



**HAL**  
open science

# Design de précurseurs organométalliques et synthèse contrôlée de nano-objets de germaniure de fer

Alexandre Sodreau

► **To cite this version:**

Alexandre Sodreau. Design de précurseurs organométalliques et synthèse contrôlée de nano-objets de germaniure de fer. Chimie organique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30290 . tel-02384052

**HAL Id: tel-02384052**

**<https://theses.hal.science/tel-02384052>**

Submitted on 28 Nov 2019

**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.



# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE  
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

---

**Présentée et soutenue par  
Alexandre SODREAU**

Le 19 novembre 2018

**Design de précurseurs organométalliques et synthèse  
contrôlée de nano-objets de germaniure de fer.**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE – Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

**LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets**

**LHFA - Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée**

Thèse dirigée par

**Fabien DELPECH et David MADEC**

Jury

<b>M. Marc Petit</b>	Directeur de recherche, Sorbonne Université	Rapporteur
<b>Mme Sylvie Bégin-Colin</b>	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
<b>Mme Souad Ammar</b>	Professeur, Université Paris Diderot	Examineur
<b>Mme Nancy de Viguerie</b>	Professeur, Université de Toulouse III	Examineur
<b>M. Fabien Delpech</b>	Professeur, Université de Toulouse III	Directeur de thèse
<b>M. David Madec</b>	Directeur de recherche, Sorbonne Université	Directeur de thèse
<b>Mme Céline Nayral</b>	Maître de conférence, Université de Toulouse III	Invité







« Le danger, ce n'est pas ce qu'on ignore,  
c'est ce que l'on tient pour certain et qui ne l'est pas »  
Mark Twain



# Remerciements

Avant tout chose, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, M. Marc Petit, Mme. Sylvie Bégin-Colin, Mme. Souad Amar et Mme. Nancy de Viguerie pour avoir accepté d'évaluer mes travaux et d'être présent à Toulouse lors de ma soutenance.

Je remercie également Jean-Marc Sotiropoulos pour son implication dans les calculs théoriques qui nous ont permis de mieux comprendre nos systèmes. Lise-Marie Lacroix et Sébastien Lachaize, je vous remercie pour votre précieuse aide dans la compréhension des comportements magnétiques de nos objets.

Je tiens aussi à remercier les deux directeurs de laboratoire, M. Didier Bourissou pour le LHFA et M. Bruno Chaudret pour le LPCNO pour m'avoir accueilli durant les trois dernières années, ainsi que l'ensemble des permanents pour leur bienveillance. Un immense merci au deux équipes techniques du LHFA et du LPCNO, nous avons une chance incroyable de vous avoir. Toujours prêt à aider, à dépanner, vous nous faites gagner un temps précieux. Donc merci aux Oliviers, à Christian, Isabelle, Romaric et Julien au LHFA et à Nuno, Francis et Angélique au LPCNO. Un petit mot pour toi Angélique, tu es essentiel, indispensable, irremplaçable au laboratoire alors merci d'avoir attendu la fin de ma thèse pour donner naissance à Ariane, je ne sais pas comment j'aurais fait sans toi. Je veux aussi dire un grand merci à Brice, Maryse et Sérah. Après avoir passé cinq ans dans le supérieur, j'ai enfin eu la chance de trouver une administration dynamique et efficace, j'espère trouver sur ma route des personnes aussi bienveillantes que vous.

J'ai eu la chance de travailler sur un sujet de thèse en collaboration entre deux laboratoires ce qui m'a permis de réaliser deux fois plus de pots de thèse, de sorties, d'afterworks, de resto ... mais aussi deux fois plus de réunions de sécurité, d'inventaires, de nettoyages ... Quoi qu'il en soit le bilan est largement positif et les avantages sont bien plus nombreux que les inconvénients. Aussi je tiens à remercier particulièrement mes trois directeurs de thèses pour m'avoir offert cette opportunité. Fabien, la première fois que je t'ai rencontré, lors de l'entretien, il faisait chaud, très chaud, trop peut-être ce qui expliquerait la jolie paire de



claquette que tu portais. Ça m'a autant marqué que ta gentillesse et la pédagogie dont tu as fait preuve pour m'expliquer ce sujet de thèse. Finalement, cette journée fut assez représentative du reste de la thèse, tu as toujours pris le temps de m'expliquer, de discuter, de me comprendre en restant toujours ouvert aux propositions. Céline, merci pour tes nombreux encouragements qui ont su m'apporter l'envie d'aller toujours plus loin. Tu as également été la voix de la raison de cette thèse et j'aurais du écouter plus souvent tes recommandations. Merci aussi pour les nombreuses discussions qu'on a pu partager, j'en suis toujours ressorti plus apaisé ou plus motivé (ou les deux). David, les toc-tocs à ta porte vont également me manquer, tu as toujours été ouvert à la discussion malgré mes propositions parfois farfelues. Enfin et peut être le plus important, merci à vous trois pour m'avoir offert une liberté de penser et d'actions qui a été capitale à mon épanouissement tout au long de cette thèse.

La chance de travailler dans deux laboratoires c'est aussi la possibilité de rencontre deux fois plus de personnes et de se faire deux fois plus d'amis, et par conséquent deux fois plus de personnes à remercier.

Je commencerai par la team RU, ce qui semblait être, au départ, une punition : ne pas manger au CNRS avec le reste du labo mais devoir aller au RU pendant trois années supplémentaires en comité restreint. Mais à tout chose malheur est bon et de ce petit comité sont nés de profondes amitiés. Richard, l'un des membres fondateurs du groupe, ça a été un plaisir de discuter avec toi pendant l'année passé ensemble. Saam, merci pour ta bonne humeur communicative et indéfectible. Frank, c'est grâce à toi et aux nombreuses heures passées à courir le long du canal du midi que la course est devenue une passion et je suis ravi qu'on se soit motivé l'un l'autre pour faire ce premier semi-marathon qui nous a tant fait souffrir. Antonio (tonio ou el chicanos), tu fais partie des belles rencontres que j'ai pu faire pendant ma thèse, le seul de la team à jouer a peu près correctement au foot (mais tu dribles trop ... c'est un sport co). Je ne vais pas m'épanché plus ici, j'ai passé avec toi parmi les meilleurs moments de ma thèse à très vite à Lyon et un jour à Mexico. Enfin, dernier membre de l'équipe et pas des moindre Nico. Dans une thèse, il faut avoir de la chance et ma chance a été de tomber sur quelqu'un comme toi parce qu'en plus de partager la même table le midi nous avons partagé le même bureau, le même labo, le même chef (et

souvent les mêmes week-ends). On s'est bien entendu tout de suite et cela a perduré pendant les trois dernières années (et j'espère encore pour de nombreuses), j'en veux pour preuve le temps passé à refaire le monde sur à peu près tous les sujets possibles. Je te dois énormément alors merci pour ta patience, ta clairvoyance, ta gentillesse, ta générosité ...

Toulouse est un village, à tel point que l'on s'est retrouvé à cinq à vivre dans le même quartier (los jipis del barrio) ce qui est finalement très pratique pour les afterworks. Abdallah, je crois que je ne t'ai jamais vu de mauvaise humeur, toujours le sourire, toujours la joie de vivre, ta simple présence m'a plus d'une fois remonté le moral. D'une gentillesse et d'une générosité à toutes épreuves merci à toi pour ces trois ans. Maxou, le seul toulousain du groupe, pour moi tu es l'homme de l'irréel. Rentrer à l'ice sans faire la queue, aller voir un match TFC-Amiens, ou encore présentateur d'une émission de télé (autoproduite) ... tu m'as tellement vendu du rêve pendant c'est trois ans, merci. Et enfin Maria, la belle Maria toujours présente mais jamais à l'heure, j'ai dû perdre quelques degrés d'audition avec toi (l'andalou parle fort) mais tu as une personnalité tellement riche et passionnante que c'est avec plaisir que j'en perdrai encore quelques uns de plus. J'aurai pu ajouté Antonio, qui, en plus de manger avec moi, habitait à 50 mètres, ou Charlie même si ce dernier n'est resté que 15 jours dans le quartier. Cependant, au vu des quelques samedi soirs où tu es resté dormir à chez moi on peut te considérer comme un habitant du quartier. On aura partagé quelques moments mémorables, je citerai en exemple l'épisode des lasagnes en Italie. Merci pour tous ces moments passés ensemble et pour tout ceux qui viendront à Beauregard ou ailleurs.

Un grand merci à l'équipe ECOIH, à ceux que j'ai croisé encore jeune doctorant Noémie, Tatsuya, Morélia et Alfredo, ceux avec qui j'ai partagé la boîte à gants pendant plus de temps, Natalia, les Raphs, Laura, Sophie, Katia et ceux qui sont encore là pour quelques mois Aymeric, Jean et Maria.

Merci à tous et chacun des membres du LHFA quelles que soient les équipes ou les fonctions, je quitte des amis plus que des collègues. Continuer les apéros labo, les week-ends Ski, le repas des régions, les repas d'équipes, le groupe running, tout ce qui fait que l'âme de ce labo.

J'ai également eu la chance de trouver une équipe dynamique et vivante au LPCNO. Je remercie donc particulièrement Déborah (Dédé pour les intimes) et Julien pour tous les moments passés ensemble au et en dehors du labo. Dédé, toujours très bon public, tu as sauvée et supportée une bonne partie de mes blagues. Ne plus pouvoir te charrier me manque déjà, merci au passage pour ton sens de l'autodérision, j'espère te revoir vite. Julien tu m'as fait découvrir un autre monde où je n'ai jamais mis les pieds. Tu as une personnalité extraordinaire qui me cesse de m'étonner à chaque fois que je te parle, j'en veux pour preuve la finale de la coupe du monde que l'on a vue ensemble, si on m'avait dit ça ... Merci à tous les deux d'être ce que vous êtes, vous rencontrer a été l'une des plus belles choses de ma thèse. Alexis, Cyril, Billel, Mathieu et Marc merci de m'avoir intégré rapidement à l'équipe via notamment des parties de poker ou encore grâce à quelques billes de paintball. Gaëlle et Robert, je suis ravi d'avoir partagé du temps avec vous que ce soit à Toulouse ou au Portugal (ce congrès restera dans ma mémoire encore longtemps). Un an plus tard, Ben nous a rejoint dans notre mini groupe et a porté toute sa bonne humeur avec lui. Toujours positif, prêt à aider, ça a été un plaisir de travailler avec vous.

Je n'oublie pas non plus tous les autres doctorants, post-docs ou stagiaires qui se sont succédé au laboratoire et que je n'ai pas cité. Merci à tous pour votre gentillesse et votre sympathie quotidienne qui font du LPCNO un endroit où l'on a envie de venir travailler.

Mes derniers mots iront à ma famille qui m'a toujours soutenue de manière inconditionnelle et à Ariane qui m'a non seulement soutenue mais également supportée pendant ces trois ans dans les bons et les mauvais moments.

# Sommaire



<b>SOMMAIRE</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>9</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>23</b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>27</b>
<b>II. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES EN SOLUTION</b>	<b>28</b>
II.1. MODELES DE NUCLEATION-CROISSANCE	28
II.1.a. Modèle de Lamer	29
II.1.b. Murissement d'Ostwald	30
II.1.c. Modèle de Finke-Watzky	30
II.1.d. Modèle d'Ocana	31
II.1.e. Modèle de Sugimoto	31
II.2. STABILISATION DES SOLUTIONS COLLOÏDALES	31
II.2.a. Stabilisation électrostatique	31
II.2.b. Stabilisation stérique	32
II.2.c. Stabilisation électrostérique	32
II.3. CONTROLE DE TAILLE DES NANOPARTICULES	33
II.3.a. Influence de la température	33
II.3.b. Influence du temps de réaction	34
II.3.c. Influence des ligands de stabilisation	34
II.3.d. Influence de la nature du précurseur	35
<b>III. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ALLIAGE BINAIRE VIA UN PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>38</b>
III.1. SYNTHÈSE D'ALLIAGES BINAIRES A BASE DE FER	38
III.2. SYNTHÈSE D'ALLIAGES BINAIRES A BASE DE GERMANIUM	40
<b>IV. SYNTHÈSE DE NANO-ALLIAGES DE FER-GERMANIUM</b>	<b>41</b>
IV.1. NANOSTRUCTURES DE FER-GERMANIUM OBTENUES PAR LA VOIE PHYSIQUE	41
IV.1.a. Stratégie top-down	41
IV.1.b. Méthode d'épitaxie par jet moléculaire	41
IV.1.c. Méthode de décharge d'arc électrique	42
IV.2. NANOPARTICULES DE FER-GERMANIUM OBTENUES PAR VOIE CHIMIQUE	42
IV.2.a. Méthode CVD	42
IV.2.b. Méthode organométallique	43
<b>V. CONCLUSION</b>	<b>46</b>
<b>VI. SYNTHÈSE, REACTIVITE ET STABILISATION DES GERMYLENES</b>	<b>48</b>

## Sommaire

VI.1. GENERALITES SUR LES METALLYLENES	48
VI.2. SYNTHÈSE DES GERMYLENES	49
VI.3. REACTIVITE DES GERMYLENES	50
VI.4. STABILISATION DES GERMYLENES	51
VI.4.a. Les germylènes stabilisés cinétiquement	52
VI.4.b. Les germylènes stabilisés thermodynamiquement	53
<b>VII. COORDINATION DES GERMYLENES SUR LE FER</b>	<b>58</b>
VII.1. COORDINATION SUR LE FRAGMENT $CpFe(CO)_xR$	58
VII.2. COORDINATION SUR LE FRAGMENT $Fe_2(CO)_9$	60
<b>VIII. CONCLUSION</b>	<b>64</b>
<b>IX. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>65</b>

## **CHAPITRE II : MONO- ET BIS- COORDINATION DU FER PAR DES SYSTEMES AMIDINATO-GERMYLENES ET / OU SILYLENES.** 77

---

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>81</b>
<b>II. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS MONO-GERMYLENE FER CARBONYLE</b>	<b>82</b>
II.1. SYNTHÈSE DU CHLOROGERMYLENE FER CARBONYLE	82
II.2. COMPLEXE METHOXYGERMYLENE FER	84
II.3. TENTATIVE DE SYNTHÈSE DE L'HYDRIDO-GERMYLENE	85
II.4. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE FER CARBONYLE	86
<b>III. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS BIS-GERMYLENES FER CARBONYLE</b>	<b>92</b>
III.1. SYNTHÈSE DU BIS-CHLOROGERMYLENE FER CARBONYLE	93
III.2. TENTATIVE DE SYNTHÈSE DU BIS-[BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE] FER CARBONYLE	96
III.3. SYNTHÈSE DU BIS-GERMYLENE ASYMETRIQUE FER CARBONYLE	97
<b>IV. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS BIS-METALLYLENES FER CARBONYLE</b>	<b>101</b>
IV.1. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE-CHLOROSTANNYLENE FER CARBONYLE	103
IV.2. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE, CHLOROSILYLENE FER CARBONYLE	105
<b>V. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS MONO ET BIS-SILYLENES FER CARBONYLE</b>	<b>110</b>
V.1. SYNTHÈSE DU CHLOROSILYLENE FER CARBONYLE	112
V.2. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOSILYLENE FER CARBONYLE	114
V.3. SYNTHÈSE DU BIS-CHLOROSILYLENE FER CARBONYLE	116
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>119</b>
<b>VII. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>121</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>135</b>

<b><u>CHAPITRE III : UTILISATION DE PRECURSEURS MONO-SOURCES POUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ALLIAGE FER-GERMANIUM.</u></b>	<b>139</b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>143</b>
<b>II. UTILISATION DU PRECURSEUR <math>[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4</math> COMME PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>144</b>
II.1. THERMOLYSE DU PRECURSEUR EN PHASE SOLIDE	144
II.2. DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	144
II.2.a. Présentation du système et expériences préliminaires	145
II.2.b. Influence de la température	146
II.2.c. Influence du temps de réaction	147
II.2.d. Influence de la nature et du nombre d'équivalents des ligands de stabilisation	148
II.2.e. Influence de la montée en température	153
II.2.f. Conclusion	155
II.3. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DANS LES DEUX SYSTEMES MODELES	156
II.3.a. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4$ en présence de 0,5 équivalent de HDA	156
II.3.b. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4$ en présence d'un équivalent d'AP et de HDA	165
II.4. CONCLUSION	172
<b>III. UTILISATION DU PRECURSEUR <math>[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeHMDS]Fe(CO)_4</math> COMME PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>174</b>
III.1. THERMOLYSE DES PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES EN PHASE SOLIDE	174
III.2. DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	175
III.2.a. Influence de la température	175
III.2.b. Influence du temps de réaction	176
III.2.c. Influence des ligands de stabilisation	176
III.3. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DANS LES DEUX SYSTEMES MODELES	177
III.3.a. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeHMDS]Fe(CO)_4$ en présence de 0,5 équivalent de HDA	177
III.3.b. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeHMDS]Fe(CO)_4$ en présence d'un équivalent de HDA et de AP.	182
III.4. CONCLUSION	188
<b>IV. CALCULS THEORIQUES</b>	<b>190</b>
<b>V. UTILISATION DU PRECURSEUR <math>[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]_2Fe(CO)_3</math> COMME PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>192</b>
V.1. THERMOLYSE DES PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES EN PHASE SOLIDE	192



## Sommaire

V.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES ISSUES DE [[{I <sub>PRNC</sub> ( <sup>t</sup> Bu)Ni <sub>PR</sub> }GeCl] <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ]	193
V.2.a. Synthèse des NPs	193
V.2.b. Caractérisation du cœur inorganique	193
V.2.c. Caractérisation de la sphère de coordination	197
V.2.d. Caractérisation magnétique	198
V.3. CONCLUSION	198
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>200</b>
<b>VII. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>201</b>
VII.1. METHODES	201
VII.2. PRODUITS UTILISES	201
VII.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	201
VII.3.a. Analyse ThermoGravimétrique	201
VII.3.b. Microscopie électronique en transmission	201
VII.3.c. Microscopie électronique à balayage	202
VII.3.d. Diffraction des rayons-X	202
VII.3.e. Spectrométrie infrarouge	203
VII.3.f. Mesures magnétiques	203
VII.4. PROTOCOLE POUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE FER-GERMANIUM	203
VII.4.a. Synthesis of NPs from 2a	203
VII.4.b. Synthesis of NPs from 2c	203
VII.4.c. Synthesis of NPs from 3a	204
<b>VIII. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>205</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>213</b>
<b>I. DIAGRAMME DE PHASE FER-GERMANIUM</b>	<b>215</b>
<b>II. MAGNETISME</b>	<b>216</b>
<b>III. FICHE DRX Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub></b>	<b>219</b>





# Introduction générale



## Introduction générale

L'étude des nano-objets s'est largement intensifiée au cours des deux dernières décennies. En effet, leur taille leur confère des propriétés magnétiques, optiques, de transport ou catalytiques particulières. L'étendue des applications envisageables est donc immense et couvre de nombreux domaines (chimie, physique, médecine, biologie...). La gamme de matériaux accessibles dans des versions nanométriques est aujourd'hui très vaste avec des compositions (binaire, ternaire, quaternaire...) ou des structurations pouvant être complexes (multicouches, janus...).

Dans le cas spécifique des alliages de fer et de germanium (germaniures de fer), la littérature montre qu'ils n'ont été que peu étudiés dans le passé. Cependant, la découverte récente d'une nouvelle application prometteuse pour la phase cubique FeGe a relancé l'intérêt pour ces matériaux. En effet, grâce à des propriétés magnétiques originales (formation de skyrmions à 280 K), FeGe pourrait représenter un matériau d'avenir dans le domaine du stockage de données. Ainsi, depuis le début des années 2010, le nombre de publications cherchant à observer et caractériser au mieux ce comportement magnétique a considérablement augmenté. Ces travaux s'accompagnent en parallèle d'efforts pour développer de nouvelles voies de synthèse en particulier en phase vapeur (CVD, décharge d'arc électrique). Ce n'est qu'en 2013, que la première synthèse de nanoparticules de germaniures de fer en solution a été développée, et jusqu'à la publication d'une partie des résultats de nos travaux, elle est restée la seule malgré les promesses de cette voie. En effet, il est généralement admis que la facilité de la mise en œuvre associée au faible coût des équipements et l'accès potentiel à des quantités plus importantes de matériau produit constituent des avantages importants des synthèses en solution.

Durant cette thèse, nous avons développé une méthode de synthèse en solution par la voie organométallique via l'utilisation de précurseurs mono-sources conçus spécifiquement dans cette optique. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre deux équipes de recherche : l'équipe Nanostructures et Chimie Organométallique (NCO) du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) et l'Équipe Chimie Organique et Inorganique des Hétéroéléments (ECOIH) du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA).

## Introduction générale

L'équipe NCO est spécialisée dans la synthèse de nanoparticules par voie chimique. L'usage de précurseurs spécialement synthétisés pour la formation de nanoparticules demande des compétences spécifiques qui ont pu être apportées par l'équipe ECOIH spécialisée dans la chimie des métallylènes. Cette thèse s'inscrit comme point de départ d'une collaboration de ces deux laboratoires vers la synthèse de nanoparticules de germaniures de fer.

Le premier chapitre de cette thèse est une introduction bibliographique ayant pour but de rappeler dans un premier temps, les méthodes de synthèse en solution des nanoparticules et les mécanismes mis en jeu lors de leur formation. Puis, les avantages des précurseurs mono-sources seront présentés ainsi que quelques exemples de synthèses les faisant intervenir. Par la suite, les différentes voies d'accès aux nano-alliages fer-germanium seront évoquées avec une attention particulière pour la voie organométallique. Enfin, nous nous intéresserons aux ligands germylène au travers de leurs synthèses, leurs réactivités, leurs modes de stabilisation ainsi que leur coordination au fer.

Le second chapitre est consacré à la synthèse des complexes organométalliques dont certains serviront de précurseurs aux futures nanoparticules. Une première partie sera dévolue à la formation et à la caractérisation de complexes mono-germylène fer. Puis, nous évoquerons la synthèse et la caractérisation des systèmes bis-germylène fer et bis-métallylène fer. Enfin, nous nous intéresserons aux complexes silylènes-fer en mono- et bis-coordination.

Le troisième et dernier chapitre explorera la synthèse de nanoparticules de fer-germanium à partir des précurseurs mono-sources synthétisés précédemment. Pour cela, nous déterminerons d'abord les conditions permettant la synthèse contrôlée de nanoparticules à partir de deux précurseurs organométalliques mono-germylène fer. Nous réaliserons ensuite la caractérisation à la fois du cœur inorganique et de la sphère de coordination des nanoparticules formées mais aussi de leurs comportements magnétiques. Enfin, nous présenterons la synthèse de nanoparticules faisant intervenir un complexe bis-germylène fer comme précurseur.







## Liste des abréviations

**Liste des abréviations**

## Liste des abréviations

°C	degré Celsius
A	Angström
AP	acide palmitique
ATG	analyse thermogravimétrique
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluène
CdSe	sélénure de cadmium
CH <sub>4</sub>	Méthane
CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone
Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub>	Octacarbonyldicobalt
CVD	chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
d	déplacement chimique
d	Doublet
Deg	Degré
Dipp	2,4-diisopropylphényle
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
Dmpe	Diméthylphosphineéthyle
DRX	diffraction des rayons X
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (Analyse dispersive en énergie)
Emu	unité électromagnétique
éq	Equivalent
ESI	Electrospray ionization
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	éther diéthylique
FC	field cooled (refroidissement avec champ)
Fe(CO) <sub>5</sub>	fer pentacarbonyle
Fe(HMDS) <sub>2</sub>	Dihexaméthylidisilyle de fer
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	nonacarbonyle de difer
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	dodécacarbonyle de trifer
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	oxyde de fer(II,III)
Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	tétrasulfure de fer
FeS <sub>2</sub>	disulfure de fer

## Liste des abréviations

FFT	fast fourier transformation
Ge(HMDS) <sub>2</sub>	Di-Bis(triméthylsilyl)amidure de germanium(II)
GeI <sub>4</sub>	tétraiodure de germanium
HC	champ coercitif
HDA	Hexadécylamine
HMDS	Hexaméthylidisilazane
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	spectrométrie de masse haute résolution
HRTEM	microscope électronique en transmission haute résolution
HS	champ à saturation
HSi(OEt) <sub>3</sub>	Triéthoxysilane
HSiCl <sub>3</sub>	Trichlorosilane
i-Pr	Isopropyl
IC	ionization chimique
IR	Infrarouge
K	Kelvin
K <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub>	tétracarbonylferrate de dipotassium
Li[BH(Et) <sub>3</sub> ]	super-hydrure
LiAlH <sub>4</sub>	tétrahydruroaluminate de lithium
LiHMDS	Bis(triméthylsilyl)amidure de lithium
LTEM	microscope électronique à transmission de lorentz
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplet
Maldi-TOF	matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight
Me	Méthyl
MEB	microscope électronique à balayage
MeLi	Méthyllithium
MeOH	Méthanol
Mes	Mésitylène
MET	microscope électronique en transmission
MHz	Mégahertz

## Liste des abréviations

MR	aimantation rémanente
MS	aimantation à saturation
MS	spectrométrie de masse
n-BuLi	n-butyllithium
NaBH <sub>4</sub>	tétrahydroborate de sodium
NH <sub>3</sub>	Ammoniac
NHC	carbène N-Hétérocyclique
NHGe	germylène N-Hétérocyclique
NHSi	silylène N-Hétérocyclique
NP	Nanoparticule
ODE	1-octadécène
Oe	Oersted
PbCl <sub>2</sub>	dichlore de plomb(II)
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)
Ph	Phényl
PH <sub>3</sub>	Phosphine
PhLi	Phényllithium
PMe <sub>3</sub>	Triméthylphosphine
ppm	parties par millions
Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis(triphénylphosphine)platine(0)
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPM	rotation per minute
RT	room temperature
RX	rayon-X
s	Singulet
sept	Septuplet
SiMe <sub>3</sub>	Triméthylsilyl
SnCl <sub>2</sub>	dichlore d'étain(II)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (microscope électronique à balayage par transmission)

## Liste des abréviations

t-BuLi	tert-butyllithium
TA	température ambiante
TB	température de blocage
Tbt	2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle
TC	température de Curie
THF	Tétrahydrofurane
Tipp	1,4,6-tri(isopropyl)phényle
Tirr	température d'irréversibilité
TOPO	oxyde de tri-n-octylphosphine
Torr	Torricelli
UV	Ultraviolet
VSM	Vibrational Scanning Magnetometer
ZFC	zero field cooled (refroidissement sans champ)







# Chapitre 1 : Introduction bibliographique



<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>27</b>
<b>II. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES EN SOLUTION</b>	<b>28</b>
II.1. MODELES DE NUCLEATION-CROISSANCE	28
II.1.a. Modèle de Lamer	29
II.1.b. Murissement d'Ostwald	30
II.1.c. Modèle de Finke-Watzky	30
II.1.d. Modèle d'Ocana	31
II.1.e. Modèle de Sugimoto	31
II.2. STABILISATION DES SOLUTIONS COLLOÏDALES	31
II.2.a. Stabilisation électrostatique	31
II.2.b. Stabilisation stérique	32
II.2.c. Stabilisation électrostérique	32
II.3. CONTROLE DE TAILLE DES NANOPARTICULES	33
II.3.a. Influence de la température	33
II.3.b. Influence du temps de réaction	34
II.3.c. Influence des ligands de stabilisation	34
II.3.d. Influence de la nature du précurseur	35
<b>III. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES D'ALLIAGE BINAIRE VIA UN PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>38</b>
III.1. SYNTHÈSE D'ALLIAGES BINAIRES A BASE DE FER	38
III.2. SYNTHÈSE D'ALLIAGES BINAIRES A BASE DE GERMANIUM	40
<b>IV. SYNTHÈSE DE NANO-ALLIAGES DE FER-GERMANIUM</b>	<b>41</b>
IV.1. NANOSTRUCTURES DE FER-GERMANIUM OBTENUES PAR LA VOIE PHYSIQUE	41
IV.1.a. Stratégie top-down	41
IV.1.b. Méthode d'épitaxie par jet moléculaire	41
IV.1.c. Méthode de décharge d'arc électrique	42
IV.2. NANOPARTICULES DE FER-GERMANIUM OBTENUES PAR VOIE CHIMIQUE	42
IV.2.a. Méthode CVD	42
IV.2.b. Méthode organométallique	43
<b>V. CONCLUSION</b>	<b>46</b>
<b>VI. SYNTHÈSE, REACTIVITE ET STABILISATION DES GERMYLENES</b>	<b>48</b>
VI.1. GENERALITES SUR LES METALLYLENES	48
VI.2. SYNTHÈSE DES GERMYLENES	49
VI.3. REACTIVITE DES GERMYLENES	50
VI.4. STABILISATION DES GERMYLENES	51
VI.4.a. Les germylènes stabilisés cinétiquement	52
VI.4.b. Les germylènes stabilisés thermodynamiquement	53

## Chapitre I : Introduction bibliographique

Germylènes hétérocycliques	54
Germylènes stabilisés par coordination intermoléculaire	54
Germylènes stabilisés par coordination intramoléculaire	55
<b>VII. COORDINATION DES GERMYLENES SUR LE FER</b>	<b>58</b>
VII.1. COORDINATION SUR LE FRAGMENT CpFe(CO) <sub>x</sub> R	58
VII.2. COORDINATION SUR LE FRAGMENT Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	60
<b>VIII. CONCLUSION</b>	<b>64</b>
<b>IX. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>65</b>

## I. Introduction

Longtemps reléguées au rang des phases exotiques, les germaniures de fer et en particulier la phase cubique FeGe connaissent un fort regain d'intérêt depuis 2010 avec la mise en évidence pour la première fois de skyrmions à une température proche de l'ambiante (280K)<sup>[1][2]</sup>. Les skyrmions sont des objets magnétiques qui présentent une organisation en vortex des moments magnétiques. Leur utilisation pourrait s'avérer une solution d'avenir dans le stockage de données (figure 1)<sup>[3][4]</sup>. Cette organisation magnétique apparaît lorsque le matériau est proche de sa température de Curie. Plusieurs matériaux présentant ce comportement ont été identifiés<sup>[5]</sup> mais parmi eux seul le germaniure de fer présente des skyrmions à température ambiante<sup>[6]</sup>. Cette découverte a redynamisé les recherches sur les germaniures de fer en particulier pour développer des voies d'accès à des nano-objets. Ainsi de nouvelles synthèses ont été récemment publiées suivant des stratégies bottom-up et top-down et nous les expliciterons dans ce chapitre.

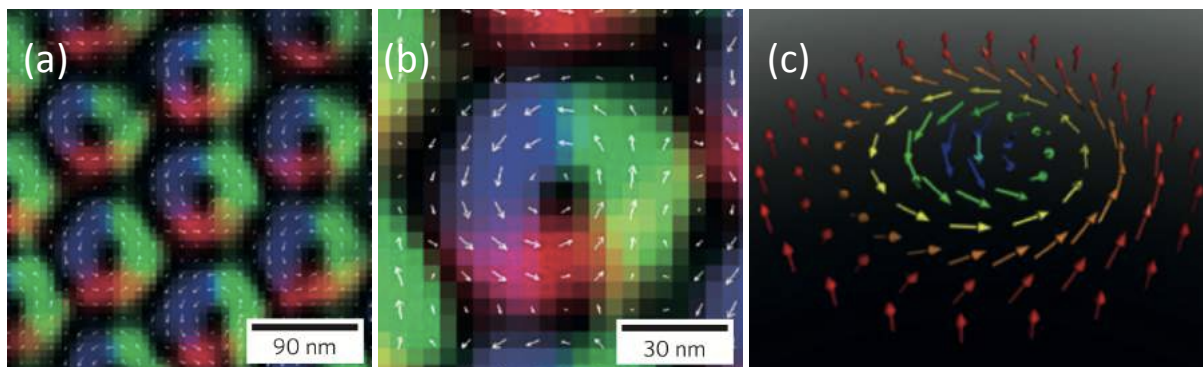


Figure 1 : (a) Image par microscope électronique à transmission de Lorentz (LTEM) de skyrmions ; (b) zoom de a ; (c) Schéma de la configuration des spins d'un skyrmion. Les flèches montrent l'orientation des spins et leurs couleurs indiquent l'orientation selon l'axe z, rouge vers le haut et bleu vers le bas.

Dans ce chapitre d'introduction, nous reviendrons d'abord sur les différentes notions en lien avec les synthèses de nanoparticules (NPs) (mécanisme de formation, stabilisation et contrôle morphologique), puis nous évoquerons dans ce contexte, l'intérêt des précurseurs mono-sources. Ensuite, nous nous intéresserons aux différentes synthèses existantes de nano-alliages de germaniures de fer. Enfin, nous expliciterons le choix des germylènes comme source de germanium et nous présenterons les méthodes de synthèse et les propriétés des différents germylènes et complexes germylènes-fer décrits dans la littérature.

## II. Synthèse de nanoparticules en solution

Cette méthode de synthèse s'inscrit dans une stratégie dite « bottom-up » qui consiste à former des NPs à partir de la croissance de nucléi. Cette voie de synthèse de NPs présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes dites physiques comme la pulvérisation cathodique<sup>[7]</sup> ou par lasers pulsés<sup>[8]</sup> qui nécessitent des appareillages spécifiques et de hautes températures (jusqu'à plusieurs milliers de degrés). La synthèse de NPs en solution s'effectue dans des conditions douces ce qui permet potentiellement un accès à des phases métastables, à des structures complexes (cœur-coquille, janus, association avec des polymères ...), en utilisant des équipements peu coûteux.

Au sein du LPCNO, cette stratégie est largement utilisée notamment pour la synthèse de quantum dots<sup>[1][10]</sup>, de NPs métalliques (par exemple de fer<sup>[11]</sup> ou de cobalt<sup>[12]</sup>) ou d'alliages comme les carbures de fer<sup>[13]</sup> ou le fer-cobalt<sup>[14]</sup>. Les différentes recherches menées ont permis d'aboutir à un contrôle des NPs finales aussi bien sur leurs morphologies que sur leurs tailles<sup>[15][16]</sup>.

### II.1. Modèles de nucléation-croissance

Deux types de nucléation sont généralement décrits : homogène et hétérogène. La nucléation homogène s'opère lorsque la phase dans laquelle les NPs seront générées est homogène alors que dans le cas d'une nucléation hétérogène cette phase contiendra déjà des germes sur lesquels les atomes viendront s'agréger. Dans notre cas, nous travaillerons en présence d'une nucléation homogène qui peut être décrite par une approche thermodynamique. En effet, l'énergie libre du système peut se définir comme la somme de l'énergie nécessaire à la création d'un agrégat solide (formation des liaisons entre atomes) et l'énergie de surface générée par la formation de ce volume. Pour une particule sphérique de rayon  $r$ , une énergie de surface  $\gamma$ , une supersaturation de la solution  $S$  et un volume molaire  $V$ , l'énergie libre  $\Delta G$  peut être définie par l'équation suivante<sup>[17][18]</sup> :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \text{ avec } \Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{V}$$

Le premier terme étant toujours positif et le second toujours négatif, il est possible de trouver un maximum où la dérivée de l'énergie libre par rapport au rayon sera de zéro (comme montré figure 2), ce qui permet de définir un rayon critique ( $r_{\text{crit}}$ ).

$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$$

Lorsque la taille critique n'est pas atteinte les particules sont alors redissoutes dans la solution, quant aux particules ayant dépassé la taille critique, elles peuvent ensuite croître par addition d'atomes ou par coalescence entre elles. Cependant, il demeure important de garder à l'esprit que cette approche thermodynamique de nucléation/croissance repose sur de nombreuses approximations :

- le système est considéré comme étant à l'équilibre.
- le modèle est décrit pour une échelle microscopique.
- la concentration est considérée comme homogène en toute circonstance (les points de germination comme les défauts de la verrerie sont négligés).

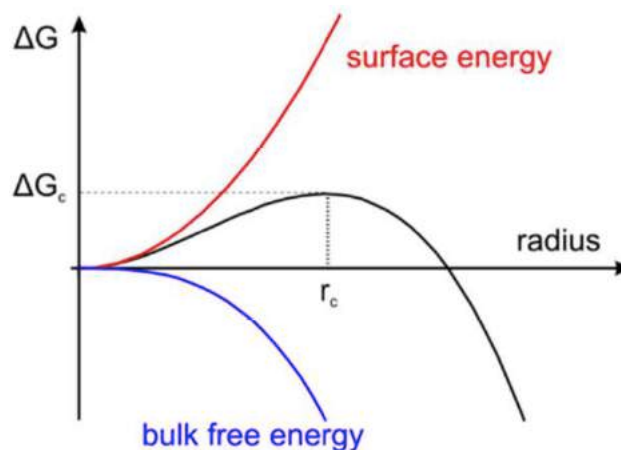


Figure 2 : Diagramme de l'énergie libre en fonction du rayon de la particule.

### II.1.a. Modèle de Lamer

Le mécanisme décrit par Lamer sépare la formation de particules en trois étapes<sup>[19][20]</sup>. Premièrement, il y a une rapide augmentation de la concentration en monomères qui sont les éléments unitaires résultant de la décomposition du précurseur (I). Deuxièmement, une fois la concentration de sursaturation atteinte, la nucléation débute ce qui diminue la concentration de monomère en deçà de la sursaturation (II). La nucléation s'arrête alors et, troisièmement, la croissance des nucléi s'opère soit par addition des monomères soit par la coalescence des nucléi (III). Ces trois étapes peuvent être résumées par le diagramme ci-après (figure 3).



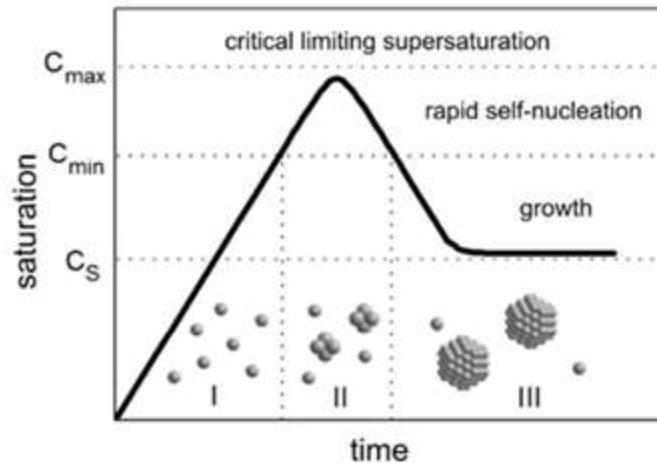


Figure 3 : Représentation schématique du diagramme du modèle de Lamer.

Une quatrième phase de coalescence<sup>[21]</sup> ou de croissance orientée<sup>[22]</sup> peut alors se mettre en place. Dans le cas de la coalescence les particules grossissent de manière aléatoire sans orientation précise alors que dans celui de la croissance orientée elles grossissent en suivant une direction, bien souvent donnée par la structure cristalline des NPs. C'est par ce second mécanisme que la formation de nano-bâtonnets est possible, comme ceux de cobalt décrit par notre équipe<sup>[23]</sup>.

#### II.1.b. Murissement d'Ostwald

Le murissement d'Ostwald a été décrit pour la première fois en 1900<sup>[24]</sup>. Il explique que la croissance des NPs est liée à la différence de potentiel chimique entre les petites et les grosses NPs. En effet, les petites ont tendance à se dissoudre dans la solution du fait de leur grande énergie de surface au profit des plus grosses qui bénéficient ainsi de la présence de nouveaux monomères pour croître davantage<sup>[25]</sup>.

#### II.1.c. Modèle de Finke-Watzky

Dans ce mécanisme les étapes de nucléation et croissance se déroulent en même temps. La phase de nucléation est lente et continue, la croissance est rapide, autocatalysée et non contrôlée par la diffusion<sup>[26]</sup>. C'est donc la différence de cinétique entre les deux étapes qui permet de les séparer. Bien que ce modèle s'éloigne du modèle classique de nucléation-croissance, le passage des NPs par une taille critique est toujours vrai. Ce modèle a montré de bons résultats dans plusieurs exemples de synthèse de NPs métalliques<sup>[27]</sup>.

### II.1.d. Modèle d'Ocana

Dans le modèle proposé par Ocana et al. des particules primaires issues de la phase de nucléation sont formées puis un mécanisme d'agrégation, et non de diffusion, s'effectue pour conduire aux NPs uniformes en taille<sup>[28]</sup>.

### II.1.e. Modèle de Sugimoto

Le modèle décrit par Sugimoto et al. indique une phase de nucléation rallongée puis une croissance par coalescence de petits germes instables<sup>[29]</sup>. Les particules obtenues subissent alors un processus similaire au murissement d'Ostwald.

## **II.2. Stabilisation des solutions colloïdales**

Il est nécessaire de stabiliser une solution colloïdale pour éviter la formation d'agrégats de NPs voir de blocs micro ou macroscopiques. En effet, si la stabilisation n'est pas assez importante les lois de la thermodynamique vont conduire à leur formation, diminuant par ce biais l'énergie globale du système. De plus, la gravité ou les interactions attractives contribuent à l'agrégation des NPs, respectivement par sédimentation ou via des interactions magnétiques et/ou électrostatiques. La sédimentation peut être évitée par agitation magnétique, mécanique ou plus simplement par l'agitation thermique, cependant pour éviter l'agrégation due aux interactions inter-particulaires, il est nécessaire de faire appel à des agents de stabilisation qui peuvent être de différentes natures.

### II.2.a. Stabilisation électrostatique

Cette méthode de stabilisation, principalement utilisée en milieu aqueux, se base sur la création d'une barrière électrostatique constituée par deux populations de charges opposées. Cette barrière est formée d'une couche d'ions immobilisés à la surface de la NP (couche de Stern) et d'une couche tampon plus ou moins mobile d'ions de charges majoritairement opposées (couche de Gouy-Chapman) (figure 4). On peut décrire la stabilité de ce système par la théorie DLVO<sup>[30]</sup> comme l'addition des forces de Van der Waals et électrostatique. Le potentiel Zéta, qui correspond à la charge de la couche de Gouy-Chapman, permet de caractériser la répulsion entre les nanoparticules, ainsi plus le potentiel Zéta est grand (en valeur absolue) plus la répulsion entre les NPs sera forte.

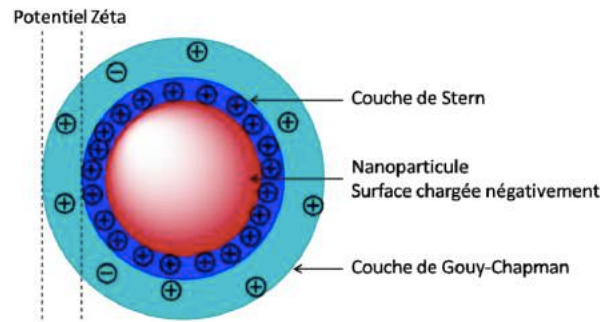


Figure 4 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrostatique.

### II.2.b. Stabilisation stérique

Lorsque la synthèse est réalisée en milieu organique la constante diélectrique du milieu est souvent trop faible pour permettre une stabilisation électrostatique. Une autre stratégie est alors mise en place via l'adsorption à la surface des NPs de groupements stériquement encombrants (polymères, ligands, ...). Si leur présence est en quantité suffisante alors ils empêchent la coalescence des NPs. Cette stabilisation est basée sur des effets osmotiques et entropiques. En effet, les effets osmotiques vont conduire à une uniformisation de la concentration des NPs dans le milieu. Les effets entropiques vont favoriser l'augmentation des degrés de liberté des objets. La nature des ligands doit être choisie pour leur affinité avec les NPs mais aussi avec le solvant ce qui permet d'améliorer la stabilité et la solubilité des NPs en solution.

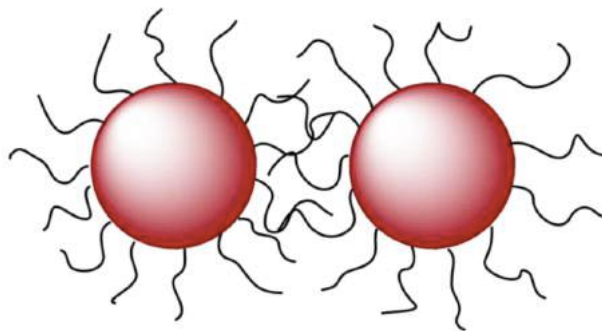


Figure 5 : Représentation schématique du mode de stabilisation stérique.

### II.2.c. Stabilisation électrostérique

Cette dernière méthode combine les effets des deux autres. En phase organique, les ligands choisis sont, la plupart du temps, amphiphiles avec une tête polaire et une chaîne alkyle apolaire. Ainsi, la tête polaire interagit avec la surface des NPs et la chaîne apolaire induit un encombrement stérique important. Par ailleurs, la chaîne alkyle permet la solubilisation des

NPs dans le solvant. Le choix du ligand est donc réalisé par rapport aux affinités NPs-ligand et solvant-ligand.

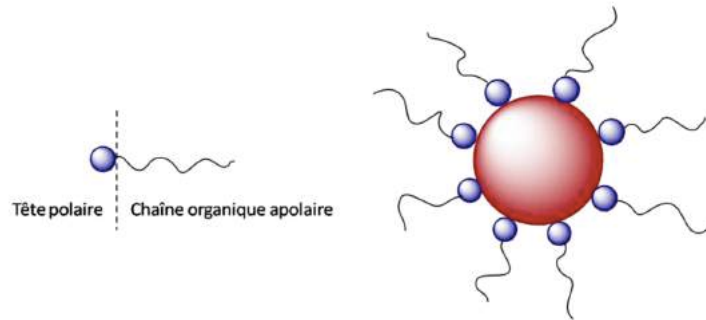


Figure 6 : Représentation schématique du mode de stabilisation électrosterique.

### II.3. Contrôle de taille des nanoparticules

Le contrôle de taille des NPs dépend aussi du type de croissance qui va se mettre en place durant la synthèse. En effet, si les NPs croissent par ajout successif d'atomes alors la distribution en taille sera de type gaussien, si elles croissent par coalescence des nucléi alors la distribution suivra une loi normale. Dans tous les cas, le contrôle des NPs peut aussi être engendré par divers paramètres dont une liste non exhaustive est dressée ci-après.

#### II.3.a. Influence de la température

La température influence directement la décomposition des précurseurs et donc la vitesse et la durée de la nucléation. Ainsi, il est généralement admis qu'une température basse conduit une phase de nucléation plutôt lente et étendue dans le temps. Ainsi, davantage de monomères sont disponibles pour l'étape de croissance et les NPs obtenues seront plus grosses et plus polydisperses. A l'inverse, lorsque la température est élevée, l'étape de nucléation est plus rapide et plus courte, donc un plus grand nombre de NPs sera formé mais d'une taille plus petite et plus uniforme<sup>[31]</sup>. Ce type de comportement a par exemple été décrit lors de la synthèse de NPs métalliques d'or<sup>[32]</sup> et d'argent<sup>[33]</sup> ou d'oxyde de fer<sup>[31]</sup>. Cependant ce n'est pas une loi universelle puisque, par exemple, lors de la synthèse de NPs de ruthénium, en liquide ionique l'effet de la température est inversé<sup>[34]</sup>. Dans ce cas, la nucléation ne se fait que dans des matrices de cyclooctane provenant de l'hydrogénation du précurseur Ru[COD][COT]. Or la taille de ces matrices décroît lorsque la température augmente et par conséquent la taille des NPs diminue.

### II.3.b. Influence du temps de réaction

Le temps de réaction aura une influence principalement sur la phase de croissance et de murissement. Ainsi, plusieurs exemples montrent une augmentation de la taille des objets lorsque le temps de réaction augmente<sup>[35][36]</sup>. On observe également cette tendance avec les oxydes de fer comme l'ont montrée Ding et Xue *et al.* avec des NPs sphériques de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figure 7)<sup>[37]</sup>.

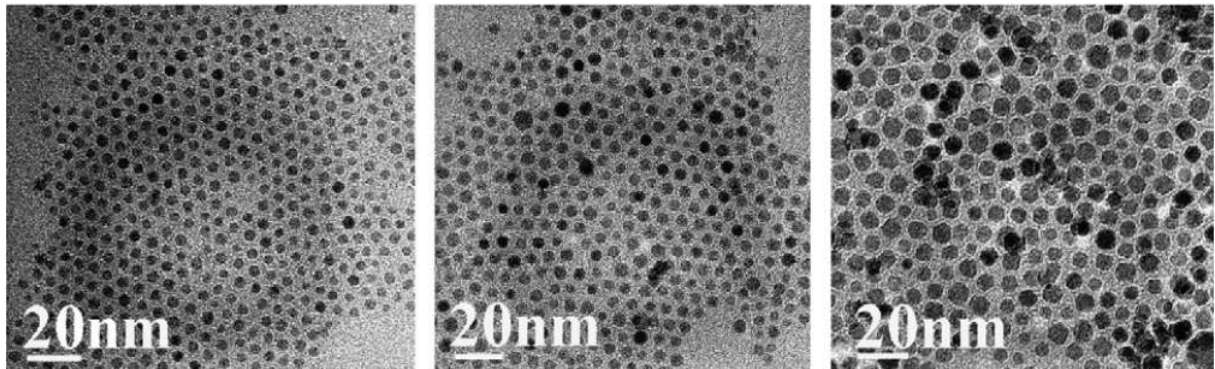


Figure 7 : Synthèse de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à 300°C après 30 min (gauche), 2 heures (centre) et 24 heures (droite) de réaction.

### II.3.c. Influence des ligands de stabilisation

L'influence des ligands est liée à la fois à leur nature plus ou moins coordinante mais aussi à leur concentration<sup>[38]</sup>. Ainsi ils peuvent intervenir de deux manières distinctes : en coordination des précurseurs formant des espèces moléculaires stables, ou en interagissant avec la surface des nano-objets formés.

La formation d'espèces moléculaires stables à partir des interactions précurseur/ligand dépend de la nature coordinante du ligand. Ces espèces stables vont modifier la vitesse de la nucléation du fait de leur température de thermolyse différente. Elles vont alors pouvoir être utilisées lors de la phase de croissance et ainsi permettre d'obtenir des NPs de plus grandes tailles.

L'utilisation de ligands se coordonnant à la surface des NPs et possédant une longue chaîne alkyle permet un contrôle de la taille des NPs variant en fonction de la nature et du nombre d'équivalent de ligands<sup>[39]</sup>. Pour un même ligand, il est généralement admis que plus la quantité de ligand diminue plus les NPs sont petites. De plus en modifiant, la nature du ligand il est possible de modifier la taille des NPs, par exemple de ruthénium comme c'est le cas avec les ligands  $\beta$ -aminoalcools<sup>[40]</sup>. Aussi, une large variété de ligands possédant

différentes fonctions organiques a été étudiée comme des thiols<sup>[41]</sup>, des phosphines<sup>[42]</sup> ou encore des carbènes<sup>[43]</sup>. Il est également possible de jouer sur un mélange de ligands de nature différente pour obtenir une morphologie de NPs différentes, par exemple pour des NPs de fer<sup>[16]</sup> ou de nickel<sup>[44]</sup> (figure 8).

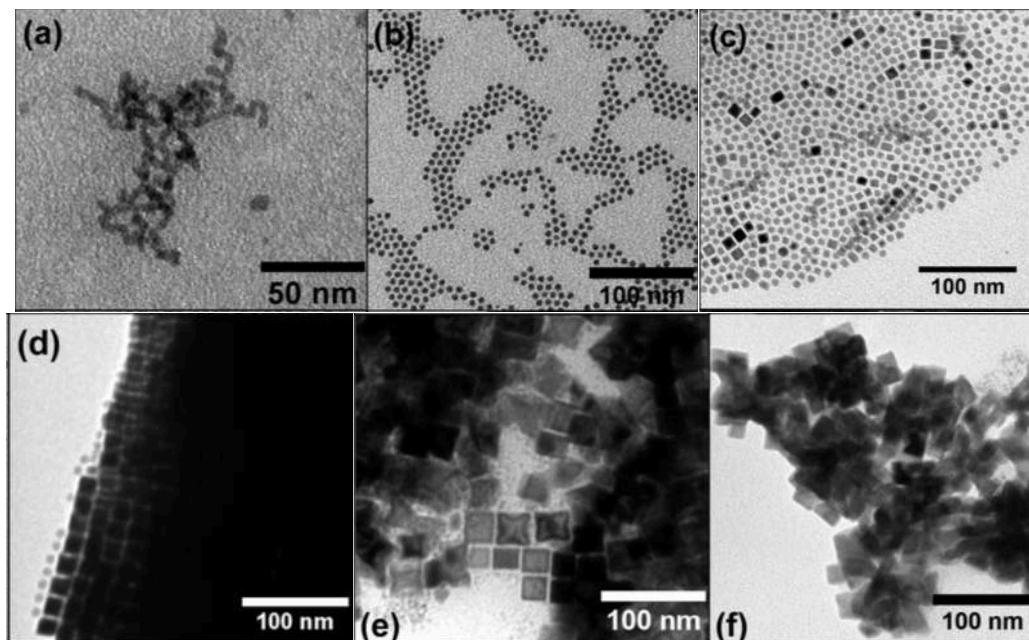


Figure 8 : Image MET de NPs de fer obtenue par décomposition de  $\text{Fe}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  à  $150^\circ\text{C}$  pendant 48h en présence de 2eq HDA et de x eq AP avec (a)  $x=0$  ; (b)  $x=1$  ; (c)  $x=1,2$  ; (d)  $x=1,4$  ; (e)  $x=1,6$  ; (f)  $x=1,8$ .

A l'inverse, l'absence de ligands peut conduire à la formation d'objets microscopiques si aucun autre paramètre ne permet l'obtention d'une solution colloïdale.

#### II.3.d. Influence de la nature du précurseur

La nature du précurseur a elle aussi, une influence sur les NPs finales. Pour illustrer cette influence, on peut citer les travaux de Tilley *et al.* sur la synthèse de NPs d'oxyde de fer<sup>[45]</sup>. Les auteurs montrent que l'architecture du ferrocène utilisé comme précurseur influence la taille et la morphologie des NPs finales (figure 9). La température à laquelle la décomposition s'enclenche varie selon les précurseurs tout comme la cinétique de décomposition. Ainsi, dans le cas du complexe de formule  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)_2]$ , la décomposition est très rapide, la phase de nucléation est donc courte et dissociée de la phase de croissance, ce qui conduit à formation de NPs monodisperses. Pour les deux autres ferrocènes de formules  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$  et  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ , la vitesse de décomposition est plus lente, les phases de nucléation-croissance sont donc en partie confondues et la dispersité en taille des NPs est plus grande.

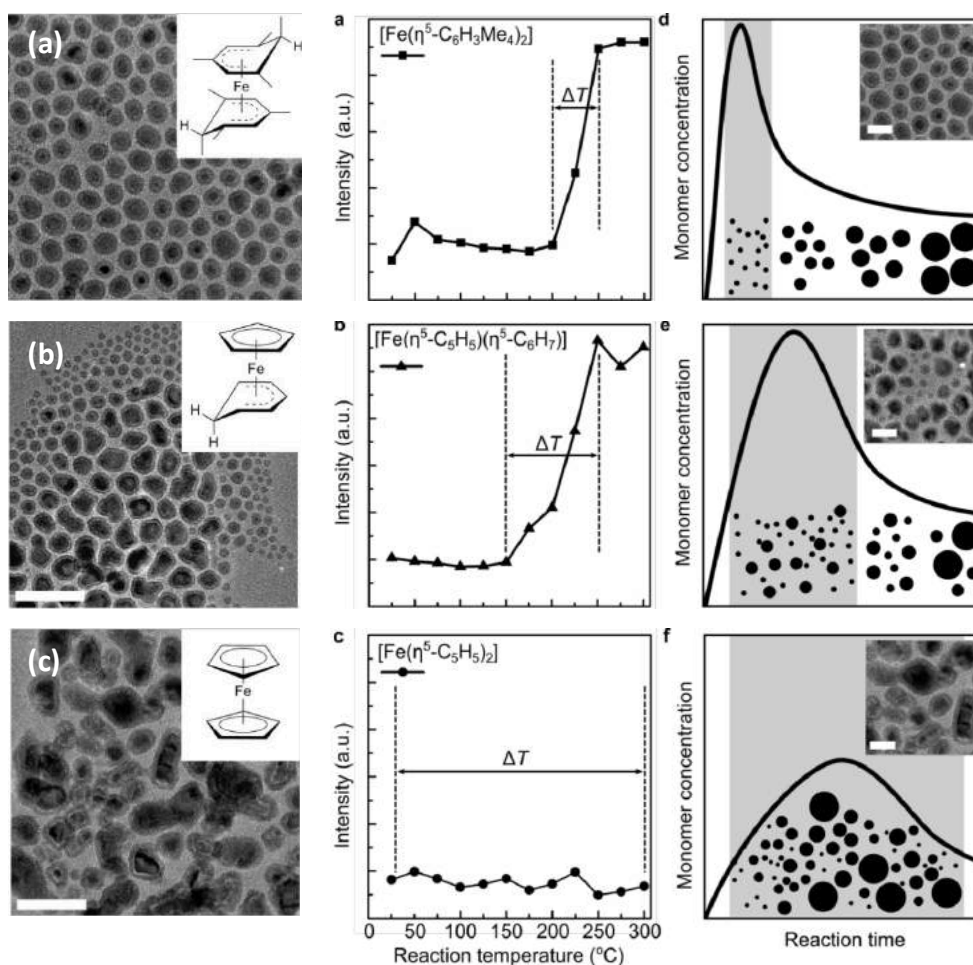


Figure 9 : Image MET de NPs de Fe@Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> obtenue par décomposition de (a) [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], (b) [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)] et (c) [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

L'influence du précurseur peut aussi être observée sur la formation de NPs de palladium ou de platine. En effet, Feldheim et Eaton<sup>[46]</sup> ont observé que dans des conditions de synthèse identiques le précurseur Pd<sub>2</sub>(DBA)<sub>3</sub> forme des particules hexagonales d'une taille moyenne de 1240 nm alors que le précurseur Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> donne lui des NPs sphériques d'une taille moyenne de 270 nm. Un constat similaire est fait avec les précurseurs de platine Pt<sub>2</sub>(DBA)<sub>3</sub> et Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> puisque pour le premier un mélange de NPs sphériques, cubiques et hexagonales est observé alors que le second ne conduit qu'à des NPs sphériques.

Enfin, il est intéressant de noter que le choix du précurseur peut non seulement jouer sur la taille et la morphologie mais également induire la structure cristalline des nano-objets. Ceci est par exemple le cas dans la synthèse de NPs de cobalt à partir de deux précurseurs différents, le Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> et Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(HC≡CH)<sup>[47]</sup>. La décomposition de ces deux précurseurs à 240°C en présence d'acide oléique conduit dans le cas de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> à la formation de NPs sphériques d'une taille moyenne de 3 nm de phase cristalline hexagonale alors que pour le

## Chapitre I : Introduction bibliographique

$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{HC}\equiv\text{CH})$  des NPs sphériques de 6 nm sont obtenues avec une structure cristalline cubique.



### III. Synthèse de nanoparticules d'alliage binaire via un précurseur mono-source

Comme nous venons de le voir le précurseur est l'un des facteurs influençant la formation des NPs. Dans le cas des NPs d'alliages métalliques, on peut utiliser plusieurs précurseurs dans une voie multisource ou bien une voie plus originale en utilisant un seul précurseur contenant les différents éléments constituant l'alliage souhaité. Les précurseurs mono-sources (*single source precursor*) ont été initialement développés pour la méthode CVD (*Chemical Vapor Deposition*) car ils présentaient un certain nombre d'avantages comme le contrôle aisé de stœchiométrie du matériau final ou la mise en place de protocoles plus sûrs (en évitant l'utilisation de gaz toxiques)<sup>[48][49]</sup>.

L'usage de précurseurs mono-sources a été élargi à la synthèse de NPs en solution. Ainsi, en 1989, Steigerwald *et al.* ont décrit le premier exemple la synthèse de NPs (CdSe) à partir de  $[\text{Cd}(\text{SePh})_2]_2\text{-}[\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2]$ <sup>[50]</sup>. Ces travaux ont ensuite été repris et développés par O'Brien *et al.* toujours pour la synthèse de NPs semi-conductrices (CdSe, CdS, ...) <sup>[51][52]</sup>. Bien qu'utilisé originellement pour la synthèse de semi-conducteurs, les précurseurs mono-source ont également été employés pour préparer une large variété d'alliages BiPd, RuPd, ou encore FeS<sub>2</sub> pour des applications catalytiques<sup>[53][54]</sup> ou électrochimiques<sup>[55][56]</sup>. De plus, leur utilisation permet l'obtention de films minces<sup>[57][58]</sup> mais aussi d'une large variété de morphologies possible à l'échelle nanoscopique (NPs<sup>[59]</sup>, nano-fils<sup>[60]</sup>, nano-feuilles<sup>[61]</sup>, nano-batonnets<sup>[62]</sup>).

Concernant les deux éléments qui nous intéressent plus particulièrement ici (le fer et le germanium), plusieurs exemples d'alliages binaires soit à base de fer, soit à base de germanium préparés à partir de précurseurs mono-sources ont été décrits. Ils illustrent les potentialités et les difficultés de cette approche.

#### III.1. Synthèse d'alliages binaires à base de fer

La synthèse de NPs bimétalliques de fer-palladium est obtenue à partir d'un complexe de palladium présentant un ligand de type ferrocène<sup>[59]</sup>. Dans ce cas, les stœchiométries des NPs finales et du précurseur sont identiques. C'est également le cas lors de la formation de NPs de FeBiO<sub>3</sub><sup>[63]</sup> et de Fe<sub>2</sub>CO<sub>4</sub><sup>[64]</sup> (figure 10).

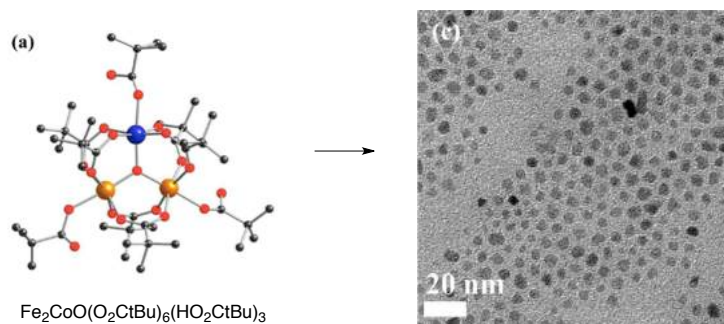


Figure 10 : Synthèse de NPs de  $\text{Fe}_2\text{CoO}_4$  par thermolyse du précurseur.

Le cas des nano-objets alliant le fer à un élément du groupe principal a aussi été exploré. Le premier exemple date de 1998 où Lukehart *et al.* décrivent la formation de nano-cristaux phosphures de fer<sup>[65]</sup>. Le précurseur est obtenu par irradiation d'une phosphine tertiaire sur le fer pentacarbonyle formant ainsi le complexe mono-phosphine fer (schéma 1). Le complexe est dispersé dans un xérogel de silice (synthèse sol-gel) puis chauffé à 900°C sous  $\text{H}_2$  pendant 30 minutes donnant ainsi des nano-cristaux ( $\approx 4,7$  nm) dans une matrice de silice de  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

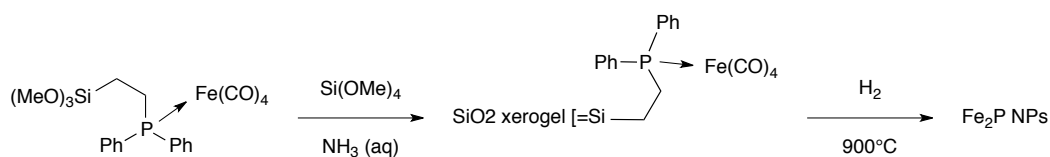


Schéma 1 : Synthèse sol-gel de nano-cristaux de  $\text{Fe}_2\text{P}$  issue d'un précurseur mono-source.

En 2007, Whitmire *et al.* ont développé trois précurseurs mono-sources ayant trois stœchiométries différentes :  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{Pt-Bu})_2]$ ,  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{Pt-Bu})_2]$  et  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{Pt-Bu})]$ . Ils obtiennent pour les trois précurseurs la même phase cristalline finale et identique à celle de Lukehart :  $\text{Fe}_2\text{P}$ <sup>[66]</sup>. Dans ces deux exemples, les NPs obtenues ne présentent pas la même stœchiométrie Fe:P que celle de leur précurseur. Cependant, en 2013, notre groupe a pu obtenir une phase FeP via un précurseur mono-source  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$  ayant cette même stœchiométrie<sup>[67]</sup>. Il semble que la raison de ce contrôle réside dans la labilité des ligands CO et des atomes d'hydrogène du phosphore du précurseur.

Les sulfures de fer peuvent eux aussi être obtenus à partir d'un précurseur mono-source. De nombreuses synthèses ont été réalisées via cette approche permettant l'accès aux phases cristallines  $\text{FeS}_2$ <sup>[55]</sup> et  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ <sup>[68][69]</sup>. Là encore, la nature des ligands est importante puisque le contrôle de phase s'effectue par la température de décomposition. Ainsi, les ligands du précurseur  $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$  rompent à basse température (160°C) conduisant à des NPs de

composition FeS<sub>2</sub>. Cependant, les stœchiométries des précurseurs ne sont pas conservées dans les NPs.

### III.2. Synthèse d'alliages binaires à base de germanium

Les exemples de NPs d'alliage binaire contenant du germanium obtenus à partir de précurseurs mono-sources sont plus rares et, à notre connaissance, se résument à une seule publication<sup>[70]</sup>. Plusieurs dérivés de xanthates sont utilisés comme ligands de l'atome de germanium (de formule générale [nBu<sub>4</sub>Ge(S<sub>2</sub>COR)<sub>2</sub>] et [Ge(S<sub>2</sub>COR)<sub>4</sub>] avec R=Et, *i*-Pr) et conduisent à la formation de NPs de GeS amorphe dont la taille varie selon le ligand xanthate du précurseur.

Les différents exemples présentés ci-dessus montrent la synthèse de NPs de fer et de germanium à partir de précurseurs mono-sources. Il semble que le contrôle de la stœchiométrie des NPs soit bien maîtrisé lorsque l'alliage est composé de deux métaux de transition. Dans les différents cas d'alliages métaux–non métaux, il apparaît que la labilité des ligands de coordination soit particulièrement cruciale pour obtenir ce même type de contrôle. De plus, la nature de ces mêmes ligands va influencer la température de décomposition du précurseurs et la taille des NPs finales.

## IV. Synthèse de nano-alliages de fer-germanium

Il n'existe que peu d'exemples dans la littérature de synthèses conduisant à la formation de nano-alliages de fer-germanium<sup>[71][72][73][74][75]</sup>. Le système binaire Fe-Ge présente un diagramme de phase complexe composé de multiples stœchiométries Fe:Ge (1:1 ; 1:2 ; 5:6 ; ...). Pour certaines d'entre elles, plusieurs phases cristallines existent (cf annexe I). La gamme des propriétés magnétiques est donc large et elles peuvent varier entre le ferromagnétisme<sup>[76]</sup>, l'antiferromagnétisme<sup>[77]</sup> ou l'hélimagnétisme<sup>[78]</sup> en fonction de la phase cristalline. Citons en exemple, le cas particulier de l'alliage FeGe de stœchiométrie 1:1. La phase cubique<sup>[79]</sup> est ferromagnétique, les phases hexagonales<sup>[80]</sup> et monocliniques<sup>[77]</sup> sont antiferromagnétiques. Les différentes méthodes de synthèse de nano-alliages de germaniure de fer peuvent être classées en deux groupes: physique et chimique.

