

# THESE

Présentée à

**l'Université Louis Pasteur de Strasbourg**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**de l'université Louis Pasteur**

Spécialité : **CHIMIE**

Par

**Pierre CROIZAT**

---

## **Clusters Hétérométalliques Fonctionnels : Synthèses, Structures et Propriétés**

---

Soutenue de 1<sup>er</sup> Juillet 2006 devant la commission d'examen :

**Dr. P. BRAUNSTEIN**

Directeur de recherche CNRS à l'ULP,  
Strasbourg, *Directeur de thèse*

**Pr. M. CHETCUTI**

Professeur à l'ECPM, Strasbourg,  
*Rapporteur interne*

**Dr. G. LAVIGNE**

Directeur de Recherche CNRS, Toulouse,  
*Rapporteur externe*

**Pr. M. VEITH**

Professeur à l'Universität des Saarlandes,  
Sarrebuck, Allemagne, *Rapporteur externe*

**Pr. R. WELTER**

Professeur à l'Université Louis Pasteur,  
Strasbourg, *Examineur*

**Pr. Dr. Dr. h.c. S. HÜFNER**

Professeur à l'Universität des Saarlandes ,  
Sarrebuck, Allemagne, *Membre invité*

### Remerciements

Je souhaite remercier tous les gens, qui m'ont aidé dans ce projet, de près ou de loin, en espérant ne pas en oublier :

Tout d'abord, Pierre Braunstein, un grand merci pour votre disponibilité, patience et bonne humeur, ce fut un plaisir de travailler avec vous dans ce « cluster international » qu'est le Laboratoire de Chimie de Coordination.

Je souhaite remercier les membres de mon jury, Messieurs Chetcuti, Lavigne, Hübner, Veith et Welter, qui ont accepté de juger mon travail.

Merci aussi à tous les gens qui ont donné de leur temps pour m'aider dans mes recherches : Anne et Marc pour leur aide quotidienne si précieuse, mais aussi Richard, Dédé, Stefan Hübner, Frank Müller, Mme Rohmer, Mr Bénard, sans oublier Nicolas, Sarah, Sabrina, Lisa et Abdelatif.

Merci à Markus et Catherine pour leur gestion impeccable du GRK, c'est un métier.

J'enchaîne avec les membres du Laboratoire de Chimie de Coordination avec qui j'ai passé le plus clair de mon temps pendant ces trois années et demie et qui ont dû me supporter. La liste est longue, c'est pourquoi je lance un merci général « en vrac » à : Adel, Andrei, Assia, Aude, Banderoni, Bipro, Elisabeth, Falk, Farba, Guislaine, Günter, Jean-Philippe, Jonathan, Lisa, Mathieu, Nadia, Nicola, Nicolas, Patty, Sabrina, Sarah, Yang. Merci aux membres permanents du LCC : Anne, Catherine, Jacky, Olivier, Robi, Soumia et Xavier. Merci à mes amis du GRK : Eva et Antoine. Merci à nos voisins: JB, Nico, Jérôme, Alessandro, Mily et les autres...

Merci à ceux avec qui le contact dépasse largement le cadre du laboratoire et qui font maintenant partie de la famille : Marc, Magno, Anthony, Nabil, Mireia et Pascalito, Vito et Carmen, Coco et bien sûr Bertuzzi.

Merci à tous les potes strasbourgeois, David et Murièle, Rico et Julie, Biniou et tous les autres...

Merci à Belou, Baignoire, Charlotte, Denis, Pierro, Yannick, Jérôme et la centaine de petits Roannais que j'aimerais voir plus souvent...

Merci à ma petite famille allemande, Robert et Adelheid, Thomas et les Hartmanns un soutien énorme et beaucoup de bon temps.

Merci à ma grande famille française, André, Elisabeth, Damien, Marie, Blandine, Pol, Géjo et tous les autres. J'ai vraiment de la chance...

Merci à Anette, es ist doch viel besser, wenn du da bist...

## SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| PRESENTATION DU RESEAU EUROPEEN DE FORMATION DE DOCTORANTS GRK 532 .....   | 1         |
| COMPOSITION DU DOCUMENT ET ORGANISATION DE LA BIBLIOGRAPHIE .....  | 2         |
| INTRODUCTION GENERALE .....  | 3         |
| COMPLEXE ANIONIQUE $\text{Na}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ .....  | 4         |
| <i>Réactivité de 1 vis-à-vis de complexes de métaux de la colonne 10</i> .....   | 5         |
| <i>Réactivité de 1 vis-à-vis de complexes de métaux de la colonne 11</i> .....   | 6         |
| CREATION DE NOUVEAUX METALLATES PAR FONCTIONNALISATION DU CP .....   | 7         |
| <i>Démarche fondamentale</i> .....   | 7         |
| <i>Précurseurs « single source » en chimie des matériaux</i> .....   | 9         |
| RÉFÉRENCES .....   | 11        |
| <b>CHAPITRE 1 .....</b>  | <b>14</b> |
| RESUME DU CHAPITRE 1 .....   | 16        |
| CHAPITRE 1 SOUS FORME DE PUBLICATION .....   | 17        |
| FIGURE S-1 .....   | 26        |
| FIGURE S-2 .....   | 27        |
| <b>CHAPITRE 2 .....</b>  | <b>28</b> |
| RESUME DU CHAPITRE 2 .....   | 30        |
| CHAPITRE 2 SOUS FORME DE PUBLICATION .....   | 31        |
| FIGURE S-1 .....   | 46        |
| FIGURE S-2 .....   | 47        |
| <b>CHAPITRE 3 .....</b>  | <b>48</b> |
| RESUME DU CHAPITRE 3 .....   | 49        |
| ABSTRACT OF CHAPTER 3 .....  | 50        |
| INTRODUCTION .....   | 51        |
| RESULTS AND DISCUSSION.....  | 54        |
| 1. <i>Formation and characterization of mixed-metal <math>\text{Cu}_3\text{Mo}_3</math>, <math>\text{Ag}_4\text{Mo}_4</math>, and <math>\text{Au}_4\text{Mo}_4</math> clusters</i> ..... | 54        |
| 2. <i>Squares vs triangles</i> .....   | 65        |
| CONCLUSION.....  | 66        |
| EXPERIMENTAL SECTION.....  | 67        |
| <i>Synthesis of <math>[\text{Cu}_3\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_3]</math> (7)</i> .....  | 67        |
| <i>Synthesis of <math>[\text{Ag}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]</math> (8)</i> .....  | 68        |
| <i>Synthesis of <math>[\text{Au}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]</math> (9)</i> .....  | 68        |
| REFERENCES .....   | 70        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 4</b> .....  | <b>74</b>  |
| RESUME DU CHAPITRE 4 .....   | 75         |
| ABSTRACT OF CHAPTER 4 .....  | 76         |
| INTRODUCTION .....   | 77         |
| RESULTS AND DISCUSSION .....   | 78         |
| 1. <i>Synthesis and characterisation of the dimetallic complexes</i> .....                                     | 78         |
| 2. <i>Preparation of the samples and analyses of the resulting layers</i> .....                                | 86         |
| CONCLUSION.....  | 99         |
| EXPERIMENTAL PART .....  | 99         |
| 1. <i>Preparation of the gold substrates</i> .....   | 99         |
| 2. <i>Instrumentation</i> .....  | 100        |
| 3. <i>Synthesis of the complexes and cluster</i> .....   | 100        |
| REFERENCES .....   | 104        |
| <b>CHAPITRE 5</b> .....  | <b>107</b> |
| RESUME DU CHAPITRE 5 .....   | 109        |
| INTRODUCTION .....   | 110        |
| RESULTATS .....  | 111        |
| 1. <i>Synthèse du cluster</i> .....  | 111        |
| 2. <i>La matrice</i> .....   | 112        |
| 3. <i>L'imprégnation ou le greffage</i> .....  | 113        |
| 4. <i>Résultats et analyses</i> .....  | 113        |
| CONCLUSION.....  | 125        |
| PARTIE EXPERIMENTALE .....   | 127        |
| 1. <i>Synthèse de <math>Na[Mo\{\eta^5-C_5H_4CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3\}(CO)_3] \cdot DME</math> (2)</i> .....      | 127        |
| 2. <i>Synthèse de <math>[Pd_2Mo_2\{\eta^5-C_5H_4CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3\}_2(CO)_6(PEt_3)_2]</math> (3)</i> ..... | 127        |
| 3. <i>Mode opératoire de synthèse de la SBA-15</i> .....   | 128        |
| REFERENCES .....   | 129        |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....   | <b>130</b> |
| 1. REACTIVITE DU METALLATE $[Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3]^-$ (1).....   | 131        |
| 1.1. <i>Réaction avec les métaux de la colonne 10 (Pd,Pt) (Chapitres 1 et 2)</i> .....                         | 131        |
| 1.2. <i>Réaction avec les métaux de la colonne 11 (Au, Ag, Cu) (Chapitre 3)</i> .....                          | 134        |
| 2. REACTIVITE DU METALLATE $[Mo(\eta^5-C_5H_4CH_2CH_2SCH_2CH_3)(CO)_3]^-$ (2) (CHAPITRE 4).....                | 135        |
| 3. REACTIVITE DU METALLATE $[Mo(\eta^5-C_5H_4CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3)(CO)_3]^-$ (3).....                         | 136        |



Réseau européen de  
formation de doctorants  
GRK532

## **Présentation du Réseau Européen de Formation de Doctorants GRK 532**

Cette thèse a été financée par le Ministère de la Recherche et le CNRS et elle s'inscrit dans le cadre du réseau européen de formation des doctorants (Graduiertenkolleg GRK 532) *Nouveaux Matériaux et Développement de Nouvelles Méthodes Physiques pour leur Etude Structurale*.

Ce Réseau Européen de Formation des Doctorants consiste en une collaboration interdisciplinaire entre la France, l'Allemagne et le Luxembourg. Des groupes de chercheurs des universités suivantes le constituent :

- Université Louis Pasteur (Strasbourg, France)
- Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, ECPM (Strasbourg, France)
- Institut National polytechnique de Lorraine (Nancy, France)
- Université de Metz (France)
- Centre Universitaire (Luxembourg)
- Universität des Saarlandes (Saarbrücken, Allemagne)

Il réunit un certain nombre de laboratoires dont les thèmes de recherches très diversifiés, allant de la physique à la biochimie en passant par la chimie organométallique et des matériaux, offrent aux étudiants la possibilité de s'ouvrir à des domaines qu'ils n'auraient peut-être pas connus dans un cursus universitaire classique. Aussi, il donne lieu à des collaborations très fructueuses entre ces divers laboratoires. Ainsi, une partie du travail de cette thèse est le résultat d'une collaboration avec les laboratoires des Professeurs S. Hüfner (physique) et M. Veith (chimie) de l'université de la Sarre (Saarbrücken, Allemagne).

## **Composition du document et organisation de la bibliographie**

Ce document se divise en 7 parties principales : une Introduction Générale, 5 chapitres et une Conclusion Générale. Chacune des 7 parties dispose en sa fin de sa propre bibliographie. L'Introduction Générale, le Chapitre 5 et la Conclusion Générale sont rédigés en français. Les Chapitres 1, 2, 3 et 4 sont rédigés en anglais. Les chapitres 1 et 2 sont présentés directement sous forme de publications au format du journal *Dalton Transactions* pour le chapitre 1 et au format du journal *Inorganic Chemistry* pour le chapitre 2.

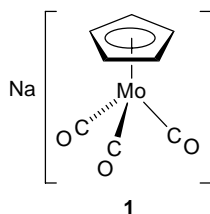
# **Introduction Générale**



Les clusters hétérométalliques sont des molécules constituées d'au moins trois atomes métalliques reliés (au moins partiellement) entre eux par des liaisons métal-métal et constitués d'au moins deux métaux distincts. Leur chimie est très riche, puisque la nature des métaux mis en jeu ainsi que celle des ligands permet d'imaginer un très grand nombre d'associations moléculaires. Leur synthèse s'apparente à un jeu de construction, puisque elle passe généralement par la réaction entre différents complexes de métaux de transition, qui agissent comme des briques élémentaires dans la formation du cluster final. De nombreuses motivations accompagnent l'obtention de ces clusters hétérométalliques. Tout d'abord, au niveau structural, ils présentent souvent des architectures moléculaires très originales. De plus, constitués de divers métaux ils permettent de combiner les propriétés intrinsèques de ceux-ci. En effet, certains systèmes hétérométalliques se sont révélés très efficaces en catalyse,<sup>1</sup> et des effets de coopérativité entre les centres métalliques ont pu être observés.<sup>2-14</sup> Par ailleurs, leur synthèse peut s'avérer très utile en chimie des matériaux, pour la formation de couches minces ou encore de nanoparticules supportées sur des matrices poreuses.<sup>15</sup> En effet, ces complexes de stoechiométrie parfaitement connue sont de très bons précurseurs, puisqu'en plus d'offrir un contrôle total du ratio intermétallique de la couche voulue, ils contiennent tous les éléments nécessaires à sa préparation.

### Complexe anionique $\text{Na}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$

Le métallate  $\text{Na}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  (**1**)<sup>16</sup> ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  = cyclopentadiényle ou Cp) est une brique élémentaire qui a été utilisée dans un grand nombre de réactions en chimie organométallique et a conduit à l'obtention de nombreux composés hétérométalliques.<sup>17-21</sup> Sa réactivité est liée à sa nucléophilie centrée sur le molybdène et se traduit par le grand nombre d'espèces obtenues par réaction avec des complexes anioniques, cationiques ou neutres.

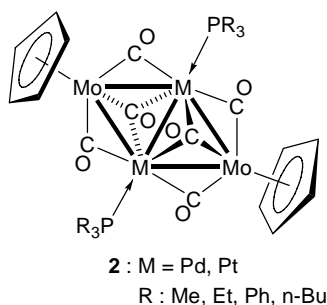


C'est à partir de ce complexe que le premier composé possédant une liaison entre deux métaux de transition différents a été isolé par Abel et Wilkinson au début des années 60.<sup>22</sup> Depuis lors, de très nombreux complexes polymétalliques de ce type ont pu être synthétisés à

partir de ce fragment. Voici un aperçu de la réactivité de ce molybdate vis-à-vis de complexes de métaux de transition des colonnes 10 et 11 de la classification périodique.

### Réactivité de **1** vis-à-vis de complexes de métaux de la colonne 10

Notre laboratoire s'est intéressé à la réactivité de **1** vis-à-vis d'un certain nombre de complexes de métaux de transition et notamment des complexes de la colonne 10 de la classification périodique.<sup>18,19</sup> Ainsi, depuis la fin des années 70, les clusters de structure centrosymétrique plane, de type  $[\text{Mo}_2\text{M}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, n\text{-Bu}$ ) (**2**) ont pu être caractérisés.<sup>18,19</sup> Il s'agissait en particulier des premiers clusters mixtes du palladium.

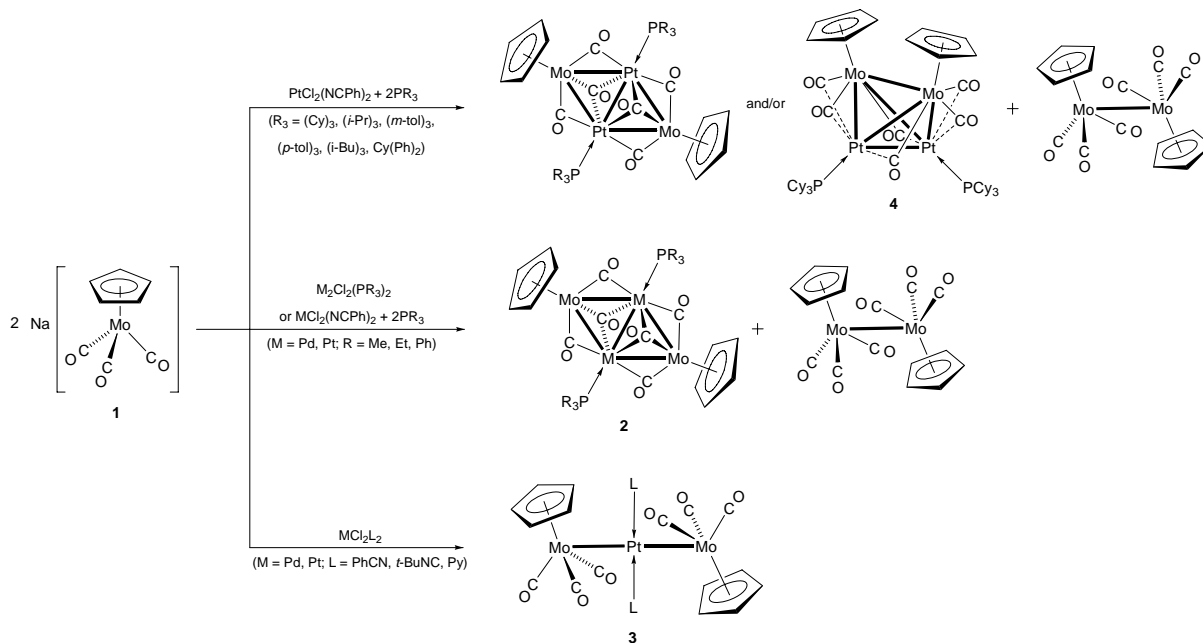


Ils sont obtenus par réaction entre **1** et un complexe de type  $[\text{MCl}_2(\text{PR}_3)_2]$  ou de type  $[\text{MCl}_2(\text{NCPH})_2]$  suivi d'un ajout de 2 equiv de phosphine ( $\text{PR}_3$ ).<sup>18,19</sup> Au niveau structural, chaque fragment  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  vient ponter le fragment central  $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{Pt}(\text{ou Pd})\text{-Pt}(\text{ou Pd}) \leftarrow \text{PR}_3$ . On peut considérer chacun de ces fragments comme étant anionique et donneur de 4 électrons vis-à-vis du fragment central  $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{d}^9 - \text{d}^9 \leftarrow \text{PR}_3$ , s'apparentant ainsi à un groupement  $\text{PR}_2^-$  pontant. Contrairement aux 62e que prévoient les règles de Wade-Mingos pour ce genre de structures « papillon », ces clusters ont 58 électrons de valence. Toutefois, ce n'est pas complètement inattendu puisque si chaque molybdène préfère se trouver dans un environnement de 18e, le platine et le palladium se contentent souvent d'un environnement de 16e.

Leur obtention résulte d'une réaction d'oxydo-réduction, le platine ou le palladium dans le cluster final étant de structure électronique  $\text{d}^9$ , contre  $\text{d}^8$  dans le composé de départ. Cette réduction s'accompagne de l'oxydation d'une partie de l'anion molybdate en complexe dinucléaire correspondant  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$ .

L'influence de la phosphine dans l'obtention de ce type de composés est décisive. En effet, lorsqu'un précurseur de type  $[\text{MCl}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PhCN}, t\text{-BuNC}$ ) est utilisé, des complexes trinucéaires de type *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2\text{L}_2]$  (**3**) sont obtenus et non des clusters

tetranucléaires.<sup>18,19,23</sup> La nature de la phosphine peut aussi jouer un rôle décisif dans ce type de réactions. Lorsqu'une phosphine encombrée comme PCy<sub>3</sub> (Cy = cyclohexane) est utilisée, on obtient le cluster tétraédrique [Mo<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>6</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) et non l'isomère tetranucléaire plan.<sup>24</sup>

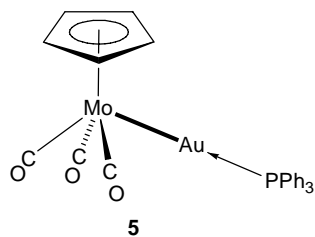


**Schema 1.** Réactivité de **1** vis-à-vis de complexes d<sup>8</sup> de métaux de la colonne 11

Les réactions entre **1** et ces complexes du palladium et du platine donnent systématiquement lieu à la formation de composés hétérométalliques présentant des liaisons métal-métal.

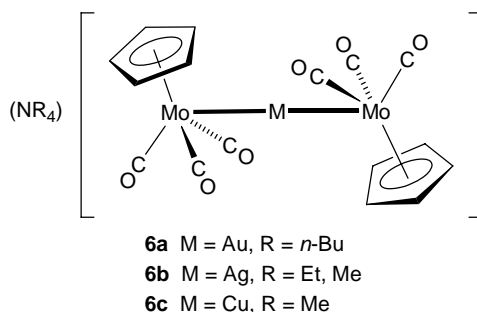
### Réactivité de **1** vis-à-vis de complexes de métaux de la colonne 11

La réaction de **1** avec des complexes d'or(I), d'argent(I) ou encore de cuivre(I) a conduit essentiellement à l'obtention de complexes di- et trinucéaires.<sup>17,20,21,25,26</sup> Si l'on considère la chimie de l'or(I), le complexe dinucléaire [Au{Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>}PPh<sub>3</sub>] (**5**) est obtenu par réaction de **1** avec [AuCl(PPh<sub>3</sub>)].<sup>26</sup>



Des metallates analogues à **1**, soit avec des cyclopentadiényles substitués,<sup>27</sup> soit avec un boratanaphthalène<sup>28</sup> sont connus. Certains complexes dinucléaires (Cu-Mo) sont obtenus aussi

à partir de complexes de cuivre(I).<sup>17</sup> Les complexes linéaires trimétalliques  $[M\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2]$  (**6a**, M = Cu ; **6b**, M = Ag ; **6c**, M = Au) ont été isolés à partir des précurseurs  $[\text{NEt}_4][\text{AuBr}_2]$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  ou  $\text{CuCl}$ .<sup>20,21</sup>



A l'image des complexes de métaux de la colonne 10, les complexes de métaux de la colonne 11 conduisent, par réaction avec **1**, à la formation de complexes hétérométalliques présentant des liaisons métal-métal.

### Création de nouveaux métallates par fonctionnalisation du Cp

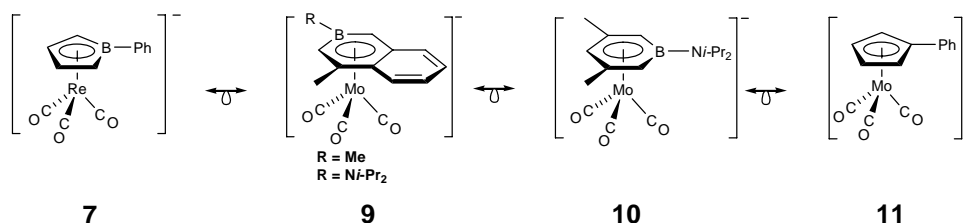
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'élaboration d'anions molybdates fonctionnalisés de type  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_3]^-$  (R étant un groupe fonctionnel) et, par analogie avec la chimie très fructueuse du métallate **1**, nous avons voulu évaluer leur réactivité vis-à-vis de complexes de métaux de la colonne 10 (Pd et Pt) et de la colonne 11 (Cu, Ag et Au) et voir si cette chimie conduisait à l'obtention de complexes et de clusters de même nature.<sup>20,21</sup> Dans cette recherche de nouveaux ligands et complexes fonctionnels, nous avons développé notre stratégie en suivant deux axes principaux. Le premier est d'ordre fondamental et s'articule autour de la notion d'analogie isolobale.<sup>29</sup> Le second axe a plus attiré à la chimie des matériaux et la synthèse de précurseurs moléculaires « single source ».

#### Démarche fondamentale

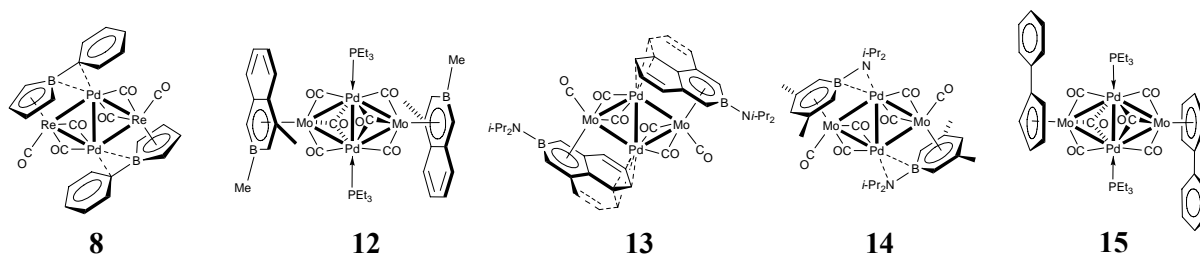
##### Métallates et complexes de métaux de la colonne 10

La stratégie consiste à comparer la réactivité de divers fragments organométalliques reliés entre eux par l'analogie isolobale. L'anion  $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})(\text{CO})_3]^-$  (**7**) a conduit à l'obtention du cluster  $[\text{Re}_2\text{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2(\text{CO})_6]$  (**8**) à 54e de valence,<sup>30</sup> ce qui est unique pour un cluster « papillon ». En effet, les règles de décompte électronique prévoient 62e pour une telle structure. De plus, ce composé présente un mode de liaison tout à fait original,

puisque le ligand borole est non seulement coordonné au Re de façon classique  $\eta^5$ , mais vient aussi interagir avec le palladium adjacent en formant une liaison 2e-3c B-C<sub>ipso</sub>-Pd. C'est avec l'objectif de reproduire ce type de liaison très original que le laboratoire a entrepris la synthèse d'anions molybdates isolobaux du fragment **7**, à partir de ligands boratanaphthalenes (**9**),<sup>28</sup> boratabenzènes (**10**)<sup>31</sup> ou cyclopentadiényles (**11**).<sup>31,32</sup>



Ces complexes anioniques très réactifs ont pu réagir avec des complexes de palladium et les clusters **8**, **12-15** ont été isolés et caractérisés.<sup>28,30</sup> Notons que pour la première fois avec **13** et **14**, des clusters tetranucléaires centrosymétriques de type Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> ont été obtenus avec un cycle qui est non seulement coordonné au molybdène de façon classique  $\eta^5$  (le boratanaphthalène pour **13**, le boratabenzène pour **14**), mais qui interagit aussi avec le palladium sous forme d'une liaison 2e-3c, à l'image du composé **8** de type Re<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>.<sup>32</sup>



Nos travaux ont été basés sur la synthèse d'un ligand cyclopentadiényle amino-fonctionnalisé,<sup>33</sup> ainsi que du metallate correspondant, et sur la comparaison de sa réactivité à celle des metallates isolobaux **7**,<sup>30</sup> **9**,<sup>28</sup> **10**<sup>31</sup> et **11**,<sup>32</sup> et bien sûr à celle du metallate non fonctionnalisé **1**.<sup>16</sup> Cette étude est essentiellement ciblée sur la réactivité par rapport à des complexes de platine (I et II) et de palladium (I et II). Ce travail sera présenté dans les deux premiers chapitres.

### Méallates et complexes de métaux de la colonne 11

Nous avons aussi mené une étude comparative de réactivité entre **1** et notre nouveau metallate amino-fonctionnalisé vis-à-vis de complexes de la colonne 11 d'or(I), d'argent(I) et de cuivre(I). Ce travail est présenté dans le chapitre 3. Il a donné lieu à la caractérisation de

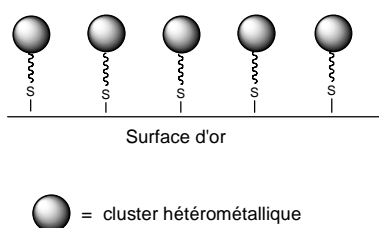
trois clusters de géométries très originales et présentant des interactions métallophiles de type  $d^{10}-d^{10}$ .

### Précurseurs « single source » en chimie des matériaux

#### Greffage de clusters sur surfaces d'or

Les clusters ou complexes hétérométalliques peuvent s'avérer très utiles en chimie des matériaux.<sup>15</sup> Ceux-ci peuvent en effet être des précurseurs « single source » dans des procédés de dépôts pour faire des couches minces hétérométalliques (par dip coating, spin coating, CVD...). De stoechiométries connues, ils présenteront l'avantage de pouvoir conduire à des couches minces dont les ratios intermétalliques seront parfaitement maîtrisés. Une possibilité que nous avons envisagée pour engendrer de tels dépôts, basée sur l'affinité entre l'or et le soufre,<sup>34,35</sup> est le greffage de clusters thio-fonctionnalisés sur surfaces d'or.

Les clusters hétérométalliques peuvent être utilisés pour réaliser des monocouches auto-assemblées (SAM's : self assembled monolayers). L'enjeu est de pouvoir créer des couches minces dont la composition et l'organisation sera contrôlée. L'auto-assemblage de composés organométalliques sur surface d'or est un domaine nouveau et en plein essor.<sup>36-41</sup> Il se fait généralement à partir de composés soufrés de types thiols. Ces fonctions thiols ont la particularité de pouvoir réagir avec la surface d'or par formation d'une liaison thiolate (S-Au). Cependant, d'autres groupements soufrés comme des thioethers, des disulfures ou encore des dithiocarbamates, entre autres,<sup>35</sup> peuvent interagir avec une surface ou des particules d'or. Dans tous ces cas de figure, le greffage se fait par chimisorption, puisqu'une réelle interaction entre surface et groupement est mise en évidence.

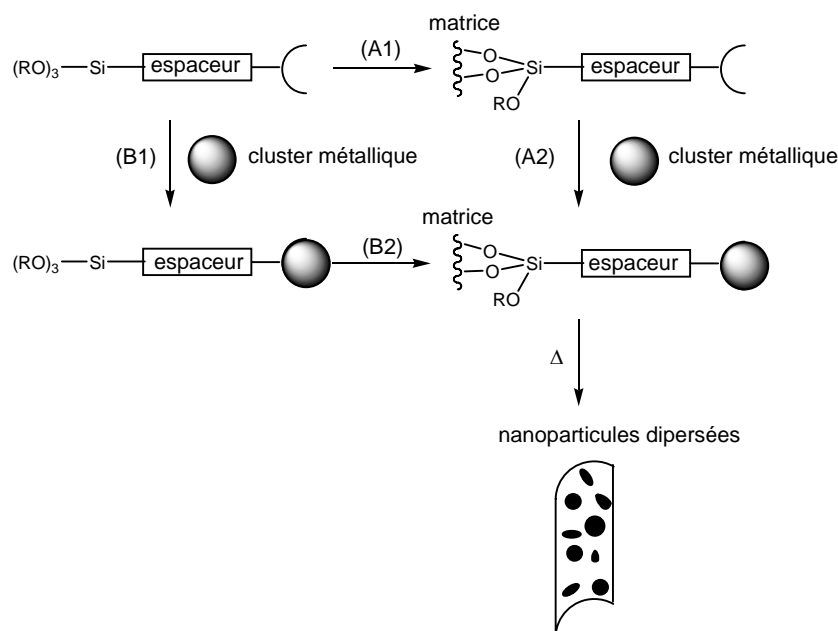


**Schema 2** : Représentation simplifiée de l'autoassemblage d'un cluster thio-fonctionnalisé sur une surface d'or

Avec l'objectif de greffer des clusters sur des surfaces d'or, nous avons entrepris de fonctionnaliser au préalable le groupement Cp du molybdate **1** à l'aide d'un groupement thioether<sup>42</sup> pour ensuite former des clusters hétérométalliques fonctionnalisés et d'en évaluer le comportement vis-à-vis de surfaces d'or. Cette étude sera présentée dans le chapitre 4.

Obtention de nanoparticules

Le greffage de clusters sur supports inorganiques tels que la silice ou l'alumine est un procédé couramment utilisé notamment en catalyse hétérogène.<sup>10,43</sup> Plusieurs voies d'imprégnations peuvent être envisagées. Plus efficace que l'imprégnation par physisorption, la chimisorption consiste à greffer une molécule sur un support par réaction chimique et formation d'une liaison forte entre ceux-ci. Le groupement qui va réagir avec la matrice est généralement un groupement alkoxy-silyle qui, par réaction de condensation va se fixer de manière covalente à la matrice avec formation de liaisons Si-O-Si. L'objectif de ces greffages est de former des matrices organisées dont les surfaces de contact seront très importantes et favoriseront la proximité entre les espèces susceptibles d'interagir, ce qui constitue un atout majeur, notamment en catalyse hétérogène. Dans un premier temps il faut fixer le cluster sur la matrice, ce qui nécessite l'intervention de groupes fonctionnels. Deux voies d'accès ont été étudiées au laboratoire pour aboutir à ces greffages. La première consiste à fonctionnaliser la matrice (silice, alumine...) (A1, schéma) et de la faire ensuite réagir avec le cluster par l'intermédiaire de cette fonctionnalisation (A2).<sup>44</sup> La deuxième approche consiste à fonctionnaliser le cluster au préalable (B1), puis à faire un greffage sur la matrice par réaction entre celle-ci et la fonctionnalisation (B2).<sup>44</sup>



**Schema 3** : Procédés de formation de nanoparticules

Nous avons utilisé la seconde méthode pour effectuer le greffage et les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

### Références

- (1) Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry, Volume 2: Catalysis and Dynamics and Physical Properties of Metal Clusters*; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 2.
- (2) Sinfelt, J. H. *Bimetallic Catalysts, Discoveries, Concepts and Applications*; Wiley: New York, 1983.
- (3) van den Beuken, E. K.; Feringa, B. L. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985.
- (4) Steinhagen, H.; Helmchen, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2339.
- (5) Esteruelas, M. A.; Garcia, M. P.; Lopez, A. M.; Oro, L. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 127.
- (6) He, Z.; Lugan, N.; Neibecker, D.; Mathieu, R.; Bonnet, J.-J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 247.
- (7) Braunstein, P.; Rosé, J. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., 1995; Vol. 10, p 351.
- (8) Körnich, J.; Haubold, S.; He, J.; Reimelt, O.; Heck, J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 329.
- (9) Bosnich, B. *Inorg. chem.* **1999**, *38*, 2554.
- (10) Braunstein, P.; Rosé, J. In *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 2, p 616.
- (11) Matsuzaka, H.; Ichikawa, K.; Ishioka, T.; Sato, H.; Okubo, T.; Ishii, T.; Yamashita, M.; Kondo, M.; Kitagawa, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 121.
- (12) Adams, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 1.
- (13) Dell'Anna, M. M.; Trepanier, S. J.; McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 88.
- (14) Ishii, Y.; Hidai, M. *Catalysis Today* **2001**, *66*, 53.
- (15) Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry, Volume 3: Nanomaterials and Solid-State Cluster Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 3.
- (16) Braunstein, P.; Bender, R.; Jud, J.-M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 341.
- (17) Chetcuti, M. J. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon, 1995; Vol. 10, p 23.



