

## Construction de catalyseurs supportés par auto-assemblage

**Résumé** L'utilisation de réactions d'auto-assemblage est une voie prometteuse pour l'élaboration de nano-architectures originales pour des applications en catalyse. Inspirée par les MOF (« metal-organic framework »), une voie de synthèse a été mise au point qui permet d'obtenir des assemblages d'atomes métalliques ou de nanoparticules métalliques avec des nanoparticules de carbone à base de fullerènes C<sub>60</sub>. L'utilisation de fullerènes C<sub>60</sub> purs et non fonctionnalisés ne permet pas d'induire une directionnalité dans les édifices produits et un mode de coordination original du fullerène au ruthénium a été mis en évidence. Une fonctionnalisation octaédrique du fullerène par des groupes carboxyliques permet d'obtenir des édifices dans lesquels la distance inter-particulaire est contrôlée, ainsi que le mode de coordination du fullerène aux particules. Ces nano-objets originaux constituent d'excellents catalyseurs modèles, qui se sont révélés particulièrement chimio-sélectifs dans l'hydrogénation du nitrobenzène.

**Mots-clés** Auto-assemblage, catalyseurs, fullerènes, ruthénium, hydrogénation.

**Abstract** Construction of supported catalysts by self-assembly

The use of self-assembly reactions is a promising avenue for the development of novel nano-architectures for catalytic applications. Inspired by the metal-organic frameworks (MOFs), a synthetic route that allows obtaining assemblies of metal atoms or metallic nanoparticles with carbon nanoparticles based on C<sub>60</sub> fullerenes have been developed. The use of pure and unfunctionalized C<sub>60</sub> fullerenes does not allow inducing a directionality in the produced materials and an original coordination mode of fullerene with ruthenium was highlighted. Octahedral functionalization of fullerene by carboxylic groups makes it possible to obtain nano-architectures in which the inter-particle distance is controlled, as well as the mode of coordination of fullerene to the particles. These original nano-objects constitute excellent model catalysts, particularly chemo-selective for the hydrogenation of nitrobenzene.

**Keywords** Self-assembly, catalysts, fullerenes, ruthenium, hydrogenation.

### Auto-assemblage et catalyse

La catalyse, en particulier hétérogène, joue un rôle essentiel dans l'économie mondiale et l'industrie chimique. On estime qu'environ 90 % des produits chimiques de nos procédés commerciaux actuels sont dérivés de procédés de catalyse hétérogène. Outre les applications en chimie fine, les catalyseurs ont également des applications étendues dans les industries pharmaceutiques, automobiles et alimentaires.

La plupart des catalyseurs supportés commerciaux sont composés d'un support poreux sur lequel les espèces actives sont déposées par des méthodes telles que l'imprégnation ou le dépôt-précipitation, l'objectif étant d'obtenir une phase active bien dispersée, de sorte que le nombre de sites actifs soit maximisé. Ces espèces actives fonctionnent sous la forme de petites particules (normalement dans une gamme de taille nanométrique). Les performances catalytiques dépendent de la taille, de la forme et de la structure de surface des espèces actives, ainsi que de leur composition, mais également de leur interaction avec le support et de leur distribution sur le support. L'auto-assemblage de molécules, de germes moléculaires, de clusters ou de nanostructures en structures organisées offre de nouvelles possibilités d'adapter simultanément une structure catalytiquement active et une grande porosité [1]. L'auto-assemblage a amélioré la conception et la synthèse de catalyseurs hétérogènes, des zéolites microporeuses aux matériaux mésoporeux et nanométriques.

La synthèse d'assemblages de nanoparticules (NP) métalliques stabilisés par des molécules fonctionnelles est un sujet de recherche commun en nanosciences. La capacité à contrôler les distances inter-particulaires et les positions dans les assemblages de NP est l'un des défis majeurs pour la conception

et la compréhension de nanostructures fonctionnelles. Une combinaison de processus d'auto-assemblage et d'assemblage dirigé, impliquant des forces inter-particulaires, peut être appliquée pour produire les matériaux désirés. Ces processus impliquent généralement des interactions non covalentes entre NP [2], résultant en des assemblages de mauvaise stabilité mécanique, ce qui peut être préjudiciable en catalyse. Pour obtenir des assemblages stables, des liens moléculaires ou des médiateurs pouvant induire une liaison covalente entre les NP ont été utilisés. Ils permettent d'accorder finement l'interaction inter-particulaire métallique dans les assemblages de NP et d'étudier non seulement les propriétés des NP individuelles, mais aussi les effets collectifs des réseaux bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) de NP [2a-3]. Des réseaux de NP d'or ont été décrits récemment ; ils sont assemblés principalement grâce à la présence de ligands bifonctionnels. La *figure 1* montre quelques exemples décrits dans la littérature [3b-4]. L'utilisation de ligands thiol-amine [4c] ou disulfure [4a-4b] permet d'obtenir des réseaux 2D où les NP sont organisées en réseau hexagonal. La distance inter-particulaire peut être modulée en changeant la longueur de la chaîne alkyle des ligands. Une autre approche est d'utiliser des micelles de copolymères qui permettent d'obtenir également ce type de superstructure (*figure 1d*). Dans ce cas, deux types de NP, d'or et d'oxyde de fer, peuvent être auto-assemblées directement sur un copolymère micellaire de type polystyrène-poly(2-vinylpyridine) [3b].