### IV.1. Nanostructures de fer-germanium obtenues par la voie physique

#### IV.1.a. Stratégie top-down

On trouve dans la littérature des exemples de synthèse de nanostructures de fer-germanium selon une stratégie top-down dite FIB (Focused ion beam) permettant de former des nano-bâtonnets<sup>[6]</sup> ou des nano-disques<sup>[81]</sup> à partir du matériau macroscopique obtenu à de hautes températures (>1000K) et pressions (GPa).

#### IV.1.b. Méthode d'épitaxie par jet moléculaire

La méthode d'épitaxie par jet moléculaire est largement utilisée pour la formation de couches minces et a été envisagée par Wang *et al.* pour la formation de nanoalliage fer-germanium<sup>[75]</sup>. Elle consiste en la projection d'un jet moléculaire (dans notre cas, du fer) sur un substrat choisi pour réaliser une croissance épitaxiale en utilisant un support de germanium (100). Réalisée sans gaz vecteur et à de très basses pressions ( $10^{-8}$  à  $10^{-12}$  Torr), cette méthode permet l'obtention d'un film d'une grande pureté. Cependant, cela nécessite l'utilisation de précurseurs eux aussi d'une grande pureté. Ainsi, le substrat de germanium est lavé plusieurs fois notamment par de l'acide fluorhydrique avant d'être dégazé à 600°C. Lors de la synthèse, le flux de fer généré est déposé sur le substrat formant ainsi des nanofilms de  $Fe_{1-x}Ge$  ainsi que des NPs. Des mesures magnétiques ont montré la présence

d'une température de blocage, marquant la transition ferro-superparamagnétique, des NPs à 12 K.

#### IV.1.c. Méthode de décharge d'arc électrique

Enfin une dernière méthode est celle utilisée par Huang et Tang *et al.* pour former des nano-alliages de fer-germanium par la décharge d'un arc électrique<sup>[82]</sup>. Pour ce faire, un tube de fer rempli d'une poudre de  $\text{GeO}_2$  joue le rôle d'anode et la cathode est composée de graphite. Les deux électrodes sont disposées dans une chambre sous atmosphère d'hélium et mises sous tension. Lorsque la cathode et l'anode sont suffisamment proches un arc électrique se forme conduisant à la formation d'une poudre noire de NPs sphériques de composition  $\text{FeGe}@Fe_2O_3$ . Le cœur cristallin présente une structure de type phase hexagonale et de composition  $\text{Fe}_{3,36}\text{Ge}_{1,97}$ . La diminution de la fraction de fer permet d'obtenir une coquille plus fine.

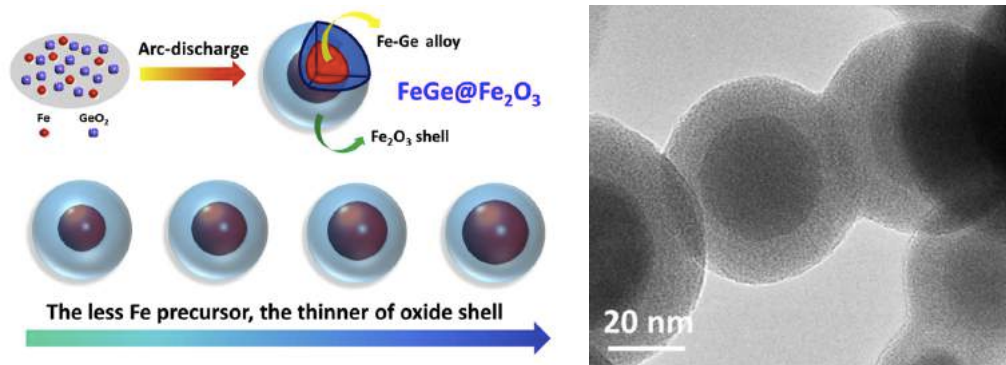


Figure 11 : Schéma de la synthèse de  $\text{FeGe}@Fe_2O_3$  par décharge d'un arc électrique et cliché MET des NPs.

## IV.2. Nanoparticules de fer-germanium obtenues par voie chimique

### IV.2.a. Méthode CVD

L'accès à des nano-objets de fer-germanium peut se faire via différentes méthodes appartenant à la stratégie bottom-up par méthode CVD. Des halogénures métalliques ou des précurseurs organométalliques réagissent en phase gazeuse à de hautes températures pour former des nanostructures ou des films minces sur substrat.

Ainsi cette méthode a permis à Kim et Chang *et al.* de synthétiser des nanofils  $\text{Fe}_{1,3}\text{Ge}$  qui présentent une structure hexagonale<sup>[83]</sup>. Ils sont obtenus par vaporisation d'une poudre de  $\text{FeI}_2$  anhydre déposée sur un lit de Ge/C utilisé comme précurseur de germanium. Le creuset contenant les réactifs est alors chauffé entre 650 et 800°C sous flux d'argon. Les nano-fils

obtenus sont d'un diamètre allant de 100 à 250 nm pour une longueur de plusieurs dizaines de micromètre.

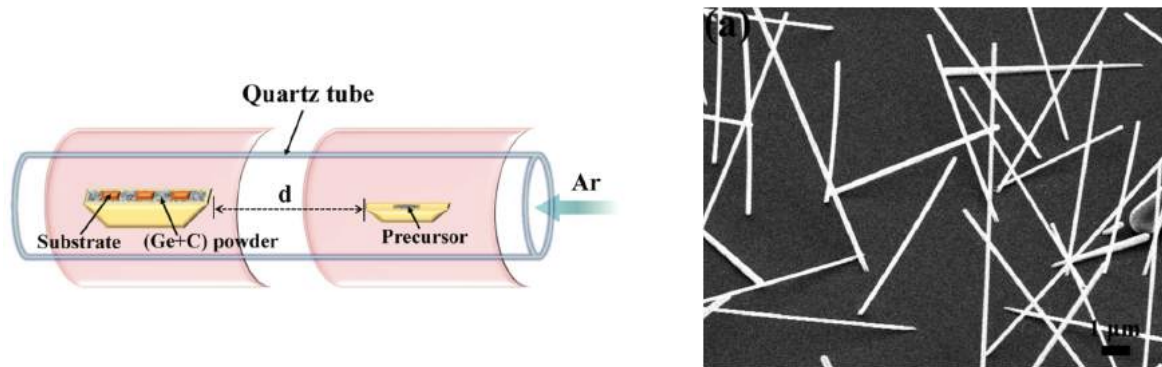


Figure 12 : Schéma de la synthèse de nanofils de  $\text{Fe}_{1,3}\text{Ge}$  par méthode CVD (gauche) et observation MEB de ces nanofils.

De manière similaire, Stolt et al. utilisent un wafer de germanium en lieu et place de la poudre de Ge/C. Le germanium cristallin permet la formation de nanofils par réaction avec  $\text{FeI}_2$  à des températures comprises entre 500 et 600°C<sup>[84]</sup>. Du graphène, dopé avec du nickel, peut également être utilisé comme support au dépôt du fer et du germanium, ce qui permet la croissance épitaxiale de nanofils sur les germes de nickel à une température comprise entre 700 et 870°C<sup>[85]</sup>.

### IV.2.b. Méthode organométallique

Il n'existe qu'un seul exemple de synthèse de NPs de fer-germanium par la voie organométallique. Elle a été décrite par Schaak *et al.* en 2013<sup>[86]</sup>. La synthèse de ces NPs passe par la préparation de deux solutions, une première de pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) et une seconde de tétraiodure de germanium ( $\text{GeI}_4$ ) qui sont ensuite réunies puis chauffées à 260°C en présence d'un réducteur. En variant la température de chauffage (260°C et 300°C), ils ont pu obtenir deux familles de nano-objets. A 260°C, des NPs sphériques d'une taille moyenne de  $16 \pm 2$  nm sont synthétisées avec une structure de type cœur-coquille (figure 13).

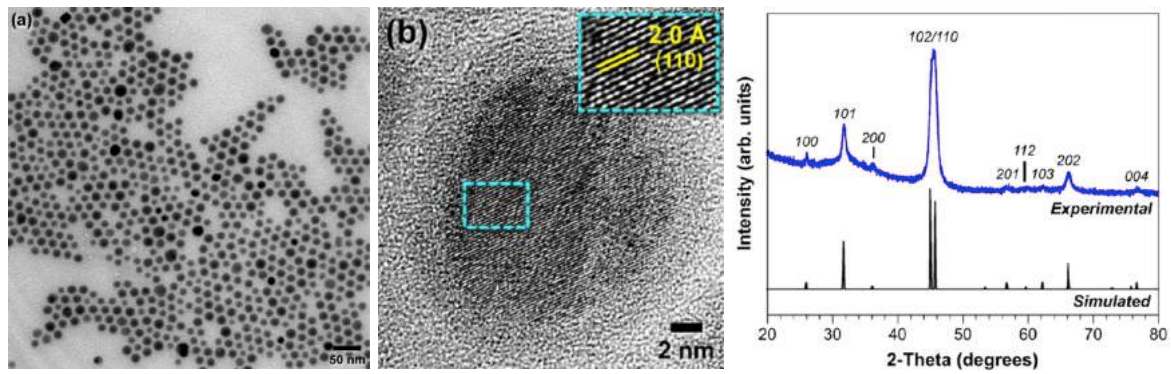


Figure 13 : Image TEM des NPs de fer-germanium (gauche), système cœur-coquille observé par HRTEM (centre) et diffraction des rayons-X de la poudre de NPs (droite).

La coquille est amorphe et une analyse STEM-EDX montre la présence de fer et de germanium. La structure cristalline du cœur cristallin semble correspondre à la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . En effet, les auteurs soulignent qu'il est difficile d'attribuer de façon univoque la phase cristalline<sup>[87]</sup> en raison de l'existence d'autres phases de paramètres de maille proches :

- $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  :  $a = 3,998 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,010 \text{ \AA}$ .
- $\text{Fe}_7\text{Ge}_4$  :  $a = 4,027 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,022 \text{ \AA}$ .
- $\text{Fe}_2\text{Ge}$  :  $a = 4,036 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,030 \text{ \AA}$ .
- $\text{Fe}_{13}\text{Ge}_8$  :  $a = 3,988 \text{ \AA}$  ;  $c = 4,993 \text{ \AA}$ .

L'analyse des NPs par microscopie haute résolution (HRTEM) montre la présence de plans cristallins dont les distances interréticulaires semblent plutôt plaider en faveur de la présence de la phase cristalline  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ <sup>[87]</sup>.

Le comportement magnétique des NPs a aussi été étudié (une explication plus détaillée du magnétisme est donnée en annexe). Elles suivent un comportement ferromagnétique avec une température de Curie ( $T_C$ ) de 265K. La  $T_C$  de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  à l'état massif est de 470 K et la diminution de la  $T_C$  peut s'expliquer par la taille des objets (figure 14, gauche). La courbe ZFC montre un maximum à environ 180K ce qui marque la température de blocage (transition ferro-superparamagnétisme). La température d'irréversibilité ( $T_{irr}$ ) est proche de la température de blocage ( $T_B$ ) ce qui confirme l'homogénéité en taille des NPs observées par microscopie.

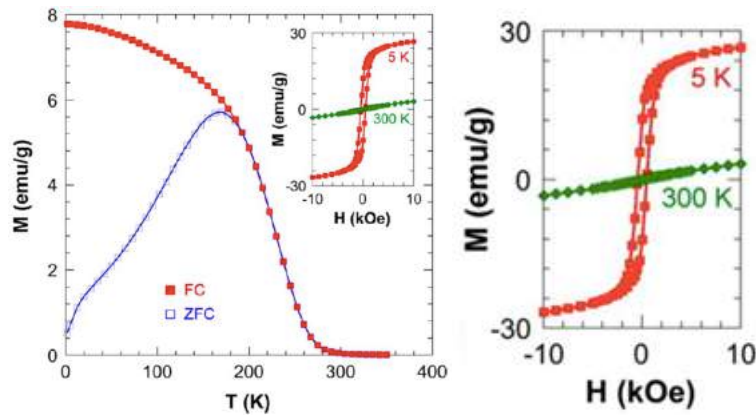


Figure 14 : Propriétés magnétiques des NPs obtenues de fer-germanium par Schaak et al., à droite un zoom sur les cycles d'hystérésis.

Le cycle d'aimantation à 5 K montre la présence d'un champ coercitif  $H_C$  de 460 Oe avec une aimantation à saturation  $M_S$  de 24 emu/g et une aimantation rémanente  $M_R$  de 12,2 emu/g. A 300K, les NPs adoptent un comportement paramagnétique ce qui est en accord avec la  $T_C$  observée.

Lorsque la synthèse est réalisée à 300°C (le reste du protocole étant identique), des nano-fils d'une épaisseur de 30 à 50 nm et de longueur micrométrique sont obtenus. L'analyse de leur composition, par DRX et HRTEM, montre une structure monoclinique FeGe, phase la plus stable parmi les trois structures qui existent pour la composition FeGe.

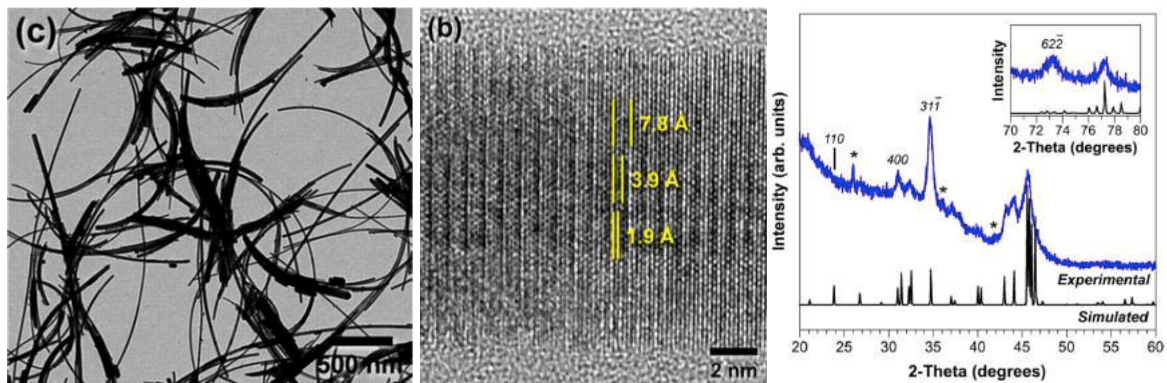


Figure 15 : Image TEM des nanofils de fer-germanium (gauche), nanofils observés par HRTEM (centre) et diffraction des rayons-X de la poudre des nanofils (droite).

Bien que le mécanisme de formation de ces nanofils ne soit pas identifié, il semble que des NPs de  $Fe_{3,2}Ge_2$  formées initialement servent de germe à la croissance des nanofils. En effet, des prélèvements effectués au cours de la réaction ont montré la présence concomitante de NPs de  $Fe_{3,2}Ge_2$  et de nanofils de FeGe (figure 16, gauche).



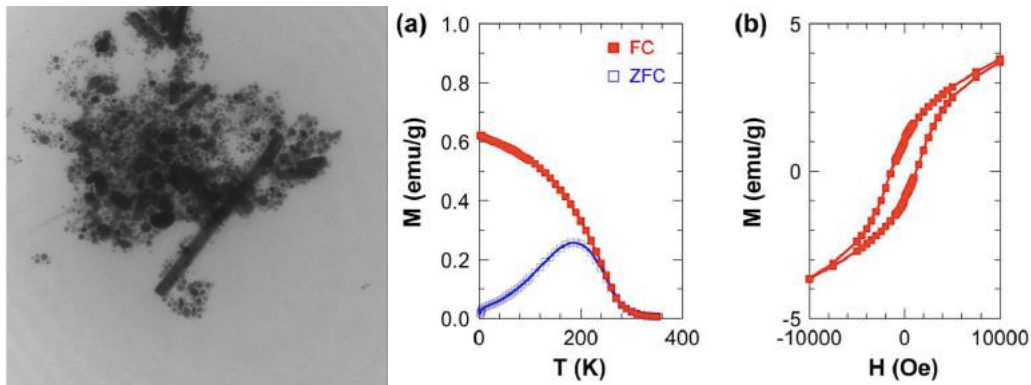


Figure 16 : A gauche, image TEM montrant la présence de NPs de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  et de nano-fils de FeGe. Au centre, la mesure magnétique ZFC/FC. A droite, cycle d'hystérésis à 5K.

Les mesures magnétiques de ZFC/FC indiquent une température de Curie à 285 K proche de celle des NPs préparées à 260°C. De plus, la température de blocage est également proche de la celle des NPs de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . Il semble donc que les propriétés magnétiques correspondent à celles des NPs précédentes. A 5 K, le cycle d'hystérésis montre un comportement ferromagnétique avec une plus faible aimantation à saturation à 2,5 emu/g et un champ coercitif plus fort à 1520 Oe.

Comme les nanofils sont formés dans les mêmes conditions mais à une température plus élevée, les auteurs proposent qu'une présence résiduelle de NPs de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  soit responsable des observations magnétiques. Cela expliquerait également les problèmes observés de reproductibilité des propriétés magnétiques

## V. Conclusion

Nous avons montré que l'utilisation de précurseurs mono-sources pouvait être pertinente dans la synthèse de NPs de composition et de morphologie contrôlées. Toutefois, le design des précurseurs est une tâche délicate comme nous l'avons vu dans les exemples de la littérature. En effet, la composition finale des NPs préparées diffère souvent de celles visées initialement. Concernant les alliages à base de fer, les complexes carbonyle sont fréquemment utilisés avec succès grâce à la labilité des ligands carbonyles qui conduisent à la libération de fer. Dans le cas du germanium, que ce soit pour générer des NPs de germanium<sup>[88]</sup> ou pour les sulfures de germanium, les germylènes (germanium à l'état d'oxydation +II) sont systématiquement privilégiés. C'est cette association que nous avons décidé d'étudier dans ce travail de thèse. Il est intéressant de souligner que les germylènes

## Chapitre I : Introduction bibliographique

possèdent de bonnes propriétés de coordination des métaux de transition et de nombreux exemples de complexes de fer sont déjà décrits. Nous allons donc nous intéresser dans la suite de ce chapitre aux germylènes puis à leur coordination au fer.

## VI. Synthèse, réactivité et stabilisation des germylènes

### VI.1. Généralités sur les métallylènes

Les métallylènes, c'est-à-dire les silylènes, les germylènes, les stannylènes et les plombylènes, sont les dérivés lourds des carbènes. Ils se présentent sous le même état d'oxydation +II. Les premiers exemples de carbènes ont été développés par Baceiredo *et al.*<sup>[89]</sup> en 1988. Puis en 1991, Arduengo *et al.* ont décrit la première structure cristalline d'un tel composé par la formation d'un NHC (carbène N-hétérocyclique)<sup>[90]</sup>. Depuis, ces espèces ont été employées pour de nombreuses applications, en chimie de coordination<sup>[91]</sup>, appliquée notamment dans le domaine des NPs<sup>[43][92]</sup>, des éléments du bloc P<sup>[93]</sup>, ou en catalyse en tant qu'organo-catalyseur<sup>[94]</sup>. Au vu du grand potentiel applicatif des carbènes, les métallylènes ont été également intensément étudiés.

A cet état d'oxydation, les atomes du groupe 14 ne présentent que 6 électrons de valence les rendant ainsi particulièrement réactifs. On constate que leur stabilité croît avec l'augmentation de leur numéro atomique. En effet, il est possible de synthétiser des Sn(II) et Pb(II) stables à l'air<sup>[95]</sup> alors que ce n'est pas le cas pour les Si(II) et Ge(II).

Les métallylènes peuvent se présenter sous deux configurations électroniques<sup>[96]</sup>, un état triplet avec un électron dans l'orbitale  $\pi$  et un électron dans l'orbitale  $\sigma$ , et un état singulet avec une paire d'électrons dans l'orbitale  $\sigma$  et une orbitale  $\pi$  vacante (figure 17).

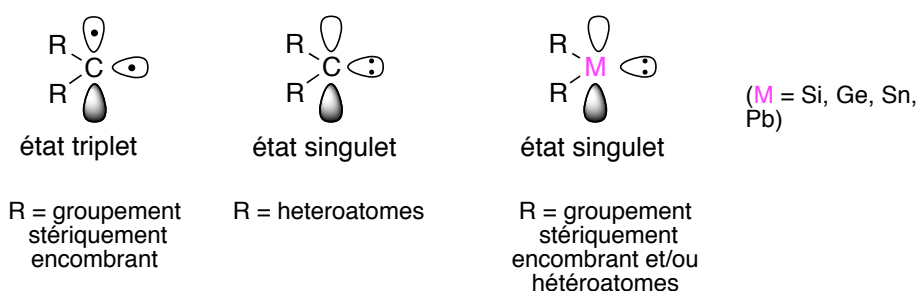


Figure 17 : Différents états électroniques des éléments du groupe 14 d'oxydation +II.

Cette différence entre les états singulet et triplet se traduit par une différence d'énergie qui varie en fonction des métallylènes. Ainsi, la différence d'énergie entre ces deux configurations a pu être établie pour les cas  $H_2M$ <sup>[97][98]</sup> (tableau 1).

H <sub>2</sub> M	CH <sub>2</sub>	SiH <sub>2</sub>	GeH <sub>2</sub>	SnH <sub>2</sub>	PbH <sub>2</sub>
$\Delta E_{S/T}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	-9	16,7	21,8	24,8	34,8

Tableau 1 : Différence d'énergie entre les états singulet et triplet

On observe que l'ensemble des métallylènes, à l'exception du carbène, présente une configuration singulet plus stable et que cette configuration est d'autant plus prépondérante lorsque le nombre atomique augmente. Cela peut s'expliquer par la taille des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  des éléments du groupe 14<sup>[99][100][101]</sup> (tableau 2).

	C (n=2)	Si (n=3)	Ge (n=4)	Sn (n=5)	Pb (n=6)
r(Å) ns	1,5849	2,1989	2,1875	2,4800	2,3916
r(Å) np	1,7430	2,7911	2,9138	3,3059	3,9162
$\Delta r_{np-n_s}$	0,1581	0,5922	0,7263	0,8259	1,1246

Tableau 2 : Rayons des orbitales s et p des métallylènes

Dans le cas du carbone on constate que la différence de taille entre les deux orbitales est faible ce qui ne perturbe pas l'hybridation. Cependant, pour les dérivés lourds du carbone, l'orbitale  $\pi$  croît nettement plus rapidement que l'orbitale  $\sigma$ . L'orbitale  $\pi$  est plus diffuse et donc l'hybridation est moins favorable.

De plus, cette différence de taille induit un renforcement du caractère s de la paire libre d'électrons et un plus grand caractère électrophile de l'orbitale  $\pi$  vacante. Cette tendance se traduit également par une croissance du caractère métallique et donc un accès de plus en plus aisée à de faibles degrés d'oxydation. Ainsi, la formation de SnCl<sub>2</sub> et PbCl<sub>2</sub> est aisée, ces derniers étant plus stables que leur équivalent germyle et silylène et ils peuvent ensuite servir de précurseurs pour la synthèse d'autres stannylènes et plombylènes décrits<sup>[102]</sup>.

## VI.2. Synthèse des germylènes

Les germylènes sont obtenus par la réduction d'un germanium(IV) qui peut s'effectuer soit par l'élimination d'halogènes, soit par la rupture de liaisons provoquant la formation du germyle et d'un sous-produit plus stable.

La réduction par l'élimination d'halogènes est employée par Mironov en 1975 pour la synthèse d'un germyle (schéma 2, A).

La réduction de germanes peut aussi être envisagée sur des composés présentant deux hétéroatomes en  $\alpha$  du germyle (schéma 2, B). Ils assureront la stabilisation du germyle

formé par leurs doublets non liants<sup>[103]</sup>. La synthèse de germylènes peut également être réalisée par l'élimination de groupements stables (schéma 2, C)<sup>[104][105]</sup>. En utilisant une activation UV, il est aussi possible d'obtenir des germylènes via l'élimination de groupements silylés (schéma 2, D)<sup>[106]</sup>.

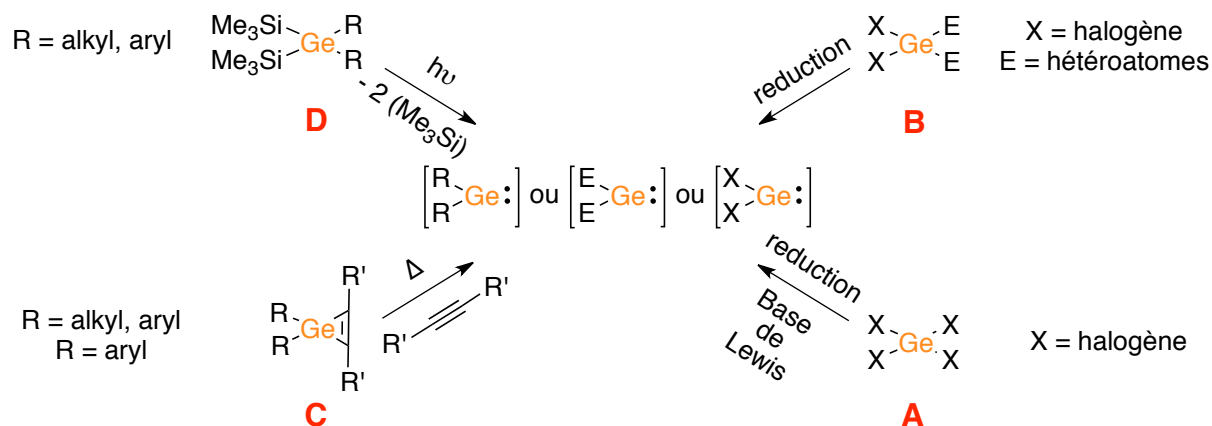


Schéma 2 : Différentes voies de synthèse de germylènes.

La méthode utilisant l'élimination d'halogènes puis en présence d'une base de Lewis, comme le THF ou le 1,4-dioxane, a conduit à la formation du  $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-dioxane}$  qui est depuis largement utilisé comme source de nombreux germylènes plus complexes puisqu'il est stable à température ambiante et dans le temps (schéma 3).

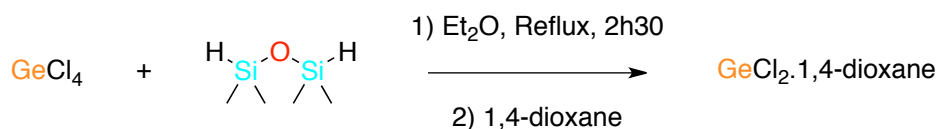


Schéma 3 : Synthèse de  $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-dioxane}$  proposé par Mironov.

### VI.3. Réactivité des germylènes

La structure électronique des germylènes sous forme singulet présente donc une orbitale vacante et un doublet non liant. Par conséquent, leur réactivité est ambiphile avec un caractère électrophile et nucléophile. On peut identifier trois types de réactivités des germylènes, les insertions dans les liaisons  $\sigma$  (schéma 4, A), les cyclo-additions (schéma 4, B et C) et les oxydations (schéma 4, D).

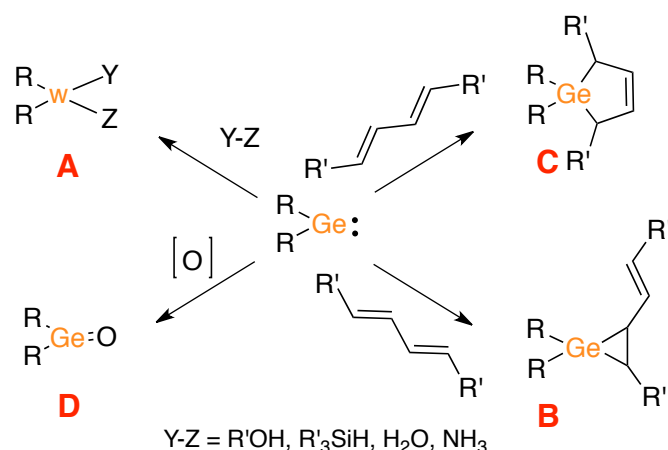


Schéma 4 : Réactivités des germylènes.

Dans un premier temps, intéressons-nous à l'insertion dans les liaisons  $\sigma$ . En effet, il est possible d'activer de petites molécules (schéma 4, A). En 2005 Power *et al.* montrent l'activation de l'hydrogène par un digermylène<sup>[107]</sup>. Lors de l'activation de l'hydrogène, il apparaît important que l'écart d'énergie HOMO/LUMO soit réduit sur le germylène employé<sup>[108]</sup>. Les activations de l'eau et l'ammoniaque ont également été réalisées par l'intermédiaire de germylènes<sup>[109]</sup>. La réactivité du germylène synthétisé par Kato et Baceiredo permet son utilisation comme catalyseur d'hydrosilylation du CO<sub>2</sub><sup>[110]</sup>.

La cyclo-addition des germylènes avec le 1,3-butadiène peut conduire à la formation de deux produits, le produit cinétique de cyclo addition [2+1] (schéma 4, B) et le produit thermodynamique de cyclo addition [4+1] (schéma 4, C)<sup>[111]</sup>.

La réactivité d'un germylène vis-à-vis d'un oxydant comme les N-Oxydes conduit à la formation de germanone, dérivé lourd des cétones. Le terme germanone a été introduit par le groupe de Satgé en 1971 comme un état intermédiaire sans toutefois pouvoir être isolé<sup>[112]</sup>. Le premier exemple de germanone monomérique isolée a été obtenu par Matsuo en 2012 (schéma 4, D)<sup>[113]</sup>. L'oxydation de germylène peut être réalisée par d'autres chalcogènes (S, Se) et les produits générés ont également pu être isolés<sup>[114]</sup>.

#### VI.4. Stabilisation des germylènes

La stabilisation de germylènes se résume principalement à la stabilisation de l'orbitale  $\pi$  vacante. Pour ce faire, deux voies de stabilisation ont été explorées : cinétique et thermodynamique.

#### VI.4.a. Les germylènes stabilisés cinétiquement

Cette voie de stabilisation consiste en l'utilisation de substituants fortement encombrés sur l'atome de germanium. Par ce biais, l'orbitale vacante est protégée à la fois d'une attaque nucléophile externe et de la dimérisation du germylène. C'est par cette méthode que Jutzi *et al.* sont parvenus à isoler un germylène acyclique utilisant en position  $\beta$  des groupements triméthylsilyle encombrants (schéma 5)<sup>[115]</sup>, méthode également employée par Kira *et al.* sur des germylènes cycliques<sup>[116]</sup>.

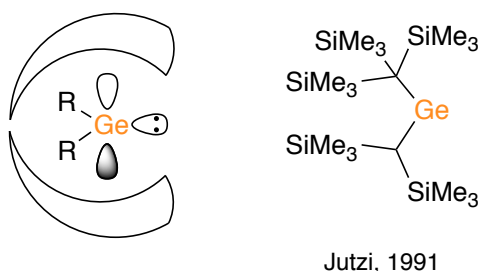


Schéma 5 : Mode de stabilisation cinétique des germylènes

Ce mode de stabilisation cinétique avait déjà été mis en évidence par Lappert *et al.* qui ont été les premiers à pouvoir identifier la formation d'un dialkylgermylène en 1976. Le germylène utilisé pour cela est substitué par deux groupements bis(triméthylsilyl)méthyle<sup>[117]</sup>. Le germylène correspondant n'est observé à l'état de monomère qu'en solution par RMN du proton. En phase solide l'analyse par spectroscopie Raman montre une dimérisation du germylène avec la formation d'une double liaison Ge=Ge (schéma 6).

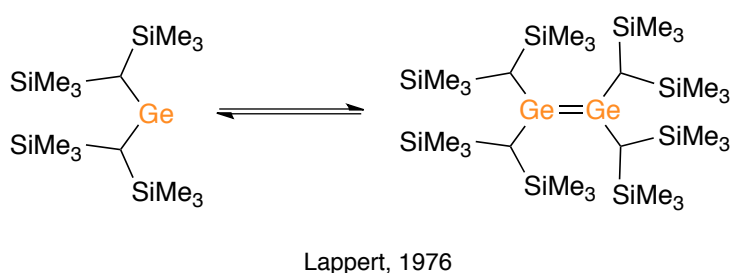


Schéma 6 : Premiers exemples de dialkylgermylènes et équilibre germylène – digermène.

Développés plus tardivement, les diarylgermylènes, dont le premier exemple a été obtenu par Okazaki *et al.* en 1994, utilisent des substituants aryles très encombrés Tbt (2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle) et Tipp (1,4,6-tri(isopropyl)phényle) en  $\alpha$  du germylène (schéma 7)<sup>[118]</sup>. Là encore, l'encombrement stérique entraîne un équilibre en solution entre le germylène et le digermène<sup>[119]</sup>. Dans les années suivantes, une large

gamme de diarylgermylènes a pu être synthétisée<sup>[120][121][122]</sup> en variant la nature des groupements du cycle aromatique.

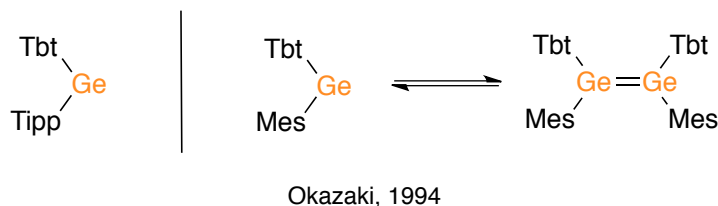


Schéma 7 : Premiers exemples de diarylgermylènes et équilibre germylène – digermène.

#### VI.4.b. Les germylènes stabilisés thermodynamiquement

Cette seconde voie de stabilisation protège l'orbitale vacante par une donation électronique intra- ou inter- moléculaire. De manière intramoléculaire, la stabilisation est réalisée par la  $\pi$ -donation des doublets non liants portés par des hétéroatomes situés en  $\alpha$  du germylène, ce qui compense son électro-défiance. Citons notamment en exemple le premier germylène de type NHGe (germylène N-Hétérocyclique) synthétisé par Meller *et al.* en 1985<sup>[123]</sup> (schéma 8). Toujours de manière intramoléculaire, la stabilisation par une donation dans l'orbitale vacante peut aussi être réalisée par une base de Lewis. Cette méthode est utilisée par Jutzi *et al.* en 1998, par la donation du doublet d'un bras aminé porté par le arylgermylène<sup>[124]</sup> (schéma 8). Quelques années plus tard, un système avec deux bras aminés sera publié par Couret *et al.*<sup>[125]</sup>. L'utilisation d'une base de Lewis, de manière intermoléculaire, est également largement employée<sup>[126]</sup>, notamment pour la formation du  $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-dioxane}$  (schéma 8).

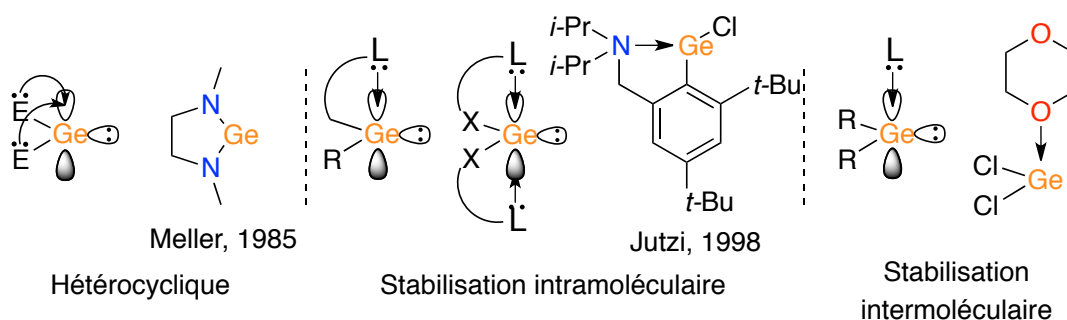


Schéma 8 : Mode de stabilisation thermodynamique des germylènes.

Dans les exemples ci-après, nous nous intéresserons principalement aux germylènes utilisant l'azote comme hétéroatome mais des exemples s'appuyant sur l'oxygène<sup>[127]</sup> ou le phosphore<sup>[128]</sup> existent.



Le premier exemple possédant des azotes en  $\alpha$  de l'atome de germanium a été obtenu par Lappert *et al.* en 1974<sup>[129]</sup>. Il est synthétisé par réaction entre le  $\text{GeCl}_2$ , 1,4-dioxane et deux équivalents de LiHMDS (Bis(triméthylsilyl)amidure de lithium) formant ainsi le  $\text{Ge}(\text{HMDS})_2$  après l'élimination sous pression réduite des amines formées et du dioxane.

### Germylènes hétérocycliques

Les germylènes hétérocycliques impliquent une stabilisation thermodynamique analogue aux NHCs. Les premiers NHGe ont été obtenus par Veith *et al.* et Meller *et al.* sous forme d'un cycle silylé à quatre chaînons<sup>[130]</sup> ou d'un système cyclique à cinq chaînons (schéma 9)<sup>[123][131]</sup>. Quelques années après, des NHGe possédant un cycle de six<sup>[132]</sup> et sept<sup>[133]</sup> chaînons ont été décrits (schéma 9). Beaucoup moins répandue, il existe la possibilité de stabiliser des germylènes par des oxygènes au sein d'un hétérocycle<sup>[134][135]</sup>.

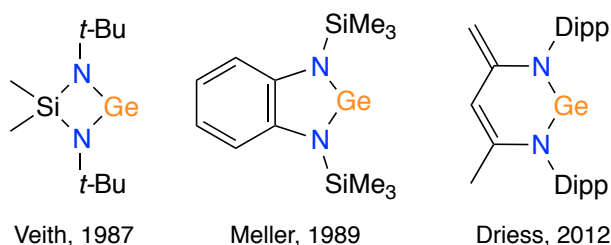


Schéma 9 : Exemples de N-hétérocycle germylènes

### Germylènes stabilisés par coordination intermoléculaire

La stabilisation peut aussi s'opérer par une base de Lewis intermoléculaire, notamment via l'utilisation de NHC dont le premier exemple est décrit en 1993<sup>[136]</sup> par Arduengo *et al.* puis par Lappert *et al.* en 2000<sup>[137]</sup>. Baines *et al.* ont montré qu'il était par ce biais possible de stabiliser des diarylgermylènes et dichlorogermylènes (schéma 10).

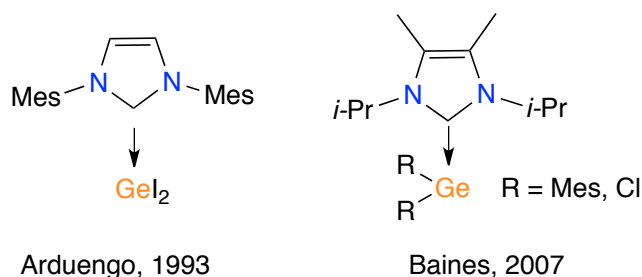


Schéma 10 : Germylènes stabilisés par une base de Lewis intermoléculaire.

### Germylènes stabilisés par coordination intramoléculaire

Le premier exemple, présentant ce mode de coordination, a été décrit en 1997 par Lappert *et al.* par l'intermédiaire de deux liaisons datives réalisées par deux atomes d'azotes d'amine tertiaire<sup>[138][139][140]</sup> (schéma 11).

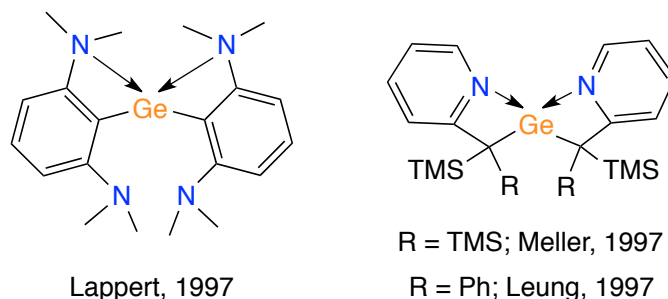


Schéma 11 : Germylènes homoleptiques stabilisés par la coordination d'un azote.

On observe des différences structurales, notamment sur les distances de liaison Ge-N. Dans le cas des N-hétérocycles, les azotes sont liés au germanium par deux liaisons  $\sigma$  et la distance Ge-N est d'environ 1,85 Å. Or, lorsque le germylène est stabilisé par une base de Lewis intramoléculaire, les distances Ge-N sont alors plus grandes allant de 2,27 Å à 2,31 Å. Cette augmentation de la taille des liaisons Ge-N est due à la nature de la liaison (liaison dative) et à la taille du cycle. Dans le cas décrit par Jutzi *et al.* (schéma 8) présentant une donation intramoléculaire via un cycle à 5 chaînons, la distance Ge-N est de 2,09 Å.

En 1997, Richeson *et al.* ont obtenu le premier germylène présentant un ligand amidinate, une délocalisation de quatre électrons  $\pi$  entre deux atomes d'azotes séparés par un atome de carbone. Le ligand peut être synthétisé par la réaction entre un carbodiimide et un dérivé lithié<sup>[141]</sup>. L'intermédiaire ainsi généré réagit avec le  $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-dioxane}$  pour former l'amidinatogermylène correspondant (schéma 12). La délocalisation peut être observée grâce à la diffraction des rayons-X puisque la distance des deux liaisons Ge-N est similaire (1,95 Å). Cette distance Ge-N est bien plus faible que dans les cas décrits au schéma 11 du fait de la délocalisation.

Il est ensuite possible de faire varier les groupements  $R_1$  et  $R_2$  pour former une large variété de germylènes<sup>[142]</sup>. Ainsi, il est envisageable de modifier les propriétés électroniques du germylène principalement par la modification du groupement  $R_1$ . Cela peut être observé chez les guanidinogermylènes synthétisés par Jones *et al.* qui montrent qu'un groupement donneur amino enrichit le cycle et augmente la donation du germylène<sup>[143][144]</sup>. La distance de la liaison Ge-Cl le confirme passant de 2,24 Å à 2,17 Å lorsque le groupement  $R_1$  est un

tert-butyle. L'encombrement stérique du gerymlène peut aussi être modulé via différents groupements  $R_2$ <sup>[145]</sup> mais n'a pas d'influence significative sur la donation de l'amidinate.

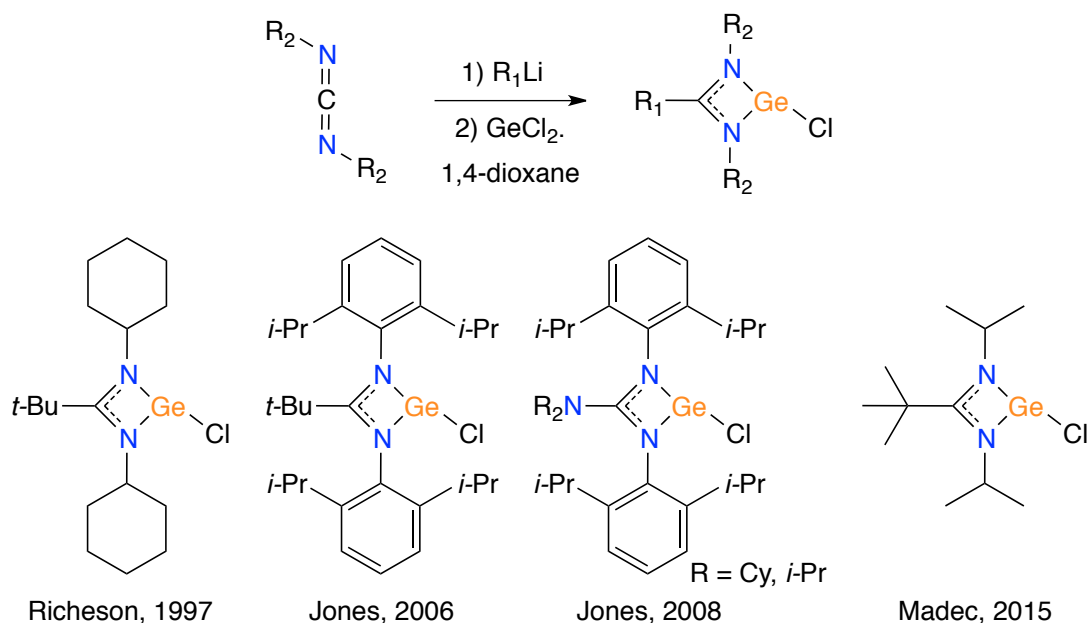


Schéma 12 : Premiers exemples d'amidinogermylènes.

Il est également possible de remplacer le chlore par substitution nucléophile sur le gerymlène<sup>[146]</sup>. Cette substitution permet de modifier les propriétés électroniques des gerymlènes. On peut ainsi obtenir une large gamme d'amidinato-germylènes<sup>[147][148][149][144]</sup>, notamment des systèmes de pinces pour la connexion de deux gerymlènes via un espaceur aryle<sup>[150]</sup> (schéma 13).

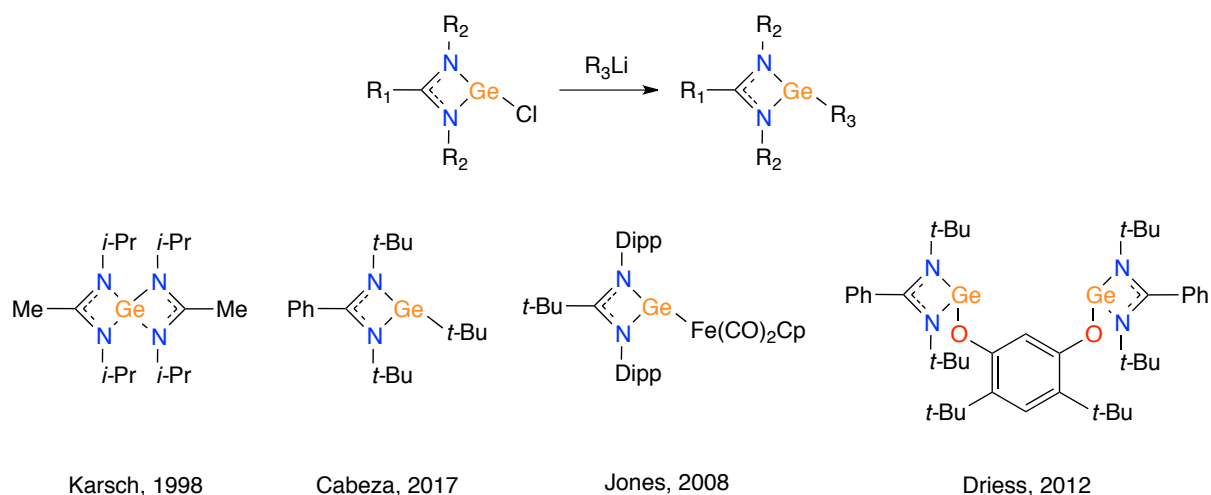


Schéma 13 : Différents amidinatogermylènes obtenus par substitution du chlore.

La stabilisation des gerymlènes par des atomes d'azote peut être étendue à des systèmes présentant une délocalisation de 6 électrons  $\pi$  au travers du ligand  $\beta$ -dicétiminate. En effet,

la même année, trois groupes ont utilisés, ce nouveau ligand pour préparer les chlorogermylènes correspondants (schéma 14)<sup>[151][152][153]</sup>. Dans ces trois exemples, les deux distances des liaisons Ge-N sont similaires et proches de 1,97 Å. Cela signifie que la délocalisation observée en solution par RMN est toujours présente à l'état solide.

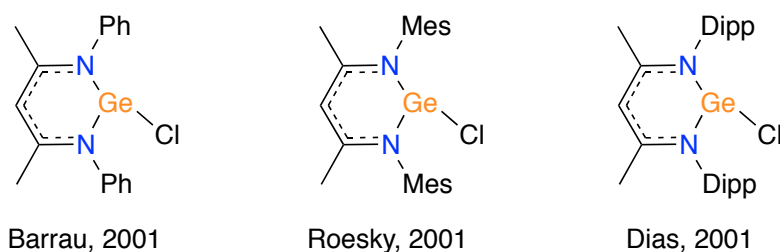


Schéma 14 : Exemples de germylènes stabilisées par le ligand β-dicétiminate.

Comme dans le cas de l'amidinate, il est ensuite possible de substituer le chlore par un autre nucléophile<sup>[154][155][156]</sup>.

Enfin, une stabilisation avec une délocalisation de 10 électrons π a aussi été obtenue par Dias *et al.* en 1997 (schéma 15)<sup>[157]</sup>. Là encore, la délocalisation s'illustre à l'état solide par des distances de liaisons Ge-N identiques de 1,94 Å. La présence du chlore permet également une fonctionnalisation conduisant à de nouveaux complexes<sup>[158][159]</sup>. Ce mode de stabilisation est celui qui a été choisi par Castel *et al.* pour synthétiser deux nouveaux germylènes qui ont servi comme précurseur pour la formation de NPs de germanium<sup>[10]</sup>.

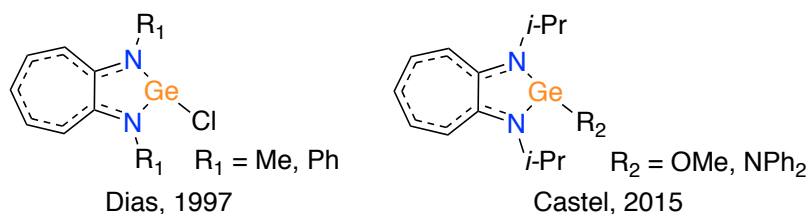


Schéma 15 : Exemples de germylènes stabilisés par le ligand aminotroponiminate.

## VII. Coordination des germylènes sur le fer

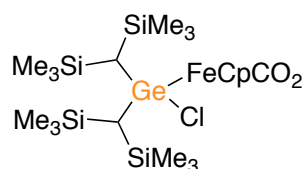
La chimie de coordination des métallylènes avec les métaux de transition a été intensément étudiée depuis les années 90, en particulier dans le cas des carbènes et des silylènes. Ces travaux permettent de comparer les propriétés de coordination des germylènes face à leurs homologues plus légers<sup>[160]</sup> et de dégager des tendances. Ainsi, on observe une décroissance de la force de la liaison métal-ligand avec l'augmentation du numéro atomique des éléments du groupe 14. Parallèlement, un travail conduit par Szilvási *et al.* compare une large gamme de germylènes aux carbènes et aux phosphines<sup>[161]</sup> et montre que les germylènes sont moins  $\sigma$ -donneurs que les carbènes mais globalement plus  $\sigma$ -donneurs que les phosphines.

Il est intéressant de signaler que le mode de stabilisation des germylènes influe sur la coordination du germylène à un centre métallique. Ainsi, lorsque la stabilisation est réalisée de manière cinétique, l'orbitale vacante du germylène reste vide, donc réactive, et le doublet non liant présente un fort caractère s. Cependant, la coordination de germylène stabilisé cinétiquement n'a été que rarement décrit dans la littérature<sup>[162][163]</sup>. Dans le cas de la stabilisation thermodynamique des germylènes, la présence d'atomes donneurs comme l'azote conduit à un remplissage partiel de l'orbitale  $\pi$  vacante du germylène, ce qui entraîne une diminution de sa réactivité, et une diminution du caractère s du doublet non liant du germylène.

Bien qu'il existe quelques exemples de complexe NHGe-métal dans la littérature<sup>[103][164]</sup>, il n'y a pas d'exemple de coordination sur le fer. Les complexes germylène-fer ont été réalisés à partir d'un germylène stabilisé par une base de Lewis et l'intégralité a été préparée à partir de deux types de précurseurs de fer :  $\text{CpFe(CO)}_x\text{R}$  et  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

### VII.1. Coordination sur le fragment $\text{CpFe(CO)}_x\text{R}$

Le premier exemple de coordination de germylènes sur le fer a été rapporté par Lappert *et al.* en 1977 à partir du dialkylgermylène synthétisé par ce même groupe une année auparavant<sup>[165]</sup>. Le produit obtenu a été caractérisé par analyse élémentaire, IR et RMN mais aucune structure RX n'a pu être obtenue (schéma 16). Le germylène effectue l'addition oxydante dans la liaison Fe-Cl formant ainsi le complexe de germanium de fer correspondant.

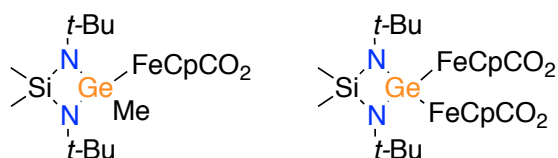


Lappert, 1977

Schéma 16 : Premier complexe germylène-fer.

Cependant, pendant une décennie les recherches se sont détournées de la complexation sur le fer pour privilégier des métaux du groupe 6, les complexes obtenus étant probablement plus simples à caractériser par diffraction RX<sup>[162][163]</sup>.

En 1993, Veith *et al.* ont réalisé la synthèse des deux nouveaux complexes de germanium de fer en utilisant un N-hétérocycle silylé à 4 chaînons, toujours par addition oxydante sur les précurseurs de fer,  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  ou  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ . Les complexes ont pu être cristallisés et les distances de liaison Ge-Fe sont respectivement de 2,39 Å et 2,49 Å (schéma 19)<sup>[166]</sup>.



Veith, 1993

Schéma 17 : Complexes bis-aminogermylène sur le  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  ou le  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ .

Toujours au début des années 90, on retrouve la présence de complexes germylène-fer dans les travaux de Ogino *et al.*<sup>[167]</sup>. L'irradiation du complexe de fer entraîne la perte d'un carbonyle suivi d'une réorganisation comme décrit par Pannell *et al.* (schéma 18)<sup>[168]</sup>. Dans le cas décrit par Ogino, l'usage d'un méthoxyle permet de stabiliser le germylène généré intermédiairement. Cela est confirmé par l'analyse IR qui montre une forte rétrodonation du fer vers le germylène.

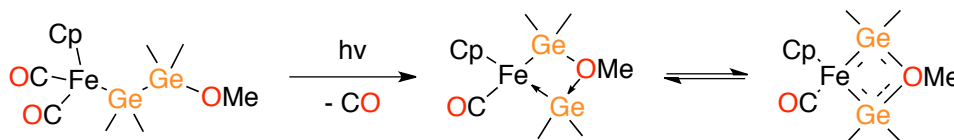


Schéma 18 : Formation d'un complexe fer-germylène stabilisé intramoléculairement par la présence d'un méthoxyle.

Les diarylgermanes peuvent aussi coordonner un précurseur de fer sous irradiation générant l'élimination réductrice du dihydrogène formant ainsi un complexe germylène-fer. La complexation présente une configuration électronique originale<sup>[169]</sup>. En effet, Tobita *et al.*

montrent que si les groupement aryles sont suffisamment encombrants alors le germylène pontant se présente dans un état triplet (schéma 19). A l'inverse, si l'encombrement est plus faible le germylène majoritairement formé est dans un état singulet.

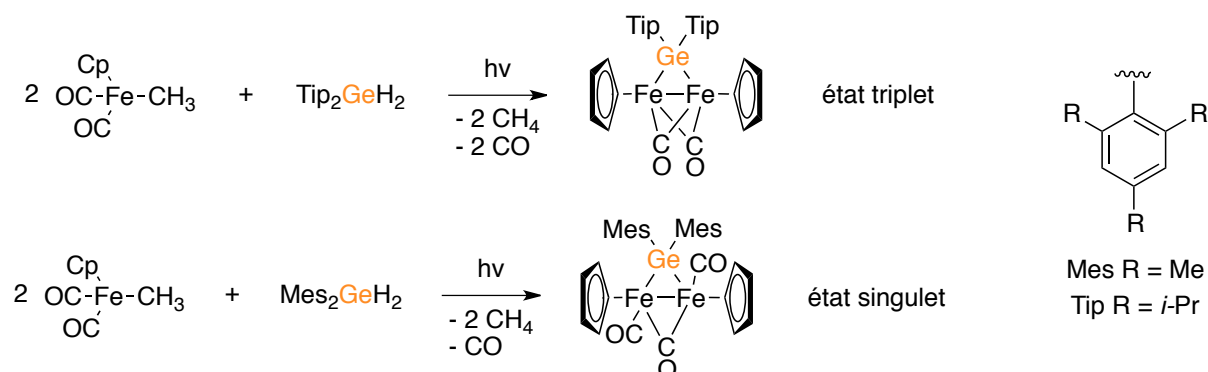


Schéma 19 : Germylène coordonné au fer dans un état triplet.

Enfin, en 2017, Tobita *et al.* ont synthétisé un complexe germylène fer en utilisant un précurseur similaire où l'un des carbonyles a été remplacé par une pyridine. Grâce à la migration d'un hydrogène d'un germanium (IV) vers le fer, la réaction conduit au complexe présentant la plus petite distance Fe-Ge observée 2,18 Å<sup>[170]</sup>. Cette méthode avait été décrite par Tilley *et al.* en 2009 pour former un complexe germylène ruthénium (schéma 20)<sup>[171][172]</sup>.

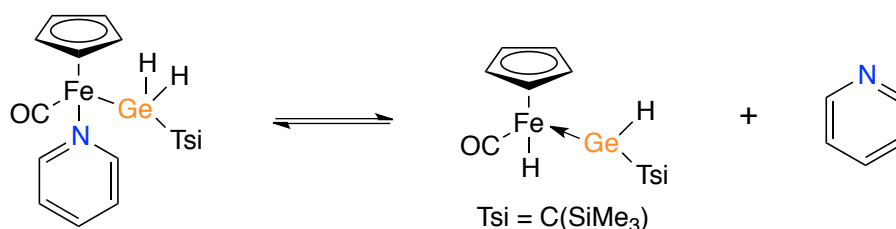
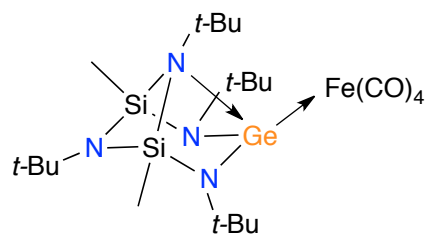


Schéma 20 : Migration d'un hydrogène en  $\alpha$  pour la formation d'un complexe germylène fer.

## VII.2. Coordination sur le fragment Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>

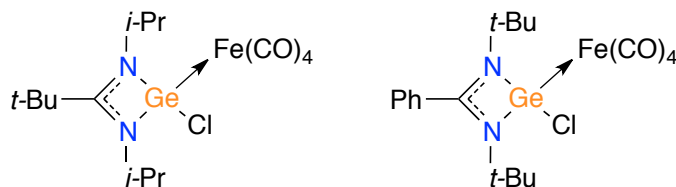
En 1990, Veith *et al.* ont décrit la coordination sur le fer carbonyle d'un germylène stabilisé à la fois par une donation des azotes en  $\alpha$  et par une liaison dative intramoléculaire. Une longueur de la liaison Fe-Ge de 2,35 Å (schéma 21)<sup>[173]</sup>.



Veith, 1989

Schéma 21 : Complexe germylène fer décrit par Veith *et al.*

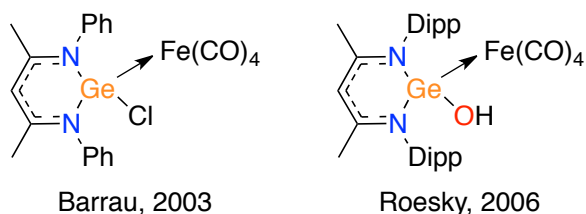
L'amidinotgermylène peut aussi jouer le rôle de ligand sur l'atome de fer comme décrit par notre groupe<sup>[142]</sup>. Les distances de liaison Fe-Ge dans les deux complexes sont quasi-identiques à 2,28 Å et les vibrations des liaisons CO-trans sont d'environ 2043 cm<sup>-1</sup> dans les deux cas (schéma 22). L'influence des groupements présents sur l'amidinate sur la donation du germylène est donc faible.



Madec, 2015

Schéma 22 : Exemples de complexes amidinatogermylène fer.

Dans le cas de complexes stabilisé par des ligands β-dicétiminate, on peut trouver deux exemples dans la littérature représentant une substitution différente par OH ou Cl sur l'atome de germanium. Dans le premier cas, la distance de liaison Fe-Ge est de 2,33 Å et la vibration de la liaison CO-trans est de 2039 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas du chlore, la distance de liaison Fe-Ge est de 2,30 Å et la vibration de la liaison CO-trans est de 2043 cm<sup>-1</sup>. On peut donc conclure que la délocalisation de quatre ou six électrons n'a pas d'influence sur la donation du germylène. Cependant, l'influence de la seconde liaison σ, ici OH ou Cl, module fortement la force de la donation du ligand (schéma 23).



Barrau, 2003

Roesky, 2006

Schéma 23 : Complexes chloro- et hydroxy-germylènes fer.



## Chapitre I : Introduction bibliographique

La réaction du potassium sur le chlorogermylène entraîne la formation d'une liaison simple Ge-Ge qui est considérablement plus longue que celle des digermynes (2,57 Å vs. 2,28 Å)<sup>[145]</sup>. Le dimère de germanium(I) ainsi généré, peut être ensuite utilisé comme un ligand de coordination via le doublet d'électrons libre. Roesky<sup>[174]</sup> et Leung<sup>[175]</sup> ont montré que la réaction avec le précurseur Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> conduit à la formation de complexes avec des liaisons Fe-Ge de 2,34 Å et 2,40 Å et des vibrations CO-trans de 2039 cm<sup>-1</sup> et de 2032 cm<sup>-1</sup> (schéma 24).

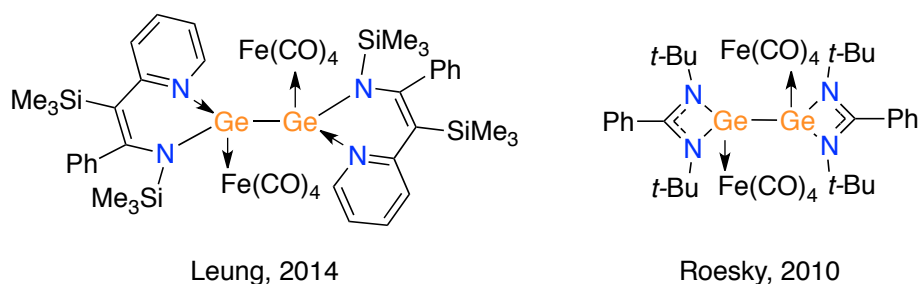


Schéma 24 : Complexes de fer-germanium(I).

Les germylènes stabilisés intermoléculairement via une base de Lewis ont été fortement étudiés au cours des dernières années. Dans la plupart des cas, un NHC est utilisé comme base de Lewis. Sa forte  $\sigma$ -donation vers le germylène renforce la densité électronique de ce dernier facilitant ainsi sa coordination. Les structures RX donnent des distances de liaisons Fe-Ge d'environ 2,30 Å pour les complexes décrits par notre groupe avec des vibrations CO-trans proche de 2038 cm<sup>-1</sup><sup>[142]</sup>. Celui obtenu par Scheschkewitz *et al.* présente une longueur Fe-Ge de 2,37 Å et une vibration CO-trans de 2018 cm<sup>-1</sup><sup>[176]</sup> (schéma 25). Là encore, l'influence des groupements présents sur le germylène est importante sur la donation du ligand, les halogènes fortement électro-négatifs diminuant ainsi la donation du germylène.

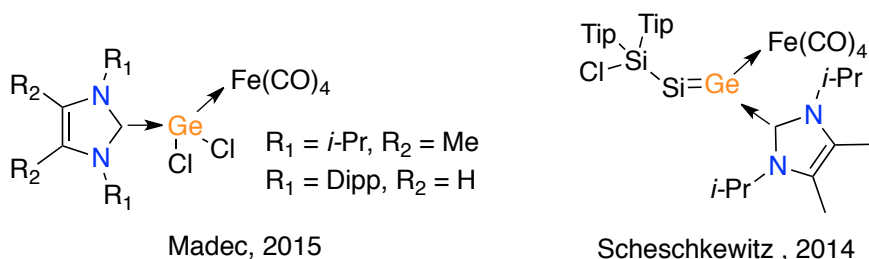


Schéma 25 : Complexes germylène de fer stabilisé par une base de Lewis externe d'un NHC.

En 2015, Inoue *et al.* ont démontré la coordination du fer tétracarboxyle par un germylène diamine acyclique<sup>[177]</sup>. Le complexe obtenu présente une liaison Fe-Ge de 2,30 Å (schéma 24).

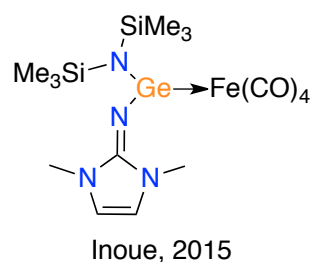


Schéma 26 : Complexe imidazolin-2-iminatogermylène de fer.

En utilisant des groupements alcoyles stériquement importants et pouvant stabiliser le germylène, Barrau *et al.* ont obtenu<sup>[178]</sup> le complexe germylène-fer carbonyle (schéma 27). Dans ce cas, ce n'est pas le précurseur  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  qui est utilisé mais  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  qui est activé par irradiation UV. Une décennie plus tard, Nechaev *et al.* décrivent un complexe dialcoxygermylène fer présentant une stabilisation par deux bases de Lewis intramoléculaires<sup>[179]</sup>. La synthèse n'utilise pas d'irradiation comme précédemment mais le précurseur  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  et la  $\sigma$ -donation du produit final est caractérisée par IR avec une vibration  $\nu(\text{CO}) = 2026 \text{ cm}^{-1}$ .

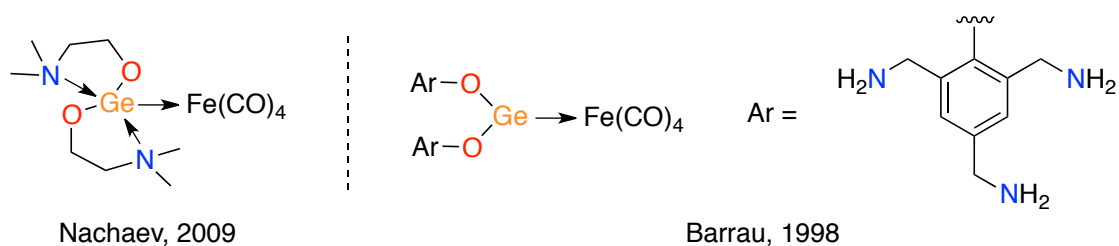


Schéma 27 : Complexes de Bis-alcoxygermylène de fer.

Enfin, il est intéressant de s'arrêter sur un dernier exemple montrant qu'il est possible de lier deux germylènes identiques par un espaceur permettant ainsi de constituer un système pince lié à un atome de fer. Ce type de ligand pince a été développé par Driess *et al.* avec un espaceur pyridine ce qui offre un troisième site de coordination<sup>[180]</sup>. Ils décrivent alors la possibilité de complexer un précurseur de fer(II),  $\text{FeCl}_2$ , puis sous pression de CO obtenir le complexe fer carbonyle dans lequel la distance de la liaison Fe-Ge est de 2,20 Å (schéma 28).

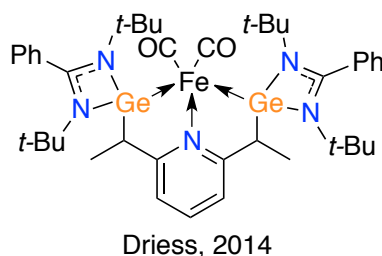


Schéma 28 : Coordination par un système pince bis-germylène sur le fer.

