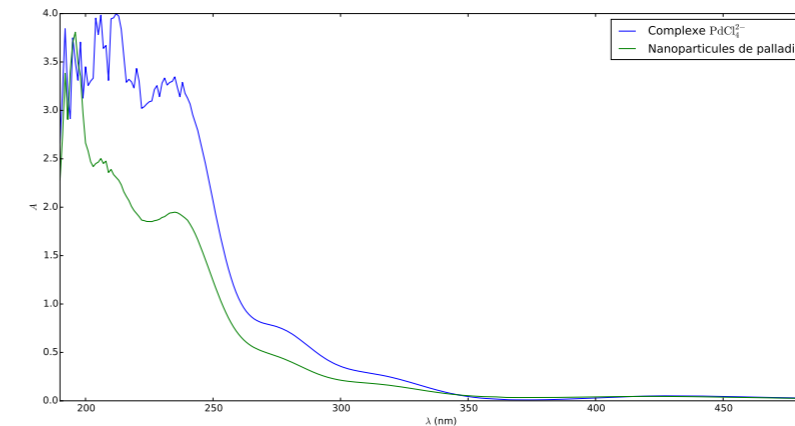
(b)



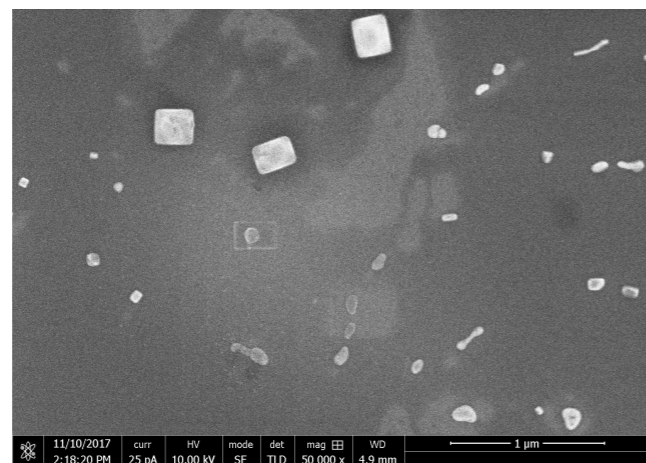
(c)



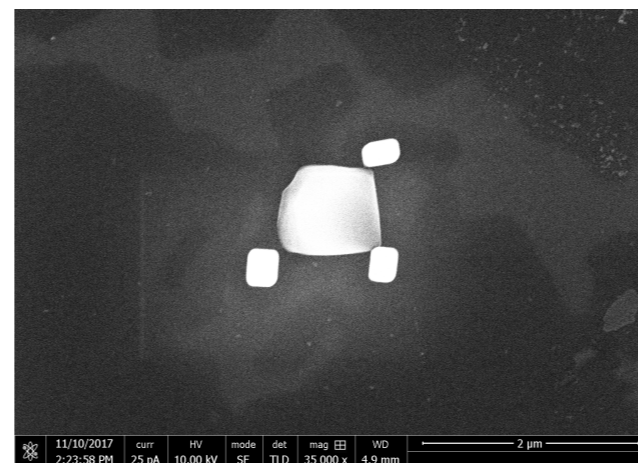
(d)



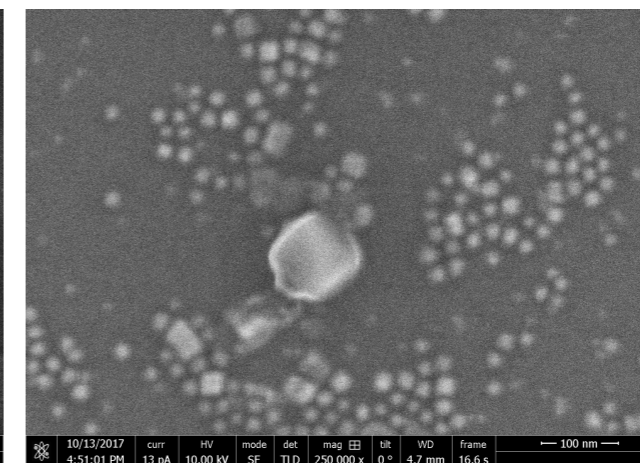
(e)



