



HAL
open science

Modélisation quantique de la réduction de précurseurs de cobalt et de cuivre en vue de la formation de nanoparticules métalliques

Maya Guillaumont

► **To cite this version:**

Maya Guillaumont. Modélisation quantique de la réduction de précurseurs de cobalt et de cuivre en vue de la formation de nanoparticules métalliques. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT: 2020SORUS321 . tel-03447741

HAL Id: tel-03447741

<https://theses.hal.science/tel-03447741>

Submitted on 24 Nov 2021

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.

École Doctorale n° 388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris
Centre

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de docteur délivré par

Sorbonne Université

Spécialité doctorale “Chimie Théorique et Modélisation”

présentée et soutenue publiquement par

Maya GUILLAUMONT

le 16 Juillet 2020

Modélisation quantique de la réduction de précurseurs de Cobalt et de Cuivre en vue de la formation de nanoparticules métalliques

Directeur de thèse : **Hélène GÉRARD**

Jury

M. Agustí LLEDOS FALCO,	Professeur, <i>Université autonome de Barcelone</i>	Rapporteur
M. Aurélien DE LA LANDE,	Chargé de recherche, <i>Université de Paris Sud</i>	Rapporteur
Mme Virginie MARRY,	Professeur, <i>Sorbonne Université</i>	Examineur
Mme Hélène GERARD,	Professeur, <i>Sorbonne Université</i>	Directeur de Thèse

Sorbonne Université

Laboratoire de Chimie Théorique (LCT) - UMR 7616

F. 75005 Paris, France

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Olivier Parisel, directeur du Laboratoire de Chimie Théorique (LCT) à mon arrivée, pour son accueil et sa gentillesse et aussi Jean-Philip Piquemal qui est le directeur actuel du LCT. Plus généralement, je remercie les membres du Laboratoire qui sont toujours partant pour des discussions scientifiques, qui m'ont accueillie chaleureusement et avec lesquels j'ai sympathisé durant ces trois dernières années.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de relire ce manuscrit et de juger ce travail. Merci pour l'intérêt que vous lui avez porté et le temps que vous avez pu lui consacrer.

J'adresse bien entendu une pensée particulière à ma directrice de thèse, Hélène Gérard, qui m'a suivie et soutenue pendant plus de trois ans et grâce à laquelle j'ai évolué tant sur le plan professionnel que personnel. Tu as toujours fait preuve de compréhension et de bonne humeur, je te remercie de m'avoir redonnée confiance lorsque j'en avais le plus besoin. Je remercie aussi Stéphanie Halbert qui a pris part à ma formation dès mon arrivée au LCT, en stage de Master II. Merci d'avoir été présente depuis le début ! Un grand merci également à Isabelle Fourré, Julien Pilmé et Bernard Silvi d'avoir pris le temps de me former aux *Elferies* et de vous être toujours montré disponibles. Isabelle, tu m'as fait entrer dans le « cercle fermé » des déjeuners à la cantine, j'ai passé de très bons moments avec vous durant ces trois années. Je remercie aussi Peter Reinardt pour son ouverture d'esprit et pour les discussions très enrichissantes que nous avons eu depuis mon master.

Je pense également à Marie-France Couret et à Salem Tacine pour les aides précieuses qu'ils ont pu m'apporter mais aussi pour leur gentillesse. Votre présence me manquera ! Je tiens aussi à remercier tous les doctorants du laboratoire, qu'ils soient encore présents ou déjà partis. Je pense particulièrement à mes collègues de formation Frédéric et Julien mais aussi à Cairedine, Baohuan, Ariel, Andy, Tatiana, Ruben, Francesca, ... et Johanna arrivée dernièrement et qui est le rayon de soleil de mon bureau.

Je tiens maintenant à remercier mes amis, tout particulièrement Kevin (et Tess bien

sur!), Ellie, Myriam, David, Léa, Orianna, Solenne et Juliette vous avez été présents dans les bons moments (et il y en a eu!!) comme dans les mauvais. Je pense aussi à tous les membres de ma famille, qui m'ont soutenu directement ou indirectement, et que je ne peux pas citer car il me faudrait presque un deuxième manuscrit. Je remercie ma mamie Françoise pour sa joie de vivre et son soutien sans faille, ainsi que ma tante Natacha et mes cousines Youna, Soléa et Pélagie avec qui j'ai passé du temps et qui me soutiennent également depuis longtemps.

Enfin je n'oublie pas ma mère Florence et mon frère Antonin. Maman, tu m'as transmis ta force et tu me rappelle tous les jours ce qui compte vraiment dans la vie! Merci pour tout! Je te dédie ce manuscrit car sans toi je n'en serais pas là aujourd'hui. Anto, je te remercie d'avoir toujours été là pour moi et je sais qu'on peut compter l'un sur l'autre. Je souhaite que ce manuscrit te prouve que tout est possible et qu'il te donne le courage et la détermination de te construire un avenir dans lequel tu sera épanoui et heureux. Je pense également à mon père Hugues, merci d'avoir été présent ces trois dernières années et sache que je te soutiens dans tes changements de vie et je pense que l'avenir ne sera que meilleur. Je remercie aussi ma belle famille, Catherine et Juliette pour leur gentillesse et leur bienveillance. Enfin, je te remercie toi Olivier! Tu es mon pilier, tu me soutiens dans toutes mes décisions et avec toi je n'ai pas peur de l'avenir. Merci d'avoir supporté ces derniers mois de rédaction sans jamais te plaindre et de m'avoir remotivée dans les moments de doutes.

Résumé

Ce travail a permis d'évaluer les apports d'une étude théorique des effets électroniques sur la compréhension des étapes de réduction impliquées dans la synthèse de NPs métalliques. Plus particulièrement, nous nous sommes focalisés sur le rôle du solvant, de la coordination au métal de transition et de la formation de nucléi. Deux cas particuliers ont été examinés dans le cadre de collaborations avec les équipes expérimentales, l'un mettant en jeu la réduction du Co(I) et l'autre celle de sels de Cu(I) ou de Cu(II).

Dans le cas de la synthèse contrôlée de nanosphères de Cobalt, nous avons confirmé que le précurseur $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ est réduit lors d'une réaction de dismutation. Nous avons montré l'importance d'une coordination différenciée des complexes de Co(II) et Co(0) formés lors de cette réaction, d'un point de vue thermodynamique mais aussi cinétique. En particulier, le processus de transfert électronique entre deux Cobalt au sein d'espèces bimétalliques a été décrit et caractérisé en détail. De façon surprenante, la dismutation n'est pas initiée par la migration des ligands Cl qui définissent pourtant les charges formelles des deux centres métalliques mais par des échanges de ligands amine et phosphine entre les atomes de Cobalt.

Dans le cas de synthèses de nanoparticules de Cuivre, deux voies de réduction sont envisagées. Pour la première, la dismutation est également invoquée, ce qui nous permet d'examiner les possibilités de généralisation de nos observations sur le Cobalt dans le cas du Cuivre. La seconde voie est la réduction du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ par le solvant, l'Oleylamine, souvent considéré comme un réducteur doux. Dans ces deux cas, le bilan est très endothermique et les complexes de Cu(I) sont identifiés comme des puits thermodynamiques. La possibilité de former des espèces polymétalliques partiellement ou totalement réduites, ainsi que l'inclusion des effets de solvation implicites et explicites sont essentielles pour reproduire les observations expérimentales de Cuivre métallique.

Abstract

The aim of this work is to evaluate the inputs of a theoretical study of the electronic effects to the understanding of the reduction stages involved in the synthesis of metallic nanoparticles. Particularly, this thesis focuses on the role of the solvent, of coordination behaviour of transition metal and of nuclei formation. Two cases were examined in close collaboration with experimental teams. In the first part, a Co(I) precursor is used whereas the formation of metallic Copper is examined in the second one.

In the case of Cobalt nanoparticles, our works have confirmed that the reduction of $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ precursor takes place through a disproportionation mechanism. In particular, we highlighted the importance of a differentiated coordination of Co(II) and Co(0) centers, both from a thermodynamic and kinetic point of view. More precisely, the electronic transfer between two Cobalt within bimetallic species has been described in detail. Surprisingly, it appears that disproportionation is not initiated by the migration of anionic ligands, which otherwise define the formal charges of the two metal centers, but by the exchanges of amine and phosphine ligands between Cobalt.

In the case of Copper NPs synthesis, two reduction paths are envisioned. The first one goes through a disproportionation of Cu(I) salts, thus leading us to examine the possibilities of generalizing our observations on Cobalt in the case of Copper. The second one implies a redox reaction between the Cu(II) precursor $\text{Cu}(\text{acac})_2$ and the solvent Oleylamine, often considered as a mild reducing agent. In these two cases, the reaction is very endothermic and Cu(I) complexes are identified as thermodynamic wells. Inclusion of implicit and explicit solvation effects is essential in reproducing experimental observations. Formation of partially or totally reduced polymetallic species is also a key element of our understanding.

Glossaire

DFT : *Density Functional Theory*

DO : Degré d'Oxydation

ERC : *European Research Council*

EXAFS : *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

GGA : *Generalized gradient approximation*

GTO : *Gaussian Type Orbitales*

ICGM : Institut Charles Gerhardt Montpellier

IPCM : Institut Parisien de Chimie Moléculaire

LDA : *Local Density Approximation*

LCMCP : Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

NPA : *Natural Population Analysis*

NPs : Nanoparticules

MONARIS : Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies

OA : Orbitale Atomique

OM : Orbitale Moléculaire

ONIOM : *Own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics*

PCM : *polarizable continuum model*

QTAIM : *Quantuum Theory of Atoms in Molecules*

RO : *Restricted Open-Shell*

TC : Transfert de Charge

TCMM : Transfert de Charge Métal-Métal

TE : Transfert Électronique

TEM : *Transmission Electron Microscopy*

TOP : TriOctylPhosphine

U : *Unrestricted*

XANES : *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XAS : *X-ray Absorption Structure*

Introduction générale

Depuis plus de 50 ans, l'étude des propriétés physico-chimiques des nano-objets a suscité un intérêt croissant. Cet engouement provient notamment de la pluridisciplinarité des domaines d'applications dû à un grand nombre de propriétés accessibles à l'échelle nanométrique. Plus particulièrement, les NanoParticules (NPs) peuvent présenter des propriétés catalytiques, magnétiques et optiques. Elles sont ainsi utilisées des domaines de l'industrie et de la recherche chimique mais également de la biologie, la médecine et l'ingénierie mécanique et informatique. Parmi ces domaines, les NPs sont notamment utilisées à des fins de catalyse pour accélérer diverses réactions chimiques [1, 2], pour la détection de bio-marqueurs [3], la destruction de cellules cancéreuse par hyperthermie [4] ou encore afin d'augmenter les capacités de stockage de l'information [5].

Plus particulièrement, il apparaît que la morphologie des NPs obtenue joue un rôle clé dans la maîtrise de ces propriétés. A titre d'exemple, Li *et coll.* ont reporté une dépendance des propriétés catalytiques d'un grand nombre de NPs métalliques, notamment dans le cas du Cobalt et du Nickel, en fonction de la taille, forme et phase cristalline des NPs obtenues [6]. D'autre part, les NPs de Cobalt magnétiques présentent une réponse magnétique optimale dans le cas d'une phase cristalline hexagonale compacte et d'une forme sphérique de petite taille [7]. Les différents protocoles de synthèse de NPs métalliques peuvent donc conduire à des propriétés diverses, pour un même atome métallique, par l'obtention de différentes tailles et morphologies [8].

Fort de ce constat, un travail de recherche a été entrepris afin de préciser les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des synthèses de NPs métalliques. L'objectif est d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors de la synthèse afin de pouvoir, à plus long terme, orienter la morphologie et, par conséquent, les propriétés des NPs synthétisées. Dans cette thèse, les processus de réduction impliqués lors de la première étape de la synthèse de NPs de Cobalt et de Cuivre sont étudiés par des calculs de chimie quantique. Cette première étape correspond, dans tous les cas envisagés ici, à la réduction du précurseur inorganique en solution dans l'Oleylamine.

Ce manuscrit est scindé en trois parties. La première partie, divisée en trois chapitres, expose de façon générale le contexte expérimental et théorique de cette thèse. Une introduction plus précise du sujet est d'abord énoncée avant d'évoquer les différentes problématiques méthodologiques soulevées lors de ce travail. La modélisation du métal de transition puis de son environnement proche et lointain sont abordées. Ces deux chapitres permettent ainsi d'aboutir à la définition d'une méthodologie systématiquement employée par la suite en détaillant les avantages et inconvénients que présente un tel choix. Ce choix est motivé par des exemples d'applications concrets sur des systèmes d'intérêt qui seront retrouvés dans la suite du manuscrit.

La seconde partie, également divisée en trois chapitres, traite de la réduction du précurseur de Co(I), $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, par voie de dismutation dans le cadre de synthèses de NPs de Cobalt. Le protocole d'intérêt à l'origine de ce travail est d'abord exposé, puis les chapitres sont orientés autour d'un élément clé : le rôle du solvant, l'Oleylamine, dans la réaction de dismutation. Le premier chapitre est centré sur l'étude thermodynamique de la dismutation et conduit à la définition de différentes équations bilan impliquant uniquement des espèces monométalliques. Les deux derniers chapitres illustrent la possibilité d'une dismutation au sein d'espèces dimériques, permettant ainsi d'étudier, dans le dernier chapitre, la réaction d'un point de vue thermodynamique et cinétique.

Enfin, la troisième partie, divisée en deux chapitres, traite des différentes voies de réduction du Cuivre pour des synthèses de NPs. La dismutation de précurseurs de Cu(I) est d'abord étudiée avant de considérer la réduction du Cu(II). Dans chacun de ces chapitres, le rôle du solvant l'Oleylamine et la formation d'espèces polymétalliques sont étudiés comme des éléments clés permettant la réduction du précurseur. L'étape de nucléation, qui suit la réduction du précurseur lors des synthèses de NPs, est ainsi étudiée par le biais de la formation de ces espèces polymétalliques. Une conclusion générale clos ce manuscrit et permet d'entrevoir quelques unes des nombreuses perspectives introduites par ce travail.

Références

- [1] M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, and R. S. Varma, “Cu and cu-based nanoparticles : synthesis and applications in catalysis,” *Chemical reviews*, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811, 2016. [ix](#)
- [2] L. L. Chng, N. Erathodiyil, and J. Y. Ying, “Nanostructured catalysts for organic transformations,” *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 8, pp. 1825–1837, 2013. [ix](#)
- [3] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, “Gold nanoparticles in chemical and biological sensing,” *Chemical reviews*, vol. 112, no. 5, pp. 2739–2779, 2012. [ix](#)
- [4] J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S. H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon, “Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction,” *Nature nanotechnology*, vol. 6, no. 7, pp. 418–422, 2011. [ix](#)
- [5] N. A. Frey and S. Sun, “Magnetic nanoparticle for information storage applications,” in *Inorganic Nanoparticles : Synthesis, Applications, and Perspectives*, no. 1, pp. 33–68, 2010. [ix](#)
- [6] Y. Li, Q. Liu, and W. Shen, “Morphology-dependent nanocatalysis : metal particles,” *Dalton transactions*, vol. 40, no. 22, pp. 5811–5826, 2011. [ix](#)
- [7] L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit, and M. Petit, “Hcp Cobalt Nanocrystals With High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 44, pp. 18640–18645, 2016. [ix](#)
- [8] J. Polte, “Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles-a New Perspective,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 36, pp. 6809–6830, 2015. [ix](#)

Table des matières

I	Introduction et Considérations méthodologiques	1
1	Contexte expérimental et théorique	3
1.1	Contexte expérimental	3
1.1.1	Introduction	3
1.1.2	Protocoles de synthèse de NPs métalliques	4
1.1.3	Dénominateurs communs des synthèses d'intérêt	5
1.2	Contexte théorique	7
1.2.1	Les modèles physiques de la nucléation	7
1.2.2	Apports et défis de la chimie théorique	10
2	Modélisation quantique et métal de transition	13
2.1	Le choix de la méthode	13
2.1.1	Représentation des orbitales et des électrons de coeur	13
2.1.2	Le choix de la fonctionnelle	15
2.2	Exemple d'application : le complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$	19
2.3	Systèmes d'intérêt et degré d'oxydation	25
2.3.1	Présentation des systèmes	25
2.3.2	Méthodes d'analyse des populations	27
2.3.3	Exemple d'application : Analyse de population du Cobalt	29
2.4	Conclusion	31
3	Environnement proche et lointain du métal	33
3.1	Représentation complète des ligands	34

3.1.1	Les interactions inter et intra-moléculaires	34
3.1.2	Introduction à la mécanique moléculaire <i>MM</i>	36
3.1.3	Théorie simplifiée d'une méthode hybride <i>QM/MM</i>	36
3.1.4	Inclusion des forces de dispersion : <i>DFT-D</i>	38
3.1.5	Exemple d'application : les Cobalt cationiques	40
3.1.6	Coordination d'une phosphine à un centre métallique <i>Co(0)</i>	43
3.1.7	Échange de ligands	46
3.2	Représentation des effets de solvation	47
3.2.1	Représentation d'un solvant implicite : <i>PCM</i>	48
3.2.2	Exemple d'application : réaction acido-basique avec le solvant	50
3.2.3	Pourquoi la représentation de l'entropie est problématique?	54
3.3	Conclusion	56
II	Dismutation du précurseur de <i>Co(I)</i> en présence d'Oleylamine	71
4	Dismutation des complexes de Cobalt	75
4.1	Introduction	75
4.1.1	Contexte expérimental	75
4.1.2	L'hypothèse moléculaire dans la synthèse de NPs du Cobalt	76
4.2	Dismutation en présence de ligands phosphine	77
4.2.1	Structures électroniques des complexes de Cobalt	77
4.2.2	Complexes haut spin et bas spin	78
4.2.3	Équation bilan de dismutation	80
4.3	Le rôle de l'Oleylamine : approche thermodynamique	80
4.3.1	Structures électroniques des complexes de Cobalt	81
4.3.2	Sphères de coordination des complexes	82
4.3.3	Coordination via la fonction alcène centrale	85
4.3.4	Résumé des résultats sur la substitution et géométries des minima.	87
4.3.5	Bilan de réaction de dismutation	89

4.3.6	Analyse des populations appliquées aux complexes de Cobalt	91
4.4	La nucléation : Approche thermodynamique	93
4.4.1	Modélisation de la nucléation	94
4.4.2	Évaluation de l'énergie de nucléation	95
4.5	Conclusion et discussion	97
5	Dimères de Cobalt	99
5.1	Introduction	99
5.2	État de l'art sur des dimères de Cobalt	100
5.2.1	Généralités	100
5.2.2	Dimères de Cobalt à valence non mixte	101
5.2.3	Dimères à valence mixte et transfert de charge	103
5.3	Structures électroniques des dimères de Cobalt	108
5.3.1	Structures théoriques	108
5.3.2	Caractérisation de la structure électronique d'un dimère	109
5.4	Dimères de Cobalt coordonnés à un seul type de ligand	110
5.4.1	Dimères impliquant uniquement des ligands phosphine	110
5.4.2	Dimères impliquant uniquement des ligands amine	112
5.4.3	Influence d'un solvant implicite sur les géométries optimisées et les énergies relatives	115
5.4.4	Analyse topologique de l'interaction Co-Cl au sein des dimères	118
5.5	Dimères de Cobalt présentant des ligands phosphine et amine	120
5.5.1	Structures électroniques et géométries d'un sous ensemble	120
5.5.2	Echange de densité de spin métal-ligand	122
5.5.3	Approfondissement méthodologique	123
5.5.4	Analyse de la liaison Co-Co	128
5.6	Conclusion	131
6	Vers un mécanisme	133
6.1	Structures électroniques des dimères : généralisation	133

6.2	Mécanisme de dismutation	135
6.2.1	Profil énergétique du dimère I au dimère VI	135
6.2.2	Influence d'un PCM et de la fonctionnelle	144
6.3	Conclusion générale et discussion	147
III	Voies de réduction pour la synthèse de NPs de Cuivre	155
7	La dismutation du sel CuCl dans l'Oleylamine	159
7.0.1	Introduction	159
7.1	Les complexes de Cuivre impliqués dans la dismutation	161
7.1.1	Structure électronique du Cuivre	161
7.1.2	Analyse des populations	161
7.1.3	Équation bilan de dismutation des complexes de Cuivre	162
7.2	Dismutation et espèces polynucléaires	168
7.2.1	Arguments pour l'implication d'espèces polynucléaires	168
7.2.2	Formation de dimères Cu(0)-Cu(0) : Bilan thermodynamique	170
7.2.3	Espèces partiellement réduites et structures électroniques	172
7.3	Vers des nucléi de plus grande taille	175
7.3.1	Clusters de Cuivre Cu _n sans ligand	176
7.3.2	Clusters de Cuivre Cu _n L _m	178
7.3.3	Dismutation et formation de clusters Cu ₆ (L) ₄	182
7.4	Conclusion	183
8	Voie de réduction par l'Oleylamine	185
8.1	Introduction	185
8.2	Mécanisme de la réduction	186
8.2.1	Mécanisme proposé dans la littérature	186
8.2.2	Le complexe précurseur	189
8.2.3	Profil thermodynamique et cinétique de la réduction	191
8.2.4	Analyse des populations du complexe de Cu(0)	195

8.2.5	Bilan thermodynamique et prise en compte des effets de solvant . . .	197
8.3	Mécanisme de réduction incluant des espèces polymétalliques	202
8.3.1	Formation de liaisons Cu-Cu	202
8.3.2	Mécanisme dans un dimère de Cuivre	204
8.3.3	Mécanisme dans un dimère de Cuivre	206
8.3.4	Structure électronique du dimère produit	210
8.3.5	Géométries optimisées et structures électroniques des dimères II.b singulet et triplet	210
8.3.6	Deuxième réduction du dimère II.b	212
8.4	Conclusion et discussion autour du Cu(I)	213
9	Conclusion générale et perspectives	219
	Appendices	225
	Annexe A Méthodologie et Dismutation du Cobalt	227
A.1	Modèle des orbitales moléculaires : le cas d'un complexe tétracoordiné . . .	227
A.2	Validation des ligands modèle	229
A.3	Géométries optimisées des dimères de Cobalt	230
	Annexe B Complexes et clusters de Cuivre	233
B.1	Complexes de Cuivre	233
B.2	Géométries optimisées pour les clusters Cu _n	237
B.3	Énergies de formation des clusters Cu _n L	239
	Valorisation Scientifique	241

Première partie

Introduction et Considérations méthodologiques

Chapitre 1

Contexte expérimental et théorique

1.1 Contexte expérimental

1.1.1 Introduction

Les propriétés physico-chimiques accessibles à l'échelle des nanoparticules (NPs) sont très différentes de celles de matériaux massifs. Ces différences proviennent essentiellement d'un rapport surface/taille plus élevé dans la cas de ces nano-objets. Leurs propriétés sont déterminées par des facteurs morphologiques tels que la taille, la forme, la composition et la structure cristalline. Afin d'atteindre les propriétés recherchées, un contrôle de ces facteurs est nécessaire [1]. Pour cette raison, la compréhension des processus mis en jeu lors de la synthèse de NPs, afin d'assurer l'optimisation des conditions de synthèse, représente depuis plusieurs décennies un enjeu majeur.

Dès 1960, Richard Feynman avait pointé du doigt ce paramètre clé. Il avait ainsi suggéré qu'il est théoriquement possible de construire une NP atome par atome, afin d'obtenir une structure présentant les propriétés physico-chimiques désirées [2]. Depuis, l'élaboration de nouveaux procédés de synthèse a suscité un intérêt particulier [3]. La multiplication de nouvelles voies de synthèse a conduit à une subdivision en deux grandes familles :

- les synthèses suivant une approche dite « ascendante » ou *bottom-up*,
- et les autres suivant une approche dite « descendante » ou *top-down*.

Alors que la première consiste en l'agrégation d'unités élémentaires à l'échelle atomique, la seconde propose une approche opposée en réduisant la dimension d'un matériau massif.

La meilleure appréhension de certaines voies de synthèse chimique dites « ascen-

dantes » représente la motivation principale de ce travail de thèse.

1.1.2 Protocoles de synthèse de NPs métalliques

Dans ce contexte, les synthèses impliquant une étape de réduction d'un précurseur inorganique en vue de la formation de NPs métalliques ont été privilégiées. Les processus chimiques mis en jeu, en particulier lors de la réduction du précurseur métallique, sont encore mal compris à ce jour. Dans le cadre de cette thèse plusieurs protocoles de synthèse, présentant un nombre important de points commun mais conduisant à des observations différentes, ont suscité notre intérêt. Ces protocoles présentent peu d'éléments introduits en début de synthèse ce qui réduit le nombre de réactions annexes possibles. En particulier, un point clé est l'absence de réducteur « fort » en solution permettant de réduire le complexe précurseur. Ces synthèses consistent donc essentiellement à introduire un complexe précurseur en présence de solvant et parfois d'un ligand de surface. Elles sont également réalisées à des températures élevées.

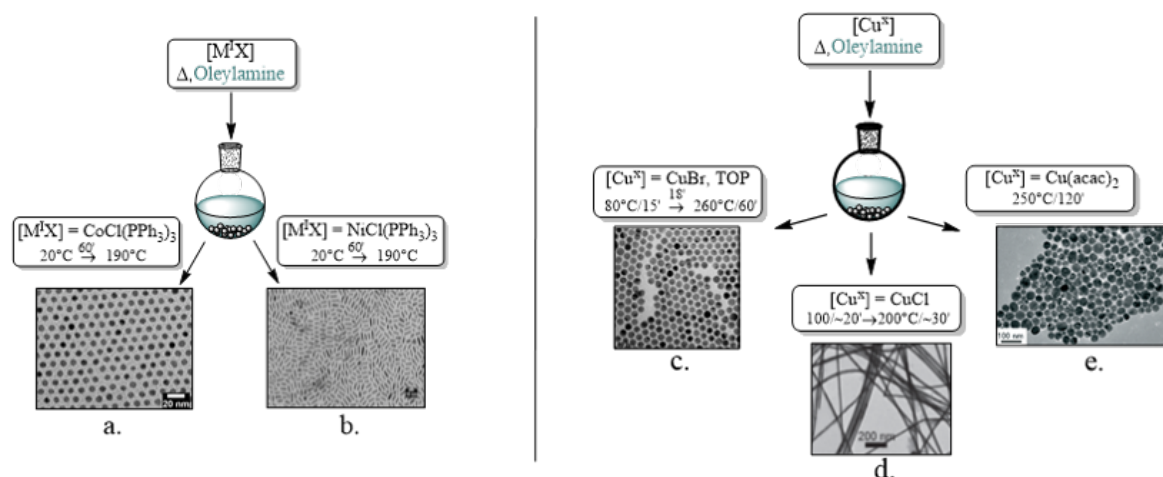


FIGURE 1.1 – Différents protocoles de synthèse de NPs métalliques et les images TEM des NPs formées. Les images TEM des synthèses **a.** et **b.** sont tirées de la référence [4], les images **c.** et **d.** sont tirées des références [5] et [6] et l'image TEM de la synthèse **e.** est tirée de la référence [7].

Dans le cas des protocoles de synthèse de NPs de Cobalt et de Nickel, le ligand est directement coordonné au centre métallique afin de former un complexe précurseur. Les NPs obtenues sont des nanosphères de Cobalt et des nanobâtonnets de Nickel [8] (synthèses **a.** et **b.**, Figure 1.1). Dans le cas de la synthèse de NPs de Cuivre sphériques à partir des sels CuBr, les ligands trioctylphosphine (TOP) sont ajoutés en cours de réaction [5, 9] (synthèse **c.**, Figure 1.1). Dans ce travail, un changement de couleur du milieu réactionnel est observé avant l'ajout du ligand TOP suggérant que la réduction a déjà eu lieu. Ye

et coll. ont quant à eux rapporté la synthèse de nanofilaments de Cuivre en l'absence de ligand. Le protocole **e.**, développé par Carencio *et coll.*, consiste quant à lui à faire réagir le complexe $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans l'Oleylamine jusqu'à une température élevée (*i.e.* 250°C pendant 2h) [7, 10]. Les NPs obtenues sont des sphères présentant une forte polydispersité en taille.

1.1.3 Dénominateurs communs des synthèses d'intérêt

Les dénominateurs communs de ces protocoles expérimentaux sont notamment la présence d'Oleylamine en excès, d'un précurseur présentant un centre métallique et de ligands en solution. Ces ligands peuvent être directement coordonnés au centre métallique du précurseur ou ajoutés en cours de synthèse.

L'Oleylamine dans la synthèse de NPs

L'Oleylamine, de formule $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$, présente une chaîne carbonée plutôt apolaire et une fonction amine terminale polaire. Elle présente également une fonction alcène centrale qui représente, avec la fonction amine, un site de coordination potentiel pour un métal de transition (Figure 1.2).

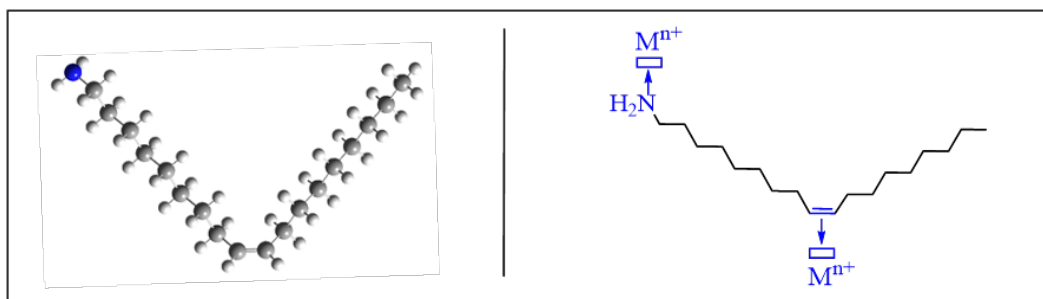


FIGURE 1.2 – Représentation de la structure de l'Oleylamine et des sites de coordination possibles pour un métal de transition.

Du fait de la capacité des fonctions aminées à interagir entre elles via des liaisons hydrogène, les molécules d'Oleylamine ont également tendance à se regrouper afin de former des zones hydrophiles [11].

L'Oleylamine est fréquemment utilisée dans la synthèse de NPs pour ses propriétés très intéressantes [12]. En particulier, elle est liquide à température ambiante, peu chère, facilement éliminée par centrifugation et possède un point d'ébullition élevé ($\approx 350^\circ\text{C}$) ce qui permet de réaliser des synthèses à hautes températures. Il apparaît qu'en fonction du protocole expérimental, elle peut jouer le rôle de :

- solvant,
- réducteur doux,
- ligand stabilisant le complexe précurseur [12–15],
- ligand de surface des NPs [16, 17],
- et d'agent stabilisant pouvant privilégier une morphologie particulière [18].

Cette polyvalence permet l'élaboration de synthèses dites « one pot » où le nombre d'étapes et d'additifs est considérablement réduit.

Nature des ligands

Les ligands coordonnés aux centres métalliques présentent également des caractéristiques similaires. Il s'agit de ligands phosphine ou amine et le plus souvent un halogène dans le cas des ligands anioniques. Ces ligands, diamagnétiques, sont dits « innocents » car leurs états d'oxydation et celui du métal peuvent être clairement définis au sein d'un complexe [19]. En opposition, les ligands ayant un comportement dit « non innocent » ou « ambigu » présentent un degré d'oxydation difficilement définissable [20, 21]. Ainsi le ligand NO (sous sa forme NO^+ , NO^\cdot ou NO^-) ou O_2 (sous sa forme O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$ ou O_2^{2-}), sont typiquement des ligands présentant un état d'oxydation ou une structure électronique ambiguë. Le comportement « non innocent » de ligands présentant des fonctions imine a également été reporté [22].

Complexes présentant un métal de transition

Le dernier point commun entre ces différents protocoles est la présence de complexes en solution présentant des centres métalliques cationiques à différents Degrés d'Oxydation (DO).

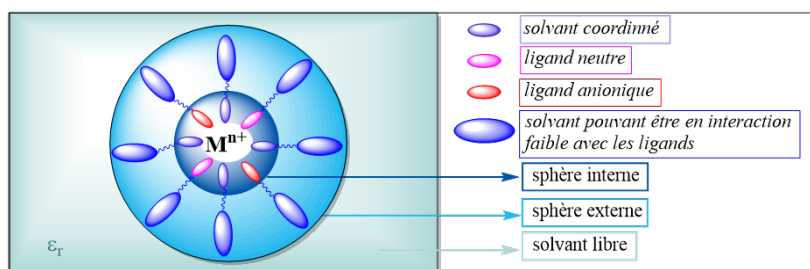


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de l'environnement d'un centre métallique dans les complexes rencontrés dans la suite de ce manuscrit.

Ce cation est coordonné à un ou plusieurs ligands anioniques permettant de compenser sa charge positive et conduisant à la neutralité des complexes étudiés. Il est également coordonné à un certain nombre de ligands neutres. L'ensemble de ces ligands constitue la

sphère de coordination ou sphère « interne » du complexe (Figure 1.3). La sphère externe du complexe est quant à elle majoritairement composée de molécules de solvant. Dans le cas de l'Oleylamine, ce solvant peut être en interaction faible (de type Van der Waals ou liaisons hydrogène) avec les ligands de la sphère « interne ». Ces molécules de solvant font donc partie du complexe au sens large et peuvent avoir une importance dans la détermination de son énergie.

Un métal de transition présentant un degré d'oxydation nul peut être considéré sous la forme d'un complexe, s'il est coordonné à des ligands, ou sous la forme d'un cluster (ou nucléus) s'il est coordonné à d'autres centres métalliques. La question de la forme sous laquelle ce métal $M(0)$ est considéré est cruciale pour l'étude de la réduction. Ce dernier correspondant au produit de la réduction, la bonne détermination de l'énergie de cette étape dépend donc de sa représentation. Pour apporter des éléments de réponse à cette question, les différents modèles de nucléation sont abordés dans les paragraphes suivants.

1.2 Contexte théorique

1.2.1 Les modèles physiques de la nucléation

Afin d'apporter une meilleure compréhension de ces voies de synthèse et des procédés qu'ils impliquent, des modèles théoriques décrivant ces derniers ont été établis. Dès les années 1930, Becker et Doring ont proposé une première Théorie de la Nucléation Classique (TNC), proposant une description de la phase d'agrégation des unités élémentaires de la NP. Cette phase est appelée phase de nucléation et correspond à l'agrégation de nucléi. A l'époque, tout l'enjeu de cette théorie était *in fine* la prévision de l'évolution de la taille des NPs à partir de la quantification d'une constante cinétique de nucléation.

Le Modèle de LaMer

La TNC n'a, en revanche, pas pu être appliquée aux synthèses de NPs puisqu'elle échoue dans la description et la prédiction de la taille de ces dernières [23]. Des années plus tard, LaMer propose une évolution de la TNC avec le concept de nucléation instantanée [24, 25]. Dans ce modèle, les nucléi se forment simultanément en solution pendant une phase de nucléation homogène et instantanée. L'hypothèse sous-jacente est que la nucléation est l'étape la moins cinétiquement et thermodynamiquement déterminante. Ainsi, ce modèle peut être illustré par le diagramme de LaMer qui décrit l'évolution de la concentration en monomère au cours du temps (Figure 1.4). Le monomère correspond à

l'unité élémentaire constitutive d'un nucléus formé lors de la nucléation.

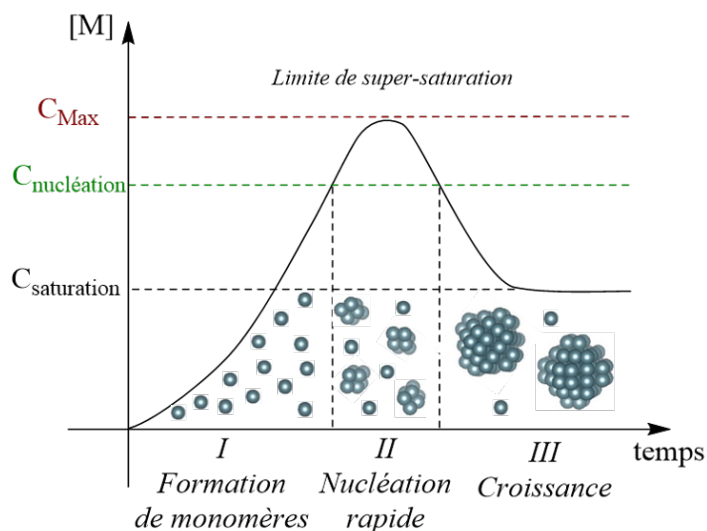


FIGURE 1.4 – Description du diagramme de LaMer représentant la concentration en monomère $[M]$ en fonction du temps. Le monomère représente ici l'unité élémentaire à l'origine de la nucléation.

Lorsque ce modèle est appliqué à la synthèse de NPs, celle-ci peut donc être divisée en trois temps :

1. Dans un premier temps, la concentration en monomères $[M]$ croît en solution jusqu'à atteindre une concentration critique appelée $C_{\text{nucléation}}$.
2. Ensuite, les unités élémentaires s'agrègent instantanément (par rapport à l'échelle de temps de la synthèse) lors d'une nucléation rapide pour former les nucléi.
3. Enfin, les nucléi s'agrègent lors d'une étape de croissance, essentiellement dépendante des phénomènes de diffusion des monomères, jusqu'à la formation de la NP finale.

Le nombre et la taille des nucléi et NPs finales dépendent, selon ce modèle, de la cinétique d'apport en monomères et de la croissance mais pas de celle de nucléation.

Impacts sur le contrôle de la distribution en taille

Dans le cas où l'apport de ces monomères se fait par une réduction du précurseur initial, il est admis que la rapidité des étapes de réduction et de nucléation ainsi que leur séparation, et donc le respect du modèle de LaMer, est un moyen de maîtriser la distribution en taille des NPs obtenues [26–28]. La taille des nucléi est en effet directement dépendante du moment où leur nucléation débute au cours de la synthèse. Cette notion est illustrée dans un cas schématique, où la nucléation et la réduction ont lieu en même temps et la réduction n'est donc pas instantanée (Figure 1.5). Dans ce cas, la taille d'un

nucléus formé dès le début de la synthèse augmente au cours du temps et conduit à l'obtention de nucléi de grande taille. A l'inverse, les nucléi pour lesquels la nucléation a débuté plus tardivement présentent des tailles plus petites. L'apport constant de nouveaux monomères induit ainsi une polydispersité importante de la taille des monomères et qui augmente au cours du temps.

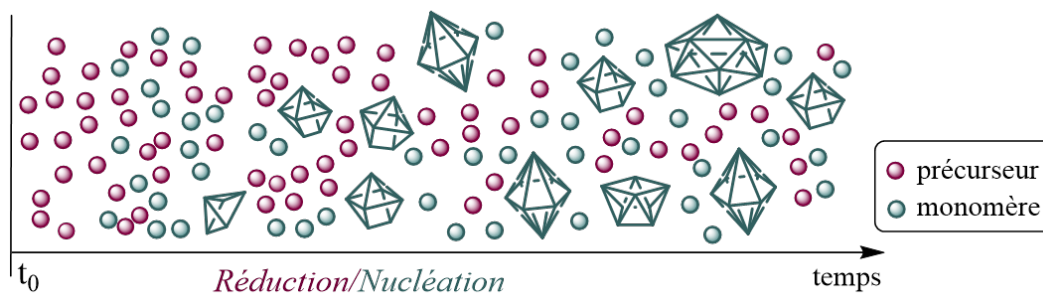


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'une nucléation hétérogène conduisant à une forte polydispersité en taille de nucléi et de NPs, due à une absence de séparation des étapes de réduction et de nucléation.

Pour cela, il apparaît capital de limiter l'apport en monomères après le début de la nucléation. La concentration de saturation ne doit ainsi être atteinte qu'une seule fois pendant le temps de réaction [28]. Cette notion est cruciale car la polydispersité en taille de nucléi peut être reliée à la polydispersité en taille de NPs.

Hypothèse moléculaire qui en découle

Dans le cadre des protocoles de synthèse décrit précédemment, la première phase du diagramme de LaMer (Figure 1.4) correspond à l'étape de réduction d'un précurseur inorganique en solution. Il est ainsi possible d'envisager que cette étape de réduction conduit à la formation d'un complexe possédant un centre métallique $M(0)$, correspondant au monomère évoqué Figure 1.6.

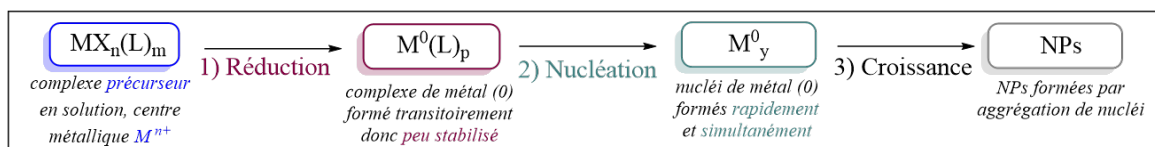


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des étapes clés d'une synthèse de NPs suivant un modèle de LaMer et une hypothèse moléculaire.

Ce complexe doit être formé transitoirement en solution afin d'évoluer vers un nucléus de plus grande taille. Ainsi, la synthèse de NPs peut être divisée en plusieurs étapes

clés introduites par le modèle de LaMer qui sont (i) la réduction, (ii) la nucléation puis, (iii) la croissance (Figure 1.6). Si une synthèse de NPs se déroule en accord avec ce modèle, les différentes étapes suivent un ordre chronologique précis et la réduction doit être séparée de la nucléation.

L'objectif de cette thèse est donc d'apporter une meilleure compréhension de l'étape de réduction des synthèses de NPs décrites précédemment. Pour cela, une étude théorique de la réduction des précurseurs de Cobalt et de Cuivre, guidée par des observations expérimentales, est entreprise. Plus précisément, le rôle du solvant, le comportement de coordination des centres métalliques et la séparation potentielle des étapes de réduction et de nucléation sont les questions abordées dans ce travail. Ce manuscrit est ainsi divisé en trois parties. La première partie traite des problématiques méthodologiques rencontrées et permet de présenter une méthodologie dite « standard » appliquée dans l'ensemble de ce travail. La seconde partie aborde le cas de la réduction du précurseur de Cobalt, par voie de dismutation, d'un point de vue thermodynamique. Un profil thermodynamique et cinétique est ensuite établi dans le cas d'un mécanisme de dismutation impliquant des espèces dimériques. Dans une dernière partie, la réduction d'un précurseur de Cuivre selon une voie de dismutation et de réduction par le solvant est étudiée. La formation de nucléi de Cuivre et la prise en compte des effets de solvation implicites et explicites sont au coeur de cette étude.

1.2.2 Apports et défis de la chimie théorique

Apports de la chimie théorique

L'étude des différentes étapes d'une synthèse de NPs par des outils de chimie théorique permet d'accéder à des informations clés, difficilement accessibles par des méthodes d'analyses expérimentales. Même si les méthodes de spectroscopies femtoscondes ont permis la caractérisation d'espèces en cours de réaction [29], très peu d'informations restent accessibles rendant ainsi les études mécanistiques particulièrement difficiles. La principale méthode permettant de déterminer la structure tridimensionnelle d'un composé implique une cristallisation de la solution (diffraction aux rayons X). Cette analyse est donc réalisée dans des conditions assez éloignées de celles de la réaction et ne fournit pas d'informations concernant les espèces formées à haute température. Malgré la multiplication des méthodes de spectroscopie *in situ*, les informations partielles obtenues sur l'environnement des atomes restent partielles. La chimie quantique reste donc l'outil de choix pour la description structurale, électronique et énergétique des espèces instables et donc des mécanismes réactionnels. En outre, elle ouvre la voie à de nombreux outils inter-

préparatifs permettant une analyse plus complète de ces derniers. Dans le cas de métaux de transition, il est notamment possible de déterminer théoriquement l'état d'oxydation du métal et de localiser la densité électronique au sein d'espèces mono- et polymétalliques [30, 31]. Le développement d'outils topologiques a également permis une meilleure compréhension des interactions métal-ligand et métal-métal [32]. Un des avantages de la chimie théorique est notamment qu'elle permet un contrôle de la stoechiométrie, la position des atomes, la charge et l'état de spin du système étudié.

Des réactions d'oxydo-réduction impliquant des complexes inorganiques ou la formation de clusters métalliques ont déjà été, séparément, largement étudiées d'un point de vue théorique. Ces études seront reportées plus en détails dans le cas de clusters de Cobalt et de Cuivre dans les parties suivantes. En revanche, peu de ces études se positionnent dans le contexte de la synthèse de NPs métalliques.

Les défis d'une étude théorique

L'étude de voies de réduction des précurseurs par des outils de chimie quantique n'est néanmoins pas triviale. Malgré la simplicité apparente des protocoles de synthèse d'intérêt, la modélisation des systèmes métalliques et de leur environnement reste complexe.

La complexité provient, en grande partie, de la modélisation des différentes espèces métalliques et de la méconnaissance de leurs sphères de coordination en solution. Ainsi, les difficultés de modélisation concernent principalement trois aspects clés :

1. la représentation de la structure électronique d'un métal de transition,
2. la représentation des interactions métal-ligand et ligand-ligand,
3. la représentation des effets de solvation.

Ces paramètres sont impliqués dans la modélisation des centres métalliques et de leur environnement proche et plus lointain. La complexité de la bonne représentation de ces paramètres sera exposée plus en détails, dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, la modélisation d'un complexe métallique par des méthodes de chimie quantique, et plus particulièrement de sa structure électronique, est soulevée. Le choix de la méthode est d'abord présenté puis la question de la caractérisation de l'état d'oxydation du métal est abordée. La détermination de l'état fondamental d'un complexe est quant à elle illustrée avec un exemple précis. Dans un second temps, l'étude est étendue au delà du centre métallique. Plus particulièrement, les questions de la représentation des ligands complets et des interactions ligand-ligand sont examinées. Enfin, la problématique de la prise en compte des effets de solvation est considérée.

Chapitre 2

Modélisation quantique et métal de transition

L'une des premières difficultés concernant la description d'un métal de transition en chimie quantique est la bonne représentation de sa structure électronique. Dans un premier temps, la représentation des électrons de coeur et de valence du métal, dans le cadre de calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), ainsi que le choix de la fonctionnelle sont abordés. Ensuite, l'utilisation de ces paramètres est illustrée à travers un exemple d'application. Enfin, la détermination du degré d'oxydation du métal, par différents outils d'analyses de chimie théorique, est discutée et illustrée.

2.1 Le choix de la méthode

2.1.1 Représentation des orbitales et des électrons de coeur

Représentation des orbitales : choix de la base

Dans le formalisme utilisé, les orbitales moléculaires sont décrites par une combinaison linéaire de fonctions mathématiques, centrées sur les atomes, appelées fonctions de base. Par abus de langage, l'ensemble de ces fonctions de base atomiques constitue « la base ». Cette dernière est un élément constitutif de la précision du calcul. En effet, une « base atomique » incomplète, c'est-à-dire qui n'est pas composée d'une infinité de fonctions, induit une approximation dans la description exacte de la fonction d'onde [33].

Dans le cadre de cette thèse, la base utilisée fait partie de la famille *GTO* (de l'anglais « *Gaussian Type Orbitales* ») développée par Pople *et coll.* [34]. Sa formulation mathématique est donc une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes. Chaque fonction gaus-

sienne est notamment définie par une contribution « radiale » (rouge) :

$$f(r) = Ar^l \times \left(e^{-\alpha r^2} \right) \quad (2.1)$$

La contribution angulaire définit la fonction gaussienne et A est un préfacteur dépendant de plusieurs paramètres qui déterminent la forme de la fonction $f(r)$. Afin de mieux décrire les phénomènes de déformation de la densité électronique et d'extension spatiale des orbitales, l'utilisation d'une base dite « augmentée », par l'ajout de fonctions diffuses, a été privilégiée. La base utilisée, notée « 6-31++G(d,p) », permet ainsi l'inclusion de fonctions diffuses pour décrire les orbitales des atomes lourds et des hydrogènes (*i.e.* ++) et des fonctions de polarisations pour décrire les orbitales d et p [35, 36]. Ce choix a notamment été guidé par la volonté de décrire au mieux les charges négatives portées par les anions et les déformations des nuages électroniques (en particulier dans le cas d'états de transition où les liaisons entre atomes, en cours d'évolution, ne présentent pas les contraintes classiques).

Représentation des électrons de coeur et pseudopotentiel

Dans la méthode choisie, les électrons de coeur des centres métalliques sont traités implicitement pour deux raisons majeures :

1. Ces électrons, n'étant pas directement impliqués dans les réactions d'oxydo-réduction ou dans les liaisons inter-atomiques, ils ne sont pas déterminants pour représenter la réactivité des centres métalliques.
2. Pour les systèmes métalliques, ces électrons sont présents en grand nombre et les traiter explicitement à travers un calcul dit « tout électron » conduit à un sur-coût du temps de calcul non négligeable.

Dans le cas d'un métal, les électrons de coeur présentent une forte énergie cinétique et doivent donc être décrits dans un cadre relativiste. L'utilisation d'un pseudo-potential spécifique permet de résoudre une partie du problème en prenant partiellement en compte les effets relativistes. L'utilisation d'un pseudo-potential conduit ainsi à traiter séparément les électrons de valence des électrons de coeur, en gelant ces derniers. Le potentiel coulombien des noyaux est donc remplacé afin de décrire les interactions noyau-électrons de coeur avec un nombre de fonctions de bases réduites. Au-delà d'un certain rayon de coupure r_{cut} , la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotential sont respectivement égaux à la fonction d'onde et au potentiel tout électron. Il est ainsi possible de distinguer des pseudopotentials dits « petit-coeur » ou « grand-coeur » en fonction du rayon de coupure qu'ils présentent.

Le pseudopotential utilisé dans le cadre de cette thèse a été développé par Dolg *et coll.*

[37] et est communément appelé SDD (en référence au groupe de Stuttgart-Dresden de l'Université de Cologne). Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé dans une version dite « petit coeur » et d'inclure une partie des effets relativistes (*i.e.* effets relativistes scalaires) pour décrire les électrons de coeur. En effet, il a été montré que pour des métaux de transition et des halogènes (à partir de la troisième période), les effets relativistes doivent être pris en compte afin de reproduire les énergies d'ionisation observées expérimentalement [37]. La séparation de traitement des électrons de coeur et de valence est donnée dans le cas des atomes de Cobalt et de Cuivre qui seront étudiés dans la suite de ce travail (Tableau 2.1). La base de fonctions gaussiennes associée à ce pseudopotentiel est utilisée pour décrire les atomes métalliques. Une fonction de polarisation est également ajoutée en accord avec la base utilisée pour le groupe principal qui est aussi polarisée.

TABLEAU 2.1 – Représentation du traitement des électrons de coeur (rouge) et de valence au sens large (vert) par le pseudopotentiel SDD développé par le groupe de Dolg et Stuttgart [37] pour les atomes de Cobalt et Cuivre.

<i>métal</i>	<i>configuration électronique</i>	<i>électrons de valence</i>
Cobalt :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	17
Cuivre :	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	19

2.1.2 Le choix de la fonctionnelle

Les différentes approximations

Il existe un grand nombre de fonctionnelles de la densité présentant différents niveaux d'approximation et dont la précision a été classée par Perdew [38]. Une fonctionnelle peut être vue comme un développement limité faisant apparaître une succession de dérivées de la densité électronique à l'ordre n . L'approximation basée sur une approche dite « locale », nommée *LDA* (de l'anglais « *Local Density Approximation* »), a été introduite par Kohn et Sham [39]. Dans cette approche, la densité électronique locale est considérée homogène et donc répartie de façon uniforme (ordre 0). Les fonctionnelles reposant sur une approche dite « semi-locale » sont appelées *GGA* (de l'anglais « *Generalized Gradient Approximation* »). Ces dernières prennent en compte l'expression du gradient de la densité $\vec{\nabla}\rho(r)$ (ordre 1). Introduire une dépendance de l'énergie d'échange-corrélation à un gradient de la densité électronique permet notamment de tenir compte des variations de cette densité dans un volume donné. Les fonctionnelles dites « hybrides » (notées *H-GGA*), introduites par Becke en 1993 [40], reposent également sur une approche « semi-locale » mais prennent en compte une fraction de l'énergie d'échange calculée selon le forma-

lisme Hartree-Fock (HF).

Des fonctionnelles dites « à séparation de portée » ont également été développées. Elles reposent sur l'idée fondatrice de traiter les interactions électron-électron coulombiennes à courte distance par un niveau de calcul différent de celles à longues distances [41].

Géométries d'équilibres et métaux de transition

Bühl *et coll.* ont publié une série d'études comparant plus de 120 distances métal-ligand théoriques et expérimentales pour 76 complexes de métaux de transition de la première à la troisième période du tableau périodique [42–44]. Il en ressort notamment que les fonctionnelles hybrides B3PW91, B3P86 et PBE sont celles qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats avec en moyenne 0,02Å d'écart (lorsque le pseudo-potential SDD est associé à la fonctionnelle) et une erreur maximale qui est parmi les plus faibles [44].

Localisation de la densité électronique

Du fait de l'absence de corrélation électronique dans les méthodes HF, ces dernières conduisent souvent à une sur-localisation de la densité électronique centrée sur les atomes. Les méthodes *LDA*, ne contenant pas de contribution du formalisme HF dans leur formulation, conduisent à l'inverse à une sur-délocalisation de cette dernière sur les atomes [45]. Ruiz *et coll.* ont rapporté que l'utilisation de fonctionnelles hybrides permettait une répartition de la densité de spin proche des résultats expérimentaux [31]. A titre d'exemple, dans le cas du cation $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, la densité de spin localisée sur le Nickel, mesurée expérimentalement, est approximativement de 1,77. Les calculs au niveau *LDA* et avec la fonctionnelle BLYP conduisent respectivement à des valeurs sous estimées de 1,63 et 1,67. Inversement un calcul avec la méthode HF conduit à une densité de 1,90. La fonctionnelle hybride B3LYP conduit à un résultat intermédiaire de 1,76 reproduisant ainsi les résultats expérimentaux [31].

Transitions électroniques et spectres d'absorption

En chimie quantique, les transferts électroniques verticaux entre deux orbitales atomiques ou moléculaires, conduisant à un état excité, sont étudiés grâce à la *DFT* dépendante du temps ou *TD-DFT* (de l'anglais « *Time-Dependant Density Functional Theory* »). Les fonctionnelles de type *LDA* ou *GGA* conduisent à une mauvaise représentation du potentiel d'échange à longue portée et donc de certaines interactions électron-électron. Il en résulte un échec à reproduire par le calcul certaines propriétés comme les effets de polarisation à longue distance [46] et les transferts de charge [47]. Les fonctionnelles à séparation de portée, lorsqu'elles sont utilisées dans le cadre de calculs *TD-DFT*, permettent une meilleure précision dans l'étude de ces phénomènes. A titre d'exemple, l'utilisation de la

fonctionnelle CAM-B3LYP et de la *TD-DFT* permet la bonne reproduction des spectres d'absorptions expérimentaux de clusters d'argent Ag_n (n allant de 1 à 20) [48].

Énergies de liaison et erreur de superposition de base

Concernant l'évaluation de l'énergie de liaison, plusieurs études ont rapporté que les fonctionnelles *GGA* pouvaient conduire à des résultats plus proches des mesures expérimentales [49, 50]. Cependant, une bonne évaluation de l'énergie de liaison est particulièrement difficile en chimie quantique. A titre d'exemple, lors d'une réaction de dimérisation la superposition des bases décrivant les monomères dans le dimère conduit à un niveau de description différent des réactifs et du produit. Le dimère présente alors une base artificiellement augmentée par la superposition de fonctions de base [51]. Concernant l'énergie de liaison hydrogène entre deux molécules d'eau, cette erreur peut déjà représenter presque 20% de l'énergie d'interaction totale (en *DFT*) [51].

En conclusion et comme le démontre la publication de Cramer *et coll.*, il est assez difficile de faire ressortir une tendance générale concernant les performances des différentes fonctionnelles et méthodes puisqu'elles sont hautement dépendantes des systèmes et des propriétés étudiées [52]. Concernant la bonne description d'un certain nombre de paramètres d'intérêt dans l'étude de métaux de transition, il ressort cependant que les fonctionnelles hybrides sont les plus adaptées. Dans le cadre de cette thèse, la fonctionnelle hybride B3PW91 sera le plus souvent utilisée.

Fonctionnelle B3PW91

Celle-ci est composée de la fonctionnelle d'échange développée par Becke [40, 53], correspondant à l'abréviation « B3 », et de la fonctionnelle de corrélation développée par Perdew et Wang [54], correspondant à l'abréviation « PW91 ». L'énergie d'échange est également décrite par une contribution HF et les paramètres de l'ensemble des contributions ont été déterminés empiriquement. La formulation mathématique générale de cette fonctionnelle, telle qu'elle est implémentée dans le programme *Gaussian09*, peut s'écrire :

$$E = 0,2E_X^{\text{HF}} + E_X^{\text{B3}} + E_C^{\text{PW91}} \quad (2.2)$$

La fonctionnelle B3LYP présente une formulation similaire mais avec une fonctionnelle de corrélation qui diffère.

Il est maintenant possible de définir une méthode dite « standard », utilisée dans l'ensemble de cette thèse, et consistant à utiliser la fonctionnelle B3PW91, la base augmentée 6-31++G(d,p) et le pseudo-potentiel SDD pour décrire les atomes métalliques.

Les différents formalismes

Concernant l'étude des métaux de transition, un autre paramètre clé reste à définir. Il s'agit du choix du formalisme utilisé lors de l'optimisation de la fonction d'onde. Dans le cas d'un système diamagnétique dit « à couche fermée », le nombre d'électrons de spin α et β est identique et le formalisme restreint (R) est utilisé (Figure 2.1). Dans le cas d'un système paramagnétique dit « à couche ouverte », la densité électronique totale est définie comme la somme des densités électroniques de spin α et de spin β . Dans ce cas, deux formalismes, conduisant à l'expression de spin-orbitales α et β qui diffèrent par leurs variables de spin et d'espace, peuvent être utilisés (Figure 2.1) :

- le formalisme dit « non-restreint » (U , de l'anglais « *Unrestricted* ») dans lequel l'expression et l'énergie des spin-orbitales Φ_i peut différer,
- et le formalisme dit « restreint couche-ouverte » (RO , de l'anglais « *Restricted Open-Shell* ») dans lequel l'optimisation de la fonction d'onde se fait avec un critère de convergence supplémentaire qui impose que l'énergie finale des spin-orbitales α et β soit identique.

L'occupation électronique de ces spin-orbitales (occupée ou vacante) permet ainsi de déterminer la structure électronique du système.

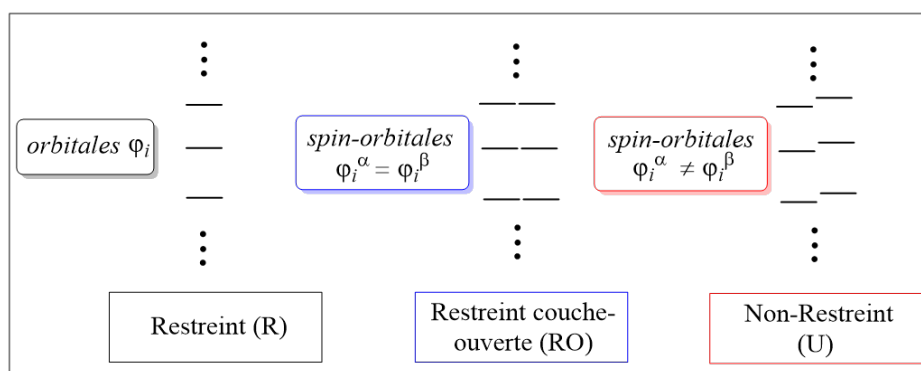


FIGURE 2.1 – Représentation schématisée des orbitales et des spin-orbitales selon les différents formalismes : Restreint (R), Non restreint (U) et Restreint couche ouverte (RO).

Le principal désavantage de l'utilisation du formalisme RO est qu'il induit des difficultés accrues lors de la convergence de la fonction d'onde. Ces difficultés proviennent ma-

oritairement du critère de convergence ajouté concernant les énergies des spin-orbitales α et β .

Le principal désavantage de l'utilisation du formalisme U est la possibilité d'obtenir une forte contamination de spin à la fin du calcul. Une fonction d'onde est dite contaminée si elle n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin total \widehat{S}^2 . En effet, la fonction d'onde Φ décrivant l'état fondamental du système doit notamment être fonction propre de l'opérateur de spin \widehat{S}^2 selon l'équation suivante [55] :

$$\widehat{S}^2|\Phi\rangle = S(S + 1)|\Phi\rangle \quad (2.3)$$

Où S est le spin total du système. Ainsi, si la fonction d'onde est contaminée par le spin la valeur de \widehat{S}^2 est strictement supérieur à la valeur $S(S+1)$ attendue. Cette contamination peut conduire à une erreur importante sur l'énergie du système.

2.2 Exemple d'application : le complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$

Les différences entre ces formalismes et l'influence d'une contamination de spin est maintenant illustrée plus en détails, à travers un exemple d'application.

Multiplicité de spin et géométrie optimisée

La plupart des systèmes étudiés dans le cadre de ce travail sont des complexes inorganiques présentant un métal de transition central entouré de ligands neutres ou anioniques. Ces ligands étant diamagnétiques, le spin total de la molécule correspond à celui du centre métallique. Ce spin total est noté S et sa formulation mathématique est :

$$S = \sum_{i=1}^N s_i \quad (2.4)$$

Où N est le nombre total d'électrons et s_i est le spin de l'électron i et vaut par convention $+\frac{1}{2}$ pour un électron de spin α et $-\frac{1}{2}$ pour un électron de spin β . En pratique, chaque paire d'électrons α et β conduit à un spin total nul et seuls les électrons non appariés comptent dans le calcul du spin total S . La multiplicité de spin, notée M , est quant à elle définie en fonction du spin total (Équation 2.5).

$$M = 2S + 1 \quad (2.5)$$

Ainsi, pour un système donné, plusieurs multiplicités de spin possibles existent sur des surfaces d'énergie potentielle différentes. Le minimum globale de la surface d'énergie po-

tentielle de l'état fondamental est caractérisé par la géométrie, la structure électronique et la multiplicité de spin. A titre d'exemple, la géométrie optimisée la plus stable n'est pas la même si le complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ présente une multiplicité de spin singulet ou triplet (Figure 2.2). En effet, dans le cas du complexe singulet l'optimisation de géométrie à partir d'un tétraèdre (Td) a convergé vers une géométrie plan carré (Pc). A contrario, dans le cas du complexe triplet, la géométrie optimisée Td est la plus stable. Expérimentalement, l'état fondamental du complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ correspond à une géométrie tétraédrique et une multiplicité de spin triplet [56, 57]. Les formalismes R et U ont respectivement été utilisés pour le calcul de l'état singulet et de l'état triplet.

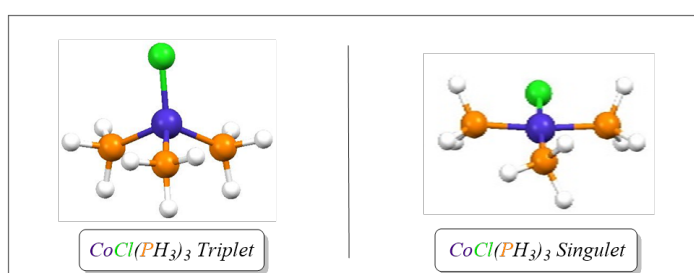


FIGURE 2.2 – Géométries optimisées des complexes $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ triplet (à gauche) et singulet (à droite).

Afin de comprendre l'origine de cette modification de géométrie en fonction de la multiplicité de spin, la théorie du champ cristallin peut être évoquée et appliquée au cas du complexe de Co(I) tétracoordiné. Pour cet état d'oxydation, le Co présente neuf électrons de valence dans ses orbitales $3d$.

La théorie du champ cristallin d'un complexe tétracoordiné

Dans le cas d'un métal de transition, l'éclatement des orbitales d du métal est étroitement lié au remplissage électronique de celle-ci et donc à la multiplicité de spin. La théorie du champ de ligand décrit notamment les interactions métal-ligand et l'arrangement des orbitales d au sein d'un complexe de coordination. Cette théorie, introduite par J.S. Griffith et L.E. Orgel en 1957 [58], repose sur les fondements de la théorie du champ cristallin et de la théorie des orbitales moléculaires, toutes deux proposées dès les années 1930 [59, 60]. Pour résumer, ces deux théories partent du même postulat selon lequel les Orbitales Atomiques (OA) d du métal présentent la même énergie si le métal est isolé. En revanche, en présence de ligands, une levée de dégénérescence peut avoir lieu conduisant à une séparation énergétique des orbitales d . Dans le cas d'un complexe tétraédrique, la théorie du champ cristallin prévoit que cette levée de dégénérescence conduit à deux groupes distincts d'orbitales. Le premier groupe, constitué des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, présente une énergie plus faible (Figure 2.3). Le second, constitué des orbitales d_{xy} , d_{xz} et

d_{yz} , est déstabilisé par la présence de ligands entre les axes (modélisés par des charges, Figure 2.3) et présente ainsi une énergie plus élevée.

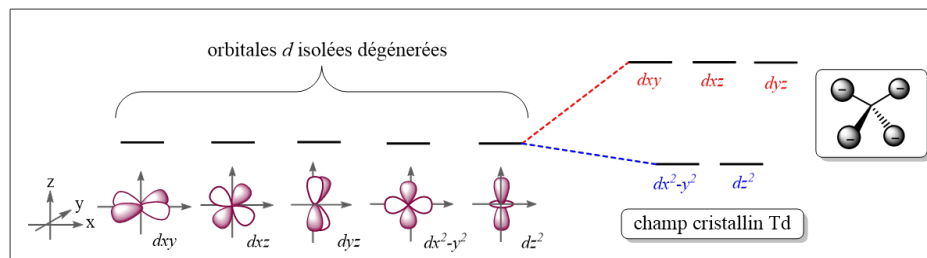


FIGURE 2.3 – Représentation des orbitales d d'un métal et de l'éclatement énergétique de ces orbitales dans un champ cristallin tétraédrique (Td).

Selon le même raisonnement, la théorie du champ cristallin peut être appliquée à un complexe plan carré (Figure 2.4). L'éclatement des orbitales d diffère alors du Td puisque la position des ligands, par rapport à ces orbitales, n'est pas la même. En effet, dans le cas de la géométrie PC (selon le même système d'axe que pour le Td), les ligands étant situés selon les axes x et y , les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont les plus déstabilisées. En revanche, les orbitales présentant une densité importante entre les axes sont plus stabilisées par rapport à ces dernières. C'est le cas des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} .

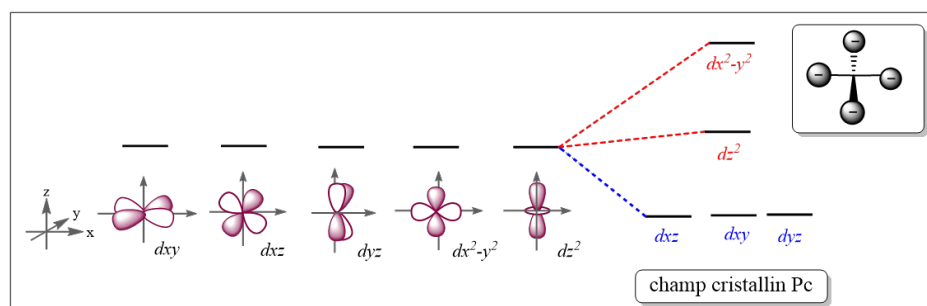


FIGURE 2.4 – Représentation des orbitales d d'un métal et de l'éclatement énergétique de ces orbitales dans un champ cristallin plan carré (Pc).

L'éclatement des orbitales d dans une géométrie Td ou Pc, pour un complexe Co(I) tétracoordiné, permet ainsi un remplissage électronique différent (Figure 2.5). Ce remplissage détermine le nombre d'électrons célibataires et donc la multiplicité de spin observée. Dans le cas du complexe Td, une multiplicité de spin triplet est bien observée. En revanche, le remplissage électronique pour un complexe Pc conduit à une multiplicité singulet. La nature des ligands et du métal sont des éléments déterminants dans l'état fondamental du système [61].

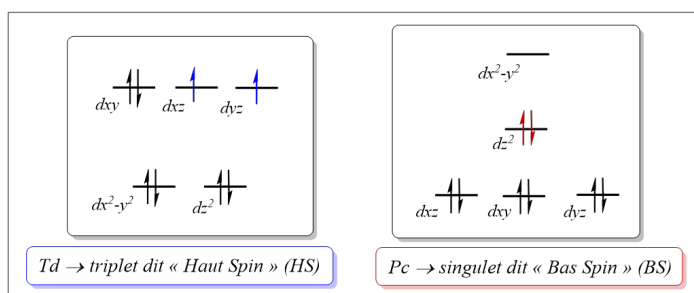


FIGURE 2.5 – Représentation du remplissage des orbitales d d'un $\text{Co(I)} 3d^8$ pour un complexe dans une géométrie Td ou Pc .

La théorie du champ cristallin, bien que simple, permet donc de comprendre l'origine du lien entre la géométrie observée et la multiplicité de spin dans le cas du Co(I) . Il est également intéressant de noter que la théorie des orbitales moléculaires, reposant sur les fondements de la théorie des groupes de symétrie appliquée à la chimie, conduit au même éclatement des orbitales d [62]. A titre d'exemple, les levées de dégénérescence des orbitales d , observées dans le cas de complexes tétraédrique et plan carré, sont présentées en annexe (Figures A.1 et A.2).

Existence d'une espèce singulet « couche ouverte »

Dans le cas du complexe de Co(I) , un autre état électronique peut également être envisagé. Cet état, appelé singulet à « couche ouverte », présente deux électrons non appariés et est notamment rencontré :

- lors de l'étude de réactions de dissociation (rupture de liaisons) impliquant un intermédiaire biradicalaire [63],
- dans des complexes métalliques ou bio-inorganique et souvent coordonnés à des ligands non innocents comme par exemple du dioxygène activé [64],
- ou encore dans des dimères métalliques présentant un couplage antiferromagnétique entre les centres métalliques [65, 66].

En *DFT*, le singulet « couche ouverte » peut être obtenu en modifiant le « *guess* » initial de la fonction d'onde et en se plaçant dans le formalisme U . Cette modification consiste à briser la symétrie des orbitales HO et BV, induisant ainsi une différence énergétique de ces orbitales au point de départ de l'optimisation de la fonction d'onde [67]. Si le calcul converge effectivement vers un singulet couche ouverte, il doit présenter des spin-orbitales d'énergies différentes (Figure 2.6). Il peut cependant également converger vers un singulet à couche fermée dont la fonction d'onde R est une solution particulière accessible par le formalisme U . En effet, ce formalisme n'impose pas de conditions sur l'écart d'énergie des spin orbitales ϕ_i^α et ϕ_i^β finales.

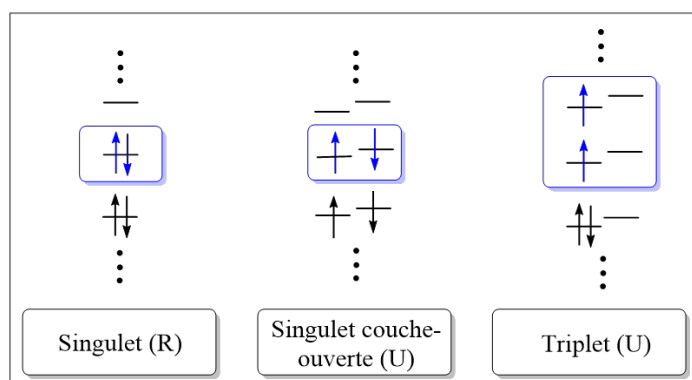


FIGURE 2.6 – Représentation schématique d’une structure électronique singulet « couche fermée », calculée selon un formalisme R (à gauche), singulet « couche ouverte », calculée selon un formalisme U (au centre), ou triplet calculée selon un formalisme U (à droite).

Dans le cas du complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$, une espèce singulet « couche ouverte » a pu être obtenue. Pour cette espèce, l’optimisation à partir d’une géométrie initiale Pc a convergé vers une géométrie tétraédrique très proche de celle obtenue pour le Td (Figure 2.7). Cette géométrie optimisée et la forte contamination de spin présentée par ce complexe singulet « couche ouverte » suggère que sa structure électronique est très éloignée de celle d’un singulet « couche fermée » et plus proche de celle du triplet.

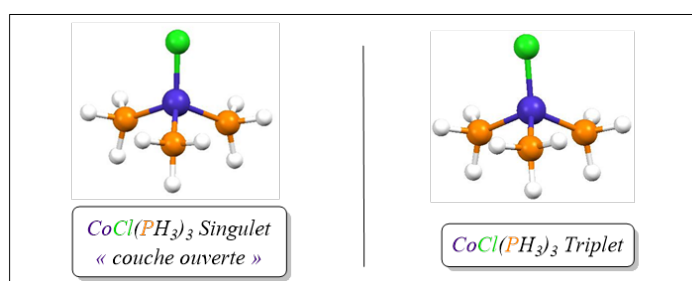


FIGURE 2.7 – Géométries optimisées du singulet « couche ouverte » (à gauche) et du triplet (à droite) selon un formalisme U .

Considérations énergétiques

La question de l’énergie relative de ces espèces est maintenant abordée. L’évaluation de la différence énergétique entre les états singulet et triplet d’une espèce, ainsi que l’existence ou non d’un état singulet « couche ouverte », a fait l’objet de publications multiples depuis plusieurs décennies [68, 69]. Même si le doute est levé concernant la nature du singulet, le choix du formalisme le plus adapté pour évaluer l’énergie de l’état triplet n’est pas trivial. Afin d’évaluer, l’influence du choix de formalisme et de l’état singulet considéré sur l’écart énergétique, différentes combinaisons ont été testées 2.2.

TABLEAU 2.2 – Énergies relatives, en kcal·mol⁻¹, et valeurs du $\langle S^2 \rangle$ pour le complexe CoCl(PH₃)₃ présentant un état Bas Spin (BS) singulet (sing.) ou singulet couche ouverte (sing. co) et un état Haut Spin (HS) triplet (trip.). Pour rappel, la valeur de $\langle S^2 \rangle$ du triplet, sans contamination de spin, est de 2,0.

Formalisme Sing./Trip.	BS	géo. BS/HS	ΔE_{HS-BS}	$\langle S^2 \rangle$ BS/HS
R/U	sing.	Pc / Td	-24,0	-/2,01
R/RO	sing.	Pc / Td	-26,3	-/2,00
U/U	sing. co	Td / Td	-11,6	1,01/2,01
U/RO	sing. co	Td / Td	-14,6	1,01/2,01

Le complexe CoCl(PH₃)₃ dans un état triplet présente peu de contamination de spin (valeur de $\langle S^2 \rangle$ de 2,01 proche de la valeur théorique sans contamination de 2,00). Par conséquent, les écarts d'énergie entre les états singulet et triplet, calculés selon le formalisme *U* ou *RO*, sont assez proches (*i.e.* -24,0 et -26,3 kcal·mol⁻¹ ou -11,6 et -14,6 kcal·mol⁻¹). Les différences d'énergie calculées entre les états triplet et singulet « couche fermée » ou singulet « couche ouverte » sont bien distinctes (*i.e.* environ 25 kcal·mol⁻¹ entre le triplet et singulet mais -15 kcal·mol⁻¹ entre le triplet et singulet « couche ouverte »). Ceci est en accord avec la structure électronique du singulet « couche ouverte » qui est, dans le formalisme *U* avec une symétrie brisée, intermédiaire entre un état triplet et singulet « couche fermée ». Le singulet « couche ouverte » présente une géométrie Td comme celle du triplet et une forte contamination de spin (valeur de $\langle S^2 \rangle$ de 1,01 intermédiaire entre celle du singulet et du triplet).

En conclusion générale, le choix du formalisme concernant un état « couche ouverte » (ou paramagnétique) importe peu si celui-ci ne présente pas de contamination de spin. Un formalisme *U* sera donc systématiquement privilégié pour les systèmes paramagnétiques et une vérification concernant la contamination de spin sera effectuée. Dans la mesure où le singulet recherché est bien un singulet couche fermée, un formalisme *R* sera utilisé pour le décrire.

2.3 Systèmes d'intérêt et degré d'oxydation

La question de la caractérisation de la structure électronique et du degré d'oxydation du centre métallique est maintenant abordée. Ce dernier paramètre est d'autant plus important pour l'étude de réactions d'oxydo-réduction considérées dans ce travail.

2.3.1 Présentation des systèmes

Structure électronique et type de ligands

Dans le cadre de cette thèse, des complexes présentant un centre métallique coordonné à des ligands neutres et anioniques sont étudiés. Concernant la nature des ligands coordonnés au centre métallique, ils peuvent être regroupés par classe. En effet, au début des années 1990, Green propose une classification des liaisons σ métal-ligand permettant de différencier trois classes de ligands neutres [70].

1. Les ligands « L », qui apportent deux électrons à la liaison métal-ligand. Par exemple, les ligands RNH_2 , PR_3 , ROH , CO .
2. Les ligands « X », qui apportent un électron à la liaison métal-ligand. Ils possèdent également une orbitale vide pouvant accepter un électron de la part du métal (les ligands Cl , Br et H par exemple).
3. Les ligands « Z », qui ne donnent aucun électron à la liaison métal-ligand mais acceptent deux électrons du métal. Par exemple les acides de Lewis tel que BF_3 .

Ces différentes « catégories » sont flexibles et ne définissent pas un ligand mais plutôt une interaction métal-ligand. Ainsi il est possible que certain ligand, présentent plusieurs types de coordination en fonction des conditions expérimentales (par exemple dans le cas de ligands présentant un comportement « non innocent » ou non en fonction des conditions). Certains ligands, présentant différents sites de coordination, peuvent aussi appartenir à une catégorie plus complexe de type « $\text{L}_1\text{X}_x\text{Z}_z$ ».

Cette classification peut également être appliquée dans le cas de ligands chargés [71]. Dans ce cas, les ligands « X » sont anioniques et se comportent comme des ligands « L ». Chacun apporte deux électrons au centre métallique via une liaison métal-ligand dite dative. Dans le cadre de ce travail, uniquement des ligands « X » anioniques et des ligands « L » neutres seront rencontrés. Le degré d'oxydation du métal, aussi appelé charge formelle, peut donc être, en théorie, déterminé par le nombre de ligands « X » présent dans la sphère de coordination du complexe.

Charge formelle et charge partielle

Une espèce chimique composée de plusieurs atomes possède une charge totale qui correspond à la somme des charges partielles portées par ces atomes. Ces charges partielles sont notamment liées à la répartition des électrons sur les atomes et donc à la polarisation des liaisons. Dans un complexe présentant un métal de transition lié à des ligands anioniques et neutres, la charge partielle diffère de la charge formelle théoriquement attendue pour le métal isolé (Figure 2.8). Cette charge partielle portée par le métal est plus ou moins proche de son degré d'oxydation théorique et sa valeur dépend notamment des facteurs suivants :

1. la nature du métal,
2. la nature du ou des ligand(s) anionique(s) et des ligands neutres,
3. les interactions métal-ligand,
4. le nombre de ligands correspondant au nombre de coordination du métal.

Tous ces éléments conduisent à une déviation plus ou moins importante entre la charge partielle et le degré d'oxydation.

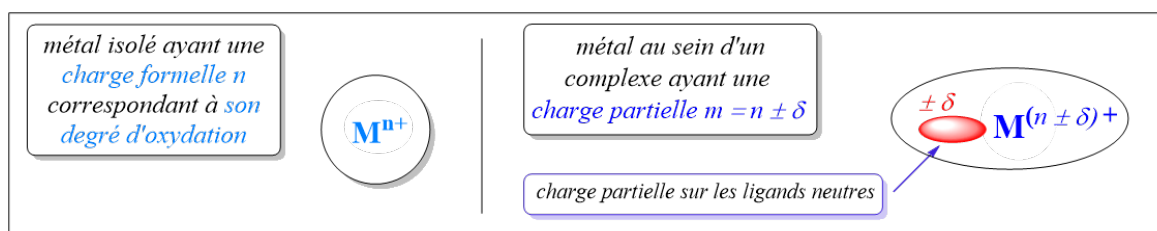


FIGURE 2.8 – Différence entre un métal isolé portant une charge formelle équivalente à son degré d'oxydation théorique et un métal au sein d'un complexe portant une charge partielle différente de son degré d'oxydation.

Les charges portées par les ligands sont également modifiées. La charge totale du système, qui est la somme des charges partielles portées par l'ensemble des atomes, est le seul paramètre qui peut être fixé lors d'un calcul de chimie quantique.

Outils d'analyse des populations

En pratique, un simple décompte de la structure électronique du métal et des ligands n'est pas suffisant dans la mesure où il n'existe aucune certitude sur la présence et la nature des liaisons métal-ligand. L'utilisation d'outils de chimie théorique permettant de définir la charge portée par le métal et de caractériser son état d'oxydation est nécessaire. En chimie quantique, de nombreux modèles existent et peuvent être divisés en deux catégories [30] :

- les méthodes basées sur une partition de l'espace à partir des orbitales centrées sur les atomes (partition de l'espace de Hilbert),

- les méthodes basées sur une partition de la densité électronique (partition de l'espace réel).

Les méthodes d'analyse des populations utilisées dans la suite de ce travail, sont donc maintenant brièvement exposées avant d'être appliquées sur des complexes de Cobalt.

2.3.2 Méthodes d'analyse des populations

Analyse de Mulliken : la charge atomique

En 1955, Mulliken propose une première approche permettant de quantifier la charge partielle et la densité électronique portées par un atome [72]. Son approche repose sur l'approximation de la décomposition de la fonction d'onde en une combinaison linéaire de fonctions de base centrées sur les atomes. Sa formulation mathématique est basée sur la différence entre la population électronique portée par l'atome i isolé (Z_i) et celle de l'atome au sein de la molécule (Équation 2.6). Cette dernière est déterminée par rapport aux orbitales atomiques centrées sur l'atome i définissant les orbitales moléculaires.

$$q_i = Z_i - \left\{ \sum_{\mu, i} (DS)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} (DS)_{\mu\nu} \right\} \quad (2.6)$$

Où μ et ν désignent des fonctions de base et μ, i désigne l'ensemble des fonctions de base décrivant l'atome i (*i.e.* les orbitales centrées sur i). S est la matrice de recouvrement entre les fonctions de base, et D est la matrice densité exprimée en fonction des coefficients des fonctions de base $C_{\mu, j}$ de l'orbitale moléculaire j :

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_j C_{\mu, j} C_{\nu, j} \quad (2.7)$$

D'après ces formulations, il est aisé de réaliser que ces méthodes présentent le désavantage d'être dépendantes de la base utilisée pour construire la fonction d'onde. Mulliken reconnaît lui même que pour une molécule donnée, si les fonctions d'ondes sont déterminées avec le même niveau de précision mais par des fonctions gaussiennes légèrement différentes, les charges atomiques calculées varient [73]. D'autre part, la répartition atomique des électrons situés dans les orbitales moléculaires se fait assez arbitrairement. En effet, pour une orbitale moléculaire essentiellement centrée sur deux atomes, la moitié des électrons de l'orbitale moléculaire est attribué à chacun des atomes (voir équation 2.7). Ceci conduit à une mauvaise répartition de la charge atomique dans les système présentant des interactions fortement polarisées [74] (cas des liaisons ioniques par exemple). De plus, la répartition électronique se fait sans tenir compte de l'extension spatiale de

l'orbitale moléculaire en question. Par conséquent, lorsque la base présente des fonctions gaussiennes spatialement étendues (par l'ajout de fonctions diffuses par exemple) l'analyse de Mulliken est particulièrement instable [75].