## VIII. Conclusion

Après une présentation générale sur la synthèse et la stabilisation de NPs en solution, nous nous sommes focalisés sur l'une des approches synthétiques pour former des matériaux binaires : la thermolyse de précurseurs mono-sources c'est-à-dire d'un composé incorporant les deux éléments du matériau. Si cette méthode peut apparaître formellement comme une méthode simple et directe pour préparer des nano-objets de composition contrôlée, l'analyse de la littérature montre que la réalité est beaucoup plus contrastée. En effet, la conservation de la stœchiométrie des précurseurs dans les NPs finales n'est obtenue que dans le cas d'alliages de métaux de transition. Dans les autres cas (composés à base d'un élément de transition et d'un élément des groupes principaux comme Ge, P, S, Se...), un tel résultat n'est obtenu que rarement (FeP) et grâce à l'utilisation de ligands et de substituants labiles, c'est-à-dire à partir de précurseurs conçus dans cet objectif. Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes attachés à décrire les résultats de la littérature sur les tentatives d'association du fer et du germanium que ce soit dans le domaine des NPs ou dans la chimie moléculaire. Ce panorama bibliographique montre que si on peut trouver des exemples de complexes organométalliques associant fer et germanium, la chimie du couple fer-germanium est une chimie complexe qui reste peu étudiée. C'est dans cette problématique que s'inscrivent ces travaux de thèse associant chimie moléculaire et chimie des nano-objets afin de d'évoluer vers des synthèses maîtrisées de NPs de germaniure de fer aux caractéristiques morphologiques, structurales et aux propriétés physiques contrôlées.

## IX. Bibliographie

- [1] S. Muhlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Boni, *Science* **2009**, *323*, 915–919.
- [2] F. Jonietz, S. Muhlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Munzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Boni, R. A. Duine, et al., *Science* **2010**, *330*, 1648–1651.
- [3] A. Hirohata, K. Takanashi, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2014**, *47*, 193001.
- [4] C. Jin, Z.-A. Li, A. Kovács, J. Caron, F. Zheng, F. N. Rybakov, N. S. Kiselev, H. Du, S. Blügel, M. Tian, et al., *Nature Communications* **2017**, *8*, 15569.
- [5] N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature Nanotechnology* **2013**, *8*, 899–911.
- [6] H. Du, R. Che, L. Kong, X. Zhao, C. Jin, C. Wang, J. Yang, W. Ning, R. Li, C. Jin, et al., *Nature Communications* **2015**, *6*, DOI 10.1038/ncomms9504.
- [7] M. S. Yuan, H. L. Glass, L. R. Adkins, *Applied Physics Letters* **1988**, *53*, 340–341.
- [8] J. Q. Hu, Q. Li, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1216–1219.
- [9] M. A. Malik, M. M. Zulu, P. O'Brien, (the late) Gareth Wakefield, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 1885–1888.
- [10] D. Matioszek, W.-S. Ojo, A. Cornejo, N. Katir, M. El Ezzi, M. Le Troedec, H. Martinez, H. Gornitzka, A. Castel, C. Nayral, et al., *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 7242–7250.
- [11] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, *33*, 71–79.
- [12] C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerweg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 3374.
- [13] A. Bordet, L.-M. Lacroix, P.-F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 15894–15898.
- [14] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 14571–14574.
- [15] F. Dumestre, *Science* **2004**, *303*, 821–823.
- [16] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 549–557.
- [17] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [18] J. Polte, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.

- [19] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [20] V. K. L. Mer, *Industrial & Engineering Chemistry* **1952**, *44*, 1270–1277.
- [21] H. Zheng, R. K. Smith, Y. -w. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A. P. Alivisatos, *Science* **2009**, *324*, 1309–1312.
- [22] M. Niederberger, H. Cölfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271–3287.
- [23] N. Liakakos, C. Achkar, B. Cormary, J. Harmel, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, M. Respaud, K. Soulantica, T. Blon, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9665–9677.
- [24] W. Z. Ostwald, *Physical Chemistry*, **1900**, *34*, 495.
- [25] W. Zhang, F. Shen, R. Hong, *Particuology* **2011**, *9*, 179–186.
- [26] M. A. Watzky, R. G. Finke, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 3083–3095.
- [27] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 139–150.
- [28] M. Ocaña, R. Rodriguez-Clemente, C. J. Serna, *Advanced Materials* **1995**, *7*, 212–216.
- [29] Fine particles: synthesis, characterisation and mechanism of growth. Marcel Dekkar, New York **2000**.
- [30] E. J. W. Verwey, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1947**, *51*, 631–636.
- [31] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9090–9101.
- [32] G. Mountrichas, S. Pispas, E. I. Kamitsos, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 22754–22759.
- [33] A. Mohammed Fayaz, K. Balaji, P. T. Kalaichelvan, R. Venkatesan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, *74*, 123–126.
- [34] T. Gutel, J. Garcia-Antön, K. Pelzer, K. Philippot, C. C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret, J.-M. Basset, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3290.
- [35] D. A. Fleming, M. E. Williams, *Langmuir* **2004**, *20*, 3021–3023.
- [36] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2007**, *23*, 5740–5745.
- [37] D. Maity, S.-G. Choo, J. Yi, J. Ding, J. M. Xue, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, 1256–1259.
- [38] P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 28–45.
- [39] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove,

*Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7584–7593.

[40] S. Jansat, D. Picurelli, K. Pelzer, K. Philippot, M. Gómez, G. Muller, P. Lecante, B. Chaudret, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 115–122.

[41] F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M.-J. Casanove, B. Chaudret, *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 703–712.

[42] J. García-Antón, M. R. Axet, S. Jansat, K. Philippot, B. Chaudret, T. Pery, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2074–2078.

[43] P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 12080–12084.

[44] Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta, S. Gao, *Applied Surface Science* **2005**, *241*, 218–222.

[45] D. A. J. Herman, S. Cheong, A. J. McGrath, B. F. P. McVey, M. Lein, R. D. Tilley, **2012**, *5*.

[46] L. A. Gugliotti, D. L. Feldheim, B. E. Eaton, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17814–17818.

[47] R. M. de Silva, V. Palshin, F. R. Fronczek, J. Hormes, C. S. S. R. Kumar, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10320–10328.

[48] A. N. Gleizes, *Chemical Vapor Deposition* **2000**, *6*, 155–173.

[49] M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 4417–4446.

[50] J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 4141–4143.

[51] T. Trindade, P. O'Brien, X. Zhang, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 523–530.

[52] T. Trindade, P. O'Brien, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 161–163.

[53] B. Li, H. Zhang, L. Huynh, C. Diverchy, S. Hermans, M. Devillers, E. V. Dikarev, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 6152–6158.

[54] R. Raja, S. Hermans, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, S. Bromley, J. M. Thomas, *Chemical Communications* **1999**, 1571–1572.

[55] X. Chen, Z. Wang, X. Wang, J. Wan, J. Liu, Y. Qian, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 951–954.

[56] A. K. Dutta, S. K. Maji, D. N. Srivastava, A. Mondal, P. Biswas, P. Paul, B. Adhikary, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 1919–1927.

[57] M. D. Khan, M. Aamir, M. Sohail, M. Sher, J. Akhtar, M. A. Malik, N. Revaprasadu, *Solar Energy* **2018**, *169*, 526–534.

[58] K.-M. Chi, S.-H. Liu, S.-H. Chien, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2028–2032.

- [59] A. D. Russell, G. R. Whittell, M. F. Haddow, I. Manners, *Organometallics* **2014**, *33*, 5349–5357.
- [60] C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Lieber, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11498–11499.
- [61] W. Han, M. Gao, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 1023–1030.
- [62] Z. Li, J. Sui, X. Li, W. Cai, *Langmuir* **2011**, *27*, 2258–2264.
- [63] G. Bendt, R. Schiwon, S. Salamon, J. Landers, U. Hagemann, C. Limberg, H. Wende, S. Schulz, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 7542–7549.
- [64] K. O. Abdulwahab, M. A. Malik, P. O'Brien, G. A. Timco, F. Tuna, C. A. Muryn, R. E. P. Winpenny, R. A. D. Patrick, V. S. Coker, E. Arenholz, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 999–1013.
- [65] C. M. Lukehart, S. B. Milne, S. R. Stock, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 903–908.
- [66] A. T. Kelly, I. Rusakova, T. Ould-Ely, C. Hofmann, A. Lüttge, K. H. Whitmire, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2920–2925.
- [67] C. Hunger, W.-S. Ojo, S. Bauer, S. Xu, M. Zabel, B. Chaudret, L.-M. Lacroix, M. Scheer, C. Nayral, F. Delpéch, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 11788.
- [68] A. L. Abdelhady, M. A. Malik, P. O'Brien, F. Tuna, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2253–2259.
- [69] P. V. Vanitha, P. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 17256–17257.
- [70] A. Y. Shah, G. Kedarnath, A. Tyagi, C. A. Betty, V. K. Jain, B. Vishwanadh, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 4598–4604.
- [71] J. Sampaio, V. Cros, S. Rohart, A. Thiaville, A. Fert, *Nature Nanotechnology* **2013**, *8*, 839–844.
- [72] H. Du, W. Ning, M. Tian, Y. Zhang, *EPL (Europhysics Letters)* **2013**, *101*, 37001.
- [73] M. Beg, R. Carey, W. Wang, D. Cortés-Ortuño, M. Vousden, M.-A. Bisotti, M. Albert, D. Chernyshenko, O. Hovorka, R. L. Stamps, et al., *Scientific Reports* **2015**, *5*, DOI 10.1038/srep17137.
- [74] S. X. Huang, C. L. Chien, *Physical Review Letters* **2012**, *108*, DOI 10.1103/PhysRevLett.108.267201.
- [75] T. Nie, X. Kou, J. Tang, Y. Fan, M. Lang, L.-T. Chang, C.-P. Chu, L. He, S.-W. Lee, F. Xiu, et al., *Nanotechnology* **2014**, *25*, 505702.

- [76] M. Belmeguenai, D. Berling, G. Garreau, S. M. Chérif, D. Faurie, W. Seiler, P. Moch, *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 07D502.
- [77] G. P. Felchert, J. D. Jorgensent, R. Wapplingi, **n.d.**, 11.
- [78] H. Wilhelm, M. Baenitz, M. Schmidt, U. K. Rößler, A. A. Leonov, A. N. Bogdanov, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, DOI 10.1103/PhysRevLett.107.127203.
- [79] M. Uchida, N. Nagaosa, J. P. He, Y. Kaneko, S. Iguchi, Y. Matsui, Y. Tokura, *Physical Review B* **2008**, *77*, DOI 10.1103/PhysRevB.77.184402.
- [80] J. Bernhard, B. Lebech, O. Beckman, *Journal of Physics F: Metal Physics* **1984**, *14*, 2379–2393.
- [81] X. Zhao, C. Jin, C. Wang, H. Du, J. Zang, M. Tian, R. Che, Y. Zhang, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2016**, *113*, 4918–4923.
- [82] X. Wang, C. Dong, M. Lou, W. Dong, X. Yuan, Y. Tang, F. Huang, *Journal of Power Sources* **2017**, *360*, 124–128.
- [83] H. Yoon, A. T. Lee, E.-A. Choi, K. Seo, N. Bagkar, J. Cho, Y. Jo, K. J. Chang, B. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17447–17451.
- [84] M. J. Stolt, Z.-A. Li, B. Phillips, D. Song, N. Mathur, R. E. Dunin-Borkowski, S. Jin, *Nano Letters* **2017**, *17*, 508–514.
- [85] H. Yoon, T. Kang, J. M. Lee, S. Kim, K. Seo, J. Kim, W. I. Park, B. Kim, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 956–960.
- [86] D. D. Vaughn, D. Sun, J. A. Moyer, A. J. Biacchi, R. Misra, P. Schiffer, R. E. Schaak, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 4396–4401.
- [87] B. Malaman, J. Steinmetz, B. Roques, *Journal of the Less Common Metals* **1980**, *75*, 155–176.
- [88] H. Gerung, S. D. Bunge, T. J. Boyle, C. J. Brinker, S. M. Han, *Chemical Communications* **2005**, 1914.
- [89] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [90] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361–363.
- [91] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [92] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angewandte Chemie*



*International Edition* **2010**, *49*, 7786–7789.

- [93] N. Kuhn, A. Alsheikh, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 829–857.
- [94] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [95] W. P. Neumann, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 311–334.
- [96] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39–92.
- [97] G. Trinquier, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 2130–2137.
- [98] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [99] W. Kutzelnigg, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 272–295.
- [100] L. Visscher, K. G. Dyall, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1997**, *67*, 207–224.
- [101] J. P. Desclaux, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1973**, *12*, 311–406.
- [102] N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *210*, 251–277.
- [103] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1485–1488.
- [104] W. P. Neumann, M. Schriewer, *Tetrahedron Letters*, **1980**, *21*, 3273 - 3276.
- [105] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 897-901.
- [106] S. Collins, S. Murakami, J. T. Snow, S. Masamune, *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, 1281–1284.
- [107] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [108] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16272–16282.
- [109] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 6490–6494.
- [110] N. Del Rio, M. Lopez-Reyes, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, D. Lutters, T. Müller, T. Kato, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 1365–1370.
- [111] K. L. Bobbin, P. P. Gaspar', *Organometallics*, **1991**, *10*, 2772-2777.
- [112] J. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 283–319.
- [113] L. Li, T. Fukawa, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 361–365.
- [114] N. Tokitoh, T. Matsumoto, R. Okazaki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1999**, *72*, 1665–1684.

- [115] P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, *10*, 1647–1648.
- [116] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *ChemInform* **2010**, *30*, 263–264.
- [117] D. Goldberg, A. Harris, *J.C.S Chem. Comm.*, **1976**, 261.
- [118] N. Tokitoh, K. Manmaru, R. Okazaki, *Organometallics* **1994**, *13*, 167–171.
- [119] K. Kishikawa, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chemistry Letters* **1998**, *27*, 239–240.
- [120] G. H. Spikes, Y. Peng, J. C. Fettinger, P. P. Power, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1005–1010.
- [121] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 741–746.
- [122] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920–1925.
- [123] A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chemische Berichte* **1985**, *118*, 2020–2029.
- [124] H. Schmidt, S. Keitemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, W. W. Schoeller, P. Jutzi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2149–2151.
- [125] C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2827–2834.
- [126] W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1319–1341.
- [127] P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2001**, *20*, 42–46.
- [128] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, G. Müller, **n.d.**, 9.
- [129] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 895–896.
- [130] M. Veith, M. Grosser, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1982**, *37*, 1375–1381.
- [131] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chemische Berichte* **1989**, *122*, 245–252.
- [132] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chemistry - An Asian Journal* **2012**, *7*, 2145–2150.
- [133] H. Arii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 6738–6741.
- [134] C. S. Weinert, A. E. Fenwick, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Dalton Transactions* **2003**, 532–539.
- [135] C. S. Weinert, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Journal of the Chemical Society, Dalton*

*Transactions* **2002**, 2948–2950.

[136] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 1541–1542.

[137] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3094–3099.

[138] C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Comm.*, **1997**, 1141.

[139] W.-P. Leung, W.-H. Kwok, L.-H. Weng, L. T. C. Law, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4301–4306.

[140] G. Ossig, A. Meller, C. Brönneke, O. Müller, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1997**, *16*, 2116–2120.

[141] S. R. Foley, C. Bensimon, D. S. Richeson, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 10359–10363.

[142] M. El Ezzi, T.-G. Kocsor, F. D'Accriscio, D. Madec, S. Mallet-Ladeira, A. Castel, *Organometallics* **2015**, *34*, 571–576.

[143] T. Chlupatý, A. Růžička, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *314*, 103–113.

[144] C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Transactions* **2008**, 2871.

[145] S. P. Green, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, A. Stasch, *Chemical Communications* **2006**, 3978.

[146] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics* **2015**, *34*, 5479–5484.

[147] H. H. Karsch, P. A. Schlüter, M. Reisky, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *1998*, 433–436.

[148] D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudié, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 11716–11721.

[149] H.-X. Yeong, S.-H. Zhang, H.-W. Xi, J.-D. Guo, K. H. Lim, S. Nagase, C.-W. So, *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18*, 2685–2691.

[150] A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11478–11482.

[151] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190–1194.

[152] A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 1000–1005.

[153] A. Akkari, J. J. Byrne, I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Journal of*

*Organometallic Chemistry* **2001**, 9.

[154] W.-P. Leung, C.-W. So, K.-H. Chong, K.-W. Kan, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2006**, 25, 2851–2858.

[155] I. Saur, S. Garcia Alonso, J. Barrau, *Applied Organometallic Chemistry* **2005**, 19, 414–428.

[156] I. Saur, S. Garcia Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics* **2005**, 24, 2988–2996.

[157] H. V. R. Dias, Z. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 4650–4655.

[158] R. K. Siwatch, S. Kundu, D. Kumar, S. Nagendran, *Organometallics* **2011**, 30, 1998–2005.

[159] A. E. Ayers, D. S. Marynick, H. V. R. Dias, *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, 4147–4151.

[160] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801–5809.

[161] Z. Benedek, T. Szilvási, *Organometallics* **2017**, 36, 1591–1600.

[162] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Ahbala, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 328, 123–132.

[163] P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 299, 19–27.

[164] A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2007**, 26, 1972–1980.

[165] M. Lappert, T. Miles, P. Power, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1977**, 458.

[166] M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Organometallics* **1993**, 12, 1914–1920.

[167] J. R. Koe, H. Tobita, T. Suzuki, H. Ogino, *Organometallics* **1992**, 11, 150–154.

[168] K. H. Pannell, S. Sharma, *Organometallics* **1991**, 10, 1655–1656.

[169] B. A. S. Mohamed, M. Kikuchi, H. Hashimoto, K. Ueno, H. Tobita, H. Ogino, *Chemistry Letters* **2004**, 33, 112–113.

[170] T. P. Dhungana, H. Hashimoto, H. Tobita, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 8167–8179.

[171] P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics* **2009**, 28, 5082–5089.

[172] M. E. Fasulo, T. D. Tilley, *Chemical Communications* **2012**, 48, 7690.

[173] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, 29, 216–218.

[174] S. S. Sen, D. Kratzert, D. Stern, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49,

5786–5788.

[175] W.-P. Leung, W.-K. Chiu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2014**, *33*, 225–230.

[176] A. Jana, M. Majumdar, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5175–5181.

[177] T. Ochiai, D. Franz, X.-N. Wu, S. Inoue, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 10952–10956.

[178] J. Barrau, G. Rima, T. El Amraoui, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *570*, 163–174.

[179] I. A. Portnyagin, M. S. Nechaev, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 3149–3153.

[180] D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics* **2014**, *33*, 6885–6897.





## **Chapitre II : Mono- et Bis- coordination du fer par des systèmes amidinato- germylènes et / ou silylènes.**





<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>81</b>
<b>II. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS MONO-GERMYLENE FER CARBONYLE</b>	<b>82</b>
II.1. SYNTHÈSE DU CHLOROGERMYLENE FER CARBONYLE	82
II.2. COMPLEXE METHOXYGERMYLENE FER	84
II.3. TENTATIVE DE SYNTHÈSE DE L'HYDRIDO-GERMYLENE	85
II.4. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE FER CARBONYLE	86
<b>III. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS BIS-GERMYLENES FER CARBONYLE</b>	<b>92</b>
III.1. SYNTHÈSE DU BIS-CHLOROGERMYLENE FER CARBONYLE	93
III.2. TENTATIVE DE SYNTHÈSE DU BIS-[BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE] FER CARBONYLE	96
III.3. SYNTHÈSE DU BIS-GERMYLENE ASYMETRIQUE FER CARBONYLE	97
<b>IV. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS BIS-METALLYLENES FER CARBONYLE</b>	<b>101</b>
IV.1. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE-CHLOROSTANNYLENE FER CARBONYLE	103
IV.2. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOGERMYLENE, CHLOROSILYLENE FER CARBONYLE	105
<b>V. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS MONO ET BIS-SILYLENES FER CARBONYLE</b>	<b>110</b>
V.1. SYNTHÈSE DU CHLOROSILYLENE FER CARBONYLE	112
V.2. SYNTHÈSE DU BIS(TRIMETHYLSILYL)AMINOSILYLENE FER CARBONYLE	114
V.3. SYNTHÈSE DU BIS-CHLOROSILYLENE FER CARBONYLE	116
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>119</b>
<b>VII. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>121</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>135</b>



## I. Introduction

Dans le but de synthétiser de futurs précurseurs de nanoparticules fer-germanium, nous avons cherché à obtenir des complexes organométalliques germylène-fer. Ces derniers adopteront une architecture spécifique permettant à la fois la modification des substituants du germylène et aussi une modification de la stœchiométrie.

Parmi les différentes méthodes de stabilisation des germylènes exposés dans le chapitre précédent, nous avons choisi une stabilisation par un système  $\pi$  à 4 électrons d'un système amidinate. Ce ligand est déjà largement utilisé comme ligand sur la quasi-totalité des métaux de transition <sup>[1]</sup>. Le choix des groupements portés par les azotes ainsi que par le carbone central de l'amidinate est déterminant pour établir la stabilité des futurs complexes. En effet, la famille de complexes que nous allons expliciter au travers de ce chapitre nécessite une stabilité suffisante pour permettre la synthèse à l'échelle du gramme et un temps de stockage de l'ordre de la semaine. Cependant, une trop forte stabilisation entraînerait une température de thermolyse trop élevée et donc des conditions de synthèse de nanoparticules moins douces que celles offertes par l'usage du germylène.

L'amidinate choisi porte des groupements isopropyles sur les azotes, ainsi l'encombrement stérique engendré sera limité (stabilisation cinétique), et un groupement tert-butyle sur le carbone central ne conférant qu'une donation inductive faible à l'amidinate (stabilisation thermodynamique).

Ce type d'architecture n'a pour l'instant été utilisé que sur les germylènes. Les différents tests que nous avons pu mener sur les analogues silylènes et stannylènes présentant cette même architecture n'ont pas permis d'obtenir un produit stable. Il semble que pour ces dérivés un plus grand encombrement stérique soit nécessaire ainsi qu'une plus forte donation électronique. Cela confirme que le ratio stabilité/instabilité de l'architecture choisie est intéressant pour ce système.

## II. Synthèse des précurseurs mono-germylène fer carbonyle

### II.1. Synthèse du chlorogermylène fer carbonyle

Au sein du laboratoire, une synthèse d'amidinato-chlorogermylènes a été développée à partir de la condensation d'un organolithien sur le diisopropylcarbodiimide, puis transmétallation du lithien intermédiaire<sup>[2]</sup> par le  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ <sup>[3]</sup> (schéma 29).

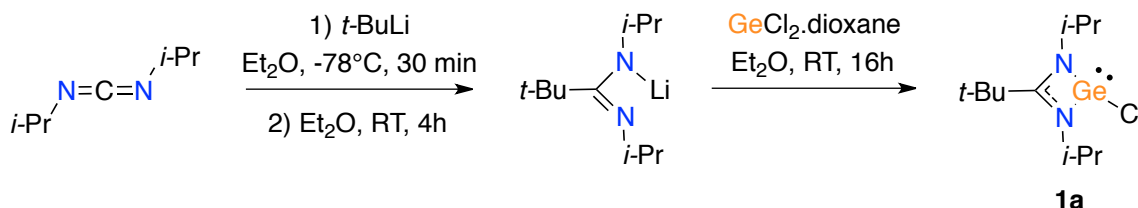


Schéma 29 : Synthèse de l'amidinato-chlorogermylène **1a**.

Parmi les différents précurseurs métalliques qui peuvent être employés afin de synthétiser des complexes fer-métallylène, l'un des précurseurs généralement utilisé est le nonacarbonyl-difer  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>[4][5]</sup>. Ainsi, à partir de ce précurseur, il a été décrit dans le laboratoire la préparation du complexe de fer **2a** à partir du germyle **1a** (schéma 30).

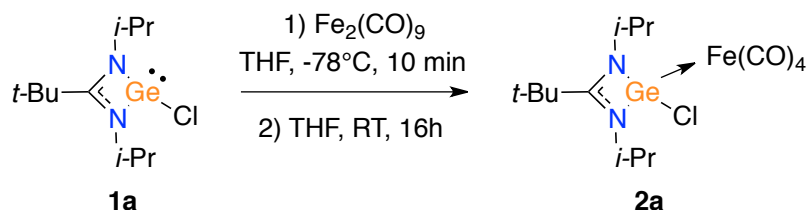


Schéma 30 : Complexation du chlorogermylène par le  $\text{Fe}_2\text{CO}_9$ .

La formation du complexe **2a** est quantitative et après purification, celui-ci est isolé avec un rendement de 77%. La formation de **2a**, décrite à l'échelle de la centaine de milligrammes, est parfaitement extensible à l'échelle du gramme, ce qui est une condition nécessaire pour une utilisation de ce complexe comme précurseur de nanoparticules. La caractérisation par RMN du proton du ligand et de son complexe permet de mettre en évidence les modifications engendrées sur la densité électronique liées à la complexation du germanium par le fer. Dans le tableau 3 sont présentés les déplacements chimiques de **1a** et **2a** :

(en ppm)	$\text{CHMe}_2$	$\text{CHMe}_2$	$\text{CMe}_3$	$\text{CHMe}_2$
<b>1a</b>	1,20	1,24	1,40	4,32
<b>2a</b>	1,37	1,39	1,50	4,49

Tableau 3 : Comparaison des déplacements chimiques des protons de **1a** et **2a**.

Un décalage vers les champs faibles des protons portés par les groupements isopropyles et tert-butyles du complexe **2a** est observé par rapport au ligand chlorogermylène (tableau 3). En effet, la donation du germanium (II) vers le centre métallique diminue la densité électronique autour de ce dernier. Par conséquent, l'amidinate cherchant à compenser ce déséquilibre renforce sa donation, ce qui diminue la présence des électrons autour des groupements alkyles.

A partir de solutions concentrées proches de la saturation à  $-26^{\circ}\text{C}$ , des cristaux de **1a** et **2a** ont été isolés, respectivement dans l'éther diéthylique et dans le dichlorométhane, et analysés par diffraction des rayons-X (figure 18).

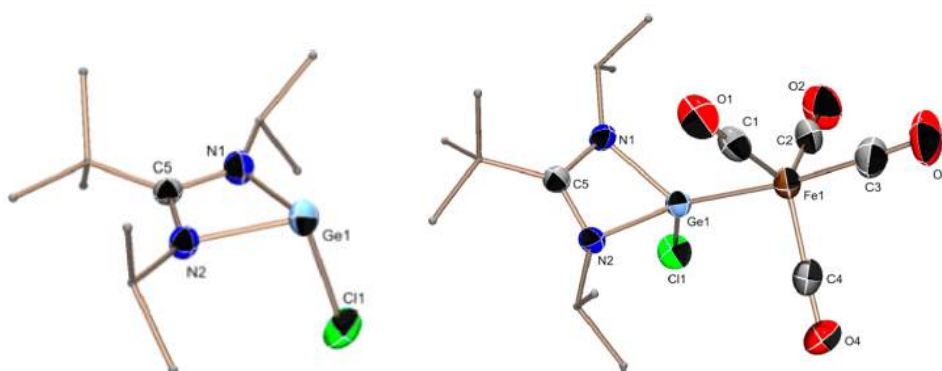


Figure 18 : Structures RX du ligand **1a** (gauche) et du complexe **2a** (droite). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **1a** (en Å): Ge1–N1 1.976(2); Ge1–N2 1.987(3); Ge1–Cl1 2.272(1); C5–N1 1.338(3); C5–N2 1.338(3) et angles (deg) : N1–Ge1–N2 65.36(9); N1–C5–N2 106.22(18); N2–Ge1–Cl1 97.82(11). Distances du complexe **2a** (en Å): Ge1–N1 1.927(2); Ge1–N2 1.928(2); Ge1–Fe1 2.283(1); C5–N1 1.337(3); C5–N2 1.345(3); Ge1–Cl 2.182(1) et angles (deg) : N1–Ge1–N2 67.57(1); N1–C5–N2 106.19(2); Ge1–Fe1–C3 173.26(1).

Le complexe **2a** présente autour de l'atome de fer une géométrie trigonale bipyramidale présentant trois carbonyles axiaux et un équatorial en anti- du germyle avec une légère déformation de l'angle Ge1-Fe1-C3 à  $173,26^{\circ}$  au lieu de  $180^{\circ}$ . L'atome de germanium adopte quant à lui une géométrie tétraédrique déformée avec les deux atomes d'azote du ligand amidinato, l'atome de chlore et le fragment  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Nous observons que la distance moyenne Ge-N est plus courte sur le complexe **2a** que sur le chlorogermyle **1a** (respectivement 1,927 Å vs. 1,981 Å). La liaison Ge-Cl est également plus courte sur le complexe **2a** (2,182 Å vs. 2,272 Å). Le renforcement des liaisons Ge-N et Ge-Cl peut s'expliquer par la diminution de la densité électronique autour de l'atome de germanium liée à la  $\sigma$ -donation, confirmant les observations faites par RMN du proton.

## II.2. Complexe méthoxygermylène fer

La synthèse de nanoparticules de germanium utilisant comme précurseurs des germylènes a déjà été étudiée dans le groupe. En utilisant les possibilités de substitution nucléophile de l'atome de chlore sur des systèmes aminotroponimines, les synthèses ont pu être effectuées à partir de différents précurseurs<sup>[6]</sup> (schéma 31).

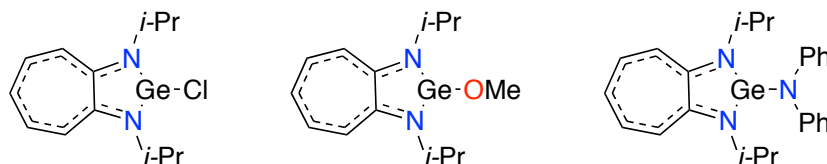


Schéma 31 : Précurseurs aminotroponimines pour la synthèse de nanoparticules de germanium.

Ici, nous avons cherché à synthétiser le dérivé méthoxylé correspondant du complexe **2a**. Ce complexe ayant été synthétisé précédemment, et caractérisé entièrement à l'exception de la diffraction des rayons-X, nous souhaitons compléter sa caractérisation ainsi qu'en augmenter l'échelle de synthèse de manière à pouvoir envisager un usage comme précurseur de nanoparticules.

Le méthanolate de lithium, généré par déprotonation du méthanol (schéma 32) à partir du *n*-BuLi dans le THF conduit à la formation du complexe méthoxygermylène de fer avec un rendement de 35%. Des cristaux ont pu être obtenus à partir d'une solution saturée de pentane placée à basse température (-29°C) (figure 19).

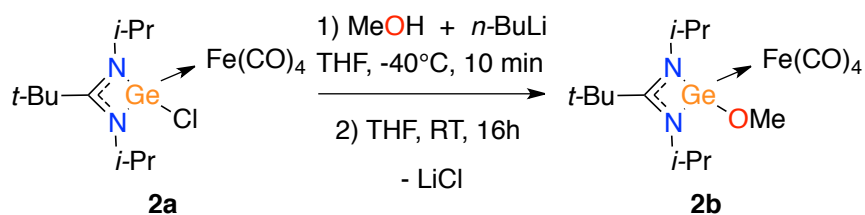


Schéma 32 : Synthèse du complexe **2b**.

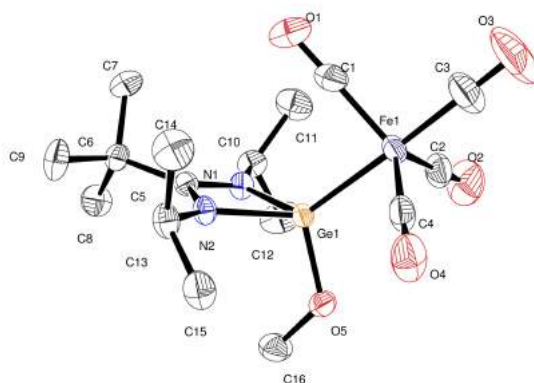


Figure 19 : Structure RX du complexe **2b**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **2b** (en Å) : Ge1-N1 = 1,9342(11); Ge1-N2 = 1,9455(12); Ge1-O5 = 1,7658(11); Fe1-Ge1 = 2,2800(4) et angles (deg) : C3-Fe1-Ge1 = 177.01(8); C5-N1-C10 = 132.34(12); N1-Ge1-N2 = 67.04(5); N1-Ge1-Fe1 = 125.03(4); N2-Ge1-Fe1 = 124.32(4).

La structure obtenue par diffraction des rayons-X montre une géométrie trigonale bipyramidale similaire au complexe **2a**. L'angle Ge1-Fe1-C3 est de 177,01°, plus proche d'une position anti- parfaite, que le complexe **2a** (173,26°). Les distances de liaison Ge-N sont légèrement plus grandes que celles observées sur le complexe **2a** (1,94 Å vs 1,93 Å). Les distances Ge-Fe des deux complexes sont également très proches (2,28 Å).

On observe aussi que la liaison Ge-Cl est significativement plus longue que la distance Ge-O (2,18 Å vs 1,77 Å). La distance de liaison Ge-O est cohérente avec les données de la littérature (Ge<sup>II</sup>-O ≈ 1,80 Å) pour un alcoxygermylène. En comparaison, la distance Ge=O dans le cas d'une germanone est d'environ 1,63 Å<sup>[7]</sup>, et la liaison Ge<sup>IV</sup>-O d'environ 1,85 Å. L'écart observé s'explique par la donation d'un des doublets non liants de l'oxygène vers l'orbital π vacante du germylène.

Bien que la caractérisation du complexe **2b** soit maintenant complète, le produit final n'a pu être obtenu avec un rendement supérieur à 35% sur des synthèses n'excédants pas 200 mg de produit final. Les tentatives de montée en échelle se sont toutes révélées infructueuses entraînant une diminution drastique du rendement. Il n'a donc pas été possible d'envisager l'utilisation de ce complexe comme précurseur lors des futures synthèses de nanoparticules.

### II.3. Tentative de synthèse de l'hydrido-germylène

Les hydrido-germylènes sont des espèces très réactives qui permettent de réaliser l'activation de petites molécules<sup>[8]</sup> ou des réactions en catalyse<sup>[9]</sup>. De telles espèces ainsi que



leurs dérivés silylés ont pu être utilisés en chimie de coordination sur un complexe de fer ouvrant la voie à de nouvelles catalyses. L'une des voies d'accès à de tels complexes passe par l'utilisation d'une source d'hydrures (schéma 33).

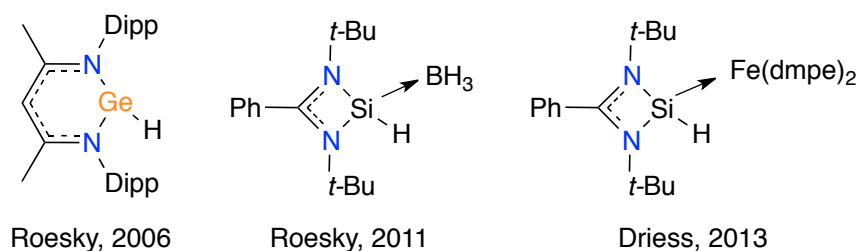


Schéma 33 : Exemples d'hydrido-germylène<sup>[10]</sup> et hydrido-silylènes stabilisées par une coordination sur un acide de Lewis<sup>[11]</sup> ou sur un métal<sup>[12]</sup>.

Bien que ne cherchant pas à utiliser de tels complexes pour leurs propriétés catalytiques dans un premier temps, la forte réactivité des hydrido-germylènes pourrait constituer un élément intéressant en vue d'une utilisation comme précurseur dans la synthèse de nanoparticules.

Nous avons cherché à substituer le chlore par différentes sources d'hydrures (schéma 34).

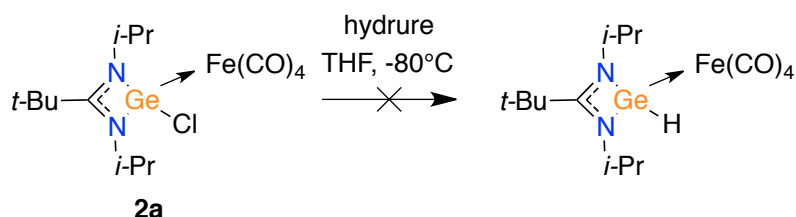


Schéma 34 : Tentative de synthèse d'hydrido-germylène (hydrure = LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> ou LiHB(Et)<sub>3</sub>).

Dans chacun des cas, seul un produit de dégradation est obtenu. On peut suspecter que la taille des groupements portés par les azotes, permettant une stabilisation cinétique, soit trop faible. Dans l'exemple développé par Driess *et al.*, ce sont des groupements *tert*-butyl ou adamantyl en lieu et place des iso-propyl qui assurent cette stabilisation. De plus, les auteurs précisent qu'ils choisissent d'utiliser un précurseur de fer plus riche en électrons<sup>[12]</sup>. Ne voulant pas modifier l'architecture des complexes tant au niveau du système amidinate qu'au niveau de l'atome de fer, nous n'avons pas poursuivi la synthèse d'hydrido-germylènes à partir de notre système amidinato-germylène.

#### II.4. Synthèse du bis(triméthylsilyl)aminogermyle fer carbonyle

Plusieurs exemples de la littérature mentionnent la possibilité d'utiliser un groupement azoté sur des amidinato-métallyllènes<sup>[13]</sup>. Plus spécifiquement, Cabeza *et al.*<sup>[14]</sup> ont décrit la

synthèse d'un amidinato-germylène substitué par un groupement HMDS. Le germylène ainsi obtenu a permis la coordination de différents types de métaux comme le ruthénium ou le cobalt<sup>[15]</sup>. De plus, le groupement HMDS est intéressant dans la synthèse de nanoparticules car il peut jouer le rôle de ligand de stabilisation<sup>[16]</sup> au cours de leur formation.

De manière analogue au complexe **2b**, nous avons cherché à effectuer la substitution du chlore sur le complexe **2a** en utilisant un sel de lithium correspondant (schéma 35).

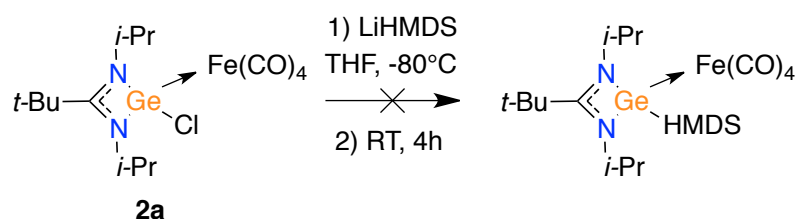


Schéma 35 : Tentative de synthèse du bis(triméthylsilyl)aminogermylène fer par substitution du chlore sur le complexe chlorogermylène fer.

Le produit attendu n'a pu être obtenu, le suivi par RMN <sup>1</sup>H montre que la réaction évolue lentement vers la dégradation du complexe **2a**. On peut imaginer que la gêne stérique du groupement HMDS défavorise la substitution nucléophile du chlore. Par conséquent, une autre voie de synthèse a été envisagée passant par un intermédiaire analogue à l'amidinato-germylène décrit par Cabeza *et al.*<sup>[14]</sup> (schéma 36) :

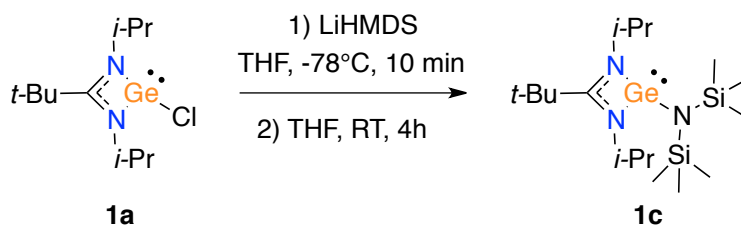


Schéma 36 : Synthèse du bis(triméthylsilyl)aminogermylène **1c**.

Le ligand **1c** est obtenu avec un rendement de 92% et a été entièrement caractérisé. Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution saturée de **1c** dans le pentane à -29°C.

Dans un second temps, la coordination de ce ligand est réalisée en utilisant le même précurseur de fer et les mêmes conditions réactionnelles que pour la synthèse du complexe **2a** (schéma 37).

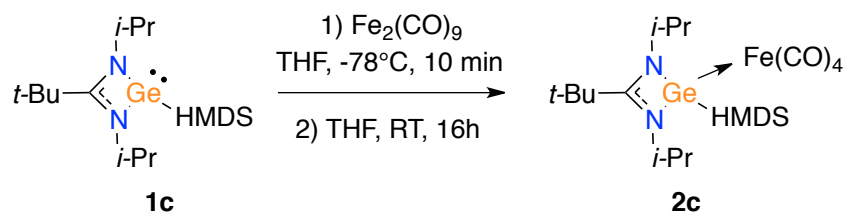


Schéma 37 : Complexation du ligand **1c** pour obtenir le complexe **2c**.

Le rendement de la synthèse de ce complexe **2c** est de 68%, ce qui permet de dégager un rendement global de 63% pour les deux étapes. De plus, il est possible d'obtenir plusieurs grammes de ce complexe lors de chaque synthèse.

La caractérisation par RMN du carbone donne les déplacements chimiques suivants :

(en ppm)	TMS	CMe <sub>2</sub>	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>2</sub>	N=C=N	CO
<b>1a</b>		24,97 26,73	29,28	41,08	48,41	178,61	
<b>1c</b>	5,83	24,52 29,63	29,20	40,33	48,42	171,05	
<b>2a</b>		24,85 25,09	28,95	40,15	50,18	179,56	214,61
<b>2c</b>	7,35	24,54 26,22	29,84	39,91	49,37	174,02	217,02

Tableau 4 : Déplacements chimiques des protons issus des produits synthétisés.

On observe que la complexation entraîne un déblindage du carbone central de l'amidinate du complexe formé par rapport au ligand. Ce phénomène, observé pour les deux complexations, s'explique par la coordination du doublet non liant du germyle vers l'orbitale du fer. En conséquence, la donation électronique de l'amidinate vers le germyle augmente et donc la densité électronique de l'amidinate diminue. La position du carbone central de l'amidinate, au cœur de la délocalisation des électrons entre les deux azotes, est une bonne sonde pour connaître la densité électronique présente sur l'amidinate. Si l'on compare les deux ligands **1a** et **1c**, on observe que ce carbone est fortement déplacé vers le champ fort une fois la substitution par le HMDS réalisée. On retrouve ce même déplacement vers le champ fort entre les complexes **2a** et **2c**.

On en déduit que la donation du groupement HMDS est plus forte que celle du chlore, ce qui s'explique à la fois par la plus faible électronégativité de l'azote vis-à-vis du chlore, mais

aussi par la donation du doublet non liant de l'azote dans l'orbitale  $\pi$  vacante du germylène, ce qui participe à sa stabilisation.

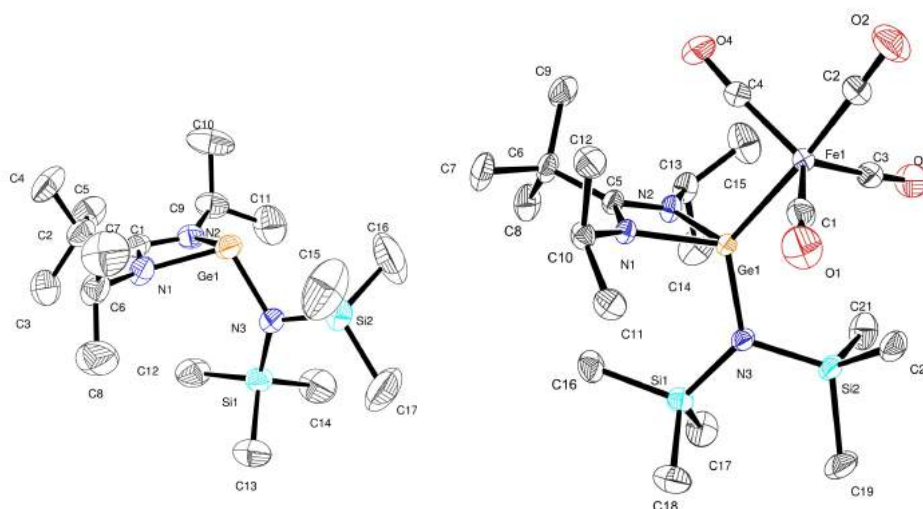


Figure 20 : Structures RX du ligand **1c** (gauche) et du complexe **2c** (droite). Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du ligand **1c** (en Å) : Ge1-N1 = 2.0066(15); Ge1-N2 = 2.0146(14); Ge1-N3 = 1.9086(13) et angles (deg) : N1-C1-N2 = 106.79(14); N1-Ge1-N2 = 64.44(6). Distances du complexe **2c** (en Å) : Ge1-N1 = 1.9618(10); Ge1-N2 = 1.9737(10); Ge1-N3 = 1.8631(10); Fe1-Ge1 = 2.3518(2) et angles (deg) : C2-Fe1-Ge1 = 173.10(5); N1-C5-N2 = 106.61(10); N1-Ge1-N2 = 66.39(4); N1-Ge1-Fe1 = 112.90(3); N2-Ge1-Fe1 = 115.63(3).

On observe que les distances Ge-N du complexe **2c** sont légèrement plus longues que sur les précédents complexes amidinatogermylène fer (tableau 5).

Complexe	Distances Ge-N(amidinate) (en Å)	Distances Ge-Fe (en Å)
<b>2a</b>	1,93	2,28
<b>2b</b>	1,94	2,28
<b>2c</b>	1,97	2,35

Tableau 5 : Distances des liaisons Ge-N des complexes synthétisés.

La distance Ge-Fe est plus longue dans le cas du complexe **2c** passant de 2.28 Å à 2.35 Å, cela pouvant s'expliquer par la gêne stérique entre le HMDS et les carbonyles portés par le fer. On observe également que la distance Ge-N(HMDS) est de 1,86 Å. Dans la littérature, comme dans le cas de l'hydroxygermylène, la donation du doublet non liant de l'amine vers l'orbitale vacante du germylène contribue à la diminution de la liaison Ge-N. Cette distance passe ainsi de 1,89 Å dans le cas du germanium(IV) à 1,82 Å dans celui du germylène(II)<sup>[7]</sup>.

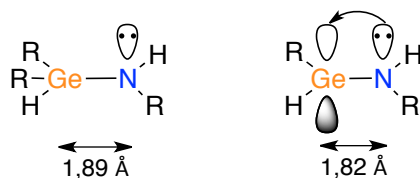


Schéma 38 : Modification de la taille de la liaison Ge-N en fonction de l'état d'oxydation de germanium.

On observe également que l'azote du HMDS est très plan en comparaison à une amine classique  $sp^3$ . Là encore, la littérature décrit que cette même donation du doublet non liant est responsable d'une conformation planaire de l'azote.

L'analyse infrarouge de complexes carbonyles est une méthode efficace pour l'évaluation de la  $\sigma$ -donation de ligands. En effet, en coordonnant le ligand sur un métal comportant un carbonyle en position axial, on peut déterminer la force de la  $\sigma$ -donation grâce aux vibrations d'élongation de ce dernier. En effet, plus la  $\sigma$ -donation du ligand sera forte plus le caractère  $sp^2$  du carbonyle sera marqué et par conséquent la vibration de la liaison  $C\equiv O$  sera décalée vers de plus basses longueurs d'onde. Dans le tableau 6 on compare les bandes de vibrations  $C\equiv O$  des trois complexes synthétisés :

Complexe	$\nu (C\equiv O) (cm^{-1})$
<b>2a</b>	2043
<b>2b</b>	2036
<b>2c</b>	2038

Tableau 6 : comparaison des vibrations de la triple liaison  $C\equiv O$  des complexes synthétisés

On a donc une  $\sigma$ -donation décroissante des germylènes dans cet ordre de substitution -OMe > -HMDS > -Cl. Nous avons comparé la force de la  $\sigma$ -donation des amidinato-germylènes **2a**, **2b** et **2c** avec d'autres ligands du même type développés au sein du laboratoire (figure 21).

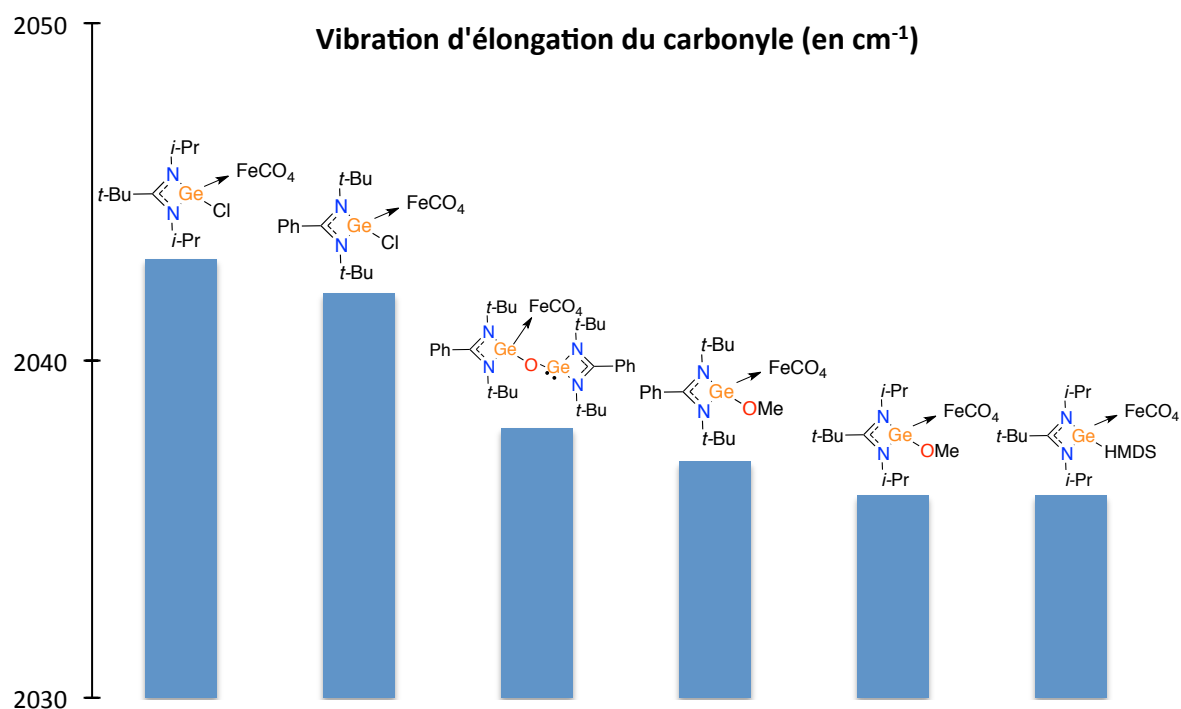


Figure 21 : Comparaison de donation des germylènes au travers de la vibration d'élongation de la triple liaison CO du complexe fer carbonyle sur lequel ils sont coordonnés.

Premièrement, on observe que la présence du chlore entraîne un décalage vers de plus grandes fréquences de vibration. Deuxièmement, il n'y a pas ou peu de différence entre un substituant alkoxy- et un substituant amino. Troisièmement, les modifications des groupements présents sur les atomes d'azote et sur le carbone central (*i*-Pr vs *t*-Bu et *t*-Bu vs Ph respectivement) ne présentent pas d'influence significative.

On peut en déduire que, comme observé sur les distances de liaison Ge-N(amidinate), l'électronégativité du chlore rend le ligand moins  $\sigma$ -donneur et que la stabilisation de l'orbitale vacante du germylène par un doublet non liant, qu'il vienne de l'oxygène ou de l'azote, renforce la  $\sigma$ -donation du germylène.

### III. Synthèse des précurseurs bis-germylènes fer carbonyle

Après avoir synthétisé trois différents complexes dont deux seront utilisables en tant que précurseurs pour la formation de nanoparticules, nous avons cherché à modifier la stœchiométrie entre le germanium et le fer. La possibilité de bis-coordination d'autres métaux de transition a déjà été décrite dans la littérature<sup>[1]</sup>. En ce qui concerne les métaux du groupe 8, en élargissant la littérature aux NHSi (dérivés lourds des NHC), un exemple de bis-coordination du ruthénium par deux métallylènes a été décrit<sup>[17]</sup> (schéma 39).

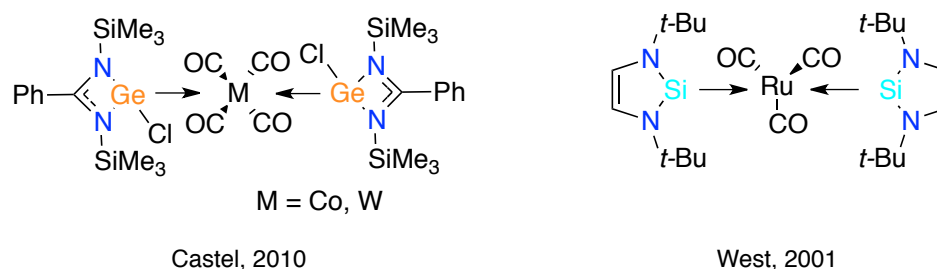


Schéma 39 : Exemples de bis-coordination de métallylènes

Cependant, il n'y a pas, à notre connaissance, d'exemples de systèmes identiques en coordination du fer par deux métallylènes à l'exception des systèmes pinces développées par Driess *et al*<sup>[18]</sup>.

Dans le cas des NHC, un exemple de mono- et bis- coordination du fer<sup>[19]</sup> a été rapporté (schéma 40). L'activité catalytique du complexe de mono-coordination a été étudiée<sup>[20][21]</sup>.

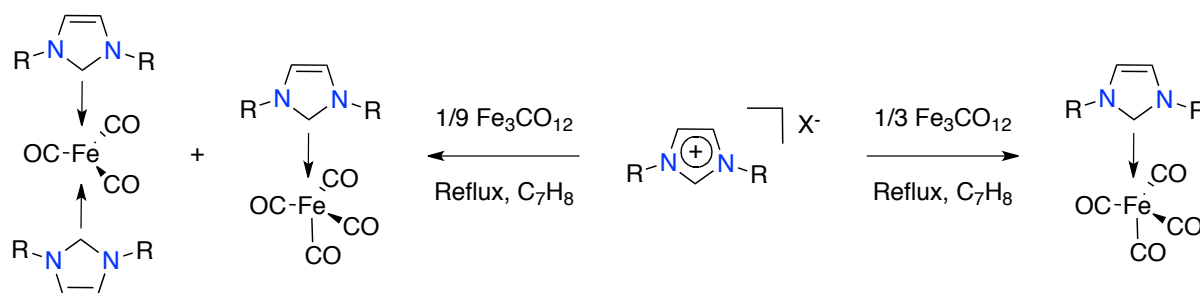


Schéma 40 : Mono- et Bis- coordinations du fer par des NHCs

La complexation sur le précurseur de fer d'un NHC peut se faire en mono- ou bis-coordination en fonction de la quantité de précurseur de fer. Ainsi, il est observé, lorsque cette quantité diminue, la présence des deux produits : mono et bis-coordonnés. Nos amidinato-germylènes sont quant à eux bien moins  $\sigma$ -donneurs que les NHC ce qui peut expliquer que l'on ne parvient pas à obtenir de produits issus d'une bis-coordination.

### III.1. Synthèse du bis-chlorogermylène fer carbonyle **3a**

Nous avons utilisé l'activation UV sous irradiation à 365 nm pour activer de manière analogue le complexe **2a** et permettre ainsi la coordination d'un second chlorogermylène. Le choix de cette longueur d'onde spécifique a été fait en relation avec la littérature<sup>[21]</sup>. La réaction est effectuée en tube de schlenk et l'irradiation est réalisée à l'aide de six tubes néons d'une puissance de 15 watts chacun. Cette méthode permet de synthétiser un nouveau complexe bis-chlorogermylène fer carbonyle **3a** avec un rendement de 45% (schéma 41).

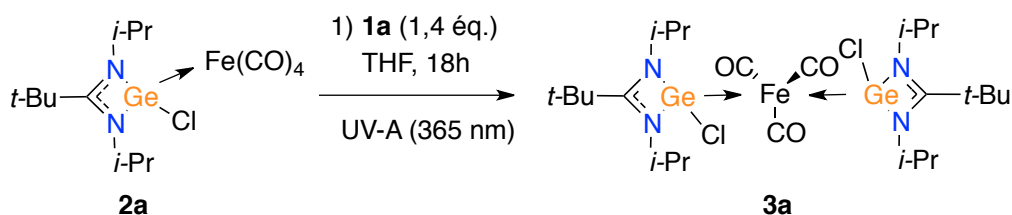


Schéma 41 : Synthèse du bis-chlorogermylène fer carbonyle **3a**

Dans un premier temps, nous avons effectué cette synthèse avec une quantité équivalente des deux réactifs. Cependant, la conversion n'étant pas totale, un excès de 0,4 équivalent de chlorogermylène a été ajouté de manière à consommer la totalité du complexe de fer. Le produit a été caractérisé par RMN, notamment celle du proton (figure 22). Pour des raisons de solubilité, le produit formé a été caractérisé dans le THF- $d_8$ . Aussi par soucis de comparaison ce solvant a été conservé par la suite pour l'analyse des différents complexes bis-métallylènes-fer.



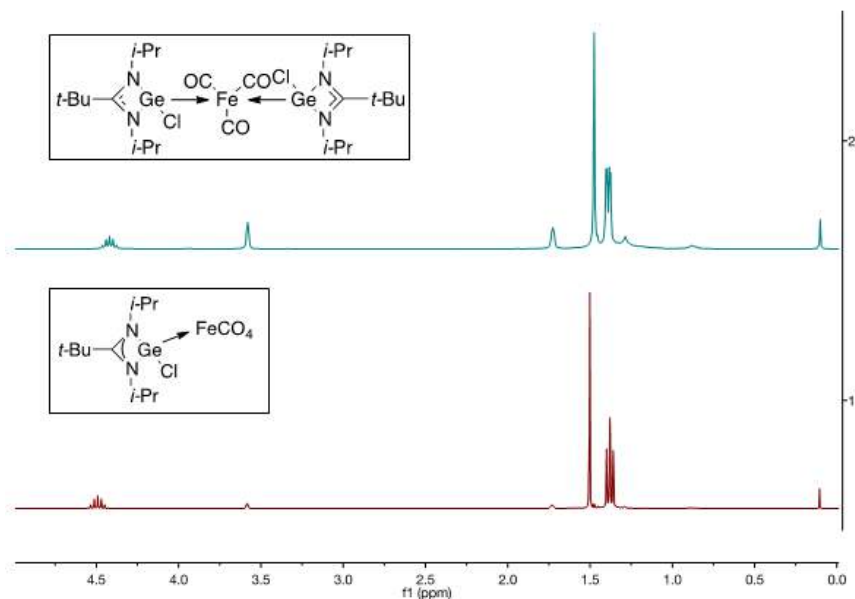


Figure 22 : Comparaison par RMN du proton des complexe **2a** et **3a**

On observe les déplacements chimiques suivants (tableau 7) :

(en ppm)	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CMe <sub>3</sub>	CHMe <sub>2</sub>
<b>2a</b>	1,37	1,39	1,50	4,49
<b>3a</b>	1,38	1,39	1,475	4,42

Tableau 7 : Déplacements chimiques des protons de **2a** et **3a**

Premièrement, on observe que le produit final ne présente qu'une seule série de pics, c'est-à-dire un septuplet, un singulet et deux doublets, comme le complexe initial. Cela signifie que les protons présents sur chacun des deux germylènes sont équivalents et donc qu'il y a une symétrie présente sur la molécule. Deuxièmement, on observe un décalage des déplacements chimiques vers le champ fort des protons des deux tert-butyles ainsi que des deux protons portés par le carbone central des isopropyles. En effet, le germylène apporte une plus grande richesse électronique sur le centre métallique qu'un ligand carbonyle. Donc le centre métallique étant plus riche électroniquement, il n'a pas besoin d'une contribution aussi importante des deux germylènes en comparaison avec le complexe mono-coordonné **2a**.

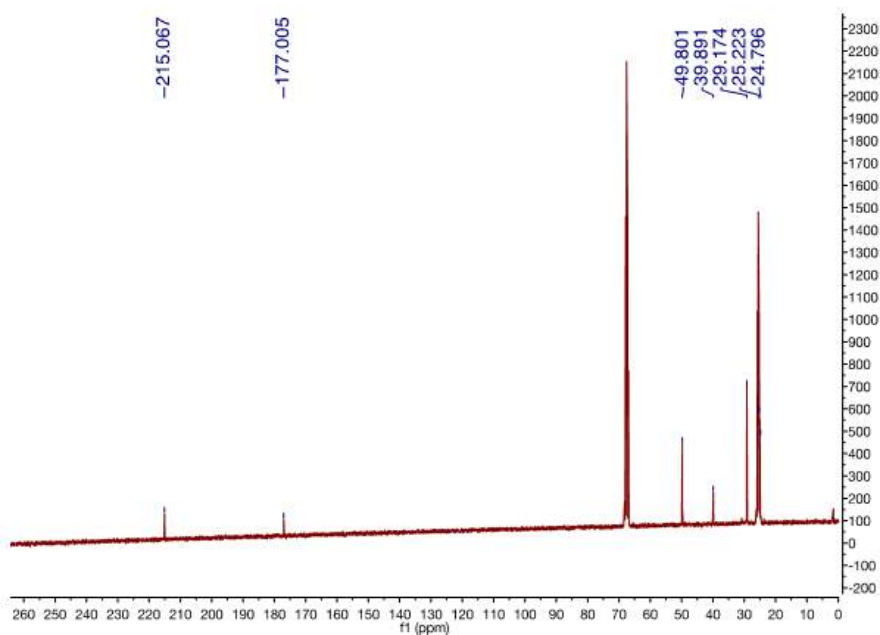


Figure 23 : RMN du carbone du complexe **3a**

On observe également par RMN du carbone (figure 23) un seul signal pour les trois groupements carbonyles du système  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  et une équivalence complète de chaque carbone du système amidinate, confirmant la présence d'une symétrie au sein de la structure. Le signal du carbone central de l'amidinate est lui aussi décalé vers le champ fort (179,56 ppm vs. 177,01 ppm), les besoins électroniques du métal sont moins importants dans **3a** du fait de la bis-coordination. Des cristaux ont pu être obtenus à partir d'une solution de THF saturée en complexe **3a** à basse température ( $-29^\circ\text{C}$ ). Le complexe a été caractérisé par diffraction des rayons-X (figure 24). Nous observons que les deux germylènes se situent bien en position anti, ce qui confirme l'observation faite par RMN quant à la symétrie de la molécule. Les distances Ge-N sont de 1,945 Å, légèrement plus longues que celle du mono-chlorogermylène fer (1,93 Å). La distance Ge-Fe diminue légèrement passant de 2,28 Å (**2a**) à 2,25 Å (**3a**).

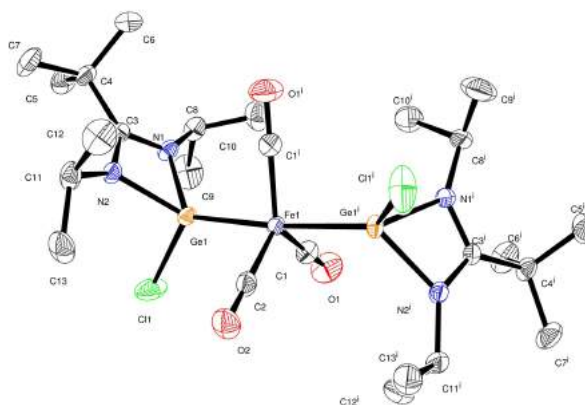


Figure 24 : Structures RX du complexe **3a**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **3a** (en Å) : Ge1-N1 = 1.9405(10); Ge1-N2 = 1.9521(10); Ge1-Cl1 = 2.1869(4); Fe1-Ge1 = 2.25012(14) et angles (deg) : C1-Fe1-C2 = 118.24(4); N1-C3-N2 = 106.74(10); N1-Ge1-N2 = 67.04(4); N1-Ge1-Fe1 = 124.56(3); N2-Ge1-Fe1 = 127.33(3).

### III.2. Tentative de synthèse du bis- [bis(triméthylsilyl)aminogermylène] fer carbonyle

De manière analogue, nous avons essayé de synthétiser le complexe bis-[bis(triméthylsilyl)amino-germylène] fer carbonyle (schéma 42) :

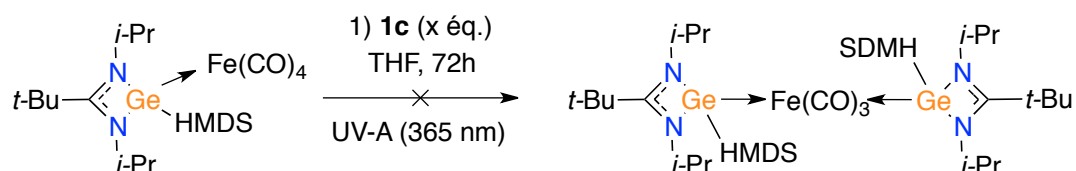


Schéma 42 : Tentative de synthèse du  $[(iPrNC(tBu)NiPr)GeHMDS]_2[Fe(CO)_3]$  entre **2c** et **1c**,  $x = 1,4$  eq et  $3eq$ .

Dans un premier temps, cette réaction a été effectuée en suivant le même mode opératoire que pour la synthèse précédente en utilisant 1,4 équivalents d'amino-germylène **1c**. Cependant, la réaction n'a pas conduit au produit final escompté. Nous avons donc essayé avec un excès d'amino-germylène (3 équivalents) en augmentant considérablement le temps d'exposition sous irradiation UV, sans plus de succès, comme le montre cette RMN du proton (figure 25) :

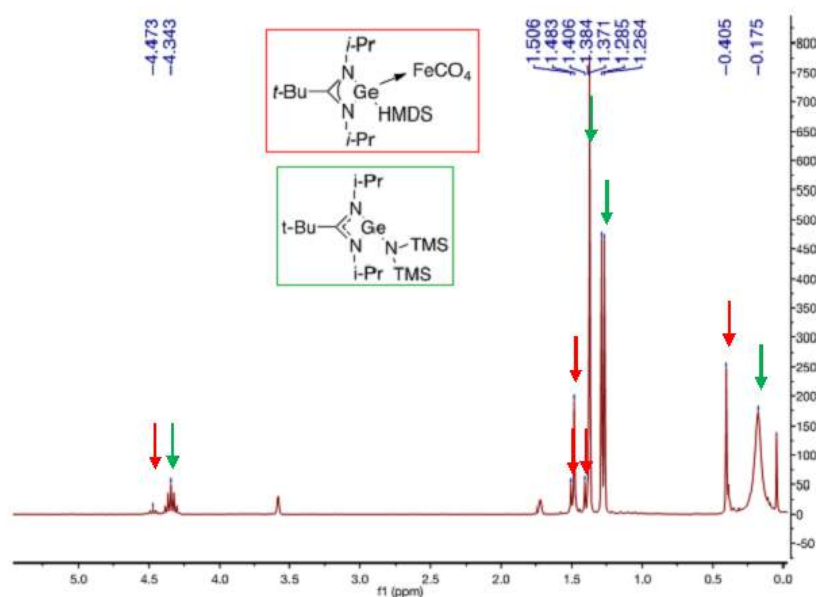


Figure 25 : RMN de la réaction après 72h d'irradiation UV.

On observe que les réactifs restent inchangés sans dégradation. On peut imaginer que l'encombrement stérique induit par la présence du HMDS à la fois sur le complexe **2c** et sur le ligand **1c** empêche la coordination de ce dernier autour de l'atome de fer.