(f)



(g)

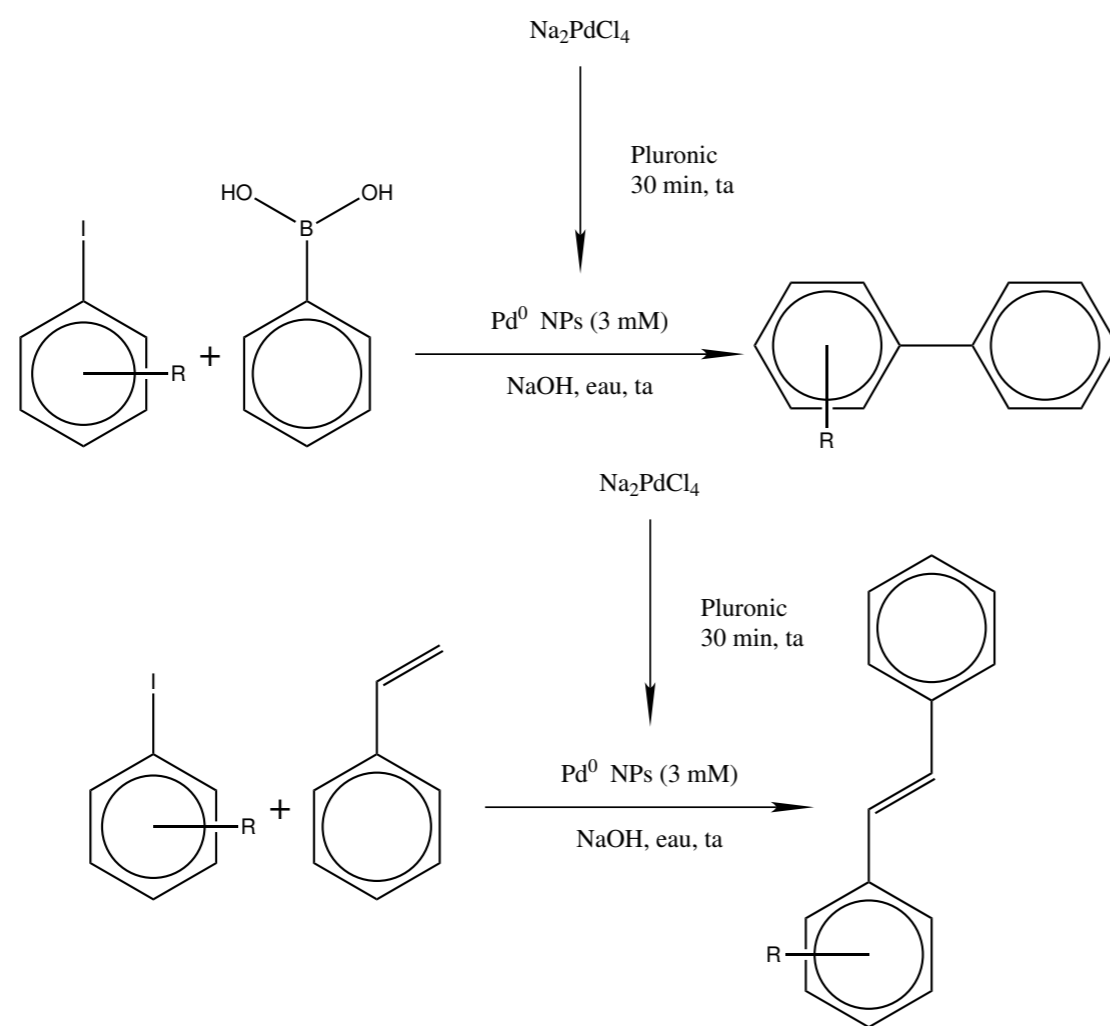


(h)

