

N° d'ordre:
Archive CNRS.

THESE

Présentée à

l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'Université Louis Pasteur

Par

Aldjia CHOUALEB

**Fonctionnalisation de clusters de cobalt
et de cobalt-ruthénium par les alcynes.
Application à la formation de nouveaux
matériaux magnétiques.**

Soutenue le 13 Septembre 2003 devant la commission d'examen:

- | | |
|---------------------------|---|
| Dr. P. BRAUNSTEIN | Directeur de recherche CNRS à l'ULP, Strasbourg
<i>Directeur de thèse</i> |
| Dr. J. ROSÉ | Chargé de recherche CNRS à l'ULP, Strasbourg
<i>Co-directeur de thèse</i> |
| Pr. M. CHETCUTI | Professeur à l'ECPM, Strasbourg
<i>Rapporteur interne</i> |
| Pr. M. VEITH | Professeur à l'Universität des Saarlandes,
Sarrebuck, Allemagne. <i>Rapporteur externe</i> |
| Pr. M. I. BRUCE | Professeur à l'University of Adelaide, South
Australia. <i>Rapporteur externe</i> |
| Pr. A. TIRIPICCHIO | Professeur à l'Università di Parma, Parme, Italie
<i>Examineur</i> |
| Dr. C. ESTOURNES | Maître de Conférence à l' IPCMS, Strasbourg
<i>Membre invité</i> |
| Pr. R. WELTER | Professeur à l'Université Louis Pasteur,
Strasbourg. <i>Membre invité</i> |

A mes parents

A mes frères et sœurs

et à tous ceux que j'aime et estime

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de coordination de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, associé au C.N.R.S (UMR 7513). Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Dr. Pierre Braunstein, directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour la formation que j'ai pu y acquérir. J'ai appris grâce à lui à travailler avec rigueur.

Je remercie le Dr. Jacky Rosé pour le suivi de ce travail, pour ses conseils judicieux et aussi pour m'avoir supportée durant les moments difficiles.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs M. I. Bruce, A. Tiripicchio, M. Veith et M. Chetcuti pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à nos collaborateurs de l'IPCMS et plus particulièrement le Dr. Claude Estournès pour toutes les mesures physiques qu'il a réalisées, pour m'avoir aidée pour les interprétations des résultats et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues.

Je tiens à remercier le Pr. Richard Welter du laboratoire DECMET (cristallographie) pour avoir collaboré à ce travail et pour sa sympathie.

Je remercie également le Pr. Salah Eddine Bouaoud de l'Université des Frères Mentouri-Constantine (Algérie), qui a guidé mes premiers pas dans la recherche, de m'avoir encouragée à rejoindre l'équipe du Dr. P. Braunstein pour effectuer cette thèse après avoir y réaliser des stages dans le cadre de collaboration entre l'Université des Frères Mentouri et l'Université Louis Pasteur

Je tiens à remercier également Anne pour le travail synthétique et pour sa patience avec nous; Soumia pour le travail administratif; Marc pour le travail technique rapide et efficace et les chercheurs du laboratoire, Roby, Olivier et Xavier pour leur sympathie.

Je remercie mes collègues du laboratoire notamment Nicola, la reine de la RMN, pour tous les "petits-grands" services qu'elle m'a rendu et pour avoir partagé mes angoisses de fin de parcours ; Mireia pour sa gentillesse et sa chaleur méditerranéenne; Jean-philippe, le roi de la chimie organique, avec qui j'ai eu beaucoup de discussion sur la chimie et la vie professionnelle; Aude la plus gentille des françaises que j'ai connu, Adel et ses blagues sans fin; Luc avec sa gentillesse et son humour et avec qui j'ai eu beaucoup de discussions sur mes coutumes et traditions qu'il connaît presque par cœur, Coco avec qui les discussions sont très compliquées; Pierre pour sa modestie et sa gentillesse, Abdellatif et Nicolas sans oublier mes anciens collègues Guislaine, Walter, Djing, Fanny, Fredy, Andreas et aussi tous les stagiaires et étudiants Erasmus qui m'ont croisée pendant mes trois années de thèse; Je pense plus particulièrement à Vito, Roberto, Magno, Bénédikt et Marion.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis, en particulier, Fatima, Yazid, Fadéla, Münever, Soraya, Fatima, Ismahanne, Dany, Hatiss, Catherine, Patricia et aussi mon cousin Hichem, qui m'ont encouragée par leur réconfort dans mes moments les plus difficiles.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Couplage des clusters et systèmes π -conjugués	7
Clusters et nanoparticules	8
Clusters et surfaces d'or	10
Références	14