### III.3. Synthèse du bis-germylène asymétrique fer carbonyle

En comparaison à toutes les autres synthèses décrites dans la littérature pour permettre la bis-coordination de métallylènes, notre méthode sous irradiation UV nous permet d'envisager la synthèse de complexes ayant deux métallylènes différents en coordination autour du même centre métallique. Nous avons cherché dans un premier temps à positionner deux germylènes présentant une substitution différente sur le même atome de fer.

Afin de déterminer lequel des deux complexes **2a** et **2c** sera le complexe le plus apte à être utilisé comme précurseur pour le développement de cette nouvelle approche asymétrique, nous avons soumis ces deux derniers à l'irradiation UV dans les conditions utilisées pour la synthèse de **3a** (figure 26). Cette irradiation a été effectuée dans des tubes RMN, ce qui permet un suivi plus facile de la réaction. Cependant, le complexe est plus intensément soumis aux UV du fait de la finesse du tube et la plus grande surface d'exposition en comparaison avec une irradiation effectuée en tube de schlenk.

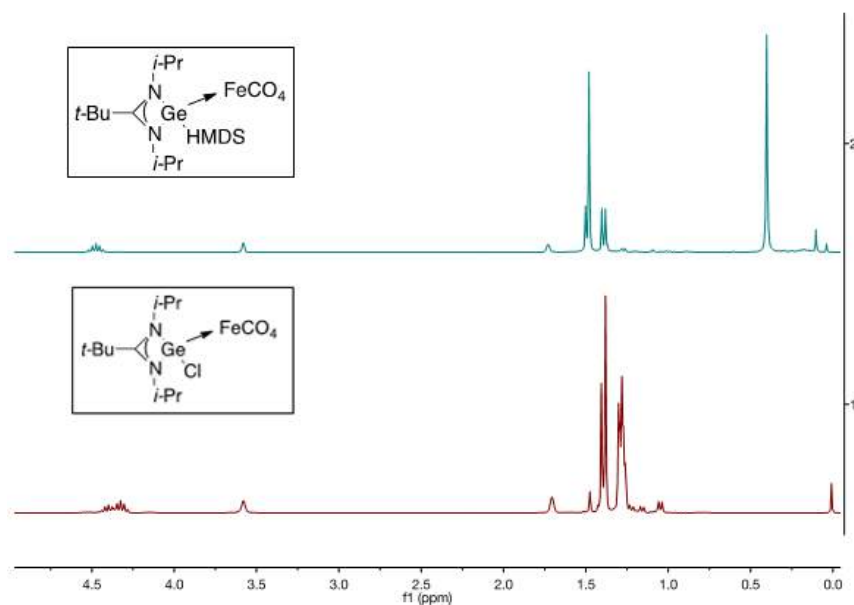


Figure 26 : Comparaison des complexes **2a** et **2c** après 18 heures d'irradiation.

On observe qu'après 18 heures d'irradiation le complexe **2c** n'a pas subi de modification. A l'inverse, le complexe **2a** montre une altération notable après une même durée d'exposition. On observe l'apparition de deux nouveaux septuplets à 4,40 ppm et 4,32 ppm et de nombreux pics à champ fort répartis en deux groupes, deux pics à 1,40 ppm et 1,37 ppm, et un massif centré à 1,28 ppm. En particulier, le septuplet à 4,32 ppm et le singulet à 1,37 ppm semblent indiquer la présence de chlorogermylène. Il y aurait donc eu décooordination du fer du chlorogermylène.

La plus forte donation du ligand **1c** par rapport à **1a** validée par analyse IR ( $2036\text{ cm}^{-1}$  vs.  $2042\text{ cm}^{-1}$ ), peut expliquer cette différence de réactivité vis-à-vis du processus d'irradiation UV.

En conséquence, nous avons choisi d'utiliser le complexe **2c** comme complexe initial dans la réaction de synthèse d'un premier complexe bis-germylène asymétrique. Les conditions de réaction sont les mêmes que celles de la synthèse de **3b** en veillant à conserver des concentrations proches (schéma 43).

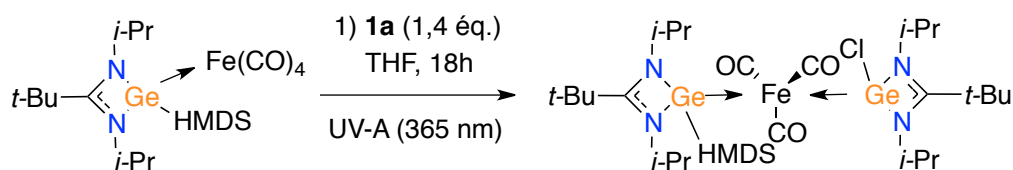


Schéma 43 : Synthèse du complexe **3b**.

Le produit obtenu est un solide blanc isolé avec un rendement de 57%. Le produit a été entièrement caractérisé notamment par RMN du carbone de **3b** (figure 27) :

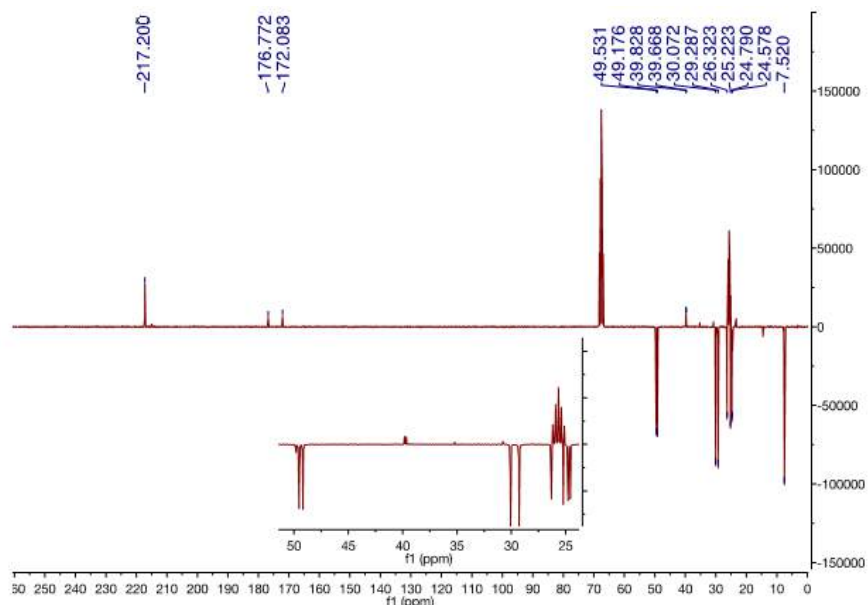


Figure 27 : RMN du carbone complexe **3b**

Un seul pic est présent à 217 ppm, ce qui signifie que les trois carbonyles coordonnés sur le centre métallique sont équivalents. A l'inverse de ce qui avait pu être observé par RMN du carbone de **3a**, l'intégralité des pics correspondants à chaque carbone de chacun des deux groupements amidinates sont présents, la substitution d'un des chlores par le HMDS entrainant une rupture de la symétrie au sein de la molécule (tableau 8).

(en ppm)	TMS	$CMe_2$	$CMe_3$	$CMe_3$	$CMe_2$	N=C=N	CO
<b>2a</b>		24,85	28,95	40,15	50,18	179,56	214,61
		25,09					
<b>2c</b>	7,35	24,54	29,84	39,91	49,37	174,02	217,02
		26,22					
<b>3a</b>		24,80	29,17	39,89	49,80	177,01	215,07
		25,22					
<b>3b</b>	7,52	26,32 24,79	30,07	39,83	49,53	176,77	217,20
		25,22 24,58					

Tableau 8 : Déplacements chimiques des carbones observés par RMN

Là encore, nous avons utilisé le déplacement chimique du carbone central de l'amidinate pour comparer les différents complexes au niveau électronique. On observe que les déplacements chimiques des deux carbones centraux sont plus faibles dans le cas du

complexe **3b** que sur les deux complexes mono-coordonnés **2a** et **2c**, ce qui peut s'expliquer là encore par le fait que le germylène est plus  $\sigma$ -donneur qu'un carbonyle. Lorsque l'on s'intéresse aux deux complexes bis-coordonnés, on observe une légère diminution du déplacement chimique du carbone central de la partie chlorogermylène, ce qui est dû à la plus forte donation du ligand **1c** par rapport **1a**.

Des cristaux du complexe **3b** ont pu être obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF saturée placée à  $-29^{\circ}\text{C}$  (figure 28).

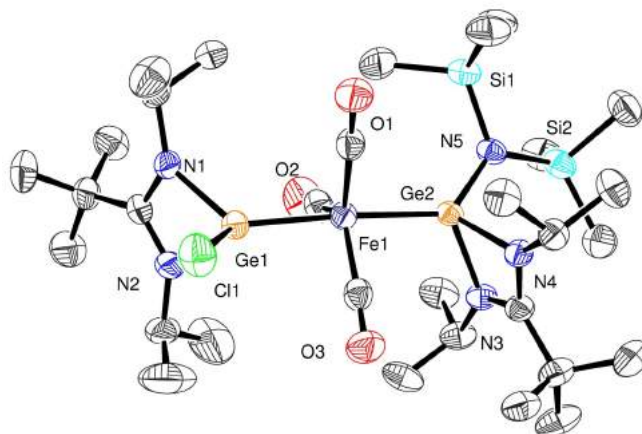


Figure 28 : Structures RX du complexe **3b**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **3b** (en Å) : Ge1-N1 = 1.927(3); Ge1-N2 = 1.950(3); Ge1-Cl1 = 2.2156(11); Fe1-Ge1 = 2.2458(6); Fe1-Ge2 = 2.3007(6); N3-Ge2 = 1.967(3); N4-Ge2 = 1.973(3); N5-Ge2 = 1.881(3) et angles (deg) : Ge1-Fe1-Ge2 = 174.83(3); C1-Fe1-C2 = 119.26(19); N1-C4-N2 = 106.3(3); N1-Ge1-N2 = 66.79(13); N1-Ge1-Fe1 = 126.26(9); N3-Ge2-N4 = 66.08(12); N5-Ge2-Fe1 = 129.24(10); N4-C15-N3 = 106.6(3).

La géométrie de la molécule autour de l'atome de fer est une bipyramide trigonale avec un angle Ge1-Fe1-Ge2 de  $174,8^{\circ}$  (figure 28). On observe là encore que les carbonyles se situent en position équatoriale et les germylènes en axiale. Les distances Ge-N(amidinate) sont de l'ordre de  $1,94 \text{ \AA}$ , comparables à ce qui a été observé précédemment. La distance Ge(Cl)-Fe est de  $2,25 \text{ \AA}$  et celle de Ge(HMDS)-Fe est de  $2,30 \text{ \AA}$ . Cette dernière distance est plus courte que celle du complexe **3b**, ce qui peut s'expliquer par une meilleure donation du germylène.

## IV. Synthèse des précurseurs bis-métallylènes fer carbonyle

Maintenant que nous avons pu accéder, par l'intermédiaire de l'irradiation UV, à un complexe présentant deux amidinato-germylènes différents comme ligands de coordination de l'atome de fer, nous avons cherché à étendre notre approche pour la synthèse de complexes asymétriques faisant intervenir un système amidinato-silylène ou amidinato-stannylène associé à un système amidinato-germylène.

Les ligands amidinato-silylène<sup>[5]</sup> et stannylène<sup>[4]</sup> ont déjà été utilisés comme ligands de coordination du fer mais avec des architectures de ligand différentes (schéma 44).

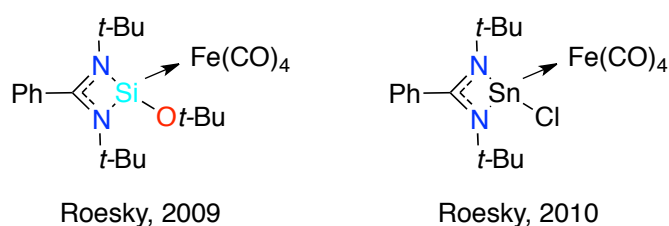


Schéma 44 : Complexes silylène et stannylène fer

Dans un premier temps, nous avons cherché à synthétiser le ligand chlorostannylène avec une architecture équivalente à celle du notre chlorogermylène **1a**, substitué par des groupements *iso*-propyles au niveau des atomes d'azote et par un groupement *tert*-butyle au niveau du carbone central de l'amidinate. Pour ce faire, le même protocole a été suivi en passant par une première étape de condensation du *tert*-butyl-lithium sur le diisopropylcarbodiimide, puis transmétallation par le SnCl<sub>2</sub> (schéma 45).

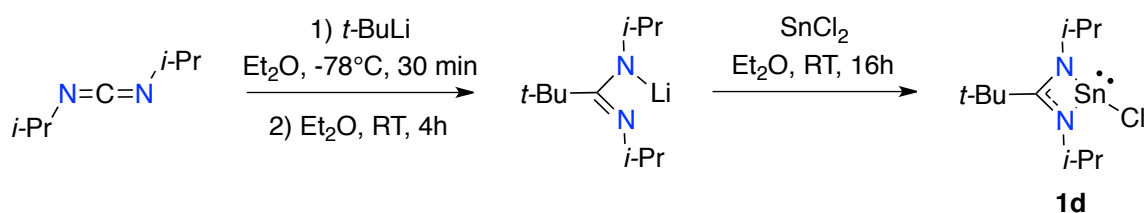


Schéma 45 : Synthèse de chlorostannylène **1d**

La caractérisation <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C RMN est en adéquation avec ce qui est observé pour le ligand **1a**. La RMN de l'étain <sup>119</sup>Sn présente un pic à 49,37 ppm ce qui est en cohérence avec la littérature<sup>[4][22]</sup>. Le produit final est un solide blanc obtenu avec un rendement de 91%. Les cristaux sont obtenus en plaçant une solution de pentane saturée à 6°C pendant une nuit.



Cependant, toutes nos tentatives de cristallisation ont conduit à la même structure (figure 29).

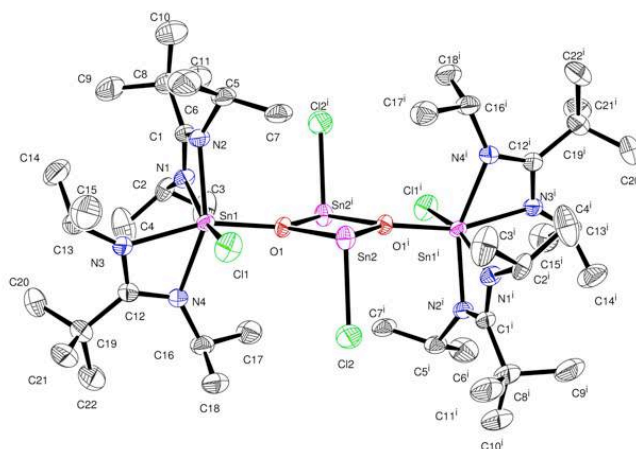


Figure 29 : Structures RX obtenu lors de la cristallisation du ligand **1d**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **1d** (en Å) : N1-Sn1 = 2.197(3); N2-Sn1 = 2.164(2); N3-Sn1 = 2.203(3); N4-Sn1 = 2.166(3); Cl1-Sn1 = 2.4494(9); Sn1-O1 = 2.029(2); Sn2-O1 = 2.128(2); Sn2-O1' = 2.160(2); Cl2-Sn2 = 2.4753(11) et angles (deg) : N1-C1-N2 = 110.7(3); N2-Sn1-N1 = 60.56(10); Sn1-O1-Sn2 = 124.33(11); Sn2-O1-Sn2' = 102.76(9); O1-Sn2-O1' = 77.24(9).

Cette structure a déjà été observée dans la littérature par le groupe de Ruzicka<sup>[23]</sup>, et résulte de l'insertion d'une molécule de dioxygène, provoquant la migration de groupements amidinates vers deux autres amidinato-stannylènes. On obtient donc une structure avec deux stannylènes substitués par un atome de chlore et un d'oxygène (figure 29, Sn2 et Sn2'). De plus, ils sont stabilisés par le second oxygène servant de base de Lewis. Les deux atomes d'étain passent au degré d'oxydation +IV (figure 29, Sn1 et Sn1'). Les cristaux obtenus ne sont ni solubles dans les mêmes solvants que ceux utilisés pour le ligand **1d**, ni dans la plupart des solvants classiques usuels (THF, Et<sub>2</sub>O, toluène, pentane).

A partir de ce dernier résultat, nous avons essayé de synthétiser le complexe de fer du ligand **1d** (schéma 46).

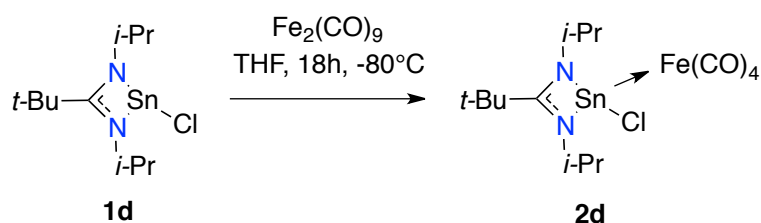


Schéma 46 : Synthèse du complexe **2d** à partir du ligand **1d**

Le complexe obtenu a pu être caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  à partir du brut de réaction. Cependant, ce complexe n'est stable qu'à basse température, au-delà de  $-20^\circ\text{C}$  les premiers signes de dégradation sont observés. Cette instabilité n'a donc pas permis son utilisation pour la suite de notre projet. Nous nous sommes donc tournés vers une autre architecture offrant plus de stabilité en utilisant des substituants *iso*-propyles au niveau des atomes d'azote et un groupement phényle au niveau du carbone central de l'amidinate par analogie aux travaux de Roesky<sup>[4]</sup>. En effet, la substitution des groupements *iso*-propyles par des groupements *tert*-butyles sur les atomes d'azote augmente la stabilisation cinétique. Dans le même temps le remplacement du *tert*-butyle par un phényle sur le carbone central de l'amidinate augmente la stabilisation thermodynamique, la donation du phényle étant plus grande que celle du *tert*-butyle. Ce ligand est synthétisé de manière analogue à celle utilisée précédemment pour la préparation du chlorostannylène **1d** à partir du phényl-lithium et du di-*tert* butyl-carbodiimide (schéma 47).

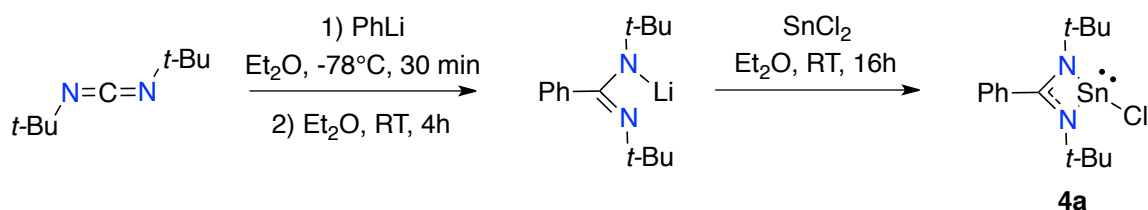


Schéma 47 : Synthèse de ligand **4a** avec une architecture (Ph, tBu)

#### IV.1. Synthèse du bis(triméthylsilyl)aminogermylène-chlorostannylène fer carbonyle

En suivant la méthodologie élaborée au cours des synthèses précédentes de nos complexes de type **3**, nous avons pu synthétiser le complexe **3c** (schéma 48) en utilisant l'amidinato-stannylène **4a**.

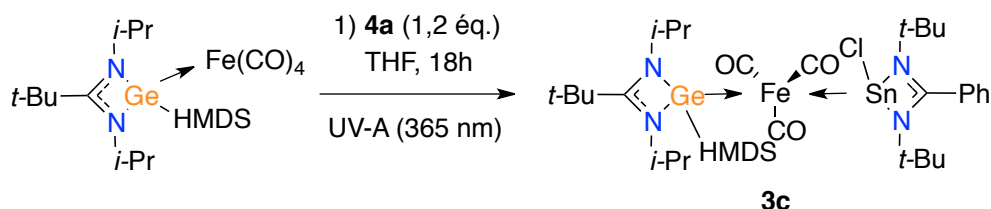


Schéma 48 : Synthèse de complexe **3c**

Après 18 heures de réaction sous irradiation, évaporation du solvant puis lavage du solide obtenu avec de l'heptane afin d'éliminer les traces résiduelles du complexe **3b**, puis avec du

pentane de manière à retirer le chlorostannylène introduit en léger d'excès, le complexe **3c** est obtenu sous la forme d'un solide orangé avec un rendement de 44%. Celui-ci a été entièrement caractérisé, en particulier par RMN du carbone (figure 30).

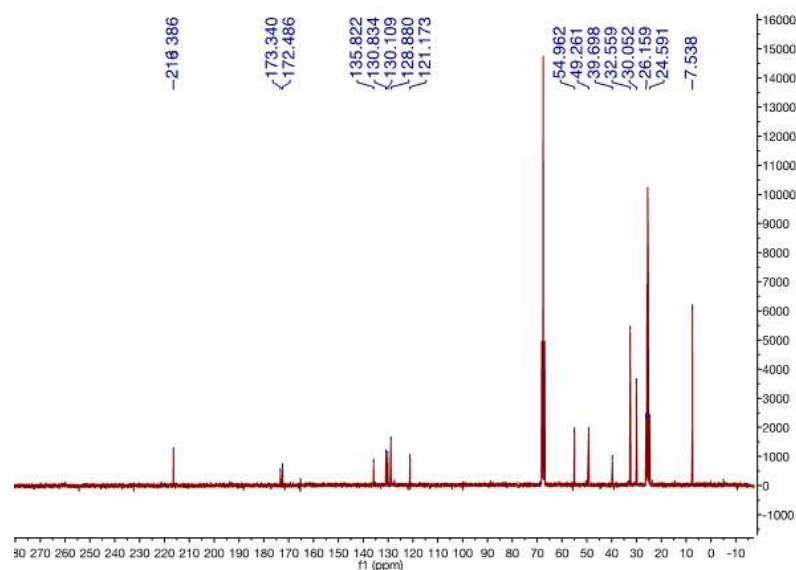


Figure 30 : Spectre RMN du carbone du complexe **3c**

On observe à nouveau que les carbonyles sortent sur la forme d'un seul pic à 216 ppm, ce qui indique qu'ils sont équivalents et donc que les deux groupements métallylènes sont vraisemblablement, comme dans les cas précédents, positionnés en anti (tableau 9).

(en ppm)	TMS	$CMe_2$	$CMe_3$	$CMe_3$	$CMe_2$	Ph	N=C=N	CO
<b>2c</b>	7,35	24,54 26,22	29,84	39,91	49,37		174,02	217,02
AmSnFe littérature <sup>[4]</sup>			31,3	54,9		127,8 130,7	171,1	220,50
<b>3b</b>	7,52	26,32 24,79 25,22 24,58	30,07	39,83	49,53		176,77 172,08	217,20
<b>3c</b>	7,54	24,59 26,16	30,05	39,70	49,26	121,17 135,82	173,34 172,49	216,39

Tableau 9 : Déplacements chimiques des carbones des complexe **2c**, **3b** et **3c**.

Toujours par rapport au carbone central de l'amidinate, on observe que le pic relatif au germyle est décalé vers les champs forts, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé précédemment. Cependant, on observe l'effet inverse en ce qui concerne les pics relatifs au stannylène, ce qui est à l'opposé de ce qui aurait dû être observé si on considère que la force de la donation  $\sigma$  en anti est entièrement responsable des déplacements chimiques observés.

Néanmoins, on peut imaginer que la donation en retour ( $\pi$ -back donation) du fer vers l'étain soit plus faible en raison de la présence du germyle, ce qui expliquerait ce phénomène. L'analyse RMN de l'étain montre un pic à 250,29 ppm, ce qui est cohérent avec ce qui est obtenu dans la littérature pour la complexation d'un stannylène. Ce nouveau complexe n'a pas pu être caractérisé par diffraction des rayons X.

Des cristaux du complexe **3c** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF proche de la saturation à  $-26^{\circ}\text{C}$  (figure 31).

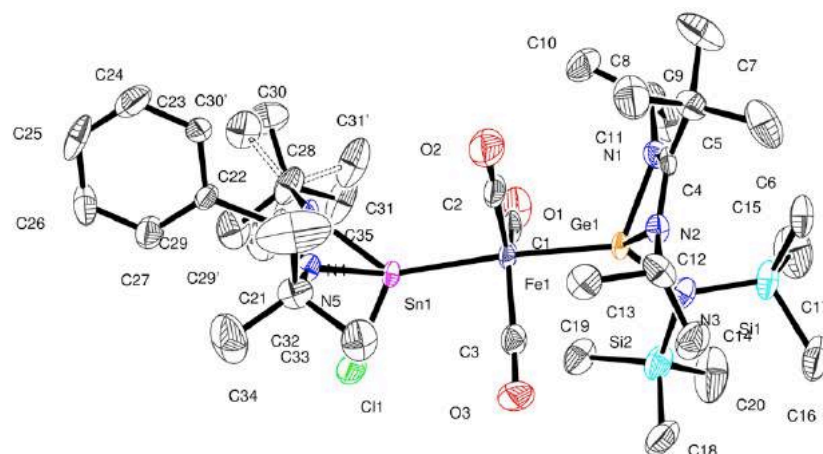


Figure 31 : Structures RX du complexe **3c**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **3c** (en Å) : Ge1-N1 = 1.969(7); Ge1-N2 = 1.978(6); Ge1-N3 = 1.877(7); Fe1-Ge1 = 2.2869(14); Fe1-Sn1 = 2.3957(12); Sn1-N5 = 2.157(6); Sn1-Cl1 = 2.389(2) et angles (deg) : Sn1-Fe1-Ge1 = 175.27(6); C1-Fe1-C2 = 114.9(4); N1-C4-N2 = 106.7(7); N1-Ge1-N2 = 66.6(3); N1-Ge1-Fe1 = 115.9(2); N4-Sn1-N5 = 61.0(2); Cl1-Sn1-Fe1 = 121.28(7).

On observe la formation d'une géométrie bipyramide trigonale autour du fer de la molécule, les carbonyles se situant en position équatoriale et les métallylènes en anti-, avec un angle Ge1-Fe1-Si3 de  $175,27^{\circ}$ . Les distances Ge-N(amidinate) sont en moyenne de 1,973 Å, ce qui est du même ordre de grandeur que les distances Ge-N(amidinate) observées chez **2c**. La distance de la liaison Fe1-Sn1 est comparable à celle observée dans la littérature<sup>[4]</sup> et la distance de la liaison Ge1-Fe1 est plus courte de cette même liaison dans le complexe **2c**.

#### IV.2. Synthèse du bis(trimethylsilyl)aminogermyle, chlorosilylène fer carbonyle

Cherchant toujours à compléter la synthèse des complexes asymétriques de type **3**, nous sommes ensuite tournés vers la coordination du complexe **2c** par le chlorosilylène.

La synthèse du chlorosilylène analogue aux ligands **1a** par ses substituants au niveau des atomes d'azote et du carbone central a déjà été explorée sans succès dans l'équipe. De nouveau, nous avons choisi de nous rapprocher de la littérature et de modifier l'architecture de notre ligand pour nous rapprocher de celle du ligand **4a**<sup>[24]</sup>. Ce dernier est obtenu par réduction du silane correspondant.

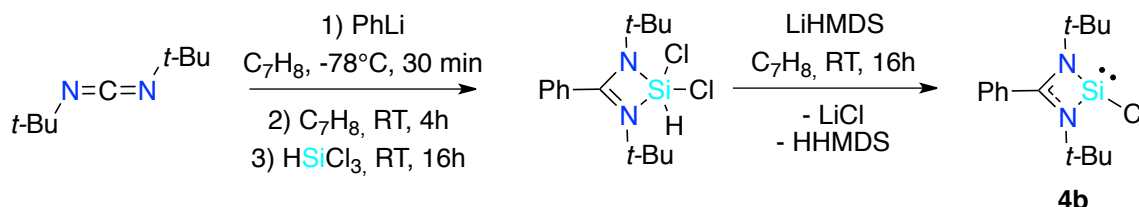


Schéma 49 : Synthèse du ligand **4b**

Il est à noter que, dans la littérature, aucun complexe amidinatochlorosilylène fer-carbonyle à partir du ligand **4b** n'a été décrit. Néanmoins d'autres complexes de structures relativement proches ont été synthétisés<sup>[25]</sup> (schéma 49).

Dans un premier temps, nous avons testé la réaction sous irradiation du complexe aminogermylène **2c** en présence d'un léger excès de 1,2 équivalent de chlorosilylène **4b** (schéma 50).

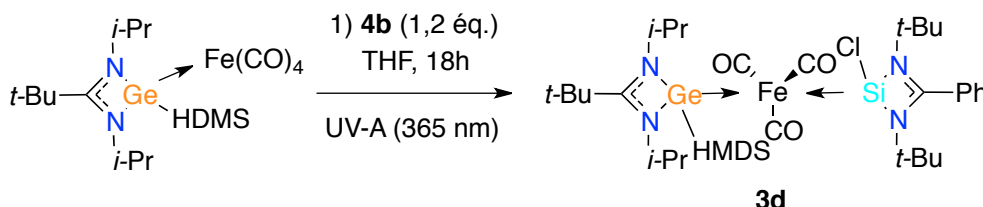


Schéma 50 : Synthèse de complexe **3d**

Après 18h de réaction, le solide obtenu est comme précédemment lavé d'abord à l'heptane puis au pentane pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi. L'analyse RMN du proton est présentée ci-dessous (figure 32).

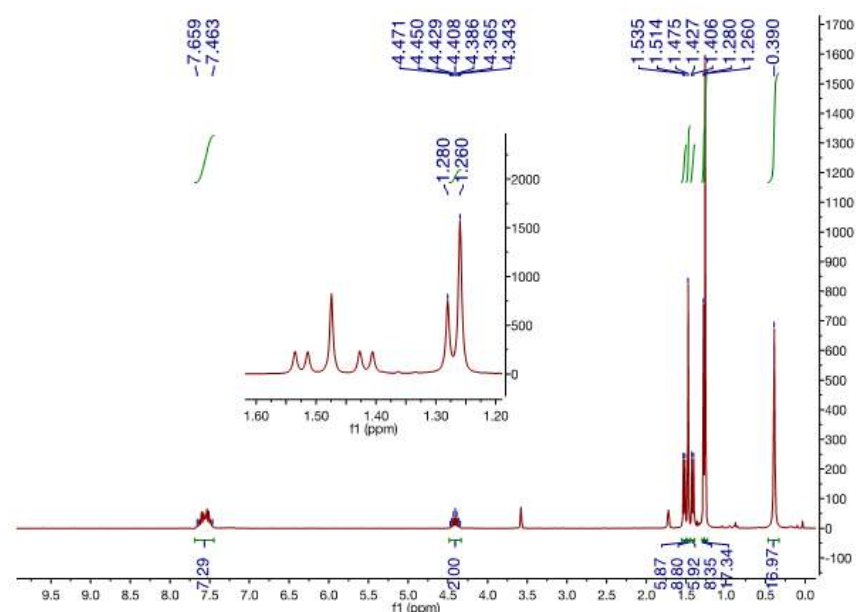


Figure 32 : RMN du proton de la synthèse effectuée avec un ratio **2c** et **4b** (1:1,2)

Nous observons la présence de signaux correspondants au complexe de fer asymétrique attendu, le septuplet ayant un déplacement chimique plus faible que le complexe initial, respectivement 4,48 ppm et 4.41 ppm. Il est à noter que le pic caractéristique des protons des groupements *tert*-butyles du chlorosilylène, initialement situé à 1,14 ppm, a disparu. On retrouve deux pics à 1,28 ppm et 1,26 ppm. L'intégration nous permet d'attribuer le second (1,26 ppm) au chlorosilylène complexé sur le produit final, ce qui nous permet d'attribuer l'ensemble des protons du complexe **3d**.

Outre le pic à 1,28 ppm correspondant à un sous-produit de la réaction, nous constatons également que l'intégration des protons aromatiques est trop importante (7,29 au lieu de 5 hydrogènes attendus) : nous sommes donc en présence d'un sous-produit de la réaction. En fixant le pic à 1,28 ppm à 18 protons, on obtient, une fois la contribution du complexe **3d** déduite, 5 protons aromatiques. Nous pouvons donc envisager deux structures différentes correspondant au sous-produit de la réaction : soit le complexe mono-silylène fer, soit le complexe bis-silylène fer. Néanmoins dans la suite de ce chapitre nous décrirons la préparation univoque de chacun de ces deux complexes et nous pouvons donc affirmer dès maintenant par comparaison que le sous-produit formé correspond au complexe mono-silylène fer.

Le chlorosilylène possédant une meilleure  $\sigma$ -donation que le germylène, nous nous trouvons donc en présence d'une réaction concurrentielle de substitution du chlorogermylène par le chlorosilylène, ce qui entraîne la formation du sous-produit observé. Ce dernier possédant

une solubilité proche de celle du produit final, nous ne sommes pas parvenus à l'éliminer au cours de notre traitement par lavages successifs.

Cependant la compétition entre ces deux réactions aboutit à une plus forte formation du complexe **3d** attendu. Afin de favoriser la formation de ce dernier, nous avons choisi de diminuer la proportion de chlorosilylène à 0,5 équivalent. On obtient alors la RMN du proton suivante (figure 33).

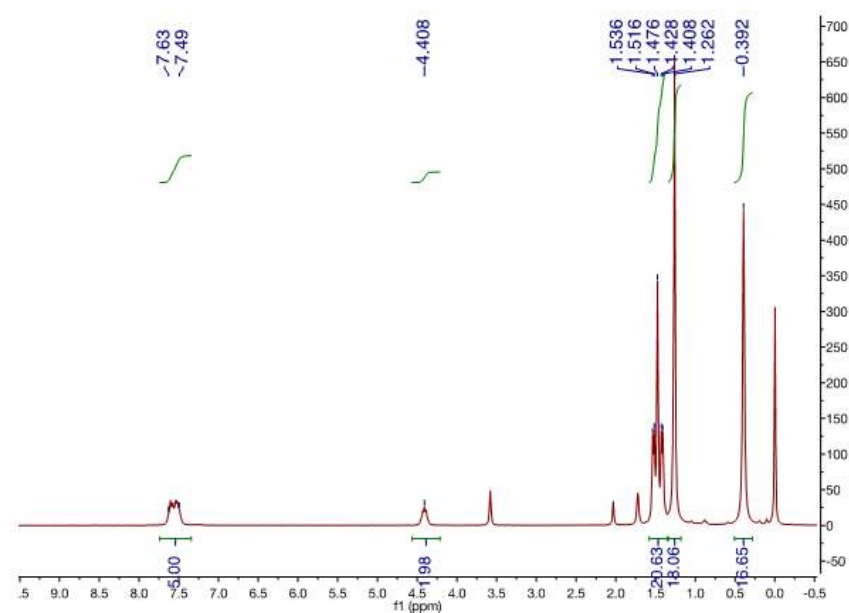


Figure 33 : RMN du proton de la synthèse effectuée avec un ratio **2c** et **4b** (1:0,5)

Nous constatons que les pics du complexe monochlorosilylène fer ne sont pas détectables. Le produit est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 38%.

(en ppm)	TMS	CMe <sub>2</sub>	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>2</sub>	Ph	N=C=N	CO
<b>2c</b>	7,35	24,54 26,22	29,84	39,91	49,37		174,02	217,02
<b>3b</b>	7,52	26,32 24,79 25,22 24,58	30,07	39,83	49,53		176,77 172,08	217,20
<b>3c</b>	7,54	24,59 26,16	30,05	39,70	49,26	121,17 135,82	173,34 172,49	216,39
<b>3d</b>	7,57	24,61 26,55	30,14	39,81	55,99	129,05 131,78	171,80 171,90	218,16

Tableau 10 : Déplacements chimiques des carbones des complexes **2c**, **3b**, **3c** et **3d** observés par RMN

La RMN du carbone de **3d** montre que les carbonyles sortent sous forme d'un seul pic à 218,16 ppm (tableau 10). Le carbone de central de l'amidinate est déplacé vers les champs

forts. On peut en déduire que les modifications des déplacements chimiques dues à la  $\sigma$ -donation d'un autre métallylène se font dans cet ordre : silylène > germylène > stannylène, ce qui est cohérent avec le classement des HOMO des métallylènes.

La RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  montre un seul pic à 83,33 ppm ce qui est en accord avec la littérature<sup>[18]</sup> lorsqu'un silylène est coordonné à un atome de fer.

Des cristaux du complexe **3d** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF proche de la saturation à  $-26^\circ\text{C}$  (figure 34).

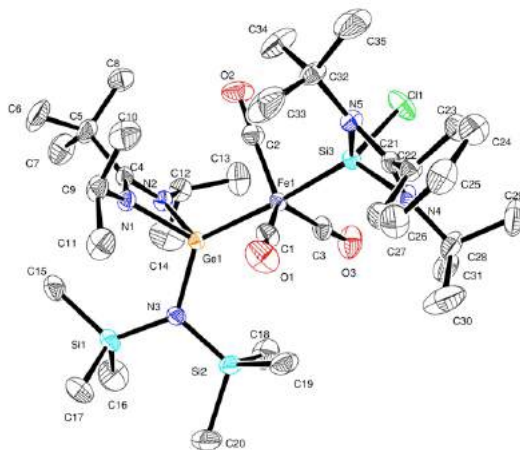


Figure 34 : Structures RX du ligand **3d**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **3d** (en Å) : Ge1-N1 = 1.9691(13); Ge1-N2 = 1.9834(13); Ge1-N3 = 1.8817(13); Fe1-Ge1 = 2.3098(3); Fe1-Si3 = 2.1734(5); Si3-N5 = 1.8417(13); Si3-N4 = 1.8307(14); Si3-Cl1 = 2.0920(6) et angles (deg) : Si3-Fe1-Ge1 = 172.000(15); C1-Fe1-C2 = 125.84(8); N1-C4-N2 = 106.57(13); N1-Ge1-N2 = 65.89(6); N1-Ge1-Fe1 = 114.43(4); N4-Si3-N5 = 71.50(6); Cl1-Si3-Fe1 = 119.86(2); N4-Si3-N5 = 71.50(6).

On observe, là encore, que la géométrie de la molécule autour du fer est une bipyramide trigonale, les carbonyles se situant en position équatoriale et les métallylènes en anti-, avec un angle Ge1-Fe1-Si3 de  $172,0^\circ$ . Les distances Ge-N(amidinate) sont en moyenne de 1,975 Å, ce qui est comparable aux distances de **2c**. Les distances Si-N(amidinate) sont en moyenne de 1,835 Å ce qui est comparable à la littérature<sup>[5]</sup>, tout comme la distance Fe1-Si3<sup>[12]</sup>, ici de 2,173 Å. La distance Ge1-Fe1 est de 2,310 Å, identique à celle du complexe **2c**.



## V. Synthèse des précurseurs mono et bis-silylènes fer carbonyle

Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été décrites pour coordonner un amidinato-silylène à un atome de fer. En ce qui concerne la mono-coordination du silylène, différents précurseurs de fer ont été mis en œuvre, notamment pour la formation d'un complexe fer tétracarbonyle.

Le fer pentacarbonyle utilisé comme précurseur permet la formation d'un complexe homoleptique amidinato- ou guanidinato-silylène fer <sup>[26]</sup> (schéma 51).

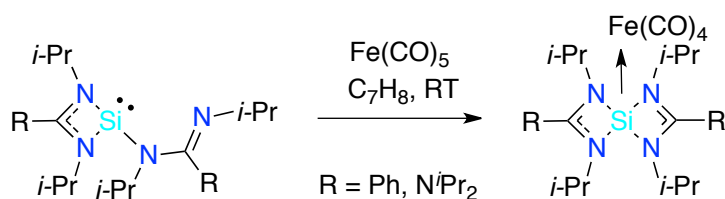


Schéma 51 : Synthèses des complexes amidinato- ou guanidinato- silylène fer homoleptiques.

Comme dans le cas des germylènes précédemment synthétisés, le dimère de fer nanocarbonyle peut aussi être employé. Il est à noter que le seul exemple décrit dans la littérature fait intervenir un amidinato-silylène substitué par un groupement alkoxy, ce qui renforce fortement la donation du silylène ( $IR = 2026\text{ cm}^{-1}$ ) et par conséquent facilite la coordination <sup>[5]</sup> (schéma 52).

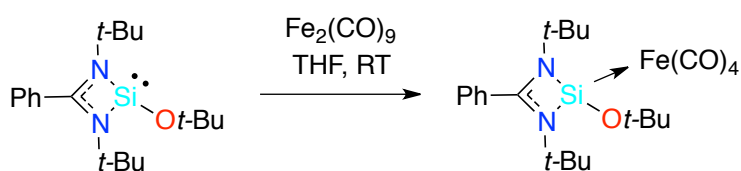


Schéma 52 : Synthèse du complexe {[PhC(NtBu)<sub>2</sub>]SiOtBu}Fe(CO)<sub>4</sub>

Le dernier précurseur utilisé, pour la formation d'un complexe fer carbonyle, est  $K_2Fe(CO)_4$ . Il permet de réaliser dans une même étape la réduction du silane en silylène ainsi que la complexation du fer sur le silylène généré in-situ <sup>[27]</sup> (schéma 53).

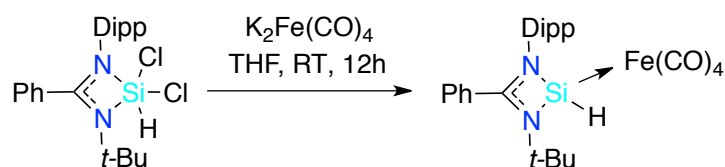


Schéma 53 : Synthèse du complexe {[PhC(NtBu)(Dipp)]SiOtBu}Fe(CO)<sub>4</sub>

Le seul complexe chloroamidinato-silylène fer décrit dans la littérature utilise un précurseur

de fer plus riche en électrons que le nanocarbonyle de difer,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , le  $[(\text{dmpe})_2\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$ . De plus, cette source de fer a déjà été coordonnée par des ligands germylènes et stannylènes<sup>[28]</sup>. Cette plus grande densité électronique sur l'atome de fer permet une meilleure donation en retour du fer vers le silylène, ce qui participe à la stabilisation de ce dernier, et permet ainsi d'envisager une meilleure activité catalytique (schéma 54).

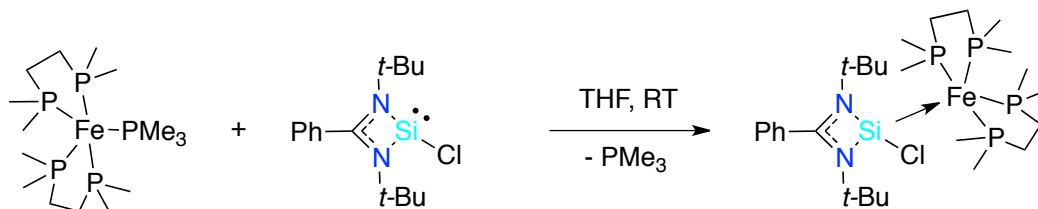


Schéma 54 : Synthèse du complexe  $\{[\text{PhC}(\text{NtBu})_2]\text{SiCl}\}\text{Fe}(\text{dmpe})_2$

De manière analogue aux germylènes il est également possible de réaliser la substitution du chlore par un autre nucléophile. Ainsi, deux nouveaux complexes ont pu être synthétisés notamment avec la formation du premier hydridoamidinosilylène<sup>[12]</sup> (schéma 55).

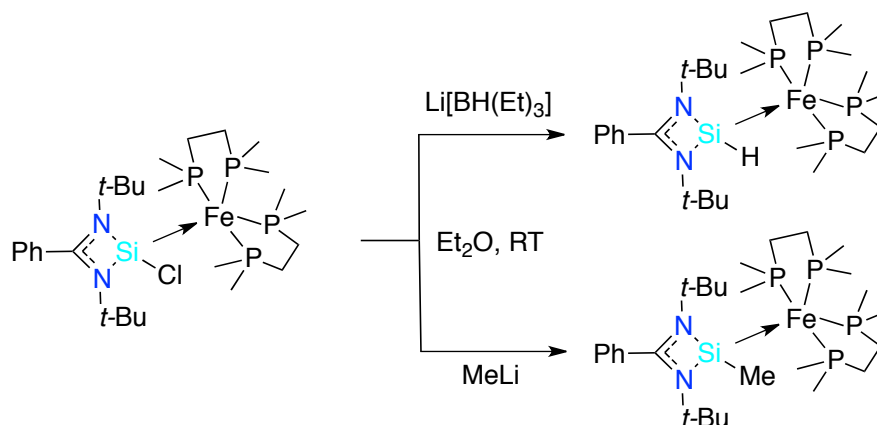


Schéma 55 : Synthèse des complexes par substitution nucléophile du chlore  $\{[\text{PhC}(\text{NtBu})_2]\text{SiH}\}\text{Fe}(\text{dppe})_2$  et  $\{[\text{PhC}(\text{NtBu})_2]\text{SiMe}\}\text{Fe}(\text{dppe})_2$

Ces complexes ont été obtenus avec un rendement variant de 20% à 80% sur une quantité de silylènes ou silane inférieure à 150 mg. En particulier l'hydridoamidinosilylène a pu être utilisé comme catalyseur dans la réaction d'hydrosilylation sur une large gamme de cétones. Le ligand semble jouer un rôle clé grâce à la migration de l'hydrure entre le  $\text{Si}^{\text{II}}$  et le  $\text{Fe}^0$ , ce qui fait entrer ce complexe dans une nouvelle classe de catalyseurs (schéma 56).

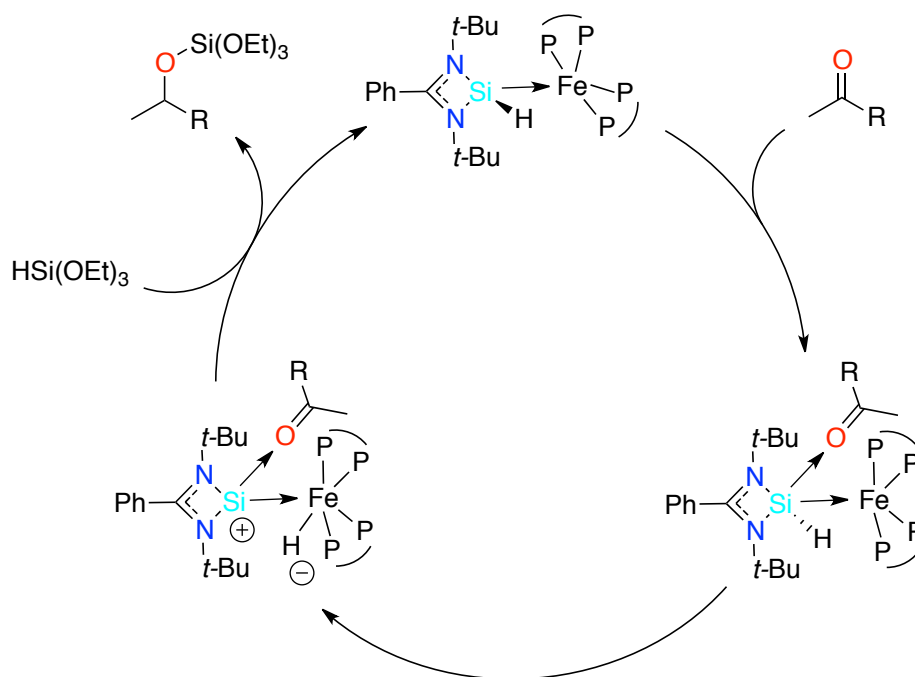


Schéma 56 : Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation catalytique de cétones.

### V.1. Synthèse du chlorosilylène fer carbonyle

Lors de la formation du complexe **3d**, nous avons observé la formation d'un sous-produit pouvant être identifié comme un complexe mono-coordonné amidino-silylène fer carbonyle. En nous basant sur la méthode décrite par Roesky à partir du précurseur,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , nous avons essayé de synthétiser le complexe chlorosilylène fer carbonyle (schéma 57).

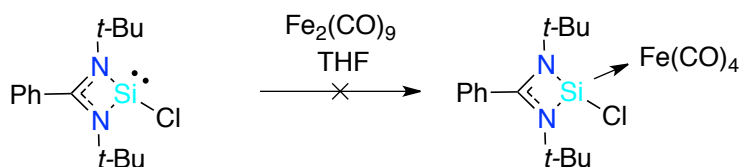


Schéma 57 : Tentative de synthèse du complexe **5b** via le complexe  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Malgré de multiples tentatives à température ambiante ou basse température ( $-80^\circ\text{C}$ ) le produit n'a pas pu être observé. Nous nous sommes alors tournés vers un autre précurseur, le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (schéma 58).

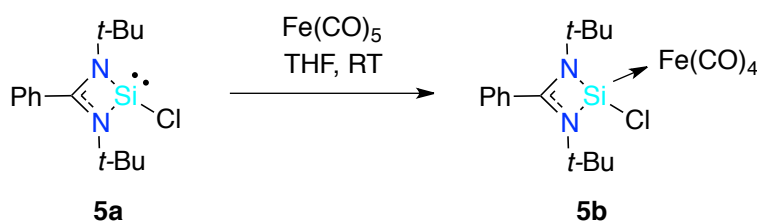


Schéma 58 : Synthèse du complexe **5b**

Dans ce cas, la réaction se produit immédiatement après l'ajout du fer pour conduire au produit désiré. Un léger excès de fer est introduit (1,3 équivalent) de manière à consommer facilement l'intégralité du silylène et à éviter la formation d'un bis-silylène fer. Cet excès de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est facile à éliminer sous pression réduite, son point d'ébullition étant de  $103^\circ\text{C}$ . Cette synthèse offre l'avantage de ne pas nécessiter de lavage, et permet d'obtenir le complexe **5b** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85%.

Le produit a été caractérisé par RMN du proton, du carbone et du silicium. Les déplacements chimiques sont du même ordre de grandeur que ceux du complexe synthétisé par Roesky *et al.* à l'exception de la RMN du silicium, ce qui est dû à la grande différence de donation entre le chlore et le groupement *tert*-butoxy utilisé par cette équipe.

Des cristaux du complexe **5b** ont pu être obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF saturée placée à  $-29^\circ\text{C}$  (figure 35).

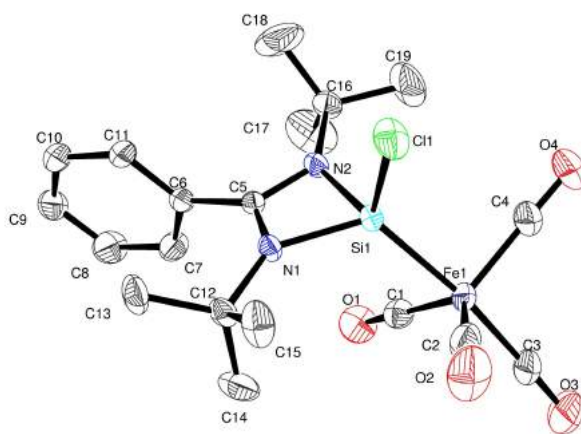


Figure 35 : Structures RX du ligand **5b**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **5b** (en Å) : N1-Si1 = 1.8208(18); N2-Si1 = 1.8134(19); Cl1-Si1 = 2.0725(8); Fe1-Si1 = 2.2142(7) et angles (deg) : C3-Fe1-Si1 = 172.90(9); N1-C5-N2 = 106.29(17); N1-Si1-N2 = 72.08(8); N1-Si1-Fe1 = 122.92(7); N2-Si1-Fe1 = 123.26(7)

La géométrie autour du fer est une bipyramidale trigonale, avec trois carbonyles en position équatoriale et un en position axiale formant un angle Si1-Fe1-C3 de  $172,90^\circ$ .

Les distances entre les azotes et le silicium sont de 1,82 Å et la distance entre le silicium et le fer est de 2,21 Å. Ces mesures sont cohérentes avec ce qui est observé dans la littérature<sup>[29][5]</sup>.

L'analyse IR montre que le carbonyle en position axiale présente une bande de vibration à  $2040\text{ cm}^{-1}$ , le ligand chloroamidinosilylène est donc moins  $\sigma$ -donneur que son analogue substitué par un groupement *tert*-butoxy ( $2026\text{ cm}^{-1}$ ).

## V.2. Synthèse du bis(triméthylsilyl)aminosilylène fer carbonyle

De manière analogue au complexe **2c**, nous avons cherché à substituer le chlore par un groupement amine. La synthèse du ligand amidinatoaminosilylène est décrite dans la littérature et passe par la formation du chlorosilylène<sup>[30]</sup>. Dans notre cas, nous avons obtenu ce même produit en effectuant la réduction du silane puis la substitution nucléophile en une seule étape en utilisant deux équivalents de LiHMDS (schéma 59).

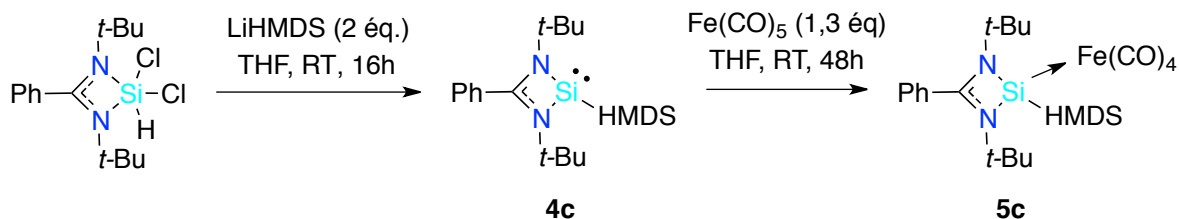


Schéma 59 : Synthèse du complexe **5c** par l'intermédiaire du ligand **4c**

La coordination du ligand est bien plus lente que précédemment, ce qui peut s'expliquer par l'encombrement stérique généré par le HMDS. Là encore un léger excès de fer est ajouté et le produit brun très pâle est obtenu, sans lavage, avec un rendement quantitatif.

Le produit a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H (figure 36), <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si.

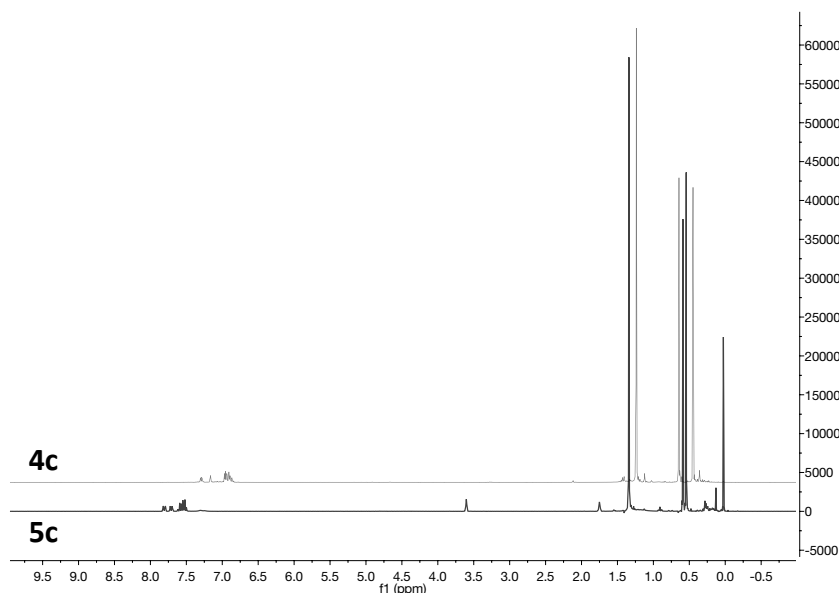


Figure 36 : Spectre RMN du proton des produits **4c** et **5c**.

On remarque que les groupements triméthylsilylyles sont dissociés en deux pics (figure 36), alors que sur le ligand germyle **1c** ils ne sont représentés que par un seul pic. Leur non-équivalence peut s'expliquer par la proximité des *tert*-butyles, ce qui peut bloquer la rotation de la liaison Si-N. Si on compare les déplacements chimiques des protons du ligand

et du complexe, on observe un décalage vers le champ faible des protons de **5c**, ce qui est cohérent avec la donation du ligand par via sa coordination.

On s'intéresse maintenant aux déplacements chimiques des atomes de carbone (tableau 11).

(en ppm)	TMS	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>3</sub>	Ph	N=C=N	CO
<b>5b</b>		31,57	57,07	129,19 132,52	174,50	215,85
<b>5c</b>	7,66 8,12	31,94	56,75	128,96 131,90	169,91	218,85

Tableau 11 : Déplacements chimiques des carbones des produits **5b** et **5c**.

Le pic correspondant au carbone central de l'amidinate de **5c** est décalé vers les champs forts par rapport à **5b**.

La RMN du silicium montre un pic correspondant au silylène à 57,74 ppm et deux pics pour les TMS à 7,49 ppm et 4,53 ppm.

Des cristaux du complexe **5c** ont pu être obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution de THF saturée placée à -29°C (figure 37). La géométrie autour du fer est identique au complexe **5b** soit trigonale bipyramidale, avec trois carbonyles en position équatoriale et un en position axiale suivant un angle Si1-Fe1-C2 de 175,42°. Les distances Ge-N(amidinate) sont de 1,86 Å et la distance Fe-Si est de 2,29 Å, ce qui est plus long que celles du complexe **5b**.

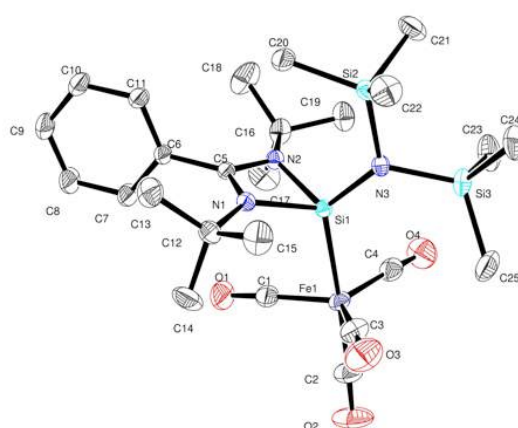


Figure 37 : Structures RX du ligand **5c**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **5c** (en Å) : N1-Si1 = 1.8599(9); N2-Si1 = 1.8501(9); N3-Si1 = 1.7335(9); Fe1-Si1 = 2.2908(4) et angles (deg) : C2-Fe1-Si1 = 175.41(5); N1-C5-N2 = 106.25(8); N1-Si1-N2 = 70.59(4); N1-Si1-Fe1 = 112.73(3); N2-Si1-Fe1 = 114.41(3).

L'analyse infrarouge du complexe présente une bande de vibration à  $2026\text{ cm}^{-1}$ , ce ligand est donc bien plus  $\sigma$ -donneur que le ligand **4b** et de donation équivalente à celle du complexe amidinatohydroxosilylène décrit dans la littérature<sup>[5]</sup>.

### V.3. Synthèse du bis-chlorosilylène fer carbonyle

De façon à obtenir le dérivé silylé du complexe **3a**, nous avons soumis à l'irradiation 2,2 deux équivalents du ligand **4b** en présence d'un équivalent de pentacarbonyle de fer. La RMN réalisée avant l'irradiation montre bien que le complexe **5b** est formé intermédiairement et que 1,2 équivalent du ligand reste en solution avant de réagir ensuite sous irradiation pour former le complexe **6a** (schéma 60).

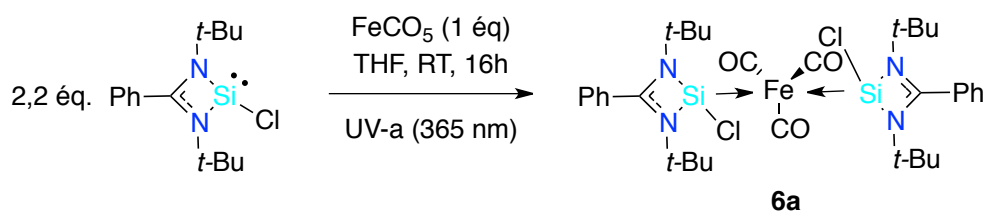


Schéma 60 : Synthèse du complexe **6a**

A l'inverse des deux précédents complexes, la purification de celui-ci a nécessité un lavage au pentane pour éliminer l'excès de ligand. Le produit obtenu est un solide blanc et le rendement de la réaction est de 91%. Il a été entièrement caractérisé par RMN, notamment celle du carbone (tableau 12).

(en ppm)	TMS	$\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3$	Ph	N=C=N	CO
<b>5b</b>		31,57	57,07	129,19 132,52	174,50	215,85
<b>5c</b>	7,66 8,12	31,94	56,75	128,96 131,90	169,91	218,85
<b>6a</b>		31,72	56,07	129,23 131,80	171,42	216,70

Tableau 12 : Déplacement chimiques des carbones des produits **5b**, **5c** et **6a**.

Si l'on compare **5b** et **5d**, on observe que le carbone central de l'amidinate est déplacé vers le champ fort, ce qui s'explique de manière identique au cas de **3a**, c'est-à-dire par la plus forte  $\sigma$ -donation du silylène par rapport au carbonyle en position axiale. La RMN du silicium montre un pic correspondant au silylène à 84,31 ppm.

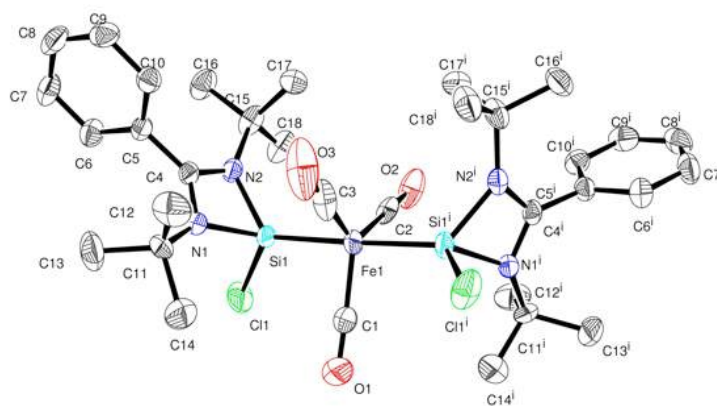


Figure 38 : Structures RX du ligand **6a**. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté. Distances du complexe **6a** (en Å) : Si1-N1 = 1.843(3); Si1-N2 = 1.833(3); Si1-Cl1 = 2.1050(17); Fe1-Si1 = 2.1717(16) et angles (deg) : Si1-Fe1-Si2 = 178.00(6); C1-Fe1-C2 = 123.1(5); N1-C4-N2 = 107.0(3); N1-Si1-N2 = 71.51(12); N1-Si1-Fe1 = 124.18(10).

La géométrie de la molécule autour de l'atome de fer est toujours une bipyramide trigonale avec un angle Si1-Fe1-Si2 de 178,0° (figure 38). On observe là encore que les carbonyles se situent en position équatoriale. Les distances Si-N(amidinate) sont de l'ordre de 1,84 Å et celles des liaisons Si-Fe sont de 2,17 Å, ce qui est comparable à ce qui a été observé précédemment pour le complexe **5d**.

De manière identique à ce qui a été fait pour les amidinato-germylènes, nous cherchons ici à évaluer la  $\sigma$ -donation de nos silylènes par rapport aux exemples de la littérature. Tous les silylènes choisis ont été complexés sur du fer carbonyle et la donation est évaluée à partir de la bande de vibration du groupement carbonyle situé en anti- du silylène (figure 39).



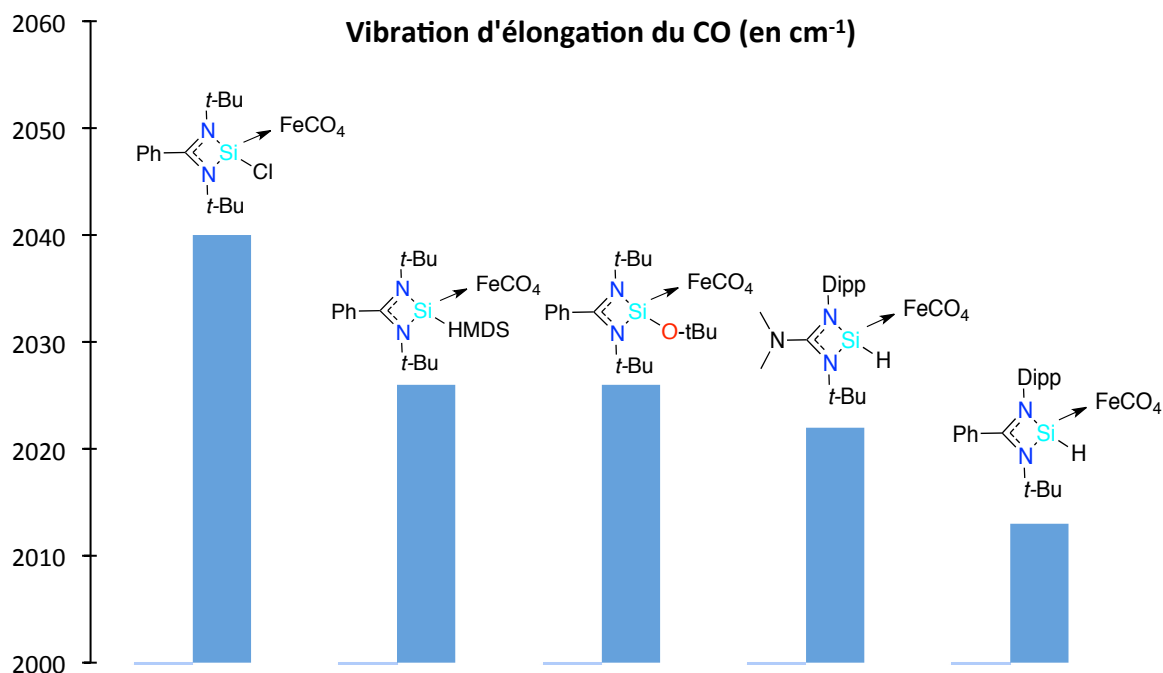


Figure 39 : Comparaison de donation des silylènes au travers de la vibration d'élongation de la triple liaison CO du complexe fer carbonyle sur lequel ils sont coordonnés.

Parmi les deux amidinato-silylènes synthétisés, l'amino-silylène substitué par le groupement HMDS est le plus donneur du fait d'une part de la forte électronégativité du chlore et d'autre part de la participation de l'azote du groupement HMDS à la stabilisation du silylène. Ce dernier a une donation sensiblement égale à celle de l'alcoxysilylène. Ces complexes sont cependant moins donneurs que les hydrido-silylènes dont la forte donation a pour origine la grande basicité de l'hydrure.

## VI. Conclusion

Au cours de ce chapitre, six nouveaux complexes amidinatogermylène fer et un nouveau ligand ont été synthétisés et caractérisés. Deux complexes mono-germylènes fer (**2b**, **2c**) ont été obtenus par substitution du chlore. L'utilisation de l'irradiation sous UV a permis l'accès à deux complexes bis-germylène (**3a**, **3b**) asymétriques et deux autres bis-métallylènes (**3c**, **3d**) (schéma 61).

