



HAL
open science

Complexes de cobalt(I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques

Anthony Vivien

► **To cite this version:**

Anthony Vivien. Complexes de cobalt(I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques. Chimie organique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS235 . tel-02479575

HAL Id: tel-02479575

<https://theses.hal.science/tel-02479575>

Submitted on 14 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale Chimie Moléculaire Paris Centre - ED 406

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe MACO

Laboratoire MONARIS

Complexes de cobalt(I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques

Par Anthony VIVIEN

Thèse de doctorat de Chimie Moléculaire

Dirigée par le Dr. Marc PETIT et le Pr. Christophe PETIT

Présentée et soutenue publiquement le 16 Octobre 2018

Devant un jury composé de :

M. Bruno CHAUDRET	Directeur de recherche, Université Toulouse III	Rapporteur
M. Giuliano GIAMBASTIANI	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
Mme Alexa COURTY	Professeur, Sorbonne Université	Examinatrice
Mme Suzanne GIORGIO	Professeur, Aix-Marseille Université	Examinatrice
M. Marc PETIT	Directeur de recherche, Sorbonne Université	Directeur de thèse
M. Christophe PETIT	Professeur, Sorbonne Université	Directeur de thèse

A ma famille

*Sans aucun doute ce qu'il y a
de plus important à mes yeux*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, le Professeur Bruno Chaudret, le Professeur Giuliano Giambastiani, la Professeur Alexa Courty et la Professeur Suzanne Giorgio pour avoir accepté de juger ce travail et d'être présents à la soutenance.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, qui était dirigé par la Docteur Corinne Aubert à mon arrivée que je remercie pour son soutien et sa disponibilité malgré un emploi du temps très chargée, elle était toujours présente pour discuter de tout et n'importe quoi. Maintenant l'institut est dirigé par le Professeur Louis Fensterbank que je remercie pour nous permettre, toujours dans le cadre professionnel, de nous laisser vivre des moments de détente (coupe du monde, apéros etc...). Un grand merci à tous les deux pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce doctorat.

Je tiens à remercier très sincèrement mes directeurs de thèse, à savoir le Docteur Marc Petit qui, en plus d'être encadrant, est présent dans tous les autres moments de vie du laboratoire (surtout les apéros !) et permet de maintenir une certaine vie parallèle durant les (nombreuses) heures passées au laboratoire de par son humour. Egalement le Professeur Christophe Petit pour sa très grande disponibilité, sa bonne humeur permanente et sa patience pour avoir accepté de travailler avec quelqu'un de totalement étranger au monde des nanoparticules. Merci beaucoup à eux de m'avoir laissé m'exprimer librement et totalement durant ces trois années de thèse, c'est grâce à la confiance qu'ils m'ont donné que j'ai pu m'exprimer à mon maximum et ouvrir tant de sujets (bon comme mauvais) durant ces travaux.

Je tiens à remercier Caroline Salzemann qui a été mon encadrante et s'est montrée très disponible lorsqu'il s'agissait de combler mes lacunes dans le domaine des nanoparticules. Egalement Hélène Gérard avec qui nous avons collaboré durant ces trois années. Merci pour leur disponibilité et pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir afin de mener à bien ce projet. Merci aussi au LabEx MiChem pour avoir financé ces travaux.

Je tiens à remercier également tous les étudiants qui ont pu m'aider dans mes travaux et avec qui j'ai pu travailler : Tout d'abord Maya Guillaumont avec qui j'ai travaillé dans le cadre de la collaboration avec le LCT et qui a permis d'apporter des connaissances

complémentaire sur le sujet ; Mario Avila-Gutierrez qui fait sa thèse au laboratoire MONARIS et avec qui j'ai pu beaucoup échanger sur beaucoup de sujet (nanoparticules, apéros, soirées...). Egalement tous les stagiaires qui ont travaillé avec moi : Justine Beuscart, Julia Fernandez et Geoffrey Haas.

Durant ces trois années de thèse j'ai eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes que je vais remercier de façon individuelle :

Je ne peux que commencer par le Irish boy qui m'a accueilli dès mon arrivée au laboratoire : Brendan Fallon (alias le beau gosse, le vieux mec n°1, le mec fatigué) avec qui j'ai passé autant de temps au laboratoire que dans les pubs après le travail (les mercredis flêchettes-Guinness étaient un rituel que j'appréciais fortement, même si je gagnais jamais). Bien entendu, je me dois de remercier aussi Simon Guelen (alias vieux mec n°2, le canard) avec qui je ne compte pas le nombre de Ricard bu et les heures passées au bar. Avec ces deux personnes nous formions un trio qui m'a permis de me sentir bien sur Paris et dont je garde que des bons souvenirs.

Merci à Thibaut Martinez qui est quelqu'un de vraiment agréable et sympathique (même s'il est Clermontois, personne n'est parfait...). Sans sa présence durant les deux dernières années de ma thèse, je pense que les choses auraient été différentes (bien moins drôles), et même si sa capacité à l'apéro est très limitée il reste un excellent camarade de bar.

De nombreuses autres personnes ont eu une importance durant ces années au laboratoire, notamment Christophe et Fabrizio, mes camarades de PC et complices au labo ; Laura H et Laura F pour les soirées au bar, Thomas (le théoricien du labo), Cédric, Khaled, Natalia et aussi les personnes des autres équipes : Sawsen, Lorien, Jorge et Fares.

Un grand merci aux permanents de l'équipe MACO avec qui j'ai pu partager bien plus que du contenu scientifique : Marion, bien plus qu'une permanente à mes yeux, avec qui j'ai eu la chance de partager de nombreuses pintes et discussion et qui a été d'un grand soutien durant ces trois années. Muriel, qui est également bien plus qu'une permanente et avec qui j'ai eu la chance de partager le laboratoire, et dont l'humour et la complicité m'ont manqué durant ma dernière année de thèse. Gilles, le « grand beau gosse costaud » comme il est décrit, avec qui j'ai passé de nombreuses heures à la salle de sport et qui est toujours de bonne humeur et ouvert à la discussion. Je remercie aussi Virginie (la seule personne de Toulon avec moi !) qui est toujours impliquée dans la vie au laboratoire et prête à aider dans n'importe

quelle situation, aussi Etienne et Cyril pour les heures passées au bar à rigoler et discuter de tout.

Merci également à tous les membres de l'équipe MACO, MONARIS et du LCT, permanents et étudiants, que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant toute la durée de cette thèse. Merci aussi aux membres des autres équipes de l'IPCM.

Une grande partie de ces remerciements est bien entendu dédiée aux amis proches et membres de ma famille.

Je remercie tout d'abord mes amis, qui ont été un soutien moral d'une très grande importance (la vie à Paris n'est pas forcément la plus facile pour quelqu'un qui vient du bout du monde), merci tout particulièrement à Jérémy et Gaby.

Un grand merci à mes tantes, oncles et ma marraine pour leurs sourires et leur bonne humeur qu'ils m'ont communiqué tout au long de mon doctorat. Un remerciement particulier pour mon cousin Jordane avec qui j'ai passé beaucoup des meilleurs moments depuis que je suis arrivé en France en 2010.

Je dois beaucoup à mes grand parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, il est impossible de l'écrire en quelques lignes, alors je me contenterai d'un grand MERCI, même si il y a assez de choses à dire dans mon cœur les concernant que je pourrais écrire un deuxième manuscrit pour les remercier dignement. Merci Papi Gérard, Mamies Minou et Yvette, merci.

Enfin, j'en arrive à la famille proche, à savoir mes frères et ma sœur, Nicolas, Vicente et Vaimiti, à qui je n'ai cessé de penser depuis mon départ de Tahiti, je sais que maintenant ils savent pourquoi je suis parti, ce manuscrit est la preuve que ce n'était pas en vain. Merci à eux d'avoir toujours été derrière moi à demander des nouvelles (surtout Vaimiti !) Maururu roa.

Et pour finir, bien sûr, je remercie mes parents, que je sais fiers de moi, et dont le regard est celui qui compte le plus à mes yeux. Même si j'ai passé ces 8 dernières années loin d'eux, je sais que les liens qui font que l'on est une famille l'emportent sur la distance et je n'ai jamais cessé de les sentir près de moi.

Merci Maman et Merci Papa.

Sommaire

Remerciements	2
Sommaire	6
Introduction générale	10
<u>CHAPITRE 1 : Synthèse de nanoparticules de cobalt <i>hc</i> ferromagnétiques</u>	13
INTRODUCTION	13
1) Généralités	13
2) Synthèse des nanoparticules	16
a) Méthodes chimiques de synthèse	16
<i>i) Synthèses en micelles inverses et transfert de phases liquide-liquide</i>	16
<i>ii) Synthèse par réduction de sels métalliques en phase homogène</i>	18
b) Contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules	18
3) Propriétés magnétiques des nanoparticules	21
a) Généralités	21
b) Superparamagnétisme	24
c) Nanoparticules de cobalt	26
<i>i) Propriétés</i>	26
<i>ii) Synthèses</i>	28
4) Objectifs	31
RESULTATS ET DISCUSSIONS	33
1) Travaux préliminaires	33
2) Variations des conditions de synthèse	41
a) Concentration en précurseurs	41
b) Temps de réaction	42
c) Etude sur le surfactant et rôle de l'oléylamine	43
3) Approche mécanistique	46
a) Etudes théoriques	48
<i>i) Formation du Co(0)</i>	48
<i>ii) Dismutation</i>	49
<i>iii) Rôle de l'oléylamine</i>	50
<i>iv) Effet de l'halogène</i>	51
b) Etudes expérimentales	52

<i>i) CoCl(PMe₃)₃</i>	52
<i>ii) CoBr(PPh₃)₃ et CoI(PPh₃)₃</i>	54
<i>iii) Mélange de solvant avec l'oléylamine</i>	55
4) Formation des nanobâtons	56
a) Travaux préliminaires	56
b) Rôle du Co(II)	59
c) Variation de l'halogène	62
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	65
<u>Chapitre II : Généralisation à d'autres métaux et nanoalliages bimétalliques</u>	68
INTRODUCTION	69
I- METAUX PURS	70
1) Cas du Fer	70
2) Cas du Nickel	71
3) Objectifs	74
RESULTATS ET DISCUSSIONS	75
II- NANOALLIAGES	80
1) Généralités sur les nanoalliages	80
2) Co _x Ni _{1-x}	83
a) Applications	83
b) Synthèses	85
3) Objectifs	86
RESULTATS ET DISCUSSIONS	87
1) Co ₅₀ Ni ₅₀	87
2) Co ₇₅ Ni ₂₅ et Co ₂₅ Ni ₇₅	90
3) Analyses HR-MET et MEB-FEG	92
a) Analyses HR-MET	92
b) Analyses MEB-FEG	94
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	98
<u>Chapitre III : Hydrogénations catalysées par le cobalt</u>	99
INTRODUCTION	100
1) Généralités	100
2) Hydrogénations hétérogènes et homogènes	101

a) Hydrogénations hétérogènes	101
b) Hydrogénations homogènes	102
3) Sources d'hydrogène	104
4) Objectifs	107
I- CATALYSE HOMOGENE : COMPLEXES DE COBALT	108
INTRODUCTION	108
1) Généralités	108
2) Complexes de cobalt	109
a) Hydrogénation avec H ₂	109
b) Transfert d'hydrogène avec NH ₃ BH ₃	112
RESULTATS ET DISCUSSIONS	116
1) Hydrogénations <i>via</i> transfert d'hydrogène avec NH ₃ BH ₃	116
a) Etudes de complexes de cobalt	116
b) Effets du solvant sur la sélectivité de la réaction	119
c) Effets de la quantité de borazane sur la sélectivité de la réaction	121
d) Extensions à d'autres alcynes et autres réactivités	123
e) Hydrogénations avec le dihydrogène moléculaire	126
2) Conclusions	128
II- CATALYSE HETEROGENE : NANOPARTICULES	130
INTRODUCTION	130
1) Généralités	130
2) Hydrogénation avec les nanoparticules de cobalt	131
a) Hydrogénation avec H ₂	131
b) Transfert d'hydrogène avec NH ₃ BH ₃	132
RESULTATS ET DISCUSSIONS	134
1) Hydrogénations avec le dihydrogène moléculaire	134
a) Premiers résultats	134
b) Optimisation	135
c) Autres alcynes et groupements fonctionnels	137
2) Réactions de transfert d'hydrogène nanocatalysées	138
a) Déshydrogénation du borazane	138
b) Premiers tests en catalyse	140
c) Mise au point d'un réacteur à hydrogénation « H tube »	141
d) Autres types de catalyse et perspectives	142

CONCLUSION	145
Conclusion générale	146
PARTIE EXPERIMENTALE	148

Introduction générale

Le monde des nanoparticules est un univers qui couvre de nombreux domaines de la science, de la recherche et de la technologie. Du fait d'un rapport surface/volume très élevé, les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique telles que la réactivité chimique, la résistance mécanique, le magnétisme ou la conductivité, diffèrent significativement de celles à l'échelle atomique ou macroscopique (matériau massif). Pour optimiser ces utilisations il est nécessaire de pouvoir contrôler la synthèse de celles-ci. En un sens, travailler avec les nanoparticules revient à comprendre la matière à l'échelle nanométrique.

Parmi les applications possibles, la nanocatalyse présente une attraction particulière. En effet, la catalyse occupe une place importante en chimie, domaine où elle se définit sous trois formes différentes : homogène, hétérogène et enzymatique.

Si les catalyses homogènes et hétérogènes sont connues comme étant deux domaines défendus par deux communautés scientifiques différentes (chimie moléculaire et chimie du solide), l'objectif reste le même, à savoir la recherche des meilleures performances catalytiques. Cette différence entre ces deux types de catalyse est essentiellement due à la nature du catalyseur utilisé (complexes moléculaires en solution *vs* particules solides, souvent greffées sur un support). Chacune de ces catalyses possède ses propres avantages et inconvénients. D'un côté la catalyse hétérogène permet une récupération facile du catalyseur permettant sa réutilisation, mais son activité reste assez spécifique et demande des conditions particulières pour être mise en place (support, pression etc...). D'un autre côté, la catalyse homogène est connue pour ses bonnes performances et sélectivités, mais la séparation de métaux de transitions onéreux des substrats et des produits reste une grosse problématique pour l'échelle industrielle.

Ainsi, la nanocatalyse permet de faire un pont entre ces différentes approches, donnant la possibilité de réutiliser le catalyseur et une séparation facile avec le milieu réactionnel tout en apportant de bons rendements et d'excellentes sélectivités.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au cobalt durant nos travaux. L'avantage de ce métal est qu'il permet d'obtenir des réactivités similaires à d'autres métaux nobles tout en étant beaucoup moins cher et abondant que ceux-ci. Un des exemples intéressants tant au point de vue environnemental qu'énergétique est la réaction

d'hydrogénation. De nos jours, principalement des métaux nobles sont utilisés pour effectuer ces types de réactions (platine et ruthénium majoritairement).

Une grande partie de ce travail de thèse sera de mettre en place et de comprendre la synthèse simple de nanoparticules de cobalt et de montrer l'importante réactivité de celles-ci notamment dans le domaine de la nanocatalyse, encore peu développée. Nous proposerons également différents processus d'hydrogénation en prouvant l'efficacité de nos systèmes et en faisant varier la source de dihydrogène afin d'apporter des alternatives plus propres et faciles à mettre en place à grande échelle.

*Chapitre I : Synthèse de nanoparticules de
Cobalt hc ferromagnétiques*

INTRODUCTION

1) Généralités

On nomme “nanoparticule” une particule dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm. Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes des matériaux massifs (e.g., point de fusion plus bas, surface spécifique plus grande, propriétés optiques et magnétiques spécifiques). Ces propriétés deviennent d’autant plus intéressantes lorsqu’il s’agit d’applications industrielles, que ce soit dans le domaine informatique, l’imagerie médicale ou encore la catalyse. C’est l’une des raisons qui explique le développement d’un large éventail de méthodes de fabrication de nanoparticules, dont les principales seront détaillées par la suite. Pour cela, et c’est le cadre de notre étude, il est nécessaire d’avoir un contrôle dans quatre domaines différents : la taille, la forme, la cristallinité et la composition atomique dans le cas d’alliages.

L’utilisation des nanomatériaux n’est pas récente (elle remonte au début des temps civilisés), cependant, les nanomatériaux utilisés dans la métallurgie et la médecine de l’époque ont été synthétisés de manière inconsciente. En effet, pour une rationalisation il faudra attendre les travaux de Michael Faraday en 1857 qui a synthétisé des solutions colloïdales d’or par réduction d’une solution aqueuse d’acide chloraurique par du phosphore et a mis en évidence le changement des propriétés optiques de cet or colloïdal par rapport au matériau massif.¹ Depuis ces travaux pionniers, des milliers d’articles scientifiques ont été publiés concernant les synthèses, les modifications, les propriétés et les assemblages de nanoparticules métalliques, en utilisant une grande variété de solvants et autres substrats. Durant les années 1960, Richard Feynman a montré qu’il est théoriquement possible de construire atome par atome, des structures avec des propriétés spécifiques.²

Ainsi, depuis les années 1980, les efforts portés au développement de nouvelles méthodes de fabrication des nanomatériaux s’intensifient. Il existe deux approches synthétiques différentes pour la fabrication de nanoparticules : la première consiste à faire s’agréger des atomes ou molécules donnant ainsi lieu à une particule nanométrique. Cette approche est appelée ascendante ou "bottom-up" dans laquelle on retrouve principalement les

¹ M. Faraday, *Philos. Trans. R Soc. Lond.* **1857**, 147, 145.

² Feynman, R. P. *Caltech Engineering and Science*, **1960**, 23, 22-36.

méthodes chimiques. En revanche, il est aussi possible de former des nanoparticules en façonnant un matériau massif jusqu'à atteindre une taille nanométrique. On parle d'approche descendante ou "top-down" et cette deuxième approche regroupe essentiellement les techniques physiques.

La synthèse de nanoparticules suivant la méthode top-down consiste donc à diviser une substance solide en plusieurs éléments réduisant ainsi les dimensions du matériau à l'échelle du nanomètre. L'exemple d'application le plus connu de cette méthode est la nanolithographie, un procédé qui consiste à graver directement sur le matériau. En fonction du niveau de résolution souhaité, la gravure peut être réalisée chimiquement *via* l'utilisation d'acide ou par irradiation en utilisant les ultraviolets, les rayons X ou un faisceau d'électrons. C'est la méthode utilisée pour la fabrication de puces informatiques.

La synthèse suivant la méthode "bottom-up" peut être comparée à un assemblage de briques élémentaires conduisant à la nanostructure désirée, où atomes et molécules jouent le rôle de briques. Cependant, le contrôle de la taille, de la forme et de la composition des nanoparticules reste un défi avec ce procédé. Cela demande l'ajustement d'un grand nombre de paramètres réactionnels, tels que la température, la concentration et la nature des réactifs et des agents stabilisants, ce qui est l'objet de cette étude.

Cette approche, étant celle qui sera utilisée durant ces travaux, peut être détaillée en différents procédés présentant chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Les méthodes chimiques sont toutes basées sur la réduction d'un ou de plusieurs précurseurs métalliques (la plupart du temps des sels métalliques) dont l'idée est de former des germes et de les faire croître. Pour les synthèses chimiques, il existe un modèle simple qui permet de comprendre comment les nanoparticules sont formées. Ce modèle a été développé par LaMer et décrit les différentes étapes qui se produisent lors de la nucléation et la croissance de nanoparticules lorsqu'il n'y a pas d'agrégation ou de coalescence.³

³ LaMer, V. K., Barnes, M. D. *J. ColloidSci.* **1946**, *1*, 71-77.

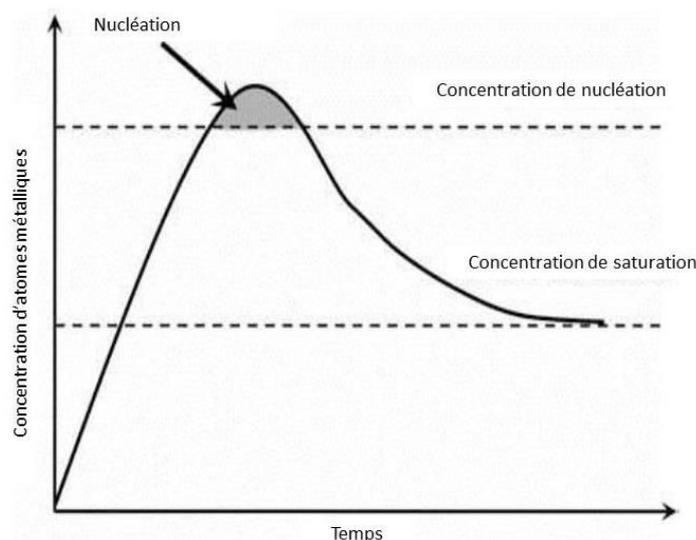


Figure I-1 : Diagramme de Lamer

Trois étapes ont lieu durant la formation des nanoparticules. Il y a d'abord la prénucléation ou étape d'initiation qui est l'augmentation des entités (monomère de type $M(0)$) servant à former les germes. Cette augmentation, qui correspond à la réduction des ions métalliques ou à la libération du monomère, est telle qu'elle dépasse la limite de solubilité pour atteindre un seuil de saturation. Arrivée à ce seuil, la nucléation, correspondant à la formation des germes, débute. Mais la formation d'un germe thermodynamiquement stable n'est possible qu'au-delà d'une taille critique. En effet, l'énergie mise en jeu lors de la nucléation homogène résulte de deux processus compétitifs, la création de surface qui est défavorable et un terme favorable lié au volume des germes. L'enthalpie libre de nucléation est donc négative au-delà de ce rayon critique, ce qui correspond à la concentration de nucléation. Plus ce processus est rapide par rapport à la croissance, plus les germes seront homogènes en tailles et en formes. La concentration en monomères diminue alors jusqu'à revenir sous la concentration de nucléation. Lorsque les germes sont formés, les monomères qui restent sont alors utilisés pour l'étape de croissance par diffusion des monomères vers les nanoparticules. Cette croissance est thermodynamiquement favorable puisque le terme de volume l'emporte alors sur le terme de surface. Ce que le modèle de LaMer démontre c'est que la polydispersité en taille des nanoparticules formées dépend de l'homogénéité de l'étape de nucléation, la taille finale des nanoparticules dépendant de la nature du matériau et des agents passivants utilisés pour limiter la croissance.

Afin d'avoir un contrôle sur la taille et surtout sur la dispersion en taille, il est donc nécessaire de séparer cinétiquement les étapes de nucléation et de croissance.

2) Synthèse des nanoparticules

a) Méthodes chimiques de synthèses

Trois grandes stratégies ont été découvertes et sont toujours utilisées. La première consiste à former des germes qui vont croître à l'intérieur d'un milieu confiné tel qu'un milieu colloïdal : cette méthode est illustrée par la synthèse en micelles inverses.^{4,5} La seconde méthode a été développée par Brust *et al* dans les années 1990 et consiste à séparer physiquement la nucléation de la croissance en utilisant un système biphasique.⁴ Enfin, la troisième méthode est la décomposition de précurseurs organométalliques, qui consiste à former rapidement des germes cristallins qui vont croître de manière identique. Elle regroupe principalement des synthèses utilisant des sels métalliques et qui ont lieu à des températures allant de 50°C à plus de 300°C. Ces différentes méthodes vont être brièvement détaillées ci-dessous.

i) Synthèse en micelles inverses et transfert de phases liquide-liquide

Historiquement, la synthèse *in situ* en micelles inverses a été développée dans les années 1980 par Pileni *et coll.*^{5,6} Les micelles inverses sont des nanogouttelettes d'eau qui se trouvent dans un solvant organique et qui sont stabilisées par un tensioactif, molécule possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Il existe deux possibilités pour effectuer la réduction.

La première est d'ajouter une solution aqueuse contenant le réducteur. La seconde est d'ajouter une solution micellaire contenant le réducteur. Les différentes micelles vont agir comme des microréacteurs. Du fait du mouvement brownien, elles vont entrer en collision et échanger leurs cœurs aqueux (contenant agents réducteurs, sels,...) (Figure I-2). La réduction a lieu à l'intérieur des micelles (intra-micellaire) et la croissance suppose la rencontre de deux micelles (inter-micellaire) contenant des germes et/ou monomères. Il y a donc une séparation partielle de la nucléation et de la croissance. Les nanoparticules peuvent être stabilisées par un agent stabilisant qui va s'adsorber sur la surface des nanoparticules et permettre de les extraire

⁴ Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801-802.

⁵ Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6961-6973.

⁶ Petit, C.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2282-2286.

du milieu micellaire. Un lavage est effectué pour retirer les différents produits secondaires. Selon les proportions eau/tensioactif, c'est-à-dire selon la taille de la micelle, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules formées.⁷

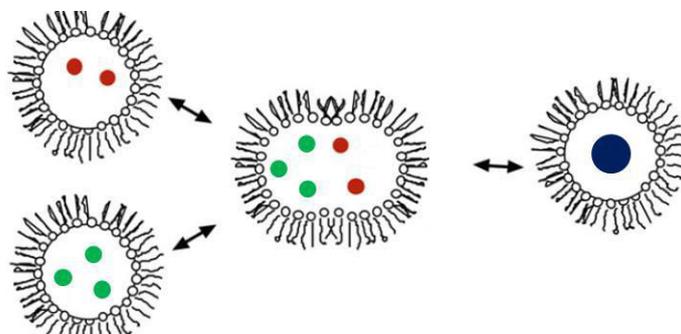


Figure I-2 : Mécanisme de formation de nanoparticules par la méthode des micelles inverses.

Il est à noter que la première synthèse de nanoparticules de cobalt a été réalisée par Petit *et coll.* au laboratoire MONARIS *via* la méthode de micelles inverses, permettant d'obtenir des nanoparticules monodisperses avec une taille allant de 4 nm à 10 nm.⁸ Cette méthode a aussi été utilisée pour la synthèse de nanoparticules avec d'autres métaux tels que l'argent,^{9,10} l'or¹¹ et également des synthèses bimétalliques avec un alliage CoPt.¹²

Dans les années 90, d'autres méthodes sont apparues notamment la méthode biphasique par transfert de phase liquide-liquide qui consiste à transférer un sel précurseur solubilisé dans une phase aqueuse vers une phase organique à l'aide d'un agent de transfert. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Brust pour synthétiser des nanoparticules d'or.³

Par la suite, cette méthode a été développée afin d'être adaptée à différents métaux, tels que l'argent,^{13,14} le cuivre¹⁵ et le platine.¹⁶ Cette méthode a également été ajustée par Demortière, pour obtenir des nanoalliages de CoPt de tailles et de compositions contrôlées.¹⁷

⁷ Motte, L.; Petit, C.; Boulanger, L.; Lixon, P.; Pileni, M. P. *Langmuir* **1992**, *8*, 1049-1053.

⁸ Petit, C.; Pileni, M. P. *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *166*, 82-90.

⁹ Courty, A.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8074-8078.

¹⁰ Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *97*, 12974-12983.

¹¹ Wilcoxon, J. P.; Williamson, R. L.; Baughman, R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9933-9950.

¹² Petit, C.; Rusponi, S.; Brune, H. *J. App. Phys.* **2004**, *95*, 4251-4260.

¹³ Heath, J. R.; Knobler, C. M.; Leff, D. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *101*, 189-197.

¹⁴ Korgel, B. A.; Fullam, S.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *102*, 8379-8388.

¹⁵ Kanninen, P.; Johans, C.; Merta, J.; Kontturi, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 88-95.

¹⁶ Demortière, A.; Launois, P.; Goubet, N.; Albouy, P. A.; Petit, C. *J. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 14583-14592.

¹⁷ Demortière, A.; Petit, C. *Langmuir* **2007**, *23*, 8575-8584.

ii) Synthèse par réduction de sels métalliques en phase homogène.

Si les synthèses par micelles inverses et par transfert de phase liquide-liquide ont lieu dans des milieux polyphasiques, afin de séparer physiquement les étapes de nucléation et de croissance, la synthèse par réduction de complexes organométalliques est effectuée dans une seule phase. Les travaux de Turkevitch sur la formation de nanoparticules d'or à partir du sel métallique HAuCl_4 servent de référence pour cette méthode de synthèse.¹⁸

Expérimentalement, la synthèse peut être résumée à une réduction à haute température de précurseurs organométalliques en présence d'un surfactant venant stabiliser les particules formées, l'ensemble se trouvant dans une même phase. Dans ce cas-là, la phase de pré-nucléation est souvent très rapide, car la montée en température est faite rapidement, permettant alors de former des germes homogènes en taille et en forme. Cela permet également d'avoir une très faible polydispersité (< 10 %) car la vitesse de nucléation est très grande devant la vitesse de croissance, et c'est pourquoi le contrôle de cette étape est primordial. Le fait de pouvoir avoir une nucléation instantanée est donc essentiel et caractéristique des méthodes organométalliques. Mais il faut pour cela travailler dans des conditions spécifiques de température et de pression, surtout dans le cas des nanoalliages où les deux précurseurs peuvent avoir des propriétés physico-chimiques différentes et donc des modes de croissance différents.

Néanmoins de nouvelles synthèses ont émergées permettant d'éviter l'utilisation d'un agent réducteur additionnel. En effet, la synthèse polyol utilise les diols comme réducteurs et comme solvants, et la synthèse par décomposition organométallique fait intervenir soit une décomposition thermique de complexes métalliques ou bien utilise un gaz réducteur tel que le dihydrogène. Ces deux méthodes seront développées plus loin dans ce chapitre dans le cas de synthèses de nanoparticules de cobalt qui sont le cadre de notre étude.

b) Contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules formées va avoir un impact direct sur leurs propriétés, principalement lié à l'augmentation du rapport surface/volume. C'est ce qui explique, par exemple, pourquoi il y a un fort engouement pour les nanomatériaux utilisables en catalyse. À

¹⁸ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.

cette échelle, les nanomatériaux cristallins possèdent des arêtes et sommets qui sont de bons sites catalytiques.¹⁹ Les facettes disponibles d'un nanocristal étant directement liées à sa structure cristalline et à sa forme, leur choix implique le contrôle de la morphologie et de la cristallinité des nanocristaux, ce qui est encore un défi majeur en nanochimie. Il en est de même pour les nanocristaux magnétiques où l'aimantation résulte entre autres de la valeur de l'anisotropie magnétique effective. Du fait de l'augmentation du rapport surface sur volume, en ayant des nanocristaux, on contrôle l'anisotropie magnétique et donc l'aimantation globale du nanomatériau. En effet, en ayant des nano-objets sphériques magnétiques de l'ordre de quelques nanomètres, l'aimantation (le moment magnétique par unité de volume) est plus importante qu'à l'état massif.²⁰ Ces deux exemples illustrent bien la nécessité de savoir synthétiser de façon contrôlée de tels objets.

De nombreux paramètres expérimentaux peuvent être modifiés afin de contrôler la forme et/ou la taille des nanoparticules en solution. De cette manière, de nombreuses formes peuvent être obtenues (sphères, bâtons, cubes, octaèdres...). En 1996, le groupe de El-Sayed a montré pour la première fois une synthèse de nanoparticules de platine où la forme a pu être contrôlée en fonction du rapport des concentrations surfactant/platine en solution.²¹ Par la suite d'autres groupes ont rapportés des synthèses contrôlées de différents métaux,^{22,23} alliages²⁴ et également avec des nanoparticules de type cœur/coquille.²⁵ C'est en faisant varier les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions que ces différentes formes peuvent être obtenues.

Pour contrôler la synthèse de façon thermodynamique il est nécessaire de laisser le temps au système d'atteindre le minimum global d'enthalpie libre. Pour cela il est possible d'augmenter la température de réaction, de laisser la réaction se faire sur une plus longue période ou bien les deux. Sans l'implication de la surface de recouvrement (cas dans le vide), les nanocristaux métalliques devraient prendre la forme du polyèdre de Wulff, (forme

¹⁹ Fujita, T.; Guan, P.; McKenna, K.; Lang, X.; Hirata, A.; Zhang, L. *Nature Materials* **2012**, *11*, 775-780.

²⁰ Buschow K. H. J. and de Boer F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, **2003**, ISBN: 0-306-48408-0.

²¹ Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* **1996**, *272*, 1924-1925.

²² Yu, Y. Y.; Chang, S. S.; Lee, C. L.; Wang, C. R. C. *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 6661-6664.

²³ Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. *Science* **2001**, *294*, 1901-1903.

²⁴ Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989-1992.

²⁵ Walter, A.; Billotey, C.; Garofalo, A.; Ulhaq-Bouillet, C.; Lefèvre, C.; Taleb, J.; Laurent, S.; Vander Elst, L.; Muller, R. N.; Lartigue, L.; Gazeau, F.; Felder-Flesch, D.; Begin-Colin, S. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5252-5264.

d'équilibre d'un cristal obtenu en minimisant l'enthalpie libre total de la surface de celui-ci, voir modèle sur Figure I-3).

Cependant, ce type de géométrie n'est obtenue qu'en faisant l'hypothèse d'une synthèse dans le vide et en absence de ligand. La croissance d'un nanocristal nécessite la formation d'un germe stable, bien cristallisé. Les monomères (atomes par exemple) vont ensuite se déposer sur les sites de plus haute énergie (facettes, arêtes, sommets, ...) et diffuser vers les surfaces de plus faible énergie. Or les synthèses ayant lieux en solution, tous les éléments présents dans le mélange réactionnel sont susceptibles d'interagir avec la surface du germe et ainsi modifier les énergies de surface et donc leurs dimensions.²⁶ Par exemple, un agent passivant (espèce ionique, petite molécule ou macromolécule) peut se lier de façon sélective à certains types de facettes d'un nanocristal et altérer l'énergie libre de leur surface spécifique. Une illustration schématique du rôle des agents stabilisants sur la croissance dirigée d'un germe métallique monocristallin *ccf* est rapportée sur la Figure I-3. La stabilisation sélective de l'une ou l'autre facette, permet alors de contrôler la forme des nanocristaux résultants en conduisant finalement à la formation soit d'un nanocube terminés par des facettes {100}, soit d'un octaèdre clos par des facettes {111}.

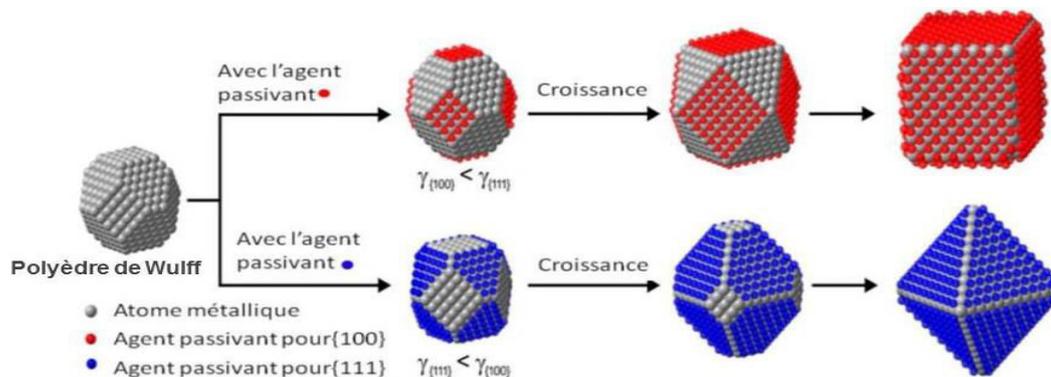


Figure I-3 : Schéma montrant l'effet d'un agent passivant spécifique à chaque type de facette d'un polyèdre de Wulff.²⁷

Néanmoins, dans de nombreux cas la diffusion en surface n'est pas optimale et est plus lente que la vitesse de déposition atomique. Dans ce cas, la morphologie du nanocristal résulte d'un processus cinétique. Chaque paramètre ayant une influence sur la vitesse, soit de diffusion, soit de déposition, est considéré comme un élément de contrôle cinétique. Le cas le plus simple est la diminution de la température de réaction, mais d'autres paramètres peuvent

²⁶ Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. *Small* **2008**, *4*, 310-325.

²⁷ Xia, Y.; Xia, X.; Peng, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7947-7966.

entrer en compte tels que : la nature du précurseur métallique, la concentration des réactifs, la valeur du pH et également l'introduction d'additifs. La figure I-4 montre un exemple de l'évolution de la forme d'un nanocrystal cubique en fonction des rapports de vitesse de diffusion et de déposition.

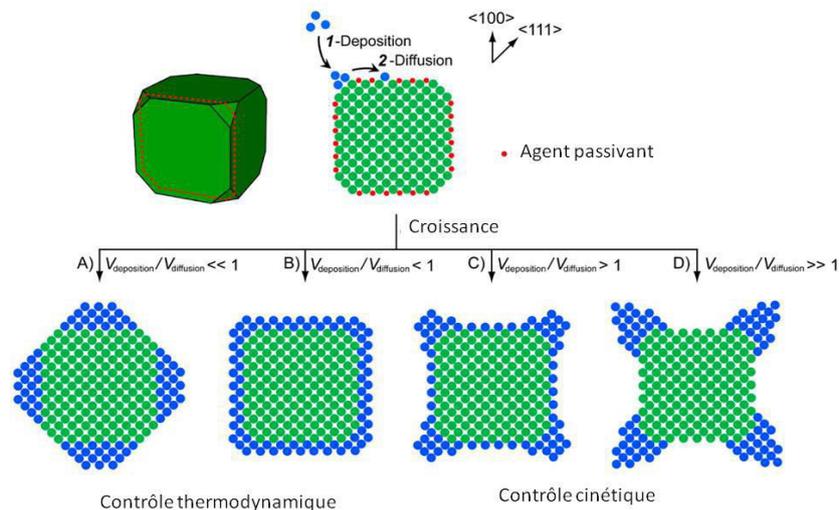


Figure I-4 : Schéma montrant l'évolution de la forme d'un nanocrystal selon différentes conditions cinétiques.

Il est intéressant de noter que dans le cas d'une vitesse de diffusion supérieure à une vitesse de déposition la croissance s'effectue sous contrôle thermodynamique, tandis que lorsque les rapports sont inversés la géométrie du cristal formé s'agence suivant un contrôle cinétique.

3) Propriétés magnétiques des nanoparticules

a) Généralités

Une des propriétés qui peut être directement corrélée à la forme de la nanoparticule métallique est le magnétisme. En effet, même si plusieurs phénomènes jouent sur l'aimantation d'un matériau, l'ordre magnétique, qui dépend des interactions entre moments magnétiques portés par les atomes, déterminera son comportement. Il peut y avoir entre les moments magnétiques différentes orientations conduisant à des états magnétiques différents. L'état le plus courant est le paramagnétisme qui correspond à une orientation aléatoire des

moments magnétiques. De nombreux éléments chimiques sont paramagnétiques à température ambiante (platine, palladium, aluminium...).

Le ferromagnétisme est un état où les différents moments ont des orientations identiques (Figure I-5A). Les exemples les plus connus de matériaux ferromagnétiques sont le fer, le nickel et le cobalt. Il existe également deux autres états. Le premier est l'antiferromagnétisme, où les moments sont alignés mais il y a une alternance régulière des orientations parallèles et antiparallèles résultant en une somme nulle de ces moments (Figure I-5B). Le second cas est décrit comme possédant des moments alignés, parallèles et antiparallèles mais de somme non nulle (Figure I-5C), on a alors un état ferrimagnétique. Pour ces derniers exemples, on dit que le matériau possède une aimantation spontanée car il n'est pas nécessaire d'appliquer un champ pour induire un moment magnétique. On retrouve ces propriétés antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques dans des composés tels que les oxydes métalliques. Enfin, si on considère un matériau qui ne possède aucun moment magnétique, on dit que le matériau est diamagnétique.

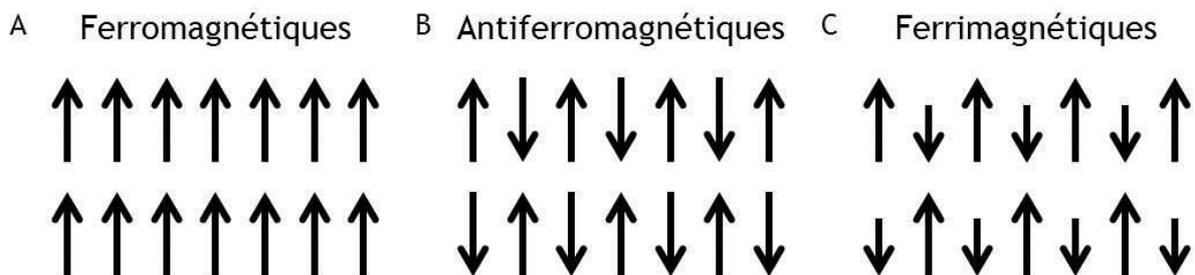


Figure I-5 : Schéma illustrant l'orientation des spins dans le cas (A) du ferromagnétisme, (B) de l'antiferromagnétisme et (C) du ferrimagnétisme.

Il existe une différence de la valeur de l'aimantation entre un matériau massif et les nanoparticules. Cette différence s'explique par la présence de différents domaines magnétiques à partir d'une certaine taille en fonction du métal concerné dû aux interactions dipolaires entre moments magnétiques. En effet, dans le matériau les moments magnétiques s'alignent de façon locale dans une direction. Cela permet de minimiser l'énergie du système, empêchant ainsi les moments de s'aligner sur de larges distances. Chaque région ayant des moments magnétiques dans la même direction est appelée « domaine de Weiss », ces derniers étant séparés par des frontières appelées « parois de Bloch » qui correspondent aux zones de retournement des moments et qui ont une épaisseur typique de l'ordre de 10 nm. Cette structure en domaine est la conséquence des interactions dipolaires entre les dipôles

magnétiques interagissant à longue portée dans le matériau (effet de champ démagnétisant) dont l'effet devient prépondérant par rapport aux interactions d'échanges dans les matériaux ferro ou antiferromagnétique.

Dans le cas des nanoparticules il est donc possible d'atteindre ce qu'on nomme une structure monodomaine.²⁸ En considérant une particule sphérique, il existe alors un diamètre critique (D_c) et une énergie favorable pour laquelle la particule sera monodomaine. Au-delà de ce diamètre critique, la particule sera multidomaine. Afin d'obtenir la meilleure réponse magnétique (plus grande valeur H_c), il est nécessaire de travailler avec des nanoparticules ayant un diamètre le plus proche possible de la valeur du D_c (Figure I-6).

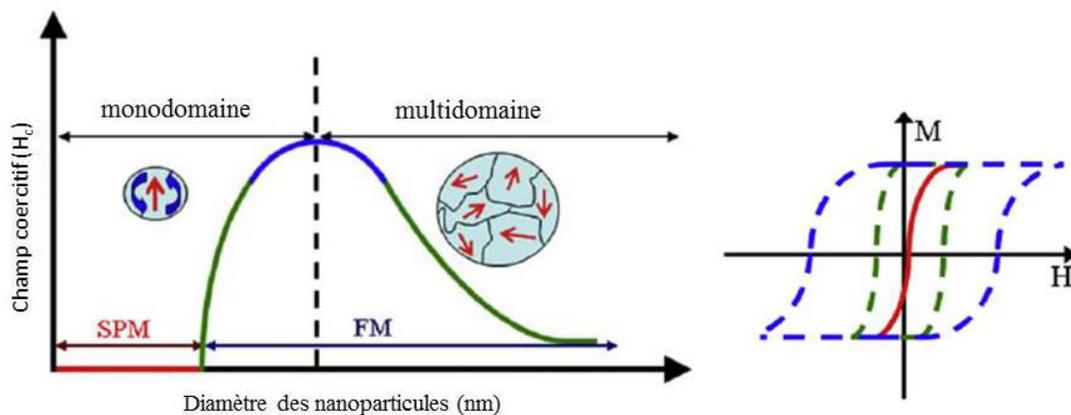


Figure I-6 : Diagramme représentant les différents domaines magnétiques (à gauche) et les champs coercitifs (à droite) d'une nanoparticule en fonction du diamètre.

On parle aussi du diamètre cohérent (D_{coh}) au-dessous duquel tous les moments magnétiques, portés par les atomes constituant la particule, pivotent en même temps. Il est considéré comme le diamètre correspondant à la transition du superparamagnétisme vers le ferromagnétisme. La figure I-7 rapporte les diamètres cohérents de quelques nanoparticules selon leurs compositions.

²⁸ Craik, D. J.; McIntyre, D. A. *Proc. Roy. Soc. A.* **1967**, 302, 99-112.

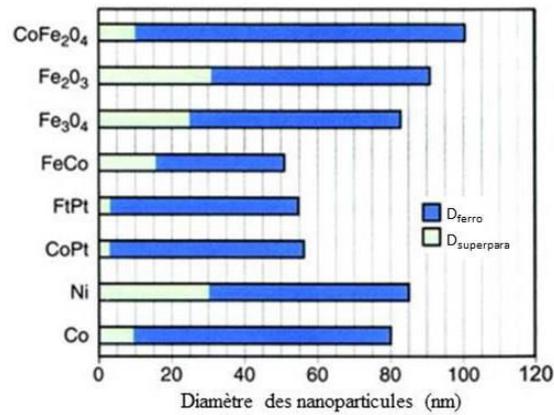


Figure I-7 : Diamètres cohérents de différents métaux et alliages.²⁹

Pour le cobalt pur, le diamètre cohérent est d'environ 10 nm et pour le nickel pur la valeur est d'environ 30 nm. Les oxydes et les alliages sont également très intéressants, notamment les oxydes de fer, possédant des propriétés ferromagnétiques à plus grande taille, allant jusqu'à 90 nm pour les oxydes et de type Fe₂O₃. Cette valeur peut même être augmentée pour atteindre les 100 nm lorsqu'un alliage est effectué avec le cobalt.

b) Superparamagnétisme

Dans le cas des nanoparticules magnétiques monodomaines, les particules se comportent comme un macromoment magnétique, il en résulte un phénomène très caractéristique qui est celui du superparamagnétisme (L. Neel, Œuvre scientifiques de Louis Néel, Ed du CNRS, Paris 1978). Il apparaît dans un système lorsque l'énergie d'agitation thermique, $k_B T$, est voisine ou supérieure à la barrière d'énergie $\Delta E = K_{eff} V$, nécessaire au retournement du macromoment (retournement des spins). V est le volume de la particule et K_{eff} est l'anisotropie magnétocristalline effective, prenant en compte l'anisotropie magnétocristalline de volume, caractéristique du matériau et qui résulte de l'interaction entre l'aimantation de la particule et le réseau cristallin, ainsi que l'anisotropie magnétocristalline de surface, terme pouvant devenir très important pour les nanoparticules. Le retournement d'aimantation est alors activé thermiquement. Si le comportement macroscopique d'un système superparamagnétique se rapproche souvent de celui d'un matériau paramagnétique, à l'échelle microscopique les phénomènes sont fondamentalement différents.

Dans le cas du superparamagnétisme, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'anisotropie. Le retournement d'aimantation se fait de manière cohérente entre les directions

²⁹ Shokrollahi, H. *Mater. Sci. Eng. C*. **2013**, 33, 2476-2487.

de facile aimantation avec une fréquence d'essai $f = 1/\tau$ dépendant de la température. On peut décrire le temps de relaxation par une loi de type Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / k_B T)$$

L'expression ci-dessus du temps de relaxation montre qu'une particule, quelle que soit son énergie d'anisotropie effective, peut spontanément relaxer. On distingue deux domaines. Si $\Delta E/k_B T \gg 1$ alors le temps de relaxation est infiniment grand. On considère alors que l'aimantation est bloquée (comportement ferromagnétique) il y a donc une aimantation rémanente à champ nul et un cycle d'hystérèse. Si $\Delta E/k_B T \ll 1$ alors le temps de relaxation est infiniment petit. L'aimantation de la particule change de sens en permanence. En moyenne elle est nulle et il n'y a donc pas d'aimantation rémanente et une coercivité nulle. Le comportement magnétique variera donc fortement en fonction de la taille de la particule monodomaine.³⁰

Comme dit précédemment, trois métaux présentent des propriétés intéressantes en rapport avec une application de matériau magnétique : le fer, le nickel et le cobalt. Cependant, ces métaux, en fonction de leur structure cristalline, auront une plus ou moins grande aimantation. En effet, en fonction de la direction du champ appliqué, il y aura des directions dites d'aimantations « faciles » ou « difficiles », représentées avec la figure I-8. On parle dans ce cas d'anisotropie magnéto-cristalline.

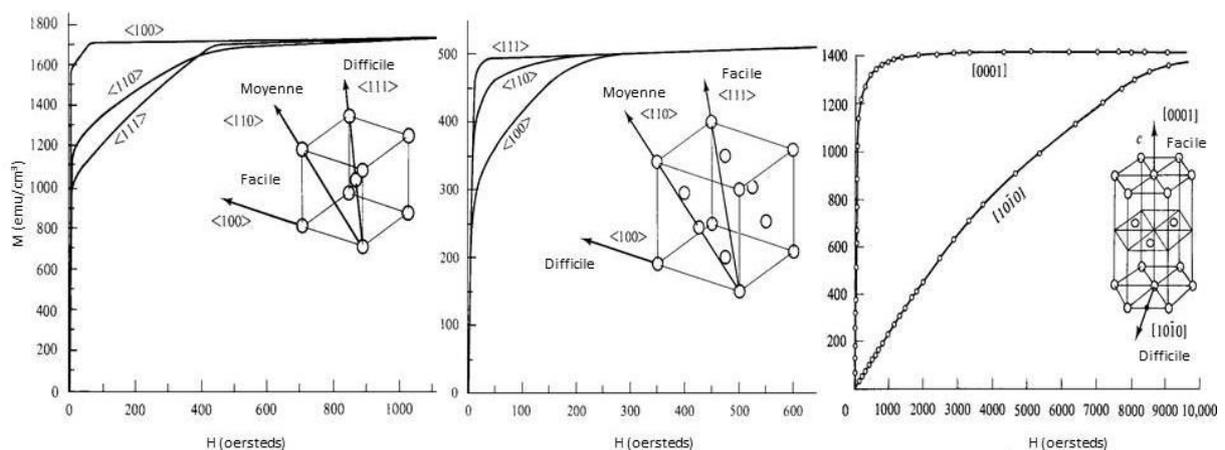


Figure I-8 : Courbes d'aimantation de nanocristaux de fer (*cc*), nickel (*fcc*) et de cobalt (*hcp*).³¹

³⁰ Lahmani, M.; Bréchnignac, C.; Houdy, P. *Les Nanosciences, Tome 2 : Nanomatériaux et Nanochimie*, 2006, 114, Belin, Paris.

³¹ Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, ISBN: 978-0-471-47741-9.

Ces axes préférentiels, ou d'aimantation facile, sont directement liés à la nature cristalline du nanocristal. Dans le cas du fer et du nickel, qui sont tous les deux de géométrie cubique, on remarque que plusieurs axes d'aimantations permettent d'obtenir un comportement magnétique dur avec une forte aimantation rémanente (aimantation résiduelle une fois le champ coupé à la saturation). Néanmoins, dans le cas du fer les axes préférentiels sont les arêtes du cube $\langle 100 \rangle$ tandis que pour le nickel ce sont les diagonales du cube $\langle 111 \rangle$.

En revanche, le cobalt possédant une structure *hc*, est un composé dit uniaxial car il ne possède qu'un seul axe préférentiel $\langle 0001 \rangle$. La réponse magnétique est alors très différente selon que le champ est appliqué parallèlement à l'axe facile (forte aimantation rémanente) ou perpendiculairement à l'axe (aimantation rémanente nulle) (Figure I-8). De plus, le cobalt possède une température de Curie (température à laquelle un matériau ferromagnétique passe à l'état paramagnétique) plus élevée (≈ 1400 K) que le fer (≈ 1000 K) et le nickel (≈ 600 K). Cela fait du cobalt un matériau magnétique particulièrement intéressant. Il faut noter par ailleurs que la température de Curie a tendance à diminuer en fonction de la taille des particules métalliques.

Ainsi, en prenant en compte ce phénomène, le cobalt, avec une température de Curie plus élevée, permettrait à l'état de nanoparticules d'avoir un comportement ferromagnétique à des températures plus hautes que le fer ou le nickel, à condition que les nanoparticules aient une structure *hc*. Cela peut être intéressant dans le cas d'une application dans le domaine des matériaux où posséder une bonne aimantation à température ambiante permet une utilisation du matériau sans la nécessité de refroidir continuellement le système. Nous allons donc nous intéresser plus en détail au cobalt durant la présentation des travaux.

c) Nanoparticules de cobalt

i) Propriétés

Le cobalt possède un diamètre cohérent d'une valeur d'environ 8 nm pour un diamètre critique aux alentours de 10 nm.³² Pour obtenir la meilleure réponse magnétique pour des nanocristaux de cobalt il faudra donc synthétiser des nanoparticules avec une taille de l'ordre

³²Jun, Y. W.; Choi, J. S.; Cheon, J. *Chem. Commun.* **2007**, 1203-1214.

de 8-10 nm et une structure cristalline *hc* donnant un comportement ferromagnétique à température ambiante et franchissant la contrainte du superparamagnétisme.

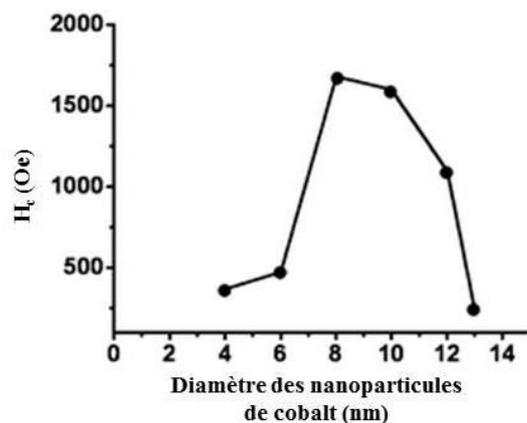


Figure I-9 : Mesure expérimentales des valeurs du champ coercitif en fonction de la taille des nanoparticules de cobalt à 5 K.³²

On remarque qu'en augmentant la taille de 4 à 8 nm, le champ coercitif augmente de façon gradué de 370 à 1680 Oe. En revanche, lorsque la taille des nanoparticules continue d'augmenter et dépasse les 10 nm de diamètre et atteint 13 nm, le champ coercitif diminue de 1600 à 250 Oe (Figure I-9), du fait de l'apparition de la structure multidomaine. Ces résultats montrent bien l'intérêt de travailler avec une fenêtre de taille de nanoparticules spécifique.

Il semble logique de vouloir obtenir des nanocristaux de structure cristalline *hc* (hexagonale compacte), comportant les propriétés magnétique les plus intéressantes de par la forte anisotropie cristalline.³³ Néanmoins les nanocristaux de cobalt peuvent exister sous deux autres formes cristallines différentes : *cfc* (cubique face centrée) et ϵ (pseudocubique).

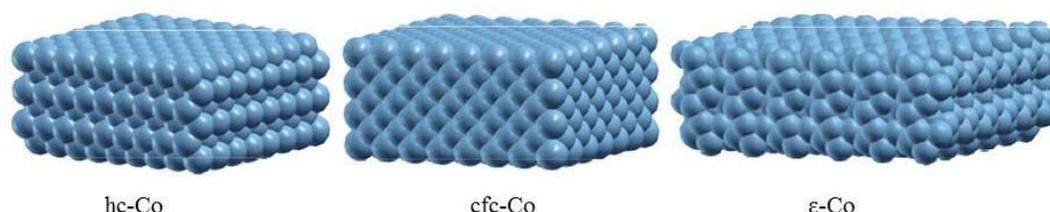


Figure I-10 : Trois différentes structures cristallines du cobalt.³⁴

³³ Gambardella, P.; Rusponi, S.; Veronese, M.; Dhési, D. D.; Grazioli, C.; Dallmeyer, A.; Cabria, I.; Zeller, R.; Dederichs, P. H.; Kern, K.; Carbone, C.; Brune, H. *Science* **2003**, *300*, 1130.

³⁴ de la PeñaO'Shea, V. A.; Moreira, I. P. R.; Alberto Roldán, A.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 024701.

Il est admis que la phase *hc* du cobalt est stabilisée par son magnétisme et qu'à haute température, la baisse d'intensité de ce magnétisme déstabilise cette phase et restaure la tendance naturelle du cobalt à être sous la forme *cfc*.³⁵ Uhl et Kübler ont montré que l'affaiblissement de ce magnétisme à haute température diminue l'énergie libre de la phase *cfc* par rapport à la *hc*, déclenchant ainsi la transition de phase.³⁶

Des nanoparticules de cobalt dans la phase ϵ ont été obtenues par décomposition thermique d'un précurseur organométallique $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à 200 °C, en présence d'acide oléique et de triphénylphosphine comme agents stabilisants. Après un recuit à 500 °C pendant 3h, les nanoparticules transitent vers une structure *cfc*.³⁷

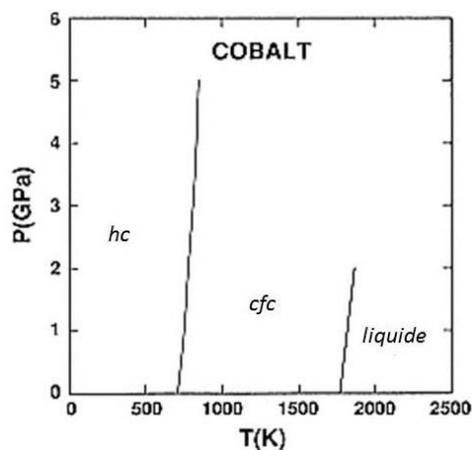


Figure I-11 : Diagramme de phase du cobalt.³⁸

Le contrôle de la forme, la taille et la cristallinité des nanoparticules de cobalt formées sera donc très important afin d'obtenir les meilleures propriétés du matériau, autant pour des applications magnétiques que catalytiques.

ii) Synthèses

La première synthèse de nanoparticules contrôlée de cobalt *hc* a été publiée en 1995 par Putzer. L'auteur décrit la synthèse de nanodisques par décomposition de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en milieu aqueux basique.³⁹ Dans de telles conditions, la formation d'une surface d'oxyde de cobalt ne pouvait être évitée et cette synthèse ne fut plus utilisée par la suite. De nos jours, la

³⁵ Skriver, H. L. *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 1909-1923.