Analyse de Mulliken : structure électronique

La densité de spin de Mulliken peut également renseigner sur la structure électronique d'un atome. Elle est notamment intéressante dans le cas de molécules présentant un centre métallique paramagnétique, puisqu'elle renseigne sur le nombre d'électrons non appariés centrés sur le métal. Elle est simplement calculée en soustrayant les probabilités de densités de spin α et celles de densité de spin β dans une orbitale donnée. La localisation de cette densité de spin est néanmoins très dépendante du niveau de calcul et particulièrement de l'inclusion de la corrélation électronique. Ruiz *et coll.* recommandent l'utilisation d'une fonctionnelle hybride et reporte que dans le cas du complexe de Nickel, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, la densité de spin de Mulliken obtenue est assez proche de la valeur expérimentale [31].

Analyse des populations naturelles

Pour tenter d'améliorer les faiblesses de la méthode établie par Mulliken pour la détermination des charges, Reed *et coll.* proposent en 1985 un nouvel outil d'analyse. Cet outil n'est plus basé sur un ensemble d'orbitales atomiques mais sur un jeu d'orbitales naturelles [76]. La méthode est appelée analyse des populations naturelles (*NPA*, de l'anglais *Natural Population Analysis*). Elle permet de diminuer l'instabilité numérique rencontrée en fonction de la base et également de mieux décrire la répartition des charges dans des interactions fortement polarisées. Ces orbitales atomiques naturelles constituent une nouvelle base d'orbitales orthonormées. La population électronique naturelle atomique est alors définie par la somme des taux d'occupations de ces nouvelles orbitales naturelles centrées sur un atome (somme des contributions de coeur, de valence et des états de Rydberg). Le calcul de la charge se fait par la différence entre cette somme et le nombre d'électrons de l'atome neutre noté Z_i (*i.e.* correspondant à son numéro atomique) [76] :

$$q_i = Z_i - \{Z_{\text{coeur},i} + Z_{\text{valence},i} + Z_{\text{rydberg},i}\} \quad (2.8)$$

Une extension de cette méthode consiste à combiner les orbitales atomiques naturelles pour conduire à l'établissement d'orbitales hybrides naturelles centrées sur chaque atome. Le recouvrement de ces orbitales hybrides permet de définir des orbitales naturelles de liaison (NBO) [77]. Cet outil permet une description des interactions entre atomes à travers les orbitales de liaison.

La charge atomique de Bader

Contrairement aux méthodes *NPA* et de Mulliken, la théorie quantique des atomes dans les molécules (*QTAIM*, de l'anglais « *Quantum Theory of Atoms in Molecules* ») proposée par Bader en 1985 ne repose pas sur une partition dépendante des orbitales atomiques. En effet, elle est basée sur une analyse topologique permettant de partitionner la densité électronique en bassins atomiques. Dans cette approche, la densité électronique est une fonction continue et dérivable en tout point de l'espace. Elle est caractérisée par la présence de points critiques, où sa dérivée première s'annule, qui sont des extrema (maxima ou minima). Chaque atome est un attracteur de la densité électronique, présentant ainsi un maximum local de densité. Les bassins atomiques sont séparés par des « surfaces de flux nul », où le gradient de la densité électronique, notée $n(r)$, doit respecter l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} n(\vec{r}) \cdot \vec{k}(\vec{r}) = 0 \quad (2.9)$$

Où $\vec{k}(\vec{r})$ est le vecteur normal à la surface du bassin atomique. La population électronique portée par l'atome, notée p_i , peut ensuite être obtenue par l'intégration de la densité électronique sur l'espace du bassin atomique Ω_i [78] :

$$p_i = \int_{\Omega_i} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

La charge représente la différence entre cette population électronique effective, p_i , et la population théoriquement attendue pour l'atome neutre. Cette méthode a ainsi pour avantage d'être basée sur un observable et une donnée quantifiable expérimentalement : la densité électronique (contrairement aux orbitales moléculaires).

2.3.3 Exemple d'application : Analyse de population du Cobalt

Maintenant que ces trois méthodes ont été présentées, il est possible d'illustrer leur utilisation en déterminant la charge et la population électronique d'un atome de Cobalt au sein de complexes.

La charge atomique du Cobalt

En premier lieu, la charge atomique portée par le Cobalt est évaluée dans différents complexes (Tableau 2.3). Les complexes de Cobalt considérés sont les complexes $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$, $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ et $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ qui présentent respectivement un centre métallique $\text{Co}(0)$, $\text{Co}(I)$ et $\text{Co}(II)$. La charge atomique portée par le Cobalt dans trois complexes est ainsi calculée selon les trois outils d'analyse présentés précédemment (Tableau 2.3).

TABEAU 2.3 – Évaluation de la charge atomique du Cobalt pour différents Degrés d'Oxydation (DO) dans des complexes d'intérêt pour la suite de ce travail. Les charges atomiques calculées par une analyse de Mulliken, *NPA* ou *QTAIM* sont respectivement notées $q_{Co}^{Mulliken}$ et q_{Co}^{NPA} et q_{Co}^{QTAIM} .

	Co(PH ₃) ₄	CoCl(PH ₃) ₃	CoCl ₂ (PH ₃) ₂
DO	0	1	2
$q_{Co}^{Mulliken}$	-0,38	-0,11	0,24
q_{Co}^{NPA}	-0,11	0,48	1,02
q_{Co}^{QTAIM}	0,13	0,56	0,80

Tout d'abord, il apparaît que les charges calculées sont différentes des degrés d'oxydation théoriques (charges formelles). En particulier, les Co(0) présentent des charges négatives de -0,11 et -0,38 dans le cas des analyses de Mulliken et *NPA*. L'analyse de Mulliken conduit aux valeurs les plus éloignées des degrés d'oxydation avec des valeurs négatives pour le Co(0) et le Co(I) et une charge très faiblement positive pour le Co(II) (seulement 0,20). Cependant, les deux outils d'analyse conduisent bien à la même tendance à savoir que la charge est de plus en plus élevée lorsque le degré d'oxydation augmente. Ceci est un premier élément pour dire qu'ils peuvent être utilisés comme descripteurs de l'oxydation du Cobalt, à partir du moment où des valeurs de référence sont établies. Ces valeurs de référence doivent être établies en tenant également compte de la nature des ligands. Dans le cas de l'analyse *QTAIM*, les charges atomiques révèlent une différence de 0,67e entre l'atome de Co(0) et l'atome de Co(II) des complexes considérés. Cet écart est inférieur à celui de 1,13 calculé dans le cas de l'analyse *NPA* et légèrement supérieur à celui de 0,62 obtenu par l'analyse de Mulliken.

En conclusion, les charges atomiques établies à partir de ces outils d'analyse conduisent bien à la tendance attendue à savoir qu'elles augmentent lorsque le DO augmente. Les charges de Mulliken présentent les variations les plus faibles et les valeurs les plus éloignées des degrés d'oxydation.

Structure électronique des Co

En considérant les mêmes complexes de Cobalt, les différentes structures électroniques des centres métalliques sont maintenant étudiées. Pour cela, les densités de spin centrées sur le Co sont calculées selon les méthodes de Mulliken et *NPA* (Tableau 2.4). La densité de spin, correspondant au nombre d'électrons non appariés du Cobalt (les ligands étant diamagnétiques), est de un dans le cas du Co(0), de deux dans le cas du Co(I) et de trois

dans le cas du Co(II). Dans le cas des atomes de Cobalt présentés ici, la multiplicité de spin de l'état fondamental, et donc la densité de spin attendue, dépend de l'état d'oxydation du Cobalt. Ces valeurs, qui sont déterminées par l'état fondamental de chaque Co, seront justifiées dans la deuxième partie de ce manuscrit.

TABLEAU 2.4 – Densités de spin, calculées par une analyse de Mulliken (notées $\rho_{spin}^{Mulliken}$) ou *NPA* (notées ρ_{spin}^{NPA}), localisées sur les atomes de Cobalt dans les différents complexes considérés. La densité de spin théorique est notée ρ_{spin}^{theo} .

	Co(PH ₃) ₄	CoCl(PH ₃) ₃	CoCl ₂ (PH ₃) ₂
DO	0	1	2
ρ_{spin}^{theo}	1	2	3
$\rho_{spin}^{Mulliken}$	0,99	1,79	2,51
ρ_{spin}^{NPA}	0,97	1,84	2,60

Les densités de spin localisées sur les atomes de Cobalt, calculées par une analyse *NPA* ou de Mulliken, sont inférieures aux valeurs attendues. Le plus grand écart concerne le complexe CoCl₂(PH₃)₂ quadruplet, pour lequel trois électrons non appariés sont attendus. Contrairement aux charges, les valeurs calculées restent cependant assez proches des valeurs théoriques attendues. L'analyse de Mulliken et *NPA* conduisent, part ailleurs, à des résultats similaires.

Les atomes de Cobalt, à divers degrés d'oxydation, présentent des structures électroniques différentes qui peuvent être caractérisées par la densité de spin, calculée selon une analyse de Mulliken ou *NPA*. Selon ces deux méthodes, les tendances et valeurs observées sont proches des résultats théoriquement attendus.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les paramètres nécessaires à la représentation d'un métal de transition, au sein d'un complexe, par des calculs *DFT* ont été définis. Plus particulièrement, la méthode consistant à utiliser la fonctionnelle hybride B3PW91, la base augmentée 6-31++G(d,p) et le pseudo-potential SDD a été décrite et son utilisation, illustrée à travers un exemple d'application. L'étude du complexe Co(I), CoCl(PH₃)₃, a permis de renseigner sur le choix des différents formalismes pour décrire des états diamagnétiques et parama-

gnétiques et de déterminer l'état fondamental d'un système métallique. La caractérisation des états d'oxydation et des structures électroniques de différents complexes de Cobalt a ensuite été réalisée par l'utilisation de différents outils d'analyse tel que l'analyse de *Mulliken*, *NPA* ou *QTAIM*. Il apparaît que ces outils peuvent être utilisés à partir du moment où des valeurs de référence sont établies. Les charges naturelles, calculées par l'analyse *NPA*, sont cependant plus proches des charges formelles attendues. Concernant la densité de spin, les analyses de Mulliken et *NPA* conduisent à des valeurs significativement proches.

Chapitre 3

Environnement proche et lointain du métal

Dans le cas de complexes inorganiques, le coût de calcul d'une méthode *DFT* impose souvent une représentation partielle des ligands complets par l'utilisation de ligands modèles. Pour certains systèmes, où les interactions faibles présentent une forte contribution à l'énergie totale, cette modélisation peut entraîner une erreur importante sur la géométrie optimisée, la structure électronique et donc sur l'énergie du système. Les molécules de solvant en grand nombre ne peuvent également pas être explicitement représentées à ce niveau de précision. Ainsi, l'environnement global du métal n'est pas correctement représenté. Cela peut engendrer une erreur considérable dans l'évaluation de l'énergie associée à certaines réactions chimiques impliquant, par exemple, la formation de charges peu stabilisées dans le vide. Ce chapitre a pour objectif d'aborder ces problématiques et d'apporter des éléments de réponses grâce à des exemples d'applications impliquant des systèmes retrouvés dans la suite de ce manuscrit.

Pour cela, les interactions faibles mises en jeu à l'échelle moléculaire sont d'abord abordées avant de décrire quelques méthodes permettant de mieux représenter ce type d'interactions. Plus particulièrement, nous illustrerons la problématique de la représentation complète des ligands et des effets de solvation. Enfin, la problématique d'une bonne évaluation de l'enthalpie libre est brièvement abordée. Cet exposé permet ainsi, à défaut de définir la méthode parfaite, de prendre conscience des approximations induites par notre méthode de calcul.

3.1 Représentation complète des ligands

3.1.1 Les interactions inter et intra-moléculaires

L'une des premières problématiques de l'utilisation de ligands modèles est la mauvaise description des interactions moléculaires intervenant entre les ligands. Ces interactions peuvent être déstabilisantes, par exemple lorsque la gêne stérique est prise en compte, mais également stabilisantes, par exemple avec l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires. Physiquement, les interactions des densités électroniques au sein d'un système sont à l'origine des forces électrostatiques. Dans le cadre d'un modèle classique, ces forces se décomposent selon des interactions électrostatiques, impliquant des charges ponctuelles, et des forces de Van der Waals. Les paragraphes suivants décrivent ces termes.

Les interactions électrostatiques et modèle de charges ponctuelles

L'énergie potentielle électrostatique résultant des forces coulombiennes mises en jeu lors de l'interaction entre deux entités chargées. Selon un modèle de charges ponctuelles, l'intensité de ces forces est proportionnelle au produit des deux charges et inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux charges (Figure 3.1).

TABLEAU 3.1 – Représentation schématique des interactions électrostatiques et formulation mathématique correspondant à l'énergie coulombienne qu'elles génèrent. Où ϵ_0 et ϵ_r correspondent respectivement à la permittivité du vide et celle du milieu. Les charges portées par les atomes sont notées q_i et q_j et les vecteurs positions qui les situent sont notés \vec{r}_i et \vec{r}_j .

$E_{coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \times \left(\frac{q_i q_j}{\ \vec{r}_i - \vec{r}_j\ } \right)$	
--	--

A l'échelle moléculaire, les interactions électrostatiques peuvent ainsi être définies comme la somme de ces contributions sur toutes les charges ponctuelles du système (*i.e.* charges formelles ou charges partielles). Ces interactions sont donc prédominantes dans les complexes impliquant de fortes charges ponctuelles, comme par exemple dans le cas de métaux oxydés.

Les interactions de Van der Waals

En revanche, cette modélisation ne tient pas compte des interactions existantes entre charges non ponctuelles et donc de l'apparition ou l'existence de moments dipolaires. Les forces de Van der Waals permettent de décrire ces interactions et peuvent se décomposer selon trois principales contributions en fonction de la nature des dipôles (Tableau 3.2). Ces trois contributions correspondent donc aux interactions mises en jeu entre deux dipôles, entre un dipôle et un dipôle induit ou entre deux dipôles induits. Un dipôle induit est un dipôle électrostatique instantané qui se forme lorsque la densité électronique est polarisée par la présence d'une densité électronique non homogène (correspondant par exemple à une molécule polaire en solution). La polarisabilité du nuage électronique de l'atome j , notée $\vec{\alpha}_j$, résulte donc de la polarisation de ce nuage en réaction à l'interaction avec champ électrostatique localement ressenti (Tableau 3.2).

TABLEAU 3.2 – Origine et formulation mathématiques des différentes contributions énergétiques aux interactions de Van der Waals, où k représente la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. La distance séparant les atomes i et j est notée R_{ij} . Concernant les forces de London, l'image illustre un cas exemple de l'existence d'une force attractive entre les dipôles induits.

$E_{Keesom} = -\frac{2\vec{\mu}_i^2 \vec{\mu}_j^2}{3kT} \times \left(\frac{1}{R_{ij}^6} \right)$	
$E_{Debye} = -\vec{\mu}_i^2 \vec{\alpha}_j^2 \times \left(\frac{1}{R_{ij}^6} \right)$	
$E_{London} = -\vec{\alpha}_i \vec{\alpha}_j \times \left(\frac{1}{R_{ij}^6} \right)$	

Comme nous le verrons par la suite, les interactions de London à l'origine des forces de dispersion, sont prédominantes dans les complexes présentant un métal de transition coordonné à des ligands neutres et encombrants, comme les complexes $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3$ ou $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ par exemple. Ceci peut aisément se comprendre en examinant la formulation mathématique des forces de Van der Waals. En effet, bien que ces interactions dé-

croissent rapidement avec la distance R_{ij} (facteur $\frac{1}{R_{ij}^6}$), la multiplication du nombre de paires d'atomes proches peut rapidement augmenter dans les systèmes très encombrés. Bien que la contribution énergétique résultante des interactions entre deux atomes soit faible, la multiplication de ces contributions peut ainsi engendrer une énergie non négligeable comparée à l'énergie totale du système.

3.1.2 Introduction à la mécanique moléculaire *MM*

La mécanique moléculaire repose sur l'utilisation de champs de force pour déterminer approximativement l'énergie potentielle d'un système en un temps de calcul limité. Les paramètres définissant ces champs de forces sont déterminés à partir de calculs de chimie quantique ou ajustés pour correspondre à des données expérimentales [79, 80]. Une amélioration majeure de la précision de ces champs de force consiste à y inclure des effets de polarisation notamment induits par le solvant [81]. La principale contrepartie de la rapidité de ces méthodes provient de l'absence de représentation explicite des électrons. Pour cette raison, ces méthodes ne sont pas adaptées à l'étude des réactions chimiques. Par contre, elles permettent une prise en compte des effets stériques par une représentation plus ou moins complète des molécules et une meilleure description des interactions entre les ligands. Les réactions d'oxydo-réduction et les ruptures de liaisons métal-ligand étant au coeur de notre étude, des méthodes reposant uniquement sur la mécanique moléculaire ne peuvent pas être utilisées. Les électrons de valence du centre métallique et des ligands impliqués dans ces réactions doivent impérativement être explicitement pris en compte.

Du fait des nombreuses réactions chimiques qui ne peuvent pas être étudiées, une méthodologie hybride combinant les approches quantique et classique, a vu le jour. Cette famille de méthodes est appelée *QM/MM* (de l'anglais « *Quantum Mechanics and Molecular Mechanics* »).

3.1.3 Théorie simplifiée d'une méthode hybride *QM/MM*

Méthode *ONIOM* : théorie

Parmi les méthodes *QM/MM* existantes, les travaux de Morokuma *et coll.* sont à l'origine du développement de la méthode *ONIOM* (de l'anglais *Own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics*) [82]. Cette approche consiste, dans le cas le plus simple, à diviser le système en deux sous-systèmes traités par un niveau de calcul différent. Le système complet ou système réel (SR) est ainsi défini comme l'ensemble d'un

« système primaire » (SP) et d'un « système secondaire » (SS) (Figure 3.1).

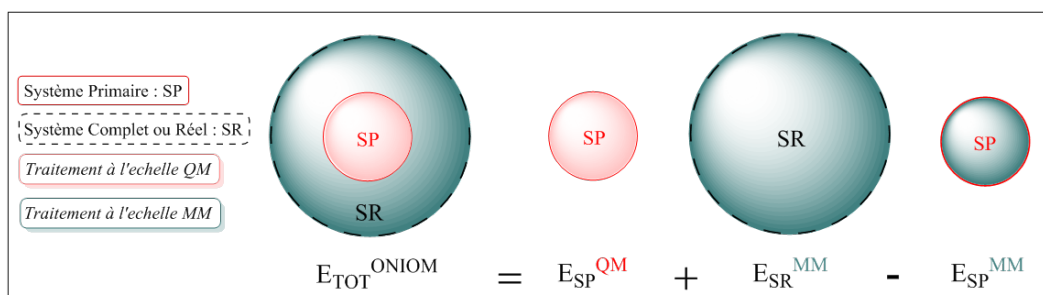


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de l'approche ONIOM pour un système complet (SR) divisé en deux sous-systèmes : le système primaire (SP), traité par un niveau de calcul précis permettant la représentation des électrons (mécanique quantique) et le système secondaire traité en mécanique classique permettant de représenter tous les atomes.

Le système réel est décrit par une méthode classique alors que le « système primaire », correspondant au lieu de la réaction chimique, est décrit par des méthodes de chimie quantique. Les interactions faibles pouvant influencer la réaction sont donc prises en compte à l'échelle classique. Les électrons présents dans le SS ne sont pas directement représentés et ne doivent donc pas être impliqués dans la réaction. Ainsi l'énergie du système complet est décomposée selon l'équation 3.1.

$$E_{\text{ONIOM}} = E_{\text{QM}}^{\text{SP}} + E_{\text{MM}}^{\text{SR}} - E_{\text{MM}}^{\text{SP}} \quad (3.1)$$

Pour éviter un double comptage de l'énergie du SP (décrit à l'échelle quantique et classique), l'énergie MM de celui-ci est soustraite de l'énergie totale $E_{\text{MM}}^{\text{SR}}$. Toute la difficulté réside dans la description de l'interface entre ces différents niveaux, en particulier s'il s'agit d'une liaison covalente.

Méthode ONIOM appliquée au cas des complexes organo-métalliques

L'utilisation de méthodes QM/MM est particulièrement intéressante pour décrire la réactivité de complexes présentant un centre métallique et des ligands encombrants. En effet, la nature des interactions métal-ligand et les propriétés des ligands (encombrements stériques, effets électroniques influencés par les effets inductifs ou σ - et π -donneurs ou accepteurs) jouent parfois un rôle dans la réactivité du centre métallique [83]. La méthodologie QM/MM permet, en théorie, de rendre compte de ces effets [84, 85]. Ces méthodes permettent notamment de mieux décrire un complexe présentant un réarrangement de sa géométrie et de sa structure électronique sous l'effet de l'encombrement stérique des ligands [86, 87].

Dans le cadre de cette thèse, la délimitation des différents niveaux de calcul ONIOM

conduit à définir le centre métallique et ses premiers atomes voisins comme étant le système primaire. Cette délimitation est illustrée dans le cas du complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ (Figure 3.2).

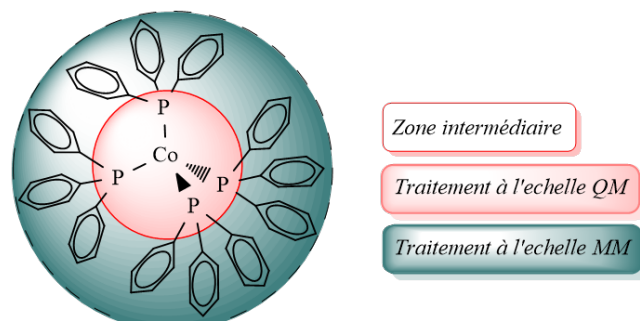


FIGURE 3.2 – Délimitation des différents niveaux de calcul *ONIOM* dans le cas du complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$.

Le calcul *ONIOM* de l'énergie du système primaire à un niveau *QM* implique ici de remplacer les groupements phényles par des atomes d'hydrogène. Ainsi, l'énergie effectivement calculée en *QM* est celle du complexe $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$. L'avantage de ce calcul est principalement la diminution du temps de calcul par rapport à un calcul quantique pour l'ensemble du complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$.

3.1.4 Inclusion des forces de dispersion : *DFT-D*

Malgré son coût de calcul plus élevé, une méthode permettant la description des interactions faibles ligand-ligand, à l'échelle quantique, peut également être utilisée. L'inclusion des forces de dispersion, ou forces de London, permet notamment de prendre en compte la déformation que subit un nuage électronique en présence d'autres électrons. Elles représentent généralement la contribution la plus importante des interactions de longues distances (Van der Waals) précédemment décrites. Ces interactions ne sont pas correctement décrites par les méthodes *DFT* classiques puisque celles-ci décrivent principalement les interactions électron-électron à courte portée. Ces interactions sont stabilisantes pour le système puisqu'elles contrebalancent la gêne stérique (répulsion des nuages électroniques). L'absence de forces de dispersion peut ainsi conduire à une mauvaise description des énergies de liaison ainsi que des géométries lorsque les interactions faibles y sont déterminantes.

Théorie simplifiée d'une méthode *DFT-D*

Pour pallier à cette problématique et prendre en compte les forces mises en jeu à longue portée, différentes méthodes ont été développées. Une approche basée sur une

correction semi-empirique a été suggérée dès 1975 [88]. L'énergie attribuée aux forces de dispersion est ainsi ajoutée à l'énergie totale selon l'équation 3.2.

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (3.2)$$

où E_{disp} est l'énergie de dispersion. Cette correction énergétique est basée sur une expression approchée des forces de London et implique également des paires d'atomes [89, 90]. Dans la formulation développée par Grimme, sous le nom de méthode *DFT-D*, la correction de dispersion prend l'expression suivante :

$$E_{disp} = -s \sum_{i \neq j} f(R_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \quad (3.3)$$

Où s est un paramètre d'ajustement qui dépend de la fonctionnelle utilisée, i et j représentent une paire d'atomes, R_{ij} est la distance qui les sépare et C_6^{ij} est le coefficient de dispersion entre les atomes i et j . La fonction d'amortissement, notée ici $f(R_{ij})$, diffère selon les méthodes et varie entre 0 et 1 permettant de limiter les contributions à longue et courte portée. Cette fonction permet notamment d'éviter la prise en compte d'interactions lorsque les atomes i et j sont trop éloignés. Les énergies de dispersion sont ainsi sommées sur toutes les combinaisons de paires d'atomes du système, avec une contribution plus ou moins importante selon la distance entre ces atomes.

Une des principales critiques faites aux méthodes *DFT-D* concerne les coefficients de dispersion, calculés semi-empiriquement à partir du premier potentiel d'ionisation et de la polarisabilité des atomes neutres pouvant limiter la description des atomes fortement chargés [91, 92]. Pour apporter une amélioration à cela, Grimme *et coll.* ont plus récemment proposé de déterminer ces valeurs *ab initio* à partir de calculs dépendant du temps *TD-DFT* [93] (paramètres implémentés dans la version *DFT-D3*). Dans cette dernière version, des termes d'interactions à deux corps $C_8^{\alpha\beta}$ et trois corps $C_9^{\alpha\beta\gamma}$ sont également inclus dans la définition de l'énergie de dispersion (Équation 3.3). Elle prend également en compte la fonction d'amortissement développée par Becke et Johnson [94].

Malgré ces améliorations et certains résultats probants, un débat subsiste encore à ce jour concernant l'utilisation de cette approche [95–97]. La méthode a cependant permis d'obtenir des résultats se rapprochant des données expérimentales dans le calcul d'énergies de liaison [98] ou la détermination de l'état fondamental de complexes organométalliques (incluant le nombre de coordination, la géométrie et la structure électronique) [99, 100].

3.1.5 Exemple d'application : les Cobalt cationiques

Maintenant que les méthodes *ONIOM* et *DFT-D* ont été brièvement exposées, leur utilisation peut être illustrée à travers des exemples d'applications d'intérêt pour la suite de ce travail. L'objectif des paragraphes suivants est de comparer les résultats obtenus avec ces méthodes aux résultats obtenus par la méthode *DFT* dite standard. Pour cela, les géométries optimisées de trois complexes de Cobalt présentant un encombrement stérique croissant sont d'abord comparées. Ensuite, le calcul des énergies de coordination d'un ligand à un centre métallique $\text{Co}(0)$ est abordé. Concernant les complexes tétracoordinés $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, des données expérimentales sont disponibles et sont comparées aux données théoriques. Ces deux complexes présentent un centre métallique cationique en interaction avec un ou deux ligands Cl^- et un encombrement stérique intermédiaire ou faible. L'objectif étant la bonne représentation de l'environnement proche du Cobalt par le calcul, seules les distances et angles autour de l'atome métallique sont considérés.

Complexe de Cobalt (I)

La géométrie de l'état fondamental du précurseur $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ a été caractérisée par cristallographie en 1976 [56, 101]. Le complexe est paramagnétique et présente un spin total $S=1$ correspondant à un état fondamental triplet [57]. En accord avec les prévisions de la théorie du champ cristallin, le complexe triplet présente bien une géométrie proche du tétraèdre. La géométrie optimisée par le calcul *DFT* est la seule représentée puisqu'elle est visuellement similaire aux géométries optimisées avec les deux autres méthodes (Figure 3.3).

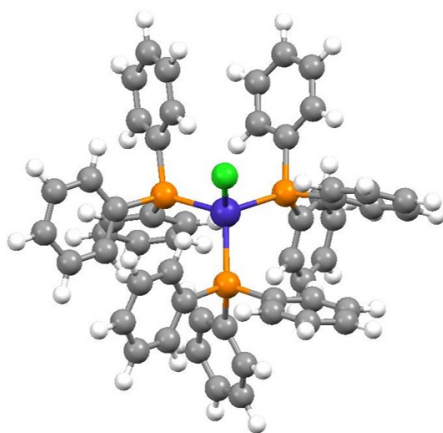


FIGURE 3.3 – Géométrie optimisée, selon la méthode standard avec la base réduite 6-31G(d,p), pour le complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ présentant un état de spin triplet.

Les données cristallographiques, reportées dans la littérature pour le complexe de Co(I), sont comparées aux données obtenues pour les géométries optimisées (Tableau 3.3). L'écart entre les valeurs minimales et maximales de chaque donnée étant négligeable, la comparaison s'effectue sur les moyennes obtenues. Ceci est vrai excepté dans le cas de la géométrie optimisée avec la méthodologie *ONIOM* où les écarts sont assez importants (environ 10° entre les extrema).

TABLEAU 3.3 – Comparaison entre les géométries optimisées et les données cristallographiques reportées pour $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$. Une base réduite (6-31g(d,p)) sans les fonctions diffuses a été utilisée. Moyennes des angles et distances d'intérêt en degrés et en Å.

	$d(\text{Co-Cl})$	$d(\text{Co-P})$	$\theta(\text{P-Co-P})$	$\theta(\text{Cl-Co-P})$
<i>Données crist.</i>	2,24	2,32	104,70	113,9
<i>DFT-D3BJ</i>	2,26	2,26	118,49	108,09
<i>ONIOM</i>	2,25	2,38	108,74	110,19
<i>DFT</i>	2,33	2,39	108,64	110,36

Dans l'ensemble, les angles $\theta(\text{P-Co-P})$ sont globalement surestimés alors que les angles $\theta(\text{Cl-Co-P})$ sont plutôt sous-estimés. La méthode *DFT-D* est celle qui conduit aux plus grands écarts par rapport aux données expérimentales (respectivement 12,79° et 5,81°). Concernant les distances Co-Cl, elles sont surestimées en particulier dans le cas de la *DFT* (avec 0,9Å d'écart). Les méthodes *DFT-D* et *ONIOM* conduisent à une distance Co-Cl assez proche de la valeur expérimentale. Dans le cas des distances Co-P, la méthode *DFT-D* conduit plutôt à une sous-estimation à l'inverse des méthodes *ONIOM* et *DFT*. La méthode *DFT-D* conduit donc à des distances significativement plus courtes par rapport à la *DFT* sans l'inclusion des effets de dispersion.

Dans le cas des géométries optimisées du complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, les valeurs théoriques sont donc globalement proches des données expérimentales avec les trois méthodes utilisées.

Complexe de Cobalt (II)

La géométrie du complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a également été caractérisée par cristallographie en 1981 [102]. Ce complexe est paramagnétique avec un spin total de 3/2 correspondant à un état fondamental quadruplet et présente une géométrie tétraédrique [103]. La géométrie optimisée correspond également à un tétraèdre fortement distordue (Figure 3.4).

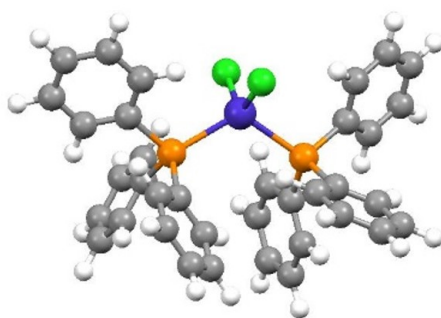


FIGURE 3.4 – Géométrie optimisée, selon la méthode standard avec la base réduite 6-31G(d,p), pour le complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ présentant une multiplicité de spin quadruplet.

En suivant la même démarche de validation méthodologique pour le complexe de Co(II), les géométries optimisées sont comparées aux données cristallographiques (Tableau 3.4).

TABLEAU 3.4 – Comparaison entre les données cristallographiques du complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ et les géométries optimisées avec différentes méthodologies. Angles et distances d'intérêt en Å et en degrés. *Distances identiques pour les deux P et les deux Cl (au centième près) et angles $\text{P}_1\text{-Co-Cl}$ et $\text{P}_2\text{-Co-Cl}$ identiques pour les deux Cl à $0,23^\circ$ près.

	$d(\text{Co-P})^*$	$d(\text{Co-Cl})^*$	$\theta(\text{P-Co-P})$	$\theta(\text{Cl-Co-Cl})$	$\theta(\text{P}_{1/2}\text{-Co-Cl})^*$
<i>Données</i>	2,38	2,21	115,88	117,28	107,23/104,85
<i>DFT-D3</i>	2,34	2,22	104,39	121,03	111,46/103,89
<i>ONIOM</i>	2,43	2,21	106,06	125,13	111,65/100,54
<i>DFT</i>	2,33	2,23	106,40	124,68	108,96/106,30

Pour ce complexe, les distances Co-Cl expérimentales sont assez bien reproduites par les trois méthodes étudiées. Les distances Co-P sont quant à elles sous-estimées par les deux méthodes *DFT* et inversement avec *ONIOM*. Les angles théoriques P-Co-P et Cl-Co-Cl sont assez similaires pour les trois méthodes de calcul testées. L'angle P-Co-P est plutôt sous évalué par rapport à la valeur expérimentale (d'environ 10°) et inversement pour l'angle Cl-Co-Cl (d'environ 4 à 8°). Pour les angles P-Co-Cl, la méthode *DFT* conduit à des valeurs plus proches des données cristallographiques (écart de moins de 2°).

En conclusion, les géométries optimisées des complexes Co(I), $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, et Co(II), $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, considérés présentent peu de différences avec les trois méthodes testées.

3.1.6 Coordination d'une phosphine à un centre métallique Co(0)

Géométries optimisées et ligand triphénylphosphine

Le complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ présente une gêne stérique plus importante et les interactions électrostatiques entre le métal et les ligands sont limitées (métal et ligands neutres). Concernant ce complexe, aucune donnée de caractérisation n'a été reportée dans la littérature, à notre connaissance. D'autre part, les optimisations de géométrie réalisées avec les méthodes *DFT* ou *ONIOM* conduisent à un nombre de coordination différents. A partir de la même géométrie tétraédrique, les méthodes *DFT* et *DFT-D3BJ* conduisent bien à un complexe tétraédrique coordonné à quatre ligands phosphine (Figure 3.5, gauche). En revanche, aucune des tentatives pour optimiser ce complexe avec la méthode *ONIOM*, n'a convergé vers une structure tétraédrique : la géométrie optimisée présente systématiquement un complexe tricoordonné $\text{Co}(\text{PPh}_3)_3$ en interaction faible avec un groupement phosphine PPh_3 (Figure 3.5, droite).

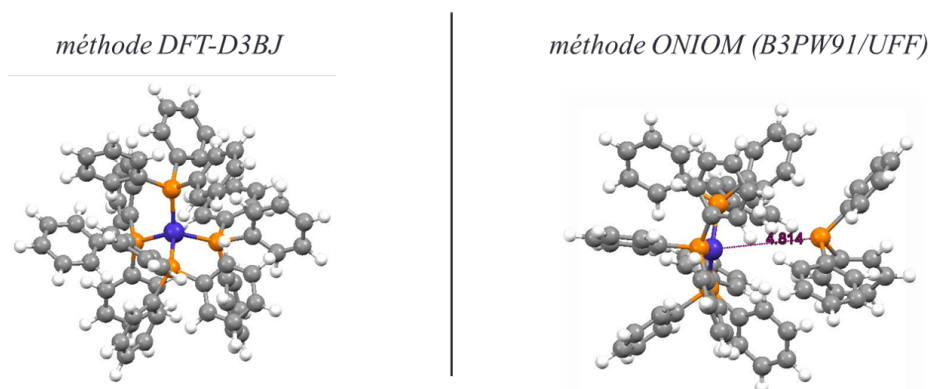


FIGURE 3.5 – Géométries optimisées du complexe doublet $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$, à partir d'une même géométrie initiale tétraédrique. L'optimisation de géométrie avec la méthode *DFT* et *DFT-D3* ont conduit à une géométrie similaire (à gauche), alors que la méthode *ONIOM* a conduit à un complexe tricoordonné (à droite). Les optimisations ont été réalisées avec la base réduite 6-31G(d,p) à partir de la géométrie optimisée en *DFT*.

Par ailleurs, un scan relaxé sur la distance Co-P à partir de la géométrie optimisée a été réalisé avec la méthode *ONIOM*. Durant ce scan, la recoordination du ligand PPh_3 entraîne la decooordination d'un autre ligand PPh_3 conduisant à une géométrie semblable à la géométrie optimisée (point de départ du scan). Pour illustrer ce résultat, les images des géométries à différents points du scan (initiale, intermédiaire et finale) sont représentées Figure 3.6.

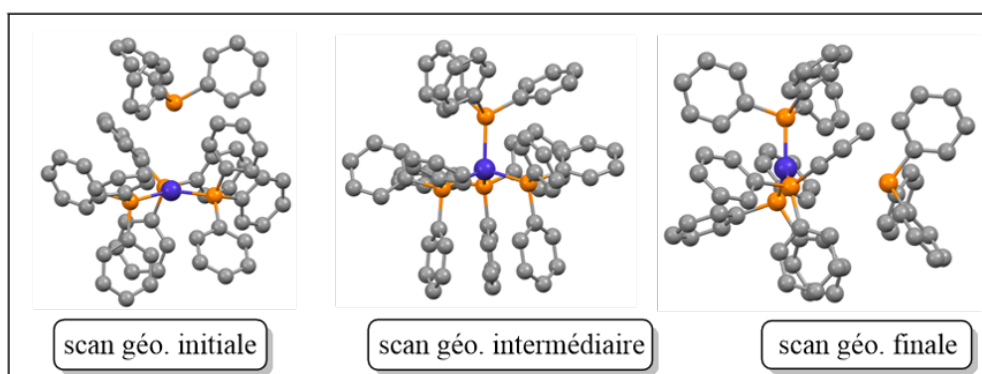


FIGURE 3.6 – Géométries *ONIOM* d'un scan relaxé sur la distance Co-P à différents points du scan. Pour plus de clarté, les hydrogènes ont été omis dans les géométries représentées.

Les données géométriques d'intérêt autour du Co(0), obtenues avec les méthodes *DFT* et *DFT-D3BJ*, sont maintenant comparées plus en détails (Tableau 3.5). Les angles et distances ont été divisés en deux groupes en fonction de leurs valeurs. Pour les deux géométries, trois distances Co-P sont très similaires (moins de 0,002 Å d'écart) et plus courtes que la quatrième. Il en va de même pour les angles, où trois angles présentent des valeurs semblables (moins de 2° d'écart) et proches de 100° et trois autres plus proches de 115°.

TABLEAU 3.5 – Comparaison entre les géométries optimisées en *DFT* et en *DFT-D3BJ* (notée *DFT-D3*) pour le complexe $\text{Co}_2(\text{PPh}_3)_4$. Les angles et distances moyennes sont en degrés et Å.

	$d(\text{Co-P})$ courtes	$d(\text{Co-P})$ longues	$\theta(\text{P-Co-P})$	$\theta(\text{P-Co-P})$
<i>DFT</i>	2,32	2,42	103,54	114,69
<i>DFT-D3</i>	2,22	2,27	102,97	115,18

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que l'inclusion des effets de dispersion ne conduit pas à une différence significative dans les valeurs des angles P-Co-P obtenues (écart de moins de 1° entre les deux méthodes). Elle conduit, en revanche, à un raccourcissement significatif des distances Co-P (entre 0,1 et 0,15 Å). Ces résultats sont en accord avec l'étude bibliographique, précédemment exposée, concernant les méthodes *DFT-D3*.

En conclusion, les distances Co-P observées pour les complexes $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ et $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ sont sensiblement plus courtes lorsque les forces de dispersion sont incluses. Il y a donc un effet croissant avec l'encombrement des complexes. Ainsi, c'est pour les géométries optimisées du complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$, le plus encombré, qu'une réelle différence entre ces trois méthodes est observée.

Énergies de coordination et ligand triméthylphosphine

Le complexe tétracoordiné $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$ n'ayant pas été obtenu avec la méthode *ONIOM* l'énergie de coordination du quatrième ligand ne peut pas être calculée dans ce cas. Nous avons donc choisi d'étudier la coordination du quatrième ligand phosphine dans le cas du complexe $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$. A notre connaissance, la coordination de ce quatrième ligand phosphine n'a pas été étudiée expérimentalement. Par contre, une voie de synthèse conduisant au complexe $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ stable en solution est reportée depuis 1971 [104]. Ce complexe a depuis été reporté comme une espèce catalytiquement active dans différentes réactions, impliquant la formation de liaison C-C par exemple [105, 106]. D'autre part, une expérience réalisée par nos collaborateurs au laboratoire de l'IPCM est en accord avec la stabilité de ce complexe. En effet, le complexe $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ introduit dans des conditions identiques à celles de la synthèse de NPs de Cobalt ne conduit pas à la formation de NPs, démontrant sa stabilité relative en solution [4].

Le calcul de l'énergie de coordination du ligand PMe_3 au complexe $\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ est maintenant réalisé avec les trois méthodes présentées précédemment (Figure 3.7). Comme le suggère l'étude théorique de Ahlquist *et coll.* sur le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$, la méthode *DFT-D3* conduit à la réaction de coordination la plus exothermique [99] (Figure 3.7). Des écarts importants (environ $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont ainsi observés entre l'énergie calculée en *DFT-D* et les énergies obtenues avec les méthodes *DFT* et *ONIOM*.

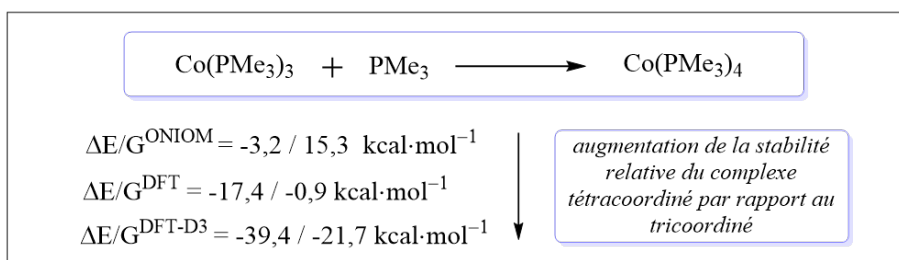


FIGURE 3.7 – Énergies et enthalpies libres associées à la coordination du quatrième ligand phosphine PMe_3 avec différentes méthodologies *DFT*, *DFT-D3BJ* et *ONIOM*.

Alors que les méthodes *ONIOM* et *DFT-D* ont été choisis afin de mieux représenter l'encombrement stérique et les forces de dispersion, elles conduisent à des résultats très différents. La méthode *ONIOM* conduit à une énergie de coordination presque athermique et une enthalpie libre fortement endergonique (avec un ΔG de $15,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La méthode *DFT-D* conduit en revanche à une énergie de coordination fortement exothermique et exergonique (avec un ΔG de $-21,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les énergies de coordination ainsi calculées suggèrent que la méthode *DFT-D3* conduit plutôt à favoriser énergétiquement la formation du système le plus encombré alors que la méthode *ONIOM* conduit à favoriser celle du complexe le moins encombré (si l'enthalpie libre est considérée). Par comparaison à la *DFT*, il apparaît que la méthode *ONIOM* introduit un terme stérique déstabilisant à l'inverse de la méthode *DFT-D3BJ*.

3.1.7 Échange de ligands

Lorsqu'il s'agit d'envisager la coordination d'une molécule d'Oleylamine aux centres métalliques de Cobalt, il est nécessaire de comparer les énergies de coordination de l'Oleylamine et des ligands phosphine PPh_3 . Dans cette perspective, deux problèmes majeurs apparaissent :

1. Les structures présentant de nombreuses conformations possibles (en particulier dans le cas de l'Oleylamine), la qualification d'une structure en tant que minimum global de la surface d'énergie potentielle est complexe voir impossible (existence de nombreuses structures proches en énergie).
2. L'erreur concernant la modélisation de l'environnement proche du Cobalt(0) est très différente pour les trois complexes. En effet, alors que ce micro-environnement est très mal représenté dans le cas de l'Oleylamine dû aux nombreux vides autour du $\text{Co}(0)$, il est plutôt bien représenté dans le cas des ligands phosphine (Figure 3.8).

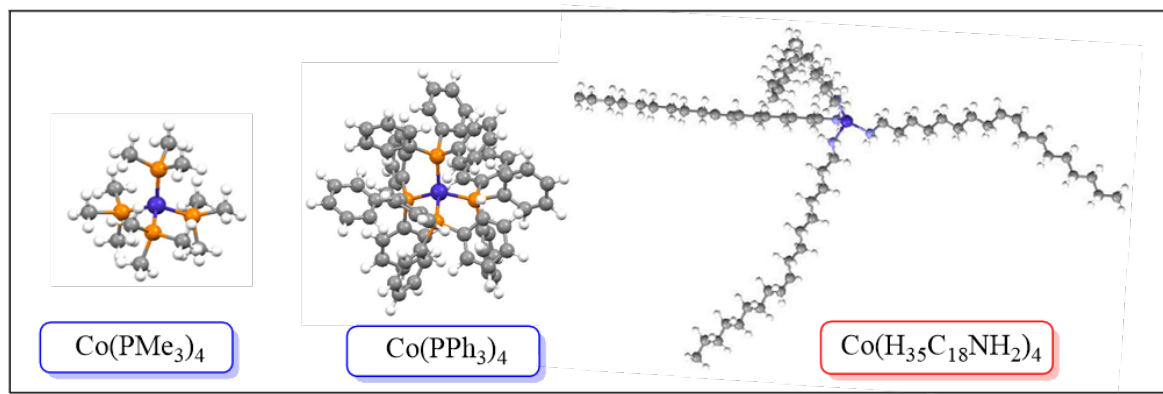


FIGURE 3.8 – Représentations des différents complexes tétracoordinés de Cobalt(0) présentant les ligands phosphine PMe_3 , PPh_3 ou l'Oleylamine dans leur sphère de coordination.

Dans le cas de l'Oleylamine, la prise en compte des effets de solvation explicite apparaît donc capital afin de combler les vides autour du métal et de représenter au mieux les interactions ligand-solvant. Ces dernières doivent être particulièrement importantes dans le cas du complexe faiblement encombré $\text{Co}(\text{H}_{35}\text{C}_{18}\text{NH}_2)_4$ où de nombreuses molécules de solvant peuvent être présentes entre les ligands.

Pour ces raisons, il ne nous semble pas possible de comparer un complexe très peu dense à un complexe très dense, la confiance accordée aux énergies de substitution ainsi obtenues étant trop faible. En accord avec les énergies de coordination calculées pour le quatrième ligand PMe_3 , il est probable que la méthode *ONIOM* conduise à favoriser énergiquement le complexe peu dense alors que la méthode *DFT-D3* conduise inversement à favoriser les complexes denses comme $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ et $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$.

L'étude ainsi réalisée nous conduit à penser qu'il n'est pas possible de représenter correctement la compétition des différentes interactions mises en jeu entre les ligands complets. En particulier, nous ne sommes pas en mesure de choisir une méthodologie plus appropriée qu'une autre pour cela.

3.2 Représentation des effets de solvation

L'inclusion des effets de solvant peut être divisée selon deux méthodes différentes. La première consiste à représenter l'environnement des systèmes par des molécules de solvant explicite. Cela peut notamment être réalisée dans un espace de taille finie avec un nombre défini de molécules explicites et nécessite l'utilisation de méthodes incluant la mécanique moléculaire. La seconde consiste à inclure implicitement les effets de la solvation par l'ajout d'un champ moyen induisant une polarisation dépendante de la constante diélectrique du milieu [107]. Cette dernière ne permet pas de représenter directement les interactions entre les molécules de solvant et les systèmes chimiques (liaisons hydrogène par exemple).

Une approche implicite est brièvement détaillée dans le paragraphe suivant puis la formation de liaisons hydrogène en présence de solvant aminés est abordée. Par la suite, l'importance de l'inclusion de solvant implicite et explicite et notamment la formation de ces liaisons hydrogène pour l'étude de certaines réactions est illustrée. Finalement, les effets de l'omission d'une modélisation explicite du solvant, en particulier sur l'évaluation de l'entropie, sont brièvement abordés.

3.2.1 Représentation d'un solvant implicite : *PCM*

L'inclusion d'un continuum polarisable est un moyen de décrire les phénomènes de solvation implicite. Cette approche appelée *PCM* (de l'anglais *Polarizable Continuum Model*), repose sur un principe fondateur développé par Tomasi *et coll.* en 1981 [108]. Ce principe consiste à prendre en compte les effets de solvation à travers la formation d'une charge apparente de surface. Cette charge, qui représente un champ diélectrique local, est répartie sur l'ensemble de la surface d'une cavité contenant la molécule solvatée. Le champ diélectrique influence ainsi la répartition du nuage électronique et des atomes confinés au sein de la cavité. Son intensité dépend de la valeur de la constante diélectrique fixée qui correspond à un solvant donné. Il est ainsi possible de calculer une énergie de solvation à partir de l'énergie de formation de cette cavité [107] (équation 3.4). Les énergies libres de solvation et de cavitation sont respectivement notées G_{sol} et G_{cav} .

$$G_{sol} = G_{\text{él}} + G_{cav} + G_{\text{rép}} + G_{\text{disp}} + G_{\text{TM}} \quad (3.4)$$

Où $G_{\text{rép}}$ et G_{disp} sont les énergies libre de répulsion et dispersion, alors que G_{TM} est l'enthalpie libre résultant d'un mouvement des noyaux (modification de la géométrie du système dans la cavité). L'ensemble de ces termes permet de rendre compte des effets électrostatiques et de polarisation induits par la présence du champ diélectrique. La version du *PCM* utilisée dans ce manuscrit est basée sur les développements de Cancès *et coll.* [109, 110].

Cependant, l'utilisation d'un modèle de *PCM* pour représenter les effets de solvation ne permet pas la modélisation directe des liaisons hydrogène entre une molécules de solvant explicite et un système chimique.

Les liaisons hydrogène

Le concept de la liaison hydrogène a été suggéré pour la première fois en 1912 par Moore *et coll.* [111]. Par la suite, ce concept a été précisé notamment par Linus Pauling [112]. En 1982, Taylor *et coll.* arrivent à mettre en évidence l'existence de liaisons hydrogène à partir d'un large ensemble de données cristallographiques [113]. La liaison hydrogène résulte d'une force intra- ou inter-moléculaire entre un groupement donneur et un groupement accepteur. Le groupement donneur possède un atome d'hydrogène avec lequel il forme une liaison covalente polarisée (due à leur différence d'électronégativité). Le groupement accepteur possède quant à lui un atome portant un doublet non liant. Cette interaction faible peut être illustrée dans le cas de deux groupements amine primaire (Figure 3.9).

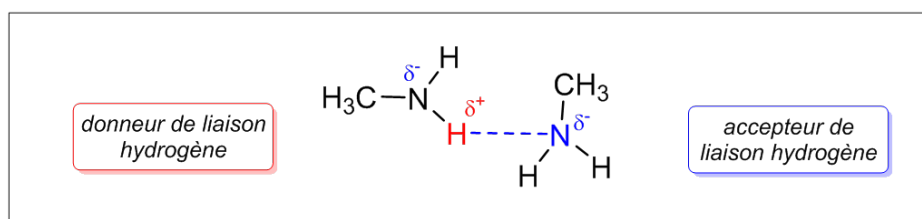


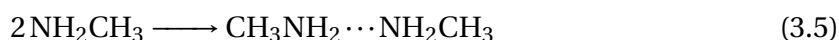
FIGURE 3.9 – Représentation schématique d'une liaison hydrogène entre deux groupements amine primaire.

La force d'une liaison hydrogène est très dépendante de la nature des groupements impliqués et peut varier entre $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (dans le dimère HF_2^-) [114, 115]. Cependant, dans les cas classiques son énergie de liaison est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle d'une interaction de Van der Waals.

Liaisons hydrogène et solvant aminé

Les solvants aminés, comme l'Oleylamine, ont la capacité de se regrouper grâce à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre leurs fonctions amine terminale. Perera *et coll.* ont étudié la micro-organisation de molécules de propylamine par des méthodes de dynamique moléculaire. Il apparaît ainsi que contrairement au cas de l'eau, il n'y a pas une taille de cluster de propylamine particulièrement sur-représentée (sur un ensemble de plus de 2000 molécules). En revanche, la représentation de la fonction de distribution radiale entre les atomes suggère la présence de clusters d'environ trois molécules comme unité élémentaire pour des ramifications plus grandes [11].

Par un calcul de chimie quantique, l'énergie de formation d'une liaison hydrogène peut être évaluée en considérant la formation d'un dimère d'amine primaire $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ selon l'équation 3.5.



Le dimère $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ présente la liaison hydrogène représentée schématiquement Figure 3.9. Ainsi, l'énergie correspondant à la formation d'une telle liaison, calculée en *DFT* et dans le vide, est de $-2,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En présence d'un *PCM*, modélisant implicitement le solvant propylamine, cette énergie est de $-1,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces forces de liaison sont théoriquement croissantes, pour un solvant protique, en fonction de sa polarité. Une liaison hydrogène impliquant une molécule chargée est en outre plus forte que la même liaison entre des molécules neutres. Gilli *et coll.* ont par exemple calculé, à partir des valeurs des *pKa* des espèces impliquées, différentes forces de liaisons hydrogène entre des molécules aminées [116]. Ils reportent des énergies de liaison allant jusqu'à environ $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour les motifs $\text{N} - \text{H} \cdots \text{N}$, et jusqu'à plus de $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour les motifs $[\text{N} - \text{H} \cdots \text{N}]^+$

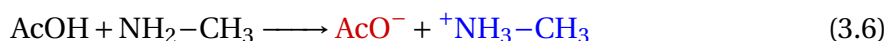
impliquant une molécule chargée positivement. Dans un solvant, l'effet cumulatif des ces énergies de liaisons hydrogène peut engendrer un comportement au niveau macroscopique qui ne peut être prédit à notre échelle de calcul (échelle quantique).

3.2.2 Exemple d'application : réaction acido-basique avec le solvant

Les paragraphes suivants ont pour objectif d'illustrer l'importance de la représentation des effets de solvation dans l'évaluation de l'énergie de certaines réactions. Plus particulièrement, lorsque des espèces chargées sont impliquées, la prise en compte de la solvation explicite et implicite peut être nécessaire. La réaction choisie pour illustrer cette notion est une réaction d'intérêt pour l'étude de la réduction d'un précurseur de Cuivre, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, présentée à la fin de ce manuscrit.

Modèle de solvant implicite et réaction bimoléculaire

L'étude d'une réaction acido-basique impliquant des produits chargés et des réactifs neutres a été choisie. La réaction acido-basique considérée a lieu entre une molécule d'acide acétique, notée AcOH (de formule CH_3COOH) et une amine primaire selon l'équation bilan 3.6.



Expérimentalement, cette réaction acido-basique est exothermique puisque la mise en présence d'acide acétique dans un excès d'Oleylamine engendre, à température ambiante, un dégagement de chaleur. Du point de vue expérimental, ces observations nous ont été rapportées par Antoine Pessesse (doctorant au laboratoire LCMCP, sous la direction de Sophie Carencu). Il a également réalisé des mesures de spectroscopie IR du milieu réactionnel. Les spectres IR indiquent la présence de groupements acétate, R-OO^- , et de fonctions ammonium, R-NH_3^+ , dans le milieu. Ces résultats révèlent donc qu'un transfert de proton a bien lieu entre l'acide acétique et l'Oleylamine.

Sur le plan des équilibres chimiques, la différence de pK_a entre ces deux espèces suggère également que la réaction 3.6 est totale ($\text{pK}_a(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,7$ et $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$). L'enthalpie libre, qui peut être calculée théoriquement selon l'équation 3.7, à partir de ces valeurs est de $-6,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

$$\Delta_r G = -RT \ln(K) \quad (3.7)$$

Où K est la constante d'équilibre qui vaut $10^{4,55}$. Les énergies de la réaction acido-basique,

représentée par l'équation 3.6 sont maintenant calculées par une méthode *DFT* dans le vide et en présence de différents *PCM* (Tableau 3.6)

TABLEAU 3.6 – Énergies et enthalpies libres associées à la réaction acido-basique 3.6 dans le vide et en présence de différents *PCM*. Les données sont en kcal·mol⁻¹.

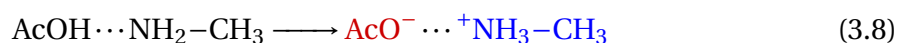
<i>Solvant implicite</i>	$\Delta E^{eq.3.6}$	$\Delta G^{eq.3.6}$
<i>Aucun</i>	129,2	130,3
<i>Propylamine</i> ($\epsilon = 4,99$)	30,4	31,6
<i>Eau</i> ($\epsilon = 78,35$)	6,3	8,1

Ainsi dans le vide, la formation de produits induisant une séparation de charges est énergétiquement défavorisée ($\Delta E > 129$ kcal·mol⁻¹). La prise en compte des effets de solvation implicite permet de diminuer significativement cette énergie. Plus la constante diélectrique du solvant implicite augmente et plus la déstabilisation des produits par rapport aux réactifs diminue. Dans un modèle *PCM* d'eau, l'énergie associée à la réaction acido-basique est de 6,3 kcal·mol⁻¹.

Malgré la diminution de l'énergie associée à la réaction acido-basique en présence de *PCM*, celle-ci n'est pas exothermique. L'inclusion d'un *PCM* n'est donc pas suffisante pour permettre d'expliquer les observations expérimentales.

Modèle de solvant implicite et réaction uni-moléculaire

Pour cela, une nouvelle équation de réaction a été établie (Équation 3.8). Celle-ci implique un transfert de proton entre l'acide acétique et une amine primaire au sein d'un dimère présentant une liaison hydrogène intramoléculaire. Ces espèces dimériques sont *a priori* plus proches des espèces formées expérimentalement, puisqu'elles permettent de prendre en compte l'existence de liaisons hydrogène entre l'ammonium et l'acide acétique. L'espèce ainsi formée est un zwitterion puisqu'elle présente deux charges opposées au sein d'une même espèce.



Pour évaluer l'énergie associée à cette nouvelle équation bilan, les optimisations de géométries du réactif et du produit ont été réalisées dans le vide et avec un modèle de *PCM*. Pour ces modèles de *PCM*, les solvants choisies présentent des constantes diélectriques croissantes (Tableau 3.7).

TABLEAU 3.7 – Solvants implicites utilisés en PCM et leurs constantes diélectriques. Le DMSO correspond au Di-Méthyle-SulfOxide.

Toluène	Propylamine	Acétone	Acétonitrile	DMSO	Eau
2,37	4,99	20,49	35,68	46,82	78,35

Sur l'ensemble des solvants implicites testés, uniquement la forme zwitterionique a pu être obtenue (Figure 3.10). Dans le vide, uniquement la forme neutre a pu être obtenue. Dans tous les cas, aucune énergie de réaction ne peut être calculée.

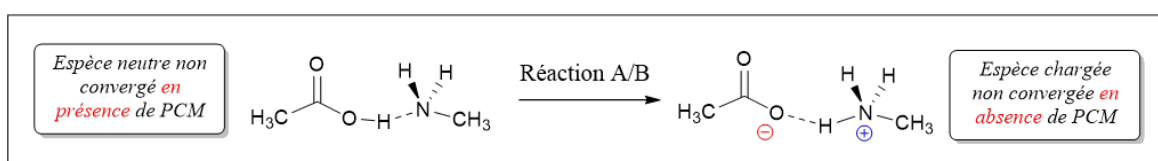


FIGURE 3.10 – Réaction acido-basique entre l'acide acétique et une fonction amine primaire NH_2CH_3 au sein d'un dimère en interaction par une liaison hydrogène.

L'inclusion d'un solvant implicite et la prise en compte de la formation d'une liaison hydrogène entre l'acide acétique et l'ammonium ne suffisent donc pas pour reproduire les observations expérimentales.

Il se trouve par ailleurs, que différents travaux théoriques et expérimentaux ont reportés l'importance de la solvatation dans la stabilisation des formes zwitterioniques de différents acides aminés [117–119]. Il apparaît notamment que les zwitterions sont stabilisés par la formation de liaisons hydrogène avec les molécules de solvant. Ces travaux sont tous motivés par un constat : expérimentalement la forme zwitterionique de certains acides aminés est majoritaire en solution mais un calcul *DFT* conduit à un résultat inverse et la forme neutre est la plus stable. Ainsi, Suhai et *coll.* ont montré que l'inclusion de quatre molécules d'eau explicites permet de stabiliser la forme zwitterionique de l'alaline [117] (niveau de calcul B3LYP/6-31G*). Plus récemment, Blom et *coll.* ont montré que plus de quatre molécules d'eau sont en revanche nécessaires pour stabiliser la forme zwitterionique du tryptophane [118] (niveau de calcul B3LYP/6-31+G**).

Modèle de solvant implicite et explicite pour une réaction uni-moléculaire

Au vu des différents résultats reportés dans la littérature, une étude similaire a été entreprise dans notre cas. L'inclusion de n molécules de solvant explicite (n allant de 1 à 4) permettant normalement de stabiliser le produit de la réaction a été envisagée.

Ainsi plusieurs nouvelles équations bilan, établies en fonction du nombre n , ont été considérées (Figure 3.11).

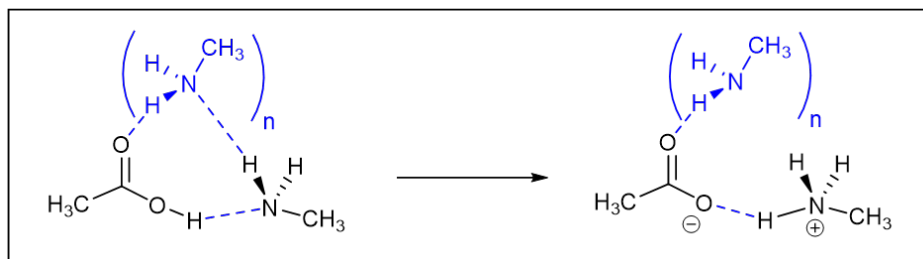


FIGURE 3.11 – Modèle de la réaction acido-basique entre l'acide acétique et une amine primaire au sein d'un dimère en présence de n molécules de solvant explicite.

Dans le cas de la propylamine, les deux formes ont pu être obtenues uniquement pour une molécule de solvant explicite ($n=1$). La réaction est dans ce cas légèrement exothermique et présente une énergie d'environ $-1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 3.12).

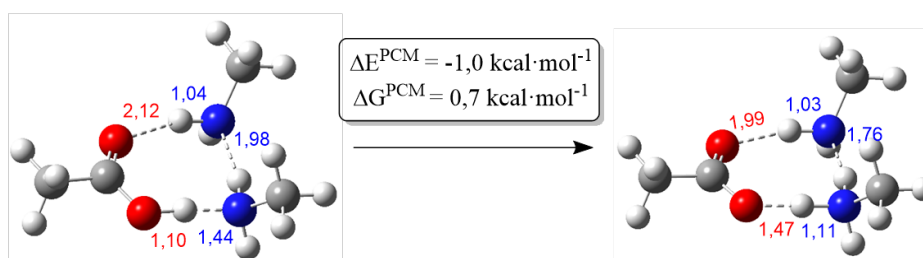


FIGURE 3.12 – Réaction acido-basique entre l'acide acétique et une amine primaire au sein d'un dimère avec une molécule de solvant explicite et avec un modèle implicite de propylamine. Géométries optimisées et distances d'intérêt en Å.

Cette énergie n'a en revanche pu être calculée que dans le cas de l'inclusion d'une molécule de solvant explicite et en présence de propylamine implicite, malgré de nombreux essais. Ceci est principalement dû à deux raisons :

1. Comme dans le cas des dimères, l'espèce neutre est rarement obtenue dans la géométrie optimisée en présence de *PCM* car le transfert de proton se produit durant l'optimisation.
2. Plus il y a de molécules de solvant explicite, plus il y a de conformations possibles proches en énergie conduisant à un nombre important de problèmes de convergence durant l'optimisation de géométrie.

En conclusion, l'inclusion d'un solvant implicite et explicite a permis de stabiliser légèrement la forme zwitterionique du dimère $\text{AcOH}\cdots\text{NH}_2\text{CH}_3$ par rapport à la forme chargée. La réaction acido-basique en présence d'un *PCM* et d'une molécule de solvant explicite est néanmoins faiblement exothermique. Les résultats obtenus sont cruciaux pour permettre l'étude de la réduction des complexes $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ par l'Oleylamine.

3.2.3 Pourquoi la représentation de l'entropie est problématique?

Ces considérations sur la formation de liaisons hydrogène en présence de solvant protique ont soulevé la problématique de l'évaluation précises des effets entropiques. Au delà du fait que les calculs de thermochimie réalisés à la fin d'une optimisation de géométrie ne permettent pas une évaluation correcte de l'enthalpie libre des systèmes étudiés, la question de la contribution entropique à cette énergie est une problématique tout aussi importante. En particulier, lorsqu'il s'agit d'étudier des processus chimiques impliquant des systèmes solvatés.

Étude bibliographique et corrections possibles

En effet, Cooper *et coll.* ont reportés pour un ensemble de réactions de substitution SN_2 une surestimation systématique de la contribution entropique (y compris en prenant en compte les effets de solvation par un modèle implicite) [120]. Afin de corriger cette surévaluation, différentes méthodes ont été proposées. Cependant actuellement aucune de ces méthodes n'est, à notre connaissance, universellement admise. Parmi ces méthodes, une d'entre elles consiste à diminuer la contribution entropique pour le calcul de l'enthalpie libre selon l'équation 3.9 [121].

$$\Delta G^{gas} = \Delta H^{gas} - \frac{2}{3}T\Delta S^{gaz} \quad (3.9)$$

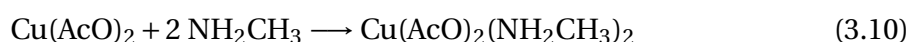
Martin *et coll.* ont également proposé d'augmenter la valeur de la pression à laquelle l'enthalpie libre est calculée [122]. Cette proposition permet notamment de rendre compte du changement de l'entropie entre une phase gazeuse peu dense et une phase liquide plus dense. Dans leur étude, la nouvelle pression est calculée en prenant en compte la densité du solvant. Ceci est dû au fait que dans la réaction d'hydrolyse du complexe de Fer étudiée, le solvant est également le réactif.

Dans chacun de ces cas, la formulation de la correction à l'enthalpie libre a été mise au point pour que les résultats théoriques correspondent aux données expérimentales. Ces corrections ont donc été établies de manière semi-empirique pour un type de réactions

et parfois une réaction donnée.

Exemple d'application

Dans notre cas, il a été montré que la modélisation de systèmes solvatés par des systèmes en phase gaz pouvait conduire à une erreur considérable sur l'évaluation de l'énergie de certains processus comme une réaction acido-basique par exemple. Dans le paragraphe suivant, l'objectif est d'illustrer à travers un exemple d'application qu'il en va de même pour l'évaluation de l'enthalpie libre. Considérons la réaction de coordination de deux ligands amine au complexe de Cu(II), $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, modélisée selon l'équation bilan 3.10.



Les géométries optimisées, par la méthode standard avec un modèle de *PCM* de propylamine, du réactif et du produit sont représentées Figure 3.13. Ce modèle a été choisi car la propylamine présente une fonction amine primaire et une constante diélectrique proche de l'Oleylamine.

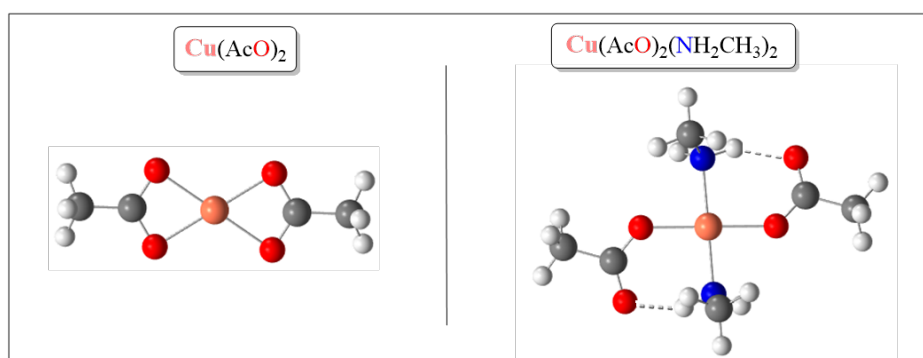


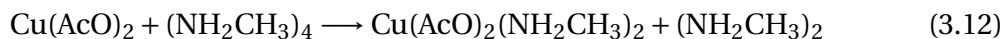
FIGURE 3.13 – Géométries optimisées des complexes de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ et $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ avec un modèle *PCM* de propylamine.

Avec ce *PCM*, l'énergie associée à cette réaction est de $-29,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que son enthalpie libre est de $-3,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette différence est principalement due à la nature associative de la réaction conduisant à une contribution entropique très défavorable. Même si la contribution entropique ainsi que l'enthalpie libre étaient calculées très précisément, l'équation bilan 3.10 n'est pas forcément la plus représentative de la réaction en solution. En effet, une équation bilan impliquant un complexe de Cu(II) déjà solvaté (équation 3.11, par exemple) serait sûrement plus réaliste.



Une équation impliquant des amines primaires en interaction via des liaisons hydrogène,

formant ainsi un cluster d'amines, (équation 3.12, par exemple) serait également plus réaliste que d'impliquer une amine primaire isolée.



Pour ces deux dernières équations bilan, les contributions entropiques ne sont plus défavorables, ou très peu, puisque la réaction est faiblement associative, dans le cas de l'équation 3.11, ou associative et dissociative à la fois, dans le cas de l'équation 3.12. Concernant la réaction de coordination suivant l'équation 3.12, l'énergie varie peu puisqu'elle est de $-25,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à comparer à $-29,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'équation 3.10). En revanche, l'enthalpie libre qui lui est associée est de $-16,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle est donc bien plus exergonique que l'enthalpie libre associée à l'équation 3.10. Le choix de l'équation bilan modélisant cette réaction induit donc une différence d'environ $4,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'énergie et de $13,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'enthalpie libre.

L'objectif de cet exemple est finalement d'illustrer que l'évaluation précise de l'enthalpie libre est selon nous encore plus complexe que l'évaluation de l'énergie électronique. Elle présente tous les inconvénients inhérents à une évaluation correcte de l'énergie électronique en plus de ceux liés à la bonne évaluation de l'entropie. Plus particulièrement, la nature associative ou dissociative d'une réaction est très dépendante des réactifs et produits modèles que l'on choisit de considérer. Calculer, même approximativement, l'enthalpie libre associée à une réaction de coordination et de décoordination lorsqu'une molécule de solvant protique est impliquée ne nous paraît pas envisageable.

Pour ces raisons, nous nous limiterons par la suite à une évaluation plutôt qualitative des effets entropiques qui consiste à dire que l'énergie d'une réaction associative sera surévaluée par rapport à l'enthalpie libre et inversement pour les réactions dissociatives.

3.3 Conclusion

Dans cette première partie méthodologique, certaines problématiques ont été soulevées et illustrées par des exemples concrets autour de complexes de Cobalt et de Cuivre. Cela a permis d'établir une méthodologie au sens large, c'est-à-dire une méthode « standard » et un raisonnement, qui sera appliqué tout au long de ce travail.

Plus particulièrement, les différents paramètres de la méthode dite « standard » ont dans un premier temps été définis. La description de la structure électronique et de l'état

d'oxydation de plusieurs complexes de Cobalt a pu également être établie à l'aide de différents outils d'analyses. La détermination de l'état fondamental singulet, singulet « couche ouverte » ou triplet du complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ a ensuite permis d'illustrer l'utilisation des différents formalismes de la *DFT*.

Les conclusions majeures de ce travail sont les suivantes :

1. La géométrie optimisée peut être dépendante de la multiplicité de spin. Le choix des géométries initiales est donc capital dans la détermination de l'état fondamental.
2. Les écarts d'énergie entre un état diamagnétique (singulet) et un état paramagnétique peuvent être calculés avec un formalisme *R* pour le singulet et *U* pour le système paramagnétique (si la contamination est raisonnable).
3. La localisation de la densité de spin est peu dépendante de l'outil d'analyse choisi. Ces outils peuvent être utilisés afin de définir l'état d'oxydation des centres métalliques si des valeurs de référence ont été préalablement établies.

La méthodologie standard consiste à l'utilisation de la fonctionnelle B3PW91 et de la base augmentée « 6-31++G(d,p) » pour la majorité des atomes. Les orbitales de coeur des atomes métalliques sont décrits par un pseudo-potentiel « petit coeur » SDD.

Dans un second temps, l'utilisation des méthodes *ONIOM* et *DFT-D* a permis d'illustrer la problématique de la modélisation des ligands complets et des interactions ligand-ligand. Les géométries de complexes de Cobalt optimisées avec ces méthodes et une méthode *DFT* ont été comparées. Ces complexes sont coordonnés à un nombre variable de ligands PPh_3 et présentent un encombrement stérique croissant. La problématique de la prise en compte des effets de solvation a ensuite été illustrée par l'évaluation de l'énergie d'une réaction acido-basique en présence ou en absence de solvant implicite et explicite. Enfin, il apparaît que la prise en compte de la formation de liaisons hydrogène, par l'inclusion de solvant explicite, et le choix de l'équation bilan modélisant une réaction sont cruciaux dans l'évaluation de l'enthalpie libre.

Il ressort de cette étude que la prise en compte des forces de dispersion a surtout une influence dans le cas de systèmes encombrés et neutres. Aucune méthode n'a par ailleurs pu être désignée comme la plus adaptée pour décrire l'ensemble des complexes étudiés dans ce travail (avec les ligands complets). L'utilisation d'un modèle de solvant implicite est capital lorsque des espèces chargées sont impliquées. L'évaluation de l'enthalpie libre associée à une réaction impliquant une molécule de solvant protique reste, pour nous, une problématique non résolue.

Ainsi, nous nous limitons par la suite à l'utilisation de ligands modèles et de la méthode standard (*DFT*), décrite dans le chapitre précédent. Cette méthodologie permet *a priori* une bonne description des effets électroniques mis en jeu dans ces complexes modèles. Les ligands phosphine PPh_3 seront représentés par les ligands modèles PH_3 et l'Oleylamine est représentée par NH_3 (ou NH_2CH_3 si nécessaire). La validation méthodologique concernant les géométries optimisées des complexes Cobalt, pour lesquelles des données cristallographiques sont disponibles, est présentée en annexe (Tableaux [A.1](#) et [A.2](#)). La validation méthodologique concernant leurs structures électroniques est exposée dans la partie suivante. La sensibilité des résultats à la présence d'un modèle de *PCM* pourra également être évaluée. De façon générale, l'enthalpie libre calculée ne sera pas utilisée pour tirer des conclusions importantes et une attention particulière sera apportée lors de l'établissement des équations bilan.

Le plus souvent possible, les conclusions devront être établies sur l'étude de tendances, par comparaison entre différents paramètres (différents ligands, différentes géométries, différentes compositions etc.), et non par une interprétation absolue des énergies de réaction obtenues. Ainsi, nous pourrons dire si un paramètre favorise ou non une réaction mais l'information concernant la faisabilité d'une réaction en solution sera apportée par des observations expérimentales. L'objectif est de fournir des éléments de compréhension cruciaux et des pistes d'exploration ou d'amélioration pour nos collaborateurs expérimentateurs.