### Figure 1 Étude de diverses méthodes pour la synthèse de nanoparticules de palladium

(a) Schémas réactionnels de deux méthodes employées pour la synthèse de nanoparticules de palladium cubiques. (b) Formule d'un polymère tribloc de type Pluronic. Il est constitué par un bloc hydrophobe polyoxypropylène (PPO) encadré par deux blocs hydrophiles réducteurs polyoxyéthylène (PEO) (P123:  $x = 16$   $y = 69$ ; F68:  $x = 76$   $y = 29$ ; F127:  $x = 100$   $y = 65$ ). (c) Image MEB du contenu d'une goutte de la suspension colloïdale obtenue après réduction du sel de palladium par du P123. On observe des particules cubiques avec une bidispersité sur la taille:  $\sim 200$  nm pour les plus grosses contre  $60 - 30$  nm pour les plus petites. (d) Image MEB du contenu d'une goutte de la suspension colloïdale stabilisée par du CTAB obtenue après réduction à  $40^\circ\text{C}$  du sel de palladium par de l'acide ascorbique. On observe une suspension polydisperse de particules cubiques assez grosses ( $\sim 500$  nm pour les plus grosses,  $\sim 200$  nm pour celles de taille intermédiaire et  $\sim 60$  nm pour les plus petites). (e) Superposition des spectres UV-visible de solutions à  $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  du précurseur des nanoparticules (tétrachloropalladate (II)) en bleu et de nanoparticules formées au moyen d'un ajout de P123 en vert. On constate la quasi-

disparition de deux bandes propres au complexe à  $\sim 245$  nm et  $\sim 327$  nm, signe que le sel a presque entièrement été réduit. (f) Image MEB du contenu d'une goutte de la suspension colloïdale obtenue après réduction durant 1 h du sel de palladium par du Pluronic F68. La solution obtenue contient des particules cubiques avec une distribution bidisperse ( $\sim 250$  nm et  $\sim 60$  nm). (g) Image MEB du contenu d'une goutte de la suspension colloïdale obtenue après réduction durant 2 h du sel de palladium par du Pluronic F68. La solution obtenue contient des particules cubiques plus grosses que dans le cas précédent ( $\sim 1 \mu\text{m}$  et  $\sim 300$  nm). On peut supposer que cet accroissement de taille est dû à la poursuite de la croissance ou à des phénomènes d'agglomération de particules. (h) Image MEB du contenu d'une goutte de la suspension colloïdale obtenue après réduction durant 1 h du sel de palladium par du Pluronic F127. La solution obtenue contient des particules cubiques avec une distribution bidisperse ( $\sim 100$  nm et  $\sim 20 - 30$  nm). Il est à noter qu'elles sont plus petites que dans le cas du F68. Ceci peut s'expliquer par la longueur plus importante des blocs PEO pour le second comparativement au premier, lui conférant un pouvoir réducteur plus important.



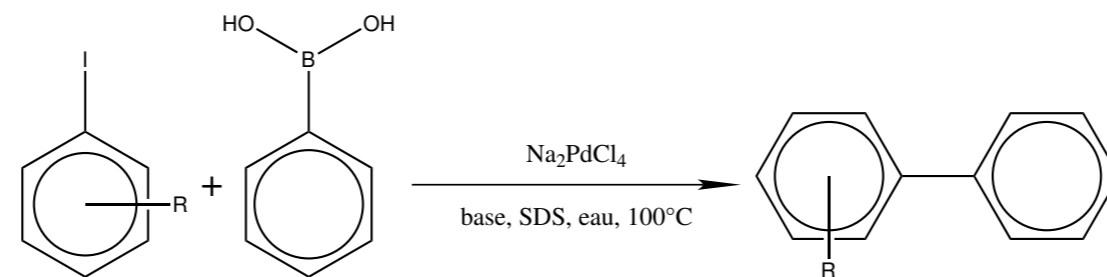
| Type de couplage                                | R                     | Pluronic | Conversion (RMN <sup>1</sup> H) |
|---|-----------------------|----------|---------------------------------|
| Réaction de Suzuki avec l'acide phénylboronique | 4 – OMe               | F68      | 54%                             |
|   | 4 – OMe               | F127     | 55%                             |
|   | 3 – CO <sub>2</sub> H | F68      | 51%                             |
|   | 3 – CO <sub>2</sub> H | F127     | 96%                             |