³⁶ Uhl, M.; Kübler, J. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 334-337.

³⁷ Yang, H. T.; Su, Y. K.; Shen, C. M.; Yang, T. Z.; Gao, H. J. *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 155-160.

³⁸ Young, D. A. *Phase Diagrams of the Elements* University of California Press, **1991**, ISBN: 0520074831.

³⁹ Gibson, C. P.; Putzer, K. J. *Science* **1995**, 267, 1338.

synthèse en utilisant des polyols, qui consiste à réduire un sel inorganique à haute température, permet d'obtenir des nanoparticules de façon plus simple.⁴⁰

Cependant, ce type de synthèse nécessite l'utilisation d'un grand nombre de composés (sels de cobalt, surfactant, polyols, germes métalliques...) afin de faire varier la taille, forme et cristallinité des nanoparticules obtenues (cobalt *cfc* (majoritairement) et du cobalt *hc*).⁴¹

Depuis les dernières décennies, deux autres procédés ont été élaborés pour synthétiser des nanoparticules de cobalt monodisperses avec des conditions plus douces, en utilisant des précurseurs de Co organométalliques (Co(0) ou Co(I)).

Le premier utilise des complexes métal-carbonyles qui sont décomposés thermiquement pour générer des nanoparticules. Un exemple est la thermolyse de l'octacarbonyle de dicobalt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) permettant la formation de nanoparticules mais de différentes formes et tailles, donnant principalement des sphères de cobalt ϵ et des disques de cobalt *hc* (la séparation des deux populations devant être réalisée à la main).⁴²

Le deuxième procédé fait intervenir des complexes de cobalt métal-hydrocarbures de type cyclooctadiène-cyclooctenyl cobalt(I) ($\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$) qui se décomposent à des température plus basses (environ 150 °C) sous pression d'hydrogène. En fonction de l'agent passivant utilisé, polymère d'oxyde de polyphénylène,⁴³ mélange d'acide oléique et d'oléylamine⁴⁴ ou plus récemment de la rhodamine,⁴⁵ sont obtenus respectivement des sphères, fils ou disques de cobalt *hc*.

⁴⁰ (a) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 198. (b) Boneta, F.; Delmasa, V.; Grugeona, S.; Urbina, R. H.; Silverta, P. Y.; Tekaiia-Elhsissena, K. *Nanostruct. Mater.* **1999**, 11, 1277. (c) Larcher, D.; Patrice, R. J. *Solid State Chem.* **2000**, 154, 405.

⁴¹ (a) Joseyphus, R. J.; Matsumoto, T.; Takahashi, H.; Kodama, D.; Tohji, K.; Jeyadevan, B. J. *Solid State Chem.* **2007**, 180, 3008. (b) Kim, C. W.; Cha, H. G.; Kim, Y. H.; Jadhav, A. P.; Ji, E. S.; Kang, D. I. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5081. (c) Cha, S. I.; Mo, C. B.; Kim, K. T.; Hong, S. H. *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 2148. (d) Soumare, Y.; Garcia, C.; Maurer, T.; Chaboussant, G.; Ott, F.; Fiévet, F.; Piquemal, J. Y.; Viau, G. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1971.

⁴² Puntos, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12874.

⁴³ Dassenoy, F.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Chaudret, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8137.

⁴⁴ Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Fromen, M. C.; Casanove, M. J.; Renaud, P.; Zurcher, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4286.

⁴⁵ Comesaña-Hermo, M.; Estivill, R.; Ciuculescu, D.; Li, Z. A.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. *Langmuir* **2014**, 30, 4474.

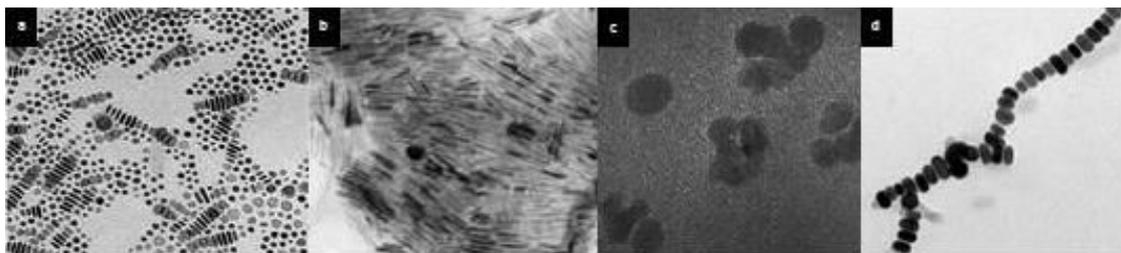


Figure I-12 : Différentes images TEM de nanoparticules de cobalt (a) après thermolyse de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, (b) après décomposition de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ en présence d'acide oléique et oléylamine, (c) en présence d'oxyde de polyphénylène, (d) en présence de rhodamine.

Néanmoins, si ces deux procédés permettent d'obtenir des nanoparticules de manière contrôlée et dans des conditions douces sans agents réducteurs, l'utilisation de monoxyde de carbone comme ligand ainsi que la nécessité de travailler sous pression d'hydrogène rend les synthèses difficiles à mettre en œuvre à grande échelle et requiert un équipement spécifique en laboratoire. De plus, pour l'ensemble des méthodes, les précurseurs métalliques utilisés restent très sensibles et difficiles à synthétiser. Un recuit est également nécessaire dans certaines conditions pour obtenir des nanocristaux de cobalt *hc* purs.⁴⁶

L'équipe de Sun a montré que l'oléylamine (Figure I-13) pouvait être utilisée à la fois comme surfactant, agent réducteur et solvant.⁴⁷ L'oléylamine est une amine primaire possédant une chaîne de 18 carbones incluant une double liaison de configuration *Z* entre le 9^{ème} et le 10^{ème} carbone. Elle se présente sous forme d'une huile à haut point d'ébullition (350 °C). Il a été montré qu'à haute température elle est capable d'agir comme un donneur d'électron.⁴⁸

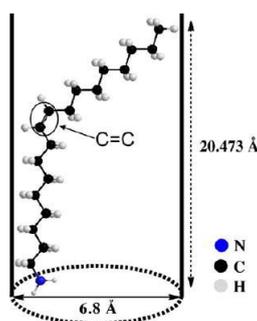


Figure I-13 : Représentation de la structure de l'oléylamine.⁴⁵

Durant les travaux de Sun, l'oléylamine est utilisée comme réducteur avec différents métaux dans le but de réaliser des alliages de type [MPt] (où M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Pour cela des complexes métalliques de type $\text{M}(\text{acac})_2$ sont mélangés avec le précurseur $\text{Pt}(\text{acac})_2$

⁴⁶ Sun, S.; Murray C. B. *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 4325-4330.

⁴⁷ Yu, Y.; Yang, W.; Sun, X.; Zhu, W.; Li, X. Z.; Sellmyer, D. J.; Sun, S. *Nano Lett.* **2014**, 14, 2778-2782.

⁴⁸ Mourdikoudis, S.; M. Liz-Marzán, L. M. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1465-1476.

et chauffés à 300 °C. Si avec le précurseur de platine seul, de bons rendements sont obtenus, ce n'est pas le cas avec les complexes de Co(II), donnant de faibles rendements et un mélange de cobalt *hc*, de Co₃O₄ et de CoO (Figure I-14).

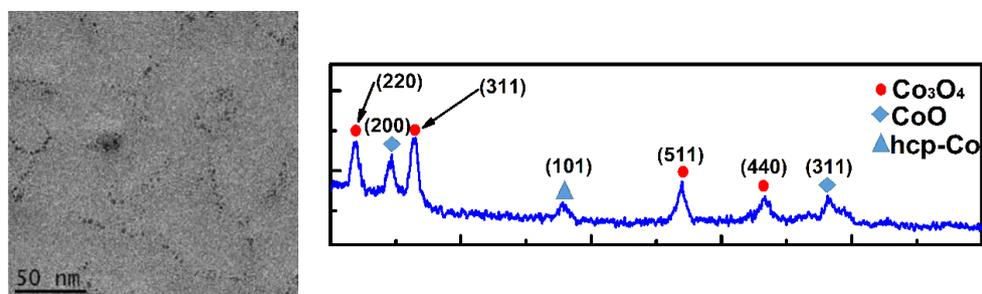


Figure I-14 : Image MET des nanoparticules de cobalt obtenues et le spectre XPS correspondant.

Récemment au laboratoire, il a été montré que l'utilisation du complexe CoCl(PPh₃)₃ en présence d'oléylamine permettait l'obtention de nanoparticules sphériques monodisperses et de structure *hc*.⁴⁹ En effet, en mélangeant simplement l'oléylamine et le complexe de Co(I) et en chauffant de façon à atteindre 190 °C en une heure, des nanosphères de 9 nm de diamètre en moyenne furent obtenues. Il est intéressant de noter que si le chauffage est prolongé pendant 9 heures une fois le palier de 190 °C atteint, on observe la transformation totale des nanosphères en nanobâtons, toujours de structure *hc*.

Cette approche fut alors une innovation dans le domaine de la synthèse de nanoparticules de cobalt, faisant intervenir seulement un complexe de cobalt et l'oléylamine. Cependant, le rôle exact de celle-ci n'était encore à ce jour pas réellement établi. S'il paraît clair que l'oléylamine joue le rôle de surfactant des nanoparticules formées, le mécanisme de formation du cobalt(0) reste encore à éclaircir.

4) Objectifs

Le premier chapitre de cette thèse s'attardera donc sur la synthèse contrôlée de nanoparticules de cobalt de structure cristalline *hc* ainsi que sur le mécanisme de formation du cobalt(0). Des travaux sur la nature des ligands du complexe précurseur (phosphines, halogènes), du solvant (mélanges d'oléylamine avec d'autres solvants, autres amines et

⁴⁹ Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. *Nanoscale*, **2016**, 8, 18640-18645.

alcanes) et sur la variation des conditions expérimentales (température, concentrations) seront présentés dans le but de mieux comprendre les paramètres majeurs dans la formation des nanoparticules. Les résultats expérimentaux seront couplés à des études DFT (en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Théorique LCT), permettant de mettre en évidence la cohérence entre les différents résultats obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Initialement, l'objectif des travaux était de développer une synthèse simple, permettant d'obtenir une grande quantité de nanomatériaux de taille contrôlée et de faible polydispersité. Nous désirions aussi une synthèse polyvalente transposable à d'autres types de particules mono et bimétalliques. Durant ce travail une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de cobalt a été développée. Nous avons donc décidé de partir d'un complexe métallique similaire, à celui utilisé au laboratoire MONARIS pour l'argent⁵⁰ et l'or⁵¹, simple, facilement synthétisable et peu cher, à savoir le chlorotris(triphenylphosphine)cobalt(I) [CoCl(PPh₃)₃]. Ce complexe développé pour la première fois en 1969 par Aresta,⁵² est particulièrement utilisé pour ses propriétés catalytiques.⁵³

Entrée	Source de Co	Agent réducteur	Température (°C)	Solvant	Surfactant	NPs
1	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	Non	190	OAm	OAm	Non
2	CoCl(PPh ₃) ₃	Non	190	OAm	OAm	MD ^a
3	CoCl(PPh ₃) ₃	NaBEt ₃ H	t. a	Toluène	OAm	PD ^b
4	CoCl(PPh ₃) ₃	NaBEt ₃ H	t. a	Toluène	OAc	PD ^b
5	CoCl(PPh ₃) ₃	NaBH ₄	t. a	Toluène/H ₂ O	OAc	PD ^b
6	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	NaBH ₄	190	OAm	OAm	Non

^a MD : Monodisperses. ^b PD : Polydisperses.

Tableau I-1 : Différentes conditions étudiées pour l'obtention des nanoparticules.

1) Travaux préliminaires

Nous avons d'abord étudié la synthèse de nanoparticules en utilisant la méthode de Sun avec le complexe de Co(II) CoCl₂(PPh₃)₂ dans l'oléylamine (OAm) (Entrée 1, Tableau I-1).⁴⁴ De nombreuses conditions ont par la suite été étudiées afin d'obtenir des nanoparticules de cobalt à partir de complexes de type CoCl_n(PPh₃)_m avec $n = 1$ ou 2 et $m = 2$ ou 3 . Parmi ces conditions, la température, le solvant, le surfactant ainsi que l'ajout d'un agent réducteur ont été testés (tableau I-1).

⁵⁰ Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14850-14857.

⁵¹ Goubet, N.; Richardi, J.; Albouy, P. A.; Pileni, M. P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2693-2704.

⁵² Aresta, M.; Rossi, M.; Sacco, A. *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 227-231.

⁵³ Rhyoo, H. Y.; Lee, B. Y.; Bae Yu, H. K.; Chung, Y. K. *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 41-49.

Le complexe de Co(II) ne donne pas de nanoparticules, comme cela était observé par Sun avec le complexe $\text{Co}(\text{acac})_2$ où un très faible rendement était obtenu.⁴⁴ Cependant, lorsqu'il s'agit du complexe analogue de Co(I), on observe la formation de nanoparticules après 1 heure. Les nanoparticules obtenues possèdent une forme sphérique et sont monodisperses, comme le montre les images par microscopie à transmission électronique (MET) (Figure I-15). Ces deux premiers résultats permettent d'affirmer que l'oléylamine n'est pas assez réductrice pour former des nanoparticules à partir de Co(II) mais qu'elle permet leur obtention avec le Co(I).

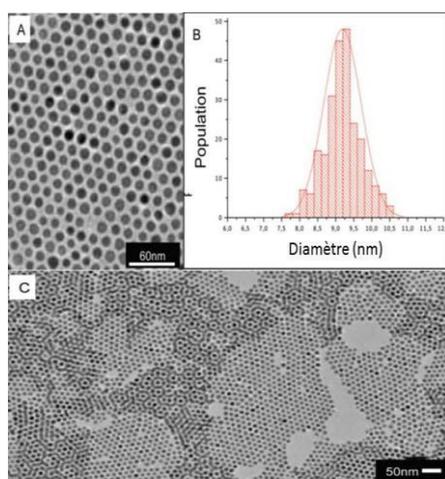


Figure I-15 : Images MET des nanoparticules sphériques de cobalt de 9.2 nm de polydispersité 6 % auto-organisées.⁴⁹

Dans le but de réaliser des synthèses à plus basses températures (température ambiante de préférence) nous avons essayé d'utiliser le complexe de Co(I) en ajoutant dans le milieu réactionnel des agents réducteurs (NaBH_4 ou NaBET_3H), toujours en présence d'oléylamine ou d'acide oléique (OAc) (Entrées 3-5, Tableau I-1). Mais, pour chaque cas, nous avons obtenu seulement la formation de nanoparticules polydisperses et également polymorphiques (Figure I-16).

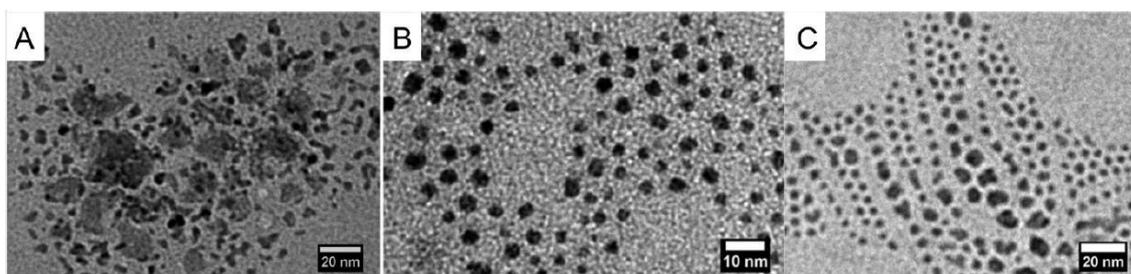


Figure I-16 : Nanoparticules obtenues par réduction chimique à température ambiante de $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ avec NaBH_4 en présence d'OAm (A), ou d'OAc (B) et avec NaBET_3H en présence d'OAc (C).

Il est intéressant de noter que même en présence de NaBH_4 et d'oléylamine, il n'est pas possible de réduire le Co(II) et aucune nanoparticule n'est formée, même en chauffant à $190\text{ }^\circ\text{C}$ (Entrée 6, Tableau I-1).

Parmi les différentes conditions étudiées, il s'avère que seul le protocole décrit dans l'entrée 2 permet d'obtenir des nanoparticules sphériques monodisperses de 9.2 nm avec une faible polydispersité de 6% (Figure I-15A et I-15B). Du fait de la grande homogénéité de forme et surtout de la très faible dispersion en taille, les nanoparticules s'auto-assemblent spontanément par simple dépôt de gouttes sur un substrat, on observe alors une auto-organisation à 2D (Figure I-15A) et également à 3D (Figure I-15C).

La caractérisation structurale a été réalisée par MET et par MET haute résolution (HR-MET) (Figure I-17B). Les clichés de diffraction d'électrons pris sur la zone de la figure I-17A montrent 7 anneaux de diffraction. La présence des deux triplets aux grandes distances et aux petites distances inter-réticulaires exclue une structure cubique (*cfc* ou ϵ).⁵⁴ Les trois premiers anneaux observés sur les deux clichés sont attribués aux plans $\{100\}$, $\{002\}$ et $\{101\}$, alors que, les trois derniers anneaux sont attribués aux plans $\{110\}$, $\{103\}$ et $\{200\}$ caractéristique d'une structure hexagonale compacte *hc*.

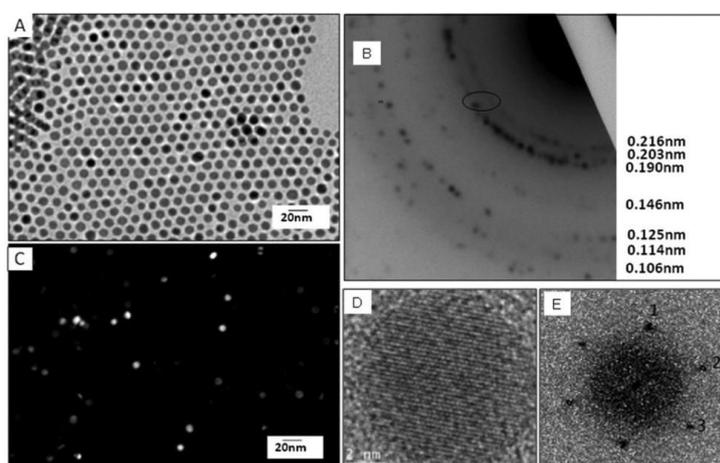


Figure I-17 : Caractérisation structurale des nanoparticules de cobalt : (A) Champ clair, (B) Diffraction électronique, (C) Champ sombre, (D) MET-HR, (E) transformée de Fourier.

Afin de déterminer la cristallinité des nanoparticules, des clichés champ sombre correspondant aux images champ clair obtenues ont été réalisés (Figure I-17C). Les particules non orientées dans la direction de Bragg ne sont pas visibles tandis que celles qui le sont

⁵⁴ Andrieux-Ledier, A.; Tremblay, B.; Courty, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14850-14857.

apparaissent claires. Le fait que les nanoparticules apparaissent soit noires, soit uniformément claires, est une preuve de la monocristallinité des particules, ce qui est confirmé par la haute résolution (Figure I-17D) où la particule apparaît sans défaut. La transformée de Fourier du cliché I-17D montre les différentes familles de plans ($\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$) caractéristiques de la structure *hc*.

Comme le montre la figure I-18 du fait de leur faible polydispersité en taille et en forme, les nanoparticules de cobalt s'auto-assemblent spontanément lorsque l'on dépose une goutte de solution contenant les nanoparticules sur la membrane carbone d'une grille MET.

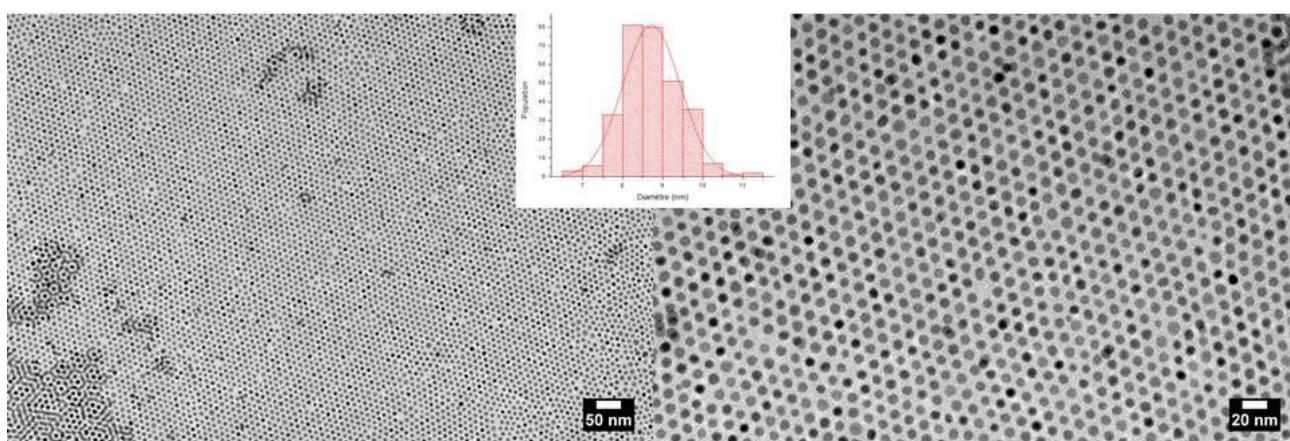


Figure I-18 : Auto-assemblage des nanoparticules de cobalt, par dépôt de gouttes sur grille MET

On peut ici considérer les nanoparticules, passivées par les chaînes d'oléylamine, comme des briques élémentaires permettant d'élaborer des mésostructures à 2D mais aussi à 3D. Le point clé de ce processus d'auto-assemblage est évidemment la très faible polydispersité des nanoparticules. L'assemblage en lui-même résulte des interactions entre nano-objets, interactions attractives de type Vander Waals entre les cœurs métalliques et interactions stériques répulsives entre les couches d'agents passivants (Figure I-19). Ces interactions augmentant avec la taille des nanoparticules, l'interdigitation plus ou moins grande entre les chaînes des agents passivants, assure la cohésion d'ensemble de la structure *via* des liaisons faibles non covalentes.^{55,56} Du fait de la forme quasi sphérique des objets, on obtient alors une organisation 2D de symétrie hexagonale.

⁵⁵ Calvo, F. *Nanocalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*, Elsevier **2013** ISBN: 9780123944016.

⁵⁶ Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220-11289.

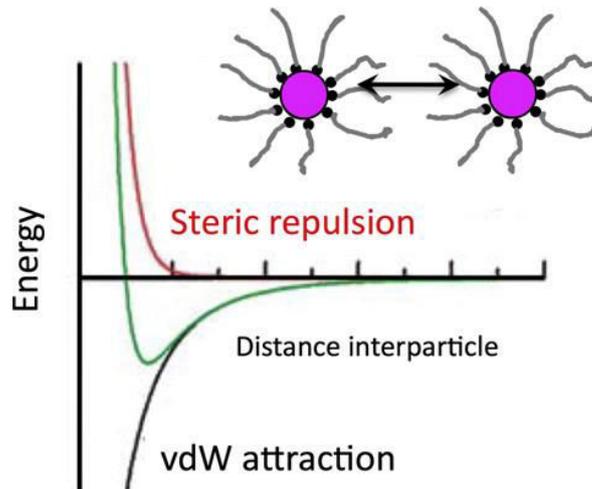


Figure I-19 : Courbes d'énergie décrivant les interactions entre nanoparticules passivées dans un solvant apolaire.

En jouant sur les conditions d'évaporation de la solution colloïdale, on peut obtenir des supracristaux 3D par arrangement périodique des nanoparticules. C'est ce que nous avons réalisé en évaporant 200 μl d'une solution de nanoparticules de cobalt dans le toluène sur un substrat de silicium. L'évaporation a lieu sous atmosphère saturée en toluène, pour ralentir le processus. La figure I-20, montre alors la formation de films homogènes de nanoparticules sur le substrat. Les images MEB à haute résolution (MEB-FEG), montrent clairement l'organisation périodique des nanocristaux sur le substrat. Cette cristallisation dans un super-réseau 3D provient d'un arrangement des nanoparticules sur un réseau périodique de type *fcc* le plus souvent. Cette cristallisation est basée sur l'existence d'une formation spontanée de nucléi qui vont ensuite croître, comme nous l'avons vu pour les nanoparticules, et suit les règles générales de la croissance cristalline, même si les forces mises en jeu sont de nature très différente puisque non covalentes.

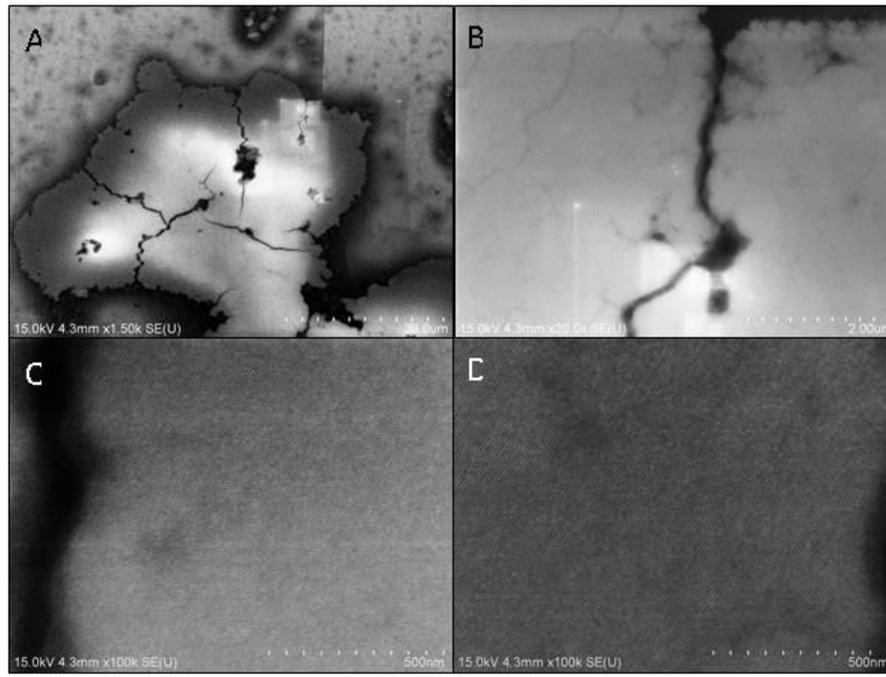


Figure I-20 : Caractérisation par MEB haute résolution de films de nanoparticules de cobalt obtenus par évaporation contrôlée sur un substrat de silicium.

L'étude des propriétés magnétiques des nanoparticules de cobalt n'est pas l'objet de ce travail de thèse, mais nous présentons brièvement les principales caractérisations obtenues lorsque les nanoparticules sont soumises à un champ magnétique.

Comme il a été dit précédemment, les nanoparticules de cobalt ayant un diamètre supérieur à 8 nm présentent un comportement ferromagnétique, ce qui devrait être le cas de nos nanoparticules qui possèdent un diamètre proche de 9 nm. Pour confirmer cela, nous avons étudié la réponse magnétique de nanoparticules de cobalt isolées et immobilisées dans une résine époxy à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM Quantum Design). Cette façon de procéder évite les problèmes d'agrégation en solution lors des cycles de refroidissement. Elle limite aussi les interactions magnétiques entre les nanoparticules. Les courbes d'hystérèses obtenues sont données en figure I-21 à 3 K (noire) et 300 K (rouge).

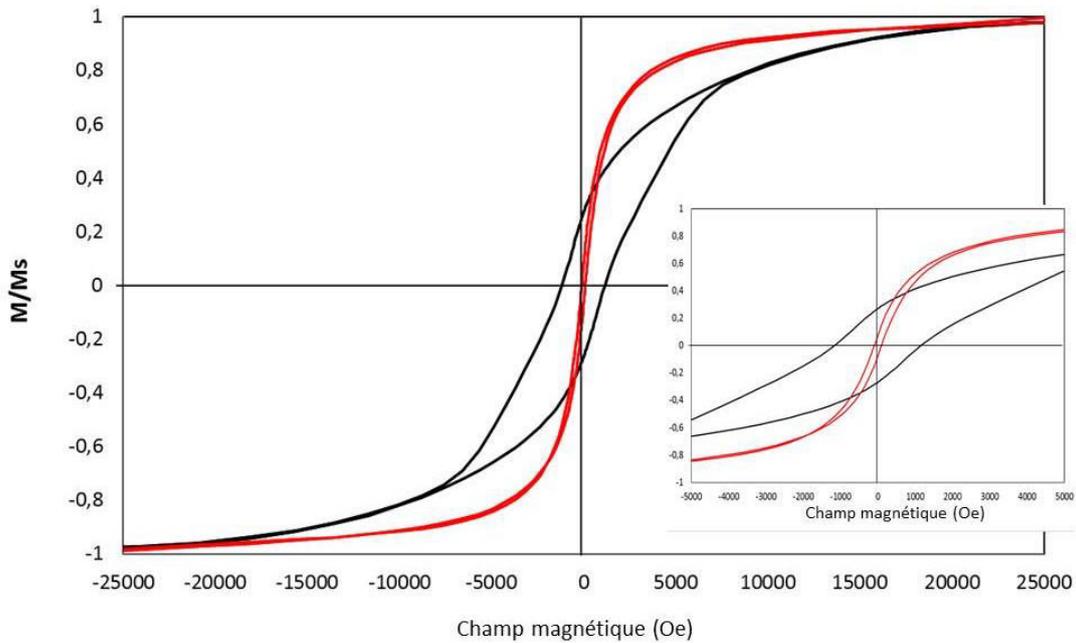


Figure I-21 : Courbes d'aimantations des nanoparticules de cobalt sphériques *hc* isolées et immobilisées dans une résine époxy, mesurées à 3 K et 300 K.

On observe bien la formation d'une boucle d'hystérèse pour les deux températures, ce qui est caractéristique d'un matériau ferromagnétique. A 3 K, on peut obtenir les informations caractéristiques du matériau, toutes les particules étant dans un état bloqué, (i.e., ferromagnétique). La saturation magnétique, M_s , est atteinte à une valeur de 1,8 Tesla et le champ coercitif (H_c) est élevé (1200 Oe à 3K) mais proche des valeurs rapportées dans la littérature (voir Figure I-9). La rémanence réduite, M_r/M_s est de 0,3. Sa valeur théorique est de 0,5 pour des particules d'anisotropie uniaxiale (cas du Co *hc*) et de 0,83 pour des particules sphériques de symétrie cubique.⁵⁷ Cette valeur est en accord avec la symétrie uniaxiale des nanoparticules de cobalt *hc*, la différence pouvant résulter des effets de surface ou des perturbations de surface liées à la matrice époxy. A 300 K, comme attendu il y a une forte diminution du champ coercitif ($H_c = 80$ Oe) et de la rémanence réduite $M_r/M_s = 0,05$. On est ici très proche du diamètre critique d'où cette forte chute, néanmoins ces expériences confirment le ferromagnétisme de nos nanoparticules et cela même au voisinage de la température ambiante.

Cette évolution des propriétés magnétiques est confirmée par la mesure de la variation de l'aimantation en fonction de la température, habituellement caractérisée pour les nanomatériaux magnétiques par une courbe de type Zero Field Cooled-Field Cooled (ZFC-

⁵⁷ Guimaraes, A. P. *Principles of Nanomagnetism*, 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN : 978-3-642-26111-26114.

FC) (Figure I-22). Dans la mesure ZFC, l'échantillon est refroidi en absence de champ à 3 K, les moments ont une direction aléatoire suivant les axes de facile aimantation des nanoparticules. L'aimantation moyenne de l'échantillon est donc nulle. Ensuite, un champ magnétique faible de 100 Oe est appliqué, puis les mesures d'aimantation sont réalisées en augmentant la température. L'ensemble des moments vont s'aligner progressivement dans une direction proche du champ appliqué. On constate alors une augmentation de l'aimantation jusqu'à un maximum correspondant à la température T_b dite de "blocage". L'état bloqué traduit la présence d'un maximum de particules avec leurs moments bloqués suivant la direction du champ appliqué. A partir de T_b l'influence des fluctuations thermiques devient prépondérantes ce qui entraîne la décroissance de la courbe d'aimantation. La décroissance de l'aimantation se poursuit jusqu'à la température d'irréversibilité T_{irr} qui est la température à laquelle les courbes ZFC et FC se rencontrent. Cette température est liée au blocage des premières particules, c'est-à-dire aux particules de plus grande taille et/ou de plus grande constante d'anisotropie. Une forte différence entre T_b et T_{irr} traduit donc une forte polydispersité de l'échantillon.

Pour les mesures en FC, l'échantillon a été dans un premier temps ramené à température ambiante. Ensuite, un champ extérieur (100 Oe) est appliqué. Les mesures de l'aimantation sont alors réalisées en abaissant la température. Les moments s'orientent progressivement suivant le champ avec la diminution des fluctuations thermiques. La courbe d'aimantation augmente jusqu'à 3 K.

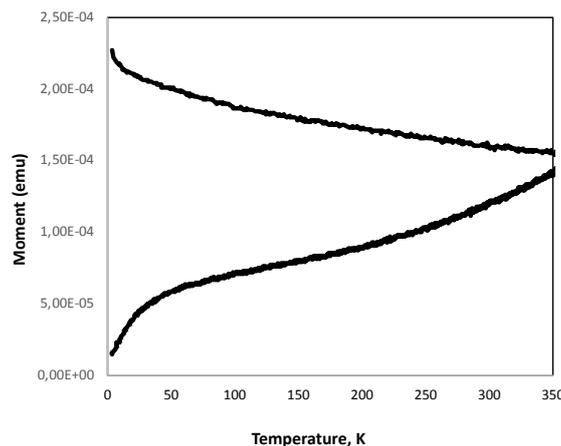


Figure I-22 : Courbes ZFC/FC ($H = 100$ Oe) des nanoparticules de cobalt sphériques *hc* isolées et immobilisées dans une résine époxy.

On voit clairement sur la courbe FC que le maximum n'est pas atteint même à 350 K, ce qui confirme le caractère ferromagnétique des nanoparticules sur toute la gamme de température. Dans la mesure où les interactions sont négligeables et pour un magnétomètre de type VSM, on peut estimer la limite basse de l'anisotropie magnétocristalline effective des nanoparticules de volume V par la relation, $T_b = K_{\text{eff}}V/25k_b$. Pour les particules de 9 nm, cela conduit avec $T_b > 350$ K à une valeur minimale de $K_{\text{eff}} \approx 3,5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ proche de la valeur du cobalt massif de structure hc ($K = 4,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$).

Les mesures magnétiques sont donc en accord avec les propriétés attendues pour des nanocristaux de cobalt de structure hc dont la taille est légèrement supérieure à celle du diamètre critique.

2) Variations des conditions de synthèse

Nous avons ensuite essayé de voir s'il était possible de modifier la forme et la taille des nanoparticules de cobalt en faisant varier à chaque fois un seul paramètre de synthèse. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux conditions expérimentales, à savoir la concentration et le temps de réaction. Ensuite des études sur le surfactant puis sur la nature du précurseur métallique ont été réalisées. En ce qui concerne ces deux derniers paramètres, nous avons couplé expérience et théorie en faisant appel à des calculs DFT en plus des synthèses afin de confirmer nos résultats.

a) Concentration en précurseur

Nous avons diminué la concentration en précurseur par deux en gardant la même température et la même durée de réaction (190 °C, 1 heure). Dans ces conditions, des nanoparticules sphériques hc d'une taille de 7,8 nm ont été obtenues, avec une polydispersité de 6 % (Figure I-23). Ainsi, en diminuant la concentration en réducteur on forme moins de nucléi et la vitesse de croissance diminue, ce qui, conformément au modèle de LaMer, conduit à des nanoparticules plus petites. Cependant, la vitesse de nucléation étant inchangée, la polydispersité reste très faible. En revanche, lorsque la concentration est doublée, des nanoparticules de 9,1 nm sont formées, suggérant ainsi qu'il y a une taille maximum limite avec ces conditions (température et temps).

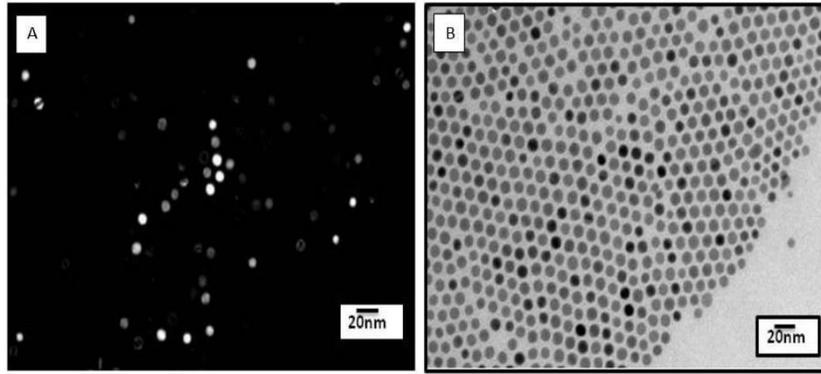


Figure I-23 : Images TEM des nanoparticules de cobalt de 7,8 nm en champ sombre (A) et champ clair (B).

b) Temps de réaction

Lorsque l'on modifie le temps de réaction, un changement de forme est observé. En effet, au lieu de stopper la réaction au bout de 1 heure, une fois la température de 190 °C obtenue, nous avons laissé la réaction à cette température pendant 9 heures. Nous avons alors observé la formation de nanobâtons et la disparition des nanosphères. La diffraction électronique par MET et les clichés HR-MET permettent de confirmer leur structure *hc* (Figure I-24).

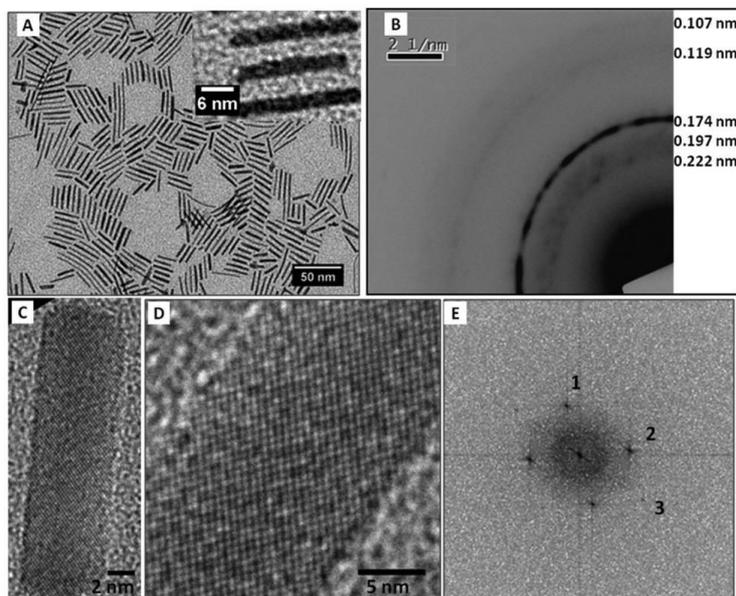


Figure I-24 : Caractérisation structurale des nanobâtons de cobalt : (A) Champ clair, (B) Diffraction électronique, (C-D) HR-MET, (E) transformée de Fourier.⁴⁹

Ces nanobâtons ont également été caractérisés d'un point de vue magnétique. Les courbes d'hystèreses obtenues confirment une fois de plus le caractère ferromagnétique des particules, avec des valeurs de 380 Oe et 60 Oe à 3 K et 300 K respectivement (Figure I-25).

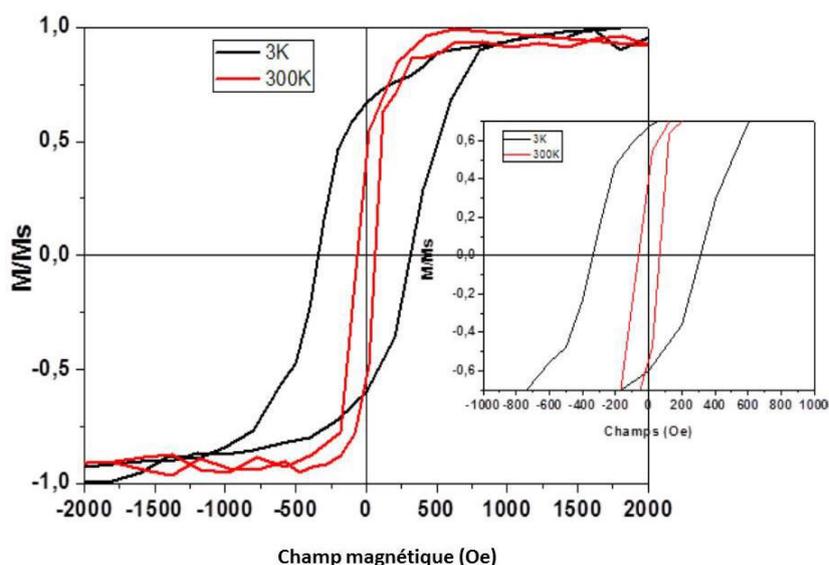


Figure I-25 : Courbes d'aimantations des nanobâtons de cobalt *hc* isolés en solution, mesurées à 3 K et 300 K.⁴⁹

Une étude plus poussée sur la formation des nanobâtons est présentée dans la partie suivante du chapitre.

c) Etude sur le surfactant et rôle de l'oléylamine

Comme dit précédemment, l'oléylamine est un composé polyfonctionnel (solvant et surfactant) avec un haut point d'ébullition (350 °C) ce qui en fait un parfait candidat pour nos synthèses. On trouve généralement dans le commerce l'oléylamine avec une pureté de 70 % et les premières synthèses étaient réalisées en utilisant cette oléylamine commerciale. Une des premières expériences que nous avons effectuées a été de travailler avec une oléylamine à 98 % afin d'observer l'impact que pouvait avoir les impuretés (de types amines primaires avec des chaînes carbonées plus ou moins longues) sur les nanoparticules formées. Aucune différence n'a été observée en termes de structure, forme, taille (8,9 nm et 6 % de polydispersité obtenue), cristallinité et cinétique de la réaction, ce qui montre la robustesse de la procédure de synthèse (Figure I-26A). Dans toutes les expériences suivantes, c'est l'oléylamine à 98 % qui sera utilisée.

Par la suite, afin de mieux comprendre le rôle de l'oléylamine, qui comporte une fonction amine et une fonction alcène, plusieurs expériences ont été réalisées en utilisant des analogues de type amines, alcène et alcanes.

Tout d'abord, pour évaluer le rôle de la double liaison, l'octadécylamine a été utilisée dans des conditions identiques à celles avec l'oléylamine. On observe la formation de nanoparticules sphériques de taille similaire (8,5 nm) avec une plus grande polydispersité (15 %) (Figure I-26B).

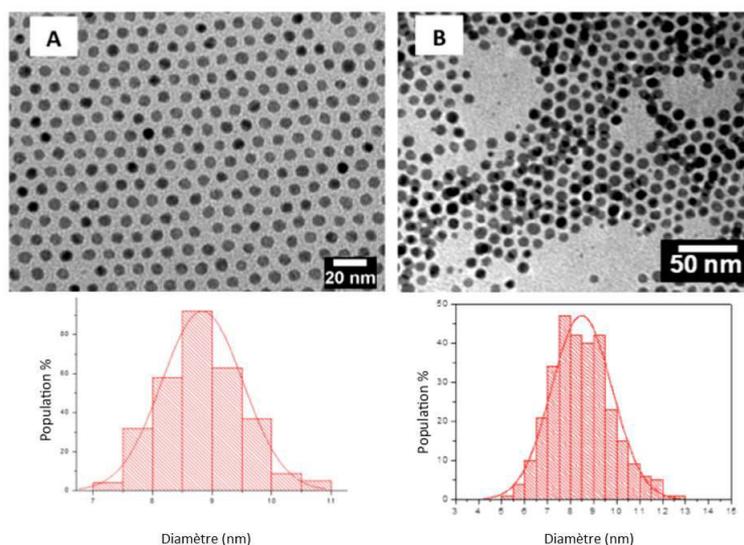


Figure I-26 : Images MET et histogrammes des nanosphères de cobalt obtenues après 1 h à 190 °C en utilisant (A) l'oléylamine avec une pureté de 98 % et (B) et l'octadécylamine.

Cela permet de conclure que la double liaison n'est pas essentielle pour la formation des nanoparticules. Cependant la polydispersité est plus importante avec l'octadécylamine, ce qui peut s'expliquer par la plus faible stabilité des nanoparticules passivées par cette amine. De plus, la plus faible distance entre les nanoparticules dans le cas de l'octadécylamine montre que la courbure de la chaîne carbonée de l'oléylamine, due à la présence de la double liaison de configuration Z, limite l'interdigitation et donc l'agrégation des particules.

Pour aller plus loin, nous avons regardé l'effet de la longueur de chaîne, tout en conservant la fonction amine, en remplaçant l'octadécylamine (C₁₈) par l'octylamine (C₈). La même procédure a été utilisée, seule la température a été changée, passant de 190 °C à 130 °C à cause du plus bas point d'ébullition de l'octylamine. Dans ces conditions, des nanoparticules sphériques de plus petite taille (4,9 nm) sont obtenues, probablement dû à la plus basse température de réaction qui limite la diffusion du monomère dans la solution, avec

une polydispersité de 11,7 % (Figure I-27A-C). La structure *hc* est une fois de plus confirmée par diffraction électronique (Figure I-27D).

Cependant, en raison de la plus petite taille des chaînes carbonées du surfactant, les nanoparticules sont moins stables que celles synthétisées précédemment, soulignant l'importance d'une longue chaîne afin d'avoir une meilleure protection. En effet, les chaînes courtes à la surface des nanoparticules étant plus labiles, cela conduit à cette plus faible stabilisation.⁵⁸

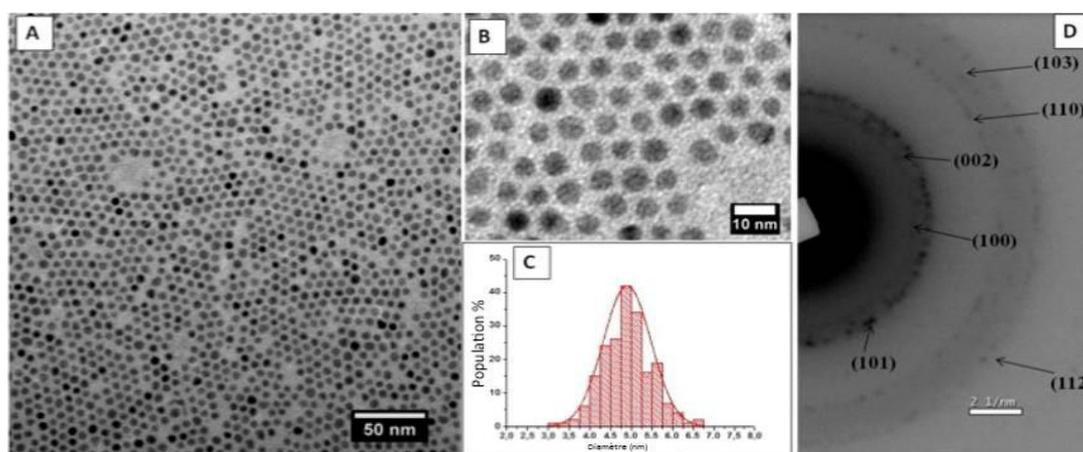


Figure I-27 : Images MET (A-B) et histogramme (C) des nanosphères de cobalt obtenues après 1 h à 130 °C en utilisant l'octylamine. (D) Diffraction électronique des nanoparticules.

En ce qui concerne le rôle de la fonction amine, deux expériences ont été réalisées en utilisant l'octadécène ($C_{18}H_{36}$ avec une double liaison en bout de chaîne) et le tétradécane ($C_{14}H_{30}$). Toujours dans les mêmes conditions, seulement un précipité magnétique noir de $Co(0)$ fut obtenu. Cela permet de conclure que la fonction amine n'est pas nécessaire pour la réduction du $Co(I)$ en $Co(0)$ (car on obtient le cobalt réduit à l'état 0 sans élément réducteur dans le milieu) mais elle reste essentielle pour le contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules ainsi que leur stabilité, empêchant la formation d'agrégats.

De plus, durant nos différentes expériences, nous avons remarqué que peu importe l'amine, l'alcène ou l'alcane utilisé, nous obtenions toujours les mêmes couleurs en fin de réaction (après centrifugation à 2500 tr/min pendant 5 minutes dans l'éthanol, voir procédure dans la partie expérimentale). En effet, nous observons un précipité noir en fond de tube, correspondant au $Co(0)$ (sous forme de nanoparticules ou de précipité) et un surnageant bleu (typique d'une solution de $Co(II)$). En revanche, lorsque nous travaillons avec l'oléylamine,

⁵⁸ Salzemann, C.; Kameche, F.; Ngo, A. T.; Andrezza, P.; Calatayud, M.; Petit, C. *Faraday Discuss.* **2015**, *181*, 19-36.

nous obtenons un surnageant d'un bleu légèrement différent (Figure I-28), qui laisse penser à un échange de ligand avec le Co(II) présent dans l'éthanol et l'oléylamine pour former le complexe $\text{CoCl}_2(\text{OAm})_2$.

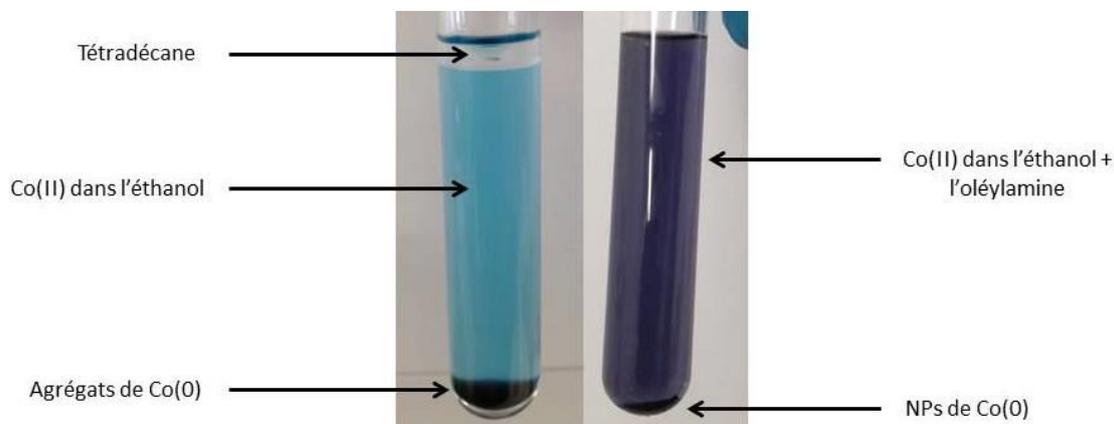


Figure I-28 : Schéma montrant les différences observées entre l'utilisation de l'oléylamine et d'un autre solvant (ici le tétradécane) après centrifugation dans l'éthanol.

Cet échange de ligand a pu être confirmé en réalisant directement la solution du $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dans un mélange oléylamine/éthanol et en le comparant avec une solution du même complexe dans l'éthanol pur (Figure I-29).

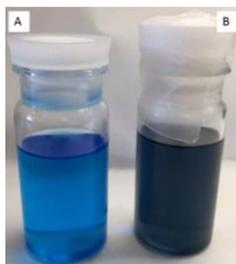


Figure I-29 : Photo des solutions de $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dans l'éthanol pur (A) et dans un mélange éthanol/oléylamine (B).

3) Approche mécanistique⁵⁹

Tous ces résultats suggèrent que la formation des nanoparticules de cobalt n'est pas due à une réduction par l'oléylamine mais *via* une « auto-réduction » du Co(I) que l'on

⁵⁹ Vivien, A.; Guillaumont, M.; Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Halbert, S.; Gérard, H.; Petit, M.; Petit, C. **2018**, soumis.

nomme dismutation, donnant comme produit du Co(II) et du Co(0). Ce type de synthèse a été rapporté en 2013 pour des nanoparticules de cuivre à partir de CuBr.⁶⁰ Le mécanisme proposé fait intervenir deux étapes qui sont schématisées ci-dessous :

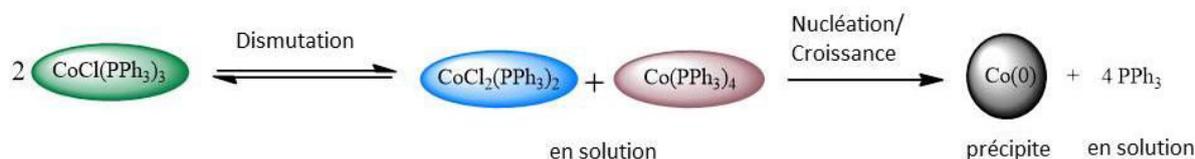


Schéma I-1 : Mécanisme proposé pour la dismutation du complexe de Co(I).

Tout d'abord, le complexe de Co(II) dismute donnant du Co(0) et du Co(I) en solution dans l'oléylamine (première flèche du schéma). Puis, les monomères de Co(0), vont former des nucléi stables (nucléation) qui donneront les nanoparticules selon le modèle de LaMer (deuxième flèche du schéma). Les germes métalliques s'agrègent lors de l'étape de croissance, le tout en présence de l'oléylamine qui joue le rôle d'agent stabilisant pour limiter la croissance et bloquer la coalescence.

La dismutation des complexes de type $\text{XCo}(\text{PPh}_3)_3$ a été proposée par Rossi en 1969 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).⁶¹ Il est intéressant de noter que la réaction inverse, la médiamutation, a également été rapportée par Klein en 1975 pour la synthèse de complexes de type $\text{XCo}(\text{PMe}_3)_3$ (mêmes X).⁶² Cela montre la forte influence de la phosphine sur la dismutation, et dans un second temps l'halogène. Ces critères seront étudiés dans la partie suivante.

Il reste à savoir ce qu'il advient du Co(0) qui se forme durant la première étape du mécanisme. En effet, s'il a été prouvé que l'on forme un complexe de $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (qui devient $\text{CoCl}_2(\text{OAm})_2$ comme expliqué précédemment), ce n'est que pour respecter l'équilibre de la réaction que l'on écrit $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$. D'autant plus que le complexe de $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ n'est pas synthétisable et n'est pas reporté dans la littérature. Il est également possible qu'il y ait aussi échange de la phosphine avec l'oléylamine donnant ainsi du $\text{Co}(\text{OAm})_4$.

⁶⁰ Guo, H.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, L.; Peng, D. L.; Branco, P. S.; Gawande, M. B. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19812.

⁶¹ Aresta, M.; Rossi, M.; Sacco, A. *Inorganica Chimica Acta* **1969**, *3*, 227.

⁶² Klein, H. F.; Karsch, H. H. *Inorg. Chem.* **1975**, *3*, 473.

a) **Etudes théoriques** (réalisées par la Pr. Hélène Gérard et Mme. Maya Guillaumont doctorante, au LCT)

i) Formation du Co(0)

Afin de mieux comprendre le mécanisme nous allons dans un premier temps nous intéresser à la formation du Co(0). Comme montré dans l'équation 1 (R = H, Me, Ph), la décomposition du complexe de Co(0) peut être vue thermodynamiquement comme une décoordination de ligands (a), donnant ainsi le Co(0) « nu » à même de conduire à des clusters (b).



L'étape (b) a déjà été étudiée d'un point de vue expérimental⁶³ et théorique.^{64,65} L'énergie associée à la formation d'un cluster de Co à partir de Co isolés, $\Delta E(1b)$, peut être estimée, à partir de données dans la littérature, entre -83,6 et -101,6 kcal.mol⁻¹, selon que l'on utilise la valeur du Co cluster ou massif. L'énergie de décoordination des quatre ligands phosphines, $\Delta E(1a)$, est théoriquement évaluée à 73,9 kcal.mol⁻¹ pour le modèle basé sur un ligand PH₃ et de 84,5 kcal.mol⁻¹ pour le modèle PMe₃.

Dans le cas d'un ligand PPh₃, le complexe tétracoordiné Co(PPh₃)₄ n'a pu être décrit par le calcul et seul le complexe Co(PPh₃)₃ a pu être obtenu, pour lequel l'énergie de décoordination des trois ligands phosphine calculée est de 29,9 kcal.mol⁻¹. Néanmoins, en prenant en compte les difficultés associées à une reproduction quantitative de la coordination des ligands phosphine, et toutes les approximations associées à ce modèle simple (présence d'échange phosphine/oléylamine, les interactions entre les clusters de cobalt, la précipitation du Co(0)...), nous pensons qu'il serait difficile d'obtenir une meilleure évaluation de l'énergie de l'étape de nucléation/croissance.

Il est néanmoins possible de conclure que l'énergie finale pour l'équation 1, $\Delta E(1) = \Delta E(1a) + \Delta E(1b)$, est négative (réaction exothermique) avec PPh₃ (allant jusqu'à -53,7 kcal.mol⁻¹) et positive (réaction endothermique) pour PMe₃. Ce dernier résultat est en accord

⁶³ Hales, D. A.; Su, C. X.; Lian, L.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1049.

⁶⁴ Datta, S.; Kabir, M.; Ganguly, S.; Sanyal, B.; Saha-Dasgupta, T.; Mookerjee, A. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 014429.