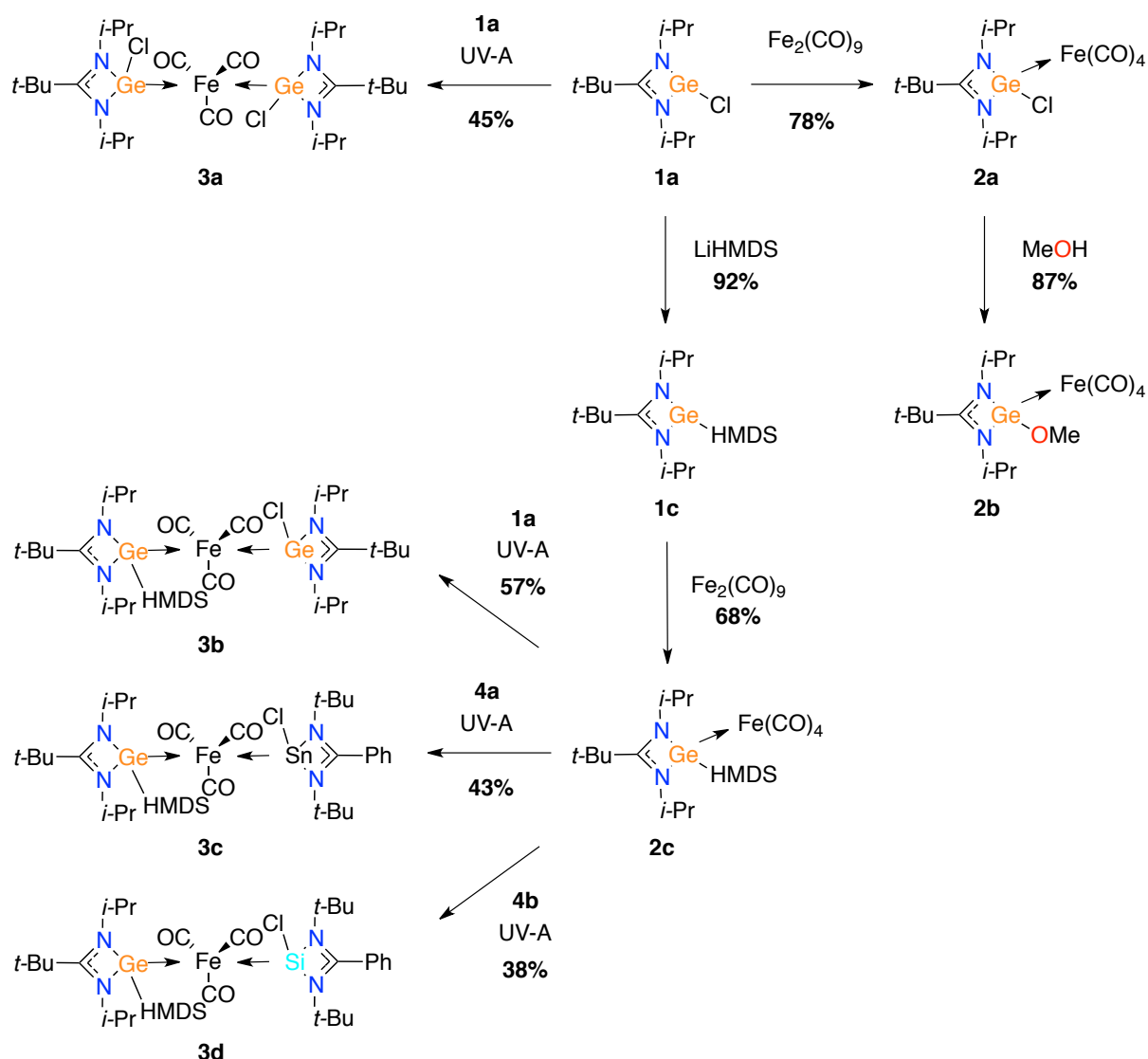


Schéma 61 : Vue générale des nouveaux complexes mono- et bis-germylènes fer ainsi que bis-métallylène fer

La variété des substituants ainsi que la stœchiométrie des complexes germylènes fer va nous permettre de déterminer l'influence du précurseur organométallique sur la synthèse des nanoparticules. De plus, l'ouverture aux bis-métallylènes constitue une possibilité d'accès à de futures nanoparticules ternaires.

De manière similaire nous avons synthétisé de nouveaux complexes mono- et bis-silylènes fer en utilisant le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  comme précurseur de fer (schéma 62).

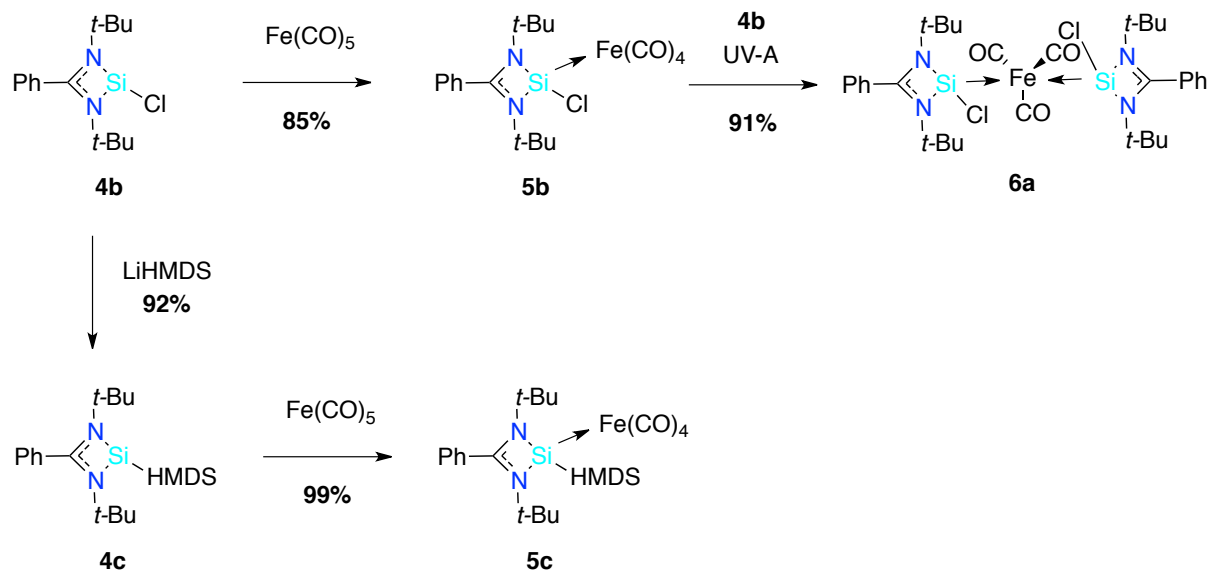


Schéma 62 : Vue générale des nouveaux complexes mono- et bis-silylène fer

Nous possédons maintenant deux familles de complexes, germylène-fer et silylène-fer, pour étudier la synthèse de nanoparticules à partir de composés mono-sources.

## VII. Partie expérimentale

### General procedures:

All manipulations with air-sensitive materials were performed in a dry and oxygen-free atmosphere of argon by using standard Schlenk-line and glovebox techniques. Solvents were purified with the MBraun SBS-800 purification system. All reagents were obtained from commercial suppliers unless otherwise statement.

NMR spectra were recorded with the following spectrometers:  $^1\text{H}$ , Bruker Avance II 300 (300.18 MHz);  $^{13}\text{C}$ , Bruker Avance II 300 (75.48 MHz) at 298 K,  $^{29}\text{Si}$ , Bruker Avance II 300 (59.63 MHz) at 298 K,  $^{13}\text{C}$ , Bruker Avance II 300 (111.92 MHz) at 298 K.

Mass spectra were measured on a Maldi micro MX microMass in an anthracene matrix (ratio product/matrix: 1/100), on a electrospray ionization HR Xevo G2 QToF Waters, and on a desorption chemical ionization GCT Premier Waters with methane as vector gas. For these two last analyses, products have been dissolved in THF in a ratio 1/10000.

Melting points were measured with a capillary electrothermal apparatus.

IR spectra were measured in dichloromethane solution under argon atmosphere on a Varian 640-IR FT-IR spectrometer.

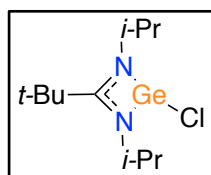
Single-crystal X-ray data were collected at low temperature (193(2)K) on a Bruker-AXS APEX II Quazar diffractometer equipped with a 30W air-cooled microfocus source or on a Bruker-AXS PHOTON100 D8 VENTURE diffractometer, using  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71037 \text{ \AA}$ ). The structure were solved by the direct method (SHELXS-97)<sup>1</sup> or by direct intrinsic phasing method (SHELXT)<sup>2</sup> and refined by full-matrix least-squares method on F2.<sup>3</sup> All non-H atoms were refined with anisotropic displacement parameters.

---

<sup>1</sup> G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

<sup>2</sup> G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.

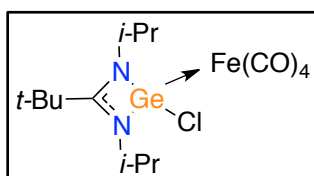
<sup>3</sup> G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.



**[{iPrNC(tBu)NiPr}Ge{Cl}] 1a.** To a solution of diisopropylcarbodiimide (1.08 g, 8.61 mmol) in 30 mL of diethyl ether was added dropwise at  $-78^{\circ}\text{C}$  a solution of *t*-BuLi (5.06 mL, 8.61 mmol in pentane, 1.7 mol/L). The mixture was stirred at room temperature for 4 hours. Then, solid  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$  (2.6 g, 11.19 mmol) was introduced at  $-20^{\circ}\text{C}$  and the mixture was stirred overnight at RT. The solvent was removed under reduced pressure and the solid was extracted by 40 mL of pentane. After Celite filtration, pentane was removed under reduced pressure to give a white solid **1a** with a quantitative yield (99%).

$^1\text{H NMR}$  (THF- $d_8$ , 300 MHz):  $\delta$  1.20 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.24 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.40 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ); 4.32 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF- $d_8$ , 75.48 MHz):  $\delta$  25.0 ( $\text{CHMe}_2$ ); 26.7 ( $\text{CHMe}_2$ ); 29.3 ( $\text{CMe}_3$ ); 41.1 ( $\text{CMe}_3$ ); 48.4 ( $\text{CHMe}_2$ ); 178.6 (N-C-N).



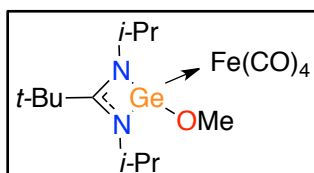
**[{iPrNC(tBu)NiPr}Ge{Cl}]Fe(CO) $_4$  2a.** To a solution of diironnonacarbonyl (1.5 g, 4.12 mmol) in 15 mL of THF was added at  $-78^{\circ}\text{C}$  a solution of **1a** (1 g, 3.43 mmol) in 15 mL of THF.

The resulting solution was stirred overnight. After filtration, solvent was removed under reduced pressure and the solid was extracted by 20 mL of toluene. Toluene was eliminated under reduced pressure to give an orange solid identified as **2a** with 78% of yield.

$^1\text{H NMR}$  (THF- $d_8$ , 300 MHz):  $\delta$  1.37 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.39 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.50 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ); 4.49 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF- $d_8$ , 75.48 MHz):  $\delta$  24.8 ( $\text{CHMe}_2$ ); 25.1 ( $\text{CHMe}_2$ ); 28.9 ( $\text{CMe}_3$ ); 40.1 ( $\text{CMe}_3$ ); 50.2 ( $\text{CHMe}_2$ ); 179.6 (N-C-N); 214.6 (CO).

IR (nujol):  $\nu_{\text{CO}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1931 (vs), 1949 (vs), 2043 (s)



**[{iPrNC(tBu)NiPr}Ge{OMe}]Fe(CO) $_4$  2b.** To a solution of dry methanol (0.1 mL, 0.3 mmol) in 3 mL of THF at  $-78^{\circ}\text{C}$  was slowly added a solution of *n*-BuLi (0.19 mL, 1.6 mol.L $^{-1}$  in hexanes). After

30 minutes of stirring, this solution was added dropwise to a solution of **2a** (0.14 g, 0.3 mmol) in 3 mL of THF at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The mixture was stirred overnight at RT. The solution was concentrated under reduced pressure. Crystallization at  $-29^{\circ}\text{C}$  gave colorless crystals of **2b** (47%).

Melting point: 86°C

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  1.28 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.34 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.47 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ); 3.65 (s, 3H,  $\text{OMe}$ ); 4.34 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CHMe}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75.48 MHz):  $\delta$  24.0 (s,  $\text{CHMe}_2$ ); 25.1 (s,  $\text{CHMe}_2$ ); 29.2 (s,  $\text{CMe}_3$ ); 39.4 (s,  $\text{CMe}_3$ ); 48.5 (s,  $\text{CHMe}_2$ ); 53.2 (s,  $\text{OMe}$ ); 178.0 (s, N-C-N); 214.8 (s, CO).

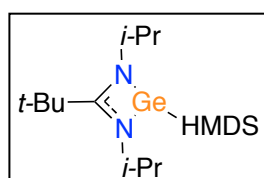
HRMS (IC –  $\text{CH}_4$ ) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{FeGeN}_2\text{O}_5$ ):  $[\text{M}]^+$ :

- Calculated 456.0407 g/mol
- Experimental 456.0410 g/mol

IR (nujol):  $\nu_{\text{CO}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1928 (vs), 2036 (s)

Crystal data:

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{FeGeN}_2\text{O}_5$	Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.174
Molecular Weight (g/mol)	454.85	F(000)	936
Temperature (K)	193(2)	Crystal size	0.36 x 0.20 x 0.16
$\lambda$ (Mo $\text{K}\alpha$ ) (Å)	0.71073	Range $\vartheta$ (deg.)	3.26 – 32.09
Crystal system	orthorhombic	Limiting indices	-15 $\leq h \leq$ 16
Space group	$P2_12_12_1$		-18 $\leq k \leq$ 18
a(Å)	11.347(2)		-22 $\leq l \leq$ 22
b(Å)	12.215(2)	Reflections collected / unique	67824 / 7227
c(Å)	14.964(3)	R(int) = 0.0268	
$\alpha$ (deg.)	90	Completeness to $\vartheta$ (%)	99.4
$\beta$ (deg.)	90	Data / Restraints / parameters	7227 / 0 / 234
$\gamma$ (deg.)	90	Goodness-of-fit on $F^2$	1.074
Volume (Å $^3$ )	2074.4(6)	R1, wR2 ( $ I > 2(\sigma)I$ )	0.0214, 0.0459
Z	4	R1, wR2 (all data)	0.0252, 0.0475
Calculated density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,456	Final $\Delta\rho$ (max / min) ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0.399 / -0.343



**[[iPrNC(tBu)NiPr]Ge{N(TMS) $_2$ }] 1c.** LiHMDS (8.37 mmol, 1.40 g) was added dropwise at  $-40^\circ\text{C}$  to a solution of chlorogermylene **1a** (8.37 mmol, 2.44 g) in 40 mL of diethyl ether. The mixture was stirred overnight at RT, filtrated and treated by 30 ml of pentane in order to

remove salts. Solvents were removed under reduced pressure to give 3.21 g (92%) of **1c** as a white solid. Crystallization from pentane at -24°C gave colorless crystals suitable for X-ray diffraction analysis.

**Melting point:** 39-40°C.

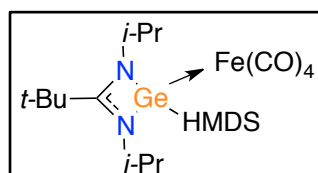
**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):** δ 0.18 (s, 18H, N(TMS)<sub>2</sub>); 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>); 1.37 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 4.35 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):** δ 5.8 (N(TMS)<sub>2</sub>); 24.5 (CMe<sub>3</sub>); 29.2 (CHMe<sub>2</sub>); 29.6 (CHMe<sub>2</sub>); 40.3 (CMe<sub>3</sub>); 48.4 (CHMe<sub>2</sub>); 171.1 (N-C-N).

**MS (IC – NH<sub>3</sub>):** 418 ([M + 1]<sup>+</sup>); 402 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 257 ([M – N(TMS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>41</sub> GeN <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.356
Molecular Weight (g/mol)	416.32	F(000)	448
Temperature (K)	253(2)	Crystal size	0.26 x 0.22 x 0.20
λ (Mo Kα) (Å)	0.71073	Range θ (deg.)	5.126 – 30.507
Crystal system	triclinic	Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
Space group	<i>P</i> -1	Reflections collected / unique	25261 / 7415 R(int) = 0.0281
a(Å)	8.8800(19)	Completeness to θ (%)	99.1
b(Å)	11.262(3)	Data / Restraints / parameters	7415 / 0 / 221
c(Å)	13.201(3)	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
α (deg.)	90.874(4)	R1, wR2 (I>2(σ)I)	0.0336, 0.0860
β (deg.)	104.888(4)	R1, wR2 (all data)	0.0497, 0.0921
γ (deg.)	105.925(5)	Final Δρ (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.462 / -0.230
Volume (Å <sup>3</sup> )	1221.7(5)		
Z	2		
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1,132		



**[(iPrNC(tBu)NiPr)Ge{N(TMS)<sub>2</sub>}]Fe(CO)<sub>4</sub>. **2c**.** A solution of **1c** (3.21 g, 7.69 mmol) in 20 mL of THF was added dropwise at -40°C to a solution of diiron nanocarbonyl (3.35 g, 9.23 mmol) in 20 mL of THF. The mixture was stirred overnight at room temperature.

After filtration, volatile materials were removed under reduced pressure. The resulting solid was treated with 50 mL of pentane. After concentration under reduced pressure, a saturated solution of this product in pentane at -29°C gave 3.0 g (68 %) of pale yellow crystals of **2c**.

**Melting point:** 115-116°C.

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):** δ 0.41 (s, 18H, N(TMS)<sub>2</sub>); 1.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>); 1.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>); 1.48 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 4.48 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):** δ 7.3 (N(TMS)<sub>2</sub>); 24.5 (CHMe<sub>2</sub>); 26.2 (CHMe<sub>2</sub>); 29.8 (CMe<sub>3</sub>); 39.9 (CMe<sub>3</sub>); 49.4 (CHMe<sub>2</sub>); 174.0 (N-C-N); 217.0 (CO).

**MS (IC – NH<sub>3</sub>):** 585 ([M + 1]<sup>+</sup>); 570 ([M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 557 ([M – CO]<sup>+</sup>); 473 ([M – 4\*CO]<sup>+</sup>).

**HRMS (ESI-CH<sub>4</sub>) (C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>FeGeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>): [M]<sup>+</sup>:**

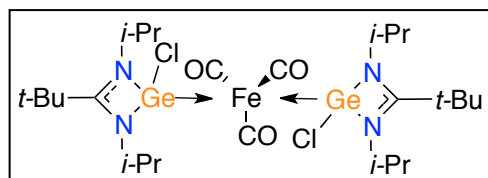
- Calculated 585.1202 g/mol
- Experimental 585.1197 g/mol

**IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):** ν = 2036 (s), 1959 (sh) and 1922 (vs).

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> FeGeN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.664
Molecular Weight (g/mol)	584.21	F(000)	1224
Temperature (K)	193(2)	Crystal size	0.36 x 0.20 x 0.06
λ (Mo Kα) (Å)	0.71073	Range θ (deg.)	3.05 – 32.03
Crystal system	monoclinic	Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 21
Space group	P 21/c		-19 ≤ k ≤ 19
a(Å)	14.2986(10)		-23 ≤ l ≤ 23
b(Å)	12.8496(8)	Reflections collected / unique	119176 / 9985
c(Å)	15.7161(10)	R(int) = 0.0440	
α (deg.)	90	Completeness to θ (%)	99.8
β (deg.)	96.027(2)	Data / Restraints / parameters	9985 / 0 / 302
γ (deg.)	90	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Volume (Å <sup>3</sup> )	2871.(5)	R1, wR2 (I>2(σ)I)	0.0256, 0.0600
Z	4	R1, wR2 (all data)	0.0379, 0.0662
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1,351	Final Δρ (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.474 / -0.465





**[[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>. 3a.** To a solution of **2a** (635 mg, 1.38 mmol) in 9 mL of THF was added a solution of **1a** (565 mg, 1.94 mmol) in 9 mL of THF.

The resulting solution was irradiated under UV-a light ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) for 18 hours. Then solvent was removed under reduced pressure and the solid obtained was washed by 30 mL of cool pentane. The yellow solid was collected and dried under reduced pressure to give 450 mg (45%) of **3a**. Yellow crystals were obtained by diffusion of pentane to a concentrated solution of **3a** in THF at  $-30^\circ\text{C}$ .

**Melting point:** 203-208°C

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  1.38 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 12H, 2\*CHMe<sub>2</sub>); 1.39 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 12H, 2\*CHMe<sub>2</sub>); 1.475 (s, 18H, 2\*CMe<sub>3</sub>); 4.42 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 4H, CHMe<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):**  $\delta$  24.8 (CHMe<sub>2</sub>); 25.2 (CHMe<sub>2</sub>); 29.2 (CMe<sub>3</sub>); 39.9 (CMe<sub>3</sub>); 49.8 (CHMe<sub>2</sub>); 177.0 (N-C-N); 215.1 (CO).

**HRMS (ESI) (C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>FeGe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>): [M]<sup>+</sup>:**

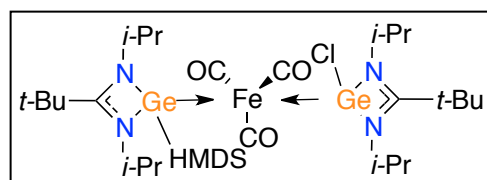
- Calculated 724.0841 g/mol
- Experimental 724.0828 g/mol

**IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu = 1883$

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> FeGe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Z	2
Molecular Weight (g/mol)	722.63	Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1,443
Temperature (K)	193(2)	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	2.417
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) (Å)	0.71073	F(000)	744
Crystal system	orthorhombic	Crystal size	0.22 x 0.14 x 0.12
Space group	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	Range $\vartheta$ (deg.)	3.10 – 32.58
a(Å)	11.1861(5)	Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16
b(Å)	15.7091(8)		-23 ≤ k ≤ 23
c(Å)	9.5057(5)		-14 ≤ l ≤ 14
$\alpha$ (deg.)	90	Reflections collected / unique	78732 / 6060
$\beta$ (deg.)	90	R(int)	0.0305
$\gamma$ (deg.)	90	Completeness to $\vartheta$ (%)	99.9
Volume (Å <sup>3</sup> )	1662.91(14)	Data / Restraints / parameters	6060 / 0 / 177

Goodness-of-fit on $F^2$	1.082	R1, wR2 (all data)	0.0214, 0.0438
R1, wR2 ( $I > 2(\sigma)$ )	0.0184, 0.0424	Final $\Delta\rho$ (max / min) ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.229 / -0.424


**[[*i*PrNC(*t*Bu)NiPr]GeCl] [[*i*PrNC(*t*Bu)NiPr]**

**Ge{N(TMS)<sub>2</sub>} Fe(CO)<sub>3</sub> 3b.** To a solution of **2c** (500 mg, 0.86 mmol) in THF (9 mL) was added a solution of **1a** (349 mg, 1.19 mmol) in THF (9 mL). The resulting

solution was irradiated under UV-a light ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) for 18 hours. Then solvent was removed under reduced pressure and the solid obtained was washed by 30 mL of pentane. The white solid was collected and dried under reduced pressure to give 422 mg (57%) of **3b**. Colorless crystals were obtained by diffusion of pentane to a concentrated solution of **3b** in THF at  $-30^\circ\text{C}$ .

**Melting point:** 163-165 $^\circ\text{C}$

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  0.39 (s, 18H, N(TMS)<sub>2</sub>); 1.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, Ge(Cl)CHMe<sub>2</sub>); 1.395 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, Ge(Cl)CHMe<sub>2</sub>); 1.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, Ge(HMDS)CHMe<sub>2</sub>); 1.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, Ge(HMDS)CHMe<sub>2</sub>); 1.475 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 1.48 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 4.41 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 4H, CHMe<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):**  $\delta$  7.5 (N(TMS)<sub>2</sub>); 24.6 (CHMe<sub>2</sub>); 24.8 (CHMe<sub>2</sub>); 25.2 (CHMe<sub>2</sub>); 26.3 (CHMe<sub>2</sub>); 29.3 (CMe<sub>3</sub>); 30.0 (CMe<sub>3</sub>); 39.7 (CMe<sub>3</sub>); 39.8 (CMe<sub>3</sub>); 49.2 (CHMe<sub>2</sub>); 49.5 (CHMe<sub>2</sub>); 172.1 (N-C-N); 176.8 (N-C-N); 217.2 (CO).

**HRMS (ESI) (C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>FeGe<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>): [M]<sup>+</sup>:**

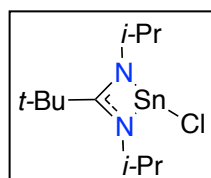
- Calculated 848.2106 g/mol
- Experimental 848.2104 g/mol

**IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):**  $\nu = 1863$

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> FeGe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Crystal system	monoclinic
Molecular Weight (g/mol)	883.65	Space group	C <sub>2/c</sub>
Temperature (K)	193(2)	a(Å)	44.814(2)
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) (Å)	0.71073	b(Å)	9.9093(4)

c (Å)	21.2706(10)	Limiting indices	-53 ≤ h ≤ 53	
α (deg.)	90		-11 ≤ k ≤ 11	
β (deg.)	107.296(2)		-25 ≤ l ≤ 25	
γ (deg.)	90		Reflections collected / unique	104234 / 8212
Volume (Å <sup>3</sup> )	9018.7(7)		R(int) = 0.0829	
Z	8		Completeness to θ (%)	99.7
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1.302		Data / Restraints / parameters	8212 / 34 / 474
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.789		Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092
F(000)	3720	R1, wR2 (I>2(σ)I)	0.0383, 0.1026	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.04	R1, wR2 (all data)	0.0644, 0.1158	
Range θ (deg.)	3.510 - 25.349	Final Δp (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.569 / -0.490	



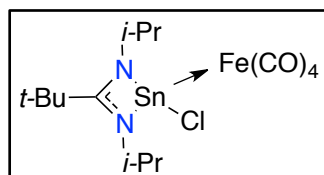
**[(iPrNC(tBu)NiPr)SnCl] 1d.** To a solution of diisopropylcarbodiimide in 25 mL of diethyl ether (1 mL, 6.40 mmol) at -80°C was dropwise added a solution of tert-butyllithium (4 mL, 6.40 mmol, 1.6 mol.L<sup>-1</sup> in hexanes). The solution was stirred at -80°C for 30 min. The cool bath was removed, and

the mixture was stirred for 3h30 at room temperature. Then solid tin(II) chloride (1.744 g, 12.8 mmol) was added to the previous solution at -80°C and the mixture was stirring overnight at room temperature. After solvent evaporation, the resulting solid was extracted with 30 mL of pentane. Finally, pentane was removed under reduced pressure to give 1.95 g (91%) of a white-grey solid.

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):** δ 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 12H, CHMe<sub>2</sub>); 1.41 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 4.54 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 4H, CHMe<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):** δ 26.7 (CMe<sub>3</sub>); 30.1 (CHMe<sub>2</sub>); 43.5 (CMe<sub>3</sub>); 47.7 (CHMe<sub>2</sub>); 180.5 (N-C-N).

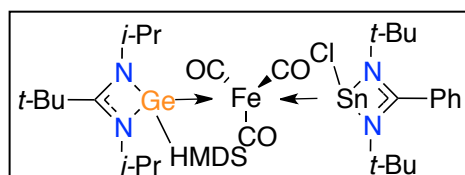
**<sup>119</sup>Sn NMR (THF-d<sub>8</sub>, 111.92 MHz):** δ 49.4 (N-Sn-N).



**[(iPrNC(tBu)NiPr)SnCl]FeCO<sub>4</sub> 2d.** To a solution of diiron nonacarbonyl (420 mg, 1.15 mmol) in 15 mL of THF was added at -78°C a solution of **1d** (300 mg, 0.89 mmol) in 15 mL of THF. The

resulting solution was stirred overnight at  $-40^{\circ}\text{C}$ . The solvent was removed under reduced pressure, and the solid obtained was extracted with 20 mL of pentane still at  $-40^{\circ}\text{C}$ . After filtration on a celite pad, an NMR of the filtrate was performed showing product **2d**.

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz):  $\delta$  1.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.29 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.51 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ); 4.60 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CHMe}_2$ ).



$[\{\text{tBuNC(Ph)NtBu}\}\text{SnCl}][\{\text{iPrNC(tBu)NiPr}\}\text{Ge}\{\text{N(TMS)}_2\}]$

**Fe(CO)<sub>3</sub> 3c.** 10 ml of THF were added to a solid mixture of **2c** (300 mg, 0.51 mmol) and **4a** (276 mg, 0.72 mmol). The solution was irradiated for 18 hours under

UV-A ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) light. Then the solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with heptane (10 mL) and pentane (10 mL). After evaporation of volatiles under reduced pressure, the final product was obtained as an orange solid (205 mg, 43% yield).

**Melting point:** 111-113 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ , 300 MHz):  $\delta$  0.42 (s, 18H,  $\text{N(TMS)}_2$ ); 1.125 (s, 18H,  $2^*(\text{Sn})\text{CMe}_3$ ); 1.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 1.50 (s, 18H,  $(\text{Ge})\text{CMe}_3$ ); 1.55 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CHMe}_2$ ); 4.455 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CHMe}_2$ ); 7.46 (multi, 5H, *Ph*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF- $d_8$ , 75.48 MHz):  $\delta$  7.5 ( $\text{N(TMS)}_2$ ); 24.6 ( $\text{CHMe}_2$ ); 26.2 ( $\text{CHMe}_2$ ); 30.0 ( $(\text{Ge})\text{CMe}_3$ ); 32.6 ( $(\text{Sn})\text{CMe}_3$ ); 39.7 ( $(\text{Ge})\text{CMe}_3$ ); 49.3 ( $(\text{Ge})\text{CMe}_3$ ); 55.0 ( $(\text{Sn})\text{CMe}_3$ ); 121.2-128.9-130.1-130.2-130.8-135.8 (*Ph*); 172.5 ( $(\text{Ge})\text{N-C-N}$ ); 173.3 ( $(\text{Sn})\text{N-C-N}$ ); 216.4 (CO).

$^{119}\text{Sn}$  NMR (THF- $d_8$ , 111.92 MHz):  $\delta$  250.3 (s, N-Sn-N).

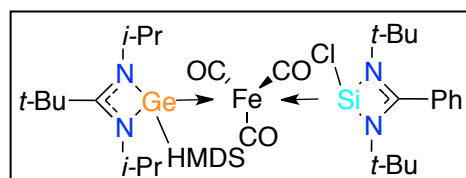
**MS (Maldi-TOF):** 908.4  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ; 809.3  $[\text{M} - (\text{Ph}, \text{tBu})]^+$ ; 756.3  $[\text{M} - [\text{CO}, \text{HMDS}]^+$ .

**IR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu = 1948.3, 1872.5, 1860.9$

**Crystal data:**

Empirical formula	$\text{C}_{35}\text{H}_{64}\text{FeClGeN}_5\text{O}_3\text{Si}_2\text{Sn}$	a (Å)	10.8967(4)
Molecular Weight (g/mol)	941.71	b (Å)	33.0836(13)
Temperature (K)	193(2)	c (Å)	13.0091(6)
$\lambda$ (Mo $\text{K}\alpha$ ) (Å)	0.71073	$\alpha$ (deg.)	90
Crystal system	monoclinic	$\beta$ (deg.)	105.207(2)
Space group	P c	$\gamma$ (deg.)	90

Volume (Å <sup>3</sup> )	4525.6(3)	Reflections collected / unique	38811 / 14165
Z	4		R(int) = 0.0370
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1.382	Completeness to $\vartheta$ (%)	99.6
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.672	Data / Restraints / parameters	14165 / 260 / 1022
F(000)	1944	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.050
Crystal size	0.20 x 0.08 x 0.08	R1, wR2 ( $I > 2(\sigma)I$ )	0.0428, 0.1047
Range $\vartheta$ (deg.)	3.481 – 25.680	R1, wR2 (all data)	0.0538, 0.1109
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13	Final $\Delta\rho$ (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	2.876 / -0.591
	-40 ≤ k ≤ 39		
	-14 ≤ l ≤ 15		



**[{tBuNC(Ph)NtBu}SiCl][{iPrNC(tBu)NiPr}Ge{N(TMS)<sub>2</sub>}]**

**Fe(CO)<sub>3</sub> 3d.** 10 ml of THF were added to a solid mixture of **2c** (300 mg, 0.51 mmol) and **4b** (77 mg, 0.26 mmol).

The solution was irradiated for 18 hours under UV-A ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) light. Then the solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with heptane (10mL) and pentane (10mL). After evaporation of volatiles under reduced pressure, the product **3d** was obtained as an orange solid (83 mg, 38% yield). Yellow-orange crystals were obtained by diffusion of pentane to a concentrated solution of **3d** in THF at -30°C.

**Melting point:** 103-104°C.

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  0.39 (s, 18H, N(TMS)<sub>2</sub>); 1.262 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>); 1.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>); 1.48 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 1.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>); 4.41 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3Hz, 4H, CHMe<sub>2</sub>); 7.49 – 7.63 (multi, 5H, Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):**  $\delta$  7.6 (N(TMS)<sub>2</sub>); 24.6 (CHMe<sub>2</sub>); 26.5 (CHMe<sub>2</sub>); 30.1 ((Ge)CMe<sub>3</sub>); 31.8 ((Si)CMe<sub>3</sub>); 39.8 ((Ge)CMe<sub>3</sub>); 49.1 (CHMe<sub>2</sub>); 56.0 ((Si)CMe<sub>3</sub>); 129.0-129.3-130.0-130.1-131.6-131.8 (Ph); 171.8 (N-C-N); 171.9 (N-C-N); 218.2 (CO).

**<sup>29</sup>Si NMR (THF-d<sub>8</sub>, 59.63 MHz):**  $\delta$  83.3 (s, N-Si-N).

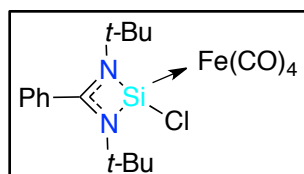
**HRMS (ESI) (C<sub>35</sub>H<sub>67</sub>FeClGeN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>): [M]<sup>+</sup>:**

- Calculated 847.2603 g/mol
- Experimental 847.2643 g/mol

IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 1940.2, 1861.9, 1844.3$

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>67</sub> FeClGeN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.179
Molecular Weight (g/mol)	851.09	F(000)	1800
Temperature (K)	193(2)	Crystal size	0.50 x 0.34 x 0.22
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) (Å)	0.71073	Range $\vartheta$ (deg.)	2.937 - 32.031
Crystal system	monoclinic	Limiting indices	-34 $\leq$ h $\leq$ 34
Space group	P2 <sub>1</sub> /c		-14 $\leq$ k $\leq$ 14
a (Å)	23.0059(14)		-29 $\leq$ l $\leq$ 29
b (Å)	9.9312(6)	Reflections collected / unique	181117 / 15462
c (Å)	19.8961(13)	R(int) = 0.0348	
$\alpha$ (deg.)	90	Completeness to $\vartheta$ (%)	99.7
$\beta$ (deg.)	101.860(2)	Data / Restraints / parameters	15462 / 63 / 487
$\gamma$ (deg.)	90	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.126
Volume (Å <sup>3</sup> )	4448.7(5)	R1, wR2 ( $I > 2(\sigma)I$ )	0.0344, 0.0827
Z	4	R1, wR2 (all data)	0.0457, 0.0928
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1.271	Final $\Delta\rho$ (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.630 / -0.498



**[{tBuNC(Ph)NtBu}SiCl]Fe(CO)<sub>4</sub> 5b.** To a solution of **4b** (72 mg, 0.24 mmol) in 0.4 mL of THF was added a solution of iron pentacarbonyl (61 mg, 0.31 mmol) in 0.1 mL of THF. The reaction was immediate.

Solvent and excess of iron pentacarbonyl were removed under reduced pressure to give 94 mg (85%) of a white solid. Colorless crystals were obtained by diffusion of pentane to a concentrated solution of **5b** in THF at -30°C.

<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.27 (s, 18H, 2\**CMe*<sub>3</sub>); 7.49-7.70 (m, 5H, *Ph*).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):  $\delta$  31.6 (*CMe*<sub>3</sub>); 57.1 (*CMe*<sub>3</sub>); 129.2-129.5-129.6-129.7-130.3-132.5 (*Ph*); 174.5 (N-C-N); 215.8 (CO).

<sup>29</sup>Si NMR (THF-d<sub>8</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  82.4 (s, N-Si-N).

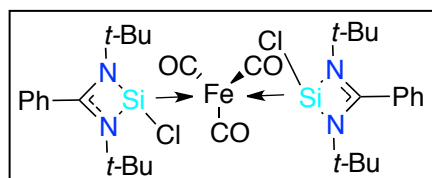
HRMS (ESI) (C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>FeClGeN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si): [M]<sup>+</sup>:

- Calculated 462.0486 g/mol
- Experimental 462.0592 g/mol

IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2039.6, 1964.6, 1930.7, 1914,9$

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> FeClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.869
Molecular Weight (g/mol)	462.78	F(000)	960
Temperature (K)	193(2)	Crystal size	0.18 x 0.16 x 0.16
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) (Å)	0.71073	Range $\vartheta$ (deg.)	3.006 - 33.852
Crystal system	orthorhombic	Limiting indices	-19 $\leq$ h $\leq$ 19
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		-21 $\leq$ k $\leq$ 21
a (Å)	12.3024(10)		-19 $\leq$ l $\leq$ 19
b (Å)	13.4721(12)	Reflections collected / unique	88316 / 9042
c (Å)	13.5552(13)	R(int) = 0.0508	
$\alpha$ (deg.)	90	Completeness to $\vartheta$ (%)	99.7
$\beta$ (deg.)	90	Data / Restraints / parameters	9042 / 75 / 286
$\gamma$ (deg.)	90	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Volume (Å <sup>3</sup> )	2246.6(3)	R1, wR2 ( <i>I</i> > 2( $\sigma$ )/ <i>I</i> )	0.0397, 0.0811
Z	4	R1, wR2 (all data)	0.0593, 0.0880
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1.368	Final $\Delta\rho$ (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.537 / -0.317



**[{tBuNC(Ph)NtBu}SiCl<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> 6a**. To a solution of **4b** (160 mg, 0.54 mmol) in 0.8 mL of THF was added a solution of iron pentacarbonyl (48 mg, 0,24 mmol) in 0.2 mL of THF. The solution was exposed to UV-a ( $\lambda = 365\text{nm}$ )

for 18 hours. The solvent was removed under reduced pressure, and the resulting solid was washed by 3 mL of pentane to give 162 mg (91%) of a white solid. Colorless crystals were obtained by diffusion of pentane to a concentrated solution of **6a** in THF at -30°C.

<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):  $\delta$  1.29 (s, 36H, 4\**CMe*<sub>3</sub>); 7.49-7.67 (m, 10H, *Ph*).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):  $\delta$  31.7 (*CMe*<sub>3</sub>); 56.1 (*CMe*<sub>3</sub>); 129.2-129.4-129.8-129.9-131.7-131.8 (6\*s, *Ph*); 171.4 (s, N-C-N); 216.7 (s, CO).

<sup>29</sup>Si NMR (THF-d<sub>8</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  84.3 (s, N-Si-N).

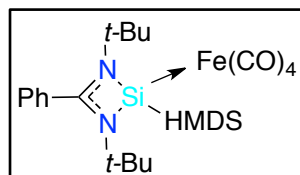
HRMS (ESI) (C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>FeCl<sub>2</sub>GeN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>): [M]<sup>+</sup>:

- Calculated 728.1829g/mol
- Experimental 728.1835g/mol

IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 1948.0, 1871.8, 1852.9$

**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>46</sub> FeCl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.645
Molecular Weight (g/mol)	729.67	F(000)	1536
Temperature (K)	193(2)	Crystal size	0.18 x 0.08 x 0.06
$\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) (Å)	0.71073	Range $\vartheta$ (deg.)	2.550 – 25.018
Crystal system	monoclinic	Limiting indices	-31 ≤ h ≤ 31
Space group	C <sub>2/c</sub>		-10 ≤ k ≤ 10
a (Å)	26.61(2)		-21 ≤ l ≤ 21
b (Å)	8.833(7)	Reflections collected / unique	35197 / 3307
c (Å)	17.908(13)	R(int)	0.0567
$\alpha$ (deg.)	90	Completeness to $\vartheta$ (%)	99.7
$\beta$ (deg.)	116.888(13)	Data / Restraints / parameters	3307 / 287 / 306
$\gamma$ (deg.)	90	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094
Volume (Å <sup>3</sup> )	3754(5)	R1, wR2 (I > 2( $\sigma$ ))	0.0485, 0.1354
Z	4	R1, wR2 (all data)	0.0667, 0.1513
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1.291	Final $\Delta\rho$ (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.527 / -0.529



**[{tBuNC(Ph)NtBu}Si{N(TMS)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]**Fe(CO)<sub>4</sub> 5c.** To a solution of **4c** (38 mg, 0.09 mmol) in 0.4 mL of THF was added a solution of iron pentacarbonyl (23 mg, 0.12 mmol) in 0.1 mL of THF. The reaction**

was stirring for 2 days. Then, solvent and excess of iron pentacarbonyl were removed under reduced pressure to give 52 mg (99%) of a white-grey solid. Colorless crystals were obtained by diffusion of pentane to a concentrated solution of **5c** in THF at -30°C.

**Melting point:** 184-185°C

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  0.52 (s, 9H, TMS); 0.57 (s, 9H, TMS); 1.32 (s, 18H, 2\**CMe*<sub>3</sub>); 7.47-7.80 (m, 5H, Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 75.48 MHz):**  $\delta$  7.7 (TMS); 8.1 (TMS); 31.9 (*CMe*<sub>3</sub>); 56.7 (*CMe*<sub>3</sub>); 129.0-129.5-129.7-129.8-131.6-131.9 (*Ph*); 169.9 (N-C-N); 218.4 (CO).

**<sup>29</sup>Si NMR (THF-d<sub>8</sub>, 59.63 MHz):**  $\delta$  4.5 (s, N-TMS); 7.5 (s, N-TMS); 57.7 (s, N-Si-N).

IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2026.6, 1945.3, 1904.9$



**Crystal data:**

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.634
Molecular Weight (g/mol)	587.73	F(000)	1248
Temperature (K)	193(2)	Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.34
λ (Mo Kα) (Å)	0.71073	Range θ (deg.)	3.150 – 38.678
Crystal system	monoclinic	Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 19
Space group	P2 <sub>1/n</sub>		-28 ≤ k ≤ 28
a (Å)	11.0610(13)		-30 ≤ l ≤ 30
b (Å)	16.272(2)	Reflections collected / unique	152127 / 17662
c (Å)	17.298(2)	R(int) = 0.0405	
α (deg.)	90	Completeness to θ (%)	99.7
β (deg.)	94.154(4)	Data / Restraints / parameters	17662 / 60 / 369
γ (deg.)	90	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094
Volume (Å <sup>3</sup> )	3105(6)	R1, wR2 (I>2(σ)I)	0.0437, 0.1022
Z	4	R1, wR2 (all data)	0.0656, 0.1161
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	1.257	Final Δp (max / min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.576 / -0.417

## VIII. Bibliographie

- [1] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *300*, 1–28.
- [2] M. El Ezzi, T.-G. Kocsor, F. D'Accriscio, D. Madec, S. Mallet-Ladeira, A. Castel, *Organometallics* **2015**, *34*, 571–576.
- [3] H. Du, R. Che, L. Kong, X. Zhao, C. Jin, C. Wang, J. Yang, W. Ning, R. Li, C. Jin, et al., *Nature Communications* **2015**, *6*, DOI 10.1038/ncomms9504.
- [4] S. S. Sen, M. P. Kritzler-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 5304–5311.
- [5] W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 5058–5060.
- [6] D. Matioszek, W.-S. Ojo, A. Cornejo, N. Katir, M. El Ezzi, M. Le Troedec, H. Martinez, H. Gornitzka, A. Castel, C. Nayral, et al., *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 7242–7250.
- [7] G. Trinquier, J. C. Barthelat, J. Satge, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5931–5936.
- [8] G. Tan, W. Wang, B. Blom, M. Driess, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6006–6011.
- [9] T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3028–3031.
- [10] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2602–2605.
- [11] A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 5458.
- [12] B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 6703–6713.
- [13] P. P. Samuel, A. P. Singh, S. P. Sarish, J. Matussek, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 1544–1549.
- [14] J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1329–1332.
- [15] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31503–31506.
- [16] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Progress in*

*Solid State Chemistry* **2005**, 33, 71–79.

[17] T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 636, 17–25.

[18] D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics* **2014**, 33, 6885–6897.

[19] S. Warratz, L. Postigo, B. Royo, *Organometallics* **2013**, 32, 893–897.

[20] J. Zheng, J.-B. Sortais, C. Darcel, *ChemCatChem* **2014**, 6, 763–766.

[21] H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 8045–8049.

[22] T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Lyčka, J. Brus, A. Růžička, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 5010.

[23] S. Oropeza, M. Corea, C. Gómez-Yáñez, J. J. Cruz-Rivera, M. E. Navarro-Clemente, *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 1478–1485.

[24] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 1123–1126.

[25] T. J. Boyle, L. J. Tribby, L. A. M. Ottley, S. M. Han, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, NA-NA.

[26] F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chemistry - A European Journal* **2014**, 20, 9620–9626.

[27] B. Blom, M. Pohl, G. Tan, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics* **2014**, 33, 5272–5282.

[28] D. D. Vaughn, D. Sun, J. A. Moyer, A. J. Biacchi, R. Misra, P. Schiffer, R. E. Schaak, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 4396–4401.

[29] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chemistry - A European Journal* **2013**, 19, 40–62.

[30] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Organometallics* **2012**, 31, 4588–4592.





**Chapitre III : Utilisation de précurseurs  
mono-sources pour la synthèse de  
nanoparticules d'alliage fer-germanium.**



<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>143</b>
<b>II. UTILISATION DU PRECURSEUR <math>[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4</math> COMME PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>144</b>
II.1. THERMOLYSE DU PRECURSEUR EN PHASE SOLIDE	144
II.2. DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	144
II.2.a. Présentation du système et expériences préliminaires	145
II.2.b. Influence de la température	146
II.2.c. Influence du temps de réaction	147
II.2.d. Influence de la nature et du nombre d'équivalents des ligands de stabilisation	148
Hexadécylamine (HDA)	149
Acide Palmitique (AP)	150
Mélange acide palmitique/hexadécylamine	152
II.2.e. Influence de la montée en température	153
II.2.f. Conclusion	155
II.3. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DANS LES DEUX SYSTEMES MODELES	156
II.3.a. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4$ en présence de 0,5 équivalent de HDA	156
Composition du cœur inorganique	156
Composition de la sphère de coordination	159
Caractérisation magnétique	162
II.3.b. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4$ en présence d'un équivalent d'AP et de HDA	165
Composition du cœur inorganique	165
Caractérisation de la sphère de coordination	167
Caractérisation magnétique	170
II.4. CONCLUSION	172
<b>III. UTILISATION DU PRECURSEUR <math>[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeHMDS]Fe(CO)_4</math> COMME PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>174</b>
III.1. THERMOLYSE DES PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES EN PHASE SOLIDE	174
III.2. DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES	175
III.2.a. Influence de la température	175
III.2.b. Influence du temps de réaction	176
III.2.c. Influence des ligands de stabilisation	176
III.3. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES DANS LES DEUX SYSTEMES MODELES	177
III.3.a. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeHMDS]Fe(CO)_4$ en présence de 0,5 équivalent de HDA	177
	141



## Chapitre III : Utilisation de précurseurs mono-sources pour la synthèse de NPs d'alliage fer-germanium.

Caractérisation du cœur inorganique	177
Caractérisation de la sphère de coordination	179
Caractérisation magnétique	181
III.3.b. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur [[{iPrNC(tBu)NiPr}GeHMDS]Fe(CO) <sub>4</sub> ] en présence d'un équivalent de HDA et de AP.	182
Caractérisation du cœur inorganique	182
Caractérisation de la sphère de coordination	185
Caractérisation magnétique	186
III.4. CONCLUSION	188
<b>IV. CALCULS THEORIQUES</b>	<b>190</b>
<b>V. UTILISATION DU PRECURSEUR [[{iPrNC(tBu)NiPr}GeCl]<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>] COMME PRECURSEUR MONO-SOURCE</b>	<b>192</b>
V.1. THERMOLYSE DES PRECURSEURS ORGANOMETALLIQUES EN PHASE SOLIDE	192
V.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES ISSUES DE [[{iPrNC(tBu)NiPr}GeCl] <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>3</sub> ]	193
V.2.a. Synthèse des NPs	193
V.2.b. Caractérisation du cœur inorganique	193
V.2.c. Caractérisation de la sphère de coordination	197
V.2.d. Caractérisation magnétique	198
V.3. CONCLUSION	198
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>200</b>
<b>VII. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>201</b>
VII.1. METHODES	201
VII.2. PRODUITS UTILISES	201
VII.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	201
VII.3.a. Analyse ThermoGravimétrique	201
VII.3.b. Microscopie électronique en transmission	201
VII.3.c. Microscopie électronique à balayage	202
VII.3.d. Diffraction des rayons-X	202
VII.3.e. Spectrométrie infrarouge	203
VII.3.f. Mesures magnétiques	203
VII.4. PROTOCOLE POUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE FER-GERMANIUM	203
VII.4.a. Synthesis of NPs from 2a	203
VII.4.b. Synthesis of NPs from 2c	203
VII.4.c. Synthesis of NPs from 3a	204
<b>VIII. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>205</b>

## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré la synthèse et la caractérisation de complexes germylène et silylène fer carbonyles en mono- et bis- substitution. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur la synthèse de nanoparticules (NPs) de fer-germanium. Pour ce faire nous utiliserons trois complexes organométalliques mono-sources **2a**, **2c** et **3a** (schéma 63).

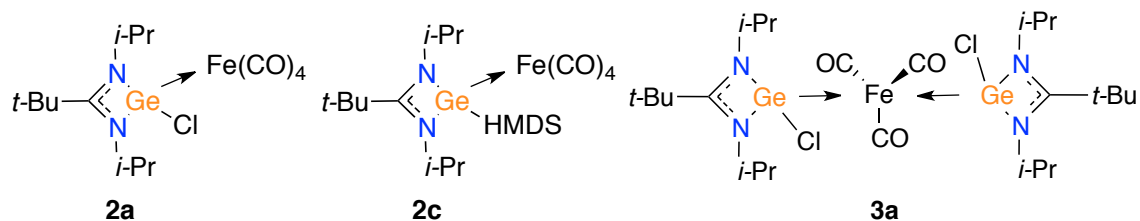


Schéma 63 : Complexes utilisés comme précurseurs mono-sources de fer-germanium

Après une étude préliminaire sur la stabilité thermique en phase solide de ces complexes, nous étudierons la synthèse de NPs issues de ces trois complexes. Les nano-objets obtenus seront entièrement caractérisés (cœur inorganique et sphère de coordination) et les propriétés magnétiques seront étudiées. Puis, dans le but de comprendre l'influence du substituant porté par l'atome de germanium dans les complexes **2a** et **2c**, nous présenterons les résultats obtenus par une étude théorique, réalisée en collaboration avec Dr. Jean-Marc Sotiropoulos, sur les énergies de dissociation de ces complexes. Enfin, nous utiliserons le précurseur **3a** pour étudier l'influence de la stœchiométrie du précurseur sur celles des futurs nano-objets.

## II. Utilisation du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4$ comme précurseur mono-source

### II.1. Thermolyse du précurseur en phase solide

Bien que les réactions de synthèses des NPs aient lieu en phase liquide, nous avons souhaité étudier la décomposition thermique des trois précurseurs solides par analyse thermogravimétrique (ATG). En effet, les informations apportées par l'ATG constituent souvent des indicateurs intéressants pour appréhender la stabilité relative des précurseurs. L'analyse a été effectuée sous argon sur une plage de température allant de 25°C à 600°C avec une rampe de montée en température fixée à 20°C/min. Le résultat de l'analyse ATG du complexe **2a** est donné ci-dessous (figure 40).

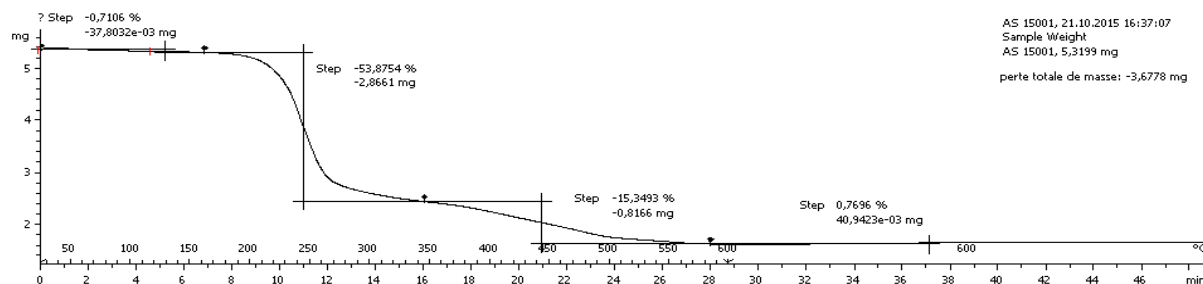


Figure 40 : Analyse thermogravimétrique du complexe **2a** à l'état solide.

On observe une décomposition en deux étapes. Premièrement, la perte de masse observée entre 180°C et 260°C pourrait correspondre à la perte des ligands chlore et amidinate. Puis, dans un second temps, les carbonyles sont progressivement éliminés pour aboutir à une masse résiduelle correspondant au fer et au germanium à 550°C.

### II.2. Détermination des conditions expérimentales

Dans un premier temps, on se basera essentiellement sur les analyses MET (microscope électronique à transmission) pour faire une première sélection des échantillons qui seront analysés plus en détail. Les grilles MET ont été réalisées à partir de NPs en suspension après avoir été lavées de leur excès de matières organiques.

II.2.a. Présentation du système et expériences préliminaires

Le précurseur **2a** utilisé est sensible à l'air et à l'eau même présents à l'état de traces. C'est pourquoi l'ensemble des manipulations a donc eu lieu en boîte à gants sous atmosphère d'argon ou en utilisant la ligne à vide.

Les synthèses de NPs peuvent être très sensibles à des variations de paramètres tels que la température, le temps de réaction, la nature et de la quantité du ligand de stabilisation ou encore la rampe de montée en température.

Les paramètres suivants ont été maintenus constants et, sauf mention contraire, toutes les synthèses de NPs réalisées à partir du complexe chlorogermyle fer **2a** seront effectuées dans les conditions suivantes :

- L'atmosphère de la synthèse sera l'argon.
- Les réactions ont lieu en Fisher-Porter à double enveloppes permettant un contrôle facile de la montée en température.
- Les réactions ont lieu sous agitation magnétique (4000 RPM).
- La concentration en complexe sera de 20 mmol.L<sup>-1</sup>.
- Les lavages sont effectués par trois cycles de lavage (centrifugation/élimination de surnageant/mise en suspension).
- Le solvant utilisé pour les synthèses est le mésitylène. Ce solvant permet de travailler sur une gamme de température allant jusqu'à 230°C en bouteille de Fisher-Porter. C'est également un solvant non coordonnant autorisant ainsi une étude indépendante de la coordination des ligands de stabilisation en surface des NPs.

Une première expérience a été réalisée en l'absence de ligands de stabilisation. On observe, par MET, la formation de particules de grandes tailles et de morphologie non contrôlée montrant la nécessité d'utiliser des ligands (figure 41). Dans la suite des essais, un ou plusieurs types de ligands seront donc utilisés.

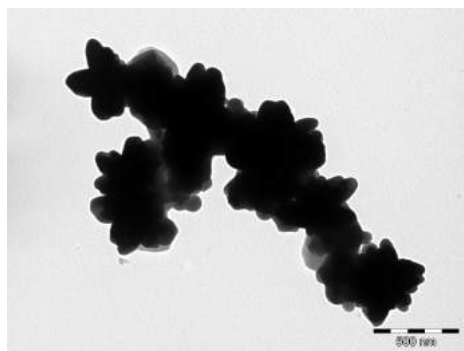


Figure 41 : Image MET de la solution issue de la réaction de  $[(iPr)NC(tBu)NiPr]GeCl]Fe(CO)_4$  en l'absence de ligands dans l'1-octadécène à 300°C pendant 16 heures.

### II.2.b. Influence de la température

Pour évaluer l'influence de la température sur la thermolyse du complexe **2a**, la synthèse des NPs a été réalisée à quatre températures différentes, 150°C, 180°C, 200°C et 230°C, en présence d'un demi-équivalent de HDA comme ligand de stabilisation. Les réactions ont été menées durant seize heures (schéma 64).

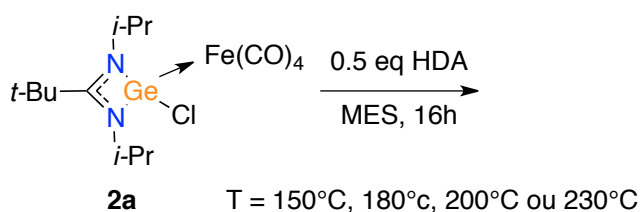
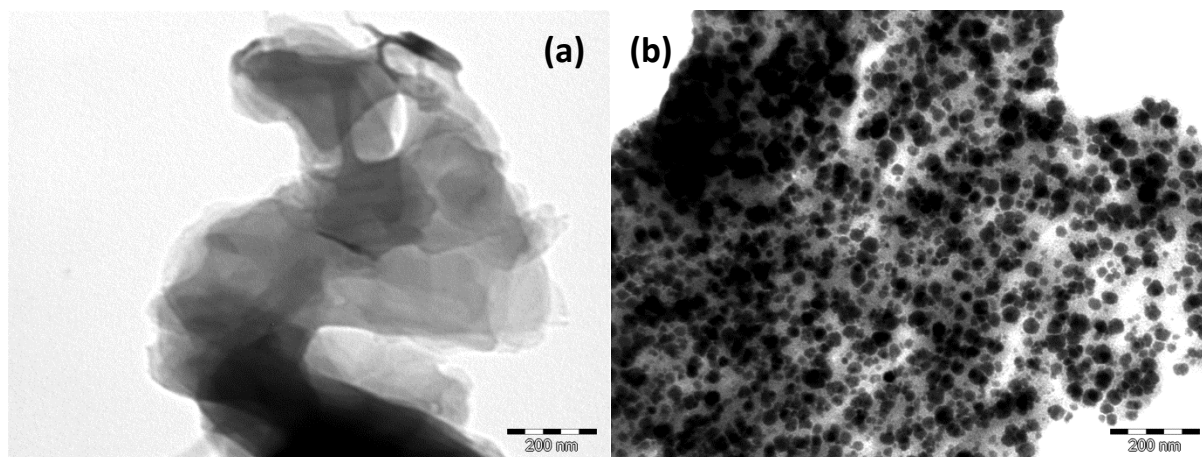


Schéma 64 : Réactions de thermolyse de **2a** en fonction de la température.

A 150°C, la solution initialement orangée, est devenue brune. Sur le cliché MET seul un voile peu contrasté est observé et on ne distingue pas la présence de NPs (figure 42\_a).



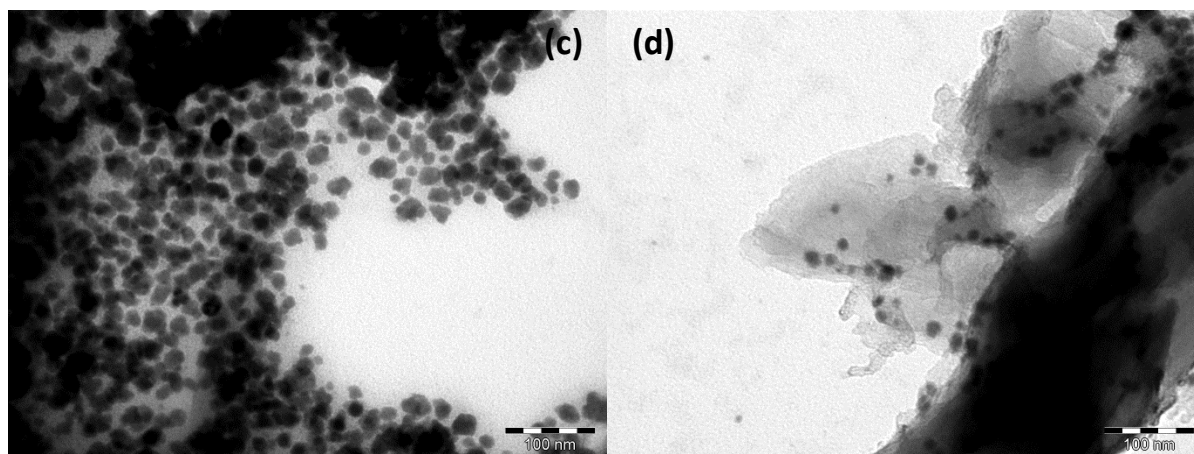


Figure 42: Clichés MET de la solution issue de la réaction de **2a** en présence de 0,5 équivalents de HDA pendant 16 heures à une température de (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 200°C et (d) 230°C.

A partir de 180°C et au-delà (200°C, 230°C), la couleur de la solution est devenue noire. Il y a formation de particules de taille et de forme diverses. Les clichés obtenus à 180°C (figure 42\_b) et 200°C (figure 42\_c) sont semblables avec des gammes de taille respectivement de 5-45 nm et de 10-25 nm. Enfin à 230°C (figure 42\_d), la présence de la phase organique est marquée avec, en son sein, la dispersion de quelques NPs.

On constate qu'une température d'au moins 180°C est donc nécessaire pour obtenir des NPs, on choisit la température de 200°C pour la suite de l'étude.

### II.2.c. Influence du temps de réaction

La thermolyse du complexe **2a** a été réalisée toujours en présence d'un demi équivalent d'HDA pour des durées de 1, 2, 4 et 16 heures à 200°C (schéma 65).

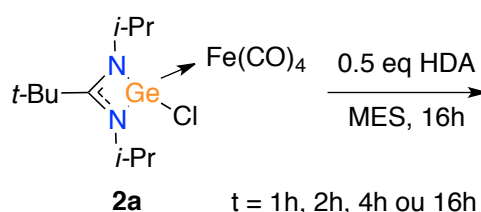


Schéma 65 : Réactions de thermolyses de **2a** en fonction du temps de réaction.

Dans les quatre cas, quelle que soit, la durée de réaction la solution est toujours devenue noire après en moyenne vingt-cinq minutes, ce qui confirme que la thermolyse a bien eu lieu.

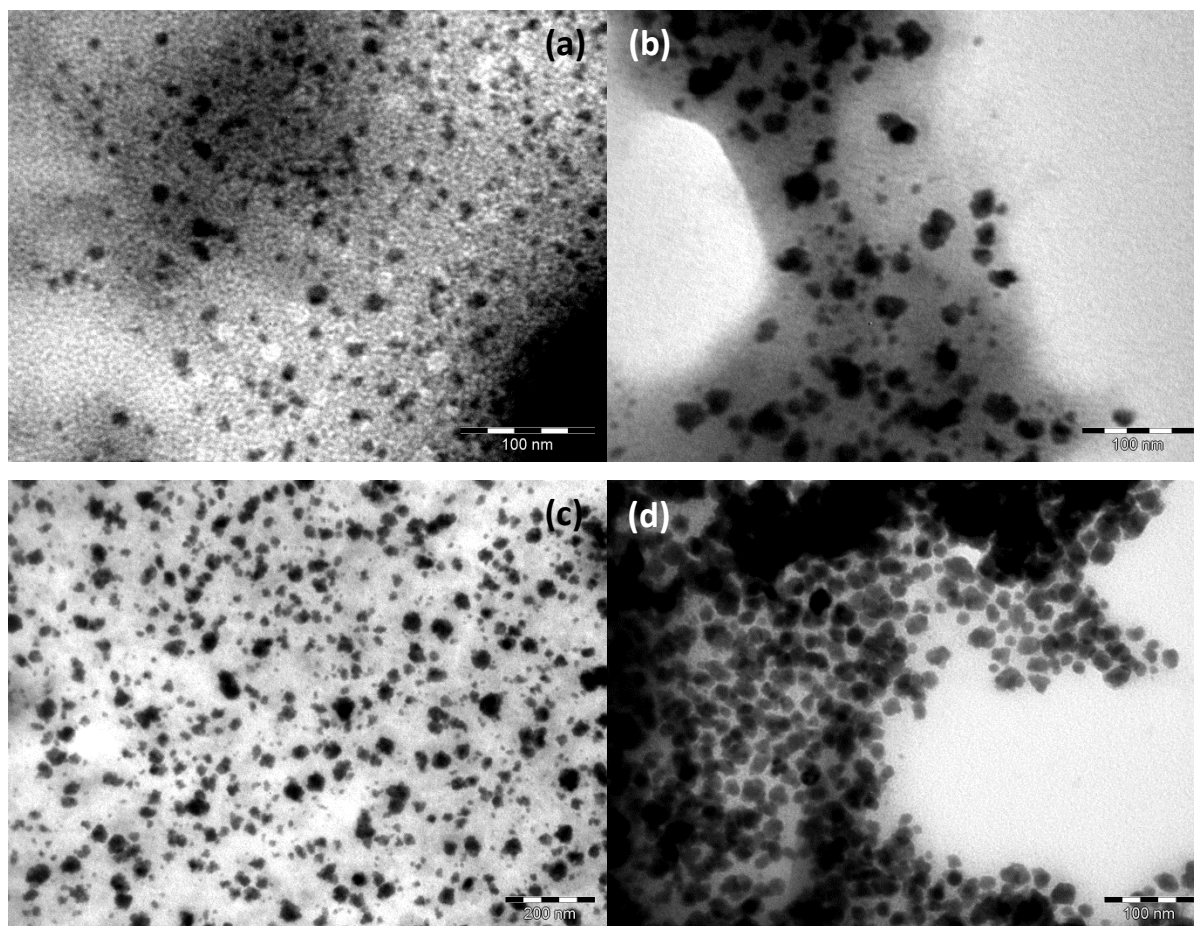


Figure 43 : Clichés MET de la solution issue de la réaction de **2a** en présence de 0,5 équivalents de HDA à une température de 200°C pendant (a) 1h, (b) 2h, (c) 4h et (d) 16h.

Après une heure de synthèse (figure 43\_a), on observe par TEM la présence de NPs quasi-sphériques (4 à 15 nm). Au bout de deux heures de réaction (figure 43\_b), les NPs présentent le même aspect mais sont de plus grandes tailles (6 à 25 nm). La gamme de taille s'agrandit après quatre heures de synthèse (7 à 40 nm) (figure 43\_c). Une nuit de réaction (16 heures) (figure 43\_d), permet là encore l'obtention de NPs, mais avec une dispersion en taille plus étroite (10 à 25 nm). Dans la suite, la durée de réaction de 16 heures est conservée.

#### II.2.d. Influence de la nature et du nombre d'équivalents des ligands de stabilisation

Nous avons choisi d'étudier l'influence de deux ligands, l'hexadécylamine (HDA) et l'acide palmitique (AP) seuls ou associés. Ces trois systèmes ont été étudiés en faisant varier le nombre d'équivalent de ligands par rapport au précurseur mono-source.

### Hexadécylamine (HDA)

L'HDA est un ligand souvent utilisé dans les synthèses de NPs<sup>[1]</sup> notamment celles du fer<sup>[2]</sup> et du germanium<sup>[3]</sup>. Six rapports molaires HDA:**2a** ont été ici testés : 0,1 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,8 ; 1,0 ; 5,0. Il est à noter que le nombre d'équivalents de ligands indiqués est donné par rapport au complexe organométallique utilisé comme précurseur (schéma 66).