Le fullerène a également été utilisé comme stabilisant pour créer des assemblages de nanoparticules d'or. Des NP d'or d'environ 5 nm stabilisées par le bromure de tétrabutylammonium forment des réseaux de NP individuelles quand elles sont exposées à une solution du fullerène C<sub>60</sub> dans le toluène

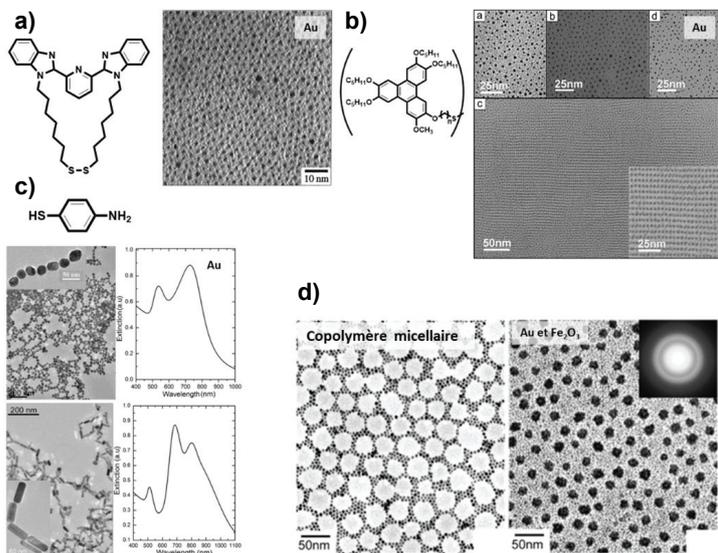


Figure 1 - Nanoparticules d'or assemblées avec des ligands disulfure (a) [4b] et (b) [4a], et thiol-amine (c) [4c], et nanoparticules d'or et d'oxyde de fer assemblées dans un copolymère micellaire (d) [3b].

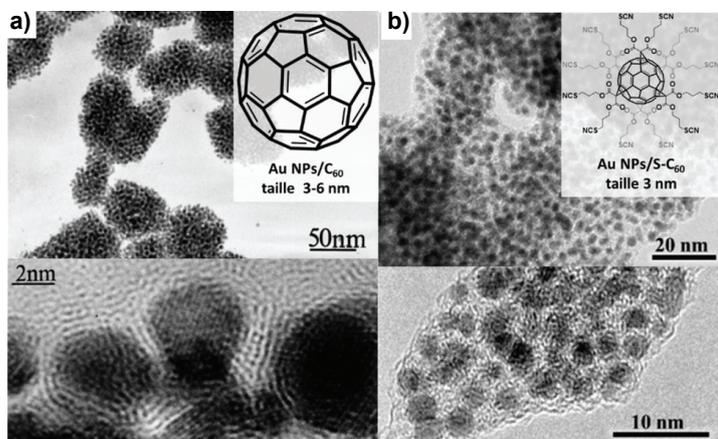


Figure 2 - Matériaux nanostructurés à base de nanoparticules d'or et (a) du fullerène  $C_{60}$  [5] et (b) du fullerène  $C_{60}$  fonctionnalisé [6].

[5]. Les analyses MET sont cohérentes avec la formation d'une monocouche de fullerène couvrant chaque particule d'or et conduisant ainsi à un espacement inter-particulaire d'environ 2 nm (figure 2a). Plus récemment, un fullerène fonctionnalisé avec des groupes thiocyanate a été utilisé pour créer des NP d'or auto-assemblées [6]. Au cours de la synthèse, les fonctions thiocyanate sont réduites et donnent lieu à la formation de fortes interactions Au-S. La co-réduction du précurseur métallique et du fullerène hexa-substitué en présence de  $LiBH_4$  génère un réseau de NP d'or ordonné (figure 2b).

### Nanostructures auto-assemblées à base de ruthénium et de fullerènes

Dans ce contexte, nous avons décidé d'examiner la structure de tels matériaux dans le cas du ruthénium en combinaison avec le fullerène  $C_{60}$  fonctionnalisé ( $C_{60}(COOH)_{12}$ ), ou non.