⁶⁵ a) Sebecki, A. *Chemical Physics* **2008**, *354*, 196. b) Pakiari, A. H.; Dehghanpisheh, E. *Struct. Chem.* **2016**, *27*, 583.

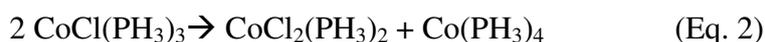
avec le fait que le complexe de $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ peut être expérimentalement isolé et est stable à température ambiante sur plusieurs mois (sous atmosphère d'argon).

Pour confirmer les résultats théoriques obtenus, une expérience dans les conditions standards (1 h, 190 °C) a été réalisée en utilisant le complexe $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ en solution dans l'oléylamine. Ni changement de couleur ni formation de nanoparticules n'est observé durant la réaction. Cela confirme que l'étape de nucléation/croissance ne peut pas avoir lieu dans ces conditions en utilisant des ligands triméthylphosphines.

ii) Dismutation

Dans un second temps, nous allons nous intéresser à l'étape de dismutation d'un point de vue théorique. En effet, étant donné que l'évaluation quantitative et simultanée des effets électroniques, stériques et dispersifs reste un défi pour les méthodes de chimie quantique, nous nous sommes concentrés sur la compréhension de l'effet électronique global mis en jeu. Pour cette étude des modèles simplifiés des ligands sont utilisés : PH_3 pour le modèle phosphine et NH_3 pour l'amine.

Tout d'abord seuls les ligands phosphines et le chlore sont considérés liés au cobalt (équation 2), et étant donné qu'aucun effet stérique ne peut être pris en compte avec une approche aussi simple, la tétracoordination des complexes $\text{Co}(\text{I})$ et $\text{Co}(\text{II})$ est admise.



Après calcul, tous les états fondamentaux correspondant à la géométrie la plus stable d'un point de vue thermodynamique, présentent une géométrie tétraédrique déformée. Le complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ présente un état triplet favorisé par rapport à l'état singulet par une différence de $16,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figure I-30A). Le précurseur $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ quant à lui possède un état quadruplet plus stable que l'état singulet avec une différence d'énergie de $11,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figure I-30B). Enfin, $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ possède un état doublet plus stable de $26,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que l'état quadruplet (Figure I-30C).

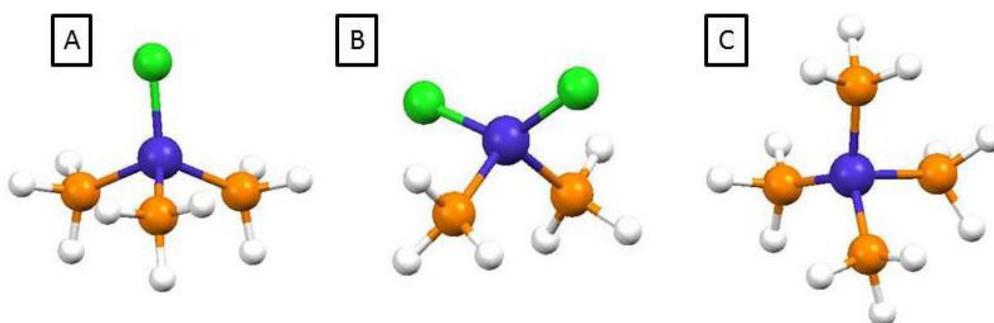


Figure I-30 : Modélisation des complexes de $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ (A), $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ (B), $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ (C).

En prenant en compte ces structures, la réaction de dismutation (Eq. 2) est énergétiquement défavorisée ($\Delta E_{\text{dis}}(2) = 22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cela est en accord avec la réaction de médiamutation observée par Klein avec les ligands PMe_3 .

iii) Rôle de l'oléylamine

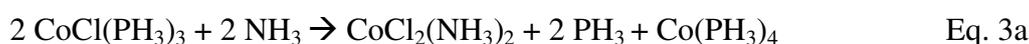
Une autre approche qui doit être prise en compte pour décrire notre mécanisme de dismutation, est le fait que notre réaction a lieu dans un solvant de type amine. L'énergie d'échange phosphine/amine a donc été évaluée, toujours sur la base de notre modèle simple. En effet, en fonction du degré d'oxydation du cobalt, la nature soit dure (NH_3) soit molle (PH_3) des ligands va influencer la stabilité des complexes. Nous avons pu vérifier que remplacer une phosphine par une amine ne change pas l'état de spin du complexe. Les énergies associées à ces échanges en fonction du nombre de PH_3 substituées sont reportées dans le tableau I-2, suivant l'équation 3 :



	1 ^{ère} substitution	2 ^{ème} substitution	3 ^{ème} substitution	4 ^{ème} substitution
z	0	1	2	3
y	4-x	3-x	2-x	1-x
Co(0) : x = 0	9,7	10,9	4,3	4,1
Co(I) : x = 1	0,3	1,0	7,7	Inexistant
Co(II) : x = 2	-9,9	-9,8	Inexistant	Inexistant

Tableau I-2 : Energies d'échanges en kcal.mol^{-1} entre PH_3 et NH_3 .

Ces résultats sont en accord avec la nature soit dure soit molle des groupements ou espèces mis en jeu, au sens HSAB (Hard and Soft Acids and Bases). En effet, le centre Co(II) « dur » favorise la coordination avec les ligands NH₃ durs ce qui explique l'échange complet des phosphines par les amines pour donner finalement le CoCl₂(NH₃)₂. A l'opposé, pour le Co(0) « mou », l'échange est thermodynamiquement défavorisé et le complexe favorise une coordination avec les ligands PH₃ mous. En ce qui concerne le complexe de Co(I), seules les deux premières substitutions sont quasi athermiques, laissant penser à un échange réversible des ligands. De ces résultats avec CoCl(PPh₃)₃, 3 équations peuvent être utilisées pour décrire le modèle de dismutation :



Suivant ces résultats, l'énergie de dismutation se retrouve diminuée ($\Delta E_{\text{dis}}(3a) = 2,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{dis}}(3b) = 2,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta E_{\text{dis}}(3c) = 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). De surcroît, la stabilisation du complexe de Co(II) formé par les ligands NH₃ diminue encore plus l'énergie de dismutation. Au final, de par la présence d'une amine dans le milieu réactionnel, l'équilibre de la réaction se retrouve déplacé vers la droite, comparé à l'équation 2 donc, dans le sens favorable à la formation des nanoparticules.

iv) Effet de l'halogène

L'effet observé de la dureté des ligands L de notre complexe sur l'équilibre de la réaction de dismutation suggère qu'il pourrait également avoir le même type d'effet avec un changement de l'halogène. D'après les calculs DFT effectués, le changement du Cl (dur) par un ligand X plus mou (Br, I) augmente l'énergie de dismutation. Ainsi, plus le ligand X est mou, plus la formation du complexe CoX₂L₂ est défavorisée (Tableau I-3).

	Cl	Br	I
$\Delta E_{\text{dis}}(\mathbf{2})$	23,5	25,3	28,3
$\Delta E_{\text{dis}}(\mathbf{3b})$	2,8	5,1	8,7

Tableau I-3 : Energies de dismutation en kcal.mol⁻¹ pour les Eq. 2 et Eq. 3 en fonction de l'halogène.

En conclusion de nos études théoriques basées sur notre modèle simple nous avons montré que :

- Dans un solvant amine, la formation de nanoparticules *via* dismutation est possible peu importe la nature de la phosphine.
- Remplacer l'atome de chlore par le brome ou l'iode défavorise la dismutation.

b) Etudes expérimentales

Dans le but de confirmer les calculs DFT, différents analogues au complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ ont été synthétisés en remplaçant la triphénylphosphine par la triméthylphosphine, formant $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$, et le chlore par le brome donnant $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ ou l'iode pour donner $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$.

i) $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$

L'utilisation du complexe $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ comme précurseur dans les conditions standards de réaction engendre la formation de nanoparticules non contrôlées, de forme et de taille différente et ce au bout de 1 heure comme au bout de 3 heures (Figure I-31).

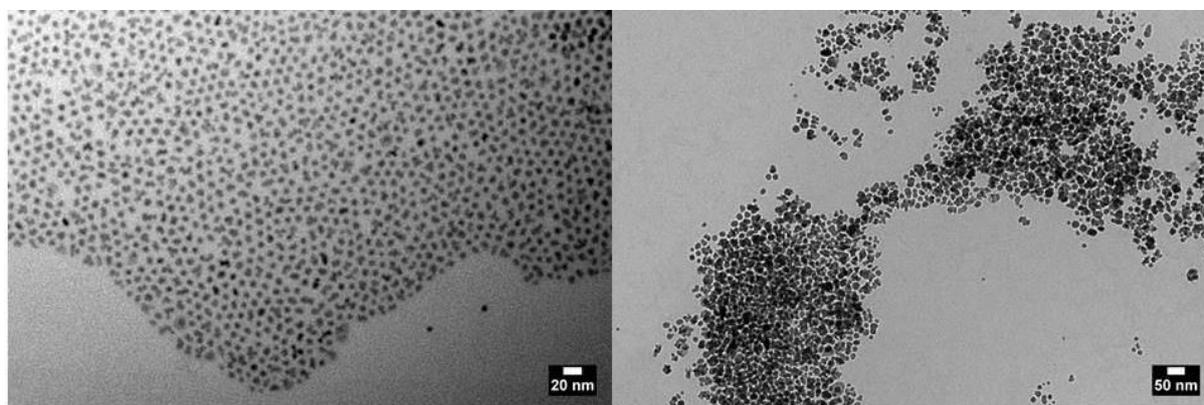


Figure I-31 : Images MET des NPs de cobalt synthétisées à partir de $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ à 1 h (A) et 3 h (B).

Néanmoins, la formation de Co(0) permet de montrer, en accord avec les données théoriques, que le remplacement de PPh₃ par PMe₃ n'empêche pas la dismutation, mais affecte l'étape de nucléation. En effet, la vitesse nucléation étant plus lente, moins de monomères sont disponibles pour la croissance, impliquant la formation de particules plus petites et polydisperses.

L'analyse de la RMN du ³¹P permet d'évaluer l'échange phosphine/oléylamine pour les complexes de type CoCl(PR₃)₃ et CoCl₂(PR₃)₂. Les spectres montrent que la substitution de PPh₃ en présence d'un excès d'oléylamine est rapide, même à température ambiante et ce pour le Co(I) et pour le Co(II) (Figure I-32). En revanche, aucun échange n'est observé lorsque le ligand est PMe₃ dans un excès d'oléylamine à température ambiante pour le Co(I) comme pour le Co(0) (Figure I-33).

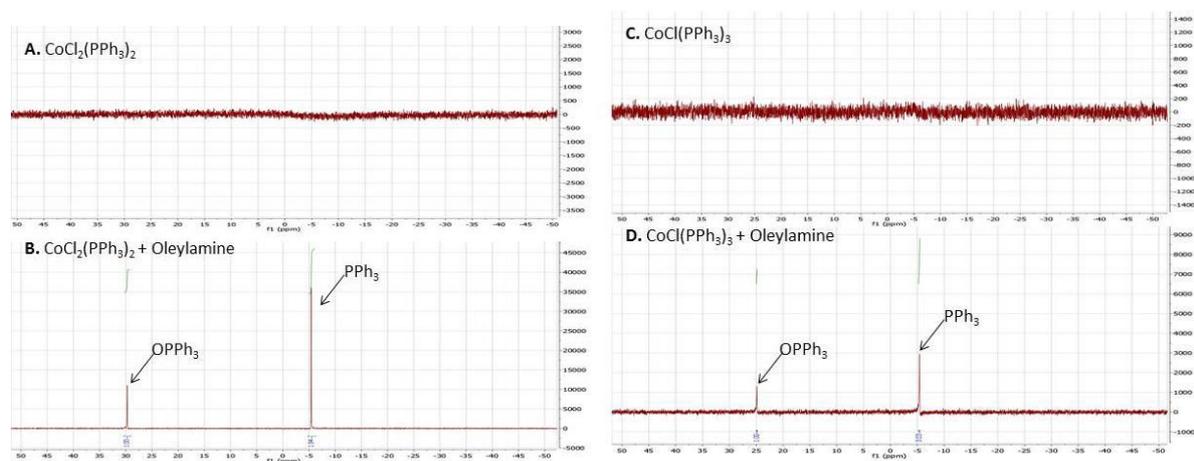


Figure I-32 : Spectres ³¹P RMN d'échanges PPh₃/oléylamine (OPPh₃ utilisée comme standard RMN).

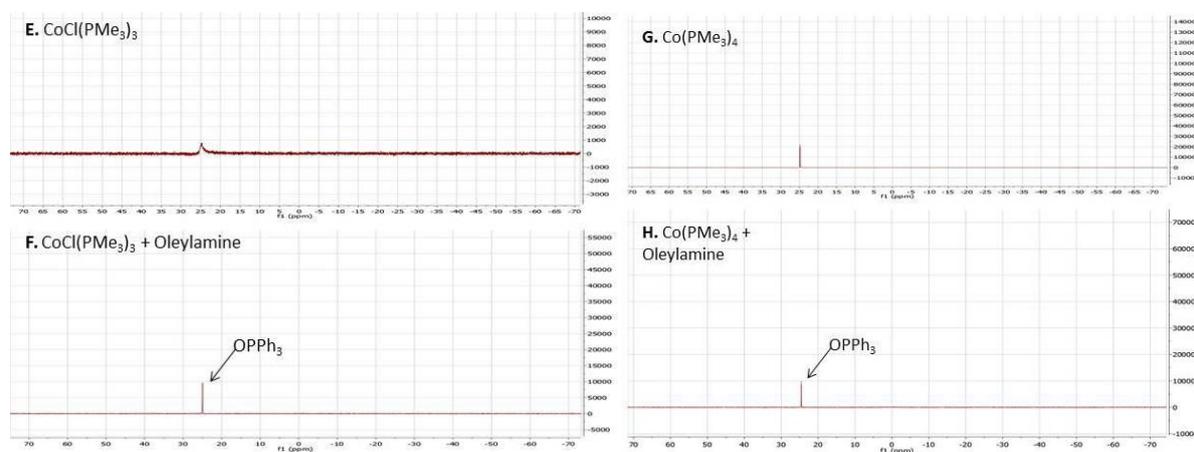


Figure I-33 : Spectres ³¹P RMN d'échanges PMe₃/oléylamine (OPPh₃ utilisée comme standard RMN).

De ces expériences on peut donc conclure que l'utilisation d'un ligand plus labile (PPh_3 plus labile que PMe_3) permet l'échange de la phosphine par l'amine, conduisant ainsi à une dismutation plus rapide mais également un meilleur contrôle de l'étape de nucléation puis de croissance.

ii) $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$

En regardant les énergies de dismutation lorsque le chlore ($23,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est remplacé par le brome ($25,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ou l'iode ($28,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ces complexes ont été synthétisés suivant le même procédé que le précurseur chloré et ont été placés dans les conditions standards de la synthèse des nanoparticules.

Au bout d'une heure, le complexe bromé présente une réactivité proche du complexe chloré, formant des nanoparticules sphériques d'une taille de 8,9 nm avec une polydispersité de 7 % (Figure I-33A). En revanche, pour le complexe I après 1 heure, très peu de nanoparticules sont obtenues, elles sont de petite taille et ne présentent pas de forme homogène (Figure I-33B).

En couplant ce dernier résultat avec les calculs DFT, on se rend compte que le remplacement du Cl par I déplace l'équilibre de la réaction de dismutation vers la gauche, ce qui est défavorable à la formation de $\text{Co}(0)$. Cela a pour conséquence de i) diminuer la vitesse de nucléation ii) diminuer la quantité de monomères. Il en résulte donc des nanoparticules plus petites tailles et plus polydisperses. Cela a pu être confirmé en laissant la réaction chauffer 3 heures au lieu de 1 heure. Dans ces conditions, on observe la formation de nanoparticules sphériques de 10 nm avec une faible polydispersité de 5,5 % (Figure I-33C).

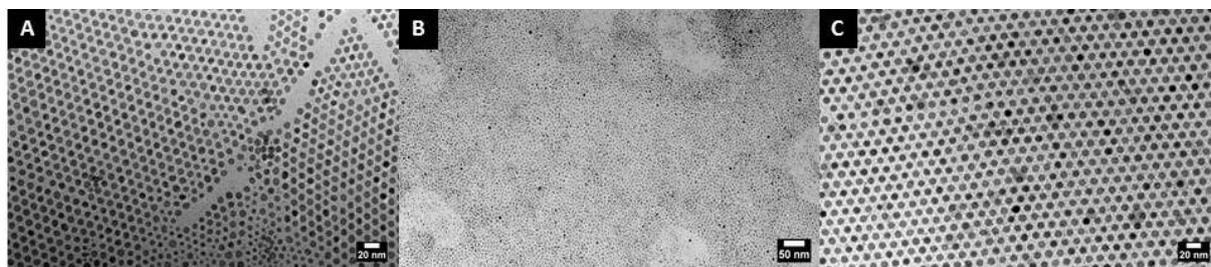


Figure I-33 : Images MET des NPs après 1 heure à partir de $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ (A) de $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ (B) et après 3 heures à partir de $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$.

En conclusion, lorsque l'on corrèle les résultats théoriques et expérimentaux, on peut affirmer que l'oléylamine n'est pas le réducteur mais joue deux rôles principaux dans la réaction :

- Elle favorise la dismutation en abaissant l'énergie nécessaire à celle-ci
- Elle permet de contrôler la croissance des nanoparticules donnant une forme définie ainsi qu'une faible polydispersité

iii) Mélange de solvants avec l'oléylamine

Les calculs ayant montré que l'oléylamine permet de stabiliser le complexe Co(II), on peut donc imaginer que la réaction doit pouvoir se faire en ajoutant idéalement les deux équivalents d'oléylamine nécessaire à cette stabilisation. Nous avons donc voulu savoir si diminuer la concentration de l'oléylamine dans la solution en utilisant un mélange oléylamine/solvant pourrait permettre la formation, toujours contrôlée, de nanoparticules. Pour cela nous avons utilisé deux mélanges, tous deux avec des rapports en volume de 1/9 : oléylamine/tétradécane et oléylamine/DMF (N,N-diméthylformamide). Dans les deux cas des nanoparticules sphériques ont été obtenues avec un diamètre moyen de 10,6 nm et une polydispersité de 8,4 % pour le mélange avec le tétradécane, et un diamètre de 8,4 nm avec 12,7 % de polydispersité dans la solution avec le DMF (Figure I-34).

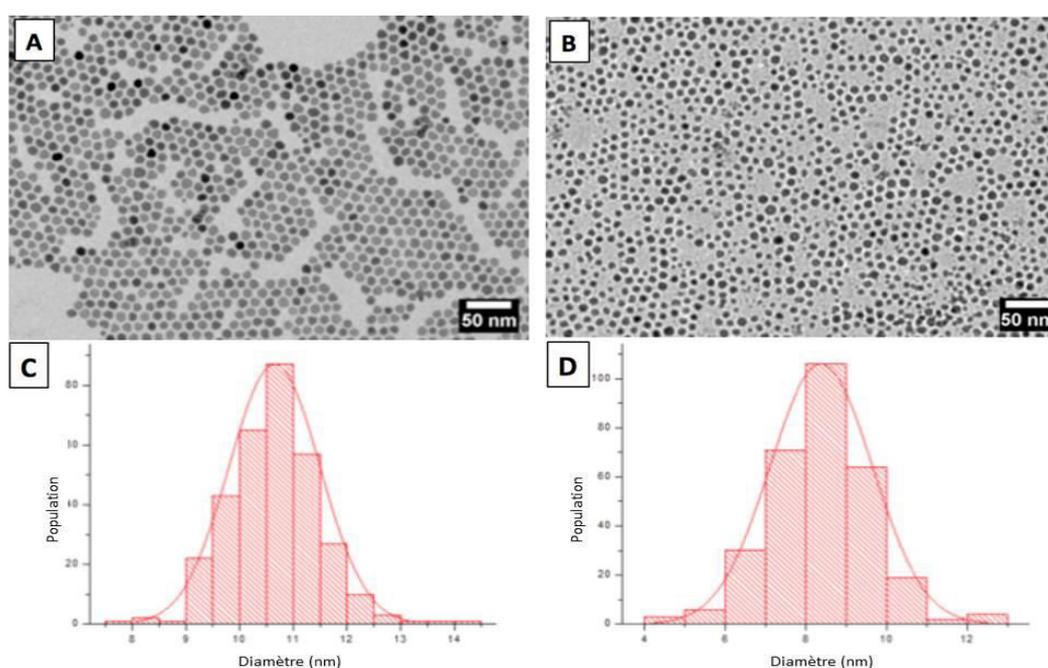


Figure I-34 : Images MET et histogrammes des NPs obtenues avec $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ dans un mélange oléylamine/tétradécane (A et C) et dans un mélange oléylamine/DMF (B et D).

Ces résultats montrent qu'un léger excès d'oléylamine (ratio de 4/1 entre phosphine et oléylamine) est suffisant pour permettre le contrôle de la croissance des nanoparticules, et que la polarité du solvant n'affecte pas beaucoup le processus.

En conclusion de cette partie sur l'étude des paramètres de la réaction de synthèse, nous avons montré qu'une simple réaction de dismutation d'un complexe de basse valence de cobalt $XCo(PR_3)_3$ permettait d'obtenir, en une seule étape par chauffage dans l'oléylamine, des nanocristaux sphériques de cobalt de structure *hc* ferromagnétiques à température ambiante. De plus leur faible dispersion en taille leur permet de s'auto-organiser de façon spontanée. Ce mécanisme de dismutation a récemment été expérimentalement décrit par des études électrochimiques par Yakhvarov.⁶⁶ Nos études expérimentales et théoriques ont aussi permis de revisiter le rôle de l'oléylamine, qui n'est pas ici un élément réducteur, contrairement à ce qui est souvent affirmé dans la littérature. Les calculs DFT ont au contraire permis de démontrer l'impact tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique de l'oléylamine. Elle permet en effet, lors de la réaction de dismutation via un échange de ligand avec les phosphines, de contrôler les réactions de nucléation et de croissance des nanoparticules.

Nous avons aussi démontré que la nature des ligands sur le précurseur (phosphine ou halogène) permettait de modifier la thermodynamique de la réaction de dismutation et ainsi, en modifiant les paramètres de nucléation/croissance, de contrôler la taille et la forme des nanoparticules. Cette compréhension du mécanisme réactionnel, nous a permis d'optimiser la réaction en utilisant un mélange de solvant.

4) Formation des nanobâtons

a) Travaux préliminaires

Comme montré précédemment, lorsqu'on laisse la réaction se poursuivre après 1 heure à 190 °C jusqu'à 9 heures, on obtient graduellement non plus des nanosphères mais des

⁶⁶ Khusnuriyalova A. F.; Petr, A.; Gubaidullin, A. T.; Sukhov, A. V.; Morozov, V. I.; Büchner, B.; Kataev, V.; Sinyashin, O. G.; Yakhvarov, D. G. *Electrochimica Acta* **2018**, 260, 324.

nanobâtons. Ce phénomène a été observé pour la première fois au laboratoire MONARIS et une étude cinétique avait été réalisée (Figure I-35).

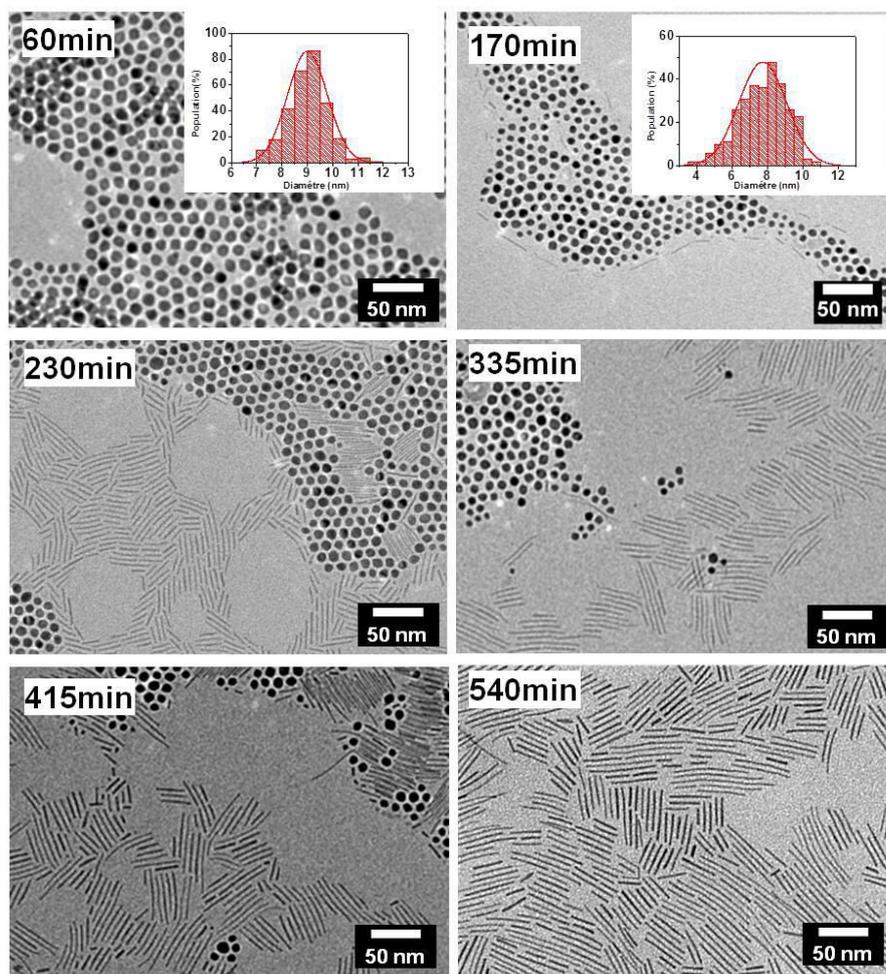


Figure I-35 : Images MET de l'étude cinétique de la transformation des nanosphères en nanobâtons.⁶⁷

On remarque à partir de 170 min l'apparition des nanobâtons qui s'assemblent à la périphérie des assemblées des nanoparticules sphériques. Il faut noter que le diamètre des sphères diminue (9,2 nm à 7,7 nm) et la distribution de taille s'élargit (17,5 % contre 6 % à 60 min). Ainsi une diminution progressive de la population de nanosphères est observée avec l'augmentation de la population de nanobâtons au fil du temps. Au bout de 540 min de réaction, les sphères ont disparu et une population unique de nanobâtons est obtenue.

La figure I-36 montre les histogrammes de largeurs et de longueurs des nanobâtons obtenus après 540 min de réaction, qui présentent une largeur de 2,3 nm (polydispersité 17,3 %) et une longueur de 25,2 nm (polydispersité 28,5%).

⁶⁷ Meziane, L. *Nanomatériaux mono et bimétalliques à forte anisotropie magnétique* Thèse UPMC, 2016.

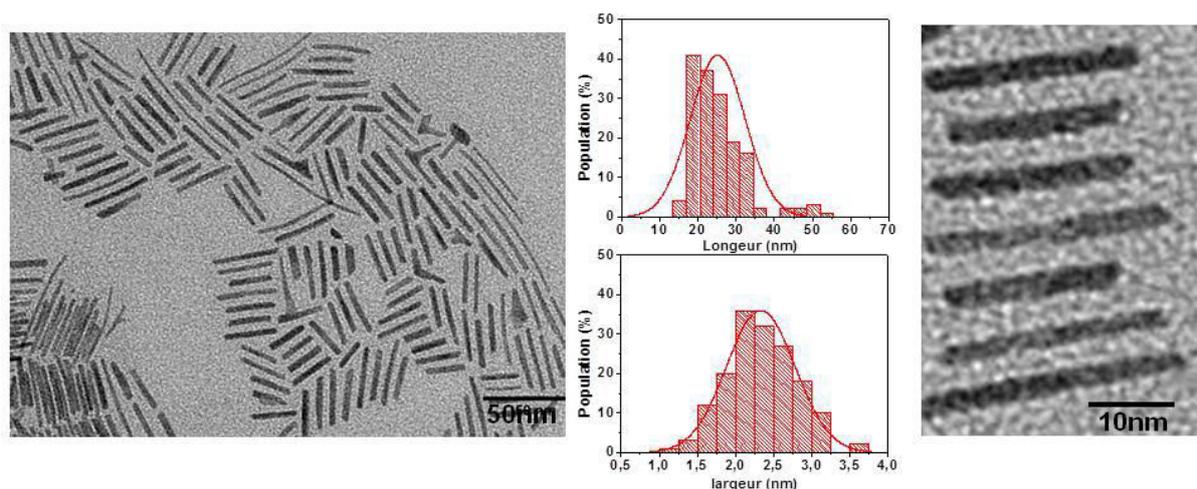


Figure I-36 : Images MET et histogrammes des nanobâtons obtenus après 9 heures de réaction.⁶⁷

Cette transition morphologique est surprenante, car pour avoir un contrôle de la forme en milieu homogène, il faut avoir des vitesses de croissances différentes selon les facettes cristallines du matériau. Une des hypothèses qui a été faite dès le début de ces travaux est que la transition morphologique des nanocristaux sphériques aux nanobâtons s'explique par la présence d'un autre type d'agent stabilisant, en plus de l'agent stabilisant (oléylamine) initialement ajouté. Lors de la dismutation, on a montré que le précurseur libère de la triphénylphosphine, il est donc possible que PPh_3 joue le rôle de ce deuxième agent stabilisant.

En effet, la triphénylphosphine a été largement utilisée comme agent stabilisant dans la synthèse de l'or et d'autres métaux⁶⁸ notamment pour des nanoparticules de cobalt.⁶⁹ Ainsi, l'existence de deux agents stabilisants de différentes natures (une amine et une phosphine dans notre cas) dans le mélange réactionnel pourrait induire la formation de nanobâtons. Un exemple est celui de la synthèse de nanofils de cobalt qui ont été synthétisés en utilisant un rapport de concentration oléylamine/acide oléique de 1/2.⁷⁰ En effet chaque agent s'adsorbe sur des faces spécifiques (adsorption sélective), ce qui permet d'obtenir des nanoparticules anisotropes.

On peut aussi prendre en compte le fait qu'il y ait une adsorption sélective de l'ion chlorure, pouvant être libéré par le précurseur de cobalt, sur certaines faces lors de la

⁶⁸ Amiens, C. Decaro, D. Chaudret, B. Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638-11639.

⁶⁹ Yang, H. T.; Shen, C. M.; Wang, Y.G.; Su, Y. K.; Yang, T. Z.; Gao, H. J. *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 70.

⁷⁰ Ciuculescu, D.; Dumestre, F.; Comesaña-Hermo, M.; Chaudret, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3987-3995.

croissance suivant l'axe c . Cela induirait là encore la formation des bâtons. Cet effet a été montré dans le cas de la croissance des nanoparticules de cuivre en micelles inverses de $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ après l'ajout de NaCl , alors qu'en présence d'ion bromure, des nanocubes ont été obtenus.⁷¹ Cependant dans notre cas, comme nous le verrons par la suite, la formation des nanobâtons n'est pas tributaire de la nature de l'halogène du précurseur.

b) Rôle du Co(II)

Lors de nos réactions, nous observons après synthèse, non pas un surnageant bleu comme nous l'avons montré précédemment, mais un surnageant incolore. Ce phénomène peut apporter plus de précision sur le mécanisme, car il implique une disparition du Co(II) à la fin de la synthèse. En effet, cette couleur bleue est obtenue lorsque la réaction de dismutation, à l'origine de la formation des nanoparticules, forme également le Co(II) qui se retrouve alors dans le surnageant (EtOH) après centrifugation. Or dans ce cas-là, après les 9 heures de synthèse, le surnageant ne contient aucune trace de Co(II) (Figure I-37).



Figure I-37 : Comparaison des surnageants après centrifugation dans EtOH après 1 h de réaction (A) et 9 h (B).

En prenant en compte cette observation, une série d'expériences a été réalisée afin d'essayer de comprendre le rôle du Co(II) dans le changement de forme des nanoparticules. Le premier test que nous avons fait a été d'introduire des nanoparticules sphériques déjà synthétisées dans de l'oléylamine et de chauffer à 190 °C durant 9 heures pour voir si le

⁷¹ Filankembo, A.; Giorgio, S.; Lisiecki, I.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7492-7500.

changement de forme interviendrait, sachant qu'il n'y a pas de Co(II) dans la réaction (les nanoparticules sphériques ayant été lavées) (Figure I-38).

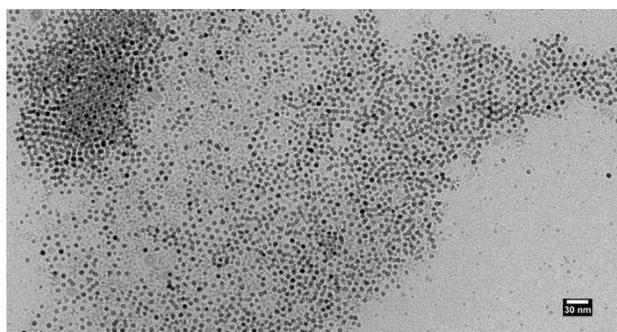


Figure I-38 : Image MET des nanoparticules sphériques remises en solution dans l'oléylamine puis chauffées à 190 °C pendant 9 h.

On remarque que les sphères n'ont pas évolué et qu'aucun nanobâton n'a été observé. Cela prouve bien qu'il y a un rôle du Co(II) durant le processus de formation des nanobâtons. Nous avons donc décidé de voir si l'introduction, dès le début de la synthèse et dans les conditions standards, du complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, en quantité stœchiométrique par rapport au Co(I), permettrait d'observer le changement de forme au bout de 1 heure, ne formant donc pas les sphères mais directement les bâtons (Figure I-39).

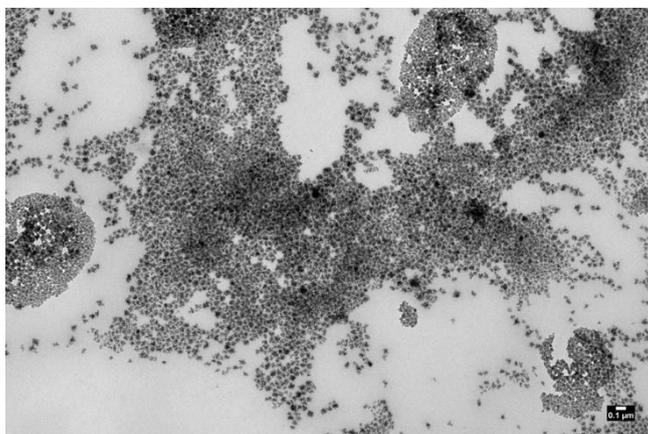


Figure I-39 : Image MET de la réaction de synthèse à partir de $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ introduit en quantité stœchiométrique et chauffés à 190 °C pendant 1 h.

Les images MET montrent uniquement la formation de gros agrégats métalliques polymorphes et polydisperses, prouvant que l'ajout direct du complexe de Co(II) perturbe le procédé de synthèse et empêche la formation de nanoparticules contrôlées.

Suite aux résultats obtenus, nous avons décidé de laisser le procédé de synthèse de nanosphères inaltéré et d'ajouter le Co(II) après la fin de l'heure de chauffage. Pour cela nous avons procédé de deux façons différentes : la première a été d'ajouter $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ directement dans le réacteur après 1 heure sans interrompre le chauffage et de laisser chauffer pendant 9 heures (Figure I-40A). La deuxième a été de retirer l'oléylamine après 1 h de chauffage et d'ajouter le $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ avec de l'oléylamine propre et de laisser une fois encore chauffer pour 9 heures (Figure I-40B).

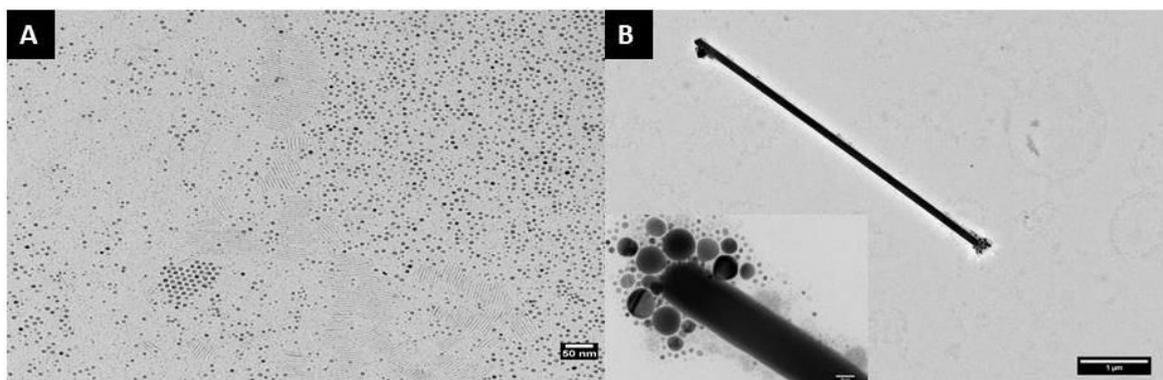


Figure I-40 : Images MET des synthèses avec introduction de $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ après 1 h de réaction directement (A) et avec oléylamine changée (B).

Dans le cas où le Co(II) est introduit sans changer l'oléylamine (qui contient déjà le Co(II) issu de la dismutation ainsi que de la triphénylphosphine) on observe la formation de nanobâtons de taille et forme proche de ceux obtenus lors d'une synthèse standard de nanobâtons. Cependant il reste encore beaucoup de nanosphères, ce qui montre que, si le Co(II) est responsable de la formation des bâtons, son incorporation lorsqu'il est introduit directement au sein du milieu réactionnel, n'est pas optimale. Cela peut être dû à un mécanisme d'absorption différent selon que le produit est ajouté en cours de réaction ou fabriqué continuellement lors de la réaction, ce qui reste à étudier. Le rôle de l'oléylamine doit aussi être pris en compte car ce solvant peut se structurer et provoquer un effet de matrice.

En revanche, dans le deuxième cas où l'on introduit le Co(II) en solution dans l'oléylamine, après avoir enlevé l'oléylamine de la solution de départ (contenant les impuretés de la dismutation), on remarque la formation de longs bâtons de plusieurs micromètres. En zoomant sur l'extrémité de ces bâtons, on remarque un rassemblement de sphères de différentes tailles pouvant aller jusqu'à 50 nm. On peut donc penser que ces sphères vont

s'incorporer à l'extrémité du microbâton, permettant la croissance de celui-ci, toujours selon le même axe.

De ces expériences nous pouvons conclure que le Co(II) est bien essentiel à la formation des bâtons. Cependant le mécanisme de transition sphères vers bâtons n'est à ce jour toujours pas expliqué. S'il est sûr que ce sont les sphères qui vont évoluer vers la forme de bâtons, une étude plus approfondie est nécessaire afin de comprendre ce changement de morphologie.

c) Variations de l'halogène

Etant donné que la formation des sphères est essentielle à la formation des bâtons, nous nous sommes intéressés à ce que pouvait donner une synthèse standard de nanobâtons en partant non pas du complexe chloré mais de dérivé bromé et iodé (dismutation moins favorable donc cinétique de formation de sphères différentes). Lors de nos expériences avec le complexe $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$, qui présente une cinétique très proche du $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ sur la synthèse de nanosphères, on observe la formation des bâtons au bout de 9 heures (Figure I-41).

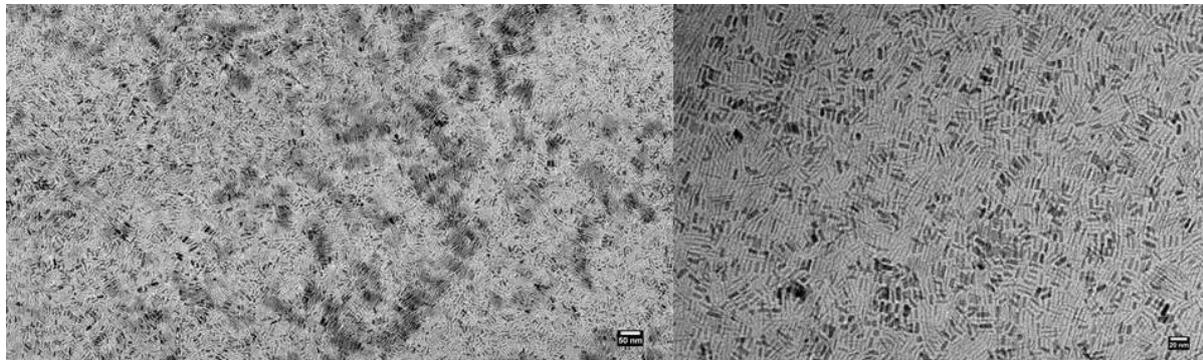


Figure I-41 : Images TEM des nanobâtons obtenus avec le $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ comme précurseurs après 9 h de réactions.

On remarque la présence de nanobâtons mais également de nanofils. Comme pour le complexe chloré, on n'observe plus de sphères, cependant les nanoparticules obtenues sont beaucoup plus disperses et présentes des aspects très variés. Cela pourrait être dû à la modification de la décomposition du précurseur et donc à une modification du mécanisme de nucléation/croissance.

Nous avons ensuite réalisé la même synthèse avec le $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ qui possède une cinétique de formation de sphères beaucoup plus lente que le complexe chloré (3 heures au lieu de 1 heure) (Figure I-42).

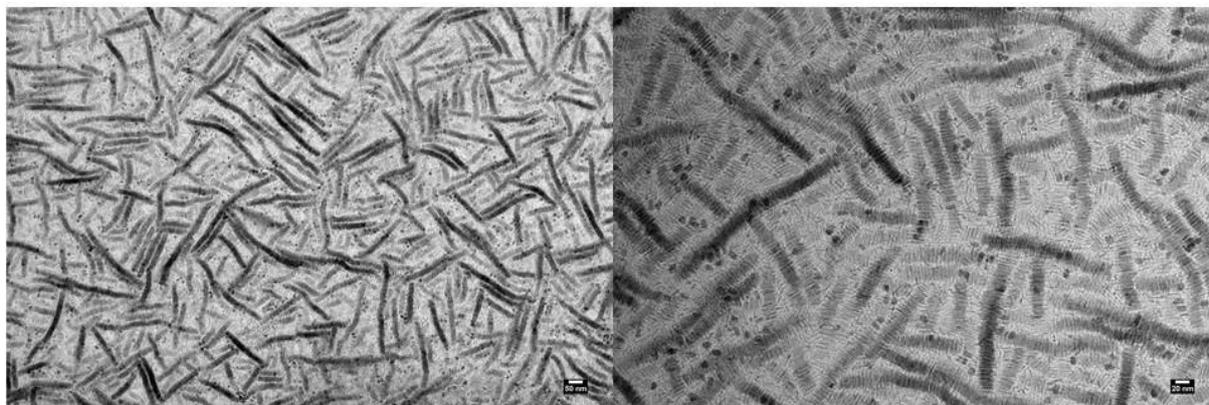


Figure I-42 : Images TEM des nanobâtons obtenues avec le $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ comme précurseurs après 9 h de réactions.

Dans ce cas, on remarque la formation de nanobâtons très fins qui s'empilent formant des macrostructures. La très forte organisation de ce système est visible à grande échelle (image de gauche) formant un assemblage très dense et qui présente des superstructures à l'échelle micrométrique sous forme de cylindres. Ce type d'arrangement de nanobâtons n'a que rarement été observé dans la littérature et jamais spontanément.⁷² Etant donné la cinétique plus lente de formation de nanoparticules avec le complexe iodé, nous avons doublé le temps de réaction (18 heures) afin de voir si, comme dans le cas des sphères, le $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ permettait la formation de bâtons semblables à ceux observés avec le complexe chloré (Figure I-43).

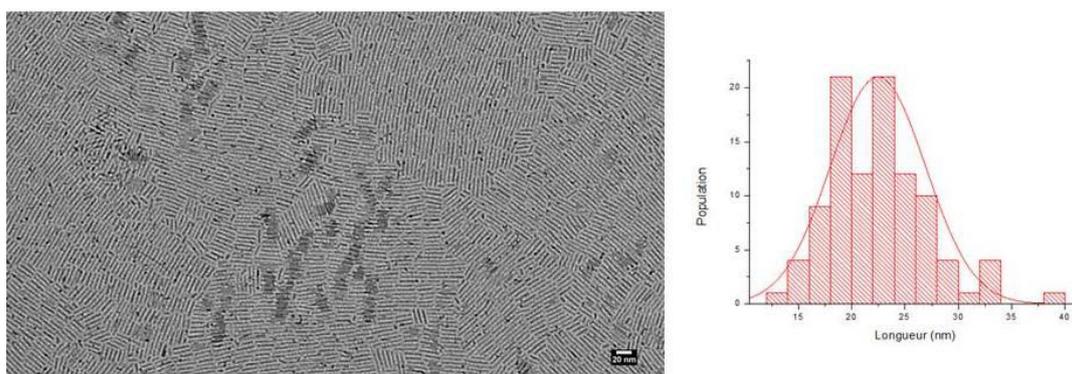


Figure I-43 : Image TEM et histogramme des nanobâtons obtenus avec le $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ comme précurseurs après 18 h de réactions.

⁷² Boles, M. A; Engel, M.; Talapin, D. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220-11289.

On remarque la formation de nanobâtons de forme similaire à ceux obtenus dans le cas du $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, avec une taille moyenne de 22,4 nm et une polydispersité de 19,8 %. Encore une fois, le complexe iodé présente une cinétique beaucoup plus lente que les homologues chloré et bromé, ce qui affirme une fois de plus le rôle de l'halogène sur la stabilité du complexe et donc sur la cinétique de réaction.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans cette partie, nous avons mis en place une synthèse de nanocristaux de cobalt simple, ne faisant intervenir comme réactif qu'uniquement le complexe de départ et l'oléylamine et nécessitant qu'une seule étape. Ainsi, les nanocristaux obtenus sont soit de forme sphérique, soit sous forme de nanobâtons en fonction des paramètres de la réaction. La caractérisation structurale révèle que ces nano-objets sont des monocristaux d'une structure cristalline *hc* et sans défauts structuraux visibles. La structure *hc* est confirmée sur tous les nanocristaux sphériques ainsi que sur les nanobâtons.

Les propriétés magnétiques des nanocristaux et des nanobâtons ont été étudiées. Elles montrent un comportement ferromagnétique à température ambiante pour les nanocristaux sphériques et les nanobâtons. Ces études confirment la structure *hc* des nanocristaux de cobalt obtenus par la synthèse mono-tope.

Dans cette synthèse simple, il est aisé de faire varier les paramètres de synthèse, et ainsi de modifier les conditions de nucléation/croissance mais aussi la forme des nanocristaux, tels que :

- La quantité du précurseur et le temps de la réaction, ce qui permet de contrôler respectivement la taille et la morphologie des nanocristaux. En effet, des nanocristaux de cobalt *hc* de 7,8 nm de diamètre sont obtenus en diminuant la quantité du précurseur de moitié par rapport à la quantité utilisée pour obtenir les nanocristaux de 9,2 nm de diamètre. De plus, l'allongement du temps de la réaction conduit à une transition morphologique des nanocristaux sphériques vers des nanobâtons.
- Le surfactant, dont nous avons montré l'importance de l'oléylamine et le rôle que celle-ci joue au niveau du mécanisme de dismutation en stabilisant tout d'abord les précurseurs de cobalt par échange de ligand avec les phosphines, et sur le contrôle de la taille et la forme des nanoparticules. De plus, il est possible de mélanger l'oléylamine avec un autre solvant sans pour autant empêcher la réaction d'avoir lieu et cela même à un ratio 1 / 9 (oléylamine / solvant).
- La nature des complexes de cobalt, en changeant soit PPh_3 par PMe_3 , ce qui a pour effet de montrer l'importance d'un ligand labile (PPh_3) afin de pouvoir avoir un échange avec l'oléylamine et ainsi favoriser la réaction de dismutation ; soit

l'halogène, où l'utilisation du brome et de l'iode à la place du chlore défavorise la réaction de dismutation et donne, notamment dans le cas de l'iode, une cinétique de réaction plus longue.

Cependant, il reste encore à déterminer quelle est l'espèce Co(0) formée à la suite de l'étape de dismutation, en sachant que $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ ne peut pas exister (cela a été montré par les calculs et les expériences) et qu'il n'y a pas d'échange entre les phosphines et l'oléylamine pour le Co(0). Des calculs DFT sont en cours et permettraient d'éclaircir cette partie du mécanisme, notamment en prenant en compte la formation de dimères de cobalt, donnant par la suite les clusters servant de germes lors de l'étape de nucléation.

Il reste aussi à comprendre l'exact mécanisme de formation des nanobâtons, où la disparition des nanosphères au profit des nanobâtons n'est pas encore expliquée. Une étude plus approfondie est nécessaire, que ce soit sur l'évolution morphologique in situ mais aussi sur le rôle des différents réactifs susceptibles d'intervenir lors de la réaction.

Enfin, il reste une limite à notre système qui est que le processus de dismutation permet de former, au maximum, 50 % de Co(0), donc de nanoparticules (le reste étant le Co(II)). Ce qui signifie que sur la base d'un complexe de type $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$, le meilleur rendement de synthèse est de 50 %. Si le but de nos travaux est avant tout de trouver une synthèse simple et d'expliquer un mécanisme de dismutation peu décrit dans la littérature, nous avons également cherché à pallier ce problème en travaillant avec un autre complexe de cobalt(I), tout aussi simple à synthétiser à grande échelle et également stable qui est l'hydruure de diazo-tris(triphénylphosphine)cobalt(I) $[\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3]$. En effet, ce complexe, en plus de générer le Co(0) lors d'une dismutation suivant le même principe que le $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, devrait générer un Co(II) de type CoH_2 qui, étant instable, se décomposerait en donnant du dihydrogène ainsi que du Co(0). Cela reviendrait donc à obtenir deux sources de Co(0) avec un seul complexe de Co(I) (Schéma 2).

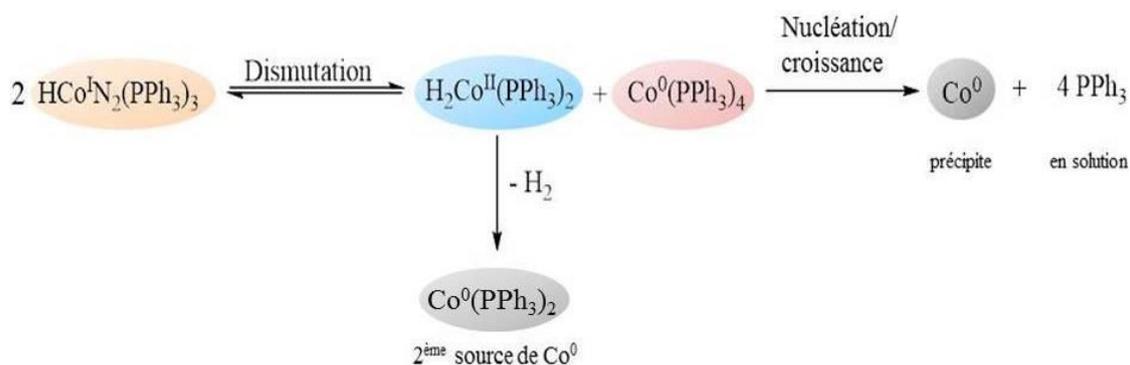


Schéma 2 : Mécanisme proposé pour la dismutation du complexe $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

L'inconvénient avec ce procédé est qu'il n'est pas sûr que les deux sources de Co(0) aient les mêmes cinétiques de formation et on risquerait d'obtenir deux populations distinctes de nanoparticules, l'une issue de la dismutation directe et l'autre issue de la décomposition du Co(II). Cependant, lors de nos essais, après 3 heures de chauffage à 190 °C, nous avons obtenu des nanoparticules sphériques (Figure I-44).

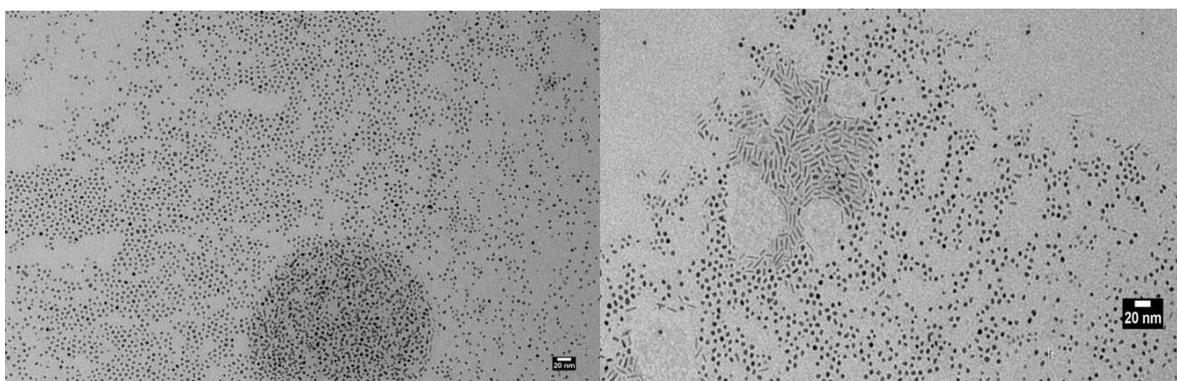


Figure I-44 : Image MET des NPs obtenues avec $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ après 3 h de chauffage à 190 °C dans l'oléylamine.

On remarque la formation de nanoparticules de formes mal définies et polydisperses. On voit également une population de nanobâtons qui se mêle aux nanosphères comme ce qui avait été observé avec le $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$. Ces résultats préliminaires montrent qu'il est envisageable de mettre en place une synthèse de nanoparticules de cobalt suivant un procédé de dismutation et d'obtenir une conversion totale du Co(I) de départ en Co(0). Dans nos conditions simples où seul l'oléylamine est nécessaire à la synthèse, ce procédé serait envisageable à l'échelle industrielle car, en plus de donner uniquement du Co(0), ne libère comme produit secondaire uniquement des gaz (H_2 et N_2) ainsi que de la triphénylphosphine, ce qui est un grand avantage quand on compare ce procédé aux synthèses existantes utilisant des complexes instables, avec de nombreux ligands et des additifs.

*Chapitre II : Généralisation à d'autres métaux et
nanoalliages bimétalliques*

INTRODUCTION

Il a été montré dans le chapitre 1 qu'il était possible de réaliser la synthèse de nanoparticules de cobalt par une simple réaction de dismutation en chauffant le complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ dans l'oléylamine. Si la nature du complexe a son importance dans le mécanisme de formation des nanoparticules, il est intéressant de comparer ce procédé avec d'autres métaux tout en gardant les mêmes ligands et des complexes de valence mixte, susceptibles de dismuter. En effet, la facilité à préparer les complexes de type $\text{MCl}(\text{PPh}_3)_3$ est un bon élément en faveur de leur utilisation. On trouve de nombreux exemples dans la littérature concernant les synthèses de nanoparticules utilisant ces complexes, que ce soit pour le cuivre,⁷³ l'argent,^{51,74} ou l'or.⁷⁵ Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré qu'il était aussi possible d'utiliser des précurseurs du type $\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ pour synthétiser des nanocristaux de platine ou de palladium selon le même protocole que pour les nanoparticules de cobalt. Cependant il n'a pas été possible dans ce cas de fabriquer des nanoalliages de type CoPt ou CoPd probablement dû au fait que : i) les cinétiques des réductions étaient très différentes, ii) les mécanismes réactionnels sont différents car il ne peut s'agir d'une dismutation pour le platine ou le palladium.⁶⁸

Toujours dans le but d'obtenir des matériaux à propriétés magnétiques et catalytiques, notre étude s'est donc portée sur deux matériaux ferromagnétiques précédemment décrits, à savoir le fer et le nickel. Outre leurs propriétés physiques et chimiques, les travaux de Yakhvarov montrent que les complexes basses valences de ces deux métaux sont aussi susceptibles de dismuter comme le complexe de cobalt.⁶⁶ Ils ont donc le potentiel pour pouvoir réaliser de façon simple des nanoalliages bimétalliques.

⁷³ Ali Ben Aissa, M.; Tremblay, B.; Andrieux-Ledier, A.; Maisonhaute, E.; Raouafia, N.; Courty, A. *Nanoscale* **2015**, *7*, 3189-3195.

⁷⁴ Tang, Y.; Ouyang, M. *Nature Mater.* **2007**, *6*, 754-759.

⁷⁵ Zheng, N.; Fan, J.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6550-6551.

I- METAUX PURS

1) Cas du Fer

De par leur grande facilité à s'oxyder en présence d'oxygène ou par leur caractère pyrophorique, les nanoparticules de fer n'ont été que très peu étudiées, et ce jusqu'à la fin du XIXème siècle.⁷⁶ Cependant, elles possèdent des propriétés pouvant se révéler très intéressantes, notamment dans le domaine médical,^{77,78} du magnétisme⁷⁹ et de la catalyse.⁸⁰

En effet, le fer est l'élément présentant la plus haute valeur de saturation magnétique à température ambiante ($218 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, cobalt : $161 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$), le rendant très efficace dans la plupart des applications concernant les matériaux magnétiques, d'autant plus qu'il présente une très faible anisotropie cristalline du fait de sa structure cubique.

Dans le domaine de la catalyse, la grande réactivité du fer couplé à l'importante surface active que procurent les nanoparticules permettent d'envisager de nombreuses applications. Un exemple de l'activité catalytique du fer est la synthèse de Fischer-Tropsch (catalyse de monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbure). Le fer étant le matériau le moins cher pour ce type de procédé, l'utilisation des nanoparticules pourrait grandement augmenter l'efficacité du procédé d'un point de vue industriel.