Références

- [1] J. Polte, “Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles—a New Perspective,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 36, pp. 6809–6830, 2015. [3](#)
- [2] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*, 1960. [3](#)
- [3] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, “Metal Nanoparticles Synthesis : An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications,” *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 53, pp. 101174–1–101174–11, 2019. [3](#)
- [4] A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit, and C. Petit, “Role of Oleylamine Revisited : An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 3, pp. 960–968, 2019. [4](#), [45](#)
- [5] M. Strach, V. Mantella, J. R. Pankhurst, P. Iyengar, A. Loiudice, S. Das, C. Corminboeuf, W. van Beek, and R. Buonsanti, “Insights Into Reaction Intermediates to Predict Synthetic Pathways for Shape-Controlled Metal Nanocrystals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 41, pp. 16312–16322, 2019. [4](#)
- [6] E. Ye, S.-Y. Zhang, S. Liu, and M.-Y. Han, “Disproportionation for Growing Copper Nanowires and their Controlled Self-Assembly Facilitated by Ligand Exchange,” *Chemistry-A European Journal*, vol. 17, no. 11, pp. 3074–3077, 2011. [4](#)
- [7] X. Frogneux, F. Borondics, S. Lefrançois, F. d’Accriscio, C. Sanchez, and S. Carrenco, “Surprisingly High Sensitivity of Copper Nanoparticles Toward Coordinating Ligands : Consequences for the Hydride Reduction of Benzaldehyde,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, no. 19, pp. 5073–5080, 2018. [4](#), [5](#)
- [8] L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit, and M. Petit, “Hcp Cobalt Nanocrystals With High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 44, pp. 18640–18645, 2016. [4](#)
- [9] H. Guo, Y. Chen, M. B. Cortie, X. Liu, Q. Xie, X. Wang, and D.-L. Peng, “Shape-Selective Formation of Monodisperse Copper Nanospheres and Nanocubes via Disproportionation Reaction Route and Their Optical Properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 18, pp. 9801–9808, 2014. [4](#)

- [10] S. Carenco, Y. Hu, I. Florea, O. Ersen, C. Boissière, N. Mézailles, and C. Sanchez, “Metal-Dependent Interplay Between Crystallization and Phosphorus Diffusion During the Synthesis of Metal Phosphide Nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 21, pp. 4134–4145, 2012. 5
- [11] M. Požar and A. Perera, “On the Micro-Heterogeneous Structure of Neat and Aqueous Propylamine Mixtures : A Computer Simulation Study,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 227, pp. 210–217, 2017. 5, 49
- [12] S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, “Oleylamine in Nanoparticle Synthesis,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 1465–1476, 2013. 5, 6
- [13] J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.-J. Noh, J.-H. Park, C. J. Bae, *et al.*, “Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO : Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction,” *Advanced Materials*, vol. 17, no. 4, pp. 429–434, 2005. 6
- [14] V. Tzitzios, D. Niarchos, M. Gjoka, N. Boukos, and D. Petridis, “Synthesis and Characterization of 3D CoPt Nanostructures,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 40, pp. 13756–13757, 2005. 6
- [15] T. Yamauchi, Y. Tsukahara, K. Yamada, T. Sakata, and Y. Wada, “Nucleation and Growth of Magnetic Ni-Co (Core-Shell) Nanoparticles in a One-Pot Reaction under Microwave Irradiation,” *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 75–84, 2011. 6
- [16] M. Chen, Y.-G. Feng, X. Wang, T.-C. Li, J.-Y. Zhang, and D.-J. Qian, “Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine : Formation, Growth, and Self-Organization,” *Langmuir*, vol. 23, no. 10, pp. 5296–5304, 2007. 6
- [17] B. Chen, W. Kong, N. Wang, G. Zhu, and F. Wang, “Oleylamine-Mediated Synthesis of Small NaYbF₄ Nanoparticles With Tunable Size,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 13, pp. 4779–4786, 2019. 6
- [18] J. Zhang, H. Yang, J. Fang, and S. Zou, “Synthesis and Oxygen Reduction Activity of Shape-Controlled Pt₃Ni Nanopolyhedra,” *Nano letters*, vol. 10, no. 2, pp. 638–644, 2010. 6
- [19] C. Jørgensen, “Electric Polarizability, Innocent Ligands and Spectroscopic Oxidation States,” in *Structure and bonding*, pp. 234–248, Springer, 1966. 6

- [20] C. K. Jørgensen, “Differences Between the Four Halide Ligands, and Discussion Remarks on Trigonal-Bipyramidal Complexes, on Oxidation States, and on Diagonal Elements of One-Electron Energy,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 1, no. 1-2, pp. 164–178, 1966. [6](#)
- [21] W. Kaim and B. Schwederski, “Non-Innocent Ligands in Bioinorganic Chemistry—An Overview,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 13-14, pp. 1580–1588, 2010. [6](#)
- [22] C. Mealli, A. Ienco, A. D. Phillips, and A. Galindo, “A Critical Review of Electronic Effects in Ene-diamido and α -Diimino Complexes of the Group 4 Metals,” *European journal of inorganic chemistry*, vol. 2007, no. 18, pp. 2556–2568, 2007. [6](#)
- [23] X. C. Zeng and D. W. Oxtoby, “Gas-Liquid Nucleation in Lennard-Jones Fluids,” *The Journal of chemical physics*, vol. 94, no. 6, pp. 4472–4478, 1991. [7](#)
- [24] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, 1950. [7](#)
- [25] V. K. La Mer, “Nucleation in Phase Transitions,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 1270–1277, 1952. [7](#)
- [26] T. Sugimoto, “Preparation of Monodispersed Colloidal Particles,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 28, pp. 65–108, 1987. [8](#)
- [27] S. G. Kwon and T. Hyeon, “Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides,” *Accounts of chemical research*, vol. 41, no. 12, pp. 1696–1709, 2008. [8](#)
- [28] T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*. Elsevier, 2001. [8](#), [9](#)
- [29] J. C. Polanyi and A. H. Zewail, “Direct Observation of the Transition State,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 28, no. 3, pp. 119–132, 1995. [10](#)
- [30] J. F. Gonthier, S. N. Steinmann, M. D. Wodrich, and C. Corminboeuf, “Quantification of “Fuzzy” Chemical Concepts : A Computational Perspective,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 13, pp. 4671–4687, 2012. [11](#), [26](#)
- [31] E. Ruiz, J. Cirera, and S. Alvarez, “Spin Density Distribution in Transition Metal Complexes,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 23, pp. 2649–2660, 2005. [11](#), [16](#), [28](#)

- [32] J. Pilme, B. Silvi, and M. E. Alikhani, "Structure and stability of M- CO, M= first-transition-row metal : An application of density functional theory and topological approaches," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 22, pp. 4506–4514, 2003. [11](#)
- [33] T. Leininger and J. Toulouse, "Relever le Défi de la Résolution de l'Equation de Schrödinger," *l'actualité chimique*, no. 382-383, pp. 13–21, 2014. [13](#)
- [34] J. D. Dill and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XV. Extended Gaussian-Type Basis Sets for Lithium, Beryllium, and Boron," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 7, pp. 2921–2923, 1975. [13](#)
- [35] P. C. Hariharan and J. A. Pople, "The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies," *Theoretica chimica acta*, vol. 28, no. 3, pp. 213–222, 1973. [14](#)
- [36] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, "6-31G* Basis Set for Third-row Atoms," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, no. 9, pp. 976–984, 2001. [14](#)
- [37] M. Dolg and X. Cao, "Relativistic Pseudopotentials : Their Development and Scope of Applications," *Chemical reviews*, vol. 112, no. 1, pp. 403–480, 2012. [15](#)
- [38] J. P. Perdew and K. Schmidt, "Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy," *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, no. 1, pp. 1–20, 2001. [15](#)
- [39] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. [15](#)
- [40] A. D. Becke, "A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993. [15](#), [17](#)
- [41] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, A. Savin, *et al.*, "Combining Long-Range Configuration Interaction with Short-Range Density Functionals," *Chemical physics letters*, vol. 275, no. 3, pp. 151–160, 1997. [16](#)
- [42] M. Bühl and H. Kabrede, "Geometries of Transition-Metal Complexes From Density-Functional Theory," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 2, no. 5, pp. 1282–1290, 2006. [16](#)

- [43] M. P. Waller, H. Braun, N. Hojdis, and M. Bühl, “Geometries of Second-Row Transition-Metal Complexes From Density-Functional Theory,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 3, no. 6, pp. 2234–2242, 2007. [16](#)
- [44] M. Bühl, C. Reimann, D. A. Pantazis, T. Bredow, and F. Neese, “Geometries of Third-Row Transition-Metal Complexes From Density-Functional Theory,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 4, no. 9, pp. 1449–1459, 2008. [16](#)
- [45] E. Ressouche and J. Schweizer, “Ab-Initio Calculations Versus Polarized Neutron Diffraction for the Spin Density of Free Radicals,” in *Molecular Magnets Recent Highlights*, pp. 119–137, Springer, 2003. [16](#)
- [46] B. Champagne, E. A. Perpète, D. Jacquemin, S. J. Van Gisbergen, E.-J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, and B. Kirtman, “Assessment of Conventional Density Functional Schemes for Computing the Dipole Moment and (Hyper) Polarizabilities of Push-Pull π -Conjugated Systems,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 20, pp. 4755–4763, 2000. [16](#)
- [47] A. Dreuw, J. L. Weisman, and M. Head-Gordon, “Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange,” *The Journal of chemical physics*, vol. 119, no. 6, pp. 2943–2946, 2003. [16](#)
- [48] F. Rabilloud, “Assessment of the Performance of Long-Range-Corrected Density Functionals for Calculating the Absorption Spectra of Silver Clusters,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, no. 20, pp. 4267–4278, 2013. [17](#)
- [49] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The Density Functional Formalism, its Applications and Prospects,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, pp. 689–746, 1989. [17](#)
- [50] I.-H. Lee and R. M. Martin, “Applications of the Generalized-Gradient Approximation to Atoms, Clusters, and Solids,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 12, p. 7197, 1997. [17](#)
- [51] S. Simon, M. Duran, and J. Dannenberg, “Effect of Basis Set Superposition Error on the Water Dimer Surface Calculated at Hartree-Fock, Møller-Plesset, and Density Functional Theory Levels,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 11, pp. 1640–1643, 1999. [17](#)
- [52] C. J. Cramer and D. G. Truhlar, “Density Functional Theory for Transition Metals and Transition Metal Chemistry,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 46, pp. 10757–10816, 2009. [17](#)

- [53] A. D. Becke, "Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior," *Physical review A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988. [17](#)
- [54] J. P. Perdew and Y. Wang, "Pair-Distribution Function and its Coupling-Constant Average for the Spin-Polarized Electron Gas," *Physical Review B*, vol. 46, no. 20, pp. 12947–12954, 1992. [17](#)
- [55] N. S. Ostlund and A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Macmillan, 1982. [19](#)
- [56] J. M. Cassidy and K. H. Whitmire, "Structures of $[\text{CoCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_3]$ and $[\text{NiCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$," *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 47, no. 10, pp. 2094–2098, 1991. [20](#), [40](#)
- [57] J. Krzystek, A. Ozarowski, S. A. Zvyagin, and J. Telsner, "High Spin Co(I) : High-Frequency and -Field EPR Spectroscopy of $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)," *Inorganic chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 4954–4964, 2012. [20](#), [40](#)
- [58] J. S. Griffith and L. E. Orgel, "Ligand Field Theory," *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 11, no. 4, pp. 381–393, 1957. [20](#)
- [59] J. H. van Vleck and A. Sherman, "The Quantum Theory of Valence," *Reviews of Modern Physics*, vol. 7, no. 3, pp. 167–228, 1935. [20](#)
- [60] J. H. van Vleck, "The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, no. 12, pp. 803–806, 1935. [20](#)
- [61] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand-Field Analysis*. CUP Archive, 1983. [21](#)
- [62] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. New York and Chichester and Brisbane : Wiley-Interscience, third edition ed., 1990. [22](#)
- [63] D. H. Ess and T. C. Cook, "Unrestricted Prescriptions for Open-Shell Singlet Radicals : Using Economical Ab Initio and Density Functional Theory to Calculate Singlet-Triplet Gaps and Bond Dissociation Curves," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 20, pp. 4922–4929, 2012. [22](#)
- [64] A. de la Lande, V. Moliner, and O. Parisel, "Singlet-Triplet Gaps in Large Multireference Systems : Spin-Flip-Driven Alternatives for Bioinorganic Modeling," *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 3, pp. 035102–1–035102–6, 2007. [22](#)

- [65] N. Onofrio and J.-M. Mouesca, “Analysis of the Singlet-Triplet Splitting Computed by the Density Functional Theory-Broken-Symmetry Method : Is It an Exchange Coupling Constant?,” *Inorganic chemistry*, vol. 50, no. 12, pp. 5577–5586, 2011. [22](#)
- [66] R. E. Del Sesto, L. Deakin, and J. S. Miller, “Copper (II) Carboxylate Dimers and Chains,” *Synthetic metals*, vol. 122, no. 3, pp. 543–546, 2001. [22](#)
- [67] J. Gräfenstein and D. Cremer, “Can Density Functional Theory Describe Multi-Reference Systems? Investigation of Carbenes and Organic Biradicals,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 10, pp. 2091–2103, 2000. [22](#)
- [68] P. de Loth, J.-P. Daudey, H. Astheimer, L. Walz, and W. Haase, “Direct Theoretical Ab Initio Calculations in Exchange Coupled Copper (II) Dimers : Influence of the Choice of the Atomic Basis Set on the Singlet-Triplet Splitting in Modeled and Real Copper Dimers,” *The Journal of chemical physics*, vol. 82, no. 11, pp. 5048–5052, 1985. [23](#)
- [69] S. Paul and A. Misra, “Interpretation and quantification of magnetic interaction through spin topology,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 8, no. 3, pp. 843–853, 2012. [23](#)
- [70] M. Green, “A New Approach to the Formal Classification of Covalent Compounds of the Elements,” *Journal of organometallic chemistry*, vol. 500, no. 1-2, pp. 127–148, 1995. [25](#)
- [71] M. Mingos and R. Crabtree, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. 2007. [25](#)
- [72] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1833–1840, 1955. [27](#)
- [73] P. Politzer and R. S. Mulliken, “Comparison of Two Atomic Charge Definitions, as Applied to the Hydrogen Fluoride Molecule,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 10, pp. 5135–5136, 1971. [27](#)
- [74] J. B. Collins and A. Streitwieser Jr, “Integrated Spatial Electron Populations in Molecules : Application to Simple Molecules,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 81–87, 1980. [27](#)
- [75] H. Lüthi, J. Ammeter, J. Almlöf, and K. Faegri Jr, “How Well Does the Hartree-Fock Model Predict Equilibrium Geometries of Transition Metal Complexes? Large-Scale LCAO-SCF Studies on Ferrocene and Decamethylferrocene,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 4, pp. 2002–2009, 1982. [28](#)

- [76] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, "Natural Population Analysis," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 735–746, 1985. [28](#)
- [77] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, "Intermolecular Interactions From a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint," *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 6, pp. 899–926, 1988. [28](#)
- [78] J. I. Rodríguez, R. F. Bader, P. W. Ayers, C. Michel, A. W. Götz, and C. Bo, "A High Performance Grid-Based Algorithm for Computing QTAIM Properties," *Chemical Physics Letters*, vol. 472, no. 1-3, pp. 149–152, 2009. [29](#)
- [79] J. H. Lii and N. L. Allinger, "Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 23, pp. 8566–8575, 1989. [36](#)
- [80] M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, and R. Schmid, "Ab Initio Parametrized MM3 Force Field for the Metal-Organic Framework MOF-5," *Journal of computational chemistry*, vol. 28, no. 7, pp. 1169–1176, 2007. [36](#)
- [81] Z. Jing, C. Liu, S. Y. Cheng, R. Qi, B. D. Walker, J.-P. Piquemal, and P. Ren, "Polarizable Force Fields for Biomolecular Simulations : Recent Advances and Applications," *Annual Review of Biophysics*, vol. 48, no. 1, pp. 371–394, 2019. [36](#)
- [82] E. Maseras and K. Morokuma, "IMOMM : A New Integrated Ab Initio + Molecular Mechanics Geometry Optimization Scheme of Equilibrium Structures and Transition States," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 16, no. 9, pp. 1170–1179, 1995. [36](#)
- [83] A. M. Allgeier and C. A. Mirkin, "Ligand Design for Electrochemically Controlling Stoichiometric and Catalytic Reactivity of Transition Metals," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, no. 7, pp. 894–908, 1998. [37](#)
- [84] C. Bo and F. Maseras, "QM/MM Methods in Inorganic Chemistry," *Dalton Transactions*, no. 22, pp. 2911–2919, 2008. [37](#)
- [85] V. P. Ananikov, D. G. Musaev, and K. Morokuma, "Real Size of Ligands, Reactants and Catalysts : Studies of Structure, Reactivity and Selectivity by ONIOM and Other Hybrid Computational Approaches," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 324, no. 1-2, pp. 104–119, 2010. [37](#)

- [86] G. Ujaque, F. Maseras, and A. Lledós, “A Theoretical Evaluation of Steric and Electronic Effects on the Structure of $[\text{OSO}_4(\text{NR}_3)](\text{NR}_3 = \text{Bulky Chiral Alkaloid Derivative})$ Complexes,” *Theoretica chimica acta*, vol. 94, no. 2, pp. 67–73, 1996. [37](#)
- [87] T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, and K. Morokuma, “Application of the New “Integrated MO + MM” (IMOMM) Method to the Organometallic Reaction $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2 + \text{H}_2(\text{R} = \text{H, Me, t-Bu, and Ph})$,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 7, pp. 2573–2580, 1996. [37](#)
- [88] J. Hepburn, G. Scoles, and R. Penco, “A Simple but Reliable Method for the Prediction of Intermolecular Potentials,” *Chemical Physics Letters*, vol. 36, no. 4, pp. 451–456, 1975. [39](#)
- [89] Q. Wu and W. Yang, “Empirical Correction to Density Functional Theory for Van der Waals Interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 2, pp. 515–524, 2002. [39](#)
- [90] S. Grimme, “Accurate Description of Van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, no. 12, pp. 1463–1473, 2004. [39](#)
- [91] A. D. Becke and E. R. Johnson, “A Density-Functional Model of the Dispersion Interaction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 15, p. 154101, 2005. [39](#)
- [92] A. D. Becke and E. R. Johnson, “Exchange-Hole Dipole Moment and the Dispersion Interaction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 15, p. 154104, 2005. [39](#)
- [93] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010. [39](#)
- [94] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, “Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory,” *Journal of computational chemistry*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, 2011. [39](#)
- [95] H. Jacobsen and L. Cavallo, “On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution : The Role of Dispersive Interactions,” *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 2, pp. 562–569, 2012. [39](#)

- [96] S. Grimme, "Comment On : " On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution : The Role of Dispersive Interactions" by H. Jacobsen and L. Cavallo.," *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, vol. 13, no. 6, p. 1407, 2012. [39](#)
- [97] H. Jacobsen and L. Cavallo, "Reply to the Comment by Grimme on : "On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution : The Role of Dispersive Interactions",," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 6, pp. 1405–1406, 2012. [39](#)
- [98] E. R. Johnson and A. D. Becke, "A Post-Hartree-Fock Model of Intermolecular Interactions : Inclusion of Higher-Order Corrections," *The Journal of chemical physics*, vol. 124, no. 17, pp. 174104–1–174104–8, 2006. [39](#)
- [99] M. S. Ahlquist and P.-O. Norrby, "Dispersion and Back-Donation Gives Tetra-coordinate [Pd(PPh₃)₄]," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 49, pp. 11794–11797, 2011. [39](#), [45](#)
- [100] C. Lin, K. Tao, D. Hua, Z. Ma, and S. Zhou, "Size Effect of Gold Nanoparticles in Catalytic Reduction of p-Nitrophenol with NaBH₄," *Molecules*, vol. 18, no. 10, pp. 12609–12620, 2013. [39](#)
- [101] M. Aresta, M. Rossi, and A. Sacco, "Tetrahedral complexes of cobalt(I)," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 3, pp. 227–231, 1969. [40](#)
- [102] Carlin, R. L., Chirico, R. D., Sinn, E. K. K., Mennenga, G., & De Jongh, L. J., "Magnetic Ordering in Cobalt Chloride-triPhenylPhosphine (CoCl₂(P(C₆H₅)₃)₂) and Cobalt Bromide-triPhenylPhosphine (CoBr₂(P(C₆H₅)₃)₂).," *Inorganic chemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 2218–2222, 1981. [41](#)
- [103] J. Krzystek, S. Zvyagin, A. Ozarowski, A. T. Fiedler, T. C. Brunold, and J. Telser, "Definitive Spectroscopic Determination of Zero-Field Splitting in High-Spin Cobalt(II)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 7, pp. 2148–2155, 2004. [41](#)
- [104] H.-F. Klein, "Tetrakis(trimethylphosphane)Cobalt(0) : Preparation and Reactions," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 10, no. 5, pp. 343–343, 1971. [45](#)
- [105] F. Orsini, F. Pelizzoni, M. Pulici, and L. M. Vallarino, "A Cobalt-Phosphine Complex as Mediator in the Formation of Carbon-Carbon Bonds," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 59, no. 1, pp. 1–3, 1994. [45](#)

- [106] F. Orsini, "Cobalt-Mediated Aldol-Type Reactions," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 62, no. 4, pp. 1159–1163, 1997. [45](#)
- [107] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, "Quantum Mechanical Continuum Solvation Models," *Chemical reviews*, vol. 105, no. 8, pp. 2999–3094, 2005. [47](#), [48](#)
- [108] S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, "Electrostatic Interaction of a Solute With a Continuum. A Direct Utilizaion of AB Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects," *Chemical Physics*, vol. 55, no. 1, pp. 117–129, 1981. [48](#)
- [109] E. Cancès and B. Mennucci, "The Escaped Charge Problem in Solvation Continuum Models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 13, pp. 6130–6135, 2001. [48](#)
- [110] G. Scalmani and M. J. Frisch, "Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models of Solvation. I. General Formalism," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 11, p. 114110, 2010. [48](#)
- [111] T. S. Moore and T. F. Winmill, "CLXXVII.—The State of Amines in Aqueous Solution," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 101, pp. 1635–1676, 1912. [48](#)
- [112] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : An Introduction to Modern Structural Chemistry*. Cornell University Press, third ed., 1960. [48](#)
- [113] R. Taylor and O. Kennard, "Crystallographic Evidence for the Existence of C–H···O, C–H···N and C–H···Cl Hydrogen bonds," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, no. 19, pp. 5063–5070, 1982. [48](#)
- [114] T. Steiner, "The Hydrogen Bond in the Solid State," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 1, pp. 48–76, 2002. [49](#)
- [115] J. Larson and T. McMahon, "Gas-Phase Bihalide and Pseudobihalide Ions. An Ion Cyclotron Resonance Determination of Hydrogen Bond Energies in XHY-Species (X,Y=F,Cl,Br,CN)," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no. 14, pp. 2029–2033, 1984. [49](#)
- [116] P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, and G. Gilli, "Predicting Hydrogen-Bond Strengths from Acid-Base Molecular Properties. The pKa Slide Rule : Toward the Solution of a Long-Lasting Problem," *Accounts of chemical research*, vol. 42, no. 1, pp. 33–44, 2009. [49](#)

- [117] E. Tajkhorshid, K. Jalkanen, and S. Suhai, "Structure and Vibrational Spectra of the Zwitterion L-Alanine in the Presence of Explicit Water Molecules : a Density Functional Analysis," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 30, pp. 5899–5913, 1998. [52](#)
- [118] M. N. Blom, I. Compagnon, N. C. Polfer, G. von Helden, G. Meijer, S. Suhai, B. Paizs, and J. Oomens, "Stepwise Solvation of an Amino Acid : the Appearance of Zwitterionic Structures," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 31, pp. 7309–7316, 2007. [52](#)
- [119] T.-K. Hwang, G.-Y. Eom, M.-S. Choi, S.-W. Jang, J.-Y. Kim, S. Lee, Y. Lee, and B. Kim, "Microsolvation of lysine by water : computational study of stabilized zwitterion," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 33, pp. 10147–10153, 2011. [52](#)
- [120] J. Cooper and T. Ziegler, "A Density Functional Study of SN₂ Substitution at Square-Planar Platinum(II) Complexes," *Inorganic chemistry*, vol. 41, no. 25, pp. 6614–6622, 2002. [54](#)
- [121] S. Tobisch, "Organolanthanide-Mediated Ring-Opening Ziegler Polymerization (ROZP) of Methylenecycloalkanes : A Theoretical Mechanistic Investigation of Alternative Mechanisms for Chain Initiation of the Samarocene-Promoted ROZP of 2-Phenyl-1-Methylenecyclopropane," *Chemistry-A European Journal*, vol. 11, no. 10, pp. 3113–3126, 2005. [54](#)
- [122] R. L. Martin, P. J. Hay, and L. R. Pratt, "Hydrolysis of Ferric Ion in Water and Conformational Equilibrium," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 20, pp. 3565–3573, 1998. [54](#)

Deuxième partie

Dismutation du précurseur de Co(I) en présence d'Oleylamine

Cette partie a pour objectif principal d'éclaircir les processus mis en jeux lors de la réduction du précurseur $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ par une voie de dismutation.

Pour cela, la réaction de dismutation et la formation de petits nucléi de Cobalt sont dans un premier temps étudiées d'un point de vue thermodynamique. Dans ce premier chapitre, le rôle du solvant et le comportement de coordination du centre métallique apparaissent comme des éléments clés. Dans un second temps la formation de dimères de Cobalt, présentant des structures électroniques intermédiaires entre des dimères Co(I)-Co(I) et Co(II)-Co(0) , est envisagée. Cela permet ensuite de proposer un mécanisme de transfert électronique impliquant des espèces dimériques dans leurs états fondamentaux. L'hétérogénéité des sphères de coordination joue encore une fois un rôle majeur dans le transfert électronique.

Le protocole de synthèse des NPs de Cobalt d'intérêt pour cette étude a été mis au point par les équipes de Christophe Petit et Marc Petit aux laboratoires MONARIS et IPCM, dans le cadre des thèses de Lynda Mezziane et d'Anthony Vivien. L'étude théorique de la réduction du complexe de Cobalt a donc été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec ces équipes expérimentales. Une partie de ce travail, correspondant principalement au premier chapitre, a fait l'objet d'une publication [1].

Chapitre 4

Dismutation des complexes de Cobalt

4.1 Introduction

4.1.1 Contexte expérimental

Expérimentalement le précurseur Co(I), $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, se décompose en solution dans l'Oleylamine (109 équivalents) pour former des NPs métalliques de Cobalt [2]. Ces particules sphériques présentent une structure cristalline hcp (hexagonale compact) et une faible polydispersité en taille (Figure 4.1). Parallèlement à la formation de ces NPs, l'apparition d'un surnageant bleu en solution est observée. Cette observation suggère la formation de complexes de Cobalt oxydés présentant un centre métallique Co(II).

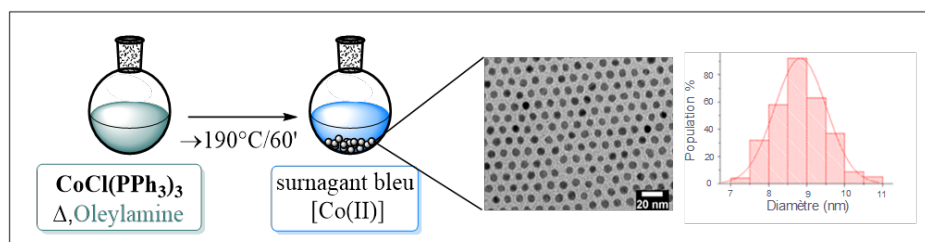


FIGURE 4.1 – Schéma du protocole expérimental et image TEM des NPs de Cobalt obtenues. La distribution en taille en fonction du diamètre des nanosphères est également présentée (image TEM et distribution tirées de la référence [1]). La synthèse consiste à introduire le précurseur $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ dans l'Oleylamine (pureté de 98%) puis à chauffer le milieu réactionnel selon une rampe de température allant de 20°C à 190°C en 1h [1].

Suite à ces observations, l'hypothèse d'une voie de réduction selon une réaction de dismutation est envisagée. Expérimentalement, le rendement de la synthèse de NPs de Cobalt est évalué à environ 40% [1]. Ce dernier n'est donc pas en contradiction avec l'hypothèse d'une réduction par dismutation, où le rendement maximal attendu est de 50%.

La dismutation est une réaction d'oxydo-réduction où un réactif réagit avec lui-même en jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Dans le cas du Co(I), le transfert d'un électron entre deux Co(I) conduit à un Co(II) oxydé (en solution) et un Co(0) réduit (présent dans les NPs de Cobalt) selon l'équation 4.1.



4.1.2 L'hypothèse moléculaire dans la synthèse de NPs du Cobalt

Expérimentalement, un contrôle de la morphologie des NPs est suggéré par la faible polydispersité en taille obtenue. D'autre part, une seule forme et phase cristalline sont observées. Ces éléments suggèrent qu'une séparation entre les étapes de réduction et de nucléation peut être envisagée, en accord avec l'hypothèse d'une synthèse suivant le modèle de LaMer (voir partie 1). Il est alors possible de diviser la synthèse de NPs de Cobalt en trois étapes clés : la réduction, la nucléation et la croissance. Bien que la séparation cinétique de ces étapes ne soit pas claire, il est à minima possible d'envisager une hypothèse de séparation thermodynamique entre la réduction et la nucléation. Cela conduit à supposer qu'un complexe de Cobalt au degré d'oxydation (0) peut être considéré comme un produit de la réaction de dismutation (Figure 4.2). A l'échelle de la synthèse de NPs, ce complexe doit intervenir de façon intermédiaire et évoluer rapidement vers des espèces polymétalliques appelées nucléi. Expérimentalement, la caractérisation de complexes de Co(0), tel que $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ par exemple, suggère que le Co(0) peut effectivement exister sous la forme d'un complexe en solution.

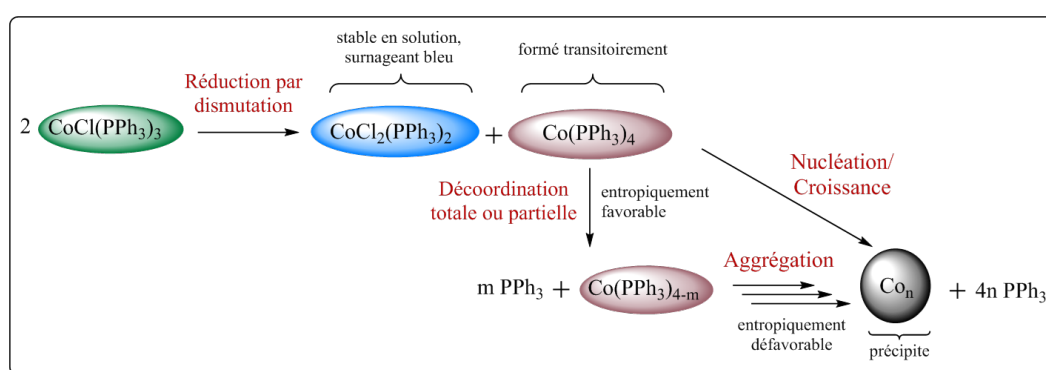


FIGURE 4.2 – Décomposition de la synthèse de NPs de Cobalt en étapes clés selon une hypothèse moléculaire. L'hypothèse de complexes tétracoordinés avec des atomes de Cobalt coordonnés à des ligands phosphine est supposée dans ce schéma.

L'hypothèse d'une séparation des étapes de réduction et de nucléation impliquant la formation de complexes de Co(II) et Co(0) est définie comme « l'hypothèse moléculaire ».

Selon cette hypothèse, seules des espèces monométalliques peuvent être impliquées dans l'équation bilan de la réaction de dismutation. Dans ce premier chapitre, l'objectif est justement de définir une équation bilan de la dismutation selon une hypothèse moléculaire et d'évaluer l'énergie qui lui est associée.

Pour cela, la dismutation du précurseur Co(I) impliquant uniquement des ligands phosphine est d'abord considérée. Ensuite, la possibilité d'un échange de ligand phosphine avec l'Oleylamine est envisagée et son influence sur la dismutation est précisée. Enfin, une évaluation des données thermodynamiques associées à l'étape de la nucléation est proposée.

4.2 Dismutation en présence de ligands phosphine

Compte tenu de la difficulté d'évaluer correctement les énergies de coordination par le calcul et en accord avec les données cristallographiques reportées pour les complexes $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, les complexes de Cobalt étudiés dans ce chapitre sont supposés tétracoordinés.

4.2.1 Structures électroniques des complexes de Cobalt

Comme détaillé dans la partie précédente, il est possible de relier la géométrie de ces complexes à leurs multiplicités de spin. Cette notion est illustrée pour des géométries plan carré (Pc) et tétraédrique (Td) et pour des complexes présentant des centres métalliques à différents degrés d'oxydation (Figure 4.3). Ces complexes sont impliqués dans la réaction de dismutation en tant que réactifs (pour les Co(I)) ou produits (pour le Co(0) et le Co(II)).

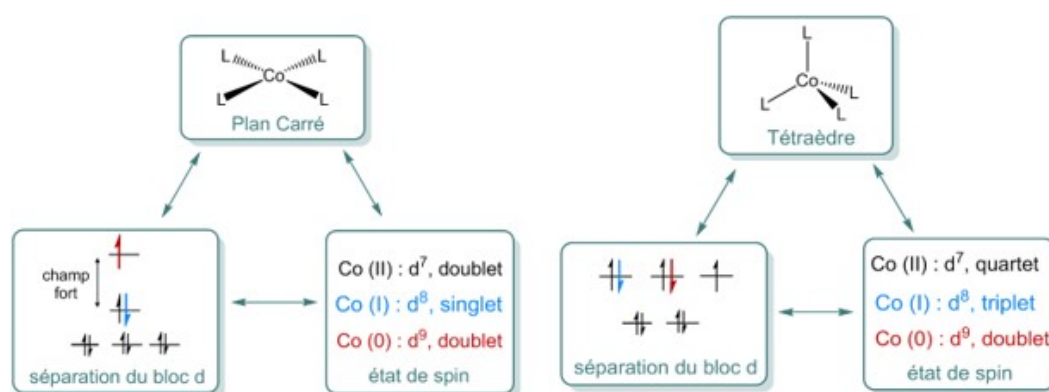


FIGURE 4.3 – Dégénérescence théorique des orbitales 3d dans des complexes de Cobalt tétracoordinés présentant des Co à différents degrés d'oxydation et une géométrie Pc (à gauche) et Td (à droite).

Ainsi, le remplissage des orbitales 3d pour les complexes présentant une géométrie Pc conduit à une multiplicité singlet, pour le Co(I), ou doublet, pour le Co(II) et le Co(0). Concernant cette géométrie, un champ fort a été supposé considérant la rareté de complexes plan carré présentant un champ faible reportés dans la littérature [3, 4]. Le remplissage électronique pour les complexes présentant une géométrie Td conduit à une multiplicité doublet pour le Co(0), triplet pour le Co(I), et quadruplet pour le Co(II). Concernant le Co(0) présentant une géométrie Td, une multiplicité quadruplet peut également être envisagée. Celle-ci correspondrait à la séparation d'un électron apparié dans une orbitale 3d et à son excitation dans l'orbitale 4s.

4.2.2 Complexes haut spin et bas spin

Ainsi, pour chaque complexe de Cobalt deux géométries ont été recherchées : une géométrie tétraédrique et une plan carré correspondant respectivement à une structure électronique haut spin (HS) et bas spin (BS). Il s'agit maintenant de calculer les écarts d'énergie obtenus entre ces structures électroniques HS et BS pour des complexes modèles. Pour le complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$, l'écart d'énergie singlet-triplet a déjà été calculé dans la première partie de ce manuscrit (chapitre 2.2). Dans ce cas, le complexe triplet est plus stable de $24,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport au singlet ($26,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ si le formalisme RO est utilisé pour calculer le triplet).

Pour les complexes $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$, les résultats sont reportés dans le Tableau 4.1. Les écarts d'énergie notés $\Delta E_{\text{HS-BS}}$ ont été calculés selon l'équation suivante.

$$\Delta E_{\text{HS-BS}} = E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}} \quad (4.2)$$

Où E_{HS} et E_{BS} représentent les énergies absolues respectives d'un même complexe dans un état haut spin et dans un état de plus basse multiplicité de spin.

TABLEAU 4.1 – Écarts énergétiques entre les structures électroniques HS et BS, en kcal·mol⁻¹, pour les complexes modèles $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$. Les valeurs des $\langle S^2 \rangle$ HS/BS sont également reportées (avant correction). Le formalisme U est utilisé et l'état fondamental de chaque complexe est mis en valeur (en vert dans le tableau).

Complexes	HS	$\langle S^2 \rangle$	BS	$\langle S^2 \rangle$	ΔE_{HS-BS}
$\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$	quadruplet	3,76	doublet	0,77	-11,4
$\text{Co}(\text{PH}_3)_4$	quadruplet	3,77	doublet	0,79	26,7

Ces résultats suggèrent que les complexes $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ présentent respectivement un état fondamental quadruplet et doublet. Les contaminations de spin observées sont considérées comme non significatives puisque les valeurs de $\langle S^2 \rangle$ sont proches des valeurs théoriquement attendues (de 3,75 et 0,75).

Concernant le complexe $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$, l'état fondamental quadruplet suggéré par le calcul est en accord avec les données expérimentales reportées dans la littérature pour le complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [5]. D'autre part, des données théoriques concernant les écarts d'énergie entre les états doublet et quadruplet du complexe $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ ont également été reportées et varient entre 13 et 26 kcal·mol⁻¹ en fonction de la fonctionnelle utilisée [6, 7]. Dans cette étude, le complexe doublet présente une forte contamination de spin (allant de 0,84 à 1,39 en fonction de la fonctionnelle).

Concernant le complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$, aucune donnée de caractérisation n'a été reportée dans la littérature à notre connaissance. Le complexe $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ est en revanche expérimentalement connu [8, 9]. Il est tétraédrique et présente un état fondamental doublet [10].

Ainsi les complexes $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$, $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ présentent respectivement un état fondamental triplet, quadruplet et doublet. La Figure 4.4 permet de résumer ces résultats et de présenter les géométries optimisées des complexes.

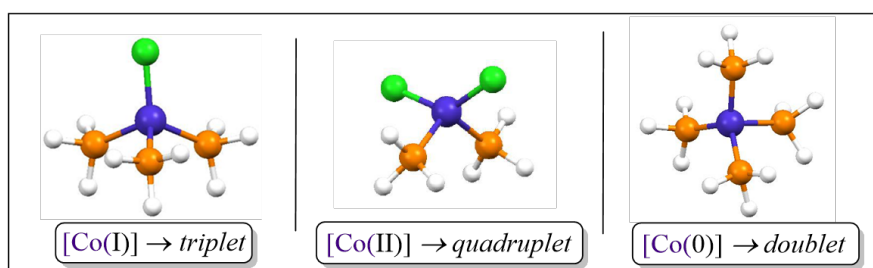


FIGURE 4.4 – Géométries optimisées et état fondamental des complexes de Cobalt tétracoordinés coordonnés aux ligands modèles PH_3 .

4.2.3 Équation bilan de dismutation

Ayant déterminé les différents états fondamentaux des complexes de Cobalt en présence, il est maintenant possible de les impliquer dans le bilan d'une réaction de dismutation (équation 4.3).



La réaction de dismutation ainsi établie est endothermique et présente une énergie de $22,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ce résultat suggère que la réaction de dismutation, impliquant des complexes coordonnés à des ligands phosphine, est énergétiquement fortement défavorable. L'équation bilan 4.3 n'est cependant pas représentative des conditions expérimentales et notamment de la présence d'un excès de solvant coordonnant dans le milieu, comme l'Oleylamine.

4.3 Le rôle de l'Oleylamine : approche thermodynamique

En effet, l'équation bilan 4.3 ne tient pas compte de la capacité de l'Oleylamine à se coordonner au centre métallique. Il s'agit donc maintenant de déterminer pour chaque état d'oxydation du Co la nature des ligands présents dans la sphère de coordination puis la géométrie et la structure électronique des minima. Pour cela, différentes réactions de substitution entre les ligands phosphine et l'Oleylamine ont été examinées. Des complexes de Cobalt tétracoordinés sont à nouveau considérés. Il s'agit donc d'évaluer l'influence d'une coordination de l'Oleylamine au Co sur la réaction de dismutation à travers la description des effets électroniques. Les résultats obtenus pourront être validés par des analyses ex-

périmentales complémentaires.

4.3.1 Structures électroniques des complexes de Cobalt

L'Oleylamine présente deux sites de coordination possibles : la fonction alcène centrale et la fonction amine terminale. La fonction amine est d'abord considérée car sa position terminale la rend particulièrement accessible minimisant ainsi la gêne stérique autour du site de coordination. L'influence d'une coordination à des ligands amine modèles NH_3 sur l'état fondamental des complexes est d'abord évaluée. La différence d'énergie entre l'état haut spin (HS) et bas spin (BS) est calculée dans le cas des complexes de Co coordonnés uniquement à des ligands amine NH_3 (Tableau 4.2).

TABLEAU 4.2 – États HS et BS, $\Delta E_{\text{HS-BS}}$ en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et valeurs $\langle S^2 \rangle$ observées pour les complexes $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$, $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$. Le singulet est calculé dans le formalisme R et les autres multiplicités de spin dans le formalisme U . L'état de spin de l'état fondamental est précisé pour chaque complexe (en vert), une forte contamination est mise en valeur (en rouge).

Complexes	(BS)	$\langle S^2 \rangle$	(HS)	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta E_{\text{HS-BS}}$
$\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$	singulet	-	triplet	2,01	-16,4
$\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$	doublet	0,94	quadruplet	3,74	-11,6
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4$	doublet	1,74	quadruplet	3,75	0,15

Dans le cas des complexes $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$ et $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$, les énergies relatives observées sont similaires à celles calculées dans le cas des complexes $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ et $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ ($-16,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-11,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à comparer à $-24,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-11,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas des ligands PH_3). Pour ces deux complexes les états fondamentaux restent respectivement un état triplet et un état quadruplet.

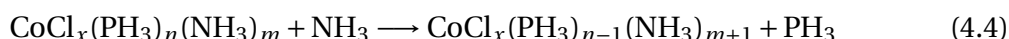
Concernant le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$, une forte diminution de l'écart énergétique est observée entre les états HS et BS. En effet, alors que celle-ci est de $26,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas des ligands PH_3 , elle est seulement de $0,15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas des ligands NH_3 . Cependant, au vu de la forte contamination de spin observée pour le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ doublet, cet écart d'énergie est très probablement mal évalué.

En conclusion, la substitution totale des ligands PH_3 par des ligands NH_3 conduit sensiblement aux mêmes multiplicités de spin des états fondamentaux des complexes. Les énergies associées à des réactions de substitution successives sont maintenant évaluées. Les complexes intermédiaires seront considérés dans un état fondamental doublet, triplet ou quadruplet s'ils présentent respectivement un $\text{Co}(0)$, $\text{Co}(I)$ ou $\text{Co}(II)$.

4.3.2 Sphères de coordination des complexes

Comportement de coordination des complexes de Cobalt

Différentes équations bilan de réactions de substitution successives sont considérées, à partir des complexes coordonnés à des ligands phosphine. Pour chaque degré d'oxydation du Cobalt, les énergies de substitution successives sont donc calculées (Tableau 4.3). Une équation bilan générale de la réaction de substitution est établie selon l'équation 4.4. Chaque substitution correspond à remplacer un ligand PH_3 par un ligand NH_3 .



Pour une valeur de x allant de 0 à 2 correspondant aux degrés d'oxydation des Co et une valeur de $n+m+x$ de 4 correspondant au nombre de coordination des Co (*i.e.* complexes tétracoordinés). L'énergie de substitution est notée $\Delta E^{x,i}$ et correspond à la $i^{\text{ème}}$ réaction de substitution à partir d'un complexe coordonné uniquement à des ligands phosphine (Tableau 4.3).

TABLEAU 4.3 – Énergies de substitution successives, en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, selon l'équation bilan générale 4.4. Les complexes considérés sont tétracoordinés ce qui explique pourquoi le $\Delta E^{I,4}$, correspondant à l'énergie de la quatrième substitution dans le cas du $\text{Co}(I)$ est non existant. De même, les $\Delta E^{II,3}$ et $\Delta E^{II,4}$ ne sont pas calculés dans le cas du $\text{Co}(II)$.

	$\Delta E^{x,1}$	$\Delta E^{x,2}$	$\Delta E^{x,3}$	$\Delta E^{x,4}$
m	0	1	2	3
n	4-x	3-x	2-x	1-x
$\text{Co}(0), x=0$	9,7	10,9	4,3	4,1
$\text{Co}(I), x=1$	0,3	1,0	7,7	-
$\text{Co}(II), x=2$	-9,9	-9,8	-	-

Les réactions de substitution sont endothermiques pour les complexes de $\text{Co}(0)$, sug-

gérant que celui-ci reste coordonné à des ligands phosphine ($\Delta E^{0,i}$ compris entre 4,1 et 10,9 kcal·mol⁻¹). L'énergie de la quatrième substitution est probablement mal évaluée due à la forte contamination de spin observée pour le complexe Co(NH₃)₄. La première substitution est fortement endothermique et le complexe Co(PH₃)(NH₃)₃ présente une contamination de spin plus raisonnable que celle observée pour le complexe Co(NH₃)₄ ($\langle S^2 \rangle = 0,84$ au lieu de 1,74).

Les complexes présentant un centre métallique Co(II) ont quant à eux une préférence de coordination pour les ligands amine, avec deux substitutions successives exothermiques ($\Delta E^{II,1}$ et $\Delta E^{II,2}$ de l'ordre de -10 kcal·mol⁻¹). Enfin, concernant le complexe précurseur Co(I), les deux premières substitutions sont pratiquement athermiques conduisant à trois complexes quasiment isoénergétiques. Afin de résumer les résultats obtenus concernant les réactions de substitution, un schéma synthétique est proposé (Figure 4.5).

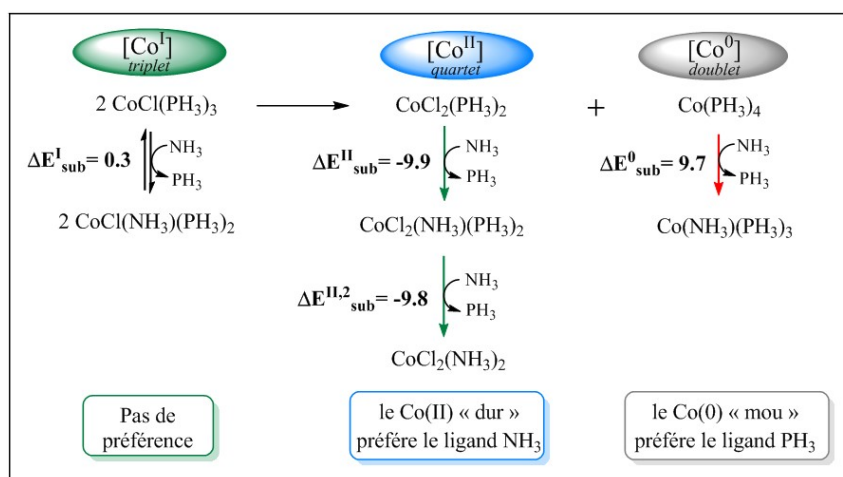


FIGURE 4.5 – Synthèse du comportement de coordination des différents complexes de Co en fonction de leur degré d'oxydation.

Concernant le complexe Co(I) un raisonnement qualitatif permet d'aller plus loin. En effet, au vu des énergies des deux premières substitutions, les complexes $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$, $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$ et $\text{CoClPH}_3(\text{NH}_3)_2$ sont énergétiquement équivalents ne nous permettant pas de suggérer une potentielle espèce majoritaire. Par conséquent, les effets qui ne sont pas pris en compte (ou mal représentés) dans notre modèle seront les éléments qui détermineront cette espèce en solution. Ces effets sont notamment : la gêne stérique, la stoechiométrie ou encore l'entropie. Dans le cas de notre étude, la gêne stérique et les effets stoechiométriques sont plutôt en défaveur d'une coordination des ligands triphénylphosphine et en faveur d'une coordination de l'Oleyleamine aux Co. En effet, cette dernière présente une fonction amine terminale peu encombrée et est en excès en solution. Ce raisonnement qualitatif permet donc de penser qu'une substitution totale ou partielle

de la sphère de coordination des complexes de Co(I) a lieu en solution.

Comportement de coordination et théorie *HSAB*

D'autre part, il est intéressant de remarquer que le comportement de coordination des Co suit les principes énoncés par la théorie des « acides et bases durs et mous », appelée *HSAB* [11, 12] (de l'anglais « *Hard and Soft Acids and Bases* »). Selon ces derniers, un élément « mou » préfère être lié à un ligand « mou » et un élément « dur » à un ligand « dur ». Dans cette description, les éléments « mous » présentent un rayon atomique plutôt élevé et interagissent entre eux principalement via des recouvrements orbitaux. Ils présentent également une charge atomique faible à l'inverse des éléments « durs ». Ces derniers interagissent quant à eux principalement via des interactions électrostatiques. Ces différentes notions peuvent être appliquées aux complexes de Cobalt étudiés (Figure 4.6). Le Co(0), présentant un nombre d'électron et un rayon atomique plus élevé ainsi qu'une charge nulle, aura donc un caractère plutôt « mou ». A l'opposé, le cation Co(II) sera lui plutôt catégorisé comme un atome « dur ».

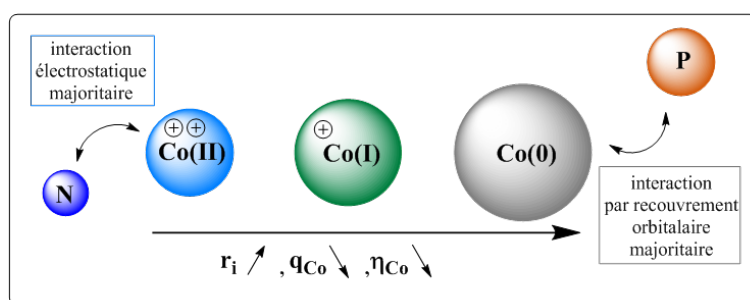


FIGURE 4.6 – Représentation schématique de la théorie *HSAB* appliquée aux atomes de Cobalt et aux atomes de phosphore et d'azote qui sont les sites de coordination des ligands phosphine et amine. r_i représente le rayon atomique, q_{Co} la charge atomique et η_{Co} la dureté du Cobalt.

L'atome de phosphore présente une électronégativité (EN) plus faible que l'azote (EN de 2,19 et 3,04 [13]). A l'inverse, il présente un rayon atomique plus élevé (rayons atomiques respectifs de P et N : 1,00 et 0,65 Å [14]) en accord avec un caractère plus mou du phosphore et plus dur de l'azote. Le principe *HSAB* et les notions de dureté et de mollesse ont initialement été introduits par Pearson en 1968 [11, 12]. Sa définition plutôt qualitative a ensuite évolué vers une définition plus quantitative. La généralisation de la mécanique quantique a notamment permis une définition approchée mais quantifiable de la notion de dureté d'un atome. Ainsi cette valeur, notée η_i pour l'atome i , peut être calculée à partir de données expérimentales [15] ou théoriques [16]. Les résultats reportés dans la

littérature sont présentés dans le Tableau 4.4.

TABLEAU 4.4 – Duretés des atomes P, N et Co et du cation Co(II) calculées à partir de données expérimentales ou théoriques et fournies en eV [15, 16].

	Co (0)	P	N	Co (II)
données expérimentales [15]	3,8	4,9	7,2	8,2
données théoriques [16]	3,6	7,2	13,2	18,3

Ces valeurs de duretés des atomes font ressortir la tendance qui est schématiquement illustrée Figure 4.6. En effet selon les deux méthodes de calcul, les duretés du Co(II) et de l'azote correspondent à des éléments plutôt « durs » contrairement au Co(0) et au phosphore qui sont les plus « mous ». Les résultats obtenus pour le phosphore et l'azote peuvent être extrapolés aux groupements PPh_3 et à la fonction amine de l'Oleylamine, en faisant l'hypothèse que les tendances observées pour les atomes sont conservées dans ces molécules.

En conclusion, d'un point de vue énergétique le comportement de coordination des centres métalliques de Cobalt est en accord avec le comportement prévu par la théorie *HSAB*.

4.3.3 Coordination via la fonction alcène centrale

La coordination de la fonction alcène centrale de l'Oleylamine au centre métallique, via le système π de celle-ci, peut être envisagée selon une interaction η^2 (Figure 4.7). Selon cette dernière, l'atome de Cobalt est coordonné à deux atomes de carbone contigus (carbones sp^2). Dans ce travail, le ligand modèle éthylène a été utilisé pour représenter la fonction alcène de l'Oleylamine.

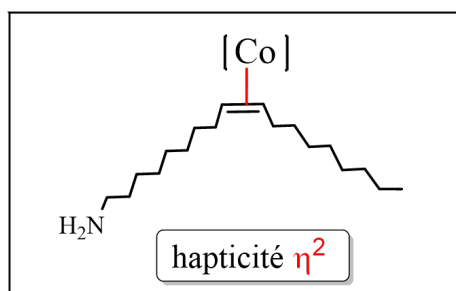


FIGURE 4.7 – Représentation schématique du type de coordination entre la fonction alcène de l'Oleylamine observé dans les géométries optimisées.

Les énergies de substitution successives entre le ligand modèle phosphine et l'éthylène coordonné via son système π sont calculées (Tableau 4.5). Ces énergies sont évaluées en suivant le raisonnement appliqué précédemment dans le cas de la fonction amine. Ainsi pour chaque degré d'oxydation du Cobalt, une énergie de première, deuxième et troisième substitution est calculée. L'équation bilan générale 4.5 est établie :



Les énergies de substitution correspondantes aux différentes équations dérivées de l'équation générale 4.5 sont présentées dans le Tableau 4.5.

TABLEAU 4.5 – Énergies de substitution successives, notées $\Delta E^{x,i}(\text{C}_2\text{H}_4)$ et en kcal·mol⁻¹, d'un ligand phosphine par l'éthylène selon l'équation bilan générale 4.5 pour différents complexes de Cobalt tétracoordinés. Les Co présentent les différents DO : (0), (I) et (II).

	$\Delta E^{x,1}(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\Delta E^{x,2}(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\Delta E^{x,3}(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\Delta E^{x,4}(\text{C}_2\text{H}_4)$
<i>m</i>	1	2	3	4
<i>n</i>	4-x	3-x	2-x	3-x
<i>Co(0), x=0</i>	-8,5	-1,5	3,8	8,6
<i>Co(I), x=1</i>	1,3	3,0	5,2	-
<i>Co(II), x=2</i>	4,2	5,5	-	-

Ces énergies de substitution font ressortir les observations suivantes concernant les complexes de Co(I) et de Co(II) :

1. Les réactions de substitution successives des ligands PH₃ par l'éthylène au Co(II) sont endothermiques contrairement à celles considérées dans le cas de du ligand amine NH₃ (pour rappel $\Delta E^{\text{II},1}(\text{NH}_3)$ et $\Delta E^{\text{II},2}(\text{NH}_3)$ sont de l'ordre de -10 kcal·mol⁻¹). Par conséquent, le complexe CoCl₂(NH₃)₂ reste énergétiquement favorisé.
2. Les énergies de substitution calculées dans le cas du Co(I), entre le ligand phosphine et l'éthylène, sont similaires à celles obtenues pour le ligand NH₃ (pour rappel pour le ligands NH₃ elles étaient de 0,3; 1,0 et 7,7 kcal·mol⁻¹). Ainsi les effets électroniques ne permettent pas de déterminer quel site de coordination est privilégié. La prise en compte de la gêne stérique plus importante autour de l'alcène central permet de supposer une préférence de coordination pour la fonction amine terminale.

Concernant les réactions de substitution pour le complexe de Co(0) il est en revanche plus difficile de conclure. En effet, alors que la première substitution est exothermique

conduisant au complexe $\text{Co}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ plus stable que $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$, la dernière substitution est quant à elle endothermique montrant que le complexe $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ n'est thermodynamiquement pas favorisé. Les autres réactions de substitution intermédiaires sont respectivement quasi-athermique et faiblement endothermique. Les complexes de $\text{Co}(0)$ de formule $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ peuvent donc être considérés. Il est impossible de suggérer une espèce majoritairement entre ces deux complexes, en appliquant un raisonnement qualitatif ou quantitatif. Les deux sites de coordination, le phosphore de PPh_3 ou l'alcène de l'Oleylamine, présentent en effet une gêne stérique assez importante et la substitution entre une triphénylphosphine et l'Oleylamine via sa fonction alcène représente un réarrangement assez important pour la sphère de coordination du métal. Pour ces raisons et parce que les autres substitutions avec l'éthylène ne sont pas ou peu exothermiques, nous pourrions considérer par la suite de ce travail les complexes $\text{Co}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Co}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ ou $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$. Le complexe tricoordiné $\text{Co}(\text{PH}_3)_3$ peut également être envisagé et le sera dans le chapitre suivant, où la formation de dimère de Cobalt est explorée.

La coordination du ligands amine NH_3 aux $\text{Co}(\text{I})$ et $\text{Co}(\text{II})$ est donc privilégiée par rapport à la coordination de l'éthylène. Pour le complexe de $\text{Co}(0)$, l'incapacité de bien représenter les effets stériques par des méthodes de chimie quantique ainsi que les énergies calculées pour les deuxième à quatrième substitutions nous conduisent à considérer les complexes $\text{Co}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Co}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ ou $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$.

4.3.4 Résumé des résultats sur la substitution et géométries des minima.

Les géométries optimisées des minima des différents complexes de Cobalt impliqués dans la dismutation peuvent être présentées en tenant compte des énergies de substitution calculées précédemment. Pour le complexe précurseur de $\text{Co}(\text{I})$, trois structures sont isoénergétiques car elles présentent des énergies de substitution athermiques (voir partie 4.3.2). Ces trois structures présentent un état de spin triplet. Les complexes $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ et $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$ présentent une géométrie tétraédrique déformée (Figure 4.8).

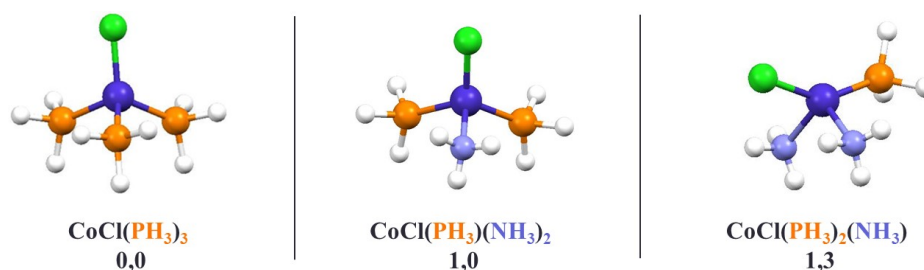


FIGURE 4.8 – Géométries optimisées pour les trois complexes isoénergétiques de Co(I). Ces complexes présentent une multiplicité de spin triplet. Les énergies relatives par rapport au complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$, en prenant en compte les réactions de substitution entre ligands PH_3 et NH_3 , sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en dessous de la formule des complexes.

Le complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_2$ présente quant à lui une géométrie optimisée distordue intermédiaire entre une géométrie Td et Pc. Pour cette géométrie, la valeur de l'angle Cl-Co- PH_3 est en effet de $146,63^\circ$ intermédiaire entre celle attendue pour un Td et un Pc (respectivement de 109° et 180°). Cette déformation n'est cependant pas surprenante puisque les ligands Cl, PH_3 et NH_3 ne sont pas équivalents.

Les complexes $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$, $\text{Co}(\text{PH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, présentent quant à eux une multiplicité de spin doublet et des géométries tétraédriques déformées sont observées (Figure 4.9).

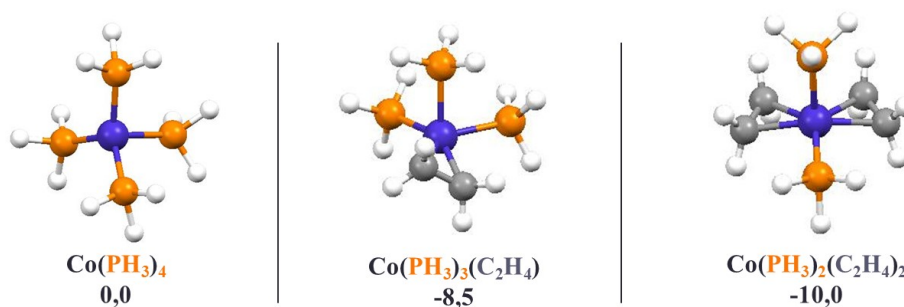


FIGURE 4.9 – Géométries optimisées des minima du doublet $\text{CoCl}(\text{L})_3$. Les énergies relatives de ces minima (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont déterminées à partir du complexe $\text{Co}(\text{PH}_3)_4$, et en prenant compte les substitutions entre les ligands PH_3 et C_2H_4 .

Concernant le Co(II), seul le complexe présentant des ligands amine NH_3 est considéré puisqu'il est énergétiquement favorisé (Figure 4.10).



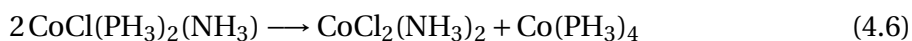
FIGURE 4.10 – Géométrie optimisée du complexe quadruplet de formule $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Ce dernier présente un état fondamental quadruplet et une géométrie optimisée fortement distordue. Cette géométrie est similaire à celle obtenue pour $\text{CoCl}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_2$ avec un angle Cl-Co-Cl de $135,90^\circ$.

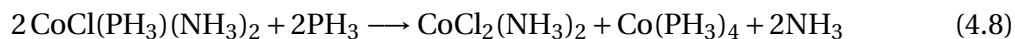
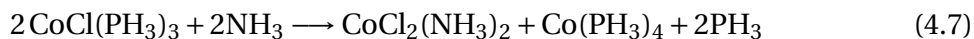
A partir de ces complexes, il est maintenant possible d'établir des équations bilan de dismutation plus représentatives des conditions expérimentales. Plus particulièrement, la prise en compte de ligands aminés dans la sphère interne des complexes permet de tenir compte de la capacité de coordination de l'Oleylamine à un centre métallique.

4.3.5 Bilan de réaction de dismutation

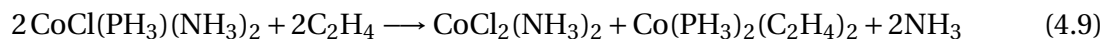
En accord avec ces conclusions, plusieurs équations bilan faisant apparaître un complexe de Co(II) coordonné uniquement à des ligands amine et un complexe de Co(0) coordonné uniquement à des ligands phosphine ou à l'éthylène, peuvent être établies. Une première équation bilan simple peut être établie en n'impliquant pas d'ajout de ligands PH_3 ou NH_3 pour compléter la sphère de coordination des produits (Équation 4.6).



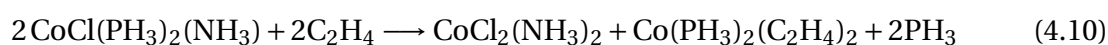
Deux équations bilan peuvent également être établies en considérant les autres complexes précurseurs envisageables. Les réactions de dismutation à partir des complexes $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ et $\text{CoCl}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_2$ sont ainsi envisagées (Équations 4.7 et 4.8).



Il est également possible de considérer un bilan de réaction faisant apparaître la coordination de l'éthylène au centre métallique Co(0).



Cette équation bilan fait ainsi apparaître la coordination de deux ligands éthylène et la décoordination de deux groupements amine. Ces deux ligands modèles correspondent en pratique à deux molécules d'Oleylamine coordonnées via des sites différents selon le degré d'oxydation du Co (fonction amine sur Co(I) et alcène sur Co(0)). La décoordination de deux ligands phosphine peut également être envisagée suivant l'équation 4.10.



Cette liste de réactions bilan de dismutation n'est pas exhaustive, cependant elle permet de considérer un nombre assez important de réactions de dismutation. Les énergies de dismutation associées à ces différentes équations bilan sont reportées dans le Tableau 4.6.

Les trois premières équations de dismutation, ne faisant pas apparaître la coordination du Co(0) à l'éthylène, sont énergétiquement équivalentes et quasiment athermiques (ΔE_{dismut} compris entre 0,3 et 2,8 kcal·mol⁻¹). Ceci signifie que la dismutation est un équilibre qui peut être déplacé dans le sens de la réduction du Co(I) par les étapes de nucléation et de croissance. Les équations bilan tenant compte de la stabilisation du Co(0) par une coordination à l'éthylène présentent des énergies plutôt exothermiques (ΔE_{dismut} de -9,7 et -7,8 kcal·mol⁻¹).

TABLEAU 4.6 – Les énergies et énergies libres de réaction de dismutation sont respectivement notées ΔE_{dis} et ΔG_{dis} et calculées en kcal·mol⁻¹. Ces énergies correspondent aux équations 4.6 à 4.10 impliquant les complexes de Co(I) isoénergétiques et différents complexes de Co(0). Les équations bilan sont notées *éq.*

<i>précurseur Co(I)</i>	<i>produit Co(0)</i>	<i>éq.</i>	ΔE_{dis} (ΔG_{dis})
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_4$	<i>éq. 4.6</i>	2,3 (6,5)
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_4$	<i>éq. 4.7</i>	2,8 (5,1)
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_2$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_4$	<i>éq. 4.8</i>	0,3 (3,0)
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)(\text{NH}_3)_2$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	<i>éq. 4.9</i>	-9,7 (-4,4)
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)$	$\text{Co}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	<i>éq. 4.10</i>	-7,8 (-0,9)

Les énergies de réaction ainsi calculées sont bien moins endothermiques que l'éner-

gie de $22,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ associée à l'équation 4.3 qui n'impliquait que des ligands PH_3 . La prise en compte des substitutions possibles, entre les ligands phosphine et amine, révèle ainsi que la présence de solvant aminé dans le milieu induit une diminution non négligeable de l'énergie de dismutation. Ceci est dû à la coordination des ligands NH_3 au Co(II) qui stabilise fortement le complexe produit par la dismutation alors que l'énergie du complexe précurseur est peu modifiée par une coordination à des ligands amine.

La réaction de dismutation est donc rendue athermique ou exothermique en présence de ligands aminés ou vinyliques, modélisant l'Oleylamine, alors qu'elle était fortement endothermique dans le cas de complexes coordonnés uniquement à des ligands phosphine (Équation 4.3). Il existe un équilibre possible en solution qui pourra être déplacé dans le sens de la dismutation par les étapes de nucléation et de croissance.

Après avoir établi les différents comportements de coordination des complexes de Cobalt et évalué différentes énergies de dismutation, il apparaît essentiel de mieux définir l'état d'oxydation de ces complexes. Par souci de simplicité, le complexe $\text{Co(PH}_3)_4$ est considéré dans la suite de ce travail et la coordination de ligands éthylène n'est plus évoquée. Nous pourrions garder à l'esprit que les énergies de dismutation ainsi calculées seront plutôt sur estimées que sous estimées.

4.3.6 Analyse des populations appliquées aux complexes de Cobalt

Dans la première partie de ce manuscrit, l'utilisation de la densité de spin de Mulliken pour déterminer les différents états d'oxydation des complexes de Cobalt coordonnés à des ligands phosphine a déjà été évoqué (voir Partie 2.3). Il s'agit maintenant d'évaluer si la répartition de la densité de spin au sein des complexes est sensible à la coordination de ligands amine.

Densités de spin et charges de référence

Pour rappel chaque complexe de Cobalt présente, à l'état fondamental, une multiplicité de spin dépendante du degré d'oxydation du Co et indépendante de la nature du ligand L (avec $\text{L}=\text{PH}_3$ ou NH_3). Les complexes de Co(0) de Co(I) et de Co(II) présentent ainsi respectivement un état fondamental doublet, triplet et quadruplet. La densité de spin de Mulliken localisée sur un Co, notée $\rho_{spin}^{Mulliken}$, est calculée pour des complexes présentant un nombre de ligands amine croissant et un nombre de ligands phosphine décroissant (Figure 4.11). La densité de spin calculée par une analyse *NPA* est également représentée pour s'assurer que les conclusions établies précédemment, concernant la fia-

bilité du spin de Mulliken, sont bien reproduites. Ces monomères présentent trois ligands de type L conduisant à un monomère tricoordiné pour le Co(0), tétracoordiné pour Co(I) et pentacoordiné pour le Co(II). Le nombre de coordination des Co a été choisi afin que ces valeurs servent de référence pour la suite de ce travail. Cependant, il est intéressant de noter qu'il impacte peu les intervalles de valeurs observés (Tableau 4.7).

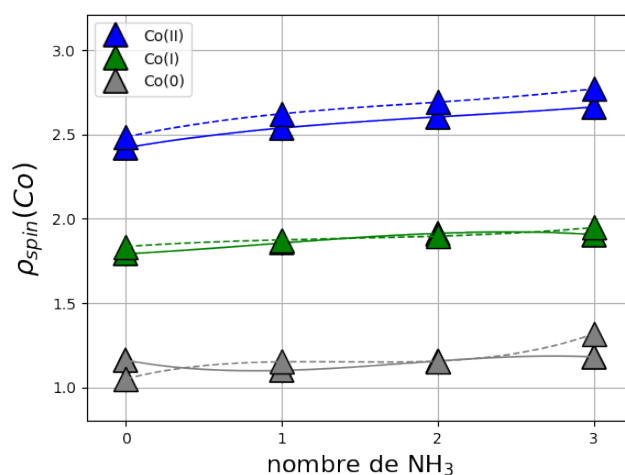


FIGURE 4.11 – Comparaison de la densité de spin des Co entre l'analyse des populations de Mulliken (courbes en trait plein) et *NPA* (courbes en pointillées). Les analyses sont réalisées pour des complexes de formule $\text{CoCl}_x(\text{L})_3$ avec $x=0,1,2$ et $\text{L}=\text{NH}_3$ et/ou PH_3 .

Pour un état d'oxydation donné et entre différents DO les tendances observées avec les deux méthodologies sont bien identiques. Un écart maximal de 0,13e est observé pour la densité de spin entre ces méthodes. Cet écart est obtenu pour le complexe de formule $\text{Co}(\text{NH}_3)_3$. Les densités de spin maximales sont par ailleurs calculées pour les complexes coordonnés uniquement à des ligands amine.

En conclusion, les résultats précédents (voir Partie 2.3.3) selon lesquels la densité de spin de Mulliken est assez fiable sont confirmés. Afin de conclure, un tableau résumant les extrema des densités de spin et des charges pour chaque DO du Cobalt est proposé (Tableau 4.7). Les densités de spin calculées pour les complexes tétracoordinés sont également reportées. Les intervalles observés sont légèrement dépendant du nombre de coordination. Les densités de spin *NPA* ne sont pas reportées puisqu'elles sont similaires à celles calculées par une analyse de Mulliken.

TABLEAU 4.7 – Densités de spin de Mulliken et charges naturelles extrêmes des complexes de Cobalt présentant trois ligands de type « L » correspondant à des ligands modèles amine et/ou phosphine. Les valeurs des densités de spin pour les complexes tétracoordinés sont également pour le Co(0) et le Co(II) entre parenthèses.

DO	densités de spin	charges NPA
Co(0)	1,09 - 1,18 (0,99 - 1,31)	-0,11 - 0,05
Co(I)	1,79 - 1,90	0,48 - 0,69
Co(II)	2,42 - 2,66 (2,51 - 2,74)	1,2 - 1,3

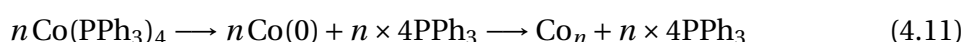
La coordination des Co à des ligands aminés NH_3 conduit à des valeurs de densités de spin et de charges légèrement supérieures. Le degré d'oxydation des atomes de Cobalt sera par la suite évalué par le calcul de la densité de spin de Mulliken. Ces valeurs pourront aller de 1,09e à 1,18e pour un Co(0), de 1,79e à 1,90e pour un Co(I) et de 2,42e à 2,66e pour un Co(II) (Tableau 4.7).

4.4 La nucléation : Approche thermodynamique

Nous cherchons maintenant à évaluer l'énergie de l'étape de nucléation qui succède à la dismutation du précurseur de Co(I). En effet, il apparaît qu'en présence de solvant aminé la réaction de dismutation peut être réversible puisqu'elle est caractérisée par une énergie de réaction quasiment athermique. Le principe de Le Chatelier énonce que « si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite ». Ainsi, si les complexes de Co(0) produits par la dismutation sont consommés par une réaction de nucléation/croissance et sont dans un état physique différent de celui de la solution (état physique des NPs), leur concentration effective en solution est fortement diminuée. Cette perturbation déplace ainsi l'équilibre dans le sens de la formation des complexes de Co(0) et donc vers la dismutation. Cette hypothèse est dépendante de la « faisabilité » de l'étape de nucléation. Dans le but d'étudier cette hypothèse, le profil thermodynamique de la nucléation est établi afin d'obtenir un ordre de grandeur concernant son exothermicité.

4.4.1 Modélisation de la nucléation

A partir du complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_4$, produit de la dismutation, la réaction de nucléation peut-être décomposée en deux équations bilan de façon simpliste (Équation 4.11). L'énergie de nucléation peut ainsi être vue comme l'énergie de formation d'un nucléus Co_n . Le terme cluster peut également être utilisé pour décrire un nucléus. Cependant, ce dernier n'implique pas forcément une évolution vers une NPs contrairement aux nucléi qui sont les noyaux précurseurs de la nucléation.



Le nombre de centres métalliques présents dans un nucléus est rarement connu du fait de son caractère éphémère et de son évolution rapide vers une NPs. Le nombre d'atomes à partir duquel le complexe polynucléaire est défini comme un nucléus ou une NPs n'est donc pas clairement défini. Pour cette raison, l'énergie de nucléation est souvent présentée comme une énergie de formation d'un nucléus par atome métallique, ou plus précisément une énergie de liaison métal-métal par atome.

Concernant la réaction de nucléation définie selon l'équation 4.11, la première étape correspond ainsi à une décoordination totale alors que la deuxième étape correspond à la nucléation. L'énergie de la première étape peut approximativement être évaluée, elle est endothermique mais présente une contribution entropique favorable due à la nature dissociative de la réaction. Son énergie, calculée dans le cas du ligand PPh_3 avec une base restreinte (6-31g(d,p) donc sans fonctions diffuses) est de $61,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cependant, concernant l'évaluation de l'énergie de la deuxième étape, plusieurs difficultés apparaissent et sont principalement dues à la modélisation des nucléi Co_n à notre niveau de calcul *DFT*. Ces difficultés sont les suivantes :

- les complexes de Cobalt étant des systèmes dits à « couches ouvertes », ils présentent des défauts de convergence et plus particulièrement lorsque la sphère de coordination du centre métallique est incomplète (ce qui est le cas des nucléi Co_n en l'absence de ligands).
- les nucléi Co_n , particulièrement lorsque le nombre n est petit, présentent des espèces ayant des multiplicités de spin variées et proches en énergie. Le dimère Co_2 , par exemple, présente suivant l'étude un état fondamental triplet [17, 18] ou quintuplet [19, 20]. Ceci suggère un système potentiellement multi-configurationnel dont l'énergie ne peut pas être correctement prédite par un calcul *DFT*.
- enfin, le coût de calcul augmente rapidement en fonction de n et le nombre de configurations à considérer (multiplicités de spin et géométries) est élevé.

Pour ces raisons le minimum global de la surface d'énergie potentielle est quasiment inaccessible. Cependant, il s'avère que la formation de nucléi de Cobalt a été largement étudiée pour des tailles de nucléi variées. L'énergie de formation de différents nucléi a ainsi été évaluée expérimentalement et par des méthodes de chimie quantique. Pour ces raisons, l'évaluation des énergies associées à l'étape de nucléation s'appuie exclusivement sur une étude bibliographique.

4.4.2 Évaluation de l'énergie de nucléation

Toutes les énergies de formation de nucléi reportées dans la littérature sont converties si besoin en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par atome de $\text{Co}(0)$. L'énergie associée à la réduction du $\text{Co}(\text{I})$ en $\text{Co}(0)$ par dismutation préalablement calculée est également en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par atome de $\text{Co}(0)$. L'énergie de formation de nucléi Co_n a été évaluée dans la littérature pour des nucléi de petites tailles (valeur de n entre 2 et 20). Les énergies de formation par atome, calculées par des méthodes de chimie quantique, sont définies telles que :

$$E_b(\text{Co}_n) = \frac{1}{n} [n \times E(\text{Co}) - E(\text{Co}_n)] \quad (4.12)$$

Où $E(\text{Co})$ et $E(\text{Co}_n)$ sont respectivement les énergies absolues d'un atome de $\text{Co}(0)$ et du nucléi Co_n .

Énergie théorique de formation par atome de Co

Les structures de petits nucléi Co_n à l'état fondamental (n compris entre 2 et 13) ainsi que les énergies de liaison Co-Co ont été étudiées par une méthode de chimie quantique (*DFT*, fonctionnelle B3LYP) [17]. Cette étude reporte une énergie de liaison par atome de Cobalt allant de $-58,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Co_2 à $-88,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Co_{13} . D'autre part, ils soulignent aussi le fait que plusieurs structures ayant différentes multiplicité de spin présentent une énergie très proche de l'état fondamental. Une seconde étude théorique également réalisée dans le formalisme de la *DFT* mais à un niveau de calcul différent (fonctionnelle PBE, pseudopotentiel et base d'ondes planes) est reporté par Datta *et coll.* [21]. Dans ce travail les énergies de formation des clusters par atome de Co vont de $-33,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Co_2 à $-83,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Co_n . Tous les clusters de cette étude présentent une structure hexagonal compact (hcp) dans leur état fondamental en accord avec la structure cristalline des NPs de Cobalt synthétisées aux laboratoires MONARIS et IPCM [1]. L'énergie de liaison dans le cluster Co_{20} représente 82% de celle mesurée dans un solide de Cobalt de structure hcp [21]. Ces deux études révèlent surtout que l'évolution de l'énergie de formation d'un cluster Co_n par atome de Co a un comportement asymptotique.

tique en fonction du nombre n . En effet, l'énergie de formation par atome de Co connaît une forte croissance essentiellement pour des valeurs de n assez faibles comprises entre 2 et 6 (Figure 4.12). La Figure suivante, tirée des travaux théoriques de Datta *et coll.* [21], montre ainsi l'évolution de cette énergie en fonction de n .

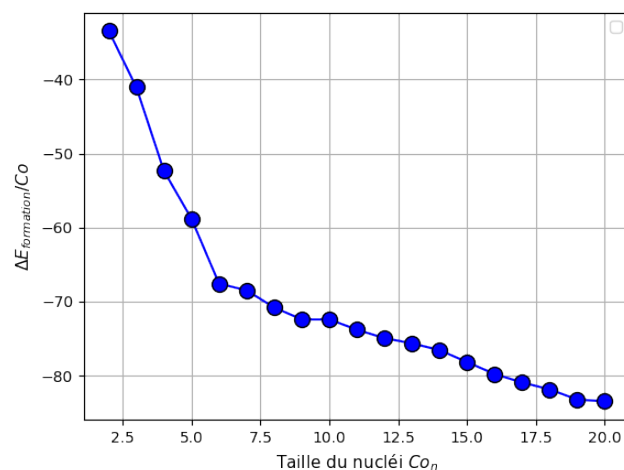


FIGURE 4.12 – Énergie relatives de liaison Co-Co ou de formation des nucléi Co_2 à Co_{20} convertie en kcal·mol⁻¹/Co à partir des données reportées par Datta *et coll.* [21].

Énergie de formation de Co_n par atome de Co : données expérimentales

L'énergie de liaison de Co_2 a été établie expérimentalement par deux méthodes différentes. Ainsi, elle est d'environ -19,8 kcal·mol⁻¹/atome lorsqu'elle est mesurée par spectroscopie de masse [22]. Trente ans après cette mesure, Liu *et coll.* ont reporté une énergie d'environ -31,6 kcal·mol⁻¹/atome mesurée par la méthode de dissociation activée par collision (ou *CID* en anglais) [23]. Dans cette étude une énergie de liaison pour le cluster Co_{20} est également reportée et elle est d'environ -44,3 kcal·mol⁻¹/atome. Les énergies de formation calculées par des méthodes de chimie quantique sont donc plutôt surestimées en particulier pour Co_{20} ou pour Co_2 si on compare avec la valeur expérimentale mesurée à l'aide de méthodes spectroscopiques.

D'autre part, des travaux théoriques et expérimentaux reportent un état fondamental quintuplet pour le dimère Co_2 [19, 22].

La nucléation est une réaction très fortement exothermique et les différentes énergies reportées vont de -15,2 à -31,6 kcal·mol⁻¹/Co pour le dimère Co_2 , et de -44,3 à -83,5 kcal·mol⁻¹/Co pour un cluster Co_{20} .

Si l'on compare avec l'énergie de décooordination des quatre ligands phosphine l'éner-

gie associée à l'équation bilan 4.11 va de 46,1 à 29,7 kcal·mol⁻¹/Co pour Co₂ et de 17 à -22,2 kcal·mol⁻¹/Co pour Co₂₀. Bien entendu ces énergies de nucléation comprenant la décoordination et la nucléation doivent être interprétées qualitativement. En effet, la comparaison entre les énergies calculées théoriquement et expérimentales n'est certainement pas exacte. Cependant, ce calcul permet de mettre en évidence que le modèle de séparation de la nucléation en deux étapes n'est pas réaliste et les nucléi de petite taille sont très probablement toujours coordonnés à des ligands. D'autre part, il doit y avoir un juste équilibre en solution entre un ligand fortement coordinant stabilisant le Co(0) et permettant de rendre la dismutation plus exothermique et un ligand moyennement coordinant permettant la formation de nucléi.

4.5 Conclusion et discussion

En conclusion, la modélisation de la dismutation du complexe précurseur CoCl(PPh₃)₃ impliquant des espèces mononucléaires a été exposée dans ce chapitre. Différents résultats ont été établis et reposent sur la représentation des effets électroniques mises en jeu et de la compréhension des comportements de coordination des complexes de Cobalt en présence d'un solvant aminé.

Dans un premier temps, nous avons pu montrer que la coordination de l'Oleylamine via sa fonction amine terminale stabilise le complexe de Co(II), mais peu le précurseur de Co(I), et pas du tout celui de Co(0) qui reste coordonné à des ligands phosphine ou alcène. Ceci a notamment permis d'établir l'équation de dismutation 4.6 qui est athermique alors que celle-ci est fortement endothermique lorsque les complexes sont coordonnés à des ligands phosphine.

D'autre part, ces réactions de substitution en présence de solvant aminé ont été confirmées par des analyses expérimentales complémentaires [1]. En effet, lorsque les complexes CoCl(PPh₃)₃ et CoCl₂(PPh₃)₂ sont mis en présence d'Oleylamine équivalent par équivalent, les spectres RMN ³¹P suggèrent la décoordination de la totalité des groupes triphénylphosphine. Ces résultats sont en accord avec la substitution globale exothermique observée pour le Co(II) (environ -20 kcal·mol⁻¹). Concernant le complexe de Co(I), ce résultat n'est pas surprenant non plus puisque les effets stérique et la stoechiométrie sont omis dans notre modèle et doivent favoriser une coordination du Co(I) à l'Oleylamine plutôt qu'à la triphénylphosphine.

Dans un second temps, nous avons pu déterminer que l'agrégation des atomes de Co(0) est très fortement exothermique bien que les valeurs de l'énergie des nucléation diffèrent beaucoup selon les méthodes de calcul ou les mesures expérimentales utilisées. Cette réaction peut par conséquent déplacer un équilibre de dismutation dans le sens de la formation de Co(0).

A partir des différentes conclusions établies dans l'ensemble de ce chapitre, il est ainsi possible de redéfinir les étapes clés de la synthèse de NPs de Cobalt (Figure 4.13). La synthèse implique maintenant une première réaction de substitution entre les ligands phosphine et l'Oleylamine puis une équation de dismutation conduisant à la formation de Co(II) coordiné uniquement à des ligands amine.

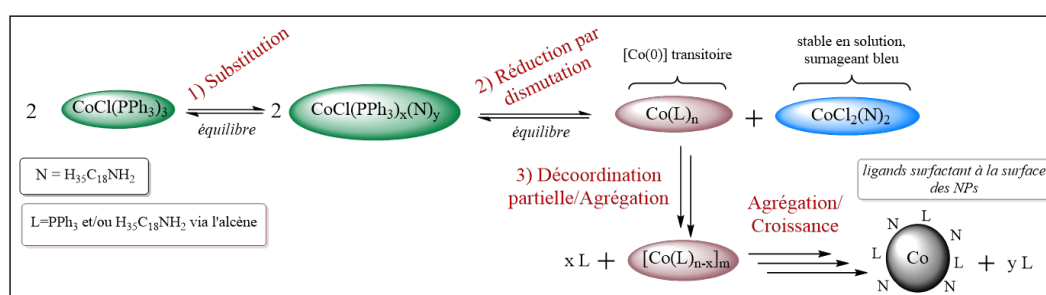


FIGURE 4.13 – Étapes clés de la synthèse de NPs de Cobalt à partir du précurseur $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ dont la réduction est modélisée suivant une hypothèse moléculaire. Ces étapes clés reposent sur les conclusions établies tout au long de ce chapitre.

L'étude du profil cinétique de la dismutation peut maintenant être entreprise en considérant la formation d'espèces dimériques. Un processus de transfert électronique en sphère interne entre les deux Cobalt est ainsi envisagé.

Chapitre 5

Dimères de Cobalt

5.1 Introduction

L'hypothèse d'une décomposition par dismutation menant ainsi à la formation d'un complexe de Co(II) en solution a été proposée et étayée dans le chapitre précédent de ce manuscrit [1]. La conclusion de ce travail est que la dismutation est globalement athermique grâce à la stabilisation des complexes de Co(0) et de Co(II) produits.

Dans le cadre de ce chapitre, le transfert électronique entre les deux centres métalliques Co(I) est envisagé à travers la formation de dimères de Cobalt. La possibilité d'un transfert électronique selon un mécanisme dit « en sphère interne » est ainsi envisagée. A travers cette possibilité, le dimère de Cobalt peut être vu comme une espèce intermédiaire entre les composés monomériques réactifs et produits. Cet intermédiaire peut ainsi présenter une structure électronique Co(I)-Co(I) ou Co(II)-Co(0) en fonction de l'état du transfert électronique (Figure 5.1).

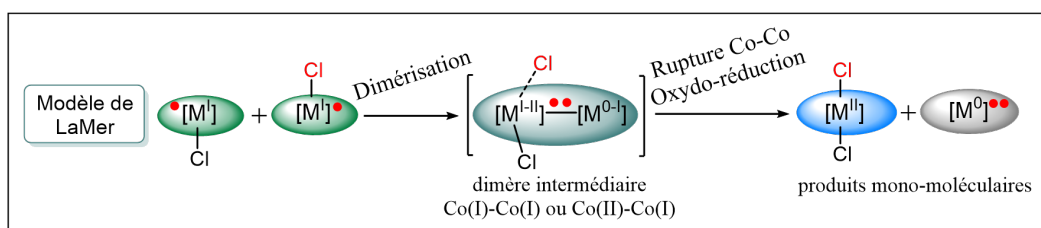


FIGURE 5.1 – Représentation schématique de la dismutation impliquant un dimère intermédiaire qui pourra évoluer vers les produits monomériques après le transfert électronique.

L'objectif des chapitres suivants est donc d'étudier la possibilité d'un transfert électronique au sein de dimères de Cobalt d'un point de vue thermodynamique et cinétique. La structure électronique et le comportement de coordination des centres métalliques au

sein de ces dimères seront au coeur de cette étude.

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les dimères de Cobalt et sur la possibilité de transferts de charge entre les centres métalliques de divers dimères est d'abord exposée. La possibilité d'un transfert électronique au sein de Cobalt de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{L}_6$, avec un seul type de ligands L, est ensuite envisagée dans le cas de ligands phosphine puis amine ($\text{L}=\text{PH}_3, \text{NH}_3$). Les dimères présentant des ligands amine et phosphine seront considérés dans le chapitre suivant. L'existence et le rôle d'une possible liaison métallique Co-Co au sein de ces dimères sont enfin discutés.

5.2 État de l'art sur des dimères de Cobalt

5.2.1 Généralités

Les espèces bimétalliques font depuis longtemps l'objet de nombreuses recherches notamment pour leurs propriétés optiques, magnétiques, ou chimiques dans le domaine de la catalyse par exemple [24, 25]. Elles sont aussi étudiées car elles correspondent aux unités élémentaires d'espèces polymétalliques de plus grande taille [26–28]. Ces espèces bimétalliques peuvent être divisées en deux catégories suivant la structure électronique qu'elles présentent [29]. Les dimères « à valence non-mixte », présentent deux centres métalliques ayant la même structure électronique et par conséquent le même nombre d'électrons de valence. Les dimères « à valence mixte » présentent deux centres métalliques ayant deux structures électroniques différentes.

Du fait de l'existence de ces différentes espèces, l'état de l'art qui suit est divisé en deux parties. Dans la première partie, les dimères à valence non mixte, et plus particulièrement, les dimères ayant une structure $\text{Co}(0)\text{-Co}(0)$ sont présentés. Par la suite, des dimères à valence mixte et plus spécifiquement leurs capacités à présenter des transferts de charge entre les centres métalliques sont étudiés.

5.2.2 Dimères de Cobalt à valence non mixte

Dimères Co(0)-Co(0), géométries et validation méthodologique

La synthèse de divers dimères de Cobalt à valence non mixte a été reportée dans la littérature depuis plus d'un demi-siècle [30]. Parmi eux, les dimères de Cobalt carbonylés ont reçu une attention toute particulière. Les structures de trois d'entre eux, présentant des ligands simples (*i.e.* ligands organiques et monodentes), sont représentées (Figure 5.2). Ces dimères de formule $\text{Co}_2(\text{CO})_{8-y}\text{L}_y$ ($y=0,2$) sont notamment connus pour leurs propriétés catalytiques dans les réactions d'hydroformylation (conversion des alcènes en aldéhydes) [25, 31] et de cyclo-addition (addition [2+2+1] de Pauson-Khand) [32, 33]. Les atomes de Cobalt au sein de ces dimères sont au degré d'oxydation (0) et le dimère présente un état de spin singulet (dimères diamagnétiques) [24, 25, 34, 35].