#### Auto-assemblage $Ru@C_{60}$

Les nanoarchitectures  $Ru@C_{60}$  ont été synthétisées par décomposition du précurseur  $[Ru(COD)(COT)]$  (COD : 1,5-cyclooctadiène ; COT : 1,3,5-cyclooctatriène) en présence du fullerène  $C_{60}$  sous 3 bar de  $H_2$  à température ambiante. Le contrôle des conditions de réaction (solvant et rapport

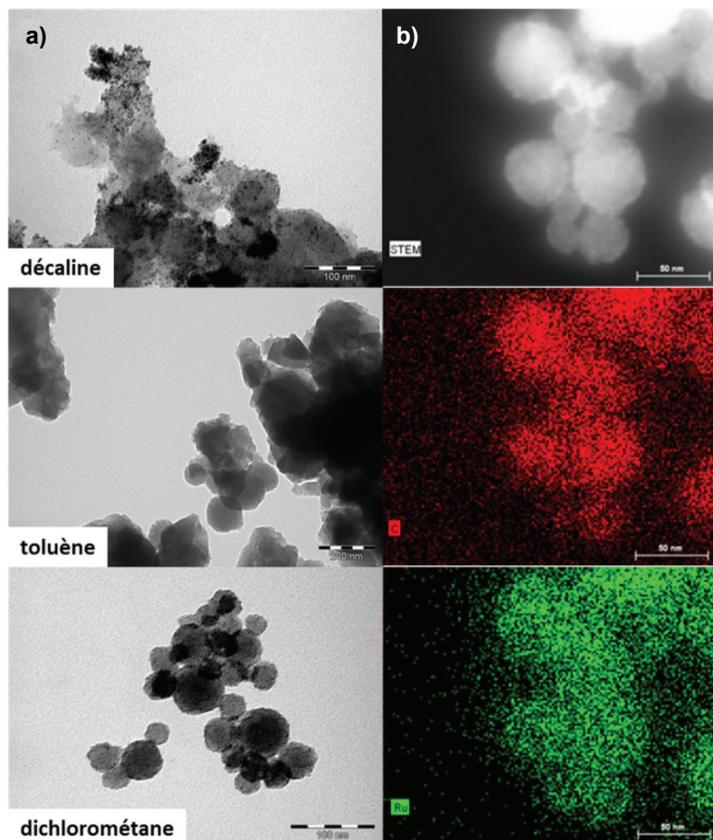


Figure 3 - (a) Images MET des nanostructures  $Ru@C_{60}$  avec un rapport  $Ru/C_{60}$  2/1 obtenues dans différents solvants : la décane (barre d'échelle 100 nm), le toluène (barre d'échelle 200 nm) et le dichlorométhane (barre d'échelle 100 nm). (b) Images MEB avec des cartographies MEET-EDX des nanostructures  $Ru@C_{60}$  synthétisées dans le dichlorométhane (barre d'échelle 50 nm).

molaire  $Ru/C_{60}$ ) permet de synthétiser soit des structures polymères  $-C_{60}-Ru-C_{60}-$  de différentes morphologies, soit des particules polymères  $-C_{60}-Ru-C_{60}-$  sphériques décorées avec des NP de ruthénium [7]. Nous nous sommes intéressés à l'effet du solvant sur les architectures synthétisées, fixant le rapport  $Ru/C_{60}$  à 2/1. Plusieurs solvants ont été étudiés (figure 3). Dans la décane, des structures présentant des formes irrégulières décorées avec de petites NP de Ru ont été obtenues. Le toluène conduit à des structures plus petites mais toujours irrégulières. Des particules sphériques ont été obtenues en utilisant des solvants chlorés. Les nanosphères synthétisées dans  $CH_2Cl_2$  ont un diamètre moyen de  $39,6 \pm 25,3$  nm. En outre, ces nanosphères sont décorées avec des NP de Ru de très petite taille ( $1,2 \pm 0,2$  nm). La présence de carbone et de ruthénium dans toutes les structures produites a été confirmée par des cartographies MEET-EDX (microscopie électronique à balayage par transmission-énergie dispersive de rayons X).

L'absence de NP de Ru dans certains échantillons suggère que des espèces  $Ru-C_{60}$ , moléculaires ou polymères, sont formées sous certaines conditions réactionnelles. Des calculs DFT (« density functional theory ») ont montré par ailleurs que le produit thermodynamique de la réaction devrait être des NP de Ru. Le produit obtenu serait donc dans ce cas le produit cinétique. La formation de sphères donne crédit à cette hypothèse. En effet, des sphères polymères de taille uniforme peuvent être produites en utilisant des méthodes mécaniques [8]. La taille des sphères est déterminée par l'effort appliqué (généralement l'agitation) et dépend plus faiblement du rapport de viscosité entre les phases [9]. Dans notre cas, il est possible de corréler la formation de nanosphères avec la viscosité