Cependant, la grande sensibilité à l'oxydation et donc au dioxygène et à l'eau de ce métal constitue son plus grand défaut. Ce point faible est de surcroît grandement amplifié lorsqu'on souhaite travailler à l'échelle nanométrique, les effets de surface devenant prépondérants. La difficulté à maintenir le fer dans son état d'oxydation zéro reste un défi afin de pouvoir l'utiliser dans des conditions non réductrices.

Lors de nos tentatives de synthèse du complexe $\text{FeCl}(\text{PPh}_3)_3$, nous n'avons obtenu que des poudres de fer oxydé (couleur typique des oxydes de fer) et cela même en travaillant sous atmosphère d'argon et à l'abri de l'humidité. Dans la littérature, on ne trouve comme exemple de complexe de fer ayant des ligands phosphines ou halogènes, uniquement du fer à l'état de

⁷⁶ Huber, D. L. *Small* **2005**, *1*, 482-501.

⁷⁷ Lacroix, L. M.; Lachaize, S.; Carrey, J.; Respaud, M.; Chaudret, B. *Actualité chimique* **2011**, *351*, 2-9.

⁷⁸ Yu, F.; Yang, V. C. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2010**, *92*, 1468-1475.

⁷⁹ Huber, D. L. *Small* **2005**, *1*, 482-501.

⁸⁰ Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 255-318.

Fe(II) : $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.⁸¹ Face à ces difficultés et par manque de temps, le cas du fer n'a pas été développé d'avantage durant la thèse mais reste un objectif à atteindre pour la suite des travaux, notamment pour la synthèse de nanoalliages de CoFe.

2) Cas du Nickel

Comparativement au cobalt et au fer, la réduction du nickel se fait plus facilement, et il s'oxyde moins rapidement que le fer, ce qui le rend relativement plus simple à manipuler. Les nanoparticules de nickel sont intéressantes d'un point de vue magnétique et catalytique. Si parmi les trois métaux ferromagnétiques étudiés durant nos travaux, le nickel est celui qui possède la plus faible saturation magnétique à température ambiante ($54 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$), il ne reste pas moins intéressant comme composant d'alliage ou comme aimant doux et surtout en catalyse.

En effet, un exemple bien connu de réaction catalysée avec du nickel est la réduction de triples et de doubles liaisons en alcanes, notamment via l'utilisation de nickel de Raney (alliage de nickel et d'aluminium). Il est également possible de réduire d'autres groupes fonctionnels tels que les cétones.⁸² L'avantage des nanoparticules de nickel est que, en plus d'être peu onéreuses, elles peuvent être réutilisées et permettent d'obtenir de meilleurs rendements sur un temps plus courts que dans les conditions standards d'utilisation du nickel de Raney.^{83,84}

De nombreuses méthodes ont été utilisées afin de synthétiser des nanoparticules de nickel de façon contrôlée. Parmi elles on peut citer l'utilisation d'agents réducteurs tels que NaBH_4 ⁸⁵ ou l'hydrazine ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$).⁸⁶ Qui présentent toutefois des limitations. Dans le cas du NaBH_4 il est difficile de s'affranchir des impuretés, notamment du bore. L'hydrazine quant à elle est un composé toxique et instable non adapté à une synthèse à grande échelle. Pour

⁸¹ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507-4510.

⁸² Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Organic Chemistry, 10th edition* John Wiley & Sons, **2004**, ISBN : 0471417998.

⁸³ Park, K. H.; Jung, I. G.; Chung, Y. K.; Han, J. W. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 411-416.

⁸⁴ Alonso, F.; Osantey, I.; Yus M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 93-102.

⁸⁵ Green, M.; O'Brien, P. *Chem. Commun.* **2001**, *19*, 1912-1913.

⁸⁶ Wu, Z. G.; Munoz, M.; Montero, O. *Adv. Powder Technol.* **2010**, *21*, 165-168.

pallier à cela, les nanoparticules peuvent être synthétisées *via* la méthode polyols.^{87,88}

L'inconvénient de ce procédé réside dans le fait que les polyols étant de faibles réducteurs, la taille des nanoparticules reste grande (taille comprise entre 50 nm et 150 nm) ce qui n'est pas optimal pour des applications en catalyse car on ne profite pas de l'important rapport surface/volume que procurent des nanoparticules de plus petites tailles.

En 2016, Ishizaki a montré qu'il était possible de synthétiser des nanoparticules de nickel en utilisant l'oléylamine comme agent réducteur et passivant à partir d'un complexe de Ni(II) (Ni(acac)₂). Cependant, différentes formes furent observées et l'utilisation de la trioctylphosphine (TOP) comme agent passivant est nécessaire afin d'obtenir des nanoparticules plus homogènes en taille et plus petites (Figure II-1).⁸⁹

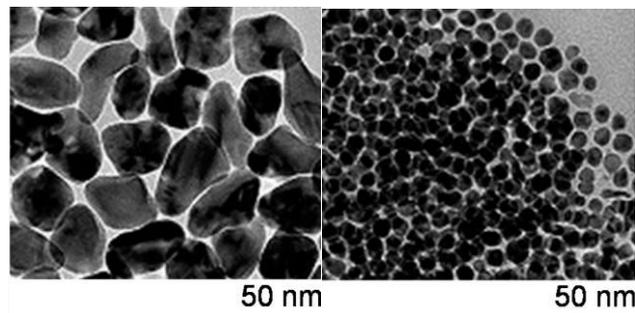


Figure II-1 : Clichés MET des nanoparticules sans TOP (gauche) et avec un ratio TOP/Ni de 0.8 (droite).

La figure II-2 montre la structure cristalline des nanoparticules de nickel obtenues avec différents rapport TOP/Ni. On observe que la taille des nanoparticules diminue en fonction de ce rapport (l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics correspondant à une diminution de la taille des particules).

Il a aussi été rapporté qu'en dessous de 20 nm les nanoparticules adoptent un comportement superparamagnétique. Ainsi, en fonction du rapport TOP/Ni, Ishizaki observe une diminution du champ coercitif et également de la saturation magnétique lorsque le rapport augmente (Figure II-2).

⁸⁷ Hinotsu, T.; Jeyadevan, B.; Chinnasamy, C. N.; Shinoda, K.; Tohji, K. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7477-7479.

⁸⁸ Chinnasamy, C. N.; Jeyadevan, B.; Shinoda, K.; Tohji, K.; Narayanasamy, A.; Sato, K.; Hisano, S. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 10J309.

⁸⁹ Ishizaki, T.; Yatsugi, K.; Akedo, K. *Nanomaterials* **2016**, *6*, 172.

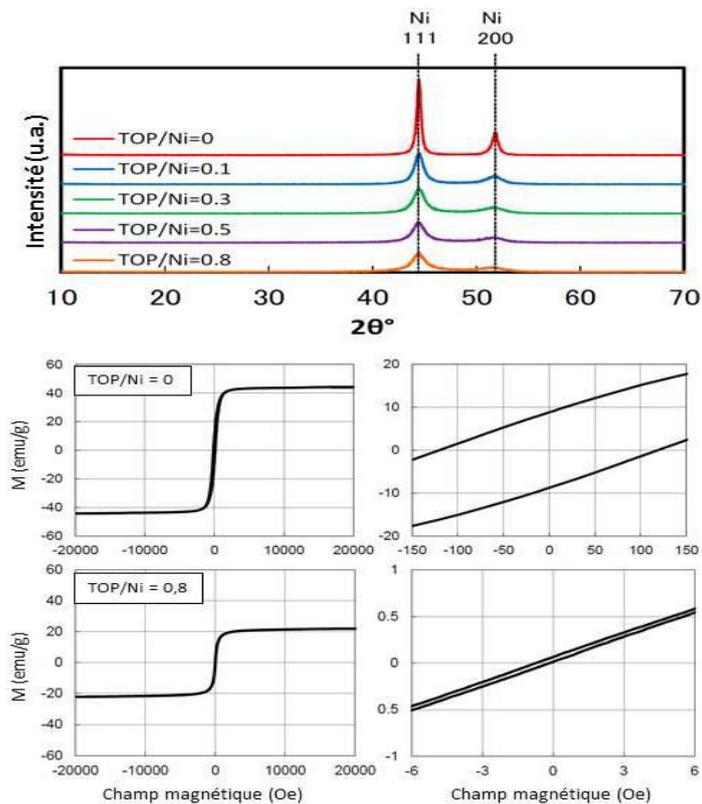


Figure II-2 : Courbes de diffraction aux rayons-X des nanoparticules de cobalt en fonction du ratio TOP/Ni et courbes d'hystérésis des nanoparticules obtenues sans TOP.

Les courbes d'hystérésis montrent bien une diminution de la saturation magnétique entre les nanoparticules ayant un ratio TOP/Ni de 0 et celles ayant un ratio de 0,8. Cela s'explique par le fait que les nanoparticules formées avec une quantité plus importante de TOP diminuent en taille et sont donc plus sensibles à l'oxydation. Or, l'oxyde de nickel (NiO) est antiferromagnétique, et il devient de plus en plus prononcé lorsque la taille des nanoparticules diminue.

Dans la continuité de notre étude sur le cobalt, nous avons utilisé uniquement l'oléylamine avec un précurseur métallique de basse valence. Cependant, contrairement aux travaux présentés ci-dessus, notre procédé de synthèse ne met pas en jeu une réduction du métal mais, comme dans le cas du cobalt, une dismutation du complexe de Ni(I) donnant du Ni(0) et du Ni(II). Il existe dans la littérature quelques rares exemples décrivant le phénomène de dismutation du nickel, notamment en présence de ligand azoté.⁹⁰ Cependant, il s'agit uniquement de Ni(II) et aucun exemple de dismutation de Ni(I) n'est reporté.

⁹⁰ Hieber, V. W.; Ellermann, J.; Zahn, E. *Naturforsch.* **1963**, *18*, 589-594.

3) Objectifs

Par la suite nous allons donc étudier plus en détail la formation de nanoparticules de nickel et comparer les résultats avec les synthèses obtenues pour le cobalt. Il sera également intéressant de montrer qu'il est possible d'obtenir nos nanoparticules de façon contrôlée. De plus, l'étude des cinétiques de nucléation/croissance pourra permettre d'envisager la synthèse d'un alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. En effet, l'idée de travailler avec un autre métal est de pouvoir réaliser des alliages de type $\text{Co}_x\text{M}_{1-x}$, en travaillant dans les conditions similaires à la formation des nanoparticules de cobalt afin de pouvoir obtenir une synthèse monotope. Ainsi, les réactions consisteront à la mise en solution du chlorotris(triphenylphosphine)nickel(I) $[\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3]$ dans l'oléylamine.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La synthèse du complexe $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3$ s'effectue de façon similaire à son analogue de cobalt, en partant de Ni(II) réduit en Ni(I) en présence de PPh_3 (voir partie expérimentale). Le complexe, qui se présente sous la forme d'un solide orange. Une fois le complexe préparé, la synthèse des nanoparticules a été réalisée selon le procédé standard mis au point dans le cas du cobalt à savoir un chauffage d'1 heure dans 10 mL d'oléylamine de 0,25 mmoles de Ni(I) pendant une heure en partant de la température ambiante jusqu'à atteindre 190 °C en fin de réaction.

Tout comme pour le cobalt, le premier indice de la formation de nanoparticules est la couleur (noire) de la solution, preuve de l'obtention du Ni(0). Après centrifugation, le surnageant présente une couleur beige, ce qui est caractéristique du Ni(II) (Figure II-3A et C), montrant encore une fois qu'une dismutation du Ni(I) en Ni(0) (nanoparticules) et Ni(II) (en solution dans le surnageant) est envisageable.

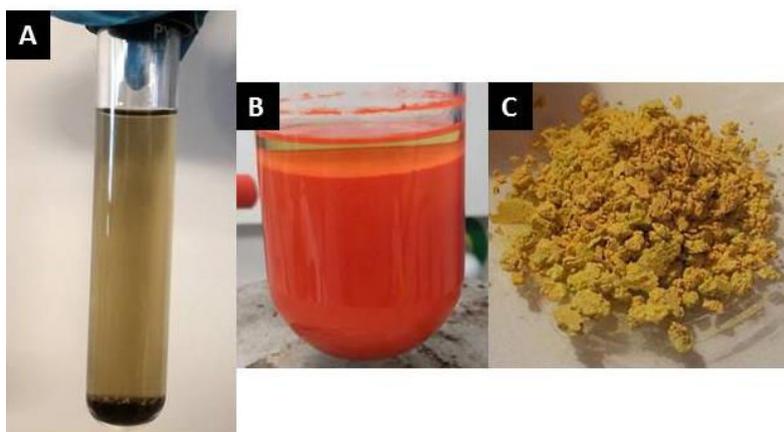


Figure II-3 : Surnageant après centrifugation de la synthèse de nanoparticules de nickel (A), complexe de $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3$ (B), complexe de NiCl_2 anhydre (C).

Une fois les nanoparticules mises en suspension dans le toluène, un dépôt a été effectué sur une grille MET recouverte d'une membrane de carbone amorphe pour la caractérisation (Figure II-4). L'image MET montre des nanoparticules d'un diamètre moyen de 9,7 nm et 10 % de polydispersité. Elles s'auto-organisent sur le substrat mais avec de nombreux défauts du fait d'une distribution de forme importante. En effet, on observe

beaucoup de particules sphériques ou oblongues mais aussi des cubes ou des particules de symétrie 3.

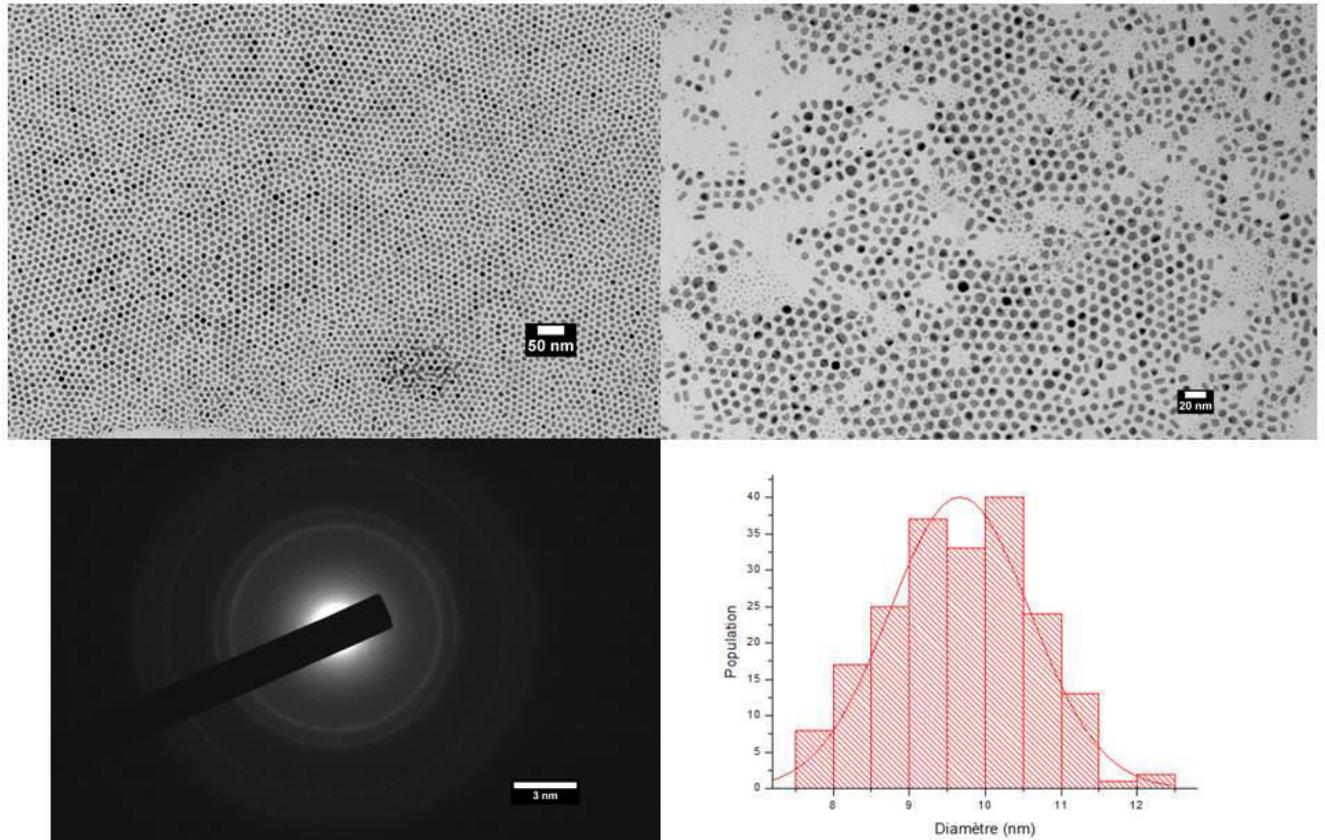


Figure II-4 : Caractérisation MET, histogramme et diffraction électronique des nanoparticules de nickel après 1 h de réaction.

La diffraction électronique confirme la structure *cfc* des nanoparticules de nickel, ce qui est la phase cristalline couramment obtenue avec le nickel massif. Les valeurs des distances inter-réticulaires (hkl) sont rapportées dans le tableau II-1.

hkl	d_{hkl} théorique de <i>cfc</i>	D_{hkl} expérimentales pour les NPs de nickel
1 1 1	2,034	2,033
2 0 0	1,761	1,758
2 2 0	1,245	1,242
3 1 1	1,062	1,067

Tableau II-1 : Distances inter-réticulaires théoriques et expérimentales des NPs de nickel *cfc*.

Nous avons supposé que le polymorphisme observé résultait d'une croissance inachevée au bout d'une heure de chauffage. La cinétique de croissance des nanoparticules serait donc plus lente qu'avec le $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, nous avons donc effectué une expérience plus longue en chauffant cette fois-ci pendant 3 heures à 190 °C (dont 1 heure pour atteindre le palier de température comme avec le $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$) (Figure II-5A). Cependant, les nanoparticules obtenues sont toujours polymorphes. On observe principalement des sphères de différentes tailles et des ovales en forme de ballon de rugby, laissant penser que le contrôle de la forme des nanoparticules par l'oléylamine est moins efficace que dans le cas du cobalt.

Pour aller plus loin, nous avons laissé la réaction chauffer dans les conditions de synthèse des nanobâtons de cobalt (1 heure jusqu'à 190 °C puis température maintenue pendant 9 heures). Là encore, on obtient un mélange de formes de différentes tailles. Cependant on peut discerner des formes allongées ressemblant aux nanobâtons obtenus précédemment avec le cobalt (Figure II-5B).

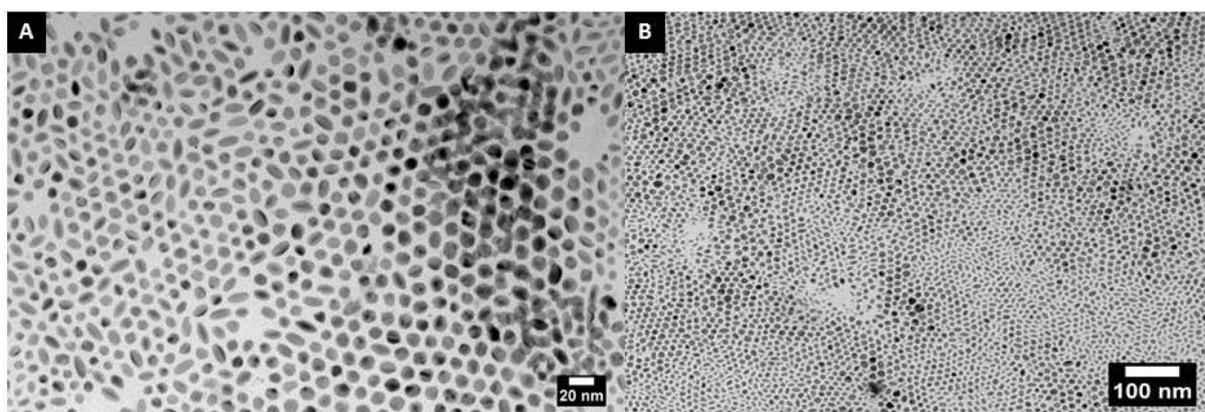


Figure II-5 : Images MET des nanoparticules de nickel obtenues après 3 h de réaction (A) et 9 heures (B).

En prolongeant la durée de réaction sur une période beaucoup plus longue (60 heures), il est possible d'obtenir des nanobâtons d'une longueur moyenne de 11,6 nm (16 % de polydispersité) et de largeur moyenne de 3,6 nm (13 % de polydispersité) (Figure II-6). Cela prouve que comme pour le cobalt, il y a une évolution de la morphologie des nanoparticules sphériques/oblongues vers la forme de bâton. La cinétique reste malgré tout très lente et, si les nanobâtons obtenues semblent moins polydisperses que les nanoparticules que l'on forme aux temps plus courts, on remarque la présence d'autres formes (triangles, sphères de tailles différentes). Néanmoins, nous avons réussi à obtenir par notre procédé des nanoparticules

relativement contrôlées en taille et en forme mais la longue durée de la réaction pour aboutir à ce résultat, montre les limites de ce procédé pour le nickel.

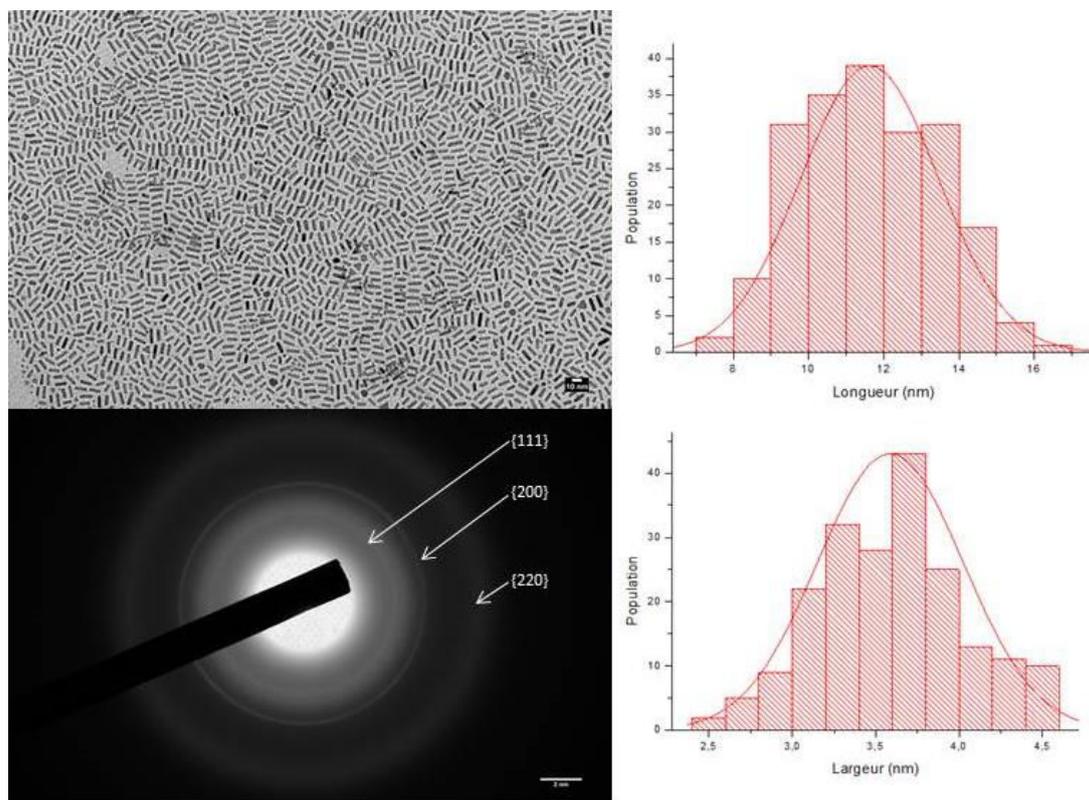


Figure II-6 : Images MET, diffraction électronique et histogramme des nanobâtons de nickel obtenus après 60 h de réaction.

Une fois encore, la diffraction électronique confirme la structure *cfc* des nanobâtons de nickel, et les valeurs des distances inter-réticulaires ($h k l$) sont rapportées dans le tableau II-2.

$h k l$	D_{hkl} théorique de <i>cfc</i>	D_{hkl} expérimentales pour les NPs de nickel
1 1 1	2,034	2,035
2 0 0	1,761	1,764
2 2 0	1,245	1,241

Tableau II-2 : Distances inter-réticulaires théoriques et expérimentales des nanobâtons de nickel *cfc*.

Ces résultats montrent qu'il y a encore des études à faire sur la cinétique de formation des nanoparticules de nickel. Mais, même si le contrôle n'est pas optimisé, on remarque tout de même qu'il est possible de former des nanoparticules de façon relativement simple en utilisant encore une fois notre protocole basé sur la dismutation de complexes de M(I)

possédant un ligand halogène et des ligands phosphines. De plus, des calculs DFT sont aussi en cours afin de connaître les énergies mises en jeu durant le mécanisme et d'évaluer l'impact de l'oléylamine sur la synthèse.

Si une optimisation est nécessaire afin d'obtenir des nanoparticules monodisperses en taille et en forme permettant une caractérisation magnétique de précision, le fait que nous puissions obtenir des nanoparticules avec une cinétique proche de celle du cobalt (Ni(0) sous forme de nanoparticules en 1 heure) et surtout un mécanisme réactionnel commun (la dismutation), nous permet d'envisager la synthèse de nanoalliages en partant des complexes de Co(I) et de Ni(I). Ces travaux sont présentés dans la partie suivante.

II-NANOALLIAGES

1) Généralités sur les nanoalliages

Dans le domaine des matériaux, il est possible d'étendre les propriétés des systèmes métalliques en réalisant des mélanges de différents métaux, formant ainsi des alliages. En effet, le renforcement de certaines propriétés est permis en fonction des métaux utilisés et la grande diversité des alliages possibles permet d'étendre leurs applications dans de nombreux domaines tels que le biomédical,^{91,92} la plasmonique (surtout Ag-Au),^{93,94} le magnétisme^{95,96} ou encore la catalyse.^{97,98}

Il paraît évident que pour pouvoir optimiser les propriétés du matériau il est nécessaire comme dans le cas des métaux purs de contrôler la forme, la taille et la composition des nanoalliages formés. Les nanoalliages peuvent posséder des propriétés différentes de celles obtenues à l'état massif avec le même type de métaux de par leur plus petite taille. Un exemple est celui du fer et de l'argent qui ne sont pas miscible à l'état massif mais le deviennent lorsqu'ils sont sous forme de cluster.⁹⁹ Tout comme les alliages à l'échelle macroscopique, de nombreuses combinaisons sont possibles pour des alliages bimétalliques. En prenant l'exemple d'un matériau de type A_mB_n , on peut faire varier la taille ($m + n$) et la composition (m / n). La répartition de A et B au sein du matériau va dépendre de la méthode de formation et donc des conditions de synthèse (température, pression, type de métal etc...). Il existe quatre principales structures géométriques pour les nanoparticules bimétalliques :

- Le modèle cœur coquille qui consiste en une particule ayant un cœur constitué d'un des métaux, entouré d'une enveloppe formée par l'autre métal (Figure II-7a).

⁹¹ Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1547.

⁹² Alivisatos, P. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47.

⁹³ Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer-Verlag: Berlin, **1995**.

⁹⁴ Hodak, J. H.; Henglein, A.; Giersig, M.; Hartland, G. V. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11708.

⁹⁵ Sumiyama, K.; Suzuki, K.; Makhoulouf, S. S.; Wakoh, K.; Kamiyama, T.; Yamamuro, S.; Konno, T. J.; Xu, Y. F.; Hihara, T. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *192/193*, 539.

⁹⁶ Fromen, M. C.; Morillo, J.; Casanove, M. J.; Lecante, P. *Europhys. Lett.* **2006**, *73*, 885.

⁹⁷ Sinfelt, J. H. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*; Wiley: New York, **1983**.

⁹⁸ Schmid, G.; Lehnert, A.; Malm, J. O.; Bovin, J. O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 874.

⁹⁹ Andrews, M. P.; O'Brien, S. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8233.

- Le modèle caractérisé par une ségrégation complète ou quasi complète des atomes le composant. Les deux parties peuvent partager la même surface ou être reliées seulement par quelques liaisons entre atomes (Figure II-7b).
- L'alliage (ou solution solide), qui peut être ordonné ou non est obtenu dans le cas d'une miscibilité des deux métaux (Figure II-7c).
- Le modèle multicouche comportant une structure de type oignon en alternance (A-B-A) (Figure II-7d).

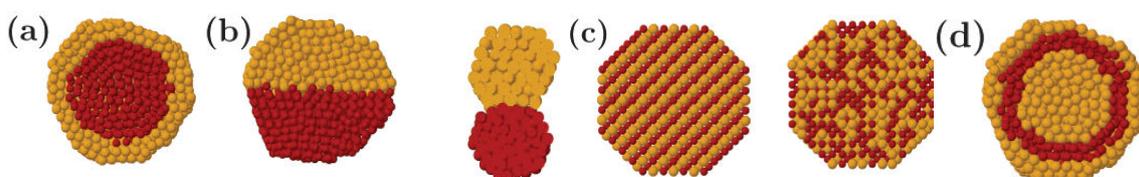


Figure II-7 : Représentation schématique des différents modèles de nanoalliages : cœur-coquille (a), ségrégation (b), mélange (c), multicouche (d).¹⁰⁰

La synthèse de nanoalliages bimétalliques peut être effectuée selon différents procédés : en phase gazeuse, en solution, ou de façon supportée.

Lorsqu'on parle de phase gazeuse on fait référence à la synthèse *via* faisceau moléculaire. Les agrégats sont générés selon un processus de vaporisation (production d'atomes ou de molécules dans la phase gazeuse), par nucléation (condensation initiale des atomes ou de molécules pour former un agrégat de noyau), par croissance (ajout d'atomes ou de molécules à un noyau déjà formé) et par fusion (rapprochement de petits agrégats pour former des agrégats plus volumineux). Les agrégats peuvent très bien se rétrécir par évaporation ou fragmentation. Les études les plus récentes sont effectuées en condensation de gaz.

Pour les synthèses en solution, plusieurs méthodes existent :

- La réduction chimique où les particules colloïdales métalliques peuvent être synthétisées par réduction de sels de métaux dissouts dans un solvant approprié en présence de tensioactifs tels que citrate, alkylthiols ou thioéther, ou des ligands polymériques comme du PVP (polyvinylpyrrolidone).^{101,102} Cette méthode fut la

¹⁰⁰ Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845-910.

¹⁰¹ Bönnemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.

¹⁰² Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179.

première utilisée pour la synthèse de nanoparticules et a été publiée en 1857 par Michael Faraday. Différents types de réduction par voie chimique existent : co-réduction,^{101,102,103} réduction successive,^{104,105} réduction de co-complexes.^{102,106}

- La décomposition thermique de complexes métalliques de faible valence, qui a été utilisée pour synthétiser de nombreuses nanoparticules mono- ou bimétalliques de métaux nobles.¹⁰⁷ Une fois de plus, les résultats sont plus intéressants lorsque la thermolyse est effectuée en présence de PVP.
- La synthèse par voie électrochimique, qui est une méthode polyvalente pour générer des nanoparticules mono ou bimétalliques dans une solution. Par exemple, les nanocolloïdes PdNi, FeCo et FeNi sont préparés en utilisant deux plaques métalliques d'anode dans une seule cellule d'électrolyse.¹⁰⁸

Pour les synthèses supportées (greffées sur support ou incorporées dans des matrices), il est possible de procéder par décomposition thermique. Les nanoalliages synthétisés récemment par cette méthode sont principalement à base de Ru.¹⁰⁹ Ici, le fait d'être connecté à un support de silice permet de stabiliser les nanoparticules et d'augmenter leur durée d'activité.

Une autre méthode est l'implantation d'ion : les nanoagrégats métalliques sur matrice possèdent des propriétés intéressantes dans les domaines optiques, magnétiques, et catalytiques. L'implantation séquentielle des ions de deux métaux différents est utilisée pour générer des agrégats bimétalliques. Les nanoalliages AgAu, CuPd et CuAu, sont générés par cette méthode sur silicium utilisant des faisceaux ioniques avec une énergie de 100 keV.¹¹⁰

Il existe aussi d'autres méthodes moins décrites pour synthétiser des nanoalliages. Parmi celles-ci on peut citer la radiolyse,¹¹¹ la biosynthèse,¹¹² ou encore la synthèse par voie sonochimique.¹¹³

¹⁰³ Goia, D. V.; Matijevic, E. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1203.

¹⁰⁴ Bönnemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.

¹⁰⁵ Watzky, M. A.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 3083.

¹⁰⁶ Torigoe, K.; Esumi, K. *Langmuir* **1993**, 9, 1664.

¹⁰⁷ Braunstein P.; Rosé, J. *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R.; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**, Vol. 2, p 616.

¹⁰⁸ Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quaiser, S. A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2227.

¹⁰⁹ Thomas, J. M.; Johnson, B. F. G.; Raja, R.; Sankar, G.; Midgley, P. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 20.

¹¹⁰ Mattei, G.; Maurizio, C.; Mazzoldi, P.; D'Acapito, F.; Battaglin, G.; Cattaruzza, E.; de Julian Fernandez, C.; Sada, C. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 195418.

¹¹¹ Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J. L.; Delcourt, M. O. *New J. Chem.* **1998**, 22, 1239.

Il est intéressant de noter qu'aucun exemple de synthèse d'alliage *via* un procédé de dismutation métallique n'a été décrit à ce jour. Or il s'agit justement du procédé que nous avons mis en avant durant nos travaux sur la synthèse des nanoparticules.

2) Co_xNi_{1-x}

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés aux alliages de Co_xNi_{1-x}. En effet, nous avons montré précédemment qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de cobalt et de nickel selon un mécanisme de dismutation en utilisant uniquement l'oléylamine en plus des complexes métalliques dans notre synthèse.

La plupart des applications où l'on retrouve l'alliage Co_xNi_{1-x} sont soit de nature magnétique ou soit catalytique. En effet, comme dit précédemment, le cobalt et le nickel sont tous deux des métaux possédant un caractère ferromagnétique. Pour ce qui est de la catalyse, de nombreux exemples faisant intervenir le cobalt ou le nickel sont également décrits.

a) Applications

D'un point de vue magnétique, l'étude de l'alliage Co_xNi_{1-x} a commencé à se développer dans les années 1960 avec des travaux sur des films fins électrodéposés. Weber a étudié l'anisotropie magnétique et la magnétisation spontanée de ces systèmes.^{114,115} Au début des années 1970, Tutovian et Velican¹¹⁶ ont étudié l'effet de la proportion d'un métal par rapport à l'autre sur le magnétisme de ces films électrodéposés. Il en ressort que lorsque l'alliage est enrichi en nickel (jusqu'à 50 %), le champ coercitif augmente avec l'épaisseur du film. En revanche lorsque l'alliage est majoritairement composé de cobalt (50 % - 95 %), le champ coercitif diminue en fonction de l'épaisseur du film et le matériau est plus dur d'un point de vue magnétique.

¹¹² Brayner, R.; Coradin, T.; Fievet-Vincent, F.; Livage, J.; Fievet, F. *New J. Chem.* **2005**, 29, 681.

¹¹³ Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6028.

¹¹⁴ Andrä, W.; Danan, H.; Genguagel, H.; Ondris, M.; Ratajczak, H.; Ruske, W.; Steebek, K.; Weber, P. *Proc. Intern. Conf. Magnetism.* **1964**, 794.

¹¹⁵ Ruske, W.; Weber, P. *Phys. Status Solidi.* **1965**, 12, 321.

¹¹⁶ Tutovian, V.; Velican, N. *Thin Solid Films* **1971**, 219, 227.

En 2012, Yu a montré que la taille des nanoparticules formées avait un impact direct sur la réponse magnétique de celles-ci. En effet, ses travaux ont montré que le champ coercitif diminue lorsque la taille des nanoparticules augmente mais que la saturation magnétique elle augmente.¹¹⁷ Cependant, les nanoparticules formées sont de 60 nm, or le diamètre critique des nanoalliages de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ se situe aux alentours de 40 nm.¹¹⁸ Les travaux de Yu sur le magnétisme sont donc réalisés dans des conditions où la nanoparticule est multidomaine.

En ce qui concerne les applications en catalyse, on trouve peu d'exemples dans la littérature. Néanmoins on peut citer les travaux de Mandal qui a réalisé des couplages croisés entre le iodobenzène et le 4-chlorothiophénol dans du DMF.¹¹⁹ L'utilisation ici des nanoparticules permet de recycler le catalyseur en utilisant simplement un aimant pour le récupérer. On trouve également un exemple de synthèse de nanotube de carbone catalysée par les nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ où l'utilisation d'un catalyseur bimétallique permet d'augmenter de 10 à 100 fois la production comparativement à l'utilisation de nanoparticules de cobalt ou nickel purs. Néanmoins le mécanisme reste incertain rendant l'optimisation du catalyseur impossible.¹²⁰

Un autre domaine dans lequel on retrouve une application catalytique des nanoparticules bimétalliques $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ est le stockage de l'hydrogène. En effet, récemment le groupe de Yang a montré que l'on pouvait utiliser ce nanoalliage lorsqu'il est encapsulé dans des couches de graphène pour effectuer la déshydrogénation de LiAlH_4 (Figure II-8).¹²¹

¹¹⁷ Lu, W.; Sun, D.; Yu, H. *J. Alloys Compd.* **2013**, *546*, 229-233.

¹¹⁸ Luna, C.; Morales, M. P.; Serna, C. J.; Vazquez, M. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 268-272.

¹¹⁹ Rashid, M. H.; Raulaand, M.; Mandal, T. K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4904-4917.

¹²⁰ Deng, W. Q.; Xu, X.; Goddard, W. A. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2331-2335.

¹²¹ Jiao, C.; Sun, L.; Xu, F.; Liu, S. S.; Zhang, J.; Jiang, X.; Yang, L. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27429.

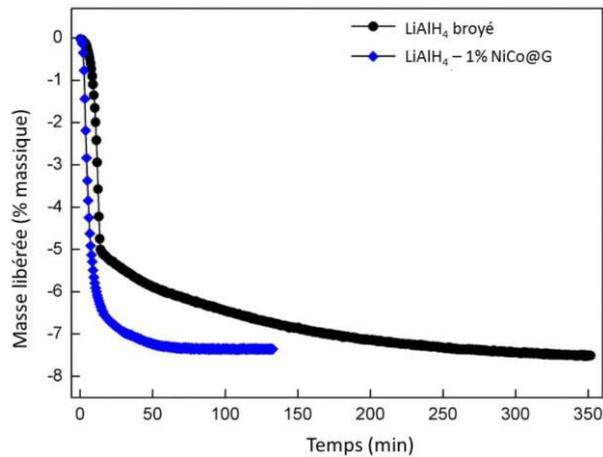


Figure II-8 : courbes de déshydrogénations isothermiques à 150 °C de LiAlH_4 avec et sans nanoparticules de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$.

En comparaison avec LiAlH_4 pur finement broyé, l'utilisation d'un mélange contenant 1 % en masse de l'alliage permet d'améliorer grandement la cinétique de déshydrogénation, passant de 350 minutes à seulement 60 minutes.

b) Synthèses

Comme présenté précédemment, il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser des nanoalliages de façon plus ou moins contrôlée. Il en va de même pour les nanoalliages de $\text{Co}_x\text{-Ni}_{1-x}$. On peut citer par exemple les méthodes mécaniques,¹²² l'ablation par laser,¹²³ la réduction en phase liquide¹²⁴ ou en phase gazeuse¹²⁵ ainsi que l'électrodéposition.¹²⁶ Parmi celles-ci, la méthode par réduction en phase liquide est la plus répandue de par sa simplicité, le contrôle facile de la taille des nanoparticules et le faible coût de mise en œuvre.

Selon cette méthode, Yu a synthétisé des nanoalliages de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ en partant de sulfate heptahydrate de Co(II) ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et de sulfate hexahydrate de Ni(II) ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Un mélange de soude et d'hydrazine est utilisé en solution dans l'éthylène glycol, ainsi que le PVP jouant le rôle de surfactant.¹²⁷ En partant d'un ratio Co/Ni de 1/1 et en chauffant la solution à 80 °C pendant 30 minutes, il obtient des nanoparticules $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ *cfc* d'une taille de 60 nm.

¹²² Armard, L.; Dumont, B.; Viau, G. *J. Alloys Compd.* **1996**, *242*, 108-113.

¹²³ Zhang, J.; Lan, C. Q. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1521-1524.

¹²⁴ Bianco, A.; Gusmano, G.; Montanari, R.; Traversa, E. *Thermochim. Acta.* **1995**, *269*, 117-132.

¹²⁵ Viaua, G.; Ravela, F.; Achera, O.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *144*, 377-378.

¹²⁶ Girardin, D.; Marer, M. *Mat. Res. Bull.* **1990**, *25*, 119.

¹²⁷ Lu, W.; Sun, D.; Yu, H. *J. Alloys Compd.* **2013**, *546*, 229-233.

Un autre exemple relate une fois encore de l'utilisation de l'hydrazine comme réducteur en partant de $\text{Co}(\text{acac})_2$ et de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en solution dans le xylène et en présence de poly(vinylméthyléther) comme surfactant. Après 2 heures à reflux (110 °C), des nanoparticules *cfc* d'une taille de 113 nm sont obtenues.¹¹⁹ Il est important de noter que c'est très majoritairement la maille cristalline *cfc* qui est obtenue lors des synthèses en solution.

3) Objectifs

En vue d'explorer les potentialités de notre procédé de synthèse *via* dismutation métallique, nous nous sommes donc intéressés à la mise en place d'un système où le cobalt et le nickel seraient mis en solution dans l'oléylamine et chauffés dans les mêmes conditions que la procédure standard développée pour le cobalt et le nickel. Nous pourrions ainsi savoir si, de par leurs mécanismes de nucléation similaires et une cinétique de croissance proche, nous pourrions arriver à contrôler la fabrication de nanoalliages dans des conditions aussi simples, ne faisant intervenir que l'oléylamine et nos complexes métalliques.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

En prenant en compte les résultats précédents, à savoir la formation de nanoparticules en 1 heure dans l'oléylamine pour le cobalt et le nickel, il nous a paru évident que la mise en solution des complexes $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3$ dans l'oléylamine devrait conduire à la formation de nanoalliages. Les cinétiques très proches des deux synthèses précédemment étudiées et la capacité du cobalt et du nickel à former des alliages en toutes proportions à l'état massif.

1) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$

Nous avons donc réalisé une synthèse dans les conditions standards sur 1 heure en introduisant dans des conditions stœchiométriques les deux complexes (0,125 mmoles). Cependant, en fin de réaction on observe la formation d'un solide noir magnétique en très petite quantité. Les images MET montrent uniquement des agrégats métalliques de type multipodes (Figure II-9). Cela peut être dû à une différence de vitesse de nucléation pour le nickel et le cobalt. Nous avons vu précédemment que les particules obtenues avec le cobalt au bout d'une heure étaient très bien calibrées en taille et en forme ce qui n'est pas le cas des nanoparticules de nickel. Le procédé de dismutation étant un processus faisant intervenir des transferts électroniques, la possibilité qu'un des métaux dismute plus rapidement que l'autre peut être la cause, limitant la nucléation contrôlée des germes métalliques. Il faut en effet pour avoir un nanoalliage aléatoire (mélange) que les deux monomères soient accessibles simultanément, pour former les nucléi de composition contrôlée. On peut néanmoins constater que l'aspect des particules obtenues ne correspond ni à celui du cas du cobalt pur, ni à celui du nickel pur. Il y a donc probablement une interaction entre les deux métaux lors de la synthèse.

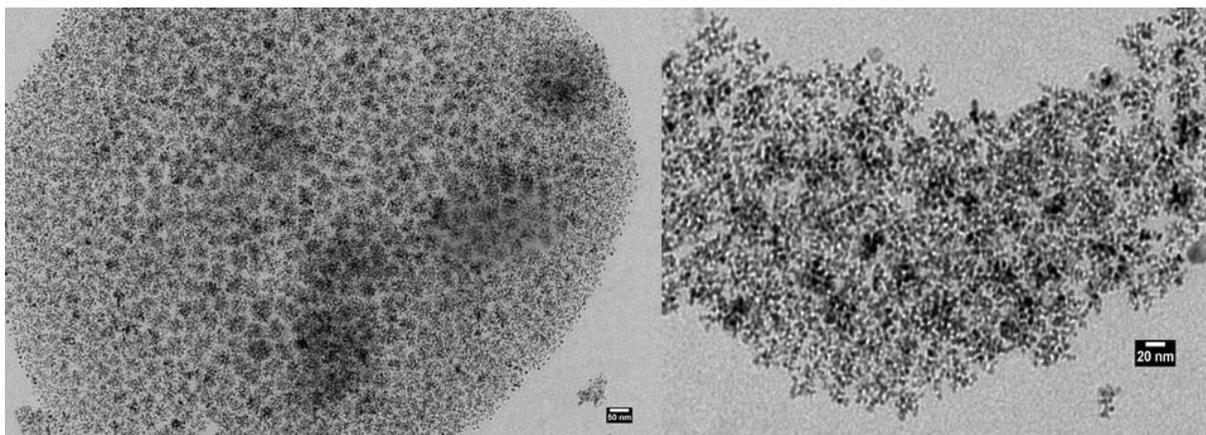


Figure II-9 : Images MET des nanoparticules obtenus après 1 h de réaction avec les complexes de Co(I) et Ni(I).

Il y a quand même formation de métal au degré d'oxydation zéro, sans agent réducteur dans la solution (il a été montré précédemment que l'oléylamine ne réduit pas le cobalt et le nickel). L'hypothèse d'une réaction trop rapide pour être contrôlée étant possible, nous avons décidé de laisser la réaction se poursuivre sur une période plus longue en utilisant les conditions standards de la formation des nanobâtons. De plus, durant nos expériences longues avec le cobalt et le nickel, nous avons pu observer la formation de nanobâtons et la disparition des sphères, ce qui laisse penser que la réaction a tendance à favoriser cette transition, donnant une nanoparticule plus stable. C'est donc sur ce postulat que nous avons effectué une expérience de 9 heures (conditions pour obtenir les bâtons avec le cobalt) (Figure II-10).

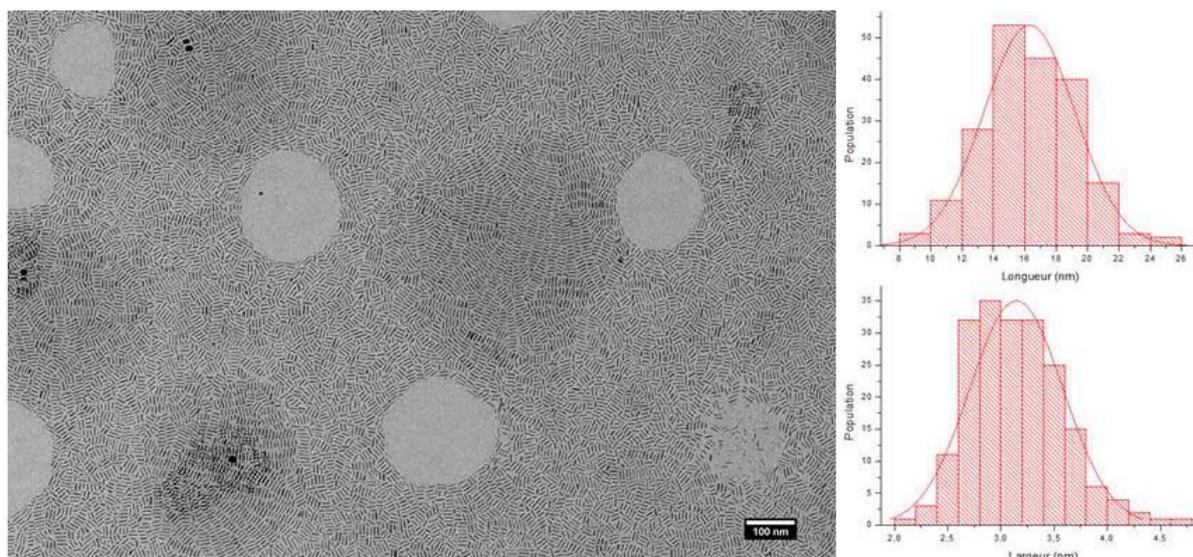


Figure II-10 : Image TEM et histogramme des nanobâtons de Co-Ni obtenus après 9 heures de réaction avec un ratio 1/1 des précurseurs.

On remarque la formation de nanobâtons d'une longueur de 16,3 nm (polydispersité de 17 %) et d'une largeur de 3,1 nm (polydispersité de 14 %). Ce résultat montre qu'un temps de réaction plus long permet effectivement la formation de nanobâtons après 9 heures de réaction. Cependant, il a été montré précédemment que les nanobâtons de nickel ne sont pas obtenus en 9 heures, seulement ceux de cobalt sont obtenus sur cette durée. L'hypothèse que ces bâtons soient composés majoritairement de cobalt est donc possible.

Afin de déterminer la composition de ces bâtons, nous avons effectué une microanalyse chimique via la spectroscopie dispersive en énergie (SDE) disponible sur notre microscope électronique à balayage (MEB) (Figure II-11). Pour cela nous avons réalisé un film mince de nanoparticules par évaporation lente sous atmosphère saturée en toluène d'une solution concentrée sur un substrat de silicium. Il est en effet important pour avoir une information quantitative que le film soit de l'ordre du micromètre d'épaisseur.

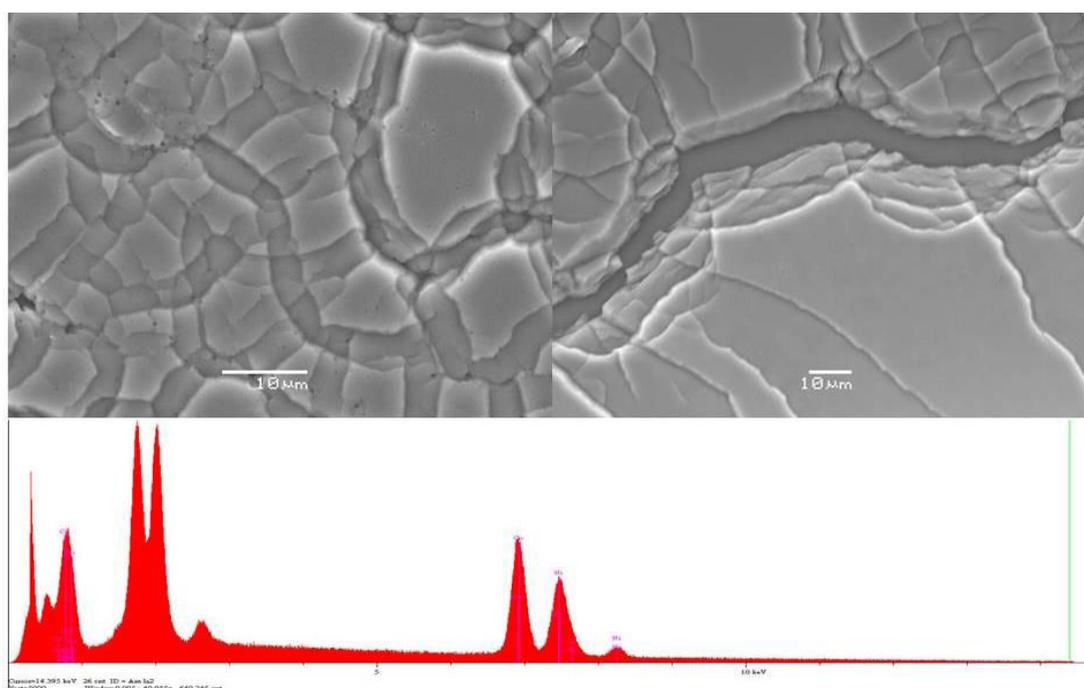


Figure II-11 : Images MEB et spectre EDX du nanoalliage Co-Ni avec un ratio 1/1 des précurseurs.

L'aspect du film de nanocristaux est tout à fait caractéristique des supracristaux de nanoparticules obtenus dans le cas de l'argent ou du cobalt au laboratoire MONARIS.¹²⁸ Cela semble donc indiquer que, du fait de leur très faible polydispersité, les nanobâtons s'organisent spontanément sous forme de supracristaux formant des structures en terrasse sur plusieurs couches. L'analyse élémentaire révèle une composition homogène en tous points de

¹²⁸ Pileni, M. P.; Lalatonne, Y.; Ingert, D.; Lisiecki, I.; Courty, A. *Faraday Discuss.* **2004**,125, 293-309.

l'échantillon avec un rapport 57/43 Co/Ni ($\pm 1\%$). (Les autres pics du spectre étant le carbone de l'oléylamine, le silicium du support ainsi que du chlore et de la phosphine, sous-produits encore présents dans la suspension de nanoparticules). Cette homogénéité de composition ainsi que l'homogénéité du contraste électronique des nanoparticules observé en MET (figure II-10) sont caractéristiques de la formation d'un nanoalliage.¹²⁹ Ainsi, l'alliage, que l'on peut écrire $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{43}$ montre que, malgré l'introduction avec un ratio 1/1 des précurseurs, on obtient dans la composition finale plus de cobalt que de nickel.

De plus, la forme des nanoparticules au bout de 9 heures est très proche de ce que l'on peut obtenir avec le cobalt seul pour la même durée de réaction. Ainsi il est possible que le cobalt, de par sa présence plus importante dans l'alliage, « guide » la morphologie des nanoparticules durant la croissance, donnant ainsi cette forme de bâton.

2) $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$

Pour connaître l'effet que peut avoir la composition de l'alliage sur sa morphologie, nous avons réalisé deux autres expériences en partant d'un ratio Co/Ni de 75/25 (Figure II-12) et 25/75 (Figure II-13) en quantité de précurseur.

Dans le premier cas, on retrouve la forme de bâton, avec une longueur de 14 nm (polydispersité de 18 %) et d'une largeur de 3,3 nm (polydispersité de 13 %). Encore une fois, la présence d'un excès de cobalt permet la formation des nanobâtons après 9 heures de réaction. Il est remarquable d'observer un alignement des nanobâtons dans certaines zones de l'échantillon lors du dépôt pour l'analyse MET (Figure II-12C). D'autant plus que cet alignement peut présenter des frontières où l'orientation des bâtons change de façon perpendiculaire (Figure II-12D). L'analyse élémentaire donne une composition $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ ($\pm 1\%$). Encore une fois, le cobalt se retrouve en quantité plus importante dans l'alliage formé que dans le ratio en début de réaction.

¹²⁹ Demortière, A.; Petit, C. *Langmuir* **2007**, *23*, 8575-8584.

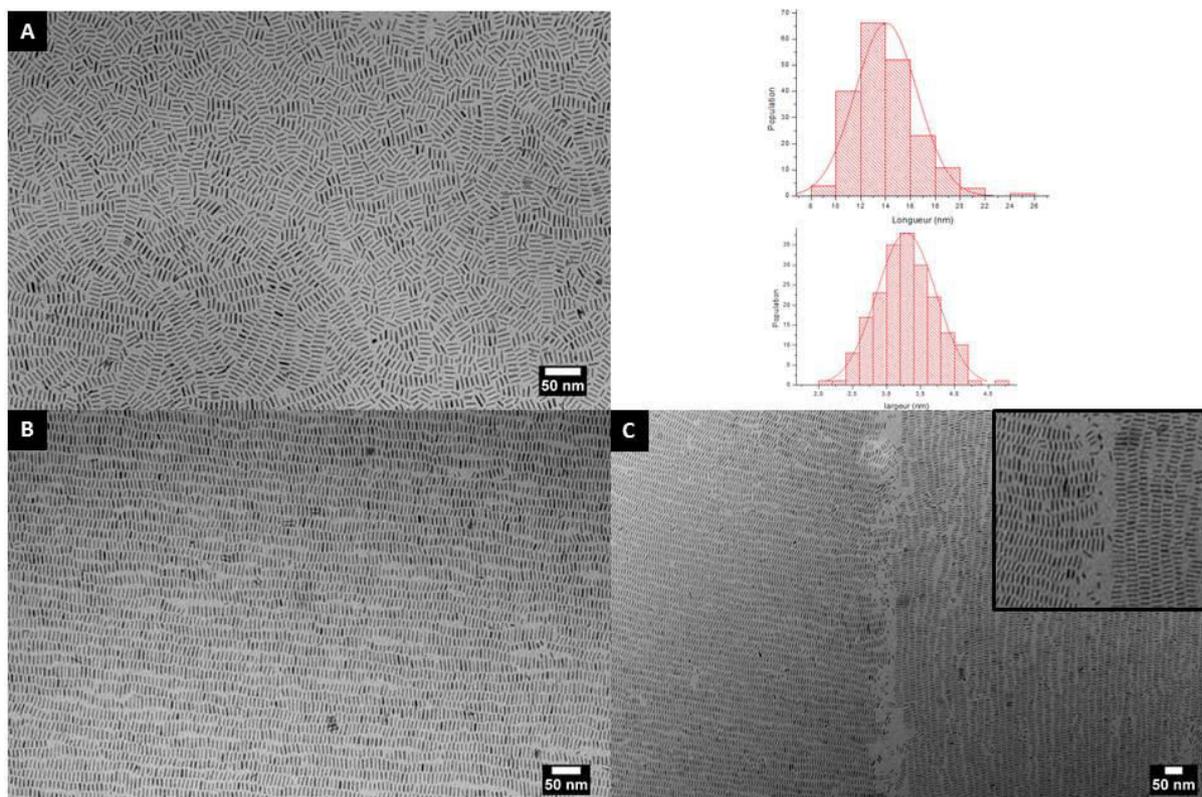


Figure II-12 : Images MET et histogrammes des nanobâtons de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}$ obtenus après 9 heures de réaction avec un ratio 75/25 des précurseurs.