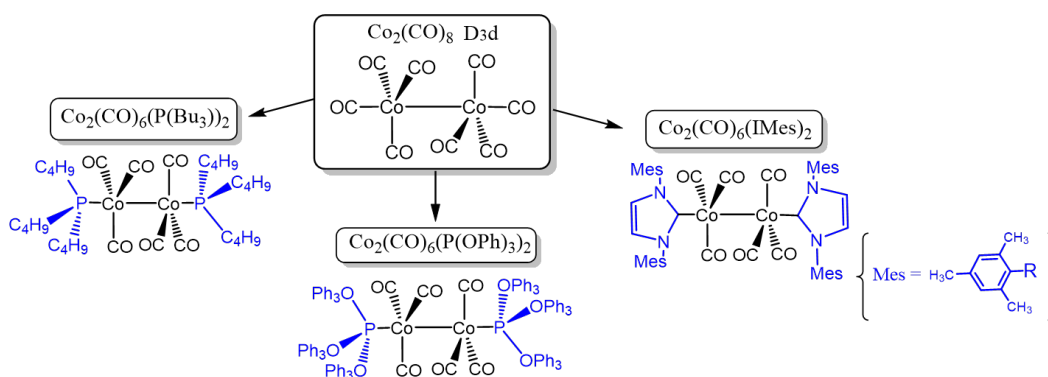


FIGURE 5.2 – Dimères de Co(0)-Co(0) de formule $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$, où les ligands L sont des ligands monodentes phosphine [24, 34] ou carbène N-HétéroCyclique (NHC) [25], synthétisés à partir du dimère $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Le ligand NHC 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène est abrégé par IMes.

Les données cristallographiques reportées pour ces dimères Co(0)-Co(0) ont par ailleurs été comparées aux distances théoriques obtenues par optimisation de géométrie avec la méthode « standard » (Tableau A.3 en annexe). Les distances Co-Co pour ces dimères sont alors comprises entre 2,63 et 2,69 Å. Compte tenu de l'utilisation de ligands modèles, les résultats suggèrent que les géométries et en particulier les liaisons métal-métal et métal-ligands sont bien décrites par les calculs théoriques (écart maximal de 0,04 Å).

Dimères Co(I)-Co(I)

Concernant les dimères présentant une structure électronique Co(I)-Co(I) et des ligands simples similaires à ceux de notre étude (monodente), il n'y a pas de données reportées dans la littérature à notre connaissance. Cependant, la structure cristallographique du dimère Ni(II)-Ni(II), $[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, qui présente la même structure électronique qu'un di-

mère Co(I)-Co(I), a été reportée [36]. La géométrie caractérisée par cristallographie est schématiquement représentée avec les distances d'intérêts sur la Figure 5.3.

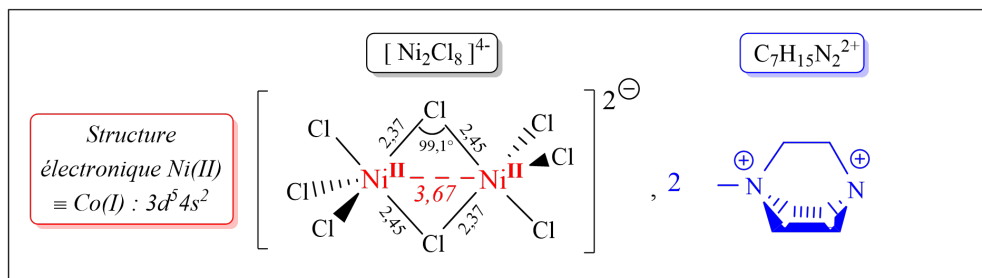


FIGURE 5.3 – Représentation schématique de la structure cristallographique du dimère $[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ comme contre-ion d'un ligand cationique. Les distances sont données en Å [36].

Comme nous le verrons dans l'ensemble de ces paragraphes, ce type de structure où les centres métalliques sont indirectement reliés par un ou plusieurs ligands pontants est fréquemment rencontré dans des dimères métalliques. De manière générale, il apparaît qu'en absence de ligand pontant, la distance métal-métal est proche de la somme des rayons atomiques du métal. Elle est, en revanche, considérablement allongées en présence de ligands pontants [37]. L'influence de ces ligands pontants sur la nature des interactions métal-métal ont fait l'objet de différentes études expérimentales et théoriques [37–39].

Dimères Co(II)-Co(II)

Concernant les dimères Co(II)-Co(II), la structure cristallographique du sel $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, intervenant comme contre-ion d'un ligand cationique, a été reportée par Sun *et coll.* [40]. Sa structure est représentée Figure 5.4.

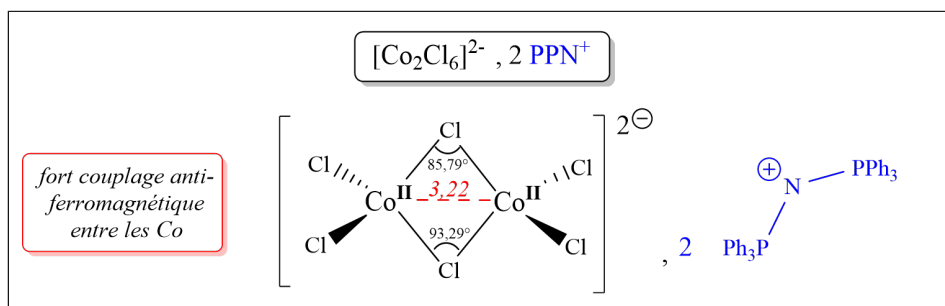


FIGURE 5.4 – Représentation schématique de la structure cristallographique du dimère $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ comme contre-ion du ligand cationique PPN^+ . Les distances moyennes entre le Co(II) et les Cl sont respectivement de 2,24 Å, dans le cas du Cl pontant et de 2,35 Å, dans le cas des Cl terminaux [40].

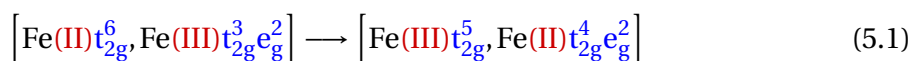
D'autre part, les mesures des moments et susceptibilités magnétiques en fonction de la température suggèrent un fort couplage anti-ferromagnétique entre les Co(II). Ce couplage est également en accord avec la distance métal-métal, plus courte pour les dimères de Co que dans le cas des analogues de Fe ou Mn par exemple (valeurs moyennes respectives de 3,40 et 3,42 Å dans le cas de $[\text{PPN}_2, \text{Fe}_2\text{Cl}_6^{2-}]$ et $[\text{PPN}_2, \text{Mn}_2\text{Cl}_6^{2-}]$). Le monomère anionique $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ présente un Co(II) quadruplet dans une géométrie tétraédrique [40]. Ces données sont en accord avec les résultats théoriques obtenus pour les complexes de Co(II) dans le chapitre précédent.

5.2.3 Dimères à valence mixte et transfert de charge

En pratique le transfert de charge métal-métal est observé dans des systèmes polymétalliques de plus grande taille. Le dimère à valence mixte constitue ainsi l'unité élémentaire dans laquelle a lieu ce transfert.

Classification de Robin-Day

L'une des premières manifestations d'un Transfert de Charge Métal-Métal (TCMM) dans un dimère à valence mixte remonte à plusieurs siècles. En effet, au début du 18^{ème} siècle, l'un des premiers pigments synthétiques, le bleu de Prusse, est découvert par accident. Il faudra ensuite attendre des années pour déterminer sa structure cristalline, sa stoechiométrie et obtenir une caractérisation de son spectre d'absorption. Ainsi, c'est seulement en 1976 que Day *et coll.* démontrent que le TCMM entre les atomes de Fer est responsable de la couleur bleu [41]. Ce transfert peut être représenté par l'équation suivante, où les orbitales de symétrie t_{2g} et e_g correspondent aux orbitales d du métal :



Un an plus tard, la stoechiométrie et la structure cristallographique du bleu de Prusse sont déterminées par Buser *et coll.* [42]. A la même période, Day *et coll.* proposent une classification des TCMM ayant lieu en sphère interne au sein de dimères à valence mixte. La classification de Robin-Day repose alors sur une distinction en trois catégories [43] (Tableau 5.1).

TABEAU 5.1 – Résumé de la classification des dimères à valence mixte, présentant un Transfert de Charge (TC) entre les deux centres métalliques, proposée par Robin-Day [29].

Classe I	Classe II	Classe III
les deux centres métalliques présentent des DO distincts	les deux centres métalliques ont des DO distincts	les DO des centres métalliques ne peuvent être définis
l'électron du TC est localisé sur un centre métallique	l'électron du TC est essentiellement localisé sur un métal	l'électron du TC est complètement délocalisé
bande d'absorption du TC souvent inaccessible car trop haute énergie	bande d'absorption TC accessible dans l'UV jusqu'au proche IR	bande d'absorption du TC inexistante
espèce dia- ou paramagnétique ayant la structure électronique des monomères séparés	espèce ferromagnétique ou anti-ferromagnétique, présentant un couplage faible	espèce présentant un fort couplage et une densité électronique délocalisée
espèce polymétallique peu conductrice	espèce polymétallique semi-conductrice	espèce polymétallique conductrice

Un Transfert de Charge (TC) selon un mécanisme dit en « sphère externe » ne nécessite pas la formation d'espèces dimériques. Pour relier cette classification aux mécanismes du TC, un transfert en « sphère externe » sera plutôt observé dans les dimères de classe I alors qu'un transfert en « sphère interne » sera observé pour les dimères de classes II et III [44]. Les dimères de classe I correspondant plutôt à deux monomères en interaction faible.

A titre d'exemple, le trioxyde d'antimoine Sb_2O_4 (ou $M_xSb_2X_y$ $M=Cs, In, NH_4$ et $X=Cl, Br$) sous sa forme solide à température ambiante est classé par Robin-Day dans la catégorie I. En effet, il présente deux sites bien distincts de par leurs environnements, structures électroniques et états d'oxydation. Dans tous les cas, il existe un site Sb(III) et un site Sb(V) [45]. Les structures de stoechiométrie $Cs_8Ti_2Sb_2Cl_{24}$ reportées par Robin *et coll.* présentent une transition entre l'orbitale $5s^2$ du site Sb(III) et l'orbitale $5s^0$ du site Sb(V) [46].

Le couple Fe(II)-Fe(III) présent dans le bleu de Prusse appartient à la classe II. Le couple Mn(III)-Mn(IV), présent dans le solide de formule $La_xSr_{1-x}Mn(III)_{1-x}Mn_x(IV)O_3$, entre quant à lui dans la catégorie III, puisque les centres Mn(III) et Mn(IV) sont indiscernables [43].

Il est intéressant de noter que, de par la définition de chaque catégorie un dimère à valence mixte ne peut *a priori* avoir de sens que pour la catégorie II. En effet, la catégorie I correspond plus à deux monomères sans interaction métal-métal et la catégorie III plus à un solide métallique conducteur. Ces classes sont ainsi à considérer comme des cas extrêmes et la délimitation entre les catégories n'est pas clairement définie. Meyer *et coll.* ont d'ailleurs introduit des années plus tard une catégorie intermédiaire II/III [47], qui avait été suggérée par Day *et coll.* en 1967[43].

Nature du transfert de charge

Vers la fin des années 1960, Hush propose un modèle théorique, dérivé de la théorie de Marcus, qui permet de relier les paramètres décrivant un TCMM et impliquant l'énergie nécessaire (énergie d'activation $h\nu$) au transfert de charge [48] (équation 5.2).

$$h\nu = \lambda_i + \lambda_o + \Delta E^0 + \Delta E' \quad (5.2)$$

Où λ_i et λ_o sont respectivement les énergies nécessaires à la réorganisation de la sphère de coordination interne et externe suite au transfert de charge (facteurs de Franck-Condon). L'écart d'énergie entre l'état vibrationnel relaxé initial et final, en absence de couplage électronique entre les centres métalliques, est noté ΔE^0 . Le terme $\Delta E'$ permet, entre autre, de tenir compte de l'asymétrie de champ de ligand qui peut exister entre les deux centres métalliques. Le TCMM au sein de dimères à valence mixte peut ainsi être décrit selon la séparation des courbes d'énergies potentielles des réactifs et des produits en fonction des différentes classes des dimères [49]. Cette notion est illustrée dans le cas d'un TC entre deux centres métalliques présentant des degrés d'oxydation respectifs II et III (Figure 5.5).

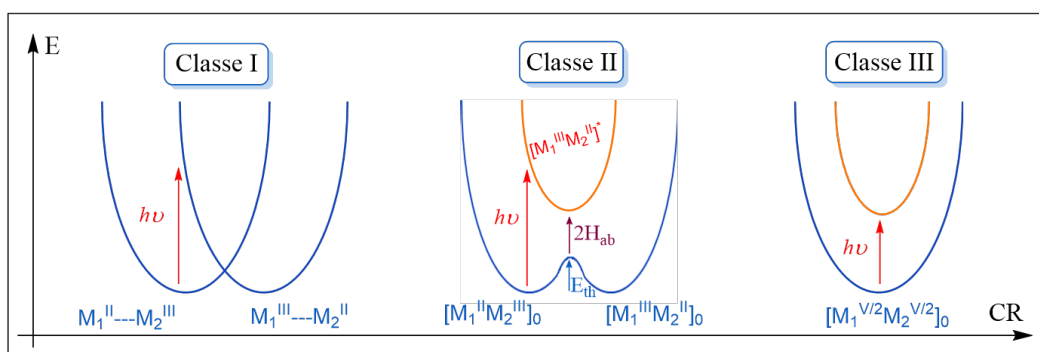


FIGURE 5.5 – Courbes d'énergies potentielles décrivant le transfert électronique métal-métal dans des dimères à valence mixte de classe I (avec un couplage H_{ab} nul), de classe II (avec un couplage H_{ab} faible) ou de classe III (avec un couplage H_{ab} fort) [49]. Le terme H_{ab} correspond à l'énergie du couplage électronique entre les centres métalliques présentant les énergies respectives H_a et H_b .

Dans le cas de dimères de classe I, le transfert électronique, nécessitant l'énergie $h\nu$, se fait entre les deux surfaces d'énergies des monomères présentant la structure électronique $[M_1^{\text{II}} \cdots M_2^{\text{III}}]$, à l'état initial, et $[M_1^{\text{III}} \cdots M_2^{\text{II}}]$ à l'état final (Figure 5.5, gauche). Dans ce cas, le transfert de charge ne passe pas par un état excité intermédiaire. Dans un dimère de classe III, les centres métalliques présentent un couplage fort et l'état d'oxydation peut difficilement être établi (Figure 5.5, droite). Ils présentent un état d'oxydation partiel de $V/2$. L'apport d'une énergie $h\nu$ conduit dans ce cas sur la surface d'énergie potentielle d'un état excité. Concernant les dimères de classe II, l'apport de l'énergie $h\nu$ conduit à un état excité par activation dite « optique » (Figure 5.5, centre). Une activation « thermique » est cependant possible, en fournissant l'énergie E_{th} , et permet de passer d'un minimum à l'autre sur la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental du dimère à valence mixte. Les énergies $h\nu$ et E_{th} peuvent être exprimées en fonction de l'énergie de réorganisation λ_i , λ_o et du couplage entre les centres métalliques H_{ab} .

Nature de l'interaction métal-métal

Dans une autre publication, Cox *et coll.* ont proposé une description du TC direct entre deux centres métalliques selon deux types d'interaction métal-métal [50] :

1. le couplage est ferromagnétique entre les centres métalliques, l'électron du TC est donc de spin opposé à celui des autres électrons célibataires (Figure 5.6, haut),
2. le couplage est anti-ferromagnétique entre les centres métalliques, l'électron du TC est de même spin que les électrons célibataires du métal cédant l'électron (Figure 5.6, bas).

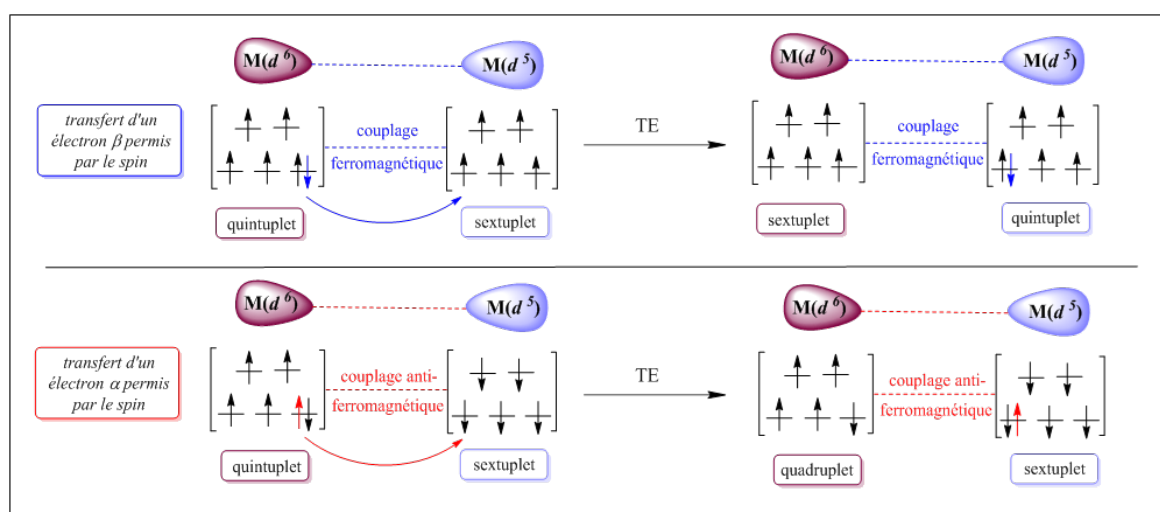


FIGURE 5.6 – Représentation des différents Transferts Électroniques (TE) possibles, entre deux métaux de transition haut spin de structures électroniques d^6 et d^5 , en fonction du couplage entre les centres métalliques [50].

Dans ce travail, Cox *et coll.* donnent l'exemple d'un transfert entre deux centres métalliques haut spin de structures électroniques d^6 et d^5 . Ce Transfert Électronique, noté TE, implique un électron de spin β dans le cas d'un couplage ferromagnétique (Figure 5.6 en haut) entre les métaux. Dans le cas d'un couplage antiferromagnétique, un électron de spin α est transféré (Figure 5.6, en bas). Cet exemple permet simplement d'illustrer que la nature du couplage implique le transfert d'un électron de spin différent, conduisant ainsi à des multiplicités de spin différentes.

Dimères de Cobalt à valence mixte

D'autre part, peu de dimères à valence mixte présentant uniquement des atomes de Cobalt aux degrés d'oxydation (0) ou (I) ont été reportés à notre connaissance. Plusieurs dimères Co(II)-Co(III) ont été reportés et un dimère à valence mixte Co(I)-Co(II) a été reporté comme l'un des rares dimères contenant ces atomes métalliques. Ce dernier ne présente cependant pas de liaison Co-Co (Figure 5.7) [51]. Dans ce travail, la synthèse et la caractérisation d'un tel dimère sont reportées mais la question d'un possible transfert de charge entre les Co n'est pas abordée. Ce couple Co(II)-Co(I) est étudié car il est impliqué dans le processus d'oxydo-réduction de la vitamine B12 qui contient un centre métallique Co(I) pouvant être oxydé en Co(II). Dans le cadre de cette thèse, ce couple présente le réactif de la réaction de dismutation d'intérêt, le Co(I), et un de ses produits, le Co(II).

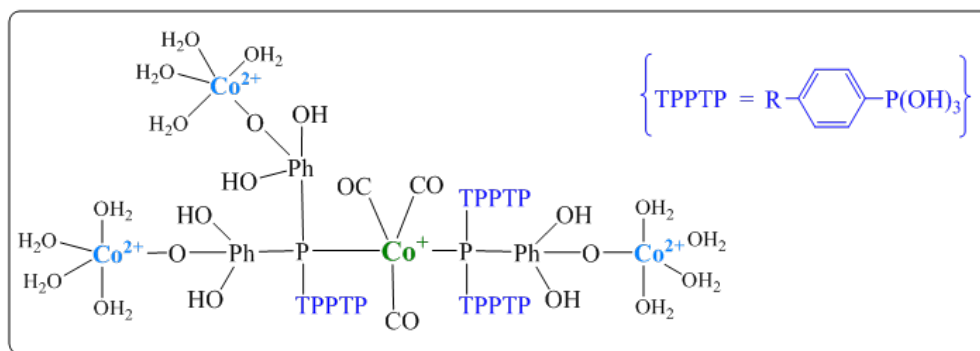


FIGURE 5.7 – Structure du dimère à valence mixte Co(I)-Co(II) reporté par Schull *et coll.* [51].

En conclusion, cette étude bibliographique nous a permis de mieux décrire la liaison Co-Co dans des dimères Co(0)-Co(0) et de façon générale les interactions métal-métal dans des dimères de différentes natures. Nous avons également pu décrire différents types de dimères à valence mixte où des transferts de charge entre les centres métalliques peuvent avoir lieu.

5.3 Structures électroniques des dimères de Cobalt

5.3.1 Structures théoriques

Les dimères d'intérêt dans le cadre de l'étude de la dismutation peuvent présenter une structure électronique Co(I)-Co(I), correspondant à l'état d'oxydation du précurseur, ou Co(II)-Co(0) correspondant à l'état d'oxydation des produits. Ces dimères Co(I)-Co(I) ou Co(II)-Co(0) peuvent être considérés à différents états de spin en fonction des interactions métal-métal mises en jeu. Une vision simpliste de la liaison métallique et de la structure électronique des dimères permet d'illustrer ces différentes possibilités (Figure 5.8).

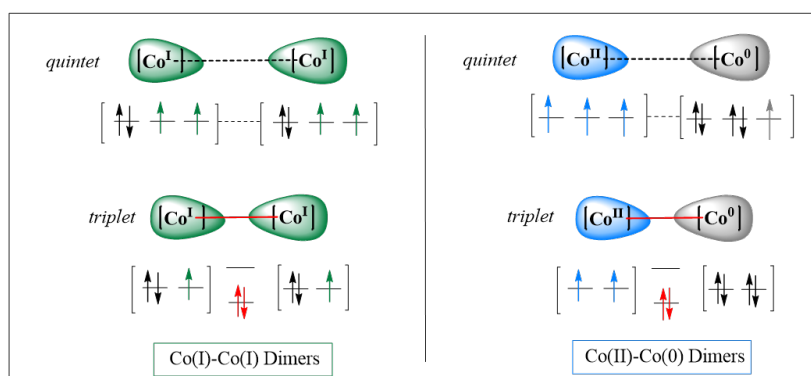


FIGURE 5.8 – Structures électroniques théoriques des dimères de Cobalt en fonction du degré d'oxydation des Co et de l'existence d'une liaison métal-métal ou non.

Dans cette représentation schématique, un dimère Co(I)-Co(I) (Figure 5.8, à gauche) est un quintuplet si les deux Co(I) gardent leurs deux électrons célibataires respectifs (Co(I) triplet, Figure 5.8 en haut à gauche). Cependant, il peut présenter un état de plus bas spin si un ou plusieurs électron(s) célibataire(s) sont mis en commun dans une liaison Co-Co. Ce dimère peut ainsi être triplet si une liaison à deux électrons est formée, par la mise en commun d'un électron célibataire de chaque Co(I) (Figure 5.8 en bas à gauche) ou singulet si une liaison à quatre électrons est formée. Ce raisonnement est possible indépendamment de la nature du ligand L considérée ($L=PH_3$ ou NH_3), puisque la multiplicité de spin de l'état fondamental des complexes de Co n'est pas modifiée par celle-ci (voir partie 4.3.1). De la même façon, un dimère à valence mixte avec un Co(0) et un Co(II) peut aussi être dans un état de spin quintuplet. En effet, les monomères de Co(0) et Co(II) étant respectivement dans un état fondamental doublet et quadruplet, un état quintuplet est considéré si le Co(0) et le Co(II) conservent leurs électrons célibataires respectifs (Figure 5.8 en haute à droite). En suivant le même raisonnement que précédemment, un état triplet (Figure 5.8 en bas à droite) peut également être envisagé si une liaison Co-Co

existe au sein du dimère.

D'autre part, il apparaît ici important de souligner les limites de ce schéma. En effet, il ne rend pas compte de la possibilité d'avoir des électrons célibataires dans des orientations de spin différentes (*i.e.* couplage antiferromagnétique) ou de former une liaison métallique dative (mise en commun des électrons d'un seul Co à la liaison). Il est également possible d'envisager que l'état fondamental de chaque Co ne soit pas le même dans un monomère ou dans un dimère (le Co(I) pourrait ainsi être un triplet dans un monomère et un singulet dans un dimère). Cette dernière possibilité dépend essentiellement de l'écart énergétique entre les différents états de spin.

En absence de couplage antiferromagnétique et de liaison métal-métal, les dimères Co(I)-Co(I) et Co(II)-Co(0) présentent, en théorie, le même état de spin. Le transfert électronique peut ainsi être étudié en impliquant des dimères présentant un même état fondamental (selon une même surface d'énergie potentielle et sans impliquer d'états excités). Ces espèces pouvant être quintuplet, triplet ou singulet suivant la nature des interactions métal-métal.

5.3.2 Caractérisation de la structure électronique d'un dimère

Comme cela a été détaillé dans la première partie de ce manuscrit, la densité de spin seule peut suffire à déterminer l'état d'oxydation d'un atome de Cobalt parmi un Co(0), un Co(I) ou encore un Co(II). Les extrêmes des densités de spin de Mulliken attendus pour chaque degré d'oxydation des complexes Co ont déjà été présentées (Tableau 4.7). Pour rappel ces valeurs allaient de 1,09 à 1,18 dans le cas du Co(0) doublet, de 1,79 à 1,90 dans le cas du Co(I) triplet et de 2,42 à 2,66 dans le cas du Co(II) quadruplet. En tenant compte de ces valeurs, il est possible de calculer pour chaque dimère la différence de densité de spin entre les deux centres métalliques. Cette valeur est notée par la suite $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ et s'exprime comme la valeur absolue de la différence des densités de spin des Co (Équation 5.3.2).

$$\Delta\rho_{spin}^{Mull} = |\rho_{spin}^{Mull}(Co_1) - \rho_{spin}^{Mull}(Co_2)|$$

Où Co_1 et Co_2 sont deux Co du même dimère. Ainsi la valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ sera presque nulle dans le cas d'un dimère Co(I)-Co(I), où les densités de spin des deux Co sont quasiment identiques (deux Co(I) triplet), et non nulle dans le cas d'un dimère Co(II)-Co(0) où un Cobalt est un Co(0) doublet et l'autre est un Co(II) quadruplet.

Le critère choisi pour rendre compte du caractère Co(I)-Co(I) ou Co(II)-Co(0) d'un dimère est donc la différence entre les densités de spin de Mulliken des atomes de Co. Il sera ainsi possible de qualifier un dimère comme ayant une structure électronique Co(I)-Co(I) si cette valeur est comprise entre 0,0 et 0,11 et un dimère ayant une structure à valence mixte Co(II)-Co(0) si cette valeur se situe entre 1,24 et 1,57.

Encore une fois, il est important de souligner qu'un tel raisonnement est possible si les centres métalliques Co(II) et le Co(0) conservent leur état fondamental respectif quadruplet et doublet au sein du dimère. Une telle option reste cependant la plus probable.

5.4 Dimères de Cobalt coordonnés à un seul type de ligand

Dans les paragraphes suivants, uniquement des dimères, où les Co sont coordonnés aux mêmes ligands L, sont considérés (*i.e.* que des PH₃ puis que des ligands NH₃). Ces dimères sont appelés des « P-dimères », lorsqu'ils sont coordonnés à des ligands phosphine et « N-dimères » lorsqu'ils sont coordonnés à des ligands amine.

5.4.1 Dimères impliquant uniquement des ligands phosphine

Dans un premier temps, des P-dimères Co₂Cl₂(PH₃)₆, ne présentant que des ligands phosphine, sont étudiés. Le nombre de coordination des Co est considéré invariable et fixé à trois ligands phosphine par Co (en accord avec le complexe précurseur CoCl(PH₃)₃). De façon systématique, des dimères ayant une géométrie de type Co(I)-Co(I), c'est à dire avec un Cl⁻ coordonné à chaque Co, ou une géométrie de type Co(II)-Co(0), c'est à dire avec deux Cl⁻ sur un Co (*i.e.* le Co(II)) et aucun sur l'autre (*i.e.* le Co(0)), sont recherchés. Trois géométries optimisées, notées **PI** à **PIII**, présentant une multiplicité de spin quintuplet ont été obtenues et sont représentées avec leurs énergies relatives Figure 5.9. Les états électroniques triplet et singulet ont également été optimisés à partir de ces géométries et mènent à des structures moins stables. Les écarts d'énergie, calculés par rapport à l'état quintuplet, sont de 8,8 à 17,5 kcal·mol⁻¹ pour les états triplet et de 30,9 à 46,0 kcal·mol⁻¹ pour les états singulet.

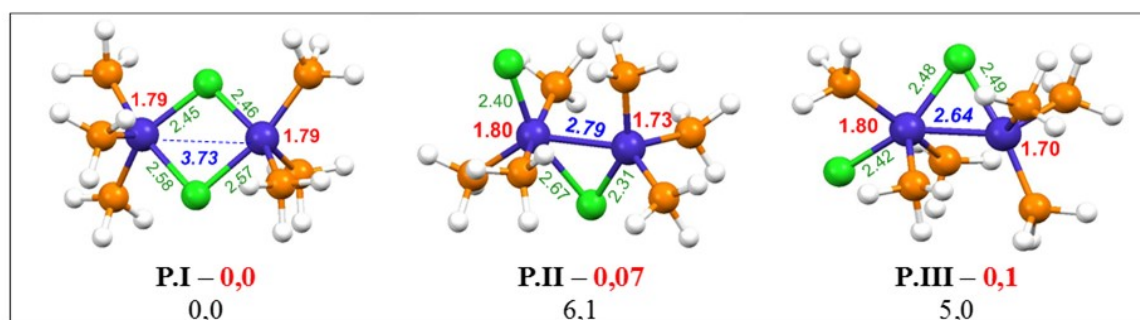


FIGURE 5.9 – Géométries optimisées des dimères de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_6$. Les distances sont données en Å, le spin de Mulliken des Co est noté en rouge à côté des Co et le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est noté en dessous de l'image (en rouge). Enfin les énergies relatives par rapport à la structure la plus stable sont données en kcal·mol⁻¹ en dessous du nom

Les géométries présentant un Cl^- sur chaque Co (de type Co(I)-Co(I)) ont convergé vers la géométrie **P.I**, alors que celles présentant deux Cl^- sur le même Co (de type Co(II)-Co(0)) ont convergé vers les géométries **P.II** et **P.III**.

Dimère P.I

En accord avec la géométrie initiale, le dimère **P.I** présente une géométrie avec deux Cl^- pontants, donc de type Co(I)-Co(I) puisque les deux halogènes sont partagés équitablement par les deux Co. Ce partage équitable est suggéré par quatre distances Co(I)-Cl quasiment identiques deux à deux (un Cl^- à environ 2,57 Å des deux Co et le deuxième à environ 2,45 Å). La structure Co(I)-Co(I), suggérée par la coordination des Cl^- pontant, est confirmée par la densité de spin des centres métalliques ($\rho_{spin}^{Mull}(\text{Co}) = 1,79e$ et $\Delta\rho_{spin}^{Mull} = 0,0$). La densité de spin atomique observée est proche de celle calculée pour le Co(I), dans le monomère $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ (1,84e), et significativement éloignée de celles des Co(0) et Co(II) (1,05e et 2,48e respectivement pour $\text{Co}(\text{Cl})_2(\text{PH}_3)_3$ et $\text{Co}(\text{PH}_3)_3$).

Une géométrie similaire à celle de **P.I**, a été caractérisée par cristallographie pour le dimère Ni(II)-Ni(II), $[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{2+}$ (voir Figure 5.3 précédente). Dans ce dimère, les centres métalliques Ni(II) présentent la même configuration électronique et le même nombre de coordination que les Co(I) du dimère **P.I** (configuration $[\text{Ar}]3d^64s^2$). Les distances Ni-Cl reportées sont globalement plus courtes mais comparables à celles observées pour la géométrie optimisée **P.I** (2,37 Å et 2,45 Å à comparer avec environ 2,45 et 2,57 Å).

Dimères P.II et P.III

Concernant les dimères **P.II** et **P.III**, des géométries dissymétriques sont observées, avec un Cl^- pontant et un Cl^- non pontant. La décooordination d'un Cl^- pontant de **P.I** à **P.II** et **P.III** est associée à un raccourcissement de la distance Co-Co (passage de 3,73 Å à

2,79 Å et 2,64 Å pour **P.II** et **P.III**).

Les distances Co-Co ainsi obtenues pour **P.II** et **P.III** sont comparables à celles reportées dans la littérature pour des dimères Co(0)-Co(0). Pour rappel, ces distances sont comprises entre 2,59 et 2,69 Å pour des dimères de formule $\text{Co}_2(\text{CO})_x\text{L}_y$ (L = phosphine, carbène ou CO, voir partie 5.2.2). Ces similarités sont plutôt inattendues puisque les centres métalliques ne sont pas au même DO, les dimères expérimentaux Co(0)-Co(0) comptent ainsi deux électrons supplémentaires sur les centres métalliques par rapport aux dimères Co(I)-Co(I).

Du point de vue des distances Co-Cl, il apparaît que les géométries **P.II** et **P.III** sont nettement différentes. En effet, le Cl^- pontant du dimère **P.II** présente une distance Co-Cl plus longue que l'autre (2,67 et 2,31 Å). Chaque Cl^- peut ainsi être attribué, sur le critère de la distance Co-Cl la plus courte, à un Co différent en accord avec une structure électronique Co(I)-Co(I). Cette structure est confirmée par la densité de spin qui est légèrement différente entre les Co ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}=0,07$) mais qui reste caractéristique d'un Co(I) (valeurs de 1,73e et 1,84e). A l'opposé, le dimère **P.III** présente un Cl^- pontant avec deux distances Co-Cl similaires (2,48 et 2,49 Å respectivement). C'est donc une géométrie intermédiaire entre une structure Co(I)-Co(I) et Co(II)-Co(0). En effet, un Co peut se voir attribuer un Cl^- exclusif et un Cl^- pontant partagé, alors que l'autre Co ne peut se voir attribuer que le Cl^- pontant. Le dimère **P.III** présente néanmoins une structure électronique Co(I)-Co(I) ($\rho_{spin}^{Mull}(\text{Co})$ proche de 1,84e et $\Delta\rho_{spin}^{Mull}=0,1$).

D'un point de vue énergétique, les structures **P.I** à **P.III** sont relativement proches. La structure la plus stable est le dimère **P.I** qui présente deux Cl^- pontants. Les dimères **P.I** et **P.II** sont quant à eux quasiment iso-énergétiques avec des énergies relatives respectives de 6,1 et 5,0 kcal·mol⁻¹.

Malgré l'obtention de géométries optimisées différentes, aucune structure à valence mixte n'a pu être obtenue parmi les P-dimères (**P.I** à **P.III**). Le dimère **P.I** est légèrement favorisé énergétiquement parmi ces trois structures.

5.4.2 Dimères impliquant uniquement des ligands amine

En accord avec les résultats expérimentaux suggérant un échange total des ligands phosphine au sein des complexes de Co(I) et de Co(II) [1], la formation de dimères de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6$ est maintenant envisagée. Ces structures ont été optimisées à partir des géométries initiales Co(I)-Co(I) et Co(II)-Co(0) déjà utilisées le cas des dimères

$\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_6$. Cinq géométries très différentes ont été obtenues et sont notées de **N.I** à **N.V** (Figure 5.10).

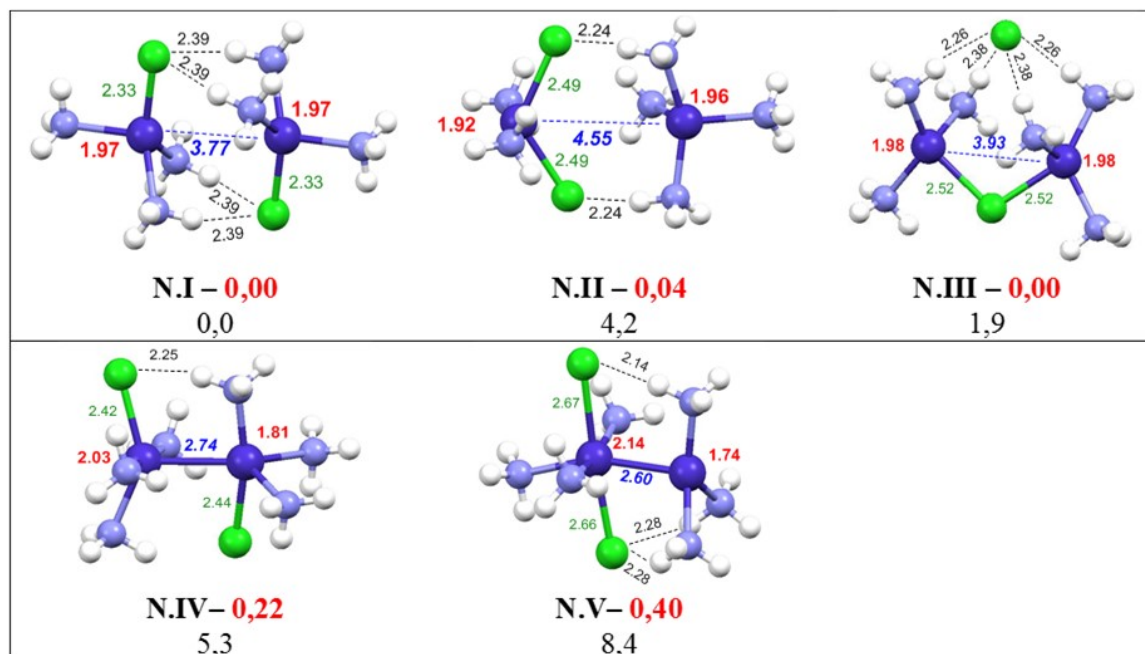


FIGURE 5.10 – Géométries optimisées pour les dimères de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6$. Les distances sont données Å, le spin de Mulliken des Co est noté en rouge sur la structure et le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est noté en dessous de l'image (en rouge). Enfin les énergies relatives par rapport à la structure la plus stable sont données en kcal·mol⁻¹ en dessous du nom

Les géométries optimisées peuvent-être divisées en deux groupes :

1. Les dimères, notés **N.I** à **N.III**, présentant une distance Co-Co longue (comprise entre 3,77 et 4,55 Å).
2. Les dimères, notés **N.IV** et **N.V**, présentant une distance Co-Co plus courte et comprise entre 2,60 et 2,74 Å. Ces distances sont similaires aux distances expérimentales observées pour les dimères Co(0)-Co(0) ou les dimères **P.II** et **P.III**.

Les analyses concernant les géométries et structures électroniques des dimères sont divisées selon ces deux groupes.

Dimères **N.I** à **N.III**

Concernant le premier groupe, les dimères **N.I** à **N.III** présentent tous une structure électronique Co(I)-Co(I) malgré des motifs de coordination Co-Cl très différents. En effet, les densités de spin obtenues sont très proches de celle calculée pour le Co(I) du monomère $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$ (1,95e) et quasi identiques entre elles ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ compris entre 0,00 et 0,04). Alors que cette structure électronique est plutôt attendue pour le dimère **N.I**, qui

présente une géométrie en accord avec un Cl^- attribué à chaque Co, ce résultat est plutôt surprenant dans le cas du dimère **N.II**. En effet, ce dernier présente une géométrie pouvant correspondre aux deux monomères $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ suggérant ainsi une structure Co(II)-Co(0) . La densité de spin observée suggère que ce dimère correspond en réalité à la paire d'ions : $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]^-$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^+$.

Enfin, la géométrie optimisée du dimère **N.III** présente un Cl^- pontant entre les deux Co et un Cl^- fortement éloigné des Co et stabilisé par la formation de plusieurs liaisons hydrogène. L'analyse de sa structure électronique montre qu'il s'agit d'une paire d'ion formé par un dimère chargé positivement de formule $[\text{Co}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_6]^+$, en interaction avec le contre-ion Cl^- . Les observations concernant ce premier groupe de dimères révèlent que les positions des Cl^- ne renseigne pas forcément sur l'état d'oxydation des atomes de Co. Un Co qui peut se voir attribuer deux Cl^- , d'un point de vue géométrique, ne présente pas forcément la structure électronique d'un Co(II) .

Dimères **N.IV** et **N.V**

Les dimères **N.IV** et **N.V** présentent, en plus des distances Co-Co courtes, des valeurs de $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ plus élevées que celles relevées pour les dimères **N.I** à **N.III**. Les densités de spin observées sont comprises entre 1,74 et 2,14e et ainsi assez éloignées des valeurs attendues pour un Co(0) ou un Co(II) respectivement 1,31e et 2,77e. De la même façon, le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ maximal observé de 0,4e dans le cas dimère **N.V** est assez éloigné de la valeur de 1,46e attendue pour un dimère Co(II)-Co(0) $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6$. Ces variations de densités électroniques peuvent rendre compte d'un faible transfert de charge entre les centres métalliques. Les structures électroniques de dimères sont ainsi qualifiées de « structures intermédiaires » car elles divergent d'une structure purement Co(I)-Co(I) mais restent encore éloignées d'une structure Co(0)-Co(II) . Cette augmentation du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ pourrait également être due à la formation d'une liaison Co-Co qui expliquerait un changement de la densité électronique centrées sur les Co du fait de leur participation à la liaison.

Des structures électroniques de type Co(I)-Co(I) ou intermédiaire ont pu être observées. Ces structures sont parfois peu prévisibles sur la base de critères géométriques tels que les distances Co-Cl par exemple (en particulier dans le cas des dimères **N.II** et **N.V**). Les géométries optimisées démontrent l'importance des interactions électrostatiques, avec la formation de paires d'ions (**N.II** et **N.III**), et des liaisons hydrogène en présence de ligands aminés.

5.4.3 Influence d'un solvant implicite sur les géométries optimisées et les énergies relatives

Au vu des géométries optimisées obtenues pour les dimères **N.I** à **N.V** il apparaît judicieux de d'évaluer la sensibilité des résultats obtenues à la présence d'un modèle implicite de solvant (*PCM*).

Géométries optimisées et structures électroniques des dimères **N.I** à **N.V**

Afin d'évaluer la sensibilité des géométries optimisées et des structures électroniques à la présence d'un continuum polarisable, les calculs sont d'abord réalisés dans le cas extrême de l'eau (constante diélectrique de 78,35), en gardant à l'esprit que ce n'est pas représentatif des conditions expérimentales de notre étude. Les géométries optimisées **N.I** à **N.IV** sont conservées en présence du modèle d'eau implicite (*PCM*), avec de faibles variations des angles et des distances interatomiques. En revanche, la géométrie du dimère **N.V** est fortement modifiée avec l'éloignement d'un Cl^- qui se trouve stabilisé par deux liaisons hydrogène avec des ligands amine (Figure 5.11 géométrie « **N.V**-eau » à gauche). La diminution de la constante diélectrique du continuum polarisable en passant de l'eau au nitrométhane puis à la pentylamine (constantes diélectriques respectives de 78,35 puis 36,56 et enfin 4,20) montre que la géométrie optimisée **N.V** est dépendante de la présence d'un *PCM* (Figure 5.11) mais peu de la valeur de sa constante diélectrique. En effet, même en présence d'une faible constante diélectrique (*i.e.* 4,20 pour la pentylamine), cet éloignement d'un des Cl^- stabilisé par trois liaisons hydrogène est déjà observé.

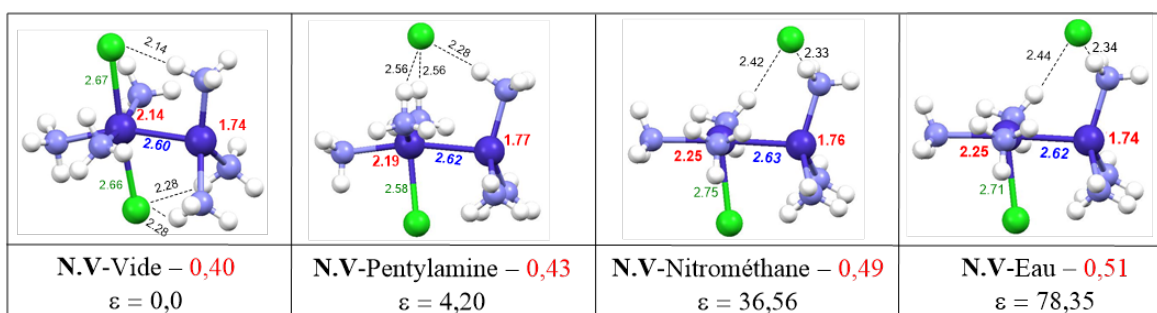


FIGURE 5.11 – Géométries optimisées à partir de la même géométrie initiale correspondant à la structure **N.V** optimisée dans le vide (image de gauche pour rappel) avec l'ajout de différents solvants implicites (*PCM*). Valeurs du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ en rouge en dessous de l'image.

Cette modification structurale est en accord avec la structure électronique du dimère **N.V**. En effet, l'éloignement de ce Cl^- conduit à l'attribution d'un seul Cl^- au Co de gauche, plutôt en accord avec sa structure électronique Co(I), contrairement à deux Cl^- dans le vide. Ainsi, le caractère contre-ion du Cl^- isolé apparaît grâce à sa stabilisation par des

liaisons hydrogène plutôt que par une coordination au Co(I). La structure du dimère **N.V** en présence de *PCM* est donc similaire à celle du dimère **N.III** avec la formation d'un dimère $[\text{Co}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_6]^+$ chargé positivement en interaction avec un Cl^- .

Malgré ce réarrangement, la structure électronique des Co est peu modifiée puisque leurs densités de spin sont relativement constantes (variation maximale de 2,14 dans le vide à 2,25 dans l'eau observée pour le Co de gauche). La valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ passe de 0,40 en absence de *PCM* à un maximum de 0,51 en présence d'eau implicite. Sa structure électronique intermédiaire est donc conservée en dépit des changements de géométrie observés.

Structures électroniques des dimères **N.I** à **N.V** : calcul Simple Point

Il est également intéressant de remarquer qu'un calcul Simple Point (SP) avec un *PCM* sur la géométrie optimisée **N.V** dans le vide conduit un $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ quasiment identique à celui obtenu par une optimisation de géométrie (Tableau 5.2). En effet, l'écart maximal obtenu entre les valeurs des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est de 0,01 dans le cas de la pentylamine et de l'eau.

TABLEAU 5.2 – Effet de l'ajout de *PCM* avec des constantes diélectriques variables sur le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ du dimère **N.V**. Cet effet est évalué par un calcul SP à partir de la géométrie optimisée **N.V** dans le vide. Les valeurs obtenues par l'optimisation de géométrie à partir de la même géométrie initiale sont également rappelées.

	Vide	Pentylamine	Nitrométhane	Eau
<i>SP sur la géométrie N.V (vide)</i>	0,40	0,44	0,49	0,50
<i>géométrie N.V optimisée</i>	0,40	0,43	0,49	0,51

Par conséquent, cette légère variation du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ n'est pas induite par le changement de position du Cl^- observé lors de l'optimisation de géométrie mais uniquement par la présence d'un modèle de solvant implicite. Dans les deux cas (optimisation de géométrie ou calcul SP), la valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ augmente légèrement (donc le caractère Co(II)-Co(0)) lorsque la constante diélectrique du solvant implicite augmente.

Influence d'un solvant implicite sur les énergies relatives des dimères **N.I** à **N.V**

L'influence d'un *PCM* sur les énergies relatives des structures **N.I** à **N.V** est maintenant évaluée. Nous nous plaçons toujours dans le cas de l'inclusion d'un continuum d'eau implicite, qui devrait conduire à la plus grande variation de l'énergie des structures. Les énergies relatives des dimères **N.I** à **N.V**, calculées dans le vide et avec un modèle d'eau

implicite sont ainsi comparées (Tableau 5.3).

TABLEAU 5.3 – Comparaison des énergies relatives des dimères **N.I** à **N.V**, obtenues par une optimisation de géométrie dans le vide ou en présence d'un *PCM*. Elles sont calculées par rapport à l'énergie du dimère **N.I** et données en kcal·mol⁻¹.

Dimères	$\Delta E(\text{vide})$	$\Delta E(\text{eau})$
N.I	0,0	0,0
N.II	4,2	2,2
N.III	1,9	1,2
N.IV	5,3	3,2
N.V	8,4	-0,6

Concernant les dimères **N.I** à **N.IV**, dont la géométrie a peu évolué en présence de *PCM*, les énergies relatives sont similaires dans les deux cas considérés (différences de 2,1 kcal·mol⁻¹ au maximum pour le dimère **N.IV**). Pour ces dimères, l'ordre de stabilité relative n'est donc pas modifié. A l'inverse et en accord avec la forte variation de géométrie observée, l'énergie relative du dimère **N.V** varie fortement puisqu'elle passe de 8,4 à -0,6 kcal·mol⁻¹. Ainsi, le dimère **N.V** est la structure la moins stable dans le vide mais la plus stable dans le cas limite de l'eau. Cette énergie relative est respectivement de -4,4 et -0,4 kcal·mol⁻¹ dans le cas de la pentylamine et du nitrométhane. Le résultat est en accord avec les géométries optimisées dans le cas du nitrométhane (Figure 5.11). En effet, l'optimisation de géométrie en présence de ce solvant a conduit à une structure similaire à celle observée dans le cas de l'eau, ce qui explique les énergies relatives obtenues quasiment identiques (-0,4 et -0,6 kcal·mol⁻¹ pour le nitrométhane et l'eau respectivement). En revanche, avec le modèle de pentylamine implicite le dimère **N.V** a convergé vers une structure encore plus stable (énergie relative de -4,4 kcal·mol⁻¹), présentant pourtant une géométrie similaire. Cette stabilité peut être expliquée par le fait que le Cl⁻ isolé est stabilisé par trois liaisons hydrogène dans le cas de la Pentylamine, alors que dans le cas de l'eau et du nitrométhane seulement deux liaisons hydrogène sont observées (Figure 5.11).

Les calculs en présence d'un *PCM* confirment donc l'importance des liaisons hydrogène sur les énergies et les géométries optimisées. En revanche, la densité de spin ne varie pas et par conséquent le caractère Co(I)-Co(I) ou Co(II)-Co(0) des dimères **N.I** à **N.V** est bien évalué dans le vide. Les énergies relatives des N-dimères varient également peu en présence de *PCM* sauf si la géométrie optimisée est fortement modifiée (dans le cas du dimère **N.V**).

D'autre part, cette forte modification de géométrie étant liée à la mauvaise représentation des interactions faibles (de type liaisons H) dans le vide, elle devrait être plus importante lorsque le nombre de ligands amine augmente. Par la suite, une optimisation de géométrie en présence de *PCM* est donc réalisée lorsqu'un attachement particulier est porté à l'énergie relative des dimères.

5.4.4 Analyse topologique de l'interaction Co-Cl au sein des dimères

Bien que les dimères **N.IV** et **N.V** aient des structures électroniques intermédiaires s'éloignant d'un dimère Co(I)-Co(I), aucun dimère Co(II)-Co(0) n'a pu être obtenu parmi l'ensemble des structures $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_6$ et $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6$. En effet, pour les dimères **P.III** et **N.III** le transfert partiel ou total d'un Cl^- sur un Co, alors coordonné à deux Cl^- , n'implique pas le transfert de densité électronique d'un Co à l'autre. L'échange d'un Cl^- n'est donc pas la force motrice du transfert d'électron lors de la dismutation. La position relative d'un Cl^- , par rapport au Co, n'est donc pas un bon indicateur du degré d'oxydation des Co. Une analyse topologique des interactions Co-Cl au sein des dimères **P.I** à **N.V** via la localisation des domaines extremum de la fonction ELF, est entreprise pour comprendre ce phénomène. Deux types d'interactions Co-Cl ont ainsi été observées :

1. il n'y a pas d'attracteur entre Co et Cl^- . L'analyse des populations des bassins de coeur suggère que l'interaction est purement électrostatique avec la formation d'un Cl^- et un complexe $[\text{CoL}_3]^+$ (observé dans le cas des dimères **P.II** et **N.V**),
2. il y a un attracteur entre Co et Cl^- (plus proche de Cl^-) et la présence d'un bassin di-synaptique $V(\text{Co},\text{Cl})$ avec des populations électroniques faibles et variables (significativement moins d'1e).

Ces résultats sont en accord avec l'éloignement du Cl^- observé en présence de *PCM* pour le dimère **N.V** puisqu'il confirme que l'interaction est purement électrostatique entre le Co et le Cl^- .

D'autre part, l'analyse des contributions atomiques montrent que les liaisons faibles Co-Cl sont très polaires. Leurs populations électroniques proviennent essentiellement

des électrons de valence du Cl^- . En effet, l'indice de polarité p_{xv} peut être calculé comme la différence entre la contribution atomique de Co et celle de Cl^- dans le bassin $V(\text{Co}, \text{Cl})$ divisé par la population totale (équation 5.3) :

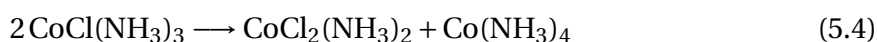
$$p_{xv} = \frac{\bar{N}[V(\text{Co}, \text{Cl})|\text{Cl}] - \bar{N}[V(\text{Co}, \text{Cl})|\text{Co}]}{\bar{N}[V(\text{Co}, \text{Cl})]} \quad (5.3)$$

Où $\bar{N}[V(\text{Co}, \text{Cl})|\text{Cl}]$ et $\bar{N}[V(\text{Co}, \text{Cl})|\text{Co}]$ sont respectivement les contributions en terme de population électronique provenant de Co et de Cl^- au bassin de valence $V(\text{Co}, \text{Cl})$ et $\bar{N}[V(\text{Co}, \text{Cl})]$ est la population totale du bassin $V(\text{Co}, \text{Cl})$. Ainsi, p_{xv} tend vers 0 lorsque que la liaison est peu polarisée du fait d'une participation équivalente de Co et Cl^- (cas d'une liaison covalente) et tend vers 1 dans le cas d'une liaison fortement polarisée lorsque la participation est inégale. Concernant les P-dimères et les N-dimères, les valeurs de p_{xv} sont comprises entre 0,84 et 0,97 lorsqu'un attracteur existe. La participation de Cl^- au bassin $V(\text{Co}, \text{Cl})$ est donc quasiment exclusive. En effet, au sein de ces bassins un maximum de 0,09e provient des électrons de valence du Co (minimum à 0,04e) alors qu'un maximum de 0,8e provient des électrons de valence du Cl^- . Dans le cas d'une liaison dative, une participation exclusive du ligand Cl^- à la liaison est également attendue mais avec une valeur théorique de 2e (*i.e.* une paire libre du Cl^-).

Les éléments provenant des analyses topologiques des dimères **P.I** à **N.V** révèlent globalement que les interactions Co-Cl sont de nature plutôt ioniques correspondant à des paires $\text{Co}^+ \dots \text{Cl}^-$. Ceci permet d'expliquer que la position des Cl^- renseigne peu sur l'état d'oxydation des Co. Ces résultats suggèrent également que les halogènes ne sont pas les acteurs du transfert de charge entre les centres métalliques.

Conclusion et discussion

Le fait qu'aucun dimère présentant une structure électronique $\text{Co(II)}-\text{Co(0)}$, n'ait été obtenu parmi les P-dimères, $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_6$, et les N-dimères, $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6$, peut être expliqué par l'énergie associée à la réaction de dismutation impliquant des monomères. Pour rappel l'équation bilan, établie en présence de ligands phosphine uniquement (équations 4.3), présentait une forte endothermicité suggérant que la réaction n'a pas lieu dans ces conditions. L'équation bilan 5.4 qui peut être établie par analogie, en ne considérant que la présence de ligands amine, est également endothermique avec une énergie associée de $14,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Une équation de dismutation quasiment athermique avait en revanche pu être établie si les produits étaient stabilisés par une coordination des ligands amine au Co(II) et des ligands phosphine au Co(0) (voir l'équation 4.6).

En accord avec les structures électroniques majoritairement Co(I)-Co(I) observées dans le cas des dimères coordinés à un seul type de ligand et les différentes équations bilan établies dans le cas des monomères, la dismutation au sein d'un dimère devrait être thermodynamiquement possible si; le centre métallique Co(II) est stabilisé par une coordination à de ligands amine, et le centre Co(0) par une coordination à des ligands phosphine.

5.5 Dimères de Cobalt présentant des ligands phosphine et amine

Ce raisonnement qui tient compte des énergies de dismutation impliquant des monomères est justifié si le comportement de coordination des Co, observé dans les monomères, est reproduit dans les dimères. Afin de répondre à cette question, l'étude de dimères présentant des ligands amine et phosphine dans la sphère de coordination des Co est maintenant entreprise. Par opposition avec les termes de P-dimères et N-dimères, ces dimères sont qualifiés de « P/N-dimères ».

5.5.1 Structures électroniques et géométries d'un sous ensemble

Des géométries initiales de type Co(I)-Co(I) (correspondant à la géométrie optimisée **P.I**) et de type Co(II)-Co(0), identiques à celles considérées dans le cas des dimères précédents, ont été utilisées. Cependant, une géométrie initiale « intermédiaire » avec un Cl⁻ pontant est également considérée. Celle-ci correspond à la géométrie optimisée de **P.II** (voir Figure 5.12). Pour chacune de ces trois géométries initiales tous les ratios $n \cdot \text{NH}_3 / m \cdot \text{PH}_3$ (avec n et m non nuls) et toutes les répartitions entre les Co ont été considérés. Cette étude a conduit à l'obtention de 22 structures différentes ayant des distances Co-Co courtes (inférieurs à 3Å). Le nombre de structures obtenues est considérablement inférieur au nombre de géométries considérées pour différentes raisons qui sont :

1. les géométries avec des distances Co-Co longues, correspondant à des monomères en interactions faibles, ne sont pas rapportées ici,
2. plusieurs géométries ont convergé vers le même minimum,

3. certaines n'ont pas convergé vers un minimum (présence d'une ou plusieurs fréquences imaginaires) ou pas convergé du tout.

Parmi ces dimères, les dimères **I** à **VI** ont été sélectionnés et sont représentés Figure 5.12 afin d'illustrer la diversité des structures électroniques obtenues au sein d'une géométrie pourtant similaire (motifs de coordination Co-Cl et nombre de coordination des Co semblables). Les géométries optimisées des seize autres dimères sont présentées en annexe (Figure A.3).

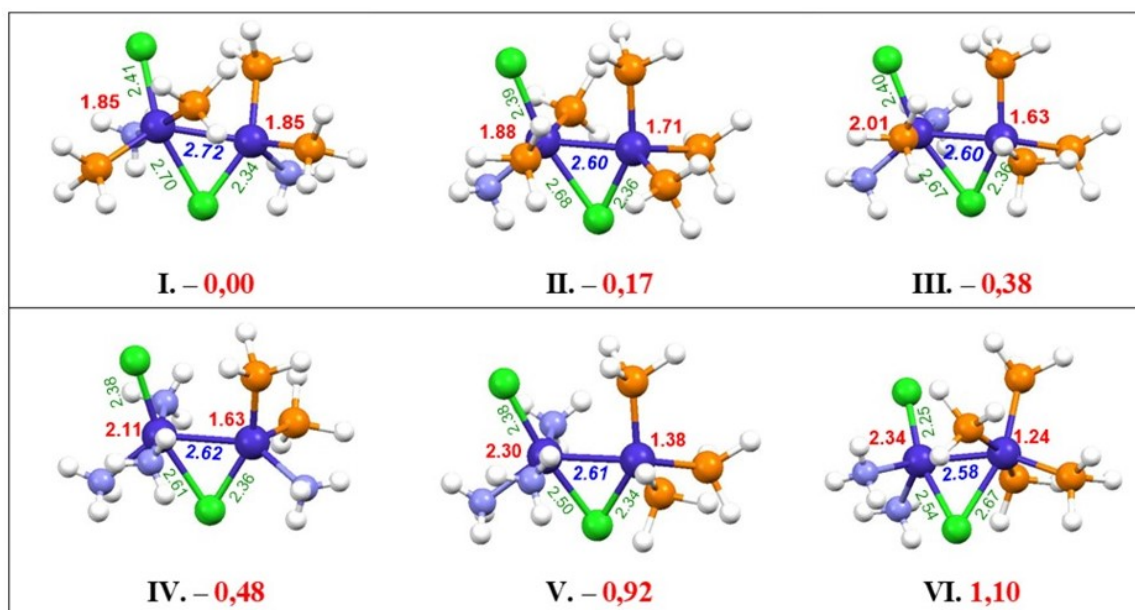


FIGURE 5.12 – Géométries optimisées pour des dimères de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{L})_6$. Les distances (en vert et bleu) sont données en Å, le spin de Mulliken des Co (en rouge) et le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ (en bas de l'image, en rouge) sont reportés.

Ces dimères présentent une géométrie optimisée appelée « intermédiaire » similaire à celle du dimère **II**. Elle est caractérisée par des distances Co-Co courtes (2,58 à 2,72 Å) et la présence d'un Cl⁻ pontant et d'un Cl⁻ exclusivement attribué à un Co. Malgré des géométries similaires, l'intervalle des densités de spin observé est assez étendu ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 0,0 à 1,10) suggérant des structures électroniques diverses allant d'une structure Co(I)-Co(I) à des dimères à valence mixte présentant des structures plutôt Co(II)-Co(0) ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ attendu entre 1,24 et 1,57). En accord avec les observations précédentes, la position des Cl⁻ par rapport aux Co n'explique pas ces différentes structures électroniques.

Les $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ ainsi calculés suggèrent un transfert électronique partiel et croissant du dimère **II** au dimère **VI** (de 0,17 à 1,10 Figure 5.12). Concernant le dimère **V**, le Co coordonné uniquement à des PH_3 présente un densité de spin de 1,34 (Co de droite Figure 5.12) in-

termédiaire entre celle calculé pour un Co(0) et un Co(I) (1,09 pour $\text{Co}(\text{PH}_3)_3$ et 1,79 pour $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$, Tableau 4.7). En revanche, celle du Co coordiné uniquement à des ligands NH_3 de 2,30 est intermédiaire entre celle d'un Co(I) et d'un Co(II) (1,90 pour $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_3$ et 2,66 pour $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3$, Tableau 4.7). La structure électronique de ce dimère est donc intermédiaire entre celle d'un Co(I)-Co(I) et celle d'un Co(II)-Co(0) et présente un transfert électronique partiel entre les Co.

Le dimère **I**, ayant une structure électronique Co(I)-Co(I), présente une répartition symétrique des ligands L entre les Co avec deux PH_3 et un NH_3 sur chaque Co. Du dimère **II** au dimère **VI**, où le transfert électronique est croissant, cette répartition devient de plus en plus asymétrique. Dans les dimères **V** et **VI**, le Co ayant une structure électronique proche d'un Co(0) est celui coordonné aux ligands phosphine (Co de droite, dimère **VI**, Figure 5.12) et le Co ayant une structure électronique proche d'un Co(II) est coordonné aux ligands amine (Co de gauche, dimère **VI**, Figure 5.12). La nature des ligands coordonnés aux Co en fonction de leur état d'oxydation est donc analogue à celle observée dans le cas des monomères où le Co(II) était stabilisé par des ligands NH_3 et le Co(0) par des ligands PH_3 .

La position des ligands Cl^- n'est donc pas responsable des structures électroniques observées, mais la répartition des ligands phosphine et amine semble jouer un rôle important. Il semble en effet que la coordination différenciée des ligands NH_3 à un Co et des ligands PH_3 à l'autre Co permet d'obtenir une espèce à valence mixte ayant une structure électronique se rapprochant d'un dimère Co(II)-Co(0). Ces dimères présentent donc un transfert électronique partiel entre les Co. Ces structures n'ont, en revanche, pas pu être obtenues dans le cas des dimères de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_6$ ou $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_6$ bien que les géométries initiales ou finales soient très similaires.

5.5.2 Echange de densité de spin métal-ligand

Il s'agit maintenant de vérifier que le caractère Co(0)-Co(II) des dimères n'est pas dû à un transfert de densité entre les ligands et les Co. Pour cela, les densités de spin des groupements amine, phosphine et Cl^- du dimère **I**, totalement Co(I)-Co(I), et des dimères **II** à **VI** sont relevées et comparées. Sachant que les ligands sont tous diamagnétiques, leurs densités de spin doivent être nulles. Les calculs étant réalisés dans le formalisme U , les densités de spin des ligands peuvent être non nulles si une partie de la densité de spin a été transférée des ligands vers le métal ou inversement. Les valeurs relevées pour les groupements PH_3 et NH_3 et Cl^- sont significativement faibles et confirment que

le caractère diamagnétique des ligands est préservé dans l'ensemble des dimères **I** à **VI**. A titre d'exemple, les valeurs des densités de spin calculées pour les ligands des dimères **I** et **VI**, présentant des structures électroniques très différentes, sont données ci-après (Figure 5.4). De façon générale, les densités de spin observées sont plus faibles pour les ligands amine (valeurs comprises entre 0,002 et 0,041) que pour les ligands phosphine et les Cl^- (valeurs comprises entre 0,024 et 0,077). Les densités de spin sur les groupements NH_3 , PH_3 et Cl^- sont non significatives comparées à la variation de densité de spin observée entre les Co du dimère **VI**.

TABLEAU 5.4 – Densités de spin de Mulliken des ligands pour les dimères **I** et **VI**. Pour les quatre ligands PH_3 , les moyennes ainsi que les extrema sont donnés. Concernant les Cl^- , les deux valeurs sont reportées. Pour les ligands NH_3 , les valeurs extrêmes sont arrondies au centième et sont équivalentes entre elles (les valeurs des extrema ne sont donc pas données).

Dimères	$\rho_{spin}^{Mulliken}(\text{Cl})$	$\rho_{spin}^{Mulliken}(\text{NH}_3)$	$\rho_{spin}^{Mulliken}(\text{PH}_3)$
I	0,048 - 0,055	0,002	0,048 (0,032 - 0,068)
VI	0,070 - 0,077	0,009	0,060 (0,052 - 0,066)

Ces résultats révèlent que le passage d'une structure électronique Co(I)-Co(I), pour le dimère **I**, à une structure Co(II)-Co(0), pour le dimère **VI**, n'est pas dû à un transfert de spin entre les ligands et les centres métalliques.

Les différences de densités de spin observées entre les atomes de Cobalt au sein du dimère **VI**, ne proviennent donc pas d'un échange de densité de spin entre les Co et leurs ligands. Ceci est cohérent avec le caractère « innocent » des ligands phosphine et amine. Ces résultats laissent ainsi penser qu'il s'agit bien d'un transfert électronique entre les atomes de Co.

5.5.3 Approfondissement méthodologique

Dans cette partie, l'objectif est d'évaluer l'influence du choix de la méthodologie sur la structure électronique des dimères **I** à **VI**. Pour cela, l'impact du choix de la fonctionnelle sur la répartition de la densité électronique dans ces dimères est d'abord discuté. Ensuite la sensibilité de l'état d'oxydation des Co aux différents outils d'analyse et aux descripteurs utilisés est évaluée.

Cas extrêmes de sur-délocalisation et sur-localisation des électrons

Dans la première partie de ce manuscrit, l'effet d'une augmentation de la contribu-

tion HF pour une fonctionnelle sur la localisation des électrons a déjà été mentionné. Plus particulièrement, il a été reporté que le formalisme HF conduit à une surlocalisation des électrons et inversement pour le formalisme *LDA*. La question est donc de savoir si le caractère intermédiaire des structures électroniques est conservé en suivant ces deux méthodes ou en changeant de fonctionnelle.

Les valeurs des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ ont été calculées après un SP dans les formalismes HF et *LDA* à partir des géométries optimisées pour les dimères **I** à **VI** (Tableau 5.5).

TABLEAU 5.5 – Valeurs du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ obtenues pour les dimères **I** à **VI** en fonction de différents niveaux de calcul. Les valeurs obtenues dans la méthodologie standard sont également rappelées. Concernant le dimère **III**, le SP HF n'a pas convergé (N.C).

	I	II	III	IV	V	VI
SP HF	0,04	0,00	N.C	1,06	0,99	1,29
Opt. <i>DFT</i>	0,00	0,17	0,38	0,48	0,92	1,10
SP <i>LDA</i>	0,17	0,46	0,67	0,75	1,05	1,11

Une sur-localisation des électrons sur les atomes doit conduire à une diminution du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ et inversement si les électrons sont sur-délocalisés. Les calculs SP *LDA* conduisent à des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ globalement plus élevés. L'écart avec les valeurs calculées après l'optimisation en *DFT* diminue lorsque le caractère Co(II)-Co(0) augmente (écart de 0,29 pour le dimère **I** et 0,001 pour le dimère **VI**). Les calculs SP avec le formalisme HF conduisent quant à eux à des valeurs de $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ plus faibles pour les dimères **I** et **II** mais à des valeurs plus élevées pour les dimères **IV** à **VI**. Pour ce formalisme, les dimères ayant une structure électronique Co(I)-Co(I) ne présentent pas les mêmes résultats que ceux ayant une structure plutôt Co(II)-Co(I). Une explication possible à ces résultats est que la densité de spin délocalisée sur les Cl⁻ est en partie relocalisée sur les Cobalt avec un calcul HF. Dans le cas du dimère **VI**, par exemple, seule la densité de spin sur le Co(II) du dimère **VI** varie significativement (Tableau 5.6). Les densités de spin sur les Cl⁻, qui étaient d'environ 0,07 avec la méthodologie standard, sont de 0,04 avec un calcul SP dans le formalisme HF.

TABLEAU 5.6 – Densités de spin de Mulliken des ligands et des Co pour le dimère **VI**.

	$\rho_{spin}^{Mulliken}(Co)$	$\rho_{spin}^{Mulliken}(Co)$	$\rho_{spin}^{Mulliken}(Cl)$	$\rho_{spin}^{Mulliken}(NH_3)$
VI-DFT	2,34	1,24	0,070 - 0,077	0,009
VI-HF	2,49	1,20	0,040 - 0,043	0,005

Ces résultats suggèrent donc que la répartition de la densité de spin, et ainsi les valeurs des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$, dépendent de la méthode utilisée. Le caractère intermédiaire des structures électroniques des dimères **IV** à **VI** est cependant conservé lors des calculs SP avec les méthodes HF et LDA.

Influence de la variation de la fonctionnelle : SP

La dépendance des structures électroniques obtenues en fonction de la nature de la fonctionnelle utilisée est maintenant évaluée selon la même méthodologie. Les $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ des dimères **I** à **VI** sont présentés ci-après (Figure 5.13). Un tableau est également fourni pour rappeler le type de fonctionnelle ainsi que leurs contributions HF respectives.

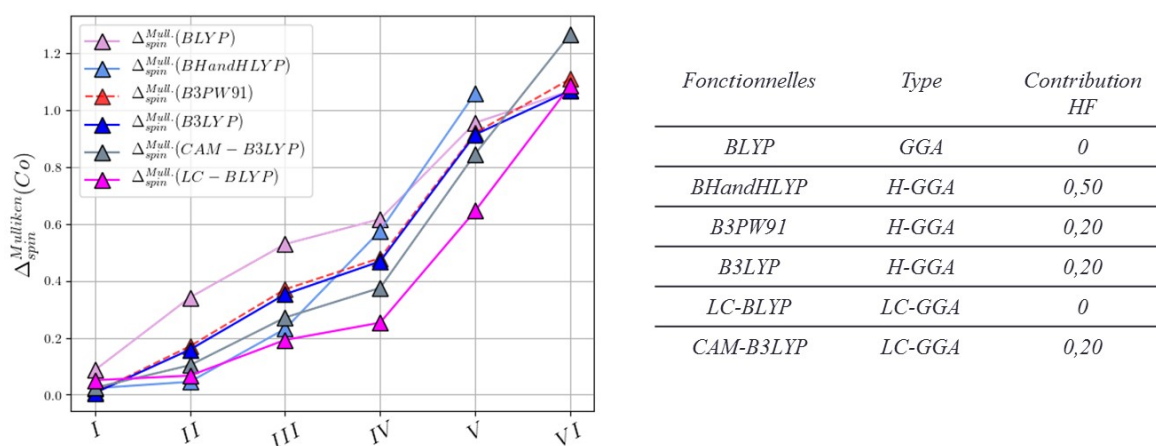


FIGURE 5.13 – influence de la fonctionnelle sur la structure électronique des dimères de Cobalt et en particulier sur la valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ pour les dimères **I** à **VI**.

L'ordre relatif croissant des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ des dimères **I** à **VI** est globalement conservée pour l'ensemble des fonctionnelles. Le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ calculé pour le dimère **II** présente la plus grande sensibilité à la fonctionnelle. A l'opposé, toutes les fonctionnelles donnent des résultats similaires pour le dimère **VI** qui présente les écarts les plus faibles.

En conclusion la délocalisation des électrons est quantitativement dépendante de l'expression et du type de fonctionnelles employées mais pas qualitativement. En effet, le transfert de densité de spin reste nul pour le dimère **I**, partiel pour les dimères **II** à **VI**, et plus important dans le cas des dimères **V** et **VI**. Ce dernier est bien un dimère à valence mixte intermédiaire, plus proche d'une structure Co(II)-Co(0) avec les différentes méthodologies dans ce travail.

Influence de la variation de la fonctionnelle : optimisation de géométrie

Il est par ailleurs intéressant de noter qu'une optimisation de géométrie avec la fonctionnelle CAM-B3LYP conduit à une géométrie très similaire pour le dimère **VI** et légèrement différente pour le dimère **I** (Figure 5.14). En effet, la géométrie optimisée du dimère **I** présente une distance Co-Co fortement allongée et plutôt deux Cl pontants, avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. La distance Co-Co passe de 2,72 Å à 3,71 Å.

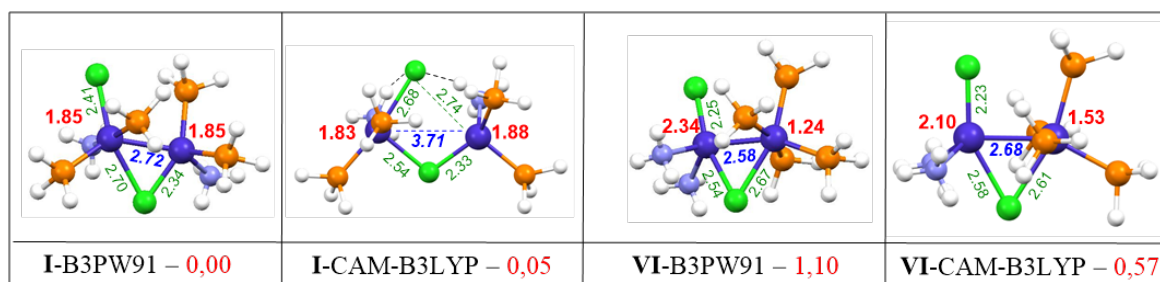


FIGURE 5.14 – influence de la fonctionnelle sur la structure électronique des dimères de Cobalt et en particulier sur la valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ pour les dimères **I** à **VI**.

Concernant le dimère **VI**, la géométrie est peu modifiée et uniquement la distance Co-Co est significativement augmentée (celle-ci passe 2,58 Å à 2,68 Å). En revanche, la structure électronique du dimère **VI** est modifiée puisque le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est plus faible avec la fonctionnelle CAM-B3LYP (0,57 au lieu de 1,10).

Les structures électroniques Co(I)-Co(I) et intermédiaire, observées dans le cas des dimères **I** et **VI**, sont globalement conservées. L'optimisation de géométrie du dimère **VI** avec la fonctionnelle CAM-B3LYP conduit sensiblement à la même géométrie optimisée qu'avec la méthode « standard » mais à un $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ plus faible.

Descripteurs de l'état d'oxydation des Co

Il apparaît maintenant important d'évaluer la sensibilité du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ au choix de l'outil d'analyse. Pour cela, différentes méthodes décrites dans la première partie de ce manuscrit (voir partie 2.3) sont considérées. Les structures électroniques des dimères **I** à **VI** sont maintenant décrites, par le calcul des différences entre les Co selon une analyse *NPA* ou *QTAIM* (descripteurs notés $\Delta_{charges}^{NPA}$ et Δ_{pop}^{QTAIM}). Les descripteurs du transfert électronique sont calculés selon les équations 5.5 et 5.6, par analogie avec le calcul du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ (Figure 5.15).

$$\Delta_{charges}^{NPA} = |charges^{NPA}(Co_1) - charges^{NPA}(Co_2)| \quad (5.5)$$

La population électronique du bassin atomique *AIM* est notée « pop ».

$$\Delta_{pop}^{QTAIM} = | pop^{QTAIM}(Co_1) - pop^{QTAIM}(Co_2) | \quad (5.6)$$

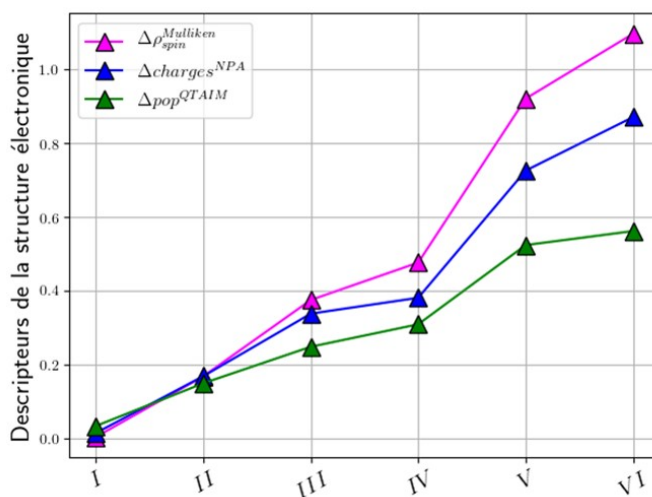


FIGURE 5.15 – Différents descripteurs de la structure électronique des Co au sein des dimères I à VI.

Les différents descripteurs montrent une tendance similaire pour les dimères I à VI. Il y a bien dans tous les cas, une augmentation des différences entre les deux Co du dimère I (où les valeurs des descripteurs sont nulles) au dimère VI. Si ces descripteurs rendent compte du transfert électronique entre les Co, les analyses *NPA* et *AIM* conduisent *a priori* à des transferts plus faibles. Il est cependant nécessaire de comparer ces valeurs aux valeurs de références calculées pour des monomères. Pour cela, le cas du dimère VI est examiné (Tableau 5.7). La valeur de référence doit être calculée avec les mêmes ligands. Elle correspond donc à l'écart de charges (ou populations) entre les monomères $CoCl_2(NH_3)_2$ et $Co(PH_3)_4$ en accord la sphère de coordination du dimère VI.

TABLEAU 5.7 – Comparaison entre les valeurs des descripteurs $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$, $\Delta_{charges}^{NPA}$ et Δ_{pop}^{QTAIM} , notées X_2 pour le dimère VI et X_1 pour les valeurs entre les monomères $CoCl_2(NH_3)_2$ et $Co(PH_3)_4$. Le pourcentage X_1/X_2 est également calculé pour rendre compte de la différence entre la structure électronique des Co du dimère et ceux des monomères.

	X_1 : Monomères	X_2 : Dimère VI	X_1/X_2 (%)
$\Delta\rho_{spin}^{Mull}$	1,75	1,10	63%
$\Delta_{charges}^{NPA}$	1,36	0,87	64%
Δ_{pop}^{QTAIM}	0,70	0,56	80%

Les tendances observées pour ces dimères, avec les trois outils d'analyse, sont ainsi cohérentes avec les valeurs calculées pour les monomères. Dans le cas de l'analyse QTAIM, où le Δ_{pop}^{QTAIM} suggérait le transfert électronique le plus faible au sein du dimère **VI**, la structure électronique des Co du dimère est finalement très proche de celle des Co(II) et Co(0) des monomères (Tableau 5.7). Le dimère **VI** présente donc une structure électronique Co(II)-Co(0), proche des produits monomériques de la dismutation, indépendamment de l'outil d'analyse et du descripteur utilisé. Il n'est en effet pas surprenant de ne pas retrouver exactement les mêmes valeurs entre les Co des monomères et ceux du dimère.

Le caractère intermédiaire des structures électroniques des dimères **I** à **VI**, allant d'une structure Co(I)-Co(I) à Co(II)-Co(0), est donc confirmé indépendamment de l'outil d'analyse et du descripteur utilisé. Ces résultats confirment aussi que le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est un descripteur assez représentatif de la structure électronique des dimères de Cobalt.

5.5.4 Analyse de la liaison Co-Co

Afin de mieux comprendre la nature de l'interaction métal-métal dans les espèces **I** à **VI**, présentant des structures électroniques assez variées, une analyse topologique des interactions Co-Co est entreprise. L'analyse de la fonction ELF est réalisée et révèle l'existence d'un bassin de valence $V(\text{Co},\text{Co})$ di-synaptique pour les dimères **II** à **VI**. Concernant le dimère **I**, aucun attracteur au point critique de la fonction n'est repéré entre les Co. Les populations électroniques intégrées dans ces bassins sont reportées Tableau 5.8. Elles sont comprises entre 0,40e pour le dimère **I** et 0,68e pour le dimère **V**. A titre de comparaison, un calcul ELF est réalisé sur l'isomère de symétrie D3d du dimère Co(0)-Co(0), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Dans ce cas, le bassin de valence disynaptique $V(\text{Co},\text{Co})$ présente une population de 0,55e comparable à celles calculées pour les dimères **II** à **VI**. Afin d'évaluer la polarité de la liaison Co-Co, l'indice de polarité p_{xv} a également été calculé en suivant le même raisonnement que dans le cas de la liaison Co-Cl (voir partie 5.4.4 équation 5.3). Ces indices varient entre 0,03 et 0,27 et diminuent globalement lorsque la population électronique du bassin $V(\text{Co},\text{Co})$ augmente. Les dimères **V** et **VI** présentent les populations les plus élevées et les indices de liaisons les plus faibles suggérant que les deux Co participent de façon équivalente à la liaison en apportant chacun environ 0,3e.

TABLEAU 5.8 – Populations électroniques intégrées au sein des bassins V(Co,Co) des dimères II à VI et indice de polarité p_{xv} correspondant.

	II	III	IV	V	VI
pop.	0,40	0,44	0,59	0,68	0,65
p_{xv}	0,23	0,27	0,25	0,10	0,03

A titre d'exemple, la représentation de l'isosurface de ce bassin V(Co,Co) est fournie dans le cas du dimère VI (Figure 5.16).