- (18) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J. M.; Dusauso, Y. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3394.
- (19) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J.-M.; Dusauso, Y. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4489.
- (20) Hackett, P.; Manning, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1606.
- (21) Braunstein, P.; Schubert, U.; Burgard, M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4057.
- (22) Abel, E. W.; Singh, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1321.
- (23) Braunstein, P.; Keller, E.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 233.
- (24) Braunstein, P.; De Méric de Bellefon, C.; Bouaoud, S. E.; Grandjean, D.; Halet, J. F.; Saillard, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5282.
- (25) Braunstein, P.; Dehand, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, C24.
- (26) Pethe, J.; Maichle-Mossmer, C.; Strähle, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1413.
- (27) Strunin, B. N.; Grandberg, K. I.; Andrianov, V. G.; Setkina, V. N.; Perevalova, E. G.; Struchkov, Y. T.; Kursanov, D. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, *281*, 599.
- (28) Braunstein, P.; Cura, E.; Herberich, G. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1754.
- (29) Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- (30) Braunstein, P.; Englert, U.; Herberich, G. E.; Neuschütz, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1010.
- (31) Auvray, N.; Basu-Baul, T.; Braunstein, P.; Croizat, P.; Englert, U.; Herberich, G. E.; Welter, R. *Dalton Trans.* **2006**, in press.
- (32) Croizat, P.; Auvray, N.; Braunstein, P.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2006**, in press.
- (33) Bernheim, M.; Boche, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *92*, 1010.
- (34) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- (35) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- (36) Yamada, M.; Tadera, T.; Kubo, K.; Nishihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3703.
- (37) Yamada, M.; Nishihara, H. *Langmuir* **2003**, *19*, 8050.
- (38) Ozoemena, K. I.; Nyokong, T.; Westbroek, P. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1762.
- (39) Vickers, M. S.; Cookson, J.; Beer, P. D.; Bishop, P. T.; Thiebaut, B. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 209.
- (40) Zhou, W.; Ye, S.; Abe, M.; Nishida, T.; Uosaki, K.; Osawa, M.; Sasaki, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5040.
- (41) Li, T. T. T.; Liu, H. Y.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1233.
- (42) Schumann, H.; Herrmann, K.; Demtschuk, J.; Muhle, S. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1107.

(43) Puddephatt, R. J. In *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 2, p 605.

(44) Choualeb, A.; Rosé, J.; Braunstein, P.; Welter, R. *Organometallics* **2003**, *22*, 2688.

# Chapitre 1

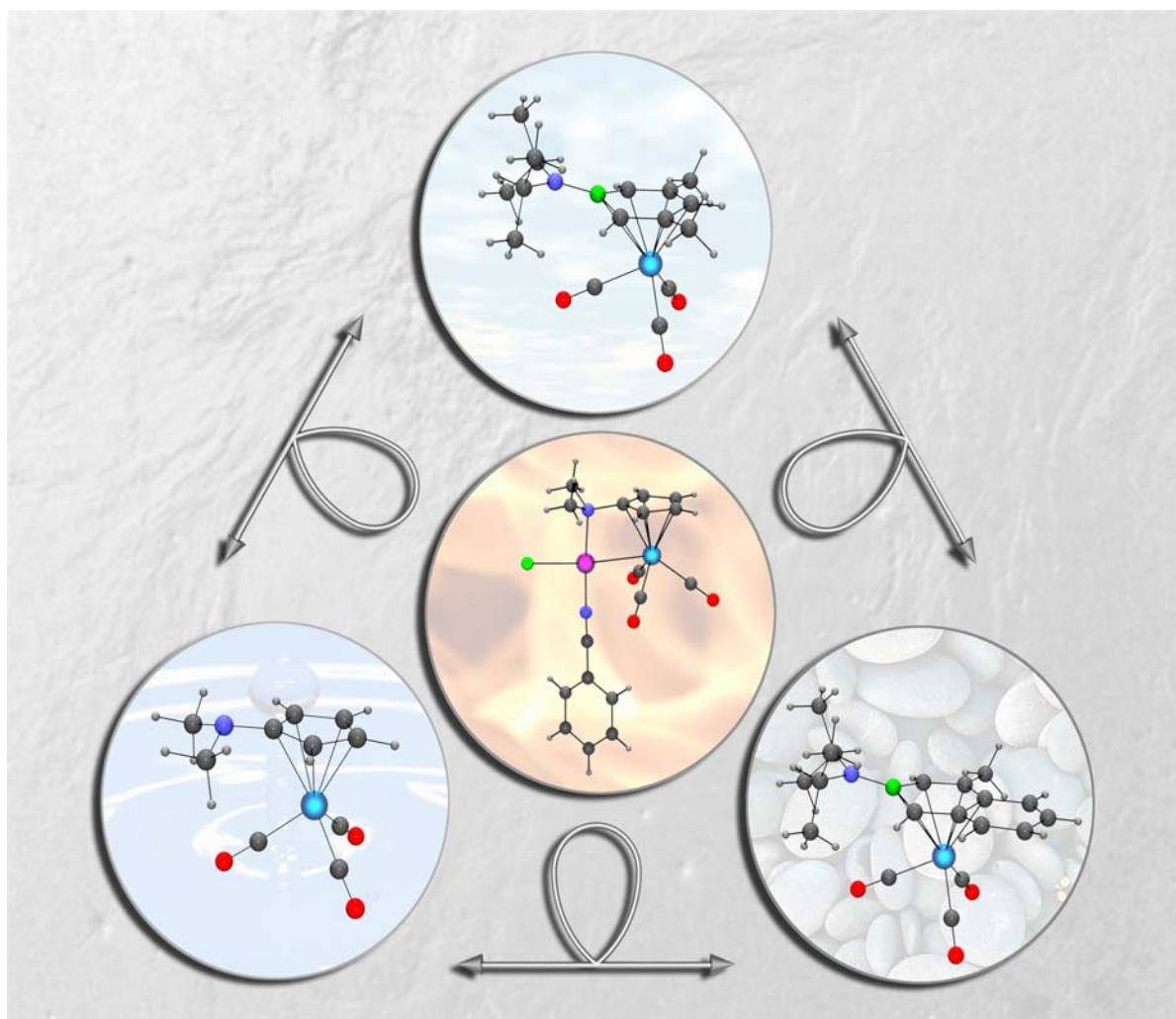
---

---

Ligands Cyclopentadiényles Amino-Substitués et Ligands Boratabenzène, Briques Élémentaires (Building Blocks) Organométalliques pour la Synthèse de Complexes et Clusters Hétérométalliques.

---

---



Ce chapitre est rédigé sous forme de publication avec les annexes correspondantes. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen (Germany) et le Laboratoire DECMET de Strasbourg. Il a été soumis au journal *Dalton Transactions* et sa référence est citée ci-dessous. Ma contribution à cette publication porte sur la synthèse et la caractérisation des composés obtenus à partir du ligand diméthylaminocyclopentadiényle, à savoir **7**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19** et **20**. Deux figures issues du matériel supplémentaire de la publication sont situées à la fin de ce chapitre.

---

**Organometallic Building Blocks with Amino-Substituted Cyclopentadienyl and Boratabenzene Ligands for the Synthesis of Heterometallic Complexes and Clusters**

---

Nicolas Auvray,<sup>a</sup> Tushar Basu Baul,<sup>b</sup> Pierre Braunstein,<sup>a</sup> Pierre Croizat,<sup>a</sup> Ulli Englert,<sup>b</sup> Gerhard E. Herberich,<sup>b</sup> Richard Welter<sup>c</sup> *Dalton Trans.* **2006**, 2950-2958.

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chimie de Coordination, UMR 7177 CNRS, Université Louis Pasteur, 67070 Strasbourg Cédex, France. E-mail: braunst@chimie.u-strasbg.fr*

<sup>b</sup> *Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Landoltweg 1, 52074 Aachen, Germany*

<sup>c</sup> *Laboratoire DECMET, UMR 7177 CNRS, Université Louis Pasteur, 67070 Strasbourg Cédex, France.*

---

## Résumé du Chapitre 1

Une étude comparative de la réactivité de carbonylmétallates isolobaux du rhénium et du molybdène contenant un ligand borole, dans  $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})(\text{CO})_3]^-$  (**2**), boratanaphthalène, dans  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-2,4-MeC}_9\text{H}_6\text{BMe})(\text{CO})_3]^-$  (**4a**) et  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-2,4-MeC}_9\text{H}_6\text{BNi-Pr}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**4b**), boratabenzène, dans  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-3,5-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**6**) ou diméthylaminocyclopentadiényle, dans  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**7**), vis-à-vis de complexes de palladium(II), d'or(I), de mercure(II) et de platine(II) a permis d'évaluer l'influence de ces ligands  $\pi$ -liés sur les structures des complexes hétérométalliques à liaison métal-métal obtenus, ainsi que dans les modes de coordination tout à fait nouveaux que ces composés présentent. La réaction du nouveau métalate **6** avec  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  et avec 1 ou 2 equiv de  $\text{HgCl}_2$  a conduit à l'obtention des complexes hétérodinucléaires  $[\text{Au}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-3,5-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)(\text{CO})_3\}(\text{PPh}_3)]$  (*Mo-Au*) (**10**) et  $[\text{Hg}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-3,5-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)(\text{CO})_3\}\text{Cl}]$  (*Hg-Mo*) (**11**) et du complexe linéaire hétérotrinucléaire  $[\text{Hg}\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-3,5-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)\}_2]$  (*Mo-Hg-Mo*) (**12**), respectivement. Les réactions du nouveau métalate **7** avec  $\text{HgCl}_2$ , *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CN}t\text{-Bu})_2]$  et *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2]$  ont mené au complexe hétérodinucléaire  $[\text{Hg}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}\text{Cl}]$  (*Mo-Hg*) (**15**), aux complexes linéaires hétérotrinucléaires *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_2(\text{CN}t\text{-Bu})_2]$  (*Mo-Pt-Mo*) (**16**) et *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_2(\text{NCPH})_2]$  (*Mo-Pt-Mo*) (**17**), au complexe mononucléaire  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\text{Cl}]$  (**18**), au cluster losange  $[\text{Mo}_2\text{Pt}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\text{CO})_8]$  (**19**) et au complexe hétérodinucléaire  $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}(\text{NCPH})\text{Cl}]$  (*Mo-Pt*) (**20**), respectivement. Les complexes **11**, **16**, **17**·2THF, **18** et **20** ont été caractérisés par diffraction des rayons X et **20** se distinguent des autres composés dans la mesure où le ligand diméthylaminocyclopentadiène forme un pont entre les deux métaux.

*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]*

**Organometallic building blocks with amino-substituted cyclopentadienyl and boratabenzene ligands for the synthesis of heterometallic complexes and clusters**

Nicolas Auvray, Tushar S. Basu Baul, Pierre Braunstein, **Pierre Croizat**, Ulli Englert, Gerhard E. Herberich and Richard Welter

**Dalton Trans., 2006, 2950–2958**

Pages 2950 à 2958 :

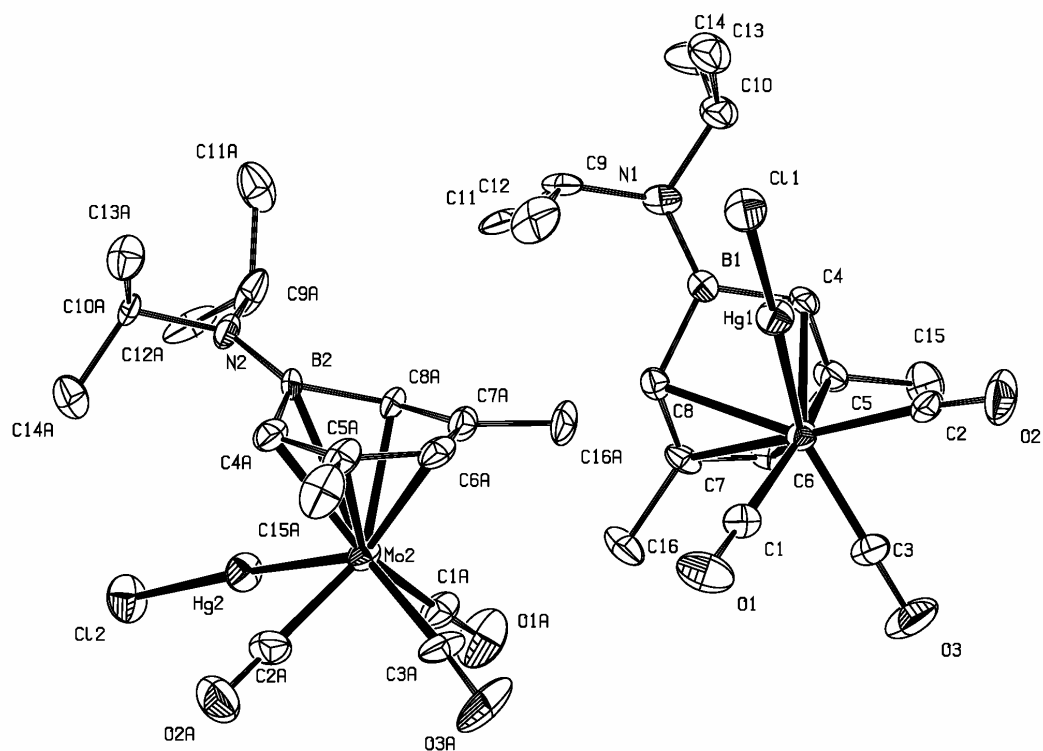
La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

[http://www.rsc.org/delivery/\\_ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=DT&Year=2006&ManuscriptID=b602106a&Iss=24](http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/ArticleLinking.cfm?JournalCode=DT&Year=2006&ManuscriptID=b602106a&Iss=24)

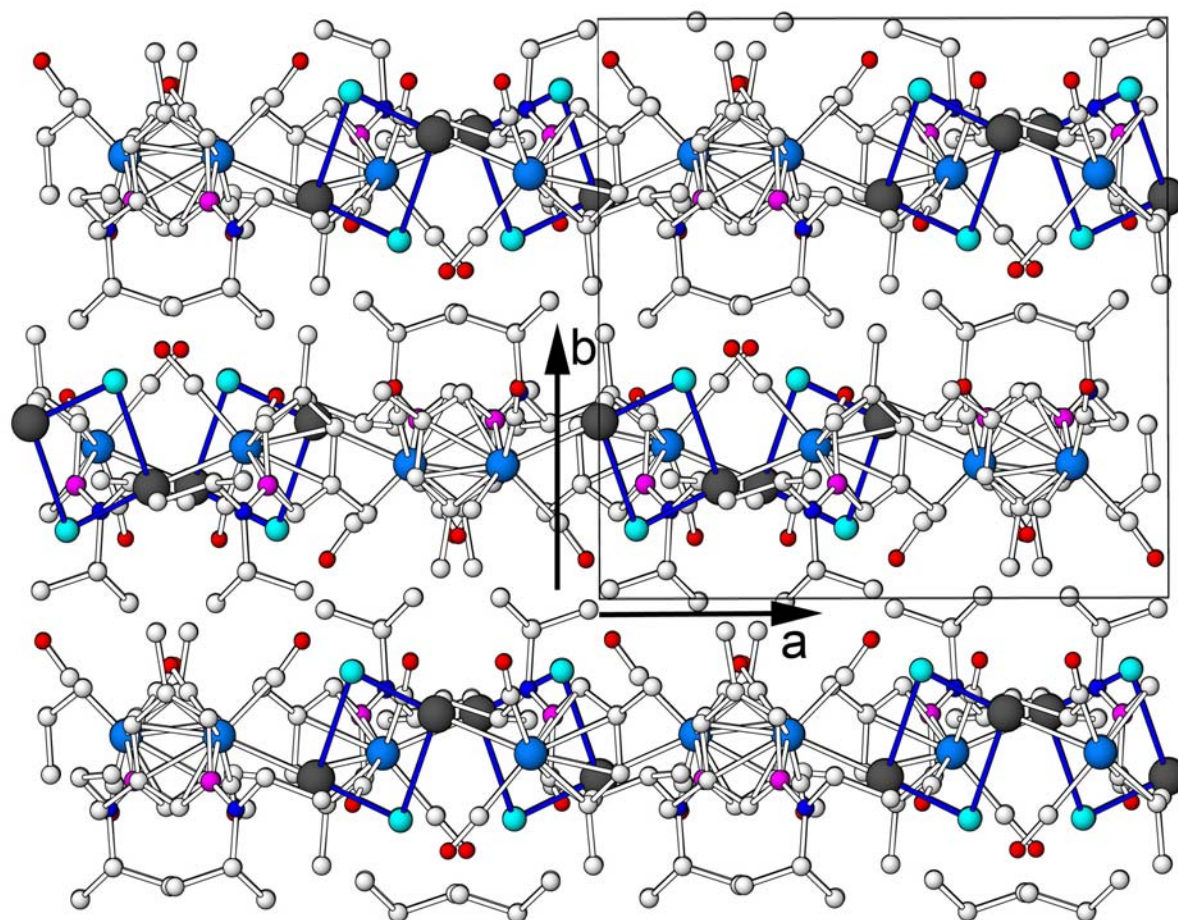
Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP:

[peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

**Figure S-1**

**Figure S-1.** ORTEP views of a pair of molecules of  $[(\eta^5\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)(\text{OC})_3\text{MoHgCl}]$  (*Hg-Mo*) (**11**) in the solid state.

Figure S-2



**Figure S-2.** View of the packing of molecules of  $[(\eta^5\text{-}3,5\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)(\text{OC})_3\text{MoHgCl}]$  (*Hg-Mo*) (11) in the solid state. Colour code: mercury: black; molybdenum, blue; chlorine, cyan; oxygen, red.



# Chapitre 2

---

---

Comparaison entre les Modes de Liaisons de Fragments  
Cyclopentadiényles Fonctionnels et de Fragments Analogues  
Borés dans des Complexes et Clusters Hétérométalliques

---

---

Ce chapitre est rédigé sous forme de publication. Ce travail a été effectué en collaboration avec le Laboratoire DECMET de Strasbourg. Il a été soumis au journal *Inorganic Chemistry* et sa référence est citée ci-dessous.

Ma contribution à cette publication porte sur la synthèse et la caractérisation des composés obtenus à partir du ligand diméthylaminocyclopentadiényle, à savoir **7**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19** et **20**. Deux figures issues du matériel supplémentaire de cette publication sont ajoutées à la fin de ce chapitre.

---

**Comparative Bonding Behavior of Functional Cyclopentadienyl Ligands and Boron-Containing Analogues in Heterometallic Complexes and Clusters**

---

Pierre Croizat,<sup>a</sup> Nicolas Auvray,<sup>a</sup> Pierre Braunstein,<sup>a</sup> Richard Welter<sup>b</sup> *Inorg. Chem.* **2006**, in press.

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chimie de Coordination, UMR 7177 CNRS, Université Louis Pasteur, 67070 Strasbourg Cédex, France. E-mail: braunst@chimie.u-strasbg.fr*

<sup>b</sup> *Laboratoire DECMET, UMR 7177 CNRS, Université Louis Pasteur, 67070 Strasbourg Cédex, France.*

---

## Résumé du Chapitre 2

La réactivité de complexes carbonylmolybdates isolobaux contenant un ligand 2-boratanaphtalène dans  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-2,4-MeC}_9\text{H}_6\text{BMe})(\text{CO})_3]^-$  (**5a**) et  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-2,4-MeC}_9\text{H}_6\text{BNi-Pr}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**5b**), un ligand 1-boratabenzène dans  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-3,5-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**8**) ou un ligand cyclopentadiényle fonctionnalisé dans le nouveau métalate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\text{CO})_3]^-$  (**7**) et dans  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**9**), vis-à-vis de complexes du palladium (I and II) et/ou du platine (I and II), tels que  $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ ,  $[\text{Pd}_2(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{PET}_3)_2]$  et/ou  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$ , a été testée et a permis d'évaluer l'influence des ligands cycliques  $\pi$ -liés ( $\pi$ -rings) dans les structures obtenues ainsi que leur rôle dans les modes de coordination sans précédent observés dans les clusters hétérométalliques à liaisons métal-métal obtenus. Les nouveaux clusters à 58 électrons de valence, triangulaire plan et centrosymétriques  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})_2(\text{CO})_6(\text{PET}_3)_2]$  (**11**),  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-2,4-MeC}_9\text{H}_6\text{BNi-Pr}_2)_2(\text{CO})_6]$  (**12**),  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-3,5-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BNi-Pr}_2)_2(\text{CO})_6]$  (**13**),  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\text{CO})_6(\text{PET}_3)_2]$  (**15**),  $[\text{Mo}_2\text{Pt}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\text{CO})_6(\text{PET}_3)_2]$  (**16**) et  $[\text{Mo}_2\text{Pt}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\text{CO})_8]$  (**20**) ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Leurs caractéristiques ont été comparées à celles du cluster à 54 électrons de valence  $[\text{Re}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2(\text{CO})_6]$  (**4**) obtenu au préalable à partir du métalate  $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})(\text{CO})_3]^-$  (**2**), contenant un ligand borole, dans lequel une interaction 2e-3c B-C<sub>ipso</sub>-Pd faisant intervenir le cycle phenyl-borole a été mise en évidence. A l'image de ce qui a été observé pour **4**, **12** et **13** présentent une coordination directe 2e-3c du ligand boratanaphtalène pour **12** et du ligand boratabenzène pour **13** avec le palladium. Dans les clusters **11**, **15**, **16** et **20**, le cycle ( $\pi$ -ring) n'interagit ni avec le palladium (**11** et **15**) ni avec le platine (**16** et **20**), ce qui confère à ces clusters une géométrie analogue à celle du cluster  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PET}_3)_2]$  (**3b**). Le fragment carbonylmétalate  $[\text{Mo}(\pi\text{-ring})(\text{CO})_3]^-$  peut être considéré comme étant formellement donneur de 4 électrons au fragment central  $d^9-d^9$  qu'il pont. L'orientation de cette brique élémentaire dans les clusters influence la forme du cœur métallique et le mode de liaison des ligands carbonyles pontants. De plus, la structure radiocristallographique du nouveau complexe centrosymétrique  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\text{CO})_3]_2$  (**10**) a été déterminée et révèle des contacts intermoléculaires, des interactions bifurquées entre les oxygènes des carbonyles (2.938(4) Å et 3.029 Å) ainsi que des interactions intermoléculaires C-H... $\pi$ (C=C) (2.334(3) and 2.786(4) Å) entre les substituants phenyles.

[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]

**Comparative Bonding Behavior of Functional Cyclopentadienyl Ligands and Boron-Containing Analogues in Heterometallic Complexes and Clusters**

**Pierre Croizat, Nicolas Auvray, Pierre Braunstein, and Richard Welter**

***Inorganic Chemistry*, 2006, Vol. 45, 5852 -5866**

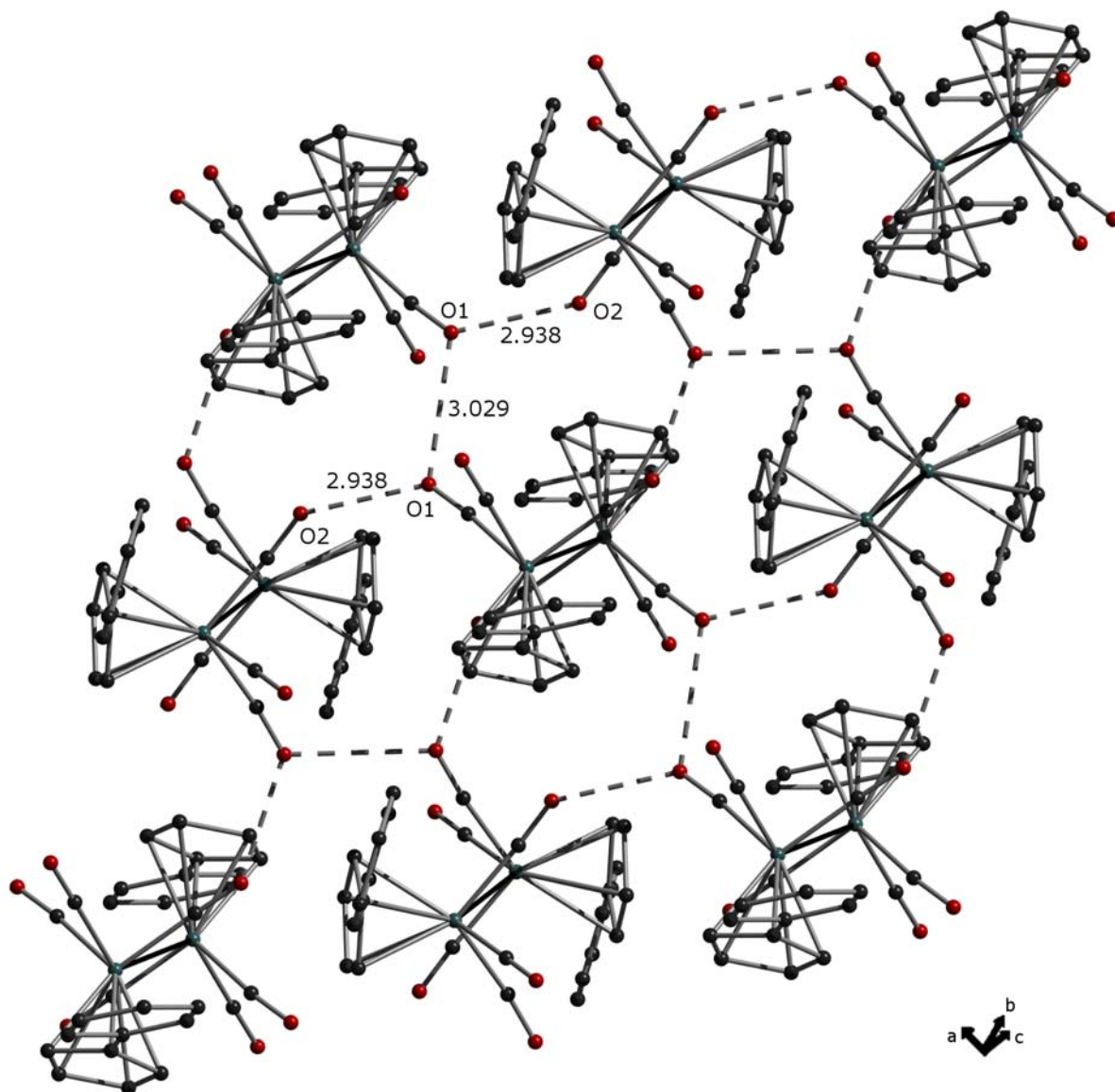
Pages 5852 à 5866 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

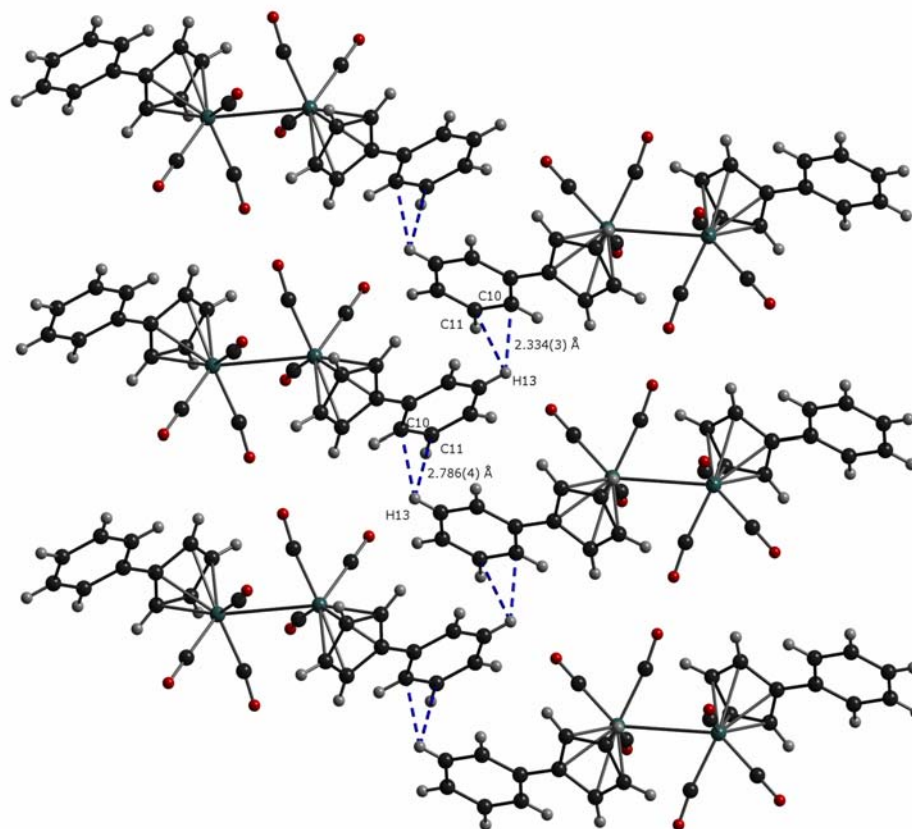
Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/inocaj/2006/45/i15/html/ic060318d.html>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP:  
[peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

**Figure S-1**



**Figure S-1.** View of the intermolecular, bifurcated interactions between carbonyl oxygen atoms in [Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Ph)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**10**) (2.938(4) and 3.029(4) Å)

**Figure S-2**

**Figure S-2.** View of the intermolecular C-H $\cdots$  $\pi_{\text{(C=C)}}$  interactions involving the phenyl substituents in  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})(\text{CO})_3]_2$  (**10**).

# Chapitre 3

---

---

Réactivité du Métallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  vis-à-vis de Complexes de Cuivre(I), d'Argent(I) et d'Or(I). Vers l'Obtention de Clusters de Type  $[\text{M-Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]_n$  (M = Cu, Ag, Au)

---

---

### Résumé du Chapitre 3

La réactivité du métallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  a été évaluée vis-à-vis de complexes de métaux de la colonne 11 de structure électronique  $d^{10}$  de cuivre(I), avec  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ , d'argent(I), avec  $\text{AgBF}_4$ , et d'or(I), avec  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{AuBr}_2]$ . Ces études ont conduit à l'obtention et à la caractérisation de trois nouveaux clusters hétérométalliques de formulation  $[\text{M-Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]_n$  et de géométries très originales. De plus, des interactions métallobiphiles de type  $d^{10}-d^{10}$  ont été clairement identifiées pour chacun de ces clusters. Le cluster  $[\text{Cu}_3\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_3]$  présente un cœur métallique plan, constitué par un triangle de cuivre dont les arêtes sont pontées par des atomes de molybdène. Les clusters « étoiles »  $[\text{Ag}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]$  et  $[\text{Au}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]$  ont un cœur métallique constitué par un carré d'argent ou d'or, dont les arêtes sont pontées par des atomes de molybdène. Pour chacun de ces trois clusters, les distances courtes  $d^{10}-d^{10}$  confirment de réelles interactions entre ces centres métalliques. Des calculs théoriques sont menés pour comprendre ces interactions, ainsi que les raisons qui conduisent à l'obtention d'un cluster « triangle » pour le cuivre et « carré » pour l'argent et l'or.



**Abstract of Chapter 3**

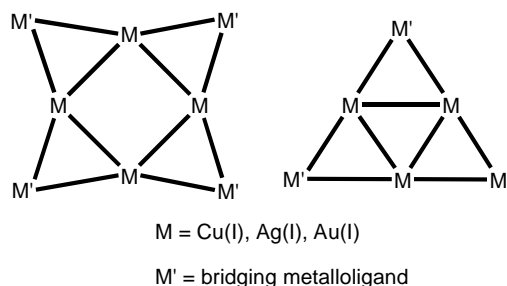
The reactivity of the metallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  has been evaluated toward column 11  $d^{10}$  complexes of copper(I), with  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ , silver(I), with  $\text{AgBF}_4$  and gold(I), with  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{AuBr}_2]$ . These studies led to the obtention and characterization of three new heterometallic clusters all corresponding to the same formulation  $[\text{M-Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]_n$  and with very original geometries. In addition, in all these clusters,  $d^{10}$ — $d^{10}$  metallophilic interactions have been clearly evidenced. The cluster  $[\text{Cu}_3\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_3]$  has a planar metal core, formed by a copper triangle whose edges are bridged by molybdenum atoms. The “star shape” clusters  $[\text{Ag}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]$  and  $[\text{Au}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]$  have a metal core, formed by a silver or a gold square, whose edges are bridged by molybdenum atoms. For all these three clusters, short  $d^{10}$ — $d^{10}$  distances confirm real interactions between these metal centers. Theoretical calculations are performed to understand these interactions and the reason why in the copper case, a triangular metal core is obtained, whereas in the silver and gold cases, a square one is formed.

## Introduction

The first examples of heterometallic complexes containing a metal-metal bond between a group 11  $d^{10}$  ion (Cu(I), Ag(I) or Au(I)) and another transition metal were published by Nyholm and coworkers ca. 40 years ago.<sup>1</sup> Since then, a considerable number of such heterometallic compounds have been prepared,<sup>2,3</sup> featuring, in some cases, additional  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions between the metal centers.<sup>4,5</sup> The latter are of considerable current interest, both from an experimental and a theoretical point of view. In most of these compounds, the  $d^{10}$  centers are coordinated by ligands. However, in rarer cases, heteronuclear complexes or clusters displaying “naked” Cu(I), Ag(I) or Au(I) centers have been obtained. These cations are not linked to any ligand, and therefore only interact with metal centers.<sup>2</sup> Although this occurs more frequently in copper and silver than gold compounds, the opposite applies to complexes in which the  $d^{10}$  centers are coordinated by ligands and the most popular synthon in the latter case is certainly Au(PPh<sub>3</sub>). Among the heterometallic complexes with naked  $d^{10}$  ions from the group 11 metals, trinuclear linear or bent chain complexes of the type M'-M-M' (M = Cu, M' = Cr,<sup>6</sup> Mo,<sup>6</sup> W,<sup>6</sup> Co;<sup>7,8</sup> M = Ag, M' = Cr,<sup>6</sup> Mo,<sup>6,9</sup> W,<sup>6</sup> Re,<sup>10</sup> Co,<sup>7</sup> Rh,<sup>11,12</sup> Ir,<sup>13-15</sup> Pt;<sup>16,17</sup> M = Au, M' = Cr,<sup>18</sup> Mo,<sup>18-21</sup> W,<sup>18,20</sup> Mn,<sup>18-20</sup> Fe,<sup>18,19</sup> Co<sup>18-20</sup>) have been reported, in which the  $d^{10}$  ion M<sup>+</sup> occupies a central position. In other complexes, the group 11  $d^{10}$  ion bridges one or two metal-metal bonds, forming triangular or bow-tie clusters, respectively,<sup>2</sup> or caps one or two triangular metal faces, serving as connector between metal polyhedra to form discrete or oligomeric species.<sup>2</sup> With increasing nuclearity of the metal cores, the structural diversity becomes such that full characterization by X-ray diffraction is required. However, the possible divergence between the solid state structure and the solution one should be taken into account. In heterometallic complexes containing a single  $d^{10}$  ion, only intermolecular  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions are possible. We will focus herein on mixed-metal clusters containing Cu, Ag or Au and presenting *intramolecular*  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions.