En revanche, lorsqu'on travaille avec un excès de nickel dans le milieu, les structures sont beaucoup plus polymorphes (Figure II-13). En effet, on obtient un mélange de différents nanobâtons (plus ou moins longs ou larges). Les bâtons les plus fins s'empilent de façon similaire à ce qui a été observé avec le $\text{CoI}(\text{PPh}_3)_3$ au bout de 9 heures de réaction. On peut faire l'hypothèse que la présence du nickel en excès ralentit la cinétique de réaction et il y a formation de nanobâtons plus fins. Cependant la large dispersion de forme observée montre un processus très hétérogène et très peu contrôlé.

Néanmoins, lors de l'analyse SDE (Figure II-13B et C) l'analyse élémentaire révèle une composition homogène en tout point de l'échantillon, donnant un alliage $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{68}$ ($\pm 1\%$). Une fois encore, on observe un rapport plus élevé de cobalt dans l'alliage final, montrant qu'une partie du nickel ne réagit pas et la formation de $\text{Ni}(0)$ n'est pas complète.

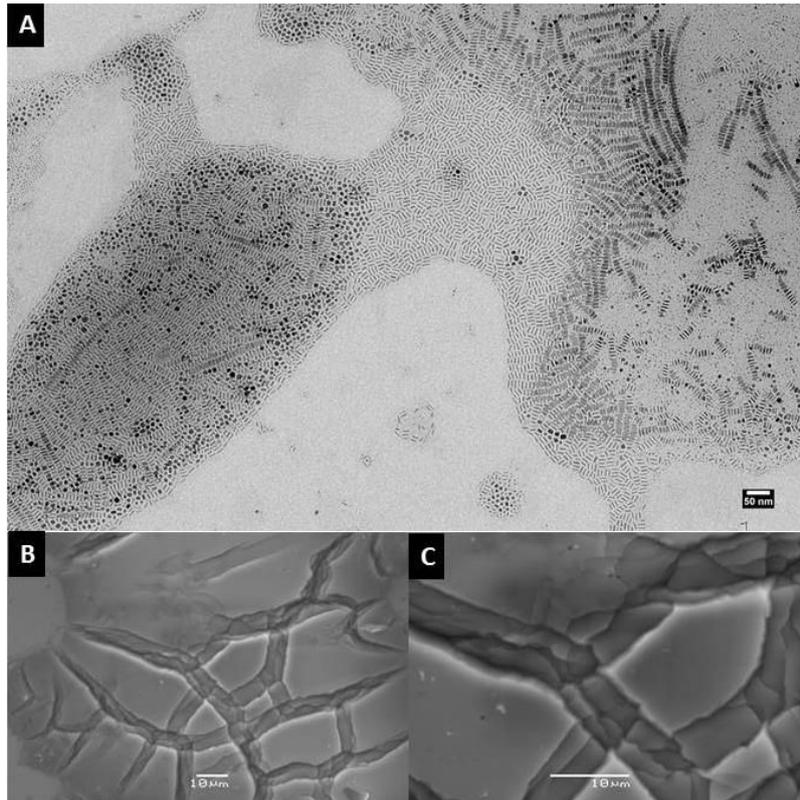


Figure II-13 : Images MET des nanoparticules de $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{68}$ obtenus après 9 heures de réaction avec un ratio 25/75 des précurseurs.

Pour aller plus loin, des analyses HR-MET ont été réalisées, permettant ainsi de déterminer la structure cristalline des alliages.

3) Analyses HR-MET et MEB-FEG

a) Analyses HR-MET

Nous avons montré lors des résultats sur le cobalt et le nickel seuls, qu'on obtenait respectivement une structure *hc* et *cfc*. Etant donné que le cobalt semble avoir une prédominance dans le processus de formation des nanoalliages (étant à chaque fois plus présent en terme de rapport Co/Ni en fin de réaction qu'au début), nous voulions savoir s'il « guiderait » la synthèse vers une structure *hc*. La figure II-14 révèle les images HR-MET des nanobâtons des différentes compositions d'alliages.

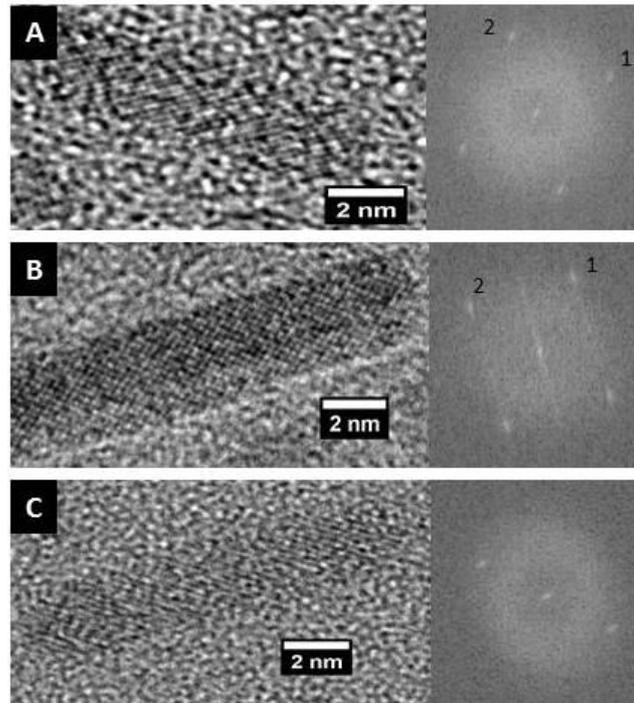


Figure II-14 : Images MET et transformées de Fourier correspondantes des nanoalliages $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{43}$ (A) $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (B) et $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{68}$ (C).

Il est possible de confirmer que les nanoparticules sont bien monocristallines de par la structure homogène des nanocristaux, aucun défaut n'étant visible sur les clichés. Il n'y a pas non plus de ségrégation et donc de structure de type cœur-coquille ou janus, on peut donc supposer la formation d'alliage aléatoire.

La diffraction d'électron ne donnent que des anneaux diffus ce qui est dû à la fois à la faible taille des nanobâtons mais aussi au désordre chimique. Une transformée de Fourier (FFT) est donc effectuée sur chaque cliché caractéristique de haute résolution. Chaque FFT montre une ou plusieurs réflexions qui permettent de mesurer les distances inter-réticulaires correspondantes aux différents plans de la structure cristalline. Les distances des réflexions ainsi que les angles entre ces plans sont rapportés dans le Tableau II-3.

Cliché	Distance (Å)	Angle entre les plans (deg)
A	$d_1 = 2,197$ $d_2 = 2,228$	$d_1 d_2 = 82,1$
B	$d_1 = 2,286$ $d_2 = 2,378$	$d_1 d_2 = 81,5$
C	$d_1 = 2,228$	-

Tableau II-3 : Distances inter-réticulaires expérimentales et angles entre les plans des nanobâtons de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$.

En nous basant sur les distances inter-réticulaires obtenues et en les comparant aux valeurs théoriques pour le cobalt et le nickel (*hc* et *cfc*) (Table II-4) on observe des distances réticulaires caractéristiques d'une structure hexagonale. En effet, les distances sont proches des celles des plans {100} pour les deux métaux de structure *hc*. Des études structurales plus poussées restent nécessaires pour pouvoir vraiment conclure, ce que nous n'avons pas pu réaliser au cours de cette thèse.

Ni <i>cfc</i>		Co <i>cfc</i>		Ni <i>hc</i>		Co <i>hc</i>	
D_{hkl}	hkl	D_{hkl}	hkl	D_{hkl}	hkl	D_{hkl}	hkl
				2,295	1 0 0		
				2,165	0 0 2	2,171	1 0 0
2,034	1 1 1	2,048	1 1 1	2,028	1 0 1	2,034	0 0 2
						1,916	1 0 1
1,761	2 0 0	1,774	2 0 0				
				1,575	1 0 2	1,485	1 0 2
				1,325	1 1 0		
1,245	2 2 0	1,254	2 2 0	1,222	1 0 3	1,254	1 1 0
				1,148	2 0 0	1,15	1 0 3
				1,130	1 1 2		
				1,109	2 0 1		

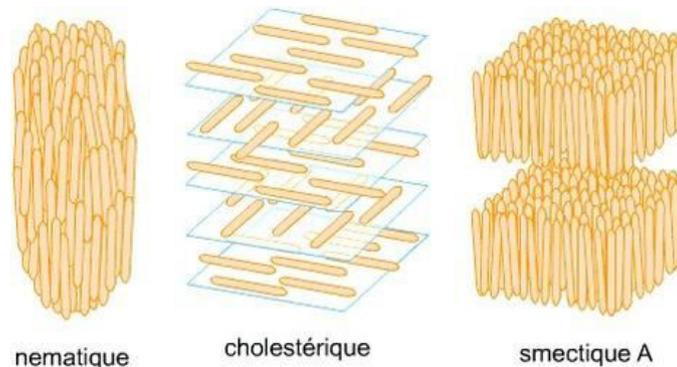
Tableau II-4 : Distances inter-réticulaires théoriques du Nickel *hc* et *cfc* et du Cobalt *hc* et *cfc*.

Des études de diffraction sur poudres permettraient d'obtenir une analyse statistique et une analyse par STEM HAADF haute résolution mettrait en évidence la répartition des deux atomes dans la particule. Cependant, cela pourrait être rendu difficile par le fait que le numéro atomique du Co et du Ni sont très proches (28 et 27 respectivement) et le contraste en STEM - HAADF dépend du numéro atomique.

b) Analyses MEB-FEG

Comme le montre les figures II-10 et II-12, les nanobâtons de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, s'auto-organisent spontanément à 2D au sein de mésostructures extrêmement régulières. La nature des interactions est inchangée, il s'agit toujours d'interaction attractives de type Van der Waals entre cœur métallique et d'interaction répulsive dû aux agents passivants (c.f. chapitre I). Il ne semble pas que la composition influe sur l'auto-organisation, c'est là encore la polydispersité en taille et en morphologie qui semble prépondérante, le cas $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{75}$ étant le plus défavorable à cet égard. Les nanobâtons permettent de mettre en évidence les effets

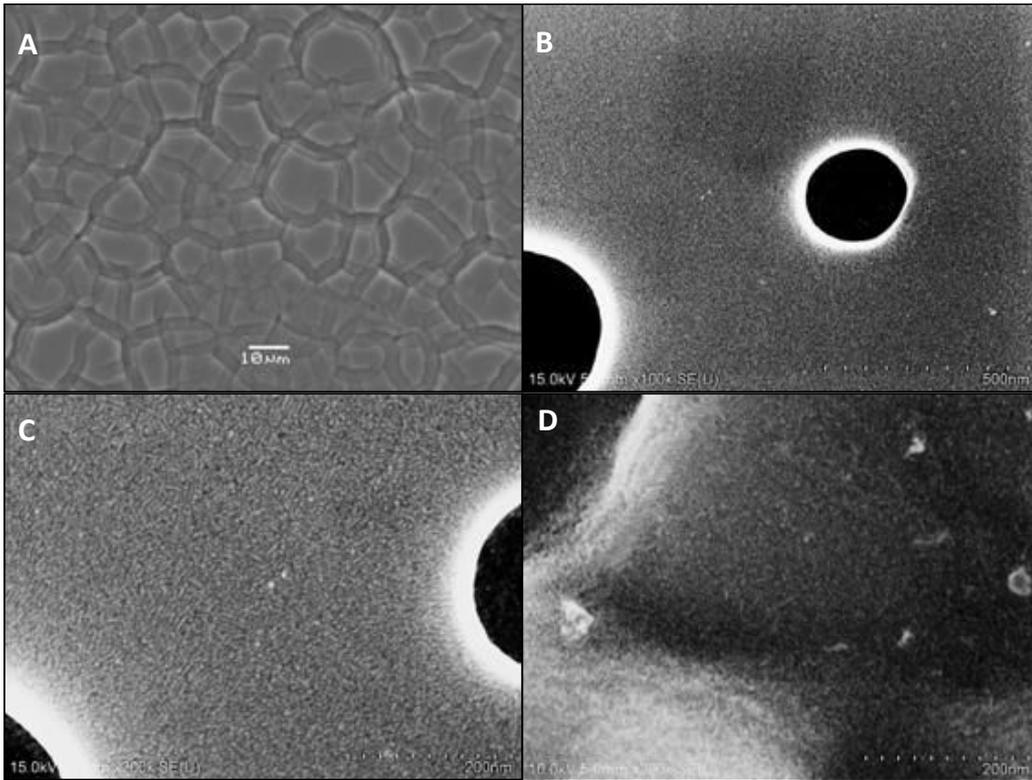
d'anisotropie de forme sur l'auto-assemblage. En effet, les nanoparticules allongées peuvent adopter un empilement de type nématique ou smectique que l'on trouve habituellement dans les cristaux liquide.¹³⁰



Figures II-15 : Les différentes familles de cristaux liquides 1) Nématique : orientation fixée mais la position du centre des particules est aléatoire, 2) Choléstérique : empilement continu de différents plans de types nématiques 3) Smectique : position du centre et orientation des particules fixées.

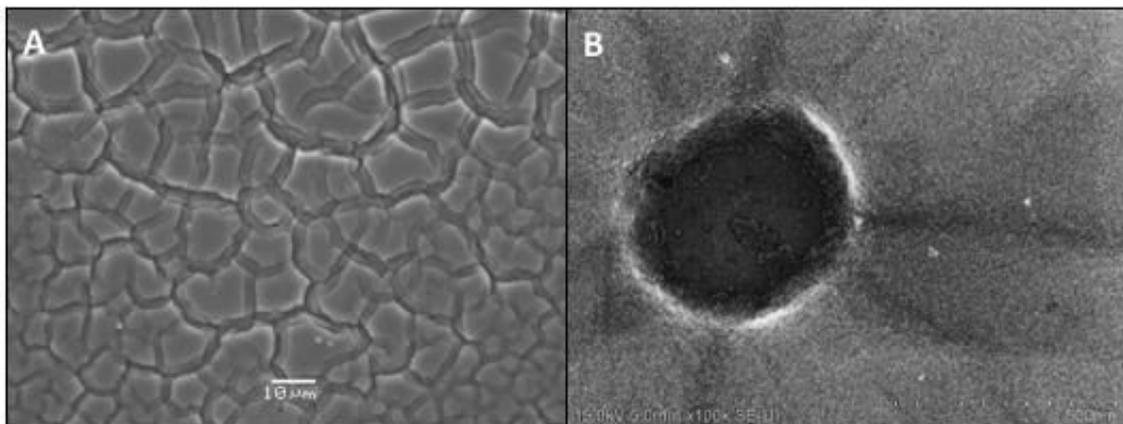
L'évaporation de la solution colloïdale de nanobâtons conduit à la formation de super-réseaux à 2D dans lequel les particules sont hautement alignées avec peu de désordre pour la position des centres des nanobâtons, cela correspond à une phase smectique où à 2D les particules sont parallèles au plan. Cela est très net sur la figure II-12C et D. En évaporant sous atmosphère contrôlée une solution concentrée de nanobâtons, des films 3D sont obtenus et ont également été analysés par MEB-FEG pour avoir une idée de la structure 3D. La figure II-16 montre un film très bien défini où l'on voit des terrasses caractéristiques de l'organisation en couches (Figure II-16A). A plus fort grossissement, on remarque qu'elles sont constituées de nanobâtons organisés de façon aléatoire avec une organisation multidomaine.

¹³⁰ Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220-11289.



Figures II-16 : Film 3D de nanobâtons de $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{43}$, obtenus par évaporation contrôlée d'une suspension colloïdale dans le toluène déposé sur substrat de silicium.

Ce type de mésostructure a été observée quelle que soit la composition des particules. Nous avons voulu comparer l'organisation des nanobâtons de l'alliage $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{43}$ lorsqu'on effectue le dépôt sous champ magnétique perpendiculaire au substrat. Les images sont rapportées dans la figure II-17.



Figures II-17 : Films 3D de nanobâtons de $\text{Co}_{57}\text{Ni}_{43}$, obtenus par évaporation contrôlée d'une suspension colloïdale dans le toluène déposée sur substrat de silicium en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au plan du substrat.

Si l'aspect du film apparaît inchangé, la structure interne du film est fortement modifiée puisque l'on ne voit plus d'alignement multidomaine à l'orientation aléatoire mais un film où les nanobâtons magnétiques pointent tous vers le haut répondant ainsi à la direction du champ appliqué.

Ces études préliminaires sur l'auto-organisation des nanobâtons magnétiques montrent le potentiel que présente ces nanoparticules d'un point de vue physicochimique et les possibilités que nous offre ce mode de synthèse.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre nous avons pu prouver une fois encore qu'il est possible de former des nanoparticules à partir d'un complexe de type $MCl(PPh_3)_3$ dans l'oléylamine, suivant notre mécanisme de dismutation, avec le nickel. Si les cinétiques de réaction restent différentes, donnant de plus grandes polydispersités, nous sommes tout de même capables d'obtenir des nanosphères et des nanobâtons comme avec le cobalt. Les analyses MET permettent d'affirmer que ces nanoparticules obtenues sont de structure cristalline *cfc*.

Nous avons par la suite réalisé des alliages bimétalliques en mélangeant, dans des proportions différentes, les précurseurs de cobalt et de nickel dans l'oléylamine. Grâce à ces expériences nous avons pu obtenir trois alliages différents : $Co_{57}Ni_{43}$, $Co_{80}Ni_{20}$ et $Co_{32}Ni_{68}$. Les analyses HR-MET ont montré une structure *hc* pour ces trois alliages. De plus, lors de dépôt sous champs, les nanobâtons de $Co_{57}Ni_{43}$ ont montré un alignement parallèle au champ magnétique.

Il reste tout de même des études plus approfondies à effectuer afin de comprendre comment contrôler le pourcentage de chaque métal au sein de l'alliage ainsi que la taille et la morphologie. Ces résultats, bien que préliminaires permettent d'envisager la synthèse d'autres nanoalliages métalliques en partant de complexes similaires.

*Chapitre III : Hydrogénations catalysées par le
cobalt*

INTRODUCTION

1) Généralités

On nomme « hydrogénation » une réaction chimique où deux atomes d'hydrogène sont ajoutés à un substrat, en présence d'un catalyseur. Historiquement, le chimiste français Paul Sabatier est considéré comme le « père des hydrogénations ». En effet, en 1910 il découvre qu'à haute température et pression, l'hydrogène est capable, à partir de dioxyde de carbone, de former du méthane et de l'eau (Figure III-1). Ces travaux lui valent le prix Nobel de chimie en 1912 (partagé avec Victor Grignard, un autre chimiste français).

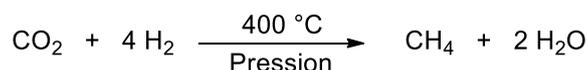


Figure III-1 : Procédé Sabatier pour former du méthane et de l'eau.

Par la suite, deux autres procédés connus et très utilisés de nos jours firent leur apparition : le procédé Haber-Bosch et le procédé Fischer-Tropsch.

Le premier consiste en l'hydrogénation du diazote afin de former de l'ammoniac en utilisant un catalyseur à base de fer (essentiellement de la magnétite Fe_3O_4) (Figure III-2). Il s'agit d'un procédé extrêmement utilisé actuellement, coutant à lui seul 1 à 2 % de l'énergie mondiale annuelle.¹³¹ Ce procédé est devenu tellement important dans l'histoire de l'humanité qu'on estime à 50 % la proportion d'atomes d'azote présente dans les tissus corporels qui provient du procédé Haber-Bosh.¹³²

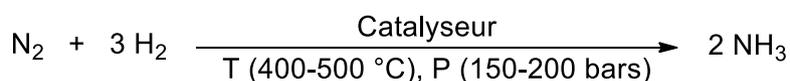


Figure III-2 : Equation de la réaction du procédé Haber-Bosch.

Le deuxième procédé permet de convertir le monoxyde de carbone en hydrocarbure en présence d'hydrogène (Figure III-3). Grâce à cela, il est possible de synthétiser divers alcanes

¹³¹ Smil, V. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production (1st ed.)*. Cambridge, MA: MIT. **2004**, ISBN 9780262693134.

¹³² Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. *Nat. Geosci.* **2008**, *10*, 636-639.

possédant des chaînes carbonées de différentes tailles permettant l'obtention d'essence synthétique. Les catalyseurs les plus souvent utilisés pour cette réaction sont le cobalt, le fer et le ruthénium.¹³³

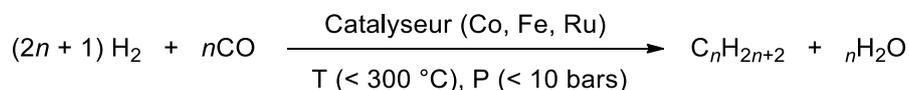


Figure III-3 : Equation de la réaction du procédé Fischer-Tropsch.

En l'absence de catalyseur, la réaction d'hydrogénation nécessite des températures trop élevées pour être d'une utilité pratique. En effet, à part quelques exceptions telles que la réduction de composés organolithiens,¹³⁴ le dihydrogène ne réagit pas avec les composés organiques à des températures inférieures à 480 °C.¹³⁵ Il est habituel de distinguer les hydrogénations catalytiques en phase hétérogène de celles en phase homogène.

2) Hydrogénations hétérogènes et homogènes

a) Hydrogénations hétérogènes

Dans le premier cas, le catalyseur est un solide dispersé dans un solvant conjointement avec le substrat. La réaction a lieu à la surface du catalyseur où sont adsorbés à la fois l'hydrogène et le substrat, ce qui facilite donc le contact des deux réactifs. Il s'agit du type d'hydrogénation le plus présent dans l'industrie. Un exemple de catalyseur très utilisé à cette échelle est le nickel de Raney (alliage de nickel et d'aluminium) qui permet de réduire le benzène en cyclohexane qui peut ensuite, *via* une oxydation, donner l'acide adipique, utilisé pour la fabrication du nylon (Figure III-4).

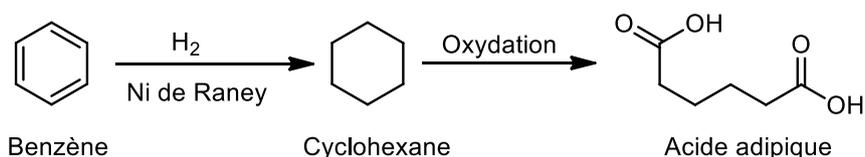


Figure III-4 : Synthèse de l'acide adipique *via* la réduction du benzène par le nickel de Raney.

¹³³ Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692-1744.

¹³⁴ Gilman, H.; Jacoby, A. L.; Ludeman, H. J. *Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2339.

¹³⁵ Hudlicky, M. *Reduction in organic chemistry*. Washington, DC : American Chemical Society, **1996**, ISBN: 9780841233775.

L'environnement autour du métal peut aussi être ajusté afin d'obtenir des activités spécifiques lors de la réduction d'un substrat. Cela peut être effectué en fixant le métal sur un support ou en « empoisonnant » l'activité de celui-ci *via* l'ajout d'additifs. Un exemple célèbre de ce type de métal est le catalyseur de Lindlar.¹³⁶ Ici, le palladium est placé sur du sulfate de baryum puis traité avec de la quinone. Il en résulte une activité sélective vis-à-vis des alcynes, permettant une réduction *syn* en alcène, mais n'allant pas jusqu'à l'alcane. L'utilisation principale de ce catalyseur dans l'industrie est la réduction du phénylacétylène en styrène (Figure III-5).

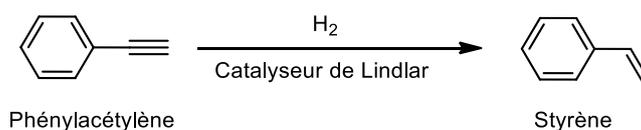


Figure III-5 : Réduction du phénylacétylène en styrène par le catalyseur de Lindlar.

b) Hydrogénations homogènes

Dans les réactions en phase homogène, le catalyseur est dissous dans le solvant contenant le substrat à hydrogéner. Le catalyseur utilisé est un complexe métallique capable d'activer à la fois le substrat insaturé et le dihydrogène. Les complexes plus connus sont principalement à base de métaux du groupe platine, notamment le rhodium et l'iridium (Figure III-6).

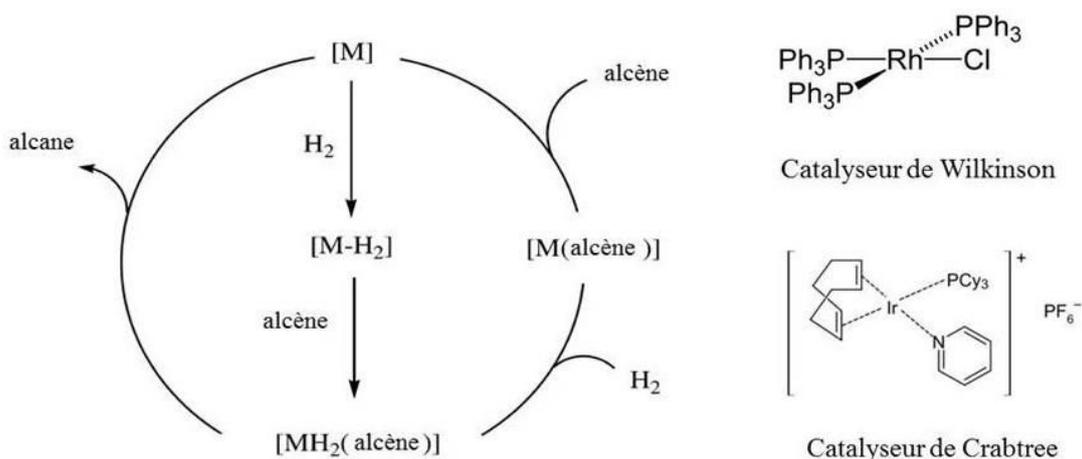


Figure III-6 : Mécanisme classique d'hydrogénation avec des complexes métalliques et deux exemples souvent utilisés.

¹³⁶ Lindlar, H.; Dubuis, R. *Org. Synth.* **1973**, 5, 880.

L'utilisation de complexes organométalliques permet également de réaliser des hydrogénations asymétriques grâce à l'utilisation de ligands chiraux. Un exemple est la synthèse de l'herbicide (*S*)-métolachlore pour laquelle un complexe de rhodium avec un ligand de type Josiphos est utilisé (Figure III-7).¹³⁷

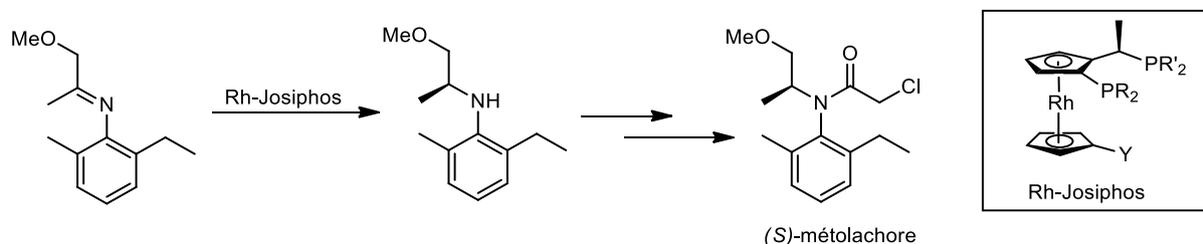


Figure III-7 : Hydrogénation asymétrique catalysée avec du rhodium pour la synthèse du (*S*)-métolachlore.

Néanmoins, les métaux nobles, incluant le ruthénium, le rhodium et le palladium, ont toujours fait figures de « superstars » dans les hydrogénations, autant homogènes qu'hétérogènes. Même si ces catalyseurs marchent remarquablement bien, ils restent malgré tout très chers, notamment à cause de leur faible abondance (le prix du platine est généralement supérieur à 40 \$ le gramme). En comparaison, le fer et le cobalt sont des métaux beaucoup plus abondant et beaucoup moins cher (le prix du fer est de 70 \$ la tonne). De plus, la toxicité des métaux nobles est plus élevée que celle du fer et du cobalt. Ces critères montrent l'intérêt d'utiliser des métaux non nobles à grande échelle pour des raisons de coût et de sécurité.

Les recherches sur les hydrogénations catalysées au cobalt sont beaucoup moins nombreuses que celles faites avec le fer. Cependant, les résultats rapportés avec le cobalt montrent une bonne activité catalytique avec différents complexes ainsi qu'un meilleur rendement avec par exemple le cobalt de Raney, en comparaison avec son homologue nickel, sur l'hydrogénation du benzène.¹³⁸ Nos travaux portant essentiellement sur le cobalt, nous avons voulu savoir si nos complexes ainsi que nos nanoparticules pouvaient effectuer, de façon efficace, l'hydrogénation de divers groupements fonctionnels.

¹³⁷ Blaser, H. U.; Pugin, B.; Spindler, F.; Thommen, M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1240-1250.

¹³⁸ Nishimura, S. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis* John Wiley & Sons, Inc. New York **2001** ISBN 0-471-39698-2.

3) Sources d'hydrogène

Il existe deux stratégies pour réaliser les hydrogénations : L'hydrogénation directe en utilisant le dihydrogène gazeux (H_2) et l'hydrogénation *via* transfert d'hydrogène (TH). Cette dernière consiste en l'addition d'hydrogène sur une molécule à partir d'un composé donneur d'hydrogène. Cette méthode est une alternative intéressante à l'hydrogénation directe et est récemment devenue le centre d'intérêt des recherches dans le domaine des hydrogénations. Les raisons sont que i) le TH ne nécessite pas l'utilisation de dihydrogène sous pression ni d'équipement particulier ii) le donneur d'hydrogène est utilisable directement, peu cher et facile à manipuler iii) le sous-produit est souvent recyclable iv) les catalyseurs utilisés sont facilement accessibles et peu sensibles.^{139,140,141}

De nombreuses catégories de matériaux ont été étudiées comme potentiels donneurs d'hydrogène :

- Les composés métalliques de type, hydrures (e.g., MgH_2),¹⁴² imides (e.g., $LiNH_2$)¹⁴³ ainsi que les réseaux organiques capables de piéger H_2 (e.g., $Zn_4O(1,4\text{-benzedicarboxylate})$).¹⁴⁴
- Les complexes hydrures (e.g., $NaAlH_4$)¹⁴⁵
- Les matériaux carbonés (essentiellement pour le piégeage de H_2) (e.g., nanofibres de carbone,¹⁴⁶ nanotubes de carbone)¹⁴⁷

Le complexe $NaAlH_4$ figure parmi les donneurs d'hydrogène qui ont été très étudiés au début des années 2000. Il a été montré qu'il était possible de libérer de l'hydrogène lorsqu'il est chauffé à 110 °C en présence de titane.¹⁴⁸ Cependant, les cinétiques restent faibles et la densité de stockage d'hydrogène est très faible (56 g H_2 /kg). C'est le problème principal des composés de type hydrures métalliques, et à ce jour, le composé $LiBH_4$ est celui qui possède la plus grande densité massique d'hydrogène (18 %). En ce qui concerne les

¹³⁹ Brieger, G.; Nestruck, T. J. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 567-580.

¹⁴⁰ Zassinovich, G.; Mestroni, G.; Gladioli, S. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051-1069.

¹⁴¹ Wang, C.; Wu, X.; Xiao, J. *Chem. Asian. J.* **2008**, 3, 1750-1770.

¹⁴² Huot, J.; Pelletier, J. F.; Liang, G.; Sutton, M.; Schultz, R. *J. Alloys Compd.* **2002**, 330, 727-731.

¹⁴³ Chen, P.; Xiong, Z.; Luo, J.; Lin, J.; Tan, K. L. *Nature* **2002**, 420, 302-304.

¹⁴⁴ Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, 300, 1127-1129.

¹⁴⁵ Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, 414, 353-358.

¹⁴⁶ Browning, D. J.; Gerrard, M. L.; Lakeman, J. B.; Mellor, I. M.; Mortimer, R. J.; Turpin, M. C. *Nano Lett.* **2002**, 2, 201-205.

¹⁴⁷ Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J.; *Nature* **1997**, 386, 377-379.

¹⁴⁸ Gross, K. J.; Thomas, G. J.; Jensen, C. M. *J. Alloys Compd.* **2002**, 330, 683-690.

matériaux carbonés, les températures auxquelles le dihydrogène est libéré sont trop faibles (inférieures à 298 K), et leur capacité de stockage reste faible (< 1 % en masse),¹⁴⁹ rendant ces matériaux difficilement utilisables pour des applications à grande échelle (moteurs à hydrogène, stockage).

Dans l'optique d'une application envisageable d'un point de vue industriel, une équipe de recherche Suisse a breveté en 2008, un procédé d'utilisation de l'acide formique comme solution de stockage de l'hydrogène.¹⁵⁰ Il s'agit d'un système catalytique homogène, basé sur une solution aqueuse de catalyseurs au ruthénium qui décompose l'acide formique (HCOOH) en dihydrogène et dioxyde de carbone, produisant H₂ dans une large plage de pression (1-600 bars). Ce système catalytique permet de résoudre les problèmes des catalyseurs existants pour la décomposition de l'acide formique (faible stabilité, durée de vie des catalyseurs limitée, formation de monoxyde de carbone) et viabilise cette méthode de stockage d'hydrogène.¹⁵¹

L'acide formique contient 53 g/L d'hydrogène à température et pression ambiante, ce qui représente deux fois la densité énergétique de l'hydrogène comprimé à 350 bars. Cependant, il s'agit d'un liquide inflammable à 69 °C et ce procédé produit également du CO₂, nécessitant de séparer les gaz formés après réaction, rendant encore une fois le système difficile à mettre en place pour une application énergétique au quotidien.

Pour essayer de pallier à l'ensemble de ses problématiques (composés instables, production de sous-produits, faibles densités massiques d'hydrogène), une autre famille de composés a été étudiée, les amino-boranes (NH_xBH_x). Ces composés constituent une voie prometteuse puisque ces derniers peuvent théoriquement absorber plus de 20 % d'hydrogène en masse. Le composé NH₄BH₄ peut absorber 24,5 % en masse (245 g H₂/kg) et NH₃BH₃ peut lui absorber 20 % en masse (196 g H₂/kg), de plus, en tant que solides, ils possèdent une densité volumétrique plus élevée que les gaz, permettant un stockage plus important.

Ces deux matériaux riches en hydrogène ont été synthétisés pour la première fois au milieu des années 1950 par le gouvernement des Etats-Unis afin de servir de carburant pour l'aviation.¹⁵² NH₄BH₄ permet de libérer lentement de l'hydrogène à des températures de - 40 °C mais est instable au-delà de - 20 °C, le rendant inapproprié pour des utilisations à

¹⁴⁹ Tibbetts, G. B. Meisner, G. P. Olk, C. H. *Carbon* **2001**, 39, 2291-2301.

¹⁵⁰ Laurency, G.; Fellay, C.; Dyson, P. J. *Hydrogen production from formic acid*. PCT Int. Appl. **2008**, 36.

¹⁵¹ Joó, F. *Chem. Sus. Chem.* **2008**, 1, 805-808.

¹⁵² Gutowska, A.; Li, L.; Shin, Y.; Wang, S. M.; Li, X. S.; Linehan, J. C.; Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Shaw, W.; Gutowski, M.; Autrey, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3578-3582.

température ambiante.¹⁵³ En revanche, l'amino-borane NH_3BH_3 (AB) ou borazane, est un solide blanc stable à température ambiante et qui se décompose thermiquement à 114 °C. Cette décomposition permet de libérer un équivalent de H_2 et un complexe de type polyamino-boranes $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_n$.¹⁵⁴ Il faut ensuite atteindre une température de 150 °C pour décomposer ce composé et donner un second équivalent de dihydrogène, donnant ainsi d'autres polyimino-borane $(\text{NHBH})_n$ et borazines $(\text{NHBH})_3$.¹⁵⁵ Enfin, après la déshydrogénéation du dernier équivalent de dihydrogène, on forme alors des composés de type polyborazilène (Figure III-8).

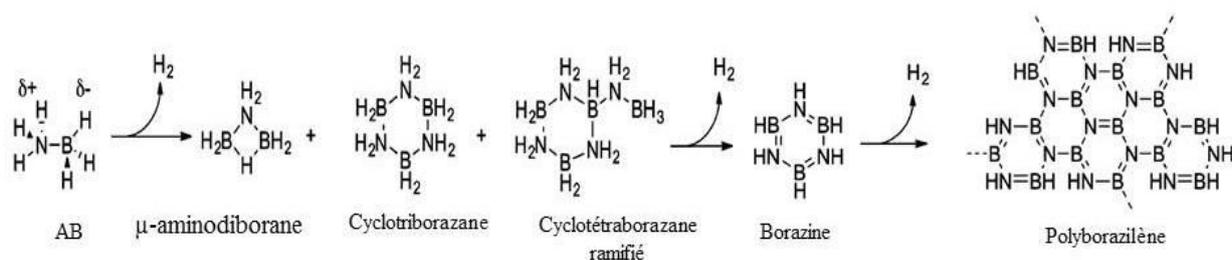


Figure III-8 : Exemple des produits issus de la déshydrogénéation du borazane.

On relève dans la littérature de nombreux articles reportant l'utilisation des dérivés borazines et du polyborazilène pour la préparation d'objets aux formes complexes. On peut citer comme exemple les travaux consacrés à la préparation de revêtements de nitrure de bore,¹⁵⁶ la préparation de microparticules à partir d'une solution de polyborazilène solide,¹⁵⁷ ou encore la fabrication de nanotubes par réplique d'une membrane d'alumine.¹⁵⁸

Cela montre l'intérêt de l'utilisation du borazane pour les réactions de transfert d'hydrogène. Cependant, même si la décomposition a lieu d'elle-même à des températures supérieures à 100 °C, l'utilisation d'un catalyseur reste préférable afin de pouvoir libérer les 3 équivalents de dihydrogène et travailler dans des conditions plus douces. Cela fait l'objet de nos travaux sur les réactions de transfert d'hydrogène avec des catalyseurs de cobalt.

Nos résultats seront présentés dans la suite du manuscrit sous forme de deux parties : catalyse homogène et catalyse hétérogène.

¹⁵³ Parry, R. W.; Schultz, D. R.; Girardot, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1-3.

¹⁵⁴ Baitalow, F.; Baumann, J.; Wolf, G.; Bbler, K. J.; Leitner, G. *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 159-168.

¹⁵⁵ Sit, V.; Geanangel, R. A.; Wendlandt, W. W. *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 379-382.

¹⁵⁶ Cornu, D.; Miele, P.; Toury, B.; Bonnetot, B.; Mongeot, H.; Bouix J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2605.

¹⁵⁷ Kusari, U.; Bao, Z.; Cai, Y.; Ahmad, G.; Sandhage, B. K. H.; Sneddon, L. G. *Chem. Commun.* **2007**, 1177.

¹⁵⁸ Bechelany, M.; Bernard, S.; Brioude, B.; Cornu, D.; Stadelmann, P.; Charcosset, C.; Fiaty, K.; Miele, P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13378.

4) Objectifs

Les travaux de cette thèse se basant sur des catalyseurs à base de cobalt (catalyse homogène ou hétérogène), nous avons donc voulu savoir s'il était possible d'obtenir de bon résultats sur les hydrogénations, que ce soit en partant du H₂ gazeux ou bien de borazane.

Dans un premier temps nous présenterons les travaux sur la catalyse en milieu homogène avec différents complexes de cobalt. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus en catalyse hétérogène avec les nanoparticules de cobalt précédemment synthétisées dans le chapitre 1.

I- CATALYSE HOMOGENE : HYDROGENATIONS AVEC DES COMPLEXES DE COBALT

INTRODUCTION

1) Généralités

Le terme « hydrogénation homogène » fait référence à une réaction chimique où un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont incorporés sur le produit de la réaction *via* l'utilisation d'un catalyseur dissout dans la même phase que les réactifs. Dans des conditions ambiantes, le dihydrogène est un composé relativement non réactif, néanmoins les hydrogénations font toujours intervenir une étape d'activation de ce H₂. De cette activation résulte la transformation du dihydrogène en H⁻ (hydrure), H[•] (radical hydrogène) ou H⁺ (proton). Dans la plupart des réactions, le transfert de l'hydrogène, une fois H₂ activé, nécessite moins d'énergie que l'étape d'activation qui est l'étape limitante.¹⁵⁹ Le choix du catalyseur, qui a pour rôle cette activation, est donc crucial pour obtenir de bonnes conditions d'hydrogénation.

La plupart du temps, les catalyseurs à base de ruthénium sont les plus réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrogénations.¹⁶⁰ Ils permettent de travailler dans des conditions stables avec des charges catalytiques inférieures à 100 ppm.^{161,162} Cependant, l'utilisation de tels catalyseurs possède de nombreuses limites à cause du prix élevé du métal, de sa faible abondance et de la toxicité générale des métaux nobles. Cette dernière contrainte est importante lorsqu'on souhaite développer des réactions d'hydrogénations catalytiques pour des applications pharmaceutiques. C'est donc dans cette optique que durant les dernières décennies la communauté scientifique s'est penchée sur le développement de nouveaux

¹⁵⁹ Chaloner, P. A.; Esteruelas, M. A.; Joo, F.; Oro, L. A. *Homogeneous Hydrogenation* Kluwer Academic Publishers **1994**.

¹⁶⁰ (a) Pritchard, J.; Filonenko, G. A.; van Putten, R.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3808-3833. (b) Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686. (c) G. Centi, G.; Quadrelli, E. A.; Perathoner, S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711-1731. (d) Li, Y. N.; Ma, R.; He, L. N.; Diao, Z. F. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 1498-1512.

¹⁶¹ Filonenko, G. A.; van Putten, R.; Schulpen, E. N.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. *Chem. Cat. Chem.* **2014**, *6*, 1526-1530.

¹⁶² Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2538-2542.

systèmes catalytiques basés sur les métaux de transitions de la première rangée du tableau périodique, plus abondants et moins, voire non toxiques.¹⁶³

2) Complexes de cobalt

Parmi les métaux de transition 3d abondant, de nombreux complexes de cobalt ont reçu une attention particulière. Leur stabilité et leur réactivité peuvent être largement modifiées en fonction de l'encombrement stérique et des effets électroniques des ligands. Il reste nécessaire de distinguer les hydrogénations utilisant H_2 et les transferts d'hydrogène utilisant d'autres sources de dihydrogène qui sont différentes d'un point de vue mécanistique et également au niveau des produits formés.

a) Hydrogénations avec H_2

De nombreux exemples d'hydrogénations utilisant des complexes de cobalt sont rapportés dans la littérature. La figure III-9 résume les travaux que l'on peut trouver sur ces hydrogénations.³⁴

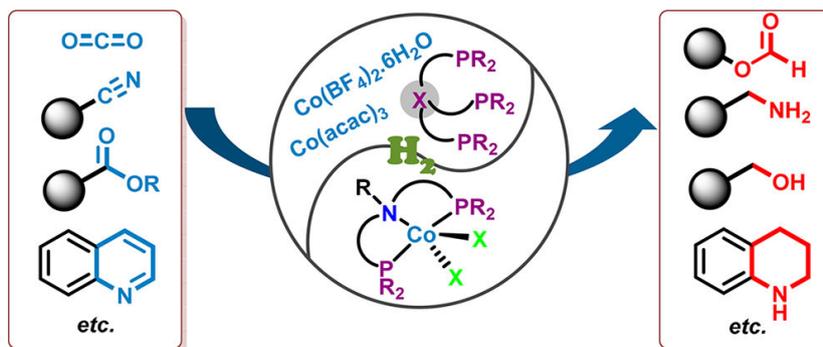


Figure III-9 : Schéma des différentes hydrogénations utilisant les complexes de cobalt.¹⁶⁴

On retrouve principalement des ligands phosphines tridentés ainsi que des complexes de type « pince ». Une variété de substrats allant de molécules simples (CO_2) à des composés plus complexes (esters, amides, hétéroarènes) a été étudiée, donnant dans

¹⁶³ Chirik, P.; Morris, R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2495.

l'ensemble de bons résultats, permettant d'élargir le champ d'application des catalyseurs de cobalt aptes à effectuer des hydrogénations.¹⁶⁴

Dans le cas du dioxyde de carbone, il est obtenu, soit du formiate en utilisant un système catalytique avec $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /tétrapos,¹⁶⁵ soit du méthanol en utilisant comme catalyseur le complexe $\text{Co}(\text{acac})_3$ /triphos en présence de HNTf_2 .¹⁶⁶ La réduction de nitrile est rendue possible *via* l'utilisation de complexes cobalt Phosphine-Amine-Amine¹⁶⁷ ou cobalt bis carbène,¹⁶⁸ en présence de différents additifs (NaHBEt_3 , bases et acides de Lewis). La réduction sélective des N-hétéroarènes est d'un grand intérêt étant donné que l'on retrouve ce motif dans de nombreux produits issus de l'industrie pharmaceutique et de l'agroalimentaire. Le groupe de Jones a démontré récemment que l'utilisation d'un complexe cationique de cobalt de type « pince » permettait l'hydrogénation des N-hétéroarènes sans l'utilisation d'additifs.¹⁶⁹ Une fois de plus, l'utilisation d'un complexe $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /tétrapos s'est montrée efficace quant à l'hydrogénation de quinolines.¹⁷⁰

Durant nos travaux, nous nous sommes plus spécifiquement intéressés à la nature des catalyseurs ainsi que sur les conditions de réactions plutôt que sur l'étendue des substrats qu'il était possible d'hydrogéner. En effet, nous souhaitons montrer que nous pouvions effectuer des hydrogénations en milieu homogène avec un système catalytique simple en essayant de modifier différents paramètres tels que le solvant, le temps de réactions, les ligands etc... Afin de centrer notre étude sur ces paramètres, nous avons essentiellement travaillé sur la réduction des triples liaisons en alcène et/ou alcane correspondant.

La semi-hydrogénation des alcynes en alcène est une réaction très utilisée dans l'industrie chimique et de nombreux systèmes effectuant ces réductions existent. Parmi les plus utilisés, on peut citer le catalyseur de Lindlar en catalyse hétérogène, et le catalyseur de Wilkinson en catalyse homogène. Ces deux systèmes catalytiques font intervenir une *cis*-hydrogénation de la triple liaison, donnant une configuration *Z* de l'alcène obtenu. Ainsi, la

¹⁶⁴ Liu, W.; Sahoo, B.; Junge, K.; Beller, M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1858-1869.

¹⁶⁵ Federsel, C.; Ziebart, C.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 72-75.

¹⁶⁶ Schneidewind, J.; Adam, R.; Baumann, W.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.

¹⁶⁷ Mukherjee, A.; Srimani, D.; Chakraborty, S.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888-8891.

¹⁶⁸ Tokmic, K.; Jackson, B. J.; Salazar, A.; Woods, T. J.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13554-13561.

¹⁶⁹ Xu, R.; Chakraborty, S.; Yuan, H.; Jones, W. D. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6350-6354.

¹⁷⁰ Adam, R.; Cabrero-Antonino, J. R.; Spannenberg, A.; Junge, K.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3216-3220.

formation d'une double liaison *E* via l'hydrogénation d'un alcyne reste un challenge. On peut citer comme exemple de réduction d'alcyne donnant majoritairement l'alcène *E* la réduction de Birch. Cette méthode consiste en la dissolution d'un métal (Na, Li, K) dans le l'ammoniac, mais possède cependant certaines limites car les conditions de réduction sont incompatibles avec des alcynes trop fonctionnalisés.

En 2016, le groupe de Fout a montré qu'il était possible de réduire des alcynes en alcène de configuration *E* via une étape de *cis*-hydrogénation suivie d'une *trans*-isomérisation en utilisant, un complexe de cobalt bis carbène capable d'activer le dihydrogène pour ensuite effectuer l'hydrogénation de la triple liaison (Figure III-10).¹⁷¹

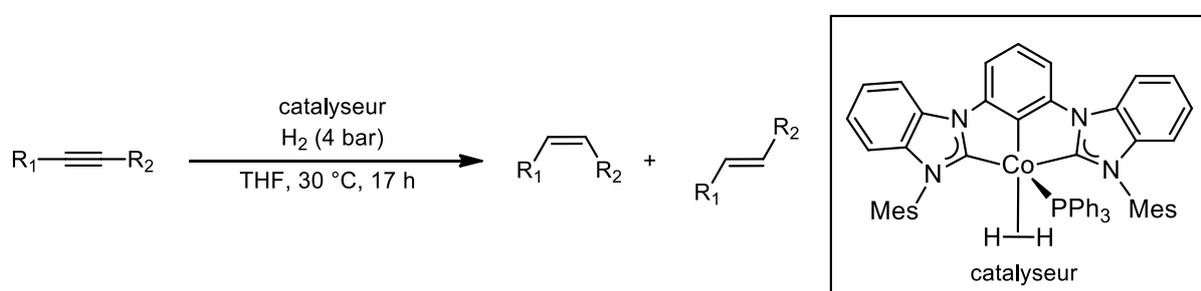


Figure III-10 : Conditions standards et complexe de cobalt utilisé pour l'hydrogénation d'alcyne par le groupe de Fout.

Dans ces conditions, de bons résultats sont obtenus sur de nombreux alcynes avec des rendements allant de 59 % à 96 % et une sélectivité *Z* / *E* allant de 1 / 9 à 1 / 99. Cependant, ces ligands sont difficiles à synthétiser, nécessitant plusieurs étapes,¹⁷² rendant l'économie d'atome du processus final très faible et non adaptée à une synthèse à grande échelle.

Récemment, Dong et Zhang¹⁷³ ont montré qu'il était possible d'hydrogéner de façon sélective des triples liaisons en alcène de configuration *Z* en partant du complexe de cobalt commercial $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ et en le réduisant in situ avec du $NaBH_4$, en utilisant comme ligand l'éthylènediamine, qui est un ligand commercial et peu cher (34 €/L). Dans leurs conditions (Figure III-11), ils obtiennent de bons rendements (78 % - 98 %) avec des sélectivités modérées à très bonnes (11 / 1 à 99 / 1, ratio *Z* / *E*). Il est intéressant de noter que lorsque certains groupements sont présents sur le substrat à hydrogéner, les rendements

¹⁷¹ Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700-13705.

¹⁷² Ibrahim, A. D.; Tokmic, K.; Brennan, M. R.; Kim, D.; Matson, E.M.; Nilges, M. J.; Bertke, J. A.; Fout, A. R. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9805-9811.

¹⁷³ Chen, C.; Huang, Y.; Zhang, Z.; Dong, X. Q.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4612-4615.

obtenus sont faibles (9 % avec la diméthylamine et 20 % avec le thiophène), laissant penser à un empoisonnement du catalyseur dû à la coordination des fonctions sur le cobalt, expliquant ainsi ces résultats.

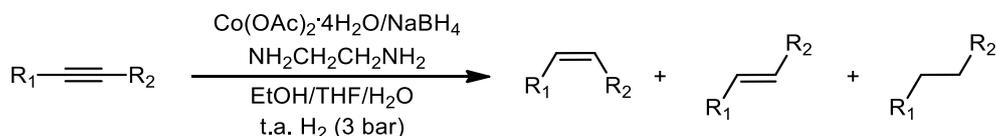


Figure III-11 : Conditions standards pour l'hydrogénation d'alcynes par Dong et Zhang.

La formation de l'alcane est parfois observée sur certains substrats, mais reste très minoritaire. Cependant, le mécanisme de la réaction expliquant la sélectivité n'est pas encore compris et même si la réaction possède un faible coût de revient (catalyseurs et ligands) elle reste sélective vis-à-vis de l'alcène *Z*, et ne permet pas l'obtention de l'alcène *E*.

Durant nos travaux sur l'hydrogénation, nous travaillerons sur des complexes simple à synthétiser, limitant le nombre d'étapes (souvent une seule) avec des ligands simples et peu onéreux. Aussi, nous montrerons qu'il est possible de contrôler la réaction d'hydrogénation afin de pouvoir effectuer la semi-hydrogénation de l'alcyne en alcène majoritairement *Z* ou *E*.

b) Transfert d'hydrogène avec NH₃BH₃

Toujours dans l'idée d'apporter une alternative simple, efficace et exploitable à grande échelle nous avons privilégié les réactions de transfert d'hydrogène plutôt que celle utilisant le dihydrogène moléculaire. En effet, comme dit précédemment, le borazane permet de travailler dans un environnement beaucoup plus simple à mettre en place (travail avec une poudre stable dans les conditions standards plutôt qu'un gaz inflammable).

A ce jour, très peu d'exemples de réactions de transfert d'hydrogène en catalyse homogène donnant des alcènes de façon sélective et efficace sont reportés. Parmi eux, on peut citer les travaux récents de Liu sur le cobalt qui, en fonction du ligand utilisé, peut obtenir des hydrogénations *Z*- ou *E*-sélectives.¹⁷⁴ Pour ces travaux, il se base sur l'utilisation de 3 complexes avec différents ligands, tous de types « pince » Phosphine-Amine-Phosphine et Pyridine-Amine-Phosphine (Figure III-12).

¹⁷⁴ Fu, S.; Chen, N. Y.; Liu, X.; Shao, Z.; Luo, S. P.; Liu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8588-8594.

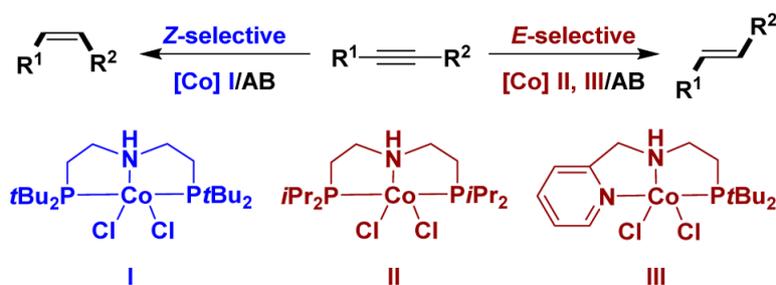


Figure III-12 : Complexes de cobalt utilisés par le groupe de Liu et les stéréosélectivités correspondantes.¹⁷⁴

La sélectivité observée est expliquée par la gêne stérique des ligands. En effet, lorsque le complexe possède des ligands encombrés, seule la *cis* hydrogénation de l'alcyne est observée. Dans le cas de ligands moins volumineux, il y a aussi une étape d'isomérisation de la double liaison formée, donnant ainsi l'alcène *E* (Figure III-13).

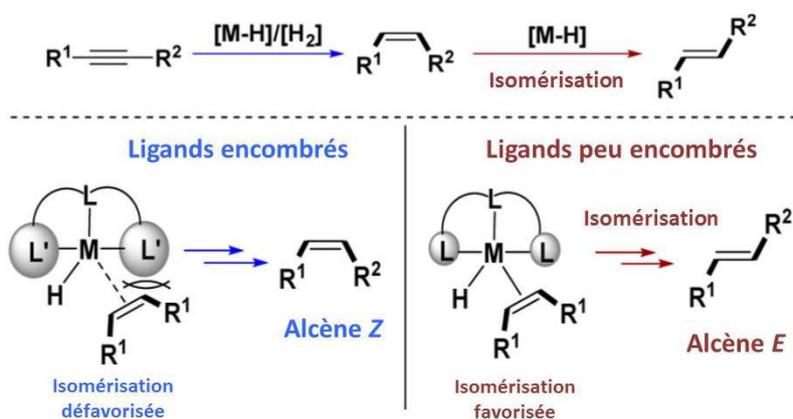


Figure III-13 : Effet stérique sur la stéréosélectivité de la réaction d'hydrogénation.

Les résultats obtenus montrent bien l'importance de ces ligands et sont en accord avec la figure III-12. Avec le diphenylacétylène, peu importe le complexe utilisé, les rendements furent quantitatifs, mais lorsque le complexe **I** fut utilisé (le plus encombré) 94 % d'alcène *Z* fut obtenu, tandis qu'avec les complexes **II** et **III**, moins encombrés, 92 % et 100 % d'alcène *E* furent respectivement obtenus. Cette réactivité fut étendue sur différents substrats possédant une triple liaison interne et différents groupements de part et d'autre de cette liaison. Il est à noter que le produit totalement réduit est très peu observé.

Un autre aspect intéressant de ces travaux est le mécanisme réactionnel, faisant intervenir le solvant, à savoir le méthanol. En effet, dans son mécanisme, Liu fait l'hypothèse d'une coordination du MeOH sur le complexe de cobalt sous forme de méthoxy, donnant

ainsi un hydrogène pour former l'alcène puis étant recyclé sous forme de $B(OMe)_3$ (Figure III-14).

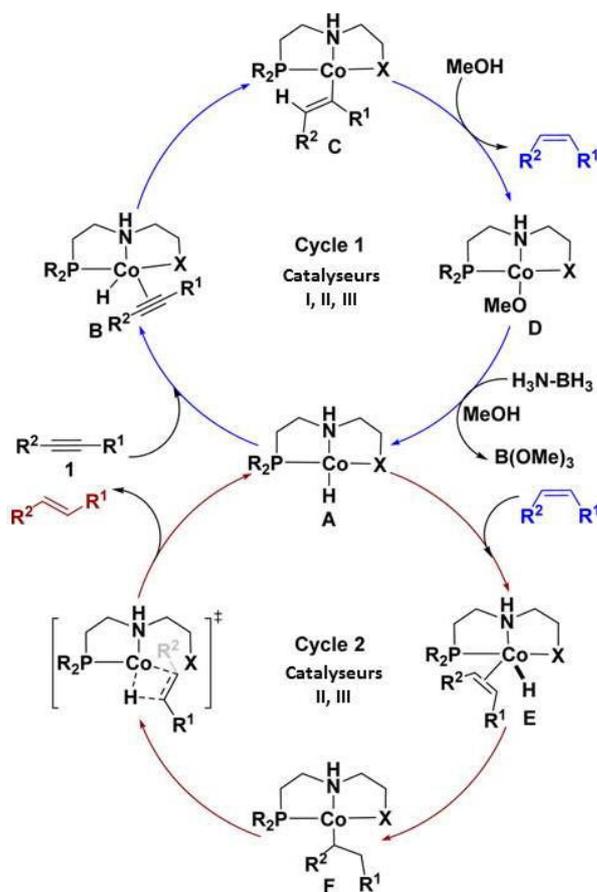


Figure III-14 : Mécanisme proposé par Liu pour l'hydrogénation d'alcyne.

