

Thèse au Laboratoire de Chimie Théorique, direction : H. Gérard

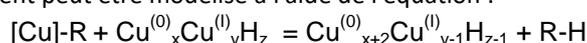
Contact : helene.gerard@sorbonne-universite.fr

Plus d'informations :

https://www.adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=edcpcapc&matricule_prop=41208

Modélisation multi-échelle de la dynamique de dissolution / croissance des clusters de Cuivre (0) pendant les processus de synthèse ou de catalyse

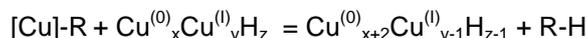
La formation de nanoparticules de cuivre métallique par l'intermédiaire d'un précurseur alkylcuivre Cu(I)-R présente un comportement auto-catalytique. En tenant compte des propriétés des clusters de Cu décrites dans la littérature, ce comportement peut être modélisé à l'aide de l'équation :



Or, le processus inverse a été proposé pour former des espèces catalytiquement actives pendant l'hydrosilylation ($\text{R} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) du benzaldéhyde catalysée par des nanoparticules de cuivre. Notre objectif est d'examiner par le calcul ce processus d'oxydoréduction réversible, qui modélise ainsi à la fois la croissance (sens direct) ou la dissolution (sens inverse) des agrégats mixtes d'hydrure de Cu(0)Cu(I). Une telle étude fournira une description théorique de la structure et de la dynamique des intermédiaires réactionnels élusifs, dont la caractérisation expérimentale reste complexe. La réactivité (barrières d'activation et énergies de réaction) sera examinée en incluant un nombre variable d'anions hydrures (et donc des clusters plus ou moins oxydés), mais aussi en fonction de la taille du cluster (nombre total de Cu) ou de la présence de ligands. En effet, une attention particulière sera accordée à l'effet des ligands phosphines, dont il est montré expérimentalement qu'elles jouent un rôle majeur sur cet équilibre. Ces résultats permettront de déterminer l'effet de l'environnement chimique sur l'évolution de l'équilibre chimique, et ainsi de mieux comprendre quels facteurs peuvent être utilisés expérimentalement pour contrôler les processus synthétiques et catalytiques décrits ci-dessus.

Multiscale modelling of the dynamics of copper (0) clusters dissolution/growth during synthesis or catalysis processes

Metallic copper nanoparticles formation through of an alkylcopper precursor Cu(I)-R exhibits an auto-catalytic behaviour. Taking into account the properties of Cu species described in the litterature, this behaviour can be modelled as :



Remarkably, the opposite process has been proposed to form catalytically active species during Copper nanoparticles catalysed hydrosilylation ($\text{R} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) of benzaldehyde. Our aim is to examine computationally this reversible redox process, which can thus model both growth (direct displacement) or leaching (reverse displacement) of mixed Cu(0)Cu(I) hydride clusters. Such a study will provide a computational description of the structure and dynamic of elusive reaction intermediates, whose experimental characterization remains complex. The reactivity (activation barriers and reaction energies) will be examined including a variable number of hydride anions (and thus more or less oxidized clusters), but also as a function of the cluster size (number of Cu) or the presence of ligands. Indeed, special attention will be given to the effect of phosphine, which are experimentally shown to play a major role on this equilibrium. These results will allow determining the effect of the chemical environment on the evolution of the chemical equilibrium, and thus better understand what factors can be experimentally used to control the synthetic and catalytic processes described above.