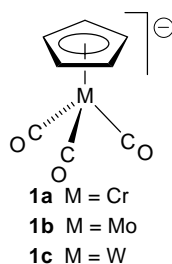
Among the geometries encountered in heterometallic clusters of naked group 11 metals, 2-D raft-type skeletons featuring M<sub>3</sub> triangles or M<sub>4</sub> squares have been reported. The  $d^{10}$  centers can, in these cases, interact with each other or not.<sup>22-37</sup> Thus, heterometallic clusters with a central copper, silver or gold  $d^{10}$  triangle displaying  $d^{10}$ — $d^{10}$  distances consistent with significant bonding interactions have been structurally characterized. When the M—M edges are bridged by a metalloligand M', the resulting M<sub>3</sub>M'<sub>3</sub> clusters adopt a triangular metal core of frequency 2 ( $\nu_2$  triangles) (M = Cu, M' = Fe,<sup>22</sup> Os;<sup>23</sup> M = Ag, M' = Nb,<sup>24,25</sup> Ta,<sup>24,25</sup> Co,<sup>26</sup> Rh,<sup>27</sup> M = Au, M' = Nb<sup>28</sup>). Related heterometallic  $\nu_2$  triangular clusters

with other transition metals have been reported.<sup>38-42</sup> Only four homologous octanuclear heterometallic clusters  $M_4M'_4$  with a central  $M_4$  square or rectangle formed by group 11 metals separated by less than 3.4 Å have been characterized and their edge-bridging metalloligands  $M'$  form an external square (or rectangle) circumscribing the inner one (more or less distorted  $v_2$  squares).<sup>29-32</sup> Two of these clusters are constituted of silver and gold squares whose edges are bridged by a  $\mu$ -Fe(CO)<sub>4</sub> metalloligand (Longoni and coworkers).<sup>31-34</sup> The other two examples feature Ag(I) or Cu(I) squares, whose edges are bridged by  $\mu$ -Co(CO)<sub>4</sub> metalloligands (Klüfers).<sup>29,30</sup> Only few heterometallic clusters with a  $v_2$ -square metal core have been reported for alternative  $d^{10}$  ions, Cd(II) or Hg(II),<sup>43-46</sup> or for other transition metals.<sup>47,48</sup> Attractive  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions appear responsible for the inward bending of the  $M'-M-M'$  sequence, and result in a star-shaped octanuclear metal core. The question we would like to address below is to what extent the nature of the  $d^{10}$  metal and of the  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions determines the preference for a  $v_2$ -triangular  $(M-M')_3$  or a  $v_2$ -square  $(M-M')_4$  core geometry in such mixed-metal clusters.

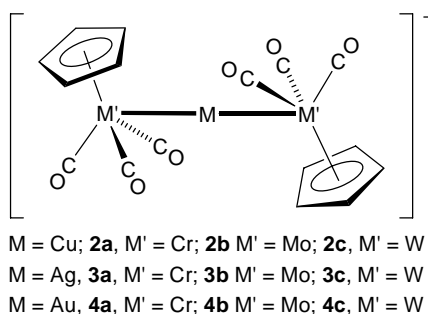


Other heterometallic clusters with Cu, Ag or Au displaying  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions include  $M_6$  octahedra with another transition metal capping some faces,<sup>2,49</sup> and some much higher nuclearity clusters, especially with gold.<sup>50-53</sup>

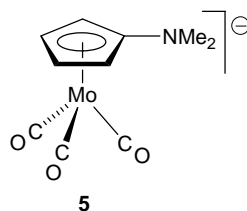
Concerning now the metalloligands to be associated with the group 11 metals in the heterometallic clusters of interest in the present study, we note that group 6 tricarbonylmetalates containing a cyclopentadienyl-type ligand  $[M'(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]^-$  ( $M' =$  Cr, **1a**;  $M' =$  Mo, **1b**;  $M' =$  W, **1c**) have been successfully used for the synthesis of various metal-metal bonded heterometallic complexes.<sup>3</sup> This includes heterodinuclear complexes, trinuclear metal chains and clusters. These metalates therefore appeared good candidates for reactions with group 11 cations. In the majority of the  $M'$ -group 11 heterometallic complexes,



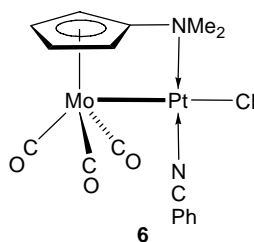
the  $d^{10}$  ion is coordinated by a ligand, usually a phosphine.<sup>54-65</sup> Much fewer heterometallic complexes and clusters contain one or more naked  $d^{10}$  metal centers bonded to the  $M'(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$  fragment. These are the anionic trinuclear, linear chain complexes  $(\text{NMe}_4)[\text{Cu}\{M'(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2]$  ( $M'\text{-Cu-M}'$ ) (**2**),<sup>6</sup>  $(\text{NMe}_4)[\text{Ag}\{M'(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2]$  ( $M'\text{-Ag-M}'$ ) (**3**)<sup>6</sup> and  $(\text{NEt}_4)[\text{Au}\{M'(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2]$  ( $M'\text{-Au-M}'$ ) (**4**),<sup>18,19</sup> and the oligomeric species  $[\{\text{AgMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_n]$ .<sup>6</sup> Only complex **4b** has been structurally characterized by X-ray diffraction.<sup>18</sup>



We have now investigated the reactivity of the functional anion  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**5**) toward the  $d^{10}$  precursor complexes  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{AgBF}_4$  and  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{AuBr}_2]$  to examine the possibility of stabilizing the resulting mixed-metal complexes by formation of Mo—M and M—N bonds.



Following this concept, we have recently characterized the dinuclear complex  $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}(\text{NCPh})\text{Cl}]^-$  (**6**),<sup>62</sup> in which the Cp-bound amino group interacted with the adjacent platinum center.



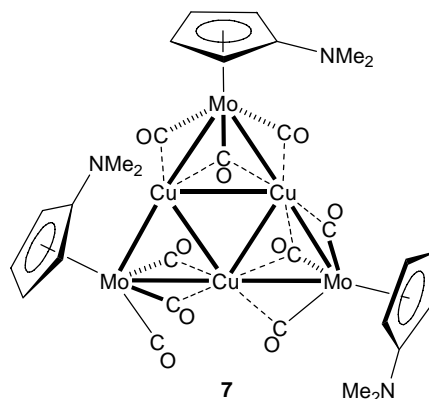
An unexpected and remarkable result of the present study has been that the resulting clusters all correspond to the same formulation  $[M-Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3]_n$ , but their structure clearly depends on the nature of the  $d^{10}$  ion present. Planar hexanuclear, triangular  $Cu_3Mo_3$  clusters ( $v_2$  triangles) and octanuclear  $Ag_4Mo_4$  and  $Au_4Mo_4$  clusters ( $v_2$  squares) have been structurally characterized. They display significant metal-metal  $d^{10}-d^{10}$  interactions, but no formation of M—N bonds was observed. The relevance of these  $d^{10}-d^{10}$  interactions to the cluster structure will be studied by theoretical methods. These molecules are, to our knowledge, the first examples of completely analogous group 6-group 11 heterometallic clusters displaying  $d^{10}-d^{10}$  interactions, differing only by the nature of the  $d^{10}$  ions involved. The only other related family of clusters contained the  $Fe(CO)_4$  fragment.<sup>22,31,32</sup>

## Results and Discussion

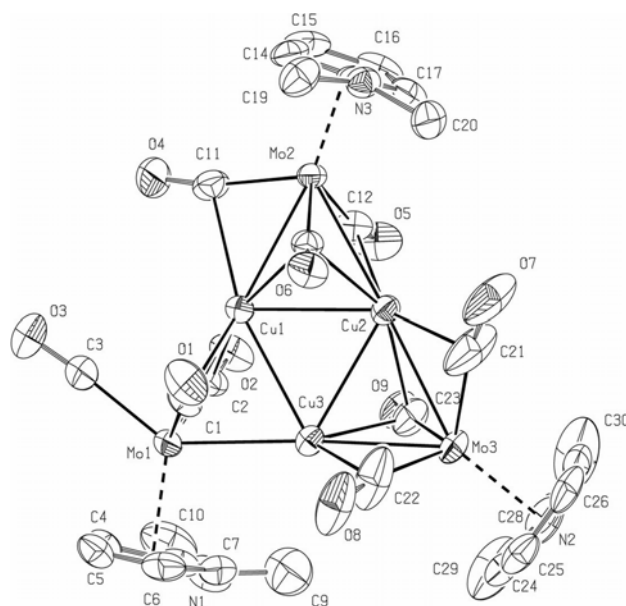
### 1. Formation and characterization of mixed-metal $Cu_3Mo_3$ , $Ag_4Mo_4$ , and $Au_4Mo_4$ clusters

#### 1.1. Copper-Molybdenum

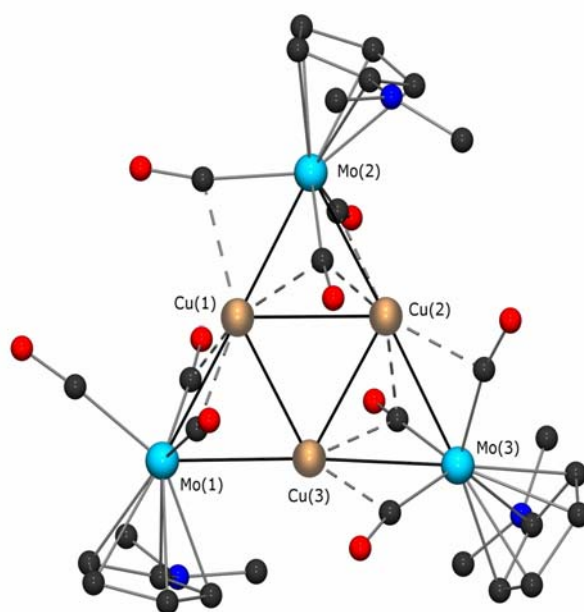
To evaluate the reactivity of **5** toward group 11  $d^{10}$  metal complexes, we first reacted the copper(I) complex  $[Cu(NCMe)_4](BF_4)$  with  $Li\cdot 5\cdot 2DME$  in toluene. The yellow compound obtained from the fraction soluble in toluene was the  $Cu_3Mo_3$  cluster  $[Cu_3\{Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3\}_3]$  (**7**) which was characterized by X-ray diffraction.



Views of its crystal structure are shown in Figures 1a and 1b and the main distances and angles are given in Table 1.



**Figure 1a.** ORTEP view of the structure 7 with the atom-numbering scheme. Thermal ellipsoids enclose 50% of the electron density.



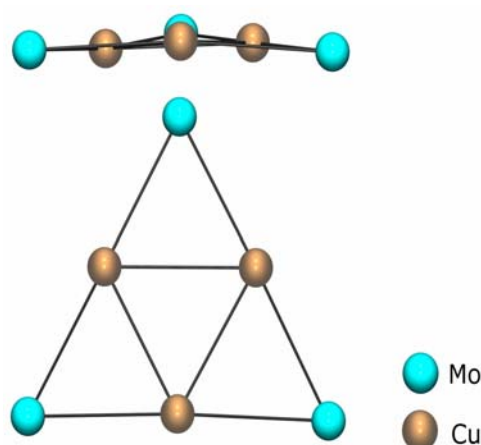
**Figure 1b.** View of the structure 7

The cluster core adopts a 2-D raft-type skeleton with the Cu(I) centers interacting with each other to form a triangle. The Cu(1)-Cu(2), Cu(1)-Cu(3) and Cu(2)-Cu(3) distances of 2.6548(7) Å, 2.5794(14) Å and 2.6159(9) Å, respectively, are close to the sum of the atomic

**Table 1.** Selected interatomic distances (Å) and angles (deg.) for cluster 7·1.5(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

| Distances (Å) |            | Angles (deg)      |          |
|---------------|------------|-------------------|----------|
| Cu(1)-Cu(2)   | 2.6548(7)  | Cu(1)-Cu(2)-Cu(3) | 58.60(3) |
| Cu(2)-Cu(3)   | 2.6159(9)  | Cu(1)-Cu(3)-Cu(2) | 61.46(3) |
| Cu(1)-Cu(3)   | 2.5794(14) | Cu(2)-Cu(1)-Cu(3) | 59.95(3) |
| Mo(1)-Cu(1)   | 2.6516(7)  | Cu(1)-Mo(1)-Cu(3) | 58.50(3) |
| Mo(1)-Cu(3)   | 2.6272(8)  | Cu(1)-Mo(2)-Cu(2) | 60.36(3) |
| Mo(2)-Cu(1)   | 2.6279(9)  | Cu(2)-Mo(3)-Cu(3) | 58.87(3) |
| Mo(2)-Cu(2)   | 2.6526(13) | Cu(1)-Cu(2)-Mo(2) | 59.36(2) |
| Mo(3)-Cu(2)   | 2.6670(16) | Cu(2)-Cu(1)-Mo(2) | 60.28(3) |
| Mo(3)-Cu(3)   | 2.6559(8)  | Cu(3)-Cu(1)-Mo(1) | 60.28(2) |
| Mo(1)-C(1)    | 1.983(5)   | Cu(1)-Cu(3)-Mo(1) | 61.22(2) |
| Mo(1)-C(2)    | 1.986(4)   | Cu(3)-Cu(2)-Mo(3) | 60.35(3) |
| Mo(1)-C(3)    | 1.973(4)   | Cu(2)-Cu(3)-Mo(3) | 60.78(3) |
| Mo(2)-C(11)   | 1.982(4)   | Mo(1)-C(1)-O(1)   | 169.1(3) |
| Mo(2)-C(12)   | 1.972(4)   | Mo(1)-C(2)-O(2)   | 170.6(3) |
| Mo(2)-C(13)   | 1.992(4)   | Mo(1)-C(3)-O(3)   | 175.6(3) |
| Mo(3)-C(21)   | 1.955(5)   | Mo(2)-C(11)-O(4)  | 168.6(3) |
| Mo(3)-C(22)   | 1.970(5)   | Mo(2)-C(12)-O(5)  | 167.4(3) |
| Mo(3)-C(23)   | 1.985(4)   | Mo(2)-C(13)-O(6)  | 166.9(3) |
| Cu(1)-C(1)    | 2.331(4)   | Mo(3)-C(21)-O(7)  | 168.1(4) |
| Cu(1)-C(2)    | 2.283(4)   | Mo(3)-C(22)-O(8)  | 168.7(4) |
| Cu(1)-C(11)   | 2.259(4)   | Mo(3)-C(23)-O(9)  | 164.6(3) |
| Cu(1)-C(13)   | 2.427(4)   | C(8)-N(1)-C(9)    | 118.1(4) |
| Cu(2)-C(12)   | 2.314(4)   | C(8)-N(1)-C(10)   | 118.2(4) |
| Cu(2)-C(13)   | 2.350(4)   | C(9)-N(1)-C(10)   | 114.9(4) |
| Cu(2)-C(21)   | 2.187(5)   | C(18)-N(2)-C(19)  | 119.7(3) |
| Cu(2)-C(23)   | 2.311(4)   | C(18)-N(2)-C(20)  | 119.6(3) |
| Cu(3)-C(22)   | 2.190(5)   | C(19)-N(2)-C(20)  | 117.2(3) |
| Cu(3)-C(23)   | 2.227(4)   | C(28)-N(3)-C(29)  | 118.9(4) |
| C(8)-N(1)     | 1.370(5)   | C(28)-N(3)-C(30)  | 118.5(4) |
| C(18)-N(2)    | 1.354(5)   | C(29)-N(3)-C(30)  | 118.5(5) |
| C(28)-N(3)    | 1.359(5)   |                   |          |

radii (2.56 Å<sup>66</sup>, see Table 4) and shorter than the sum of the van der Waals radii (2.80 Å for Cu-Cu<sup>67</sup>, see Table 4), which suggests attractive metallophilic interactions between the Cu centers.<sup>4,5</sup> The Cu—Cu edges are bridged by the metalloligand Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>, with Cu-Mo distances ranging from 2.627(1) Å to 2.667(2) Å, in good agreement with the values typically reported for this bond in literature (the Cambridge Crystallographic Structural Database mean value reported in March 2006 for Cu-Mo is 2.735 Å). The Mo(1)-Cu(1)-Mo(2), Mo(2)-Cu(2)-Mo(3) and Mo(3)-Cu(3)-Mo(1) angles of 175.50(2)°, 173.41(2)° and 176.86(2), respectively, confer to each Cu an almost linear coordination environment with respect to its neighbouring Mo centers. The molybdenum triangle Mo(1)Mo(2)Mo(3) is almost equilateral (Mo(1)-Mo(2) = 5.275(1) Å, Mo(2)-Mo(3) = 5.311(3) Å, Mo(1)-Mo(3) = 5.281(1) Å). Each copper atom is situated in the midpoint of a Mo-Mo segment. Accordingly, the Cu(1)Cu(2)Cu(3) copper triangle is inscribed within the molybdenum triangle, which confers to this Cu<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub> raft-like cluster a triangular metal core of frequency 2 ( $\nu_2$  triangle, Figure 1c).



**Figure 1c.** Representations of the metal core of **7**

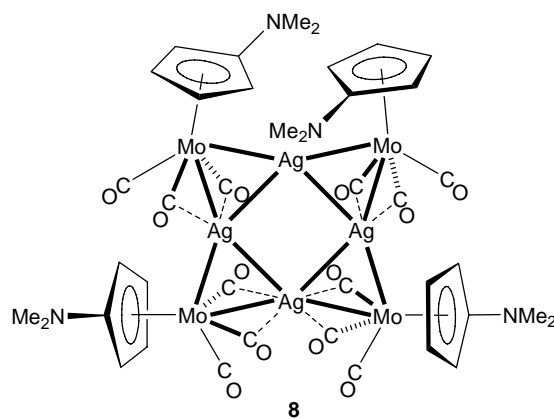
The carbonyls coordination around Mo(2) and Mo(3) is similar, since these metal centers are connected to two semi-doubly bridging and to one semi-triply bridging carbonyls. However, the orientation of the whole bridging metalloligands  $\mu$ -[Mo(2)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] and  $\mu$ -[Mo(3)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] with respect to the copper triangle is different. The  $\mu$ -[Mo(3)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] fragment bridges the Cu(2)-Cu(3) edge in a symmetrical fashion, and the metal-metal bonds Mo(3)-Cu(2) and Mo(3)-Cu(3) are situated inside the cone defined by the three carbonyls. The environment of Mo(3) is therefore best described as a three legged piano stool, whose legs are defined by the carbon atoms of these three carbonyls. In the fragment  $\mu$ -[Mo(2)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>], bridging Cu(1) and Cu(2), the Cu(1)-Mo(2) bond lies inside the Mo(CO)<sub>3</sub> cone whereas the Cu(1)-Mo(2) bond is situated slightly outside



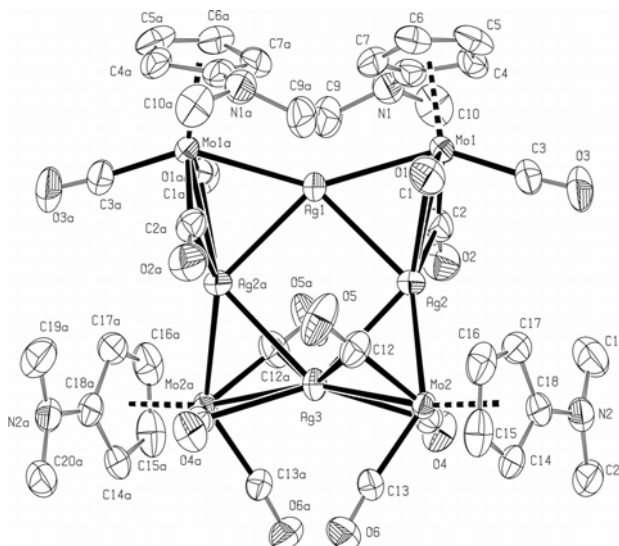
of this cone. The environment around Mo(2) could therefore be described as having an intermediate geometry between a three and a four legged piano stool. Mo(1) is connected to one terminal and to two semi-doubly bridging carbonyls and its environment is better described as a four legged piano stool, whose legs are defined by the carbon atoms of these three carbonyls and Cu(3). The Cu(1) and Cu(2) atoms are connected to one semi-triply bridging and to three semi-doubly bridging carbonyls, whereas Cu(3) is only connected to one semi-doubly and to one semi-triply bridging carbonyls. The bonding mode of the bridging carbonyls in the Mo(1)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub> fragment differs from that in the other Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub> metalloligands. This prevents a higher molecular symmetry to be attained, and avoids two proximate semi-triply bridging carbonyls to be located on the same side with respect to the copper triangle. This alternative arrangement would induce some repulsion between their oxygen atoms. The distances between the copper centers and the semi-bridging carbonyls range from 2.187(5) to 2.427(4) Å.

## 1.2. Silver-Molybdenum

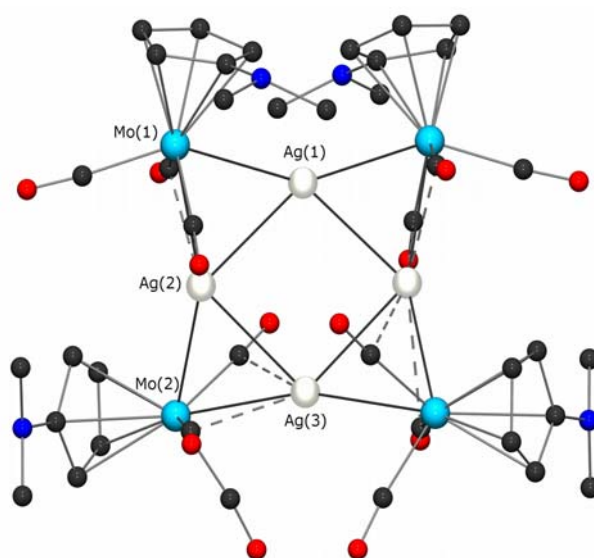
In the same conditions used for the synthesis of **7**, reaction of Li·5·2DME with AgBF<sub>4</sub> yielded the pale yellow cluster [Ag<sub>4</sub>{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] (**8**), characterized by X-ray diffraction.



Views of the crystal structure of **8** are shown in Figures 2a and 2b and the main distances and angles are given in Table 2.

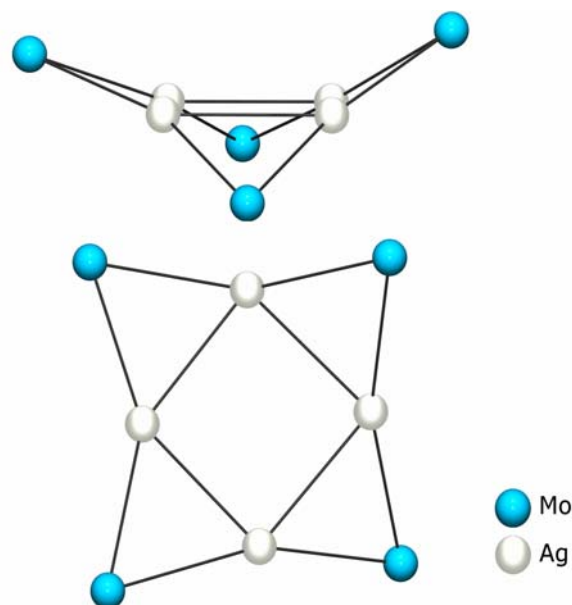


**Figure 2a.** ORTEP view of the structure **8** with the atom-numbering scheme. Thermal ellipsoids enclose 50% of the electron density.



**Figure 2b.** View of the structure **8**

Cluster **8** possesses a  $C_2$  symmetry axis passing through the atoms Ag(1) and Ag(3). The central unit of the Ag<sub>4</sub>Mo<sub>4</sub> metal core forms a silver square, every Ag-Ag edge being bridged by a  $\mu$ -[Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] fragment in such a way that the inner Ag<sub>4</sub> square is inscribed within a distorted Mo<sub>4</sub> square ( $v_2$  square, Figure 2c). The molybdenum atoms are not coplanar with the inner silver square, since a slight tetrahedral distortion leads opposite molybdenum atoms to be located on the same side of the Ag<sub>4</sub> plane (Figure 2c).



**Figure 2c.** Representations of the metal core of **8**

The short Ag(1)-Ag(2) and Ag(2)-Ag(3) distances of 2.8287(7) Å and 2.9088(7) Å, are close to the sum of the atomic radii (2.89 Å<sup>66</sup>, see Table 4) and much shorter than the sum of the van der Waals radii (3.44 Å for Ag-Ag<sup>67</sup>, see Table 4), which indicates attractive metallophilic interactions between the  $d^{10}$  Ag centers.<sup>4</sup> The Ag-Mo distances range from 2.7994(8) to 2.8805(6) Å and are in good agreement with the literature values for this bond (Cambridge CSD mean value reported in March 2006 is 2.957 Å for Ag-Mo). The Ag centers are not colinear with their molybdenum neighbours, as evidenced by the angles Mo(1)-Ag(2)-Mo(2), Mo(1)-Ag(1)-Mo(1a) and Mo(2)-Ag(3)-Mo(2a) of 157.55(3), 149.81(4)° and 163.05(4)°, respectively. These inward bendings of the Mo-Ag-Mo chain sequences are consistent with attractive metallophilic Ag—Ag interactions.<sup>4</sup> Each molybdenum center is connected to one terminal and two semi-doubly bridging carbonyls (Table 2). The bonding mode of the bridging carbonyls differs from one silver atom to the other. Whereas, Ag(1) is not connected to any semi-bridging carbonyl, Ag(2) is connected to two and Ag(3) to four semi-doubly bridging carbonyls. This confers to each Ag(1), Ag(2) and Ag(3) center a unique electronic environment. The distances between the Ag(2) or Ag(3) centers and the carbon atoms of the semi-bridging carbonyls (average values of 2.534(7) Å) may not reflect strong electronic interactions.

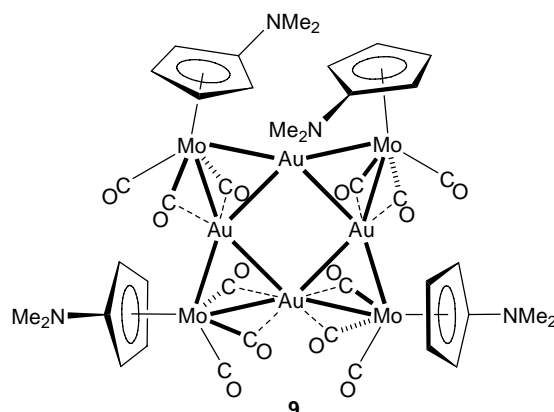
**Table 2.** Selected interatomic distances (Å) and angles (deg.) for clusters **8** and **9**

|             | Distances (Å) |           | Angles (deg)      |            |             |
|-------------|---------------|-----------|-------------------|------------|-------------|
|             | M = Ag        | M = Au    |                   | M = Ag     | M = Au      |
| M(1)-M(2)   | 2.8287(7)     | 2.7598(5) | M(1)-M(2)-M(3)    | 86.80(2)   | 87.874(18)  |
| M(2)-M(3)   | 2.9088(7)     | 2.8248(5) | M(2)-M(3)-M(2a)   | 91.51(3)   | 90.74(2)    |
| M(1)-Mo(1)  | 2.8805(6)     | 2.8437(7) | M(2)-M(1)-M(2a)   | 94.89(3)   | 93.51(2)    |
| M(2)-Mo(1)  | 2.8539(8)     | 2.8140(8) | Mo(1)-M(1)-Mo(1a) | 149.81(4)  | 149.88(3)   |
| M(2)-Mo(2)  | 2.7994(8)     | 2.7753(8) | Mo(1)-M(2)-Mo(2)  | 157.55(3)  | 155.196(19) |
| M(3)-Mo(2)  | 2.8555(5)     | 2.8114(7) | Mo(1)-M(1)-M(2)   | 59.976(16) | 60.267(17)  |
| C(8)-N(1)   | 1.355(9)      | 1.361(9)  | Mo(1)-M(2)-M(1)   | 60.912(18) | 61.345(17)  |
| C(18)-N(2)  | 1.360(9)      | 1.373(7)  | Mo(2)-M(2)-M(3)   | 59.996(17) | 60.262(18)  |
| Mo(1)-C(1)  | 2.001(8)      | 2.016(7)  | Mo(2)-M(3)-M(2)   | 58.100(16) | 58.996(16)  |
| Mo(1)-C(2)  | 1.994(8)      | 2.017(7)  | Mo(1)-C(1)-O(1)   | 169.9(6)   | 171.2(6)    |
| Mo(1)-C(3)  | 1.958(7)      | 1.965(7)  | Mo(1)-C(2)-O(2)   | 168.5(6)   | 167.4(6)    |
| Mo(2)-C(11) | 2.015(7)      | 2.038(6)  | Mo(1)-C(3)-O(3)   | 175.7(7)   | 176.3(6)    |
| Mo(2)-C(12) | 1.992(7)      | 2.008(7)  | Mo(2)-C(11)-O(4)  | 171.5(5)   | 172.2(5)    |
| Mo(2)-C(13) | 1.963(7)      | 1.972(7)  | Mo(2)-C(12)-O(5)  | 169.4(6)   | 169.6(6)    |
| C(1)-O(1)   | 1.159(8)      | 1.147(7)  | Mo(2)-C(13)-O(6)  | 172.6(7)   | 174.4(6)    |
| C(2)-O(2)   | 1.160(8)      | 1.142(7)  | C(8)-N(1)-C(9)    | 117.5(6)   | 117.6(5)    |
| C(3)-O(3)   | 1.143(9)      | 1.131(7)  | C(8)-N(1)-C(10)   | 117.4(6)   | 116.3(6)    |
| C(11)-O(4)  | 1.143(7)      | 1.135(7)  | C(9)-N(1)-C(10)   | 116.6(7)   | 116.4(6)    |
| C(12)-O(5)  | 1.143(8)      | 1.144(8)  | C(18)-N(2)-C(19)  | 118.6(7)   | 117.3(6)    |
| C(13)-O(6)  | 1.155(8)      | 1.143(8)  | C(18)-N(2)-C(20)  | 118.0(6)   | 117.7(5)    |
| M(2)-C(1)   | 2.529(7)      | 2.564(6)  | C(19)-N(2)-C(20)  | 114.7(7)   | 115.6(6)    |
| M(2)-C(2)   | 2.445(7)      | 2.413(6)  |                   |            |             |
| M(3)-C(11)  | 2.587(6)      | 2.593(6)  |                   |            |             |
| M(3)-C(12)  | 2.575(7)      | 2.566(7)  |                   |            |             |

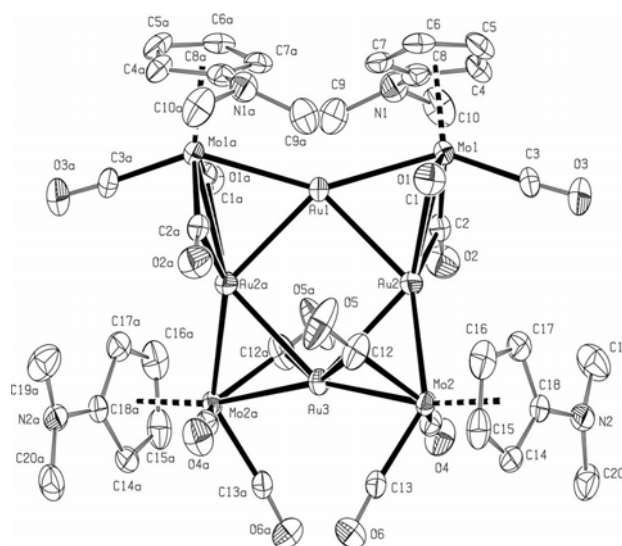
### 1.3. Gold-Molybdenum

Inspired by the results obtained with the cationic silver(I) complex  $\text{AgBF}_4$  and the copper(I) complex  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$ , we reacted **Li-5-2DME** with the anionic gold(I) complex  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{AuBr}_2]$  in toluene at  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , in a 1:1 ratio. This led instantaneously to

the formation of the temperature-sensitive red compound (**9**) which was characterized by X-ray diffraction.



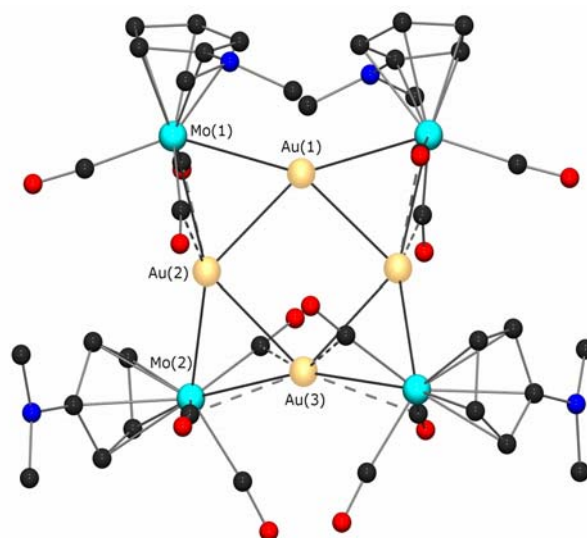
Cluster **9** is isostructural to **8**, with gold(I) replacing silver(I) in the central square. Views of the crystal structure of **9** are shown in Figures 3a and 3b and the main distances and angles are given in Table 2.



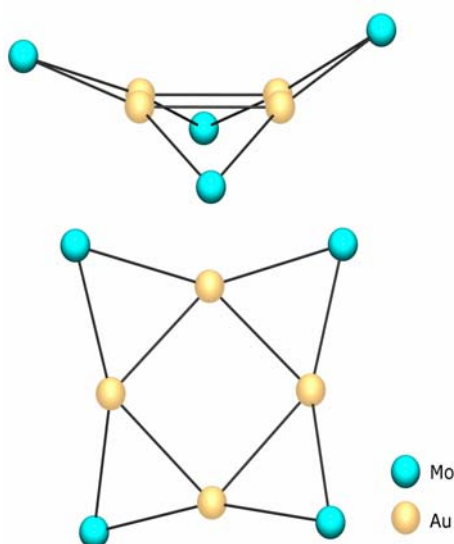
**Figure 3a.** ORTEP view of the structure **9** with the atom-numbering scheme. Thermal ellipsoids enclose 50% of the electron density.

The Au(1)-Au(2) and Au(2)-Au(3) distances of 2.7597(5) Å and 2.8248(5) Å are close to the sum of the atomic radii (2.884 Å<sup>66</sup>, see Table 4) and much shorter than the sum of the van der Waals radii (3.32 Å for Au-Au<sup>67</sup>, see Table 4). This suggests significant attractive aurophilic interactions between the  $d^{10}$  centers.<sup>4,68,69</sup>

The Au-Mo distances are in the range 2.7753(8) - 2.8437(7) Å, being in agreement with the literature values reported for this bond (Cambridge CSD mean value reported in March 2006 for Au-Mo is 2.827 Å).



**Figure 3b.** View of the structure **9**



**Figure 3c.** Representations of the metal core of **9**

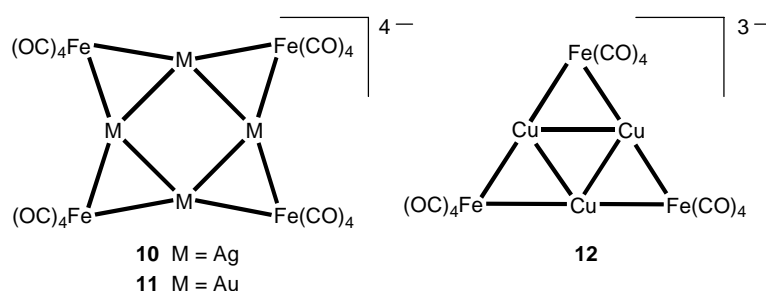
The angles Mo(1)-Au(2)-Mo(2), Mo(1)-Au(1)-Mo(1a) and Mo(2)-Au(3)-Mo(2a) of 155.20(2), 149.88(3) and 162.07(3) $^\circ$ , respectively, indicate that the gold centers and their molybdenum neighbours do not form a linear chain. These inward bendings of the Mo-Au-Mo units are again consistent with the attractive aurophilic interactions within the central square. The average distances between Au(2) and Au(3) and the carbon atoms of the semi-bridging carbonyls of 2.534(6) Å appear too long to represent significant bonding interactions. Two representations of the metal core are shown in Figure 3c.