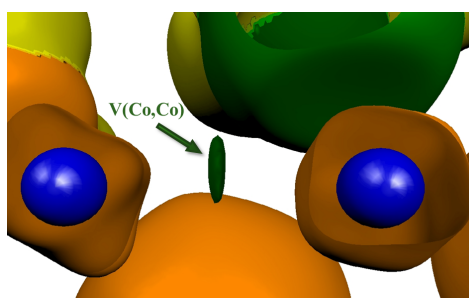


FIGURE 5.16 – Représentation de l'isosurface des domaines de la fonction ELF pour les bassins V(Co,Co) observés dans le cas des dimères II à VI. Cette représentation est réalisée dans le cas du dimère VI et le cutoff est de 0,4. Les atomes de Cobalt sont représentés en bleu et les bassins de liaison en vert.

Les populations électroniques des bassins V(Co,Co) des dimères I à VI sont maintenant représentées en fonction des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ (Figure 5.17).

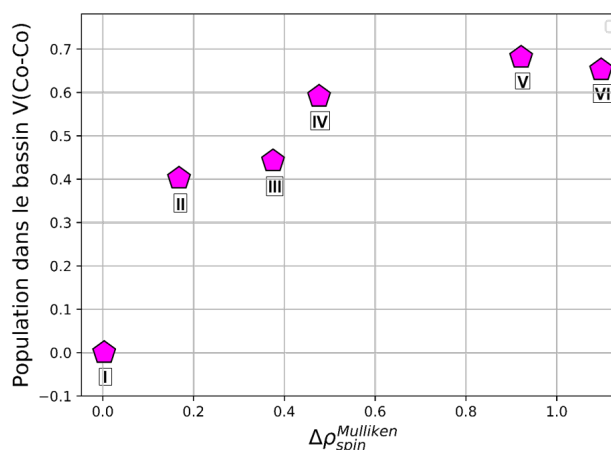


FIGURE 5.17 – Populations électroniques intégrées dans les bassins de valence V(Co,Co) des dimères I à VI en fonction de la valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$. Une population électronique nulle, rencontrée uniquement dans le cas du dimère I, correspond à l'absence de bassin V(Co,Co).

Il apparaît alors que la population au sein des bassins V(Co,Co) augmente globalement lorsque le caractère Co(II)-Co(0) des dimères augmente. Dans le cas du dimère **I**, le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est nul et il n'y a pas de bassin de valence entre les Co. A l'inverse, dans le cas des dimères **V** et **VI**, le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est maximal et la population électronique dans le bassin V(Co,Co) l'est également ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 0,92e et 1,10e pour des populations de 0,68e et 0,65e). Les indices de polarité de la liaison Co-Co, calculés pour les dimères **V** et **VI**, révélaient par ailleurs une contribution équivalente des deux Co au bassin V(Co,Co) (Tableau 5.8). Ce résultat suggère que la forte asymétrie de répartition de la densité électronique observée pour ces dimères ne provient pas d'une participation asymétrique des Co au bassin V(Co,Co).

Par ailleurs, la représentation de la densité de spin au sein du dimère **VI** révèle également l'existence d'un bassin de spin β entre les centres métalliques. En revanche, cette densité de spin n'est pas observée dans le cas du dimère **I** (Figure 5.18).

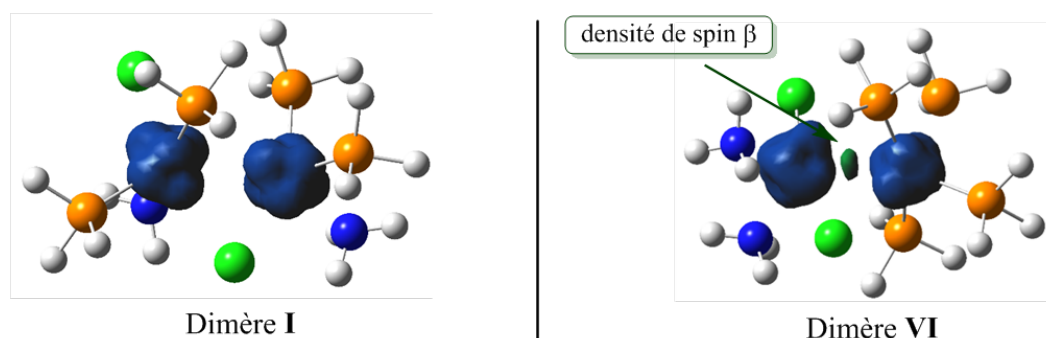


FIGURE 5.18 – Représentation de la densité de spin des dimères **I** et **VI**. La densité de spin β est en vert et celle de spin α est en bleu.

Une population électronique plus importante est observée dans les bassins V(Co,Co) lorsque le caractère Co(II)-Co(0) augmente. Ce caractère n'est par ailleurs pas dû à une participation asymétrique des Co à la liaison Co-Co puisque celle-ci est très peu polarisée. Le transfert électronique partiel pourrait ainsi être complété dans le cas des dimères **V** et **VI** si les électrons présents dans le bassin Co-Co étaient relocalisés sur un seul Co (*i.e.* le Co(0)) lors d'une rupture hétérolytique de la liaison Co-Co, par exemple.

5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été possible de localiser des dimères de Cobalt présentant des structures électroniques et des géométries variées. Les dimères de Cobalt présentant uniquement des ligands phosphine ou amine dans leur sphère de coordination (P-dimères et N-dimères) présentent des structures électroniques plutôt Co(I)-Co(I) correspondant à des réactifs possibles de la réaction de dismutation. En revanche, les dimères présentant les ligands phosphine et amine dans leur sphère de coordination présentent des structures électroniques allant du Co(I)-Co(I) au Co(II)-Co(0) suggérant un transfert électronique partiel entre les centres métalliques. Pour l'ensemble de ces dimères, la position des ligands Cl⁻ par rapport aux Co n'est pas l'élément déterminant l'état d'oxydation de ces derniers.

Ces résultats suggèrent que l'halogène n'est probablement pas l'acteur majeur du transfert électronique mais que l'asymétrie des sphères de coordination des Co joue en revanche un rôle dans ce dernier.

Il apparaît, en accord avec les observations faites pour les monomères, qu'une structure électronique plutôt Co(II)-Co(0) est observée lorsque le Co(II) est coordonné à des ligands amine et le Co(0) à des ligands phosphine. Cette observation, mise en perspective des énergies de dismutation calculées pour les monomères, suggère qu'une structure électronique Co(II)-Co(0) et donc un transfert électronique est possible au sein d'une espèce dimérique si les centres métalliques sont stabilisés par une sphère de coordination qui correspond à leur état d'oxydation (*i.e.* NH₃ pour Co(II) et PH₃ pour Co(0)).

Chapitre 6

Vers un mécanisme

Dans ce chapitre, l'objectif est maintenant de proposer un mécanisme du transfert électronique au sein d'espèces bimétalliques de Cobalt. Pour cela, l'étude de la structure électronique réalisée sur l'ensemble des dimères précédents est généralisée à un plus large ensemble de dimères. Les conclusions sur le comportement de coordination des Co et les structures électroniques Co(I)-Co(I) ou Co(II)-Co(0) des dimères seront ensuite utilisées afin de proposer un mécanisme du transfert électronique permettant de réaliser une étude thermodynamique et cinétique de la dismutation.

6.1 Structures électroniques des dimères : généralisation

La structure électronique de l'ensemble des trente dimères obtenus, présentant une formule $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_n(\text{PH}_3)_{6-n}$, est maintenant étudiée. Ces dimères présentent des motifs de coordination Co-Cl et des géométries variées. Cependant et afin de comparer ce qui peut l'être, le nombre de ligands L coordonné à chaque Co est équivalent au sein de ces structures (trois ligands L sur chaque Co). De ce fait, l'asymétrie des sphères de coordination des Co provient essentiellement de la nature des ligands L et non du nombre de coordination. Le dimère **VI** n'est donc pas représenté. Les géométries optimisées de l'ensemble de ces dimères ont été présentées dans le chapitre précédent ou sont fournies en annexe (Figure A.3). Les valeurs des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ calculées pour l'ensemble de ces dimères en fonction du nombre de ligands NH_3 sont présentées (Figure 6.1).

L'analyse de la Figure 6.1 révèle que si l'asymétrie de coordination entre les Co est faible, pour un nombre de NH_3 petit (0 ou 1) ou grand (5 ou 6), les valeurs de $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ le sont également. Pour ces nombres n (*i.e.* 0,1,5 et 6), la valeur maximale de 0,40 est observée pour dans le cas du dimère **N.V** présenté précédemment (Figure 5.10). Ces résultats sont

en accord avec des structures électroniques Co(I)-Co(I) observées dans le cas des dimères présentant une faible majoritairement un seul type de ligand L.

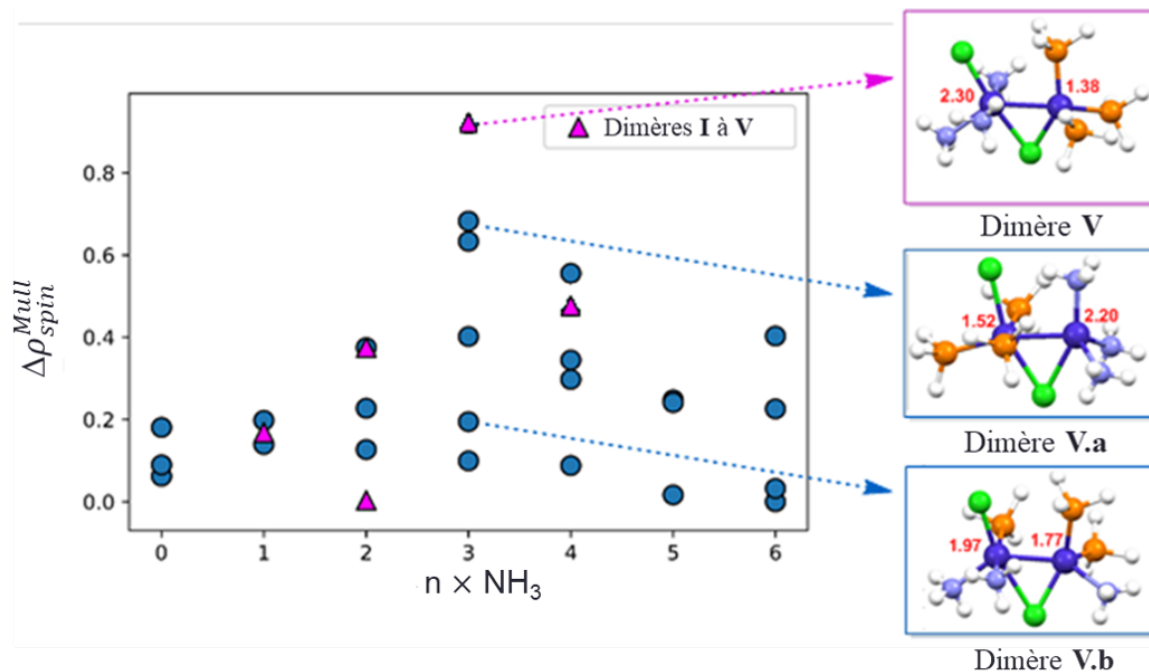


FIGURE 6.1 – Représentation des $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ pour un ensemble de dimères, de formule $CoCl_2(NH_3)_n(PH_3)_{6-n}$, en fonction du nombre n de NH_3 . Les dimères I à V sont également inclus (en rose).

Parmi cet ensemble de dimères, trois dimères présentant trois NH_3 et trois PH_3 et diverses structures électroniques ont été représentés (Figure 6.1). Le dimères V à déjà été présenté précédemment et les deux autres sont notés **V.a** et **V.b**. Les structures électroniques de ces dimères vont d'une structure Co(I)-Co(I), pour le dimère **V.b**, à une structure plutôt Co(II)-Co(0) pour le dimère **V**. En accord avec les observations faites pour les dimères I à VI, le dimère **V.b** présente une répartition plus symétrique que le dimère **V**. Le dimère **V.a**, présente une répartition des ligands NH_3 et PH_3 inversée par rapport au dimère **V** et un motif Co-Cl similaire. L'angle Cl-Co-Cl est cependant fortement diminué ($111,8^\circ$ et $172,4^\circ$ respectivement dans les dimères **V.a** et **V**), probablement dû à la formation d'une liaison hydrogène entre le Cl^- non pontant et le ligand NH_3 dans le dimère **V.a**. Il est très intéressant de noter ici que cette inversion des ligands amine et phosphine s'accompagne d'une inversion du caractère plutôt Co(II) ou Co(0) des centres métalliques. Le Co de droite, coordiné aux ligands NH_3 dans le dimère **V.a**, présente en conséquence une densité de spin plus proche d'un Co(II) alors que celle du Co de gauche, coordiné aux ligands PH_3 , est plus proche d'un Co(0). Cette inversion de la structure électronique peut donc être attribuée à l'inversion de la position des ligands mais pas à un changement de

position du Cl^- non pontant. En effet, celui-ci peut être attribué au Co de gauche dans les deux dimères et ce Co présente bien une structure électronique Co(II) dans le cas du dimère **V** mais une structure Co(0) dans le cas du dimère **V.a**.

Ces trois structures permettent ainsi de mieux appréhender les possibilités de généralisation des conclusions précédentes. Elles confirment en effet que la position des Cl^- n'est pas le facteur déterminant l'état d'oxydation des Co mais que c'est la coordination des centres métalliques à des ligands amine ou phosphine qui le détermine. La position des Cl^- semble tout de même jouer un rôle sur la valeur de la densité de spin de chaque Co et donc sur le transfert électronique. En effet, le Co(II) du dimère **V.a** présente une densité de spin plus faible que celui du dimère **V** suggérant qu'il présente une structure électronique plus intermédiaire entre un Co(I) et un Co(II) . De même, le Co(0) du dimère **V.a** présente une structure électronique plus intermédiaire que le Co(0) du dimère **V**.

L'obtention de dimères présentant un transfert électronique partiel est confirmée pour un plus grand ensemble. Ce transfert est rendu possible par une répartition asymétrique des ligands L correspondant à des ligands amine coordonnés à un Co et des ligands phosphine à l'autre. En accord avec la théorie HSAB, la coordination de ligands NH_3 conduit une structure électronique proche d'un Co(II) alors que la coordination des ligands PH_3 conduit à une structure électronique proche d'un Co(0) .

6.2 Mécanisme de dismutation

Des dimères, présentant des structures électroniques Co(II)-Co(0) , ont donc pu être obtenus si des ligands amine sont coordonnés au Co(II) et des ligands phosphine au Co(0) . Il s'agit maintenant de caractériser énergétiquement ces espèces et de déterminer si elles peuvent être obtenues à partir d'un dimère totalement Co(I)-Co(I) selon un profil thermodynamiquement et cinétiquement possible.

6.2.1 Profil énergétique du dimère I au dimère VI

L'impact de la répartition des ligands sur la structure électronique des dimères est maintenant quantifié énergétiquement. Pour cela, un mécanisme d'échange de ligands entre les Co à partir du dimère **I** et pour aller jusqu'au dimère **VI** est proposé (Figure 6.2). Ce mécanisme peut être mis en perspective de la réaction de dismutation 4.6, qui présentait une énergie de $2,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, en impliquant les réactifs et produits monomériques

de cette équation bilan. Le mécanisme ainsi proposé est un mécanisme multi-étapes, au cours duquel le transfert électronique est assisté par ces échanges de ligands entre les atomes de Cobalt. Plus précisément, ce mécanisme peut être divisé en quatre étapes impliquant des espèces dimériques. Les trois premières étapes impliquent (i) le transfert d'un ligand PH_3 , (ii) le transfert d'un ligand NH_3 puis (iii) le transfert d'un ligand PH_3 divisé en deux sous étapes. Enfin, la quatrième étape correspond au transfert du ligand Cl^- pontant. Ces étapes sont quasiment athermiques et présentent des énergies d'activation faibles. En effet, un état de transition a pu être localisé pour chaque étape et l'énergie d'activation la plus importante est de $8,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le passage des espèces monomériques aux espèces dimériques n'a en revanche pas pu être étudié d'un point de vue cinétique car aucun état de transition impliquant la formation ou la rupture de l'interaction Co-Co n'a pu être localisé.

Compte tenu de la complexité de la Figure 6.2, chaque étape du mécanisme est détaillée séparément dans les paragraphes suivants. Afin de distinguer les atomes Cobalt, une annotation est ajoutée et permet de définir le Co_α comme le « futur » Co(II) et le Co_β comme le « futur » Co(0). Pour rappel, le fil directeur de ce mécanisme est le transfert de ligand d'un Co à l'autre afin d'avoir uniquement des ligands NH_3 sur le Co_α (futur Co(II)) et uniquement des ligands PH_3 sur le Co_β (futur Co(0)).

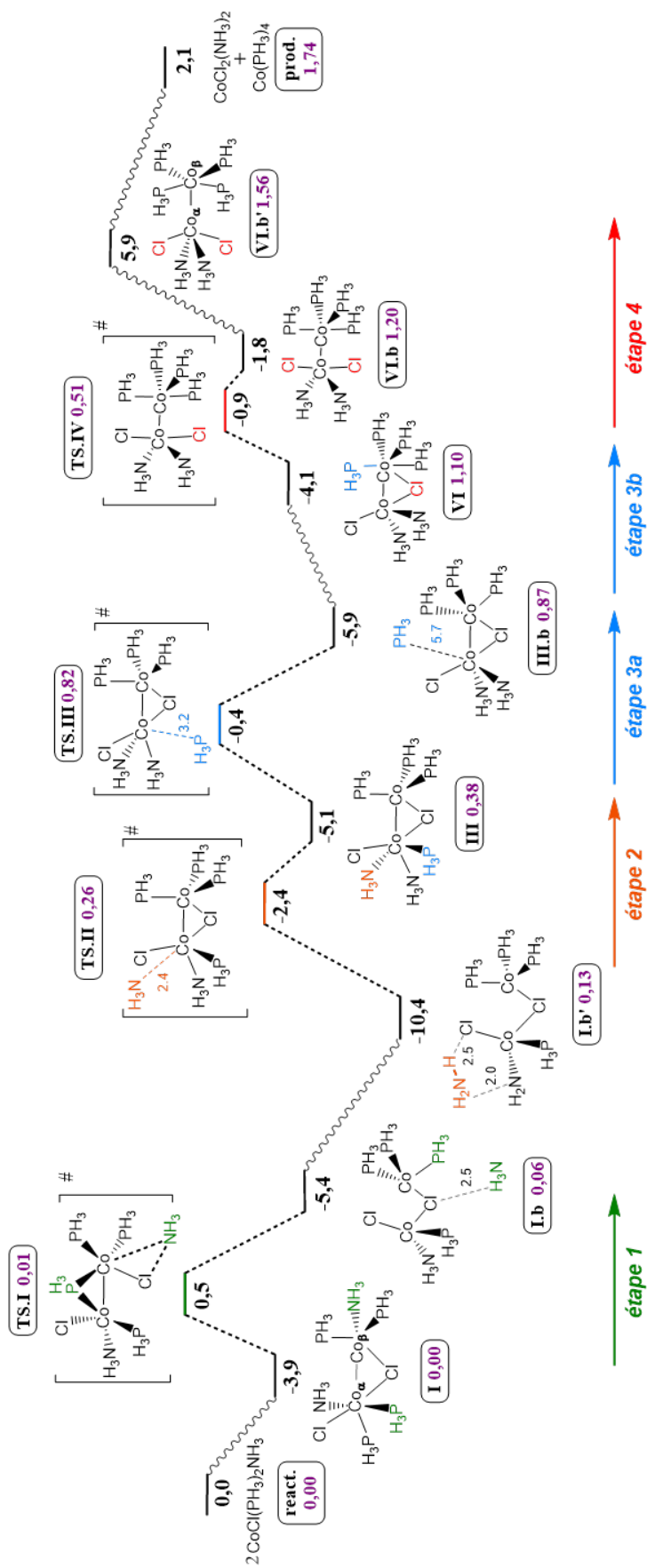


FIGURE 6.2 – Mécanisme de la réaction de dismutation avec un transfert progressif de densité électronique d'un Co à l'autre et impliquant des dimères de Cobalt quintuplet. Les énergies relatives sont calculées par rapport à l'énergie des deux monomères $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$ (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est fournie pour chaque espèce (en violet à côté du nom).

Transfert d'un ligand PH_3 de Co_α à Co_β : première étape

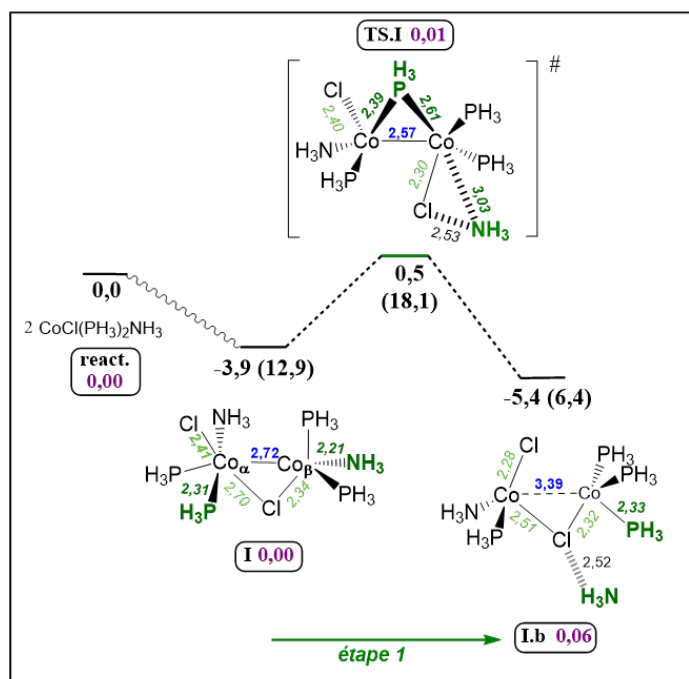


FIGURE 6.3 – Dimérisation et étape 1 du mécanisme de dismutation. Les énergies relatives (et enthalpies libres entre parenthèses) sont calculées par rapport à l'énergie de deux monomères $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$ (en kcal·mol⁻¹). La valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est fournie pour chaque espèce (en violet à côté du nom).

Une étape préliminaire de dimérisation à partir des monomères $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)$ est nécessaire pour former le dimère **I**. Cette dimérisation est quasi-athermique et endergonique du fait de la contribution entropique défavorable inhérente à une réaction associative ($\Delta E_{dim} = -3,9$ kcal·mol⁻¹ et $\Delta G_{dim} = 12,9$ kcal·mol⁻¹). L'étape suivante, notée étape 1, implique le transfert d'un ligand phosphine du Co_α vers le Co_β . Ce transfert se fait en une seule étape via la formation d'un état de transition présentant un groupement PH_3 pontant et nécessitant une faible énergie d'activation ($\Delta E^a = 4,4$ kcal·mol⁻¹). Le transfert de ce groupement PH_3 est aussi associé à la décoordination du ligand amine coordonné au Co_β . Cette étape est quasi-athermique et exergonique due à la contribution entropiquement favorable de la décoordination de ce groupement amine ($\Delta E_1 = -1,5$ kcal·mol⁻¹ et $\Delta G_1 = -6,5$ kcal·mol⁻¹). Dans le dimère **I.b**, le groupement NH_3 qui n'est plus coordonné au Co_β reste cependant, dans la sphère externe, en interaction faible avec le dimère via la formation d'une liaison hydrogène stabilisante avec le Cl^- pontant.

Coordination d'un ligand NH_3 de sphère externe à Co_α : deuxième étape

Le dimère **I.b** alors formé, après l'étape 1, peut évoluer vers le dimère **I.b'** lors d'une

isomérisation impliquant le changement de position du groupement NH_3 présent dans la sphère externe du dimère. Ce dernier est alors en interaction avec le Cl pontant dans le dimère **I.b** et avec avec le Cl terminal dans le dimère **I.b'**. Ce groupement NH_3 peut ensuite se recoordiner au centre métallique Co_α lors de l'étape 2 conduisant ainsi à la formation du dimère **III** (Figure 6.4). La recoordination du NH_3 conduit à la diminution de la distance Co-Co qui passe de 3,16 Å dans le dimère **I.b'** à 2,60 Å dans le dimère **III**. Cette recoordination se traduit par un raccourcissement de la distance $\text{Co}_\alpha\text{-NH}_3$ qui passe de 2,59 Å dans l'état de transition à 2,16 Å dans le dimère **III** (les deux distances $\text{Co}_\alpha\text{-NH}_3$ sont de 2,16 Å dans ce dimère). Cette étape 2 s'accompagne, par ailleurs, d'une augmentation du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 0,13, pour le dimère **I.b'**, à 0,38 pour le dimère **III**. L'état de transition présente un $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ intermédiaire de 0,26.

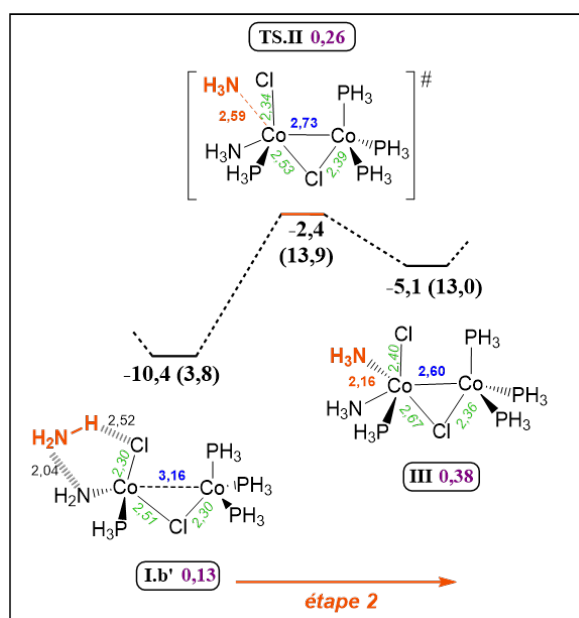


FIGURE 6.4 – Étape 2 du mécanisme de la dismutation. Les énergies relatives (et enthalpies libres entre parenthèses), calculées par rapport à l'énergie de deux monomères $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$, sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est fournie pour chaque espèce (en violet à côté du nom).

Cette étape est légèrement endothermique et endergonique ($\Delta E_2 = 5,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_2 = 9,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et nécessite une énergie d'activation d'environ $8,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Étape d'isomérisation intermédiaire : entre la première et la deuxième étape

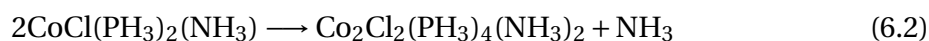
Un regard critique concernant l'évaluation des énergies associées aux étapes 1 et 2, peut être apporté par une étude plus approfondie de la réaction d'isomérisation observée entre les dimères **I.b** et **I.b'**. Plus particulièrement, cette étude se traduit par une réévaluation de l'énergie de ces espèces. Le passage du dimère **I.b** au dimère **I.b'** se fait en

effet par une réaction d'isomérisation exothermique ($\Delta E_{iso} = -5,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), correspondant à un changement de position du groupement NH_3 présent dans la sphère externe de coordination des Cobalt. La différence d'énergie entre ces deux structures peut être justifiée par le nombre de liaisons hydrogène stabilisantes présentes dans ces espèces. En effet alors que le dimère **I.b'** présente deux liaisons hydrogène, le dimère **I.b** n'en présente qu'une seule. Ces interactions stabilisantes conduisent à une sur-évaluation de l'écart d'énergie entre les dimères **I.b** et **I.b'** par rapport aux autres dimères du mécanisme. Cette stabilisation artificielle des dimères **I.b** et **I.b'** peut être rapidement évaluée en effectuant une nouvelle optimisation de géométrie mais sans le groupement NH_3 présent dans la sphère externe des complexes. L'énergie associée à la formation de liaisons hydrogène entre le groupement amine de la couche externe et les ligands peut ainsi être évaluée en considérant l'équation bilan 6.1.



Ces énergies correspondent approximativement à la formation d'une liaison hydrogène, dans le cas du dimère **I.b**, et de deux liaisons hydrogène, dans la cas du dimère **I.b'**. Ce raisonnement est possible car les géométries optimisées des dimères **I.b** et **I.b'** en présence ou en absence du NH_3 de la couche externe sont quasiment identiques. Les résultats permettent d'évaluer la stabilisation énergétique apportée par la formation d'une liaison hydrogène à $-2,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de deux liaisons hydrogène à $-7,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'énergie relative par rapport aux monomères peut aussi être recalculée, pour chacun des dimères **I.b** et **I.b'** sans le groupement NH_3 de sphère externe, et correspond à l'équation bilan 6.2.



Dans les deux cas, l'énergie associée à cette dimérisation est de $-2,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G_{dim} = 0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) car les géométries optimisées des dimères **I.b** et **I.b'** sont identiques en l'absence de ce groupement NH_3 . En accord avec la stabilisation artificielle de ces dimères, l'énergie de dimérisation passe donc de $-5,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $-2,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, dans le cas du dimère **I.b**, et de $-10,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $-2,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas du dimère **I.b'**. En l'absence de ce groupement amine de couche externe, le dimère **I.b** est donc quasiment isoénergétique par rapport au dimère **I**. L'étape 1 devient donc quasiment athermique avec une énergie ΔE_1 de $1,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à comparer avec $1,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et exergonique due à la nature dissociative de la réaction (libération d'un NH_3 , ΔG_1 de $-13,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Concernant l'étape 2, celle-ci qui était endothermique ($\Delta E_2 = 5,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) devient exothermique ($\Delta E_2 = -2,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) car le dimère **I.b'** est déstabilisé en absence de ce grou-

pement NH_3 . Par conséquent, l'énergie d'activation est également diminuée. Cependant la contribution entropique qui était déjà défavorable, du fait de la recoordination du NH_3 , le devient légèrement plus (ΔG_2 passe de 9,2 à 12,7 kcal·mol⁻¹).

Ces ré-évaluations des énergies des étapes 1 et 2 et des énergies des dimères **I.b** et **I.b'** sont probablement plus représentatives des réalités expérimentales. En effet, les dimères de Cobalt coordonnés à des ligands donneurs et accepteurs de liaison(s) hydrogène (à savoir un ligand aminé et un Cl^-) sont solvatés dans l'Oleylamine et donc stabilisés par plusieurs molécules de solvant (via des liaisons hydrogène). Or, la bonne représentation de ces interactions n'est pas possible dans notre modèle, au vu de l'absence de molécules de solvant explicites. Les dimères **I.b** et **I.b'** sont par conséquent artificiellement stabilisés, par rapport aux autres dimères, par la présence d'une amine de couche externe représentant une molécule de solvant. L'inclusion d'un solvant explicite d'Oleylamine conduirait donc à la stabilisation de tous les intermédiaires du mécanisme.

Transfert d'un ligand PH_3 de Co_β à Co_α : troisième étape

Les étapes 3a et 3b permettent ensuite de passer du dimère **III** au dimère **VI** par un échange de groupement PH_3 entre le Co_α et le Co_β (Figure 6.5). Il est important de noter que les géométries optimisées des dimères **III** et **VI** ont déjà été représentées et commentées (voir Figure 5.12). Cet échange conduit à un Co_α coordonné uniquement à des ligands amine et un Co_β coordonné uniquement à des ligands phosphine. Il se fait en deux étapes via une décoordination du ligand PH_3 du Co_α (étape 3.a) puis sa recoordination au Co_β (étape 3.b).

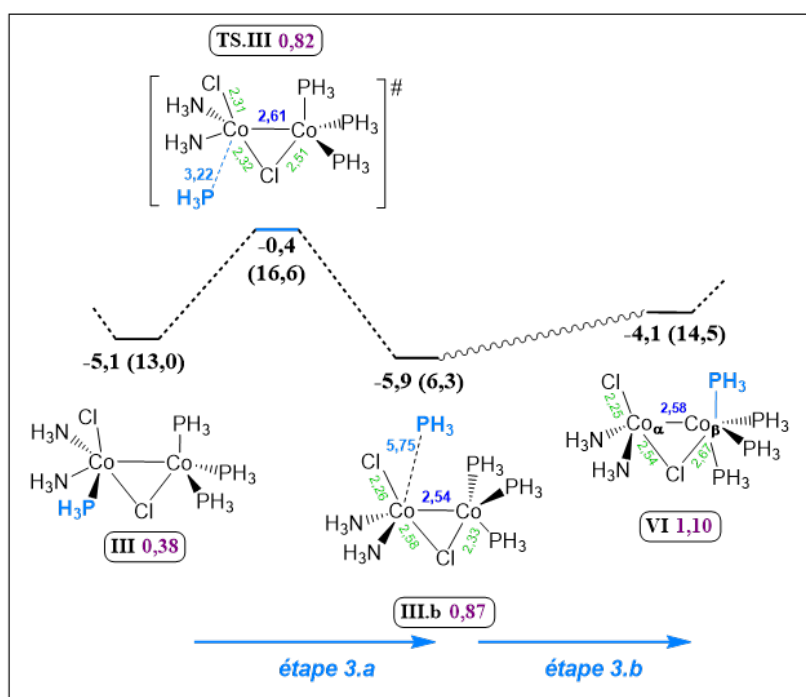


FIGURE 6.5 – Étapes 3a et 3b du mécanisme de la dismutation. Les énergies relatives (et enthalpies libres entre parenthèses), calculées par rapport à l'énergie de deux monomères $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$, sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est fournie pour chaque espèce (en violet à côté du nom).

Les deux étapes sont quasi-athermiques et présentent des énergies $\Delta E_{3,a}$ de $-0,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta E_{3,b}$ de $1,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'étape de décoordination est exergonique en accord avec la formation d'un dimère en interaction faible avec le groupement phosphine ($\Delta G_{3,a} = -6,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elle nécessite également une énergie d'activation ($\Delta E^a = 4,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). À l'inverse, l'étape de recoordination est endergonique ($\Delta G_{3,b} = 8,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'état de transition entre les dimères **III.b** et **VI** n'a pas pu être obtenu. Ces deux étapes s'accompagnent d'un transfert électronique entre les centres métalliques, traduit par l'augmentation du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$. En effet, ce dernier passe de 0,38 dans le dimère **III** à 0,87 puis 1,10 dans les dimères **III.b** et **VI** respectivement.

Transfert du Cl^- pontant : quatrième étape

Le transfert du Cl^- pontant, noté Cl_p , vers le Co_α s'effectue en une étape (notée étape 4, Figure 6.6). Le passage du dimère **VI**, présentant un Cl^- pontant, au dimère **VI.b**, présentant deux Cl^- terminaux attribués au Co_α , est légèrement endothermique et exergonique (*i.e.* $\Delta E_4 = 2,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_4 = 2,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce transfert s'accompagne d'un léger transfert électronique traduit par l'augmentation du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 1,10 pour le dimère **VI** à 1,20 pour le dimère **VI.b**.

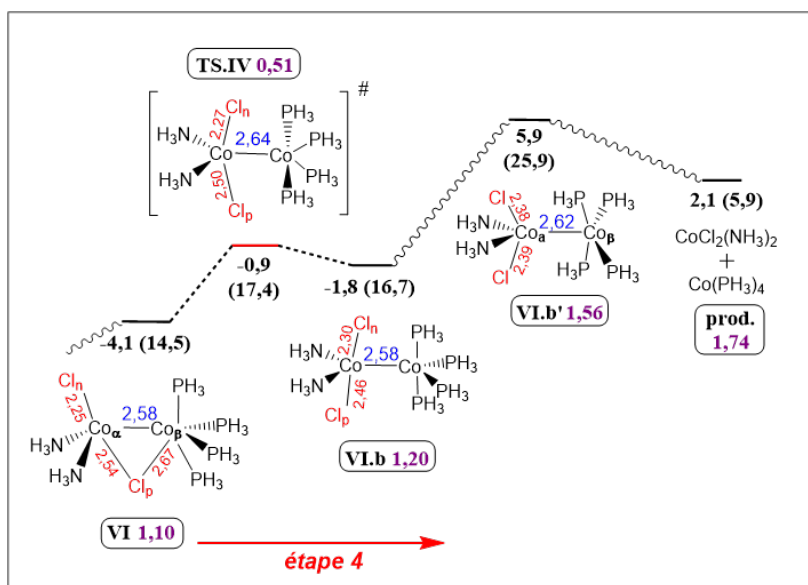


FIGURE 6.6 – Étape 4 du mécanisme de la dismutation. Les énergies relatives (et enthalpies libres), calculées par rapport à l'énergie de deux monomères $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_2\text{NH}_3$, sont données en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La valeur du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ est fournie pour chaque espèce (en violet à côté du nom).

Une réaction d'isomérisation impliquant un léger changement de la position des Cl⁻ et permet de passer du dimère **VI.b** au dimère **VI.b'**. Le dimère **VI.b** présente deux distances Co-Cl inégales et deux angles Co-Co-Cl de 90,94° et 78,15°. Le dimère **VI.b'** présente, quant à lui, deux distances Co-Cl équivalentes et des angles Co-Co-Cl plus grands (angles de 125,70°). La distance Co-Co est également légèrement plus importante dans le dimère **VI.b'** (passage de 2,58 Å à 2,62 Å). Cette isomérisation est endothermique et endergonique et aucun état de transition n'a pu être localisé (*i.e.* $\Delta E = 7,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_4 = 9,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elle s'accompagne d'un transfert électronique traduit par l'augmentation du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 1,20 à 1,56. Le dimère **VI.b'** présente ainsi une structure électronique Co(II)-Co(0) caractérisée par des densités de spin sur les Cobalt proches de celles attendues dans les produits monomériques ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 1,74 dans les monomères).

Le passage d'un dimère Co(II)-Co(0) vers les produits monomériques, est endothermique si à partir du dimère **VI.b** et exothermique à partir du dimère **VI.b'**. Dans tous les cas, cette étape est favorisée entropiquement du fait de sa nature dissociative (les enthalpies libres associées à la rupture de la liaison Co-Co sont de $-10,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-20,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les cas des dimères **VI.b** et **VI.b'**). Aucun état de transition correspondant à la rupture de la liaison Co-Co n'a pu être localisé entre les dimères **VI.b** ou **VI.b'** et les monomères.

Un mécanisme, au cours duquel le transfert électronique est assisté par des échanges de ligands entre les Co, a ainsi pu être proposé. Ce mécanisme multi-étapes présente un profil thermodynamique et cinétique raisonnable. Il implique un transfert électronique progressif au sein d'espèces dimériques présentant une sphère de coordination hétérogène et un état fondamental quintuplet. Cette hétérogénéité permet l'obtention de dimères présentant des structures électroniques Co(II)-Co(0) et pour lesquels le Co(II) est coordonné à des ligands amine et le Co(0) à des ligands phosphine.

6.2.2 Influence d'un *PCM* et de la fonctionnelle

La question de l'influence de la présence d'un *PCM* et du choix de la fonctionnelle sur les géométries optimisées des dimères de Cobalt est brièvement étudiée dans les paragraphes suivants. Le dimère **VI.b** est choisi pour aborder cette question car il présente la structure électronique Co(II)-Co(0) la plus proche de celle des produits monomériques et l'énergie relative la plus élevée.

Influence de la présence d'un *PCM* sur la géométrie optimisée du dimère **VI.b'**

Les géométries optimisées pour le dimère **VI.b'**, en présence ou en absence de *PCM*, sont représentées Figure 6.7. Ces optimisations de géométries ont été réalisées à partir de la géométrie optimisée dans le vide et avec des constantes diélectriques croissantes. Les constantes diélectriques choisies correspondent à celles de la pentylamine, du nitrométhane et de l'eau (constantes diélectriques respectives de 4,20; 36,56 et 78,35). La géométrie optimisée du dimère **VI.b'** est globalement peu dépendante de l'inclusion d'un *PCM* et de la valeur de sa constante diélectrique. Les distances Co-Co et Co-Cl sont allongées lorsque la constante diélectrique augmente (Figure 6.7).

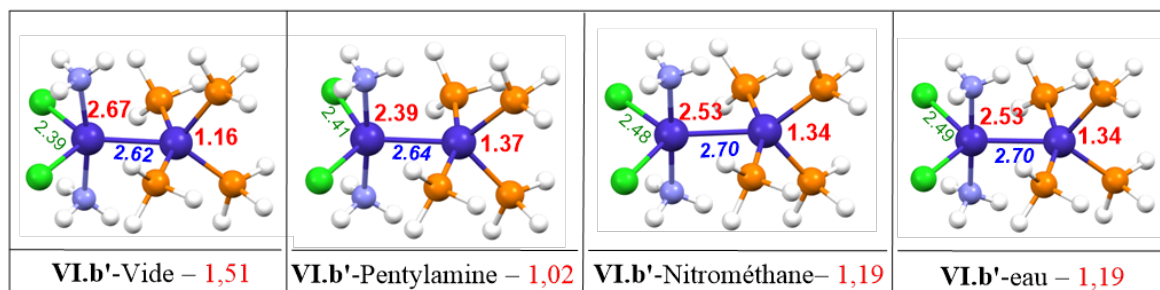


FIGURE 6.7 – Géométries optimisées pour le dimère **VI.b'** avec différents modèles de *PCM* (fonctionnelle B3PW91). Les distances Co-Cl (en vert) sont équivalentes pour les deux Cl⁻ (au centième près). Les valeurs des ρ_{spin}^{Mull} et de $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ sont fournies pour chaque Co et chaque géométrie (en rouge).

Le transfert électronique, évalué par le $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$, est quant à lui diminué en présence d'un *PCM*. Ce dernier passe en effet de 1,51, dans le vide, à 1,02, avec un modèle de pentylamine, puis 1,19 avec un modèle de nitrométhane ou d'eau implicite. Malgré cette diminution, la structure électronique du dimère **VI.b'** reste plus proche d'une structure Co(II)-Co(0) que Co(I)-Co(I).

Influence de la fonctionnelle sur la géométrie optimisée du dimère **VI.b'**

La même démarche a été entreprise avec la fonctionnelle à séparation de portée CAM-B3LYP. Les géométries optimisées ont été obtenues dans le vide et avec un modèle de pentylamine implicite (Figure 6.8). Elles n'ont en revanche pas pu être obtenues avec un modèle de nitrométhane et d'eau implicite du fait de problèmes de convergence de la fonction d'onde.

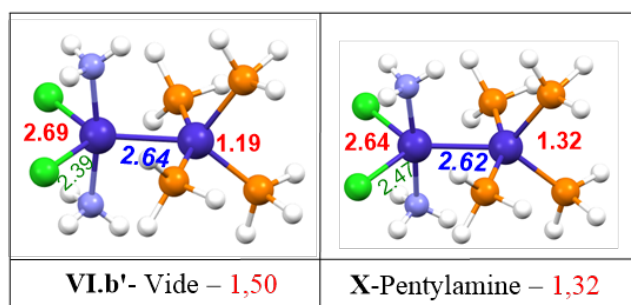


FIGURE 6.8 – Géométrie optimisées du dimère **VI.b'** avec la fonctionnelles CAM-B3LYP dans le vide et avec un modèle *PCM* de pentylamine. Les distances Co-Cl (en vert) sont équivalentes pour les deux Cl⁻ (au centième près). La valeur des ρ_{spin}^{Mull} et du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ sont fournies pour chaque Co et chaque géométrie (en rouge).

Tout d'abord, la géométrie optimisée dans le vide avec la fonctionnelle CAM-B3LYP est proche de celle optimisée avec la fonctionnelle hybride B3PW91 (Figures 6.8 et 6.7). Les distances Co-Co observées sont très proches (2,64 Å et 2,62 Å) et il en va de même pour les densités de spin calculées ($\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ de 1,50 à comparer avec 1,51). L'optimisation de géométrie avec la fonctionnelle CAM-B3LYP semble également peu dépendante de la présence d'un *PCM*. En effet, avec un modèle de pentylamine implicite, le dimère **VI.b'** présente une géométrie similaire mais avec des distances Co-Cl plus importantes (de 2,39Å dans le vide à 2,47Å). L'inclusion d'un *PCM* conduit encore à une diminution du $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$. Ce dernier passe de 1,50 dans le vide à 1,32 avec le modèle de pentylamine. Cette diminution est donc moins importante que celle observée dans le cas de la fonctionnelle hybride B3PW91.

Influence de la fonctionnelle et du *PCM* sur l'énergie des intermédiaires réactionnels

Afin d'évaluer la sensibilité du profil thermodynamique du mécanisme présenté Figure 6.2, les énergies relatives des dimères impliqués dans celui-ci sont calculées avec la fonctionnelle CAM-B3LYP (Tableau 6.1). De façon peu surprenante, les énergies relatives semblent très dépendantes du type de fonctionnelle. En particulier la fonctionnelle CAM-B3LYP conduit à des écarts d'énergies plus importants entre les dimères présentant des structures électroniques différentes. Les dimères **I** à **I.b'** qui présentent des structures électroniques similaires, de type Co(I)-Co(I), sont énergétiquement proches (écart d'énergie de 1,5 à -3,0 kcal·mol⁻¹). Les dimères **III** à **VI.b**, qui présentent des structures électroniques intermédiaires entre un Co(I)-Co(I) et Co(II)-Co(0), sont plutôt énergétiquement défavorisés et présentent des écarts d'énergies de plus en plus importants.

TABLEAU 6.1 – Énergies relatives, en kcal·mol⁻¹, des géométries optimisées des intermédiaires dimériques impliqués dans le mécanisme présenté Figure 6.2. Les géométries sont optimisées dans le vide avec la fonctionnelle CAM-B3LYP à partir des géométries optimisées avec la fonctionnelle B3PW91. Le calcul pour le dimère **III.b** n'a pas convergé (NC).

Dimère	$\Delta E^{(B3PW91)}$	$\Delta \rho_{spin}^{Mull}$	$\Delta E^{(CAM-B3LYP)}$	$\Delta \rho_{spin}^{Mull}$
I	0,0	0,00	0,0	0,06
I.b	-1,5	0,06	1,5	0,04
I.b'	-6,5	0,13	-3,0	-0,06
III	-1,2	0,38	5,4	0,17
III.b	-2,0	0,87	NC	NC
VI	-0,2	1,10	7,6	0,56
VI.b	2,1	1,20	7,3	0,34
VI.b'	9,8	1,56	19,8	1,50

Les géométries optimisées sont globalement peu dépendantes de la fonctionnelle utilisée ou de la présence d'un *PCM*. Les énergies relatives entre les dimères sont, en revanche, dépendantes de ces facteurs et plus particulièrement de la fonctionnelle. Les écarts restent néanmoins raisonnables compte tenu de la forte différence de fonctionnelle. L'écart maximal, de 10 kcal·mol⁻¹, entre les deux fonctionnelles est observé dans le cas du dimère **VI.b'**. Pour établir de réelles conclusions concernant les énergies obtenues avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, une étude plus approfondie impliquant l'inclusion de différents **PCM** et la recherche d'autres géométries pour les dimères **VI.b** et **VI.b'** serait nécessaire.

6.3 Conclusion générale et discussion

La proposition d'une voie de réduction impliquant un transfert électronique en sphère interne est ainsi rendu possible par la compréhension des effets électroniques mis en jeu et du comportement de coordination des centres métalliques. Cette compréhension est un long processus qui passe d'abord par l'étude de différents complexes de Cobalt impliqués dans la dismutation, présentant divers degrés d'oxydation, puis conduit à la généralisation des comportements observés au sein de dimères. Pour cela, des dimères de structures et de géométries très variées ont été étudiés.

Parmi ces dimères, aucune structure électronique Co(II)-Co(0) n'a pu être observée si des ligands uniquement phosphine ou amine sont considérés. Cependant, et en accord avec les énergies de dismutation calculées dans le cas des monomères, des dimères ayant une structure électronique plutôt Co(II)-Co(0) ont pu être obtenus lorsque le Co(II) est coordonné à des ligands amine et le Co(0) à des ligands phosphine (dimères **V** et **VI**).

Des dimères ayant des structures électroniques intermédiaires et ne présentant pas ces motifs de coordination ont également pu être obtenus. Ces structures électroniques intermédiaires peuvent être vues comme des espèces où le transfert électronique a partiellement eu lieu. Ce transfert pourrait, dans certains cas, être complété par la rupture de la liaison Co-Co où une partie de la densité électronique est localisée. Afin de rendre compte de la possibilité de connecter entre elles des espèces ne présentant aucun transfert, un transfert électronique partiel ou presque total, un mécanisme de dismutation est proposé.

Un mécanisme de dismutation à partir du dimère **I** pour conduire au dimère **VI** a ainsi pu être proposé. Il présente un profil thermodynamique et cinétique raisonnable avec des étapes quasiment athermiques et des barrières d'activation assez faibles. Dans ce mécanisme multi-étapes, le transfert de la densité électronique est croissant et assisté par des échanges de ligands neutres entre les centres métalliques. Ces échanges conduisent à un Co(II), oxydé, stabilisé par des ligands amine et à un Co(0), réduit, stabilisé par des ligands phosphine.

Avec ces conclusions en tête, la synthèse de NPs de Cobalt peut être reconsidérée sous un nouvel angle (Figure 6.9). La dismutation peut donc conduire à un dimère de structure électronique Co(II)-Co(0) qui pourrait ensuite :

1. se dissocier afin de former deux espèces monomériques, un complexe de Co(II)

stable en solution et un complexe de Co(0) qui évoluerait spontanément vers un nucléus puis une NPs;

- s'agréger à d'autres dimères en solution afin de former des nucléi composé d'espèces à valence mixte.

Ce nucléus peut ensuite subir des réactions de dissociation, libérant des complexes de Co(II) en solution, et d'agrégation.

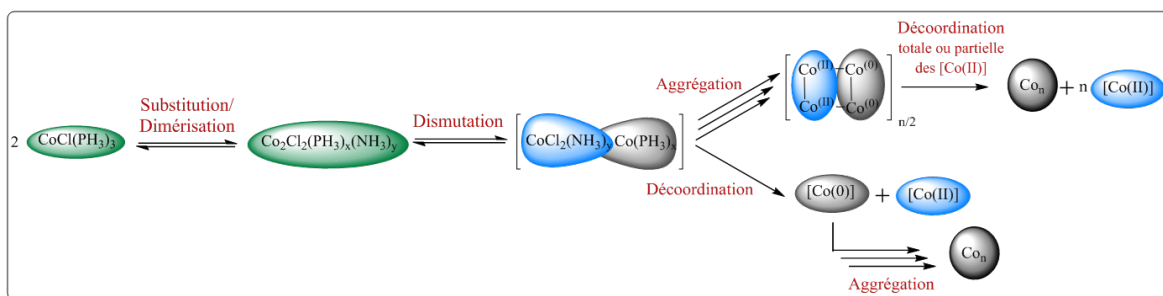


FIGURE 6.9 – Résumé des propositions introduites pour une synthèse de NPs selon le modèle de LaMer (en bas à gauche) ou au delà d'un modèle de LaMer lorsque les étapes de réduction et de nucléation ne sont pas séparées (en haut à gauche).

Il apparaît intéressant de tester les limites de généralisation de ces conclusions sur la dismutation à d'autres centres métalliques. Dans le cas du précurseur $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3$, homologue du précurseur Co(I), les équations bilan de la dismutation, impliquant des monomères et établies en présence ou en absence de ligands aminés, sont fortement exothermiques. Les résultats théoriques et expérimentaux laissent, dans ce cas, peu de doute sur la possibilité de réduire le Ni(I) en solution en généralisant le protocole utilisé pour la synthèse de NPs de Cobalt [1]. Dans le cas des précurseurs de Cuivre en revanche, l'étude théorique s'est avérée plus compliquée et a nécessité plus de recherches afin de déterminer les différents paramètres qui rendent la réduction possible. Ce travail, étant assez différent de celui exposé dans le cas du Cobalt, est présenté plus en détails dans la partie suivante.

Références

- [1] A. Vivien, M. Guillaumont, L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, S. Halbert, H. Gérard, M. Petit, and C. Petit, "Role of Oleylamine Revisited : An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 3, pp. 960–968, 2019. [73](#), [75](#), [95](#), [97](#), [99](#), [112](#), [148](#)
- [2] L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit, and M. Petit, "Hcp Cobalt Nanocrystals With High Magnetic Anisotropy Prepared by Easy One-Pot Synthesis," *Nanoscale*, vol. 8, no. 44, pp. 18640–18645, 2016. [75](#)
- [3] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, and L. H. Doerrer, "High-Spin Square-Planar Co(II) and Fe(II) Complexes and Reasons for Their Electronic Structure," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 4, pp. 1000–1005, 2012. [78](#)
- [4] E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, S. Alvarez, C. Loose, and J. Kortus, "Can Large Magnetic Anisotropy and High Spin Really Coexist?," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 52–54, 2008. [78](#)
- [5] J. Krzystek, S. Zvyagin, A. Ozarowski, A. T. Fiedler, T. C. Brunold, and J. Telser, "Definitive Spectroscopic Determination of Zero-Field Splitting in High-Spin Cobalt(II)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 7, pp. 2148–2155, 2004. [79](#)
- [6] A. Moncomble, P. L. Floch, A. Lledos, and C. Gosmini, "Cobalt-catalyzed vinylation of aromatic halides using β -halostyrene : experimental and dft studies," *The Journal of organic chemistry*, vol. 77, no. 11, pp. 5056–5062, 2012. [79](#)
- [7] C. G. Aurélien Moncomble, *Étude Théorique et Expérimentale de la Formation de Quelques Liaisons Carbone-Carbone par Catalyse au Cobalt à Partir d'Halogénures Aromatiques*. PhD thesis, 2010. [79](#)
- [8] H.-E. Klein, A. Schmidt, U. Flörke, and H.-J. Haupt, "Reduction of 2-nitrophenols by low-valent trimethylphosphine complexes of cobalt," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 342, pp. 171–178, 2003. [79](#)
- [9] J. M. Cassidy and K. H. Whitmire, "Structures of $[\text{CoCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_3]$ and $[\text{NiCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_3]\cdot\text{C}_7\text{H}_8$," *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 47, no. 10, pp. 2094–2098, 1991. [79](#)
- [10] H. F. Klein and H. H. Karsch, "Tris(trimethylphosphine)Cobalt(I) Halides. Preparation and Properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 473–477, 1975. [79](#)

- [11] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids And Bases, HSAB, Part I : Fundamental Principles," *Journal of Chemical Education*, vol. 45, no. 9, p. 581. [84](#)
- [12] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II : Underlying Theories," *Journal of Chemical Education*, vol. 45, no. 10, p. 643, 1968. [84](#)
- [13] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 9, pp. 3570–3582. [84](#)
- [14] J. C. Slater, "Atomic Radii in Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 10, pp. 3199–3204. [84](#)
- [15] D. Ghosh and R. Biswas, "Theoretical Calculation of Absolute Radii of Atoms and Ions. Part 2. The Ionic Radii," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 4, no. 6, pp. 379–407. [84](#), [85](#)
- [16] D. Ghosh and R. Biswas, "Theoretical Calculation of Absolute Radii of Atoms and Ions. Part 1. The Atomic Radii," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 87–113, 2002. [84](#), [85](#)
- [17] Q.-M. Ma, Z. Xie, J. Wang, Y. Liu, and Y.-C. Li, "Structures, Stabilities and Magnetic Properties of Small Co Clusters," *Physics Letters A*, vol. 358, no. 4, pp. 289–296. [94](#), [95](#)
- [18] H.-J. Fan, C.-W. Liu, and M.-S. Liao, "Geometry, Electronic Structure and Magnetism of Small Co_n ($n=2-8$) Clusters," *Chemical physics letters*, vol. 273, no. 5-6, pp. 353–359, 1997. [94](#)
- [19] A. Sebetci, "Cobalt Clusters (Co_n , $n \leq 6$) and Their Anions," *Chemical Physics*, vol. 354, no. 1-3, pp. 196–201. [94](#), [96](#)
- [20] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, and K. Hirao, "An Investigation of Density Functionals : The First-Row Transition Metal Dimer Calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 2, pp. 545–553, 2000. [94](#)
- [21] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee, "Structure, Bonding, and Magnetism of Cobalt Clusters from First-principles Calculations," *Physical Review B*, vol. 76, no. 1, p. 6265, 2007. [95](#), [96](#)
- [22] A. Kant and B. Strauss, "Dissociation Energies of Diatomic Molecules of the Transition Elements. II. Titanium, Chromium, Manganese, and Cobalt," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 12, pp. 3806–3808, 1964. [96](#)

- [23] F. Liu, F.-X. Li, and P. Armentrout, “Guided Ion-beam Studies of the Reactions of Co_n^+ ($n=2-20$) with O_2 : Cobalt Cluster-oxide and -dioxide Bond Energies,” *The Journal of chemical physics*, vol. 123, no. 6, p. 064304, 2005. [96](#)
- [24] M. Haumann, R. Meijboom, J. R. Moss, and A. Roodt, “Synthesis, Crystal Structure and Hydroformylation Activity of TriphenylPhosphite Modified Cobalt Catalysts,” *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, no. 11, pp. 1679–1686, 2004. [100](#), [101](#)
- [25] H. van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, and A. M. Z. Slawin, “The Synthesis and X-ray Structure of the First Cobalt Carbonyl-NHC Dimer. Implications for the Use Of NHCs in Hydroformylation Catalysis,” *Inorganic chemistry*, vol. 43, no. 8, pp. 2468–2470, 2004. [100](#), [101](#)
- [26] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular nanomagnets*, vol. 5. Oxford University Press on Demand, 2006. [100](#)
- [27] Y.-S. Meng, O. Sato, and T. Liu, “Manipulating Metal-to-Metal Charge Transfer for Materials with Switchable Functionality,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 38, pp. 12216–12226, 2018. [100](#)
- [28] E. S. Koumoussi, I.-R. Jeon, Q. Gao, P. Dechambenoit, D. N. Woodruff, P. Merzeau, L. Buisson, X. Jia, D. Li, F. Volatron, *et al.*, “Metal-to-Metal Electron Transfer in Co/Fe Prussian Blue Molecular Analogues : the Ultimate Miniaturization,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 44, pp. 15461–15464, 2014. [100](#)
- [29] G. Wulfsberg, *Inorganic chemistry*. Sausalito (Calif.) : University Science Books, 2000. [100](#), [104](#)
- [30] G. G. Sumner, H. P. Klug, and L. E. Alexander, “The Crystal Structure of Dicobalt Octacarbonyl,” *Acta Crystallographica*, vol. 17, no. 6, pp. 732–742, 1964. [101](#)
- [31] I. Wender, P. Pino, F. Piacenti, and F. Bianchi, *Organic Syntheses via Metal Carbonyls : v.2*, vol. 2. 1977. [101](#)
- [32] S. U. Son, D. S. Choi, Y. K. Chung, and S.-G. Lee, “Dicobalt Octacarbonyl-Catalyzed Tandem [2+ 2+ 1] and [2+ 2+ 2] Cycloaddition Reaction of Diynes With Two Phenylacetylenes Under CO,” *Organic letters*, vol. 2, no. 14, pp. 2097–2100, 2000. [101](#)
- [33] J. L. Arias, A. Cabrera, P. Sharma, N. Rosas, and R. Sampere, “Stable Catalyst for Intermolecular Pauson-Khand Reaction,” *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 246, no. 1-2, pp. 237–241, 2006. [101](#)

- [34] J. A. Ibers, "The Structure of Bis[tri-n-butylPhosphine)triCarbonylCobalt]," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 423–428, 1968. [101](#)
- [35] G. Aullón and S. Alvarez, "The $[M_2(CO)_8]$ Complexes of the Cobalt Group," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2001, no. 12, pp. 3031–3038, 2001. [101](#)
- [36] F. K. Ross and G. Stucky, "Geometry and stabilization of the $[Ni_2Cl_6]^{4-}$ Anion in $[NH(C_2H_4)_3]NH_8NiCl_2$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 15, pp. 4538–4544, 1970. [102](#)
- [37] D. J. Hodgson, "The Structural and Magnetic Properties of First-Row Transition-Metal Dimers Containing Hydroxo, Substituted Hydroxo, and Halogen Bridges," *Progr Inorg Chem*, vol. 19, pp. 173–241, 1975. [102](#)
- [38] F. A. Cotton, "Strong Homonuclear Metal-Metal Bonds," *Accounts of Chemical Research*, vol. 2, no. 8, pp. 240–247, 1969. [102](#)
- [39] R. Hoffmann, "An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 39, no. 6, pp. 1397–1412. [102](#)
- [40] Sun, Jui-Sui and Zhao, Hanhua and Ouyang, Xiang and Clerac, Rodolphe and Smith, Jennifer A and Clemente-Juan, Juan M and Gomez-Garcia, Carlos and Coronado, Eugenio and Dunbar, Kim R, "Structures, Magnetic Properties, and Reactivity Studies of Salts Containing the Dinuclear Anion $[M_2Cl_6]^{2-}$ (M= Mn, Fe, Co)," *Inorganic Chemistry*, vol. 38, no. 25, pp. 5841–5855, 1999. [102](#), [103](#)
- [41] B. Mayoh and P. Day, "Charge Transfer in Mixed-Valence Solids. Part VIII. Contribution of Valence Delocalisation to the Ferromagnetism of Prussian Blue," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 15, pp. 1483–1486, 1976. [103](#)
- [42] H. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, "The Crystal Structure of Prussian Blue : $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$," *Inorganic chemistry*, vol. 16, no. 11, pp. 2704–2710, 1977. [103](#)
- [43] M. B. Robin and P. Day, "Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification," vol. 10, pp. 247–422, 1968. [103](#), [104](#), [105](#)
- [44] G. Allen and N. Hush, "Intervalence-Transfer Absorption. Part 1. Qualitative Evidence for Intervalence-Transfer Absorption in Inorganic Systems in Solution and in the Solid State," *Progress in inorganic chemistry*, pp. 357–389, 1967. [104](#)

- [45] S. L. Lawton and R. A. Jacobson, "The Crystal Structure of Ammonium Hexabromoantimonate, $(\text{NH}_4)_4\text{Sb(III)Sb(V)Br}_{12}$," *Inorganic Chemistry*, vol. 5, no. 5, pp. 743–749, 1966. [104](#)
- [46] P. Day, "Spectra and Constitution of Antimony (III), Antimony (V) Hexahalide Salts and Related Compounds," pp. 120–124, 2007. [104](#)
- [47] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, and T. J. Meyer, "The Localized-To-Delocalized Transition in Mixed-Valence Chemistry," *Chemical reviews*, vol. 101, no. 9, pp. 2655–2686, 2001. [105](#)
- [48] N. Hush, "Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data," *Prog. Inorg. Chem*, vol. 8, no. 391, p. 12, 1967. [105](#)
- [49] D. M. D'Alessandro and F. R. Keene, "Current Trends and Future Challenges in the Experimental, Theoretical and Computational Analysis of Intervalence Charge Transfer (IVCT) Transitions," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 5, pp. 424–440, 2006. [105](#)
- [50] P. Cox, "Electron Transfer Between Exchange-Coupled Ions in a Mixed-Valency Compound," *Chemical Physics Letters*, vol. 69, no. 2, pp. 340–343, 1980. [106](#)
- [51] T. L. Schull, L. Henley, J. R. Deschamps, R. J. Butcher, D. P. Maher, C. A. Klug, K. Swider-Lyons, W. J. Dressick, B. Bujoli, A. E. Greenwood, L. K. B. Congiardo, and D. A. Knight, "Organometallic Supramolecular Mixed-Valence Cobalt(I)/Cobalt(II) Aquo Complexes Stabilized with the Water-Soluble Phosphine Ligand p -TPPTP (p -triphenylphosphine triphosphonic acid)," *Organometallics*, vol. 26, no. 9, pp. 2272–2276. [107](#)

Troisième partie

Voies de réduction pour la synthèse de NPs de Cuivre

Cette partie a pour objectif principal d'éclaircir les processus mis en jeu lors de la réduction de différents précurseurs de Cuivre.

Pour cela, une voie de réduction selon une réaction de dismutation à partir de précurseurs CuCl est envisagée dans une première partie. La dismutation impliquant uniquement des espèces monomériques est d'abord considérée avant d'impliquer des espèces polymétalliques présentant des Cuivre de différents états d'oxydation. Dans un second temps, l'étude d'une voie réduction du précurseur Cu(acac)₂ par l'Oleylamine est entreprise. Plusieurs mécanismes de réduction sont alors proposés à partir de monomères ou de dimères de Cuivre.

Les protocoles de synthèse des NPs de Cuivre d'intérêt pour cette partie se divisent en deux groupes. Les synthèses réalisées à partir de sels de Cuivre n'ont pas été reportées par les équipes avec lesquelles nous collaborons. Elles ont cependant suscitées un vif intérêt et sont à l'origine d'une collaboration avec deux équipes expérimentales : celle d'Alexa Courty au laboratoire MONARIS (Sorbonne Université) et celle d'Emmanuel Vrancken et d'Armelle Ouali à l'ICGM de Montpellier. Liyan Ouyang est la doctorante impliquée, pour la partie expérimentale, dans ces deux laboratoires. Le protocole de synthèse des NPs de Cuivre à partir du précurseur de Cu(acac)₂ a quant à lui été développé par Sophie Carencó *et coll.* au laboratoire LCMCP à Sorbonne Université [1]. Dans le cadre de cette thèse nous avons collaboré avec Sophie Carencó (chercheuse au LCMCP), Antoine Pessesse (doctorant) et Alexy Freitas (post-doctorant) afin de préciser le mécanisme de réduction du précurseur.

Chapitre 7

La dismutation du sel CuCl dans l'Oleylamine

7.0.1 Introduction

Expérimentalement, différents travaux reportant des protocoles de synthèse de NPs de Cuivre similaires ont attiré notre attention. Ces protocoles ont la particularité de présenter peu d'additifs puisqu'ils consistent principalement à introduire un sel de cuivre précurseur CuCl ou CuBr dans l'Oleylamine. Deux de ces protocoles sont illustrés Figure 7.1 ainsi que les images TEM des NPs formées [2, 3].

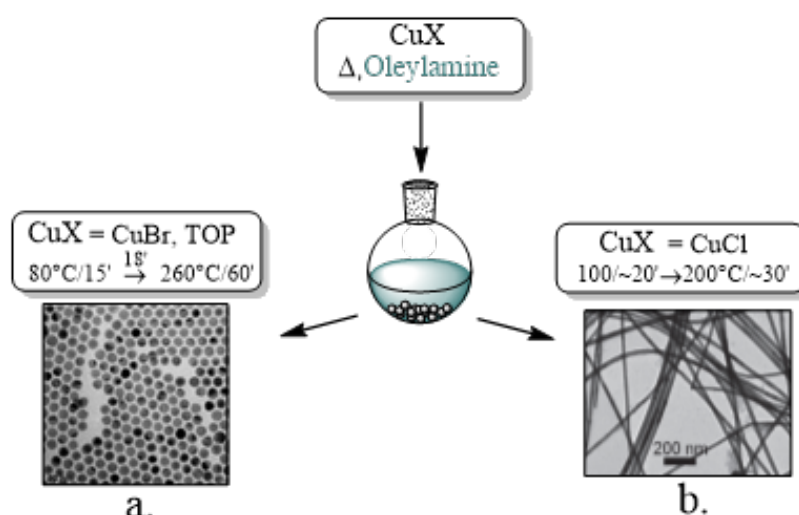


FIGURE 7.1 – Représentation des protocoles de synthèses de NPs de Cuivre impliquant une réduction des sels CuCl et CuBr. Le protocole **a** a été reporté en 2019 par Buonsanti *et coll.* et est inspiré des travaux de Guo *et coll.* [2, 4]. Le protocole de synthèse **b** a été reportée en 2011 par Ye *et coll.* [3]. Les images TEM sont tirées de ces références [2, 3].

Le protocole **a** rapporté par Buonsanti *et coll.* consiste à introduire le sel CuBr en présence d'un excès d'Oleylamine à 80°C pendant 15min. Les ligands trioctylphosphine (TOP) sont ensuite injectés en solution et le milieu réactionnel est chauffé de 80°C à 260°C en 18 min puis maintenu à cette température pendant 1h. Dans ce protocole, les ligands phosphine peuvent donc se coordonner au précurseur initial avant la réduction [2, 4]. Le protocole **b** consiste quant à lui à introduire le sel CuCl en présence d'Oleylamine à 100°C. La solution est rapidement portée à une température de 200°C puis cette température est maintenue pendant 30 min après l'observation d'un changement de couleur. Ye *et coll.* font l'hypothèse que le sel CuCl forme le complexe [Cu-Oleylamine]⁺ qui dismute à 200°C, pour conduire à la formation de NPs de Cu(0) et d'un complexe de Cu(II) en solution [3]. Les NPs finales sont peu stables à l'air libre. L'ajout de ligands TOP après la synthèse permet une organisation des nanofilaments entre eux et une stabilisation de ces derniers à l'air. Des images de microscopie électronique suggèrent que l'Oleylamine agit comme un ligand de surface des NPs avant l'ajout de TOP dans le milieu. Ce dernier remplace ensuite l'Oleylamine suggérant qu'il est un « meilleur ligand » de surface que cette dernière. Ils précisent également que le complexe de Cu(I) coordonné à des ligands TOP dans les mêmes conditions de synthèse ne conduit pas aux mêmes résultats révélant que la présence de TOP en début de synthèse est préjudiciable pour la dismutation du Cu(I) [3].

L'hypothèse d'une réduction par dismutation est proposée dans ces deux cas. Le premier élément guidant cette hypothèse est le changement de couleur observé. La solution étant initialement jaune, couleur correspondant aux complexes de Cu(I), puis la formation de NPs rouge-marron survient conjointement à l'apparition d'un surnageant bleu clair [2, 3]. La couleur de ce surnageant suggère ainsi à la formation de complexes de Cu(II) en solution.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier par des calculs théoriques la dismutation du sel CuCl en présence ou en absence de ligands phosphine. Ainsi, la possibilité de généraliser les conclusions établies pour la dismutation du Cobalt pourra être évaluée dans le cas du Cuivre. La structure électronique, le nombre de coordination et la sphère de coordination des complexes de cuivre aux différents degrés d'oxydation sont d'abord étudiés. La possibilité d'établir différentes équations bilan de dismutation impliquant des espèces monométalliques puis des espèces polymétalliques est ensuite envisagée. Dans un second temps, une étude plus approfondie de l'étape de nucléation et d'une dismutation impliquant des espèces polymétalliques de plus grande taille est entreprise. Tout au long de ce chapitre, nous ferons l'hypothèse que la nature de l'halogène influence peu l'ordre de grandeur des énergies de dismutation calculées.

7.1 Les complexes de Cuivre impliqués dans la dismutation

7.1.1 Structure électronique du Cuivre

L'atome Cu neutre présente la configuration électronique de valence : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Dans leurs états fondamentaux, le Cu(II) et le Cu(0) présentent *a priori* un électron non apparié alors que le Cu(I) n'en présente aucun (Figure 7.2). Compte tenu du remplissage quasi total ou total des orbitales $3d$, il est difficile d'envisager une autre structure électronique comme état fondamental pour ces atomes de Cuivre.

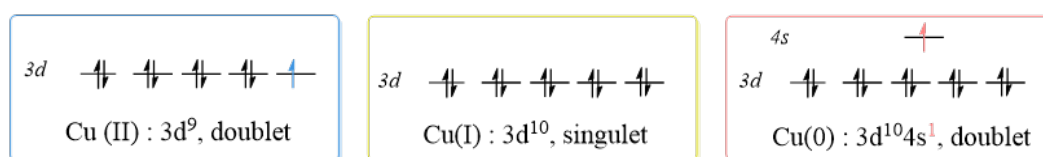


FIGURE 7.2 – Configurations électroniques des atomes de Cu(II), Cu(I) et Cu(0) dans leurs états fondamentaux.

Afin de s'en assurer, les écarts d'énergies entre les états électroniques présentant une multiplicité de spin faible ou élevée ont cependant été calculés pour des complexes de Cuivre tétracoordinés à des ligands phosphine ou amine (Tableau B.1). Les résultats sont présentés en annexe et ne laissent pas de doute concernant l'état fondamental singulet du Cu(I) et doublet du Cu(0) et du Cu(II) (écarts d'énergies allant de $55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $114,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Un état fondamental bas spin est donc supposé, pour les centres métalliques Cu, dans la suite de ce travail. Dans le cas du Cu(I), les complexes singulet ont systématiquement convergé vers une géométrie tétraédrique en accord avec les données expérimentales reportées pour le complexe $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ singulet [5] (Figure B.1, annexe).

7.1.2 Analyse des populations

Afin de définir des valeurs de références permettant d'établir l'état d'oxydation des atomes de Cuivre, une analyse des populations sur différents complexes a été réalisée. La densité de spin de Mulliken, utilisée pour définir les différents états d'oxydation du Cobalt, n'est pas utilisable dans le cas du Cu notamment car le Cu(II) et le Cu(0) présentent tous les deux un état fondamental doublet. De ce fait, ils ne pourront pas être différenciés car la densité de spin localisée sur le Cu sera identique. Par conséquent, une analyse NPA est systématiquement réalisée pour établir l'état d'oxydation des Cu au sein d'un complexe. Dans l'objectif de définir des valeurs de référence, les charges naturelles portées

par les atomes Cu(0), Cu(I) et Cu(II) sont donc calculées. L'influence du nombre de coordination et de la nature des ligands coordonnés au centre métallique est également évaluée. Pour cela, des complexes de Cuivre présentant un nombre de coordination plutôt faible ou élevé et étant coordonnés à des ligands NH₃ ou PH₃ sont considérés. Nous avons ainsi supposé qu'un nombre de coordination de quatre pour le Cu(0) et le Cu(I) et de cinq pour le Cu(II) correspond à une coordination élevée. Un nombre de coordination faible correspond quant à lui à la coordination d'un seul ligand au centre métallique.,

TABLEAU 7.1 – Charges naturelles (analyse NPA) de références pour des complexes de Cuivre présentant différents degrés d'oxydation, nombre de coordination et nature de ligands coordonnés.

Complexes	DO	L=NH ₃	L=PH ₃
CuL/CuL ₄	0	-0,05 / 0,02	-0,04 / 0,03
CuClL/CuClL ₃	I	0,61 / 0,74	0,57 / 0,62
CuCl ₂ L/CuCl ₂ L ₃	II	1,15 / 1,20	1,0 / 0,92

Tout d'abord, les charges naturelles observées augmentent bien lorsque le degré d'oxydation des Cu augmente (environ 0 pour le Cu(0) et environ 1 pour le Cu(II)). La coordination du Cu à des ligands amine conduit à des charges partielles plus élevées que sa coordination à des ligands phosphine. Ceci est particulièrement observé dans le cas du Cu(II) (écart de 0,28 entre les complexes CuCl₂(NH₃)₃ et CuCl₂(PH₃)₃). Dans la plupart des cas, le nombre de coordination a peu d'influence sur la charge calculée. En effet, l'écart maximal observé dans le cas du Cu(I) coordonné à des ligands NH₃ est de 0,13, entre un nombre de coordination faible et un nombre élevé.

Ainsi, les atomes de Cuivre présentent des charges naturelles plutôt nulles pour un Cu(0), comprises entre 0,57 et 0,74 pour un Cu(I) et entre 0,92 et 1,15 pour un Cu(II). Cette charge est peu dépendante du nombre de coordination mais peut varier en fonction de la nature du ligand coordonné.

7.1.3 Équation bilan de dismutation des complexes de Cuivre

Complexes tétracoordinés

Dans ce paragraphe, en suivant le même raisonnement que pour les complexes de Cobalt, nous ferons l'hypothèse de complexes de Cuivre tétracoordinés. Concernant le Cu(I), il n'existe pas à notre connaissance de données cristallographiques de la structure de

complexe coordonné à des ligands TOP. Cependant, le complexe tétracoordiné $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ est stable et sa structure tétraédrique a été caractérisée par cristallographie en 1987 [5]. Une étude de spectrométrie de masse, réalisée par Buonsanti *et coll.*, suggère que le complexe de Cu(I) est également tétraédrique en présence d'Oleylamine et à 80°C. En revanche, concernant les complexes de Cu(0) et Cu(II) coordonnés à des ligands phosphine ou amine monodentes, peu de données ont été reportées à notre connaissance.

Le complexe précurseur modèle $\text{CuCl}(\text{PH}_3)_3$ présente une géométrie optimisée pyramidale à base triangulaire (Figure 7.3). Les complexes de Cuivre tétracoordinés $\text{CuCl}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{PH}_3)_4$ présentent quant à eux des géométries optimisées respectives Pc et Td (Figure 7.3). A partir de ces complexes, il est possible d'établir l'équation bilan de dismutation 7.1 impliquant uniquement des ligands phosphine. Cette réaction de dismutation est fortement endothermique puisqu'elle présente une énergie de 78,6 kcal·mol⁻¹ ($\Delta G_{\text{dis}} = 78,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

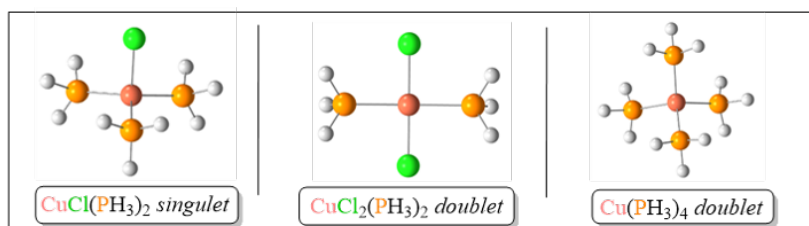


FIGURE 7.3 – Géométries optimisées des complexes de Cuivre tétracoordinés à des ligands phosphine modèles PH_3 . Les complexes doublet présentent des contaminations de spin négligeable (valeur maximale du $\langle S^2 \rangle$ de 0,75 correspondant à la valeur attendue sans contamination de spin).

En présence de ligands aminés, les complexes de Cuivre présentent des géométries optimisées similaires à celles obtenues avec des ligands modèles PH_3 (Figure 7.4).

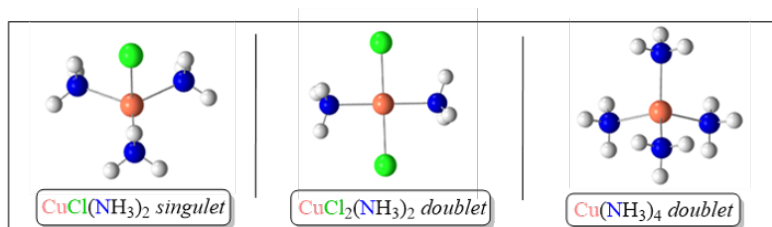


FIGURE 7.4 – Géométries optimisées des complexes de Cuivre tétracoordinés à des ligands amine modèles NH_3 . Les complexes doublet présentent des contaminations de spin négligeables (valeurs des $\langle S^2 \rangle$ de 0,75 pour les deux complexes doublet).

L'énergie associée à l'équation bilan 7.2, en présence de ligands amine NH₃, est quant à elle de 44,3 kcal·mol⁻¹ ($\Delta G_{\text{dis}} = 40,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).



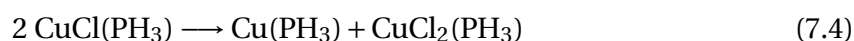
La réaction de dismutation, impliquant des complexes tétracoordinés modèles, est donc moins endothermique en présence de ligands aminés. Ces résultats sont en accord avec les observations de Ye *et coll.* suggérant que l'ajout de ligands TOP, en début de synthèse, est préjudiciable pour la dismutation du sel CuCl.

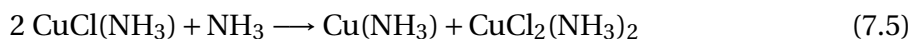
Complexes sous coordonnés

Afin de tenir compte des températures élevées des synthèses de NPs de Cuivre (200°C pendant 30min en absence de TOP et 260°C pendant 1h en présence de TOP), il est également possible de supposer que les complexes de Cuivre impliqués dans la dismutation sont sous coordonnés. En effet, la température élevée augmente la contribution entropique au calcul de l'enthalpie libre tendant ainsi à favoriser les réactions dissociatives, comme la décoordination des ligands par exemple. Il est donc possible de calculer les énergies associées aux réactions de coordination successives des ligands modèles PH₃ ou NH₃ établies selon l'équation générale 7.3.



Où X correspond au nombre de Cl⁻ coordonné au Cu, et donc formellement au degré d'oxydation du Cu, et L correspond aux ligands NH₃ ou PH₃. Les énergies et enthalpies libres de coordination calculées pour chaque degré d'oxydation du Cu sont présentées en annexe (voir Annexe B.1). Les réactions de première coordination sont systématiquement exergoniques alors que les réactions de deuxième coordination sont presque toujours endergoniques. La seule exception concerne le Cu(II) coordonné aux ligands NH₃, pour lequel la réaction de deuxième coordination est exergonique. Les complexes CuCl_xL peuvent donc être considérés dans le cas de Cu(I) et de Cu(0). Concernant le Cu(II), les complexes CuCl₂(PH₃) et CuCl₂(NH₃)₂ doivent être considérés. En tenant compte de ces minima énergétiques déterminés par les enthalpies libres des réactions de coordination, les équations bilan 7.4 et 7.5 peuvent être établies.





L'équation bilan 7.4 implique ainsi des complexes de Cuivre coordonnés à un seul ligand PH_3 . L'énergie associée à cette équation de dismutation, établie en absence d'amine, est de $68,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{dis}} = 63,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). En revanche, l'énergie associée à l'équation 7.5 est de $55,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G_{\text{dis}} = 63,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cette équation bilan implique des complexes de Cu(I) et Cu(0) coordonnés à un seul ligand NH_3 et un complexe Cu(II) coordonné à deux ligands NH_3 . Ces nombres de coordination sont en accord avec les enthalpies libres associées aux réactions de coordination successives et présentées en annexe (Tableau B.3, annexe B.1).

Le nombre de coordination a donc un effet sur les énergies de réaction de dismutation mais pas sur la tendance observée. En effet, la présence de ligands amine dans la sphère de coordination de tous les complexes de Cuivre induit encore une fois une diminution de l'endothermicité de la réaction de dismutation.

Effet des ligands modèles sur l'énergie de dismutation

Afin de mieux tenir compte des effets inductifs donneurs présents pour les ligands complets Oleylamine et TOP, les ligands modèles NH_2CH_3 et PMe_3 sont maintenant considérés. Plus particulièrement, les ligands phosphine modèles PMe_3 devraient être plus σ -donneurs que les ligands modèles PH_3 et ainsi mieux représenter les propriétés des ligands TOP. Les complexes de Cuivre tétracoordinés aux ligands phosphine modèles PMe_3 présentent des géométries optimisées similaires à celles observées dans le cas des ligands PH_3 (Figure 7.5).