| Type de couplage                 | R                     | Pluronic | Conversion (RMN <sup>1</sup> H) |
|----------------------------------|-----------------------|----------|---------------------------------|
| Réaction de Heck avec le styrène | 4 – OMe               | F68      | 0%                              |
|                                  | 4 – OMe               | F127     | 0%                              |
|                                  | 3 – CO <sub>2</sub> H | F68      | 0%                              |
|                                  | 3 – CO <sub>2</sub> H | F127     | 0%                              |

**Table 1 Étude des couplages de Suzuki et de Heck de deux iodures d'aryle catalysés par une solution de nanoparticules de palladium stabilisée par un polymère tensioactif de type Pluronic**

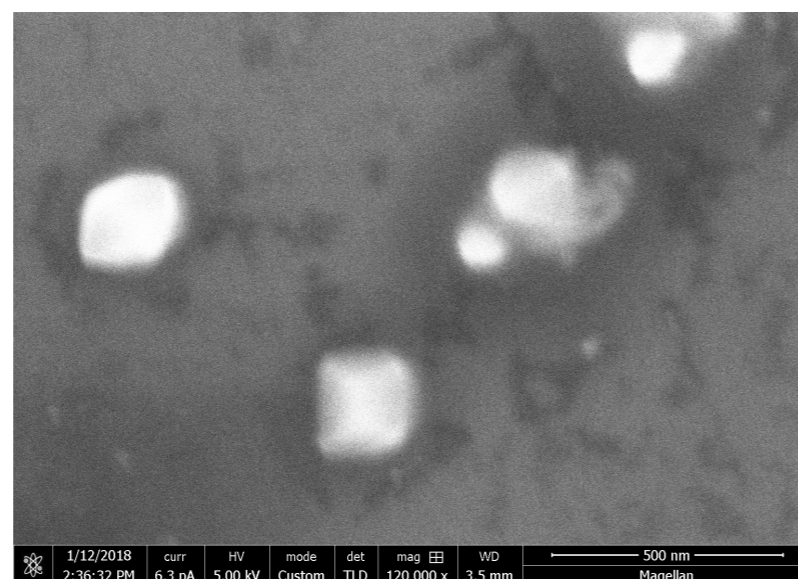
Dans le cas de la réaction de Suzuki, nous nous sommes attachés à comparer les effets de la nature du Pluronic et du substituant sur l'iodure d'aryle. Le F127 offre de meilleures conversions que le F68. Deux raisons peuvent être invoquées: la plus petite taille des nanoparticules formées dans le cas où il est utilisé (ceci augmente, entre autre, la surface spécifique) ainsi

qu'un caractère plus hydrophile. La solubilité des espèces joue un rôle très important comme le montre la forte augmentation de la conversion lorsqu'on passe d'un iodure d'aryle peu hydrophile (iodoanisole) à un iodure d'aryle présentant une fonction très hydrophile. Les tentatives menées pour la réaction de Heck n'ont rien donné. Il est à noter que le milieu paraissait encore plus hétérogène que dans le cas de la Suzuki ce qui peut s'expliquer par une hydrophobie très marquée du styrène comparativement à l'acide phénylboronique.