**Table 3.** Crystallographic Data, Data Collection Parameters, and Refinement Results

|  | <b>9</b>   | <b>10</b>  | <b>11·1.5CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>  |
|--|--|--|--|
| formula  | C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> Ag <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> | C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> Au <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> | C <sub>40.50</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> |
| Fw (g·mol <sup>-1</sup> )                      | 1584.00  | 1940.39  | 1193.21  |
| cryst system                                   | monoclinic   | monoclinic   | triclinic  |
| space group                                    | C2/c   | C2/c   | P-1  |
| <i>a</i> (Å)                                   | 12.0140(3)   | 11.941(2)  | 12.396(2)  |
| <i>b</i> (Å)                                   | 22.4770(7)   | 22.609(5)  | 12.963(2)  |
| <i>c</i> (Å)                                   | 17.0020(5)   | 16.995(4)  | 15.408(4)  |
| α (deg)  | 90.00  | 90.00  | 80.38(6)   |
| β (deg)  | 97.0680(16)  | 97.402(10)   | 79.19(7)   |
| γ (deg)  | 90.00  | 90.00  | 61.456(11)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                     | 4556.3(2)  | 4550.0(17)   | 2127.8(7)  |
| <i>Z</i>                                       | 4  | 4  | 2  |
| crystal size (mm)                              | 0.10x0.10x0.08   | 0.10x0.10x0.09   | 0.1x0.1x0.08   |
| colour   | yellow   | Red  | yellow   |
| <i>D</i> <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> ) | 2.309  | 2.833  | 1.862  |
| μ (mm <sup>-1</sup> )                          | 2.809  | 13.974   | 2.386  |
| <i>T</i> (K)                                   | 173(2)   | 173(2)   | 173(2)   |
| <i>F</i> (000)                                 | 3040   | 3552   | 1182   |
| θ limits (deg)                                 | 2.39/30.02   | 2.17/30.02   | 2.15/30.05   |
| no. of independent data                        | 6641   | 6617   | 12447  |
| no. of data ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))       | 4227   | 4388   | 8433   |
| no. of parameters                              | 290  | 290  | 509  |
| <i>R</i> <sub>1</sub>                          | 0.0611   | 0.0396   | 0.0472   |
| <i>wR</i> <sub>2</sub>                         | 0.1206   | 0.0843   | 0.1041   |
| GOF  | 1.022  | 1.002  | 1.029  |
| max/min res. dens. (e·Å <sup>-3</sup> )        | 1.724/-1.273   | 1.500/-1.795   | 1.327/-0.861   |

## 2. Squares vs triangles

Complexes **7**, **8** and **9** are the first heterodimetallic clusters with such metal core geometries containing group 6 and group 11 transition metal centers and displaying  $d^{10}-d^{10}$  interactions. To the best of our knowledge, only one example of gold square, two of silver square, and one of copper square whose edges are bridged by a metalloligand have been reported. Longoni and coworkers have characterized the tetraanionic clusters  $[\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}]_4[\text{Ag}_4\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]$  (**10**)<sup>31</sup> and  $[\text{NEt}_4]_4[\text{Au}_4\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]$  (**11**)<sup>32</sup> in which every Ag-Ag or Au-Au edge is bridged by a  $\mu$ - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  metalloligand. In addition, Doyle and coworkers have characterized the homologous triangular, trianionic  $\text{Fe}_3\text{Cu}_3$  cluster  $[\text{NEt}_4]_3[\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]$  (**12**),<sup>22</sup> which provides a very interesting parallel with **7**, **8** and **9**.



Indeed, for the  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  and the  $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3$  bridging metalloligands, it is observed that a given  $d^{10}$  ion leads to the same metal core geometries, a square (or rectangle) for silver(I) and gold(I), and a triangle for copper(I). However, if the  $d^{10}-d^{10}$  distances in the copper triangles are very similar (Cu-Cu average values of 2.602 Å for  $\text{Cu}_3\text{Fe}_3$ <sup>22</sup> and 2.617 Å for  $\text{Cu}_3\text{Mo}_3$ , see Table 2), their values differ for the squares (Ag-Ag average values of 3.149 Å for  $\text{Cu}_3\text{Mo}_3$ , see Table 2), their values differ for the squares (Ag-Ag average values of 3.149 Å for  $\text{Ag}_4\text{Fe}_4$  and 2.869 Å for  $\text{Ag}_4\text{Mo}_4$ ; Au-Au average values of 2.903 Å and 3.167 Å for  $\text{Au}_4\text{Fe}_4$  (one square and one rectangle in the unit cell) and 2.793 Å for  $\text{Au}_4\text{Mo}_4$ ). These distances are shorter in the  $\text{Ag}_4\text{Mo}_4$  and  $\text{Au}_4\text{Mo}_4$  cases and could be consistent with stronger  $d^{10}-d^{10}$  interactions. The second silver square found in the literature was obtained by Klüfers with  $\mu$ - $[\text{Co}(\text{CO})_4]$  metalloligands bridging the edges of the Ag central square. However, neither the corresponding  $\text{Au}_4\text{Co}_4$  square cluster nor the homologous  $\text{Cu}_3\text{Co}_3$  triangular cluster were isolated by analogous reactions but the square  $\text{Cu}_4\text{Co}_4$  similar to the  $\text{Ag}_4\text{Co}_4$  cluster.

The average  $d^{10}-d^{10}$  distances in **7-9**, the different radii (atomic,<sup>66</sup> covalent<sup>70,71</sup> and van der Waals<sup>67</sup>) for each metal, and the M-M distances in the bulk metals are reported in Table 4 for comparison.



**Table 4.** Covalent, atomic and van der Waals radii and experimental M-M distances (in Å)

|  | M = Cu | M = Ag | M = Au |
|--|--------|--------|--------|
| Experimental M-M average values  | 2.617  | 2.869  | 2.793  |
| 2 x covalent radius<br>(two-co-ordinated univalent M) <sup>70,71</sup> | 2.26   | 2.66   | 2.50   |
| 2 x covalent radius<br>(four-co-ordinated univalent M) <sup>71</sup>   | 2.58   | 2.92   | 2.74   |
| 2 x atomic radius <sup>66</sup>  | 2.56   | 2.88   | 2.88   |
| 2 x van der Waals radius <sup>67</sup>                                 | 2.80   | 3.44   | 3.32   |

Noteworthy, the average M-M distances in **7-9** are closer to the sum of the covalent radii for four-co-ordinated Cu(I), Ag(I) and Au(I) centers (values estimated by Schmidbauer)<sup>71</sup> than to the sum of the covalent radii for two-co-ordinated univalent group 11 centers.<sup>70,71</sup> This could therefore suggest that the environment around each  $d^{10}$  center is closer to a four coordinated environment than to a two-co-ordinate one. Indeed, the sum of the covalent radii is 2.58 Å, 2.92 Å and 2.74 Å for four-co-ordinate Cu(I), Ag(I) and Au(I), respectively, 2.26 Å, 2.66 Å and 2.50 Å for two-co-ordinate Cu(I), Ag(I) and Au(I), respectively and the Cu-Cu in **7**, Ag-Ag in **8** and Au-Au in **9** average distances are 2.617 Å, 2.869 Å and 2.793 Å, respectively. These  $d^{10}$ — $d^{10}$  distances are also close to the M-M values in the bulk metals, and to the atomic radii of the Group 11 elements.

Theoretical calculations are performed to understand the formation of these clusters and the influence of the  $d^{10}$ — $d^{10}$  interactions in the obtained geometries. The formation of the squares in the case of Ag and Au could be caused by diagonal Ag—Ag or Au—Au interactions, respectively. Unfortunately, the calculation are not yet completed and the results cannot be presented in this document. They will obviously be detailed in further publications.

## Conclusion

A new family of heterometallic clusters has been obtained with the formulation  $[M-Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3]_n$  (M = Cu, Ag, Au). They were obtained by reaction between the molybdate  $[Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3]^-$  and the cationic copper(I) complex  $[Cu(NCMe)_4](BF_4)$ , the cationic silver(I)  $[AgBF_4]$  and the anionic gold(I)  $[N(n-Bu)_4][AuBr_2]$

complexes, respectively. In these compounds every  $d^{10}-d^{10}$  edge is bridged by a  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]$  metalloligand. In the case of Cu, the metal core is a copper triangle whose edges are bridged by Mo atoms. For Ag and Au, the metal core is a Ag or Au square whose edge are bridged by Mo atoms. The  $d^{10}$  centers are naked in these clusters, no ligand being in their coordination sphere except the bridging carbonyls which is not very usual for Cu, Ag and Au, especially for Au complexes. These are the first examples of heterometallic clusters with such geometries involving group 6 and group 11 transition metals. Interestingly, the nature of their geometries is very similar to that of related  $[\text{M-Fe}(\text{CO})_4]_n$  clusters obtained by Doyle and coworkers and Longoni and coworkers. In these clusters,  $d^{10}-d^{10}$  interactions are clearly evidenced by the short distances between these  $d^{10}$  centers and by comparison of these distances with those in other compounds.

Theoretical calculations are performed on these systems to understand the obtention of these surprising geometries, the role of the  $d^{10}-d^{10}$  interactions in these structures and the stability of these systems.

### ***Experimental section***

**General Procedures.** Reactions were carried out under an atmosphere of nitrogen by means of conventional Schlenk techniques. Solvents were dried according to standard procedures. Elemental analyses were performed by the “Service de Microanalyses”, Université Louis Pasteur, Strasbourg. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 instrument ( $^1\text{H}$ , 300 MHz;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , 75.47 MHz). Chemical shifts (in ppm) were measured at ambient temperature and are referenced to TMS. Assignments are based on APT and DEPT spectra and  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC experiments. IR spectra were recorded in the region 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  on a FT-IR IFS66 Bruker spectrometer.

$\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]\cdot 2\text{DME}$  ( $\text{Li}\cdot 7\cdot 2\text{DME}$ ) was synthesized according to literature procedure.<sup>62</sup>

### **Synthesis of $[\text{Cu}_3\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_3]$ (7)**

Solid  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$  (0.103 g, 0.33 mmol) was added to a suspension of  $\text{Li}\cdot 5\cdot 2\text{DME}$  (0.156 g, 0.33 mmol) in toluene at  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . The temperature was raised to reach room temperature in 1 h and stirred for 2 h, the resulting suspension was filtered and the solution

was concentrated under reduced pressure. Precipitation with pentane afforded pale yellow **7** which was washed with pentane (3x10 ml) (0.123 g, 36%). Yellow crystals of  $7 \cdot 1.5C_7H_8$  were obtained from a toluene/pentane mixture. Anal. Calcd. for  $C_{30}H_{30}Cu_3Mo_3N_3O_9$ : C, 34.15; H, 2.87; N, 3.98. Found: C, 33.41; H, 2.52; N, 4.31. IR(KBr) :  $\nu(CO) = 1957w, 1860s\ br, 1812s\ br\ cm^{-1}$ .  $^1H\ NMR(C_6D_6)$  : AA'XX' spin system,  $\delta$  4.70 and 4.24 (pseudo triplets, 12H, Cp), 2.19 (s, 18H,  $N(CH_3)_2$ ).  $^{13}C\ NMR(C_6D_6)$ : 224.3 (CO), 82.9 (Cp), 67.0 (Cp), 39.6 ( $N(CH_3)_2$ ).  $C_{ipso}$  was not observed.

### Synthesis of $[Ag_4\{Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3\}_4]$ (**8**)

Solid  $AgBF_4$  (0.115 g, 0.59 mmol) was added to a suspension of  $Li \cdot 5 \cdot 2DME$  (0.28 g, 0.59 mmol) in toluene at  $-20\ ^\circ C$  in the dark. The temperature was raised to reach room temperature in 1 h, the solution was filtered and the solution was concentrated under reduced pressure. Precipitation with pentane afforded pale yellow **8** which was filtered and washed with pentane (3x10 ml) (0.074 g, 32 %). Pale yellow, light sensitive crystals of **8** were obtained from toluene/pentane.

Anal. Calcd. for  $C_{40}H_{40}Ag_4Mo_4N_4O_{12}$ : C, 30.33; H, 2.55; N, 3.54. Found: C, 30.54; H, 2.62; N, 3.92. IR(KBr):  $\nu(CO) = 1931s, 1881s, 1850s\ sh\ cm^{-1}$ . IR( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO) = 1934s, 1885s, 1854s\ cm^{-1}$ .  $^1H\ NMR(C_6D_6)$  : AA'XX' spin system,  $\delta$  4.85 and 4.70 (pseudo triplets, 16H, Cp), 2.25 (s, 24H,  $N(CH_3)_2$ ).  $^{13}C\ NMR(C_6D_6)$ : 80.2 (Cp), 67.3 (Cp), 39.9 ( $N(CH_3)_2$ ),  $C_{ipso}$  was not observed.

### Synthesis of $[Au_4\{Mo(\eta^5-C_5H_4NMe_2)(CO)_3\}_4]$ (**9**)

Solid  $(n\text{-}Bu_4)[AuBr_2]$  (0.128 g, 0.21 mmol) was added to a suspension of  $Li \cdot 5 \cdot 2DME$  (0.102 g, 0.21 mmol) in toluene at  $-40\ ^\circ C$ . After stirring for 15 min, the red solution was filtered and the solution was concentrated under reduced pressure. Precipitation with cold pentane afforded red **9** which was filtrated and washed with cold pentane. **9** is very sensitive toward temperature in the solid state and in solution and decomposes within a few minutes at room temperature which prevented the collection of NMR data and elemental analysis. Red crystals of **9** were obtained by  $-30\ ^\circ C$  from toluene/pentane. IR(THF):  $\nu(CO) = 1929s\ br, 1825s\ br\ cm^{-1}$ . IR(KBr):  $\nu(CO) = 1928s, 1899s, 1873s\ br\ cm^{-1}$ .

**Crystal Structure Determinations.** The data collections were performed on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ , phi scan). The relevant data are summarized in Table 3. The cell parameters were determined from reflexions taken from one set of 10 frames ( $1.0^\circ$  steps in phi angle), each at 20 s exposure. The structures were solved using direct methods (SHELXS97) and refined against  $F^2$  using the SHELXL97 software. The absorption was corrected empirically (with Sortav) for the area detector data. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic parameters. The hydrogen atoms were included in their calculated positions and refined with a riding model in SHELXL97.

## References

- (1) Coffey, C. E.; Lewis, J.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1741.
- (2) Salter, I. D. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon, 1995; Vol. 10, p 255.
- (3) Chetcuti, M. J. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon, 1995; Vol. 10, p 23.
- (4) Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- (5) Carvajal, M. A.; Alvarez, S.; Novoa, J. J. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2117.
- (6) Hackett, P.; Manning, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1606.
- (7) Chini, P.; Martinengo, S.; Longoni, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, 105, 203.
- (8) Fuchs, R.; Klüfers, P. *Z. Naturforsch. b* **1991**, 46, 507.
- (9) Brunner, H.; Hollman, A.; Nuber, B.; Zabel, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 633, 1.
- (10) Connelly, N. G.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Woodley, P. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2003.
- (11) Connelly, N. G.; Lucy, A. R.; Payne, J. D.; Galas, A. M. R.; Geiger, W. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1879.
- (12) Connelly, N. G.; Lucy, A. R.; Galas, A. M. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 43.
- (13) Sykes, A.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8252.
- (14) Einstein, F. W. B.; Jones, R. H.; Zhang, X.; Sutton, D. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1832.
- (15) Sykes, A. G.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4449.
- (16) Fornies, J.; Navarro, R.; Tomas, M.; Urriolabeitia, E. P. *Organometallics* **1993**, 12, 940.
- (17) Falvello, L. R.; Fornies, J.; Martin, A.; Sicilia, V.; Villarroja, P. *Organometallics* **2002**, 21, 4604.
- (18) Braunstein, P.; Schubert, U.; Burgard, M. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4057.
- (19) Braunstein, P.; Dehand, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, C24.
- (20) Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 366.
- (21) Du, S.; Kautz, J. A.; McGrath, T. D.; Stone, F. G. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6563.
- (22) Doyle, G.; Eriksen, K. A.; Van Engen, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 445.

- (23) Lemmen, T. H.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 262.
- (24) Calderazzo, F.; Pampaloni, G.; Englert, U.; Strähle, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 471.
- (25) Calderazzo, F.; Pampaloni, G.; Englert, U.; Strähle, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 45.
- (26) Leach, P. A.; Geib, S. J.; Cooper, N. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 4367.
- (27) Bachechi, F.; Ott, J.; Venanzi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1760.
- (28) Antinolo, A.; Burdett, J. K.; Chaudret, B.; Eisenstein, O.; Fajardo, M.; Jalon, F.; Lahoz, F.; Lopez, J. A.; Otero, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 17.
- (29) Klüfers, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 307.
- (30) Klüfers, P. *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 143.
- (31) Albano, V. G.; Azzaroni, F.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Monari, M.; Mulley, S.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5320.
- (32) Albano, V. G.; Calderoni, F.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Monari, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 433.
- (33) Albano, V. G.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Monari, M.; Paselli, A.; Zacchini, S. *Organometallics* **1998**, *17*, 4438.
- (34) Albano, V. G.; Castellari, C.; Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Monari, M.; Zacchini, S. *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 75.
- (35) Huang, Q.; Wu, X.; Wang, Q.; Sheng, T.; Lu, J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 893.
- (36) Lang, J.-P.; Tatsumi, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1364.
- (37) Lang, J.-P.; Tatsumi, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 332.
- (38) Ernst, R. D.; Marks, T. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2098.
- (39) Longoni, G.; Manassero, M.; Sansoni, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7973.
- (40) Freeman, M. J.; Miles, A. D.; Murray, M.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A. *Polyhedron* **1984**, *3*, 1093.
- (41) Adams, R. D.; Arafa, I.; Chen, G.; Lii, J.-C.; Wang, J.-G. *Organometallics* **1990**, *9*, 2350.
- (42) Adams, R. D.; Captain, B.; Fu, W.; Hall, M. B.; Manson, J.; Smith, M. D.; Webster, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5253.
- (43) Ernst, R. D.; Marks, T. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2090.
- (44) Gäde, W.; Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 803.
- (45) Masciocchi, N.; Cairati, P.; Ragaini, F.; Sironi, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 4499.

- (46) Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z.; Mak, T. C. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5928.
- (47) Stromnova, T. A.; Busygina, I. N.; Katser, S. B.; Antsyshkina, A. S.; Porai-Koshits, M. A.; Moiseev, I. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 114.
- (48) Elliott, G. P.; Howard, J. A. K.; Mise, T.; Nunn, C. M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2189.
- (49) Whoolery, A. J.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6683.
- (50) Beswick, M. A.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Ramirez de Arellano, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 291.
- (51) Beswick, M. A.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Ramirez de Arellano, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2227.
- (52) Albano, V. G.; Grossi, L.; Longoni, G.; Monari, M.; Mulley, S.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5708.
- (53) Zhang, J.; Dahl, L. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1269.
- (54) Pethe, J.; Maichle-Mossmer, C.; Strähle, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1413.
- (55) Wilford, J. B.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 8.
- (56) Lindsell, W. E.; McCullough, K. J.; Plancq, S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 275.
- (57) Carlton, L.; Lindsell, W. E.; McCullough, K. J.; Preston, P. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1693.
- (58) Doyle, G.; Eriksen, K. A.; Van Engen, D. *Organometallics* **1985**, *4*, 2201.
- (59) Edelmann, F.; Toefke, S.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 87.
- (60) Fischer, P. J.; Krohn, K. M.; Mwenda, E. T.; Young, V. G., Jr. *Organometallics* **2005**, *24*, 1776.
- (61) Strunin, B. N.; Grandberg, K. I.; Andrianov, V. G.; Setkina, V. N.; Perevalova, E. G.; Struchkov, Y. T.; Kursanov, D. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, *281*, 599.
- (62) Auvray, N.; Basu-Baul, T.; Braunstein, P.; Croizat, P.; Englert, U.; Herberich, G. E.; Welter, R. *Dalton Trans.* **2006**, in press.
- (63) Braunstein, P.; Cura, E.; Herberich, G. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1754.
- (64) Brumas-Soula, B.; Dahan, F.; Poilblanc, R. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1067.
- (65) Benito, M.; Rossell, O.; Seco, M.; Segales, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 245.
- (66) Hollemann; Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; De Gruyter, W.: Berlin, 1985.
- (67) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- (68) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 4412.
- (69) Pyykko, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3573.

(70) Bayler, A.; Schier, A.; Bowmaker, G. A.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.

(71) Tripathi, U. M.; Bauer, A.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2865.



# Chapitre 4

---

---

Synthèse et Autoassemblage sur Surfaces d'Or de Complexes  
Hétérométalliques Fonctionnalisés. Etudes des Couches par  
Spectrométrie Photoélectronique X.

---

---

### Résumé du Chapitre 4

Les nouveaux complexes hétérométalliques  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3\}_2(\text{CNT-Bu})_2]$  et  $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3\}_2(\text{NCPh})_2]$  ainsi que le complexe  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{Cl}]$  ont été préparés à partir du nouveau métallate  $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]\cdot 2\text{DME}$ . Les trois premiers sont analogues aux complexes connus  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2(\text{CNT-Bu})_2]$  et  $\text{trans-}[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2(\text{NCPh})_2]$  auxquels on a fonctionnalisé les ligands cyclopentadiényles à l'aide de groupements thioether, afin de les greffer sur des surfaces d'or par formation de liaisons fortes entre le groupement soufré et l'or. Pour ce faire, deux approches ont été mises en œuvre pour engendrer des monocouches et rendre possible l'accrochage du cluster sur la surface. La première a consisté à déposer le cluster par spin coating sur une surface d'or. La seconde a été l'immersion dans une solution de cluster d'une surface d'or. Ces couches ont ensuite été analysées par STM (Scanning Tunneling Microscopy), par ellipsometrie et par spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Pour les couches obtenues par le procédé de spin coating, le cluster n'est pas accroché à la surface, mais simplement déposé. En revanche, pour les cas d'immersion, on constate par XPS un réel accrochage du cluster sur la surface.

**Abstract of Chapter 4**

The new heterometallic complexes  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ , *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3\}_2(\text{CNt-Bu})_2]$  and *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3\}_2(\text{NCPH})_2]$  and the mononuclear complex  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{Cl}]$  have been prepared from the new metallate  $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]\cdot 2\text{DME}$ . The first three complexes are analogous to the known complexes  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ , *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2(\text{CNt-Bu})_2]$  and *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2(\text{NCPH})_2]$ , whose cyclopentadienyl ligands have been functionalized by dialkylsulfide groups. The aim of the project is to anchor these compounds on gold surfaces, by reaction between the sulfur groups of the clusters and the gold surface. Therefore, two approaches have been performed to create monolayers and allow the anchoring of the cluster on the surface. The first process consisted of depositing the cluster by spin coating on the gold surface. The second was the immersion of a gold surface into a cluster solution. The resulting deposits were analysed by STM (Scanning Tunneling Microscopy), ellipsometry and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). For the layers obtained by spin coating, it was found that the cluster is not attached to the surface, but only deposited on it. However, for the immersion cases, the anchoring of the clusters was clearly evidenced by XPS.

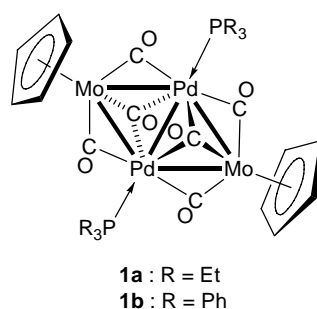
## Introduction

The formation of thin films with desirable properties can result from the self assembly of single molecules into highly ordered monolayers. The stability of these systems often depends from the strength of the interactions between the deposited molecule or adsorbate and the surface. Recently, a large number of systems of this type has been developed by self assembly of sulfur adsorbates on gold surfaces, mostly involving organic molecules.<sup>1-4</sup> The self assembly of organometallic compounds is rarer and could allow new applications, in the fields of nanoelectronics, molecular sensors or catalysis.<sup>5-12</sup> It is well established in the literature that thiols,<sup>1,4,13</sup> disulfides,<sup>1,14-25</sup> thioethers,<sup>1,26-41</sup> dithiocarbamates<sup>8,42</sup>, thiocarbinates,<sup>43</sup> thioureas,<sup>44</sup> xanthates,<sup>45</sup> thiophenes,<sup>10</sup> and more recently, thiocyanates<sup>46,47</sup> can interact with gold covered surfaces and lead to highly ordered monolayers. The reactivity of these sulfur containing groups depends on their nature, the thiol groups being the most reactive. Different procedures have been described to generate self assembled monolayers (SAM's).<sup>1,4</sup> Among them, the most common protocol for preparing SAMs on gold is immersion of a freshly prepared or clean substrate into a dilute solution of the sulfur-containing substrate.<sup>1</sup> We will focus our study on this immersion method, and additionally try another method, the spin coating of the sulfur-containing species onto the gold surface. We will allow us to make a comparison between these methods and see that the rapid spin coating process does not allow an efficient attachment of the sulfur-containing species onto the surface, contrary to the immersion procedure.

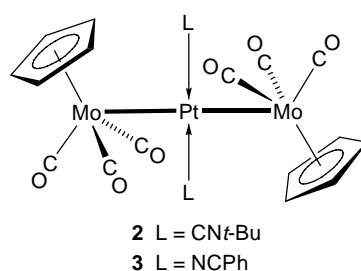
The synthesis and study of organometallic mixed-metal complexes and clusters has been largely developed over the last 30 years and these compounds have been sometimes used as “single source precursors” in material sciences.<sup>48,49</sup> For instance, our laboratory has been involved in a collaborative project for the formation of thin films from Fe-Mo-S molecular precursors having different intermetallic ratios.<sup>50</sup> The anchoring by physisorption of such precursors onto mesoporous matrices (MCM 41, SBA 15...) or the formation of thin films by vaporisation methods (chemical vapor deposition CVD) does not require the presence of functional groups in the complex able to interact with the substrate. However, functionalization of the complex is a way to secure their fixation or chemisorption on a surface or a matrix, and the interactions generated by the chemical reaction between the complex and the substrate stabilizes the whole structure.

The planar cluster  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2]$  (**1**) (**1a**: R = Et, **1b**: Ph), synthesized in our laboratory almost thirty years ago,<sup>51</sup> has been used as single source

precursor to generate Pd-Mo carbonylation catalysts supported on different matrices (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>52-56</sup> and its Mo<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> analog led to highly efficient olefin hydrogenation heterogeneous catalysts.<sup>57</sup>



We set out in this work to functionalize the cluster **1a** and the two linear chain complexes *trans*-[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] (**2**)<sup>58</sup> and *trans*-[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(NCPH)<sub>2</sub>] (**3**)<sup>59</sup> with a thioether group, in order to generate dimetallic monolayers on gold surfaces by self assembly and to analyze the obtained systems by XPS.



Since the synthesis of such clusters requires different reaction steps, the use of a dialkylsulfide (or thioether) instead of a too reactive thiol, to functionalize the cyclopentadienyl group appeared to be a necessary choice. We will first describe the synthesis of thioether functionalized complexes and clusters, describe the deposition processes and analyze by different methods available (ellipsometry, scanning tunneling microscopy and XPS), the thickness, the topography and the composition of the obtained monolayers.

## Results and discussion

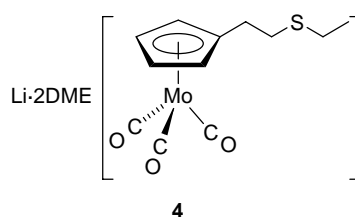
### 1. Synthesis and characterisation of the dimetallic complexes

The aim of the synthetic work was to functionalize **1a**, **2** and **3** with a dialkylsulfide pendant function. The recurrent building block in these three compounds is the Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub> fragment. It appeared a good strategy to first functionalize the cyclopentadienyl ring of this fragment and synthesize the new metalate Li[Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>] $\cdot$ 2DME

(4). The syntheses of the desired clusters were performed by reactions between **4** and palladium(I) or platinum(II) complexes.

### 1.1. Preparation of the thioether-functionalized tricarbonylmolybdate [Li(Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2DME] (**4**)

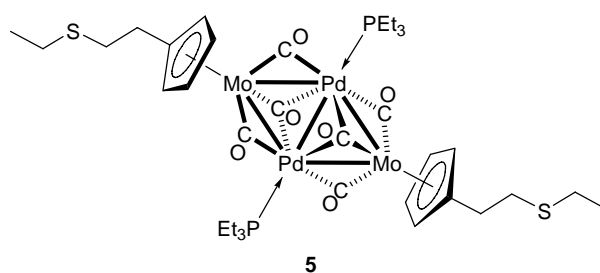
The new complex **4** was prepared by reaction of the anion Li(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), whose synthesis is described in the literature,<sup>60</sup> with [Mo(CO)<sub>6</sub>] in refluxing DME, using a procedure similar to that for complex Na[Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]·2DME.<sup>61</sup>



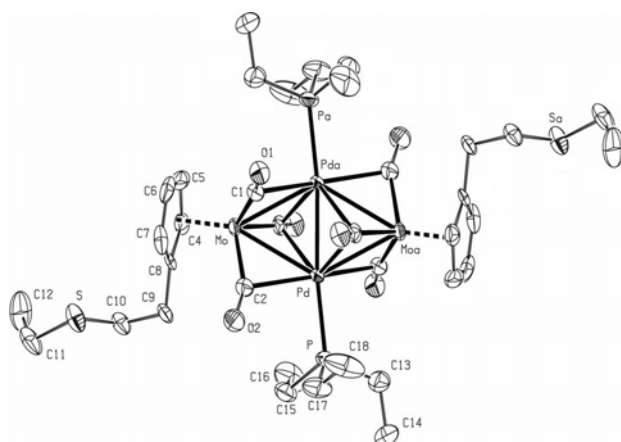
Complex **4** was obtained in 91% yield and characterized by <sup>1</sup>H NMR and infra-red spectroscopy ( $\nu(\text{CO}) = 1899, 1793 \text{ and } 1732 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 1.2. Palladium-Molybdenum cluster [Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**)

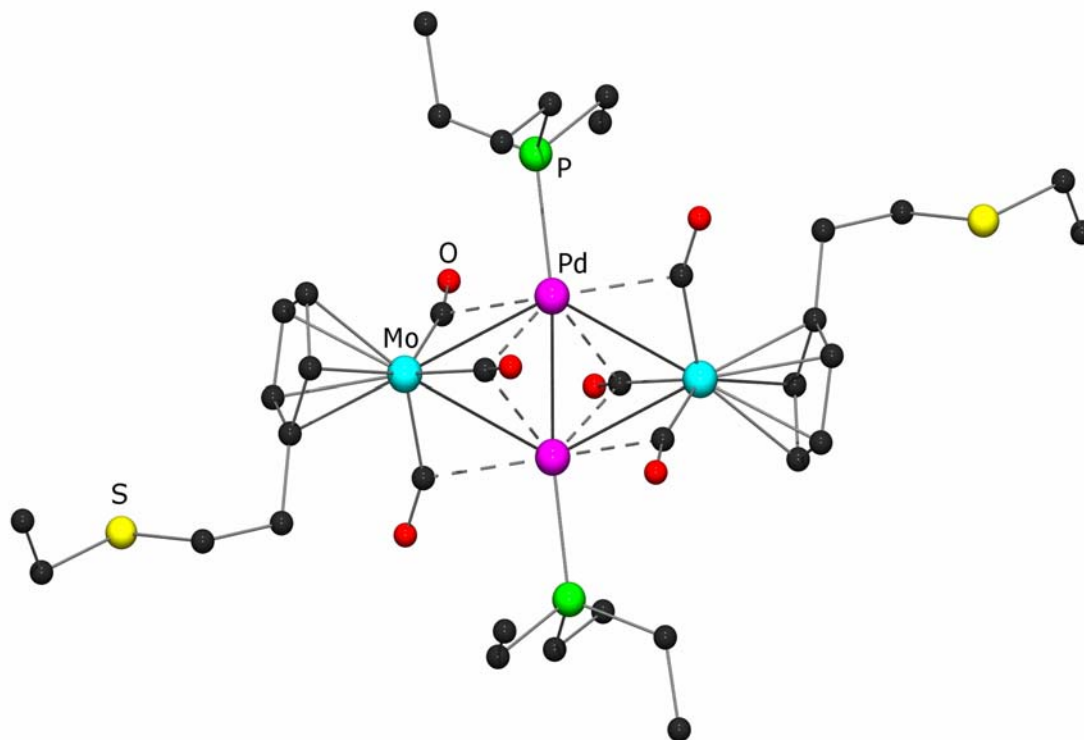
Complex **4** was reacted with [Pd<sub>2</sub>(NCMe)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and 2 equiv PEt<sub>3</sub> in THF at -78 °C. After chromatography on a silica column, the violet cluster **5** was obtained and characterized by X-ray diffraction. It was shown to adopt a planar, triangulated centrosymmetric structure analogous to that of cluster **1**.<sup>51</sup>



Views of the crystal structure **5** are shown in Figures 1a and 1b with the main distances and angles. The Pd-Mo distances are almost equal (Pd-Mo 2.860(2) Å and Pd'-Mo 2.8059(16) Å) and longer than the Pd-Pd' distance (Pd-Pd' 2.598(2) Å). These distances are similar to those observed in analogous Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> clusters.<sup>51,62,63</sup>

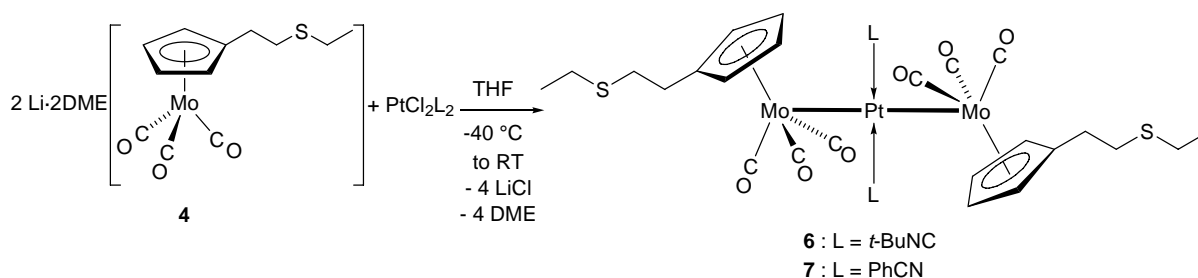


**Figure 1a.** ORTEP view of the structure **5** with the atom-numbering scheme. Thermal ellipsoids enclose 50% of the electron density. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Pd-Pd' 2.598(2), Pd'-Mo 2.8059(16), Pd-Mo 2.860(2), Pd-P 2.319(3), Pd'-C(1) 2.409(9), Pd-C(2) 2.348(9), Pd'-C(3) 2.317(9), Pd-C(3) 2.515(9), Mo-C(1) 1.983(9), Mo-C(2) 1.973(9), Mo-C(3) 2.030(9), C(1)-O(1) 1.159(10), C(2)-O(2) 1.166(11), C(3)-O(3) 1.169(10); Pd-Pd'-Mo 63.78(5), Mo-Pd-Mo' 125.43(5), Pd'-Pd-Mo 61.65(5), Pd-Mo-Pd' 54.57(5), Pd'-Pd-P 173.29(7), Mo-C(1)-O(1) 166.9(7), Mo-C(2)-O(2) 155.2(8), Mo-C(3)-O(3) 159.4(7), Pd'-C(1)-O(1) 114.1(6), Pd-C(2)-O(2) 122.4(7), Pd'-C(3)-O(3) 116.6(3), Pd-C(3)-O(3) 119.8(6).