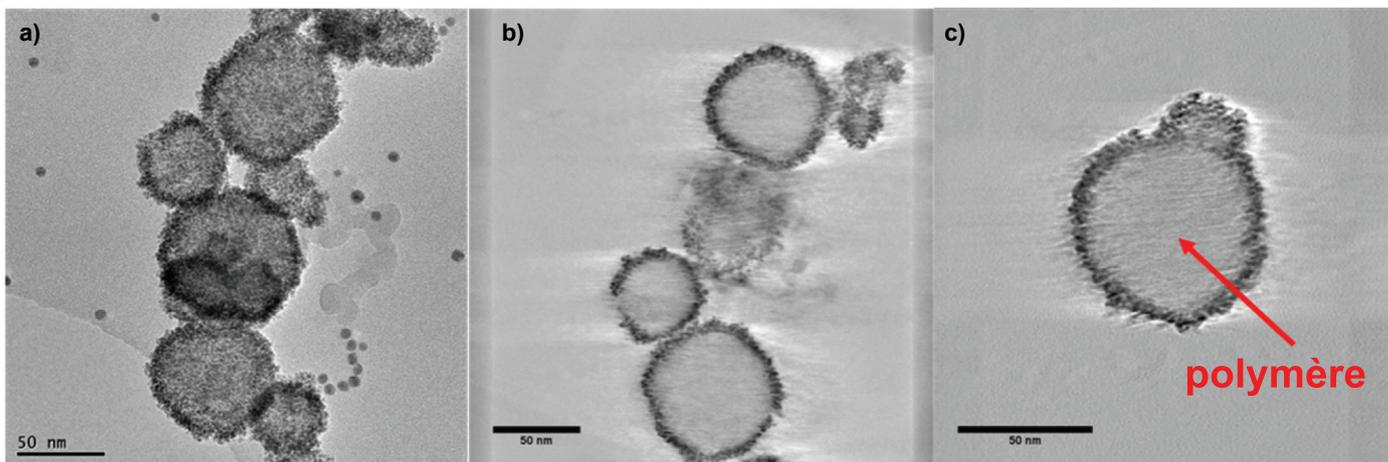


Figure 4 - Analyse en tomographie électronique de : (a) Ru@C<sub>60</sub> 30/1 à 0° d'inclinaison ; (b) et (c) des tranches en coupe transversale du volume 3D reconstruit (barre d'échelle 50 nm).

du solvant, des solvants de faible viscosité favorisant leur formation. Des analyses MET montrent que les matériaux Ru@C<sub>60</sub> présentant des rapports Ru/C<sub>60</sub> de 2/3 et 1/1 ne contiennent pas de NP de Ru. En augmentant la teneur en Ru, des NP de Ru sont observées. Les NP de Ru affichent dans tous les cas un diamètre moyen très petit, même à des rapports Ru/C<sub>60</sub> élevés, allant de 1,1 à 1,4 nm. Les analyses MET ou MEBT sur les projections 2D de l'objet ne fournissent pas d'informations claires sur la présence éventuelle d'espèces du Ru (clusters ou petites NP) à l'intérieur des sphères. À partir des tranches de vues 3D reconstruites (figure 4), la présence de petites NP de Ru est évidente sur la surface de la sphère, créant une coquille de NP de Ru ayant une épaisseur d'environ 7 nm, ce qui correspond à une structure à plusieurs couches de NP. Il est donc clair qu'aucune NP de Ru n'est présente à l'intérieur des sphères. L'analyse a également été réalisée pour l'échantillon Ru@C<sub>60</sub> avec un rapport 1/1, et de façon similaire, des NP de Ru n'ont pas été détectées.

L'analyse WAXS (« wide angle X-ray scattering ») montre que pour les échantillons avec un rapport Ru/C<sub>60</sub> > 1, les diffractogrammes obtenus sont très proches et compatibles avec du Ru métallique dans le système cristallin hexagonal compact (hcp) sans contribution significative du fullerène C<sub>60</sub>. Un transfert de charge significatif du ruthénium vers le fullerène a été mis en évidence par spectrométrie Raman et XPS (« X-ray photoelectron spectroscopy ») pour tous les matériaux préparés. Le mode de coordination des atomes de ruthénium au fullerène dans les espèces moléculaires a été établi en combinant des analyses EXAFS (« extended X-ray absorption fine structure ») et des calculs DFT. Les résultats de l'EXAFS sont en bon accord avec les calculs DFT qui ont confirmé que le Ru était lié à huit atomes de carbone en formant des liaisons η<sup>2</sup>-η<sup>6</sup> (figure 5).

#### Auto-assemblage Ru@C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub>

Dans le but de construire des matériaux contenant des NP de ruthénium ordonnées dans l'espace, le fullerène fonctionnalisé C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> a été utilisé [10]. Cet espaceur organique a été choisi pour sa taille nanométrique et parce qu'il contient douze acides carboxyliques, ces groupes interagissant très fortement avec les NP de Ru [11]. Le fait d'apporter une directionnalité à l'espaceur devrait permettre d'obtenir une organisation 3D des NP de Ru.