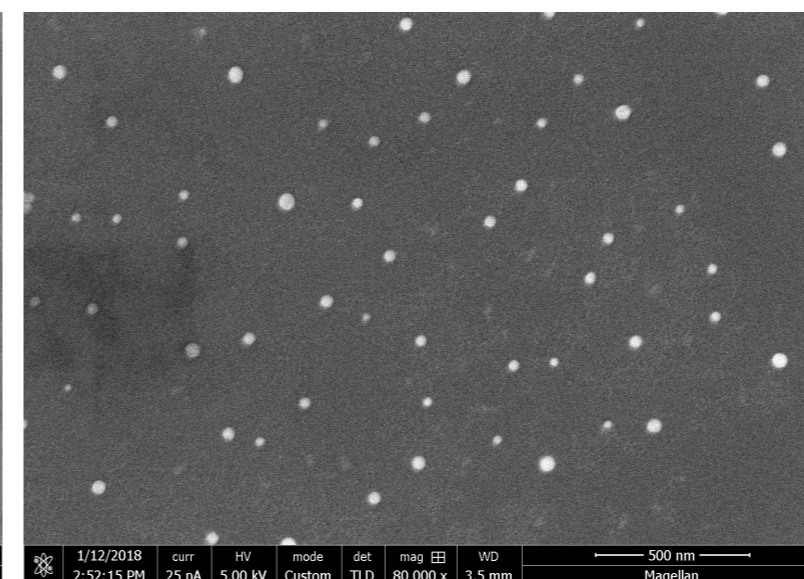


| R                     | Base                           | Quantité de palladium introduite | Présence\Absence de SDS | Durée du reflux  | Conversion (RMN <sup>1</sup> H) |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------|---------------------------------|
| 4 – OMe               | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Présence                | 5 min            | 83%                             |
| 4 – OMe               | NaOH                           | 2,5 %mol                         | Présence                | 5 min            | 90%                             |
| 4 – OMe               | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Présence                | 1 h              | 89%                             |
| 4 – OMe               | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Présence                | <i>Overnight</i> | 75%                             |
| 4 – OMe               | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Présence                | À froid          | 51%                             |
| 4 – OMe               | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 0,25 %mol                        | Présence                | À froid          | 13%                             |
| 4 – OMe               | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Absence                 | 1 h              | 37%                             |
| 4 – CO <sub>2</sub> H | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Présence                | 1 h              | 100%                            |
| 4 – CO <sub>2</sub> H | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2,5 %mol                         | Présence                | À froid          | 100%                            |

(a)



(b)



(c)

**Table 2 Étude du couplage de Suzuki de deux iodures d'aryle catalysé par des nanoparticules de palladium formées *in situ***

(a) Le critère déterminant pour obtenir une bonne conversion dans le cadre de ce protocole expérimental réside dans la solubilité des produits. Nous travaillons en effet en milieu aqueux avec des aromatiques relativement hydrophobes. Ceci explique l'importance de l'ajout d'un tensioactif comme le SDS afin de réduire l'hétérogénéité du milieu. Ce fait est aussi reflété par la différence sensible de conversion pour les couplages faisant intervenir un iodure d'aryle possédant une fonction éther-oxyde (iodoanisole) et ceux employant un iodure d'aryle substitué par une fonction acide carboxylique (acide paraiodobenzoïque) bien plus hydrophile. Pour les couplages mettant en jeu un co-partenaire iodé hydrophobe, une mise au reflux semble impérative mais la durée du chauffage ne paraît pas déterminante pour la conversion. Ceci pourrait suggérer la nécessité d'une

activation thermique pour débiter la réaction. On peut aussi imaginer que l'augmentation de la température dans le milieu favorise la solubilisation des réactifs permettant au couplage de débiter. De même, le choix de la base ne semble pas jouer un rôle prépondérant bien que l'expérience avec la soude présente une conversion légèrement meilleure que celle avec le phosphate tripotassique. (b) Image MEB du contenu d'une goutte prélevée dans le milieu réactionnel quelques instants après l'introduction de la base. On peut constater la génération de nanoparticules de palladium de formes relativement grossières et de taille avoisinant les 200 nm. (c) Image MEB du contenu d'une goutte prélevée dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction (5 min au reflux, plus d'une nuit à froid). Les nanoparticules ont désormais une forme isotrope sphérique et leur taille a diminué (distribution relativement monodisperse à ~ 45 nm). Ceci semble être le signe d'une détérioration des particules au cours de la réaction.