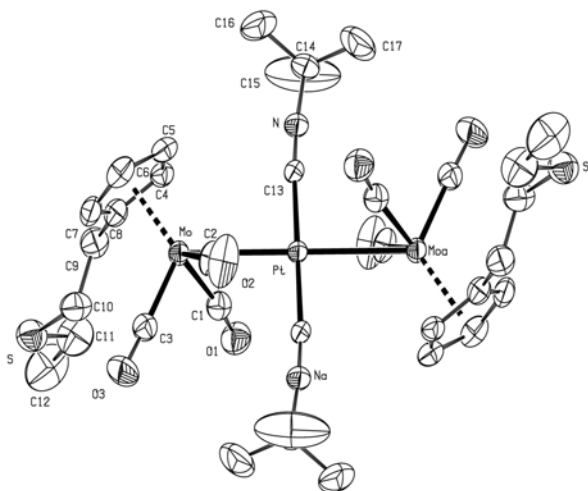


**Figure 1b.** View of the structure **5**

1.3. Platinum-Molybdenum complexes  $trans$ -[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] (**6**) and  $trans$ -[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] (**7**)

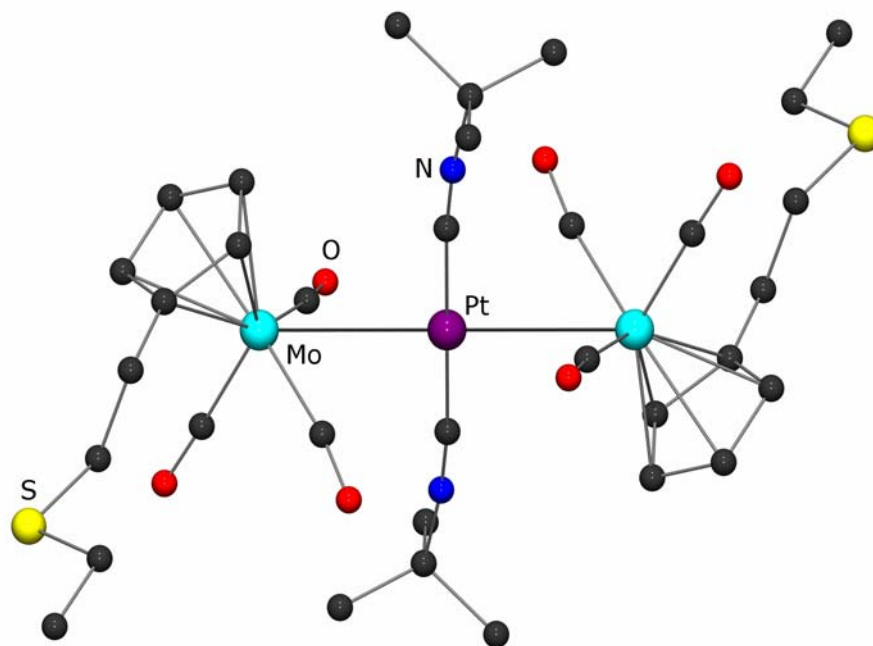


The procedure is analogous to that used for the preparation of the complexes  $trans$ -[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>]<sup>58</sup> and  $trans$ -[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>]<sup>59</sup> containing the  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ligand. Addition of  $trans$ -[PtCl<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] or  $trans$ -[PtCl<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] into a THF solution of **4** afforded the orange complexes **6** and **7**, respectively, which were characterized by X-ray diffraction. Views of the crystal structures **6** and **7** are shown in Figures 2a and 2b and in Figures 3a and 3b, respectively, with the main distances and angles. The geometries of both molecules are very similar, with the platinum atom lying on an inversion center.

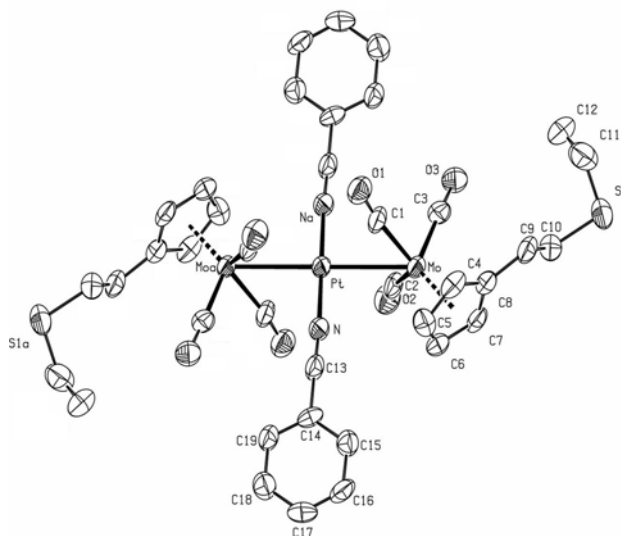


**Figure 2a.** ORTEP view of the structure **6** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids enclose 50% of the electron density. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Pt-Mo 2.8888(5), Pt-C(13) 1.964(5), Mo-C(1) 1.963(5), Mo-C(2) 1.979(6), Mo-C(3) 1.930(5), C(1)-O(1) 1.171(6), C(2)-O(2) 1.151(6), C(3)-O(3) 1.166(6); Mo-C(1)-O(1) 170.8(4), Mo-C(2)-O(2) 172.7(5), Mo-C(3)-O(3) 177.8(5), Mo-Pt-C(13) 87.23(14), Mo-Pt-C(13)' 92.77(14), Pt-Mo-C(1) 62.42(2), C(1)-Mo-C(3) 82.4(2), C(3)-Mo-C(2) 82.2(2), C(2)-Mo-Pt 64.55(15), C(2)-Mo-C(1) 110.3(2).

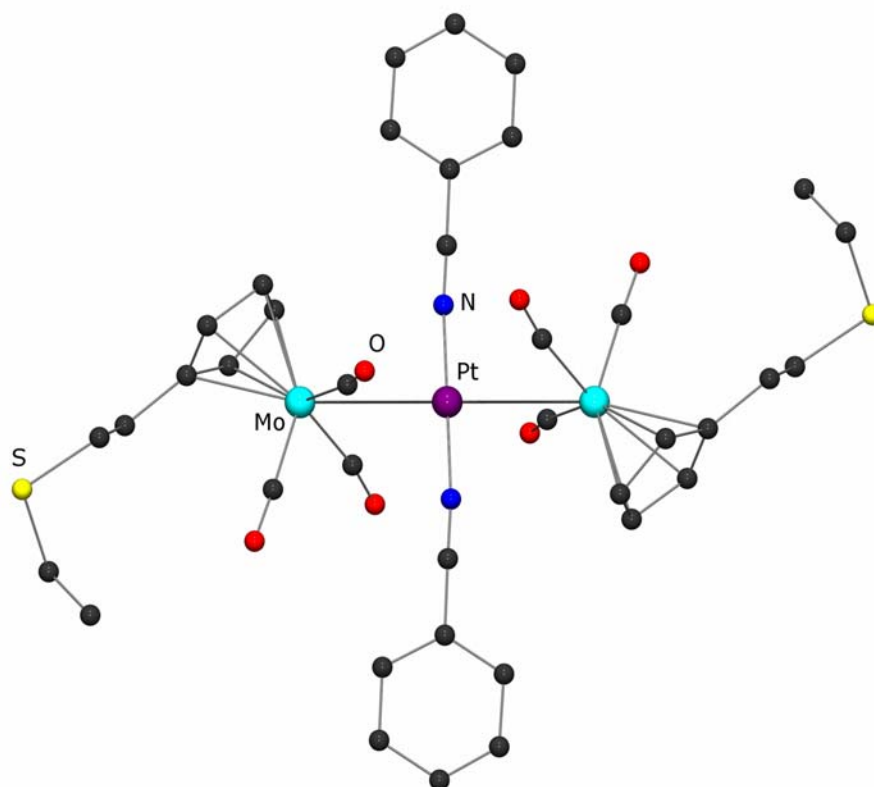




**Figure 2b.** View of the structure 6



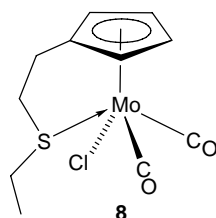
**Figure 3a.** ORTEP view of the structure 7 with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids enclose 50% of the electron density. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Pt-Mo 2.8794(10), Pt-N(1) 1.938(10), Mo-C(1) 1.968(14), Mo-C(2) 1.958(14), Mo-C(3) 1.937(14), C(1)-O(1) 1.154(15), C(2)-O(2) 1.162(14), C(3)-O(3) 1.158(14); Mo-C(1)-O(1) 170.8(12), Mo-C(2)-O(2) 168.5(11), Mo-C(3)-O(3) 177.6(12), Mo-Pt-N(1)' 92.6(3), Mo-Pt-N(1) 87.4(3), Pt-Mo-C(1) 59.8(4), C(1)-Mo-C(3) 85.6(5), C(3)-Mo-C(2) 82.3(5), C(2)-Mo-Pt 60.1(4).



**Figure 3b.** View of the structure **7**

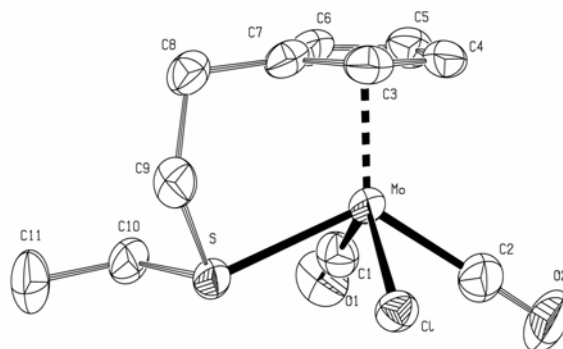
The Mo-Pt distances in the trinuclear metal chain are very similar in both compounds (2.8888(5) Å in **6** and 2.8794(10) Å in **7**). The structures of these complexes are very similar to those of the linear chain complexes *trans*-[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] (*Mo-Pt-Mo*)<sup>64</sup> and *trans*-[Pt{Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>] (*Mo-Pt-Mo*)<sup>64</sup> in which the cyclopentadienyl is functionalized with a dimethylamino group.

From the reaction leading to **7**, the red compound **8** [Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cl] was isolated from the fraction soluble in toluene. An improved synthesis of **8** is presented in the experimental section.

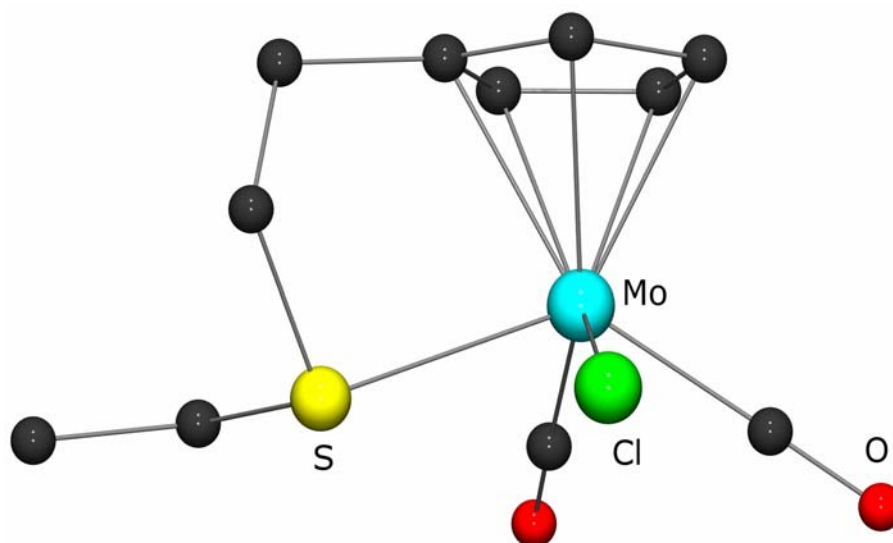


Views of the crystal structure of **8** are shown in Figure 4a and 4b with the main distances and angles. The sulfur in **8** coordinates the molybdenum as a result of substitution of a carbonyl group and the chloride present in the molecule originates from the platinum precursor *trans*-

[PtCl<sub>2</sub>(NCPH)<sub>2</sub>] (no chlorinated solvent was used). The two remaining carbonyls are in a *cis* position and the molybdenum is in a four legged piano stool environment.



**Figure 4a.** ORTEP view of the structure **8** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids enclose 50% of the electron density. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Mo-S 2.5068(14), Mo-C(1) 1.952(5), Mo-C(2) 1.968(6), Mo-Cl 2.5148(13), C(1)-O(1) 1.154(6), C(2)-O(2) 1.161(7); C(1)-Mo-C(2) 76.8(2), C(1)-Mo-S 83.89(16), C(2)-Mo-Cl 79.71(17), S-Mo-Cl 75.80(4).



**Figure 4b.** View of the structure **8**

**Table 1.** Crystallographic Data, Data Collection Parameters, and Refinement Results

|   | <b>5</b>   | <b>6</b>   | <b>7</b>   | <b>8</b>   |
|---|--|--|--|--|
| formula   | C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PtS <sub>2</sub> | C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PtS <sub>2</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClMoO <sub>2</sub> S |
| fw  | 1115.55  | 1027.80  | 1067.78  | 340.66   |
| cryst system  | triclinic  | monoclinic   | triclinic  | monoclinic   |
| space group   | <i>P</i> -1  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   | <i>P</i> -1  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>                   |
| <i>a</i> (Å)  | 8.778(5)   | 10.5750(10)  | 9.0020(9)  | 8.1840(3)  |
| <i>b</i> (Å)  | 11.144(7)  | 11.9970(10)  | 9.9490(8)  | 12.7310(5)   |
| <i>c</i> (Å)  | 12.574(8)  | 15.650(2)  | 11.5220(12)  | 12.9060(6)   |
| $\alpha$ (deg)  | 67.62(5)   | 90.00  | 66.681(4)  | 90.00  |
| $\beta$ (deg)   | 69.77(5)   | 106.89(5)  | 76.310(3)  | 107.7300(15)   |
| $\gamma$ (deg)  | 79.64(5)   | 90.00  | 86.075(4)  | 90.00  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                            | 1065.6(11)   | 1899.8(3)  | 920.34(15)   | 1280.81(9)   |
| <i>Z</i>  | 1  | 2  | 1  | 4  |
| crystal size (mm <sup>3</sup> )                       | 0.13x0.10x0.08   | 0.1x0.1x0.1  | 0.1x0.1x0.1  | 0.1x0.1x0.1  |
| color   | violet   | orange   | orange   | red  |
| <i>D</i> <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )        | 1.738  | 1.797  | 1.927  | 1.767  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                             | 1.619  | 4.476  | 4.624  | 1.377  |
| <i>T</i> (K)  | 173(2)   | 173(2)   | 173(2)   | 173(2)   |
| <i>F</i> (000)  | 558  | 1008   | 520  | 680  |
| $\theta$ limits (deg)                                 | 2.19/27.46   | 2.01/30.03   | 1.98/27.52   | 2.30/29.94   |
| no. of data measured                                  | 4829   | 5550   | 3913   | 3707   |
| no. of data ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))     | 3726   | 3925   | 2479   | 2215   |
| no. of parameters                                     | 226  | 214  | 232  | 145  |
| <i>R</i> <sub><i>I</i></sub>                          | 0.1015   | 0.0365   | 0.0893   | 0.0452   |
| <i>wR</i> <sub>2</sub>                                | 0.1568   | 0.0843   | 0.1318   | 0.1122   |
| GOF   | 1.173  | 0.929  | 1.062  | 0.685  |
| max/min res. dens. (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> ) | 1.336/-1.952   | 1.700/-1.596   | 1.159/-1.108   | 0.696/-0.723   |

## 2. Preparation of the samples and analyses of the resulting layers

All the physical methods-based calculations performed in this part, concerning the surface coverages, the thickness of the films, the ratios between bound and unbound sulfurs and the disposition of the atoms were performed by Frank Müller (Department of Experimental Physics, Universität des Saarlandes, Germany) with physical methods and will not be detailed in the present document.

### 2.1. Spin coatings of **5**

For the preparation of the gold samples, see experimental part.

#### 2.1.1. First spin coating experiment

The gold surface (gold sputtered on highly oriented pyrolytic graphite) was first analysed by ellipsometry and revealed a refraction index of 0.3934 and a thickness of ~48 nm, i.e. the film thickness is equal to infinity for the photoelectron spectroscopies discussed below. In 2 mL of freshly distilled toluene were dissolved 2 mg ( $1.8 \times 10^{-6}$  mol) of **5** (0.90 mM). The violet solution was spin coated at 5450 rpm (rotation per minute). The surface was not washed with toluene after the spin coating experiment. Ellipsometric measurements revealed a thickness of 5 nm and a refraction index of 1.7234 for the obtained layer. STM measurements were performed on this unique sample before the deposition (gold surface, Figure 5a) and after the spin coating process (Fig. 5b). The STM pictures of the sample after the spin coating show the presence of spherical particles of the deposited cluster **5** whose diameters range from 1 to 5 nm (Fig. 5b1) and 2)).

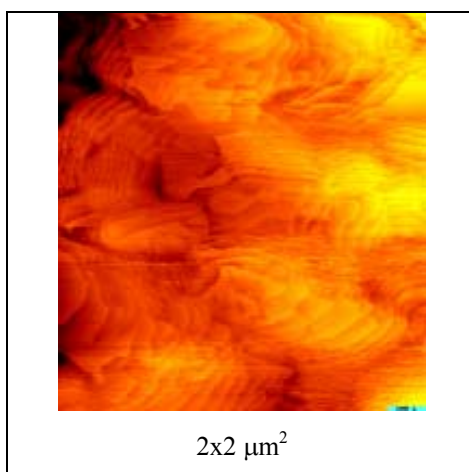


Figure 5a: STM picture of the gold surface before the spin coating

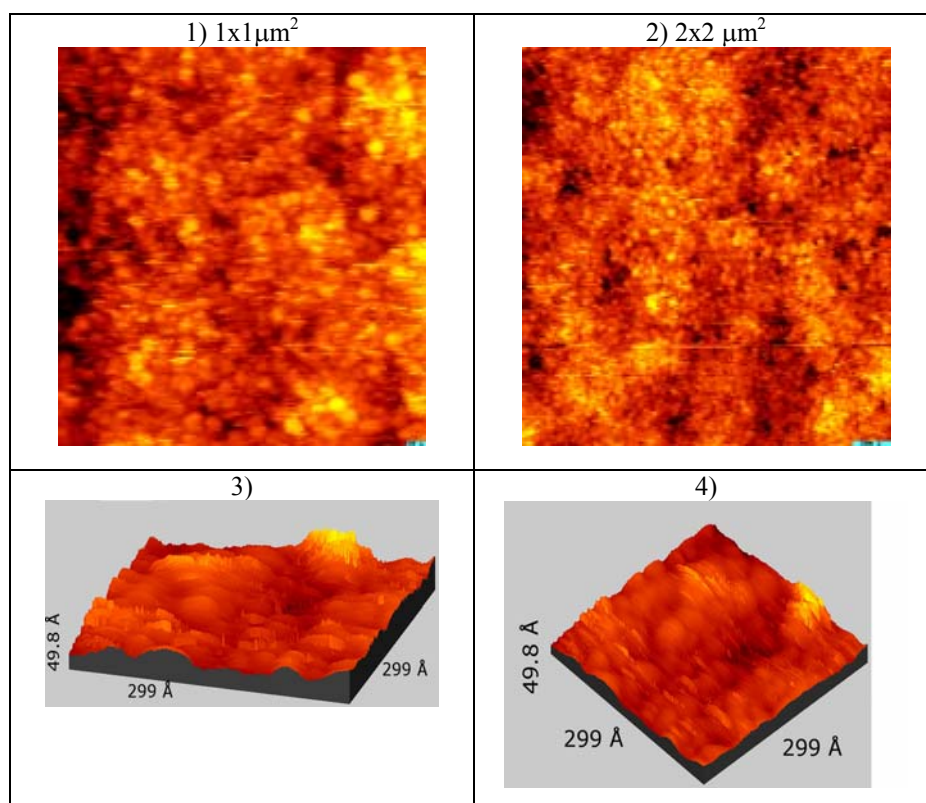
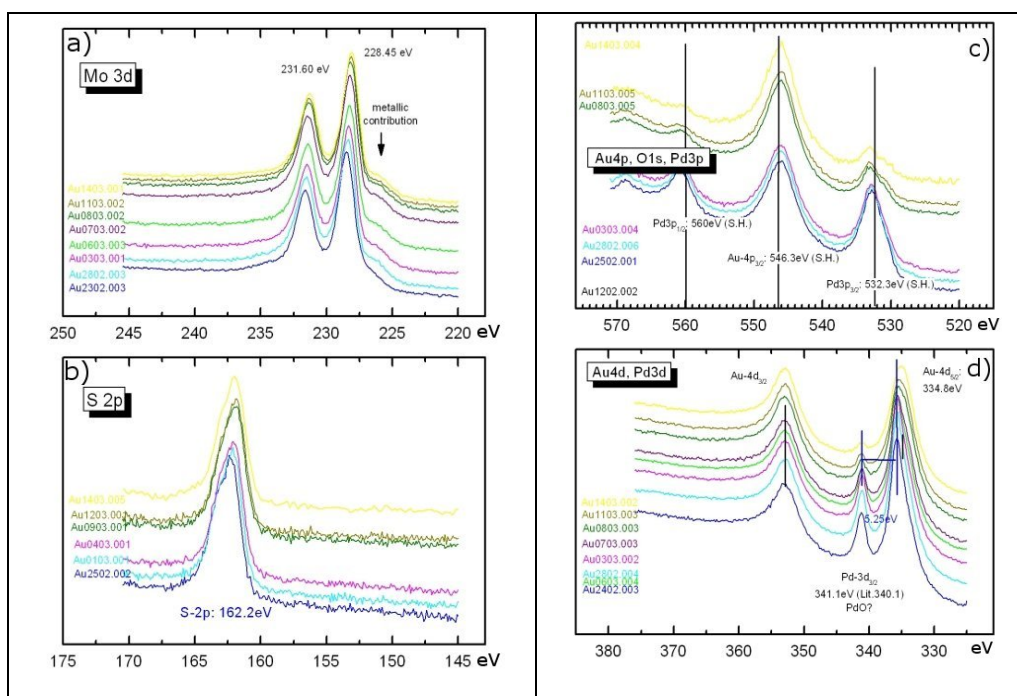


Figure 5b: STM of the spin coated sample 2.1.1

### 2.1.2. Second spin coating experiment

In 1 mL of freshly distilled toluene were dissolved 7 mg ( $6.27 \times 10^{-6}$  mol) of **5** (6.27 mM). The violet solution was spin coated on the gold surface similar to that used in §2.1.1 at 4700 rpm (rotation per minute). The surface was not washed after the spin coating.



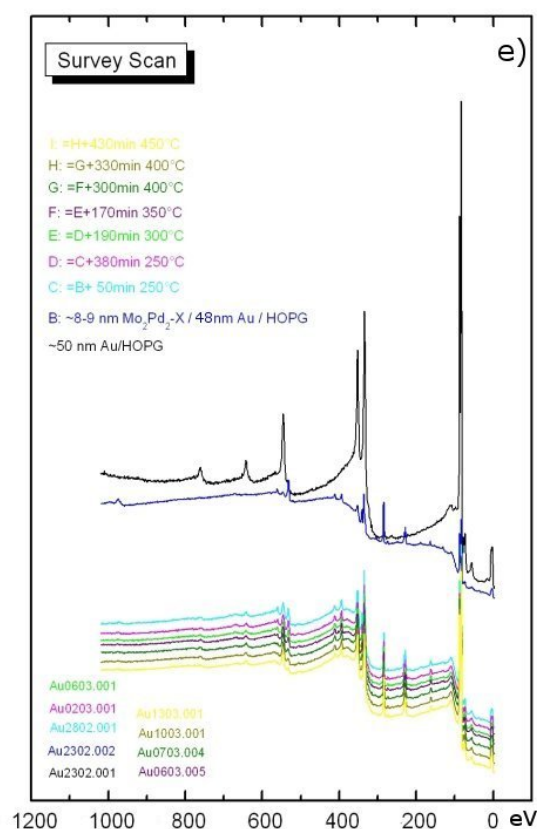


Figure 6: XPS data of the spin coated sample 2.1.2 for 8 nm  $\text{Mo}_2\text{Pd}_2$  clusters on 48nm Au

The XPS data are presented in Figure 6 and the different curves represent the evolution of the spectrum with increasing the temperature (temperature values are reported on the survey spectrum, Fig. 6e). The black curve on the survey scan spectrum represents the gold surface before the spin coating. First of all, all the elements from **5** are present on the surface after the spin coating deposition. When now considering the sulfur (Fig. 6b), the signal corresponding to the binding energy of the  $\text{S}_{2p}$  electrons at 162.2 eV is very narrow and indicates a single environment for the sulfur atoms. At this stage, we suppose that we have only unbound sulfur and this will be confirmed later (see below). It looks as if the cluster is just deposited on the surface but has not reacted with it. The spin coating process seems to be too rapid to allow a reaction between the dialkyl sulfide group and the gold surface. The  $\text{Mo}_{3d}$  signal (Fig. 6a) is very well defined as a doublet and is consistent with a unique environment of the molybdenum atoms on the surface. When the temperature is increased, there is a loss of intensity for the Pd (Fig. 6c and 6d) as well as for the P signal (the latter is not shown in detail, but the decrease of the P intensity can also be extracted from the survey spectra). The other elements present in the starting cluster are not really affected.



### 2.1.3. Third spin coating experiment

In 0.14 mL of freshly distilled toluene was dissolved 1 mg ( $9 \times 10^{-7}$  mol) of **5** (6.40 mM). The violet solution was spin coated at 4700 rpm (rotation per minute) on the gold surface which is different to those used in §2.1.1 and §2.1.2 (gold sputtered on stainless steel).

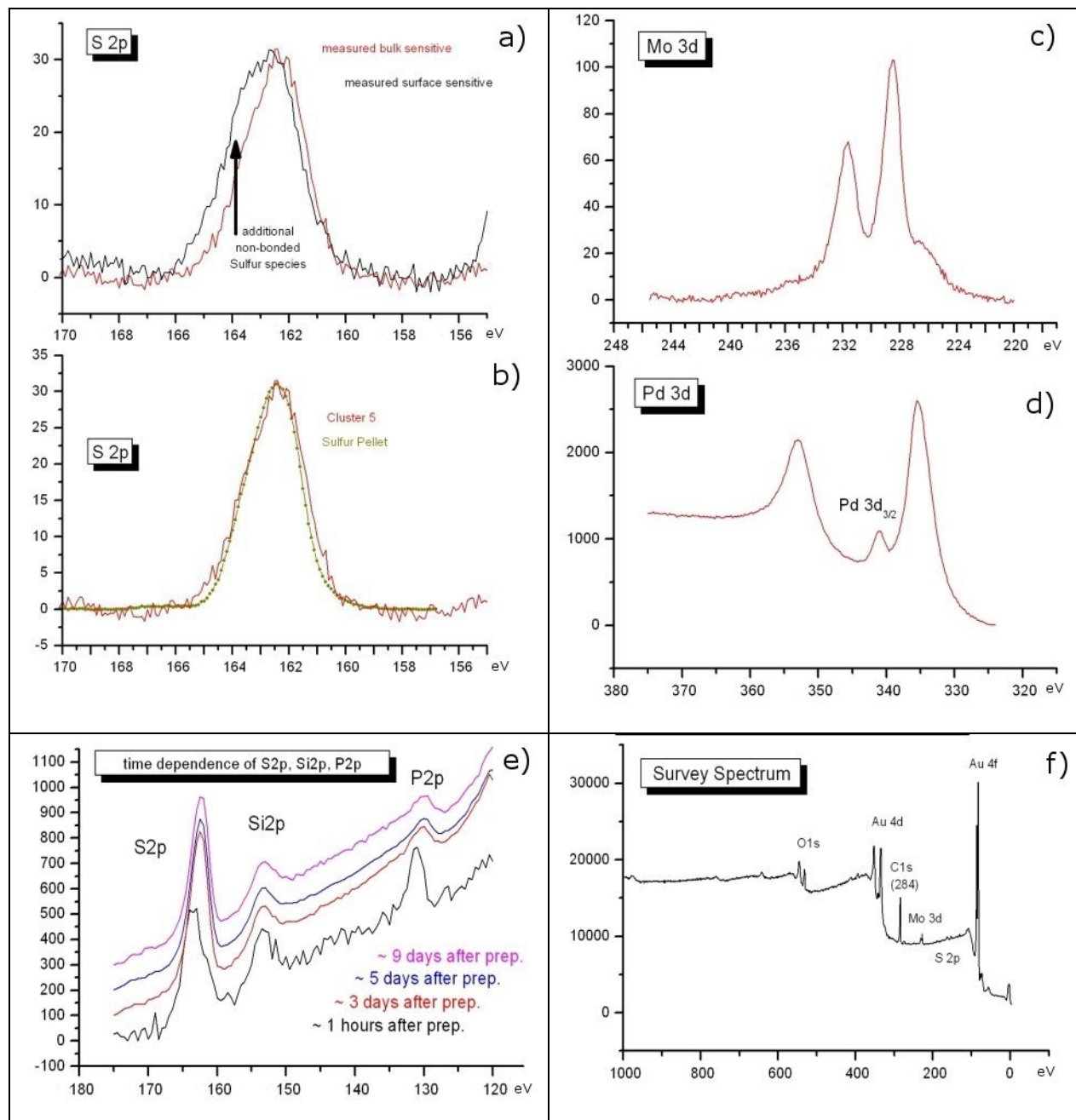


Figure 7: XPS data of the spin coated sample 2.1.2 for 6.5 nm  $\text{Mo}_2\text{Pd}_2$  on 50nm Au

The observations are similar to those made in the previous spin coating experiment (2.1.2). Again, the cluster does not seem to react with the gold surface, it is just deposited on it and the  $\text{S}_{2p}$  electrons binding energies correspond to those of unbound sulfur (see Fig. 7a and 7b)). For comparison, a sulfur pellet (with a single sulfur environment) was measured by XPS and the  $\text{S}_{2p}$  signal is as



broad as the  $S_{2p}$  signal observed here (Fig. 7b), confirming a single environment of the sulfur atoms in our case. For the sulfur pellet, the binding energy of the corresponding  $S_{2p}$  spectrum is shifted arbitrarily in order to show that both  $S_{2p}$  spectra exhibit nearly the same line shape and line width. However, in this case, we observe an additional non-bonded sulfur component at higher binding energies (see Fig. 7a). This component is probably attributed to another component of unbound sulfur, namely at the surface of the layer, because this component is not visible in the  $S_{2p}$  signal of the bulk material. This additional component may be related to the thickness of the film ( $\sim 6$  nm in this case, measured by ellipsometry). Another observation is also made in this case. The intensity of the  $P_{2p}$  signal (Fig. 7e) decreases with respect to the measurement time, which could be related to a decomposition of the cluster by cleavage of the Pd-P bond, perhaps caused by the X-ray beam. The most spectacular  $P_{2p}$  intensity differences are observed between the spectrum recorded after one hour (Fig. 7b, black curve) and the spectrum recorded after 3 days (Fig. 7b, red curve). After three days the  $P_{2p}$  signal is not decreasing anymore. The  $P_{2p}$  signal was not recorded in the previous spin coating experiment and this observation can therefore not be compared with the §2.1.2 case. There is a Si contamination which probably results from the presence of silicon grease in the sample. Contrary to the  $P_{2p}$  signals, the  $S_{2p}$  does not decrease with respect to the time of measurement.

In conclusion, both spin coating experiments give evidence that there is no reaction between the cluster **5** and the gold surface, since the contact time between them is too short to give rise to an Au-S bonding. Nevertheless, these experiments reveal the sulfur electron binding energies and especially the line width of the non attached cluster and these values will provide useful comparisons between bound and unbound sulfur in the other experiments. Another procedure was performed to allow the reaction between the cluster and the surface by increasing the contact time: the immersion of the gold surface into a solution of cluster.

## 2.2. Immersion of gold surfaces into cluster **5** solutions

For all these samples, ellipsometric measurements were performed on the immersed samples. An exact determination of the thickness of the films was not easy to determine. The films in this part are supposed to be about 0.5 nm thickness.

### *2.2.1. First immersion experiment with **5***

In 30 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were dissolved 20 mg ( $1.8 \times 10^{-5}$  mol) of **5** (0.60 mM solution). The film was prepared by immersion of the gold foil into the solution. After 18 h of immersion at room temperature, the sample was taken out of the solution, washed abundantly with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and dried with a nitrogen stream. The surface was kept under nitrogen until the XPS measurement.

