

PROJET SCIENTIFIQUE EN EQUIPE
Avril 2017 à Mars 2018

Nanoparticules de Palladium en catalyse organique ; Matériel et Méthodes

BOUCHET Damien
BARTHET Alexis
135^e Promotion de l'ESPCI Paris

Produits utilisés

- Eau déionisée Milli-Q®

Les produits suivants ont été commandés chez *Fisher Chemical* sans purification ultérieure avant utilisation :

- Palladium(II) Chloride
- Acide 3-iodobenzoïque
- 4-Iodoanisole
- Acide Phénylboronique

Les produits suivants ont été commandés chez *Sigma-Aldrich* sans purification ultérieure avant utilisation :

- *Pluronic* P68 ; P123 ; F127
- Bromure de cétrimonium (CTAB)
- Acide Ascorbique
- Sodium dodecyle sulfate
- K_3PO_4

Synthèse des nanoparticules de Palladium

- Solution de PdCl_4^{2-} , 100mL à 6 mM

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on ajoute 102,6 mg de PdCl_2 , ainsi que 2.628 g de NaCl. A cette solution, on ajoute 100 mL d'eau ultra-pure Milli-Q®. Le Palladium se dissolvant difficilement, la solution est laissée sous agitation durant 75 minutes. On obtient alors une solution homogène, limpide et de couleur orange foncée.

- Synthèse des nanoparticules de palladium par *pluronic*

Dans un ballon de 20 mL, on ajoute 0,6 g de *pluronic* F127 (Les références P68 et P123 ont été testées et fonctionnent, mais ne sont pas utilisées dans la suite des manipulations). On ajoute ensuite 5 mL d'eau Milli-Q®, la solution est alors agitée jusqu'à dissolution complète du *pluronic*. A cela sont ajoutés 5 mL de solution de PdCl_4^{2-} préparée précédemment. La solution est finalement agitée durant 60 minutes à température ambiante. Celle-ci a une teinte initialement jaune-orangée et devient sombre au bout de quelques minutes d'agitation.

- Synthèse des nanoparticules de palladium stabilisées par CTAB

Dans un ballon sont mélangés 0.1 mL de CTAB à 0.1 M avec 4 mL d'eau Milli-Q® et 0.8 mL de solution de PdCl_4^{2-} à 6 mM. Sont ensuite ajoutés 0.15 mL d'acide ascorbique à 0.1 mM. La solution est alors agitée pendant 60 minutes à 40°C.

- Caractérisation des nanoparticules

Spectrophotométrie UV-Visible : Le sel de Palladium absorbe intensément dans l'ultraviolet, on trouve notamment deux bandes à 245 et 327 nm. Le tracé du spectre UV avant et après mélange avec le *pluronic* permet de mettre en évidence la disparition du PdCl_4^{2-} . Les spectres ont été tracés à partir de solution de nanoparticules à 0.1 mM, soit la solution préparée précédemment diluée 30 fois, dans une cuve en quartz.

Microscope Électronique à Balayage : Notre solution de nanoparticules a été déposée sur un wafer de silicium et imagée au MEB. On met ainsi en évidence un mélange bidisperse de nanoparticules de taille environ 40 nm et 200 nm.

Des wafers de silicium d'un centimètre de côté ont été découpés et lavés dans un bain à ultrason rempli d'éthanol. Après 30 minutes, ceux-ci sont séchés au diazote et la solution de nanoparticule y est déposée par enduction centrifuge (*spin coating*). Les nanoparticules sont alors imagées au Microscope Électronique à Balayage.

Réactions de couplage

- Couplage de Suzuki catalysé par nanoparticules stabilisées au *pluronic*

Dans un ballon, **248 mg d'acide 3-iodobenzoïque**, ou **234 mg de 4-iodoanisole** (1 eq.) sont introduits et mélangés à **5 mL** (0,03 eq.) de la solution de nanoparticules préparée précédemment via **F127**. A cela sont ajoutés **146 mg d'acide phénylboronique** (1,2 eq.) et **204 mg de soude** (5 eq.). La solution est alors laissée sous agitation à température ambiante durant 30 minutes.

L'extraction se fait alors par filtration sur **célite** avec de l'**acétate d'éthyle**, après neutralisation éventuelle de la solution si l'halogénure d'aryle était un acide. La phase organique est ensuite séchée au **sulfate de magnésium anhydre** et le solvant est évaporé.

- Couplage de Suzuki catalysé par nanoparticules générées *in-situ*

Dans un ballon sont ajoutés **146 mg d'acide phénylboronique** (1,2 eq.), **4,2 mL** de la solution de **PdCl₄²⁻** à **6 mM** (0,025 eq.) préparée précédemment, **320 mg de K₃PO₄** (0,5 eq.), **144 mg de SDS** (0,5 eq.) ainsi que **248 mg d'acide 3-iodobenzoïque**, ou **234 mg de 4-iodoanisole** (1 eq.).

L'extraction se fait alors par filtration sur **célite** avec de l'**acétate d'éthyle**, après neutralisation éventuelle de la solution si l'halogénure d'aryle était un acide. La phase organique est ensuite séchée au **sulfate de magnésium anhydre** et le solvant est évaporé.

- Caractérisation des produits

Les produits ont d'abord été mis en évidence en **chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse**. Afin d'établir les conversions, les produits ont été passés en **RMN**, le solvant employé étant le **chloroforme deutéré**.