L'effet du solvant sur les nanostructures synthétisées a été étudié en utilisant un rapport Ru/C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> de 6/1. Les solvants ont été choisis en fonction de la solubilité du

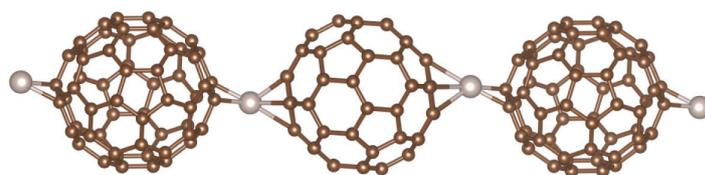


Figure 5 - Chaîne 1D idéale de Ru@C<sub>60</sub> en coordination η<sup>2(6)</sup>-η<sup>6</sup>. Dans cette structure, le Ru ne présente pas une coordination symétrique, avec huit liaisons Ru-C différentes : 2,04 ; 2,11 ; 2,14 ; 2,18 ; 2,34 ; 2,44 ; 2,53 et 2,57 Å.

C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub>, c'est-à-dire THF, MeOH et DMF (diméthylformamide). Dans tous les cas, des matrices de formes irrégulières contenant des NP de Ru ont été observées. Les diamètres moyens des NP métalliques sont dans la gamme de 1,0 à 1,8 nm. Une série d'expériences a été effectuée en utilisant différents rapports Ru/C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> (de 6/1 jusqu'à 100/1) afin de mieux comprendre la structure des Ru@C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> formées dans le THF. Les analyses MET montrent que dans tous les cas, des NP de Ru ont été obtenues assemblées en de plus grandes superstructures. Afin de prouver que les NP de Ru sont assemblées dans un réseau 3D, des analyses en tomographie électronique et des analyses SAXS (« small angle X-ray scattering ») ont été réalisées. À partir de la position du pic SAXS (figure 6), la distance de corrélation calculée est de  $2\pi/q_{\max} = 2,85$  nm. Cette valeur est considérée comme une distance moyenne centre à centre entre les NP dans la superstructure. L'analyse par tomographie électronique de Ru@C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> 12/1 confirme cette distance inter-particulaire. Après reconstruction 3D à partir d'une série d'images MET inclinées (figure 6), les coordonnées 3D de toutes les NP de l'agrégat ont été déterminées et une fonction de distribution de paires a été calculée [12]. Un pic bien défini et large apparaît à 2,9 nm, indiquant un ordre à courte distance ; cette valeur est en accord avec les calculs DFT et les mesures SAXS. Les analyses WAXS confirment la nature Ru métallique dans un système hcp, ainsi que la taille des NP établie par MET. La coordination du ligand C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> à la surface des NP de Ru a été établie en combinant plusieurs techniques, y compris la RMN du solide, l'infrarouge et la spectroscopie XPS, et confirmée par calculs DFT. Le système Ru@C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> a été modélisé en utilisant deux ligands C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub> en interaction avec un cluster Ru<sub>13</sub>. Le mode de coordination implique trois atomes d'oxygène avec une facette constituée de trois atomes de ruthénium en surface de la NP. Les distances Ru-O sont typiques de ces systèmes avec des valeurs allant de 1,97 à 2,05 Å, en bon accord avec une étude précédente sur

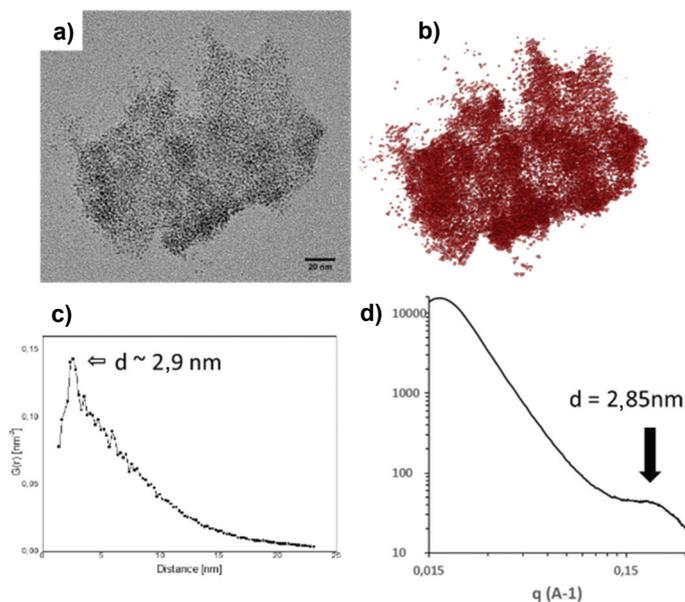


Figure 6 - Analyse par tomographie électronique d'un agrégat représentatif de la nanostructure  $\text{Ru}@C_{66}(\text{COOH})_{12}$  12/1 : a) image MET de la série d'images inclinées (ici  $0^\circ$ ); b) reconstruction du volume 3D de l'agrégat; c) fonction de distribution de paires; d) spectre SAXS de  $\text{Ru}@C_{66}(\text{COOH})_{12}$  12/1.