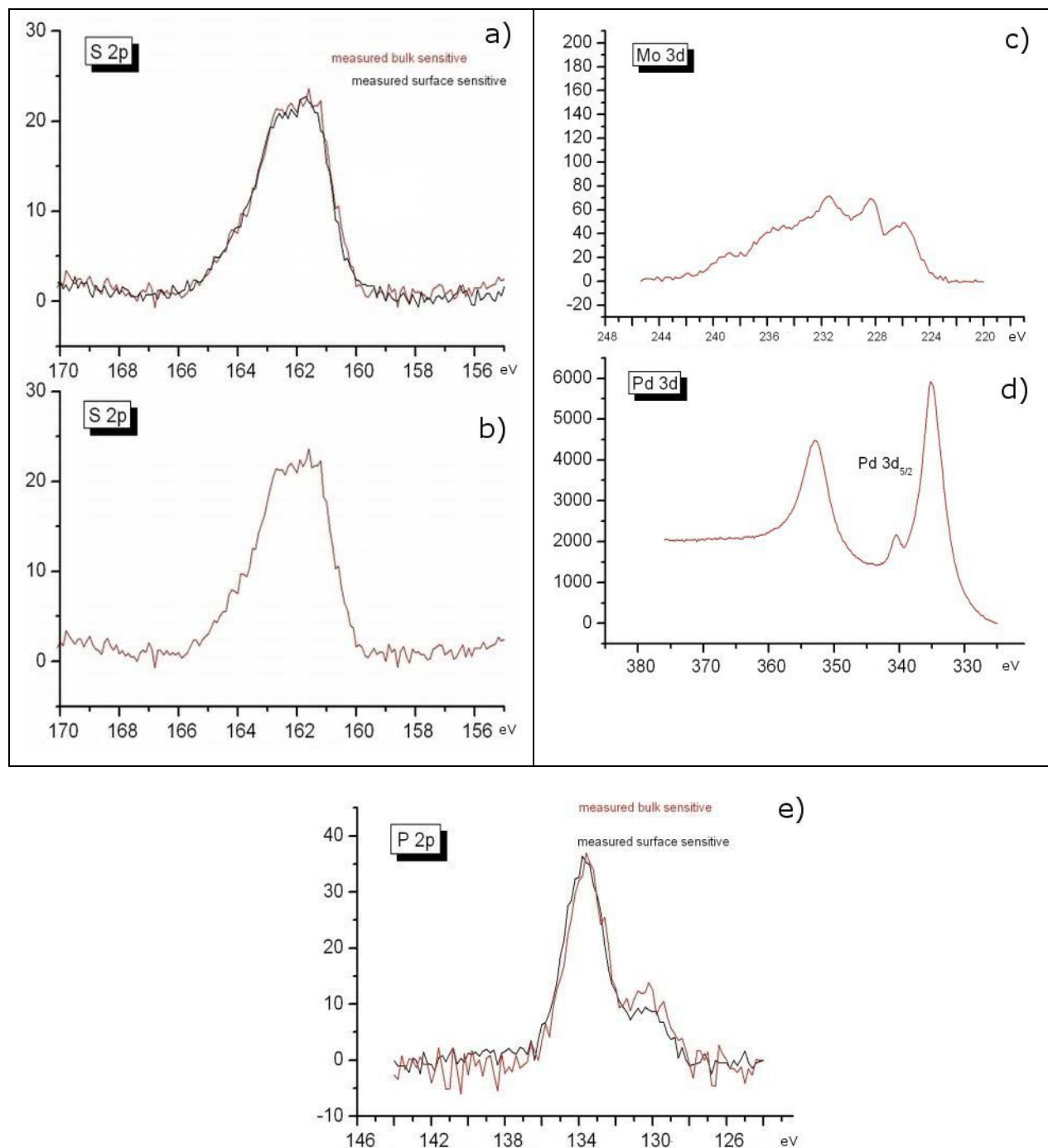


Figure 8: XPS data of the sample 2.2.1

The  $S_{2p}$  line widths (Fig. 8a and b) are very different from those observed in the cases of the spin coated samples and the additional intensities at lower energies reveal the presence of bound sulfur (see Figure 8a and b). The signal is broader than in the case of the spin coating. For thiols and dialkylsulfides, it is well known that adsorption on gold results in a positive shift of about 1.5 eV for the XPS signal of the  $S_{2p}$  electrons.<sup>65</sup> The lower binding energies observed are therefore consistent with bound sulfur atoms on the surface. The immersion time of 18 h seems to be sufficient to allow the reaction between the cluster **5** and the surface. However, the calculated surface coverage by the cluster is around 45% and could perhaps be increased by increasing the immersion time. Unbound sulfur atoms are still observed in this sample but they are fewer when compared with the bound sulfur. The broad  $S_{2p}$  signal results from the superposition of the  $S_{2p}$  signals of bound and unbound signals (Figure 9).

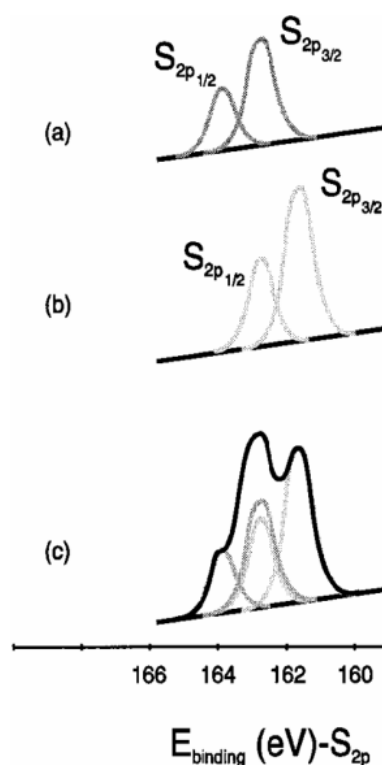


Figure 9: XPS-( $S_{2p}$ ) signal of a monolayer of an adsorbate with multiple attachment point using about 3 of 5 sulfur units. (a) Theoretical XPS-( $S_{2p}$ ) spectrum, unbound sulfur; (b) Theoretical XPS-( $S_{2p}$ ) spectrum, bound sulfur; (c) Resulting XPS-( $S_{2p}$ ) signal from the superposition of (a) and (b).<sup>65</sup>

From the analysis of the bulk and surface sensitive XPS data, it seems that all the sulfur atoms of the sample lie in the same plane, parallel to the gold surface. When the detection angle between the photoelectrons and the surface is changed from  $0^\circ$  (Fig. 8a, red curve: bulk sensitive) to  $75^\circ$  (Fig. 8a, black curve: surface sensitive case), the line shape remains exactly

the same, which indicates that the ratio between bound and unbound sulfur does not vary. This phenomenon is also observed with phosphorus (Fig. 8e). Calculations reveal that the plane containing the sulfur atoms lies between the gold surface and the plane containing the phosphorus atoms. This could indicate a well ordered disposition of the clusters on the surface. We propose in Figure 10 a simplified representation of what could be the assembly of the cluster monolayer. In Figure 10, the value of  $\lambda$  could not be precisely determined.

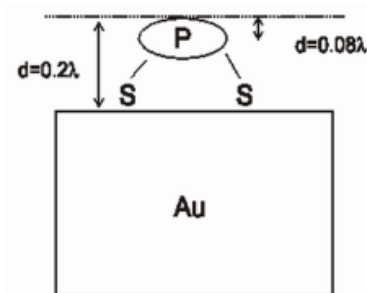


Figure 10. Simplified representation of the supposed cluster position on the surface. The molybdenum signal is very broad and not as well defined as in the spin coating cases (Figure 8c).

### 2.2.2. Second immersion experiment with **5**

In 16 mL of freshly distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were dissolved 23 mg ( $2.06 \times 10^{-5}$  mol) of **5** (1.29 mM solution). The film was prepared by immersion of the gold sample (gold sputtered on stainless steel) into the cluster solution. After 72 h of immersion, the sample was removed from the cluster solution, washed abundantly with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dried with a nitrogen stream and kept under argon until the XPS measurement.

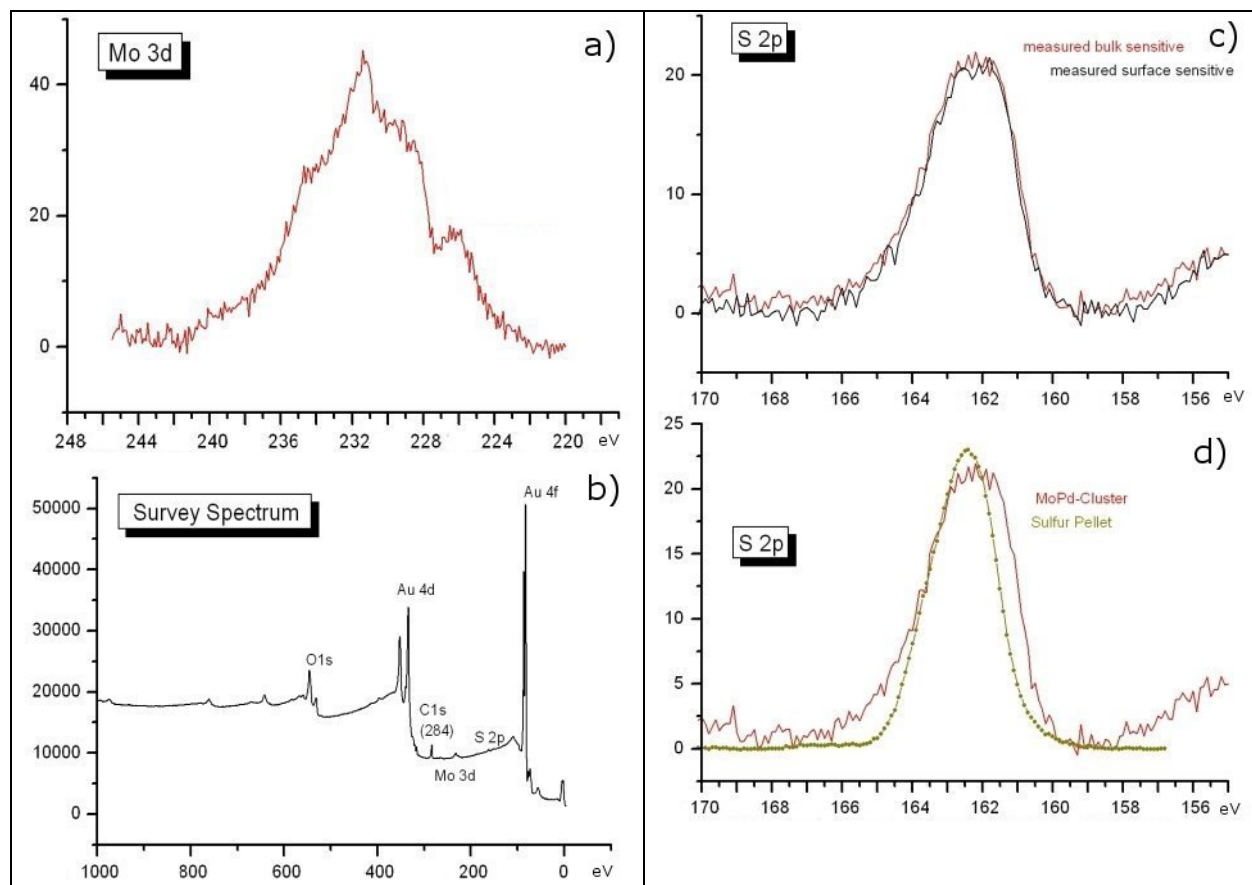


Figure 11: XPS data of the sample 2.2.2

In this case, it seems that most of the dialkyl sulfide groups of **5** have reacted with the gold surface. Unbound sulfur atoms are still observed as in §2.2.1 (Fig. 11c and 11d), and the molybdenum signal (Fig. 11a) is still very broad and not as well defined as that of the spin coated samples. For comparison, the  $S_{2p}$  spectrum of a sulfur pellet (green signal Fig. 11d) whose width is very narrow as expected for one sulfur environment, confirms the superposition of two  $S_{2p}$  signals in the immersed sample spectrum (Fig. 11d, red curve) and the situation is similar to that illustrated by the signal (c) in Figure 9. Surprisingly, no phosphorus is visible in this case. We cannot explain this phenomenon so far and further investigations are still in progress. The cluster surface coverage increased when compared to that in §2.2.1 and this could logically be attributed to the longer immersion time.

### 2.2.3. Third immersion experiment with **5**

In 4 mL of freshly distilled  $CH_2Cl_2$  were dissolved 6 mg ( $2.06 \times 10^{-5}$  mol) of **5** (1.34 mM solution). The film was prepared by immersion of the gold sample (similar to that in §2.2.2) into the cluster solution. After 24 h of immersion, the sample was removed from the cluster solution, washed abundantly with  $CH_2Cl_2$ , dried with a nitrogen stream and kept under argon until the XPS measurement.

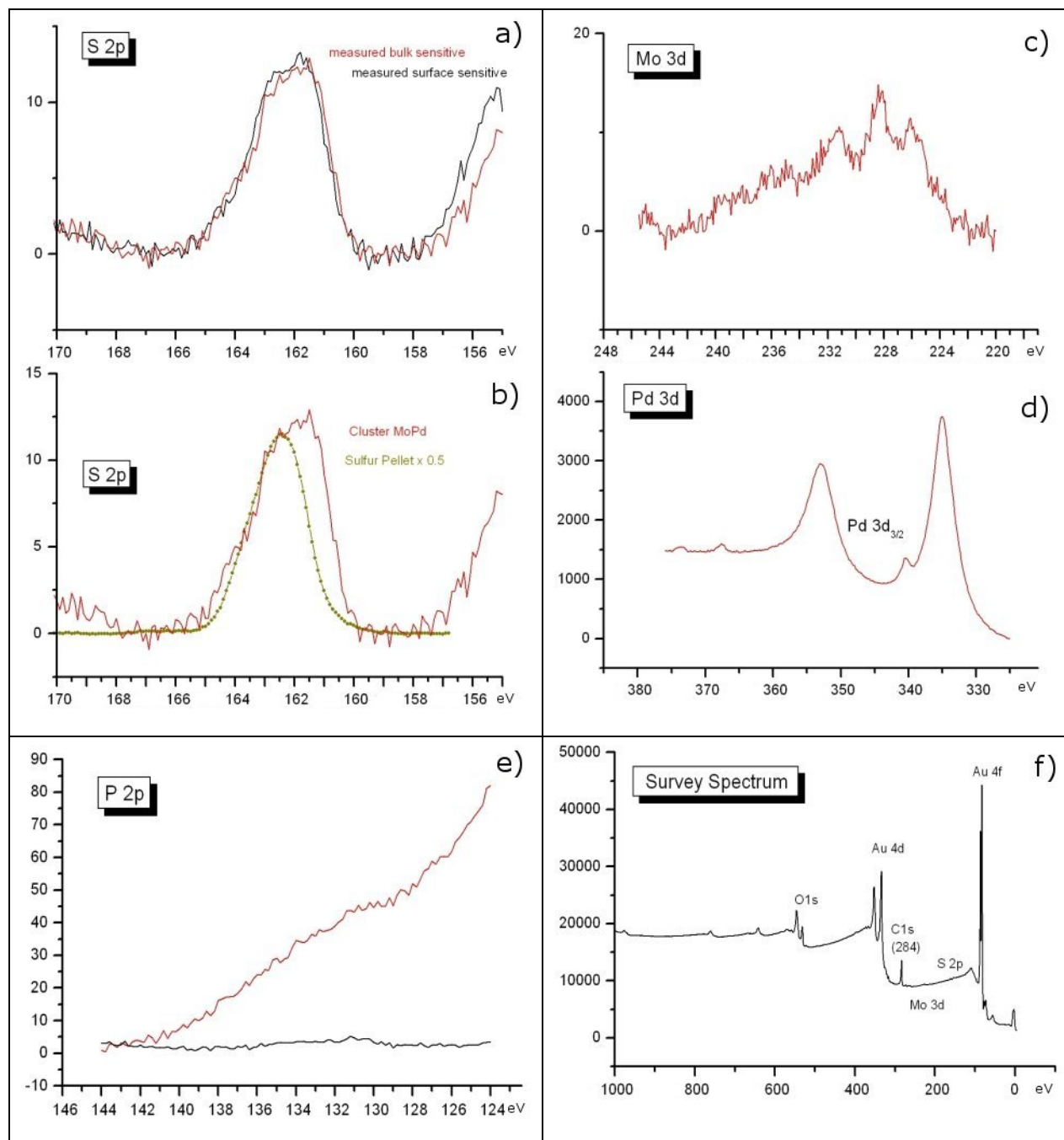


Figure 12: XPS data of the sample 2.2.3

Once again, the  $S_{2p}$  signal reveals the presence of bound as well as unbound sulfur and the situation is almost the same as in §2.2.2 (see Fig. 12a and 12b). The immersion time is shorter than in §2.2.2 but the ratio bound/unbound sulfur is very similar in these two experiments. No  $P_{2p}$  signal is observed in this case (Fig. 11e), which is consistent with the experiment in §2.2.2. Consequently, the immersion time does not seem to play a role in the absence of phosphorus. This could be related to the nature of the surface, because in the §2.2.2 and §2.2.3 cases, for which the surface was similar, no  $P_{2p}$  signals were visible, whereas in the

case of the immersed gold foil §2.2.1 the  $P_{2p}$  signals were present, like in the spin coated cases. The intensities of all the signals are lower than in the §2.2.2 case, which could be attributed to the shorter immersion time and to a smaller coverage of the gold surface by the cluster.

Finally, it seems that the attachment of **5** through its two dialkylsulfide functions has been possible in all the immersion cases. In the case of the gold foil in §2.2.1, the coplanarity of the sulfur atoms and that of the phosphorus atoms may indicate an organisation of the cluster on the surface (Fig. 10). Nevertheless, it is not easy to understand, in the cases §2.2.2 and §2.2.3, the absence of  $P_{2p}$  signals on the spectra. We can suppose that a cleavage of the Pd-P bonds in the clusters liberates free triethylphosphine which is volatile and therefore trapped by the vacuum pump. However, it does not explain why in one immersion case (§2.2.1) phosphorus is still present on the surface. We would like to perform two further experiments to see whether the nature of the gold surface (a gold foil in §2.2.1 and gold sputtered on stainless steel in §2.2.2 and §2.2.3) plays a significant role. The first experiment would be to reproduce the §2.2.1 experiment and to see whether phosphorus is still present and have reproducibility on this experiment. The second experiment would be to perform a spin coating on a gold foil, analyse the  $P_{2p}$  signal and its evolution with respect to the measurement time and compare the spectrum with those of §2.1.3, §2.2.2 and §2.2.3.

## 2.3. Immersion of gold surfaces into complex **6** solutions

### *2.3.1. First immersion experiment with **6***

In 15 mL of freshly distilled  $CH_2Cl_2$  were dissolved 11 mg ( $1.1 \times 10^{-5}$  mol) of **6** (0.71 mM solution). The film was prepared by immersion of the gold foil into the solution. After 18 h of immersion at room temperature, the surface was taken out of the solution, washed with  $CH_2Cl_2$  (20 mL) and dried with a nitrogen stream. The surface was kept under nitrogen until the XPS measurement.

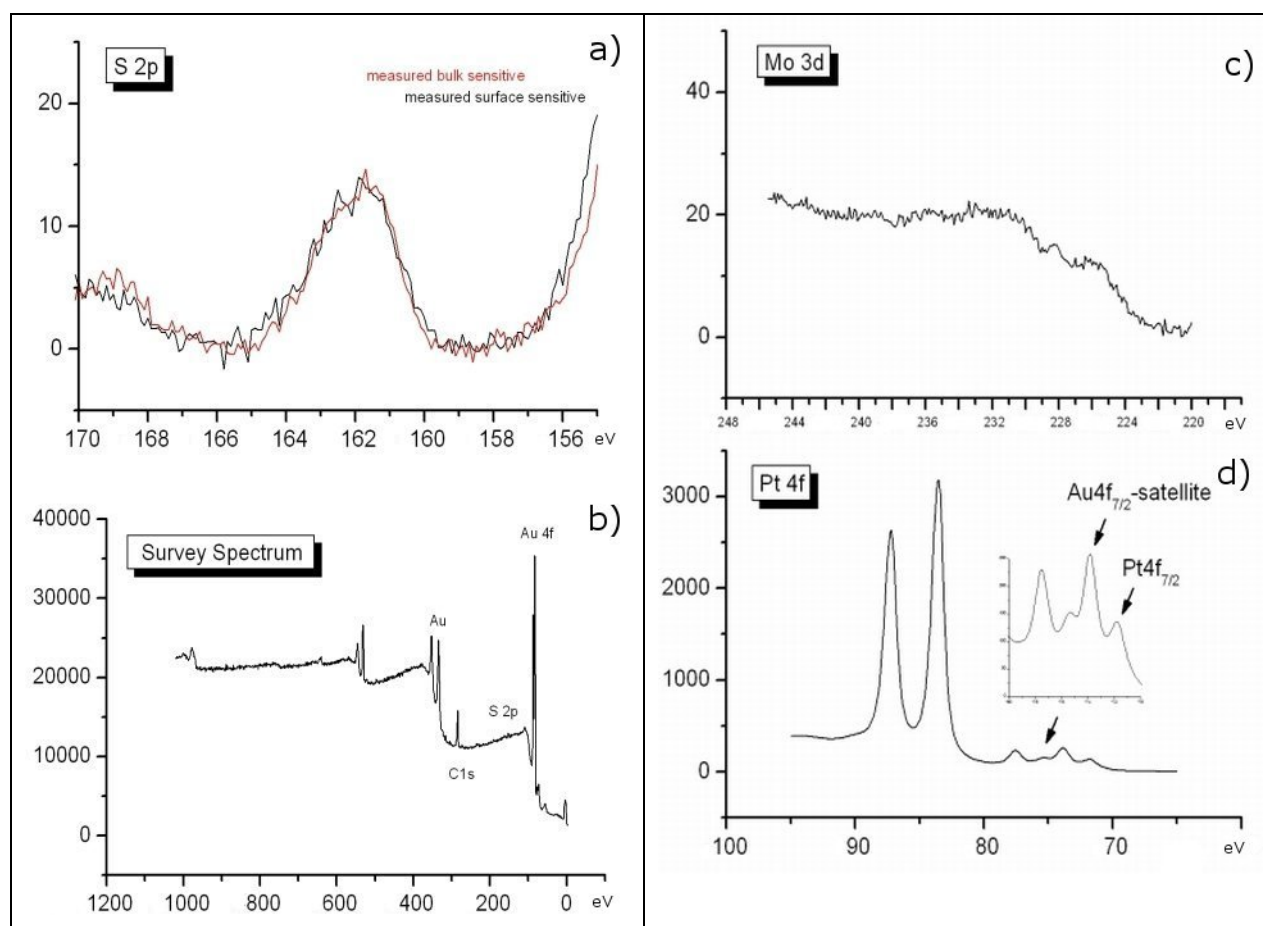


Figure 13: XPS data of the sample 2.3.1

The  $S_{2p}$  signal for the complex **6** (Fig. 13a) is analogous to the  $S_{2p}$  signals observed for the sample immersed in a solution of **5** (§2.2.1) and indicates the presence of bound and unbound sulfur. However, the molybdenum signal (Fig. 13c), not very intense and very broad, could be consistent with a loss of molybdenum in the adsorption process or with a too short immersion time. Contrary to the §2.2.1 case where phosphorus could be observed and thereby a determination of the disposition of the cluster (Figure 5) was possible, the nitrogen signals which could allow a similar deduction are not strong enough to draw conclusions concerning the disposition of the complex on the surface.

### 2.3.2. Second immersion experiment with **6**

In 6 ml of freshly distilled  $CH_2Cl_2$  were dissolved 7 mg ( $6.81 \times 10^{-6}$  mol) of **6** (1.14 mM solution). The film was prepared by immersion of the gold sample (gold sputtered on stainless steel) into the complex solution. After 72 h of immersion, the sample was removed from the complex solution, washed abundantly with  $CH_2Cl_2$ , dried with a nitrogen stream and kept under argon until the XPS measurement.



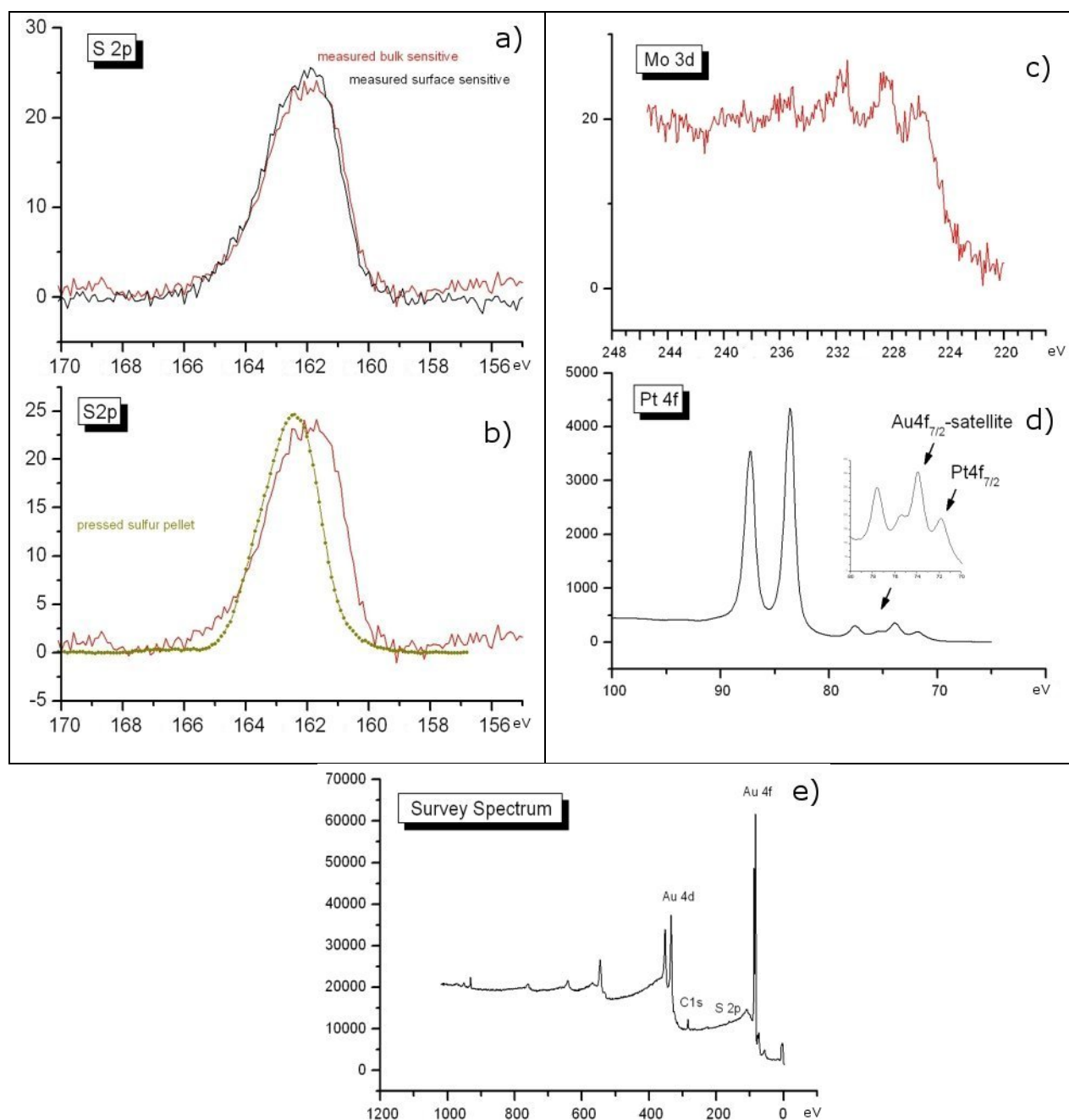


Figure 14: XPS data of the sample 2.3.2

The situation here is very similar to that in §2.3.1, since the dialkyl sulfide groups of complex **6** seem to have reacted with the surface (Fig. 14a and 14b). The Mo<sub>3d</sub> signals are still very low (Fig. 14c).

In these cases, it is still difficult to know the exact nature of the layer. We are sure that attachment of most of the dialkylsulfide functions to the gold surface has occurred in both immersion processes for the complex **6**. Finally, the immersion time plays an important role, since the longer it is (72h against 18h) the better is the resolution of the signals and the better is the coverage of the gold surface.

## ***Conclusion***

We have presented in this work the synthesis of five new organometallic complexes and clusters **4-8** containing a thioether (dialkyl sulfide) function attached to a cyclopentadienyl ring. The aim of the work was to study the reactivity of the dialkyl sulfide groups present in these molecules toward gold surfaces to generate self assembled organopolymetallic monolayers. Therefore, we used two procedures of attachment and analysed the surfaces by XPS, ellipsometry and STM. In the cases of the spin coating of **5** on gold surfaces, the cluster does not seem to react with the surface, probably because of a too short reaction time, to allow the desired Au-S bonding interaction. In the immersion procedures of **5** and **6**, we observed the attachment of the complexes on the surface, which is evidenced by the S<sub>2p</sub> line width observed by XPS. By varying the parameters (immersion time, concentration, nature of the gold surfaces), we could perform different measurements leading to the conclusion that in all the immersion cases an attachment of the heterometallic species occurred. However, it is still difficult to know in all these cases the exact nature of the monolayers and if the complex remains intact on the surface. The results are not always easy to understand, for example the absence of phosphorus in the §2.2.2 and §2.2.3 cases. Therefore, we need to perform more experiments to complete this study. The main objective of these future experiments will be to understand what really happens on these surfaces and also if the surface structure plays a role in the final layer. If we can understand and control the formation of SAM's with heterometallic species, it will be very interesting in the future to generate some analogous heterometallic systems with specific properties (electronic, catalytic, magnetic).

## ***Experimental part***

### **1. Preparation of the gold substrates**

#### 1.1. Gold samples used in §2.1.1 and §2.1.2

Small pieces of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), ZYA grade from Advanced Ceramics, of about 5x5x1 mm<sup>3</sup>, were fixed onto stainless steel plates with Torrseal Epoxy Resin for vacuum applications. The surface was then sputtered with gold (about 50 nm) by using a ROTH RAU MicroSys 350 in vacuum ( $\sim 10^{-5}$  mbar).

### 1.2. Gold samples used in §2.2.1 and §2.3.1

Goodfellow 50x50x0.05 mm<sup>3</sup> gold foils (purity 99.95) commercially available were cut into 10x10x0.05 mm foils. Before immersing them onto the complex solutions, the foils were washed abundantly with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and dried with a nitrogen stream.

### 1.3. Gold samples used in §2.2.2, §2.2.3 and 2.3.2

A stainless steel plate was polished with a grain size of 1/4 μm. The plate was then sputtered with gold (about 50 nm) by using a ROTH RAU MicroSys 350 in vacuum (~ 10<sup>-5</sup> mbar).

## **2. Instrumentation**

Spin coater: WS-200-4NPP/RV by Fa. Laurell Technologies Corp., North Wales, PA, USA.

Ellipsometer: EP<sup>3</sup> by Nanofilm Technologies GmbH, Göttingen, Germany.

XPS: ESCALab MkII by Vacuum Generators. The photon energy is 1487 eV (Al K-alpha).

The spectra were recorded in normal emission in bulk sensitive mode (theta = 0 °) and in surface sensitive mode (theta = 75 °).

STM: SPM Model by RHK Technology, constructed by Dr. H. Zhang, Department of experimental physics of the university of Saarbrücken, Germany.

## **3. Synthesis of the complexes and cluster**

**General Procedures.** All reactions were carried out under an atmosphere of nitrogen by means of conventional Schlenk techniques. Solvents were dried according to standard procedures. Elemental analyses were performed by the “Service de Microanalyses”, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 (<sup>1</sup>H and <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}, 300 MHz; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, 75.47 MHz; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, 121.49 MHz). Chemical shifts (in ppm) were measured at ambient temperature and are referenced to external TMS for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (84%) for <sup>31</sup>P. The spectra were recorded at 298 K. Assignments are based on APT and DEPT spectra and <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC experiments. IR spectra were recorded in the region 4000-400 cm<sup>-1</sup> on a FT-IR IFS66 Bruker spectrometer.

The following compounds were synthesized according to literature procedures:  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ,<sup>61</sup>  $[\text{Pd}_2(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ ,<sup>66</sup> *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CN}t\text{-Bu})_2]$ ,<sup>58</sup> *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2]$ .<sup>61,67</sup>  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)$  was synthesized by deprotonation of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ <sup>60</sup> with butyllithium by  $-78^\circ\text{C}$  in hexane.

### 3.1. Preparation of $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]\cdot 2\text{DME}$ (**4**)

To a solution of lithium(5-(2-ethylsulfanyl-ethyl)-cyclopenta-1,3-dienate) (3.201 g, 19.97 mmol) in 100 mL 1,2-dimethoxyethane (DME) was added molybdenum hexacarbonyl (5.27 g, 19.97 mmol). The mixture was refluxed for 4 h with constant stirring. The disappearance of  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  was monitored by IR spectroscopy. After concentration of the solution and precipitation with pentane (200 mL), compound  $\text{Li}[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]\cdot 2\text{DME}$  (**4**) was isolated, washed with pentane (3x50 mL) and dried *in vacuo* to give a brown oil. Yield 7.84 g, 91%. IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 1899\text{s}, 1793\text{s}, 1732\text{s cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): AA'XX' spin system  $\delta$  5.00 and 4.88 (pseudo triplets, 4H, Cp), 3.48 (s, 8H, DME), 3.30 (s, 12H, DME), 2.68 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.54 (q,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.24 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ).

### 3.2. Preparation of $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**)

To a stirred solution of **4** (0.58 g, 1.34 mmol) in THF (20 mL) was added at  $-78^\circ\text{C}$  a suspension of  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$  (0.43 g, 0.67 mmol) in THF (10 mL). The solution turned immediately dark blue. After 10 min, triethylphosphine (198  $\mu\text{L}$ , 1.34 mmol) was added to the solution which turned violet. Under constant stirring, the temperature was slowly raised to reach  $20^\circ\text{C}$  in 1 h. The resulting dark violet mixture was evaporated to dryness, and the residue was chromatographed on a silica gel column. Elution with a THF/pentane mixture (1/10) gave a red solution of  $[\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6]$  (IR(THF):  $1950\text{s}, 1910\text{m cm}^{-1}$ ). Elution with a THF/pentane mixture (1/2) gave a dark violet solution the desired cluster  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**5**). Yield: 0.59 g, 79%.

Anal. Calc. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Mo}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$ : C, 38.76; H, 5.06. Found: C, 38.77; H, 5.08%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1836\text{vs}, 1775\text{br}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1840\text{vs}, 1775\text{br cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AA'XX' spin system  $\delta$  5.12 and 5.10 (m, 8H, Cp), 2.65 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 2.51 (q,  $^3J = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.73 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.24 (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 6H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.02 (t, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  241.9 (CO), 110.25 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,

Cp), 90.69 (2C, Cp), 89.10 (2C, Cp), 33.20 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 28.74 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 26.04 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.97 (virtual triplet, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $|\underline{J}(\text{PC}) + \underline{J}(\text{PC})| = 20 \text{ Hz}$ ), 14.79 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.27 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 21.69.

### 3.3. Preparation of *trans*-[Pt{Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CNT-Bu)<sub>2</sub>] (**6**)

To a stirred solution of **4** (0.27 g, 0.63 mmol) in THF (20 mL) was added at -40 °C *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(CNT-Bu)<sub>2</sub>] (0.14 g, 0.32 mmol). Under constant stirring, the temperature was slowly raised to reach 20 °C in 8 h. The solution was filtered through Celite and the solvent was evaporated to dryness. The major part of the orange solid was dissolved in toluene and filtered. Most of the toluene was evaporated under reduced pressure and an orange solid was precipitated by addition of pentane and filtered, afforded a brown-orange solid **6** which was dried under vacuum. Yield: 0.28 g, 81%.

Anal. Calc. for C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PtS<sub>2</sub>: C, 39.73; H, 4.31; N, 2.73. Found: C, 39.57; H, 4.40; N, 2.80%. IR (KBr): ν(NC) = 2168s, ν(CO) = 1911s br, 1860s, 1833s cm<sup>-1</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(NC) = 2169s, ν(CO) = 1918s, 1869sh cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): AA'XX' spin system δ 5.30 and 5.23 (pseudo triplets, 8H, Cp), 2.65 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>), 2.51 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 18H, CH<sub>3</sub>, *t*-BuNC), 1.26 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 229.1 (CO), 112.0 (C<sub>ipso</sub>, Cp), 91.3 (2C, Cp), 90.9 (2C, Cp), 59.53 (CMe<sub>3</sub>, *t*-BuNC), 33.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 30.3 (Me, *t*-BuNC), 29.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 26.1 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.8 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### 3.4. Preparation of *trans*-[Pt{Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] (**7**)

To a stirred solution of **4** (0.25 g, 0.49 mmol) in THF (20 mL) was added at -40 °C *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] (0.12 g, 0.25 mmol). After the reaction mixture was stirred for 3 h at -40 °C, the solvent was evaporated to dryness. The obtained solid was washed with toluene (3x5 mL) and dried under vacuum. The red-brown solid isolated by filtration is a very sensitive compound that has to be stored in the fridge. Recrystallization from a THF/pentane mixture afforded very sensitive orange-red crystals of **7**. Yield: 0.166 g, 63%.