CHAPITRE 1: Les réactions des clusters tétranucléaires de cobalt stabilisés par des diphosphines avec des alcynes contenant la fonction -Si(OEt)₃	17
Introduction	21
Résultats et discussion:	
Synthèse et caractérisation des clusters [Co ₄ (μ -CO) ₃ (CO) ₇ (μ -dppy)] (1a-c)	24
Synthèse et caractérisation des clusters [Co ₄ (μ -CO) ₂ (CO) ₆ (μ -dppy)(μ_4 - η^2 -PhC ₂ H)] (2a-c)	25
Synthèse et caractérisation des clusters isomères [Co ₄ (μ -CO) ₂ (CO) ₆ (μ -dppy)(μ_4 - η^2 -PhC ₂ H)] (2'a-c)	27
Synthèse de clusters-alcynes contenant la fonction alcoxysilyle	28
Synthèse du cluster [Co ₄ (μ -CO) ₃ (CO) ₅ (μ -dppm)(μ -dppaSi)] (8)	31
Formation de [Co ₂ (CO) ₄ (μ -dppm){ μ - η^2 -PhC ₂ H}] (9) à partir de [Co ₄ (μ -CO) ₂ (CO) ₆ (μ -dppm)(μ_4 - η^2 -PhC ₂ H)] (2a)	32
La réaction des clusters Co ₄ avec les diynes protégés	32
Partie expérimentale	38
Références	49
Tables	54
Titres des Figures	61

CHAPITRE 2: Voies de synthèse de clusters ruthénium-cobalt et de complexes dinucléaires de cobalt à partir de nouveaux alcynes contenant les fonctions -SR ou -Si(OR)₃. Structures cristallines de [NEt₄][RuCo₃(CO)₁₀{μ_4-η^2-HC₂(CH₂)₂OC(O)NH(CH₂)₃Si(OEt)₃}] et [Co₂(CO)₆{μ_2-η^2-HC₂CH₂NHC(O)NH(CH₂)₃Si(OEt)₃}]	65
Introduction	67
Résultats et discussion	68
Partie expérimentale	70

CHAPITRE 3: Les réactions des clusters tétraédriques $[MCo_3(CO)_{12}]^-$ (M = Ru, Fe) avec les alcynes et les dialcynes	73
Résumé	75
Introduction	77
Résultats et discussion	78
Structures moléculaires des composés 3 et 4	80
Synthèse des clusters trinocléaires neutres 6-8 à partir des clusters anioniques 1-3	81
La structure moléculaire de $[RuCo_2(CO)_9\{\mu_3-\eta^2-MeOC(O)C_2C(O)OMe\}]$ (6)	83
La réaction des clusters tétraédriques $RuCo_3$ et $FeCo_3$ avec les alcynes-alcoxysilyl	83
La réaction du cluster $RuCo_3$ avec les diynes protégés	84
La réaction du cluster $NEt_4 \cdot \mathbf{11}$ avec $[Cu(NCMe)_4]BF_4$	85
La réaction du cluster $NEt_4 \cdot \mathbf{11}$ avec $[NO]BF_4$	86
La réaction du cluster $NEt_4 \cdot \mathbf{11}$ avec $[AuCl(PPh_3)]$ et PPh_3	87
La désilylation du cluster 11	88
Couplage de cluster-diyne pour former un "dicluster" interconnecté par des liaisons π -délocalisées	90
Formation de particules bimétalliques par la méthode Sol-gel	92
Conclusion	94
Partie expérimentale	95
Références	107
Tables	111
Titres des Figures	120
CHAPITRE 4: Formation de matériaux magnétiques par greffage de clusters dans des matrices de silice poreuses	124
Introduction	127
Aspect général sur les phénomènes magnétiques	130
Susceptibilité magnétique	130
Classification des corps d'après leur susceptibilité magnétique	130
Phénomènes magnétiques dans l'état solide	131
Processus d'aimantation d'un composé ferromagnétique, cycle d'hystérésis	134
Greffage selon la voie (a)	135
Synthèse des xérogels de silice fonctionnalisés	135
Caractérisation des xérogels fonctionnalisés formés	136

Ancrage des clusters dans les xérogels fonctionnalisés.....	139
Caractérisation des matériaux.....	139
Mesures magnétiques.....	141
Diffraction des rayons X.....	145
Microscopie électronique à transmission (MET).....	146
Greffage selon la voie (b).....	147
Mesures magnétiques.....	148
Conclusion.....	149
Partie expérimentale.....	150
Références.....	152
CONCLUSION GENERALE	154
PERSPECTIVES	162