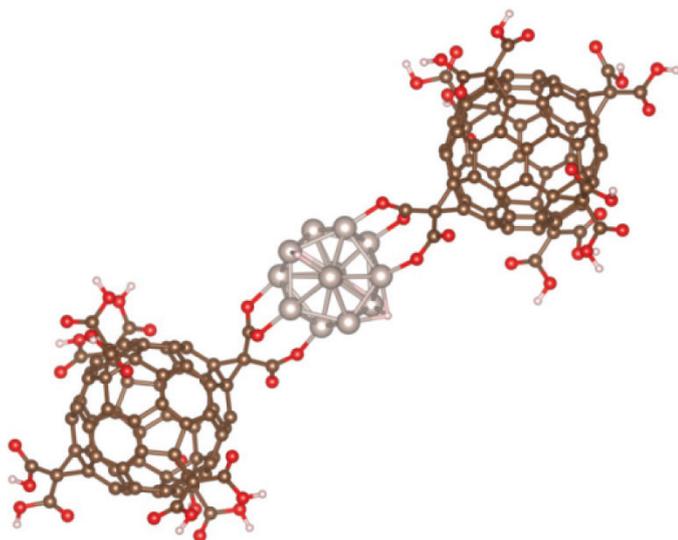


Figure 7 - Structure optimisée des espèces  $C_{66}(\text{COOH})_{12}\text{-Ru}_{13}\text{-}C_{66}(\text{COOH})_{12}$ .

l'interaction des NP de Ru avec les parois latérales de nanotubes de carbone oxydés [11]. Il est intéressant de noter que la migration des hydrures sur le cluster de Ru est spontanée, ce qui entraîne la formation du carboxylate, avec un gain énergétique de l'ordre de 15 kcal/mol par H adsorbé. Globalement, la formation de ce complexe est très favorable : - 149 kcal/mol. Les analyses par RMN du solide  $^{13}\text{C}$ -RMN et CP-MAS, infrarouge et XPS confirment toutes ce mode de coordination dans l'assemblage 3D de NP (figure 7).

### Application des nanostructures $\text{Ru}@C_{60}$ et $\text{Ru}@C_{66}(\text{COOH})_{12}$ en catalyse

Ces nanostructures ont été utilisées pour des réactions d'hydrogénation sélectives, comme celles du nitrobenzène [13] ou du cinnamaldéhyde [14]. Nous détaillons ici les résultats obtenus sur le nitrobenzène. L'hydrogénation de ce dernier été étudiée à 30 bar de  $\text{H}_2$  et  $80^\circ\text{C}$  dans de l'éthanol. Dans les conditions expérimentales testées, le  $C_{60}$  et le  $C_{66}(\text{COOH})_{12}$  ne sont pas actifs pour cette réaction. Tous les catalyseurs

se sont révélés actifs pour l'hydrogénation du nitrobenzène. Sur les catalyseurs  $\text{Ru}@C_{60}$  avec des rapports  $\text{Ru}/C_{60}$  faibles ( $\text{Ru}/C_{60} < 5$ ), l'aniline a été produite avec une sélectivité supérieure à 80 % ; la cyclohexylamine n'a pas été détectée dans le milieu réactionnel. Cela peut être dû à la très petite taille des NP de Ru présentes dans ces échantillons, ce qui pourrait les rendre inactifs pour l'hydrogénation de l'anneau aromatique. Pour des rapports  $\text{Ru}/C_{60} \geq 5$ , tous les catalyseurs ont produit de la cyclohexylamine. La caractéristique remarquable de tous ces catalyseurs est que l'hydrogénation de l'aniline pour produire de la cyclohexylamine ne commence que lorsque l'hydrogénation du nitrobenzène à l'aniline est complètement terminée. Une hydrogénation chimiosélective et contrôlée du nitrobenzène sur les catalyseurs  $\text{Ru}@C_{60}$  est donc possible. La sélectivité obtenue vers l'aniline est supérieure à 90 % et la sélectivité envers la cyclohexylamine supérieure à 80 % quel que soit le rapport  $\text{Ru}/C_{60}$ . Si l'on considère l'activité de ces catalyseurs, les mesures de TOF (« turn-over frequency ») étaient systématiquement plus élevées pour l'hydrogénation du cycle aromatique par rapport à l'hydrogénation du groupe nitro. L'hydrogénation sélective et par étapes du nitrobenzène a été observée aussi pour le catalyseur  $\text{Ru}@C_{66}(\text{COOH})_{12}$  dans le rapport 30/1. Pour des rapports  $\text{Ru}/C_{66}(\text{COOH})_{12}$  plus faibles, les seuls produits de la réaction étaient l'aniline et la N-éthylaniline. Une explication pourrait être que, puisque la conversion complète du nitrobenzène n'est pas atteinte avec ces catalyseurs en raison de la faible charge en Ru, l'hydrogénation de l'aniline n'a pas lieu, même si l'activité initiale des systèmes  $\text{Ru}@C_{66}(\text{COOH})_{12}$  est relativement élevée (jusqu'à  $\text{TOF} = 89 \text{ h}^{-1}$ ).