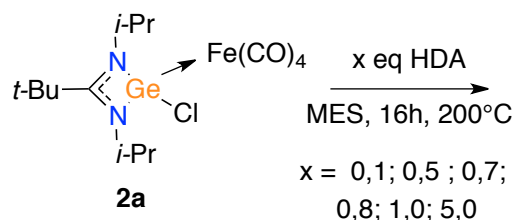
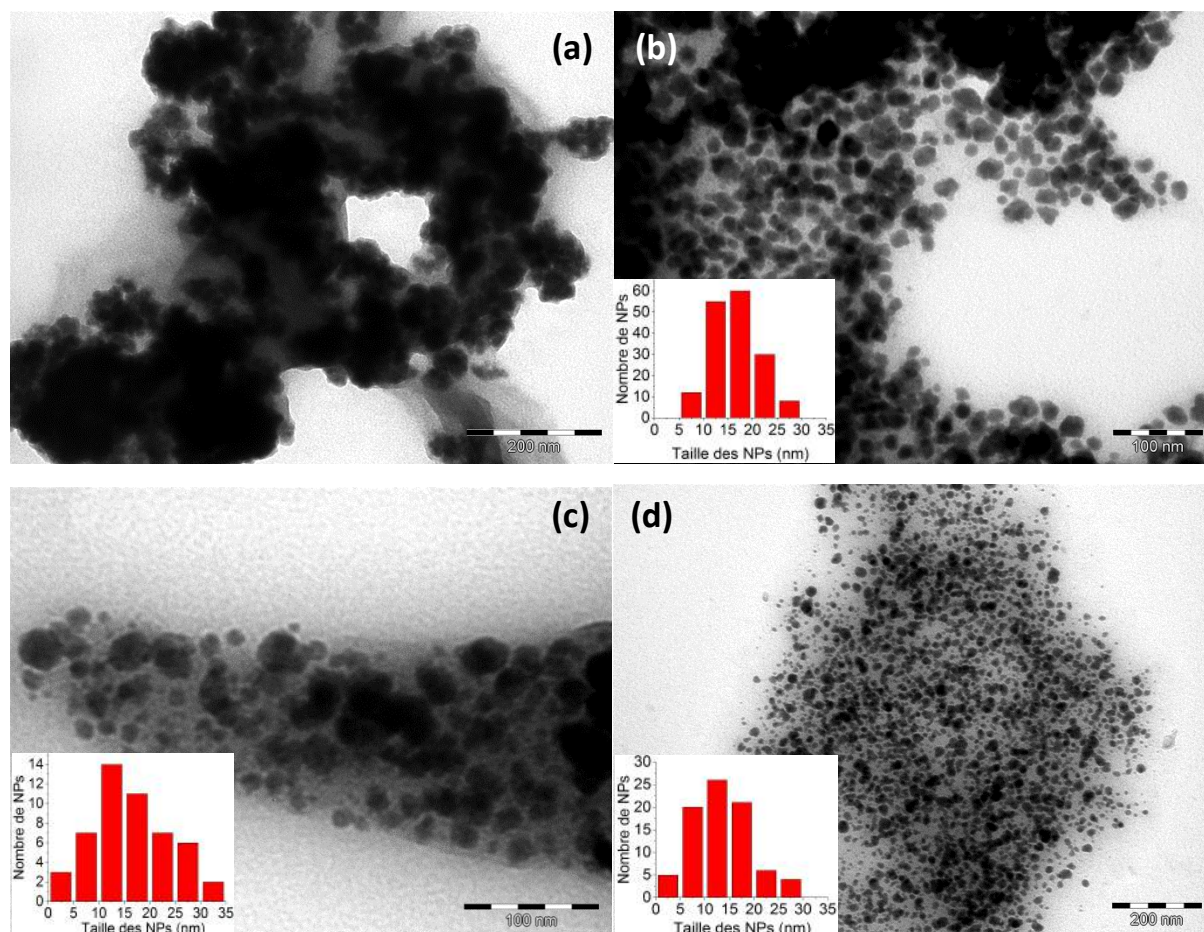


Schéma 66 : Réactions de thermolyses de **2a** en fonction de la quantité de HDA.

Dans tous les cas, la solution est devenue noire lorsque la température est passée au-delà de 190°C.





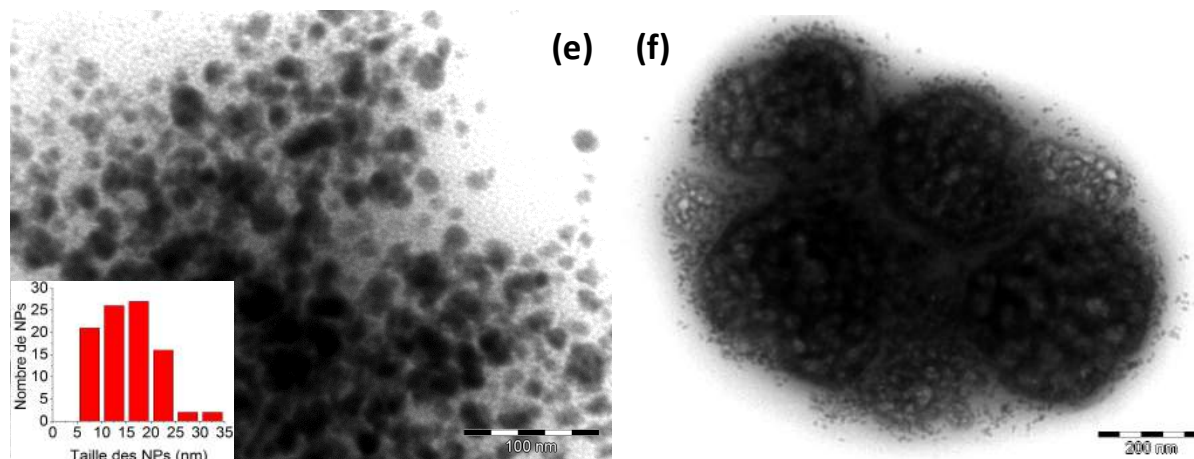


Figure 44 : Clichés MET de la solution issue de la réaction de **2a** à une température de 200°C pendant une durée de 16 heures avec des équivalents de HDA (a) 0,1, (b) 0,5, (c) 0,7, (d) 0,8, (e) 1,0 et (f) 5,0.

En présence de 0,1 équivalent de HDA (figure 44\_a) seuls des amas contenant des particules mal définies sont visibles. Avec une quantité de 0,5 équivalent de HDA (figure 44\_b), on retrouve des NPs de taille relativement uniforme malgré une forme non régulière, avec une taille moyenne de  $15,8 \pm 3,4$  nm. Avec 0,7, 0,8 et 1,0 équivalent de HDA (figures 44\_c - 44\_d - 44\_e), les clichés TEM font état d'une plus importante disparité en taille avec des tailles moyennes respectives de  $16,2 \pm 7,4$  nm,  $13,6 \pm 5,8$  nm et  $15,5 \pm 6,4$  nm. Enfin, avec 5,0 équivalents de HDA (figure 44\_f), on observe une organisation en amas de particules au sein desquelles les NPs sont moins distinctes.

Ces résultats montrent clairement qu'une trop faible concentration de ligand amine (0,1 équivalent) dans la solution entraîne la coalescence des particules. A partir d'un demi-équivalent de HDA, on observe des NPs stabilisées. Il est à noter que les observations entre les quantités 0,5 ; 0,7 ; 0,8 et 1,0 équivalent montrent des résultats assez proches. Cependant, il semble que la quantité de 0,5 équivalent soit suffisante pour obtenir un bon contrôle sur la dispersion en taille des NPs. C'est donc cette quantité de HDA qui est choisie pour la suite de l'étude.

### **Acide Palmitique (AP)**

L'acide palmitique est un acide carboxylique saturé comportant seize atomes de carbone. La fonction carboxylate confère un pouvoir chélatant permettant la stabilisation des NPs formées. Tout comme le HDA, l'AP<sup>[4]</sup> est lui aussi utilisé fréquemment dans la synthèse de NPs de fer<sup>[5]</sup>.

Dans notre cas, trois rapports molaires **2a**:AP ont été testés : 0,5 ; 1,0 ; 5,0 (schéma 67).

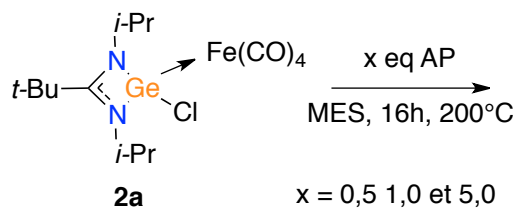


Schéma 67 : Réactions de thermolyses de **2a** en fonction de la quantité de AP.

Quel que soit le nombre d'équivalents de ligands utilisés (0,5 ; 1,0 ou 5,0 équivalents), les solutions sont devenues noires au-delà de 190°C de manière analogue aux décompositions réalisées avec HDA.

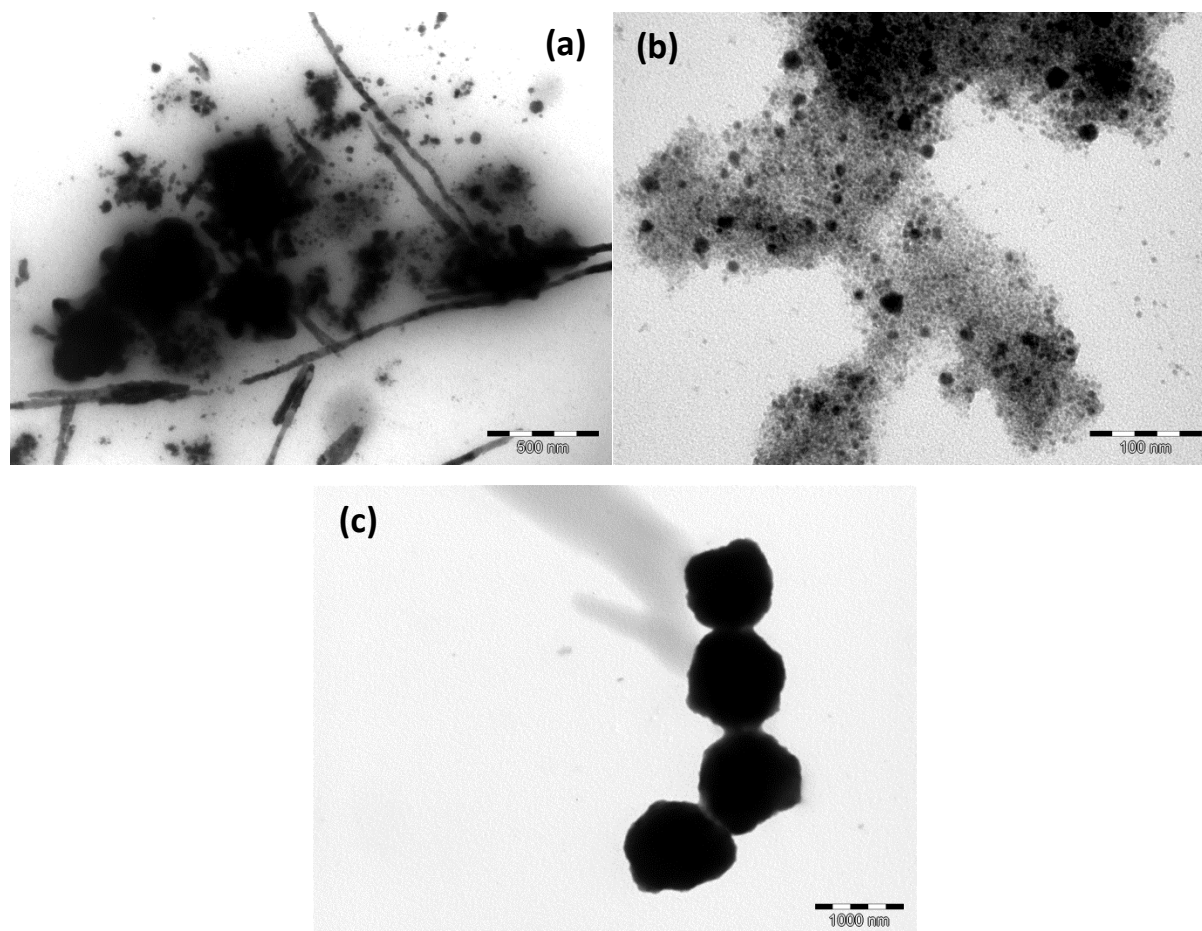


Figure 45 : Clichés MET de la solution issue de la réaction de **2a** à une température de 200°C pendant une durée de 16 heures avec une quantité de AP (a) 0,5, (b) 1,0 et (c) 5,0.

La synthèse réalisée avec 0,5 équivalent d'AP (figure 45\_a) conduit à la formation de plusieurs types d'objets. On trouve des NPs sphériques mais aussi des amas au travers desquels il est difficile de distinguer des éléments plus petits. Il y a également la présence de filaments ayant un aspect non uniforme, certaines zones étant plus contrastées que d'autres, ce qui semble indiquer une coalescence des particules au cours de leur formation.

En augmentant la quantité à un équivalent (figure 45\_b), la formation de particules est plus nette. On distingue dans les amas de particules deux grandes populations, l'une constituée de particules de tailles supérieures à dix nanomètres et ne comptant que peu d'éléments. L'autre est constituée d'une myriade de petites particules irrégulières, de tailles inférieures à cinq nanomètres, assez difficiles à distinguer. Enfin, avec une quantité plus élevée, 5 équivalents (figure 45\_c), on trouve la formation de particules microscopiques. Ici, l'AP n'apporte pas un contrôle suffisant, sur la taille et la forme des NPs. En comparaison avec les résultats obtenus avec le HDA, ces essais avec l'AP ne sont pas très concluants.

### Mélange acide palmitique/hexadécylamine

L'utilisation du couple acide carboxylique et amine est fréquemment utilisé, notamment dans la synthèse de NPs de fer<sup>[2]</sup>. Il donne souvent de bons résultats en particulier sur le contrôle de taille<sup>[6]</sup>. Dans notre cas, deux rapports molaires **2a**:HDA:AP ont été testés : 0,5:0,5 ; 1,0:1,0 (schéma 68).

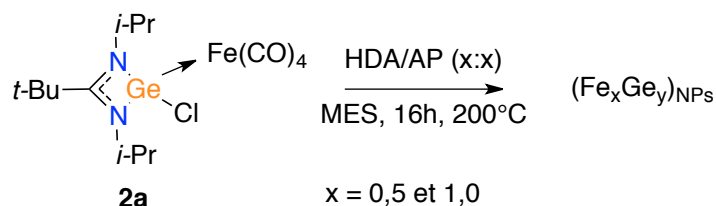
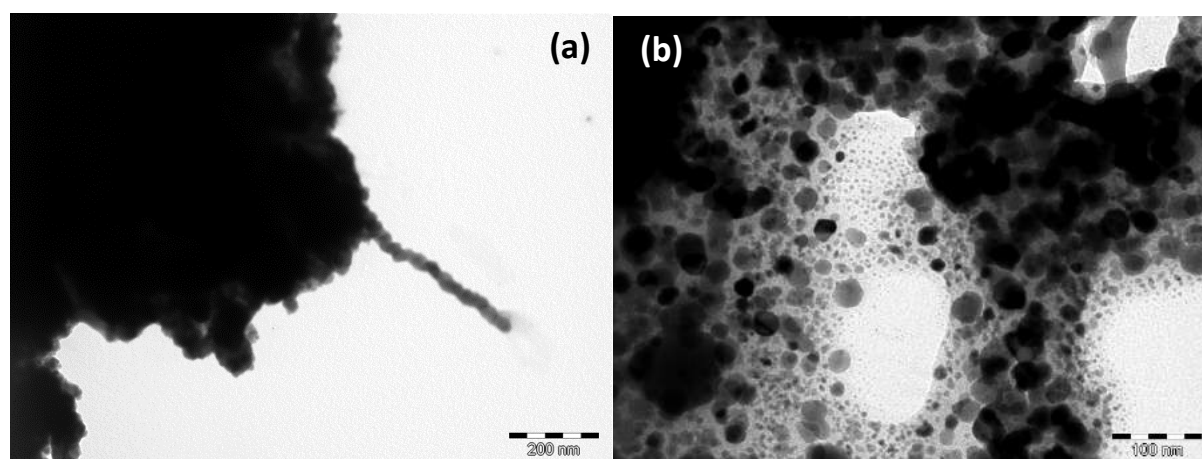


Schéma 68 : Synthèses réalisées pour évaluer l'influence du nombre d'équivalents du couple HDA/AP.

Avec les deux rapports molaires, un changement de couleur a été observé lorsque la température de la solution dépasse 190°C, conduisant alors à une solution de couleur noire.



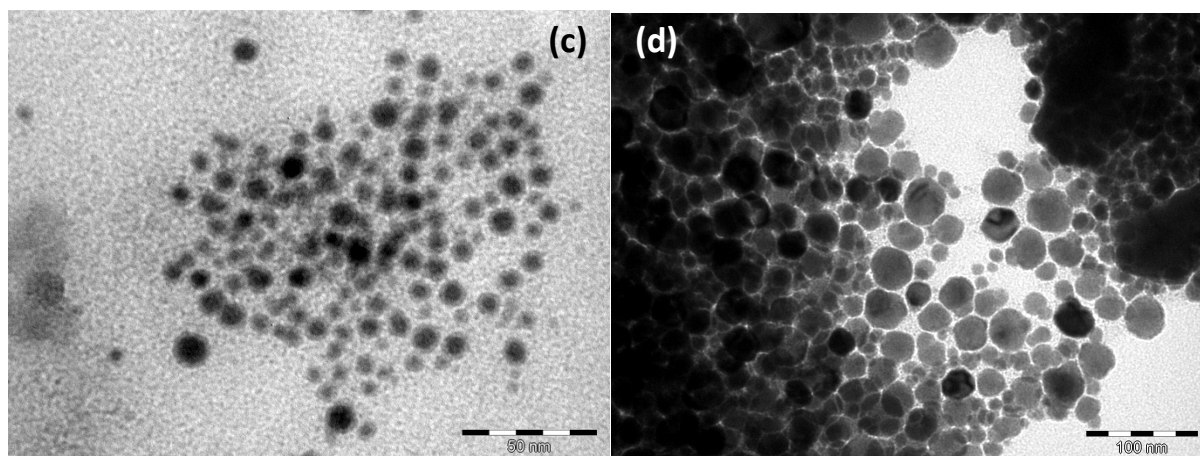


Figure 46 : Clichés MET de la solution issue de la réaction de **2a** à une température de 200°C pendant une durée de 16 heures avec un nombre d'équivalent de HDA/AP de (a) et (b)  $x = 0,5$  et (c) et (d)  $x = 1,0$ .

Les clichés MET de la synthèse effectuée en présence de 0,5 équivalent des deux types de ligands montrent des amas dans lesquels il est difficile de distinguer des NPs (figure 46\_a). Cependant, certains amas moins denses font apparaître des NPs de tailles diverses allant de 2 nm à 50 nm (figure 46\_b). En augmentant la quantité à un équivalent de chaque ligand (figure 46\_c et figure 46\_d), on ne voit plus d'amas denses de NPs et on retrouve des NPs plutôt sphériques avec une large distribution de taille.

On peut en déduire que la plus faible quantité de ligand du premier cas (0,5:0,5) ne permet pas la stabilisation complète de toutes les NPs ce qui entraîne par endroit de la coalescence. En augmentant le nombre d'équivalents de ligand (1:1), ce phénomène n'est pas observé mais la dispersité de taille des NPs est large.

#### II.2.e. Influence de la montée en température

Lors de cette phase d'étude préliminaire, des problèmes de reproductibilité dus à un défaut de calibration des régulateurs de température ont été identifiés au niveau de l'allure des diffractogrammes de rayons X (dont l'attribution complète sera réalisée plus loin).

Il a donc été choisi de mener une étude cherchant à déterminer l'influence de la vitesse (ou rampe) de montée en température (figure 47). Pour ce faire, cinq expériences ont été menées avec cinq vitesses de rampe (0,1 ; 1 ; 5 ; 10 ; > 10 en  $K \cdot \text{min}^{-1}$ ).

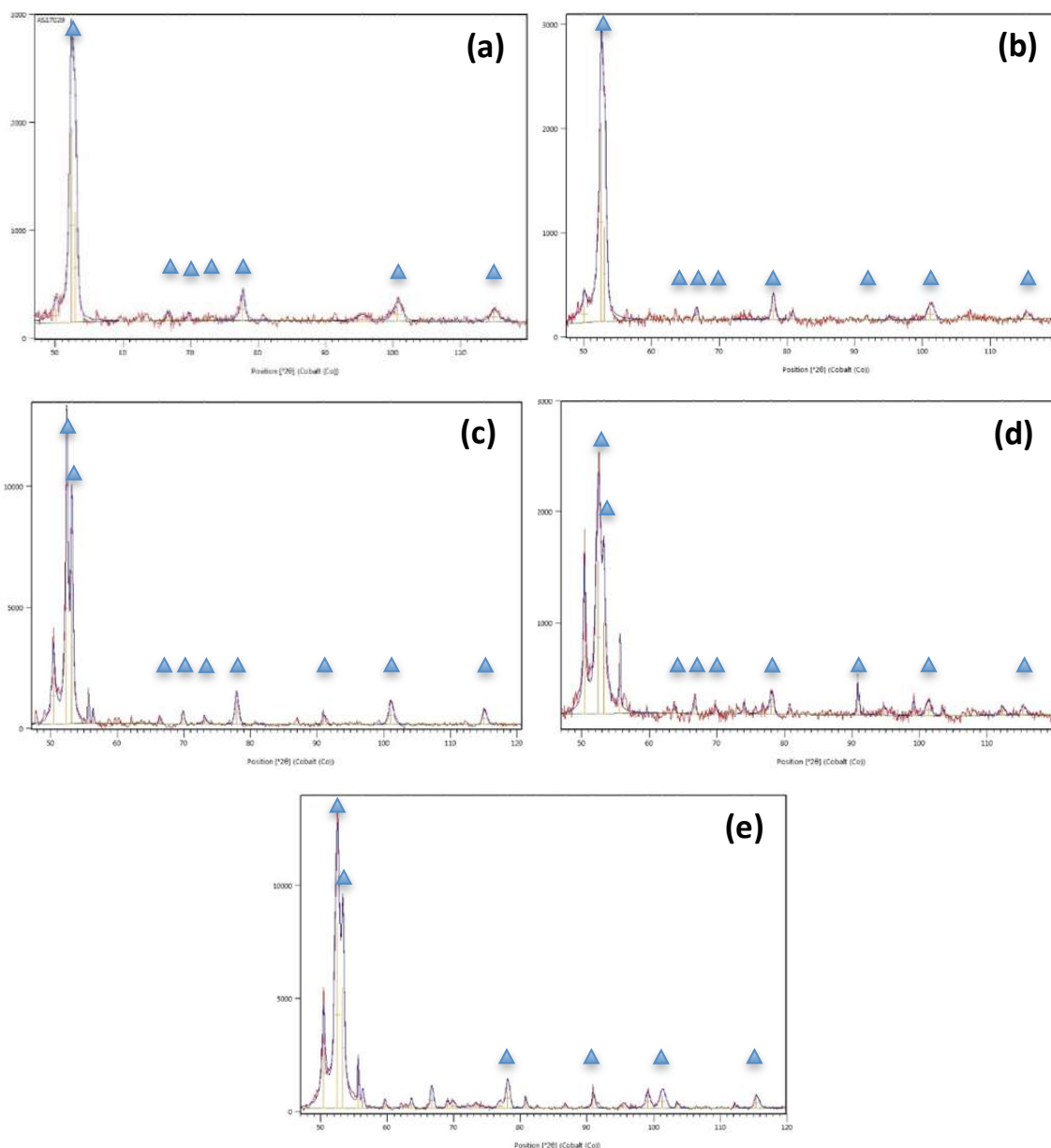


Figure 47 : Diffractogramme des rayons-X de la poudre issue de la réaction de **2a** à une température de 200°C pendant une durée de 16 heures avec une montée en température variante (a)  $v = 0.1K$ , (b)  $v = 1K$ , (c)  $v = 5K$ , (d)  $v = 10K$  et (e)  $v > 10K$ .

Sur le diffractogramme réalisé sur l'échantillon préparé avec la plus faible vitesse de montée en température ( $0,1 K \cdot \text{min}^{-1}$ ; figure 47\_a), on distingue la présence d'une phase cristalline identifiable à la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  (indexée par des triangles). Jusqu'à une vitesse de  $5 K \cdot \text{min}^{-1}$  (figure 47\_c) les pics présents sont majoritairement associables à la présence de cet alliage fer germanium. Au-delà de cette vitesse, de nouveaux pics (figure 47\_d), ne correspondant pas à la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  apparaissent et leur intensité augmente progressivement.

On peut en conclure qu'une vitesse de montée en température trop rapide ( $>5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) entraîne la formation de diverses phases cristallines. En réduisant cette vitesse la cristallinité se recentre sur une seule phase qui correspond à la formation d'un alliage  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . La vitesse la plus faible est celle qui donne les meilleurs résultats, cependant elle augmente considérablement le temps de réaction global. En effet, le temps nécessaire pour atteindre  $200^\circ\text{C}$  est supérieur à 28 heures. Nous avons choisi une vitesse de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les futures synthèses car cela nous apparaît comme le meilleur compromis entre le temps global de réaction et la cristallinité observée.

### II.2.f. Conclusion

Suite aux essais préliminaires que nous venons de présenter, nous avons choisi de retenir deux systèmes modèles, le premier utilisant 0,5 équivalent de HDA comme ligand de stabilisation (figure 48\_a) et le second impliquant le couple HDA/AP avec une quantité égale de chaque ligand de 1 équivalent (figure 48\_b). Les autres paramètres sont identiques ( $T = 200^\circ\text{C}$ , durée : 16h, rampe de température  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

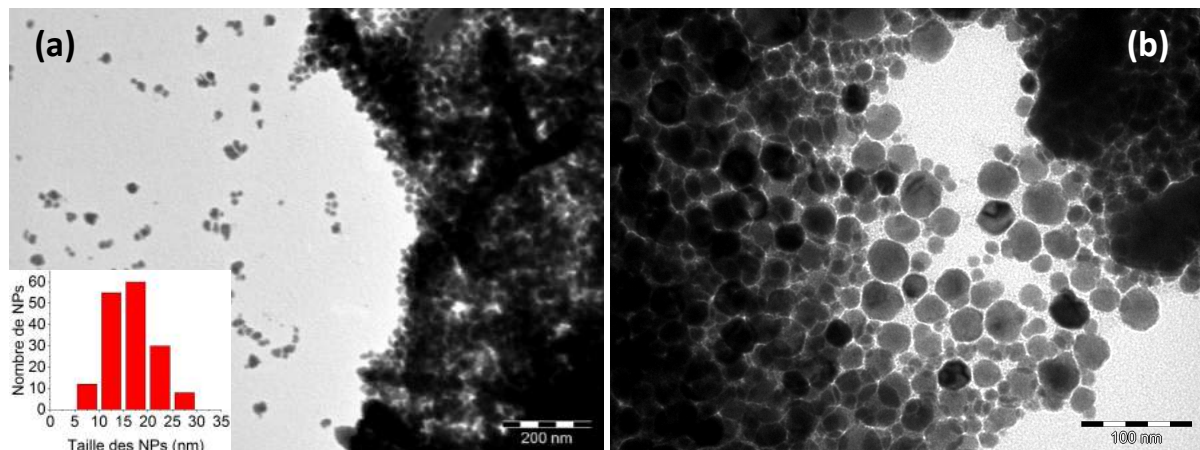


Figure 48 : Clichés MET des deux systèmes modèles issu de **2a**, 0,5 équivalent de HDA (a) et 1 équivalent d'AP et de HDA (b), qui seront plus amplement caractérisés.

Avec 0,5 équivalent de HDA, on trouve des NPs de forme quasi-sphériques de taille de  $15,8 \pm 3,4 \text{ nm}$ , soit un coefficient de variation de 22%. Avec 1 équivalent de HDA et de AP, on voit une large distribution en tailles des NPs, avec des tailles allant jusqu'à 80 nm.

### II.3. Caractérisation des nanoparticules dans les deux systèmes modèles

Une caractérisation détaillée des NPs lavées dans les deux systèmes modèles a été réalisée. Nous avons ainsi étudié le cœur inorganique, la sphère de coordination ainsi que les propriétés magnétiques des NPs. Plusieurs analyses ont été réalisées pour la caractérisation du cœur inorganique comme l'utilisation du microscope électronique en transmission en basse (TEM) et haute résolution (HRTEM), mais également la diffraction des rayons-X (DRX). En ce qui concerne la sphère de coordination, nous avons utilisé l'ATG, le MEB-EDX ou le STEM-EDX, l'infrarouge. Les caractérisations magnétiques sont réalisées par VSM (Vibrational Scanning Magnetometer).

La spectroscopie RMN est aussi une analyse largement utilisée pour caractériser les ligands présents à la surface des NPs. Cependant, dans notre cas, la présence d'une phase magnétique écarte son utilisation.

#### II.3.a. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[{iPrNC(tBu)NiPr}GeCl]Fe(CO)_4$ en présence de 0,5 équivalent de HDA

##### Composition du cœur inorganique

L'analyse MEB-EDX permet d'établir la composition chimique par une cartographie (figure 49) ou sous la forme de pointé (figure 50).

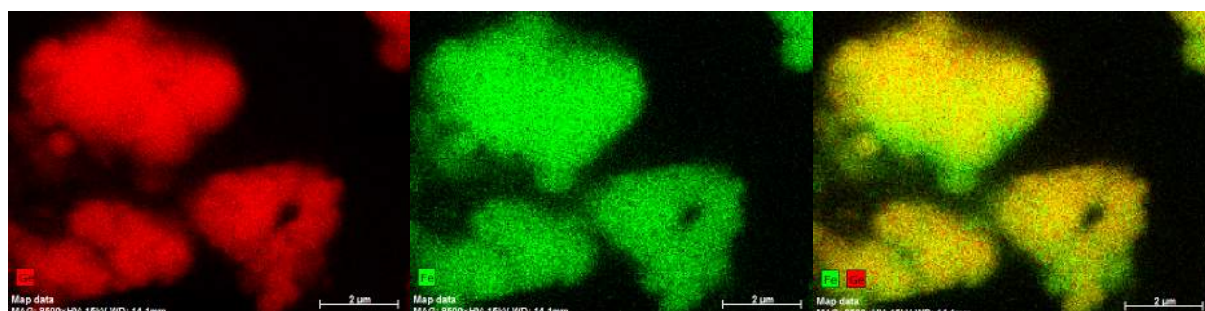


Figure 49 : Cartographie MEB-EDX des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 0.5eq HDA, germanium (gauche), fer (centre) et superposition fer-germanium (droite).

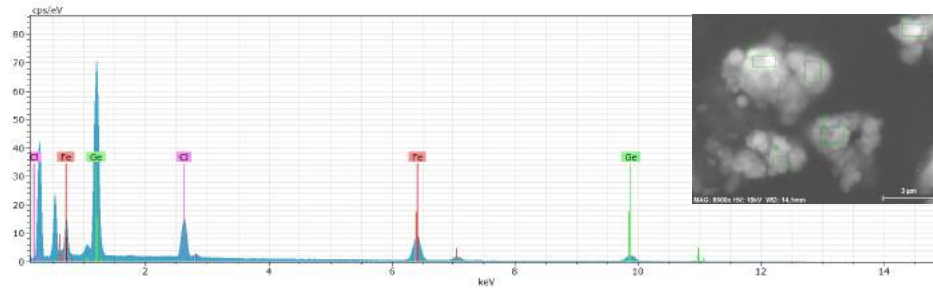


Figure 50 : Analyse de la composition d'une particule réalisée par MEB-EDX.

On observe la présence des cinq éléments attendus : le fer, le germanium, le chlore, l'oxygène et le carbone.

Nous ne discuterons pas de la quantification donnée par l'analyse MEB-EDX. En effet, nous avons obtenu des mesures incohérentes : selon l'orientation de l'échantillon, l'analyse d'un même amas donne des compositions différentes. Par exemple, sur les images ci-dessous (figure 51), on observe que la répartition du fer et du germanium sur les mêmes amas de NPs est modifiée du fait de la rotation de l'échantillon de 180°. Ces écarts s'expliquent par la présence d'amas de NPs qui conduisent à des effets de reliefs et à une quantification erronée.

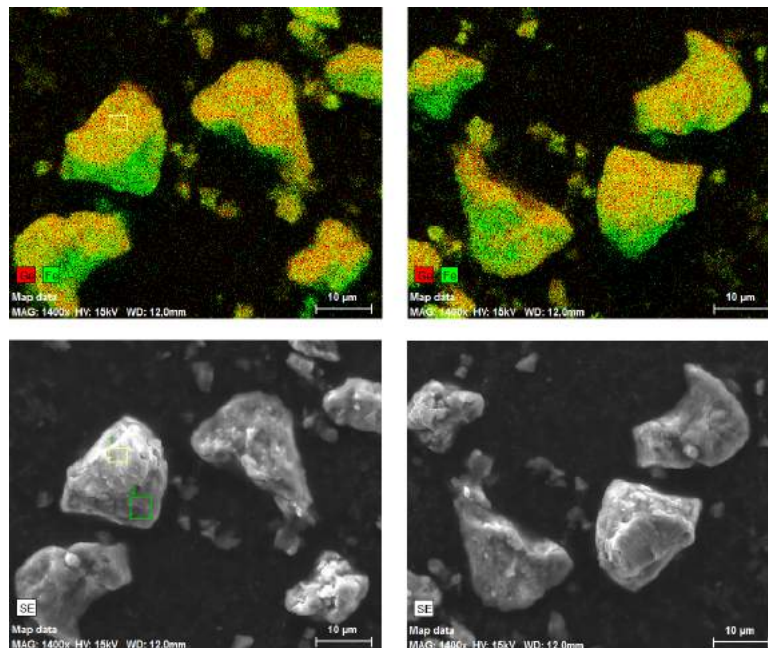


Figure 51 : Comparaison de deux cartographies des mêmes amas de NPs orientées à 180° l'une de l'autre.

La diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée et donne le diffractogramme présenté ci-dessous (figure 52).



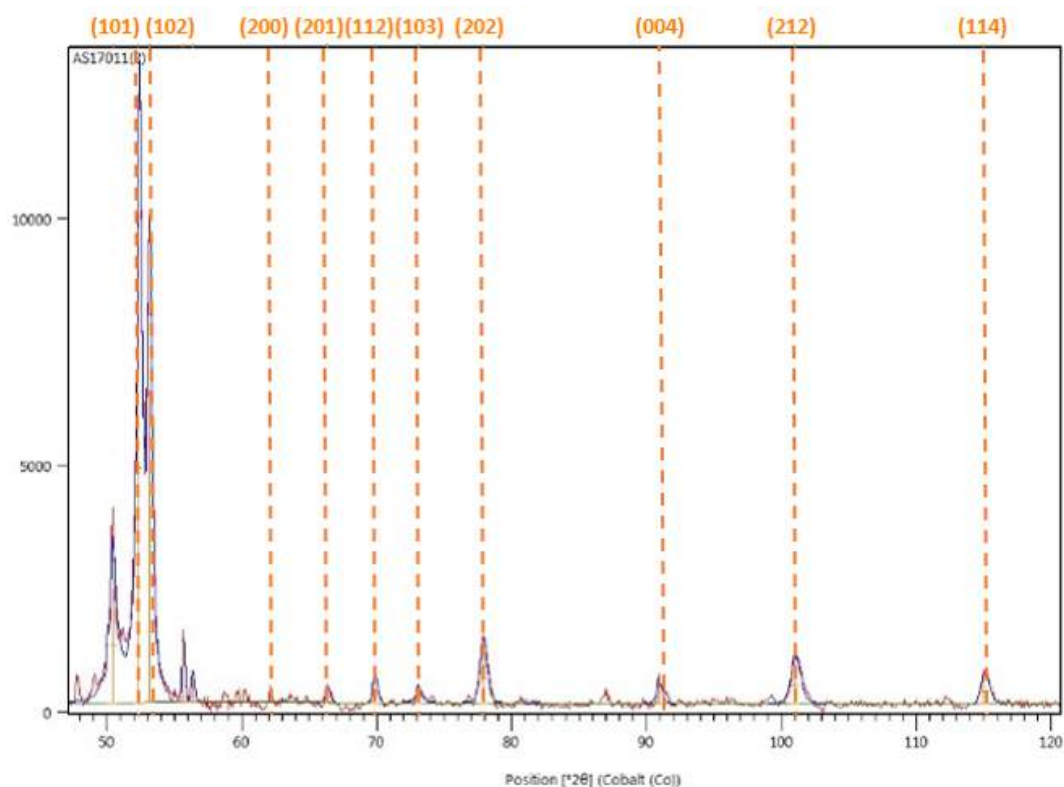


Figure 52 : Diffractogramme RX issue de la réaction **2a** en présence 0,5 eq HDA (plans hexagonaux de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  indiqués par des pointillés oranges).

La majorité des pics peuvent être identifiés à ceux de la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . La formule de Scherrer appliquée aux pics à 78°, 101° ou 115°, nous donne une taille de cristallites comprise entre 15 et 18 nm, ce qui est, aux erreurs de mesures près, la taille moyenne des NPs mesurée en MET ( $15,8 \pm 3,4$  nm). L'analyse par microscopie à haute résolution permet de distinguer les plans interréticulaires (figure 53).

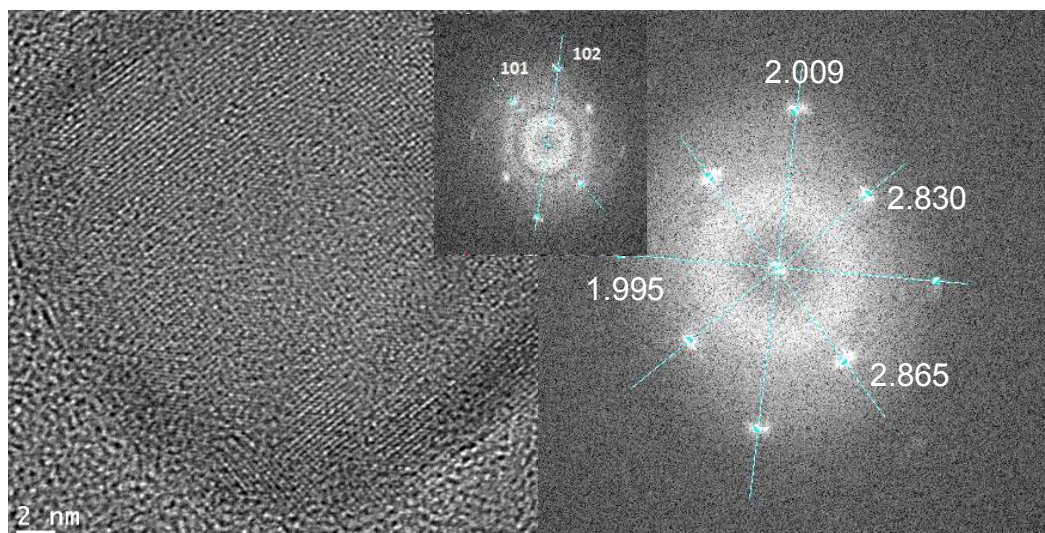


Figure 53 : A gauche, cliché HRTEM d'une nanoparticule de fer-germanium issue du précurseur **2a**, à droite, la FFT de cette même nanoparticule.

Sur ces clichés de HRTEM, on observe que la NP est orientée selon l'axe de zone [-111]. La transformée de Fourier réalisée sur ce cliché fait apparaître quatre distances interréticulaires 1.995 Å, 2.009 Å, 2.830 Å et 2.865 Å. Les deux premières sont présentes dans la fiche de référence de la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  et correspondent au plan cristallin (102). Les deux suivantes sont proches de la valeur théorique de 2.848 Å et, aux erreurs de mesure près et au vu de la même fiche de référence, ne peuvent être attribuées qu'au plan cristallin (101). Les deux analyses (HRTEM et DRX) sont cohérentes et montrent la présence de la phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ .

### Composition de la sphère de coordination

L'ATG est une méthode souvent utilisée dans l'équipe afin de déterminer la proportion de matière organique dans les NPs synthétisées (figure 54). Le protocole utilisé est décrit dans la partie expérimentale (cf VII.).

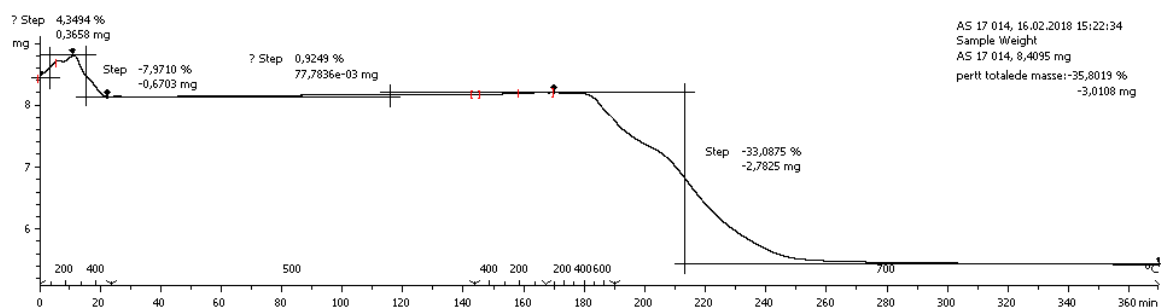


Figure 54 : Analyse thermogravimétrique des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 0.5eq HDA.

La totalité de la matière organique (C, H, O, N, Cl) correspond à un pourcentage massique de 35,8%.

L'analyse MEB-EDX a montré que le chlore était présent. Pour le localiser nous avons effectué une cartographie des amas de NPs (figure 55).

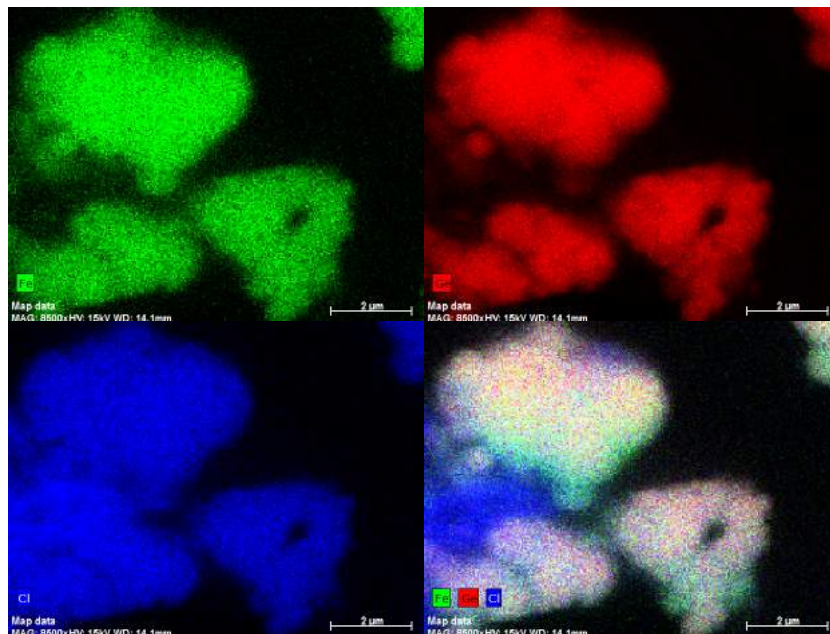


Figure 55 : Cartographie MEB-EDX des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 0.5eq HDA.

Outre les deux éléments constitutifs des NPs, le fer et le germanium, déjà discutés au paragraphe (II.3.a) le chlore est présent en quantité non négligeable. On peut constater que ce dernier est non seulement présent sur les NPs mais aussi dans l'espace entre les amas. Il semble réparti de manière homogène sur l'ensemble de ces amas, très vraisemblablement en surface car la caractérisation HRTEM montre l'obtention de la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . L'analyse infrarouge de la poudre de NPs après lavage est présentée ci-dessous (figure 56).

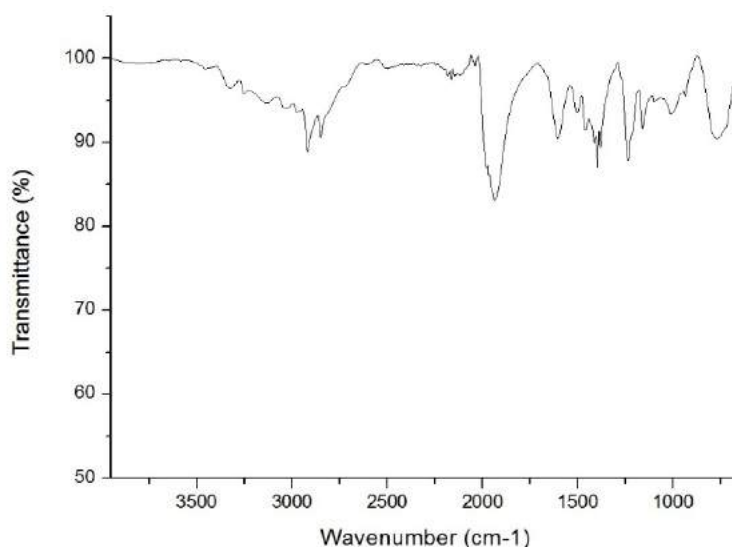


Figure 56 : Spectre infrarouge des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 0.5eq HDA.

Sur ce spectre, plusieurs résonances caractéristiques apportent des informations importantes sur le type de ligands stabilisants :

- Une large bande allant de  $2600\text{ cm}^{-1}$  à  $3300\text{ cm}^{-1}$  permet d'identifier les liaisons  $\text{N}^+\text{-H}$  d'ammonium.
- On observe également deux pics à  $3320\text{ cm}^{-1}$  et  $3250\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des élongations symétriques et asymétriques des liaisons N-H d'amines primaires. De plus, à  $1581\text{ cm}^{-1}$  un autre pic correspondant à une déformation des angles H-N-C.
- Deux pics à  $2914\text{ cm}^{-1}$  et  $2843\text{ cm}^{-1}$  représentent des élongations symétriques et asymétriques des liaisons C-H des  $\text{CH}_2$ . Une étude effectuée par Snyder *et al.*<sup>[7]</sup> a montré que la position de ces bandes permet de déterminer l'existence d'un ordre (empilement des chaînes alkyles) ou d'un désordre (analogue à un milieu amorphe). Dans le premier cas, les résonances sont localisées à environ  $2918$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  tandis que l'absence d'ordre donne des pics à environ  $2927$  et  $2854\text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences observées correspondent donc à une organisation des chaînes alkyles du ligand HDA
- Le large pic à  $1919\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons C=O terminales comme celles rencontrées dans le  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  ( $2048, 1974, 1935\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8]</sup> ou du précurseur **2a** ( $2043, 1949, 1931\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>.

Cette analyse IR montre que plusieurs types de ligands sont présents autour des NPs : des amines (très probablement HDA) et des carbonyles terminaux. La présence d'ammonium a également été identifiée, possiblement sous forme d'un chlorure d'ammonium, ce qui

pourrait expliquer la présence du chlore sur les clichés obtenus par MEB-EDX. La présence du chlore peut aussi s'expliquer par ses propriétés de coordination et il pourrait ainsi participer directement à la stabilisation des NPs.

Toutes les analyses réalisées nous permettent de proposer le schéma suivant pour les NPs synthétisées (figure 57). Ces NPs sont donc composées d'un cœur inorganique de germaniure de fer de phase hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$  et d'une sphère de coordination composée de HDA, de carbonyles terminaux et de chlore coordonné et/ou impliqué dans un ammonium, pouvant vraisemblablement être HDA.HCl.

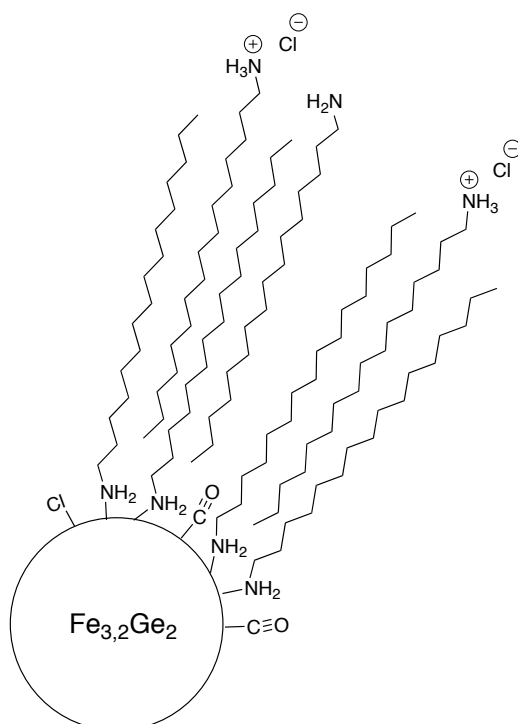


Figure 57 : Ligands composant la sphère de coordination des NPs de cœur cristallin de phase hexagonale



### Caractérisation magnétique

Les mesures sont effectuées par VSM et sur un échantillon de poudre pesant 9,1 mg. On discutera premièrement des courbes ZFC (*Zero Field Cooled*) / FC (*Field Cooled*) (figure 58), puis dans un second temps des cycles d'aimantation réalisés à 5K et 300K (figure 59). Une définition plus détaillée des principes du magnétisme mise en jeu lors des analyses employés pour la caractérisation des NPs est fournie en annexes (X.2).

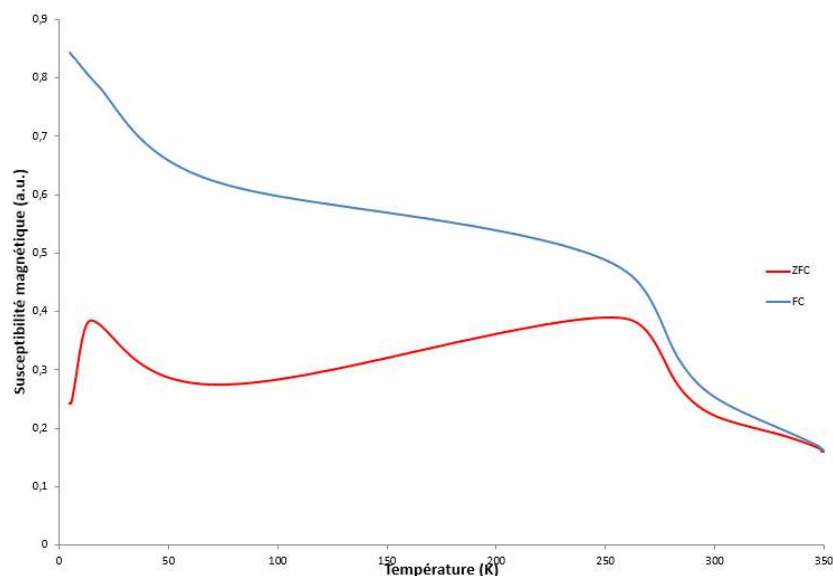


Figure 58 : Courbes ZFC / FC des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 0.5eq HDA.

L'analyse de ces courbes ZFC / FC montre un comportement complexe. En effet, on observe un premier pic à 15 K, un second à 255 K et une convergence des courbes très tardive (350K). Contrairement à ce que les images MET montraient, il semble donc que nous soyons en présence de deux populations :

- La première ayant une température de blocage de 15K. Elle peut être attribuée aux NPs de petites tailles correspondant aux objets observés par analyse MET d'une taille d'environ 15 nm.
- La seconde avec une température de blocage de 255K nous indique la présence d'objets plus volumineux.

Pour confirmer cette observation magnétique une étude plus approfondie des grilles TEM a été menée pour identifier la seconde population. Des particules de plus grandes tailles, entre 40 et 60 nm, sont effectivement observées (figure 59). Bien que leur présence ne semble être que sporadique, leur influence sur le comportement magnétique de l'échantillon est importante car la susceptibilité magnétique est directement liée au volume des particules, on observe donc leur influence sur ces courbes ZFC/FC.

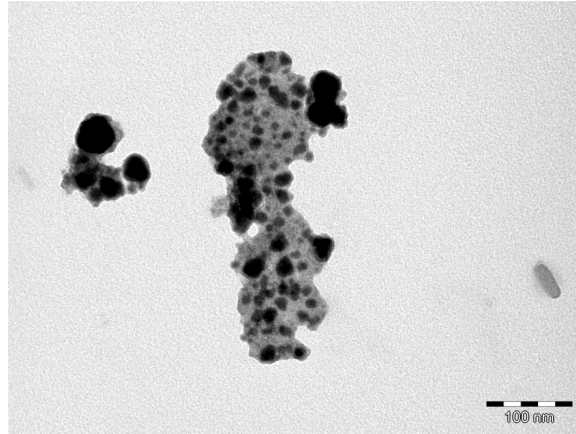


Figure 59 : Clichés TEM montrant la présence de NPs de plus grande issuent de **2a** en présence de 0,5 équivalent de HDA.

Sur ce même échantillon, on fait varier le champ magnétique appliqué à l'échantillon pour obtenir le cycle d'aimantation  $M(H)$  à 5 K et 300 K (figure 60).

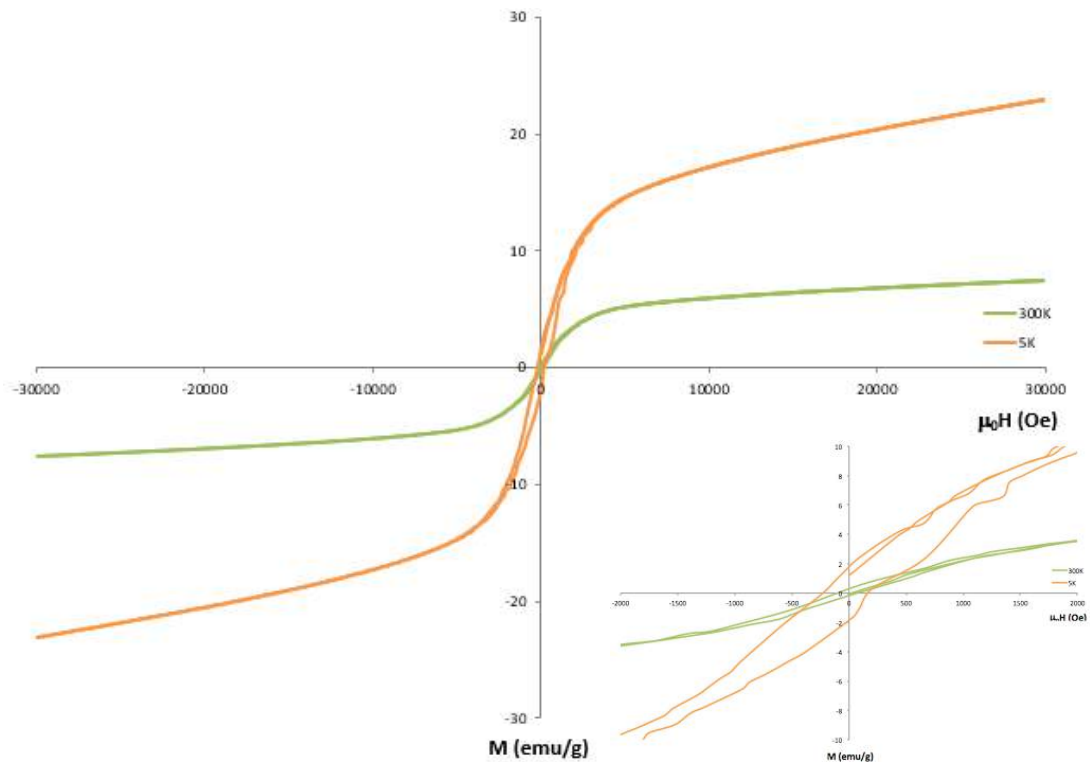


Figure 60 : Cycles d'aimantation à 5 K et 300 K des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 0.5eq HDA, et zoom sur le cycle d'hystérésis (carré inférieur droit).

A 5 K, on observe un cycle d'hystérésis ouvert montrant un comportement ferromagnétique des NPs en accord avec le ferromagnétisme de la phase  $Fe_{3,2}Ge_2$  à l'état massif ( $T_C = 470$  K) et avec la  $T_B$  mesurée précédemment (15K). Cet échantillon est caractérisé par un faible champ coercitif  $H_C$  de 226 Oe et une aimantation rémanente  $M_R$  de 1,75 emu/g de poudre. Il est difficile de définir la valeur de l'aimantation et champ à saturation ( $M_S$  et  $H_S$ ) car

l'aimantation M ne semble pas saturer. Cette absence de saturation est liée à la probable présence d'interactions interparticulaires.

A 300K, on observe également un cycle d'hystérésis avec un  $H_c$  de 33 Oe. On conserve donc un comportement ferromagnétique à cette température. Cependant, les deux températures de blocage étant dépassées à 300 K, nous aurions dû observer un cycle totalement fermé pour des NPs toutes dans un même état superparamagnétique. Deux explications peuvent être évoquées :

- la présence d'impuretés, ce qui n'a pas été constaté par ailleurs (microscopie et diffraction des rayons-X) mais ne peut pas être totalement écartée.
- la présence d'interactions interparticulaires peut également provoquer ce phénomène. Une étude magnétique plus poussée, impliquant la mise au point de dilutions des échantillons dans une matrice serait nécessaire pour élucider ce point.

### II.3.b. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]Fe(CO)_4$ en présence d'un équivalent d'AP et de HDA

Comme pour les NPs précédentes nous nous intéresserons d'abord à la caractérisation du cœur inorganique des NPs puis à leur sphère de coordination.

#### Composition du cœur inorganique

L'analyse MEB-EDX a été effectuée sur plusieurs amas de particules pour connaître la nature des éléments constituant les NPs et leurs environnements (figure 61) .

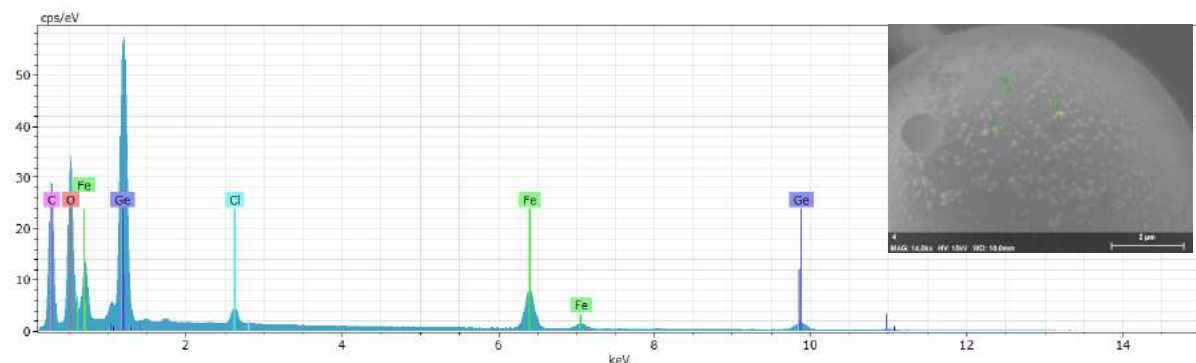


Figure 61 : Analyse de la composition d'une particule réalisée par MEB-EDX.

On observe la présence des cinq éléments attendus : le carbone, l'oxygène, le chlore, le germanium et le fer. Pour les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe II.3.a, les quantifications ne peuvent être utilisées.



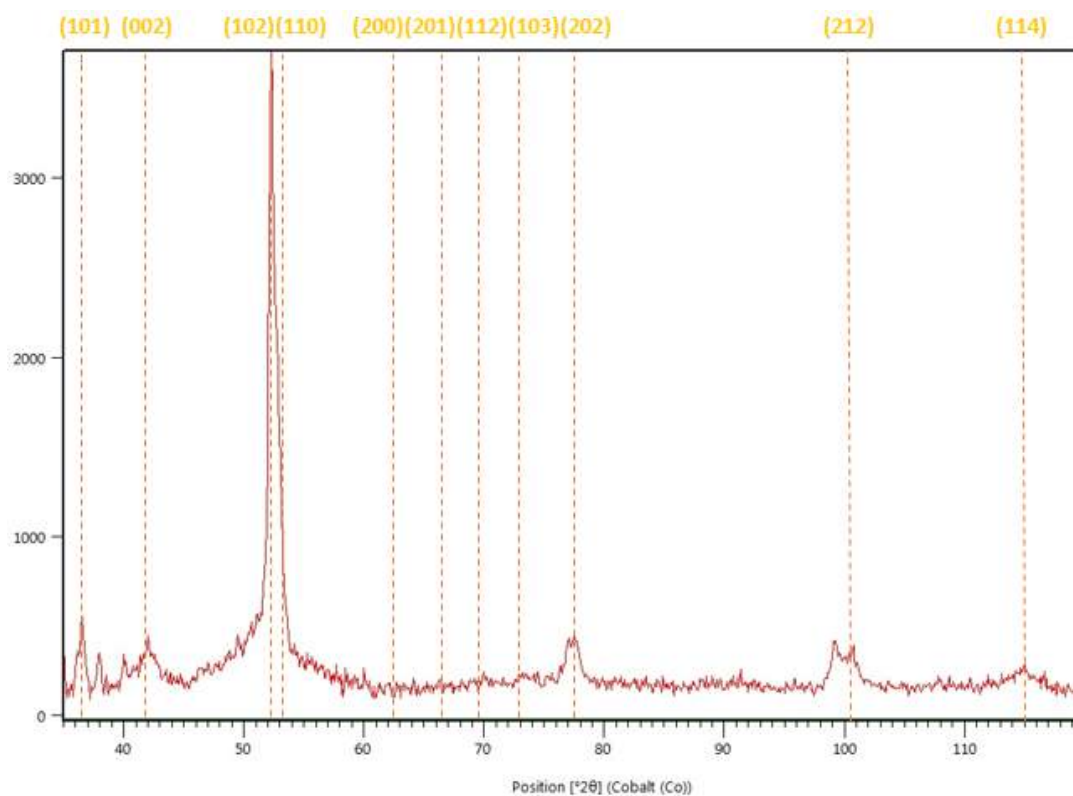


Figure 62 : Diffractogramme RX issue de la réaction **2a** en présence de 1 eq HDA et 1eq AP (plans hexagonaux de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  indiqués par des pointillés oranges).

Dans le diffractogramme des RX, la plupart des pics correspondent à la même phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . Deux pics, à  $38^\circ$  et  $40^\circ$ , sont difficiles à identifier, au vu de leurs positions et de leurs finesses, on peut suspecter qu'il s'agit de ligands cristallisés. Seul un pic à  $99^\circ$  n'a pas été attribué.

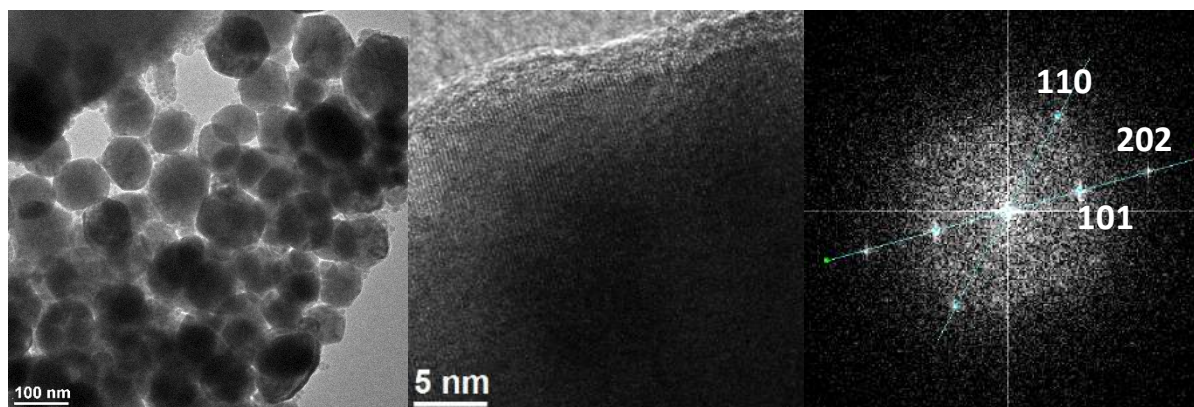


Figure 63 : Clichs HRTEM des plus grosses particules issues du précurseur **2a** en présence de 1eq HDA et 1eq AP (gauche : amas de particules ; centre : zoom montrant des plans cristallins ; droite : FFT de particules du centre).

L'utilisation de la microscopie haute résolution met en évidence des plans cristallins qui apparaissent facilement dès qu'on zoom sur les grosses particules comme le montre l'image

centrale (figure 64). La transformée de Fourier réalisée sur le cliché de ces grosses particules montre trois différents plans, (101), (110) et (202). Ces plans correspondent respectivement aux angles 36°, 53° et 78° de la phase cristalline hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ .

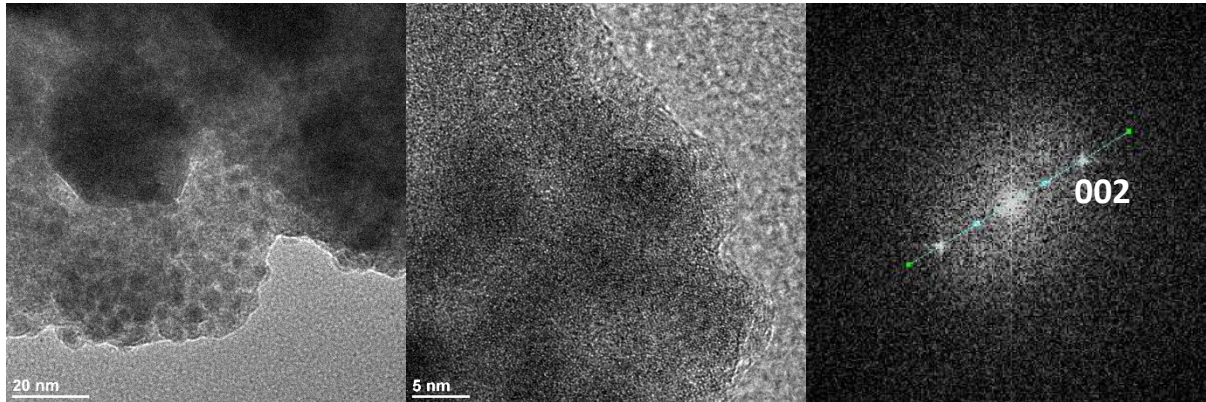


Figure 64 : Clichés HRTEM des plus petites particules FeGeCl HDA/AP (1:1) (gauche : amas de particules; centre : zoom en bordure de l'amas; droite : FFT d'une particule du centre).

Sur les clichés des plus petites particules (figure 64), il est difficile de distinguer les particules dans la gangue organique. Dans ces conditions l'apparition des plans cristallins n'est pas évidente à observer, cela étant l'un d'eux se dévoile sur la particule la plus à droite de l'image du centre (figure 64). La FFT de cette zone montre qu'il s'agit du plan (002) correspondant à l'angle 42° sur la DRX. La corrélation entre la HRTEM et la DRX montre que les NPs présentent la même phase cristalline hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ .

### Caractérisation de la sphère de coordination

L'analyse MEB-EDX a montré que le chlore est présent dans l'environnement des NPs. L'utilisation du couplage d'un HRTEM avec une sonde EDX permet d'obtenir une analyse équivalente au MEB-EDX mais avec une plus grande précision quant à la zone étudiée. De plus, les problèmes observés lors de l'analyse MEB-EDX ne nous permettant pas d'obtenir une analyse quantitative sont ici résolus grâce à la précision du HRTEM.