Le cycle catalytique 1 (en bleu) montre le mécanisme de réduction de l'alcyne en alcène *Z* par les trois complexes de cobalt différents. La coordination de l'alcyne sur le complexe, suivie par l'insertion de la triple liaison dans la liaison $Co-H$ mène à la formation d'un complexe alcène-cobalt (étape A-B-C). L'étape suivante consiste en la protonation de la liaison $Co-C$ par le méthanol, donnant l'alcène *Z* et le complexe cobalt méthoxy (étape D). Cette étape a été vérifiée par des expériences utilisant du $MeOD$, montrant qu'il s'agissait bien d'une protonation par le méthanol. L'intermédiaire **D** formé va ensuite réagir avec le borazane pour régénérer le complexe hydruro de cobalt en formant $B(OMe)_3$ (confirmé par RMN ^{11}B).

L'isomérisation de l'alcène *Z* en *E* va s'effectuer dans le cycle catalytique 2 (en rouge). Lorsque la réaction est effectuée avec les complexes (II) et (III), l'alcène va s'insérer dans la liaison $Co-H$, suivie par la β -élimination d'un hydruro pour finalement donner le produit thermodynamiquement plus stable, à savoir l'alcène *E*. La formation de cet alcène

plutôt que de l'alcane est expliquée par la cinétique de la β -élimination qui est beaucoup plus rapide que la protonation par le méthanol.¹⁷⁵

Un autre exemple récent d'hydrogénation *via* transfert d'hydrogène utilisant un complexe de cobalt est les travaux de Madhu et Balaraman.¹⁷⁶ L'utilisation d'un complexe « pince » triazoté permet la catalyse de la réaction et donne de manière sélective l'alcène Z (Figure III-15). On retrouve des conditions expérimentales similaires à celle observées dans les travaux de Liu. Une fois encore, le rôle du méthanol en tant que donneur d'hydrogène est confirmé, montrant l'importance du solvant dans le processus.

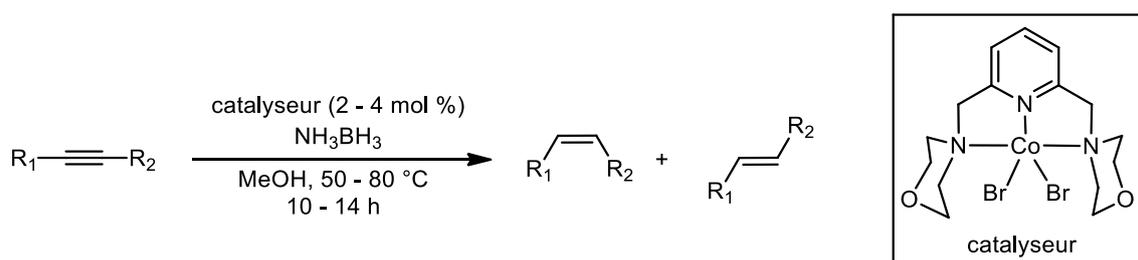


Figure III-15 : Conditions standards et catalyseur pour l'hydrogénation d'alcynes par Madhu et Balaraman.

Le catalyseur montre une bonne activité et ce avec différents groupes fonctionnels présents sur l'alcyne, avec des rendements allant de 24 % à 99 % et des sélectivités, allant de 1 / 1 à 99 / 1 (ratio Z / E). Les plus faibles rendements sont obtenus avec des groupements électro attracteurs rendant l'alcyne moins réactif vis-à-vis de l'hydrogénation.

Pour nos travaux, nous nous sommes essentiellement basés sur les résultats de Liu en utilisant nos complexes de cobalt avec différents ligands. Nous nous sommes plus intéressés aux rôles des ligands et du solvant ainsi qu'à la concentration en borazane, toujours dans l'optique d'obtenir une approche contrôlée plus simple et peu onéreuse.

¹⁷⁵ Wannere, C. S.; Paul, A.; Herges, R.; Houk, K. N.; Schaefer, H. F.; Von Ragué Schleyer, P. J. *Comput. Chem.* **2007**, 28, 344.

¹⁷⁶ Landge, V. G.; Pitchaimani, J.; Midya, S. P.; Subaramanian, M.; Madhu, V.; Balaraman, E. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 428-433.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1) Hydrogénation *via* transfert d'hydrogène avec NH_3BH_3

Comme dit précédemment, nous nous sommes en premier lieu intéressés à la mise en place d'une synthèse efficace, propre, utilisant un catalyseur peu onéreux et facilement synthétisable, et applicable à grande échelle. C'est dans cette logique que notre attention s'est tournée vers l'utilisation du borazane, source stable et plus facile à manipuler que le dihydrogène gazeux.

a) Etudes des complexes de cobalt

Nous avons ainsi commencé par tester différents catalyseurs de cobalt que nous avons synthétisé au laboratoire, et en nous basant sur les conditions standards des travaux de Liu et ceux de Madhu et Balaraman, à savoir 2 mol% de catalyseur, dans le MeOH à 50 °C pour une durée de 3 heures, en utilisant 1,1 équivalent de borazane par rapport au diphénylacétylène qui est notre alcyne de référence pour nos tests.

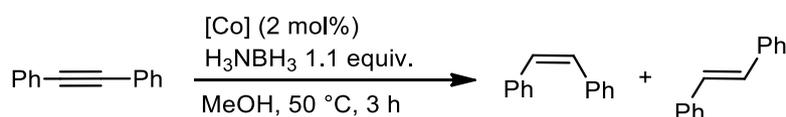


Figure III-16 : Conditions de réactions pour l'étude des différents catalyseurs sur l'hydrogénation avec le borazane.

Pour cette étude nous avons comparé des catalyseurs de différents degrés d'oxydations avec différents ligands. Tous ces complexes ont été synthétisés au laboratoire (sauf $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ qui est commercial) et les procédures de synthèse sont rapportées dans la partie expérimentale. Le tableau III-1 résume les résultats obtenus.

Entrées	[Co] complexes	Conversions	E / Z
1	HCo(PMe ₃) ₄	89 %	80 / 20
2	CoCl(PPh ₃) ₃	93 %	49 / 51
3	HCoN ₂ (PPh ₃) ₃	84 %	40 / 60
4	Co(PMe ₃) ₄	70 %	58 / 42
5	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	85 %	45 / 55

Tableau III-1 : Résultats obtenus pour l'hydrogénation du diphénylacétylène avec différents complexes.

Dans l'ensemble de bonnes conversions sont obtenues, et ce peu importe le catalyseur. En revanche, les sélectivités semblent fortement influencées par le ligand. En effet, pour les complexes ayant comme ligand les triphénylphosphines, le produit majoritaire reste l'alcène Z (entrées 3 et 5) sauf avec CoCl(PPh₃)₃ qui donne un mélange racémique. En revanche avec les ligands triméthylphosphines (moins encombrés) on remarque une plus grande proportion d'alcène E (entrées 1 et 4). Cela s'explique par le fait que les ligands PMe₃ étant moins encombrés, favorisent la réaction d'isomérisation comparativement aux ligands PPh₃ plus encombrés, ce qui a déjà été montré par le groupe de Liu.

Afin de confirmer qu'il y a bien isomérisation de la double liaison nous avons effectué la réaction sur une durée de 24 heures afin de voir si on pouvait atteindre une isomérisation totale dans les mêmes conditions. Le complexe de Co(0) étant moins réactif nous avons travaillé uniquement avec les complexes de Co(I) et Co(II). Le tableau III-2 résume les résultats obtenus.

Entrées	Co complexes	Conversion	E / Z / alcane
1	HCo(PMe ₃) ₄	> 99 %	95 / 5
2	CoCl(PPh ₃) ₃	> 99 %	50 / 50
3	HCoN ₂ (PPh ₃) ₃	> 99 %	28 / 60 / 12
4	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	> 99 %	70 / 30

Tableau III-2 : Résultats obtenus pour l'hydrogénation du diphénylacétylène après 16 h de réaction.

On remarque bien une plus grande proportion d'alcène *E* lorsque la réaction a lieu sur une plus longue période. Avec le complexe portant les ligands PMe_3 le ratio augmente même jusqu'à 95 / 5. Egalement, on observe pour le complexe $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$, la réduction totale de l'alcyne en alcane à hauteur de 12 %. On a donc compétition entre le phénomène de sur-réduction et d'isomérisation de la double liaison. On peut donc résumer cela par un processus à deux cinétiques différentes, fortement influencées par l'encombrement stérique des ligands présents sur le cobalt (Schéma III-1).

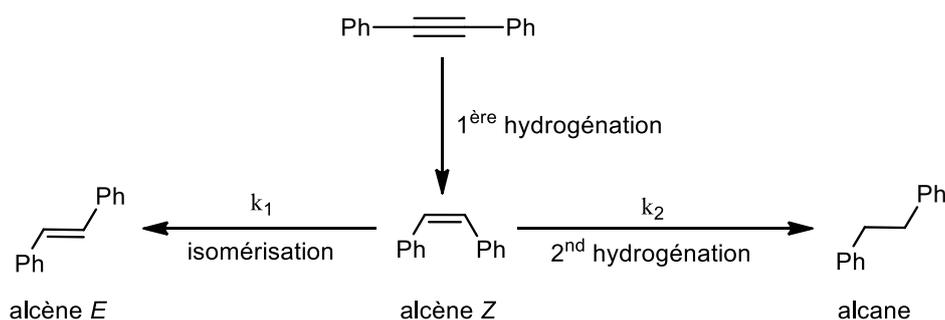


Schéma III-1 : Différents chemins réactionnels possible lors de l'hydrogénation du diphenylacétylène.

Ainsi, on peut écrire que pour le complexe $\text{HCo}(\text{PMe}_3)_4$, $k_1 \gg k_2$ alors que pour $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$, $k_1 \approx k_2$ (car on observe un mélange isomérisation / sur-réduction). Seul ce complexe de cobalt semble être capable de totalement réduire l'alcyne, les autres complexes avec des ligands PPh_3 ne permettant pas la formation de l'alcane. On remarque tout de même qu'il n'y a pas de changement du ratio *E* / *Z* dans le cas du $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ (entrée 2) alors que pour le $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ on observe une plus grande proportion d'alcène *E* sur la réaction à 24 heures (entrée 4). Cependant, il a été prouvé que le borazane était assez réducteur pour réduire le $\text{Co}(\text{II})$, engendrant ainsi la formation du complexe de $\text{Co}(\text{I})$ lors de la réaction.¹⁷⁷ L'espèce formée à partir de $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_2$ possédant 2 ligands PPh_3 étant moins encombrée, permettrait donc de favoriser l'isomérisation.

Dans la suite de nos études nous avons décidés de nous concentrer uniquement sur les deux complexes donnant des résultats opposés, à savoir $\text{HCo}(\text{PMe}_3)_4$ et $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$. Ensuite, nous avons voulu faire varier certains paramètres de la réaction pour essayer de mieux comprendre et ainsi contrôler la réaction.

¹⁷⁷ Demirci U. B.; Miele, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6872-6885.

b) Effet du solvant sur la sélectivité de la réaction

Dans leur mécanisme, Liu puis Madhu et Balaraman montrent que le MeOH joue un rôle majeur en étant à la fois un donneur d'hydrogène et un ligand du cobalt (formant un complexe cobalt-méthoxy). Cependant, aucune étude plus approfondie n'a été faite sur la nature du solvant. Ainsi nous avons fait varier ce paramètre en remplaçant tout d'abord le MeOH par l'EtOH et l'iPrOH.

Notre hypothèse était que, si l'alcool forme un complexe cobalt-alcoxy, alors cet alcool qui devient un ligand peut jouer un rôle dans l'encombrement stérique du complexe et ainsi induire plus ou moins d'isomérisation en fonction de la taille de la chaîne carbonée. Le tableau III-3 résume les résultats obtenus avec les deux complexes de cobalt utilisés.

Entrées	Solvant	Durée	HCo(PMe ₃) ₄	HCoN ₂ (PPh ₃) ₃
			<i>E</i> / <i>Z</i> / alcane conversion	<i>E</i> / <i>Z</i> / alcane conversion
1	MeOH	3 h	80 / 20 89 %	40 / 60 84 %
2	MeOH	24 h	95 / 5 > 99 %	29 / 60 / 11 > 99 %
3	EtOH	3h	50 / 50 67 %	20 / 57 / 23 63 %
4	EtOH	24 h	70 / 23 / 7 79 %	33 / 30 / 37 > 99 %
5	iPrOH	3 h	38 / 62 31 %	20 / 80 86 %
6	iPrOH	24 h	54 / 5 / 41 98 %	53 / 10 / 37 89 %

Tableau III-3 : Résultats obtenus pour l'hydrogénation du diphenylacétylène en faisant varier le solvant

Si dans l'ensemble les rendements sont bons, on remarque une diminution de celui-ci lorsque la taille de l'alcool augmente. Sur les expériences menées pendant 3 heures, on remarque un changement drastique des ratios *E* / *Z* en fonction du solvant, s'inversant même dans le cas de HCo(PMe₃)₄, passant de l'alcène *E* majoritaire à l'alcène *Z* (entrées 1 et 5). Dans le cas de HCoN₂(PPh₃)₃ on observe une augmentation du ratio en faveur de l'isomère *Z* lorsqu'on passe du MeOH à l'iPrOH. Cependant, lorsqu'on travaille dans l'EtOH, on observe la formation de l'alcane, laissant penser que dans l'éthanol, le complexe va avoir tendance à

effectuer une deuxième réduction sur l'alcène plutôt que de s'arrêter sur l'alcyne. On peut supposer une plus grande réactivité du complexe lorsqu'il est dans EtOH, mais cela reste encore à prouver.

Lors des expériences sur 24 heures, on observe la formation de l'alcane pour les deux complexes lorsqu'on travaille dans l'EtOH et encore plus avec l'iPrOH. On remarque que proportionnellement à la formation de l'alcane, on a une inversion de ratio *E* / *Z* et ce peu importe le complexe utilisé. Cela s'explique par le fait que seulement l'alcène de configuration *Z* est réduit ce qui fait que la quantité d'alcène *E* ne varie pas en fonction du temps tandis que l'isomère *Z* est consommé pour donner l'alcane.

Pour montrer l'importance du solvant nous avons également effectué des expériences dans d'autres solvants que les alcools. Le tableau III-4 résume les résultats obtenus avec la réduction du diphenylacétylène, utilisant $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ comme catalyseur pour une durée de réaction de 3 heures.

Entrée	Solvant	Conversion	E / Z / alcane
1	Toluène (3 h)	-	-
2	Toluène (24 h)	-	-
3	H ₂ O	-	-
4	CF ₃ CH ₂ -OH	50 %	92 / 8
5	HFIP	68 %	81 / 12 / 7
6	<i>t</i> BuOH	88 %	16 / 82 / 2
7	EtSH	-	-
8	Oléylamine	85 %	50 / 17 / 33

Tableau III-4 : Résultats obtenus pour l'hydrogénation du diphenylacétylène dans divers solvants avec $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Lorsque l'on travaille dans le toluène, uniquement l'alcyne de départ est observé, même au bout de 24 heures (entrées 1 et 2), montrant l'importance d'un solvant protique afin de fournir l'hydrogène nécessaire à la réduction. Cependant, dans l'eau aucune trace d'alcène n'est observée, laissant penser à une dégradation du complexe en milieu aqueux (entrée 3).

En revanche, on retrouve bien le produit issu de l'hydrogénation dans les solvants de type alcool, donnant des rendements modérés à bon avec le trifluoroéthanol, l'héxafluoroisopropanol (HFIP) et le terbutanol. L'utilisation d'un alcool fluoré (plus réactif

au niveau de la liaison O-H) ne permet pas d'obtenir de meilleur rendement. En revanche, cela conduit à une forte isomérisation de l'alcène formé, passant de l'alcène *Z* majoritaire pour EtOH (Tableau III-3, entrée 3) à l'alcène *E* avec CF₃-OH (Tableau III-3, entrée 4). On remarque aussi l'absence de formation de l'alcane, dû au fait que l'isomérisation est largement favorisée face à la sur-réduction, donnant l'isomère *E*, non réductible dans nos conditions. Les résultats sont similaires avec HFIP, montrant une inversion du ratio *E* / *Z* entre l'alcool fluoré et non fluoré. Le *t*BuOH, très encombré, reste dans la logique des résultats obtenus avec les ligands encombrés, à savoir la formation de l'alcène *Z* majoritairement. Aucun produit n'est formé lorsqu'on travaille avec un thiol (entrée 7), qui est très coordinant et empoisonne le catalyseur comme cela a déjà été montré dans les travaux de Dong et Zhang.

En voulant essayer de travailler dans le solvant possédant la plus longue chaîne carbonée disponible au laboratoire, nous avons utilisé l'oléylamine (C₁₈), où la fonction amine peut jouer le rôle de donneur d'hydrogène (entrée 8). Il en résulte une bonne conversion ainsi qu'un ratio *E* / *Z* / alcane montrant que l'isomère *Z* formé est rapidement sur-réduit en alcane. Ces résultats tendent à montrer que l'utilisation de chaînes carbonées linéaires permet la réduction totale de l'alcyne au bout de 3 heures (EtOH, oléylamine) alors que ce phénomène est beaucoup moins rapide lorsqu'on travaille avec des chaînes ramifiées (*i*PrOH, *t*BuOH), induisant une gêne stérique plus importante sur le complexe de cobalt.

Enfin, pour aller encore plus loin et démontré la robustesse du système, nous avons essayé de réaliser une expérience dans les mêmes conditions que précédemment en utilisant comme solvant du pastis (Ricard commercial). Le rendement obtenu est faible (34 %), sûrement dû à la présence d'eau dans le solvant, mais le ratio *E* / *Z* / alcane est de 19 / 69 / 12, ce qui reste proche de celui obtenu avec EtOH.

c) Effet de la quantité de borazane sur la sélectivité de la réaction

Dans nos expériences précédentes nous travaillions avec 1,1 équivalent de borazane. Or, 1 mole de borazane est capable de libérer 3 moles de dihydrogène. Ainsi, contrôler sa concentration dans le milieu revient à contrôler la quantité de dihydrogène présent dans le système. Pour comprendre l'impact de cette concentration sur la sélectivité de la réaction nous avons décidé de travailler dans l'EtOH, qui est le solvant le plus « propre » parmi les trois principaux testés. Le complexe HCoN₂(PPh₃)₃ a été utilisé, toujours avec le diphenylacétylène et à 50 °C sur des durées de réaction de 3 heures et 24 heures afin de ne faire varier qu'un seul

paramètre. Les résultats en fonction du nombre d'équivalent de borazane sont rapportés dans le tableau III-5.

Durée	0,3 équiv. <i>E / Z / alcane</i> conversion	0,6 équiv. <i>E / Z / alcane</i> conversion	1,1 équiv. <i>E / Z / alcane</i> conversion	1,5 équiv. <i>E / Z / alcane</i> conversion
3 heures	12 / 88 50 %	22 / 65 / 13 69 %	21 / 57 / 22 63 %	30 / 45 / 25 76 %
24 heures	13 / 83 / 4 > 99 %	27 / 55 / 18 92 %	33 / 29 / 37 > 99 %	31 / 27 / 41 > 99 %

Tableau III-5 : Résultats obtenus pour l'hydrogénation du diphénylacétylène dans EtOH avec $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ en fonction de la quantité de borazane.

On remarque une corrélation directe entre la concentration en borazane et la sélectivité de la réaction ainsi que sur la formation de l'alcane. En effet, lorsqu'on travaille sur une durée de réaction de 3 heures, l'alcane n'est pas observé en présence de 0,3 équivalents de borazane (< 1 %) mais dès qu'on augmente la quantité de dihydrogène dans le milieu l'alcane peut représenter jusqu'à 25 % des produits formés (à 1,5 équivalents de borazane). C'est la formation de cet alcane qui fait diminuer le ratio *E / Z*, l'isomère *Z* étant consommé durant la sur-réduction. Cela se remarque bien lors du passage de 0,6 à 1,1 équivalent, la proportion d'isomère *E* ne change pas tandis que celle de l'alcane augmente de manière symétrique à la diminution de la proportion d'alcène *Z*. La superposition des spectres RMNs permet de rendre compte de l'évolution du système en fonction de la concentration en borazane (Figure III-17).

Pour les réactions sur 24 heures, le même constat s'applique. Les rendements sont meilleurs du fait du temps de chauffage plus long, et l'alcane représente jusqu'à 41 % des produits dans les conditions avec 1,5 équivalents de borazane.

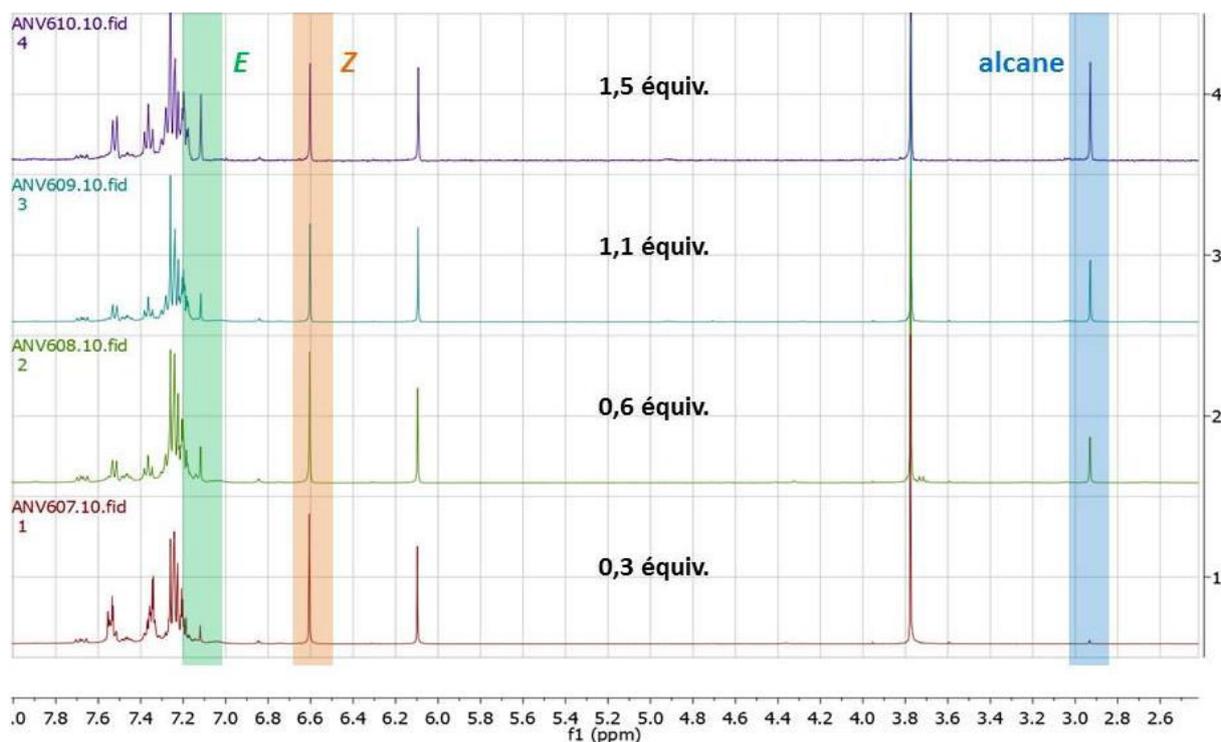


Figure III-17 : Superposition des spectres RMNs issus de l'hydrogénation sur 3 heures du diphenylacétylène en fonction de la concentration en borazane dans le milieu.

L'ensemble de ces résultats reste cohérent et permet de montrer qu'il est possible de contrôler, en fonction de différents paramètres, la sélectivité de la réduction de la triple liaison dans le cas du diphenylacétylène. Pour élargir le catalogue des alcynes que notre système peut réduire nous avons réalisé d'autres expériences en changeant la nature de l'alcyne.

d) Extensions à d'autres alcynes autres réactivités

Pour montrer que nos conditions d'hydrogénations sont applicables à d'autres substrats que le diphenylacétylène nous avons donc testé d'autres alcynes avec différents groupements fonctionnels. Etant donné que la formation de l'isomère *E* est plus intéressante d'un point de vue synthèse (les méthodes pour l'obtention de l'isomère *Z* étant nombreuses) nous nous sommes placés dans les conditions favorisant l'accès à cet isomère. Pour cela nous avons travaillé sur des durées de réaction de 24 heures dans le méthanol avec les deux complexes de cobalt $\text{HCo}(\text{PMe}_3)_4$ et $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$. De plus, pour rester dans des conditions semblables à précédemment nous avons étudiés des alcynes portant au moins un substituant aromatique. Les résultats sont résumés dans la figure III-18.

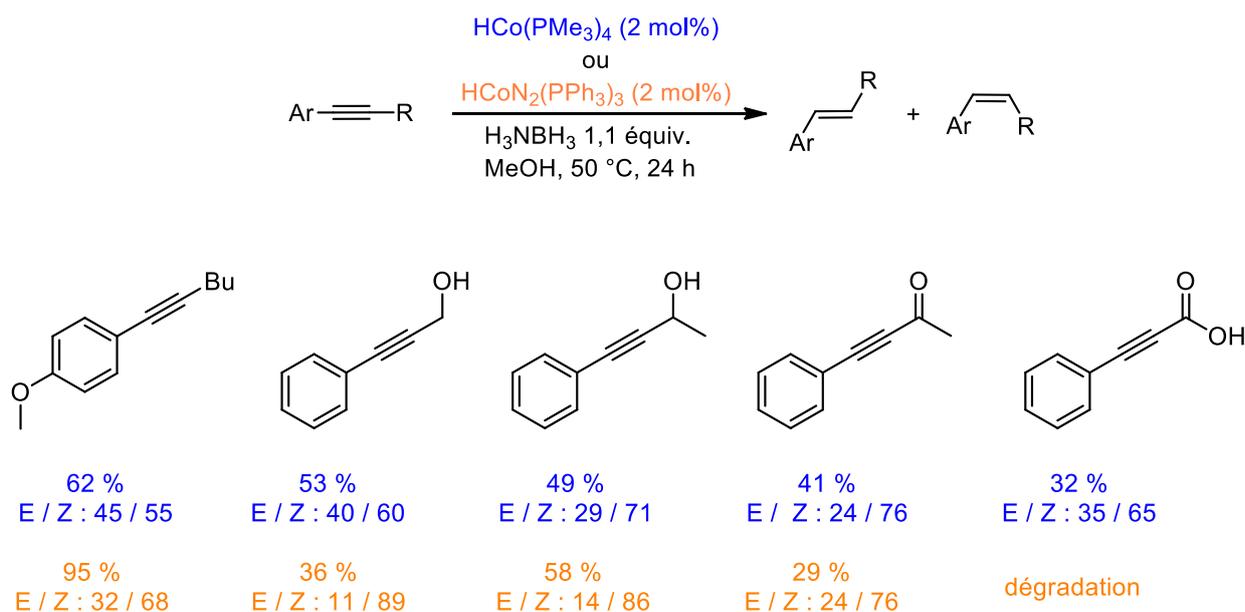


Figure III-18 : Hydrogénations de différents alcynes avec $\text{HCo(PMe}_3)_4$ et $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Les rendements obtenus sont modérés et dans tous les cas, l'alcène Z est le produit majoritaire, cependant, aucune trace de l'alcane n'est observée. Dans le cas du substituant butyle, on peut penser que la gêne stérique engendrée par la chaîne carbonée défavorise l'interaction entre le complexe et l'alcène formé, expliquant le faible taux d'isomérisation. En revanche, pour les substrats comportant des oxygènes, une coordination avec le cobalt est envisageable, désactivant ainsi le complexe, ce qui explique les rendements moyens et le ratio *E / Z* donnant majoritairement la configuration Z car le complexe n'est plus capable de venir isomériser l'alcène formé une fois désactivé.

Il est intéressant de noter que dans le cas de l'aldéhyde, uniquement l'alcool issu de la réduction est observé, et ce même lorsque la triple liaison n'est pas réduite. Ainsi, la réduction de l'aldéhyde est favorisée par rapport à celle de l'alcyne. En revanche, l'acide n'est pas réduit et le réactif de départ est récupéré majoritairement lorsqu'on utilise le complexe $\text{HCo(PMe}_3)_4$ tandis qu'avec le $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ on observe une dégradation du réactif, donnant un mélange complexe à analyser, ne comportant ni les traces de l'alcène ni de l'alcane.

En se basant sur les résultats obtenus avec l'aldéhyde nous avons voulu savoir s'il était possible de réduire différents substrats comportant cette fonction. Nous avons pour cela étudié différents aldéhydes et cétones, les résultats sont présentés sur la figure III-19.

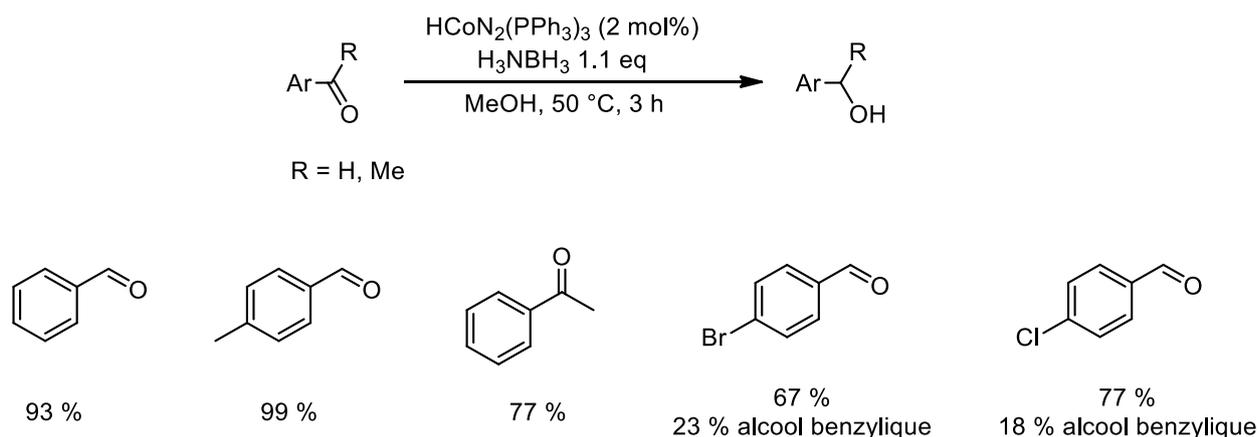


Figure III-19 : Hydrogénations de différents aldéhydes et cétone avec $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Les rendements obtenus sont bons peu importe le substituant présent sur l'aromatique (H, méthyl, halogène) y compris dans le cas de la cétone. Cependant, lors de nos expériences avec les benzaldéhydes substitués en *para* par un halogène, nous avons observé la formation de l'alcool benzylique, issu de la réduction de l'aldéhyde en alcool et de la déshalogénation de l'aromatique. Il existe quelques exemples dans la littérature d'activations de liaisons C-X (avec X = Cl, Br) par des complexes de cobalt. On peut citer les travaux de Sun sur l'hydrodéchloration catalytique d'héxachlorobenzènes.¹⁷⁸ Il utilise pour cela un cobalt de degré d'oxydation zéro ($\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$) en présence de méthanoate de sodium. Le groupe de Gosmini a travaillé sur des réactions de couplage au cobalt où un complexe de CoBr_2 est réduit in situ par du manganèse pour donner le CoBr , capable de réaliser l'insertion C-Br et effectuer ainsi des couplages aryle-benzyle.¹⁷⁹ Il n'existe cependant aucun exemple montrant l'utilisation du borazane pour ce genre de réactivité.

Nous avons donc décidé d'essayer notre procédé sur différents substrats halogénés, en essayant d'activer des liaisons C-Br. Les résultats sont présentés sur la figure III-20.

¹⁷⁸ Li, J.; Li, X.; Wang, L.; Hu, Q.; Sun, H. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 6660-6666.

¹⁷⁹ Pal, S.; Chowdhury, S.; Rozwadowski, E.; Auffrant, A.; Gosmini, C. *Adv.Synth. Catal.* **2016**, 358, 2431-2435.

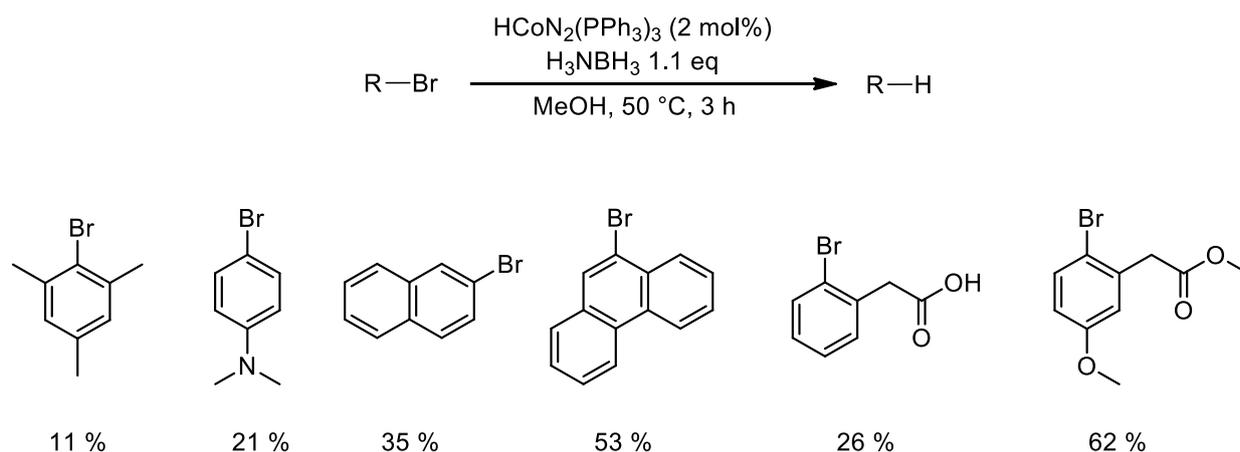


Figure III-20 : Déshalogénations de différents substrats avec $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Les rendements restent faibles à modérés, mais la réaction de déshalogénéation a bien lieu sur les différents composés bromés. Encore une fois, la fonction acide n'est pas réduite, et il en est de même pour la fonction ester. Dans tous les cas, seul le réactif et le produit déshalogéné sont obtenus, aucun autre sous-produit n'est observé. Une étude plus approfondie est nécessaire afin de bien établir le mécanisme réactionnel et de mieux comprendre le procédé de déshalogénéation. Cependant il s'agit du premier exemple de déshalogénéation d'aromatique catalysée avec du cobalt en présence de borazane.

e) Hydrogénation avec le dihydrogène moléculaire

Etant donné les bons résultats obtenus sur l'hydrogénation du diphenylacétylène avec le borazane nous avons voulu savoir si cela marcherait également en utilisant le dihydrogène moléculaire. Nous voulions savoir si nos complexes facilement synthétisables seraient capables d'effectuer cette réduction, comparativement aux travaux de Fout et de ceux de Dong et Zhang, qui utilisent des ligands demandant plusieurs étapes de synthèse. Pour cela nous avons travaillé dans le toluène à 120 °C sous 30 bars de H_2 sur une durée de 16 heures. Ces conditions sont celles utilisées par Beller pour les hydrogénations avec les nanoparticules supportées, mais nous avons décidé de travailler avec celles-ci afin de pouvoir comparer la réactivité des complexes face aux nanoparticules (voir partie suivante). Nous avons utilisé les complexes de Co(0) et Co(I) portant les ligands PMe_3 . Les résultats sont rapportés sur la figure III-21.

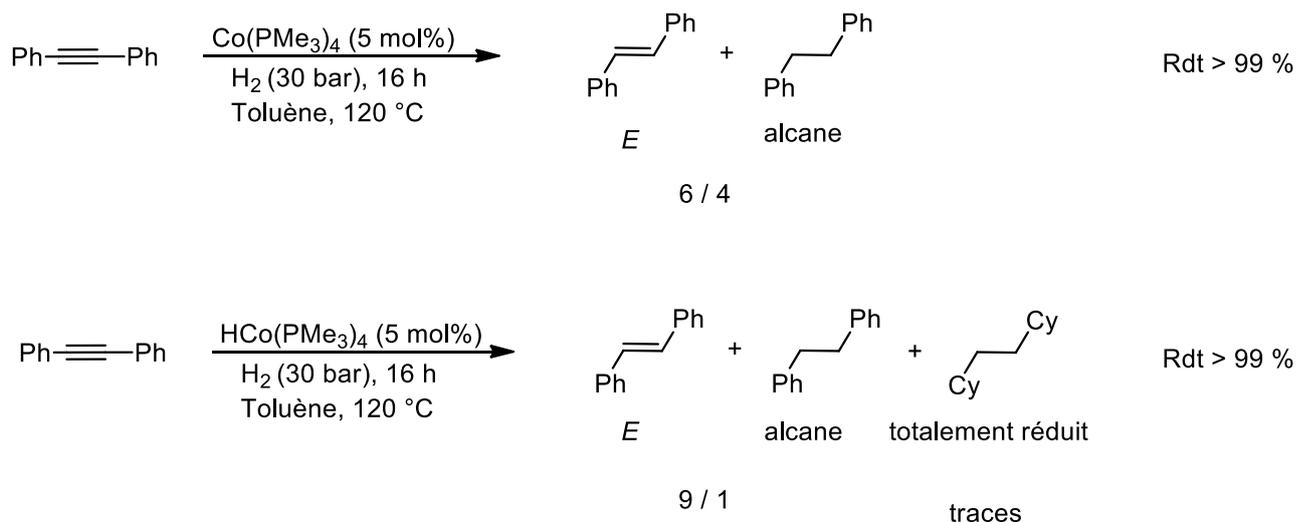


Figure III-21 : Résultats des hydrogénations sous 30 bars de H₂ avec les complexes triméthylphosphines.

Les rendements obtenus sont quantitatifs et on remarque uniquement la présence de l'alcène *E* ainsi que l'alcane, et dans le cas du complexe hydrure, également des traces du phényle réduit en cyclohexyle. L'absence de l'isomère *Z* s'explique par la possible isomérisation et également la consommation de celui-ci pour former l'alcane.

Ces travaux restent très préliminaires, et l'optimisation du système (afin d'obtenir uniquement l'alcène et non l'alcane par exemple), ainsi que des essais sur d'autres alcynes et groupements fonctionnels restent encore à faire. Il est à noter que lorsque la réaction est effectuée dans des conditions similaires aux réactions de transfert d'hydrogène (MeOH, 50 °C, 24 heures) en utilisant non pas le borazane mais un ballon de dihydrogène, aucune trace d'alcène n'est observée, montrant l'importance d'une certaine pression dans le système pour permettre l'hydrogénation.

Nous montrons une fois de plus l'efficacité de notre système basé sur l'utilisation de complexes facilement accessibles, que ce soit sur les réactions d'hydrogénation *via* transfert d'hydrogène ou en utilisant le dihydrogène moléculaire. Cela permet d'ouvrir le champ des possibilités quant à l'utilisation de complexes plus simples, accessibles et peu onéreux, permettant de s'affranchir de ligands chers ou difficiles à synthétiser.

2) Conclusion

Dans cette partie nous avons montré qu'il était possible, à partir de différents complexes de cobalts, de réaliser des réactions de transfert d'hydrogène avec le borazane comme source de dihydrogène. Nous avons mis en avant l'importance de la gêne stérique engendrée par les ligands présents sur les complexes de cobalt. Ainsi, en travaillant avec des complexes encombrés, on favorise la formation d'un alcène de configuration *Z*, tandis que lorsqu'on travaille avec des ligands moins volumineux, on procède à une isomérisation de cet alcène, donnant au final l'isomère *E* majoritairement.

Nous nous sommes ensuite focalisés plus en détails sur les paramètres de la réaction en nous basant sur deux de ces complexes, à savoir $\text{HCo}(\text{PMe}_3)_4$ et $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$, qui sont opposés au niveau des résultats, le premier favorisant l'isomérisation contrairement au second. Grâce à cette étude nous avons pu mettre en avant le rôle du solvant et de la concentration du borazane sur la sélectivité de la réaction. En effet, le solvant intervenant dans le mécanisme *via* une complexation avec le catalyseur, en changeant la taille de ce solvant nous changeons le paramètre de gêne stérique autour du métal et donc la sélectivité. Il en est de même pour la concentration en borazane, celui-ci étant le donneur de dihydrogène, en diminuant la concentration on évite la sur-réduction de l'alcyne en alcane. A l'inverse, lorsque celui-ci est mis en excès, la réaction tend vers la production de l'alcane à partir de l'isomère *Z*, donnant ainsi un mélange d'alcane et d'alcène *E* majoritaires.

Durant l'étude de ces réactivités sur différents composés, nous nous sommes aperçu qu'il était également possible de réduire des aldéhydes et cétones sélectivement vis-à-vis des acides et ester, qui eux ne sont pas réduits. De plus, en présence d'une liaison C-X (X = Cl, Br) sur un aromatique, nous sommes capable de déshalogéner le substrat en présence de $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ et de borazane, ce qui constitue une première dans le domaine des déshalogénations catalysées au cobalt.

Cependant, une optimisation reste nécessaire afin d'améliorer les rendements globaux de ces réactivités, et il serait intéressant d'élargir le champ des possibilités en travaillant non plus sur des alcynes ou carbonyles aromatiques mais également sur des substrats aliphatiques. De plus, étant donné qu'il est possible de réduire les cétones, et donc de former un centre stéréogène, l'utilisation de ligands chiraux pourrait permettre le contrôle de la

stéréosélectivité de la réaction d'hydrogénation, donnant ainsi à un nouvel accès vers des réactions de transfert d'hydrogène chirales.

Un autre aspect qui n'a pas été abordé durant ces travaux en catalyse homogène est la déshydrogénation du borazane. En effet, il a récemment été montré que des complexes de cobalt(I) de type hydrure pouvaient effectuer de façon efficace cette réaction, pouvant libérer jusqu'à 2 moles de H₂ par mole de NH₃BH₃.¹⁸⁰ La présence de l'hydrure sur le complexe métallique permet l'activation du borazane comme montré dans la Figure III-22.

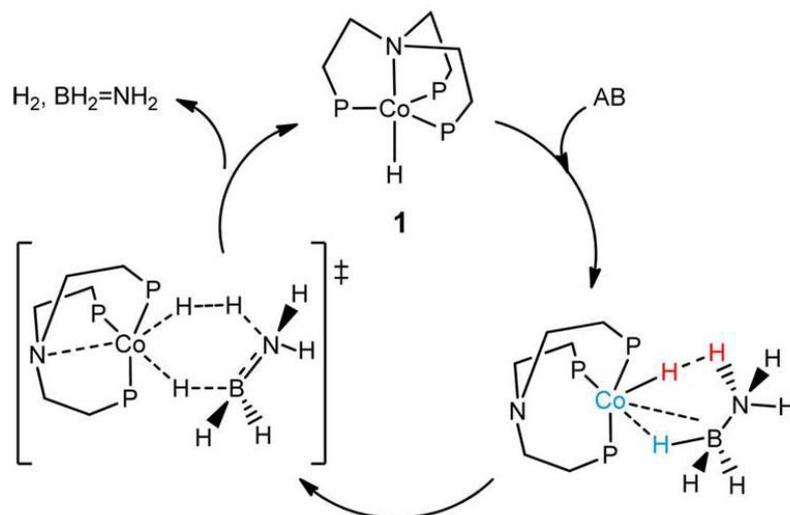


Figure III-22 : Mécanisme proposé pour la déshydrogénation du borazane par un complexe hydrure de cobalt.

Ces résultats montrent qu'il serait tout à fait envisageable d'obtenir le même type de réactivité avec nos complexes. Ainsi, en plus d'effectuer des réactions de transferts d'hydrogène et d'hydrogénations avec le H₂ moléculaire, nous pourrions élargir le champ des possibilités de nos catalyseurs à la déshydrogénation de composés de type amino-boranes.

¹⁸⁰ Todisco, S.; Luconi, L.; Giambastiani, G.; Rossin, A.; Peruzzini, M.; Golub, I. E.; Filippov, O. A.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4296-4307.

II- CATALYSE HETEROGENE : HYDROGENATIONS AVEC LES NANOPARTICULES DE COBALT

INTRODUCTION

1) Généralités

Avec une demande croissante pour des transformations organiques basées sur le concept de la chimie verte, le développement de systèmes réactionnels utilisant la catalyse hétérogène a été très étudié. En effet, ce type de catalyse permet d'envisager des procédés avec de nombreux avantages en vue d'applications durables, tels que la facilité de séparation avec le milieu réactionnel et la réutilisabilité.

Les nanoparticules métalliques offrent une alternative intéressante pour la catalyse grâce à leur ratio surface/volume, permettant l'utilisation d'une faible charge catalytique pour réagir. Durant les dernières décennies, de nombreux métaux sous forme de nanoparticules ont été utilisés pour effectuer des hydrogénations. Parmi eux on peut citer le palladium¹⁸¹, le platine¹⁸² et l'or.¹⁸³ Même si ces métaux permettent de bons résultats, leurs prix rend leurs utilisations très limitées et non applicables pour une application à échelle industrielle.

On trouve dans la littérature des exemples de catalyseurs à base de nanoparticules de fer et de cobalt. Pour le fer, le groupe de De Vries a étudié l'hydrogénation d'alcynes et d'alcènes sous pression de dihydrogène à température ambiante, donnant dans la plupart des cas la réduction totale des composés en alcane.¹⁸⁴ Le groupe de Breit a fonctionnalisé des feuillets de graphène avec des nanoparticules de fer pour l'hydrogénation d'alcène, permettant de réutiliser le catalyseur.¹⁸⁵ Si ces deux systèmes permettent d'effectuer de façon efficace des hydrogénations avec un très faible coût de revient par rapport aux métaux nobles, ils restent

¹⁸¹ Kidambi, S.; Dai, J.; Li, J.; Bruening, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2658-2659.

¹⁸² Li, X.; Li, G.; Zang, W.; Wang, L.; Zhang, X. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3290.

¹⁸³ Mitsudome, T.; Kiyotomi Kaneda, K. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2636.

¹⁸⁴ Phua, P. H.; Lefort, L.; Boogers, J. A. F.; Tristany, M. de Vries, J. G. *Chem. Commun.* **2009**, 3747-3749.

¹⁸⁵ Stein, M.; Wieland, J.; Steurer, P.; Toelle, F.; Muelhauptand R.; Breit, B. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 523-527.

très sensibles aux traces d'oxygène et d'eau, demandant de travailler dans des conditions très contrôlées et limitant ainsi les applications à grandes échelles.¹⁸⁶

Les nanoparticules de cobalt quant à elles trouvent des applications autant dans les réactions d'hydrogénations utilisant le H₂ moléculaire que dans les réactions de transfert d'hydrogène. La partie suivante présente différents exemples en fonction du type d'hydrogénation.

2) Hydrogénations avec les nanoparticules de cobalt

a) Hydrogénations avec H₂

Dans la littérature on trouve essentiellement des exemples d'hydrogénations utilisant des nanoparticules greffées sur un support. En général, l'activité de ces catalyseurs est contrôlée, en plus de leur taille et de leur forme, par leur interaction avec ce support. La modification de la surface de ce support permet de modifier la sélectivité et l'activité du système. Se basant sur ces propriétés, le groupe de Beller a récemment étudié l'utilisation de nanoparticules de cobalt greffées sur un support de silice et en présence de phénantroline.¹⁸⁷

Dans cette étude ils ont montré que les nanoparticules possédaient une grande activité et sélectivité vis-à-vis de la semi-réduction des alcynes internes et terminaux. Pour cela, ils ont travaillé sous pression de dihydrogène (30 - 40 bars) dans l'acétonitrile à des températures allant de 90 °C à 150 °C et sur une durée allant de 8 heures à 16 heures (Figure III-23).

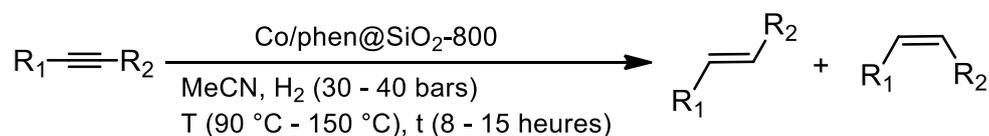


Figure III-23 : Réaction d'hydrogénation effectuée par le groupe de Beller sur différents alcynes

Dans l'ensemble des alcynes testés, de bonnes conversions sont obtenues, avec comme produit majoritaire l'isomère Z, montre la sélectivité de la réaction. De plus, l'alcane

¹⁸⁶ Hudson, R.; G.; Osako, T.; Yamada, Y. M. A.; Li, C. J.; Uozumi, Y.; Moores, A. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2141-2148.

¹⁸⁷ Chen, F.; Kreyenschulte, C.; Radnik, J.; Lund, H.; Surkus, A. E.; Kathrin Junge, K.; Beller, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1526-1532.

correspondant n'est observé qu'à l'état de traces et ce même lorsque l'alcène est mis dans les mêmes conditions réactionnelles que l'alcyne.

Cependant, il est important de noter que la structure cristalline des nanoparticules n'a pas pu être identifiée par les méthodes de diffraction mais qu'en revanche des couches d'oxydes sont présentes en surface du catalyseur (formant CoO et CO_3O_4). De plus, lorsque les nanoparticules sont lavées avec HCl afin d'éliminer les couches d'oxydes, ne laissant plus que le métal au degré d'oxydation zéro (analyses par diffraction aux rayons-X), l'activité du catalyseur diminue grandement ainsi que la sélectivité en faveur de l'alcène Z, montrant l'importance des couches d'oxydes dans le processus d'hydrogénation.

Durant nos travaux sur les réactions d'hydrogénation avec H_2 nous nous sommes intéressés aux résultats de Beller et avons travaillé dans les mêmes conditions afin de comparer nos nanoparticules, en suspension et passivées par l'oléylamine, à celle supportées et dopées avec la phénantroline.

b) Transfert d'hydrogène avec NH_3BH_3

On trouve très peu d'exemples dans la littérature sur les réactions d'hydrogénations *via* transfert d'hydrogène du borazane. Parmi eux on peut citer les travaux sur les nanoparticules de rhodium, utilisant comme source d'hydrogène le diméthylamino-borane ($\text{Me}_2\text{NH-BH}_3$) pour la réduction de différents groupes fonctionnels,¹⁸⁸ ainsi que l'utilisation de nanoalliages de NiPd pour l'hydrogénation de composés nitros et nitriles avec le borazane.¹⁸⁹ Il n'existe à ce jour qu'un seul exemple rapporté de l'utilisation d'un métal non-noble pour les réactions de transfert d'hydrogène avec le borazane, il s'agit des travaux du groupe de Li, utilisant des nanoparticules de cobalt greffées sur un support de nitrure de carbone.¹⁹⁰ Grâce à ce système, plusieurs groupements fonctionnels ont pu être réduits, incluant des alcènes, nitroarènes, cétones, imines et aldéhydes avec de très bons rendements sur des temps très courts (de 5 à 30 minutes) et en utilisant l'eau comme solvant.

¹⁸⁸ Jaska, C. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2698-2699. (b) Sloan, M. E.; Staubitz, A.; Lee, K.; Manners, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 672-675.

¹⁸⁹ Göksu, H.; Ho, S. F.; Metin, Ö.; Korkmaz, K.; Garcia, A. M.; Gültekin, M. S.; Sun, S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1777-1782.

¹⁹⁰ Zhao, T. J.; Zhang, Y. N.; Wang, K. X.; Su, J.; Wei, X.; Li, X. H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 102736-102740.

Li propose un mécanisme faisant intervenir un processus d'hydrogénation avec un transfert direct des deux hydrogènes sur l'insaturation, générant une espèce Co(II) intermédiaire (Figure III-24).

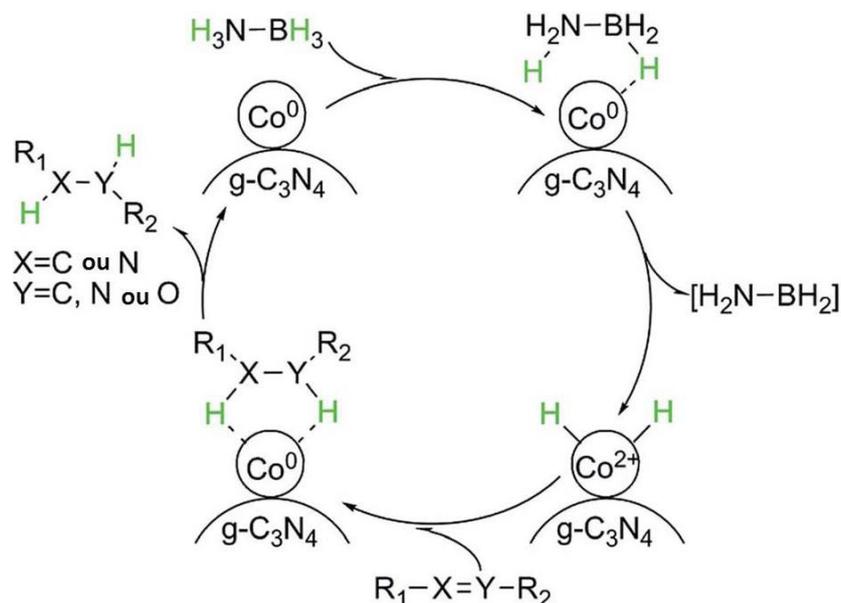


Figure III-24 : Mécanisme de transfert d'hydrogène proposé par Li.

Afin de prouver ce mécanisme, des expériences sur le borazane seul ont été réalisées. Dans ce cas, seulement 14 % de borazane est décomposé lorsque celui-ci est mis en présence du catalyseur, alors qu'avec un substrat insaturé introduit dans le milieu réactionnel, le pourcentage de décomposition du borazane est de 25 % (prouvé par RMN ^{11}B). Selon l'auteur, cela prouve que ce n'est pas le dihydrogène, qui peut être libéré dans le milieu *via* cette décomposition, qui réagit mais qu'il s'agit bien d'un transfert d'hydrogène entraînant la réduction du substrat. D'ailleurs, lorsque le composé insaturé est laissé sous 1 bar de dihydrogène pendant 12 heures, aucune trace du produit réduit n'est observée.

Cependant, l'hydrolyse du borazane en milieu aqueux est une réaction très décrite dans la littérature, notamment dans le cas des nanoparticules de cobalt.¹⁹¹ Nous avons donc voulu savoir si dans nos conditions nous étions capable de i) déshydrogéner le borazane ii) réaliser des réactions de transfert d'hydrogène avec nos nanoparticules de cobalt et ainsi comparer nos résultats avec ceux obtenues par le groupe de Li.

¹⁹¹ Demirci U. B.; Miele, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6872-6885. (b) Hu, J.; Chen, Z.; Li, M.; Zhou, X.; Lu, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13191-13200. (c) Liu, P.; Gu, X.; Kang, K.; Zhang, H.; Cheng, J.; Su, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 10759-10767.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1) Hydrogénation avec de dihydrogène moléculaire

a) Premiers résultats

Comme dit précédemment, nos travaux sont fortement inspirés de ceux de Beller avec les nanoparticules de cobalt supportées. L'idée dans un premier temps a été de comparer notre système au sien, en utilisant non pas des nanoparticules greffées sur un support mais en solution sous forme de suspension.

Dans ses expériences, Beller travaille dans l'acétonitrile à 120 °C avec une charge catalytique de 1 mol%. Durant nos essais, nous travaillons dans le toluène qui est le solvant dans lequel nos nanoparticules sont mises en suspension. De plus, nous avons évalué, notre charge catalytique (quantité de cobalt disponible pour la catalyse) à 0,02 mol%, en prenant en compte la concentration des suspensions, le volume injecté dans le milieu réactionnel ainsi que le surfactant. En mimant quasiment les conditions expérimentales, nous avons comparé la réduction du diphénylacétylène et le résultat est rapporté sur la figure III-25.

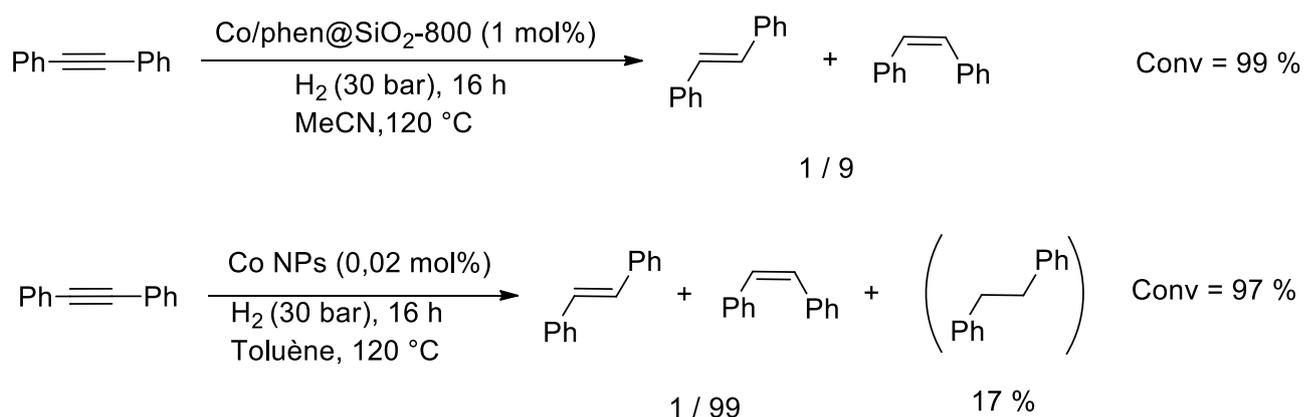


Figure III-25 : Hydrogénation du diphénylacétylène dans les conditions similaires à celles de Beller.