Anal. Calc. for C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PtS<sub>2</sub>: C, 42.74; H, 3.40; N, 2.62. Found: C, 43.12; H, 3.76; N, 3.02%. IR (KBr): ν(CO) = 1943 m, 1893 s, 1852 s, 1813 s br cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ 8.05, 7.90 and 7.77 (m, 10H, PhCN), AA'XX' spin system 5.49 and 5.39 (pseudo triplets, 8H, Cp), 2.68 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>), 2.56 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz,

6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ 233.85 (CO), 135.13 (1C para, Ph), 132.89 (2C, meta Ph), 132.08 (C<sub>ispo</sub>, Ph), 129.92 (2C, ortho Ph), 112.33 (C<sub>ipso</sub>, Cp), 110.24 (PhCN), 91.25 (2C, Cp), 90.70 (2C, Cp), 32.64 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 29.55 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 25.34 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.32 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### 3.5. Preparation of [Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cl] (8)

Complex 4 (0.60 g, 1.39 mmol) was dissolved in a solution of CHCl<sub>3</sub> (50 mL) which was stirred at room temperature for 6 days. The solution turned red after some minutes. The IR spectrum shows the formation of [Mo<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] followed by the formation of the chlorinated mononuclear complex in which the sulfur group is coordinated to molybdenum.

Anal. Calc. for C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClMoO<sub>2</sub>S: C, 38.78; H, 3.85. Found: C, 38.57; H, 3.74%. IR (KBr): ν(CO): 1959s, 1853s. IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO): 1975s, 1864s cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 5.81, 5.78, 5.27, 4.75 (4H, Cp), 4.01, 3.72, 2.90 and 2.53 (4m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.78 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

**Crystal Structure Determinations.** The data collections were performed on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer (Mo-K<sub>α</sub>, λ = 0.71070 Å, phi scan). The relevant data are summarized in Table 2. The cell parameters were determined from reflexions taken from one set of 10 frames (1.0° steps in phi angle), each at 20 s exposure. The structures were solved using direct methods (SHELXS97) and refined against *F*<sup>2</sup> using the SHELXL97 software. The absorption was corrected empirically (with Sortav) for the area detector data. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic parameters. The hydrogen atoms were included in their calculated positions and refined with a riding model in SHELXL97.

**References**

- (1) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- (2) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*; Academic Press: Boston, 1991.
- (3) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Annu. Rev. of Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
- (4) Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151.
- (5) Yamada, M.; Nishihara, H. *Langmuir* **2003**, *19*, 8050.
- (6) Yamada, M.; Tadera, T.; Kubo, K.; Nishihara, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3703.
- (7) Ozoemena, K. I.; Nyokong, T.; Westbroek, P. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1762.
- (8) Vickers, M. S.; Cookson, J.; Beer, P. D.; Bishop, P. T.; Thiebaut, B. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 209.
- (9) Zhou, W.; Ye, S.; Abe, M.; Nishida, T.; Uosaki, K.; Osawa, M.; Sasaki, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5040.
- (10) Li, T. T. T.; Liu, H. Y.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1233.
- (11) Zobbi, L.; Mannini, M.; Pacchioni, M.; Chastanet, G.; Bonacchi, D.; Zanardi, C.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; Gatteschi, D.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Chem. Commun.*, 1640.
- (12) Belser, T.; Stoehr, M.; Pfaltz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8720.
- (13) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- (14) Higuchi, M.; Koga, T.; Taguchi, K.; Kinoshita, T. *Chem. Commun.* **2002**, 1126.
- (15) Offord, D. A.; John, C. M.; Griffin, J. H. *Langmuir* **1994**, *10*, 761.
- (16) Kim, J. H.; Shin, H. S.; Kim, S. B.; Hasegawa, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 1674.
- (17) Akiyama, H.; Tamada, K.; Nagasawa, J.; Abe, K.; Tamaki, T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130.
- (18) Chabinye, M. L.; Chen, X.; Holmlin, R. E.; Jacobs, H.; Skulason, H.; Frisbie, C. D.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11730.
- (19) Noh, J.; Murase, T.; Nakajima, K.; Lee, H.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7411.
- (20) Kelly, K. F.; Shon, Y. S.; Lee, T. R.; Halas, N. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8639.
- (21) Heister, K.; Allara, D. L.; Bahnck, K.; Frey, S.; Zharnikov, M.; Grunze, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 5440.
- (22) Ron, H.; Rubinstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13444.

- (23) Yeager, L. J.; Amirsakis, D. G.; Newman, E.; Garrell, R. L. *Tet. Lett.* **1998**, *39*, 8409.
- (24) Wagner, P.; Hegner, M.; Guentherodt, H.-J.; Semenza, G. *Langmuir* **1995**, *11*, 3867.
- (25) Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 1825.
- (26) Strong, A. E.; Moore, B. D. *Chem. Commun.* **1998**, 473.
- (27) Schoenherr, H.; Vancso, G. J.; Huisman, B.-H.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. *Langmuir* **1999**, *15*, 5541.
- (28) Touaibia, M.; Desjardins, M.-A.; Provencal, A.; Audet, D.; Médard, C.; Morin, M.; Breau, L. *Synthesis* **2004**, 2283.
- (29) Li, X.-M.; Huskens, J.; Reinhoudt, D. N. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1064.
- (30) Shenoy, D. K.; Feresenbet, E. B.; Pinalli, R.; Dalcanale, E. *Langmuir* **2003**, *19*, 10454.
- (31) de Boer, B.; Meng, H.; Perepichka, D. F.; Zheng, J.; Frank, M. M.; Chabal, Y. J.; Bao, Z. *Langmuir* **2003**, *19*, 4272.
- (32) Noh, J.; Kato, H. S.; Kawai, M.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13268.
- (33) Faull, J. D.; Gupta, V. K. *Langmuir* **2002**, *18*, 6584.
- (34) Yamakoshi, Y.; Schlittler, R. R.; Gimzewski, J. K.; Diederich, F. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2895.
- (35) Pilloud, D. L.; Chen, X.; Dutton, P. L.; Moser, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2868.
- (36) Van der Vegte, E. W.; Subbotin, A.; Hadziioannou, G.; Ashton, P. R.; Preece, J. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 3249.
- (37) Takiguchi, H.; Sato, K.; Ishida, T.; Abe, K.; Yase, K.; Tamada, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 1703.
- (38) Heister, K.; Frey, S.; Goelzhaeuser, A.; Ulman, A.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11098.
- (39) Leavy, M. C.; Bhattacharyya, S.; Cleland, W. E., Jr.; Hussey, C. L. *Langmuir* **1999**, *15*, 6582.
- (40) Beulen, M. W. J.; Kastenbergh, M. I.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. *Langmuir* **1998**, *14*, 7463.
- (41) Lee, H.; He, Z.; Hussey, C. L.; Mattern, D. L. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4148.
- (42) Morf, P.; Raimondi, F.; Nothofer, H.-G.; Schnyder, B.; Yasuda, A.; Wessels, J. M.; Jung, T. A. *Langmuir* **2006**, *22*, 658.
- (43) Arndt, T.; Schupp, H.; Schrepp, W. *Thin Solid Films* **1989**, *178*, 319.
- (44) Edwards, T. R. G.; Cunnane, V. J.; Parsons, R.; Gani, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1041.



- (45) Ihs, A.; Uvdal, K.; Liedberg, B. *Langmuir* **1993**, *9*, 733.
- (46) Ciszek, J. W.; Stewart, M. P.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13172.
- (47) Ciszek, J. W.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5684.
- (48) Veith, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405.
- (49) Carpenter, J. P.; Lukehart, C. M.; Milne, S. B.; Stock, S. R.; Wittig, J. E.; Jones, B. D.; Glosser, R.; Zhu, J. G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 121.
- (50) Auvray, N.; Braunstein, P.; Mathur, S.; Veith, M.; Shen, H.; Huefner, S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 155.
- (51) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J. M.; Dusausoy, Y. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3394.
- (52) Braunstein, P.; Rosé, J. In *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 2, p 616.
- (53) Kawi, S.; Alexeev, O.; Shelef, M.; Gates, B. C. *J. Phys. Chem. B* **1995**, *99*, 6926.
- (54) Braunstein, P.; Bender, R.; Kervennal, J. *Organometallics* **1982**, *1*, 1236.
- (55) Hoost, T. E.; Graham, G. W.; Shelef, M.; Alexeev, O.; Gates, B. C. *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 57.
- (56) Kervennal, J.; Cognion, J.-M.; Braunstein, P.; French Patent 2 515 640, U. S. P., 478,757 *Chem. Abstr.* **1982**, *99*, 139487.
- (57) Carrion, M. C.; Manzano, B. R.; Jalon, F. A.; Maireles-Torres, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, *252*, 31.
- (58) Barbier, J. P.; Braunstein, P. *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 412.
- (59) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J.-M.; Dusausoy, Y. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4489.
- (60) Schumann, H.; Herrmann, K.; Demtschuk, J.; Muhle, S. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1107.
- (61) Braunstein, P.; Bender, R.; Jud, J.-M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 341.
- (62) Braunstein, P.; Cura, E.; Herberich, G. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1754.
- (63) Croizat, P.; Auvray, N.; Braunstein, P.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2006**, in press.
- (64) Auvray, N.; Basu-Baul, T.; Braunstein, P.; Croizat, P.; Englert, U.; Herberich, G. E.; Welter, R. *Dalton Trans.* **2006**, in press.
- (65) Beulen, M. W. J.; Bugler, J.; Lammerink, B.; Geurts, F. A. J.; Biemond, E. M. E. F.; Van Leerdam, K. G. C.; van Veggel, F. C. J. M.; Engbersen, J. F. J.; Reinhoudt, D. N. *Langmuir* **1998**, *14*, 6424.
- (67) Hartley, F. R. *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **1970**, *6*, 119.

# Chapitre 5

---

---

Synthèse et Imprégnation sur Matrices Mésoporeuses de  
Clusters Hétérométalliques pour la Formation de  
Nanoparticules.

---

---

L'ensemble du travail présenté dans ce chapitre est le fruit d'une collaboration avec Sarah Grosshans, doctorante au laboratoire. Ma contribution dans ce projet a été la synthèse et la caractérisation du cluster  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**3**), la synthèse de certains échantillons de  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**1a**) et l'imprégnation de ceux-ci sur SBA-15. Ensuite, j'ai pu assister Sarah dans les procédés de traitements thermiques et d'analyses des nanoparticules obtenues.

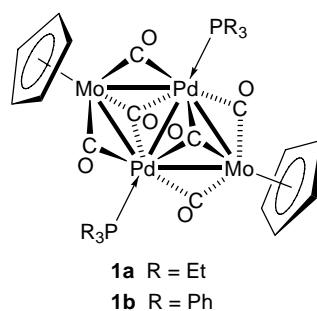
## Résumé du Chapitre 5

La formation de nanoparticules sur matrice mésoporeuse hexagonale SBA 15 a été envisagée à partir de trois clusters hétérométalliques. Deux approches comparatives ont été développées. La première, basée sur le greffage covalent du cluster dans la matrice, nous a conduits vers la synthèse du nouveau cluster tetranucléaire  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ , dont la fonction alkoxy-silylée sur le ligand cyclpentadiényle est susceptible de réagir avec la matrice organisée, pour former des liaisons covalentes Si-O-Si. Ce cluster fonctionnalisé a été synthétisé à partir du nouveau métallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_3]\cdot\text{DME}$ .

La deuxième approche de cette étude, basée sur l'ancrage par physisorption des clusters dans la matrice, a consisté à faire la synthèse des clusters connus  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  et  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ , et à les imprégner sur matrice SBA 15. Les procédés d'obtention de ces nanoparticules sont décrits pour ces trois clusters. Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre, par thermogravimétrie et par spectroscopie électronique en transmission, révèlent la présence, dans les trois cas, d'une phase cristalline  $\text{Pd}_{1,71}\text{Mo}_{0,4}\text{P}$ . La taille des nanoparticules obtenues à partir des clusters non fonctionnalisés  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  et  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$  (entre 5 et 8 nm environ) semble contrôlée par la porosité de la matrice SBA 15. En revanche, les particules obtenues à partir du cluster fonctionnalisé  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  sont beaucoup plus grosses (entre 10 et 100 nm environ) et la structure hexagonale de la SBA 15 est perdue après le greffage. Toutefois, la répartition très importante de celles-ci dans la matrice valide l'efficacité du greffage covalent.

## Introduction

L'utilisation de clusters moléculaires, en particulier hétérométalliques, comme précurseurs pour la formation de nanoparticules a conduit à l'obtention de systèmes aux propriétés très intéressantes, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène.<sup>1,2</sup> En effet, des particules bimétalliques obtenues à partir de clusters Mo/Pd<sup>1,3,4</sup> et Fe/Pd<sup>1,5</sup> supportées sur SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou encore MgO et présentant des propriétés catalytiques originales furent les premiers exemples de catalyseurs hétérogènes dérivant de clusters mixtes. Leur supériorité par rapport aux catalyseurs conventionnels fut clairement démontrée. Ces travaux avaient consisté à préparer des nanoparticules à partir du cluster [Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1b**)<sup>6</sup> imprégné sur alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et à en évaluer les propriétés catalytiques en carbonylation sélective du nitrobenzène en phénylisocyanate.<sup>3</sup>



Ce même cluster a ultérieurement été imprégné sur MgO pour engendrer des nanoparticules bimétalliques Pd-Mo utilisées pour la réduction sélective du NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub>,<sup>4</sup> procédé très utile pour la dépollution, notamment dans l'industrie automobile pour le traitement des gaz d'échappements. Dans les deux cas, l'imprégnation du cluster en solution sur support a été réalisée par physisorption, c'est-à-dire sans réaction chimique avec la matrice. Si nous avons encore envisagé dans ce travail la synthèse de nanoparticules de type Pd-Mo, nous avons souhaité réaliser l'ancrage du cluster sur la matrice par chimisorption, afin de créer des liaisons chimiques fortes entre ceux-ci. De plus, le support choisi fut une matrice organisée dont l'ossature et la taille des pores est parfaitement contrôlée. Nous avons mis au point la synthèse d'un cluster analogue à **1a**<sup>6</sup> possédant un groupe fonctionnel additionnel, capable d'interagir avec la matrice choisie et de se greffer chimiquement sur cette charpente mésoporeuse. Le groupe fonctionnel choisi est un groupe alcoxysilylé susceptible de réagir par condensation avec les groupements OH de surface de la matrice choisie.

Des progrès remarquables ont été réalisés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des matériaux poreux, notamment en terme de structure. Ceux-ci, contenant par définition des cavités, canaux ou interstices plus profonds que larges, sont caractérisés par plusieurs

données : la surface spécifique, la forme et la taille des pores, leur accessibilité, ainsi que leur volume poreux. Ils sont généralement classés en trois catégories, en fonction de la taille des pores : microporeux si celle-ci est inférieure à 20 Å (zéolites), mésoporeux si elle est comprise entre 20 et 500 Å (mésoporeux structurés, SBA-15, MCM-41, xérogels) et macroporeux si elle est supérieure à 500 Å (verres poreux).<sup>7</sup>

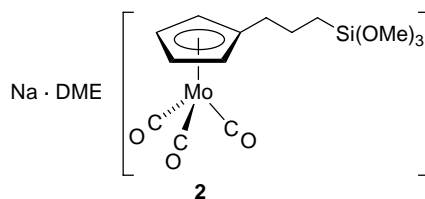
Parmi les matériaux mésoporeux, on distingue les silices mésoporeuses organisées (SMO), matériaux siliciques dont les pores sont ordonnés à longue distance, et qui présentent un squelette amorphe.<sup>8</sup> Ces SMO ont un volume poreux important et une grande surface spécifique (600 à 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ce qui permet d'envisager de nombreuses interactions avec des espèces hôtes. De plus, il est possible de contrôler la taille de leurs pores, ce qui rend ces SMO très intéressantes dans de nombreux domaines (catalyse, tamis moléculaires, chromatographie, adsorption de biomolécules...).<sup>8,9</sup> En ce qui concerne la matrice choisie pour faire les greffages et imprégnations, nous avons utilisé la matrice SMO SBA-15, matrice mésoporeuse formant un réseau hexagonal et dont la taille des pores peut atteindre environ 10 nm.<sup>10</sup>

## Résultats

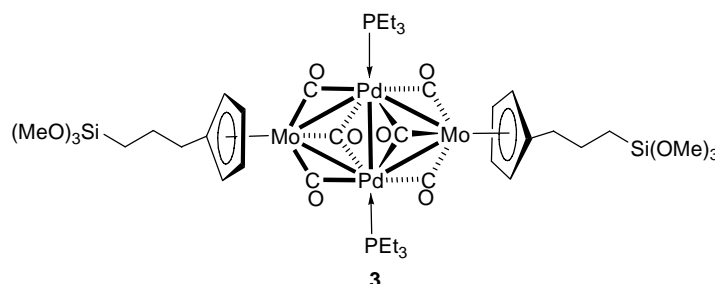
### 1. Synthèse du cluster

Deux approches au niveau de la fonctionnalisation auraient pu être envisagées sur le cluster **1a** : soit la fonctionnalisation du groupement phosphiné PEt<sub>3</sub> soit celle du groupement Cp. La liaison Pd←P étant plus vulnérable que la liaison Mo-(η<sup>5</sup>-Cp), ce qui peut résulter en un phénomène de « leaching » du cluster, nous avons opté pour la fonctionnalisation des groupements Cp. A l'image des synthèses décrites dans les chapitres précédents, nous avons choisi de fonctionnaliser les ligands cyclopentadiényles (Cp) du cluster **1a**, cette fois avec un groupement de type alkyltriméthoxysilane (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>). Pour ce faire, nous avons mis au point la synthèse du nouveau complexe anionique Na[Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>].DME (**2**), par réaction du composé Na[C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>] dont la synthèse est décrite dans la littérature<sup>11</sup> avec le complexe [Mo(CO)<sub>6</sub>] dans le DME (1,2-diméthoxyéthane). Les données spectroscopiques de ce composé sont tout à fait en accord avec celles des molybdates analogues,<sup>12,13</sup> notamment l'infra-rouge qui révèle trois bandes très intenses, caractéristiques des vibrations ν(CO) des

carbonyles dans le THF à  $1897\text{ cm}^{-1}$ ,  $1794\text{ cm}^{-1}$  et  $1741\text{ cm}^{-1}$ , contre  $1900\text{ vs cm}^{-1}$ ,  $1796\text{ vs cm}^{-1}$  et  $1745\text{ vs cm}^{-1}$  pour l'anion molybdate à Cp non fonctionnalisé.<sup>12</sup>



Le protocole est ensuite analogue à celui décrit pour le cluster **1a**<sup>6</sup> et le cluster  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**3**) est obtenu par réaction entre l'anion molybdate **2** et le complexe dinucléaire du palladium  $[\text{Pd}_2(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ . Malheureusement, cette réaction conduit à un mélange de produits dont la séparation ne peut s'effectuer que par chromatographie. De nombreux essais ont été faits sur colonnes de silice ou d'alumine, mais une partie considérable du produit reste piégée dans la colonne (ce qui par ailleurs montre la réactivité des groupes fonctionnels). De plus, ce composé est relativement instable et ne peut être conservé très longtemps, même à l'état solide et à froid ( $-30\text{ °C}$ ). Il semble que celui-ci s'auto-condense pour donner lieu à la formation d'espèces polymériques. Le meilleur rendement de 13% a été obtenu par séparation sur colonne de Célite.



Le cluster **3**, de couleur violette, a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}$ , par spectroscopie infra-rouge, analyse élémentaire et spectrométrie de masse (cf. partie expérimentale). Ces données corroborent les valeurs obtenues pour les clusters de type **1**, dont les données radiocristallographiques sont connues,<sup>6</sup> ce qui suggère pour ce cluster une structure analogue à ceux-ci, de type losange. L'imprégnation de **3** a été réalisée sur matrice SBA-15.<sup>10</sup> Parallèlement, le cluster **1** a lui aussi été imprégné sur cette même matrice afin de comparer les résultats obtenus.

## 2. La matrice

La matrice SBA-15 est une matrice de silice amorphe formant un réseau hexagonal.<sup>10</sup> L'obtention de cette matrice se fait par le procédé sol-gel.<sup>14,15</sup> Celui-ci consiste à former une suspension colloïdale ou sol, à partir d'un mélange liquide de précurseurs alcoxydes,

généralement le tétraméthoxysilane (TMOS) ou le tétraéthoxysilane (TEOS). La condensation de ce sol permet d'engendrer un réseau solide tridimensionnel bicontinu ou gel, qui emprisonne la phase liquide et dont le séchage permet d'obtenir la matrice mésoporeuse amorphe.<sup>14,15</sup> La structure hexagonale de cette matrice SBA-15 ainsi que la taille des pores (environ 6 nm), est contrôlée par l'ajout d'un agent tensioactif structurant.<sup>10</sup> Dans ce cas, cet agent structurant est un copolymère neutre tribloc éthylène(oxyde)-propylène(oxyde)-éthylène(oxyde), le Pluronic 123 ou P123. Les alcoxydes vont s'organiser autour de ce composé miscellaire neutre et en jouant sur la concentration et la température du milieu, la structure hexagonale va être obtenue. Cet agent structurant est ensuite éliminé par calcination pour libérer la porosité.

### 3. L'imprégnation ou le greffage

#### 3.1. Cas du cluster 1a

Le cluster **1a**, a été imprégné par physisorption sur la matrice SBA-15. En effet, **1a** ne présente aucun groupe fonctionnel capable de se lier chimiquement à la matrice mésoporeuse. La matrice SBA-15 (0.98 g) est immergée dans une solution saturée de **1a** (0.20 g, 0.21 mmol) dans le dichlorométhane. Après 24 h sous agitation, le solide est filtré, lavé abondamment au dichlorométhane et séché sous vide. Le filtrat coloré indique que la totalité du cluster n'a pas été piégée par la matrice. L'échantillon obtenu sera ensuite traité thermiquement.

#### 3.2. Cas du cluster 3

Le cluster **3** a été greffé par chimisorption sur SBA-15 par réaction de condensation entre les fonctions alcoxysilyles de **3** et les groupements OH de surface de la SBA-15. La matrice SBA-15 (0.99 g) est immergée dans une solution saturée de **3** (0.238 g, 0.19 mmol) dissous dans 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après 24 h sous agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote, la suspension est filtrée et le filtrat est complètement incolore. La totalité du cluster **3** a donc été piégée dans la SBA-15. Le solide est séché sous vide pour éliminer les traces de solvant et va ensuite pouvoir être traité thermiquement.

### 4. Résultats et analyses

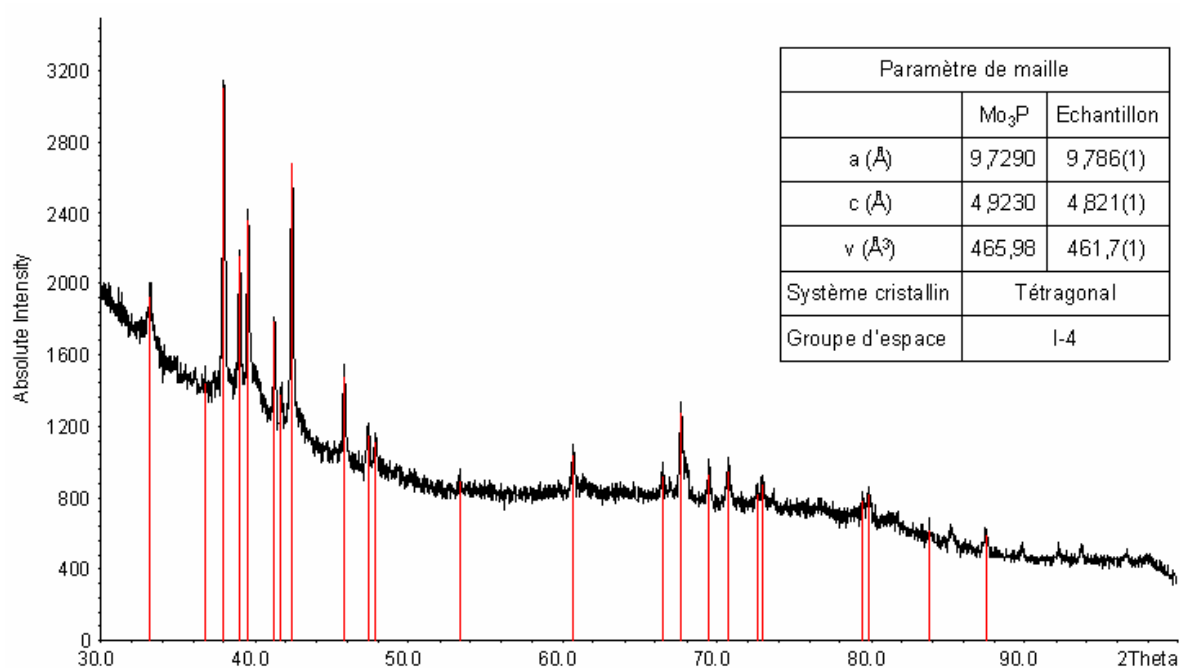
La formation de nanoparticules métalliques se fait par traitement thermique à 900 °C, sous atmosphère réductrice de H<sub>2</sub>, des échantillons des clusters **1a** et **3** imprégnés. Pour cela on



introduit les échantillons dans un four à température ambiante et sous argon. La température du four est ensuite augmentée sous argon et une fois la température de 900 °C atteinte, un flux d'hydrogène est introduit dans celui-ci. Après 1 h à 900 °C, le four est à nouveau mis sous atmosphère d'argon et le chauffage est arrêté. Une fois la température revenue à l'ambiante, l'échantillon est analysé par diffraction des rayons X sur poudre et par microscopie électronique en transmission (TEM). Parallèlement, des analyses thermogravimétriques sont faites sur les échantillons de clusters imprégnés sans traitement thermique et sur un échantillon de chaque cluster pur.

#### 4.1. Cas de **1a**

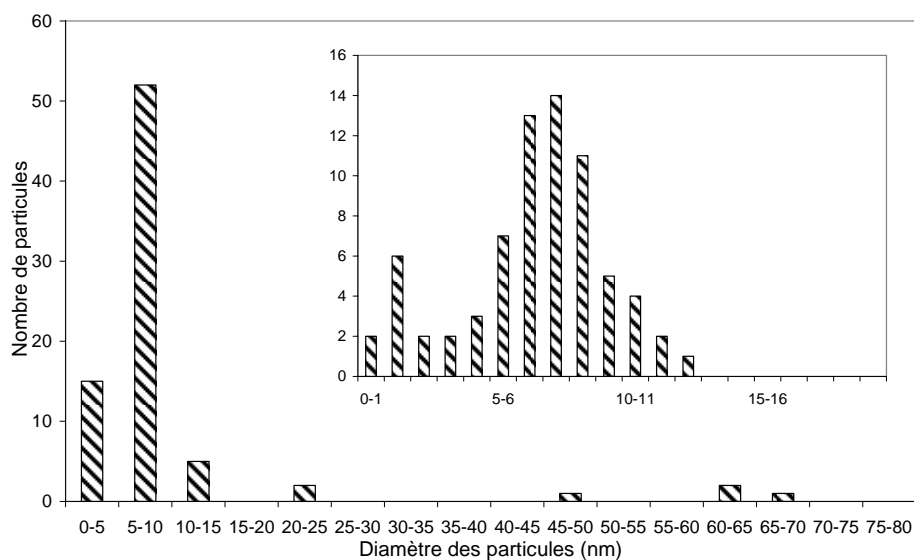
Une analyse par diffraction de rayons X a été effectuée sur le produit après traitement thermique. Le diffractogramme est semblable à la fiche JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) de Mo<sub>3</sub>P n°65-1609 mais le composé n'est pas du Mo<sub>3</sub>P.



Diffractogramme du composé **1a** sur SBA-15

Suite à l'analyse chimique et à des études précédentes, nous émettons l'hypothèse que le composé formé pourrait être un nouveau composé ternaire et isostructural de Mo<sub>3</sub>P avec des lacunes cationiques et du palladium de formule chimique Pd<sub>1,71</sub>Mo<sub>0,4</sub>P.<sup>16</sup> L'analyse élémentaire de l'échantillon par TEM révèle un pourcentage massique de 73.51 % pour le palladium, de 14.76 % pour le molybdène et de 11.73 % pour le phosphore et permet d'établir la formule chimique de cette phase Pd<sub>1,71</sub>Mo<sub>0,4</sub>P. L'observation par microscopie électronique

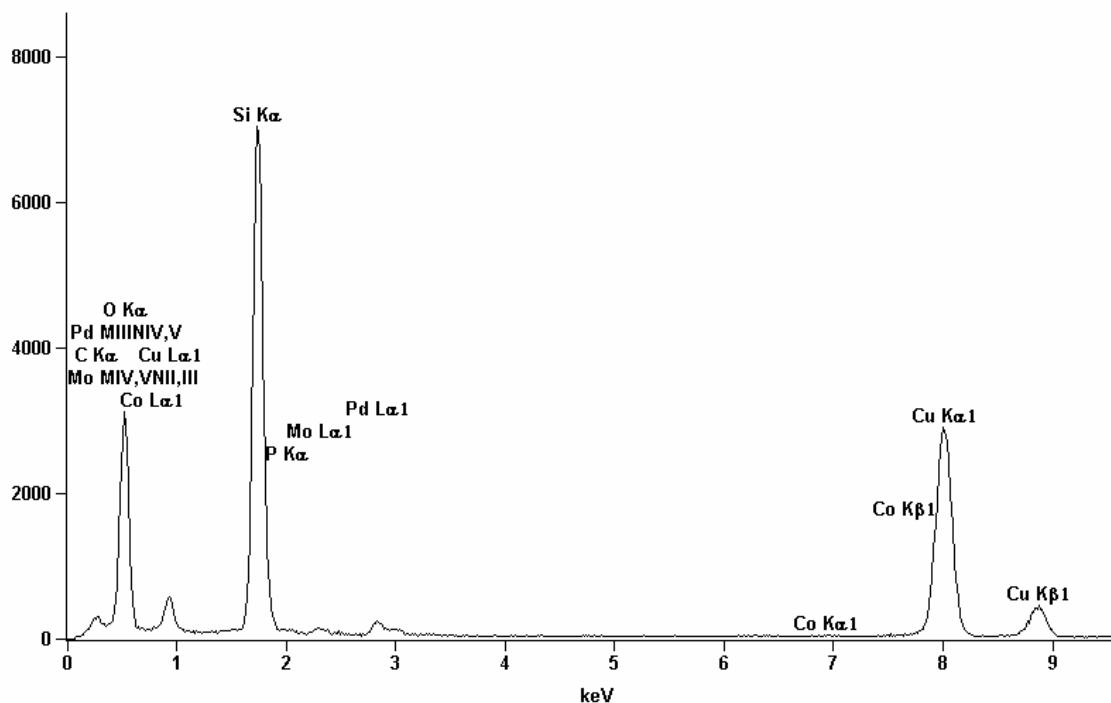
en transmission de l'échantillon montre des particules métalliques de petite taille réparties dans la matrice de silice : la répartition est homogène et la distribution de la taille des particules se situe autour de 6,5 nm, cette valeur correspondant au diamètre des pores de la matrice de silice.



Répartition en taille des nanoparticules obtenues pour **1a**

Full scale counts: 7044

sgr057\_(1)

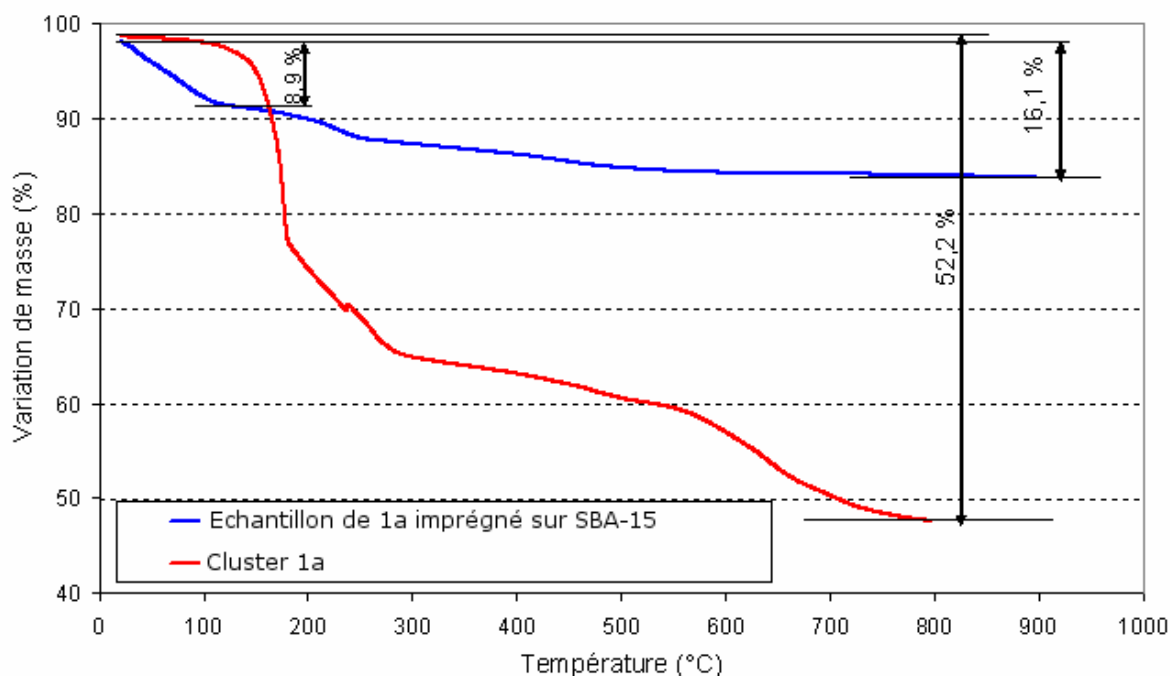


| <i>Element</i> | <i>Weight Conc %</i> | <i>Atom Conc %</i> | <i>Atomic Number</i> | <i>Line Type</i> | <i>K-Factor</i> | <i>Formula</i> |
|----------------|----------------------|--------------------|----------------------|------------------|-----------------|----------------|
| <i>P</i>       | 11.73                | 30.95              | 15                   | K                | 1.03            | P              |
| <i>Mo</i>      | 14.76                | 12.57              | 42                   | K                | 2.32            | Mo             |
| <i>Pd</i>      | 73.51                | 56.48              | 46                   | K                | 4.43            | Pd             |

#### Analyse élémentaire par TEM de l'échantillon **1a** imprégné sur SBA-15

Pour évaluer le rôle des ligands  $PR_3$ , un échantillon de cluster **1b** a lui aussi été imprégné sur SBA-15 par Sarah Grosshans et après traitement thermique, le diffractogramme de poudre révèle la présence d'une même phase  $Pd_{1,71}Mo_{0,4}P$ , mais moins bien cristallisée. En complément, des tests d'imprégnation du cluster **1a** sur une silice de type xérogel, dont les pores sont plus larges (entre 8 et 30 nm), ont permis d'analyser l'effet de la matrice sur les nanoparticules obtenues. La phase obtenue après analyse est identique, en revanche les particules sont plus grandes, à l'image des pores du xérogel. Grâce à cette analyse effectuée en parallèle sur ce xérogel, nous avons pu mettre en évidence, de manière très simple, que la taille des pores a une influence majeure sur la taille des nanoparticules formées.