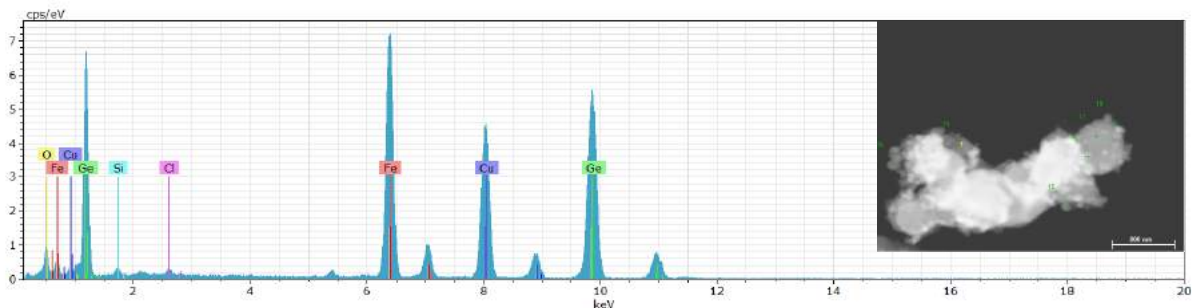


Figure 65 : Analyse de la composition d'une NP réalisée par STEM-EDX. Le cuivre provient de la grille TEM utilisée comme support pour l'échantillon et le silicium provient de l'appareillage.

### Chapitre III : Utilisation de précurseurs mono-sources pour la synthèse de NPs d'alliage fer-germanium.

De cette analyse STEM-EDX (figure 65), il ressort que deux éléments sont majoritairement présents, le fer, le germanium. Le chlore est également présent mais en faible quantité. Les analyses de plusieurs des plus grosses particules ont été réalisées et sont résumées dans le tableau suivant (tableau 13) :

Spectre	Ge (% atom)	Fe (% atom)	Cl (% atom)	Spectre	Ge (% atom)	Fe (% atom)	Cl (% atom)
1	35,91	64,09	0,00	7	30,43	69,57	0,00
2	30,55	69,27	0,18	8	34,33	65,61	0,06
3	31,27	68,57	0,15	9	34,53	65,39	0,08
4	38,05	61,92	0,03	10	34,44	65,56	0,00
5	30,76	69,24	0,00	11	32,86	66,94	0,20
6	33,89	66,07	0,05	moyenne	33,36	66,57	0,07

Tableau 13 : Pourcentages atomiques relatifs de Fe, Ge et Cl obtenus par analyse STEM-EDX sur les plus grosses NPs.

On observe que sur ces grosses particules ( $\approx 80$  nm) le chlore n'est que très peu présent voire absent. En moyenne, la proportion de fer est de 66,57 % et celle de germanium 33,36 %, soit des compositions proches de celles attendues pour la phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ .

L'analyse infrarouge de la poudre des NPs a également été réalisée :

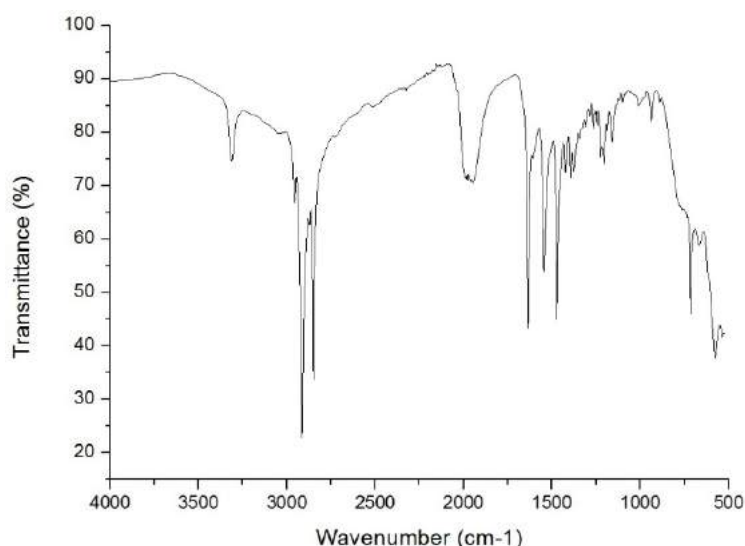
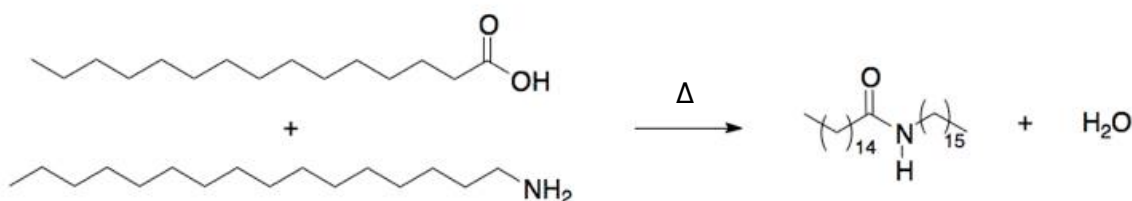


Figure 66 : Spectre infrarouge des NPs issues de la synthèse de **2a** HDA/AP (1:1).

Sur ce spectre infrarouge (figure 66), plusieurs résonances ont été identifiées :

- Une large bande allant de  $2100\text{ cm}^{-1}$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux liaisons  $\text{N}^+\text{-H}$  d'ammonium.
- un pic à  $3311\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation d'une liaison  $\text{N-H}$  d'une amine secondaire ou d'un amide.
- Deux pics à  $2915\text{ cm}^{-1}$  et  $2848\text{ cm}^{-1}$  attribuable aux élongations des liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  des  $\text{CH}_2$  des chaînes alkyles. Si on compare à la littérature<sup>[7]</sup>, les fréquences correspondent à un système organisé des chaînes alkyles.
- Un large pic à  $1970\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation de liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$  terminaux.
- Une bande intense à  $1635\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation d'une liaison  $\text{C=O}$  d'une fonction amide.
- A  $1545\text{ cm}^{-1}$  et  $1471\text{ cm}^{-1}$ , on observe les élongations symétriques et asymétriques des liaisons du  $\text{CO}_2$  du palmitate. L'écart entre ces valeurs ( $\Delta = 74\text{ cm}^{-1}$ ) suggère un mode de coordination par chélation du palmitate. Cependant, l'asymétrie des pics suggère également la possibilité de la coexistence de la chélation et l'implication d'un atome d'oxygène dans une liaison avec centre métallique (via un oxygène pontant)<sup>[10]</sup>.

Cette analyse montre donc clairement que nous sommes en présence d'un amide à la fois par la présence de vibrations caractéristiques d'une liaison  $\text{C=O}$  mais aussi par la liaison  $\text{N-H}$  portée par un atome d'azote disubstitué. Il y a donc eu une réaction entre l'acide palmitique et l'hexadécylamine :



Équation 1 : Réaction entre l'AP et le HDA formant l'amide correspondant

L'obtention d'amide s'accompagne de la formation d'eau qui pourrait entraîner une oxydation des NPs. Cependant, les différentes analyses n'ont pas mis en évidence des traces d'oxydation des NPs.

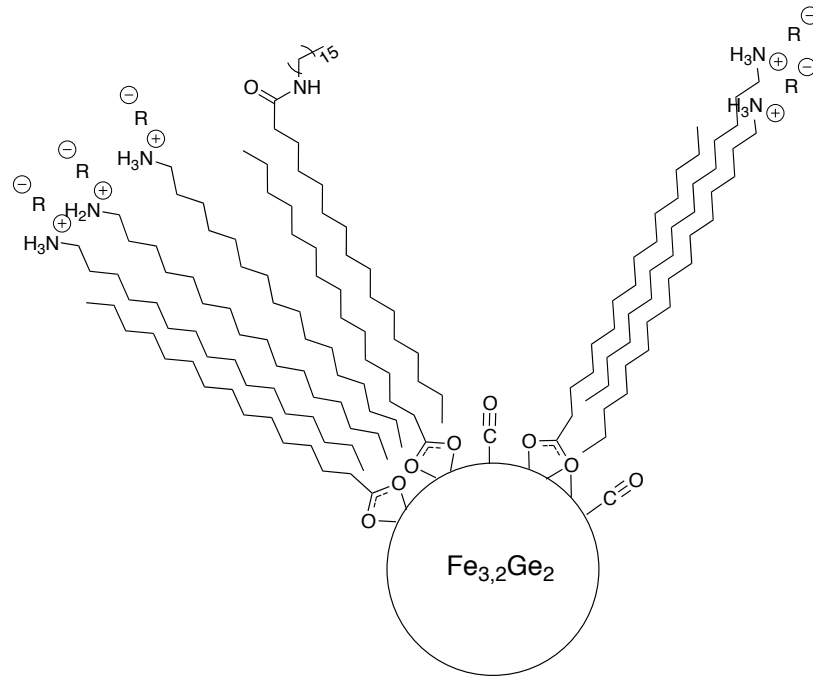


Figure 67 : Ligands composant la sphère de coordination des NPs de cœur cristallin  $Fe_{3,2}Ge_2$ .

### Caractérisation magnétique

La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (figure 68) montre que la courbe ZFC marque un maximum, température de blocage ( $T_B$ ), à 33 K. Puis on observe que les deux courbes se séparent à partir d'une température d'environ 280 K donnant ainsi la température d'irréversibilité ( $T_{irr}$ ). On assiste donc à une distribution des  $T_B$  dont le maximum se trouve à 33K. Comme indiqué en annexe, l'écart entre la  $T_B$  et la  $T_{irr}$  représente un bon indicateur de la distribution en taille des NPs. L'écart de température observé, d'environ 250K, est cohérent avec la polydispersité des NPs observée par MET. Cependant, le fait de ne pas avoir une seconde température de blocage marquée, comme c'était le cas dans les conditions de synthèse précédentes (0,5 eq HDA), indique qu'il n'y a pas deux populations de NPs distinguées mais bien une seule polydispense.

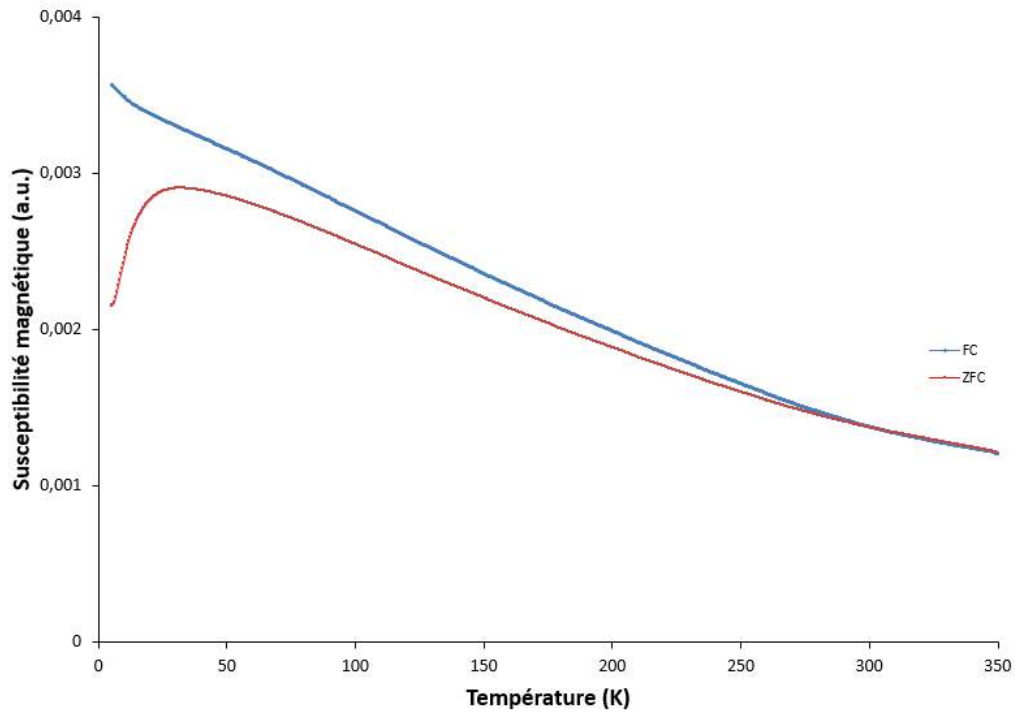


Figure 68 : Courbes ZFC / FC des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 1eq HDA et 1eq AP.

L'analyse du cycle d'hystérésis (figure 69) à 5 K montre un  $H_C$  186 Oe et  $M_R$  2,46 emu/g de poudre, ce qui indique un comportement ferromagnétique des NPs. L'absence de saturation de l'aimantation empêche de donner un  $M_S$  ou un  $H_S$  et montre la très probable présence d'interactions inter-particulaires.

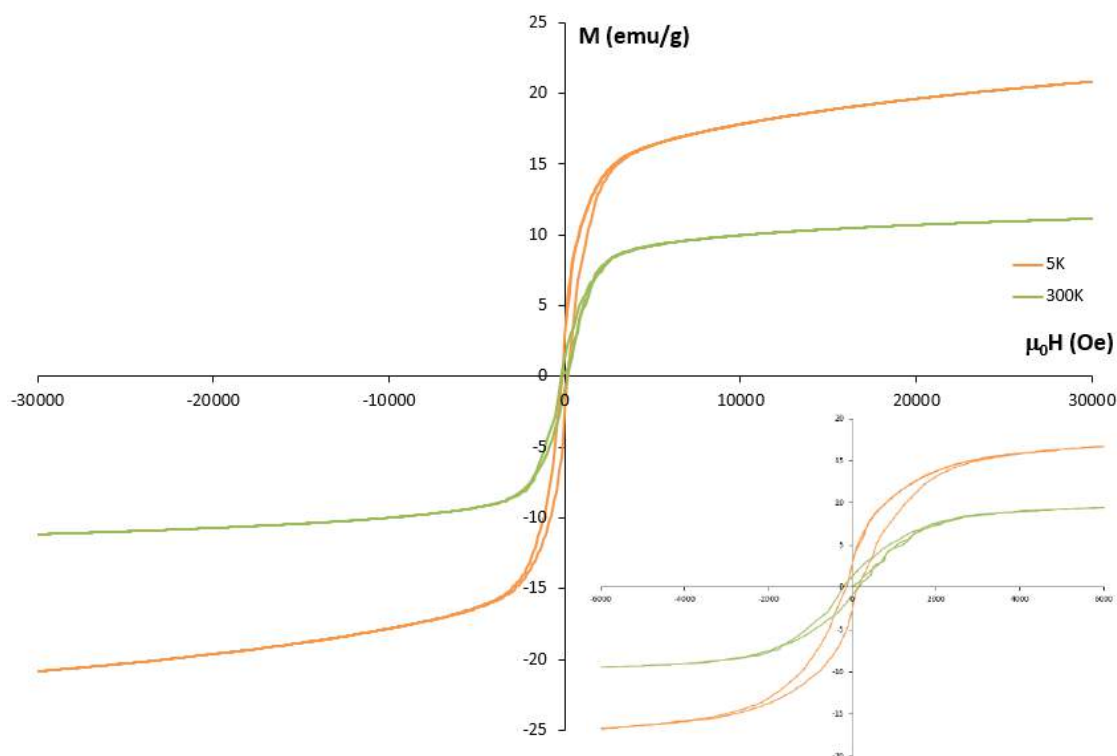


Figure 69 : Cycles d'aimantation à 5 K et 300 K des NPs issues de la synthèse de **2a** en présence de 1eq HDA et de 1éq AP, et zoom sur le cycle d'hystérésis (carré inférieur droit).

#### II.4. Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des NPs à partir du composé **2a** en utilisant comme ligand de stabilisation 0,5 équivalent de HDA dans des conditions douces (200°C). Les NPs obtenues sont quasi sphériques avec un diamètre moyen de  $15,8 \pm 3,8$  nm. L'analyse DRX suggère la formation de NPs d'une phase cristalline majoritaire hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ , ce qui est confirmée par l'analyse HRTEM. La présence d'autres pics sur l'analyse DRX peut s'expliquer par la présence d'une ou plusieurs autres phases. En effet, de nombreuses phases Fe-Ge dont la composition est proche de notre phase majoritaire, comme  $Fe_7Ge_4$  de type NiAs,  $Fe_2Ge$  de type  $Ni_2In$  ou  $Fe_{13}Ge_8$  peuvent coexister. On constate donc que la stœchiométrie 1:1 du précurseur n'est pas conservée au niveau des NPs, ce que Schaak *et al.* avaient également constaté avec la formation de la même phase cristalline <sup>[11]</sup>. L'analyse magnétique des courbes ZFC/FC montre qu'il existe une seconde population très minoritaire de NPs de plus grandes tailles. Ces dernières ont pu être observées par microscopie de manière sporadique.

Les NPs sont stabilisées par la coordination de carbonyles terminaux et d'HDA, dont les chaînes alkyles s'organisent entre elles pour former un réseau protecteur autour de la NP.

De plus, on observe la présence de chlore autour des NPs. Il est possible que ce dernier vienne lui aussi stabiliser les NPs soit par coordination directe soit par l'intermédiaire d'un chlorure d'ammonium formé lors de la réaction. L'analyse magnétique montre que les NPs adoptent un comportement ferromagnétique à basse température avec une transition ferro-superparamagnétique à la  $T_B$  de 15 K.

En modifiant la nature et la quantité de ligands de stabilisation, passant à 1 équivalent de HDA et 1 équivalent de AP, on observe d'importantes modifications sur les NPs. En effet, les NPs, quasi-sphériques, présentent une large gamme de taille allant d'environ de 10 à 80 nm. Néanmoins, les NPs sont toujours cristallines de phase hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ . Dans la sphère de coordination, on retrouve des carbonyles terminaux ainsi que des amines primaires du HDA. Sont également présents : les ligands palmitates, des ammoniums et des amides issues de la réaction entre l'AP et le HDA. Les mesures magnétiques ZFC/FC confirment la large dispersité en taille des NPs observée par microscopie.

L'élargissement de la distribution en taille en présence du mélange AP/HDA va à l'encontre des observations généralement faites : l'augmentation de la concentration en ligand et la formation d'un moule (*template*) plus résistant grâce à l'interaction acide/amine se traduit souvent par des tailles mieux contrôlées. Nos résultats semblent suggérer que ce mélange ne joue pas uniquement le rôle de ligand mais pourrait intervenir dans le processus de décomposition du précurseurs **2a** ou d'espèces intermédiaires avec l'acide palmitique ou avec l'eau générée in situ (parallèlement à la formation d'amide).



### III. Utilisation du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeHMDS]Fe(CO)_4$ comme précurseur mono-source

Cette partie est dédiée la synthèse des NPs à partir du précurseur **2c**. Dans ce complexe le chlore a été substitué par le ligand HMDS et la synthèse est décrite dans le chapitre précédent. Le ligand HMDS a déjà été utilisé comme ligand de stabilisation, notamment dans le cas du fer. En effet, la décomposition du précurseur  $Fe(HMDS)_2$  en l'absence de ligand stabilisation ajouté conduit à la formation de petites NPs de fer (<2 nm). De manière plus générale, les amidures métalliques de formule générale  $M(NR_2)_n$  ou  $M[HMDS]_2$  sont connus pour être des précurseurs pertinents de nanomatériaux à base de métaux de transition ou de métaux des groupes principaux<sup>[12]</sup>.

#### III.1. Thermolyse des précurseurs organométalliques en phase solide

De manière identique au complexe **2a** nous avons réalisé l'analyse ATG du complexe **2c** (figure 70). Dans ce cas, deux étapes sont observées.

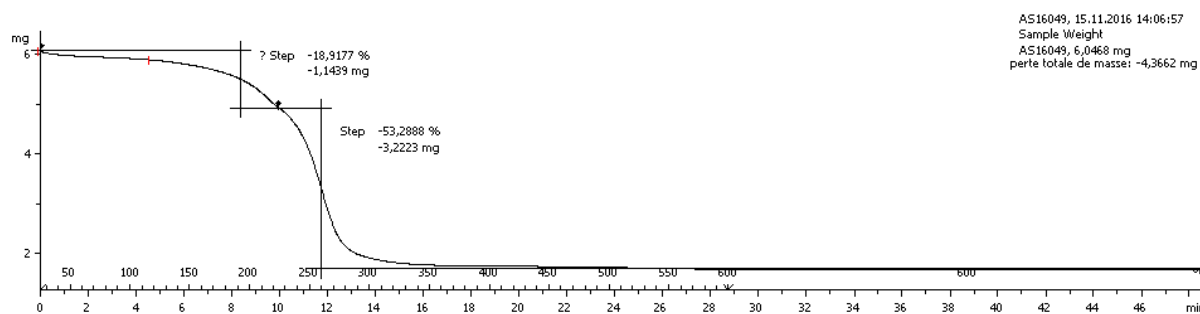


Figure 70 : Analyse thermogravimétrique du complexe **2c** à l'état solide.

La première perte de masse qui débute à basse température semble correspondre à celle du substituant HMDS (hexaméthylsilazane) suivi, immédiatement après ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ), d'une seconde perte de masse pouvant représenter l'élimination du reste des ligands organiques présent sur le fer et le germanium pour aboutir à la masse résiduelle correspondant au fer et au germanium à environ  $300^\circ\text{C}$ .

Malgré les similitudes existantes entre ces deux complexes, il est intéressant de souligner une différence importante de comportement lors de la dégradation. La thermolyse du précurseur **2a** débute à une température plus élevée et s'effectue sur une plus longue durée que celle du précurseur **2c**. La stabilité thermique de **2c** est inférieure à celle de **2a**, ce qui peut s'expliquer par la labilité du ligand HMDS. La perte de ce dernier intervient à plus basse

température, entraîne la déstabilisation du complexe **2c** ce qui conduit une décomposition plus rapide de l'ensemble du complexe. Une discussion plus approfondie sur les énergies de liaison est présentée dans la partie V de ce chapitre.

### III.2. Détermination des conditions expérimentales

Dans le but d'éviter les phénomènes de coalescence, l'ensemble des synthèses a été réalisé en présence de ligands de stabilisation.

#### III.2.a. Influence de la température

Lors des essais préliminaires, nous avons remarqué que la couleur de la solution évoluait au cours de la montée en température pour devenir noire à 170°C. Nous avons donc voulu comparer l'influence de cette température avec celle précédemment utilisée (200°C) pour la thermolyse du précurseur chloré (schéma 69).

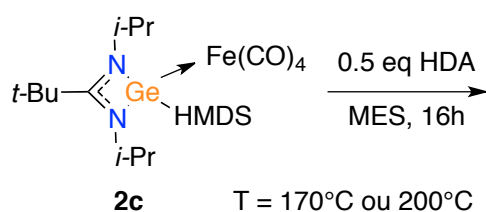
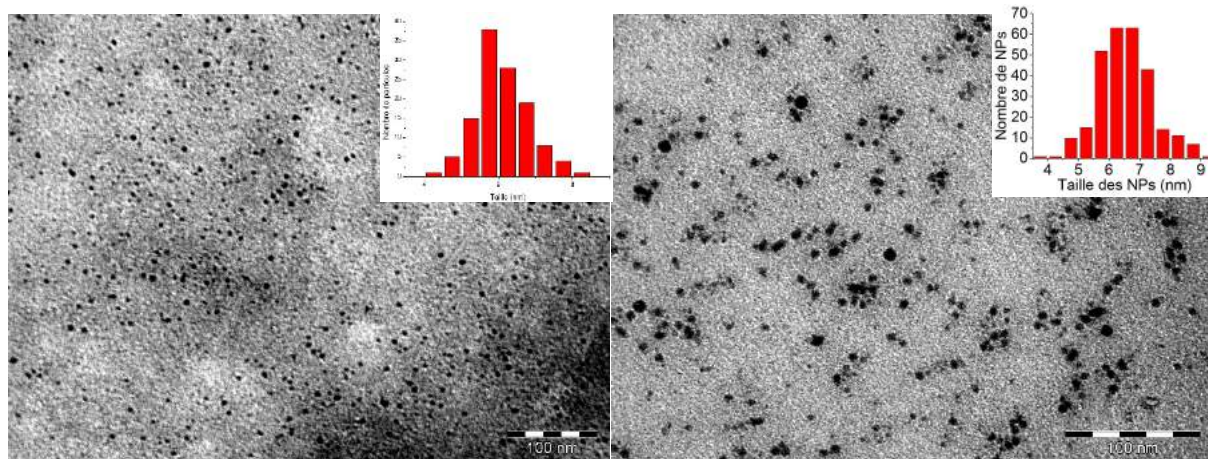


Schéma 69 : Réactions de thermolyses de **2c** en fonction de la température.

A 170°C, on observe la formation de NPs sphériques d'une taille  $6,2 \pm 0,8$  nm. Lorsque la température de synthèse est augmentée à 200°C, des NPs sphériques avec une taille légèrement plus élevée  $6,5 \pm 0,8$  nm sont obtenues.



La différence de température ne semble donc pas avoir d'influence significative sur la forme ou sur la taille des NPs formées. Par la suite, la température sera fixée à 200°C.

### III.2.b. Influence du temps de réaction

Deux temps de réaction ont été comparés, 4 heures ou 16 heures (schéma 70).

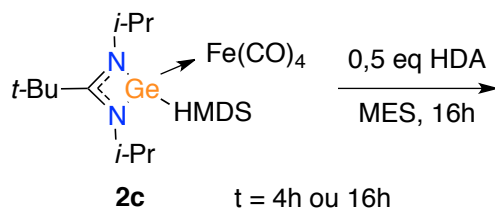


Schéma 70 : Réactions de thermolyse de **2c** en fonction du temps de réaction.

La synthèse, réalisée avec une durée de 4 heures, conduit à la formation de NPs sphériques d'une taille moyenne de  $5,6 \pm 0,9$  nm.

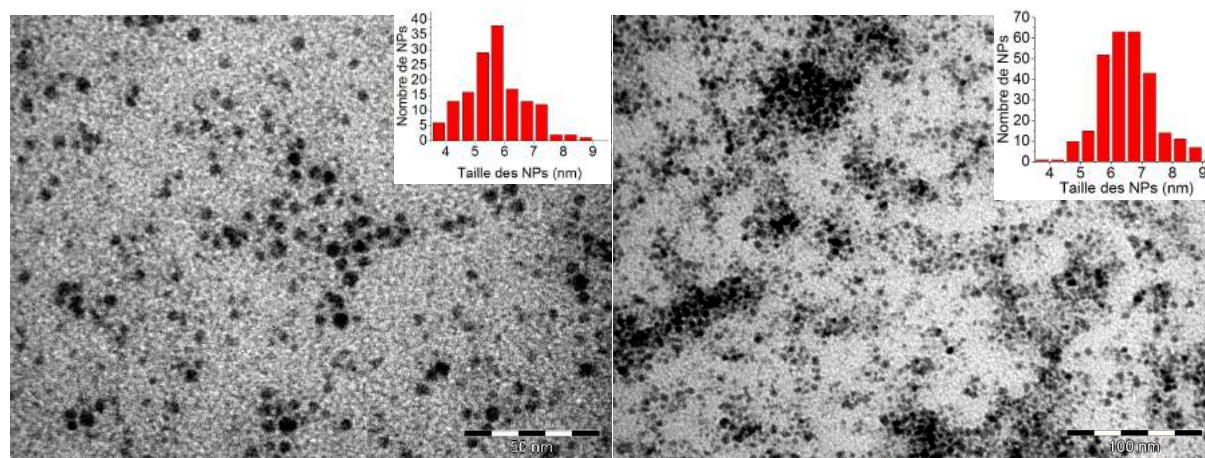


Figure 72 : Clichés MET des synthèses avec une durée de 4h ou 16h

Dans le second cas (16 heures), les clichés de MET montrent le même type de NPs mais avec une taille supérieure  $6,5 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ . Il a donc été décidé de conserver cette durée pour la suite des expérimentations (figure 72).

### III.2.c. Influence des ligands de stabilisation

Afin d'étudier l'influence de l'utilisation d'un mélange acide/amine, le même protocole a été appliqué. Les clichés MET (figure 73\_a) des NPs issues de la thermolyse de **2c** en présence de 0,5 équivalent de HDA montrent des objets sphériques et monodisperses (12%) d'une taille de  $6,5 \pm 0,8$  nm. La synthèse, à partir du même complexe **2c**, avec un mélange acide-amine comme ligand de stabilisation, montre (figure 73\_b) que les NPs synthétisées sont sphériques et d'une taille de  $5,0 \pm 0,8$  nm. Là encore la distribution en taille est étroite (16%).

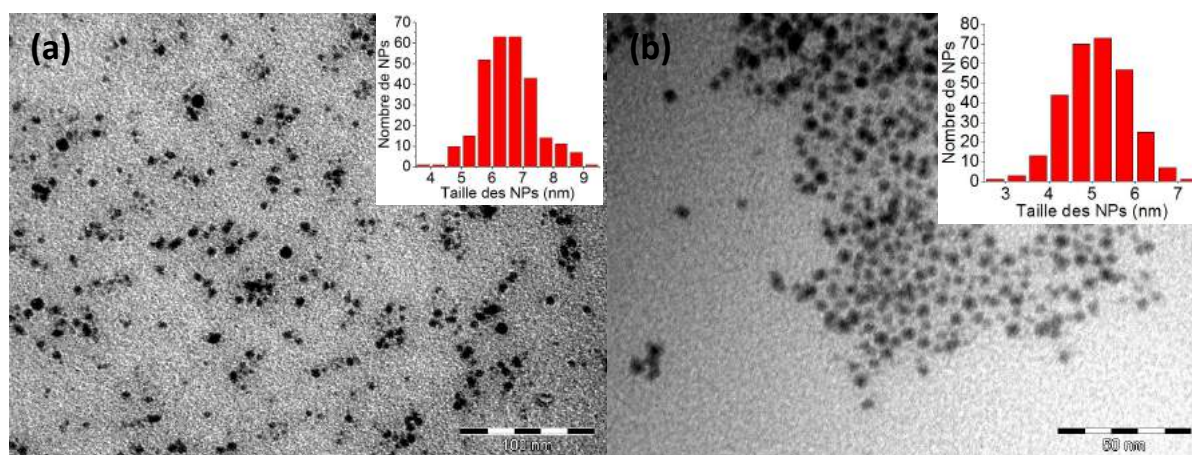


Figure 73 : Synthèse du complexe **2b** en présence de 0,5 équivalent de HDA (a) et en présence de 1 équivalent HDA et 1 équivalent d'AP(b).

Après ces quelques tests, on utilise des conditions de synthèse identiques aux systèmes chlorogermylène fer :

- La température est de 200°C.
- La durée de réaction est de 16 heures
- La vitesse de montée en température est fixée à 5 K.min<sup>-1</sup>.

Les mêmes ligands en même quantité que ceux présentés dans la partie précédente seront utilisés afin de pouvoir comparer l'influence des précurseurs. Les deux systèmes-modèles que nous avons choisis sont donc :

- 0,5 équivalent de HDA
- 1 équivalent d'AP et de HDA

Ces deux dernières synthèses sont conservées comme systèmes modèles pour une caractérisation détaillée.

### III.3. Caractérisation des nanoparticules dans les deux systèmes modèles

#### III.3.a. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur $[(iPrNC(tBu)NiPr)GeHMDS]Fe(CO)_4$ en présence de 0,5 équivalent de HDA

##### Caractérisation du cœur inorganique

L'analyse STEM-EDX permet d'identifier les éléments constitutifs des NPs (figure 74).

### Chapitre III : Utilisation de précurseurs mono-sources pour la synthèse de NPs d'alliage fer-germanium.

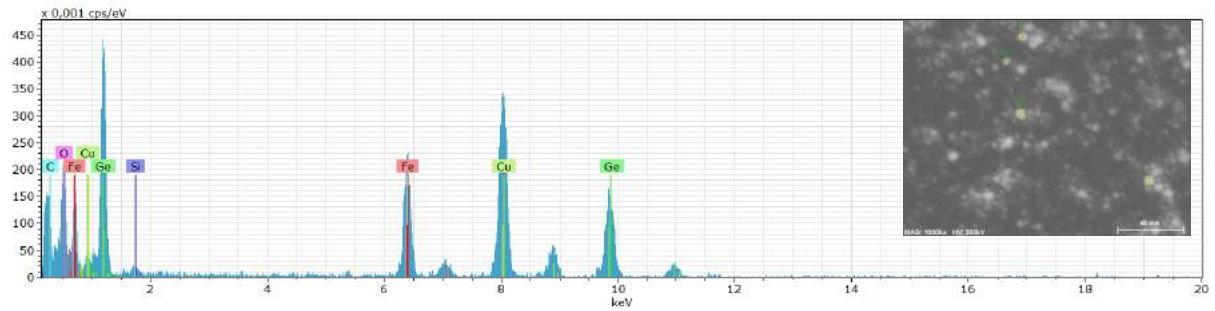


Figure 74 : Analyse de la composition d'une particule réalisée par STEM-EDX et par pointé. Le cuivre provient de la grille TEM utilisée comme support pour l'échantillon.

On voit sur ce spectre la présence de deux pics majoritaires correspondant au fer et germanium. Ces nano-objets ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X (figure 75).

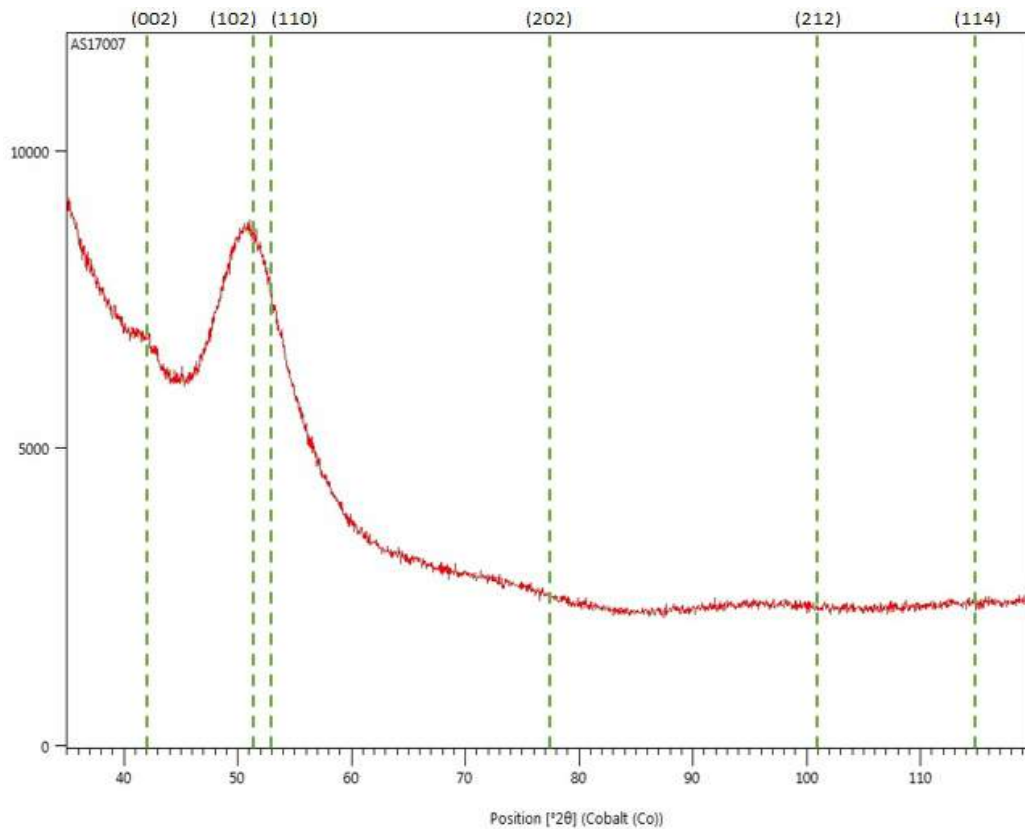


Figure 75 : Diffractogramme de la poudre issue de la synthèse de FeGeHMDS 0,5 eq HDA (plans hexagonaux de Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub> indiqués par des pointillés verts).

On observe sur ce diffractogramme un large pic majoritaire à 52° et un pic moins intense à 42°. On voit également de manière plus légère deux pics, le premier allant de 69° à 79° et le second allant de 87° à 104°. Ces pics plaident en faveur de la phase Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub> (déjà obtenue

avec **2a**) en particulier celui à le second pic à  $42^\circ$  qui ne peut correspondre qu'au plan (002) de cette phase cristalline.

La taille de cristallite déduite de la formule de Scherrer calculée à partir de ce pic est de 2,6 nm. Même s'il convient de rester prudent car nous sommes à la limite basse du domaine d'utilisation de la formule de Scherrer. On peut donc déduire que les NPs ne sont pas entièrement cristallines puisque la taille des objets est de 6,5 nm (observation MET).

Lors de l'analyse en microscopie haute résolution, on observe bien la présence des particules bien qu'elles ne soient que peu contrastées (figure 76). Cependant, nous ne sommes pas parvenus à observer des plans cristallins.

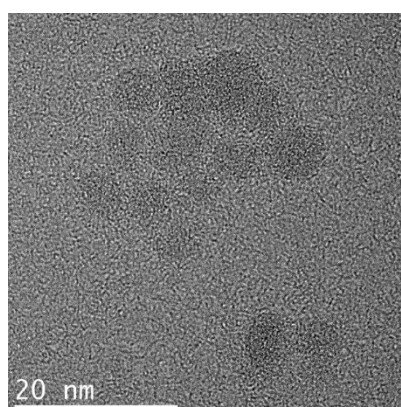


Figure 76 : Clichés pris par HRTEM des NPs issues de **2c** en présence de 0,5 équivalent de HDA.

### Caractérisation de la sphère de coordination

Nous nous sommes tournés vers l'analyse infrarouge pour connaître les ligands présents dans la sphère de coordination.

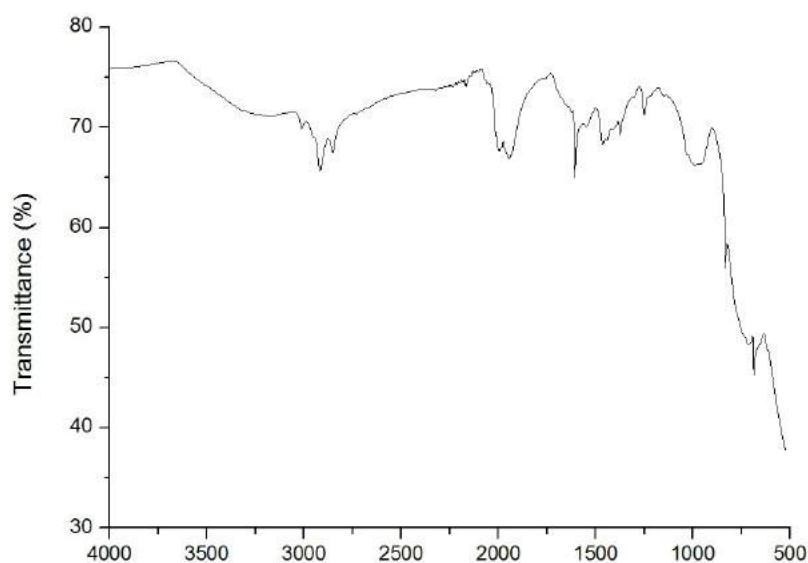


Figure 77 : Spectre infrarouge des NPs issues de la synthèse de **2c** 0,5eq HDA.

On observe plusieurs résonances caractéristiques sur ce spectre (figure 77) :

- Une large bande allant de  $2100\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux liaisons  $\text{N}^+\text{-H}$  d'ammonium.
- Deux pics à  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $2852\text{ cm}^{-1}$ , attribuables à un étirement des liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  des  $\text{CH}_2$  des chaînes alkyles de HDA. Leurs fréquences de vibration indiquent un système organisé des chaînes alkyles.
- Deux pics larges à  $1994\text{ cm}^{-1}$  et  $1953\text{ cm}^{-1}$ , représentant l'élongation des liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$  terminales.
- A  $1606\text{ cm}^{-1}$ , un pic correspondant à la déformation dans le plan d'une liaison  $\text{N-H}$  d'une amine primaire.

On peut identifier que la sphère de coordination des NPs est constituée de HDA, de carbonyles terminaux et coordonnés à la surface des NPs. Il est difficile d'identifier le contre anion des ammoniums observés.

De plus, il ne semble pas que le HMDS présent sur le précurseur joue un rôle dans la stabilisation des NPs.

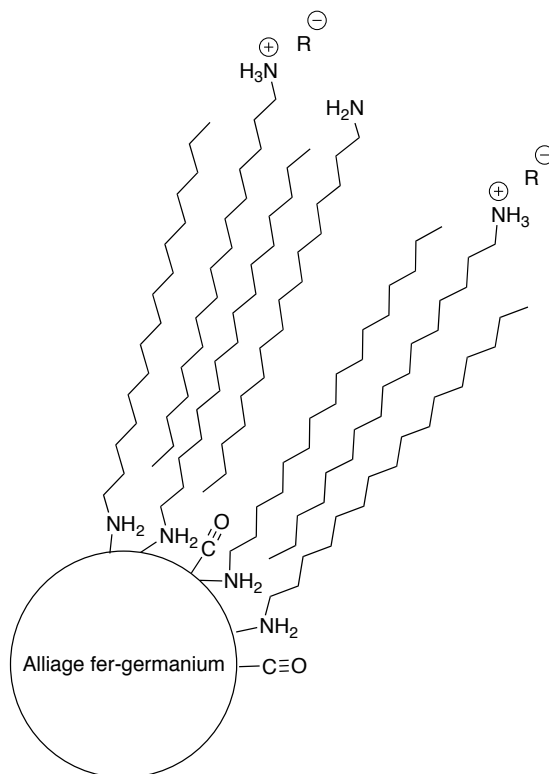


Figure 78 : Ligands composant la sphère de coordination des NPs.

### Caractérisation magnétique

L'analyse des courbes ZFC / FC montre un maximum correspondant à la température de blocage  $T_B$  à 22 K. La séparation entre les courbes ZFC / FC s'effectue à 31 K donnant ainsi la température d'irréversibilité  $T_{irr}$ . La différence entre ces deux températures est faible (< 10K) ce qui indique une dispersion en taille restreinte, ce qui est cohérent avec les observations faites en microscopie.

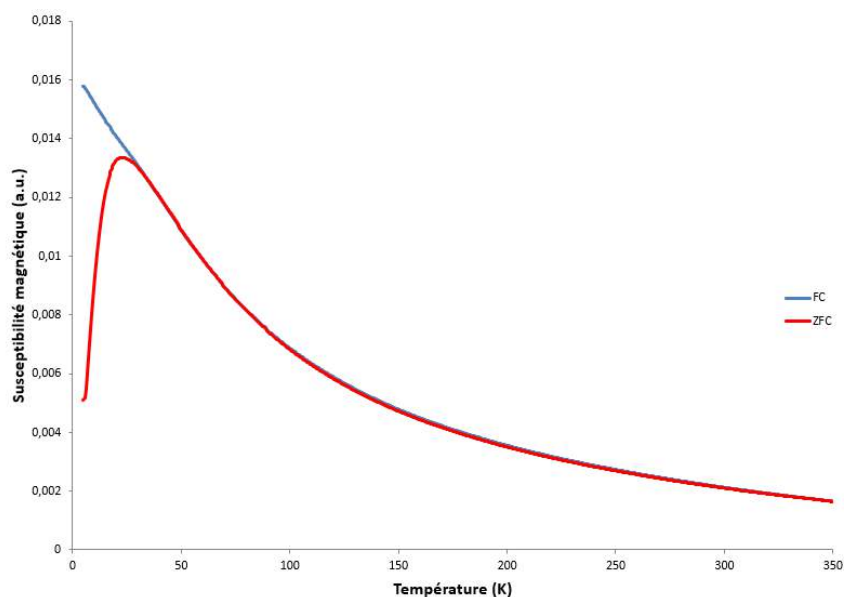


Figure 79 : Courbes ZFC / FC des NPs issues de la synthèse de **2c** en présence de 0.5eq HDA.

L'analyse du cycle d'hystérésis de l'aimantation effectuée à une température de 5 K donne un  $H_C$  de 124 Oe, une  $M_R$  de 2,22 emu/g, une  $M_S$  de 13,89 emu/g et un  $H_S$  de 1991 Oe (figure 80). On en déduit que les NPs suivent un comportement ferromagnétique.

A 300K, on observe également un cycle d'hystérésis ouvert avec un  $H_C$  de 36 Oe et un  $H_S$  de 9862 Oe. On a donc un comportement ferromagnétique au-delà de la température de blocage des NPs. La présence d'interactions inter-particulaires peut là encore expliquer ce comportement inattendu.



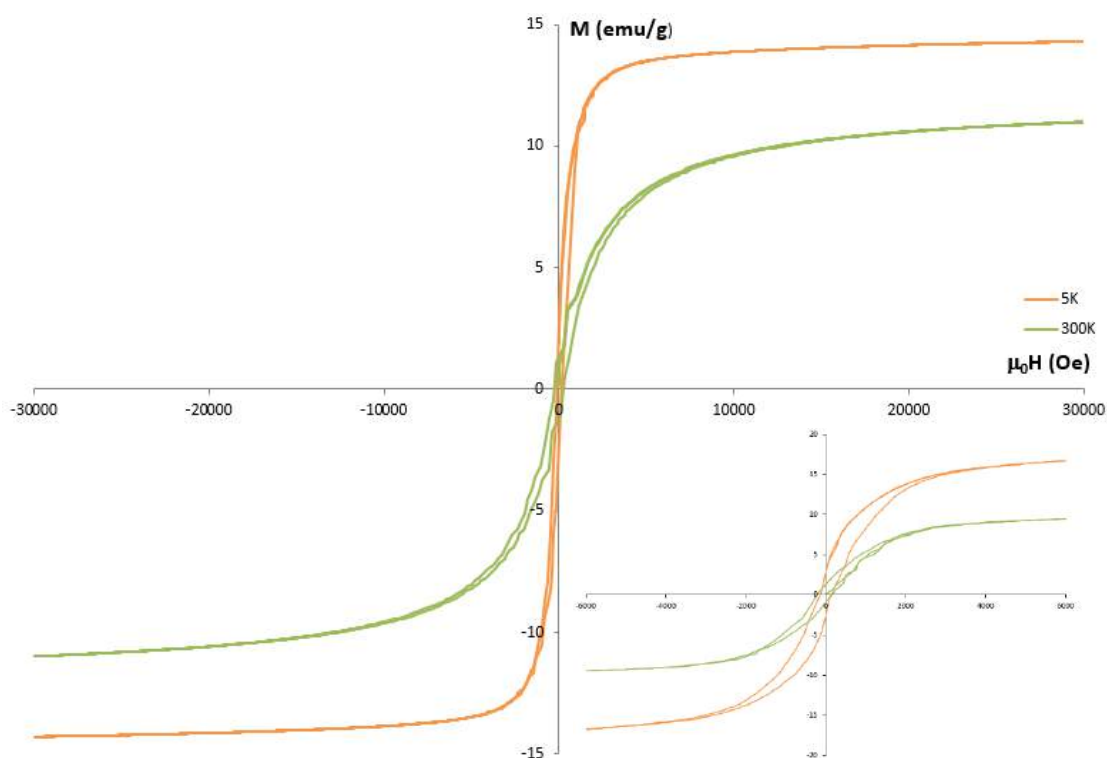


Figure 80 : Cycles d'aimantation à 5 K et 300 K des NPs issues de la synthèse de **2c** en présence de 0.5eq HDA, et zoom sur le cycle d'hystérésis (carré inférieur droit).

III.3.b. Caractérisation des nanoparticules préparées à partir du précurseur  $[iPrNC(tBu)NiPr]GeHMDS[Fe(CO)_4]$  en présence d'un équivalent de HDA et de AP.

Caractérisation du cœur inorganique

On observe sur le spectre, issu de l'analyse STEM-EDX, la présence de fer et de germanium, qui sont répartis de manière homogène sur la NP ce qui semble est cohérent avec la formation d'un alliage.

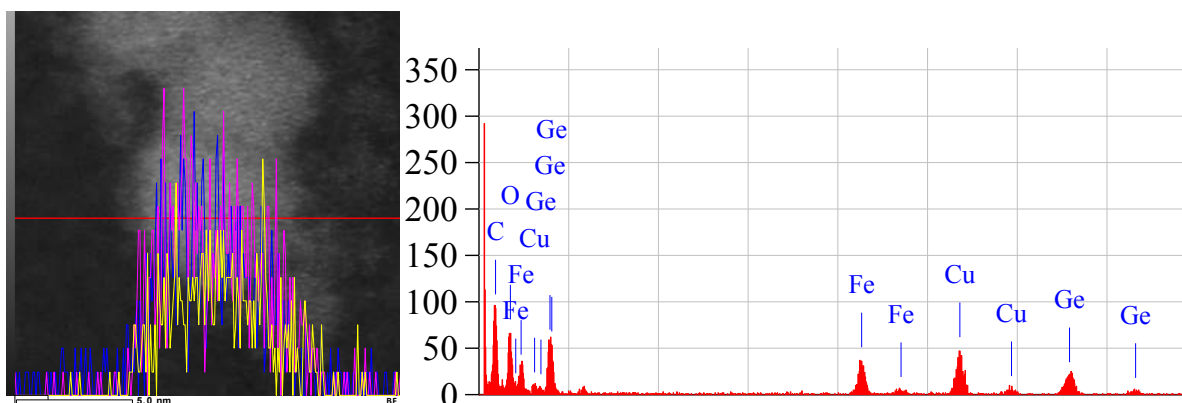


Figure 81 : Clichés des NPs issues de la synthèse de **2c** obtenu par STEM-EDX et analyse de la composition.

La cartographie MEB-EDX (figure 82) montre également que le fer et le germanium sont uniformément répartis (aux effets de relief près) sur les amas de NPs.

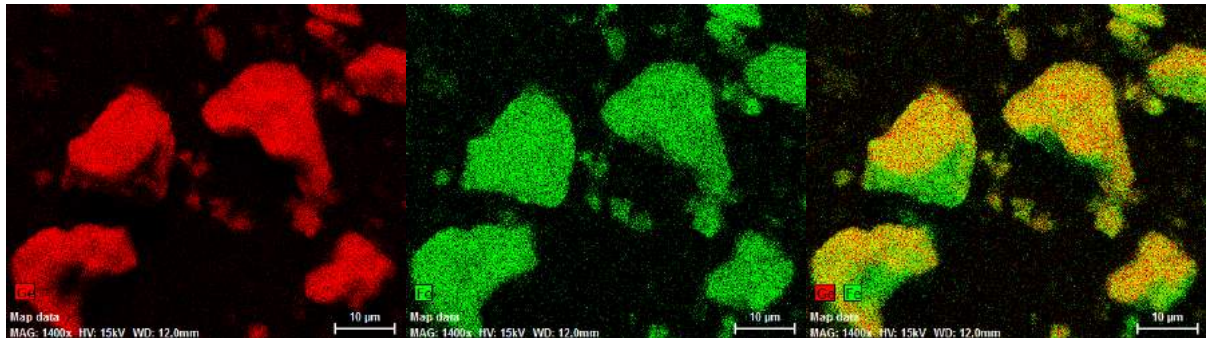


Figure 82 : Cartographie MEB des NPs issues de la synthèse de FeGeHMDS HDA/AP (1:1).

La poudre de NPs obtenue à l'issue de la synthèse a été étudiée en diffraction des rayons X (figure 83).

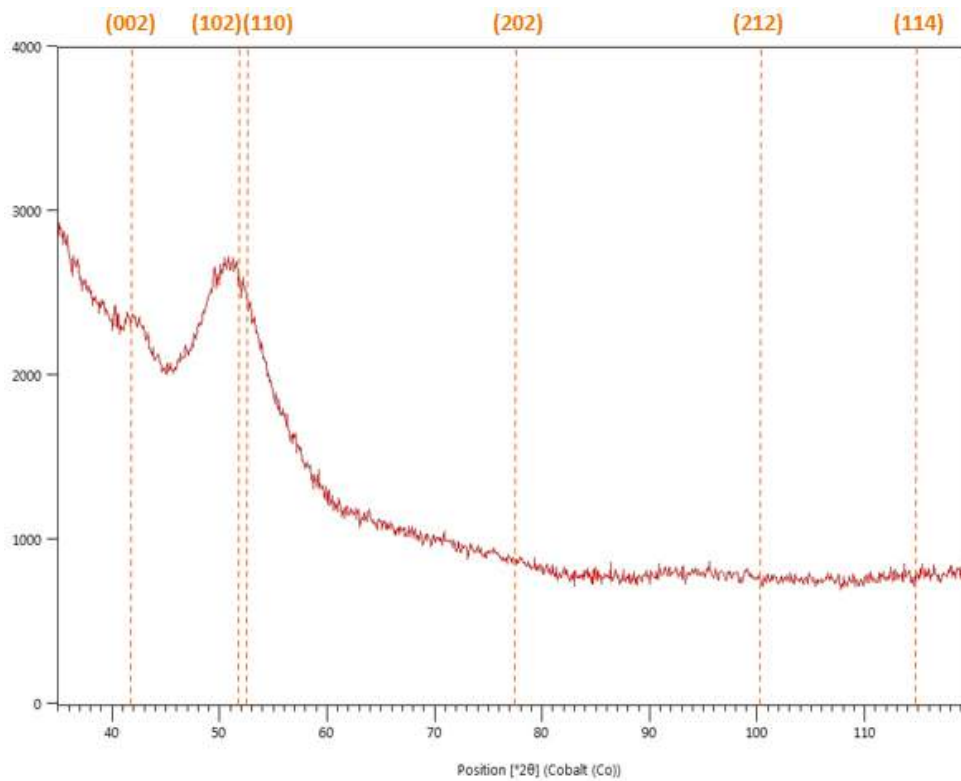


Figure 83 : Diffractogramme de la poudre issue de la synthèse **2c** en présence d'un équivalent de HDA et d'AP (plans hexagonaux de  $Fe_{3,2}Ge_2$  indiqués par des pointillés oranges).

Comme dans le cas précédent (0,5 eq. HDA), on distingue deux pics principaux visibles à  $42^\circ$  et  $52^\circ$ . On voit également un pic très large et de faible intensité allant de  $88^\circ$  à  $101^\circ$ . L'ensemble de ces larges pics marque la présence des cristallites de petites tailles. Le pic à  $42^\circ$  peut être rapproché du plan cristallin (002) de la phase hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ . Le pic à  $52^\circ$

pourrait dans ce cas représenter les plans cristallins (102) ou (110). Le calcul de la taille des cristallites par l'intermédiaire de la formule de Scherrer appliquée au pic à 52° donne une taille de 2,3 nm. Cependant, ce calcul est réalisé en limite basse du domaine d'utilisation de cette formule. Etant donné que la taille moyenne des NPs observées est de 5,0 nm, on peut conclure que les NPs ne sont donc pas entièrement cristallisées.

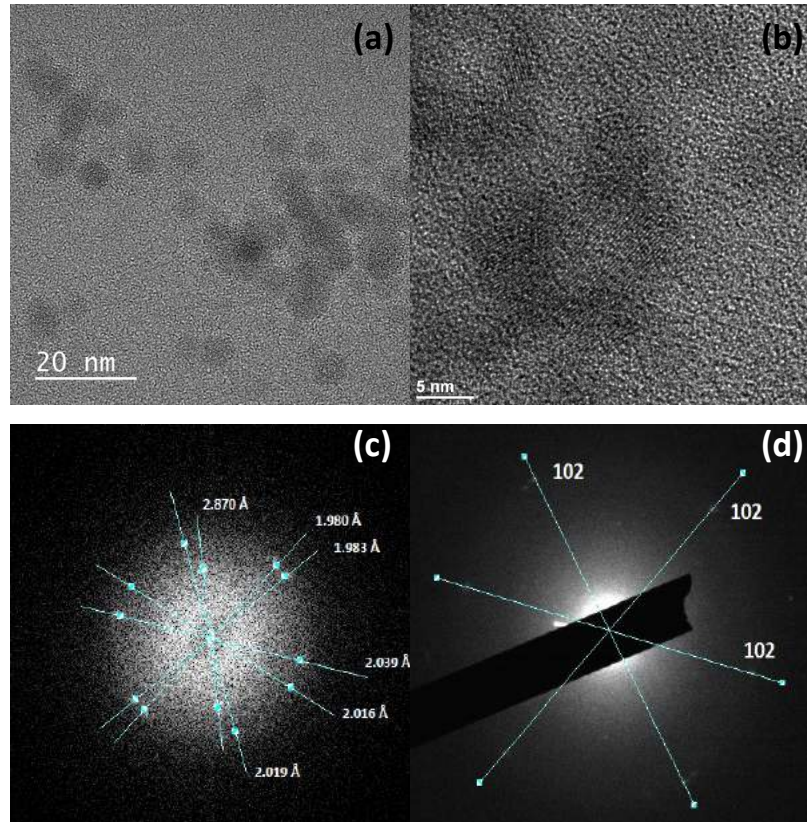


Figure 84 : Clichés HRTEM des particules **2c** 0,5 eq HDA (a : amas de particules visualisé ; b : zoom montrant des plans interréticulaires ; c : Transformée de Fourier du cliché b ; d : diffraction des électrons du cliché b).

Sur ces clichés d'HRTEM (figure 84), on observe la présence de plans cristallins et après avoir effectué une transformée de Fourier, plusieurs distances interréticulaires peuvent être identifiées. Les distances théoriques et issues de la littérature des plans (102) et (110) de la phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  sont respectivement de 1,999 Å et 2,030 Å. En raison de l'incertitude de mesure, les cinq distances interréticulaires 1,980 Å, 1,983 Å, 2,019 Å, 2,016 Å et 2,039 Å sont cohérentes avec l'attribution aux plans (102) et (110). On observe une dernière valeur à 2,870 Å qui en se référant à la littérature peut être rapprochée du plan (101) de valeur théorique 2,848 Å.

Une autre méthode pour déterminer les distances interréticulaires, et par conséquent les plans cristallins qui en sont responsables, est la diffraction des électrons réalisée sur le

même cliché. On observe trois distances très proches, 1,952 Å, 1,964 Å et 1,975 Å. On peut attribuer ces distances du plan (102) déjà observé par HRTEM.

### Caractérisation de la sphère de coordination

Afin de connaître la proportion de matière organique sur nos NPs nous les avons étudiées par ATG (figure 85). La totalité de la matière organique correspond donc à un pourcentage massique de 37,8%. Par conséquent, le pourcentage massique correspondant au cœur inorganique est de 62,2%.

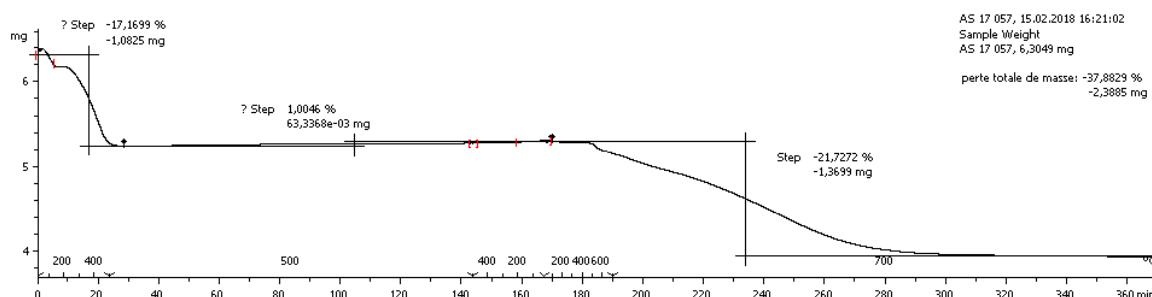


Figure 85 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des NPs issues de la synthèse FeGeHMDS HDA/AP (1:1).

On se base donc sur l'analyse infrarouge de ces NPs pour déterminer la nature des ligands constituant la sphère de coordination (figure 86).

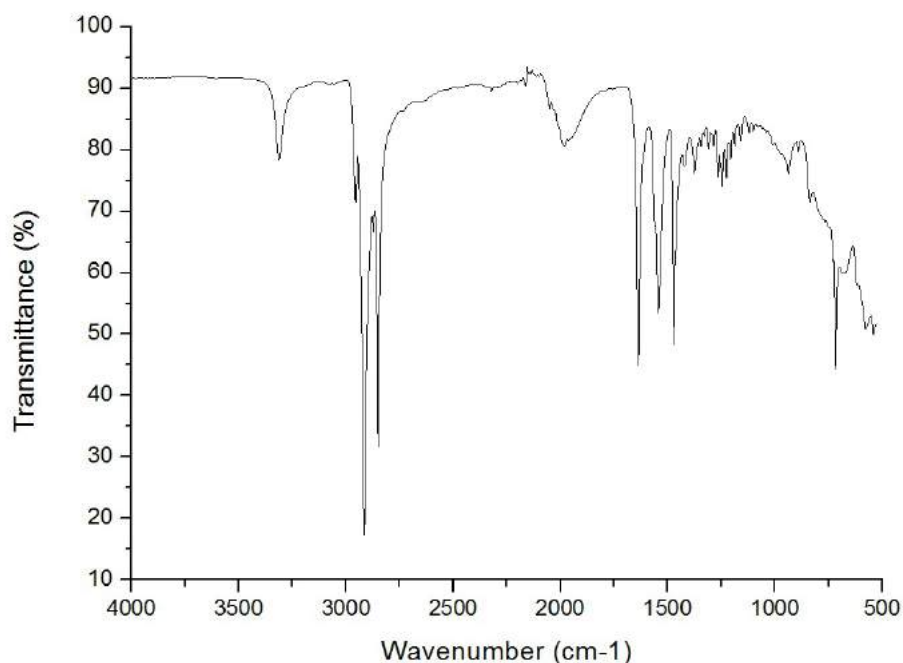


Figure 86 : Spectre infrarouge des NPs issues de la synthèse de **2c** HDA/AP (1:1).

On observe plusieurs pics caractéristiques sur ce spectre (figure 86) :

- A  $3311\text{ cm}^{-1}$ , un seul pic est observé correspondant à l'élongation N-H d'un amide.

- Deux pics à  $2913\text{ cm}^{-1}$  et  $2848\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation des liaisons  $C_{sp^3}\text{-H}$  des  $\text{CH}_2$  des chaînes alkyles. Leurs fréquences de vibrations correspondent à un système organisé des chaînes alkyles.
- Une large bande centrée à  $1988\text{ cm}^{-1}$  peut être identifiée comme l'élongation des liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$  terminales.
- A  $1635\text{ cm}^{-1}$ , une élongation de liaison  $\text{C}=\text{O}$  de la fonction amide.
- A  $1545\text{ cm}^{-1}$  et  $1471\text{ cm}^{-1}$ , on retrouve les élongations symétriques et asymétriques des liaisons du  $\text{CO}_2$  du palmitate déjà observées lors de la synthèse à partir de **2a** et réalisées dans les mêmes conditions (II.3.b.i). On en déduit donc que ces bandes peuvent correspondre aux deux mêmes types de coordination.

On remarque également que les larges bandes précédemment observées, pour les vibrations d'amine coordonnée et d'ammonium, ne sont pas visibles. La formation d'amides, issue de la réaction d'entre l'acide palmitique et l'hexadécylamine (éq.1), est observée.

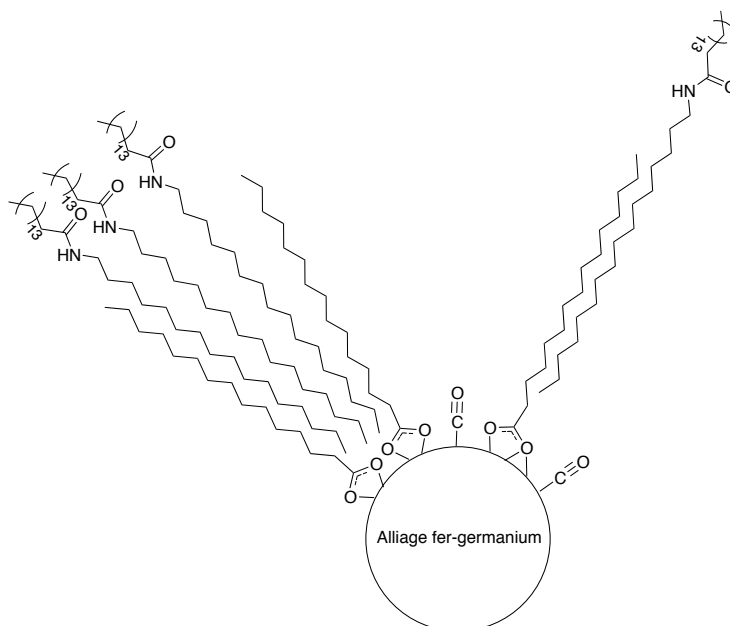


Figure 87 : Ligands composant la sphère de coordination des NPs.

### Caractérisation magnétique

La courbe ZFC montre un pic à 15 K ce qui correspond à la température de blocage de nos NPs. Cette température de blocage plus faible (15 K vs. 22 K) que celle mesurée pour les NPs de  $6,5 \pm 0,8\text{ nm}$  préparées en présence de HDA à partir du même précurseur est cohérente avec la taille moyenne observée en microscopie de  $5,0 \pm 0,8\text{ nm}$ . On observe aussi que les courbes ZFC et FC se séparent à une température de 21 K correspondant à la température

d'irréversibilité ce qui indique que les NPs sont toutes de tailles très similaires (figure 88). La préparation de l'échantillon étant réalisée de la même manière, des interactions interparticulaires peuvent toujours être présentes.

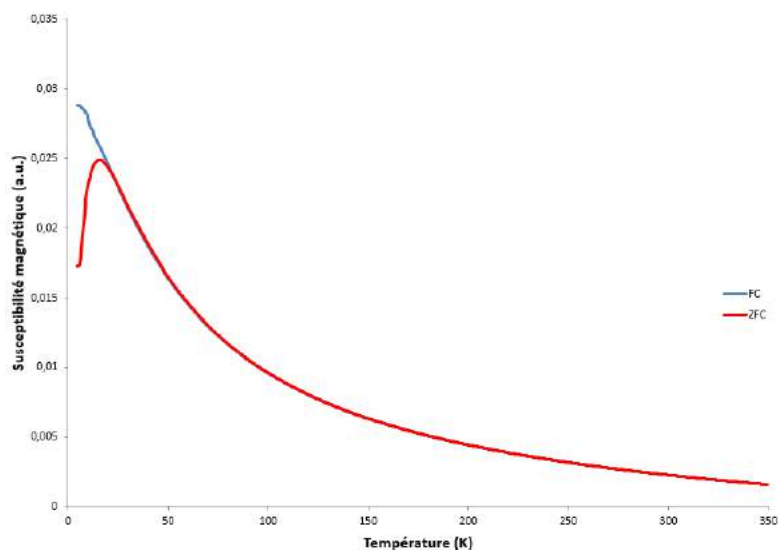


Figure 88 : Courbes ZFC / FC des NPs issues de la synthèse de **2c** en présence de 1eq HDA et de 1eq AP.

Le cycle d'hystérésis obtenu à une température de 5 K montre un comportement ferromagnétique avec un  $H_C$  de 91 Oe, un  $H_S$  de 2445 Oe, une  $M_R$  de 2,64 emu/g et une  $M_S$  de 28,4 emu/g.

Le cycle d'aimantation à 300 K ne présente pas une ouverture de cycle d'hystérésis. A cette température les NPs suivent un comportement superparamagnétique, ce qui est cohérent avec la température de blocage observée, marquant la transition ferromagnétique-superparamagnétique (figure 89). Les interactions interparticulaires ne semblent pas avoir une influence aussi importante sur ces mesures que dans le cas précédent. Nous pouvons attribuer cela au plus faible rayon des NPs en comparaison de la distance interparticulaire.