On obtient des rendements similaires, mais une sélectivité largement supérieure, passant de d'un ratio *E* / *Z* de 1 / 9 à 1 / 99. De plus, nous obtenons cette meilleure sélectivité en travaillant avec une charge catalytique 50 fois inférieure à celle utilisée par Beller. Il y a tout de même formation de l'alcane (17 %), due à la sur-réduction de l'alcène *Z* formé.

b) Optimisation

Forts de nos résultats préliminaires, nous avons voulu optimiser la réduction en essayant de diminuer la température, le temps de réaction et la pression de dihydrogène. Le tableau III-6 montre les résultats obtenus.

Entrées	Température	Temps	Pression	Conversion	Ratio <i>E / Z</i>	% alcane
1	120 °C	16 h	10 bars	90 %	1 / 99	7 %
2			20 bars	99 %	5 / 95	15 %
3 (conditions standards)			30 bars	99 %	1 / 99	17 %
4		1 h	30 bars	99 %	4 / 96	3 %
5	t. a.	16 h	30 bars	10 %	4 / 96	< 1 %
6		72 h	30 bars	58 %	5 / 95	6 %

Tableau III-6 : Hydrogénations à température ambiante et sous une pression de 10 bars de H₂.

Pour les travaux à 120 °C, les rendements obtenus sont bons (> 90 %), en revanche, lorsque la réaction n'est pas chauffée, les rendements diminuent grandement (jusqu'à 10 % pour la réaction sur 16 heures). Il semble que la température ait un plus grand impact sur la réaction que la pression de dihydrogène. En effet, lorsque la réaction est chauffée à 120 °C mais à des pressions plus faibles, on observe des résultats similaires, que ce soit à 10 bars (entrée 1) ou 20 bars (entrée 2). De plus, on forme moins d'alcane à des pressions plus faibles (7 % à 10 bars contre 17 % à 30 bars). Les sélectivités sont toujours bonnes montrant l'efficacité de nos nanoparticules dans le contrôle du processus d'hydrogénation.

Il est intéressant de noter que nos nanoparticules étant magnétiques, une grande quantité se retrouve sur l'aimant de la réaction, et nous avons essayé d'effectuer une réaction d'hydrogénation en réutilisant l'aimant (couvert de nanoparticules) dans nos conditions standard (entrée 3 tableau III-6) afin de voir si il était possible que la très faible quantité de catalyseur sur l'aimant suffise à catalyser la réaction. Dans ces conditions nous avons obtenu un rendement de 25 % avec un ratio *E / Z* de 1 / 99. Si la sélectivité est une fois encore excellente, le faible rendement montre qu'une trop faible quantité de catalyseur ne suffit pas à

catalyser la réaction. De plus, l'aimant ayant été très brièvement exposé à l'air libre, les nanoparticules agglomérées dessus ont dû être légèrement oxydées, modifiant une partie de la surface active du catalyseur.

Pour expliquer la très bonne sélectivité observée durant les expériences, nous mettons en avant le rôle du surfactant, à savoir l'oléylamine. En effet, l'oléylamine possédant une longue chaîne carbonée (C₁₈), l'environnement autour de la surface se retrouve très encombré. Ainsi, si l'accès à la surface pour l'activation du H₂, qui est une petite molécule, se fait assez facilement, l'activation de l'alcène en vue d'isomériser la double liaison *Z* en *E* est rendue très difficile. Le fait que l'alcyne est plus riche en électron que l'alcène pourrait expliquer pourquoi on n'observe pas le phénomène de sur-réduction, qui demande une activation de l'alcène à la surface.

Récemment, le groupe de Rossi a mis en évidence le rôle d'un surfactant de type amine dans la réaction d'hydrogénation avec des nanoparticules d'or.¹⁹² Dans ce système, le surfactant n'est pas simplement vu comme une gêne stérique mais comme un second réactif aidant l'activation du dihydrogène de façon similaire à ce qui peut être observé avec des paires de Lewis frustrées (Figure III-26).

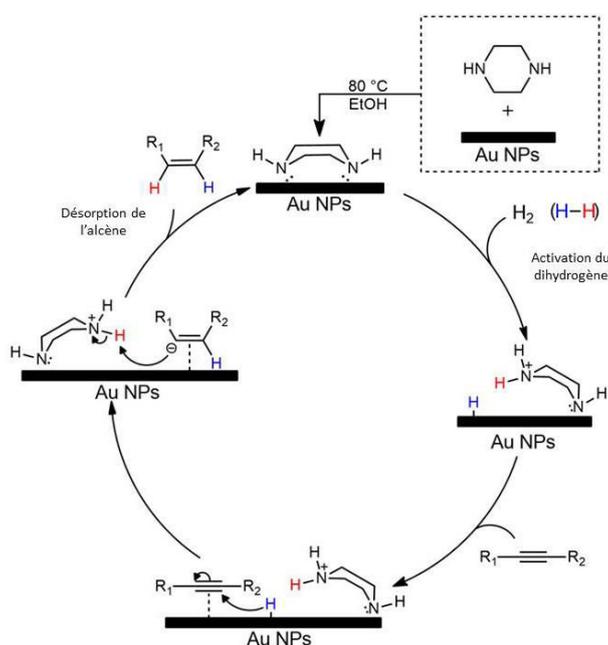


Figure III-26 : Mécanisme d'hydrogénation d'alcyne par activation du dihydrogène par les nanoparticules et le surfactant proposé par Rossi.

¹⁹² Fiorio, J. L.; Núria López, N.; Rossi, L. M. *ACS Catal.* **2017**, 7, 2973-2980.

Il est donc possible que l'oléylamine joue un rôle dans l'étape d'activation du dihydrogène, expliquant ainsi les bons rendements avec des charges catalytiques très faibles. Cependant des études sur le mécanisme exact en surface restent encore à faire, et des analyses théoriques sur la réactivité de la surface sont en cours. Changer la nature du surfactant pourrait aussi permettre de comparer l'activité de l'oléylamine avec un autre agent passivant (par exemple l'acide oléique, où la fonction amine est remplacée par une fonction acide).

c) Autres alcynes et groupements fonctionnels

Nous avons voulu savoir s'il était possible de réduire différents alcynes avec nos nanoparticules. Pour cela nous sommes restés dans les conditions identiques à celles de Beller (120 °C, toluène, 16 h) afin de pouvoir comparer nos résultats aux siens. Les résultats sont rapportés sur la figure III-27.

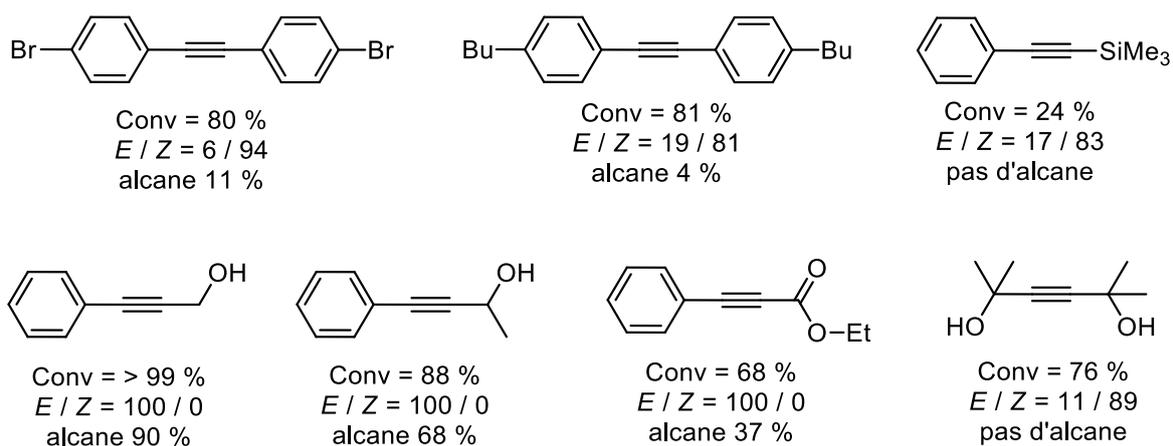


Figure III-27 : Différents alcynes testés pour l'hydrogénation avec les nanoparticules.

Les rendements sont dans l'ensemble bons, sauf dans le cas de l'alcyne substitué avec le SiMe₃. Si les résultats avec les diphényles substitués restent proches de ceux obtenus avec le diphénylacétylène, on observe la formation majoritaire de l'alcane dans le cas des alcynes aromatiques possédant un oxygène en position propargylique. Cela peut s'expliquer par le fait que l'oxygène peut se coordonner à la surface de la nanoparticule, facilitant l'accès à l'alcène et favorisant la sur-réduction. Cela se confirme par l'absence de l'alcène Z qui est totalement consommé pour donner le produit totalement réduit. En revanche, aucune trace d'alcane n'est observée lorsqu'on travaille avec l'alcyne possédant deux alcools tertiaires propargyliques et dans ce cas-là, l'alcène Z est majoritaire.

Lors de nos essais sur l'hydrogénation d'hétéroarènes, aucun produit réduit n'a été observé, montrant les limites du procédé. Nos nanoparticules étant uniquement passivées par l'oléylamine, lorsqu'un groupement possédant un oxygène ou un azote est présent dans le milieu réactionnel il est possible qu'il y ait un conflit entre l'oléylamine et ce groupement à la surface de la nanoparticule, libérant ainsi le surfactant et dénaturant le catalyseur.

Nous avons montré l'efficacité de notre système à réduire différents alcynes. Il reste encore à optimiser le protocole sur certains substrats afin de pouvoir réduire également d'autres groupes fonctionnels. En effet, la faible coordination du surfactant à la surface de la nanoparticule peut expliquer sa sensibilité vis-à-vis des substrats présentant des groupements fonctionnels coordinants (alcools, amines etc...). Il pourrait également être envisagé de changer de surfactant afin d'obtenir un nanocatalyseur plus stable. Des études visant à remplacer l'oléylamine (une fois les nanoparticules obtenues) par l'acide oléique sont en cours et devraient permettre d'avoir un agent passivant plus fortement coordonné (liaison covalente plutôt qu'une adsorption à la surface).

2) Réactions de transfert d'hydrogène nanocatalysées

Avec les résultats obtenus sur le dihydrogène moléculaire nous avons souhaité étudier les réactions de transfert d'hydrogène catalysés par nos nanoparticules. En effet, en couplant l'avantage de l'utilisation du borazane (sources propre et stable de dihydrogène) avec les avantages de la nanocatalyse (faible charge catalytique, réutilisation du catalyseur), nous pourrions envisager une synthèse propre, mettant en jeu des espèces ne générant aucun déchet et offrant un traitement simplifié (séparation des nanoparticules par aimantation et récupération du surnageant contenant les produits).

a) Déshydrogénation du borazane

Nous avons commencé par mettre en solution le borazane avec les nanoparticules afin de voir si la simple activation du donneur d'hydrogène par les nanoparticules permettrait de libérer le H₂ partiellement ou en totalité. Pour cela nous avons mis en place un système très simple composé d'une burette graduée remplie d'eau et d'un tuyau partant de notre réacteur,

contenant le catalyseur en suspension dans le toluène et le borazane, et arrivant au sommet de cette burette (Schéma III-2).

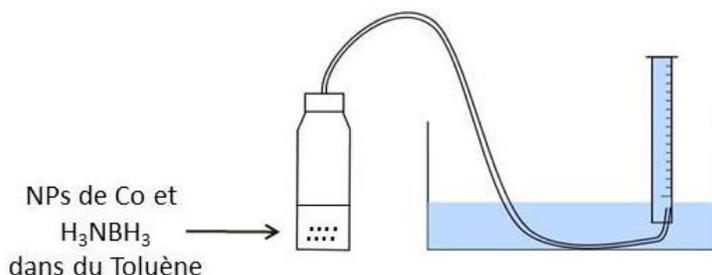


Schéma III-2 : Montage utilisé pour mesurer le volume de H₂ libéré par le borazane.

En mesurant le volume de gaz libéré on peut remonter à la quantité de H₂ libérée durant le processus. En supposant que le dihydrogène se comporte comme un gaz parfait on peut utiliser le volume molaire d'un gaz parfait à 20 °C qui est de 24,055 L.mol⁻¹ ainsi, 1 mmole de H₂ correspond à un volume de 24,055 mL.

En travaillant à température ambiante avec 0,55 mmoles de borazane et en agitant la solution durant 15 minutes, on obtient un volume de gaz libéré dans la burette de 38 mL. En utilisant le volume molaire on trouve 1,58 mmoles de H₂ libérées ce qui est très proche de la valeur théorique attendue pour une déshydrogénation totale (on doit avoir 3 moles de H₂ par mole de borazane soit 1,65 mmoles pour 0,55 mmoles de borazane).

On observe bien la déshydrogénation complète du borazane en seulement 15 minutes et sans nécessité de chauffer le mélange réactionnel. Le turn over frequency (TOF) de nos nanoparticules est estimé à 576 mol H₂/mol cat/h (en nous basant sur l'expérience précédente). Cela montre l'efficacité des nanoparticules à activer NH₃BH₃ et permet d'envisager l'utilisation de notre système afin de pouvoir libérer ce dihydrogène de manière efficace et rapide. Ces résultats sont en contradiction avec ce qui avait été montré par le groupe de Li sur les nanoparticules de cobalt greffées sur un support de nitrure de carbone. D'autant plus qu'en voulant augmenter le volume de H₂ libéré avec les mêmes quantités de catalyseurs, nous avons réussi à mettre en place un système libérant jusqu'à 350 mL de dihydrogène (à partir de 5 mmoles de borazane), montrant une fois encore l'efficacité du système sur plus grande échelle. Il s'agit à ce jour du seul exemple de déshydrogénation complète du borazane à partir de nanoparticules métalliques.

b) Premiers tests en catalyse

Afin de comparer l'utilisation des nanoparticules avec les complexes utilisés en catalyse homogène, nous avons effectué une expérience avec le diphenylacétylène dans les conditions similaires à celles utilisées précédemment avec le dihydrogène moléculaire.

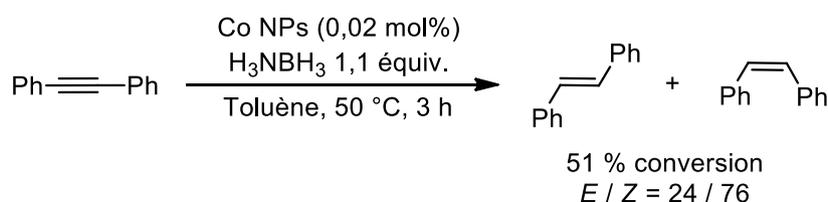


Figure III-28 : Hydrogénation du diphenylacétylène avec le borazane et les nanoparticules de cobalt.

La conversion obtenue est de 51 %, donnant majoritairement l'alcène Z. Le résultat est cependant bien moins bon que lorsqu'on travaille avec H₂ (c.f. partie précédente). L'hypothèse d'une déshydrogénation directe du borazane est plausible. Ainsi, il n'y aurait pas de transfert d'hydrogène mais plutôt une utilisation du H₂ libéré dans le milieu réactionnel. Les expériences étant effectuées dans des tubes scellés, la pression d'hydrogène est susceptible d'augmenter jusqu'à atteindre la pression nécessaire à l'hydrogénation du substrat.

Durant nos autres tests avec d'autres alcynes ou aldéhydes nous avons toujours obtenus un mélange de réactif et de produits de dégradation. Il est fortement plausible que les dérivés du borazane, une fois le H₂ libéré, se coordinent à la nanoparticule et entre en conflit avec l'oléylamine, conduisant à la dénaturation de la particule qui, puis à son agrégation en présence des différents réactifs.

Ces résultats nous montrent que nos nanoparticules sont efficaces pour la déshydrogénation du borazane mais ne sont pas adaptées à des réactions par transfert d'hydrogène. Des études sur la stabilité du catalyseur sont nécessaires afin de rendre la nanoparticule plus stable et d'éviter la formation d'agrégats. Il est néanmoins possible qu'en utilisant un agent plus passivant, l'activité en surface soit diminuée, donnant de moins bons résultats.

c) Mise au point d'un réacteur à hydrogénation « H tube »

Nous avons montré que nos nanoparticules ne sont pas optimisées pour réaliser des réactions de transfert d'hydrogène avec le borazane, mais sont capable d'effectuer la déshydrogénation totale de celui-ci. De plus, en présence de H₂ nous sommes capables de réduire différents alcynes de manière sélective. Ainsi, nous avons eu l'idée de mettre au point un réacteur capable de s'auto-fournir en dihydrogène à partir d'un donneur d'hydrogène stable (le borazane) et d'utiliser ce H₂ pour réduire différents substrats. Nous avons pour cela fabriqué un réacteur avec une forme en H à partir de tube micro-ondes, d'où son appellation de « H tube » (Schéma III-3).

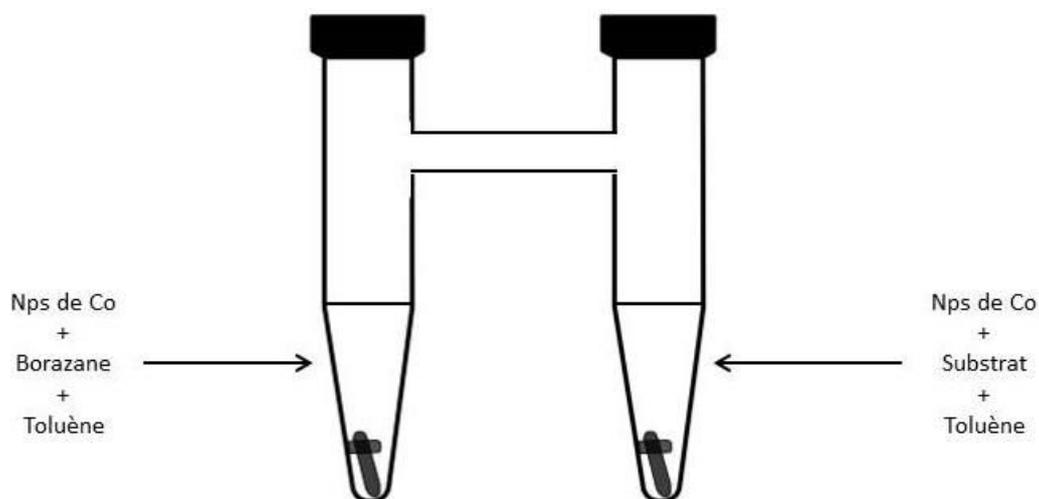


Schéma III-3 : Représentation du « H tube ».

Le concept consiste en deux compartiments indépendants, relié par un tube en verre permettant la diffusion du H₂ produit d'un compartiment à l'autre. On trouve dans la littérature un exemple de ce type de montage effectué par le groupe de Skrydstrup pour la génération puis l'utilisation de monoxyde de carbone par un complexe de palladium.¹⁹³ L'idée est que le dihydrogène produit en grande quantité dans le tube de gauche est récupéré par les nanoparticules du tube de droite pour réduire le substrat. Ainsi, une simple aimantation permet de récupérer le surnageant contenant le produit hydrogéné, et il suffit de réintroduire une solution d'alcyne dans le toluène pour répéter le procédé. De même, il suffit de

¹⁹³ Nielsen, D. U.; Lescot, C.; Gøgsig, T. M.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17926-17938.

« recharger » en borazane le compartiment de gauche pour continuer à produire du dihydrogène.

A ce jour nous avons seulement essayé une expérience à température ambiante en laissant la réaction agiter pendant 24 heures. Nous avons obtenu une faible conversion de 14 % avec une sélectivité *E* / *Z* de 15 / 85. D'autres expériences seront réalisées en chauffant soit un compartiment soit les deux afin d'optimiser la sélectivité de la réaction ainsi que la conversion.

Ces résultats, même s'ils restent préliminaires, montrent qu'il serait possible d'envisager à échelle industrielle un système similaire où des nanoparticules de cobalt seraient utilisées afin de déshydrogéner le borazane sur de grandes quantités donnant le H₂ utile à la réduction de substrat qui se trouve dans un second compartiment et serait donc facile à extraire.

d) Autre types de catalyse et perspective

Jusqu'ici nous avons montré des réactions d'hydrogénation, qui représentent un enjeu énergétique très intéressant pour l'avenir et où la nanocatalyse possède de gros avantages. Cependant il reste d'autres types de réactions qui pourraient être catalysées par nos nanoparticules de cobalt.

En nous basant sur des travaux déjà existant au laboratoire, où l'utilisation d'un complexe de cobalt(0) avec le phénylacétylène conduit au produit de dimérisation (Figure III-29),¹⁹⁴ nous avons voulu comparer catalyse homogène avec hétérogène.

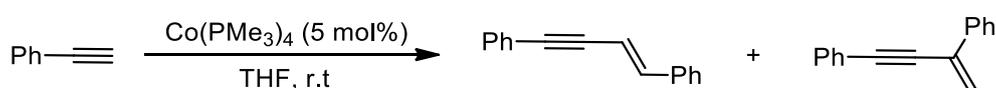


Figure III-29 : Réaction de dimérisation du phénylacétylène.

Pour cela nous avons utilisé nos nanoparticules dans des conditions similaires aux réactions d'hydrogénations (à savoir 0,02 mol% de catalyseur dans le toluène) en chauffant la réaction à 60 °C pour une durée de 16 heures (Figure III-30).

¹⁹⁴ Ventre, S.; Derat, E.; Amatore, M.; Aubert, C.; Petit, M. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2584-2590.

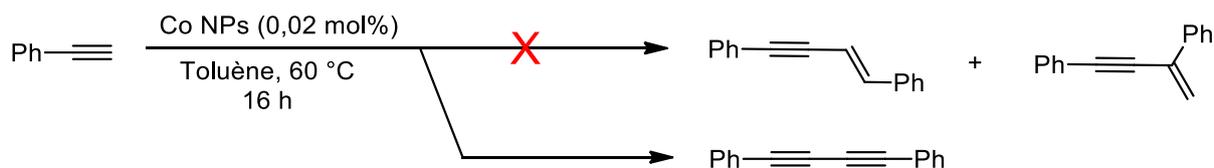


Figure III-30 : Réaction du diphenylacétylène avec les nanoparticules de cobalt.

A notre grande surprise, nous n'avons pas obtenu le produit de dimérisation mais celui issu d'un couplage de type Glaser. Généralement on obtient le couplage de Glaser en utilisant un catalyseur de cuivre et dans des conditions oxydantes (présence de O_2).¹⁹⁵ Il existe des exemples de couplages de Glaser catalysés au cobalt, cependant ce procédé fait intervenir également du zinc et s'effectue selon un mécanisme radicalaire.¹⁹⁶ Dans notre cas nous avons uniquement nos nanoparticules dans le toluène sans autre source de métal ou d'agent oxydant.

La réaction a été réalisée avec un autre alcyne à savoir le *para*-méthoxy phénylacétylène, et encore une fois nous avons confirmé l'obtention du produit issu du couplage de type Glaser. De plus, lorsque la réaction est laissée à chauffer pendant une durée de 72 heures, nous obtenons le produit de la [2+2+2] donnant un composé aromatique trisubstitué (Figure III-31).

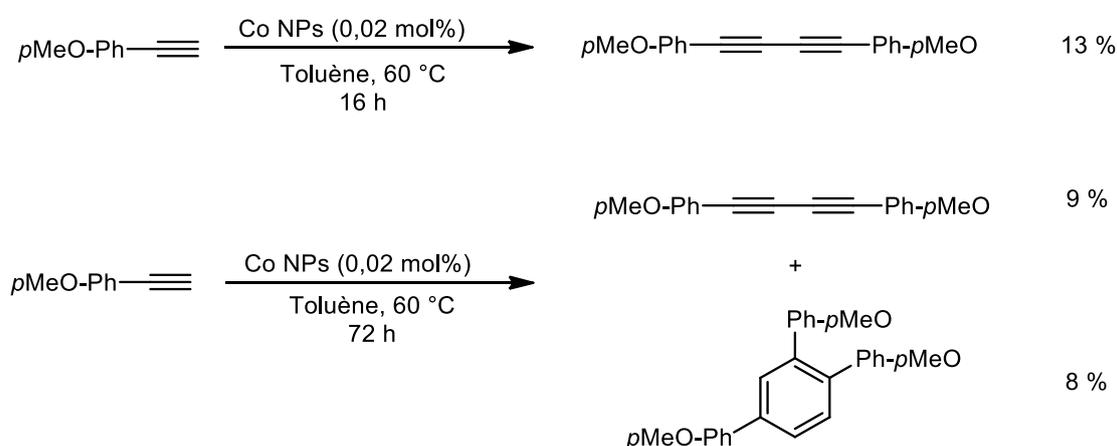


Figure III-31 : Produits obtenus après 16 h et 72 h de réaction.

Les résultats laissent penser qu'il est possible d'obtenir différentes réactivités à la surface des nanoparticules (autre que l'activation de H_2). Les rendements observés restent très faibles, cela peut s'expliquer par le fait que la surface active est très encombrée par le

¹⁹⁵ Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422-424.

¹⁹⁶ Hilt, G.; Hengst, C.; Arndt, M. *Synthesis* **2009**, 395-398.

surfactant, rendant son accès difficile au substrat. Une plus grande concentration en catalyseur pourrait permettre d'augmenter le rendement (plus de surfaces). L'utilisation d'un surfactant moins encombré (octylamine par exemple) pourrait faciliter l'approche des réactifs et accroître l'efficacité de la réaction.

Une autre famille de réaction pourrait être envisagée avec nos nanoparticules, il s'agit de l'activation de petites molécules (CO_2 , CO , N_2). En effet, si l'accès à la surface se fait difficilement pour des substrats de grande taille, ce n'est pas le cas des petites molécules gazeuses qui peuvent facilement l'atteindre. Ainsi, en plus d'avoir un système sélectif vis-à-vis des petites molécules, on peut, tout comme dans le cas de l'hydrogène, avoir une application dans le domaine énergétique (Utilisation du N_2 pour la synthèse d'ammoniac par exemple) et environnemental (transformation de CO et CO_2). Ces travaux s'inscrivent dans la suite du projet et permettraient d'élargir le champ des possibilités quant à la réactivité de nos nanoparticules de cobalt, et plus généralement de la nanocatalyse qui est à ce jour peu développée dans ce domaine.

Durant nos travaux en catalyse nous avons toujours utilisé les nanosphères de cobalt. Aussi nous avons voulu savoir si l'utilisation des nanobâtons donnerait des résultats similaires et avons donc répéter la réaction classique de la réduction du diphénylacétylène sous 30 bars de H_2 à 120 °C pendant 16 heures et avons obtenu une conversion de 54 % avec un ratio E / Z de 10 / 90 (3 % d'alcane). Il est probable que la surface disponible pour la catalyse soit moins grande et cela expliquerai la plus faible conversion (avec toujours une bonne sélectivité).

Nous avons également essayé la réduction du diphénylacétylène en utilisant non pas les nanoparticules de cobalt synthétisées lors du chapitre I mais nos nanoparticules de nickel obtenues dans le chapitre II. En travaillant dans le toluène à 120 °C sous 30 bars de H_2 et sur une durée de 16 heures nous obtenons des résultats analogues à ceux obtenus avec le cobalt : une conversion de 99 % avec un ratio E / Z de 2 / 98. Ces résultats sont prometteur et permettent d'envisager d'autres réactivité nanocatalysées par du nickel, comme a pu le démontrer récemment le groupe de Gómez avec l'utilisation de nanoparticules de nickel dans du glycérol pour la réduction de différents groupements fonctionnels tels que les alcynes, les nitros, les nitriles et les aldéhydes.¹⁹⁷

¹⁹⁷ Reina, A.; Favier, I.; Pradel, C.; Gomez, M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 1-10.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié différents procédés d'hydrogénation à savoir l'activation de H₂ moléculaire et le transfert d'hydrogène. Deux approches catalytiques sont proposées : homogène avec différents complexes de cobalt et hétérogène avec nos nanoparticules de cobalt.

Dans le premier, nous avons montré qu'il était possible de contrôler la sélectivité de la réaction à travers différents paramètres (ligands, solvant, température, temps de réactions) et qu'on obtenait de bonnes conversions quelle que soit la source de dihydrogène utilisée. De plus, contrairement à ce qu'on peut trouver dans la littérature, nous avons montré que l'utilisation de complexes faciles à synthétiser et peu onéreux permettait d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus avec les complexes de types « pinces » de Fout ou Dong et Zhang.

Dans le cas de la catalyse hétérogène nous avons montré que nous étions capables d'obtenir d'excellentes sélectivités en utilisant simplement nos nanoparticules en suspension dans le toluène. Ce système nous a permis d'hydrogéner différents alcynes et également de déshydrogéner de manière rapide et totale le borazane à température ambiante. Nous avons également mis au point un réacteur capable de générer puis de réutiliser le dihydrogène afin de réduire le diphenylacétylène. Enfin, d'autres réactivités ont été présentées, telles que des couplages de type Glaser ainsi que la cycloaddition [2+2+2].

L'ensemble de ces travaux permet d'ouvrir de nouveaux horizons pour la catalyse au cobalt, que ce soit avec des complexes métalliques ou bien dans le domaine de la nanocatalyse. Un des défis à réaliser serait l'activation de nouvelles petites molécules avec nos nanoparticules, permettant d'élargir le catalogue des gaz activables par notre système.

Conclusion générale

Durant les travaux de la thèse nous avons rapporté une synthèse simple, monotope de nanoparticules métalliques. Le protocole est basé sur l'utilisation de complexes de type $\text{CIM}(\text{PPh}_3)_3$, avec $\text{M} = \text{Co}$ ou Ni , et l'oléylamine. En fonction des conditions de réactions (temps de réaction, concentration en précurseur, nature du solvant, nature du précurseur) nous avons pu faire varier la taille et la forme des nanoparticules obtenues. La caractérisation structurale La caractérisation structurale révèle que ces nano-objets sont des monocristaux d'une structure cristalline *hc* et sans défauts structuraux visibles pour le cobalt, et du structure *cfc* pour le nickel.

Grâce à des études à la fois théoriques et expérimentales nous avons pu proposer un mécanisme de réaction basé sur la dismutation du Co(I) pour donner le Co(0) et le Co(II) . Durant ces études nous avons mis en avant le rôle de l'oléylamine qui permet d'avoir, en plus de la stabilisation des nanoparticules, un échange de ligand avec la phosphine, favorisant ainsi la réaction de dismutation.

Cependant, si le mécanisme de formation des nanosphères est bien défini, celui de la transition vers les nanobâtons n'est pas encore compris. S'il a été montré que le Co(II) joue un rôle dans ce changement de morphologie, la disparition des sphères pour donner les bâtons reste un point à éclaircir.

Le même protocole monotope a été appliqué afin de former des alliages bimétalliques avec le cobalt et le nickel. Les premiers résultats ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanobâtons au bout de 9 heures de réactions avec différentes compositions en fonction du ratio Co/Ni de départ. Des analyses plus poussées (HR-MET et MEB-FEG) ont permis de montrer que nous avons des nanobâtons de structure cristalline *hc* et qui s'alignent de manière parallèle à la direction d'un champ magnétique appliqué.

Dans le domaine de la catalyse nous avons montré que nous pouvions effectuer des réactions d'hydrogénations en partant de sources de dihydrogène différentes (H_2 moléculaire ou NH_3BH_3) et cela tant en phase homogène avec nos complexes de cobalt, qu'hétérogène avec nos nanoparticules. L'ensemble de nos expériences ont prouvé l'efficacité de nos

catalyseurs pour la réduction des alcynes ainsi que pour d'autres groupements fonctionnels dans le cas des complexes métalliques.

En combinant ces résultats nous avons pu mettre au point un réacteur d'hydrogène surnommé « H tube » qui pourrait permettre d'effectuer des réactions d'hydrogénation en utilisant comme unique catalyseur nos nanoparticules, capables à la fois de générer le dihydrogène et de le réutiliser dans la réaction.

L'ensemble de ces résultats montrent notre intérêt à mettre en place de synthèses facilement accessibles et à proposer des procédés applicables à grande échelle et à portées énergétiques, notamment dans le domaine des hydrogénations. De plus, la capacité de nos nanoparticules à déshydrogéner le borazane apporte une ouverture quant à l'utilisation et le stockage du dihydrogène.

PARTIE EXPERIMENTALE

All reactions were carried out in dry glassware under an argon atmosphere or using standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. All solvents degassed by argon bubbling. Organic solutions were concentrated under reduced pressure on a Büchi rotary evaporator. Deuterated NMR solvents were dried over molecular sieves. Reactions were monitored by thin layer chromatography (TLC) carried out on Merk 60 F254 silica gel plates using UV light ($\lambda = 254 \text{ nm}$) as visualizing agent and *para*-anisaldehyde solution. Chromatographic purifications of products were accomplished using force-flow chromatography on Merk Geduran SI 60 Å (35 - 70 μm) silica gel according to the method of Still.¹⁹⁸ Filtration through alumina were performed using aluminum oxide activated, neutral Brockmann I from Sigma-Aldrich. NMR spectra were recorded on Bruker 400 AVANCE or Bruker 300 AVANCE spectrometers and calibrated using deuterated chloroform ($\delta\text{H} = 7.26 \text{ ppm}$ and $\delta\text{C} = 77.16 \text{ ppm}$) as internal references. The following abbreviations are used to designate multiplicities: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, quint = quintet, br = broad signal.

1. Synthesis of the complexes

General procedure for the synthesis of $\text{X}(\text{PPh}_3)_3\text{Co(I)}$ type complexes:

On $\text{CoX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $n = 6$; $\text{X} = \text{Br}$, $n = 0$) (40 mmoles) and triphenylphosphine (122 mmoles) were added 600 mL of degassed ethanol. The resulting heterogeneous solution was stirred vigorously at 60-70 °C for about 30 minutes to form in situ the complex $\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Co(II)}$. The mixture was then cool down to 30 °C and sodium borohydride (34 mmoles) were added in 10 portions every 10 minutes. After 2 hours the brown precipitate was filtrated under argon and washed sequentially with ethanol, water, ethanol and finally hexane. The brown solid was dried under vacuum to give the desired $\text{X}(\text{PPh}_3)_3\text{Co(I)}$ complex.

¹⁹⁸ Still, W. C., Kahn, M., Mitra, A. J. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.

General procedure for the synthesis of $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$:

In a schlenk flask attached to a vacuum manifold, CoCl_2 (2 g, 15.4 mmol, 1 equiv.) and trimethylphosphine (1M solution in THF, 73.7 mL, 73.7 mmol, 4.8 equiv.) were added under an argon atmosphere, to a suspension of magnesium (600 mg, 24.7 mmol, 1.6 equiv.) activated by a mixture of anthracene (50 mg, 0.39 mmol, 0.025 equiv.) and 1,2-dibromoethane (4 drops) in THF (1 mL). The dark black/golden solution was stirred at room temperature for 24 h and the solvent were removed under reduced pressure. The resulting dark brown solid was dissolved twice in degassed pentane allowing separation of impurities by filtration *via* cannula. The resulting brown solution was concentrated under reduced pressure and the tetrakis(trimethylphosphine)cobalt was obtained as a brown solid 5.4 g (97%) and stored in a glove box. This catalyst has already been fully characterized in the literature.¹⁹⁹

General procedure for the synthesis of $\text{Cl}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$:

Under an argon atmosphere, anhydrous CoCl_2 (2 g, 15.4 mmol, 1 equiv.) was introduced in a schlenk flash attached to a vacuum manifold followed by trimethylphosphine (46.2 mL, 46.2 mmol, 3 equiv.). The resulting blue mixture was stirred overnight and concentrated under reduced pressure. The dichloro-tris(trimethylphosphine)cobalt was obtained as a dark blue-green solid 5.2 g (99%) which was stored in a glove box. This catalyst has already been fully characterized in the literature.²⁰⁰

General procedure for the synthesis of $\text{ClCo}(\text{PMe}_3)_3$:

Under an argon atmosphere, in a Schlenk flask tetrakis(trimethylphosphine)cobalt (856 mg, 2.35 mmol, 1 equiv.) was added to a solution of dichloro-tris(trimethylphosphine)cobalt (841 mg, 2.35 mmol, 1 equiv) in degassed diethyl ether (15 mL) for a comproportionation reaction. The resulting mixture was stirred for 2 h at room temperature, by which time a blue precipitate had formed. The blue solid was washed three times with degassed diethyl ether and the solvent was removed by filtration *via* cannula. The resulting solid was dried under reduced pressure and the chloro-

¹⁹⁹ Klein, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 343-344.

²⁰⁰ Klein, H. F.; Karsch, H. H. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1453.

tris(trimethylphosphine)cobalt was obtained as blue-violet solid 720 mg (95%) and stored in a glove box. This catalyst has already been fully characterized in the literature.²⁰¹

General procedure for the synthesis of HCoN₂(PPh₃)₃:

Under an argon atmosphere, Co(acac)₃ (3 g, 8.42 mmol, 1 equiv.) and PPh₃ (7.73 g, 29.5 mmol, 3.5 equiv.) were introduced in a schlenk flash attached to a vacuum in 100 mL of Et₂O. The mixture is then cooled to -50 °C and triisobutylaluminium was added (33.7 mL, 33.7 mmol, 4 equiv.). The reaction mixture was stirred and the temperature was raised gradually to room temperature with nitrogen passing through the reaction mixture. After the reaction proceeded for 3 hours at room temperature, orange crystals deposited from the dark red solution. The crystals were filtered washed several times with ether and dried *in vacuo*. The resulting solid was dried under reduced pressure and the Hydrido-dinitrotris(triphenylphosphine)cobalt was obtained as orange solid 4.5 g (61 %) and stored in a glove box. This catalyst has already been fully characterized in the literature.²⁰²

General procedure for the synthesis of HCo(PMe₃)₄:

Under argon atmosphere, Co(acac)₂ (2.57 g, 10 mmol, 1 equiv.) was introduced to a Schlenk flask attached to a vacuum manifold. Commercial trimethylphosphine solution (1 M THF, 40 mL, 40 mmol, 4 equiv.) was added and the resulting mixture was stirred at room temperature. After 15 minutes, NaBH₄ (0.772 g, 20 mmol, 2 equiv.) was added and the reaction mixture was stirred for 3 h at room temperature. The solvent was removed under vacuum. Degassed pentane was added (60 mL), the yellow solution was cool down to -78 °C and filtered *via* cannula. Pentane was removed under vacuum to give HCo(PMe₃)₄ as a yellow solid (1.6 g, 44%) which was subsequently dried and stored in a glove box. This catalyst has already been fully characterized in the literature.²⁰³

²⁰¹ Klein, H. F.; Karsch, H. H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 473.

²⁰² Yamamoto, A.; Kitazume, S.; Pu, L. S.; Ikeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 371-380.

²⁰³ Klein, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *11*, 903-904.

General procedure for the synthesis of $\text{ClNi}(\text{PPh}_3)_3$ complexes:

On $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2 g 5.1 mmol, 1 equiv.) and triphenylphosphine (5.35 g, 20.4 mmol, 4 equiv.) were added 50 mL of EtOH. Then a solution of lithium borohydride (133 mg, 6.12 mmol, 1.2 equiv.) in 10 mL of EtOH was added in 30 minutes. The reaction was stirred at room temperature for 2 hours the solution was removed *via* cannula and the precipitate was washed sequentially with ethanol (5 mL) 3 times. The orange solid was dried under vacuum to give 4 g (91 %) of $\text{ClNi}(\text{PPh}_3)_3$ complex. This catalyst has already been fully characterized in the literature.²⁰⁴

2. General procedure for the synthesis of cobalt nanoparticles

In a glove-box under nitrogen atmosphere 10 ml of degassed oleylamine were mixed with $\text{XM}(\text{PPh}_3)_3$ (X = Cl, Br, I; M = Co, Ni) or $\text{ClCo}(\text{PMe}_3)_3$ or $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (0.25 mmoles) in a 25 ml vial capped with a septa pierced by a pipette (to provide overpressure). The solution was stirred and heated using a 50 ml « drysyn » filled with sand. The mixture was heated by controlling the increase of the temperature from 20 °C to 190 °C in 1 hour. Then the solution was cool down to room temperature and the nanoparticles were washed by adding 20 ml of ethanol and then centrifuged during 5 minutes at 2500 rpm. The blue supernatant was removed and the resulting black solid was then dispersed in toluene.

3. Hydrogenation reactions

General procedure for the hydrogenations reaction with NH_3BH_3 and [Co] complexes:

Under argon atmosphere, in a microwaves tube was introduced 0.5 mmoles of the substrate with 2 mol% of the desired [Co] complex in 1 mL of the solvent. Then a solution of 0.55 mmoles of NH_3BH_3 in 1 mL of solvent was introduced. The tube was sealed and the reaction mixture was stirred and heat in an oil bath with the desired time and temperature. At the end of the reaction the solution was filtered over silica and washed with pentane or ethyl

²⁰⁴ Lin, W.; Bodenstein, T.; Mereacre, V.; Fink, K.; Eichhofer, A. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2091-2100.

acetate (depending on the polarity of the substrate). The solvent was removed under reduced pressure to give the desired compound.

General procedure for the hydrogenations reaction with H₂ and [Co] complexes:

Under argon atmosphere, in a microwaves tube was introduced 0.5 mmoles of the substrate with 2 mol% of the desired [Co] complex in 2 mL of the solvent. Then the tube was introduced in a hydrogen autoclave. The autoclave was filled with H₂ with the desired pressure and the reaction mixture was stirred and heat in an oil bath with the desired time and temperature. At the end of the reaction the solution was filtered over silica and washed with pentane or ethyl acetate (depending on the polarity of the substrate). The solvent was removed under reduced pressure to give the desired compound.

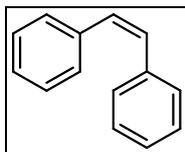
General procedure for the hydrogenations reaction with H₂ and Co NPs:

Under argon atmosphere, in a microwaves tube was introduced 0.5 mmoles of the substrate with 2 mL of a toluene suspension containing 0.02 mol% of cobalt nanoparticles. Then the tube was introduced in a hydrogen autoclave. The autoclave was filled with H₂ with the desired pressure and the reaction mixture was stirred and heat in an oil bath with the desired time and temperature. At the end of the reaction the solution was filtered over silica and washed with pentane or ethyl acetate (depending on the polarity of the substrate). The solvent was removed under reduced pressure to give the desired compound.

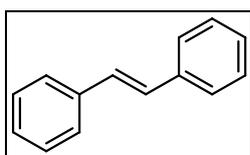
General procedure for the hydrogenations reaction with H₂ and Co NPs:

Under argon atmosphere, in a microwaves tube was introduced 0.5 mmoles of the substrate with 0.55 mmoles of NH₃BH₃ and 2 mL of a toluene suspension containing 0.02 mol% of cobalt nanoparticles. The tube was sealed and the reaction mixture was stirred and heat in an oil bath with the desired time and temperature. At the end of the reaction the solution was filtered over silica and washed with pentane or ethyl acetate (depending on the polarity of the substrate). The solvent was removed under reduced pressure to give the desired compound.

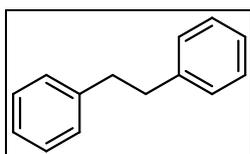
4. NMRs of the synthesized compounds



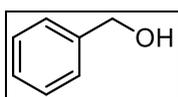
(Z)-Stilbene: Colorless oil. The proton NMR matches with the commercially available compound. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.14 - 7.31$ (m, 10H), 6.60 (s, 2H) ppm.



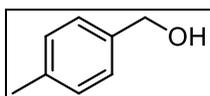
(E)-Stilbene: White solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53 - 7.54$ (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.36 - 7.39 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.26 - 7.29 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.13 (s, 2H) ppm.



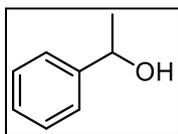
Dibenzyl: Colorless solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21 - 7.45$ (m, 10H), 2.85 (s, 1H) ppm.



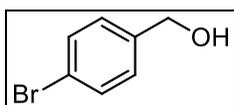
Benzyl alcohol: Colorless liquid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.12 - 7.35$ (m, 5H), 4.52 (s, 2H), 2.8 (brs, 1H) ppm.



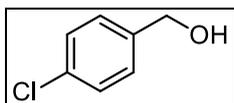
p-methyl-benzyl alcohol: Colorless liquid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.12 - 7.35$ (m, 4H), 4.55 (s, 2H), 2.49 (brs, 1H), 2.3 (s, 3H) ppm.



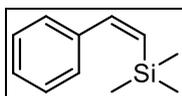
α -methyl-benzyl alcohol: Colorless liquid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19 - 7.41$ (m, 5H), 4.93 (q, $J = 6.5$ Hz, 1H), 2.72 (brs, 1H), 1.54 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H) ppm.



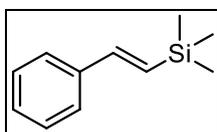
***p*-bromo-benzyl alcohol:** Colorless liquid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.10 - 7.45$ (m, 4H), 4.59 (s, 2H), 2.45 (brs, 1H) ppm.



***p*-chloro-benzyl alcohol:** Colorless liquid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.11 - 7.43$ (m, 4H), 4.62 (s, 2H), 2.44 (brs, 1H) ppm.



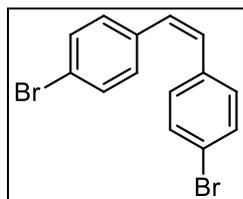
(*Z*)-Trimethyl(2-phenylethenyl)silane²⁰⁵: Colorless liquid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38$ (d, $J = 15.0$ Hz, 1H), 7.26 - 7.33 (m, 5H), 5.84 (d, $J = 15.0$ Hz, 1H), 0.06 (s, 9H) ppm.



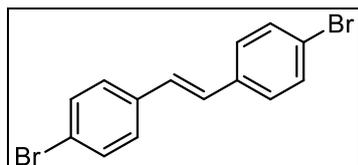
(*E*)-Trimethyl(2-phenylethenyl)silane²⁰⁶: Yellow oil. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27 - 7.48$ (m, 5H), 6.91 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.

²⁰⁵ Nishihara, Y.; Saito, D.; Tanemura, K.; Noyori, S.; Takagi, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3546-3549.

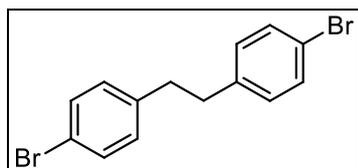
²⁰⁶ Thiot, C.; Mioskowski, C.; Wagner, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3219-3227.



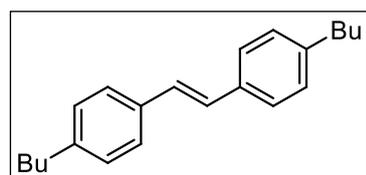
(Z)-4,4'-dibromostilbene²⁰⁷: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (dd, *J* = 8.8, 2.2 Hz, 4H), 7.09 (dd, *J* = 8.8 Hz, 2.2 Hz, 4H), 6.55 (s, 2H) ppm.



(E)-4,4'-dibromostilbene²⁰⁸: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.01 (s, 2H) ppm.



1,2-Bis(4-bromophenyl)ethane²⁰⁹: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 2.84 (s, 4H) ppm.



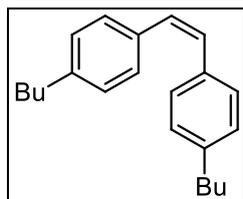
(E)-1,1'-(1,2-ethenediyl)bis(4-butyl)benzene²¹⁰: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.08 (s, 2H), 2.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.55 - 1.63 (m, 4H), 1.37 - 1.45 (m, 4H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

²⁰⁷ Bosanac, T.; Wilcox, C. S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2321-2324.

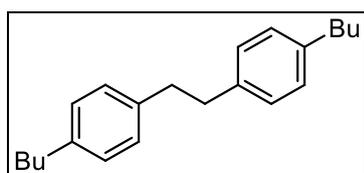
²⁰⁸ Jeong, N. *and coll. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8134-8138.

²⁰⁹ Liu, J.; Li, B. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3273-3278.

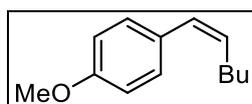
²¹⁰ Zhang, Y.; Ye, W.; Leng, X.; He, Y.; Zhang, H.; Xiao, X. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4203-4206.



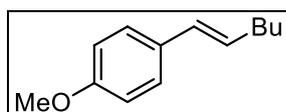
(Z)-1,1'-(1,2-ethenediyl)bis(4-butylbenzene)²¹¹: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.67 (s, 2H), 2.54 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.41 - 1.52 (m, 4H), 1.31 - 1.39 (m, 4H), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).



4,4'-dibutyldiphenylethane²¹²: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.36 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 2.86 (s, 4H), 2.54 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.46- 1.55 (m, 4H), 1.34 - 1.41 (m, 4H), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).



(Z)-1-(4-Methoxyphenyl)-1-hexene²¹³: Colorless oil. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.31 (m, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.33 - 1.42 (m, 2H), 2.27 (dq, *J* = 1.8 Hz, 7.3 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H), 5.51 (dt, *J* = 7.3 Hz, 11.5 Hz, 1H), 6.28 (dt, *J* = 1.8 Hz, 11.4 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H) ppm.



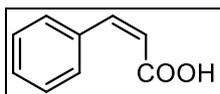
(E)-1-(4-Methoxyphenyl)-1-hexene²¹⁴: Colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.32 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.09 (dt, *J* = 16.0 Hz, 7.2 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.16 - 2.22 (m, 2H), 1.34 - 1.47 (m, 4H), 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H) ppm.

²¹¹ TzeliIoannis, D.; Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulou, G.; Rebek Jr., J. Chem. Phys. Lett. **2015**, *633*, 99-104.

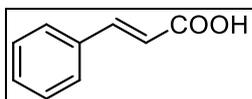
²¹² Fujio, M. *Kobunshi Kagaku* **1947**, *4*, 15-18.

²¹³ Cahiez, G.; Gager, O.; Lecomte, F. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5255-5256.

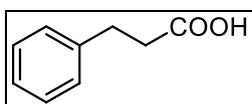
²¹⁴ Zhaoa, H.; Wang, Y.; Shaa, J.; Shenga, S.; Cai, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7517-7523.



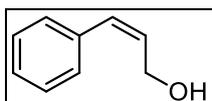
(Z)-3-Phenylacrylic acid²¹⁵: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 12.55 (s, 1H), 7.60 (m, 2H), 7.39 (m, 3H), 7.10 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H), 5.96 (d, *J* = 12.7 Hz, 1H) ppm.



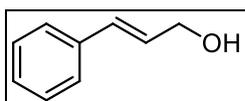
(E)-3-Phenylacrylic acid²¹⁶: White solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 12.55 (s, 1H), 7.78 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.63 (m, 2H), 7.44 (m, 3H), 6.48 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H) ppm.



3-Phenylpropionic acid²¹⁷: colorless solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.36 (bs, 1H), 7.25 (m, 5H), 2.99 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.71 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H) ppm.



(Z)-Cinnamyl alcohol⁷: Colorless solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.26 (dd, *J* = 8.7 Hz, 5.8 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.58 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 5.96 - 5.81 (m, 1H), 4.45 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.53 (s, 1H) ppm.



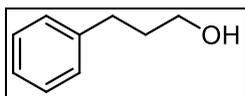
(E)-Cinnamyl alcohol²¹⁸: Colorless solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (d, *J* = 15.5 Hz, 2H), 7.50 - 7.60 (m, 2H), 7.36 - 7.44 (m, 3H), 6.46 (d, *J* = 15.5 Hz, 2H), 1.53 (s, 1H) ppm.

²¹⁵ Zhao, Y.; Liu, Q.; Li, J.; Liu, Z.; Zhou, B. *Synlett* **2010**, *12*, 1870-1872.

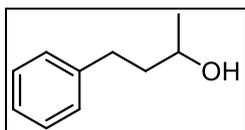
²¹⁶ Kalinowska, M.; Jwisioccka, R.; Lewandowski, W. *J. Mol. Struct.* **2007**, 572-580.

²¹⁷ Schmidt, A. K. C.; Stark, C. B. W. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4164-4167.

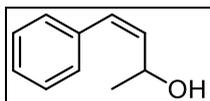
²¹⁸ Shibuya, M.; Sato, T.; Tomizawa, M.; Iwabuchi, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 1739-1741.



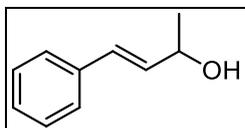
Benzenepropanol: Colorless solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15 - 7.27$ (m, 5H), 3.62 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 1.81 – 1.89 (m, 2H), 1.50 (s, 1H) ppm.



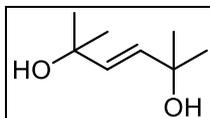
4-phenyl-2-butanol²¹⁹: Colorless solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22 - 7.35$ (m, 5H), 3.82 (dd, $J = 12.2$ Hz, 6.6 Hz, 1H), 2.65 – 2.78 (m, 2H), 1.75 – 1.81 (m, 2H), 1.75 (brs, 1H), 1.24 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H) ppm.



(Z)-4-phenylbut-3-en-2-ol²²⁰: White solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35 - 7.4$ (m, 2H), 7.2 - 7.3 (m, 3H), 6.5 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H), 5.7 (dd, $J = 11.6$ Hz, 9.1 Hz, 1H), 4.85 (m, 1H), 1.7 (br, 1H), 1.4 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H) ppm.



(E)-4-phenylbut-3-en-2-ol¹⁰: Colorless oil. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44 - 7.40$ (m, 2H), 7.35 - 7.38 (m, 2H), 7.28 (m, 1H), 6.58 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 6.27 (dd, $J = 15.6$ Hz, 6.4 Hz, 1H), 4.49 (dq, $J = 6.4$ Hz, 6.3 Hz, 1H), 1.7 (br s, 1H), 1.38 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H) ppm.

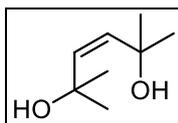


(E)-2,5-dimethyl-hex-3-ene-2,5-diol²²¹: colorless oil $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.80$ (s, 2H), 1.33 (s, 12H) ppm.

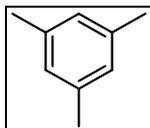
²¹⁹ Zhang, S. Y.; Tu, Y. Q.; Fan, C. A.; Jiang, Y. J.; Shi, L.; Cao, K.; Zhang, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10201-10205.

²²⁰ Hamed, O.; Henry, P. M.; Becker, D. P. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 3514-3517.

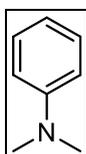
²²¹ Tan, H.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 467-472.



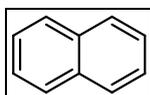
(Z)-2,5-dimethyl-hex-3-ene-2,5-diol²²²: colorless oil ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.35 (s, 2H), 1.40 (s, 12H) ppm.



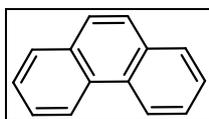
Mesitylene: Colorless liquid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.80 (s, 3H), 2.28 (s, 9H) ppm.



N,N-dimethylaniline²²³: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 - 7.40 (m, 2H), 7.29 - 7.34 (m, 2H), 7.24 (m, 1H), 6.57 (d, *J* = 15.6 Hz, 1H), 6.27 (dd, *J* = 15.6, 6.4 Hz, 1H), 4.49 (ddq, *J* = 6.4, 6.4, 1.6 Hz, 1H), 1.64 (br s, 1H), 1.38 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H) ppm.



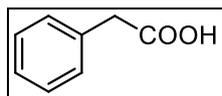
Naphthalene: Colorless solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (m, 4H), 7.48 (m, 4H) ppm.



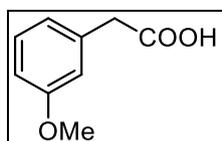
Phenanthrene: White solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 - 7.71 (m, 4H), 7.78 (s, 2H), 7.93 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H) ppm.

²²² Hironao, S.; Shigeki, M.; Ohkubo, T.; Ikawa, T.; Kume, T.; Maegawa, A.; Tomohiro, M.; Yasunari, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5109-5111.

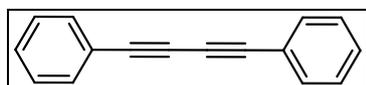
²²³ Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Nowrouziy, N.; Khalili, D. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3893-3899.



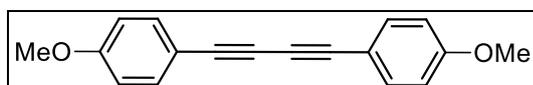
Phenylacetic acid: White solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.95$ (s, 1H), 7.29 (m, 5H), 3.65 (s, 2H) ppm.



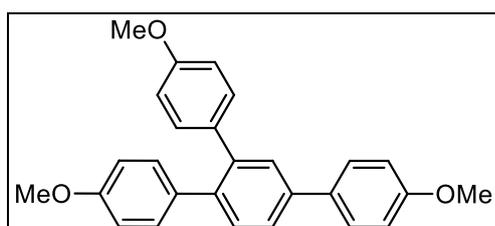
3-Methoxyphenylacetic Acid: White solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.88$ (s, 1H), 7.21 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.79 - 6.83 (m, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.45 (s, 2H) ppm.



1,4-Diphenyldiacetylene: White solid. The proton NMR matches with the commercially available compound. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.10 - 7.60$ (m, 10H) ppm.



1,4-Bis(*p*-methoxyphenyl) buta-1,3-diyne²²⁴: White solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.39 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 6.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 3.78 (s, 6H) ppm.



1,2,4-Tris(4-methoxyphenyl)benzene²²⁵: White solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.95-7.87$ (m, 15H); 3.86 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H) ppm.