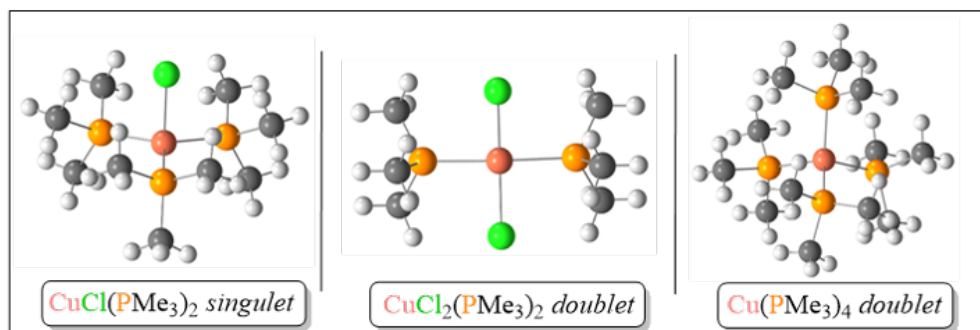


FIGURE 7.5 – Géométries optimisées des complexes de Cuivre tétracoordinés à des ligands phosphine modèles PMe_3 . Les complexes doublet présentent des contaminations de spin négligeable (valeurs des $\langle S^2 \rangle$ de 0,75 pour les deux complexes doublet).

A partir de ces complexes, l'équation bilan de dismutation 7.6 peut être établie :



Cette équation bilan, impliquant uniquement des ligands phosphine, présente une énergie de dismutation de $64,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie est donc moins endothermique que celle associée à l'équation 7.1, impliquant des complexes tétracoordinés aux ligands modèles PH_3 , qui était de $78,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le choix du modèle de ligands phosphine entre PH_3 et PMe_3 induit donc une modification non négligeable de l'énergie de dismutation.

Dans le cas des ligands modèles NH_2CH_3 , les géométries optimisées sont également similaires à celles observées précédemment (Figure 7.6).

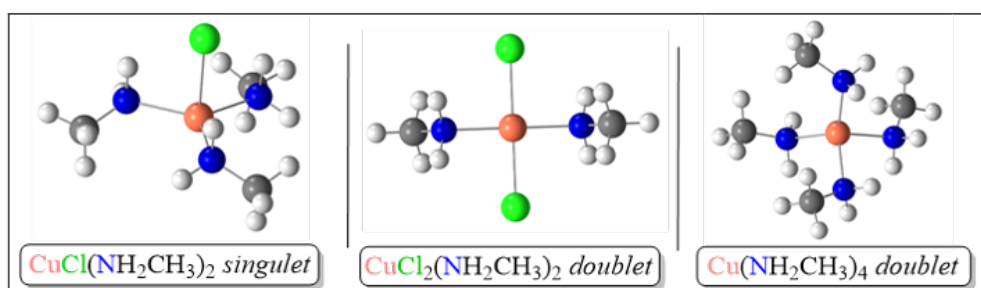
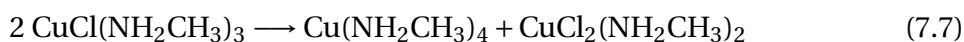


FIGURE 7.6 – Géométries optimisées des complexes de Cuivre tétracoordinés à des ligands amine modèles NH_2CH_3 . Les complexes doublet présentent des contaminations de spin négligeable (valeurs des $\langle S^2 \rangle$ de 0,75 pour les deux complexes doublet).

L'équation bilan de dismutation 7.7 peut être établie à partir de ces complexes. La dismutation est toujours fortement endothermique avec une énergie associée de $48,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'énergie de dismutation, calculée pour les complexes de Cuivre tétracoordinés, varie peu entre l'utilisation du ligand modèle NH_3 et NH_2CH_3 ($\Delta E_{\text{dis}} = 44,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de ligands NH_3).



Dans le cas de ces ligands modèles, la réaction de dismutation envisagée en présence de ligands aminés est toujours moins endothermique que celle envisagée en présence de ligands phosphine.

Effet des ligands modèles et réactions de substitution

Les équations bilan établies précédemment en présence de ligands aminés peuvent être représentatives des conditions expérimentales de la synthèse reportée par Ye *et coll.*. En revanche, elles ne permettent pas de rendre compte des conditions du protocole ex-

périmental établi par Buonsanti *et coll.*, dans lequel les ligands TOP et l'Oleylamine sont présents dès le début de la réaction. La réaction de substitution qui peut avoir lieu entre les ligands amine et phosphine est considérée selon l'équation générale 7.8. Cette équation correspond à la substitution globale des ligands modèles NH_2CH_3 par les ligands PMe_3 pour des complexes tétracoordinés.



Les énergies associées aux équations de substitution, établies selon l'équation bilan 7.8 et pour différentes degrés d'oxydation du Cuivre, sont reportées dans le Tableau 7.2.

TABLEAU 7.2 – Énergies et enthalpies libres établies selon l'équation générale 7.8 pour les différentes degrés d'oxydation du Cuivre, en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

<i>Complexe initial</i>	<i>Complexe final</i>	x	n	ΔE (ΔG)
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4$	$\text{Cu}(\text{PMe}_3)_4$	0	4	-9,3 (-3,7)
$\text{CuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3$	$\text{CuCl}(\text{PMe}_3)_3$	I	3	-18,4 (-15,9)
$\text{CuCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4$	$\text{CuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$	II	2	0,2 (-0,2)

Les réactions de substitution globale, induisant l'échange de la totalité des ligands phosphine par des ligands amine, sont donc exothermiques dans le cas du Cu(0) et du Cu(I). Dans le cas du complexe de Cu(II), la substitution globale est athermique. Les complexes $\text{CuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ et $\text{CuCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4$ sont donc isoénergétiques. La gêne stérique étant par ailleurs assez faible pour les complexes de Cu(II) tétracoordinés et pour les ligands complets Oleylamine et TOP, il est difficile de conclure quant à une coordination préférentielle du Cu(II) envers un ligand plutôt que l'autre. Dans le cas du Cu(I), la réaction de substitution est en revanche particulièrement exothermique avec une énergie de $-18,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la substitution de trois ligands. Ce résultat suggère que les ligands PMe_3 stabilisent le complexe précurseur.

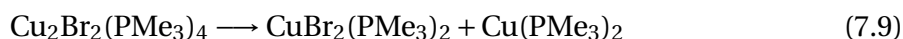
Cette stabilisation des complexes de Cu(I) et de Cu(0) par les ligands phosphine, plus importante dans le cas du Cu(I), explique pourquoi la dismutation est plus endothermique en présence des ces derniers. En effet, pour toutes les équations bilan de dismutation considérées la coordination de ligands aminés permet systématiquement de diminuer l'endothermicité de la réaction.

D'autre part, ces énergies de substitution suggèrent qu'en présence de ligands TOP, tous les complexes de Cuivre peuvent être coordonnés uniquement à des ligands phos-

phine. Autrement dit, l'étude d'équation bilan mixtes faisant intervenir des complexes coordonnés à des ligands phosphine et d'autres à des ligands amine n'est pas nécessaire dans ce cas.

Énergie de dismutation reportée dans la littérature

Les énergies de dismutation calculées précédemment sont en accord avec l'étude *DFT* réalisée par Buonsanti *et coll.* dans le cadre de la synthèse de NPs de Cu [2]. Dans cette étude, une énergie de dismutation de 66,6 kcal·mol⁻¹ associée à l'équation bilan 7.9, est reportée. Cette équation implique un dimère Cu(I)-Cu(I) en tant que précurseur, en accord avec leurs observations expérimentales.



Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant un *PCM* et un niveau de calcul très différent du nôtre (optimisation au niveau M06/def2-SVP avec le pseudopotentiel LANL2DZ4 puis un calcul SP au niveau PBE0-dDsC/TZ2P avec une correction de l'enthalpie libre). Il apparaît ainsi que la méthodologie utilisée, le nombre de coordination, la forme du précurseur (monomérique ou dimérique) ou la nature de l'halogène considéré influent finalement peu sur l'ordre de grandeur de l'énergie de dismutation calculée.

Les différentes équations bilan de dismutation envisagées dans ce travail sont toutes fortement endothermiques avec des énergies associées de plus de 44,0 kcal·mol⁻¹. L'énergie de dismutation la plus faible implique des complexes tétracoordinés à des ligands amine. En accord, avec les observations reportées par Ye *et coll.*, la présence de ligands phosphine est préjudiciable pour la dismutation du Cu(I) [3].

7.2 Dismutation et espèces polynucléaires

7.2.1 Arguments pour l'implication d'espèces polynucléaires

Dans leur travail, Buonsanti *et coll.* suggèrent que l'étape de nucléation devrait déplacer la réaction de dismutation dans le sens de la réduction du Cu(I). Afin d'étudier cette possibilité, l'énergie associée à la formation de petits nucléi est maintenant évaluée. La formation d'espèces polynucléaires partiellement réduites est également étudiée.

Dans le cas du Cuivre, plusieurs observations et résultats indiquent que la piste d'une séparation réelle des étapes de réduction et de nucléation, et ainsi d'une hypothèse mo-

léculaire décrivant la réduction, n'est pas justifiée. En plus de la forte endothermicité des réactions de dismutation discutées dans les paragraphes précédents, deux éléments peuvent également être évoqués dans ce sens :

1. Une hypothèse moléculaire implique que la réduction conduit à la formation d'un complexe [Cu(0)]. Or, expérimentalement presque aucun complexe de ce type n'a pu être isolé et caractérisé [6].
2. Différentes études expérimentales rapportent l'observation de clusters présentant des Cu(I) ou partiellement réduits stabilisés en solution, suggérant qu'ils pourraient également être considérés comme produits de la réduction [7, 8].

Concernant le premier argument, Frenking *et coll.* ont rapportés en 2014 la synthèse et la caractérisation d'un complexe de Cu(0) stabilisé par deux ligands très fortement σ -donneurs [6] (Figure 7.7). Dans cette publication, Frenking *et coll.* précisent qu'aucun autre complexe de Cu(0) n'a pu être expérimentalement isolé et caractérisé par le passé. En revanche, un dépôt de Cuivre ou de petits clusters de cuivre stabilisés à la surface d'oxydes métalliques ont pu être isolés. Une étude expérimentale de ces clusters et de la surface suggère qu'ils présentent des sites Cu(I) chargés positivement [9].

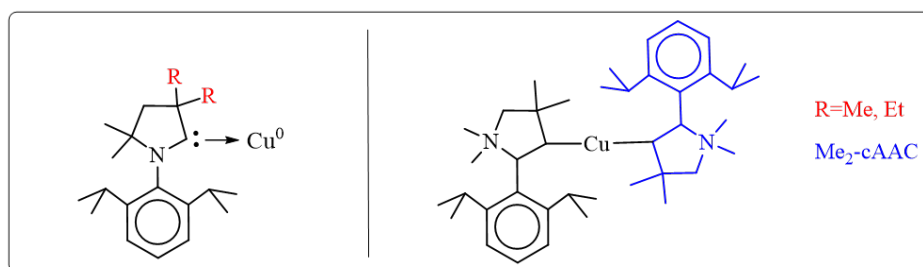


FIGURE 7.7 – Représentation du ligand utilisé pour stabiliser le Cu(0), présentant un carbène comme site de coordination, et du complexe $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{-cAAC})_2$ synthétisé et isolé par Frenking *et coll.* [6].

Concernant le second argument, Liu *et coll.* ont rapporté la formation de l'espèce cationique $[(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Cu}_6\text{H}_5]^+$ à partir du cluster $(\text{Ph}_3\text{P})_6\text{Cu}_6\text{H}_6$ [7]. Ce cation est stabilisé en solution et sa structure a pu être caractérisée par cristallographie. D'autre part, Carencio *et coll.* ont rapporté la formation réversible de NPs de Cuivre en présence d'un excès de ligands phosphine en solution [8]. Dans ce cas, ils arrivent à caractériser par une méthode de spectrométrie de masse, des clusters de cuivre partiellement réduits avec une nucléarité allant de 1 à 5 atomes de Cu. Ces espèces sont stabilisées en solution grâce à la coordination du Cuivre à des ligands phosphine PR_3 ($\text{R}=\text{Bu}$). En présence de CH_3CN , les analyses de spectrométrie de masse révèlent la présence de clusters de formule $\text{Cu}(\text{PR}_3)_2$,

$\text{Cu}_3(\text{CN})_2(\text{PR}_3)_2$ ou encore $\text{Cu}_5(\text{CN})_4(\text{PR}_3)_2$. Ces espèces pourraient également être à l'origine de l'activité catalytique attribuée aux NPs de Cuivre.

7.2.2 Formation de dimères Cu(0)-Cu(0) : Bilan thermodynamique

Ces arguments en faveur d'une réaction de dismutation du Cuivre pouvant impliquer des espèces polymétalliques, nous conduisent à envisager des réactions de dismutation impliquant des espèces polymétalliques. Pour cela, des dimères présentant une structure électronique Cu(0)-Cu(0) ont d'abord été considérés en tant que produits de la réaction de dismutation. Des dimères de Cuivre coordonnés à deux ou quatre ligands sont ainsi envisagés. Les dimères $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_4$ ont pu être obtenus (Figure 7.8). Le dimère $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4$ n'a en revanche pas pu être obtenu puisque son optimisation de géométrie n'a pas convergée. Le début de l'optimisation a conduit à la décoordination de deux ligands amine afin de former un dimère $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2$ en interaction faible avec deux ligands NH_3 de sphère externe. Les géométries optimisées des trois dimères obtenus sont présentées Figure 7.8.

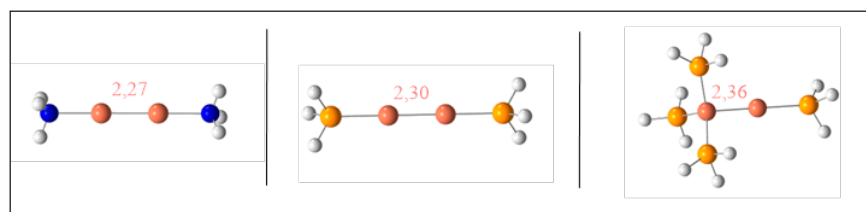


FIGURE 7.8 – Géométries optimisées de dimères $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_2$ ou $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_4$. Les distances Cu-Cu sont en Å(en rose). Une multiplicité de spin singulet a été considérée pour les dimères en accord avec la formation d'une liaison Cu-Cu.

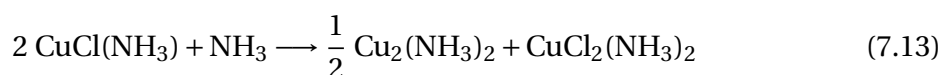
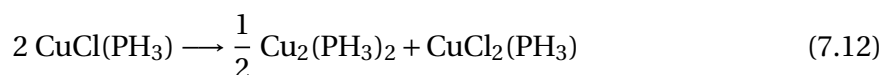
Concernant le dimère $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_4$, une autre géométrie a pu être optimisée. Celle-ci présente deux ligands PH_3 sur chaque Cu mais est moins stable d'environ $4,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A partir de ces dimères, les équations bilan 7.10, en présence de ligands phosphine, et 7.11 en présence de ligands amine uniquement, sont établies. Ces réactions de dismutation impliquent des complexes de Cu(I) et de Cu(II) tétracoordinés.



Les énergies associées à ces réactions de dismutation sont respectivement de $52,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $37,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (enthalpies libres respectives de $26,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $18,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La prise en compte de la formation de dimères Cu(0)-Cu(0) permet ainsi de diminuer l'endothermicité de la dismutation. En effet, celle-ci était de 78,6 kcal·mol⁻¹ dans le cas de monomères coordonnés à des ligands phosphine et de 44,3 kcal·mol⁻¹ dans le cas de monomères coordonnés à des ligands amine. Ces équations mettent, par ailleurs, en valeur le fait que la formation de liaisons Cu(0)-Cu(0), conduisant à la libération de ligands en solution, présente ainsi une contribution entropique favorable.

Les équations bilan 7.12 et 7.13 peuvent également être établies si les complexes de Cuivre sous coordonnés sont considérés. Pour ces complexes, le nombre de coordination considéré est celui défini avec les enthalpies libres de coordination calculées et reportées en annexe (annexe B.1).

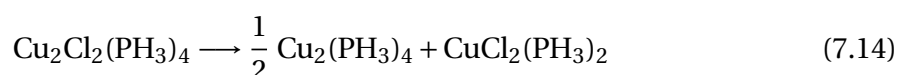


La réaction de dismutation 7.12 est également très endothermique puisqu'elle présente une énergie de 41,1 kcal·mol⁻¹. La réaction de dismutation 7.13 est en revanche moins endothermique et présente une énergie de 14,4 kcal·mol⁻¹ (enthalpie libre de 29,2 kcal·mol⁻¹).

La tendance observée concernant la diminution de l'endothermicité de la dismutation en présence de ligands aminés dans la sphère de coordination des complexes est donc encore une fois retrouvée. La prise en compte de la formation de dimère Cu(0)-Cu(0) permet également de diminuer l'endothermicité de la réaction. Les réactions les moins endothermiques, ont été établies pour les complexes de Cu sous coordonnés et présentent des énergies de 41,1 kcal·mol⁻¹ en présence de ligands PH₃ et de 14,4 kcal·mol⁻¹ en présence de ligands NH₃.

Dimérisation du précurseur de Cu(I)

La dimérisation de deux complexes Cu(I) pour former le dimère Cu₂Cl₂(PH₃)₄ peut également être considérée. Cette possibilité est en accord avec les observations expérimentales reportées en présence de sels CuBr et de ligands TOP [2]. Dans ce cas, l'équation de dismutation 7.14 peut être établie par analogie avec celle proposée par Buonsanti *et coll.* (Équation 7.9). L'énergie associée à l'équation bilan 7.14 est dans ce cas de 58,7 kcal·mol⁻¹.



L'énergie associée à la dimérisation de deux complexes $\text{CuCl}(\text{PH}_3)_2$ pour former le dimère $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_4$ est de $-21,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (l'enthalpie libre est de $-10,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le dimère $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_4$ présente une géométrie optimisée comparable à celle reportée dans la publication de Buonsanti *et coll.* (Figure 7.9). Ces deux structures présentant deux halogènes pontants entre les atomes de Cuivre.

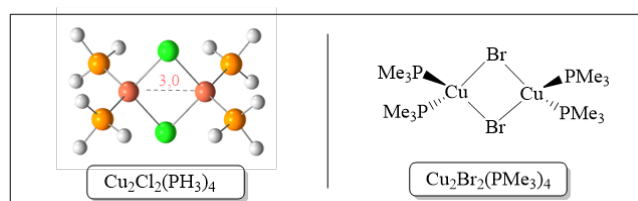


FIGURE 7.9 – Géométrie optimisée du dimère $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_4$ singulet et représentation schématique de la géométrie optimisée du dimère $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PMe}_3)_4$ reportée dans la référence [2]. La distance Cu-Cu est en Å(en rose).

La dismutation à partir d'un dimère Cu(I)-Cu(I) en présence de ligands phosphine est également endothermique et présente une énergie de $58,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce résultat est cohérent avec la stabilisation du précurseur Cu(I) lorsqu'il est sous une forme dimérique.

7.2.3 Espèces partiellement réduites et structures électroniques

Les équations bilan précédemment établies permettent également d'envisager la formation d'intermédiaires polymétalliques en envisageant ensuite un retour vers des espèces dimériques ou non. La formation d'un tétramère de Cuivre partiellement réduit à partir de quatre monomères de Cu(I) ou de deux dimères de Cu(I) peut ainsi être envisagée (Figure 7.10). Le transfert électronique (TE) conduirait ensuite à des tétramères présentant une structure électronique partiellement réduite.

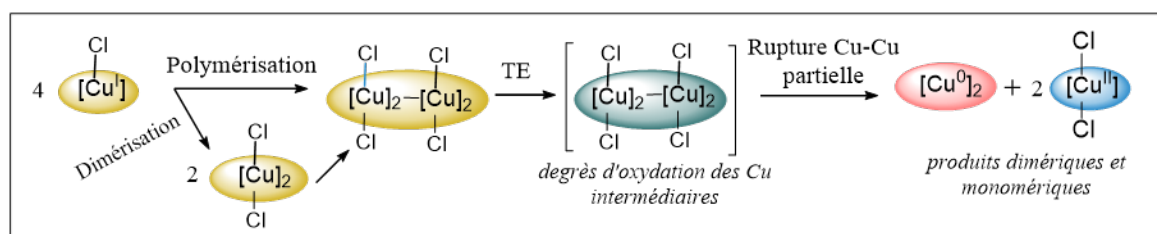


FIGURE 7.10 – Hypothèse d'un tétramère comme espèce intermédiaire de la dismutation. Ce tétramère peut évoluer après le Transfert Électronique (TE) vers un dimère Cu(0)-Cu(0) et deux complexes Cu(II) ou non. L'espèce intermédiaire présente des Cu(I) avant le TE et des Cu ayant un degré d'oxydation entre (0) et (I) ou entre (I) et (II) après un TE partiel.

Dimères de Cuivre

Dans un premier temps, nous avons cherché à localiser des dimères présentant une structure électronique Cu(II)-Cu(0) en tant qu'unité élémentaire de tétramères ou d'espèces polymétalliques de plus grande taille. Une multiplicité de spin triplet ou singulet peut être considérée pour ces dimères. D'un point de vue électronique, l'état triplet peut correspondre à deux centres métalliques doublet (*i.e.* un Cu(II) et un Cu(0)) et n'implique pas la formation d'une liaison métal-métal. L'état singulet correspond potentiellement à un dimère présentant une structure électronique Cu(II)-Cu(0) et une liaison covalente entre les Cu (en suivant le même raisonnement que pour les dimères de Cobalt). Parmi plusieurs structures obtenues, deux dimères de formules $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2$ et $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_2$ sont sélectionnés. Cette sélection est basée sur leurs géométries optimisées qui sont *a priori* cohérentes avec des structures électroniques Cu(II)-Cu(0) (*i.e.* deux Cl attribués à un Cu). Les géométries optimisées de ces dimères et leurs énergies relatives sont reportées (Figure 7.11). Une analyse de la structure électronique de ces dimères est réalisée et les charges naturelles des Cu sont reportées (Figure 7.11, en rouge). Ces dimères peuvent par ailleurs être formés à partir de deux monomères CuCl(L) . Les énergies de dimérisation sont respectivement de $-13,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-20,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les dimères **DP.s** et **DN.s**.

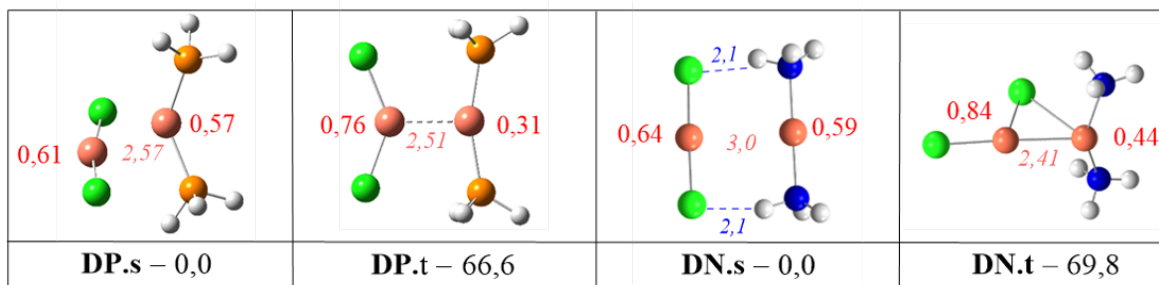


FIGURE 7.11 – Géométries optimisées et énergies relatives en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (en noir) des dimères de Cuivre $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_2$ et $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2$ présentant une multiplicité de spin singulet (notés **DP.s** et **DN.s**) ou triplet (notés **DP.t** et **DN.t**). Les charges naturelles des Cu sont en rouge et les distances Cu-Cu sont données en Å (en rose et en italique).

Les écarts d'énergie entre les états triplet et singulet respectifs sont de $66,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $69,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas des dimères coordonnés aux ligands PH_3 et NH_3 . Les dimères présentant une multiplicité de spin singulet sont donc énergétiquement fortement favorisés. Les charges naturelles portées par les Cu des dimères singulet **DP.s** et **DN.s** sont comprises entre 0,57 et 0,64. Elles sont donc caractéristiques d'une structure électronique Cu(I)-Cu(I). Pour rappel, les valeurs de références préalablement établies dans le cas de monomères étaient comprises entre 0,61 et 0,74 lorsque le Cu(I) est coordonné à des ligands NH_3 et entre 0,57 et 0,62 lorsqu'il est coordonné à des ligands PH_3 . Dans le cas des dimères

triplet, un Cu présente une charge naturelle plus faible suggérant qu'il a une structure électronique intermédiaire entre un Cu(I) et un Cu(0).

Dans tous les cas, aucune structure électronique Cu(II)-Cu(0) n'a pu être observée. Les dimères singulet, présentant une structure électronique Cu(I)-Cu(I), sont fortement stabilisés par rapport aux dimères triplet. Ces résultats sont en accord avec les énergies associées à la dismutation du Cu(I) calculées pour les espèces monomériques.

Tétramères de Cuivre

Malgré ces résultats, des tétramères de Cuivre présentant une structure électronique Cu(II)-Cu(0) ont tout de même été recherchés. Plusieurs structures ont été optimisées, deux d'entre elles sont présentées Figure 7.13. Dans l'objectif de localiser des tétramères présentant deux centres métalliques Cu(II) et deux Cu(0), uniquement des états triplet ont d'abord été recherchés. Le raisonnement appliqué est qu'un tétramère triplet devrait correspondre à un dimère Cu(0)-Cu(0) singulet, dont la formation est exothermique, en interaction avec deux complexes de Cu(II) doublet. Les deux électrons célibataires du triplet devraient donc être répartis sur les deux Cu(II) doublet. Pour cela, la géométrie initiale considérée présente un dimère Cu(0)-Cu(0) de formule $\text{Cu}_2(\text{L})_4$ en interaction avec deux CuCl_2 . Cette géométrie initiale est construite à partir de la géométrie optimisée du dimère $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_4$ la plus stable (Figure 7.12).

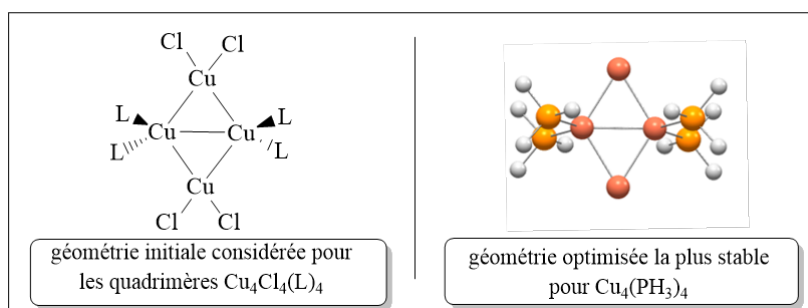


FIGURE 7.12 – Géométrie initiale pour les tétramères $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{L})_4$ (à gauche) et géométrie optimisée de $\text{Cu}_4(\text{PH}_3)_4$ (à droite).

Les géométries optimisées, à partir de cette géométrie initiale, ainsi que les charges naturelles portées par les Cu sont reportées sur la Figure 7.13. Les énergies associées à la formation de ces tétramères, à partir de quatre monomères $\text{CuCl}(\text{L})$, sont respectivement de $-46,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $5,22 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas des tétramères **QPt** et **QN.t** (enthalpies libres de $-14,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $38,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

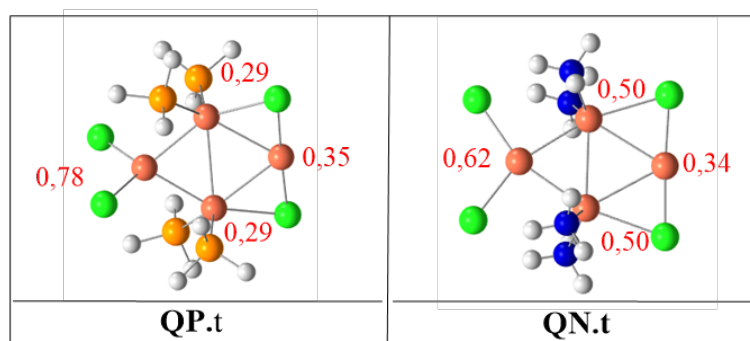


FIGURE 7.13 – Géométries optimisées des tétramères triplet de Cuivre $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{PH}_3)_4$, noté **QP.t**, et $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$, noté **QN.t**. Les charges naturelles des Cu sont en rouge.

L'analyse de la structure électronique des tétramères **QP.t** et **QN.t** révèle la présence d'un centre métallique Cu(I), caractérisé par une charge de 0,78 et 0,62, et de trois centres métalliques ayant des structures intermédiaires. Ces derniers présentent des charges intermédiaires entre un Cu(0) et un Cu(I) allant de 0,29 et 0,35, pour le tétramère **QP.t**, et de 0,34 à 0,50 pour le tétramère **QN.t**. La coordination de ligands PH_3 entraîne une diminution des charges naturelles portées par les Cu. Aucun centre métallique ne présente une structure électronique Cu(II) mais les tétramères présentent une structure électronique partiellement réduite.

Une structure singulet a par ailleurs été obtenue dans le cas du tétramère **QP.t**. Cette structure est plus stable de $54,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport au triplet **QP.t**. Les centres métalliques de ce tétramère singulet présentent des charges naturelles comprises entre 0,60 et 0,64 en accord avec un état d'oxydation Cu(I).

En accord avec la forte endothermicité associée à la dismutation des précurseurs Cu(I), aucune espèce polymétallique présentant une structure électronique Cu(II)-Cu(0) n'a pu être obtenue. Des structures partiellement réduites ont pu être observées lorsqu'une multiplicité de spin triplet était envisagée. Ces structures sont systématiquement moins stables que les espèces présentant une multiplicité de spin singulet des sites Cu(I).

7.3 Vers des nucléi de plus grande taille

En accord avec une réaction de dismutation impliquant des espèces polymétalliques, la formation de nucléi de plus grande taille en tant que produits de la dismutation peut également être envisagée. Des nucléi de formule Cu_n , non coordonnés à des ligands, et des nucléi Cu_nL_m coordonnés à des ligands L ont donc été étudiés. Les géométries optimisées,

par différentes méthodes de calcul, de clusters de Cuivre en absence de ligands et présentant des tailles croissantes ont été reportées [10–12]. Cependant les énergies de formation de ces structures étant calculées à des niveaux de calculs différents du nôtre, elles ne peuvent être quantitativement comparées aux énergies de dismutation calculées précédemment. Pour cela, l'évaluation des énergies de formation de ces clusters par la méthodologie « standard » a été entreprise. Cette étude est notamment réalisable car le Cu(0) présente systématiquement un état fondamental bien défini (doublet BS). Les clusters Cu_n ont ainsi été considérés dans un état singulet lorsque n est pair et doublet lorsque n est impair. La formation de clusters Cu_n non coordonnés à des ligands « L » semble cependant peu réaliste et éloignée des conditions expérimentales. Dans les conditions de synthèse de NPs, il est en effet probable que les clusters de petites tailles soient solvatés ou stabilisés par la coordination à des ligands. L'influence de la coordination de ligands neutres sur la géométrie de l'état fondamental et sur l'énergie de nucléation est donc également évaluée.

Afin de limiter le temps de calcul et d'améliorer les chances de convergence des optimisations de géométries, les ligands modèles PH_3 et NH_3 ont été considérés. En pratique, la majorité des résultats concernent les clusters $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$. Ceci est en partie dû à la difficulté d'obtenir des géométries optimisées pour les clusters $\text{Cu}_n(\text{NH}_3)_m$ lorsque m est supérieur à 1.

7.3.1 Clusters de Cuivre Cu_n sans ligand

Approche méthodologique

Dans le cas de clusters non coordonnés, de formule Cu_n ($2 \leq n \leq 20$), les géométries initiales sont construites à partir des données théoriques reportées dans la littérature [11, 13]. Concernant les clusters Cu_n , où n est compris entre 12 et 20, uniquement les nombres n pairs ont été considérés (correspondant à une multiplicité singulet). Pour chaque cluster une géométrie initiale est considérée à partir du travail de Calaminici *et coll.* reportant les énergies de plusieurs centaines d'isomères calculées en *DFT* (voir annexe B pour plus d'informations). Concernant les structures Cu_2 à Cu_9 , différentes géométries initiales ont été considérées. Ces géométries initiales ont été reconstruites à partir des données théoriques reportées par Toro-Labbé *et coll.* [13] (voir Annexe B). D'autre part, pour les clusters Cu_3 à Cu_6 de nouvelles géométries initiales ont également été considérées. En effet, lorsqu'un nouvel arrangement des atomes de Cu, appelé un « pattern », est observé dans les géométries optimisées des clusters $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$, il constitue une nouvelle géométrie initiale pour le cluster Cu_n . Cette méthodologie a été mise en place car la coordination

de ligands à des clusters modifie souvent l'arrangement des atomes de cuivre. Il s'agit donc de vérifier que cet arrangement ne correspond pas une structure plus stable pour le cluster Cu_n sans ligand. Les géométries optimisées avec la méthodologie standard sont présentées en annexe (Figures B.2 et B.3).

Énergies de formation

A partir des structures les plus stables représentées en annexe, il est possible de calculer les énergies de formation par Cuivre de chaque cluster Cu_n (Figure 7.14). Ces énergies de formation sont calculées selon l'équation 7.15 :

$$E_b(\text{Cu}_n) = \frac{1}{n} [n \times E(\text{Cu}) - E(\text{Cu}_n)] \quad (7.15)$$

Où $E(\text{Cu})$ et $E(\text{Cu}_n)$ sont respectivement les énergies absolues d'un atome de $\text{Cu}(0)$ doublet et du nucléi Cu_n .

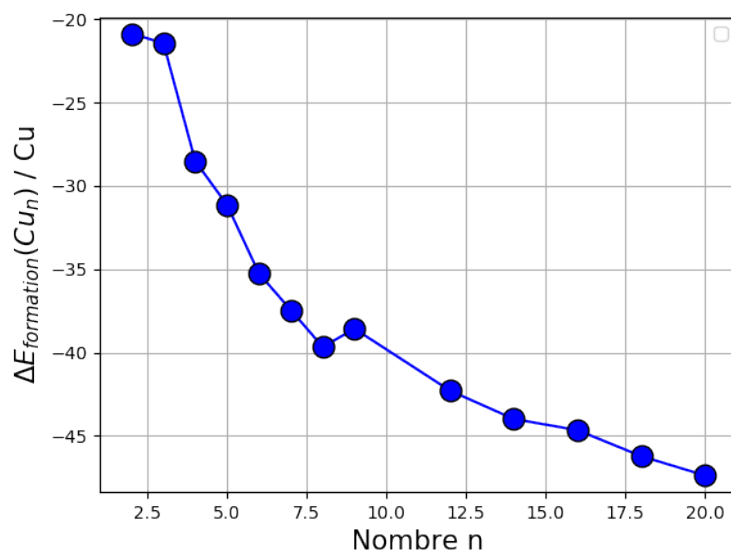


FIGURE 7.14 – Énergie de formation de clusters Cu_n en fonction de la taille du cluster exprimées en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et par atome de Cuivre. Les géométries optimisées sont présentées en annexe (Figures B.2 et B.3).

La réaction de nucléation est donc exothermique et l'énergie associée à la formation d'un cluster Cu_n va de $-20,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$ pour le cluster Cu_2 à $-47,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$ pour Cu_{20} . Cette énergie de formation diminue globalement en fonction de la taille du cluster comme dans le cas du Cobalt. Selon cette évaluation, les énergies associées aux formations de clusters ne sont pas suffisamment exothermiques pour compenser l'endothermicité de la dismutation.

7.3.2 Clusters de Cuivre Cu_nL_m

Approche méthodologique

Concernant des clusters de Cuivre coordonnés à des ligands amine ou phosphine, aucune étude théorique ne reporte, à notre connaissance, de géométries optimisées. De ce fait, une démarche systématique a été mise en place pour les optimisations de géométries de ces structures et pour le choix de la position des ligands. La démarche suivie pour traiter les résultats des optimisations de géométrie est schématisée Figure 7.15.

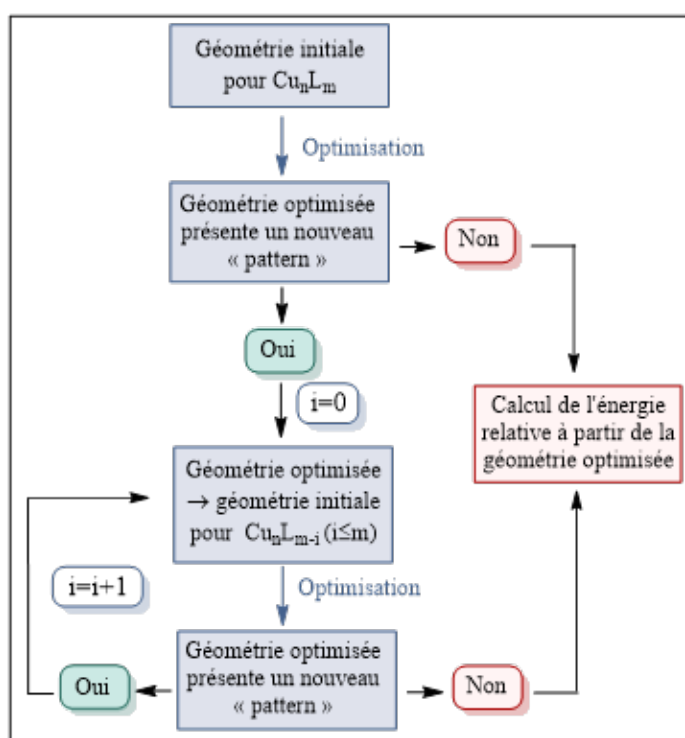


FIGURE 7.15 – Représentation schématique de la démarche suivie pour les optimisations de géométrie des clusters Cu_nL_m ($2 \leq n \leq 6$ et $1 \leq m \leq 6$).

Pour plus de clarté, cette méthodologie peut être illustrée dans le cas d'un exemple en considérant l'optimisation de géométrie du cluster Cu_6L_4 :

1. La géométrie initiale de Cu_6L_4 est construite à partir de la géométrie optimisée de Cu_6 la plus stable et quatre ligands L sont coordonnés au cluster Cu_6 .
2. L'optimisation de géométrie conduit à un nouvel arrangement des atomes de cuivre.
3. La géométrie optimisée permet de construire de nouvelles géométries initiales pour les clusters Cu_6L_3 , Cu_6L_2 , Cu_6L puis Cu_6 .

Cette méthodologie consiste ainsi, dans un premier temps, à coordonner des ligands aux centres métalliques des géométries optimisées des clusters Cu_n les plus stables. En-

suite, si une géométrie initiale converge vers une géométrie présentant un arrangement différent des atomes de Cuivre, alors cette géométrie optimisée constitue une nouvelle géométrie initiale à prendre en compte. A partir d'une seule géométrie initiale, le nombre de géométries initiales envisagées est ainsi augmenté.

Le choix de la position des ligands coordonnés aux Cu dans la géométrie initiale est maintenant abordé. La méthodologie employée pour définir les différentes positions considérées est illustrée dans le cas du cluster Cu_6L_2 (Figure 7.16). Dans cette figure, les cercles de couleur représentent les sites de coordination envisagés. Pour le cluster Cu_6L_2 , une géométrie initiale représente une combinaison donnée de deux sites de coordination. Les combinaisons possibles sont envisagées en considérant que les atomes de cuivre ayant un environnement similaire constituent un site de coordination équivalent pour le ligand (un site de coordination équivalent est représenté par une seule couleur). Cette hypothèse est supposée pour tous les clusters Cu_nL_m considérés. Les combinaisons équivalentes entre elles ne sont considérées qu'une seule fois.

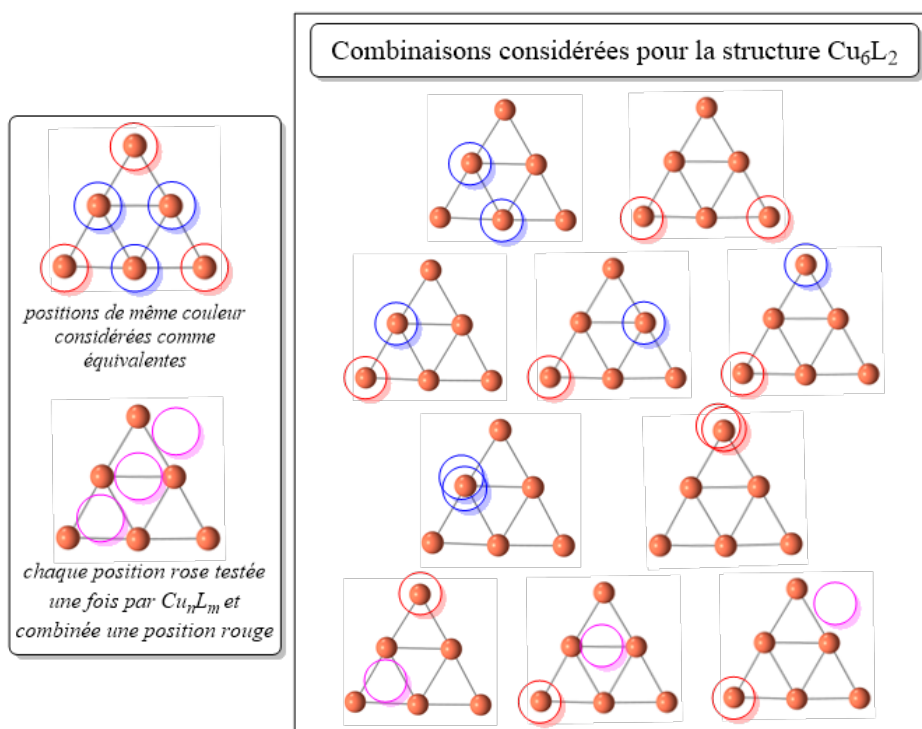


FIGURE 7.16 – Représentation schématique des différentes combinaisons considérées pour le cluster Cu_6L_2 à partir de la géométrie plane la plus stable de Cu_6 . Les sites de coordination sont équivalents s'ils présentent la même couleur (rouge ou bleu). Concernant les sites roses, les ligands L présentent alors un nombre de coordination supérieur à 1. Ces positions sont combinées à une position rouge, où le Cu présente un faible nombre de coordination.

Ainsi deux combinaisons sont équivalentes si elles sont composées de plusieurs positions équivalentes (*i.e.* de même couleur). Dans le cas présenté Figure 7.16, toutes les combinaisons présentant deux positions de couleur bleue (ou deux rouges) sont équivalentes. Ensuite, des combinaisons composées de positions de différentes couleurs peuvent être établies. Dans ce cas, les combinaisons équivalentes sont éliminées en prenant en compte la symétrie du cluster Cu_6 (exemple illustré Figure 7.17).

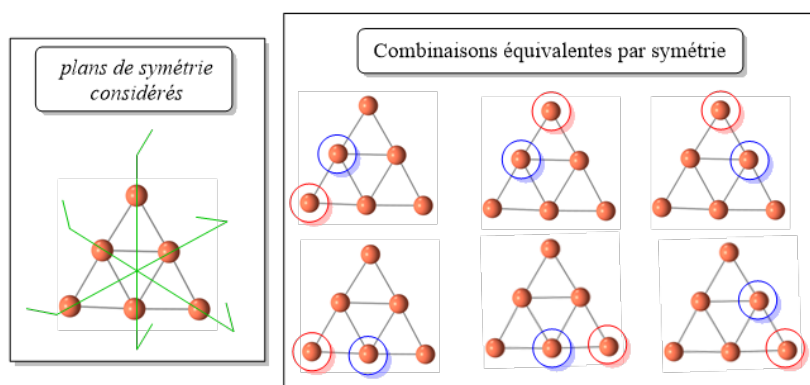
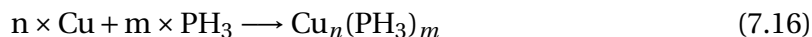


FIGURE 7.17 – Combinaisons considérées équivalentes par symétrie pour une combinaison mélangeant les positions non équivalentes rouge et bleu du cluster Cu_6L_2 à partir de la géométrie plane la plus stable de Cu_6 .

Deux ligands peuvent également être considérés sur le même atome de Cuivre. Ceci conduit à des répartitions hétérogènes des ligands entre les atomes de Cu (par exemple dans le cas de $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_4$, la répartition 3/1 est plus stable que la 2/2). Des ligands coordonnés à plusieurs Cu ont également été envisagés (positions roses, 7.16). Concernant cette possibilité, une seule combinaison impliquant une position de couleur rose différente est testée. Dans le cas de Cu_6L_2 , cela signifie que trois combinaisons impliquant des positions roses ont été envisagées (Figure 7.16). Ensuite, si la géométrie optimisée est plus stable que les autres combinaisons, alors toutes les combinaisons impliquant les positions de couleur rose doivent être testées. Cette méthodologie n'a pas la prétention de permettre d'accéder au minimum global de la surface d'énergie potentielle de chaque cluster. Elle permet cependant une évaluation de l'ordre de grandeur des énergies de formation de ces clusters et de la tendance en fonction de la taille des clusters.

Tendances des énergies de formation

L'effet d'une coordination des ligands modèles PH_3 sur l'énergie de formation des clusters est maintenant évalué. La formation des clusters $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$ est alors considérée selon l'équation 7.16.



Les énergies associées à la formation de clusters $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$, avec n allant de 1 à 5, sont représentées sur la Figure 7.18.

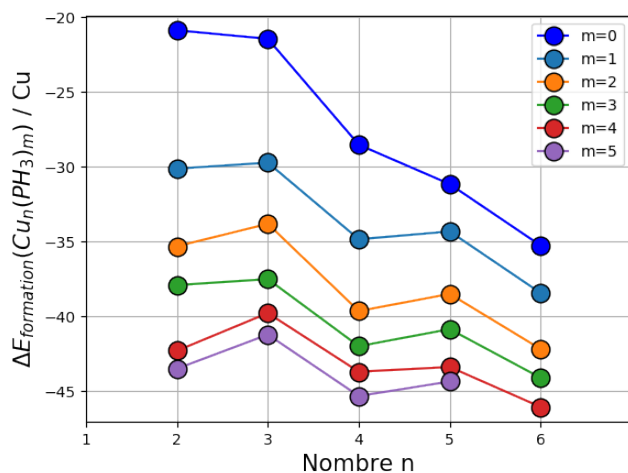


FIGURE 7.18 – Énergies de formation de clusters Cu_n et $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$ (n allant de 2 à 5 et m de 0 à 5) calculées selon l'équation générale 7.16 et exprimées en kcal·mol⁻¹/Cu. Dans le cas du complexe $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$ les géométries présentant l'arrangement des atomes de Cu, le plus stable pour les clusters $\text{Cu}_6(\text{PH}_3)_m$, n'ont pas convergé ou présentaient une fréquence imaginaire.

La comparaison des énergies de formation des clusters en fonction du nombre de ligands phosphine modèles PH_3 révèlent trois tendances notables :

1. La prise en compte de ligands coordonnés aux atomes de Cu(0) rend la réaction de nucléation plus exothermique. Une forte différence de l'énergie de formation est notamment observée pour les clusters de petites tailles.
2. L'énergie de formation par atome de Cuivre varie moins en fonction de la taille du cluster lorsque la présence de ligands est envisagée. En effet, en absence de ligands l'écart entre la formation de Cu_2 et de Cu_6 est d'environ 15 kcal·mol⁻¹/Cu contre seulement 4 kcal·mol⁻¹/Cu en présence de ligands.
3. Les clusters présentant un nombre n impair (correspondant à un état fondamental doublet) sont de moins en moins stabilisés, par rapport aux nombres pairs (correspondant à un état fondamental singulet), lorsque le nombre de ligands augmente. A titre d'exemple, le cluster $\text{Cu}_2(\text{PH}_3)_6$ singulet présente une énergie de formation plus exothermique que le cluster $\text{Cu}_3(\text{PH}_3)_6$ doublet alors que la taille du cluster est plus faible.

Cette étude a également été entreprise pour les clusters $\text{Cu}_n(\text{NH}_3)_m$, cependant la décoordination des ligands amine en faveur de la formation de liaisons hydrogène induit fréquemment des erreurs de convergence et empêche donc le calcul de la totalité des énergies de formation de ces derniers. Ces difficultés n'ont en revanche pas été rencontrées lorsque la coordination d'un seul ligand NH_3 était envisagée. Les énergies de formation des clusters Cu_nNH_3 ont donc pu être calculées et sont reportées en Annexe (Tableau B.5). Elles sont comparables à celles observées dans le cas du ligand PH_3 puisque l'écart maximal est de $1,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$ (entre les clusters Cu_2PH_3 et Cu_2NH_3).

L'inclusion de ligands est donc capital pour évaluer l'énergie de formation, particulièrement pour des clusters de petite taille. Il apparaît que la réaction de nucléation est fortement exothermique en présence ou en absence de ligands. A titre d'exemple, les énergies de formation des clusters $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_4$ vont de $-43,3$ à $-46,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$, pour m allant de 2 à 6.

7.3.3 Dismutation et formation de clusters $\text{Cu}_6(\text{L})_4$

Les énergies de formation des clusters $\text{Cu}_n(\text{PH}_3)_m$ suggèrent que la prise en compte de ces derniers comme produits de la dismutation permettrait de diminuer encore son endothermicité. L'implication d'espèces polymétalliques dans le bilan de dismutation est donc à nouveau envisagée. Dans le cas des ligands amine, les géométries de différents clusters $\text{Cu}_6(\text{NH}_3)_4$ ont pu être optimisées et ne présentent pas de décoordination de ligands. Parmi les clusters $\text{Cu}_6(\text{PH}_3)_m$, le cluster $\text{Cu}_6(\text{PH}_3)_4$ est celui qui présente l'énergie de formation la plus exothermique (Figure 7.18). Des réactions de dismutation impliquant la formation des clusters $\text{Cu}_6(\text{PH}_3)_4$ et $\text{Cu}_6(\text{NH}_3)_4$ peuvent donc être considérées. Les géométries optimisées de ces clusters correspondant aux structures les plus stables sont présentées sur la Figure 7.19.

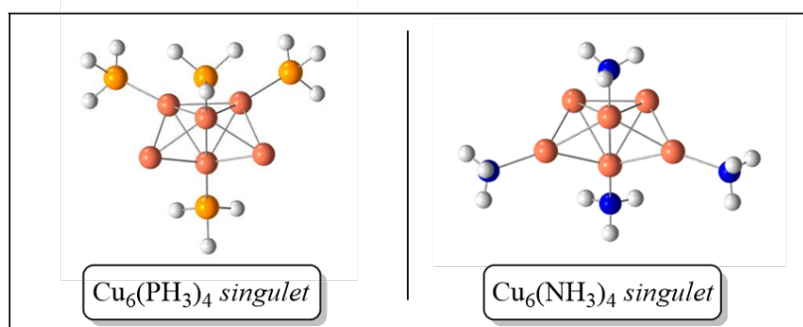
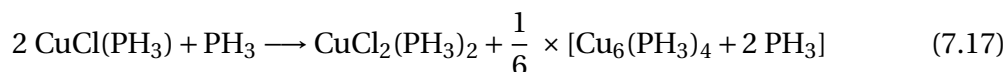
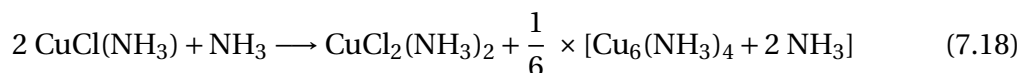


FIGURE 7.19 – Géométries optimisées des structures les plus stables pour les clusters $\text{Cu}_6(\text{PH}_3)_4$ et $\text{Cu}_6(\text{NH}_3)_4$.

L'équation bilan 7.17, impliquant uniquement des ligands phosphine, est maintenant établie. Dans cette équation, les nombres de coordination des complexes de Cu(I) et Cu(II) sont en accord avec les enthalpies libres de coordination calculées (annexe B.1).



L'équation bilan 7.17 présente une énergie de 30,1 kcal·mol⁻¹ (enthalpie libre de 33,7 kcal·mol⁻¹). Malgré la formation d'un cluster de Cuivre Cu₆(PH₃)₄, la réaction de dismutation 7.17 reste endothermique. Elle est cependant la moins endothermique des réactions de dismutation, impliquant uniquement des ligands phosphine, considérées précédemment. Une réaction de dismutation impliquant des ligands amine est maintenant considérée (Équation 7.18).



L'équation ainsi établie est la réaction de dismutation la moins endothermique puisqu'elle présente une énergie de 7,6 kcal·mol⁻¹ (enthalpie libre de 22,9 kcal·mol⁻¹).

La formation d'un cluster de Cuivre coordonné à des ligands permet de réduire l'endothermicité de la réaction de dismutation. L'équation bilan établie en présence de ligands aminés uniquement et impliquant la formation du cluster Cu₆(NH₃)₄ présente l'énergie de dismutation la plus faible.

7.4 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons pu établir que la dismutation du Cu(I) impliquant des espèces monomériques présente une forte endothermicité, indépendamment du ligand considéré. En accord avec ces résultats, l'étude de dimères ou de tétramères partiellement réduits a montré qu'ils présentaient soit :

- une structure électronique correspondant à des Cu(I) dans un état singulet,
- une structure électronique partiellement réduite dans le cas de tétramères triplet mais ce dernier est fortement déstabilisé par rapport au singulet.

Cependant, la forte exothermicité associée à la formation de clusters de Cuivre suggère que la prise en compte de la formation de liaisons Cu(0)-Cu(0) est nécessaire afin d'expliquer les observations expérimentales. Le bilan de dismutation établi selon l'équation 7.17, impliquant la formation d'un cluster Cu₆(PH₃)₄, présente une énergie de dismutation de 30,1 kcal·mol⁻¹ au lieu de 68,7 kcal·mol⁻¹ dans les monomères. Une équation simi-

laire faisant apparaître la coordination des Cu à des ligands NH₃ présente une énergie de dismutation de 7,6 kcal·mol⁻¹.

En conclusion, l'étude théorique de la dismutation des précurseurs de Cuivre n'a pas permis de rationaliser la totalité des observations expérimentales mais a permis l'apport de certains éléments de réponse. En accord avec les résultats expérimentaux, la présence de ligands phosphine induit une stabilisation du précurseur Cu(I) et donc une dismutation plus endothermique. Ceci explique en partie pourquoi l'ajout de ligands TOP est préjudiciable pour la formation de Cu(0) [3]. Il apparaît également que la nucléation, fortement exothermique, est l'étape qui permet la réduction du Cu(I). Dans le cas des NPs de Cuivre, une séparation des étapes de réduction et de nucléation ne paraît donc pas envisageable contrairement au cas du Cobalt.

Il apparaît intéressant d'évaluer les limites de généralisation de ces conclusions à travers l'étude d'un autre processus de réduction du Cuivre. Dans cet objectif, la réduction des précurseurs de Cu(II) par l'Oleylamine conduisant également à la synthèse de NPs de Cuivre est étudiée dans le chapitre suivant.

Chapitre 8

Voie de réduction par l'Oleylamine

8.1 Introduction

Protocole expérimental et NPs formées

Le précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ se décompose sous l'effet d'une température élevée ($250^\circ\text{C}/2\text{h}$) et en présence d'Oleylamine, pour former des NPs de Cuivre [8]. Ces NPs présentent une polydispersité assez importante de la distribution en taille (Figure 8.1).

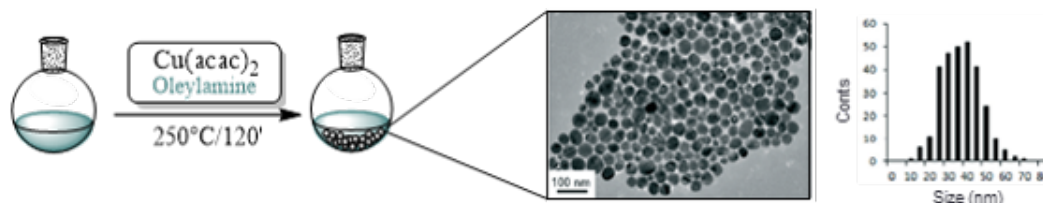


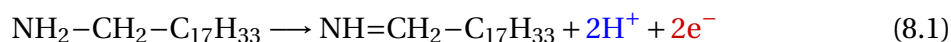
FIGURE 8.1 – Schéma représentant le protocole de synthèse de NPs de Cuivre à partir du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en présence de 10 équivalents d'Oleylamine. Image TEM et distribution en taille des NPs obtenues tirées de la référence [8].

La taille des nanosphères obtenues varient globalement entre 20 nm et 50 nm. Cependant, l'ajout d'un excès de ligands phosphine $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ induit la dissolution des NPs formées en très petites NPs (<5 nm) ou en clusters. Le processus de réduction supposé pour cette synthèse est une réduction du centre métallique $\text{Cu}(\text{II})$ par l'Oleylamine.

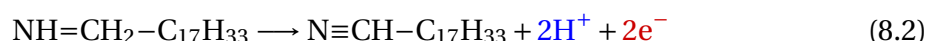
L'Oleylamine en tant que réducteur

Cette hypothèse est guidée par le fait que les propriétés réductrices de l'Oleylamine ont déjà été reportées. Cette dernière est en effet souvent utilisée en tant que réducteur doux dans différentes synthèses de NPs métalliques et d'oxydes métalliques [14]. Les équations 8.1 et 8.2 illustrent les bilans d'oxydo-réduction à deux électrons pouvant

être établies à partir d'une molécule d'Oleylamine [15]. La première équation d'oxydo-réduction implique la formation d'une fonction imine terminale et la libération de deux électrons et deux protons (équation 8.1).



A partir de la molécule formée une seconde équation bilan d'oxydo-réduction peut être envisagée (équation 8.2). Celle-ci induit la formation d'une fonction nitrile terminale et la libération de deux électrons supplémentaires.



Un mécanisme impliquant le bilan d'oxydo-réduction 8.1 a été proposé par Nicolas Mézailles, Sophie Carencio *et coll.* dans le cas de la réduction du précurseur Pd(acac)₂ [15]. Cette voie de réduction peut être généralisée dans le cas du précurseur analogue Ni(acac)₂ (complexe isoélectrique de Pd(acac)₂).

Une première évaluation du profil thermodynamique et cinétique de la réduction du précurseur de Cu(II) est maintenant réalisée selon ce mécanisme. La réaction acido-basique qui a lieu entre l'acétate et l'Oleylamine, déjà discutée dans la première partie de ce manuscrit, est ensuite prise en compte dans le bilan de la réduction. L'influence des effets de solvatation implicites et explicites est aussi évaluée. Dans un second temps, la formation de liaisons Cu(0)-Cu(0) est considérée puis la réduction est envisagée au sein d'espèces dimériques.

8.2 Mécanisme de la réduction

L'objectif de cette partie est d'établir un profil thermodynamique et cinétique pour la réduction du précurseur de Cu(II) en un complexe de Cu(0), par analogie avec le mécanisme rapporté dans la littérature pour le précurseur Pd(acac)₂ [15].

8.2.1 Mécanisme proposé dans la littérature

Le mécanisme de réduction de Pd(II) et Ni(II) par l'Oleylamine conduisant à la formation de NPs de Nickel et de Palladium, a fait l'objet d'une étude expérimentale et théorique [15]. Le profil thermodynamique et cinétique de la réduction des complexes Ni(acac)₂ et Pd(acac)₂ a ainsi été établi. Dans cette étude, le mécanisme de la réduction est divisée en cinq étapes, représentées Figure 8.2, qui sont :

1. la coordination d'un ligand amine, modélisant l'Oleylamine, au centre métallique Pd(II);
2. la condensation d'une seconde molécule d'amine primaire sur la fonction cétone du ligand acac conduisant à une fonction imine;
3. un réarrangement impliquant une réaction acido-basique entre cette imine et le ligand amine et l'élimination d'une molécule d'eau conduisant à ligand amidure;
4. la substitution entre deux ligands en faveur d'une amine primaire;
5. la réaction d'oxydo-réduction entre le ligand amidure et le Pd(II) conduisant à la formation d'une imine et un Pd(0) réduit.

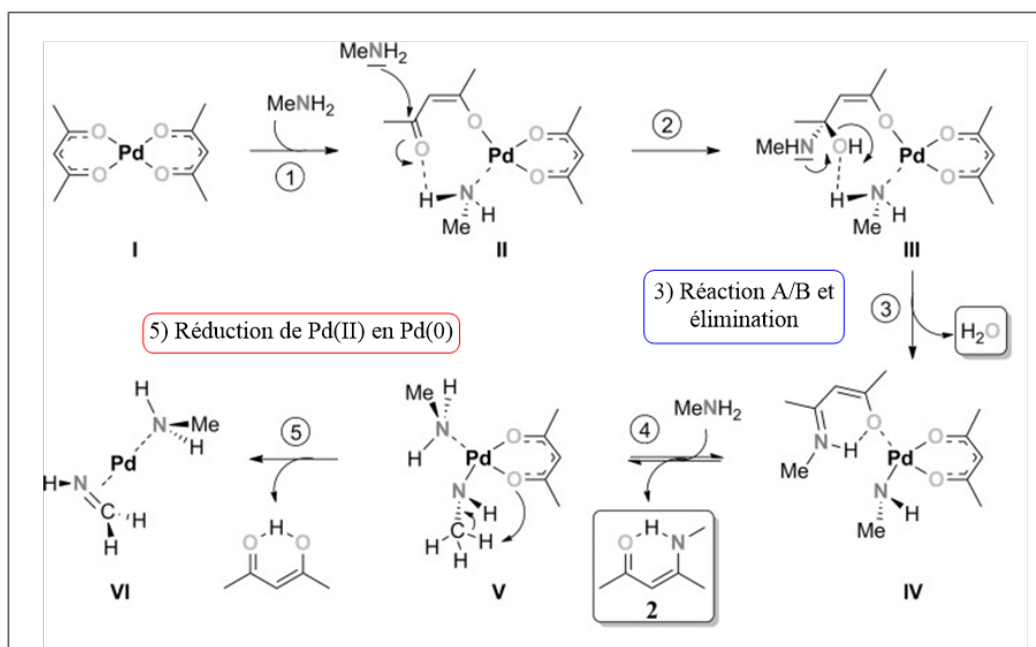


FIGURE 8.2 – Mécanisme de réduction du précurseur Pd(acac)₂ par l'Oleylamine étudié dans la référence [15].

Les conditions de la synthèse et les ligands étant semblables au cas du Cuivre, un mécanisme similaire est maintenant envisagé pour la réduction du précurseur Cu(acac)₂. Pour simplifier cette étude, la condensation de l'amine sur le ligand acac n'a pas été considérée et l'étude des étapes acido-basique et d'oxydo-réduction a été privilégiée (étapes dérivées des étapes 3 et 5, Figure 8.2). Dans le cadre de cette thèse, le précurseur Cu(acac)₂ est par ailleurs modélisé par le complexe Cu(AcO)₂. La structure du précurseur de Cuivre ainsi que celle du complexe modèle sont représentées Figure 8.3. Ce choix de ligands modèles est motivé afin de limiter le temps de calcul mais également guidé par les résultats expérimentaux. En effet la synthèse de NPs de Cuivre à partir du précurseur Cu(AcO)₂,

réalisée dans le cadre de la thèse d'Antoine Pessesse, conduit à des résultats similaires dans des conditions de synthèse équivalentes (10 équivalents d'Oleylamine à 250°C pendant 2h). Les NPs sphériques obtenues présentent également une forte polydispersité mais une taille moyenne légèrement plus importante que dans le cas du précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2$. L'Oleylamine sera quant à elle modélisée par le ligand NH_2CH_3 .

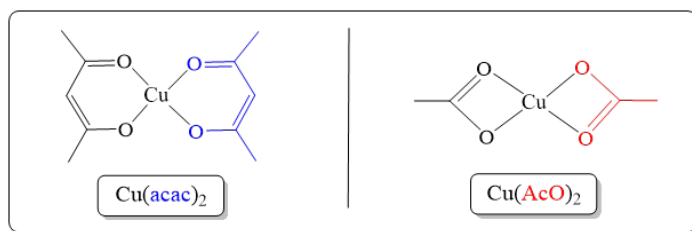


FIGURE 8.3 – Représentation des structures du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et du complexe modèle $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

Le processus de réduction au sein de ce complexe modèle est, dans notre cas, divisé en deux étapes qui sont représentées schématiquement à partir du complexe modèle $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)$ (Figure 8.4). La première étape est une réaction acido-basique entre le ligand acétate AcO^- et le ligand NH_2CH_3 . Elle conduit à la formation d'un complexe de $\text{Cu}(\text{II})$ intermédiaire coordonné à un acide acétique neutre et à une fonction amidure chargée négativement. La seconde étape est une réaction d'oxydo-réduction impliquant deux électrons en accord avec l'équation 8.1. Cette étape conduit à la réduction du centre métallique de $\text{Cu}(\text{II})$ en $\text{Cu}(0)$.

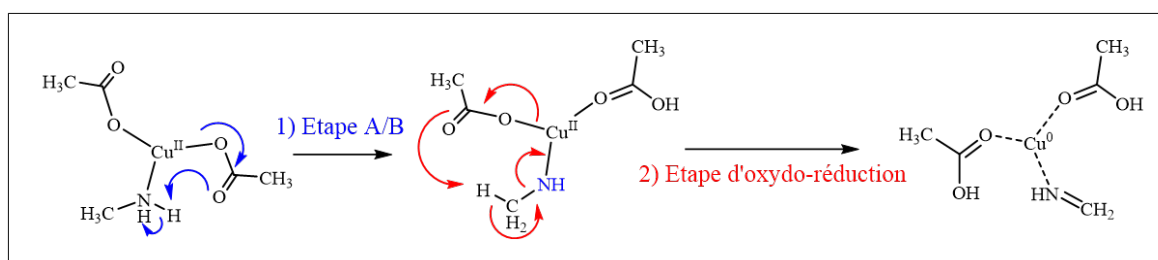


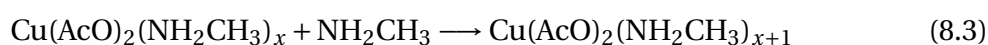
FIGURE 8.4 – Mécanisme de réduction du précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ par l'Oleylamine, impliquant un bilan d'oxydo-réduction à deux électrons, adapté à partir du mécanisme proposé par Nicolas Mézailles, Sophie Carenco *et coll.* [15]. Les structures représentées ne correspondent donc pas à des géométries optimisées.

La réaction d'oxydo-réduction implique également un échange de proton entre le ligand AcO^- et le ligand aminé. Cette étape conduit donc à la formation d'un acide acétique et d'une fonction imine.

8.2.2 Le complexe précurseur

Nombre de coordination

Dans le mécanisme proposé Figure 8.4, la coordination préalable d'une molécule d'Oleylamine au centre métallique Cu(II) est supposée. Cette supposition nécessite d'établir, en premier lieu, le nombre de ligands aminés pouvant se coordiner au complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ qui présente une géométrie plane. A partir de ce complexe, des réactions d'addition successives d'un ligand amine peuvent être considérées selon l'équation générale 8.3 (ou $x \geq 0$).



La première et la deuxième coordination sont fortement exothermiques et présentent des énergies similaires (Tableau 8.1). En revanche, la troisième coordination est moins exothermique. La prise en compte des effets entropiques défavorables suggèrent ainsi que la deuxième coordination est possible mais pas la troisième, puisqu'elle présente une enthalpie libre d'environ $7,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

TABLEAU 8.1 – Énergies et enthalpies libres, en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, correspondant à la coordination d'un ligand NH_2CH_3 selon l'équation générale 8.3.

précurseur	x	ΔE	ΔG
$\text{Cu}(\text{AcO})_2$	0	-17,2	-4,8
$\text{Cu}(\text{AcO})_2\text{NH}_2\text{CH}_3$	1	-15,4	-2,3
$\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$	2	-6,9	7,3

En pratique, il est difficile de conclure quant à la faisabilité de la deuxième et troisième coordination en solution. Cette problématique a déjà été illustrée, en particulier lorsque le ligand est également un solvant protique, dans la première partie de ce manuscrit. Le complexe tétracoordiné $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ est considéré comme le précurseur de la réduction puisqu'il est énergétiquement fortement favorisé et qu'un complexe similaire présentant ce nombre de coordination a déjà été reporté dans la littérature [16] (Figure 8.6). Ce dernier présente une géométrie plan carré et une multiplicité doublet (Figure 8.5, à gauche). Cette géométrie présente des ligands AcO^- en position trans l'un de l'autre formant des liaisons hydrogène avec les ligands NH_2CH_3 .

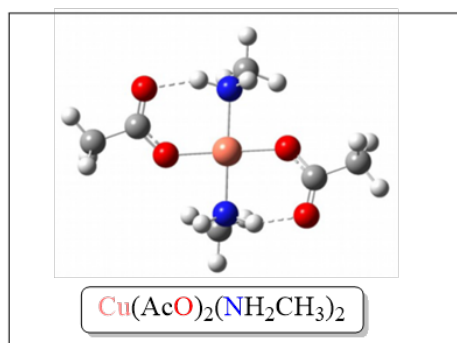


FIGURE 8.5 – Géométrie optimisée du précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ doublet dans le vide.

Géométrie du complexe précurseur

Ce nombre de coordination est en accord avec celui reporté pour un complexe de Cu(II) similaire de formule $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$ [16]. La structure de ce complexe a été caractérisée par une étude cristallographique et est schématiquement représentée Figure 8.6.

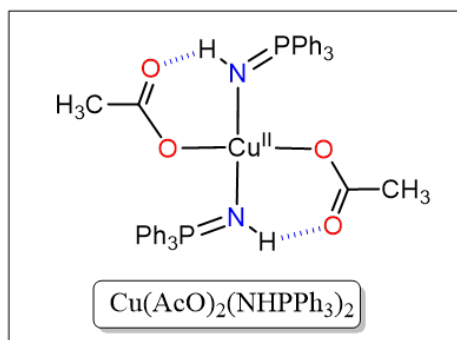


FIGURE 8.6 – Représentation de la structure cristallographique reportée pour le complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$ doublet [16]. Comme pour le complexe précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ il présente une géométrie plan carré avec les ligands AcO^- en trans et la présence de liaison hydrogène entre les ligands.

Afin de comparer plus précisément la géométrie optimisée de $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$, et les données cristallographiques reportées pour le complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$, les distances et angles d'intérêt autour du Cu(II) sont reportés dans le Tableau 8.2.

Il apparaît ainsi que la distance Cu-O est plutôt bien reproduite par le calcul puisque celle observée dans la géométrie optimisée du complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ est similaire à celle mesurée par cristallographie pour le complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$ (0,01 Å d'écart entre les deux géométries).

TABLEAU 8.2 – Distances et angles d'intérêt, respectivement en Å et degrés, de la géométrie optimisée du précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ et de la **structure cristallographique** du complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$ [16]. Les distances sont équivalentes au centième près. Concernant les angles $\Theta(\text{N-Cu-O})$ deux valeurs sont reportées et la plus grande correspond à la présence de la liaison hydrogène entre l'imine et l'acétate.

	d(Cu-O)	d(Cu-N)	d(N...O)	$\Theta(\text{N-Cu-N})$	$\Theta(\text{N-Cu-O})$
$\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$	1,96	1,93	2,76	180,0	88,27/91,23
$\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$	1,97	2,00	2,73	174,2	84,89/95,41

Les distances Cu-N présentent un écart de 0,07 Å en accord avec la différente nature des ligands impliqués. En effet, la distance Cu-N est plus courte dans le cas de la fonction HNPPH₃ que dans le cas de la fonction amine primaire modèle. Ceci peut être justifiée par le fait que le groupement HNPPH₃ est plus riche en électron que l'amine (dû à la présence du système π et d'un phosphore lié à l'azote). Les angles observés autour du Cu sont légèrement différents mais cela est encore une fois cohérent avec la différente nature des ligands aminés (écart maximal d'environ 6° pour l'angle $\Theta(\text{N-Cu-N})$).

Malgré la différence des ligands aminés, les angles et distances de la géométrie optimisée du complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ sont assez proches des données cristallographiques du complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{HNPPH}_3)_2$. Ces données expérimentales suggèrent que le nombre de coordination envisagé pour le complexe précurseur et sa géométrie optimisée (Pc et présence de liaisons hydrogène) sont cohérents.

8.2.3 Profil thermodynamique et cinétique de la réduction

A partir du précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$, il est maintenant possible d'établir le profil énergétique des deux étapes de la réduction présentées précédemment (Figure 8.4). Dans un souci de clarté, le profil de chaque étape est présenté séparément. Le produit de la première étape conduit à un complexe de Cu(II) coordonné à un amidure appelé « complexe intermédiaire ».

Première étape : réaction acido-basique

Le profil thermodynamique et cinétique de la première étape ainsi que les géométries optimisées des complexes impliqués sont présentés Figure 8.7. Cette première étape est globalement fortement endothermique avec une énergie associée de $20,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ΔG

= 17,4 kcal·mol⁻¹ Figure 8.7). Elle se décompose en deux temps qui sont (i) une réaction d'isomérisation du complexe précurseur puis (ii) le transfert de proton entre une fonction amine primaire et un groupement acétate. Ces deux réactions sont endothermiques avec des énergies respectives de 9,0 kcal·mol⁻¹ et 11,4 kcal·mol⁻¹. L'isomérisation conduit à un complexe présentant une géométrie plan carré très déformée avec les ligands AcO⁻ en position cis. Le transfert de proton conduit quant à lui à un complexe de Cu(II) intermédiaire coordonné notamment à un acide acétique et une fonction amidure. Concernant ce transfert de proton, un état de transition a pu être localisé et l'énergie d'activation est d'environ 18,8 kcal·mol⁻¹ ce qui est relativement faible au regard de la forte endothermicité de la réaction (l'écart d'énergie entre le produit et l'état de transition est seulement de 7,4 kcal·mol⁻¹).

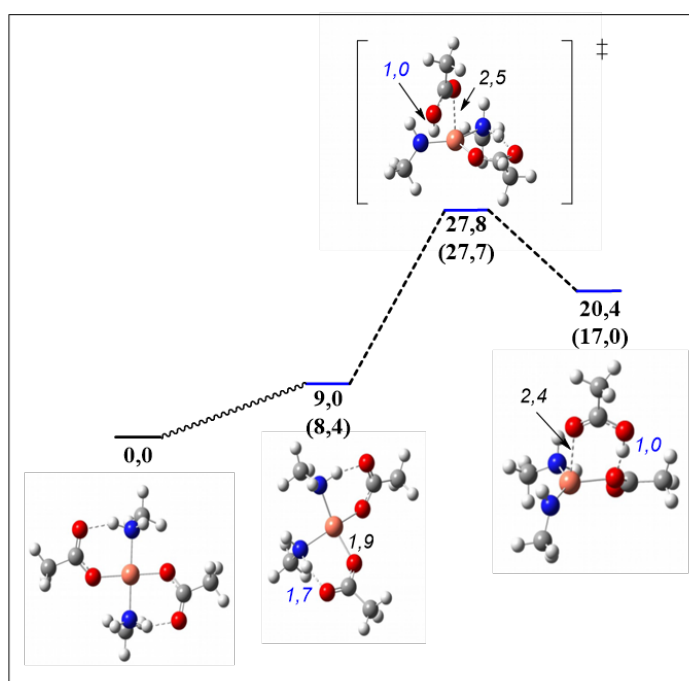


FIGURE 8.7 – Profil énergétique de l'étape acido-basique entre un ligand acétate AcO⁻ et un ligand amine NH₂CH₃. La distance O-H de la liaison en cours de formation (en bleu) et Cu-O, correspondant à l'acétate qui réagit (en noir), sont en Å. Les énergies relatives par rapport à l'énergie du précurseur Cu(AcO)₂(NH₂CH₃)₂ sont en kcal·mol⁻¹.

D'un point de vue géométrique, le transfert de proton entre le groupement amine et l'acétate se traduit par le raccourcissement de la distance O-H de l'acétate qui passe de 1,7 Å, dans le complexe initial, à 1,0 Å dans le complexe final. Ce transfert s'accompagne également de l'allongement de la distance Cu-O (de 1,97 Å à 2,40 Å) suggérant une coordination moins forte du Cu(II) avec le ligand neutre AcOH qu'avec le ligand anionique AcO⁻. A l'inverse, la distance Cu-N entre le Cu(II) et le ligand amine du complexe initial

est plus faible entre le Cu(II) et ligand amidure du complexe final (de 2,0 Å à 1,82 Å).

Deuxième étape : réaction d'oxydo-réduction

Le profil de la deuxième étape du mécanisme ainsi que les géométries optimisées des complexes impliqués sont représentés Figure 8.7. Cette seconde étape est également fortement endothermique puisqu'elle présente une énergie totale d'environ 35,0 kcal·mol⁻¹ (Figure 8.8). Elle se décompose en deux temps. Le premier implique le départ du groupement AcOH à partir du complexe intermédiaire de Cu(II). Cette étape est endothermique et son énergie est de 13,0 kcal·mol⁻¹ mais elle présente une contribution entropique favorable due à sa nature dissociative ($\Delta G = 1,3$ kcal·mol⁻¹).

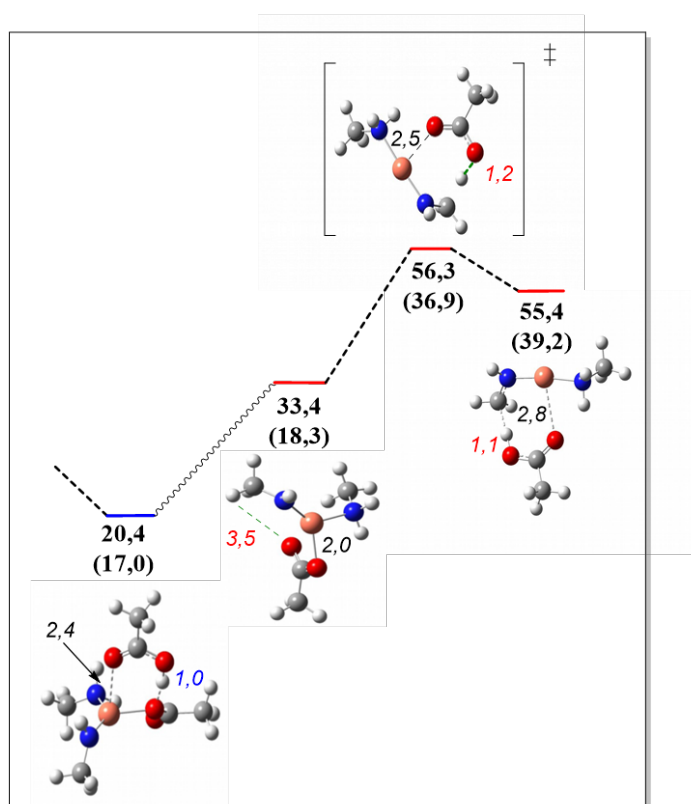


FIGURE 8.8 – Profil thermodynamique et cinétique de l'étape d'oxydo-réduction entre un ligand amidure et le Cu(II). Les distances O-H (en rouge) et Cu-O (en noir) sont en Å et les énergies relatives, par rapport à l'énergie du précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$, sont en kcal·mol⁻¹.

La seconde étape est une réaction élémentaire qui conduit à la réduction du centre métallique Cu(II) en Cu(0) pour former un complexe Cu(0). Cette oxydo-réduction est assistée par le transfert d'un proton du groupement méthyle de l'amidure vers le second ligand AcO^- formant ainsi une fonction imine et un acide acétique. Elle est également endothermique et présente une énergie de 22,9 kcal·mol⁻¹ qui est en accord avec la forte endothermicité de cette étape (l'écart d'énergie entre le produit et l'état de transition est

seulement de $0,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). D'un point de vue géométrique, le transfert de proton se traduit par un raccourcissement de la distance O-H qui passe de $3,5 \text{ \AA}$ à $1,1 \text{ \AA}$ dans le produit final. Le groupement AcOH ainsi formé présente encore une fois une distance Cu-O assez longue ($d(\text{Cu-O})=2,8 \text{ \AA}$, Figure 8.8). Cette distance peut suggérer qu'il interagit avec le complexe principalement via des interactions faibles. La distance Cu-N qui était de $1,82 \text{ \AA}$ dans le cas du Cu(II) et de l'amidure varie peu entre le Cu(0) et le ligand imine du complexe final (*i.e.* passe à $1,83 \text{ \AA}$). Ce résultat est surprenant puisque l'interaction électrostatique est normalement plus forte entre le Cu(II) et le ligand amidure.

Comparaison de l'énergie d'activation dans le cas du Palladium

Il est maintenant intéressant de comparer ces valeurs aux valeurs reportées dans le cas des précurseurs Pd(II) [15]. Ces valeurs ne sont pas directement comparables du fait de la différente nature du métal (réductibilité différente), du ligand anionique (acac et non AcO) et de la méthodologie utilisée. Il est cependant instructif de comparer les résultats obtenus, en particulier dans le cas de la réaction d'oxydo-réduction qui est sensiblement la même que celle qui vient d'être étudiée dans le cas du Cuivre.

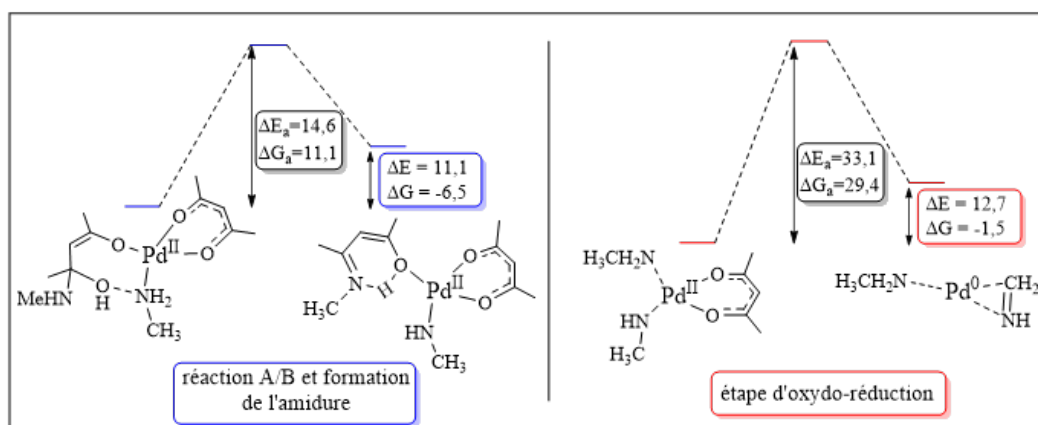


FIGURE 8.9 – Profil énergétique de l'étape d'oxydo-réduction entre un ligand amidure et le Pd(II). Énergies en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les enthalpies libres sont des valeurs corrigées [15]. Les complexes de Nickel, présentent sensiblement les mêmes géométries optimisées que les complexes de Pd. La fonctionnelle M06 est utilisée avec la base 6-31+G(d) et le pseudo-potentiel LANL08(f) pour le Pd et Ni avec un modèle de solvant implicite SMD.

