



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **18 octobre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur ESCOMEL Léon**

Titre de la thèse : « *Conception et réactivité de complexes aluminium/iridium hétérobimétalliques en solution et supportés pour une catalyse coopérative.* »



Résumé

L'association de deux métaux distincts dans un complexe donné, présentant des interactions intermétalliques, et immobilisés sur un support solide est une porte ouverte à de nouvelles perspectives. Ces architectures dites hétérobimétalliques tirent profit d'effets de coopération métal-métal et métal-support pouvant améliorer une transformation chimique donnée ou promouvoir des modes de réactivité nouveaux et originaux. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et vise à accroître notre compréhension fondamentale des entités hétérobimétalliques et en particulier des édifices aluminium-iridium homogènes et supportés pour de la réactivité et de la catalyse coopérative. Afin d'assembler sélectivement les deux métaux, deux approches synthétiques ont été utilisées : la première est basée sur un ligand bifonctionnel alkoxy-NHC (*N-Heterocyclic carbene*). Cette stratégie a permis le développement d'espèces alkyl-Al(NHC) où une réactivité compétitive entre la protonolyse du NHC et de l'alkyle est montrée. Cette coopération métal-ligand est intéressante mais limite l'accès aux espèces hétérobimétalliques. Pour cette raison, nous avons opté pour une autre approche : l'élimination d'alcanes. La réaction entre un précurseur acide d'hydrures d'iridium (IrCp^*H_4) avec des dérivés basiques d'isobutylaluminium (III) a conduit au dégagement d'isobutane et à la formation d'une série d'espèces hétérobimétalliques Al-Ir de nucléarités et de topologies variables. Des études de réactivité ont été menées afin de mieux comprendre la nature des interactions Ir-Al. Ces investigations ont notamment révélé des paires $\text{Ir}^{\delta-}\text{Al}^{\delta+}$ fortement polarisées capables de promouvoir un clivage réducteur bimétallique non conventionnel d'hétéroallènes tels que le CO_2 ou le R-NCO. Forts d'une compréhension du comportement de ces complexes moléculaires, nous avons transposé ces connaissances au domaine de la chimie organométallique de surface (COMS). Notamment, le greffage direct d'un cluster tétranucléaire $[\text{Ir}_3\text{Al}] - [\{\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{H})(\mu\text{-H}_2)\}_3\text{Al}]$ - sur la surface d'une silice mésostructurée (SBA-15) a produit à un nouveau site $[\text{Ir}_2\text{Al}]$ de surface bien défini. Le post-traitement (chauffage, H_2) de cette espèce de surface a conduit à la formation de petites nanoparticules (NPs) de Ir(o) distribuées de manière homogène sur le support et entourées de sites interfaciaux Al(III). Ce solide à sites de surface hétérobimétalliques présente de meilleures performances catalytiques pour l'échange H/D du méthane que son analogue monométallique d'iridium, montrant un effet promoteur du site Al(III) sur les NPs d'Ir(o).

Mots-clés

Complexes hétérobiméalliques, aluminum, NHCs, iridium, hydrures, réactivité coopérative, chimie organométallique de surface, nanoparticules, échange H/D du methane.

Laboratoire

Catalyze, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M)

UMR 5128

43 Bd du 11 Nov. 1918 (B. P. 82007)

69616 Villeurbanne CEDEX FRANCE.