Pour comprendre l'hydrogénation contrôlée et chimiosélective du nitrobenzène, une campagne de DFT a été réalisée sur la coordination du nitrobenzène sur un modèle moléculaire à base de  $2C_{60}\text{-Ru}_{13}$ . Deux modes de coordination, notés  $\pi$ - et nitro-mode, semblent être en concurrence, et donc l'hydrogénation du cycle aromatique et du groupe nitro sont possibles (énergie d'adsorption - 50 et - 57 kcal/mol pour les coordinations nitro- et  $\pi$ -mode, respectivement). Si des hydrures sont présents sur la surface des NP – cas probable sous les conditions réactionnelles –, l'énergie d'adsorption devient plus favorable pour la coordination du groupe nitro (figure 8). Cette stabilisation de la coordination du groupe nitro en présence d'hydrures de surface peut expliquer l'hydrogénation sélective de l'aniline.

Des nanostructures à base des NP de Ru et de fullerènes fonctionnalisés ou non ont été synthétisées par réactions

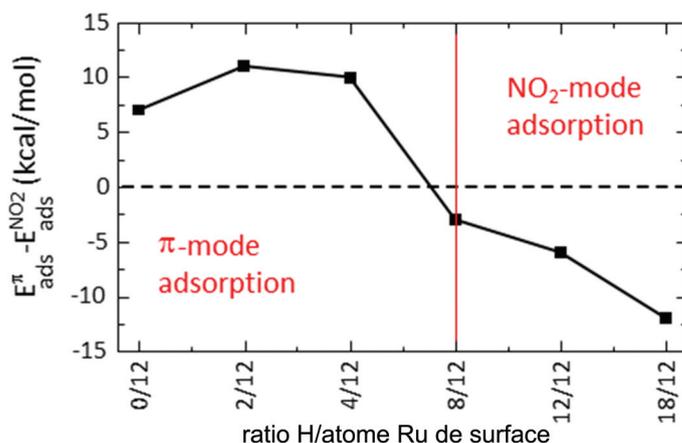


Figure 8 - Évolution de la différence d'énergie entre les deux modes d'adsorption en fonction du ratio hydruire/atome de Ru en surface dans un système  $2C_{60}\text{-Ru}_{13}$ .

d'auto-assemblage. Les analyses de ces composés ont mis en évidence des propriétés spécifiques très intéressantes. D'un côté, la présence du fullerène C<sub>60</sub> dans les catalyseurs Ru@C<sub>60</sub> confère un caractère électro-déficient au Ru, comme mis en évidence par des analyses Raman, XPS et corroboré par des calculs DFT. D'un autre côté, le fait de donner une directionnalité au ligand permet d'obtenir des réseaux tridimensionnels de NP de Ru, comme prouvé par SAXS et par des analyses en tomographie électronique, dans le cas des systèmes Ru@C<sub>66</sub>(COOH)<sub>12</sub>. Une combinaison de techniques spectroscopiques et des calculs DFT ont aussi permis d'établir dans tous les cas le mode de coordination des ligands stabilisants sur la surface des NP métalliques. Finalement, toutes les nanostructures ont été testées comme catalyseurs dans la réaction du nitrobenzène, et dans tous les cas une hydrogénation contrôlée a été observée. Les calculs DFT montrent que cette spécificité est due à la présence d'hydrures de surface sur les NP de Ru, qui favorisent la coordination du groupe nitro par rapport à la coordination de l'anneau aromatique du nitrobenzène.

L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives intéressantes pour une préparation raisonnée de catalyseurs supportés. Ces études sont actuellement poursuivies dans le cadre d'un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ICARE\_1 [15]), qui associe nos équipes à celles des professeurs Jean-Cyrille Hierso de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne et Nazario Martin de l'Université Complutense de Madrid, dans lequel nous étendons ce concept à de nouveaux liens organiques de type adamantane ou diamantane fonctionnalisés, à de nouveaux métaux (or, palladium) et à de nouvelles réactions catalytiques d'intérêt industriel.