Dans le cas du complexe précurseur $\text{Pd}(\text{acac})_2$, l'énergie d'activation de la réaction acido-basique est de $14,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle de la réaction d'oxydo-réduction est de $33,1$

kcal·mol⁻¹ (Figure 8.9). Dans le cas du Cuivre, ces énergies d'activation étaient respectivement de 18,8 kcal·mol⁻¹ et 22,9 kcal·mol⁻¹. L'ordre de grandeur des énergies d'activation est donc similaire mais celle associée à la réaction d'oxydo-réduction reste plus élevée dans le cas de Pd(II), particulièrement lorsqu'elle est mise en perspective de l'endothermicité de la réaction. Dans le cas du Cuivre, l'état de transition associé à la réaction d'oxydo-réduction présentait en effet une énergie proche du produit ce qui n'est pas le cas pour le complexe de Palladium. Cette réaction était en revanche beaucoup plus endothermique dans le cas du Cu(II) ($\Delta E_{\text{redox}} = 22,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de Cu(II) et 12,7 kcal·mol⁻¹ dans le cas de Pd(II)). Pour la réaction acido-basique les énergies associées sont en revanche assez similaires dans ces deux cas (11,9 kcal·mol⁻¹ pour Cu(II) et 11,1 kcal·mol⁻¹ pour Pd(II)).

En conclusion, le mécanisme considéré dans le cas du Cuivre implique plusieurs étapes fortement endothermiques et présente une énergie totale d'environ 55,4 kcal·mol⁻¹. Les énergies d'activation calculées sont respectivement de 18,8 kcal·mol⁻¹ et 22,9 kcal·mol⁻¹ pour la première et deuxième étape. Chacune de ces étapes est précédée d'un réarrangement structural (isomérisation et décooordination d'un acide acétique).

8.2.4 Analyse des populations du complexe de Cu(0)

Il apparaît maintenant essentiel de confirmer que le complexe Cu(0) envisagé comme produit de la réduction présente bien la structure électronique d'un Cu(0) réduit. Les états d'oxydation des atomes de Cuivre et des différents ligands du complexe produit Cu(NH₂CH₃)(NHCH₂)...AcOH sont donc maintenant établis (Tableau 8.3).

TABLEAU 8.3 – Charges naturelles (analyse NPA) localisées sur le Cu ou sommées sur tous les atomes pour les ligands NHCH₂, NH₂CH₃ et AcOH du complexe Cu(NH₂CH₃)(NHCH₂)...AcOH.

	Cu	NHCH ₂	NH ₂ CH ₃	AcOH
charges (NPA)	0,64	-0,63	0,13	-0,14

Cette analyse révèle que la charge portée par l'atome de Cuivre correspond à un Cu(I) et non à un Cu(0) (charge de 0,64). En effet, la valeur observée est proche des valeurs de références établies dans le cas des complexes CuCl(NH₃)_n et CuCl(PH₃)_m (valeurs comprises entre 0,57 et 0,74). La charge portée par l'acide acétique est légèrement négative (*i.e.* -0,14) mais bien moins négative que la charge de -0,77 calculée pour un groupement AcO⁻ dans le cas du complexe de Cu(II) précurseur. La charge portée par la fonction imine

est en revanche négative à l'opposé de celle portée par le groupement NH_2CH_3 . A titre de comparaison, cette charge est même plus négative que celle portée par le groupement amidure du complexe intermédiaire (charge de -0,41). La représentation de la répartition de la densité de spin dans ce complexe est également en accord avec l'analyse des charges (Figure 8.10).

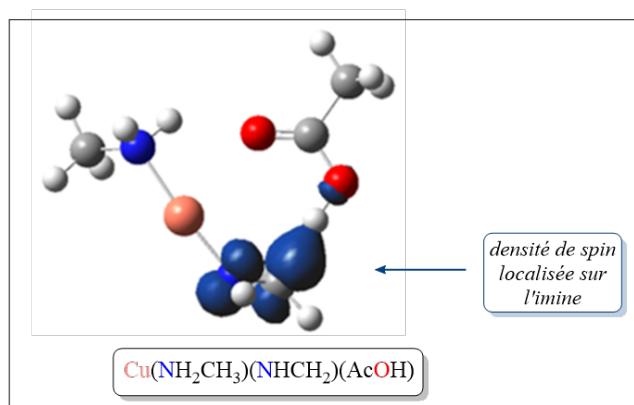
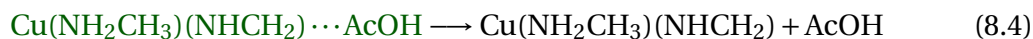


FIGURE 8.10 – Représentation de la densité de spin du complexe produit $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_2)$ en interaction faible avec le groupement AcOH .

En effet, l'électron célibataire du complexe correspondant à son état doublet est principalement localisé sur l'azote et le carbone de la fonction imine et non sur le Cu. Cette analyse révèle donc le caractère $\text{Cu}(\text{I})$ du centre métallique et le comportement « non innocent » du ligand imine.

Nombre de coordination et analyse des populations

Pour en savoir plus sur le comportement « non innocent » de l'imine, l'influence de la présence de différents ligands dans la sphère de coordination du Cuivre est maintenant évaluée. Le départ du groupement AcOH en interaction faible avec le complexe de Cu peut être envisagé selon l'équation bilan 8.4.



L'énergie associée à l'équation 8.4 est de $15,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ suggérant que la présence du groupement AcOH stabilise le complexe (enthalpie libre de $3,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les charges naturelles au sein du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_2)$ sont respectivement de 0,55 pour le $\text{Cu}(0)$, 0,09 pour le ligand amine NH_2CH_3 et -0,65 pour l'imine NHCH_2 . Ces charges sont donc similaires à celles observées dans le cas du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_2) \cdots \text{AcOH}$. Cette analyse de charge révèle une fois de plus que le produit ne présente pas la structure électronique d'un $\text{Cu}(0)$ mais plutôt celle d'un $\text{Cu}(\text{I})$

singulet.

Cependant lorsque le complexe $\text{Cu}(\text{NHCH}_2)$ est considéré, les charges respectives du Cu et de l'imine sont de -0,02 et 0,03. Une comparaison des densités de spin des ces deux complexes permet également d'illustrer que le comportement « non innocent » de l'imine n'est pas systématique (Figure 8.11). Plus particulièrement, il semblerait que celui-ci soit provoqué par la présence d'un ligand amine en position trans de l'imine.

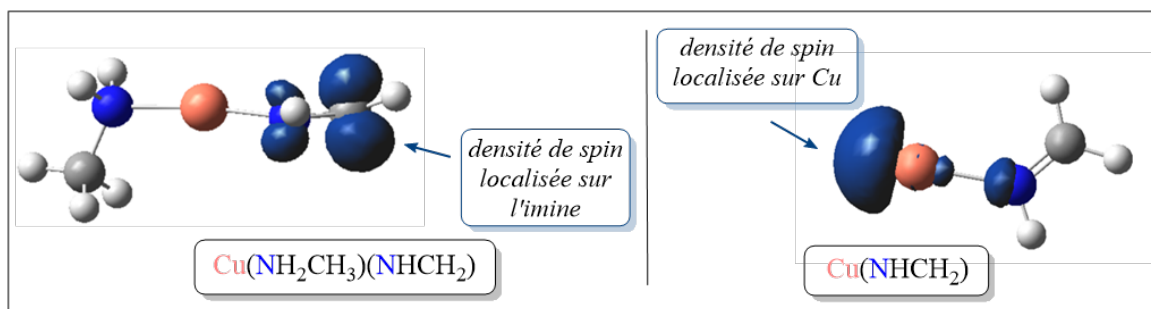


FIGURE 8.11 – Représentation de la densité de spin des complexes doublet $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_2)$ (à droite) et $\text{Cu}(\text{NHCH}_2)$ (à gauche).

Le complexe considéré comme produit de la réduction présente donc un électron célibataire localisé sur le ligand imine et un centre métallique Cu(I) et non Cu(0). Ce ligand imine porte ainsi une charge négative en accord avec un comportement dit « non-innocent ». Un complexe présentant un Cu(0) a en revanche pu être obtenu lorsque le Cu est coordonné à un seul ligand imine.

8.2.5 Bilan thermodynamique et prise en compte des effets de solvant

Inclusion d'un solvant implicite

Le bilan thermodynamique de l'ensemble du mécanisme de réduction dans le vide est extrêmement endothermique suggérant que la réduction n'est pas favorisée. Cependant, la prise en compte des effets de solvant peut être cruciale dans l'évaluation de certaines énergies de réaction. Pour cela, la sensibilité des résultats obtenus à l'inclusion d'un *PCM* est évaluée. L'énergie associée à la réduction du précurseur de Cu(II) est calculée en présence d'un modèle de solvant implicite faiblement polaire : la propylamine ($\epsilon=4,99$). Ce solvant implicite est un modèle d'amine primaire présentant une constante diélectrique proche de l'Oleylamine. Il permet donc *a priori* de mieux représenter les conditions expérimentales de la synthèse de NPs. Afin d'évaluer la sensibilité générale des résultats à la

présence d'un *PCM* le cas de l'eau est également considéré ($\epsilon=78,35$). Les énergies calculées en présence de *PCM* et associées aux différentes étapes et à la réaction de réduction globale sont présentées Figure 8.12. Celles calculées dans le vide sont également rappelées pour permettre la comparaison.

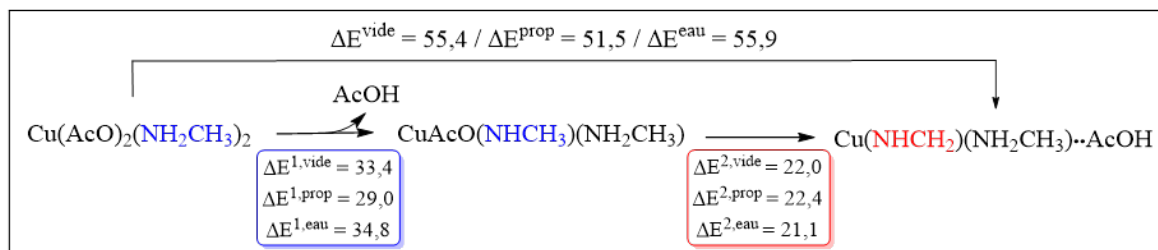


FIGURE 8.12 – Bilan thermodynamique de la réduction de $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ en présence de *PCM*. La propylamine est notée « prop ».

Concernant l'énergie totale de la réduction, la variation est faible et légèrement plus importante dans le cas de la propylamine que dans celui de l'eau. L'écart maximal observé, avec un modèle de propylamine implicite, est de $3,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à la référence dans le vide. Les énergies de la première étape calculées dans le cas d'un *PCM* de propylamine et dans dans le vide présentent un écart de $4,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Concernant la deuxième étape l'écart maximum est obtenu dans le cas de l'eau et il est non significatif (écart de $0,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'inclusion d'un solvant implicite a donc peu d'effet sur les énergies associées aux deux étapes de la réduction. Cependant il est encore possible de mieux tenir compte des observations expérimentales. En particulier, la prise en compte de la réaction acido-basique annexe ayant lieu entre le solvant et l'acide acétique est capitale.

Influence de la stabilisation d'un acide acétique sur le bilan global

Le bilan thermodynamique envisagé jusqu'à présent implique le départ d'un acide acétique et la possibilité de considérer le départ du deuxième acide acétique a été évoquée. Le départ de ces groupements isolés est endothermique mais il n'est pas représentatif des conditions expérimentales. En pratique, ces groupements peuvent en effet être stabilisés en solution. Afin de rendre compte de cette stabilisation, des effets de solvata-tion explicite doivent être inclus. Ceci est possible par l'inclusion explicite de molécules de solvant modèle NH_2CH_3 .

Dans la première partie de ce manuscrit, l'étude de la réaction acido-basique entre

une molécule d'acide acétique et une molécule NH_2CH_3 représentant le solvant à déjà été réalisée. Les conclusions étaient que l'inclusion d'un *PCM* et d'une molécule de solvant explicite sont nécessaires pour obtenir une réaction exothermique et se rapprocher des observations expérimentales (voir chapitre 3.2). A partir de ces conclusions, une nouvelle équation bilan de réduction peut être établie (Figure 8.13).

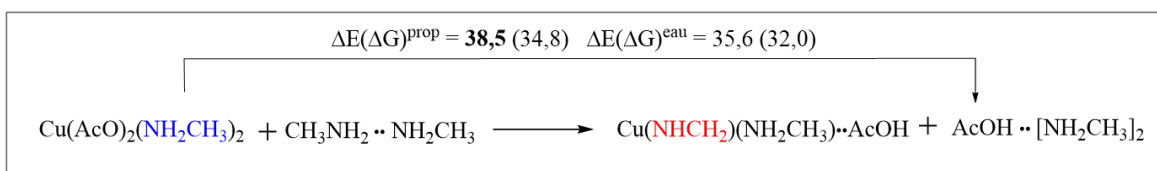


FIGURE 8.13 – Équation bilan de la réduction en tenant compte de la stabilisation du groupement AcOH partant, par deux molécules de solvant explicite. Les énergies relatives (et enthalpies libres), en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, sont calculées avec un modèle de propylamine et d'eau implicite.

En accord avec les résultats présentés précédemment, la géométrie optimisée du produit $\text{AcOH} \cdots [\text{NH}_2\text{CH}_3]_2$ correspond à une paire d'ions (formée par un acétate et un ammonium) en interaction avec une molécule de solvant neutre. L'énergie associée à cette nouvelle équation bilan est de $38,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec un modèle de propylamine (Figure 8.13). La prise en compte de la stabilisation d'un groupement AcOH permet donc de diminuer l'énergie totale de la réduction d'environ $13,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de la propylamine ($20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'eau).

Stabilisation d'un acide acétique et son départ du complexe de Cu(0)

En poursuivant ce raisonnement, il est maintenant possible de reconsidérer le départ du groupement AcOH faiblement coordonné au complexe de Cu(0) final. Il s'agit maintenant d'une compétition pour l'acide acétique partant entre une interaction faible avec le complexe de Cu(0) et la formation de liaison hydrogène avec le solvant. Lorsque celui-ci n'est pas stabilisé par des molécules d'amine (équation 8.4 précédente), le départ du ligand AcOH dans le vide était fortement endothermique et faiblement endergonique ($\Delta E = 15,6$ et $\Delta G = 3,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ajout d'un *PCM* diminue l'endothermicité de cette réaction puisque l'énergie associée est de $9,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec un modèle de propylamine implicite ($\Delta G = -2,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cependant la réaction reste endothermique.

Lorsque le groupement partant AcOH est stabilisé par la présence de deux molécules de solvant NH_2CH_3 , l'équation bilan 8.5 peut être établie. Dans cette équation, le complexe noté $[\text{Cu}(0)]$ correspond au complexe $\text{Cu}(\text{NHCH}_2)(\text{NH}_2\text{CH}_3)$.



Le dimère d'amine noté $(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ correspond à un dimère $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\cdots(\text{NH}_2\text{CH}_3)$ où les deux molécules sont liées par une liaison hydrogène. La réaction décrite selon l'équation bilan 8.5 est alors exothermique avec une énergie de $-5,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G^{\text{prop}} = -4,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans cette équation, la prise en compte d'un dimère d'amine et d'un groupement AcOH qui sont stabilisés par des liaisons hydrogène est plus représentatif des conditions expérimentales et notamment de la présence d'un solvant protique.

Équation bilan de chaque étape de la réduction

La stabilisation de l'acide acétique par le solvant doit ainsi être considérée et un complexe de Cu(0) dicoordiné peut être envisagé. Pour l'ensemble de la réduction, ceci conduit à la définition de l'équation bilan générale présentée Figure 8.14. Pour plus de précisions, les géométries optimisées des complexes de Cuivre et des molécules impliqués sont représentées.

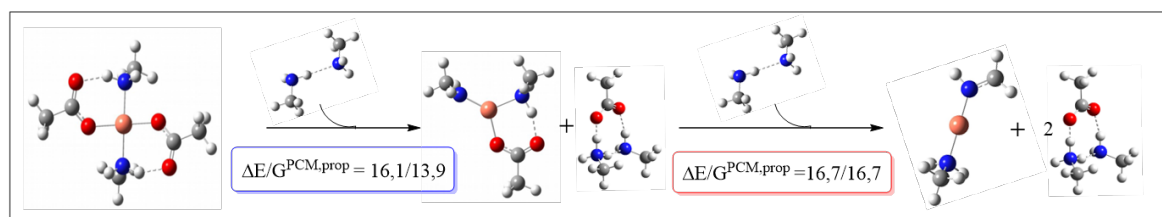


FIGURE 8.14 – Équation bilan de la réduction en tenant compte de la stabilisation de deux groupements AcOH partant stabilisés par deux molécules d'amine (formant une paire d'ions $[\text{AcO}^-\cdots\text{NH}_3^+]$). Les énergies sont calculées avec un modèle *PCM* de propylamine.

En tenant compte du départ de deux molécules d'acide acétique et de leur stabilisation par deux molécules de solvant, les deux étapes de la réduction restent endothermiques (avec des énergies d'environ $16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le bilan global est donc aussi fortement endothermique avec une énergie de $32,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Précurseur tricoordiné et énergie de la réaction acido-basique

La première étape de la réaction, à savoir la réaction acido-basique, peut également être décomposée en deux réactions (Figure 8.15). Ces réactions sont (i) la décoordination d'un ligand amine à partir du précurseur Cu(II) conduisant à un précurseur tricoordiné, puis (ii) la réaction acido-basique entre les ligands déjà proposée. Cette première étape remplace ainsi l'isomérisation qui conduisait aux ligands acétate en position *cis* proposée Figure 8.7. Par ailleurs, les molécules d'amine NH_2CH_3 modélisant le solvant sont à nouveau remplacées par des dimères ou des trimères d'amine afin de prendre en compte leur capacité à interagir via des liaisons hydrogène.

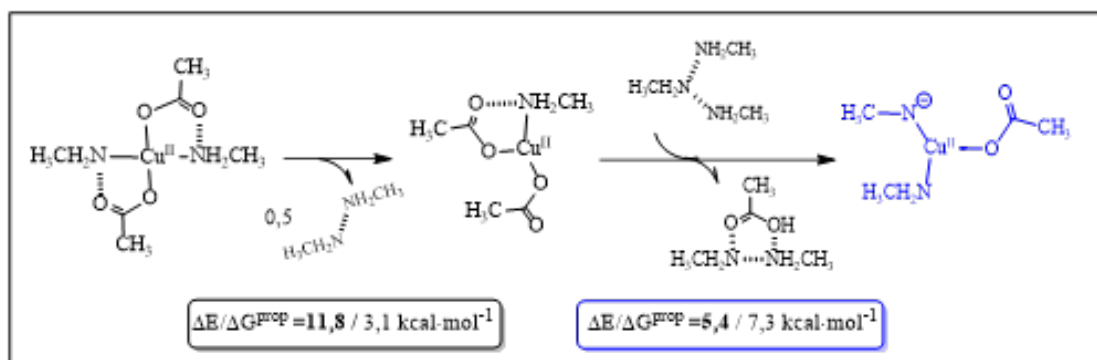


FIGURE 8.15 – Bilan thermodynamique de la réaction acido-basique décomposée en deux étapes qui sont (i) la décooordination d'un ligand amine et (ii) le transfert de proton entre le ligand amine restant et l'acide acétique.

L'énergie associée au départ du ligand amine est alors de $11,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle associée au transfert de proton est de $5,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La première étape est donc assez fortement endothermique mais elle présente une contribution entropique favorable due à sa nature dissociative.

De manière générale, la prise en compte des phénomènes de solvation implicite et la stabilisation des groupements AcOH par deux molécules de solvant explicite a permis de diminuer l'endothermicité de la réduction d'environ $22,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'énergie de la réduction était en effet de $55,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le vide et elle est maintenant de $32,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 8.14). L'équation ainsi établie est par ailleurs plus représentative des conditions et observations expérimentales.

La présence du solvant a finalement été prise en compte dans la modélisation à trois différents niveaux.

1. La coordination de deux molécules de solvant au complexe précurseur $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ nous conduisant à considérer le complexe $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ en tant que précurseur de la réduction.
2. La prise en compte des effets de solvation implicite (phénomènes de polarisation et cavitation) par l'inclusion d'un continuum polarisable dit *PCM*.
3. L'inclusion de molécules de solvant explicite modélisées par NH_2CH_3 afin de stabiliser les groupements AcOH partant ainsi que les molécules d'amine.

Ces molécules de solvant explicite permettent la prise en compte de l'existence de liaisons hydrogène entre les espèces protiques et une meilleure évaluation des effets entropiques lors de réactions dissociatives et associatives (partie 3.2.2).

8.3 Mécanisme de réduction incluant des espèces polymétalliques

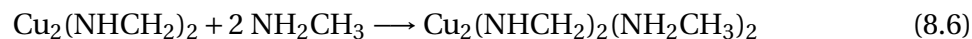
Afin de poursuivre ce raisonnement, il nous paraît essentiel de prendre en compte un autre élément, aussi déduit des observations expérimentales, à savoir la formation de liaisons Cu-Cu. Comme cela a été exposé dans la première partie de ce manuscrit, nous n'avons que peu d'informations sur l'existence d'une réelle séparation entre les étapes de réduction et de nucléation. Dans le cas de la synthèse de NPs de Cuivre d'intérêt dans ce chapitre, plusieurs éléments expérimentaux suggèrent que cette séparation n'a pas lieu. Tout d'abord, les NPs formées présentent une forte polydispersité en taille et des formes mal définies (Figure 8.1). Ensuite, l'ajout d'un excès de ligands phosphine ($P(n\text{-Bu})_3$) conduit à la dissolution des NPs initialement formées en très petites NPs (<5 nm) ou en clusters. Ces clusters sont partiellement réduits et ont pu être expérimentalement caractérisés par spectrométrie de masse [8]. Ces résultats suggèrent une stabilité relative de ces espèces polymétalliques de Cuivre. D'autre part, comme cela a été précisé dans le chapitre précédent peu de complexes de Cu(0) stables ont déjà été reportés. La séparation de ces étapes doit par ailleurs être facilitée par une réduction rapide donc présentant un profil thermodynamique et cinétique assez favorable et donc une réduction exothermique et présentant de faibles barrières d'activation. Les résultats théoriques obtenus jusqu'ici suggèrent à l'opposé que la réduction est fortement endothermique et qu'elle présente des énergies d'activation assez élevées.

La formation d'un dimère Cu(0)-Cu(0) comme produit de la réduction est donc dans un premier temps envisagé. Ensuite, la possibilité d'un processus de réduction au sein d'espèces bimétalliques est étudiée. Cette étude implique la réduction d'un dimère présentant une structure électronique Cu(II)-Cu(II).

8.3.1 Formation de liaisons Cu-Cu

Cette piste a notamment été étudiée car nous savons que l'étape de nucléation et donc la formation de liaisons Cu-Cu est fortement exothermique. Une première évaluation de l'énergie de liaison Cu-Cu en fonction de la taille du cluster suggère que cette énergie est d'environ $-31,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$ dans le cas du dimère $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2$. Dans le cadre de la réduction du Cu par l'Oleylamine, la formation d'un dimère Cu(0)-Cu(0) coordonné à des ligands imine peut être considérée selon l'équation bilan de réduction proposée Figure 8.16. La formation d'un dimère Cu(0)-Cu(0) nécessitant la réduction préalable de deux centres métalliques Cu(II), et impliquant donc la formation de deux imine, le dimère de formule

$\text{Cu}_2(\text{NHCH}_2)_2$ peut être considéré. Il est également possible d'envisager la coordination de deux ligands amine à ce dimère selon l'équation suivante :



Cette réaction est cependant endothermique avec une énergie de $10,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (et une enthalpie libre de $29,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le dimère $\text{Cu}_2(\text{NHCH}_2)_2$ est donc considéré comme produit de la réduction proposée Figure 8.16.

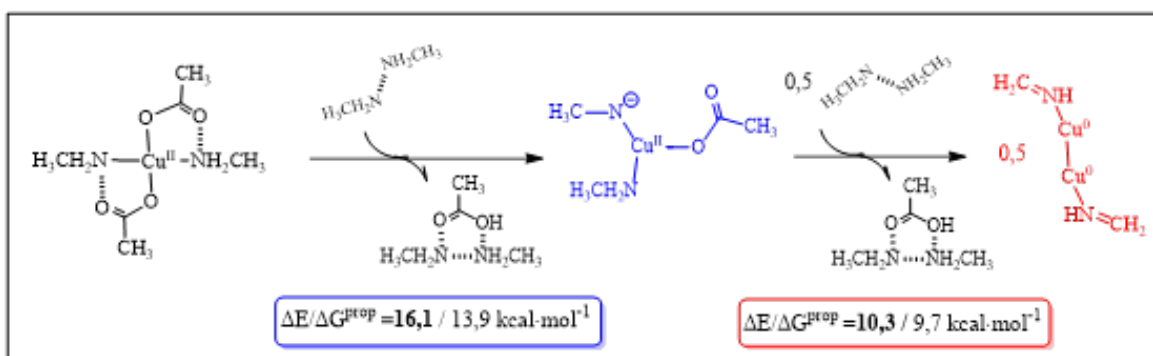


FIGURE 8.16 – Bilan thermodynamique décomposé selon deux étapes. L'étape d'oxydo-réduction prend en compte la formation d'un dimère $\text{Cu}(0)\text{-Cu}(0)$ coordonné à deux ligands imine.

L'énergie de la première réaction acido-basique est toujours de $16,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et n'a pas changé puisque c'est l'équation bilan déjà considérée Figure 8.14. La prise en compte de la formation d'un dimère $\text{Cu}(0)\text{-Cu}(0)$ permet en revanche de diminuer l'endothermicité de l'étape d'oxydo-réduction de $16,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $10,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Afin de tenir compte du comportement « non-innocent » des ligands imine observé dans les complexes $\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_2)\cdots\text{AcOH}$ et $\text{Cu}_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_2)$, une analyse des populations a été réalisée pour le dimère $\text{Cu}(0)\text{-Cu}(0)$. Pour le dimère $\text{Cu}_2(\text{NHCH}_2)_2$ singulet, les charges portées sur les centres métalliques sont de 0,04 et 0,06, suggérant qu'il s'agit bien d'un $\text{Cu}(0)$. Les charges portées par les ligands imine sont également presque nulles (*i.e.* charges de 0,03 et 0,05). Ainsi la prise en compte d'une liaison Cu-Cu à travers la formation d'un dimère $\text{Cu}_2(\text{NHCH}_2)_2$ conduit à la relocalisation de la densité de spin sur l'atome de Cuivre.

La prise en compte de la formation d'un dimère $\text{Cu}(0)\text{-Cu}(0)$ comme produit de la réduction permet de diminuer l'endothermicité associée à la réduction. La structure électronique $\text{Cu}(0)\text{-Cu}(0)$ est par ailleurs confirmée dans le cas de ce dimère.

8.3.2 Mécanisme dans un dimère de Cuivre

La formation d'un dimère de Cu(0) nécessitant la présence de deux centres Cu, et le réducteur étant présent en grande quantité dans le milieu, nous avons envisagé la possibilité d'une réduction successive de deux Cu(II) au sein d'un dimère. Ce dimère précurseur présente ainsi une structure électronique Cu(II)-Cu(II).

Dimère Cu(II)-Cu(II) : état de l'art

La formation de dimères Cu(II)-Cu(II) à partir du monomères Cu(acac)₂ a déjà été observée expérimentalement dans des conditions différentes de celles de synthèses de NPs [17]. Van Niekerk *et coll.* ont reporté en 1953 que le complexe Cu(AcO)₂ présentait une structure cristallographique dimérique avec quatre ligands acétate pontants [17] (Figure 8.17). La distance Cu-Cu mesurée dans ce dimère est de 2,64 Å.

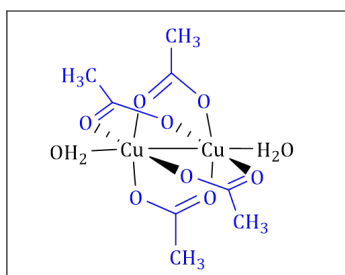


FIGURE 8.17 – Représentation schématique de la structure cristallographique du dimère Cu₂(AcO)₄L₂ avec L=H₂O. La distance Cu-Cu est de 2,64 Å et la distance Cu-OH₂ de 2,20 Å.

Les dimères Cu₂(AcO)₄L₂ ont ensuite fait l'objet d'un grand nombre de publications, et plus particulièrement concernant leurs structures électroniques et la nature du couplage magnétique Cu-Cu. En effet, un couplage antiferromagnétique est mesuré expérimentalement. Ce couplage J est assimilé à l'écart singulet-triplet. Bleaney et Bowers ont suggéré en 1952, que le dimère présentait une multiplicité de spin triplet avec une constante de couplage J négative entre les électrons célibataires du dimère [18]. La mesure de la susceptibilité magnétique conduit à l'hypothèse qu'un état singulet peut être peuplé à mesure que la température diminue au détriment de l'état triplet [19]. L'écart singulet-triplet calculé est inférieur à 1 kcal·mol⁻¹ avec une constante de couplage proche de 300 cm⁻¹ [18–20]. Le calcul de cet écart par des calculs théoriques correspond à l'expression d'un dimère singulet « couche ouverte » rendant compte du couplage antiferromagnétique pouvant exister entre les Cu.

Dimère Cu(II)-Cu(II) : résultats théoriques

En faisant l'hypothèse que le dimère présente la même géométrie dans un solvant aqueux et dans l'Oleylamine, le dimère $\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ a d'abord été envisagé. Trois états de spin ont été considérés pour ce dimère et les géométries optimisées sont représentées Figure 8.18. Par le calcul, l'espèce singulet « couche ouverte » et l'espèce triplet de ce dimère sont quasiment isoénergétiques ($\Delta E = 0,48$ et $\Delta G = -0,21$ kcal·mol⁻¹). Ceci est cohérent avec la forte contamination de spin observée pour le singulet « couche ouverte » qui suggère un caractère triplet (voir chapitre 2).

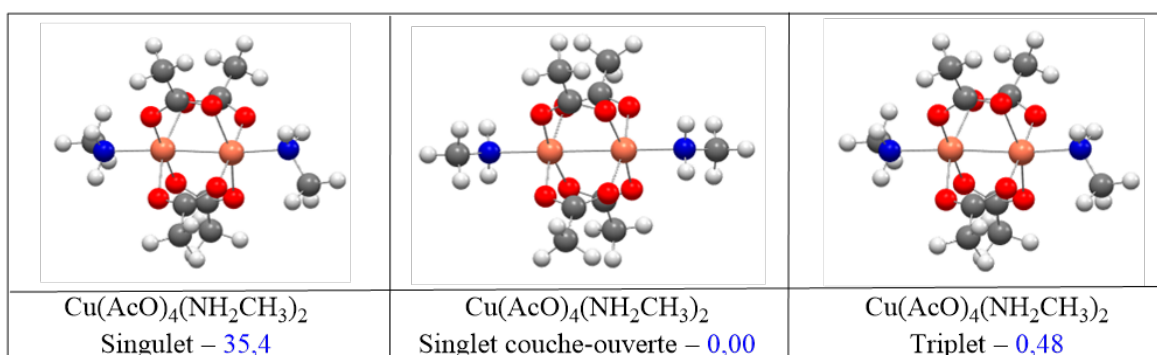
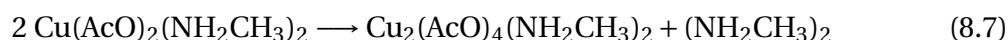


FIGURE 8.18 – Géométries optimisées du dimère $\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ pour un état fondamental singulet (à gauche), singlet couche-ouverte et triplet. Les énergies relatives sont calculées, en kcal·mol⁻¹, par rapport à la structure la plus stable qui est le singulet « couche ouverte ». Les valeurs des $\langle S^2 \rangle$ pour les dimères singulet « couche ouverte » et triplet sont respectivement de 0,99 et de 2,0 (valeurs théoriques attendues sans contamination de 0,0 et de 2,0).

L'écart d'énergie calculée entre l'espèce singulet et le singulet « couche ouverte » est en revanche très élevée (environ 35 kcal·mol⁻¹). Ce résultat est en accord avec un état fondamental singulet « couche ouverte » ou triplet. En suivant le même raisonnement que celui établi pour la structure électronique des dimères de Cobalt, l'état singulet correspond normalement à la formation d'une liaison Cu-Cu entre les centres métalliques Cu(II). L'état triplet correspond lui à la présence de deux électrons célibataires, répartis sur chaque Cu(II) doublet. Les distances Cu-Cu observées dans les géométries optimisées de l'état singulet et triplet ne sont pas contradictoires avec ce raisonnement. En effet, pour la géométrie optimisée singulet la distance Cu-Cu est de 2,56 Å alors qu'elle est de 2,62 Å pour les géométries optimisées singulet « couche ouverte » et triplet. Cette distance est donc plus courte dans le cas de l'espèce singulet (Figure 8.18, image de gauche).

La réaction de dimérisation à partir du monomère $\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$ plan carré (Figure 8.5 précédente), pour former le dimère singulet « couche ouverte » peut être consi-

dérée selon l'équation bilan 8.7.



L'énergie associée à cette dimérisation est $12,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta G = 12,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le vide). La prise en compte d'un *PCM* avec un modèle de propylamine modifie peu cette énergie ($\Delta E^{\text{prop}} = 13,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G^{\text{prop}} = 11,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ces valeurs sont en accord avec certaines observations expérimentales reportées. En effet, Kondo *et coll.* ont effectué des mesures de la susceptibilité magnétique dans différents solvants suggérant que le dimère est peu stable dans certains d'entre eux. Plus particulièrement en présence d'un excès d'eau ou de pyridine, ils suggèrent que la forme monomérique est observée [21]. Cette dissociation est attribuée au fait que les molécules de pyridine (ou d'eau) sont considérées comme des « bon ligands » du cuivre, leur coordination défavorisant ainsi les interactions Cu-Cu [21].

8.3.3 Mécanisme dans un dimère de Cuivre

Isomérisation du dimère précurseur Cu(II)-Cu(II)

Le mécanisme de la réduction envisagé dans le dimère reste le même que dans le cas des monomères. Il comprend donc également deux étapes à savoir (i) un transfert de proton et (ii) une réaction d'oxydo-réduction. Afin de considérer le transfert d'un proton entre une fonction amine et un ligand acétate, il est nécessaire que les ligands AcO^- ne soient pas pontants entre les deux Cu laissant ainsi un oxygène disponible pour la réaction acido-basique. Pour cela, une réaction d'isomérisation préliminaire est considérée (Figure 8.19).

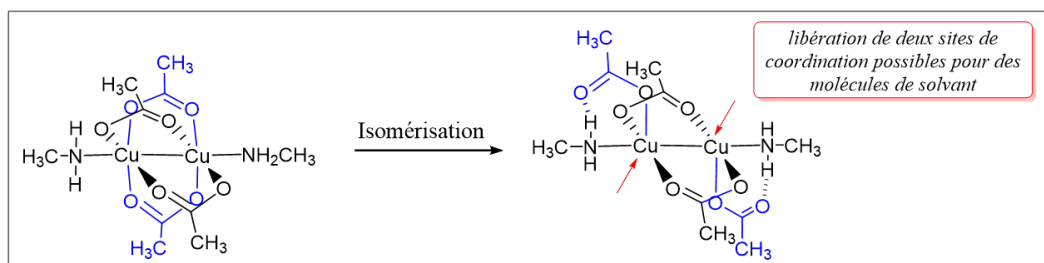


FIGURE 8.19 – Réaction d'isomérisation du dimère $\text{Cu}(\text{AcO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2$, considérée pour permettre la formation d'une liaison hydrogène puis le transfert de proton entre les ligands AcO^- et NH_2CH_3 .

Cette réaction d'isomérisation est légèrement endothermique, avec une énergie asso-

ciée de 3,0 kcal·mol⁻¹ pour le dimère singulet « couche ouverte » et 2,6 kcal·mol⁻¹ pour le dimère triplet (0,6 kcal·mol⁻¹ avec un modèle de propylamine implicite). L'isomérisation fait également apparaître un site de coordination possible sur chaque Cu(II) 8.19. L'ajout d'une molécule de solvant dans ces sites est donc considéré.

Nombre de coordination du dimère précurseur

Les géométries optimisées des isomères Cu₂(AcO)₄(NH₂CH₃)₂ et Cu₂(AcO)₄(NH₂CH₃)₄, présentent ainsi uniquement deux ligands AcO⁻ pontants. Elles font également apparaître des liaisons hydrogène entre les ligands AcO⁻ non pontants et les ligands NH₂CH₃ (Figure 8.20). L'énergie associée à la coordination de deux ligands NH₂CH₃, pour passer du dimère Cu₂(AcO)₄(NH₂CH₃)₂ au dimère Cu₂(AcO)₄(NH₂CH₃)₄, est de -18,3 kcal·mol⁻¹ (-14,6 kcal·mol⁻¹ avec un modèle de propylamine implicite). Cette réaction est donc fortement exothermique mais elle présente une contribution entropique défavorable (Δ G = 6,3 kcal·mol⁻¹).

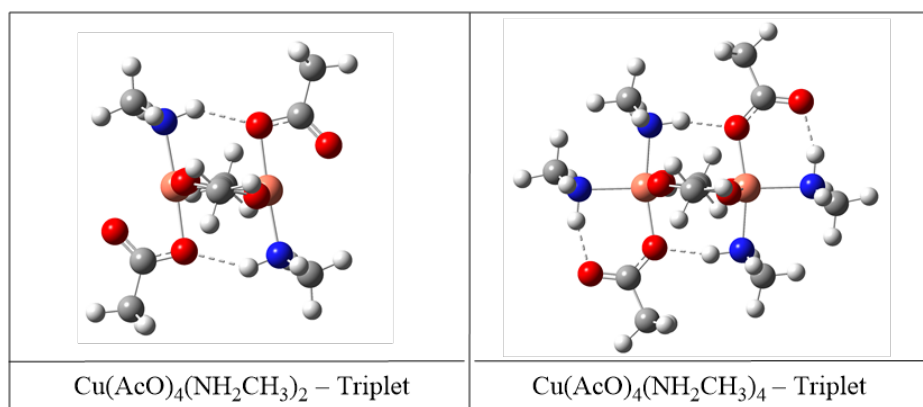


FIGURE 8.20 – Géométries optimisées pour les dimères Cu₂(AcO)₄(NH₂CH₃)₂ et Cu₂(AcO)₄(NH₂CH₃)₄ dans un état fondamental triplet. Les géométries obtenues dans un état singulet « couche ouverte » sont similaires. Les images permettent de mettre en valeur les différentes liaisons hydrogène entre les ligands, au détriment des deux ligands AcO⁻ pontants.

Pour ces deux géométries, les écarts d'énergies entre les différents états de spin sont reportés Tableau 8.4. Ces énergies conduisent aux mêmes conclusions que dans le cas de dimères présentant quatre ligands pontants. L'état triplet présente quasiment la même énergie que le singulet « couche ouverte » et l'état singulet est fortement déstabilisé.

TABLEAU 8.4 – Énergies relatives (et enthalpies libres relatives) en kcal·mol⁻¹ pour différents états de spin des dimères Cu(AcO)₄(NH₂CH₃)₂ et Cu(AcO)₄(NH₂CH₃)₄, par rapport au plus stable (en vert). Le singulet « couche ouverte » est noté singulet « co ».

Dimère	Singulet	Singulet « co »	Triplet
Cu(AcO) ₄ (NH ₂ CH ₃) ₂	39,8 (35,4)	0,0 (0,0)	0,14 (-0,5)
Cu(AcO) ₄ (NH ₂ CH ₃) ₄	43,5 (41,2)	0,03 (0,7)	0,0 (0,0)

Bilan thermodynamique de la réduction

Les étapes clés du mécanisme envisagées et tenant compte des réflexions précédentes sont représentées Figure 8.21.

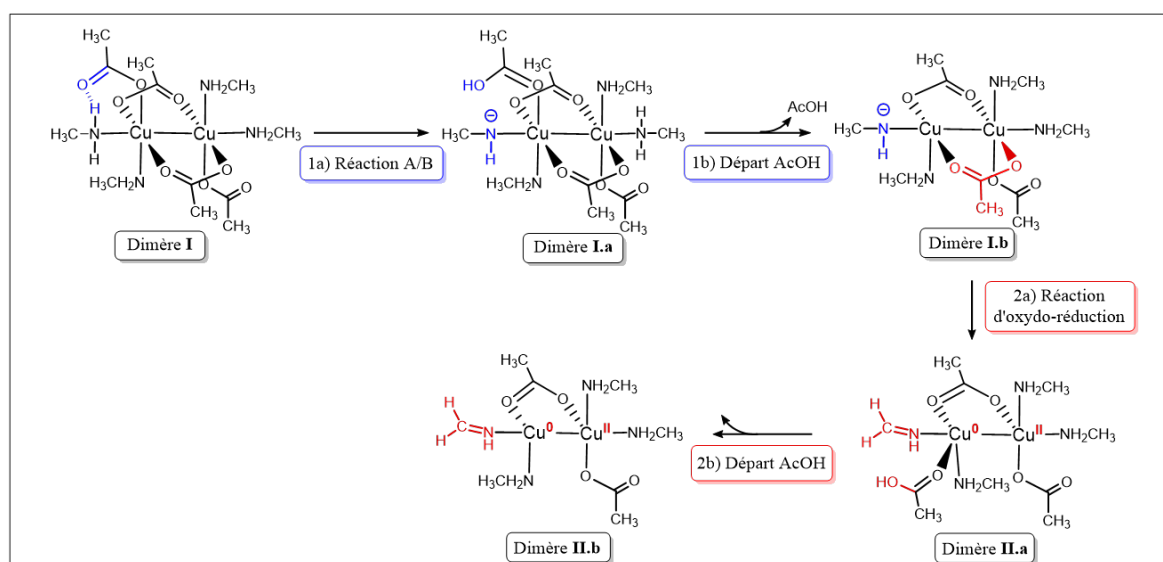


FIGURE 8.21 – Étapes clés du mécanisme envisagé pour la réduction d'un centre métallique de Cu(II) en Cu(0) par l'Oleylamine modélisée par NH₂CH₃ au sein d'un dimère Cu(II)-Cu(II). Les deux étapes principales sont divisées en deux étapes comprenant le départ d'un groupement AcOH.

En pratique les géométries optimisées des espèces intermédiaires **I.a** et **II.a**, où le centre métallique est coordonné à un ligand AcOH, n'ont pas pu être obtenues. Les autres espèces étant obtenues, il est possible de calculer les énergies associées aux étapes **1** et **2**. Dans ce cas, l'énergie associée à l'étape **1** correspond à la somme des énergies des étapes **1a** et **1b**. Il en va aussi de même pour l'énergie associée à l'étape **2** qui est la somme des énergies des étapes **2a** et **2b** (Figure 8.22).

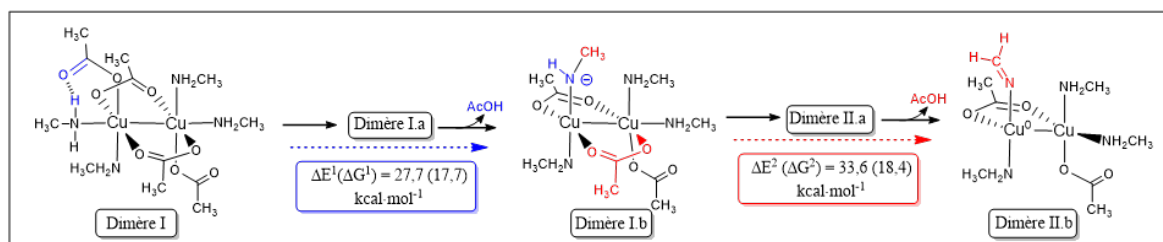


FIGURE 8.22 – Énergies relatives associées aux différentes étapes de la réduction d'un Cu(II) au sein d'un dimère Cu(II)-Cu(II). Les structures représentées correspondent aux géométries optimisées sans la représentation des liaisons hydrogène qui existent entre chaque groupement NH_2CH_3 et AcO^- et entre la fonction amidure et le ligand NH_2CH_3 .

Les résultats révèlent que les deux étapes sont fortement endothermiques avec des énergies associées de 27,7 et 33,6 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'énergie associée à l'ensemble de la réduction est donc de 61,3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est donc proche et plus élevée que l'énergie associée à la réduction au sein des monomères (*i.e.* 55,4 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le vide pour les monomères). Elle présente une contribution entropique favorable due à la libération des groupements AcOH mais reste cependant fortement endergonique ($\Delta G^{\text{tot}} = 35,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Dans le cas d'un modèle implicite de propylamine ou d'eau, l'énergie associée à l'étape 1 est similaire à celle calculée dans le vide (écart de 3,0 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Tableau 8.5). En revanche, l'énergie associée à l'étape 2 est diminuée en présence de *PCM*. L'écart maximal, de 10,3 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, est observée entre le calcul incluant la propylamine implicite et dans le vide.

TABEAU 8.5 – Énergies relatives (et enthalpies libres) en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ associées aux étapes 1 et 2 de la réduction par l'Oleylamine en présence d'un *PCM*. Les valeurs calculées dans le vide sont rappelées.

	ΔE^{vide}	ΔE^{prop}	ΔE^{eau}
étape 1 (transfert de H^+)	27,7 (17,7)	30,7 (16,5)	30,7 (15,9)
étape 2 (réduction en $\text{Cu}(0)$)	33,6 (18,4)	23,3 (6,4)	26,4 (11,2)

L'inclusion d'un *PCM* diminue donc l'énergie de l'étape d'oxydo-réduction d'environ 10 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cependant, la réduction d'un centre métallique de Cu(II) au sein d'un dimère Cu(II)-Cu(II) proposé Figure 8.22 reste fortement endothermique. Elle présente ainsi une énergie comparable au bilan établi dans le cas des monomères.

8.3.4 Structure électronique du dimère produit

S'il apparaît clairement que le dimère **I** présente un état fondamental triplet ou singulet « couche ouverte », avec deux électrons non appariés, la question de la structure électronique du dimère **II.b** n'a pas encore été abordée. En accord avec la structure électronique du dimère initial, un état fondamental triplet a été supposé. Un état fondamental singulet peut cependant aussi être envisagé pour ce dimère.

8.3.5 Géométries optimisées et structures électroniques des dimères **II.b** singulet et triplet

Géométries optimisées et stabilité relative

Les géométries optimisées du dimère produit dans un état fondamental triplet ou singulet sont représentées (Figure 8.23). La géométrie optimisée du triplet a été utilisée comme géométrie initiale pour l'optimisation du dimère singulet. Dans le cas du dimère singulet, la distance Cu-Cu est plus importante que celle observée dans le dimère triplet, (3,27 Å pour le triplet et 4,34 Å pour le singulet).

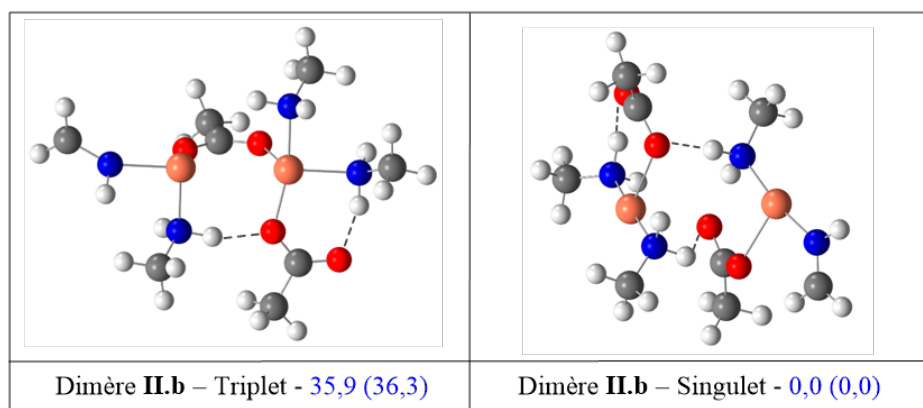


FIGURE 8.23 – Géométries optimisées pour le dimère produit noté dimère *II.b* dans un état fondamental triplet (à gauche, correspond à la structure de la Figure 8.22) et dans un état singulet (à droite, optimisé avec le formalisme R). Les énergies relatives (et enthalpies libres relatives) sont en kcal·mol⁻¹ (en bleu). La valeur de $\langle S^2 \rangle$ est de 2,00 dans le cas du triplet (absence de contamination).

D'autre part, la structure triplet présente un groupement AcO⁻ pontant qui n'est pas conservé dans le dimère singulet. Ce dernier présente ainsi une géométrie optimisée correspondant plutôt à deux monomères en interaction faible via un réseau de liaison hydrogène, en accord avec la longue distance Cu-Cu.

Analyse des populations pour le dimère **II.b** triplet et singulet

Compte tenu de la géométrie observée pour le dimère singulet, une structure électronique présentant deux centres métalliques Cu(I) singulet en interaction faible est proposée. Il était également possible d'obtenir un état de spin singulet à partir de deux centres métalliques doublet Cu(II) et Cu(0) si une liaison à deux électrons était formée entre ces derniers. Cependant la distance Cu-Cu de 4,34 Å observée pour la géométrie optimisée du dimère singulet n'est pas en accord avec cette deuxième possibilité. L'état triplet peut, quant à lui, simplement correspondre aux deux centres métalliques doublet : un Cu(II) et un Cu(0). Afin de mieux définir les structures électroniques de ces dimères, une analyse des charges *NPA* est réalisée (Tableau 8.6).

TABLEAU 8.6 – Analyse des populations (*NPA*) des dimères **II.b** singulet et triplet à travers les charges naturelles des Cu (deux valeurs) et celles sur les ligands. Le Cu coordonné au ligand imine est noté Cu_i et celui coordonné à deux AcO⁻ est noté Cu_o. La charge sur les ligands amine et acétate correspond à une charge moyenne mais l'écart maximal entre les valeurs est de 0,02. Les groupements anioniques sont mis en évidence (en rouge).

	Cu _o / Cu _i	NHCH ₂	NH ₂ CH ₃	AcO ⁻
Singulet	0,68 / 0,72	0,07	0,10	-0,88
Triplet	1,28 / 0,65	-0,68	0,09	-0,78

Les charges de 0,68 et 0,72 portées par les centres métalliques du dimère singulet révèlent sa structure électronique Cu(I)-Cu(I). Dans ce dimère, les ligands amine et imine présentent des charges presque nulles et les ligands acétate des charges négatives. Dans le cas du dimère triplet, l'analyse des charges révèle en revanche une structure électronique Cu(II)-Cu(I) avec des charges de 1,28 et 0,65 portées par les Cu. Les charges portées par les ligands révèlent également la présence de trois ligands chargés négativement. Ces ligands correspondent aux deux ligands acétate et au ligand imine présentant une charge de -0,68. Ce dernier se comporte une fois de plus comme un ligand « non innocent ». Comme dans les monomères, la géométrie optimisée du dimère **II.b** triplet présente une imine située en position trans d'un ligand amine. Dans la géométrie initiale, ces deux ligands étaient en position cis.

Bilan thermodynamique impliquant la formation d'un dimère singulet

Dans le cas du dimère **II.b**, présentant un ligand amidure, un état de spin singulet a aussi pu être obtenu. Comme dans le cas du dimère précurseur, ce dimère est moins stable que son homologue triplet et présente un écart d'énergie de 19,5 kcal·mol⁻¹ avec celui-ci. Afin de résumer les résultats obtenus concernant la réaction de réduction à deux électrons, à partir d'un dimère Cu(II)-Cu(II), deux voies de réduction peuvent être sché-

matiquement représentées (Figure 8.24). La première implique des dimères présentant un état de spin triplet et conduit *a priori* à la formation d'un dimère Cu(0)-Cu(II). Cette possibilité présente une énergie similaire à celle calculée dans le cas des monomères, avec deux étapes très fortement endothermiques. Le bilan complet dans le vide présente une énergie de 65,7 kcal·mol⁻¹. La seconde possibilité implique quant à elle des dimères singulet qui moins stables que les triplet, dans le cas des dimères **I** et **I.b**, mais plus stable dans le cas du dimère produit **II.b**. Dans ce cas, la formation du précurseur est hautement improbable mais la première étape (réaction acido-basique) est faiblement endothermique, avec une énergie de 3,8 kcal·mol⁻¹ et la seconde étape est fortement exothermique avec une énergie associée de -18,0 kcal·mol⁻¹. Ces possibilités suggèrent qu'un changement de l'état de spin des dimères doit se produire au cours de la réduction imposant un changement d'une surface d'énergie potentielle triplet à singulet.

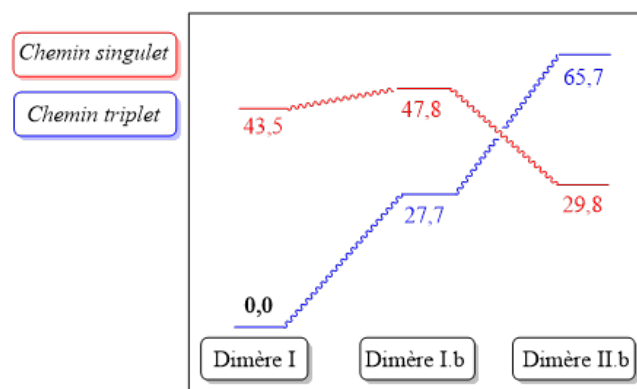


FIGURE 8.24 – Résumé des résultats avec un processus de réduction impliquant uniquement des espèces triplets (en bleu) ou des espèces singulet (en rouge). Les énergies relatives par rapport au dimère initial **I** triplet sont en kcal·mol⁻¹.

Cette étude concernant la réduction au sein de dimères fait apparaître un dimère singulet fortement stabilisé permettant de rendre l'étape d'oxydo-réduction quasiment athermique et exergonique à partir du dimère **I.b** triplet. La formation du dimère intermédiaire triplet, présentant une fonction amide, reste fortement endothermique.

8.3.6 Deuxième réduction du dimère **II.b**

A partir du dimère **II.b**, il est maintenant possible d'envisager une seconde réduction impliquant deux électrons et conduisant à un dimère Cu(0)-Cu(0). En considérant les groupements AcOH stabilisés par des molécules de solvant explicite, l'équation bilan impliquant la réduction du dimère **II.b** singulet peut être considérée en présence d'un

PCM (Figure 8.25). Cette deuxième réduction implique ainsi une réduction à deux électrons à partir d'un dimère Cu(I)-Cu(I).

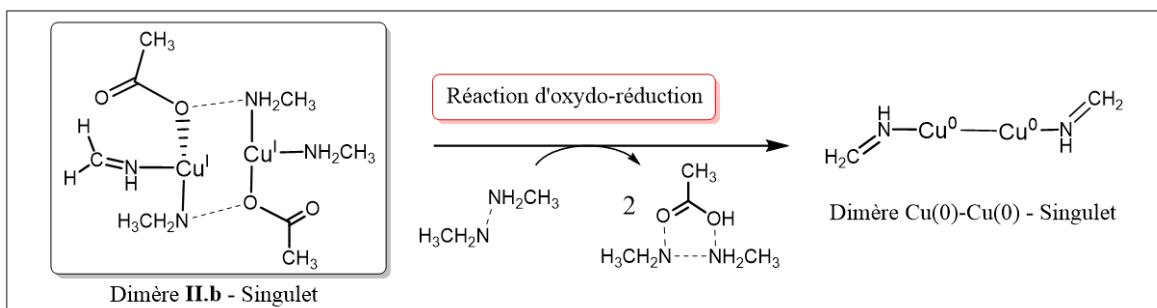


FIGURE 8.25 – Équation bilan de la réduction du dimère **II.b** singulet en prenant en compte la stabilisation du groupement AcOH partant par deux molécules de solvant explicites.

La réduction suivant l'équation bilan présentée Figure 8.25 est fortement endothermique, avec une énergie associée d'environ 64,1 kcal·mol⁻¹. Cette énergie est calculée avec un modèle de propylamine implicite ($\Delta G^{\text{PROP}}=47,8$ kcal·mol⁻¹). Dans le cas du dimère **II.b** triplet, le même bilan de réduction peut être considéré. La deuxième réduction est alors exothermique et présente une énergie de -26,8 kcal·mol⁻¹ ($\Delta G^{\text{PROP}}=-10,0$ kcal·mol⁻¹). Ce résultat révèle à nouveau la forte stabilité du dimère **II.b** singulet par rapport à son homologue triplet.

La deuxième réduction par l'Oleylamine, conduisant à un dimère Cu(0)-Cu(0) totalement réduit, est donc fortement défavorisée énergétiquement à partir de l'état fondamental singulet du dimère **II.b**. La formation d'un « dimère » présentant une structure électronique Cu(I)-Cu(I) semble ainsi irréversible car cette espèce est fortement stabilisée.

8.4 Conclusion et discussion autour du Cu(I)

En conclusion, le mécanisme de réduction du Cu(II) par l'Oleylamine proposé est fortement endothermique. Dans le vide, l'énergie qui lui est associée est de 55,4 kcal·mol⁻¹. La prise en compte des effets de solvation implicites et explicites ainsi que la formation d'un dimère Cu(0)-Cu(0) sont apparus comme des éléments clés permettant de réduire l'endothermicité de la réduction. Les équations de bilan ainsi établies sont plus représentatives des observations et des conditions expérimentales. La réduction du précurseur Cu(II) prenant en compte ces éléments présente une énergie de 27,5 kcal·mol⁻¹ (enthalpie

libre de 20,1 kcal·mol⁻¹). Cette réduction est donc la moins endothermique parmi celles qui ont été envisagées dans l'ensemble de ce chapitre.

D'autre part, il est apparu tout au long de cette partie que la formation d'un Cu(I) fortement stabilisé peut être préjudiciable à l'obtention de Cu(0) réduit. La Figure 8.26 illustre cette problématique à travers les différents résultats obtenus et replacés dans le contexte de la synthèse de NPs de Cuivre. Les équations bilan ainsi présentées sont simplifiées. Elles tiennent en réalité compte des différentes améliorations apportées à la modélisation du processus de réduction du Cu(II). Elles impliquent donc, lorsque que cela est nécessaire, l'arrivée de molécules de solvant modèles organisées en dimères ou en trimères d'amine (quasiment isoénergétiques) en interaction via des liaisons hydrogène et le départ de groupements AcOH stabilisés par la présence de deux molécules de solvant explicites.

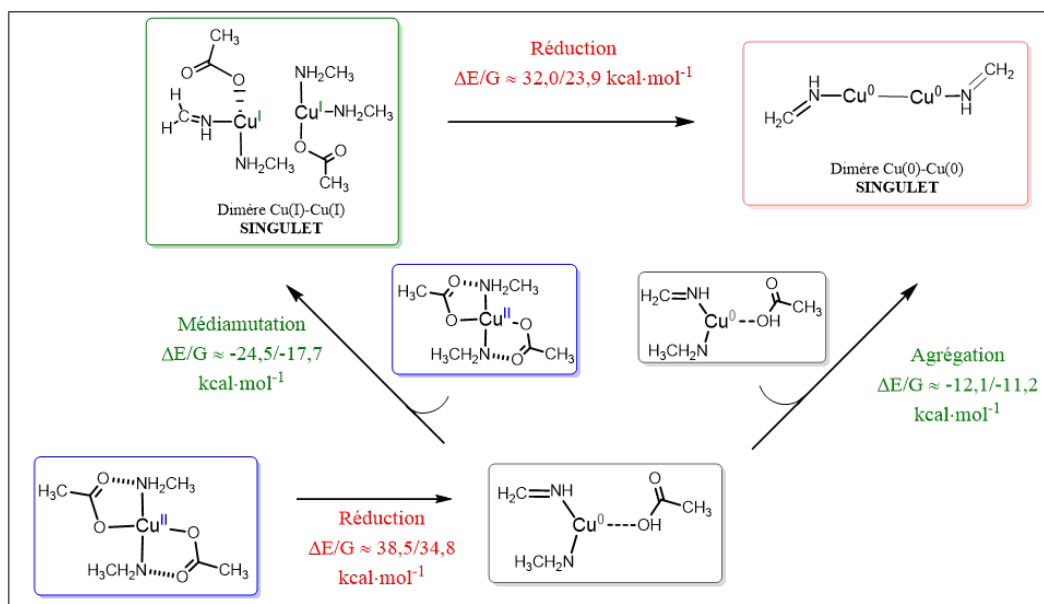


FIGURE 8.26 – Représentation schématique des résultats obtenus dans ce chapitre. Les énergies relatives sont données en kcal·mol⁻¹/Cu afin de pouvoir être les comparer entre elles. Ainsi l'énergie associée à la réaction de réduction à partir d'un dimère Cu(I)-Cu(I) pour former un dimère Cu(0)-Cu(0), correspond à une énergie par centre métallique.

Ce schéma permet d'illustrer, que même si le complexe de Cu(0) est formé à partir du précurseur initial de Cu(II), il aura la possibilité de :

- rencontrer un autre complexe de Cu(0) et de former un dimère Cu(0)-Cu(0) par une réaction d'agrégation,
- ou de rencontrer un autre complexe précurseur de Cu(II) pour former un dimère Cu(I)-Cu(I) par une réaction de médiamutation.

A partir de ce dimère Cu(I)-Cu(I), la réaction de réduction vers un dimère Cu(0)-Cu(0) est fortement endothermique (énergie associée de 32 kcal·mol⁻¹/Cu). Ces résultats révèlent que la formation d'un Cu(I) stabilisé en solution est inévitable. Une espèce présentant un site Cu(I) devrait ainsi être observée lors de la synthèse de NPs de Cuivre à partir du précurseur Cu(II).

Pistes expérimentales en faveur de la présence du Cu(I)

Expérimentalement, il est possible de suivre *in situ* la nucléation et croissance des nanoparticules de cuivre métallique en conditions non-hydrolytiques, en utilisant la spectroscopie d'absorption X (XANES et EXAFS). Cette méthode permet notamment de renseigner sur le degré d'oxydation de l'élément cuivre au cours de la synthèse. Les mesures ont été réalisées par nos collaborateurs expérimentateurs sur la ligne ROCK, au synchrotron SOLEIL, avec l'aide de Valérie Briois (scientifique de ligne) et Laurent Barthe (ingénieur de ligne de lumière). Les synthèses ont été réalisées par Antoine Pesesse et Rémi André, et les données ont été traitées par Alexy Freitas (laboratoire LCMCP à Sorbonne Université) dans le cadre du projet ERC NanoFLP porté par Sophie Carencó.

La synthèse M9 a été réalisée avec 54,5 mg de précurseur Cu(acac)₂ commercial (0,2 mmol) dans 1,65 g de solvant Oleylamine (6 mmol) et en ajoutant 0,22 mL (0,5 mmol) de trioctylphosphine (TOP). Le mélange a été chauffé à 220°C pendant 30 minutes, puis refroidi à température ambiante. Il existe ainsi une différence de température et de durée entre la synthèse M9 et le protocole de synthèse de NPs (220°C pendant 30min comparé à 250°C pendant 1h). Malgré cette différence, la synthèse M9 a également conduit à la formation de NPs de Cu(0). Durant les 30 minutes de chauffe, les spectres d'absorption X au seuil K du Cuivre ont été mesurés. Ces derniers renseignent sur la présence de Cu(II), Cu(I), ou Cu(0) dans le milieu en fonction du temps. Les spectres XAS mesurés à des temps et températures différents renseignent ainsi sur l'évolution du précurseur de Cuivre, Cu(acac)₂, lors de la synthèse M9 (Figure 8.27).

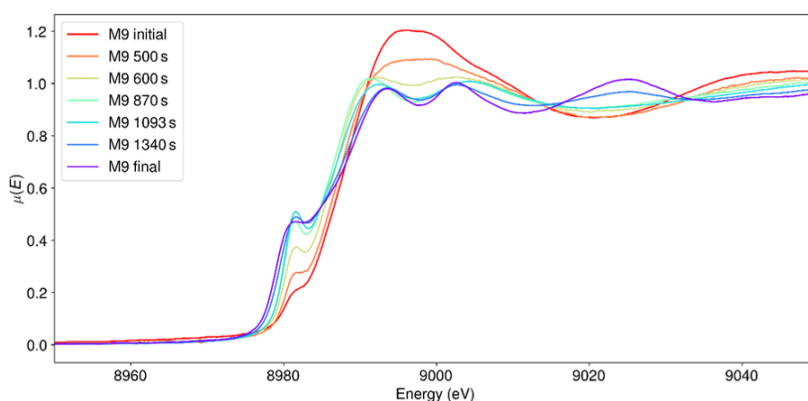


FIGURE 8.27 – Spectres *XAS* mesurés durant la rampe de chauffe de la synthèse M9 (environ 10°C/min jusqu'à 220°C) montrant une augmentation du pré-seuil de Cu(I) vers 8981 eV, puis sa transformation en épaulement caractéristique de la présence de Cu(0). Les deux points isosbes-tiques sont retrouvés vers 9014 eV et 9033 eV.

L'examen de ces spectres révèle qu'un intermédiaire Cu(I) est bien formé. Pendant la rampe de chauffe, la montée de l'intensité du pré-seuil des spectres est observé. Ce pré-seuil est assez piqué et étroit et situé vers 8981,5 eV, ce qui est caractéristique du Cu(I). Pour le Cu(II), ce pré-seuil est théoriquement absent (transition interdite). Pour le Cu(0) le pré-seuil est situé plutôt à 8980 eV moins intense et plus large (alors assimilable à un épaulement). Le tracé des dérivées premières de ces spectres permet d'affiner et de confirmer cette analyse (Figure 8.28).

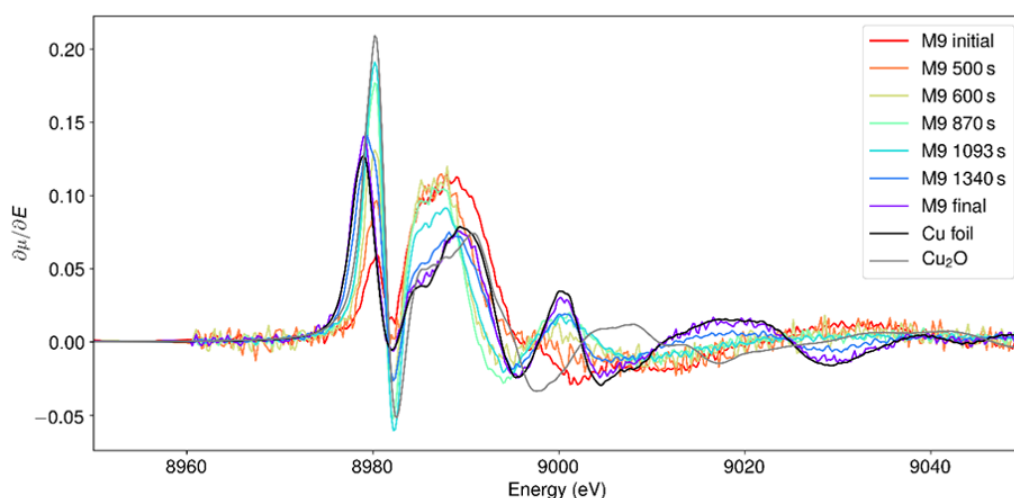


FIGURE 8.28 – Dérivées premières des spectres présentés Figure 8.27 (en couleur) et dérivées premières des spectres de référence de Cu(0) (noir) et Cu₂O (gris) pour la synthèse M9.

En effet, ces dernières peuvent être comparées aux dérivées premières mesurées dans

le cas du Cuivre métallique (courbe noir, « Cu foil ») et en présence de sites Cu(I) (courbe grise, « Cu₂O »). Cette comparaison confirme que les spectres mesurés à 870 et 1093 secondes sont plutôt caractéristiques de la présence de Cu(I) et que celui mesuré à la fin de la synthèse est caractéristique de la présence de Cu métallique.

Ces résultats expérimentaux révèlent donc que le protocole de synthèse M9 conduit à la formation de Cu(I) intermédiaire dans un premier temps puis à la formation de NPs de Cuivre.

D'autre part, un milieu réactionnel contenant uniquement le précurseur Cu(acac)₂ et un excès d'Oleylamine et chauffé à 208°C pendant 5 minutes ne conduit pas à la synthèse de NPs de Cuivre. Cependant les données XAS mesurées en fin de synthèse sont caractéristiques de la formation de Cu(I) en solution (Figure 8.29).

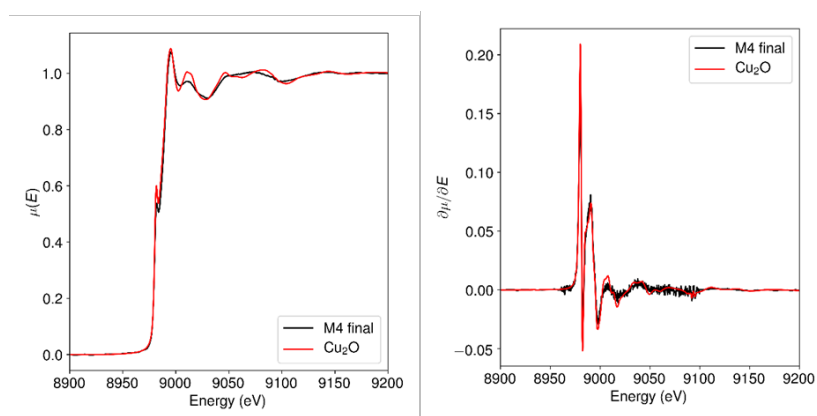


FIGURE 8.29 – La synthèse M4 est réalisée en introduisant 54.5 mg de Cu(acac)₂ commercial (0.2 mmol) dans 1.65 g d'oleylamine (6 mmol). Le mélange a été chauffé (rampe 10 °C · min⁻¹) à 208 °C pendant 5 minutes. Les spectres permettent la comparaison entre les données XAS (gauche) et des dérivées premières (droite) du dernier spectre mesuré à 208°C (noir) et des données de référence mesurées pour Cu₂O (rouge).

Bien que les protocoles de synthèses à l'origine des analyses XAS ne soient pas exactement les mêmes que celui de la synthèse de NPs d'intérêt, les conditions expérimentales restent proches et compatibles avec nos calculs théoriques (présence d'Oleylamine en excès et formation de NPs de Cuivre pour la synthèse M9). Ces résultats expérimentaux sont ainsi en accord les conclusions reposant sur nos résultats théoriques et établies précédemment.

Il apparaît ainsi que la formation de Cu(I) intermédiaire survenant pendant la réduction du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, suggérée par les résultats théoriques, est confirmée par les mesures expérimentaux. Ces mesures révèlent en effet, qu'un complexe de Cu(I) intermédiaire est formé à des températures élevées. La formation de Cu(0), qui intervient par la suite, pourrait être rendue possible grâce à la réaction de nucléation fortement exothermique.

Chapitre 9

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Dans la cadre de cette thèse nous avons montré que la réalisation d'une étude théorique à l'échelle quantique des interactions moléculaires permet, en coordination avec des études expérimentales adaptées, l'apport d'un certain nombre de réponses et d'une meilleure compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu dans les synthèses de NPs métalliques.

Plus particulièrement, nous avons montré que le rôle de l'Oleylamine et le comportement de coordination des différents complexes de Cobalt sont des éléments déterminants pour la dismutation du précurseur $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$. Cette dismutation est notamment rendue possible par la stabilisation des complexes produits via la coordination du $\text{Co}(\text{II})$ à des ligands amine et du $\text{Co}(0)$ à des ligands phosphine. Un mécanisme de transfert électronique entre les centres métalliques $\text{Co}(\text{I})$ a par ailleurs été proposé. Ce mécanisme implique un transfert électronique graduel assisté par une hétérogénéité de coordination des centres métalliques. Il présente des énergies d'activation assez faibles suggérant que le transfert électronique et l'échange de ligands peut être rapide en solution.

Les résultats théoriques obtenus dans le cas du Cobalt associés aux résultats expérimentaux, notamment la faible polydispersité des NPs obtenues, suggèrent qu'une séparation des étapes de réduction et de nucléation peut être envisagée. Concernant la synthèse des NPs formées par dismutation du $\text{Co}(\text{I})$, une hypothèse moléculaire suivant le modèle de LaMer semble ainsi justifiée.

La synthèse de NPs de Cuivre par dismutation des sels CuCl en présence d'un excès d'Oleylamine et de ligands phosphine a ensuite été considérée. Malgré les similarités apparentes entre la synthèse de NPs de Cobalt et de Cuivre, il apparaît que les conclusions

établies dans le cas du Cobalt ne peuvent pas être généralisées au cas du Cuivre. Dans le cas du Cuivre, aucune équation bilan de dismutation présentant une énergie exothermique ou athermique n'a pu être établie. Les équations de dismutation établies selon une hypothèse moléculaire ou impliquant des espèces polymétalliques sont systématiquement associées à une forte endothermicité.

Expérimentalement, l'absence de données concernant des complexes Cu(0) et la caractérisation de clusters de Cuivre stabilisés en solution sont également contradictoires avec une synthèse suivant le modèle de LaMer. La forte endothermicité de la dismutation et les observations expérimentales sont autant d'arguments suggérant qu'une séparation des étapes de réduction et de nucléation n'est pas justifiée dans le cas du Cuivre.

Dans le cas de la réduction du précurseur de Cu(II) par l'Oleylamine, il apparaît que le processus de réduction envisagé présente également une énergie fortement endothermique. La prise en compte des effets de solvation implicites et explicites ainsi que de la formation de liaison Cu(0)-Cu(0) dans le produit sont autant d'éléments clés dans la modélisation du processus de réduction. Dans le cas de la réduction ou de la dismutation du Cuivre, la forte stabilité du Cu(I) apparaît finalement comme la problématique principale.

Ainsi dans le cas de la dismutation de CuCl ou de la réduction de Cu(acac)₂, les synthèses de NPs ne semblent pas suivre un modèle de LaMer et les étapes de réduction et de nucléation ne sont vraisemblablement pas séparables.

Perspectives

Concernant ces trois études théoriques, le solvant est apparu comme jouant un rôle clé et sa modélisation comme un défi majeur. Plus particulièrement, notre travail a montré que la formation de liaisons hydrogène ne peut être omise, y compris dans l'étude des réactions d'oxydo-réduction. Pour cette raison, l'utilisation de méthodes permettant une meilleure représentation des effets de solvation représente la perspective principale. En particulier, l'utilisation de méthodes hybrides de type QM/MM incluant des molécules de solvants dans la sphère externe serait une étude particulièrement intéressante.

Dans le cas de la dismutation ou de la réduction, l'étude d'un transfert électronique impliquant des états excités en *TD-DFT* représente également une perspective très intéressante. Pour cela, le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est fondamental puisqu'il a permis de fournir des « candidats » potentiels pour cette étude. En effet, l'ensemble de dimères à valence mixte obtenus dans le cas du Cobalt ainsi que les quadrimères dans le

cas du Cuivre paraissent particulièrement adaptés pour une telle étude. Des calculs ont déjà été réalisés dans le cas de dimères de Cobalt présentant une structure électronique Co(I)-Co(I). Dans ce cas, aucune transition $\text{Co} \rightarrow \text{Co}$, impliquant le transfert d'une OM centrée sur un Cobalt vers une OM centrée sur l'autre, n'a pu être observée. Cette étude doit maintenant être élargie dans le cas de dimères présentant une structure électronique intermédiaire, à valence mixte, et dans le cas du Cuivre.

Références

- [1] S. Carencó, S. Labouille, S. Bouchonnet, C. Boissière, X.-F. Le Goff, C. Sanchez, and N. Mezaïlles, “Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis : Nickel(0) Nanoparticles by Reduction of [Ni (acetylacetonate)₂],” *Chemistry-A European Journal*, vol. 18, no. 44, pp. 14165–14173, 2012. [157](#)
- [2] M. Strach, V. Mantella, J. R. Pankhurst, P. Iyengar, A. Loiudice, S. Das, C. Corminboeuf, W. van Beek, and R. Buonsanti, “Insights Into Reaction Intermediates to Predict Synthetic Pathways for Shape-Controlled Metal Nanocrystals,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 41, pp. 16312–16322, 2019. [159](#), [160](#), [168](#), [171](#), [172](#)
- [3] E. Ye, S.-Y. Zhang, S. Liu, and M.-Y. Han, “Disproportionation for Growing Copper Nanowires and their Controlled Self-Assembly Facilitated by Ligand Exchange,” *Chemistry-A European Journal*, vol. 17, no. 11, pp. 3074–3077, 2011. [159](#), [160](#), [168](#), [184](#)
- [4] H. Guo, Y. Chen, M. B. Cortie, X. Liu, Q. Xie, X. Wang, and D.-L. Peng, “Shape-Selective Formation of Monodisperse Copper Nanospheres and Nanocubes via Disproportionation Reaction Route and Their Optical Properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 18, pp. 9801–9808, 2014. [159](#), [160](#)
- [5] K. Folting, J. Huffman, W. Mahoney, J. Stryker, and K. Caulton, “Structure of chlorotris (triphenylphosphine) copper (I)-tetrahydrofuran (1/3),” *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 43, no. 8, pp. 1490–1492, 1987. [161](#), [163](#)
- [6] D. S. Weinberger, N. Amin SK, K. C. Mondal, M. Melaimi, G. Bertrand, A. C. Stuckl, H. W. Roesky, B. Dittrich, S. Demeshko, B. Schwederski, *et al.*, “Isolation of Neutral Mononuclear Copper Complexes Stabilized by two Cyclic(Alkyl)(Amino)Carbenes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 17, pp. 6235–6238, 2014. [169](#)
- [7] S. Liu, M. S. Eberhart, J. R. Norton, X. Yin, M. C. Neary, and D. W. Paley, “Cationic Copper Hydride Clusters Arising from Oxidation of (Ph₃P)₆Cu₆H₆,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 23, pp. 7685–7688, 2017. [169](#)
- [8] X. Frogneux, F. Borondics, S. Lefrançois, F. d’Accriscio, C. Sanchez, and S. Carencó, “Surprisingly High Sensitivity of Copper Nanoparticles Toward Coordinating Ligands : Consequences for the Hydride Reduction of Benzaldehyde,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, no. 19, pp. 5073–5080, 2018. [169](#), [185](#), [202](#)

- [9] O. Dulub, M. Batzill, and U. Diebold, "Growth of Copper on Single Crystalline ZnO : Surface Study of a Model Catalyst," *Topics in Catalysis*, vol. 36, no. 1-4, pp. 65–76, 2005. [169](#)
- [10] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, and L. C. Balbás, "Trends in the Structure and Bonding of Noble Metal Clusters," *Physical Review B*, vol. 70, no. 16, p. 165403, 2004. [176](#)
- [11] P. Calaminici, M. Pérez-Romero, J. M. Vásquez-Pérez, and A. M. Köster, "On the Ground State Structure of Neutral Cu_n (n = 12, 14, 16, 18, 20) Clusters," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1021, pp. 41–48, 2013. [176](#)
- [12] M. L. Zhang and G. P. Li, "Energy and Structure of Copper Clusters (n= 2-70,147,500) Studied by the Monte Carlo Method," in *Solid State Phenomena*, vol. 121, pp. 607–610, Trans Tech Publ, 2007. [176](#)
- [13] P. Jaque and A. Toro-Labbé, "Characterization of Copper Clusters Through the use of Density Functional Theory Reactivity Descriptors," *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 7, pp. 3208–3218, 2002. [176](#)
- [14] S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, "Oleylamine in Nanoparticle Synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 1465–1476, 2013. [185](#)
- [15] S. Carencó, S. Labouille, S. Bouchonnet, C. Boissière, X.-F. Le Goff, C. Sanchez, and N. Mezaïlles, "Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis : Nickel(0) Nanoparticles by Reduction of [Ni(acetylacetonate)₂]," *Chemistry-A European Journal*, vol. 18, no. 44, pp. 14165–14173, 2012. [186](#), [187](#), [188](#), [194](#)
- [16] J. C. Stephens, M. A. Khan, and R. P. Houser, "Copper (II) Acetate Complexes, [CuL_m(OAc)₂]_n (L= HNPPPh₃), Stable in the Solid State Either as a Dimer (m=1, n=2) or a Monomer (m=2, n=1)," *Inorganic chemistry*, vol. 40, no. 20, pp. 5064–5065, 2001. [189](#), [190](#), [191](#)
- [17] J. Van Niekerk and F. Schoening, "X-Ray Evidence for Metal-to-Metal Bonds in Cupric and Chromous Acetate," *Nature*, vol. 171, no. 4340, pp. 36–37, 1953. [204](#)
- [18] B. Bleaney and K. Bowers, "Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 214, no. 1119, pp. 451–465, 1952. [204](#)

- [19] B. Figgis and R. Martin, “Magnetic Studies with Copper (II) Salts. Part I. Anomalous Paramagnetism and δ -Bonding in Anhydrous and Hydrated Copper (II) Acetates,” *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3837–3846, 1956. [204](#)
- [20] P. De Loth, P. Cassoux, J. Daudey, and J. Malrieu, “Ab Initio Direct Calculation of the Singlet-Triplet Separation in Cupric Acetate Hydrate Dimer,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, no. 14, pp. 4007–4016, 1981. [204](#)
- [21] M. Kondo and M. Kubo, “The Magnetic Susceptibility of Copper (II) Acetate in Various Solvents,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, no. 4, pp. 468–469, 1958. [206](#)

Appendices

Annexe A

Méthodologie et Dismutation du Cobalt

A.1 Modèle des orbitales moléculaires : le cas d'un complexe tétracoordiné

La théorie des orbitales moléculaires, repose sur les fondements mathématiques introduits par la théorie des groupes et appliqués à la chimie [1]. Selon cette théorie, la levée de dégénérescence est induite par le recouvrement entre les orbitales atomiques d du métal et les orbitales des ligands. Un recouvrement est possible uniquement si les orbitales présentent la même symétrie. Ces notions sont illustrées dans le cas d'un métal en interaction avec quatre ligands via leurs orbitales s et selon une géométrie T_d (Figure A.1).

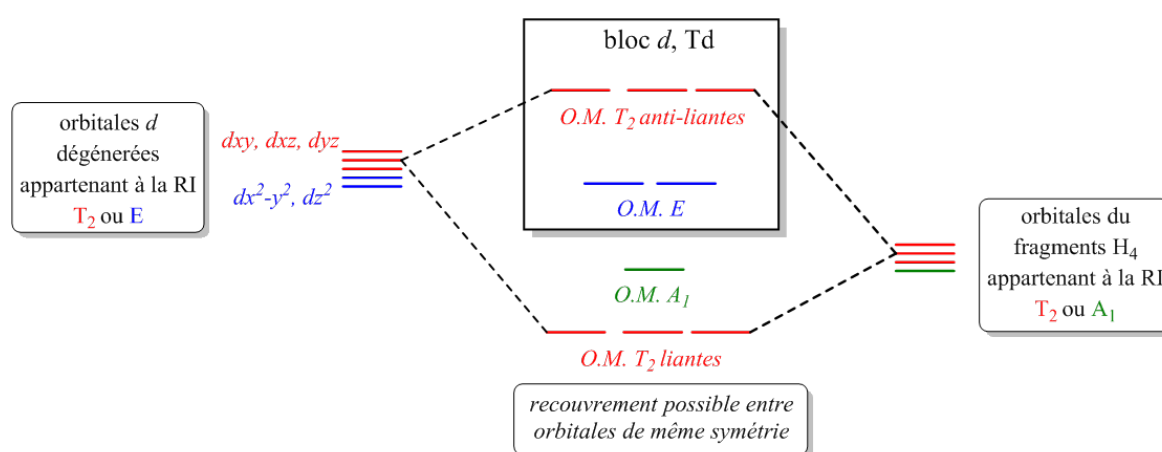


FIGURE A.1 – Représentation de l'éclatement des orbitales d d'un métal dans un complexe tétracoordiné (T_d) MH_4 selon la théorie des orbitales moléculaires.