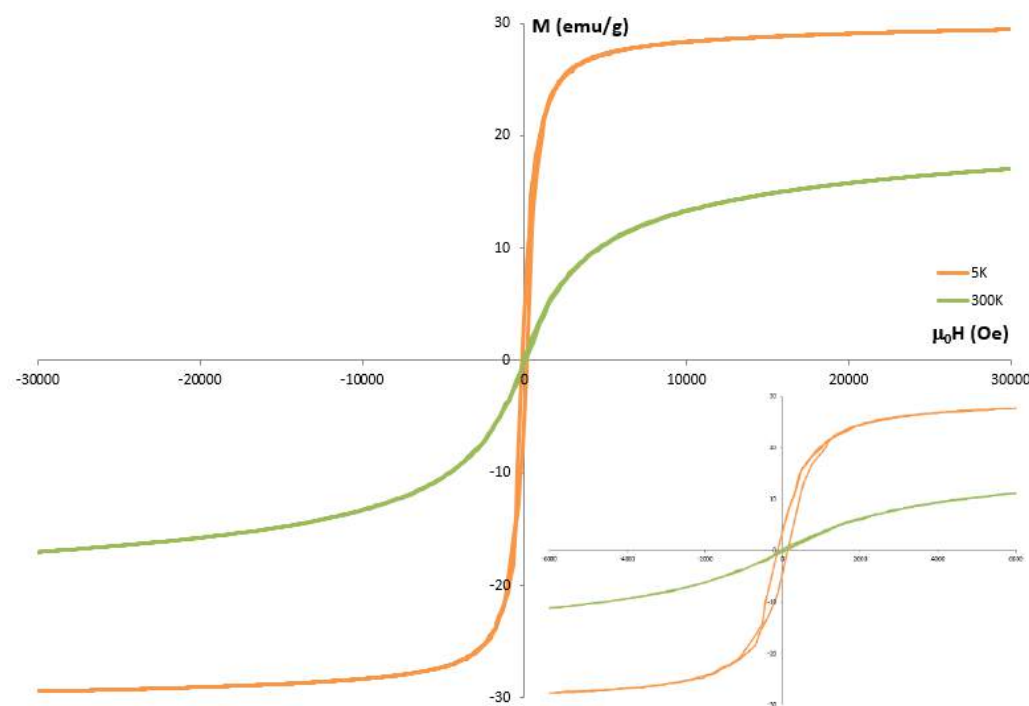


Figure 89 : Cycles d'aimantation à 5 K et 300 K des NPs issues de la synthèse de **2b** en présence de 1eq HDA et de 1éq AP, et zoom sur le cycle d'hystérésis (carré inférieur droit).

### III.4. Conclusion

En présence de 0,5 équivalent d'HDA la thermolyse du précurseur **2c** permet d'obtenir des NPs de fer-germanium sphériques d'une taille de  $6,5 \pm 0,8$  nm. Le cœur inorganique des NPs est constitué d'un alliage fer-germanium vraisemblablement de composition  $Fe_{3,2}Ge_2$  partiellement cristallisé (cristallites de petites tailles  $\approx 2$  nm). Les mesures magnétiques montrent un comportement ferromagnétique et la ZFC/FC confirme la faible dispersion en taille des NPs observée en MET. La sphère de coordination des NPs a une composition similaire à celle observée sur le précurseur **2a** (dans le cas 0,5 équivalent de HDA), c'est-à-dire une stabilisation par HDA et par ces carbonyles terminaux.

L'utilisation du mélange AP-HDA (1:1) montre qu'un contrôle sur la taille des NPs est possible via l'ajout d'acide qui diminue la taille à  $5,0 \pm 0,8$  nm. Cette diminution de taille peut être interprétée comme la conséquence d'un template imposant une contrainte légèrement plus forte créée par l'association de l'acide et de l'amine<sup>[2]</sup>. L'analyse du cœur inorganique des NPs montre la présence de petites cristallites de phase hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ . Les cycles d'aimantation montrent un comportement ferromagnétique à basse température et sont cohérents avec la température de blocage déterminée grâce aux courbes ZFC/FC. Ces dernières confirment les résultats observés par TEM quant à l'homogénéité en taille des

### **Chapitre III : Utilisation de précurseurs mono-sources pour la synthèse de NPs d'alliage fer-germanium.**

NPs. En ce qui concerne la sphère de coordination, on retrouve la présence de carbonyles terminaux. L'analyse IR montre que le palmitate intervient aussi via deux types de mode de coordination dans la stabilisation des NPs, la fonction carboxylate pouvant coordonner un ou deux centres métalliques. On trouve également la présence d'amide issue de la réaction entre l'AP et le HDA.



## IV. Calculs théoriques

Les synthèses réalisées à partir des précurseurs **2a** et **2c** conduisent à la formation de NPs présentant la même phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . Cette structure obtenue ne respecte pas la stœchiométrie des précurseurs, de manière analogue à ce que Schaak *et al.* avaient observée. Cependant, malgré de forte similitude entre les complexes **2a** et **2c**, on observe des différences entre la taille et la distribution en taille des NPs issues de ces deux précurseurs. De manière à mieux appréhender ces différences de comportement entre **2a** et **2c**, des calculs théoriques ont été réalisés par Jean-Marc Sotiropoulos et Karinne Miquieu de l'IPREM.

Nous avons choisi d'étudier les énergies de dissociation pour deux ruptures homoleptiques sur chacun des deux complexes (analyse QTAIM), premièrement, la rupture de liaisons entre le germanium et le chlore ou l'azote, deuxièmement, la rupture entre le germanium et l'amidinate (schéma 71).

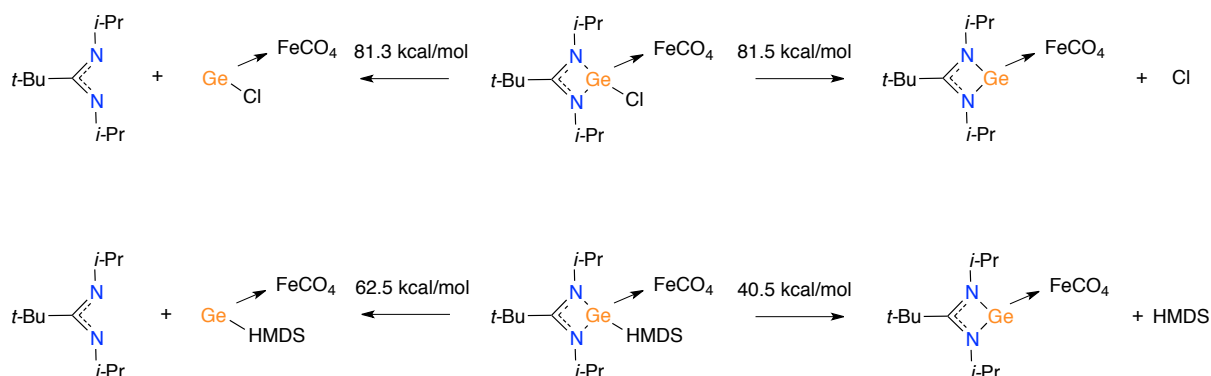


Schéma 71 : Dissociations homoleptiques des complexes **2a** et **2c** (kcal/mol).

Les énergies de dissociation des liaisons Ge-Cl (81,5 kcal/mol) et Ge-amidinate (81,3 kcal/mol) du complexe **2a** sont considérablement plus élevées que celles des liaisons Ge-HMDS et Ge-amidinate respectivement de 40,5 kcal/mol et 62,5 kcal/mol dans le complexe **2c**. De plus, dans le cas du complexe **2c** on constate une différence de 22 kcal/mol entre la perte de l'amidinate et celle du groupement HMDS alors que le complexe **2a** montre des énergies de dissociation proches. Enfin, la force de la liaison Ge-Fe est similaire sur les deux complexes **2a** et **2c**, respectivement 39,4 et 37,4 kcal/mol. Cette faible différence d'énergie montre que l'influence des ligands autour du germanium n'a pas une grande influence sur la force de la liaison Ge-Fe. Par ailleurs, il est important de souligner que ces énergies sont plus faibles que celles des liaisons Ge-substituant, quels que soient les substituants. Cela suggère

une rupture aisée des liaisons Fe-Ge, ce qui expliquerait que le rapport Fe:Ge dans les NPs soit différent de celui des précurseurs. Enfin, cette étude permet de montrer que les énergies de liaison dans **2c** sont significativement plus faibles que dans **2a**. Ces éléments sont cohérents avec une décomposition plus rapide de **2c** conduisant à des NPs plus petites et de tailles plus monodisperse.

## V. Utilisation du précurseur $[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]_2Fe(CO)_3$ comme précurseur mono-source

Les expériences réalisées avec les précurseurs mono-germylène fer, **2a** et **2c**, ont montré qu'une modification des substituants pouvait engendrer d'importantes modifications sur la taille et la distribution en taille des NPs. Avec ce nouveau complexe **3a** présentant une double coordination de germylènes sur l'atome de fer nous allons pouvoir observer l'influence de ce complexe sur la synthèse des NPs, notamment sur la stœchiométrie des NPs finales.

### V.1. Thermolyse des précurseurs organométalliques en phase solide

Le résultat de l'analyse ATG du complexe **3a** est donné ci-dessous (figure 90).

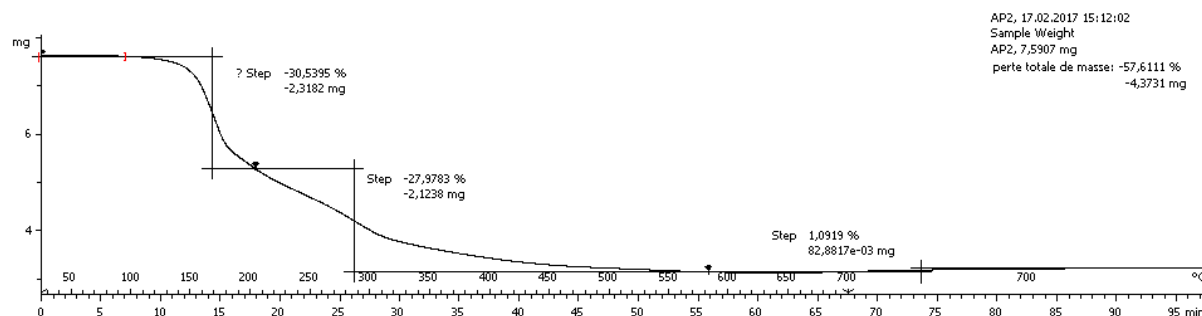


Figure 90 : Analyse thermogravimétrique du complexe **3a** à l'état solide.

On observe une décomposition en deux étapes successives correspondant chacune à la perte d'un amidinate et du chlore. La décomposition du complexe débute aux environs de 120°C. Toutefois, contrairement aux cas de **2a** et de **2c**, de la matière organique résiduelle peut être identifiée dans le produit de décomposition final puisque la masse finale correspond à la masse du fer et des deux germaniums mais aussi à celle des carbonyles.

Le complexe **3a** suit une courbe de décomposition similaire à celle du complexe mono-substitué **2a** mais débute plus tôt. Cela indique que **3a** est moins stable à la température que **2a** mais qu'ils suivent la même cinétique de dégradation.

## V.2. Synthèse et caractérisation des nanoparticules issues de $[[\{iPrNC(tBu)NiPr\}GeCl]_2Fe(CO)_3]$

### V.2.a. Synthèse des NPs

Une solution contenant le composé **3a** a été portée à 300°C pendant une durée de 16 heures. On observe lors de la montée en température un changement de couleur aux environs de 200°C, la couleur, jaune pâle initialement, est devenue noire.

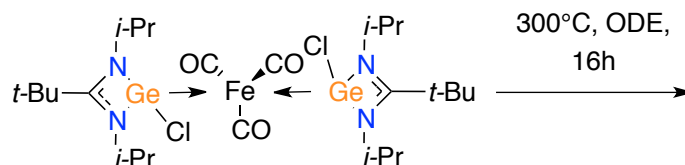


Schéma 72 : Synthèse de NPs de fer-germanium à partir du précurseur **3a**.

La poudre de NPs obtenue a ensuite été lavée avec du mésitylène par cycle de lavage - centrifugation. Elle a alors pu être étudiée en microscopie MET (figure 91).

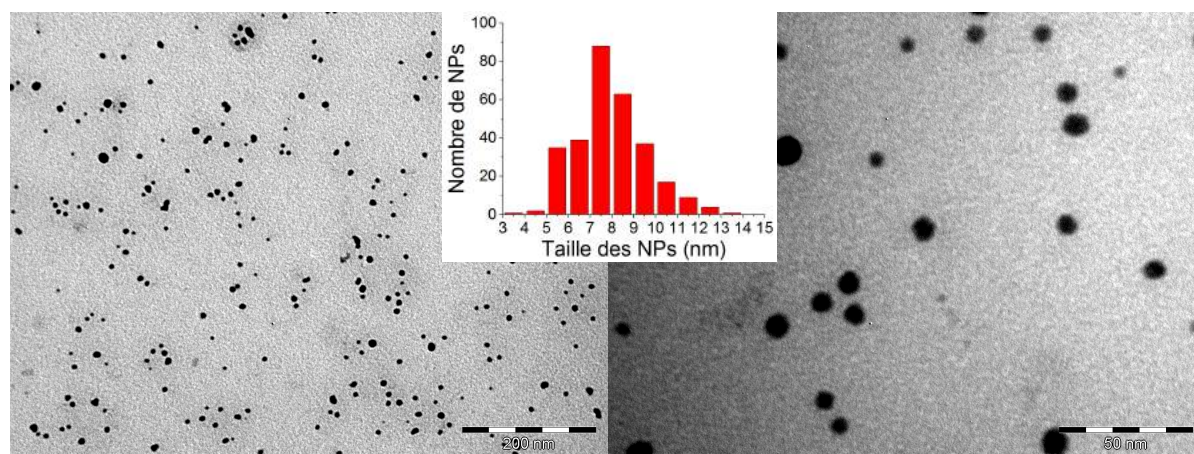


Figure 91 : Clichés MET des NPs issues de **3a** en l'absence de ligand de stabilisation.

Contrairement à ce qui était observé avec les deux autres précurseurs (gros blocs microscopiques à 300°C dans le 1-octadécène), on observe la présence de NPs bien contrôlées malgré l'absence de ligand de stabilisation par analyse MET. Les NPs présentent une morphologie sphérique et présentent une taille moyenne de  $8,03 \pm 1,80$  nm.

### V.2.b. Caractérisation du cœur inorganique

La poudre de NPs a été analysée par diffraction des rayons X (figure 92). Il est à noter que le rapport signal sur bruit est relativement important en comparaison des autres analyses DRX effectuées sur les synthèses issues de **2a** et **2b**. Cependant, on peut identifier la présence de

phases cristallines fer-germanium parmi lesquelles semble figurer la phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . Comme Schaak *et al.* l'ont décrit (chapitre I IV.2) il existe de nombreuses phases cristallines proches cette composition ce qui peut expliquer le grand nombre de pics observés. On observe également la présence aux petits angles de pics fins et intenses,  $38^\circ$  et  $40^\circ$ , provenant probablement de la présence de ligand organique encore présent sur la poudre malgré les lavages.

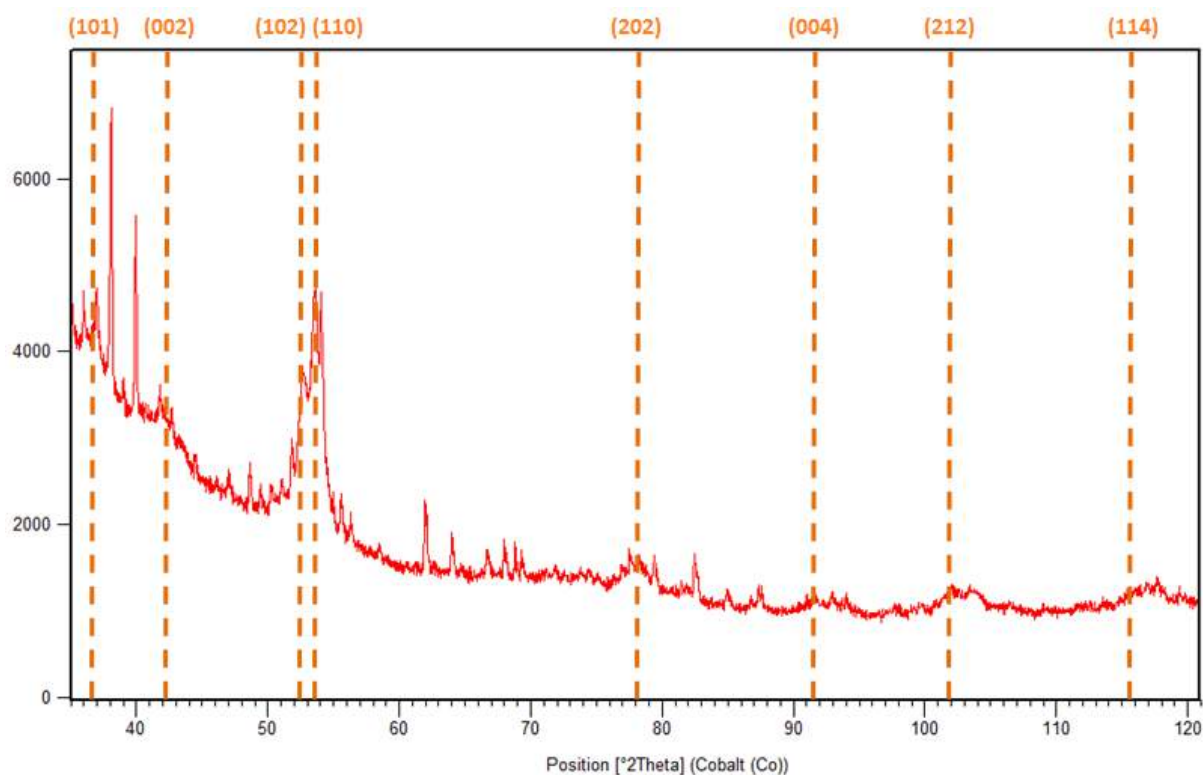


Figure 92 : Diffractogramme RX issue de la thermolyse du précurseur **3a** à  $300^\circ\text{C}$  (plans hexagonaux de  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  indiqués par des pointillés oranges).

Les NPs obtenues ont été analysées par microscopie haute résolution montrant la présence d'une organisation cœur-coquille avec un cœur cristallin et une coquille amorphe (figure 93, gauche). Les clichés pris en HRTEM montrent assez nettement la présence des plans interréticulaires. Après avoir effectué la transformée de Fourier des clichés, on peut déterminer les distances interréticulaires et ainsi remonter aux plans correspondants. Toutes les distances interréticulaires observées ont pu être attribuées à la phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . Les distances  $2,019 \text{ \AA}$  et  $2,038 \text{ \AA}$  correspondent aux plans (102) et (110), celle de  $1,426 \text{ \AA}$  est attribuable au plan (202). Enfin, la distance de  $1,028 \text{ \AA}$  indique la présence du plan (114).

On est donc en présence de la même phase cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  qui avait été identifiée pour les synthèses présentant une stœchiométrie Fe-Ge 1:1.

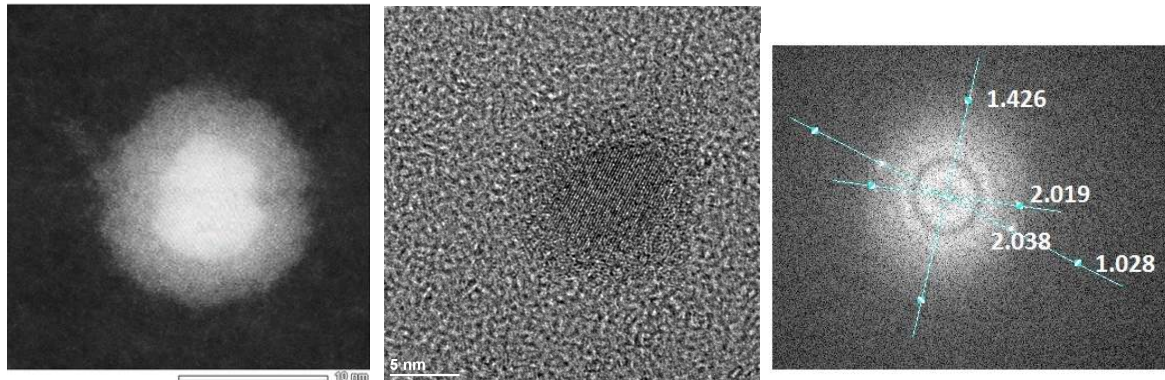


Figure 93 : Clichés HRTEM des NPs issues du précurseur **3a** (gauche : organisation en cœur-coquille ; centre : zoom montrant des plans cristallins ; droite : FFT de particules du centre).

L'utilisation du STEM-EDX permet également de réaliser une analyse chimique selon un axe de mesure et donne ainsi la liste des éléments constituant les NPs ainsi que leur intensité (figure 94).

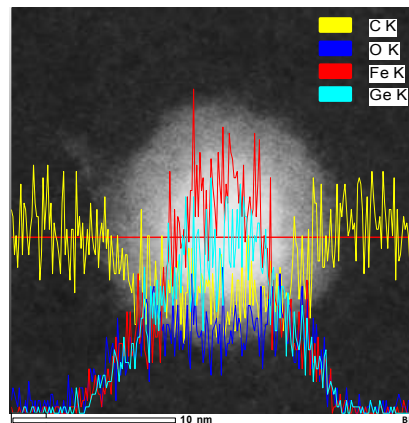
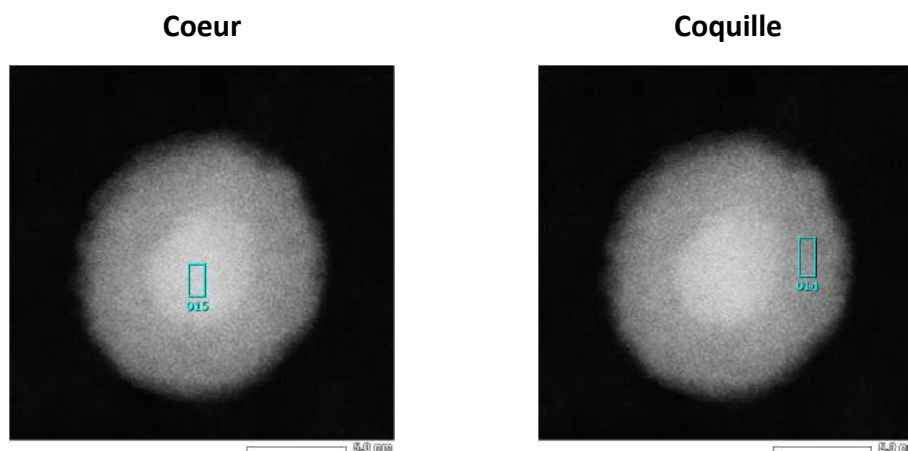


Figure 94 : Clichés STEM-EDX montrant la répartition du carbone (jaune), de l'oxygène (bleu), du fer (rouge) et du germanium (cyan) sur une nanoparticule issue du précurseur **3a**.

On observe que l'intensité du fer est plus forte que celle du germanium ce qui est cohérent avec une phase cristalline plus riche en fer comme  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . On observe également la présence d'oxygène mais dont l'intensité semble constante sur l'ensemble de la nanoparticule ce qui sera en adéquation avec la formation d'une couche d'oxyde de fer-germanium amorphe. Il est à noter, qu'à l'inverse des NPs issues de **2a** et synthétisées en présence d'un demi équivalent de HDA, aucune trace de chlore n'a été repérée lors cette analyse.

Enfin, nous avons réalisé une analyse chimique par l'intermédiaire de pointés rectangulaires effectués dans le cœur et dans la coquille de huit NPs. Cela nous a permis de déterminer le pourcentage atomique de fer et de germanium qui les composent (tableau 14).



Pointé	Fe (% atom)	Ge (% atom)	Pointé	Fe (% atom)	Ge (% atom)
1	53,5	46,5	1	47,5	52,5
2	54,3	45,7	2	53,0	47,0
3	54,0	46,0	3	52,0	48,0
4	54,5	45,5	4	52,4	47,6
5	51,4	48,6	5	57,1	42,9
6	51,4	48,6	6	51,9	48,1
7	54,6	45,4	7	54,0	46,0
8	54,4	45,6	8	54,9	45,1
Moyenne	53,5	46,5	Moyenne	52,9	47,2
Ecart-type	1,3	1,3	Ecart-type	2,8	2,8

Tableau 14 : Mesures des composition en pourcentage atomique du cœur et de la coquille des NPs issues du précurseur **3a**.

Conformément à l'analyse STEM, la moyenne des pourcentages atomiques en fer est supérieure à celle du germanium. On constate également que les pourcentages atomiques de fer et du germanium dans le cœur et dans la coquille sont proches montrant ainsi que la composition des zones amorphes semble proche de celle de la structure cristalline.

### V.2.c. Caractérisation de la sphère de coordination

Lors de la synthèse des NPs aucun ligand de stabilisation n'avait été employé. Il est donc intéressant de chercher à comprendre ce qui assure la stabilisation de cette solution colloïdale. Pour ce faire, nous avons effectué l'analyse infrarouge de la poudre des NPs (figure 95).

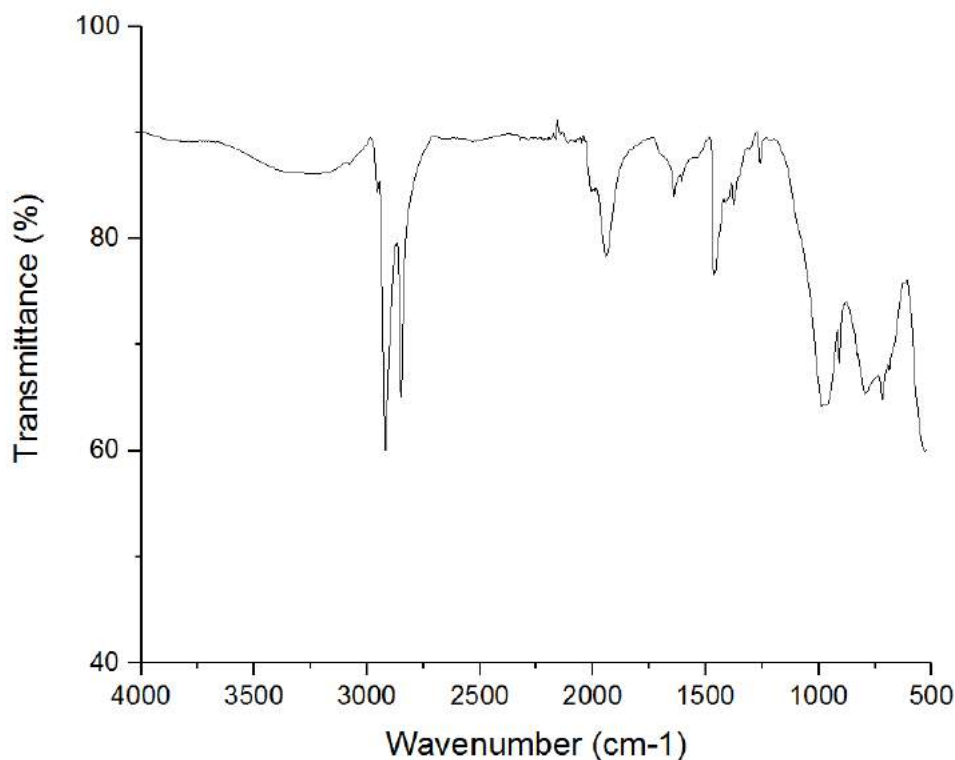


Figure 95 : Spectre infrarouge des NPs issues de la synthèse de **3a**.

On observe sur ce spectre les bandes de vibration suivantes :

- Une bande large allant de  $3600\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$  pouvant être due à des liaisons O-H de l'eau ou à des liaisons N-H d'amine.
- Deux pics à  $2919\text{ cm}^{-1}$  à  $2850\text{ cm}^{-1}$  sont attribuables des élongations des liaisons  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  des  $\text{CH}_2$  d'une chaîne alkyle. Comme explicité dans la littérature, cette longueur d'onde est assimilable à un système organisé des chaînes alkyles.
- Deux pics larges à  $2008\text{ cm}^{-1}$  et  $1944\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation des liaisons  $\text{C}\equiv\text{O}$  terminales.

On ne peut malheureusement pas conclure sur la composition précise de la sphère de coordination. Néanmoins, il semble que des carbonyles terminaux soient présents ainsi que des ammoniums pouvant provenir de la dégradation de l'amidinate compte tenu de la



température de réaction. Le solvant pourrait également jouer un rôle dans la stabilisation par la formation d'un *template* dans lequel les NPs se formeraient.

#### V.2.d. Caractérisation magnétique

Les mesures d'aimantation en fonction du champ ont été réalisées à 5K et 300K. Le cycle d'aimantation à 5 K montre la présence d'un champ coercitif d'une valeur de 691 Oe et une aimantation rémanente de 1,62 emu/g de poudre. Cela marque la présence d'un comportement ferromagnétique. L'aimantation et le champ à saturation n'ont pas pu être identifiés, leur valeur ne cessant pas de croître sur la gamme de champ étudiée. Cette observation peut être ici encore due à des interactions interparticulaires dans l'échantillon analysé.

A 300K on observe un comportement superparamagnétique. Une faible ouverture de cycle subsiste probablement due aux interactions entre particules.

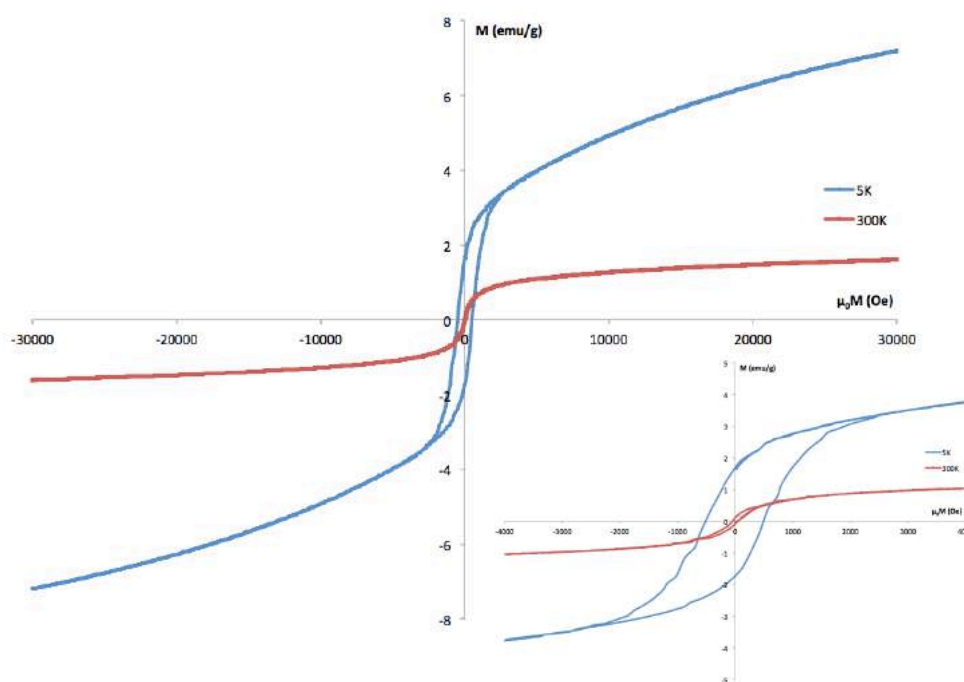


Figure 96 : Cycles d'aimantation à 5 K et 300 K des NPs issues de la synthèse de **3a** et zoom sur le cycle d'hystérésis (carré inférieur droit).

### V.3. Conclusion

La synthèse de NPs issue du précurseur **3a** montre la formation de NPs d'une taille contrôlée  $8,03 \pm 1,80$  nm. La composition du cœur inorganique de la NPs a été déterminée par plusieurs analyses (DRX et microscopie haute résolution). On en conclut la formation d'un

système cœur-coquille, avec un cœur adoptant une structure cristalline hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  et une coquille amorphe probablement constituée d'un oxyde de cette phase. On peut imaginer qu'à 300°C la diffusion d'oxygène soit favorisée ce qui expliquerait cette couche d'oxyde. Une fois de plus la stœchiométrie du précurseur n'a pas été suivie et la même phase cristalline a été obtenue. La stabilisation des NPs est difficile à identifier il semble néanmoins que des carbonyles terminaux et des ammoniums soit présents dans la sphère de coordination.

## VI. Conclusion

Les différentes synthèses étudiées dans ce chapitre conduisent à la formation de NPs d'alliage fer-germanium et montrent la pertinence de l'utilisation de précurseur mono-sources. Il est important de souligner que malgré des différences structurales importantes au niveau des complexes fer germylène utilisés (substituants sur les atomes de germanium - Cl, -HMDS ; stœchiométrie Fe:Ge 1:1 et 1:2), la phase synthétisée semble à chaque fois être la même :  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$ . Nos tentatives de recuit à 300°C n'ont pas conduit à la conversion vers de nouvelles phases. La phase hexagonale  $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_2$  est également celle obtenue par Schaak *et al.* lors de leur synthèse de NPs de fer-germanium à 260°C à partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et de  $\text{GeI}_4$ <sup>[11]</sup>. Dans leur cas, cette phase semble être la phase cinétique. En effet, la même réaction réalisée à 300°C conduit à des nanofils de phase monoclinique FeGe. Cette dernière est la phase décrite comme la plus stable du système FeGe et est classiquement obtenue par des méthodes CVD<sup>[13]</sup>.

Les études théoriques réalisées sur les précurseur **2a** et **2c** ont apporté des éléments de compréhension supplémentaire sur la différence de ratio Fe:Ge dans les précurseurs et les NPs. En effet, les liaisons Fe-Ge se révèlent être des liaisons relativement faibles en comparaison aux autres liaisons impliquant l'atome de germanium. Ce résultat suggère que lors de la thermolyse, la liaison Fe-Ge se rompt facilement. Par ailleurs, nous avons également montré qu'une faible différence sur la nature des substituants du germylène pouvait engendrer d'importantes différences sur les NPs finales. Les calculs théoriques semblent corroborer les mesures expérimentales (ATG, température de décomposition en solution) donnant une réactivité plus forte du complexe **2c** (énergies de liaison Fe-substituants plus faibles). Ce résultat suggère une cinétique de décomposition plus rapide pour **2c** qui se traduit par une consommation des précurseurs plus importants lors d'une phase rapide de nucléation. La phase de nucléation est alors favorisée au détriment de la phase de croissance conduisant à des NPs plus petites et à une distribution en taille plus étroite (12% vs. 31%).

Cette étude montre que le design de précurseurs organométalliques permet d'obtenir un contrôle sur la taille des NPs et constitue une voie prometteuse vers la synthèse de nano-objets contrôlés et vers la compréhension des mécanismes de synthèse mis en jeu.

## VII. Partie expérimentale

### VII.1. Méthodes

Toutes les synthèses de NPs ont été effectuées sous argon dans des réacteurs Fisher-Porter préalablement placés dans une étuve à 110°C pendant une durée minimum de deux heures.

### VII.2. Produits utilisés

Le mésitylène (VWR Prolabo) et le 1-octadécène (Sigma-Aldrich) ont été séchés sur tamis moléculaire préalablement activé et dégazé par bullage d'argon.

Les ligands de stabilisation, l'hexadécylamine et l'acide palmitique, ont été fournis par Sigma-Aldrich avec des puretés supérieures à 99% et ont été dégazés avant leur utilisation.

### VII.3. Techniques de caractérisation

#### VII.3.a. Analyse ThermoGravimétrique

L'analyse ATG a été réalisée par l'appareil SETARAM 92-16.18 Thermobalance sous argon, dihydrogène ou air et sur une gamme de température allant de 25 – 700°C avec une rampe de montée en température de 20°C.min<sup>-1</sup>.

Les analyses ont été réalisées en deux temps. Une première montée en température jusqu'à 500°C sous air pour éliminer les ligands organiques. Puis une seconde montée en température jusqu'à 700°C sous un mélange dihydrogène-argon, pour éliminer les traces d'oxydation des NPs.

#### VII.3.b. Microscopie électronique en transmission

L'ensemble des analyses de microscopie électronique en transmission, basse et haute résolution, a été effectué au centre de microscopie Raimond Castaing (UMS 3623).

Technique	Microscope	Tension accélératrice	Cathode	Résolution
MET	Jeol 1011	100 kV	Tungstène	0,45 nm
HRTEM	Jeol 2100F-EDS	200 kV	FEG corrigé sonde	0,23 nm

Une solution contenant quelques milligrammes de poudre lavée dispersée dans 2 mL de mésitylène est préparée dans un flacon puis dispersée aux ultrasons pendant 2 minutes. Une goutte de cette solution est alors déposée par pipette Pasteur sur une grille de microscopie (grille de cuivre recouverte d'un film de carbone) dans la boîte à gants. La grille est alors séchée sous vide secondaire ( $10^{-5}$  bar) afin d'éliminer les espèces volatiles.

#### VII.3.c. Microscopie électronique à balayage

Les analyses de microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'atelier interuniversitaire de micro-nano électronique.

Technique	Microscope	Tension accélératrice	Résolution
MEB	Jeol 7800F	500 V - 30 kV	0,5 nm

Une solution similaire à celle préparée pour les grilles TEM est effectuée, puis, en boîte à gants, une goutte de cette solution est déposée sur un plot en aluminium surmonté d'un scotch carbone double face. Le plot est ensuite séché sous vide secondaire ( $10^{-5}$  bar) afin d'éliminer les espèces volatiles.

#### VII.3.d. Diffraction des rayons-X

Les mesures DRX ont été effectuées sur un diffractomètre PANalytical Empyrean utilisant une radiation  $K\alpha$  au Cobalt ( $\lambda=0.1789$  nm) à une tension de 45 kV et une intensité de 35 mA. Les échantillons sont préparés en boîte à gants, la poudre est placée entre deux feuilles de Kapton (polymère amorphe) cerclées de façon hermétique par un cercle métallique.

La formule de Scherrer, ci-dessous, permet de déterminer la taille des cristallites responsable de pics observés en diffraction des rayons-X :

$$t = \frac{k * \lambda}{(H - s) * \cos \theta}$$

avec  $t$  = taille des cristallites,  $\lambda$  = longueur d'onde de l'onde incidente,  $H$  = largeur à mi-hauteur du pic,  $s$  = largeur due aux défauts de l'optique instrumentale et  $\theta$  = la moitié de la déviation de l'onde.

#### VII.3.e. Spectrométrie infrarouge

L'analyse IR a été effectuée sur un spectromètre Varian 640-IR FT-IR. Les poudres sont analysées sous air après une première mesure à blanc.

#### VII.3.f. Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées par VSM sur un appareil Quantum Device PPMS Evercool II. Les échantillons sont préparés en boîte à gants, la poudre est placée dans une capsule VSM (Vibrational Scanning Microscopy) protégée de l'air par une fine couche de graisse n'entrant pas en contact avec la poudre.

Les caractérisations que nous avons effectuées permettent la détermination de certains paramètres clés donnant accès aux grandeurs propres des NPs. Dans notre cas, nous utiliserons un appareil VSM permettant de travailler sur une gamme de température allant de 5 K à 300 K et sur une échelle de champs de -3 T (-30000 Oe) à 3 T.

### **VII.4. Protocole pour la synthèse de nanoparticules de fer-germanium**

#### VII.4.a. Synthesis of NPs from 2a

Into the core of a 100 mL double envelop Fisher-Porter were added **2a** (100 mg, 0.22 mmol) and either HDA (26.4 mg, 0.11 mmol) or HDA (52.8 mg, 0.22 mmol) and PA (56 mg, 0.22 mmol). Then, mesitylene (10 mL) was poured and Fisher-Porter was sealed. ODE used as a heating solvent was introduced in the second envelop. The mixture was warming up to 200°C using a heating mantle under magnetic stirring and a probe positioned in ODE leading to a heating rate of 5 K.min<sup>-1</sup>. The mixture, initially pale orange, turns black about 190°C and at 200°C the solution was stirred for 16 hours. After, the black solution was centrifuged three times during 10 min (15000 RPM). Between each run the supernatant was eliminated and 10 mL of clean mesitylene was added. Finally, last drops of solvent were removed under vacuum to give 30 mg of nanoparticles as a black powder.

#### VII.4.b. Synthesis of NPs from 2c

Into the core of a 100 mL double envelop Fisher-Porter were added **2c** (100 mg, 0.17 mmol) and either HDA (20.6 mg, 0.09 mmol) or HDA (41.3 mg, 0.17 mmol) and PA (43.9 mg, 0.17 mmol). Then, mesitylene (10 mL) was poured and Fisher-Porter was sealed. ODE used as a

heating solvent was introduced in the second envelop. The mixture was warming up to 200°C using a heating mental under magnetic stirring and a probe positioned in ODE leading the heating ratio at 5K.min<sup>-1</sup>. The mixture moves to black about 170°C and at 200°C the solution was stirred for 16 hours. After, the black solution was diluted by 20 mL of mesitylene and then centrifuged two times during 4 hours (50000 RPM). Between two runs the supernatant was eliminated and 30 mL of clean mesitylene was added. Finally, last drops of solvent were removed under vacuum to give 20 mg of a nanoparticles as a black powder.

#### VII.4.c. Synthesis of NPs from 3a

Into the core of a 100 mL double envelop Fisher-Porter were added **3a** (100 mg, 0.17 mmol). Then, 1-octadecene (ODE) (10 mL) was poured and Fisher-Porter was sealed in the glove box. 1-octadecene was also used as a heating solvent was introduced in the second envelop. The mixture was warming up to 300°C using a heating mental under magnetic stirring and a probe positioned in ODE leading the heating ratio at 5K.min<sup>-1</sup>. The mixture moves to black colour at 200°C, the solution was stirred for 16 hours. After, the black solution was diluted by 20 mL of mesitylene and then centrifuged two times during 15 minutes (15000 RPM). Between two runs the supernatant was eliminated and 30 mL of clean mesitylene was added. Finally, last drops of solvent were removed under vacuum to give 34 mg of a nanoparticles as a black powder.

## VIII. Bibliographie

- [1] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, *689*, 4601–4610.
- [2] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 549–557.
- [3] P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 10731–10819.
- [4] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi, *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *99*, 354–360.
- [5] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3931–3935.
- [6] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, M. Respaud, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 4573–4581.
- [7] R. A. MacPhail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, C. A. Elliger, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 334–341.
- [8] S. K. Nayak, G. J. Farrell, T. J. Burkey, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2236–2242.
- [9] M. El Ezzi, T.-G. Kocsor, F. D'Accriscio, D. Madec, S. Mallet-Ladeira, A. Castel, *Organometallics* **2015**, *34*, 571–576.
- [10] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 18147–18157.
- [11] D. D. Vaughn, D. Sun, J. A. Moyer, A. J. Biacchi, R. Misra, P. Schiffer, R. E. Schaak, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 4396–4401.
- [12] M. Yarema, R. Caputo, M. V. Kovalenko, *Nanoscale* **2013**, *5*, 8398.
- [13] M. J. Stolt, Z.-A. Li, B. Phillips, D. Song, N. Mathur, R. E. Dunin-Borkowski, S. Jin, *Nano Letters* **2017**, *17*, 508–514.
- [14] J. Zheng, J.-B. Sortais, C. Darcel, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 763–766.
- [15] J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Nogues, **n.d.**, 7.
- [16] M. F. Hansen, S. Mørup, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *203*, 214–216.
- [17] A. E. Berkowitz, K. Takano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, 19.





# Conclusion générale

**Conclusion générale**

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse en solution, par la voie organométallique, de nanoparticules de germaniure de fer à partir de complexes germylène-fer conçus spécifiquement dans cet objectif. Il s'agit donc de recherches menées à l'interface de plusieurs domaines que sont la nanochimie et la chimie organométallique du fer et du germanium.

Le premier chapitre a été consacré à une présentation de l'état de l'art d'une part sur la synthèse de NPs de germaniure de fer en particulier et d'autre part sur la chimie des germylènes et leurs complexes de fer. Dans le second chapitre, nous nous sommes focalisés sur la conception et la préparation de complexes métallylène de fer présentant une architecture mettant en jeu des ligands à la fois stabilisants et labiles. Les complexes germylène-fer ont été obtenus par coordination d'amidinogermylènes  $[RNC(R')NR]GeX$  sur un précurseur de fer carbonyle  $Fe_2(CO)_9$  donnant les complexes de formule générale  $\{[RNC(R')NR]GeX\}Fe(CO)_4$ . Le ligand amidinate a été choisi car il répond au critère labilité/stabilité (stabilisation par la chélation et réactivité en raison d'un cycle contraint à quatre chaînons). De plus, ses propriétés de stabilisation sont modulables avec les groupements R et R' qu'il porte. Cette architecture présente une liaison Ge-X qui peut être facilement substituée. Par ce biais, nous avons pu synthétiser plusieurs complexes mono-germylène fer. La versatilité de la chimie du fragment  $Fe(CO)_4$  nous a également offert l'opportunité d'accéder par irradiation UV sélectivement à une bis-coordination du fer par deux germylènes (identiques ou non). Par ailleurs, ces méthodes de synthèses (coordination d'un ou de deux métallylènes) ont pu être étendues pour la formation de complexes mono- et bis-silylènes fer ainsi que bis-métallylènes fer (germylène/silylène fer ; germylène/stannylène fer) ouvrant des perspectives pour leur utilisation comme précurseurs vers la synthèse de nano-objets de siliciure de fer ou vers des systèmes ternaires (Fe-Si-Ge ; Fe-Ge-Sn).

Le travail présenté dans le troisième chapitre porte sur l'utilisation de trois précurseurs mono-sources sélectionnés parmi ceux qui ont été synthétisés dans le chapitre précédent. Après une étape préliminaire ayant permis de déterminer les paramètres de synthèse des nanoparticules de germaniure de fer, nous avons étudié plus en détail la synthèse à 200°C des NPs à partir de deux complexes mono-substitués :  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl\}Fe(CO)_4$

## Conclusion générale

$\{[Am]ClGe\}Fe(CO)_4$  et  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeHMDS\}Fe(CO)_4$   $\{[Am]HMDSGe\}Fe(CO)_4$  en présence de deux systèmes de ligands (HDA seul et HDA/AP). Les nanoparticules qui en sont issues présentent toutes une morphologie sphérique et la même composition avec une phase cristalline hexagonale  $Fe_{3,2}Ge_2$ . Cette phase cristalline est identique à celle identifiée lors de la seule synthèse en solution décrite précédemment dans la littérature. Les nanoparticules préparées présentent un comportement ferromagnétique cohérent avec l'obtention de cette phase. En revanche, le contrôle de taille et de distribution en taille des NPs est variable d'un précurseur à l'autre. Dans le cas du complexe  $\{[Am]ClGe\}Fe(CO)_4$ , le degré de contrôle est faible (différentes populations, distribution large), par contre l'utilisation du groupement HMDS favorise la formation de NPs bien contrôlées, de petite taille ( $\approx 6$  nm) avec une faible dispersité (12%).

Pour mieux appréhender, les résultats obtenus, des calculs théoriques ont été menés sur les deux précurseurs mono-germylène fer  $\{[Am]ClGe\}Fe(CO)_4$  et  $\{[Am]HMDSGe\}Fe(CO)_4$ . Les deux principaux résultats sont : (i) une plus faible quantité d'énergie est nécessaire pour rompre les liaisons chimiques autour du germyle de fer du complexe  $AmGeHMDSFeCO_4$  ce qui est en accord avec les observations des températures de décomposition en solution et phase solide (ATG) ainsi que l'obtention de nanoparticules plus petites (5-6 nm) et monodisperses (ii) l'énergie des liaisons Fe-Ge est faible et suggère une rupture aisée qui pourrait expliquer que la stœchiométrie Fe:Ge dans les NPs ne soit différente de celle des complexes.

Enfin, nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules à partir d'un précurseur bis-germylène fer  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl\}_2Fe(CO)_3$ . Les NPs présentent une structure de type cœur cristallin et coquille amorphe et une taille de 8 nm. Une fois de plus, la phase cristalline  $Fe_{1,67}Ge$  et le comportement ferromagnétique associé sont obtenus.

Pour conclure, l'emploi de précurseurs mono-sources permet d'obtenir un contrôle sur la taille des nanoparticules via leur température de décomposition qui peut être modulée par les ligands présents sur le germyle de fer. Cependant, les nanoparticules formées convergent toutes vers la même phase cristalline  $Fe_{1,67}Ge$ .

Ces travaux vont s'orienter dans le futur vers le renforcement de la liaison Fe-Ge, en particulier en rendant le fer plus déficient électroniquement. Il peut également être envisagé de convertir des nano-objets préformés de fer et de germanium en germaniure de fer via

## Conclusion générale

l'utilisation de précurseurs moléculaires synthétisés ici ( $\text{AmGeCl}$ ,  $\text{AmGeHMDS}$ ,  $\text{Fe}(\text{HMDS})_2$ ). Enfin, la synthèse de premiers complexes silylène fer ouvrent une voie d'accès analogue vers la synthèse de siliciure de fer.

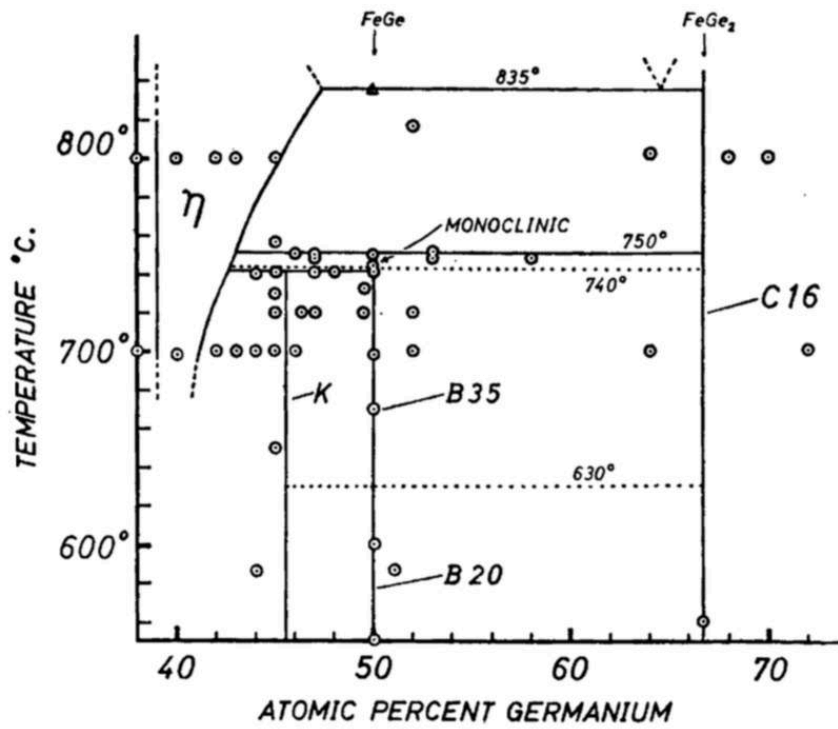
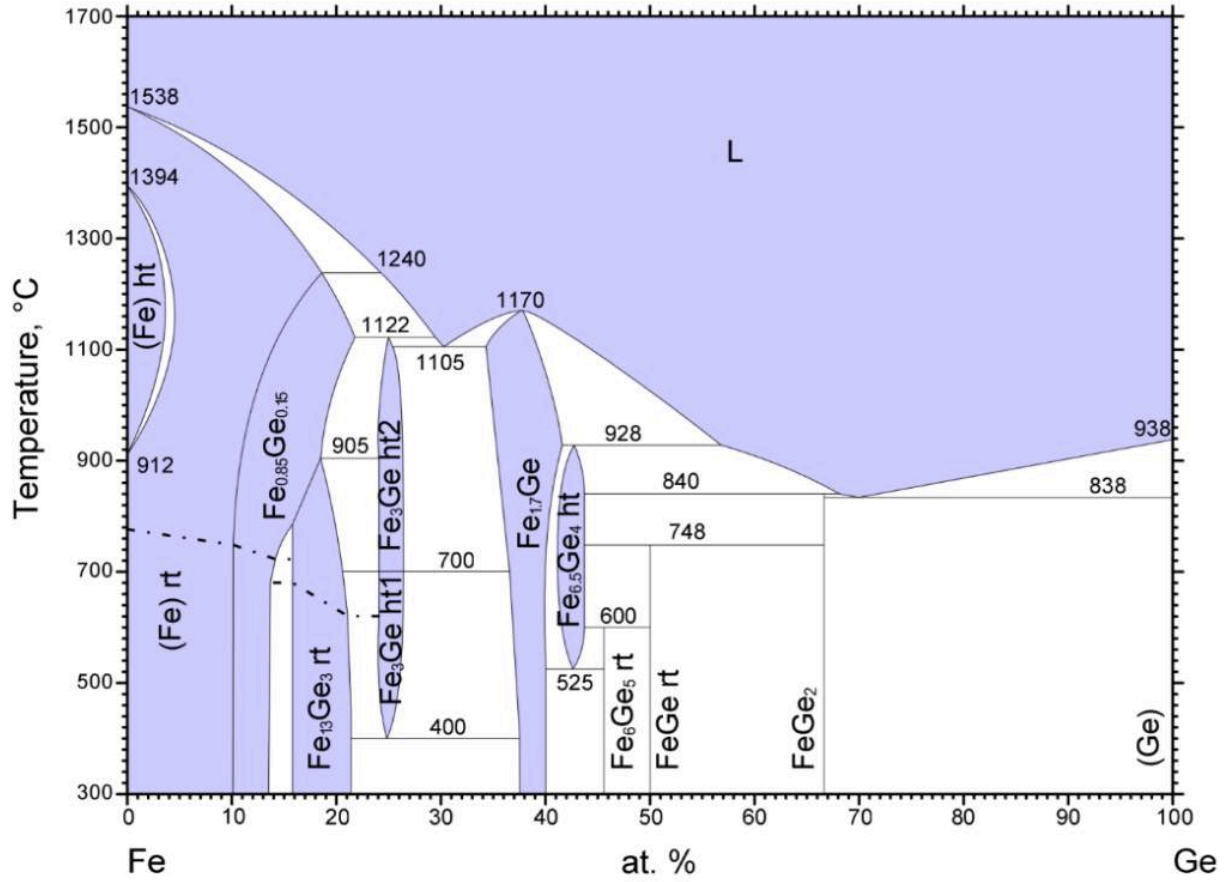
**Conclusion générale**

# Annexes





# I. Diagramme de phase fer-germanium<sup>4</sup>



<sup>4</sup> E.Kato and S.Nunoue, 1992.

## II. Magnétisme

Les NPs ferromagnétiques présentent un moment magnétique unique du fait de leur petite taille ce qui leur confère des propriétés magnétiques spécifiques. Ainsi, elles peuvent se présenter dans un état superparamagnétique ce qui correspond à un comportement paramagnétique mais est obtenu à une température plus basse que celle de Curie. La barrière d'énergie entre le ferromagnétisme et le superparamagnétisme est appelée énergie d'anisotropie :

$$E_{an} = KV \sin 2\theta$$

avec K étant la constante d'anisotropie, V le volume de la particule et  $\theta$  l'angle formé entre le moment magnétique et l'axe de facile aimantation.

Lorsque l'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre le retournement rapide de l'aimantation et que ce temps de retournement  $\tau_N$  devient supérieur au temps de relaxation limite  $\tau_0$  (de l'ordre de  $10^{-9}$  s), fixé par l'appareil de mesure, les particules sont dites bloquées et le comportement magnétique observé est alors ferromagnétique. A l'inverse, si l'agitation thermique est suffisante alors le comportement magnétique observé est superparamagnétique. Il existe donc une température de blocage correspondant à la température limite entre ces deux comportements magnétiques. Cet effet a été observé pour la première fois par Néel qui l'a caractérisé comme suit <sup>[14]</sup> :

$$T_B = \frac{E_{an}}{\ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) * k_B}$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La température de blocage des NPs peut être connue par une mesure de ZFC / FC (Zero Field Cooled / Field Cooled). Cette mesure consiste à descendre à basse température (<5K) pour obtenir un système bloqué sans champ magnétique externe. Un champ magnétique faible et constant est alors appliqué (dans notre cas 100 Oe). On mesure ainsi l'évolution de la susceptibilité magnétique lors de la remontée en température ce qui correspond à la courbe ZFC. Toujours sous champ, l'échantillon est refroidi et la même mesure est effectuée lors de la remontée en température, c'est la courbe FC. On obtient alors le graphique suivant (figure 97).

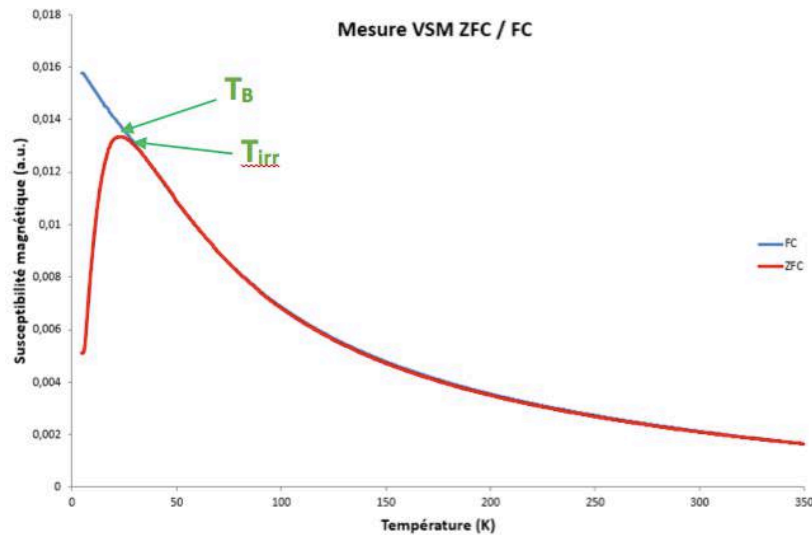


Figure 97 : Mesure de la susceptibilité des NPs de fer-germanium.

Cette mesure permet d'obtenir la température de blocage ( $T_B$ ) qui est déterminée au maximum de la courbe ZFC et caractérise la transition entre le comportement superparamagnétique et ferromagnétique. Connaissant  $T_B$  on peut déterminer la constante d'anisotropie effective  $K_{\text{eff}}$ . Cette valeur dépend également du volume des NPs dont la détermination est principalement réalisée par microscopie <sup>[15]</sup>.

A partir de ces courbes ZFC/FC, on peut également déterminer la température d'irréversibilité  $T_{\text{irr}}$ , température au-dessus de laquelle les deux courbes sont confondues. L'écart entre la  $T_B$  et la  $T_{\text{irr}}$  permet de déterminer la distribution en taille des NPs en utilisant l'équation suivante <sup>[16]</sup>:

$$\chi_{FC} - \chi_{ZFC} = 0,1 * \chi_{ZFC}(T_B)$$

avec  $\chi_{ZFC}(T_B)$  la susceptibilité à la température  $T_B$ . Par conséquent, plus l'écart entre  $T_B$  et  $T_{\text{irr}}$  est grand plus les particules sont polydisperses.

On peut étudier les propriétés ferromagnétiques d'un matériau par l'étude de l'évolution de son aimantation sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. On obtient ainsi un cycle d'aimantation (ou cycle d'hystérésis) représentant l'influence du champ magnétique appliqué ( $\mu_0 H$ ) sur l'aimantation ( $M$ ) de l'échantillon.

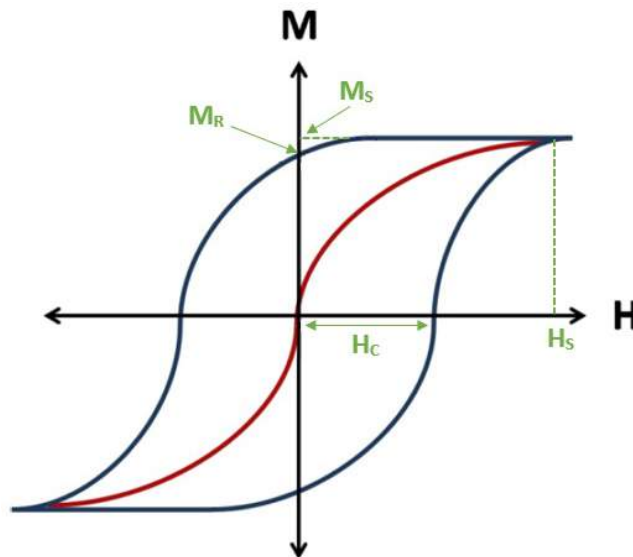


Figure 98 : Cycle d'aimantation obtenu pour des particules superparamagnétiques (en rouge) et ferromagnétiques (en bleu)

Tout d'abord, les NPs sont soumises à un champ magnétique extérieur jusqu'à ce qu'elles soient toutes orientées dans le même sens. C'est la courbe de première aimantation (en rouge, figure 98). L'aimantation est donc maximale et appelée aimantation à saturation  $M_S$  et le champ magnétique correspondant est alors le champ de saturation  $H_S$ . Puis le champ magnétique diminue et ne permet pas de conserver une orientation unique des moments magnétiques. A champ nul, les NPs conservent toutefois une aimantation non nulle, appelée aimantation rémanente  $M_R$ . Pour revenir à une aimantation nulle il faut appliquer un champ extérieur de sens opposé et cette valeur est appelée  $-H_C$  (figure 98)<sup>[17]</sup>. Lorsque le champ coercitif est faible ( $H_C < 1000 \text{ A/m}$ ) le comportement ferromagnétique est dit doux (et réciproquement dur).

### III. Fiche DRX Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub>

#### Name and formula

Reference code:	00-035-1183
Compound name:	Iron Germanium
PDF index name:	Iron Germanium
Empirical formula:	Fe <sub>0.62</sub> Ge <sub>0.39</sub>
Chemical formula:	Fe <sub>0.615</sub> Ge <sub>0.385</sub>

#### Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194

a (Å):	3,9980
b (Å):	3,9980
c (Å):	5,0100
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	7,85
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	7,75
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	69,35
Z:	5,20

RIR: -

#### Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Inorganic
Quality:	Indexed (I)

#### Comments

Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Comment:	Single-crystal work done.

#### References

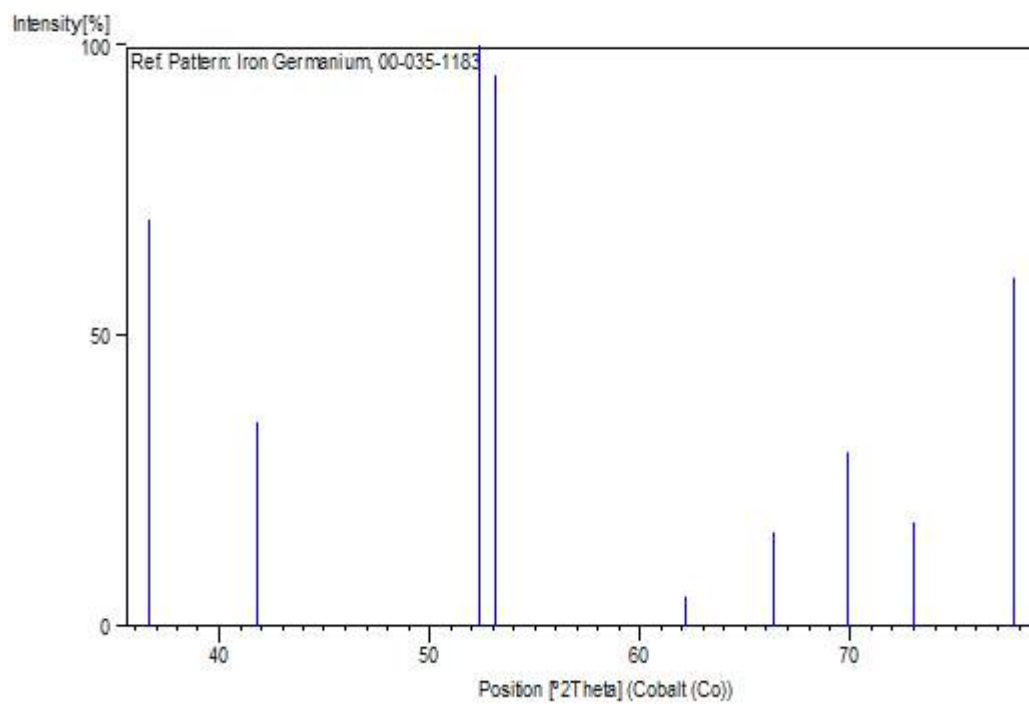
Primary reference: Malaman, B. et al., *J. Less-Common Met.*, **75**, 155, (1980)

## Annexes

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	2,84700	36,624	70,0
2	0	0	2	2,50500	41,843	35,0
3	1	0	2	2,02900	52,317	100,0
4	1	1	0	1,99900	53,163	95,0
5	2	0	0	1,73200	62,190	5,0
6	2	0	1	1,63500	66,336	16,0
7	1	1	2	1,56300	69,821	30,0
8	1	0	3	1,50400	72,989	18,0
9	2	0	2	1,42500	77,764	60,0

### Stick Pattern











La synthèse contrôlée de nano-alliages de germaniure de fer a connu un regain d'intérêt grâce à la récente découverte de nouvelles applications dans le domaine du stockage d'informations. Toutefois, la chimie du couple fer-germanium est une chimie complexe qui reste peu étudiée. Ces travaux de thèse associent chimie moléculaire et chimie des nano-objets pour explorer les potentialités de précurseurs mono-sources pour la synthèse en solution et en conditions douces de NPs de germaniure de fer. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation de nouveaux complexes présentant une architecture de type amidinatogermyleène offrant un équilibre entre la stabilisation des complexes et leurs températures de décomposition, par exemple les complexes mono-germylène fer  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl\}Fe(CO)_4$  et  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeHMDS\}Fe(CO)_4$  ou le complexe bis-germylène fer  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl\}_2Fe(CO)_3$ . Dans un second temps, nous montrons que cette méthode constitue une voie de choix permettant la formation de nano-alliages de germaniure de fer et que l'architecture des précurseurs mono-sources permet d'obtenir un contrôle sur les nanoparticules finales. En particulier, la décomposition à 200°C du complexe  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeHMDS\}Fe(CO)_4$  conduit à la formation de nanoparticules sphériques de phase  $Fe_{3,2}Ge_2$ , de  $6,5 \pm 0,8$  nm, présentant un comportement ferromagnétique.

Controlled synthesis of nano-alloys of iron germanide has gained a renewed interest thanks to the recent discovery of new applications in the field of information storage. However, the chemistry of the iron-germanium pair is a complex chemistry that remains little studied. The work presented in this thesis combines molecular chemistry and nano-object chemistry to explore the potential of single-source precursors for solution synthesis, in soft conditions, of iron germanium NPs. First, we focused on the formation of new complexes with an amidinatogermylene-type architecture offering a balance between the stabilization of complexes and their decomposition temperatures, for example mono-germylene iron complexes  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl\}Fe(CO)_4$  and  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeHMDS\}Fe(CO)_4$  or the bis-germylene iron complex  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeCl\}_2Fe(CO)_3$ . In a second step, we show that this method represents a path of choice to reach the formation of nano-alloys of iron germanide and that the architecture of the mono-source precursors allows to control the final nanoparticles. In particular, the decomposition at 200°C. of the  $\{[iPrNC(tBu)NiPr]GeHMDS\}Fe(CO)_4$  complex leads to the formation of  $Fe_{3,2}Ge_2$  spherical nanoparticles, with a mean diameter of  $6.5 \pm 0.8$  nm, exhibiting a ferromagnetic behavior.