²²⁴ Li, J. H.; Liang, Y.; Zhang, X. D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1903-1907.

²²⁵ Cadierno, V.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15094-15095.

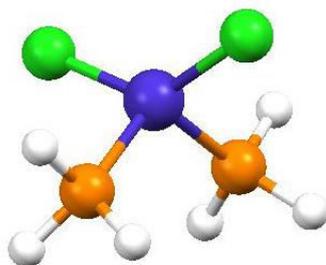
5. DFT calculation for the [Co] complexes

Optimized geometries as a function of the spin states, oxidation states and nature of ligand for Cobalt complexes are presented in this supporting information. A summary of the output is given for each structure. This summary starts with the number of atoms in the complex, followed by the energy and Gibbs free energy in kcal·mol⁻¹, the minimal frequency and the spin contamination.

I. Tri and tetra-coordinated complexes: spin ground state

A. Cobalt (II)

- CoCl₂(PH₃)₂ in **quartet** spin state $2s+1=4$

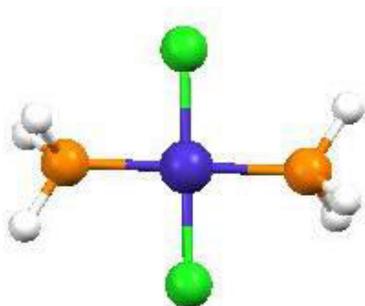


11

$E(\text{SCF}) = -1752.49889664$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1752.484206$ Hartree; Minimal frequency = 51.7759 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7623$

Co	-0.01677	0.256937	0.011218
Cl	0.802459	1.345818	-1.728002
P	0.806892	1.548580	1.885700
H	0.209841	2.823673	1.957030
H	0.593779	1.138262	3.219520
P	0.946859	-1.948369	-0.250389
H	0.795151	-2.952282	0.730684
H	0.398525	-2.640109	-1.349519
Cl	-2.09234	-0.193630	0.620272
H	2.315524	-2.132688	-0.543029
H	2.159189	1.940450	1.990738

- $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ in **doublet** spin state $2s+1=2$



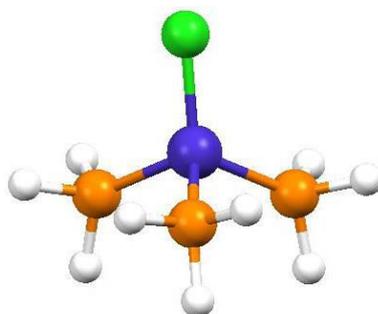
11

$E(\text{SCF}) = -1752.48078881 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -1752.461578 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 43.6215 cm^{-1} ; $S^{**2} = 0.9333$

Co	-0.1431310000	0.4054600000	-0.8863260000
Cl	0.2400190000	2.4534480000	-1.6116640000
P	-0.8259840000	-0.0976950000	-2.9802290000
H	-1.8712000000	0.6868100000	-3.5090800000
H	0.1258830000	0.0752140000	-4.0061230000
H	-1.2976260000	-1.3904650000	-3.2910700000
Cl	-0.5260510000	-1.6426070000	-0.1610920000
P	0.5398520000	0.9086100000	1.2075240000
H	-0.4114860000	0.7346840000	2.2337340000
H	1.5858860000	0.1247800000	1.7357640000
H	1.0106560000	2.2016490000	1.5185200000

B. Cobalt (I)

- $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ in **triplet** spin state $2s+1=3$

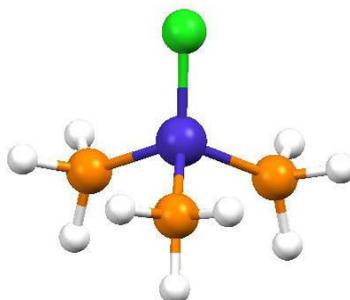


14

$E(\text{SCF}) = -1635.41958753 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -1635.381152 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 40.1945 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0256$

Co	-0.1910770000	-0.6146910000	-0.2049040000
P	1.4331470000	0.3978500000	-1.4797140000
P	0.2129040000	0.1488060000	1.9268970000
P	0.4438410000	-2.8234560000	-0.1399900000
Cl	-2.2539720000	-0.2711100000	-0.9231730000
H	1.4333080000	0.0531760000	2.6480520000
H	-0.0064690000	1.5241440000	2.1888890000
H	-0.6138270000	-0.3388900000	2.9693500000
H	2.8346860000	0.3730960000	-1.2481780000
H	1.5041830000	0.0572520000	-2.8535050000
H	1.3395550000	1.7984240000	-1.6739930000
H	0.3913100000	-3.5629590000	-1.3478050000
H	1.6967280000	-3.3347350000	0.2927490000
H	-0.3516050000	-3.7163610000	0.6203920000

- $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ in **singlet** spin state $2s+1=1$



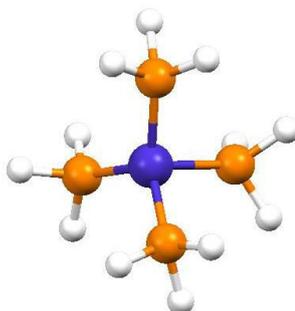
14

$E(\text{SCF}) = -1635.39270697$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1635.352827$ Hartree; Minimal frequency = 33.9991 cm^{-1} ; $S^{**2} = 1.0063$

Co	-0.2080560000	-0.6052020000	-0.1838180000
P	1.3980730000	0.3862580000	-1.4541560000
P	0.2314730000	0.1387880000	1.9179310000
P	0.4291370000	-2.7873370000	-0.1319090000
Cl	-2.2199070000	-0.3067070000	-1.0249560000
H	1.4707890000	0.0069690000	2.5996860000
H	0.0547430000	1.5171120000	2.1991550000
H	-0.5739040000	-0.3370430000	2.9831970000
H	2.7948040000	0.3997760000	-1.1935520000
H	1.5034170000	-0.0001650000	-2.8135310000
H	1.2781320000	1.7772100000	-1.6968880000
H	0.4517250000	-3.5037450000	-1.3546040000
H	1.6611520000	-3.2946710000	0.3614920000
H	-0.3988660000	-3.7006960000	0.5670210000

C. Cobalt (0)

- $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ in **doublet** spin state $2s+1=2$

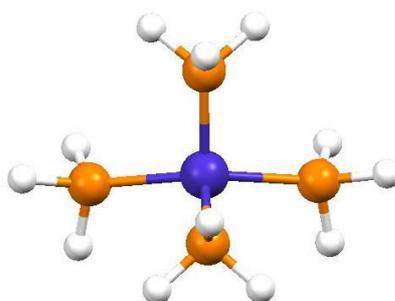


17

$E(\text{SCF}) = -1518.30440135$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1518.238858$ Hartree; Minimal frequency = 51.4435 cm^{-1} ; $S^{**2} = 0.7885$

P	1.3527900000	-0.0297730000	-2.4874700000
Co	0.0599020000	0.4638410000	-0.8136750000
P	-1.0497000000	-1.1761610000	0.0783600000
P	-0.9849120000	2.3639150000	-0.9378920000
P	1.5629450000	0.9013440000	0.7889250000
H	0.7763680000	-0.2003030000	-3.7782940000
H	2.3880720000	0.8422430000	-2.9357350000
H	2.1616470000	-1.2025100000	-2.5784240000
H	2.8795650000	1.3555420000	0.4879890000
H	1.3336450000	1.8875220000	1.7916340000
H	1.9991490000	-0.0932770000	1.7112810000
H	-1.5641230000	2.9952930000	0.2020450000
H	-0.4207880000	3.5724090000	-1.4470790000
H	-2.1628190000	2.4556360000	-1.7326810000
H	-2.0308840000	-1.8503260000	-0.7026940000
H	-0.4247770000	-2.3727840000	0.5380940000
H	-1.8918090000	-1.0556390000	1.2245550000

- $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ in **quartet** spin state $2s+1=4$

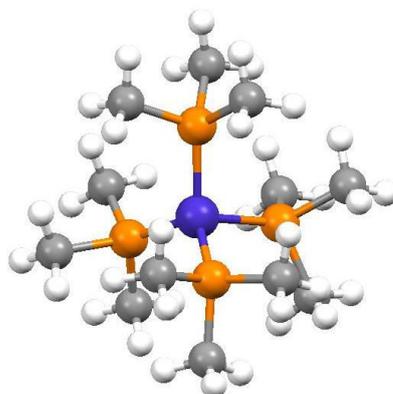


17

$E(\text{SCF}) = -1518.26192846$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1518.201546$ Hartree; Minimal frequency = 57.4656 cm^{-1} ; $S^{*2} = 3.7701$

Co	3.3784170000	-3.0905450000	0.2642560000
P	4.0836650000	-2.0699130000	-1.6835240000
H	3.2194960000	-1.5904820000	-2.7096090000
H	4.8622080000	-0.8840000000	-1.6126350000
H	4.9469150000	-2.7722960000	-2.5660160000
P	3.6539680000	-1.2258210000	1.7876010000
H	3.3187270000	0.1734280000	2.0591460000
H	3.3310020000	-1.6486410000	3.1004820000
H	5.0367430000	-1.0324670000	2.0273490000
P	3.8270480000	-5.3961130000	-0.3361760000
H	3.5124620000	-6.2248710000	0.7688900000
H	3.5986330000	-6.4619140000	-1.3142490000
H	5.2263110000	-5.6136540000	-0.2947570000
P	1.0723250000	-3.1202160000	0.1351750000
H	0.3140230000	-2.5958940000	-0.9506750000
H	0.3839100000	-4.3617580000	0.1804990000
H	0.3053950000	-2.4792470000	1.1442430000

- $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ in **doublet** spin state $2s+1=2$



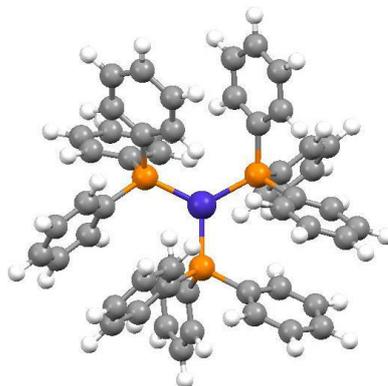
53

$E(\text{SCF}) = -1990.02688068$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1989.629840$ Hartree; Minimal frequency = 36.3234 cm^{-1} ; $S^{*2} = 0.7935$

P	1.327586	-0.129095	-2.457909
Co	0.123704	0.508084	-0.749294
P	1.644286	0.922922	0.849816
P	-1.094987	-1.080737	0.120055
P	-0.901093	2.428444	-0.957149
C	0.359687	-0.894010	-3.850121
C	2.330101	1.079051	-3.463825

C	2.627729	-1.446111	-2.256868
C	3.210312	1.820778	0.405411
C	1.147065	1.957955	2.312879
C	2.402316	-0.505376	1.772414
C	-2.089367	3.043320	0.341616
C	0.057497	4.004978	-1.205093
C	-2.030376	2.555151	-2.431040
C	-2.667788	-1.418867	-0.815765
C	-0.470255	-2.832182	0.243922
C	-1.818354	-0.931401	1.828614
H	1.006569	-1.166836	-4.692720
H	-0.152802	-1.792461	-3.493120
H	-0.399827	-0.189734	-4.202804
H	2.846959	0.599787	-4.305479
H	1.664375	1.856559	-3.851241
H	3.072713	1.565112	-2.824151
H	3.086052	-1.727858	-3.213287
H	3.414462	-1.085199	-1.587077
H	2.179071	-2.331747	-1.798153
H	3.843043	2.010552	1.280945
H	3.781302	1.227808	-0.315416
H	2.960033	2.774153	-0.068765
H	3.149797	-0.178789	2.505808
H	1.618038	-1.059795	2.297036
H	2.876607	-1.190403	1.063382
H	1.956081	2.053050	3.047244
H	0.865376	2.958644	1.971443
H	0.273999	1.513552	2.799620
H	-2.521534	4.019177	0.085113
H	-2.900185	2.317530	0.459497
H	-1.574696	3.124619	1.303324
H	-0.599198	4.867883	-1.374237
H	0.674742	4.205627	-0.323652
H	0.726464	3.888438	-2.062488
H	-2.551106	3.520143	-2.461970
H	-1.448337	2.438814	-3.350302
H	-2.775148	1.753966	-2.399777
H	-2.475828	-1.774416	2.076331
H	-1.014306	-0.887876	2.569684
H	-2.387673	0.000049	1.897342
H	-3.226751	-2.260630	-0.389034
H	-3.302146	-0.527646	-0.793780
H	-2.437334	-1.642563	-1.861735
H	-1.214189	-3.516526	0.671644
H	-0.199505	-3.184044	-0.756424
H	0.432961	-2.857908	0.860528

- $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3$ in **doublet** spin state $2s+1=2$



103

$E(\text{ONIOM}) = -1174.951822450313$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1174.150096$ Hartree; Minimal frequency = 11.1712 cm^{-1} ; $S^{*2} = 0.7995$

P	-0.466927	0.060969	0.010485
Co	-0.317998	-0.008908	2.176011
P	0.214886	-1.925476	3.041846
P	-0.809466	1.633302	3.504627
C	-0.507918	-1.537041	-0.888946
C	-1.938213	0.953470	-0.611663
C	0.937379	0.951322	-0.750270
C	0.658953	2.513602	4.134657
C	-1.819498	3.015807	2.841576
C	-1.717287	1.068003	4.994457
C	1.981626	-2.350098	2.870997
C	-0.040762	-2.154288	4.845125
C	-0.704739	-3.301383	2.252053
C	0.548788	3.762440	4.767943
C	1.695722	4.425312	5.215222
C	2.955706	3.849764	5.026838
C	3.069936	2.610452	4.390644
C	1.924824	1.945517	3.943721
H	-0.420721	4.217716	4.922905
H	1.607954	5.385369	5.707100
H	3.842878	4.364396	5.372373
H	4.045469	2.165898	4.242036
H	2.024298	0.988697	3.448943
C	-1.310545	1.386914	6.302261
C	-2.012293	0.879203	7.400264
C	-3.110234	0.038329	7.204221
C	-3.510248	-0.295510	5.908728
C	-2.816206	0.215620	4.809022
H	-0.447960	2.005797	6.490330
H	-1.694158	1.125165	8.405089

H	-3.644946	-0.361375	8.055947
H	-4.354679	-0.954938	5.756313
H	-3.130174	-0.059043	3.809926
C	-3.063045	3.371404	3.393922
C	-3.817313	4.401733	2.823655
C	-3.338985	5.084601	1.702912
C	-2.101663	4.742557	1.153653
C	-1.344253	3.715077	1.721993
H	-3.461809	2.862506	4.258190
H	-4.775902	4.668633	3.249419
H	-3.926858	5.878310	1.260544
H	-1.731103	5.269835	0.284220
H	-0.392361	3.457111	1.280456
C	-2.053859	1.378491	-1.945204
C	-3.192509	2.074162	-2.364367
C	-4.225458	2.338514	-1.461087
C	-4.127438	1.894761	-0.140446
C	-2.991743	1.197597	0.279707
H	-1.278098	1.175667	-2.664955
H	-3.274759	2.407159	-3.390890
H	-5.104531	2.879455	-1.786484
H	-4.930523	2.090715	0.558185
H	-2.933722	0.846539	1.301604
C	1.307074	0.756346	-2.092175
C	2.410999	1.431059	-2.622496
C	3.159678	2.292365	-1.816020
C	2.809232	2.474223	-0.475857
C	1.705879	1.801290	0.055675
H	0.756009	0.076135	-2.727112
H	2.690463	1.280333	-3.657215
H	4.015606	2.811736	-2.227102
H	3.395389	3.131896	0.152882
H	1.455278	1.936416	1.098168
C	-1.705033	-2.046527	-1.419668
C	-1.718268	-3.289342	-2.059995
C	-0.542429	-4.036228	-2.165773
C	0.647235	-3.545250	-1.622801
C	0.663002	-2.305170	-0.978517
H	-2.633138	-1.500278	-1.326555
H	-2.643235	-3.678366	-2.465456
H	-0.555962	-5.000428	-2.656927
H	1.555204	-4.129971	-1.692133
H	1.589205	-1.942403	-0.553855
C	-0.939196	-3.102818	5.364686
C	-1.114581	-3.222036	6.746945
C	-0.392428	-2.404418	7.619317
C	0.507650	-1.465818	7.110768

C	0.679939	-1.338678	5.729957
H	-1.508768	-3.752317	4.718240
H	-1.811795	-3.949354	7.142173
H	-0.531674	-2.496839	8.688546
H	1.064637	-0.829100	7.785754
H	1.374813	-0.601814	5.349928
C	2.799959	-1.543492	2.070390
C	4.162222	-1.829052	1.943979
C	4.715112	-2.917132	2.625463
C	3.906030	-3.718570	3.436356
C	2.543035	-3.434663	3.564321
H	2.383086	-0.695210	1.543971
H	4.789286	-1.205383	1.320081
H	5.770228	-3.137348	2.527675
H	4.335251	-4.558757	3.966600
H	1.926564	-4.062460	4.194776
C	-0.066287	-4.420270	1.688288
C	-0.817733	-5.410058	1.047083
C	-2.204771	-5.282627	0.944440
C	-2.843470	-4.162594	1.480399
C	-2.096524	-3.173982	2.126314
H	1.005635	-4.532284	1.715223
H	-0.321587	-6.268809	0.613790
H	-2.782634	-6.045431	0.439097
H	-3.916619	-4.056543	1.389403
H	-2.602199	-2.303787	2.525730

D. Summary of spin ground state for each complexes

Complex	spin ground state	ΔE ($E_{\text{high spin}} - E_{\text{low spin}}$)
$\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$	Quartet	-11.4
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$	Triplet	-16.9
$\text{Co}(\text{PH}_3)_4$	Doublet	26.6

Table 1 : SCF energies between the high spin and low spin state in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. The singlet state in optimized in unrestricted formalism with the keyword "guess=mix".

II. Tetra-coordinated complexes: PH_3/NH_3 substitution

A. Ligand

- NH₃

4

$E(\text{SCF}) = -56.544412 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -56.528872 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = $1005.5657 \text{ cm}^{-1}$

N	1.945348	0.231967	-0.000000
H	2.307085	-0.212876	0.836586
H	2.307085	-0.270147	-0.803517
H	2.307080	1.178891	-0.033069

- PH₃

4

$E(\text{SCF}) = -343.093717 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -343.090660 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = $1022.5789 \text{ cm}^{-1}$

P	1.638167	0.228164	0.000132
H	2.413226	-0.328367	1.056394
H	2.413223	-0.400689	-1.014729
H	2.401983	1.428727	-0.041798

- PMe₃

13

$E(\text{SCF}) = -461.021588319 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -460.938017 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 180.1517 cm^{-1} ; $S^{**2} = \text{None (restricted formalism)}$

P	-1.042219	-1.662224	0.026799
C	-0.166128	-3.299781	-0.011302
H	-0.345418	-3.833227	0.927670
H	-0.573053	-3.913394	-0.821497
H	0.916238	-3.196773	-0.157432
C	0.004418	-0.782770	1.284457
H	-0.293090	0.269471	1.336765
H	-0.164677	-1.222362	2.272715
H	1.075811	-0.834776	1.054481
C	-0.351858	-0.910858	-1.525519
H	-0.767365	-1.425530	-2.397773
H	-0.652017	0.139992	-1.589010
H	0.742754	-0.967896	-1.571464

- PPh₃

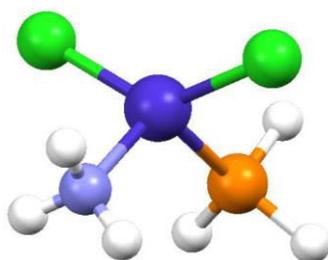
34

$E(\text{ONIOM}) = -343.032751920176 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -342.780542 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 28.0195 cm^{-1} ; $S^{**2} = \text{None (restricted formalism)}$

P	-0.334507	0.324990	-0.013415
C	0.525977	1.229308	-1.365638
C	-0.213194	2.183524	-2.080205
C	1.875178	1.013374	-1.711008
C	0.378035	2.909322	-3.118470
H	-1.250989	2.366914	-1.831237
C	2.462825	1.741591	-2.749891
H	2.482530	0.288636	-1.189958
C	1.715492	2.688584	-3.453228
H	-0.201448	3.643282	-3.663460
H	3.499550	1.570837	-3.010092
H	2.172570	3.250757	-4.257227
C	0.713089	-1.178977	0.138551
C	1.157946	-1.639513	1.390977
C	0.949344	-1.968350	-0.999388
C	1.900391	-2.820726	1.485782
H	0.923777	-1.098814	2.297736
C	1.691694	-3.148706	-0.901417
H	0.564546	-1.664596	-1.964762
C	2.174575	-3.570327	0.339447
H	2.252688	-3.161626	2.450748
H	1.885455	-3.740610	-1.786619
H	2.746491	-4.486077	0.415038
C	0.330433	1.343746	1.362621
C	-0.585336	1.983063	2.210205
C	1.708936	1.516221	1.588933
C	-0.135825	2.783322	3.264844
H	-1.649855	1.864253	2.051496
C	2.155112	2.316106	2.645357
H	2.441659	1.019912	0.972765
C	1.233821	2.950734	3.481749
H	-0.849798	3.274261	3.913454
H	3.216322	2.440592	2.818092
H	1.580975	3.569542	4.299045

B. Cobalt (II)

- $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)$

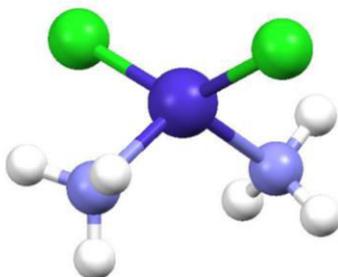


11

$E(\text{SCF}) = -1465.96541051$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1465.938286$ Hartree; Minimal frequency = 35.5650 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7594$

Co	0.365744	-0.634063	0.028999
Cl	1.569441	0.264961	1.667045
Cl	-1.813237	-0.876490	-0.327572
P	1.108693	-2.943385	0.116250
H	0.709749	-3.914829	-0.828185
H	2.470698	-3.299130	0.229140
H	0.630873	-3.578004	1.280841
N	0.968203	0.505915	-1.623442
H	0.439787	1.374444	-1.569046
H	1.955986	0.745145	-1.583269
H	0.765004	0.085685	-2.526524

- $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$



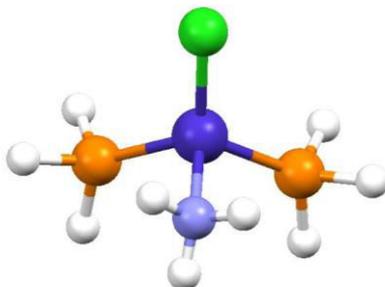
11

$E(\text{SCF}) = -1179.43171787$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1179.391791$ Hartree; Minimal frequency = 41.7279 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7567$

Co	-0.081450	-0.096411	-0.038414
N	-2.176047	-0.188423	-0.180253
H	-2.604395	0.718404	-0.348700
H	-2.357425	-0.765938	-0.998977
N	0.781338	0.849966	1.638450
H	1.334965	0.145939	2.122757
H	1.410113	1.564161	1.276032
H	-2.636835	-0.635252	0.608158
H	0.169785	1.291567	2.319043
Cl	0.397995	1.376972	-1.648773
Cl	0.424991	-2.231528	0.386442

C. Cobalt (I)

- $\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2$

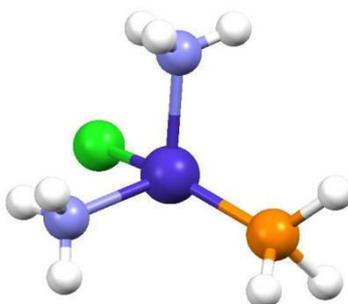


14

$E(\text{SCF}) = -1348.86986665$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1348.820541$ Hartree; Minimal frequency = 25.3806 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0255$

Co	1.749182	-0.177647	0.235251
Cl	2.774619	1.159753	1.705278
P	-0.511414	-0.261500	0.018849
H	-1.241927	0.941258	-0.175057
H	-1.237037	-1.013560	-0.947382
H	-1.270542	-0.705072	1.132035
P	2.421154	-2.340812	0.007219
H	1.953063	-3.277241	-0.957354
H	3.798750	-2.620868	-0.194221
H	2.265230	-3.206052	1.120205
N	2.437944	0.794216	-1.574586
H	2.045149	1.731792	-1.578584
H	3.438972	0.905965	-1.434177
H	2.288726	0.387748	-2.493241

- $\text{CoCl}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_2$

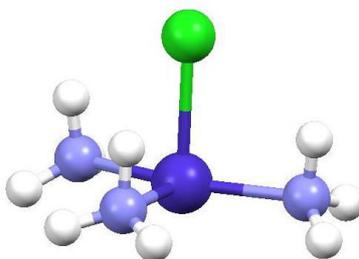


14

$E(\text{SCF}) = -1062.31899520$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1062.255939$ Hartree; Minimal frequency = 33.3513 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0242$

Co	0.515690	-0.491633	0.058524
Cl	0.515147	-0.139162	2.310548
N	-1.629931	-0.822521	-0.086489
H	-2.139441	-0.038359	-0.484088
H	-1.983438	-1.667094	-0.526637
N	1.329412	-2.504983	0.173812
H	0.842472	-3.273360	-0.278381
H	2.307562	-2.567509	-0.094392
P	1.114083	0.266596	-1.925064
H	0.164557	0.524027	-2.957253
H	1.781785	1.515581	-2.072402
H	2.016062	-0.443220	-2.770882
H	-1.857153	-0.858878	0.906089
H	1.283030	-2.644799	1.181983

- $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$



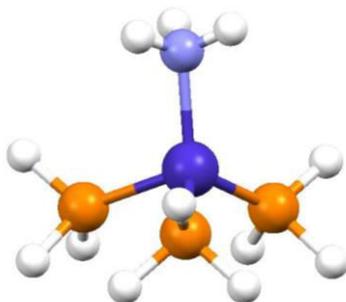
14

$E(\text{SCF}) = -775.757485519$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -775.680874$ Hartree; Minimal frequency = 57.2322 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0078$

Co	-1.676428	-0.508960	0.842153
N	-1.279955	1.531879	0.950714
H	-0.511048	1.801206	1.558983
H	-0.959192	1.638187	-0.013891
N	-3.672083	-0.494591	-0.079099
H	-3.254133	-0.523865	-1.012070
H	-4.285817	-1.299344	0.014293
N	-1.366357	-2.558323	1.048904
H	-1.044859	-2.721597	0.092433
H	-0.613356	-2.832423	1.674633
H	-4.259461	0.333103	-0.024722
H	-2.036575	2.190464	1.115273
H	-2.151409	-3.176210	1.236505
Cl	-0.706319	-0.586169	-1.416015

D. Cobalt (0)

- $\text{Co}(\text{PH}_3)_3(\text{NH}_3)$

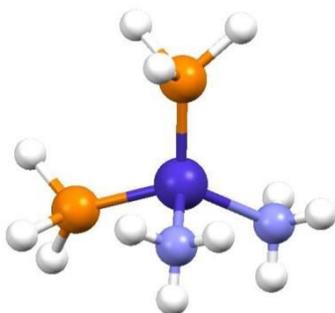


17

$E(\text{SCF}) = -1231.73959490$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1231.661912$ Hartree; Minimal frequency = 56.3367 cm^{-1} ; $S^{**2} = 0.8436$

Co	-0.277399	-0.875817	0.033407
N	0.172010	0.196604	1.784606
H	1.173213	0.343650	1.880630
H	-0.269387	1.110740	1.775070
P	-2.476040	-1.043428	-0.076135
H	-3.233901	-0.497233	-1.156614
H	-3.147311	-2.303932	-0.095340
P	0.270286	-2.968736	0.070409
H	1.122471	-3.570425	-0.909418
H	0.922298	-3.667425	1.144853
P	0.129472	0.148190	-1.826841
H	0.735643	1.443033	-1.978354
H	0.939584	-0.412264	-2.865266
H	-3.328374	-0.491179	0.932134
H	-0.756574	-3.947169	-0.062366
H	-0.959596	0.455485	-2.692018
H	-0.143554	-0.299173	2.612374

- $\text{Co}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$

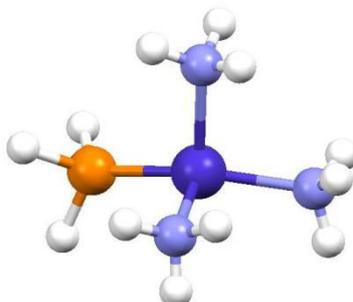


17

$E(\text{SCF}) = -945.172993686 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -945.086027 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 47.6461 cm^{-1} ; $S^{**2} = 0.8659$

Co	-0.134694	-1.032767	-0.220582
N	0.501007	0.156309	1.525631
H	1.503951	0.299482	1.593129
H	0.073587	1.068869	1.397839
N	0.705894	-2.936975	0.147099
H	0.369951	-3.370120	1.001877
H	0.426952	-3.540780	-0.622152
P	-2.241242	-0.735961	-0.046780
H	-2.729242	0.371241	0.724173
H	-3.007551	-0.393572	-1.207576
P	0.684733	0.192834	-1.764276
H	1.027096	1.556390	-1.480116
H	1.860162	0.029973	-2.596871
H	-3.303074	-1.594402	0.440252
H	0.175408	-0.207141	2.416069
H	1.721091	-2.930286	0.167678
H	-0.115120	0.528473	-2.904263

- $\text{Co}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_3$



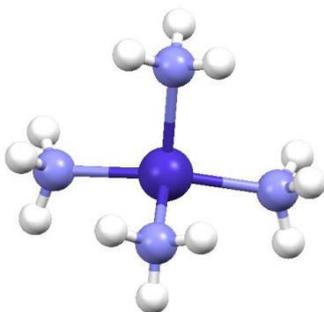
17

$E(\text{SCF}) = -658.616745881 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -658.517887 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 39.5900 cm^{-1} ; $S^{**2} = 1.6876$

Co	-1.463454	-0.970772	0.416762
P	-1.074752	0.642003	1.865172
H	0.245717	1.125769	2.076970
H	-1.675831	1.937314	1.759011
H	-1.378358	0.468904	3.243429
N	-3.635285	-0.965374	0.176232
H	-4.059947	-0.038048	0.132167
H	-3.893524	-1.443888	-0.691575
N	-1.206041	-2.941460	-0.235851
H	-1.706269	-3.134002	-1.115175
H	-0.222432	-3.164763	-0.404610
N	-1.037608	-0.066163	-1.526674
H	-1.457757	-0.626456	-2.273813

H	-1.391185	0.884179	-1.645522
H	-4.107310	-1.468343	0.928740
H	-1.547762	-3.620114	0.448650
H	-0.036816	-0.033530	-1.725044

- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$



17

$E(\text{SCF}) = -372.060848721 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -371.951664 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 67.7008 cm^{-1} ; $S^{**2} = 1.7142$

Co	-1.096250	-1.156572	-0.355660
N	-0.842046	0.367120	-1.764043
H	-1.322928	1.228345	-1.489758
H	0.140071	0.612920	-1.897171
N	-3.289521	-1.061987	-0.170769
H	-3.773115	-1.542865	-0.930814
H	-3.625966	-1.484961	0.697238
N	-0.810295	-3.085206	0.396624
H	0.176923	-3.308485	0.531360
H	-1.264638	-3.213349	1.305049
N	-0.541024	-0.019487	1.447503
H	0.469103	0.074400	1.563962
H	-0.918984	0.930595	1.438895
H	-1.204820	0.112565	-2.683979
H	-3.637704	-0.100615	-0.171245
H	-0.889541	-0.455496	2.304249
H	-1.189303	-3.804295	-0.221440

E. Summary of NH₃/PH₃ substitution energies

$$\Delta E_{\text{substitution}} = ((E_{\text{product}} + E_{\text{PH}_3}) - (E_{\text{reagent}} + E_{\text{NH}_3})) * 627,5$$

Reagent	Product	$\Delta E_{\text{substitution}}$
CoCl ₂ (PH ₃) ₂	CoCl ₂ (NH ₃)(PH ₃)	-9.92
CoCl ₂ (NH ₃)(PH ₃)	CoCl ₂ (NH ₃) ₂	-9.79
CoCl(PH ₃) ₃	CoCl(NH ₃)(PH ₃) ₂	0.26
CoCl(NH ₃)(PH ₃) ₂	CoCl(NH ₃) ₂ (PH ₃)	0.98
CoCl(NH ₃) ₂ (PH ₃)	CoCl(NH ₃) ₃	7.65
Co(PH ₃) ₄	Co(NH ₃)(PH ₃) ₃	9.72
Co(NH ₃)(PH ₃) ₃	Co(NH ₃) ₂ (PH ₃) ₂	10.84
Co(NH ₃) ₂ (PH ₃) ₂	Co(NH ₃) ₃ (PH ₃)	4.35
Co(NH ₃) ₃ (PH ₃)	Co(NH ₃) ₄	4.13

Table 2 : SCF energies in kcal·mol⁻¹ for the substitution reaction calculated with the equation given above the Table.

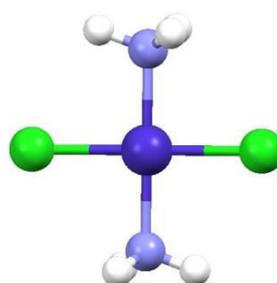
III. PH₃/NH₃ substitution: spin ground state

A. Cobalt (II)

- CoCl₂(NH₃)₂ in **quartet** spin state 2s+1=4

For all the data on the quartet CoCl₂(NH₃)₂ see chapter II for Cobalt II page 170.

- CoCl₂(NH₃)₂ in **doublet** spin state 2s+1=2



11

$E(\text{SCF}) = -1179.41318809$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1179.369421$ Hartree; Minimal frequency = 25.7686 cm^{-1} ; $S^{**2} = 0.9464$

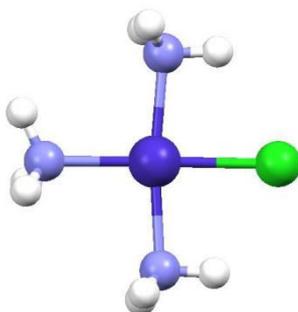
Co	-0.485250	0.184547	0.466976
N	-2.116211	-0.367434	-0.492059
H	-2.503863	0.422177	-1.005354
H	-1.908487	-1.124173	-1.139906
N	1.145687	0.736488	1.426062
H	1.529002	-0.051129	1.945634
H	1.843068	1.080451	0.769619

H	-2.810516	-0.719385	0.163396
H	0.939854	1.498922	2.067799
Cl	-0.701223	2.250850	-0.315578
Cl	-0.269027	-1.881861	1.249174

- $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$ in **triplet** spin state $2s+1=3$

For all the data on the triplet $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$ see chapter II for Cobalt I page 172.

- $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$ in **singlet** spin state $2s+1=1$



14

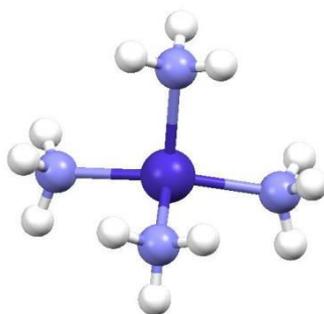
$E(\text{SCF}) = -775.737269451$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -775.659265$ Hartree; Minimal frequency = 50.8229 cm^{-1} ; $S^{**2} = 0.7415$

Co	0.416719	-0.861723	-0.315582
Cl	0.047801	-1.640304	-2.487534
N	0.999964	0.922726	-1.205066
N	0.764233	-0.144481	1.609297
N	-0.205363	-2.731597	0.320430
H	1.768302	-0.023705	1.730042
H	0.326683	0.764173	1.743993
H	0.439883	-0.749394	2.359297
H	1.971782	1.210015	-1.115707
H	0.855410	0.606884	-2.167489
H	0.414802	1.741896	-1.057708
H	-0.346278	-3.133799	-0.609135
H	0.461037	-3.318234	0.817192
H	-1.094545	-2.775353	0.813166

- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ in **doublet** spin state $2s+1=2$

For all the data on the doublet $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ see chapter II for Cobalt 0 page 174.

- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ in **quartet** spin state $2s+1=4$



17

$E(\text{SCF}) = -372.060608350 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -371.952751 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 64.3252 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7572$

Co	-1.144099	-1.116771	-0.297452
N	-0.828776	0.385053	-1.772136
H	-1.298179	1.259397	-1.523559
H	0.158492	0.615860	-1.899827
N	-3.312474	-1.065298	-0.190024
H	-3.765432	-1.554025	-0.963893
H	-3.663672	-1.494990	0.667963
N	-0.818928	-3.099526	0.408118
H	0.169956	-3.317871	0.544738
H	-1.274970	-3.254775	1.310664
N	-0.527483	-0.014312	1.469433
H	0.486383	0.052291	1.571764
H	-0.881037	0.944311	1.465856
H	-1.183483	0.121328	-2.693499
H	-3.674086	-0.109747	-0.200805
H	-0.876407	-0.445453	2.327638
H	-1.185842	-3.812848	-0.224980

B. Summary of spin ground state for each complexes

Complexes	spin ground state	$\Delta E (E_{\text{high spin}} - E_{\text{low spin}})$
$\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$	Quartet	-11.6
$\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$	Triplet	-12.7
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4$	Doublet	0.15

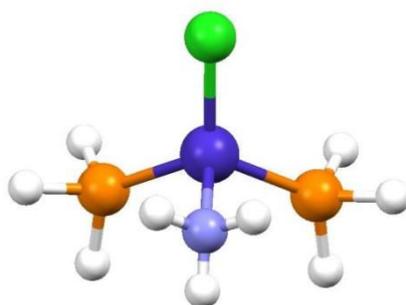
Table 3 : SCF energies between the high spin and low spin state in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. The singlet state in optimized in unrestricted formalism with the keyword "guess=mix".

IV. Tetra-coordinated complexes: Effect of the halogen atom

A. X = Cl



- $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)$

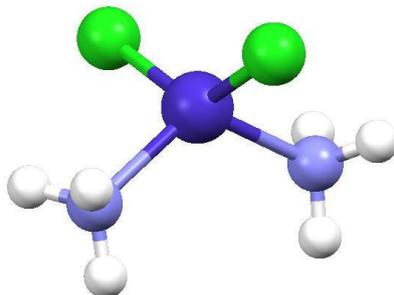


14

$E(\text{SCF}) = -903.751603403$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -903.702331$ Hartree; Minimal frequency = 19.7348 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0252$

Co	-2.098295	-0.145518	-0.262167
Cl	-1.896322	0.848251	-2.301078
P	-1.432627	0.901648	1.641768
H	-1.612170	0.425432	2.970564
H	-0.052998	1.196259	1.788480
P	-1.495750	-2.318123	0.029772
H	-0.132698	-2.660798	-0.160272
H	-1.665288	-3.086236	1.215584
H	-1.885773	2.220685	1.909386
H	-2.012342	-3.308682	-0.846961
N	-4.259710	-0.151161	-0.174175
H	-4.566383	-0.622337	-1.021479
H	-4.761562	-0.554383	0.611282
H	-4.549218	0.818904	-0.269280

- $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$



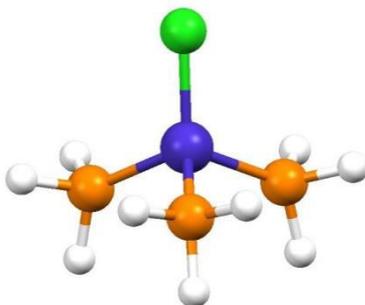
11

$E(\text{SCF}) = -289.194317669$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -289.153511$ Hartree; Minimal frequency = 61.8905 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7562$

Co	-0.1532800000	-0.6433130000	-0.0937070000
Cl	0.4220340000	0.8501600000	1.5137270000
Cl	0.2504800000	-2.8385810000	-0.4995920000
N	-2.2480570000	-0.6553690000	0.1051750000
H	-2.4684740000	-0.1618920000	0.9682390000
H	-2.8072710000	-0.2474320000	-0.6386790000
H	-2.5292480000	-1.6287980000	0.2070890000
N	0.7139770000	0.2421360000	-1.7950880000
H	1.2424430000	-0.4845170000	-2.2743150000
H	0.1015030000	0.6831010000	-2.4754120000
H	1.3654250000	0.9493100000	-1.4595980000



- $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$



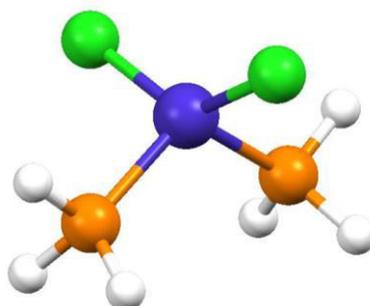
14

$E(\text{SCF}) = -1190.30106126$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1190.262888$ Hartree; Minimal frequency = 39.7864 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0251$

Co	-2.0492830000	-0.0349100000	-0.2519950000
Cl	-1.2987720000	1.1698010000	-2.0003420000
P	-1.3906690000	0.7724140000	1.7981640000
H	-1.6953760000	0.2095300000	3.0661240000
H	-0.0015190000	0.9255510000	2.0315990000

P	-1.3611360000	-2.2289760000	-0.2522460000
H	0.0318290000	-2.4874450000	-0.2758150000
H	-1.6808450000	-3.2140680000	0.7197470000
H	-1.7504280000	2.1013360000	2.1333450000
H	-1.6836540000	-3.0218790000	-1.3814990000
P	-4.3409460000	-0.1578290000	-0.1055860000
H	-5.0873840000	-0.8679230000	0.8721320000
H	-5.0646920000	1.0554610000	0.0049450000
H	-5.0482570000	-0.6571250000	-1.2271460000

- $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$



11

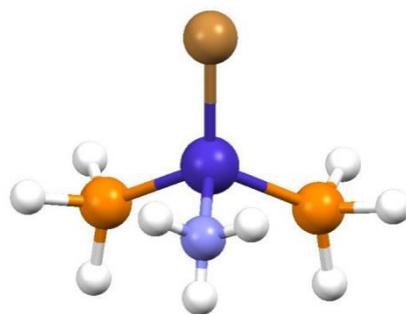
$E(\text{SCF}) = -862.260325098$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -862.245893$ Hartree; Minimal frequency = 52.2440 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7616$

Co	-0.0198530000	-0.7360540000	0.0715020000
Cl	0.5052450000	0.6770850000	1.7331230000
Cl	0.5047740000	-2.8842450000	-0.3086890000
P	-2.4371960000	-0.8059550000	0.1881710000
H	-3.2066120000	0.3714780000	0.3042230000
H	-3.2076100000	-1.4821400000	-0.7819280000
H	-2.8967420000	-1.4794710000	1.3379150000
P	0.9139890000	0.3792960000	-1.8638630000
H	0.7013310000	-0.1003130000	-3.1740810000
H	0.7087380000	1.7566170000	-2.0932310000
H	2.3234660000	0.3685070000	-1.8553020000

B. X = Br



- $\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2$

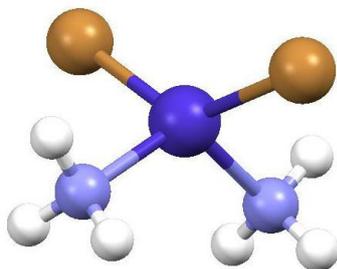


14

$E(\text{SCF}) = -902.136366585$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -902.087807$ Hartree; Minimal frequency = 25.9715 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0241$

Co	-0.0731570000	-0.4069030000	0.1481780000
Br	0.8237670000	0.3083070000	2.2489430000
N	0.6528220000	-2.4431010000	0.1082460000
H	0.3351510000	-2.8693410000	0.9750940000
H	0.4152910000	-3.0685510000	-0.6560480000
H	1.6665420000	-2.3941640000	0.1705130000
P	0.6880950000	0.5348780000	-1.7793410000
H	0.3126030000	0.1862580000	-3.1071880000
H	0.4958990000	1.9299970000	-1.9443690000
H	2.0845550000	0.5541230000	-2.0349520000
P	-2.3274210000	-0.5732880000	-0.1182920000
H	-3.0153610000	-1.0507750000	-1.2691630000
H	-3.0843560000	-1.3299910000	0.8145310000
H	-3.0897720000	0.6149780000	0.0134960000

- CoBr2(NH3)2



11

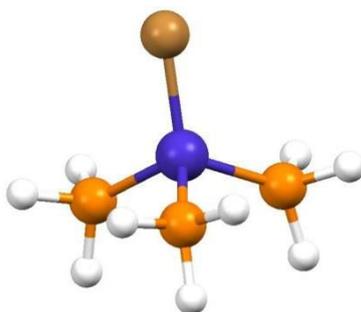
$E(\text{SCF}) = -285.960159187$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -285.922762$ Hartree; Minimal frequency = 42.0184 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7569$

Co	-0.1541170000	-0.6433930000	-0.0969870000
Br	0.3793370000	0.9001030000	1.6531790000

Br	0.3603060000	-2.9315460000	-0.5766240000
N	-2.2463210000	-0.7203500000	0.0557410000
H	-2.6777670000	0.1918010000	0.1834440000
H	-2.7044400000	-1.2031560000	-0.7131760000
H	-2.4280460000	-1.2607190000	0.8996090000
N	0.6967540000	0.3166750000	-1.7592420000
H	0.5002010000	-0.1467020000	-2.6429970000
H	0.4616500000	1.3029090000	-1.8387130000
H	1.7019740000	0.2591820000	-1.6063940000



- $\text{CoBr}(\text{PH}_3)_3$

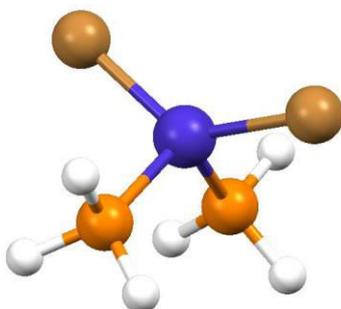


14

$E(\text{SCF}) = -1188.68619008$ Hartree; $G(298.150\text{ K}) = -1188.648928$ Hartree; Minimal frequency = 35.1943 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0244$

Co	-0.3945040000	0.5259780000	-0.1715990000
Br	0.3988400000	1.6440020000	-2.1022770000
P	0.2881080000	1.4886780000	1.8027180000
H	-0.0353440000	2.8520140000	2.0120340000
H	-0.0264060000	1.0548730000	3.1185270000
H	1.6816160000	1.6257810000	2.0185830000
P	0.2846960000	-1.6663240000	-0.0192720000
H	-0.0364860000	-2.5848140000	1.0159260000
H	-0.0388270000	-2.5315470000	-1.0935740000
H	1.6772700000	-1.9270640000	-0.0251660000
P	-2.6868800000	0.4332040000	-0.0172810000
H	-3.4441520000	-0.1765010000	1.0186310000
H	-3.3990380000	1.6580170000	-0.0238730000
H	-3.3937820000	-0.1620400000	-1.0912180000

- $\text{CoBr}_2(\text{PH}_3)_2$



11

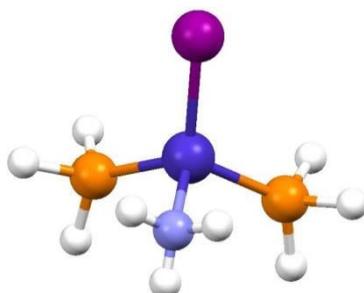
$E(\text{SCF}) = -859.027657006$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -859.015569$ Hartree; Minimal frequency = 46.9695 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7630$

Co	-0.0295770000	-0.7292880000	0.0594640000
Br	0.5303630000	0.7410510000	1.8264970000
Br	0.5404500000	-2.9927830000	-0.3276650000
P	-2.4404680000	-0.7993100000	0.1770870000
H	-3.2127250000	0.3769490000	0.2926590000
H	-3.2159440000	-1.4792170000	-0.7871660000
H	-2.8952970000	-1.4694900000	1.3306570000
P	0.9031020000	0.3833330000	-1.8700010000
H	0.6933440000	-0.0963270000	-3.1812390000
H	0.7037450000	1.7613500000	-2.1038280000
H	2.3125380000	0.3685370000	-1.8586240000

C. X = I



- $\text{CoI}(\text{NH}_3)(\text{PH}_3)_2$

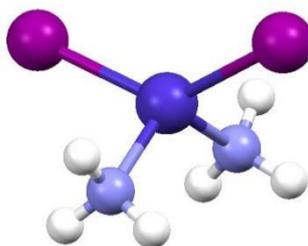


14

$E(\text{SCF}) = -900.179029181 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -900.131110 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 23.3704 cm^{-1} ; $S^{*2} = 2.0226$

Co	-2.0534340000	-0.1443080000	-0.1986380000
I	-1.0197390000	1.1514090000	-2.1686500000
N	-1.3569570000	0.9563290000	1.5228940000
H	-1.6632470000	0.6953490000	2.4556960000
H	-0.3406190000	0.9299360000	1.5080710000
P	-1.3942610000	-2.2983340000	0.1571960000
H	-0.0106100000	-2.5855380000	0.2885440000
H	-1.8124100000	-3.1518200000	1.2169060000
H	-1.6192110000	1.9261800000	1.3655090000
H	-1.6369630000	-3.2342390000	-0.8792710000
P	-4.3277010000	-0.1797380000	-0.0239400000
H	-5.0478480000	-0.7818360000	-1.0859330000
H	-5.0989500000	-0.7672950000	1.0184870000
H	-5.0391840000	1.0478440000	-0.0454470000

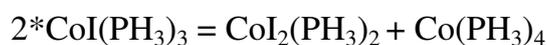
- $\text{CoI}_2(\text{NH}_3)_2$



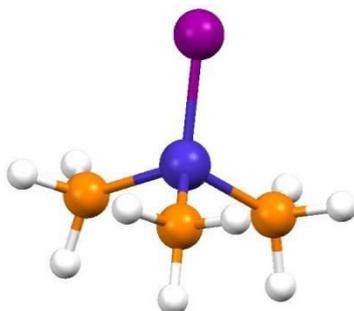
11

$E(\text{SCF}) = -282.039757085 \text{ Hartree}$; $G(298.150 \text{ K}) = -282.003396 \text{ Hartree}$; Minimal frequency = 41.9207 cm^{-1} ; $S^{*2} = 3.7578$

Co	-0.1576650000	-0.6440220000	-0.1016280000
I	0.4465680000	0.9845440000	1.8130080000
I	0.4121850000	-3.1168950000	-0.5958080000
N	-2.2509170000	-0.7049520000	0.0342990000
H	-2.6770590000	0.2108100000	0.1558490000
H	-2.7051510000	-1.1859160000	-0.7384630000
H	-2.4451930000	-1.2420870000	0.8775810000
N	0.6755830000	0.3234350000	-1.7677440000
H	0.4730780000	-0.1392840000	-2.6508040000
H	0.4355750000	1.3090470000	-1.8442470000
H	1.6825280000	0.2701250000	-1.6242010000



- $\text{CoI}(\text{PH}_3)_3$

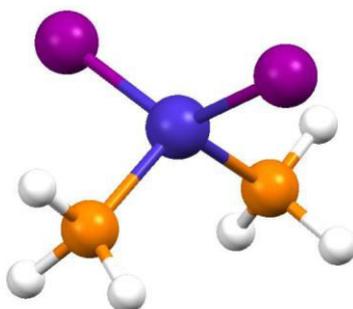


14

$E(\text{SCF}) = -1186.72885390$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -1186.692072$ Hartree; Minimal frequency = 36.3189 cm^{-1} ; $S^{**2} = 2.0234$

Co	-2.0624850000	-0.0576340000	-0.2184010000
I	-1.2086170000	1.3111220000	-2.1923700000
P	-1.3980310000	0.7623130000	1.8275420000
H	-1.7001010000	0.2159260000	3.1040080000
H	-0.0075450000	0.9123360000	2.0512330000
P	-1.3633570000	-2.2497820000	-0.2359400000
H	0.0313540000	-2.4936170000	-0.2737250000
H	-1.6670170000	-3.2466150000	0.7300280000
H	-1.7527100000	2.0963190000	2.1448190000
H	-1.6899550000	-3.0326470000	-1.3703500000
P	-4.3577000000	-0.1693880000	-0.0930570000
H	-5.1238460000	-0.8730490000	0.8748890000
H	-5.0694100000	1.0511290000	0.0077330000
H	-5.0517120000	-0.6624740000	-1.2249840000

- $\text{CoBr}_2(\text{PH}_3)_2$



11

$E(\text{SCF}) = -855.108181204$ Hartree; $G(298.150 \text{ K}) = -855.097572$ Hartree; Minimal frequency = 38.6698 cm^{-1} ; $S^{**2} = 3.7652$

Co	-0.0370960000	-0.7221850000	0.0507390000
I	0.5764040000	0.8522140000	1.9658720000
I	0.5877440000	-3.1668310000	-0.3458470000
P	-2.4420580000	-0.7893010000	0.1594230000

H	-3.2143350000	0.3871310000	0.2782190000
H	-3.2157600000	-1.4642380000	-0.8103870000
H	-2.8998270000	-1.4648120000	1.3084990000
P	0.8854430000	0.3870300000	-1.8775920000
H	0.6687030000	-0.0910030000	-3.1887850000
H	0.6855410000	1.7657280000	-2.1093940000
H	2.2947740000	0.3710730000	-1.8729080000

D. Summary of disproportionation energies with the variation of the halogen atom

$$\Delta E_{dis} = \left((E_{[Co^{II}]} + E_{[Co^0]}) - (2 * E_{[Co^I]}) \right) * 627.5$$

reagent	product	ΔE_{dis}
2*CoCl(PH ₃) ₃	CoCl ₂ (PH ₃) ₂ + Co(PH ₃) ₄	23.5
2*CoCl(NH ₃)(PH ₃) ₂	CoCl ₂ (NH ₃) ₂ + Co(PH ₃) ₄	2.82
2*CoBr(PH ₃) ₃	CoBr ₂ (PH ₃) ₂ + Co(PH ₃) ₄	25.3
2*CoBr(NH ₃)(PH ₃) ₂	CoBr ₂ (NH ₃) ₂ + Co(PH ₃) ₄	5.13
2*CoI(PH ₃) ₃	CoI ₂ (PH ₃) ₂ + Co(PH ₃) ₄	28.3
2*CoI(NH ₃)(PH ₃) ₂	CoI ₂ (NH ₃) ₂ + Co(PH ₃) ₄	8.72

Table 4 : SCF energies kcal·mol⁻¹ for the substitution reaction calculated with the equation given above the Table.

Complexes de cobalt(I) : synthèse raisonnée de nanocristaux mono- ou bimétalliques et applications catalytiques

Résumé :

L'univers de la nanocatalyse reste encore un domaine peu exploré notamment à cause de la difficulté de pouvoir synthétiser de manière simple et contrôlée les nanoparticules et de la mise en place d'un système réactionnel adaptable à ce type de catalyse hétérogène.

Dans ces travaux de thèse nous montrons qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de cobalt *hcp* en partant du complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ facile d'accès et en le chauffant simplement dans l'oléylamine. Le mécanisme de synthèse basé sur la dismutation de ce complexe de cobalt(I) a été prouvé par des études expérimentales et théoriques. Nous montrons également qu'il est possible de contrôler la taille et la forme de ces nanoparticules en changeant certains paramètres de réactions comme la durée ou la nature du précurseur métallique. De plus, en appliquant ce protocole à d'autres métaux (notamment le nickel) nous avons réussi à obtenir des nanoparticules et également à former des alliages bimétalliques $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$.

Nos nanoparticules ont été utilisées dans des réactions d'hydrogénations et de transferts d'hydrogène en présence de NH_3BH_3 (principalement sur des alcynes) et ont montré leur efficacité tant au niveau des conversions que sur la sélectivité. Nous avons pu comparer ces résultats avec ceux obtenus en phase homogène en partant de différents complexes de cobalt. Une étude approfondie de cette catalyse homogène a été faite, montrant une fois encore l'efficacité du cobalt (tant sous la forme de nanoparticules que de complexes) sur les réactions d'hydrogénation et de transfert d'hydrogène.

Ces résultats ouvrent de grandes perspectives quant à l'utilisation des métaux non nobles pour le stockage et l'utilisation du dihydrogène, permettant un accès plus simple vers des applications dans le domaine de l'énergie.

Mots clés : [Nanoparticules - Cobalt - Hydrogénation - Transfert d'hydrogène - Nanocatalyse - Oléylamine - Dismutation]

Cobalt(I) complexes: Well-defined mono- or bimetallic nanocrystals synthesis and catalytic applications

Abstract:

Nanocatalysis universe is a field which is yet to be explored, especially because of the difficult access to simple and well-controlled nanoparticles and their uses in heterogeneous catalyzed reactions.

In this work, we show that it is possible to obtain *hcp* cobalt nanoparticles starting from the easily accessible $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ and by simply heating it in oleylamine. The mechanism of this reaction based on the disproportionation of the cobalt(I) was proved by experimental and theoretical studies. We also demonstrate that it is possible to control the size and the shape of those nanoparticles by changing some parameters like the reaction time or the nature of the organometallic precursor. Moreover, by using the same protocol with other metals (especially nickel) we were able to obtain nanoparticles and then to form $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ bimetallic alloys.

Our nanoparticles were used for hydrogenation and hydrogen transfer reactions in presence of NH_3BH_3 (mainly on alkynes) giving good conversions and selectivities. We then compare those results with homogeneous catalysis, using different cobalt complexes. We made an in-depth study of this homogeneous catalysis which shows once again the efficiency of cobalt (as nanoparticles or organometallic complexes) on hydrogenations and hydrogen transfers.

Those results offer new opportunities concerning the use of non-noble metals for the storage and the use of dihydrogen, allowing easier access towards energy applications.

Keywords: [Nanoparticles - Cobalt - Hydrogenation - Hydrogen transfer - Nanocatalysis - Oleylamine - Disproportionation]