Dans ce cas, les orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} appartiennent à la représentation irréductible (RI) T_2 et se recouvrent avec les OA de H_4 de même symétrie conduisant ainsi à trois OM

non liantes et trois liantes. En revanche, pour les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ aucun recouvrement n'est permis par symétrie conduisant à deux OM non liantes dégénérées. du métal. La théorie des orbitales moléculaires conduit bien à la même séparation énergétique des orbitales d que dans le cas du champ cristallin. Il est aussi possible de montrer qu'il en va de même pour la géométrie Pc (Figure A.2). Dans ce cas, les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} appartenant à la RI E_g et B_2g , il n'y a pas de recouvrement possible conduisant ainsi à des OM non liantes. En revanche, pour les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, de symétrie A_{1g} et B_{1g} , il existe un recouvrement possible avec les OA de H_4 de même symétrie.

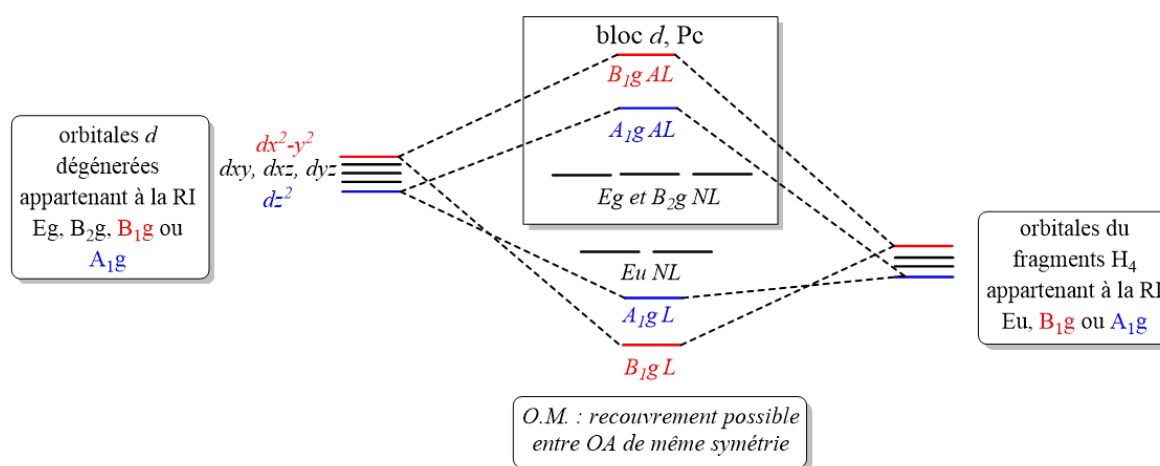


FIGURE A.2 – Représentation de l'éclatement des orbitales d d'un métal dans un complexe plan carré (Pc) MH_4 selon la théorie des orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires O.M. liantes (L), non liantes (NL) et anti-liantes (L) sont représentées.

La théorie des orbitales moléculaire et du champ cristallin sont effet complémentaires et permettent notamment de rationaliser une géométrie en fonction d'une multiplicité de spin observée. Dans la suite de ce travail, nous pourrons ainsi utiliser ces notions pour déterminer une géométrie et une multiplicité de spin initiale et pour interpréter les résultats obtenus.

A.2 Validation des ligands modèle

En suivant le même raisonnement que précédemment, l'objectif est maintenant de valider le ligand modèle PH_3 pour représenter la phosphine PPh_3 , en comparant les géométries aux données cristallographiques (Tableau A.1).

TABLEAU A.1 – Comparaison de la géométrie optimisée du complexe $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ triplet et des données cristallographiques disponibles pour le complexe $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ triplet (en vert). Les distances et angles d'intérêt autour du Cobalt sont reportées en degrés et en Å.

	$d(\text{Co-Cl})$	$d(\text{Co-P})$	$\theta(\text{P-Co-P})$	$\theta(\text{Cl-Co-P})$
$\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$	2,33 (2,24)	2,29 (2,32)	104,11 (104,70)	114,41 (113,9)

Les moyennes des angles autour du Cobalt présentent un faible écart maximal (moins de 1°). Seule la distance Co-Cl présente une sur-évaluation significative (0,09 Å d'écart). Cet écart était cependant similaire dans le cas du calcul *DFT* du complexe réel $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Tableau 3.3 pour rappel). Ces résultats permettent une première validation du modèle de ligand phosphine PH_3 pour représenter le ligand PPh_3 concernant la géométrie du complexe autour du Co. Cette même comparaison est possible pour le complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ pour lequel des données cristallographiques sont également disponibles (Tableau A.2).

TABLEAU A.2 – Comparaison entre les données cristallographiques du complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ quadruplet et la géométrie optimisée en *DFT* du complexe $\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$ quadruplet. Angles et distances d'intérêt en Å et en degrés. *Distances identiques pour les deux P et les deux Cl (au centième près) et angles $\text{P}_1\text{-Co-Cl}$ et $\text{P}_2\text{-Co-Cl}$ identiques pour les deux Cl à 0,23 ° près.

	$d(\text{Co-P})^*$	$d(\text{Co-Cl})^*$	$\theta(\text{P-Co-P})$	$\theta(\text{P}_{1/2}\text{-Co-Cl})^*$	$\theta(\text{Cl-Co-Cl})$
<i>Données crist.</i>	2,38	2,21	115,88	107,23/104,85	117,28
$\text{CoCl}_2(\text{PH}_3)_2$	2,42	2,21	116,01	102,60/102,42	131,75

L'angle $\theta(\text{P-Co-P})$ et les distances autour du Cobalt sont mieux représentées dans le cas du ligand modèle. En effet, les différences entre les données théoriques et expérimentales sont nulles ou de 4 Å dans le cas des distances $d(\text{Co-Cl})$ et $d(\text{Co-P})$. Concernant les angles $\theta(\text{P-Co-P})$ ces différences sont de moins de 1° . En revanche, les valeurs théoriques pour les angles $\theta(\text{P-Co-Cl})$ et $\theta(\text{Cl-Co-Cl})$ sont plus proches des données cristallographiques dans le cas du complexe $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (voir tableau 3.4 pour rappel).

A.3 Géométries optimisées des dimères de Cobalt

Comparaison des données expérimentales et théoriques pour les dimères Co(0)-Co(0)

Les données cristallographiques reportées pour les dimères $\text{Co}_2(\text{CO})_{8-y}\text{L}_y$ ($y=0,2$) sont comparées aux distances théoriques obtenues par optimisation de géométrie avec la méthode « standard ». Les ligands L observés expérimentalement sont remplacés par des ligands modèles dont la formule est précisée (Tableau A.3). D'autre part, concernant les distances Co-L une seule valeur est donnée dans le tableau lorsque les deux distances sont équivalentes (égales aux centièmes près)

TABLEAU A.3 – Comparaison entre les distances des données cristallographiques, avec les ligands réels, et les distances théoriques des géométries optimisées, où les groupements R_{exp} sont remplacés par des hydrogènes ($R_{\text{théo.}} = \text{H}$). Les distances sont en Å.

	$R_{\text{exp.}}$	$d_{\text{exp.}}(\text{Co-Co})$	$d_{\text{théo.}}(\text{Co-Co})$	$d_{\text{exp.}}(\text{Co-L})$	$d_{\text{théo.}}(\text{Co-L})$
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{R})_3)_2$	<i>Bu</i>	2,63	2,66	2,18	2,17
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(\text{OR}_3)_3)_2$	<i>OPh</i>	2,64	2,67	2,12	2,11
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{IR})_2$	<i>Mes</i>	2,66	2,69	1,90-1,94	1,90

Les distances Co-Co pour ces dimères sont alors comprises entre 2,66 et 2,69Å (Tableau A.3). Un écart maximal de 0,03Å est observé entre les valeurs théoriques et expérimentales (Tableau A.3). Concernant les liaisons Co-L, l'écart maximal reporté est de 0,04Å (pour les distances Co-C du dimère $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{IMes})_2$).

Géométries optimisées pour les dimères $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_n(\text{NH}_3)_m$

Les géométries optimisées des seize dimères de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_n(\text{NH}_3)_m$ sont présentées figure A.3. Pour chaque dimère, l'énergie relative est calculée par rapport au dimère I en tenant compte des réactions de substitutions ou d'addition/élimination nécessaires et impliquant les ligands PH_3 et NH_3 . Le $\Delta\rho_{\text{spin}}^{\text{Mull}}$ est également reporté.

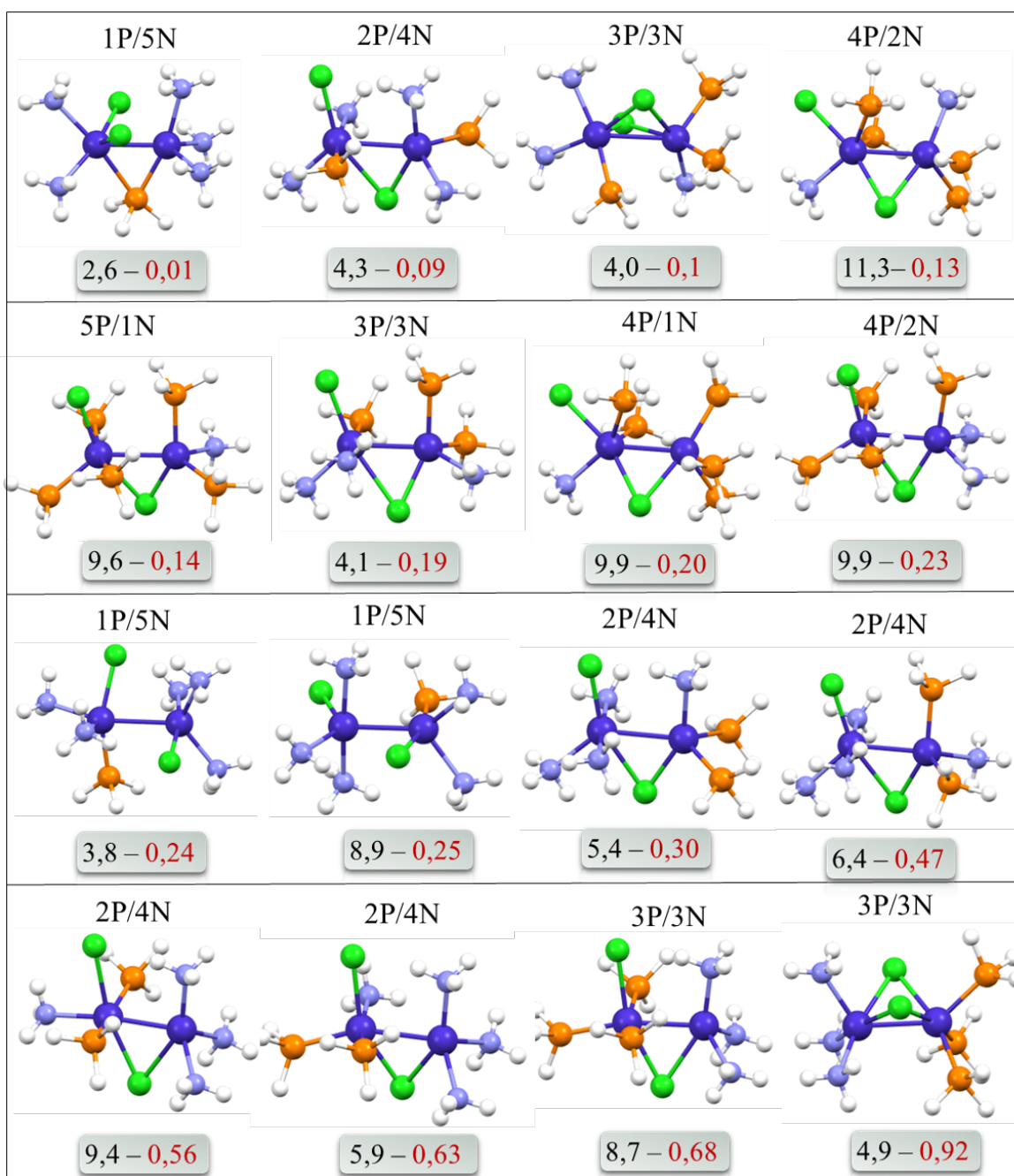


FIGURE A.3 – Géométries optimisées, avec la méthode standard, des dimères de Cobalt de formule $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_n(\text{NH}_3)_m$. Les nombre n et m sont précisés sous la forme $n\text{P}/m\text{N}$, les énergies relatives sont en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (en noir) et les $\Delta\rho_{spin}^{Mull}$ sont également fournis pour chaque dimère (en rouge).

Références

- [1] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. New York and Chichester and Brisbane : Wiley-Interscience, third edition ed., 1990. [227](#)

Annexe B

Complexes et clusters de Cuivre

B.1 Complexes de Cuivre

Structure électronique des complexes de Cuivre

Pour tous les degrés d'oxydation du Cuivre, un état de « basse multiplicité » entraîne un remplissage quasi-total (dans le cas du Cu(II)) ou total (dans le cas de Cu(I) et Cu(0)) de l'ensemble des orbitales $3d$. Ainsi dans tous les cas, une multiplicité de spin plus élevée peut être envisagée uniquement si un électron présent dans une orbitale $3d$ est désapparié et présent dans l'orbitale $4s$. Ceci est particulièrement peu probable surtout dans le cas du Cu(I) singulet qui présente une structure électronique fortement stabilisée avec la totalité des orbitales $3d$ doublement occupées. Les écarts d'énergie entre les états présentant une multiplicité de spin faible (état A) ou élevée (état B) sont calculés pour les complexes de Cuivre tétravalents coordonnés aux ligands modèles PH_3 et NH_3 (Tableau B.1).

TABLEAU B.1 – Énergies relatives, en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, et valeurs des $\langle S^2 \rangle$ des complexes de Cuivre tétravalents présentant une multiplicité de spin faible (A) ou élevée (B). Les géométries optimisées correspondant à la géométrie la plus stable de chaque complexe sont présentées Figure B.1.

Complexes	A	$\langle S^2 \rangle$	B	$\langle S^2 \rangle$	ΔE_{B-A}
$\text{Cu}(\text{PH}_3)_4$	doublet	0,75	quadruplet	3,76	63,5
$\text{CuCl}(\text{PH}_3)_3$	singulet	-	triplet	2,0	70,6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$	doublet	0,75	quadruplet	3,75	72,1
$\text{CuCl}(\text{NH}_3)_3$	singulet	-	triplet	2,0	55,1
$\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$	doublet	0,75	quadruplet	3,75	114,2

Pour tous les complexes de Cuivre considérés, les écarts d'énergie calculés laissent peu de doutes concernant l'état fondamental du Cuivre. La géométrie optimisée du complexe $\text{CuCl}_2(\text{PH}_3)_2$ quadruplet n'a pas pu être obtenue. Cependant, l'écart d'énergie observé entre les états doublet et quadruplet du complexe $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ suggère que l'état doublet est l'état fondamental ($\Delta E = 114,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les géométries optimisées des complexes de Cuivre tétravalents HS et BS sont présentées figure B.1 ainsi que leurs énergies relatives.

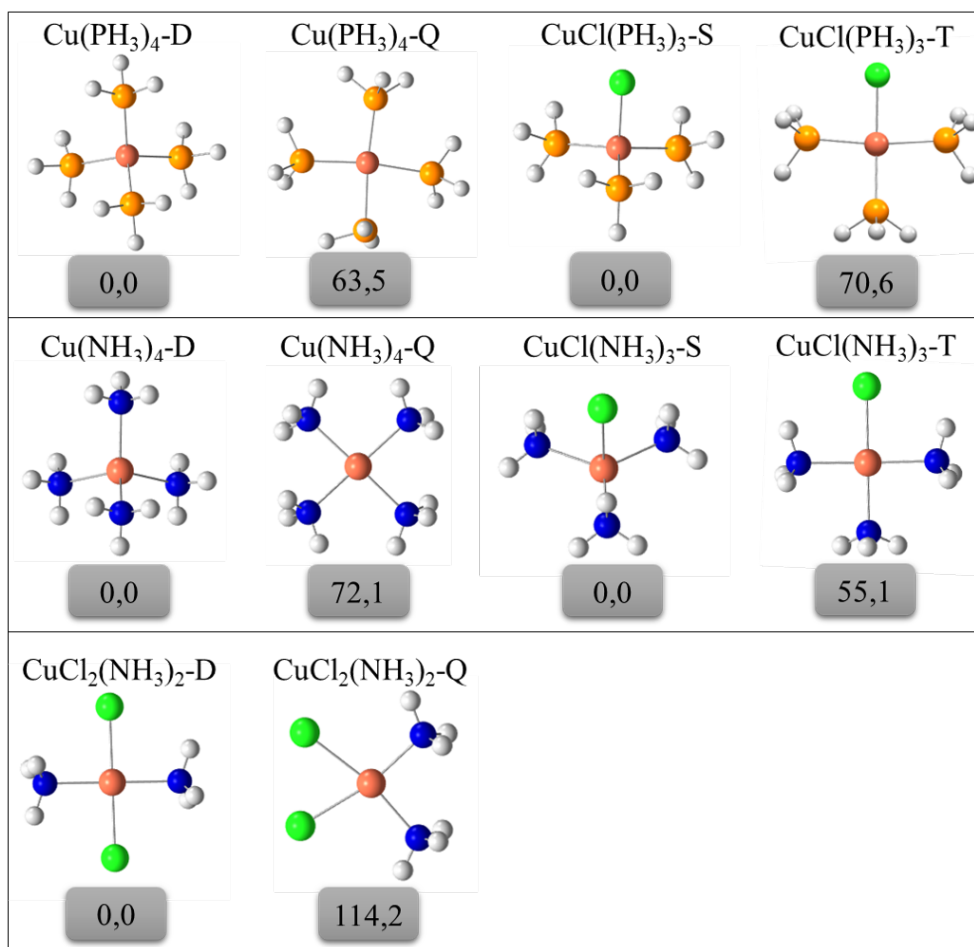


FIGURE B.1 – Géométries optimisées, avec la méthode standard, des complexes de Cuivre HS et BS et énergies relatives par rapport à la structure la plus stable en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le complexe $\text{CuCl}_2(\text{PH}_3)_2$ quadruplet n'a pas pu être obtenu.

Pour ces complexes, des géométries initiales tétraédrique, plan carré ou bipyramide trigonale apicale vacante ont été considérées. Pour les complexes $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$, les géométries plan carré avec les Cl en trans pour le BS ou en Cis pour le HS sont les plus stables. Concernant les complexes $\text{CuCl}(\text{L})_3$, ils présentent une géométrie plutôt octaédrique avec une position apicale et axiale vacantes si ils sont singulet et une géométrie plan carré si ils sont triplet. Le complexe $\text{Cu}(\text{PH}_3)_3$ présente un état fondamental doublet avec une géo-

métrie tétraédrique déformée. La géométrie optimisée du quadruplet est un plan carré déformé.

Nombre de coordination des complexes de Cuivre

Les réactions d'addition des ligands amine et phosphine modèles sont considérées selon l'équation générale 7.3. La formule du précurseur et le nombre i sont précisés pour chaque réaction de coordination.

Complexe précurseur [Cu(I)] : nombre de coordination

Les énergies de coordination calculées pour les complexes de Cu(I) sont reportées Tableau B.2. La première coordination est fortement exothermique et exergonique pour les deux ligands. L'énergie associée à la coordination du premier ligand amine est légèrement supérieure à celle observée pour le ligand phosphine. Pour la deuxième et troisième coordination, les énergies de coordination sont plutôt faiblement exothermiques et exergoniques. En comparant les énergies de coordination, il apparaît que le Cu(I) présente peu de préférence de coordination envers un ligand amine ou phosphine.

TABLEAU B.2 – Énergies relatives et énergies libres relatives, en kcal·mol⁻¹, pour la réaction de coordination selon l'équation 7.3 et impliquant le complexe Cu(I) singulet.

précurseur	i	$\Delta E / \Delta G$ (NH ₃)	$\Delta E / \Delta G$ (PH ₃)
CuCl	0	-42,0 / -30,0	-37,3 / -26,1
CuClL	1	-5,2 / 5,2	-6,3 / 2,9
CuClL ₂	2	-6,6 / 4,5	-7,7 / 4,3

La tentative de coordination de trois ligands NH₃ a conduit à une géométrie optimisée présentant un complexe CuCl(NH₃)₂ en interaction faible avec deux groupements amine de couche externe via des liaisons hydrogène. La prise en compte de l'entropie suggère que le complexe de Cu(I) est dicoordiné. Bien que l'énergie libre ne présente pas une grande précision, les conditions des synthèses de NPs (températures allant de 100°C à 260°C) et la gêne stérique des ligands TOP vont plutôt dans le sens d'une faible coordination. Les complexes CuCl(NH₃) et CuCl(PH₃) pourront être considérés en première intention.

Il est cependant intéressant de noter que le complexe CuCl(PPh₃) est stable dans des conditions expérimentales différentes de la synthèse de NPs. Sa structure tétraédrique a été caractérisée par cristallographie en 1987 [1]. D'autre part, une étude de spectrométrie de masse réalisée par Buonsanti *coll.* suggère que la complexe de Cu(I) est tétraédrique en présence d'Oleylamine et à 80°C. Ce complexe formerait un dimère, de for-

mule $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_4$, en présence de ligands TOP [2]. Pour une température de 200°C , à laquelle apparaît le changement de couleur suggérant que la dismutation a lieu, le nombre de coordination n'est expérimentalement pas déterminé. Ces éléments suggèrent cependant que le nombre de coordination est plutôt sous-estimé si l'énergie libre de la réaction de coordination est considérée.

Complexe précurseur [Cu(II)] : nombre de coordination

Concernant le complexe de Cu(II), les énergies associées à la première coordination restent très fortement exothermiques et exergoniques pour les deux ligands considérés (environ $-30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, tableau B.3). Lorsque le Cu(II) est coordonné au ligand NH_3 , la coordination du deuxième ligand reste fortement exothermique suggérant que le complexe tétravalent $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ est plus stable que le complexe trivalent. En revanche, la coordination du troisième ligand phosphine est moins exothermique et devient endergonique. Concernant la troisième coordination, elle est endergonique pour les deux ligands. La comparaison des énergies de coordination, surtout pour la deuxième coordination, suggère une préférence de coordination du Cu(II) pour les ligands aminés.

TABLEAU B.3 – Énergies relatives et énergies libres relatives, en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour la réaction de coordination selon l'équation 7.3 et impliquant le complexe Cu(II) doublet.

précurseur	i	$\Delta E / \Delta G (\text{NH}_3)$	$\Delta E / \Delta G (\text{PH}_3)$
CuCl_2	0	-30,1 / -19,6	-27,9 / -11,6
CuCl_2L	1	-23,1 / -11,0	-10,3 / 1,4
CuCl_2L_2	2	-7,0 / 4,1	-2,4 / 7,9

La tentative de coordination de quatre ligands NH_3 conduit à une géométrie optimisée présentant un complexe $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_3$ en interaction faible avec un groupement amine. Ce dernier est présent dans la couche externe du complexe et interagit avec celui-ci via deux liaisons hydrogène. Au vu de ces résultats, les complexes de Cu(II) de formule $\text{CuCl}_2(\text{PH}_3)$ et $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ pourront être considérés par la suite. Le complexe $\text{CuCl}_2(\text{PH}_3)_2$ peut également être considéré.

Complexe précurseur [Cu(0)] : nombre de coordination

Les énergies de coordination observées dans le cas du Cu(0) sont plus faibles que celles observées dans le cas du Cu(I) et du Cu(II) (Tableau B.4). Les réactions de première coordination dans le cas des deux ligands sont exothermiques mais faiblement exergoniques. Les énergies associées à chaque réaction de coordination sont assez similaires entre elles.

TABLEAU B.4 – Énergies relatives et énergies libres relatives, en kcal·mol⁻¹, pour la réaction de coordination selon l'équation 7.3 et impliquant le complexe Cu(0) doublet.

précurseur	i	$\Delta E / (\text{NH}_3)$	$\Delta E / \Delta G (\text{PH}_3)$
Cu	0	-11,6 / -3,8	-6,7 / -1,2
CuL	1	-8,7 / 1,8	-7,9 / 4,3
CuL ₂	2	-6,1 / 3,0	-11,1 / 1,3

Encore une fois, il est difficile de définir le nombre de coordination qui pourrait correspondre à une espèce majoritaire en solution. En considérant l'énergie de première coordination il apparaît que le Cu(0) présente une préférence de coordination envers le ligand NH₃ et inversement si la troisième coordination est considérée. Ce résultat suggère qu'il pourrait être intéressant de considérer des espèces mixtes comme dans le cas du Cobalt. Les complexes CuNH₃ et CuPH₃ seront considérés par la suite. En prenant en compte la possible mauvaise évaluation de l'énergie libre et des énergies de coordination en générale, les complexes Cu(NH₃)₂ et Cu(NH₃)₃ pourraient également être considérés.

B.2 Géométries optimisées pour les clusters Cu_n

Les figures B.2 et B.3 présentent les géométries optimisées des clusters Cu_n (n allant de 2 à 20). Les géométries initiales ont été construites à partir des données reportés dans la littérature [3, 4]. Lorsqu'un nouvel arrangement des atomes de Cuivre était repéré dans les géométries optimisées Cu_nL_m cet arrangement était utilisé pour construire une nouvelle géométrie initiale. La plupart du temps, cette géométrie a convergé vers une géométrie déjà définie dans la littérature et plus stable. Lorsque n est pair la multiplicité de spin considérée est singulet. Celle-ci est triplet dans le cas des n impairs. Pour les Clusters de plus grandes tailles (n allant de 12 à 20), uniquement les structure singulet ont été optimisées. Les géométries initiales correspondent aux géométries optimisées des minima reportées par Calaminici *et coll.* [4]. Dans ce travail, ils ont réalisé des calculs de dynamique moléculaire à 2000 K (« Born–Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) ») leur permettant de localiser des centaines de structures pour chaque taille de clusters. A partir de ces structures ils ont réalisé des calculs *DFT* pour déterminer les énergies respectives de l'ensemble des isomères (niveau de calcul PBE-TZVP). La géométrie optimisée correspondant à la structure la plus stable pour chaque taille de cluster a donc été réoptimisée à notre niveau de calcul (Figure B.3).

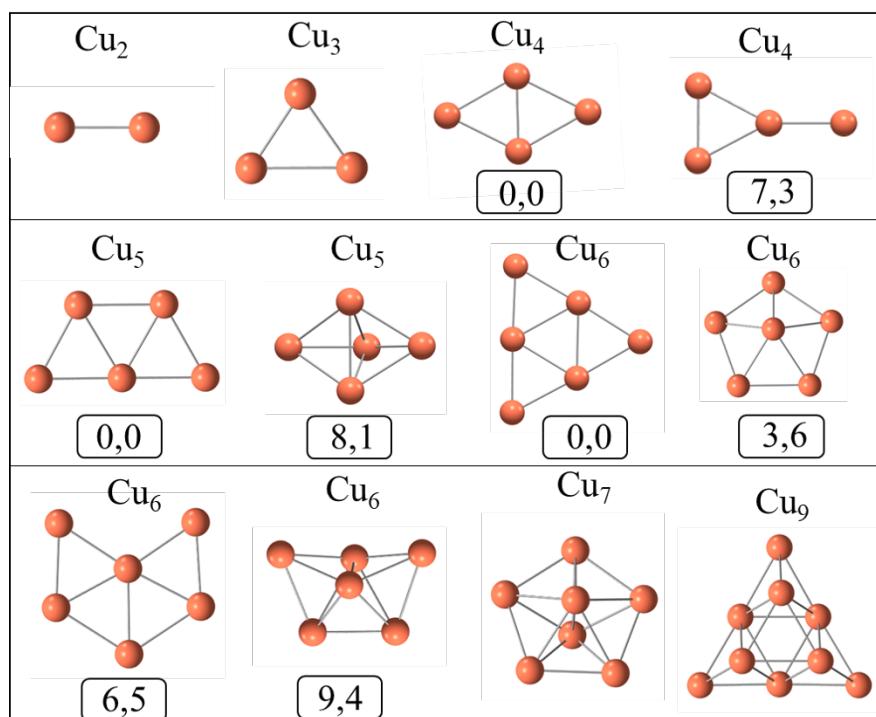


FIGURE B.2 – Géométries optimisées pour les petits Clusters Cu_n (n allant de 2 à 9). Si plusieurs géométries optimisées ont été obtenues les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les géométries sont optimisées avec la méthode standard.

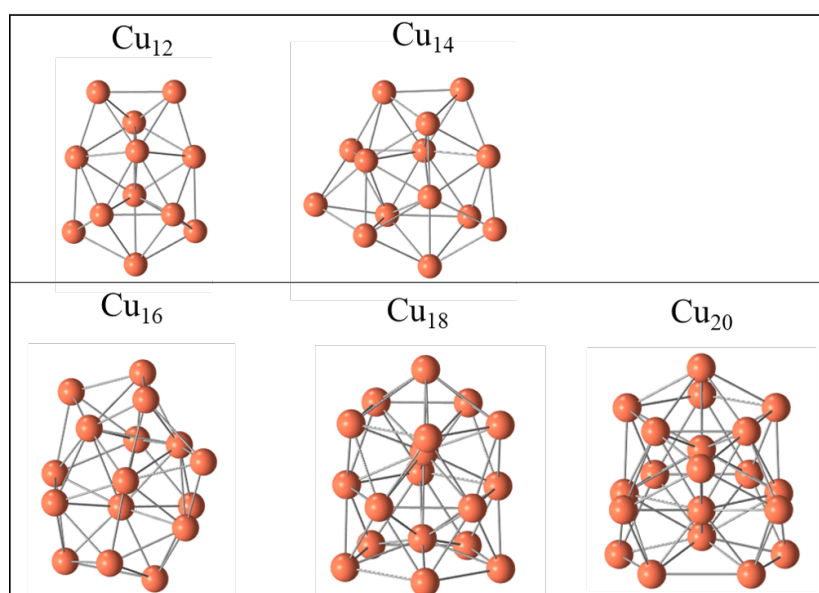


FIGURE B.3 – Géométries optimisées, avec la méthode standard, pour les Clusters Cu_n singulet (n allant de 12 à 20). Si plusieurs géométries optimisées ont été obtenues les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable (en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

B.3 Énergies de formation des clusters Cu_nL

Les énergies de formation des clusters Cu_nL ($\text{L} = \text{PH}_3, \text{NH}_3$) sont calculées selon l'équation suivante :



Les résultats ainsi obtenues dans le cas des clusters Cu_nPH_3 et Cu_nNH_3 (n allant de 2 à 6) sont reportés tableau B.5.

TABLEAU B.5 – Énergies de formation des clusters $\text{Cu}_n(\text{L})$ coordonné à un NH_3 en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$. Les calculs sont réalisés avec la méthode standard dans le vide. A titre de comparaison les énergies avec un PH_3 sont également reportées.

Cluster formé	$\Delta E(\text{L}=\text{PH}_3)/\text{Cu}$	$\Delta E(\text{L}=\text{NH}_3)/\text{Cu}$
$\text{Cu}_2(\text{L})$	-30,1	-31,9
$\text{Cu}_3(\text{L})$	-29,7	-30,9
$\text{Cu}_4(\text{L})$	-34,8	-35,0
$\text{Cu}_5(\text{L})$	-34,3	-34,8
$\text{Cu}_6(\text{L})$	-38,4	-38,3

Ces résultats suggèrent qu'il y a peu d'effet de la nature du ligand sur les énergies de formation des clusters Cu_nL . En effet l'écart maximal entre les ligands PH_3 et NH_3 est de 1,8 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}/\text{Cu}$ dans le cas du cluster Cu_2L . Cette différence est maximale lorsque le cluster est petit puisque l'énergie est rapportée au nombre d'atome de Cu.

Références

- [1] K. Folting, J. Huffman, W. Mahoney, J. Stryker, and K. Caulton, "Structure of chlorotris (triphenylphosphine) copper (I)-tetrahydrofuran (1/3)," *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 43, no. 8, pp. 1490–1492, 1987. [235](#)
- [2] M. Strach, V. Mantella, J. R. Pankhurst, P. Iyengar, A. Loiudice, S. Das, C. Corminboeuf, W. van Beek, and R. Buonsanti, "Insights Into Reaction Intermediates to Predict Synthetic Pathways for Shape-Controlled Metal Nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 41, pp. 16312–16322, 2019. [236](#)
- [3] P. Jaque and A. Toro-Labbé, "Characterization of Copper Clusters Through the use of

Density Functional Theory Reactivity Descriptors,” *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 7, pp. 3208–3218, 2002. [237](#)

- [4] P. Calaminici, M. Pérez-Romero, J. M. Vásquez-Pérez, and A. M. Köster, “On the ground state structure of neutral Cu_n (n= 12, 14, 16, 18, 20) clusters,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1021, pp. 41–48, 2013. [237](#)

Valorisation Scientifique

La Valorisation du travail scientifique a pu être réalisé par la publication d'un article dans une revue scientifique et la participation a des congrès nationaux et internationaux sous forme de posters ou de communications orales.

Liste des Publications

- Vivien, A.; Guillaumont, M.; Mezinane, L.; Salzemann, C.; Corinne, A.; Halbert, S.; Gérard, H.; Petit, M.; Petit, C. Role of Oleylamine Revisited : An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, **2019**, 31, 960–968. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04435>

Participations à des congrès

2018

- **JTMS 2018** (Paris – France) : 24 – 25 Mai

Poster : *Étude théorique de la dismutation du précurseur Co(I) vers la synthèse de NPs : le rôle du solvant*

- **16-ICQC 2018** (Menton – France) : 18 – 23 Juin

Poster : *Disproportionation or Comproportionation reaction : that is a Computational Chemistry*

2019

- **JCC 2019** (Montpellier – France) : 31 – 01 Février

Communication Orale (Oral Prize NJC) : *Theoretical Study of Reduction Route of Cobalt(I) precursor toward synthesis of Co Nanocrystals*

- **IUPAC 2019** (Paris – France) : 5 – 12 Juillet

Communication Orale : *Theoretical Study of Reduction Route of M(I) precursors toward metallic Nanoparticles Synthesis*

Role of Oleylamine Revisited: An Original Disproportionation Route to Monodispersed Cobalt and Nickel Nanocrystals

Anthony Vivien,^{†,‡,||} Maya Guillaumont,^{§,||} Lynda Meziane,[‡] Caroline Salzemann,[‡] Corinne Aubert,[†] Stéphanie Halbert,[§] Hélène Gérard,^{*,§} Marc Petit,^{*,†} and Christophe Petit^{*,‡,§}

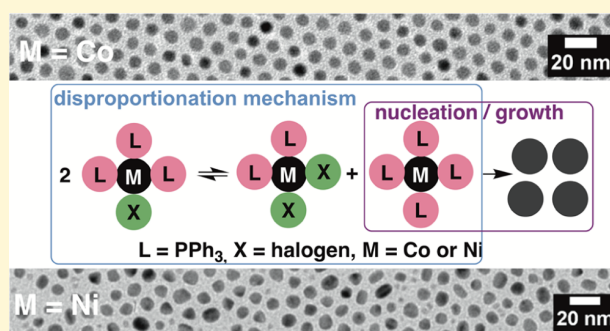
[†]Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

[‡]Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

[§]Sorbonne Université, CNRS, LCT, UMR 7616, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

Supporting Information

ABSTRACT: Herein is highlighted an original disproportionation mechanism for the formation of hexagonal closed packed cobalt nanoparticles starting from low-valent cobalt complexes. By coupling experimental and theoretical studies, we demonstrate that oleylamine promotes the disproportionation of the starting metal complexes and controls the growth of the nanocrystals, in contrast to the role of reducing reagents proposed elsewhere. We also decipher the sensitivity of the synthesis in regard to the nature of the phosphine and of the halogen ligands in the starting cobalt precursors. Understanding of the mechanism allows the development of a less expensive and less toxic synthesis of these nanoparticles by decreasing the amount of oleylamine in alkane solvents. Finally, an extension of this process is presented and allows reaching size- and shape-controlled nanosphere and nanorod nickel nanoparticles.



INTRODUCTION

The preparation of well-defined nanostructures is becoming of utmost importance in the fields of sciences and technology for catalytic,^{1–4} magnetic,^{5–7} electronic,⁸ or other applications.^{9–12} To reach the required standards in terms of selectivity (catalysis) or material efficiency (magnetism), a perfect control of the size, shape, and crystallinity is now mandatory. In the case of metallic cobalt nanocrystals (NCs), several syntheses have been described, giving access to controlled size and crystallinity. In particular, their hexagonal closed packed (hcp) structure displays one of the highest magnetic anisotropy for monometallic compounds and thus high potentiality for magnetic applications.¹³ However, several syntheses leading selectively to a specific crystalline structure with a good control of size and shape often involve a complex mixture of a reducing reagent, a surfactant, metal seeds, and additives.^{14–21} The last few decades provided new strategies to simplify these syntheses using the so-called organometallic approach. Indeed, Bawendi,²² Murray,²³ and later Puentes^{24,25} have shown that $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ can decompose under a thermal condition to form mainly epsilon-structure cobalt nanoparticles (NPs) with the concomitant release of 8 equiv of carbon monoxide.^{24–27} Using a hydrocarbyl complex such as $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ under 3 bars of dihydrogen, Chaudret et al. were able to access to several shapes of hcp-NPs, depending on the nature of the additives such as rhodamine,²⁸ polyphenylox-

ypolymer,²⁹ or a mixture of surfactants.³⁰ However the tedious synthesis of the starting complex makes this approach somehow difficult to reproduce, whereas the need of dihydrogen pressure can be a limitation in terms of safety.³¹ It was recently described by Sun et al. that oleylamine (OA) can be used together as a surfactant, reducing reagent, and solvent.³² Yet, if this approach does not work using Co(II) salt precursors, it appeared efficient with a Co(I) metal precursor such as $\text{ClCo}(\text{PPh}_3)_3$. Indeed, we demonstrated that a mixture of $\text{ClCo}(\text{PPh}_3)_3$ and OA at 190 °C for 1 h or for 10 h gives hcp-NPs of sphere or rod shapes, respectively.³³ This approach using a simple mixture of an easily accessible and stable complex with OA was a real breakthrough in the synthesis of cobalt NPs. However the exact role of OA was not established and the reduction process at stake in the cobalt(0) formation was not clear. In this work, by coupling new experimental results and density functional theory (DFT) calculations, we demonstrate that the synthesis of cobalt hcp-NPs starting from $\text{ClCo}(\text{PPh}_3)_3$ as a Co(I) precursor can be explained through a disproportionation mechanism promoted by the presence of amine and does not require to invoke additionally reduction by OA itself.

Received: October 19, 2018

Revised: January 10, 2019

Published: January 11, 2019

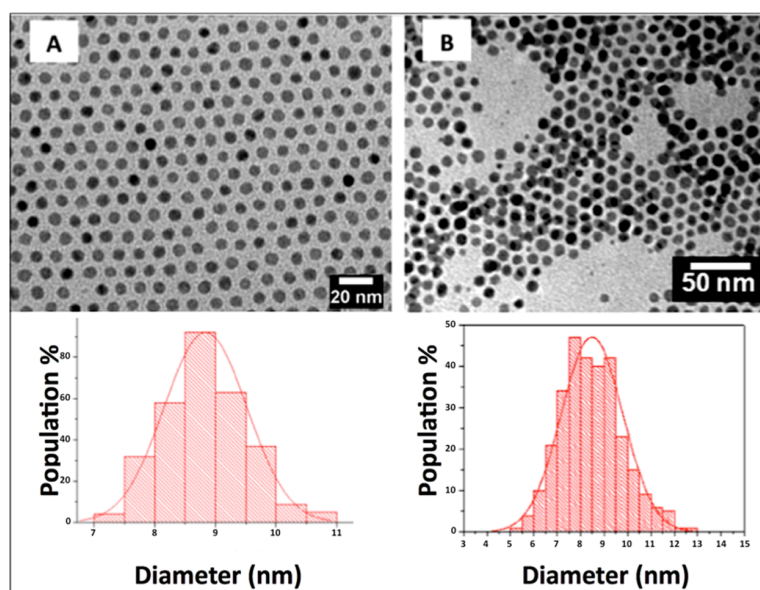


Figure 1. Transmission electron microscopy (TEM) images and size distribution of spherical cobalt NPs obtained at 190 °C using (A) OA with 98% purity and (B) octadecylamine.

RESULTS AND DISCUSSION

Role of the OA. OA is a polyfunctional compound with a high boiling point (350 °C), featuring a long-chain (C_{18}) primary amine and including an alkene function at the C_9 – C_{10} junction. It has been shown to act at high temperature as an electron donor.³⁴ Because a commercially available 70% purity OA was used in our previous study,³³ we first ruled out the role of an impurity by running the same reaction using a higher purity of OA (98%). No difference is observed in terms of the structure, shape, crystallinity, and kinetics of the reaction, demonstrating the robustness of this procedure (Figure 1A). Then, to better understand the role of the various OA functions in our reaction procedure, we ran several experiments using amines, alkenes, and alkanes analogues. In the following study, all the experiments have been run using a 98% purity OA (98% assay and 98% primary amine). It should be noticed that the impurities for the 70% purity OA are only other primary amines (70% assay, 98% primary amine).

To evaluate the role of the double bond, octadecylamine was used instead of OA. Applying exactly the same procedure as for the OA, we observed the formation of spherical NPs quite similar in size (about 8.5 nm compared to 8.9 nm for OA) with higher polydispersity (15% compared to 7.8% of with OA) (Figure 1). The alkene function is thus not mandatory for the NP formation, whereas the increase in polydispersity highlights the role of the amine in the NC growth, possibly due to a lower stability of the capping with octadecylamine. In addition, the lower interparticle distance in the case of octadecylamine confirms that the bend of the OA chain (presence of a double bond) disfavors the interdigitation and limits the aggregation.³⁵

The effect of the chain length was next examined by replacing the octadecylamine (C_{18}) by the octylamine (C_8), using once again the same procedure (for C_8 , the temperature of the reaction was 130 °C instead of 190 °C due to the lower boiling point of this amine). Spherical cobalt NPs were obtained with an even smaller size of 4.9 nm (probably due to the lower temperature, which limits the diffusion of the monomers) and a polydispersity of 11.7% (Figure 2A–D). A

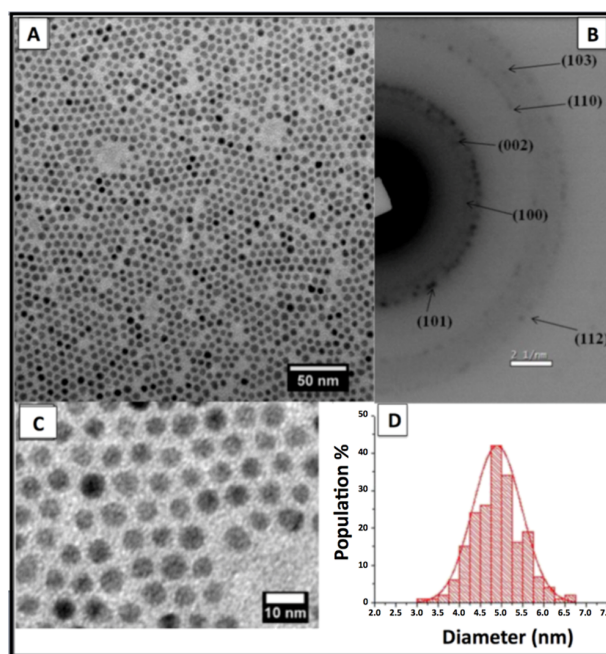


Figure 2. TEM images (A) and zoom-in image (C) of the cobalt NPs obtained with octylamine at 130 °C, (B) electronic diffraction pattern of the cobalt NPs, and (D) size distribution.

typical electronic diffraction pattern obtained from a collection of NPs confirms the hcp structure (Figure 2B). However, because of the shorter chain of the surfactant (C_8), these NPs are less stable than the previous ones. In particular, melting evolution can appear during the time of exposition to the electron beam. This underlines the importance of a long chain to protect the NPs.³⁶

Two experiments were next reported to evaluate the role of the amine function in the NP formation. Reactants without amine functions are used, either with 1-octadecene (C_{18}

carbon chain with a double bond in a terminal position) or tetradecane (C₁₄H₃₀). In the classical conditions, in both cases, only the magnetic aggregated material of Co(0) was obtained, stuck on the stirring bar after precipitation with ethanol. As a conclusion, the amine function is not responsible for the reduction of the Co(I) complex but appears essential for controlling the size, shape, and stability of NPs in solution.

In fact, whatever the solvent used (amine, alkane, or others), similar typical colors were obtained at the end of the reaction (Figure 3): a black precipitate, corresponding to the nanoma-

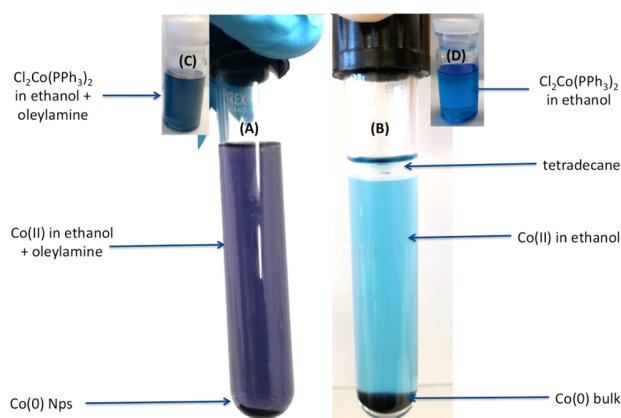
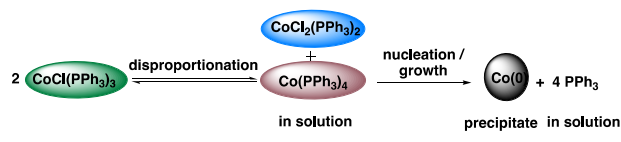


Figure 3. Pictures of a vial after precipitation of the Co(0) with ethanol in the reaction with (A) OA and with (B) tetradecane. Pictures of a vial showing the solubilization of Cl₂Co(PPh₃)₂ in ethanol in the presence (C) and absence (D) of OA.

terial or to the aggregate of Co(0) and a blue solution, which is classically associated and can be visually compared with Co(II) solutions. The slightly different blue color observed in the presence of OA can be associated to ligand exchange within the Co(II) complex (Figure 3A,C compared to 3B,D).

All these results suggest that the formation of the cobalt NPs does not go through an external reduction by OA but via a “self-reduction” of Co(I), namely, its disproportionation into a mixture of a Co(II) byproduct and a Co(0) complex (Scheme 1, first step). Such a process would lead to a maximum possible

Scheme 1. Proposed Disproportionation Process, by Analogy with Ref 38



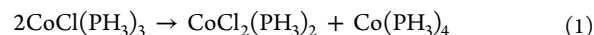
yield of 50% in Co NPs with respect to the Co precursor, in contrast to a reduction pathway which can lead up to 100%. We evaluated the yield of the reported procedure at most to 40%,³⁷ which is thus consistent with the disproportionation mechanism proposed. The lower value is attributed to the difficulty for recovering all the NP material. In addition, the very low polydispersity is in accordance with a single mechanism pathway. Indeed, two different mechanisms, with their own nucleation kinetics, should lead to a larger size distribution.

Disproportionation has already been reported for the synthesis of copper and gold NPs.^{38–40} For copper,³⁸ a two-

step process was invoked, which is transposed for Co in Scheme 1. First, disproportionation of the XCo(PR₃)₃ complex yields Co(II) and Co(0) complexes in solution (Scheme 1). Second, the Co(0) species evolves toward nucleation, NP growth, and precipitation (Scheme 1). The first step, namely, the disproportionation of XCo(PR₃)₃, was suggested in the literature in 1969 by Rossi⁴¹ (X = Cl, Br, I, and R = Ph), whereas the reverse reaction, the comproportionation, was reported by Klein in 1975 (same X, R = Me).⁴² It thus seems that the disproportionation is highly dependent on the phosphine, the solvent, and to a lesser extent on the halide.

In addition, the stability of the Co(0) complex intermediate depends on the reaction conditions. It is indeed similar to the species involved in the comproportionation reaction described by Klein⁴² and can be compared to the “monomer” proposed in the classical LaMer model. In contrast, the “naked” cobalt species described by Rossi is closer to the Co(0) precipitate obtained as a reaction product.⁴¹ Description of these two steps from a computational point of view was next undertaken.

DFT Calculation. In a first part, we examine the disproportionation step. Because no computational method is unanimously recognized to yield a quantitative evaluation of electronic, steric, and dispersive effects of phosphine ligands,^{43–45} we are limited to a semiquantitative study. We thus focus on the understanding of the global electronic effects at stake. In this connection, simple ligand models are used: PH₃ as a phosphine model for the various PR₃ ligands and NH₃ as an amine model for the NH₂R OA. In the first step, only phosphine ligands and chlorine anions are considered to be bounded to Co centers (eq 1). As no steric effects can be taken into account in such a simple approach, tetracoordination of Co centers is assumed, in line with the experimentally described structures for Co(I) and Co(II) phosphine complexes.^{46,47} All ground states exhibit a distorted (sometimes strongly) tetrahedral geometry. The CoCl(PH₃)₃ precursor is in a triplet ground state (16.7 kcal·mol⁻¹ lower in energy than the singlet). The CoCl₂(PH₃)₂ distorted tetrahedral quadruplet is 11.4 kcal·mol⁻¹ more stable than the square planar doublet. Finally, Co(PH₃)₄ is in a doublet state, lying 26.7 kcal·mol⁻¹ below the quadruplet. Considering those structures, the disproportionation reaction (eq 1) is energetically disfavored (ΔE_{dis}(1) = 22.5 kcal·mol⁻¹). In addition, entropic effects are expected to be minimal (as the number of molecules is similar in the right and left hand side of the equation).



This is in full accordance with the comproportionation observed by Klein for PMe₃ ligands in ether as a solvent.

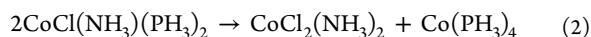
Such an equation is not appropriate when disproportionation takes place in aminated solvents (OA and octadecylamine) as ligand exchange can take place either in reactants or in products. To evaluate this possibility, the energy associated with the substitution of phosphine ligands by amine ones is examined, using our simple model. Changing PH₃ to NH₃ does not change the spin ground state of the Co complexes (see the Supporting Information), and the results associated with this ground state as a function of the number of substituted PH₃ are gathered in Table 1. The electronic changes associated with the hard (NH₃) versus soft (PH₃) nature of the ligand influence the Co complex stability, depending on the Co oxidation state. Following the expected hard and soft acids and bases (HSAB) principles, the “hard” Co(II) center favors

Table 1. SCF Energies in kcal·mol⁻¹ for the Substitution Reaction Given above the Table

CoCl _x (PH ₃) _y (NH ₃) _z + NH ₃ → CoCl _x (PH ₃) _{y-1} (NH ₃) _{z+1} + PH ₃	first substitution	second substitution	third substitution	fourth 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	non existing
Co(II) x = 2	-9.9	-9.8	non existing	non existing

coordination of the “hard” NH₃ ligand so that the complete exchange of the PH₃ by the NH₃ ligand to yield CoCl₂(NH₃)₂ is energetically favorable.⁴⁸ On the contrary, exchange of PH₃ by NH₃ is systematically endothermic for Co(0), in line with the preferential coordination of the “soft” PH₃ ligand to the “soft” Co(0). The Co(PH₃)₄ complex is thus lower in energy. Co(I) exhibits an intermediate behavior, as the two first substitutions are quasi-athermic. As a consequence, CoCl₂(NH₃)₂ is used in the following as it allows writing an isodesmic (no ligand exchange) disproportionation process (see the Supporting Information for other possible disproportionation equations).

In the amine ligand, eq 2 is retained to model the disproportionation reaction.



In these frameworks, disproportionation is quasi-athermic ($\Delta E_{\text{dis}}(2) = 2.3$ kcal·mol⁻¹). The disproportionation energy is thus lowered due to the stabilization of the Co(II) obtained by an amine ligand. In these conditions, the disproportionation equilibrium is shifted to the right compared to eq 1, which models a system in the absence of amine.

We also evaluate the generality of this HSAB-driven effect by looking at the same reaction for the Ni analogue of the Co precursor. In this case, in the absence of amine, disproportionation is found to be favored [exothermic by -1.1 kcal·mol⁻¹, see Table 2, $\Delta E_{\text{dis}}(1)$]. A similar influence of the Ni-oxidation

Table 2. SCF Disproportionation Energies in kcal·mol⁻¹ for the Eqs 1 and 2 as a Function of the Precursor

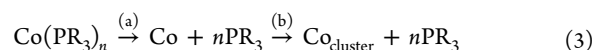
	CoCl(PH ₃) ₃	NiCl(PH ₃) ₃	CoBr(PH ₃) ₃	CoI(PH ₃) ₃
$\Delta E_{\text{dis}}(1)$	22.8	-1.1	25.0	27.1
$\Delta E_{\text{dis}}(2)$	2.2	-17.6	4.8	7.4

state is found when looking at the substitution of PH₃ by NH₃ (see the Supporting Information), as it is highly exothermic (over -10 kcal·mol⁻¹) for Ni(II), highly endothermic (over +10 kcal·mol⁻¹) for Ni(0), and quasi-athermic for Ni(I). As a consequence, working with an aminated solvent also shifts the disproportionation equilibrium to the right as exothermicity increases to $\Delta E_{\text{dis}}(2) = -17.6$ kcal·mol⁻¹.

The observed effect of L ligand hardness on the equilibrium suggests that a shift of the disproportionation equilibrium could also be obtained through halogen exchange. Computationally, changing hard Cl to softer X ligands (Cl → Br → I) increases the disproportionation energy (Table 2). The softer the X ligand, the less favored the formation of the CoX₂L₂ species, compared to the unaltered CoXL₃ precursor.

At this stage, we conclude that using amine solvents shifts the disproportionation equilibrium to the right, whatever the

metal at stake, whereas replacing chlorine by iodine should shift it to the left. We next examined the effect of this shift on the formation of NPs. This requires examining the decomposition of the Co(0) complex (Scheme 1, right side). As evidenced in eq 3, this decomposition can be viewed thermodynamically as ligand decoordination [step (a)], followed by the formation of the “naked” Co clusters [step (b)].



The step b has been extensively studied from both experimental^{49,50} and theoretical⁵¹⁻⁵³ points of view. The energy associated with formation of a Co cluster from isolated Co, $\Delta E(3b)$, can be evaluated from the literature between -83.6 and -101.6 kcal·mol⁻¹, depending on whether cluster or bulk values are used. Decoordination of the four phosphine ligands, $\Delta E(3a)$, is theoretically evaluated to be 78.5 kcal·mol⁻¹ for PH₃ model ligands, 85.9 kcal·mol⁻¹ for PMe₃, and 61.3 kcal·mol⁻¹ for PPh₃. Considering the controversies and approximation associated with a quantitative evaluation of the phosphine binding energies^{46,47} as well as our simple model (phosphine or OA-Co_{cluster} interactions, entropic effects associated to ligand release and precipitation, ...), we believe it is not possible to get better insight into the energy for the nucleation/growth step (Scheme 1). We thus just conclude that the energy for this step, computed as $\Delta E(3) = \Delta E(3a) + \Delta E(3b)$, is much more negative for PPh₃ (between -29.9 and -47.9 kcal·mol⁻¹ depending on the value used for $\Delta E(3b)$) than for PMe₃ (between +2.3 and -15.7 kcal·mol⁻¹).

This latest evaluation is totally consistent with the fact that the Co(PMe₃)₄ complex can be experimentally isolated and is stable at room temperature for months, yielding no Co(0) precipitate in these conditions. To strengthen this result, Co(PMe₃)₄ is used as a precursor in our standard reaction conditions (heating at 190 °C). Neither change of color nor formation of NPs is observed. This confirms that no nucleation/growth step can occur on its own using PMe₃ as a phosphine ligand. It also allows us to understand the formation of Co(0) reported above in non-coordinating solvents (tetradecane and octadecene). In this case, the disproportionation equilibrium is strongly displaced toward the left (comproportionation), $\Delta E_{\text{dis}}(1)$ around 25 kcal·mol⁻¹, but when PPh₃ ligands are used, the nucleation/growth step is sufficiently exothermic (more than -30 kcal·mol⁻¹) to overcome the endothermicity of disproportionation. Nevertheless, in these conditions, reduction and growth are not properly separated in time, which justifies the absence of size control.

To confirm the DFT calculations, several analogues of the ClCo(PPh₃)₃ complex were examined by replacing (i) the triphenylphosphine by trimethylphosphine to yield the ClCo(PMe₃)₃ complex and (ii) the chlorine atom by iodine to yield ICo(PPh₃)₃. Using ClCo(PMe₃)₃ as the precursor in our classical conditions leads to an important change as no control of the size and the shape can be observed after 1 or 3 h. Only polydispersed NPs were obtained (Figure 4A). Formation of the Co(0) nanomaterial suggests that, in line with theoretical data, replacing PPh₃ by PMe₃ does not prevent disproportionation but is detrimental to nucleation/growth. Because a quantitative comparison of PMe₃ and PPh₃ cannot be done computationally, it is examined experimentally. A ³¹P NMR analysis study is conducted (see the Supporting Information

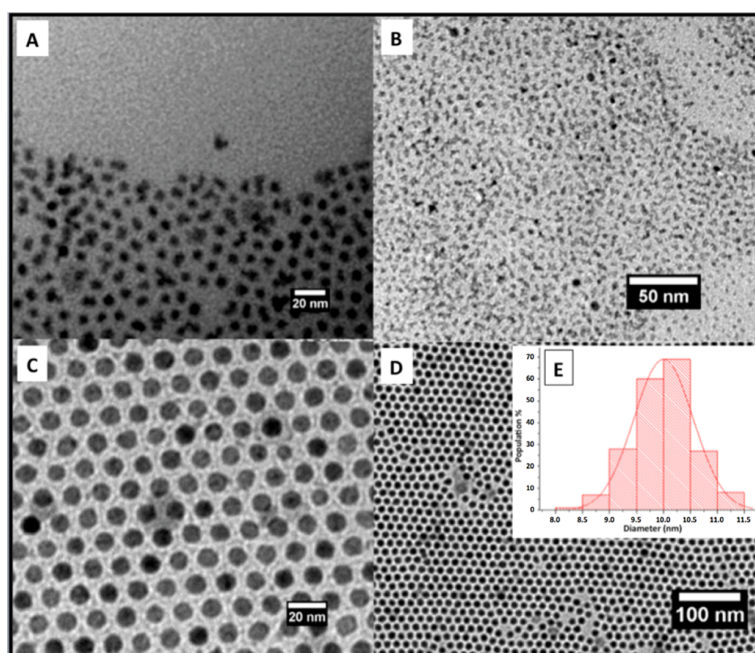


Figure 4. TEM images of the cobalt NCs obtained with (A) $\text{ClCo}(\text{PMe}_3)_3$ after 1 h, with (B) $\text{ICo}(\text{PPh}_3)_3$ after 1 h, and with (C,D) $\text{ICo}(\text{PPh}_3)_3$ after 3 h. (E) Size distribution.

for details) to evaluate phosphine/OA exchange in $\text{CoCl}(\text{PR}_3)_3$ and $\text{CoCl}_2(\text{PR}_3)_3$. Substitution of PPh_3 in the presence of an excess of OA is fast, even at room temperature, for both Co(I) and Co(II) complexes. At the contrary, no exchange of PMe_3 ligands in the presence of an excess of OA at room temperature is observed neither for Co(I) nor for Co(II). Thus, using a more labile ligand (PPh_3 rather than the PMe_3) on the cobalt precursor allows at the same time a faster ligand exchange leading to a faster disproportionation but also a better control of the nucleation/growth step.

Using the $\text{ICo}(\text{PPh}_3)_3$ complex in our classical conditions did not give the formation of well-defined spherical NCs after 1 h as usually obtained with chloride. Only small NPs were observed (Figure 4B). Putting these results in the perspective of the DFT calculations (disproportionation is energetically less favored by about $6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) suggests that replacing Cl by I shifts the disproportionation equilibrium to the left, decreasing the concentration of the Co(0) complex in solution (see Scheme 1). Thus, the kinetics of nucleation decreases, yielding smaller NPs for standard reaction conditions (1 h). This was confirmed by running the reaction for 3 h instead of 1 h. In these conditions, we observed larger NPs (10 nm) with a very low polydispersity (5.5%, Figure 4C,D).

Finally, it appears from the experimental and computational studies that the main roles of OA are (i) to increase the rate of disproportionation and (ii) to control the growth of the NPs. We can thus propose to go from a fully OA solvent reaction to a mixture of a less expensive solvent with just an excess of OA as an additive. Experiments using either a 9/1 tetradecane/OA mixture and dimethylformamide (DMF)/OA one yielded spherical NPs with a size of 10.6 and 8.4 nm, respectively, and a polydispersity of 8.4 and 12.7%, respectively (Figures 5 and 6).

These results confirm that a slight excess of OA (OA/triphenylphosphine: 4/1) is sufficient to promote and control

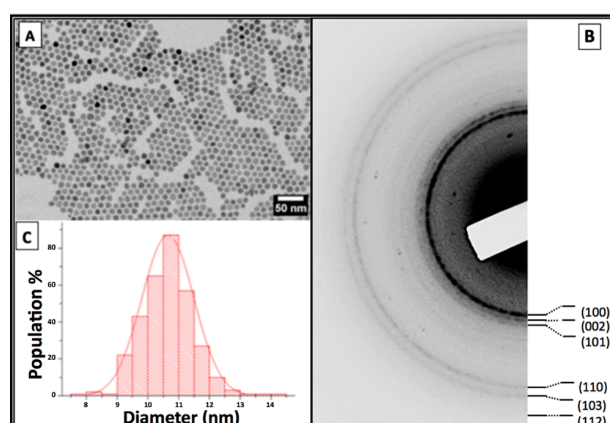


Figure 5. Cobalt NCs obtained by disproportionation of the $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ precursor in a mixture of (A) tetradecane/OA (9:1), (B) the electronic diffraction, and (C) the corresponding size distribution.

the growth of the NPs and that the polarity of the solvent mixture does not play a significant role.

Extension to Nickel NCs. We demonstrated a new pathway to reach size- and shape-controlled hcp cobalt nanospheres starting from $\text{XCo}(\text{PR}_3)_3$. It involves a disproportionation process which was also recently proposed in an electrochemical study.⁵⁴ In this article, Yakhvarov et al. demonstrated that nickel but also iron NPs can be synthesized using the disproportionation mechanism. To study the versatility of our synthesis, the analogous $\text{ClNi}(\text{PPh}_3)_3$ complex was tested for which a favored disproportionation process is proposed computationally (see Table 2). By heating the nickel complex in OA at 190°C for 1 h according to the standard procedure, we observed the formation of spherical NPs of nickel with a 9.7 nm diameter and 10% of

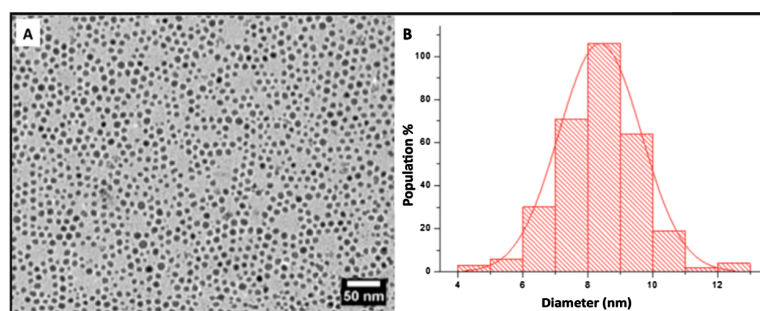


Figure 6. Cobalt NCs obtained by disproportionation of the $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ precursor in a mixture of (A) DMF/OA (9:1) and (B) the corresponding size distribution.

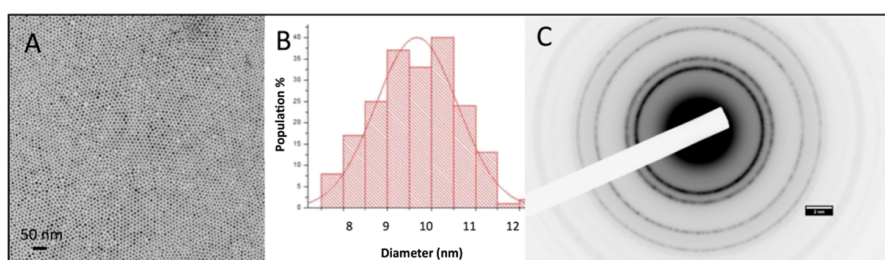


Figure 7. TEM images (A) of the nickel NCs obtained with OA at 190 °C. (B) Dispersity histogram. (C) Electronic diffraction of the nickel NCs.

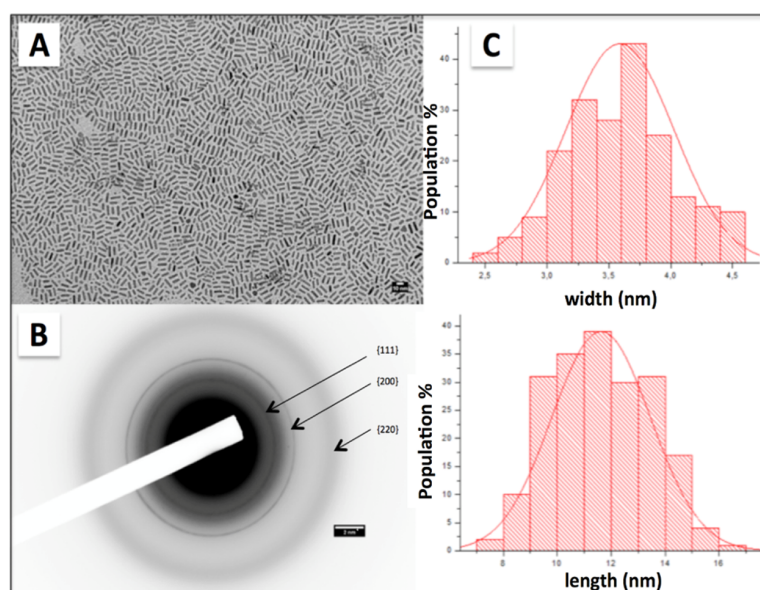


Figure 8. TEM images (A) of the nickel nanorods obtained with OA after 60 h of heating at 190 °C. (B) Electron diffraction typical of the fcc structures. (C) Distribution of the length and diameter of the nanorods.

polydispersity (Figure 7A,C). However, the typical electronic diffraction pattern evidences fcc-nickel NPs (Figure 7B).

Typical experimental evidences allow us to suppose once more a disproportionation mechanism. Indeed, starting from a bright red Ni(I) complex, a yellow solution is obtained at the end of the reaction in addition to NPs. The yellow color is typical of the Ni(II) complex analogue (see the Supporting Information). More interestingly, by heating the solution for longer time (here 60 h), nickel nanorods (Figure 8A) were obtained, with an fcc structure (Figure 8B), 11.6 nm length, and 3.6 nm large with a low polydispersity of 13% (Figure 8C).

Hence, we demonstrated that the formation of cobalt and nickel NPs can be explained without invoking a reducing role for OA. Coupled theoretical and experimental studies show that OA plays a key role in both the kinetics and the thermodynamics of disproportionation. Several ligand exchanges are proposed and OA appears necessary in the growth and the stability of the NPs. We also demonstrated that changing the ligand and the halogen of the starting complexes can be detrimental in the control of the size and on the shape of the NCs. Finally, the standard reaction conditions were optimized by significantly decreasing the amount of OA required, and we showed that this process could be generalized

to other metallic precursors prone to disproportionation. In particular, the synthesis of nickel NCs following the same protocol is reported with low size polydispersity and controlled shape. Studies are being undertaken in our laboratory to understand the mechanism of formation of nickel nanorods and to evaluate the potential benefits of mixing Ni and Co precursors to control nucleation and growth. Finally, this opens new opportunities in the sustainable synthesis of metallic NCs with controlled shape and size.

EXPERIMENTAL SECTION

Computational Details. All computations are carried out using the Gaussian 09 package (D01 version).⁵⁵ The DFT is used at the B3PW91^{56,57} level in its unrestricted formalism. The complexes showing the largest spin contamination are (i) $\text{Co}(\text{PH}_3)_x(\text{NH}_3)_y$ complexes ($y \neq 0$), obtained upon substitution of PH_3 by NH_3 , which is found to be unfavored; (ii) both CoCl_2L_2 cobalt(II) complexes ($\text{L} = \text{PH}_3$ and NH_3) in the doublet state, which is not the ground spin state (as confirmed experimentally^{49,50}); and (iii) $\text{CoCl}(\text{PH}_3)_3$ in the singlet state, which is not the ground spin state (as confirmed experimentally^{49,50}). None of these structures are retained to make the energetic evaluations in the **Results and Discussion** part, which allows us to be confident with the reported ΔE . Some complementary calculations in the restricted open-shell formalism are added in the **Supporting Information** to confirm the Co(0) results, for which no experimental data are available. The quasi-relativistic effective pseudopotential from the Stuttgart group^{58,59} is used for Co, Ni, Br, and I and Cl (when the halogen effect is studied) in conjunction to the associated basis set augmented by an f or d polarization function. The 6-31++G(d,p)^{60,61} basis set is used for all the other atoms (H, C, N, O, and P) and Cl when substitution effects are studied. Calculations including tri(phenyl)phosphine are performed using a 6-31G(d,p) basis set. For the sake of coherence, all values compared to tri(phenyl)phosphine complexes were recomputed at this computational level. No major differences are found. A full geometry optimization is carried out in the gas phase and vibrational analysis within the harmonic approximation is used to confirm the nature of the minima. Because most of our conclusions rely on energy trends (see for instance Cl, Br, and I), we focused on differences in electronic energies ΔE . $G(298)$ can be found in the **Supporting Information** but is not adapted to conclude as the experimental temperature is close to 463 K.

Complex Synthesis. All reactions were carried out in dry glassware under an argon atmosphere or using standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. All solvents were degassed by argon bubbling. All chemicals (cobalt and nickel salt, phosphine, and OA 98 and 70%) were bought from Sigma-Aldrich and were used as arrived after degassing.

General Procedure for the Synthesis of $\text{X}(\text{PPh}_3)_3\text{Co}(\text{I})$ -Type Complexes. On $\text{CoX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $n = 6$; $\text{X} = \text{Br}$, I , $n = 0$) (40 mmol) and triphenylphosphine (122 mmol) was added 600 mL of degassed ethanol. The resulting heterogeneous solution was stirred vigorously at 60–70 °C for about 30 min to form in situ the complex $\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Co}(\text{II})$. The mixture was then cooled down to 30 °C and sodium borohydride (34 mmol) was added in 10 portions every 10 min. After 2 h, 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 $\text{X}(\text{PPh}_3)_3\text{Co}(\text{I})$ complex.

Procedure for the Synthesis of the $\text{ClNi}(\text{PPh}_3)_3$ Complex. 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) was 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 min. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h, the solution was removed via cannula, and the precipitate was washed sequentially with ethanol (5 mL) three times. The orange solid was dried under vacuum to give 4 g (91%) of the $\text{ClNi}(\text{PPh}_3)_3$ complex. This catalyst has already been fully characterized in the literature.

General Procedure for the Synthesis of Cobalt and Nickel NCs. In a glovebox under a nitrogen atmosphere, 10 mL of degassed OA was mixed with $\text{XM}(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{M} = \text{Co}$, Ni) or $\text{ClCo}(\text{PMe}_3)_3$ or $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (0.25 mmol) in a 25 mL vial capped with a septum 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 to 190 °C in 1 h. Then, the solution was cooled down to room temperature, and the NPs were washed by adding 20 mL of ethanol and then centrifuged for 5 min at 2500 rpm. The blue or yellow supernatant was removed, and the resulting black solid was then dispersed in toluene. For synthesis, in OA/tetradecane, a mixture of 1 mL of OA and 9 mL of tetradecane was used instead of pure OA.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04435.

Experimental procedures, NMR analysis, and DFT information (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: helene.gerard@sorbonne-universite.fr (H.G.).

*E-mail: christophe.petit@sorbonne-universite.fr (C.P.).

*E-mail: marc.petit@sorbonne-universite.fr (M.P.).

ORCID

Christophe Petit: 0000-0003-3206-0246

Author Contributions

||A.V. and M.G. contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CNRS, MRES, Sorbonne University and by the LabEx MiChem, part of French state funds managed by the ANR within the “Investissements d’Avenir” program under reference ANR-11-IDEX-0004-02, which we gratefully acknowledge. The authors also thank Mario Alberto Avila Gutiérrez for helping with the electronic diffraction.

REFERENCES

- (1) Li, Y.; Liu, Q.; Shen, W. Morphology-dependent nanocatalysis: metal particles. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5811.
- (2) Chng, L. L.; Erathodiyil, N.; Ying, J. Y. Nanostructured Catalysts for Organic Transformations. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1825.
- (3) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692.
- (4) Kim, S.-W.; Son, S. U.; Lee, S. S.; Hyeon, T.; Chung, Y. K. Colloidal cobalt nanoparticles: a highly active and reusable Pauson–Khand catalyst. *Chem. Commun.* **2001**, *21*, 2212.
- (5) Frey, N. A.; Sun, S. Magnetic Nanoparticle for Information Storage Applications. In *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*; Altavilla, C., Ciliberto, E., Eds.; CRC Press, 2010.
- (6) Papaefthymiou, G. C. Nanoparticle magnetism. *Nano Today* **2009**, *4*, 438.
- (7) Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.

- (8) Karmakar, S.; Kumar, S.; Rinaldi, R.; Maruccio, G. Nano-electronics and spintronics with nanoparticles. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2011**, *292*, 012002.
- (9) Krishnan, K. M.; Pakhomov, A. B.; Bao, Y.; Blomqvist, P.; Chun, Y.; Gonzales, M.; Griffin, K.; Ji, X.; Roberts, B. K. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 793.
- (10) Sun, C.; Lee, J.; Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*, 1252.
- (11) Sonvico, F.; Mornet, S.; Vasseur, S.; Dubernet, C.; Jaillard, D.; Degrouard, J.; Hoebeke, J.; Duguet, E.; Colombo, P.; Couvreur, P. Folate-Conjugated Iron Oxide Nanoparticles for Solid Tumor Targeting as Potential Specific Magnetic Hyperthermia Mediators: Synthesis, Physicochemical Characterization, and in Vitro Experiments. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 1181.
- (12) Podmiljsak, B.; McGuinness, P. J.; Mattern, N.; Ehrenberg, H.; Kobe, S. Magnetocaloric Properties in the $Gd_3(Si_2Ge_2)_{1-z}Fe_z$ ($Z=0-0.75$) System and the Magnetic Properties of the Newly Formed $Gd_3(Si,Ge)_3$ Phase. *IEEE Trans. Magn.* **2009**, *45*, 4364.
- (13) Gambardella, P.; Rusponi, S.; Veronese, M.; Dhesi, S. S.; Grazioli, C.; Dallmeyer, A.; Cabria, I.; Zeller, R.; Dederichs, P. H.; Kern, K.; Carbone, C.; Brune, H. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science* **2003**, *300*, 1130.
- (14) Gibson, C. P.; Putzer, K. J. Synthesis and characterization of anisometric cobalt nanoclusters. *Science* **1995**, *267*, 1338.
- (15) Fievet, F.; Lagier, J.; Blin, B.; Beauoin, B.; Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics* **1989**, *32-33*, 198.
- (16) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P.-Y.; Tekaiia-Elhssissen, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1277.
- (17) Larcher, D.; Patrice, R. Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach. *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 405.
- (18) Joseyphus, R. J.; Matsumoto, T.; Takahashi, H.; Kodama, D.; Tohji, K.; Jeyadevan, B. Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3008.
- (19) Kim, C. W.; Cha, H. G.; Kim, Y. H.; Jadhav, A. P.; Ji, E. S.; Kang, D. I. Surface Investigation and Magnetic Behavior of Co Nanoparticles Prepared via a Surfactant-Mediated Polyol Process. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5081.
- (20) Cha, S. I.; Mo, C. B.; Kim, K. T.; Hong, S. H. Ferromagnetic Cobalt Nanodots, Nanorices, Nanowires and Nanoflowers by Polyol Process. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 2148.
- (21) Soumare, Y.; Garcia, C.; Maurer, T.; Chaboussant, G.; Ott, F.; Fievet, F.; Piquemal, J.-Y.; Viau, G. Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1971.
- (22) Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1788.
- (23) Sun, S.; Murray, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325-4330.
- (24) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. *Science* **2001**, *291*, 2115.
- (25) Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. Synthesis of hcp-Co Nanodisks. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12874.
- (26) Diana, F. S.; Lee, S.-H.; Petroff, P. M.; Kramer, E. J. Fabrication of hcp-Co Nanocrystals via Rapid Pyrolysis in Inverse PS-b-PVP Micelles and Thermal Annealing. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 891.
- (27) Bao, Y.; An, W.; Turner, C. H.; Krishnan, K. M. The Critical Role of Surfactants in the Growth of Cobalt Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26*, 478.
- (28) Comesaña-Hermo, M.; Estivill, R.; Ciuculescu, D.; Li, Z.-A.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. Effect of a Side Reaction Involving Structural Changes of the Surfactants on the Shape Control of Cobalt Nanoparticles. *Langmuir* **2014**, *30*, 4474.
- (29) Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Chaudret, B. Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers-From a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8137.
- (30) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Renaud, P.; Zurcher, P. Shape control of thermodynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4286.
- (31) Cormary, B.; Dumestre, F.; Liakakos, N.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Organometallic precursors of nano-objects, a critical view. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12546.
- (32) Yu, Y.; Yang, W.; Sun, X.; Zhu, W.; Li, X.-Z.; Sellmyer, D. J.; Sun, S. Monodisperse MPt ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) Nanoparticles Prepared from a Facile Oleylamine Reduction of Metal Salts. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2778.
- (33) Meziane, L.; Salzemann, C.; Aubert, C.; Gérard, H.; Petit, C.; Petit, M. Hcp cobalt nanocrystals with high magnetic anisotropy prepared by easy one-pot synthesis. *Nanoscale* **2016**, *8*, 18640.
- (34) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465.
- (35) Yamamoto, M.; Kashiwagi, Y.; Nakamoto, M. Size-Controlled Synthesis of Monodispersed Silver Nanoparticles Capped by Long-Chain Alkyl Carboxylates from Silver Carboxylate and Tertiary Amine. *Langmuir* **2006**, *22*, 8581.
- (36) Manzanares, J. A.; Peljo, P.; Girault, H. H. Understanding Digestive Ripening of Ligand-Stabilized, Charged Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13405.
- (37) In addition, calcination of the cobalt or nickel nanoparticles obtained in our standard conditions allows us to estimate a yield of maximum 40%.
- (38) Guo, H.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, L.; Peng, D.-L.; Branco, P. S.; Gawande, M. B. Disproportionation route to monodispersed copper nanoparticles for the catalytic synthesis of propargylamines. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19812.
- (39) Burrows, N. D.; Harvey, S.; Idesis, F. A.; Murphy, C. J. understanding the seed-Mediated growth of gold nanorods through a fractional factorial design of experiments. *Langmuir* **2016**, *33*, 1891.
- (40) Bergamini, G.; Ceroni, P.; Balzani, V.; Gingras, M.; Raimundo, J.-M.; Morandi, V.; Merli, P. G. Synthesis of small gold nanoparticles: Au(I) disproportionation catalyzed by a persulfurated coronene dendrimer. *Chem. Commun.* **2007**, 4167.
- (41) Aresta, M.; Rossi, M.; Sacco, A. Tetrahedral complexes of cobalt(I). *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 227.
- (42) Klein, H. F.; Karsch, H. H. Tris(trimethylphosphine)cobalt(I) halides. Preparation and properties. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 473.
- (43) Ahlquist, M. S. G.; Norrby, P.-O. Dispersion and Back-Donation Gives Tetracoordinate $[Pd(PPh_3)_4]$. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11998.
- (44) Jacobsen, H.; Cavallo, L. On the accuracy of DFT methods in reproducing ligand substitution energies for transition metal complexes in solution: The role of dispersive interactions. *ChemPhysChem* **2011**, *13*, 562.
- (45) Grimme, S. Comment on: "On the Accuracy of DFT Methods in Reproducing Ligand Substitution Energies for Transition Metal Complexes in Solution: The Role of Dispersive Interactions" by H. Jacobsen and L. Cavallo. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1407.
- (46) Cassidy, J. M.; Whitmire, K. H. Structures of $[CoCl(C_18H_{15}P)_3]$ and $[NiCl(C_18H_{15}P)_3] \cdot C_7H_8$. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 2094.
- (47) Carlin, R. L.; Chirico, R. D.; Sinn, E.; Mennenga, G.; De Jongh, L. J. Magnetic ordering in cobalt chloride-triphenylphosphine $(CoCl_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3)$ and cobalt bromide-triphenylphosphine $(CoBr_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3)$. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2218.
- (48) A pentacoordinated $CoCl_2(NH_3)_3$ structure was envisioned, which is found to be 10.6 kcal·mol⁻¹ lower in energy than the tetracoordinated one. Considering the high temperature (463 K) of

the reaction, this exothermicity is expected to be overcome by entropic effects. As a consequence, we retained the tetracoordinated structure to evaluate the disproportionation equilibrium.

(49) Kant, A.; Strauss, B. Dissociation Energies of Diatomic Molecules of the Transition Elements. II. Titanium, Chromium, Manganese, and Cobalt. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3806.

(50) Hales, D. A.; Su, C.-X.; Lian, L.; Armentrout, P. B. Collision-induced dissociation of Co+n (n=2-18) with Xe: Bond energies of cationic and neutral cobalt clusters, dissociation pathways, and structures. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1049.

(51) Datta, S.; Kabir, M.; Ganguly, S.; Sanyal, B.; Saha-Dasgupta, T.; Mookerjee, A. Structure, bonding, and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 014429.

(52) Sebetci, A. Cobalt clusters (Co_n, n≤6) and their anions. *Chem. Phys.* **2008**, *354*, 196.

(53) Pakiari, A. H.; Dehghanpisheh, E. The electronic structure of nanoparticle: theoretical study of small Cobalt clusters (Co_n, n = 2-5) (part A). *Struct. Chem.* **2015**, *27*, 583.

(54) Khusnuriyalova, A. F.; Petr, A.; Gubaidullin, A. T.; Sukhov, A. V.; Morozov, V. I.; Büchner, B.; Kataev, V.; Sinyashin, O. G.; Yakhvarov, D. G. Electrochemical generation and observation by magnetic resonance of superparamagnetic cobalt nanoparticles. *Electrochim. Acta* **2018**, *260*, 324.

(55) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghava-chari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, G. V. G.; Voth, A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

(56) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 13244.

(57) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

(58) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.

(59) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13-17. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.

(60) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.

(61) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.