- [1] Zhu K., Wang D., Liu J., Self-assembled materials for catalysis, *Nano Research*, **2009**, 2, p. 1.  
 [2] a) Lu C., Tang Z., Advanced inorganic nanoarchitectures from oriented self-assembly, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, p. 1096; b) Amiens C., Ciuculescu-Pradines D., Philippot K., Controlled metal nanostructures: fertile ground for coordination chemists, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 308, p. 409.  
 [3] a) Wang L., Xu L., Kuang H., Xu C., Kotov N.A., Dynamic nanoparticle assemblies, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, p. 1916; b) Sohn B.-H., Choi J.-M., Yoo S.I., Yun S.-H., Zin W.-C., Jung J.C., Kanehara M., Hirata T., Teranishi T., Directed self-assembly of two kinds of nanoparticles utilizing monolayer films of diblock copolymer micelles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 6368.  
 [4] a) Shen Z., Yamada M., Miyake M., Control of stripelike and hexagonal self-assembly of gold nanoparticles by the tuning of interactions between triphenylene ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 14271; b) Kanehara M., Kodzuka E., Teranishi T., Self-assembly of small gold nanoparticles through interligand interaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 13084;

- c) Abbas A., Kattumenu R., Tian L., Singamaneni S., Molecular linker-mediated self-assembly of gold nanoparticles: understanding and controlling the dynamics, *Langmuir*, **2013**, 29, p. 56.  
 [5] Brust M., Kiely C.J., Bethell D., Schiffrin D.J., C<sub>60</sub> mediated aggregation of gold nanoparticle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 12367.  
 [6] Rousseau G., Lavenn C., Cardenas L., Lorient S., Wang Y., Hahn U., Nierengarten J.-F., Demessence A., One-pot synthesis of sub-3 nm gold nanoparticle networks connected by thio-based multidentate fullerene adducts, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 6730.  
 [7] Leng F., Gerber I.C., Lecante P., Bacsa W., Miller J., Gallagher J.R., Moldovan S., Girleanu M., Axet M.R., Serp P., Synthesis and structure of ruthenium-fullerides, *RSC Adv.*, **2016**, 6, p. 69135.  
 [8] Vauthier C., Bouchemal K., Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles, *Pharm. Res.*, **2009**, 26, p. 1025.  
 [9] Mabile C., Leal-Calderon F., Bibette J., Schmitt V., Monodisperse fragmentation in emulsions: mechanisms and kinetics, *Europhys. Lett.*, **2003**, 61, p. 708; Schmitt V., Leal-Calderon F., Bibette J., Preparation of monodisperse particles and emulsions by controlled shear, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, 227, p. 195.  
 [10] Leng F., Gerber I. C., Lecante P., Bentaleb H., Martín N., Muñoz A., Illescas B., Axet M.R., Serp P., Hexakis fullerene adduct-mediated covalent assembly of ruthenium nanoparticles and their catalytic properties, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 13379.  
 [11] Machado B.F., Oubenali, M., Axet M.R., Trang Nguyen T., Tunckol M., Girleanu M., Ersen O., Gerber I.C., Serp P., Understanding the surface chemistry of carbon nanotubes: toward a rational design of Ru nanocatalysts, *J. Catal.*, **2014**, 309, p. 185.  
 [12] Florea I., Demortiere A., Petit C., Bulou H., Hirlmann C., Ersen O., 3D quantitative analysis of platinum nanocrystal superlattices by electron tomography, *ACS Nano*, **2012**, 6, p. 2574.  
 [13] Leng F., Gerber I.C., Lecante P., Axet M.R., Serp P., Controlled and chemoselective hydrogenation of nitrobenzene over Ru@C<sub>60</sub> catalysts, *ACS Catal.*, **2016**, 6, p. 6018.  
 [14] Leng F., Gerber I.C., Axet M.R., Serp P., Selectivity shifts in hydrogenation of cinnamaldehyde on electron-deficient ruthenium nanoparticles, *C.R. Chimie*, **2018**, 21, p. 346.  
 [15] Projet ICARE\_1 : Nanostructures métal@carbone innovantes pour une catalyse durable, [www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx\\_lwmsuivibilan\\_pi2%5BCODE%5D=ANR-16-CE07-0007](http://www.agence-nationale-recherche.fr/projet-anr/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-16-CE07-0007)

**M. Rosa AXET** est chargée de recherche au CNRS et **Philippe SERP\*** est professeur des universités à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, au Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, CNRS UPR 8241.

Philippe Serp a notamment reçu le prix de la division Chimie industrielle de la Société Chimique de France en 2012 et le prix de la division Catalyse en 2004.

**Iann C. GERBER** est maître de conférences à l'Université de Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA), UPS, CNRS, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (LPCNO, IRSAMC).

\* [philippe.serp@ensiacet.fr](mailto:philippe.serp@ensiacet.fr)