L'analyse thermogravimétrique de **1a** pur nous indique que ce cluster a perdu 52.2 % de sa masse à 800 °C.



#### Analyse thermique de l'échantillon de **1a** imprégné sur SBA-15 et de **1a** pur

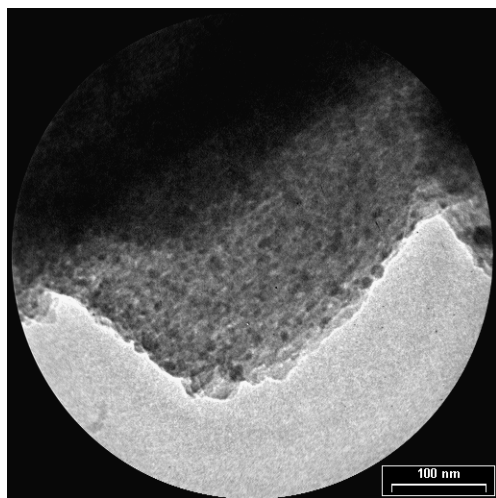
Si l'on considère que le processus de calcination du cluster lui fait perdre les éléments C, H et O de son « environnement organique », celui-ci n'est alors plus constitué que de Mo, de Pd et

de P, on peut comparer la masse théorique perdue par le cluster **1a** duquel on enlèverait toute cette partie organique à la masse réellement perdue que nous donne l'analyse thermogravimétrique. Ceci revient à calculer pour le cluster **1a**, le pourcentage massique de la fraction organique soit :

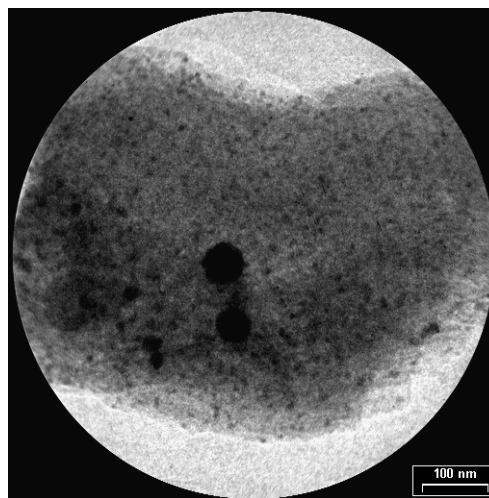
|   |   |  |
|---|---|--|
| $M_1 =$ Masse Molaire de <b>1a</b> :<br>$C_{28}H_{40}Mo_2O_6P_2Pd_2$ ( $g \cdot mol^{-1}$ ) | $M_2 =$ Masse Molaire de la<br>fraction « inorganique » de<br><b>1a</b><br>$Mo_2P_2Pd_2$ ( $g \cdot mol^{-1}$ ) | $M_3 =$ Masse Molaire de la<br>fraction « organique » de <b>1a</b><br>$C_{28}H_{40}O_6$ ( $g \cdot mol^{-1}$ ) |
| 939.28  | 466.67  | 472.61   |

Si l'on considère que le cluster a perdu  $M_3$  lors du chauffage à 900 °C, alors il a perdu  $M_3/M_1 = 50.3$  % de sa masse totale. L'analyse révèle une perte de 52.2 % ce qui est légèrement supérieur. On peut supposer que l'ensemble de la partie organique a été éliminé lors du chauffage, et que les 1.9 % qui sont perdus en plus dans la mesure expérimentale sont des pertes additionnelles de phosphore.

Lorsque l'on compare maintenant les différents paliers de perte de masse du cluster pur et de son homologue imprégné, on constate certaines différences. En effet, l'échantillon de **1a** imprégné a perdu 8.9% en masse avant d'atteindre les 100 °C (ce qui représente plus de la moitié de la perte totale en masse de cet échantillon à 800 °C), contrairement au cluster **1a** pur dont la perte significative de masse commence aux alentours de 100 °C. Ensuite, les pertes de masse semblent s'effectuer dans les mêmes zones de températures jusqu'à 600 °C environ. On constate bien évidemment que l'échantillon imprégné (matrice plus cluster) perd moins en pourcentage de masse que le cluster pur. Au-delà de 600 °C et jusqu'à 800 °C, seul le cluster pur semble perdre encore en masse, la masse de SBA-15 imprégnée ne variant pas significativement. Par conséquent, l'effet de la matrice est bien présent dans ce processus de décomposition thermique, mais si on peut suggérer que le cluster pur a perdu toute sa « carapace organique » au cours du processus de chauffage, il est difficile d'établir clairement les étapes successives de décomposition pour l'un et l'autres des échantillons.

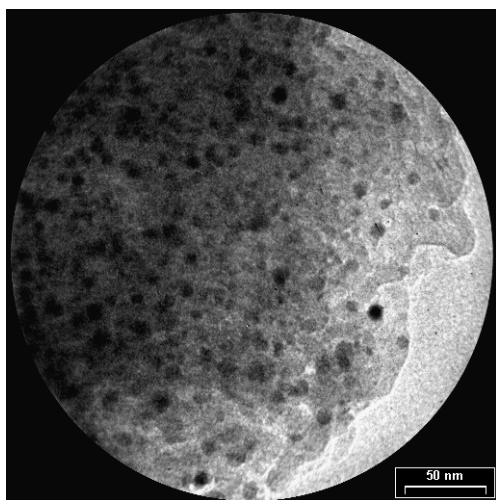
TEM de 1a sur SBA-15 après traitement thermique

1

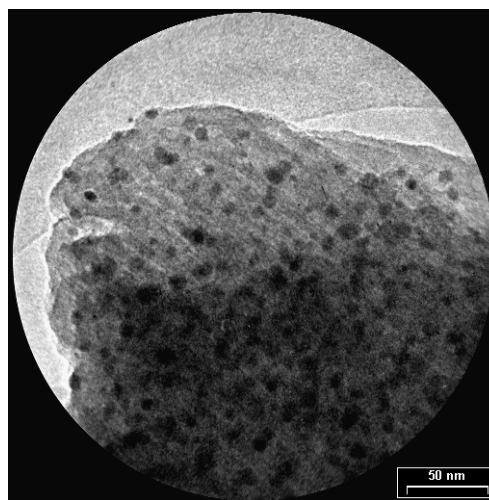


2

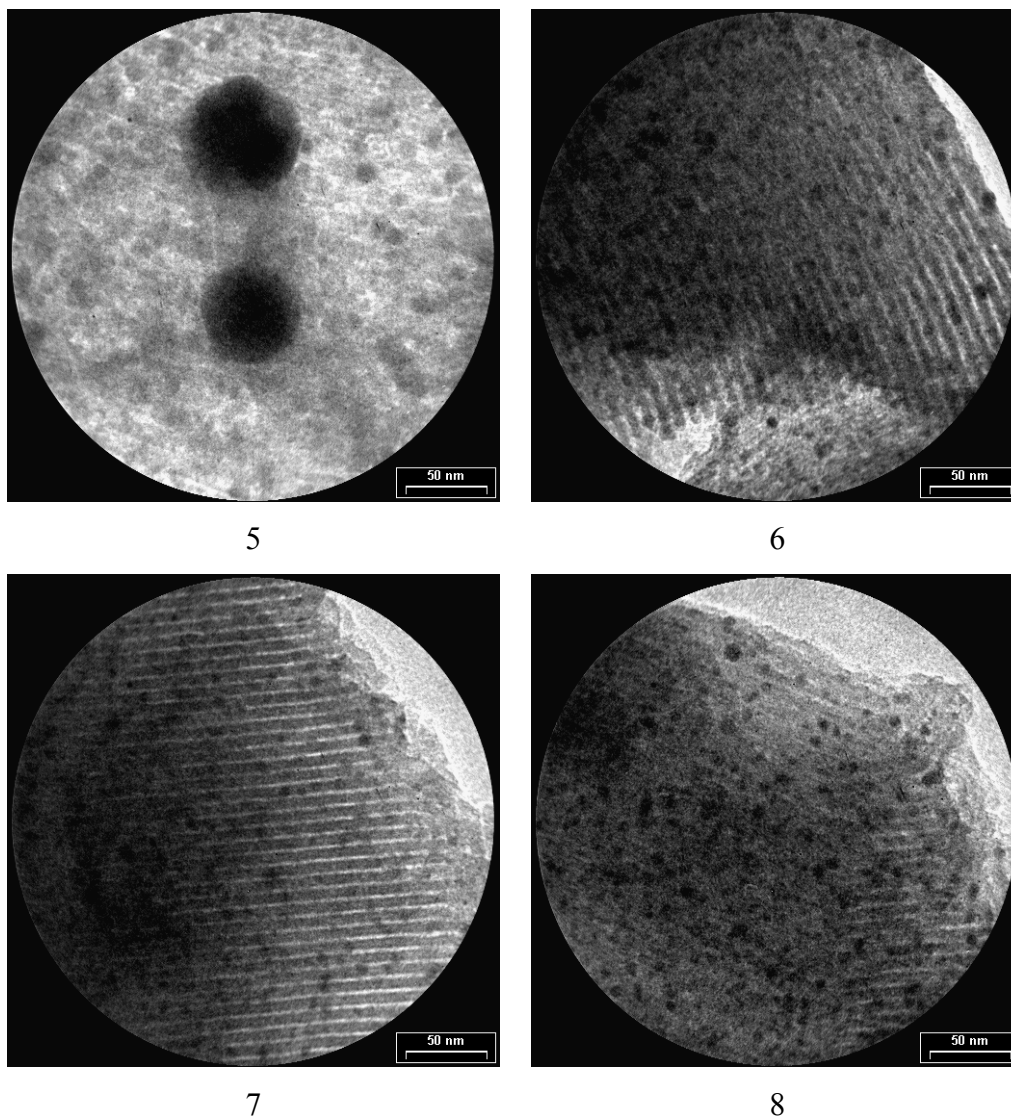
Pour ces deux premiers clichés (1 et 2), la largeur du cercle photographié est d'environ 600 nm. Pour ces grossissements minimaux, on peut constater que les particules sont bien réparties sur l'ensemble de la matrice.



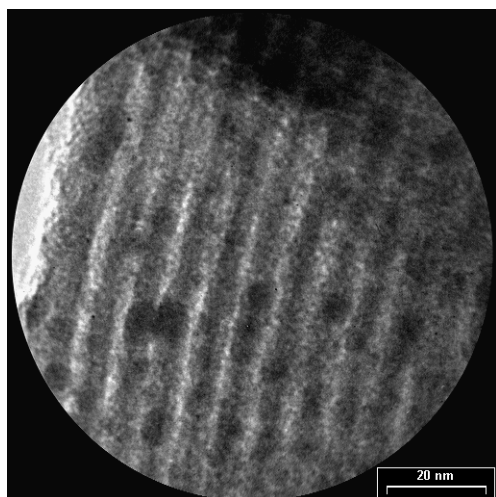
3



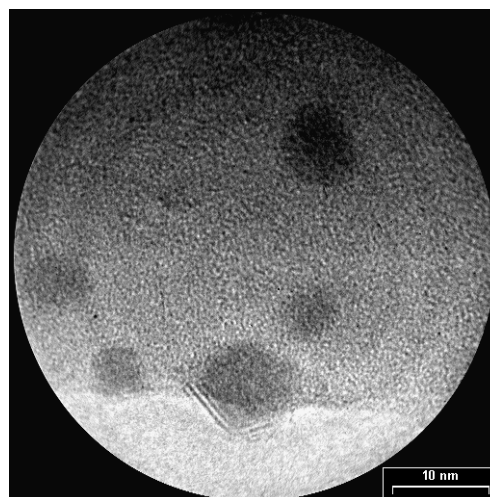
4



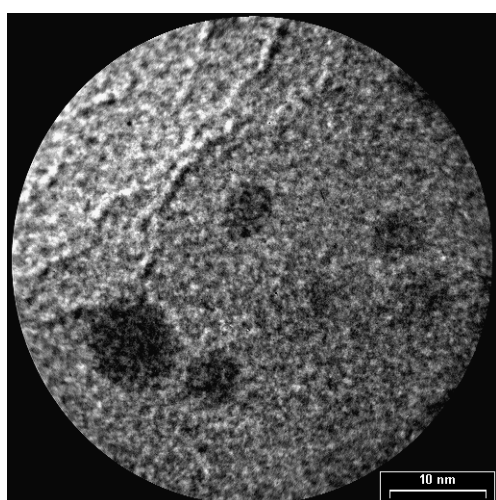
L'agrandissement est ici supérieur puisque chaque cercle photographié a un diamètre de l'ordre de 300 nm (clichés 3-8). On a ici la confirmation d'une excellente répartition des particules sur l'ensemble de la matrice. Si leur taille semble globalement homogène, le cliché 5 nous montre deux particules beaucoup plus grosses (~50 nm). Sur les clichés 6-8, on voit nettement apparaître des lignes parallèles qui correspondent à une conservation de la structure hexagonale organisée de la matrice SBA 15.



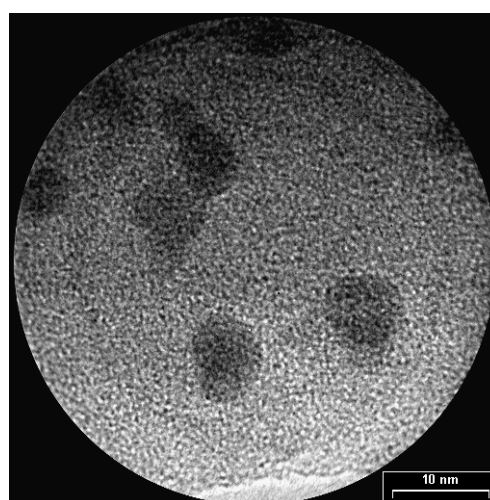
9



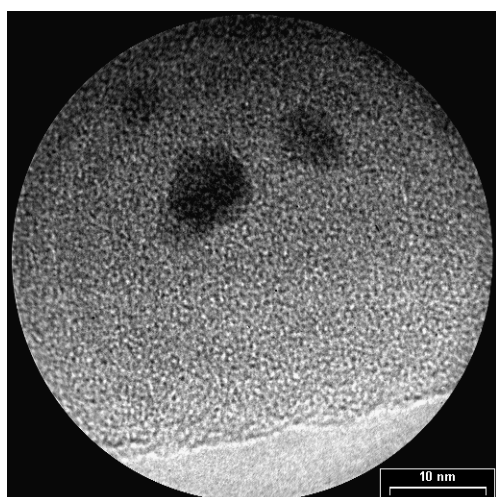
10



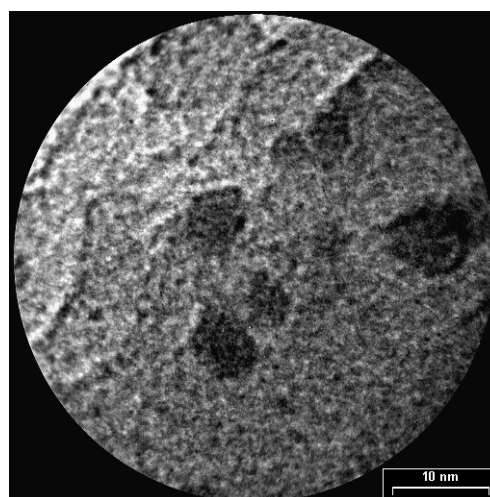
11



12



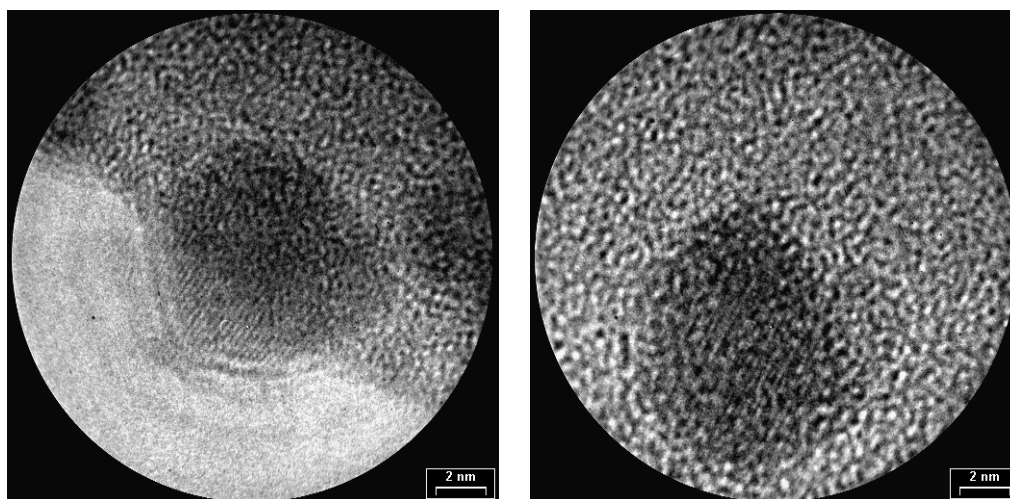
13



14

Ces six clichés (9-14) nous informent sur un point fondamental : le contrôle de la taille des particules par la porosité de la matrice organisée. Sur le cliché 9, on voit que les particules se

trouvent dans les « canaux » parallèles de la matrice, ce qui confirme cette hypothèse. La répartition en taille des particules sur l'ensemble de ces clichés varie entre 5 et 8 nm.



15

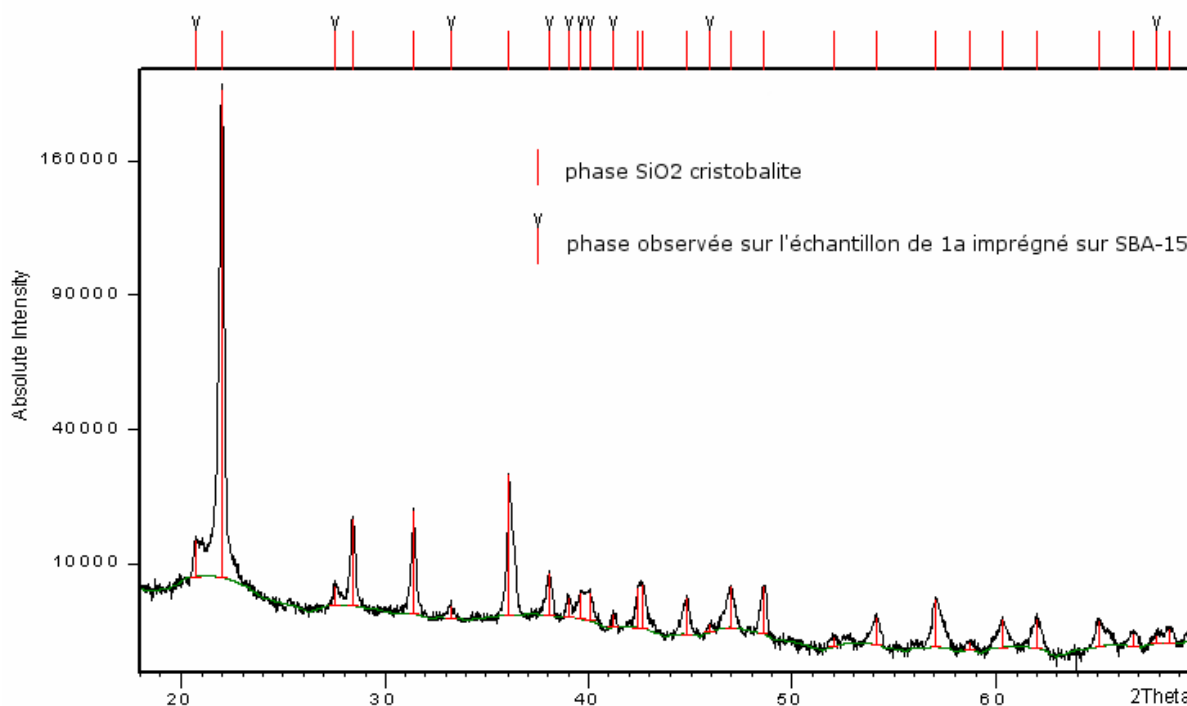
16

Ces deux derniers clichés nous informent sur la structure cristalline des ces particules. On voit en effet apparaître par le biais de cet agrandissement maximum, les plans cristallographiques de la phase obtenue.

#### 4.2. Cas de 3

Le diffractogramme révèle la formation de cette même phase  $\text{Pd}_{1,71}\text{Mo}_{0,4}\text{P}$ , mais aussi d'une phase  $\text{SiO}_2$  cristobalite.



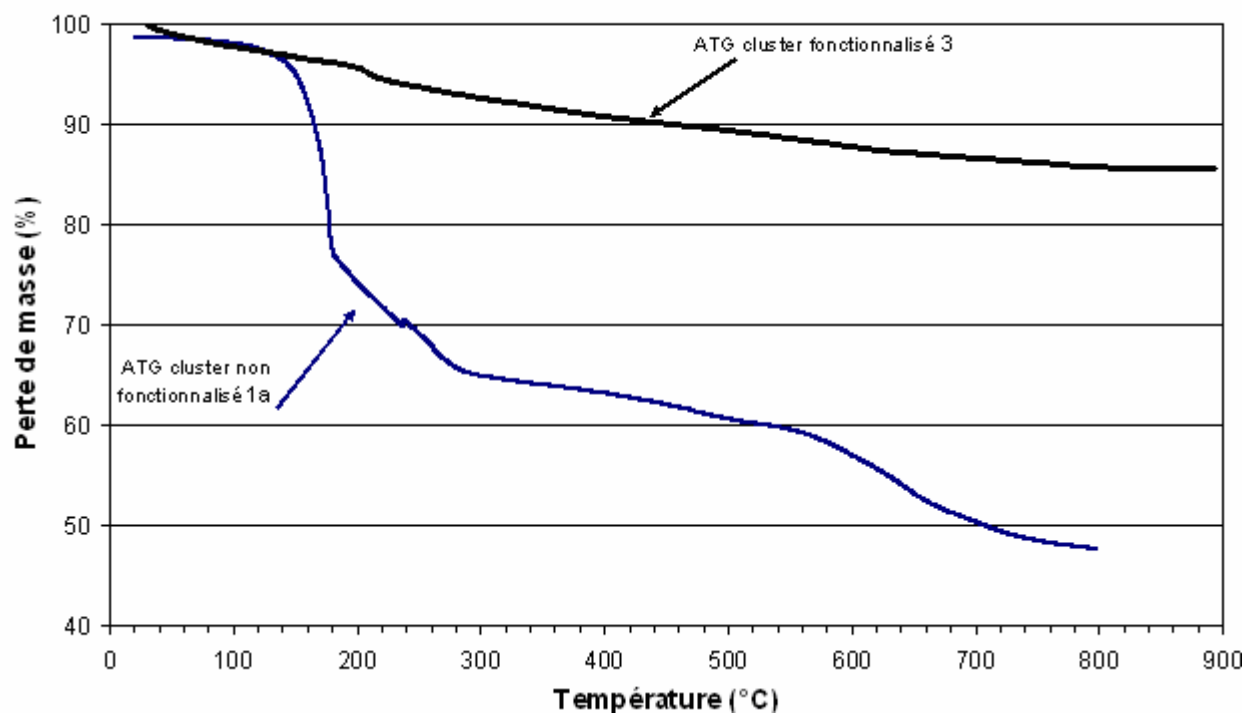


Diffractogramme du composé **3** sur SBA-15

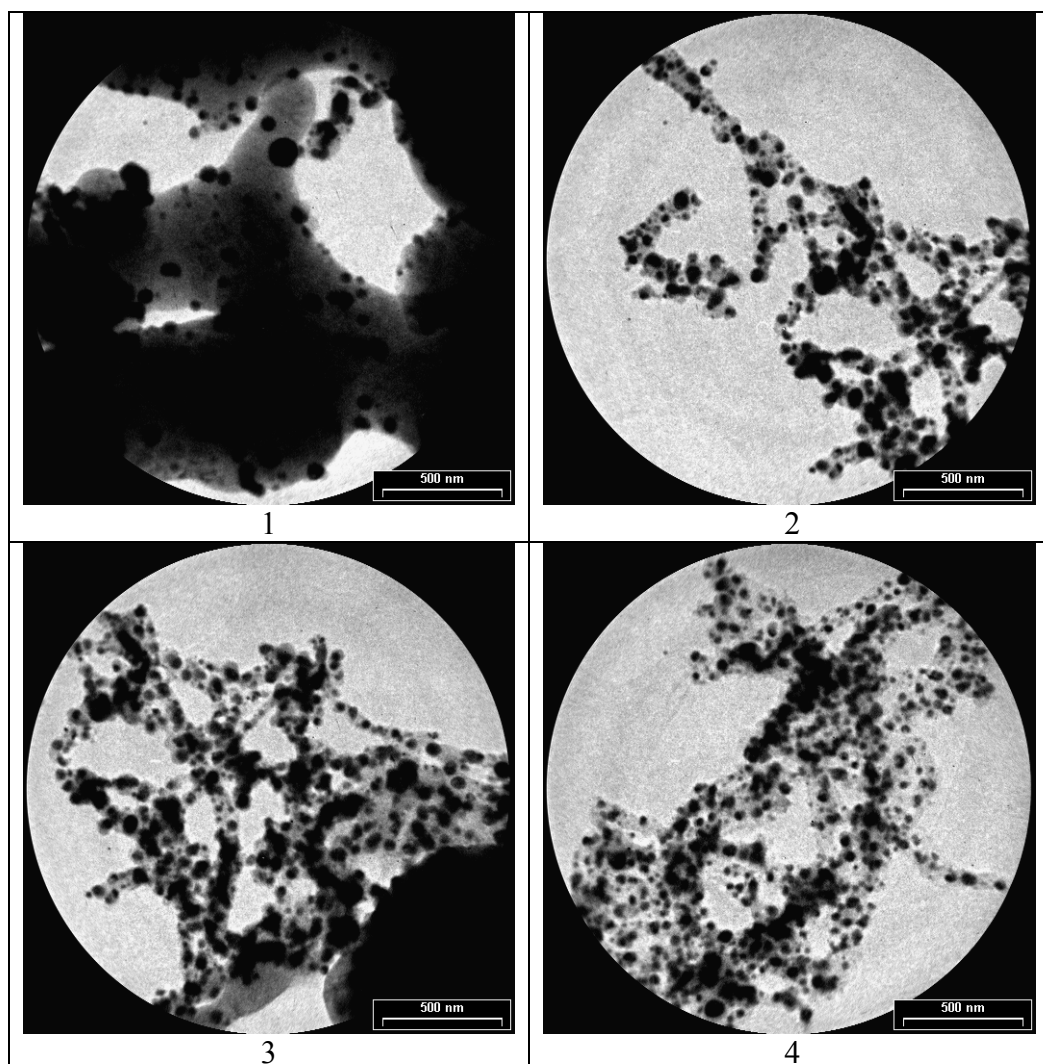
La présence de cette phase indique que la structure hexagonale de la matrice est complètement perdue. Après analyse élémentaire par TEM, il semble qu'il y ait des traces de sodium (1.34%) dans l'échantillon. Ce sodium pourrait être responsable de la transformation de la silice amorphe en cristobalite. En effet, un phénomène analogue a déjà été observé sur des échantillons contenant du sodium avec l'apparition de cette même phase cristobalite, qui est normalement obtenue à partir d'une silice amorphe à 1500 °C.<sup>17</sup> Les clichés de TEM révèlent la présence de particules de tailles beaucoup plus importantes que celles obtenues avec **1a**. Certaines ont un diamètre avoisinant les 100 nm, d'autres sont beaucoup plus petites 10-20 nm. Leurs tailles sont donc très variées.

Nous pensons donc qu'il est délicat de tirer des conclusions sur cet échantillon. A ce jour, aucune autre imprégnation de ce même composé n'a été réalisée et nous considérons qu'il est nécessaire de refaire cette expérience avant tout commentaire. La TEM révèle en effet la présence d'impuretés dans notre échantillon, qui pourraient modifier la structure de la matrice et donc fausser les résultats. De plus l'analyse thermogravimétrique du composé **3** pur nous semble complètement absurde, dans la mesure où celui-ci n'a perdu que 15% en masse à 900 °C, contre 52% environ pour son homologue non fonctionnalisé **1a**. Aujourd'hui, la seule conclusion valable que nous nous permettons d'apporter à cette étude est la réactivité indéniable de **3** vis-à-vis de la SBA-15, puisque considérant la partie de cluster qui reste

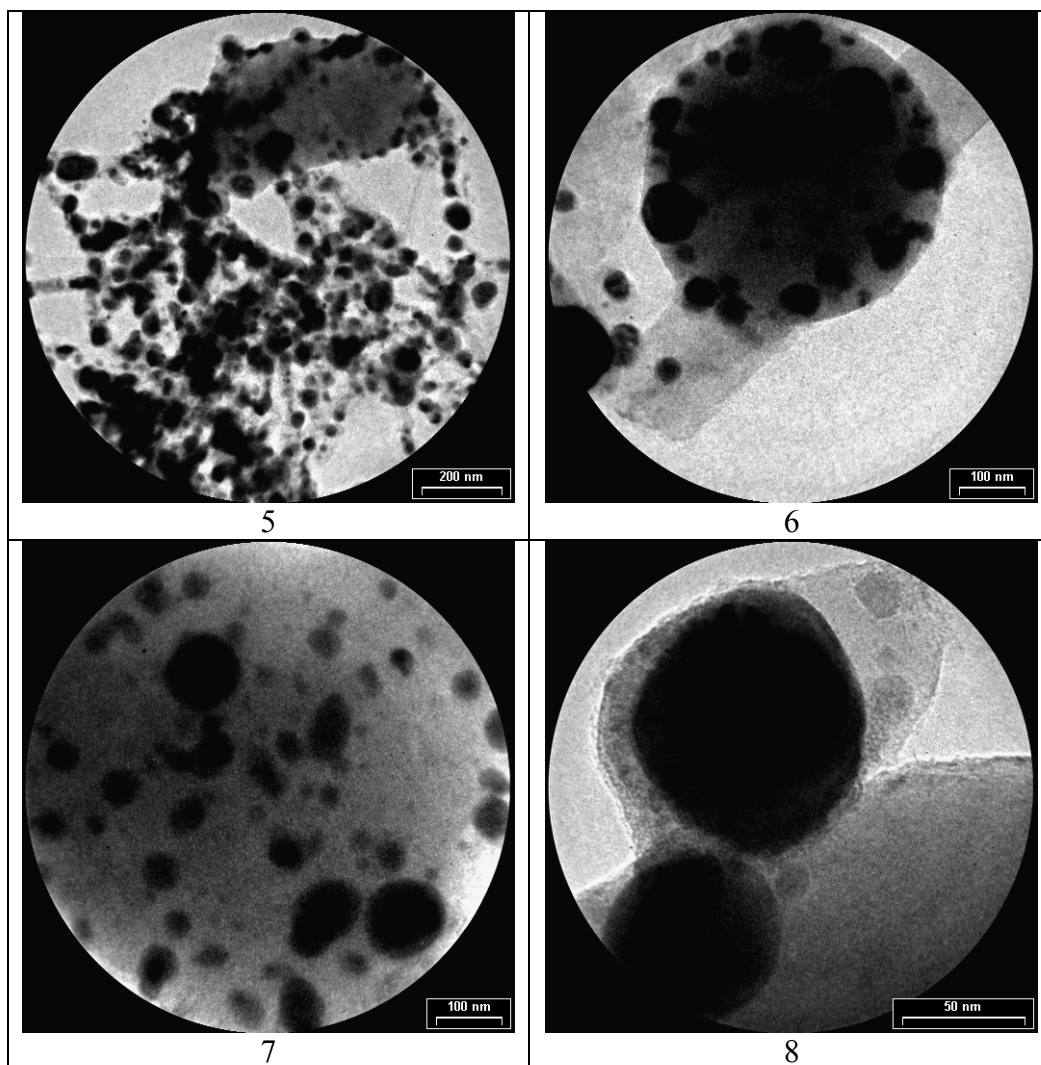
accrochée sur le support de chromatographie lors de la purification du cluster et les clichés de TEM obtenus après imprégnation et traitement thermique, le greffage ne fait aucun doute.



Analyse thermogravimétrique des échantillons 1a et 3 imprégnés sur SBA-15

TEM de 3 sur SBA-15 après traitement thermique

La répartition des nanoparticules est ici très homogène dans la matrice, le processus d'ancrage est bien validé. Leur taille est beaucoup plus importante que dans le cas du cluster **1a**. De plus, la répartition en taille de celles-ci est beaucoup plus aléatoire que dans le cas de **1a** (entre 10 et 100 nm).



Les clichés 5-8 confirment les observations faites sur les 4 précédents. Sur le cliché 8 des particules d'environ 50 nm sont observées. C'est environ dix fois plus que celles observées dans les clichés de **1a**. Les nanoparticules obtenues à partir de **3** sont beaucoup plus nombreuses que celles obtenues à partir de **1a** et confirment l'intérêt du greffage par chimisorption.

### Conclusion

Les nanoparticules obtenues à partir des clusters **1a** et **1b** dont l'imprégnation a été faite par physisorption sont de tailles proches de celles des pores de la matrice de silice. Il semble donc bien que leur taille soit contrôlée par la nature de la porosité de la matrice hôte. Les analyses élémentaires de ces échantillons ainsi que les diffractogrammes de poudre révèlent que le composé formé pourrait être un nouveau composé ternaire et isostructural de  $\text{Mo}_3\text{P}$  avec des lacunes cationiques et du palladium de formule chimique  $\text{Pd}_{1,71}\text{Mo}_{0,4}\text{P}$ . Observée dans les

deux cas de clusters non fonctionnalisés, cette phase semble indiquer que le substituant sur le phosphore coordonné au palladium ne joue pas un rôle prépondérant dans la composition des nanoparticules. On peut supposer que ces substituants (Et pour **1a**, Ph pour **1b**) sont éliminés au cours du traitement thermique.

La synthèse du cluster **3** est beaucoup plus délicate que celle des clusters **1a** et **1b**, de plus le rendement final est inférieur. Même si la phase  $\text{Pd}_{1.71}\text{Mo}_{0.4}\text{P}$  est retrouvée dans les nanoparticules issues de l'imprégnation de **3** sur SBA-15, la présence d'impuretés de sodium qui conduisent à la formation de cristobalite constitue une différence notable par rapport aux clusters non fonctionnalisés. En outre, les nanoparticules obtenues, beaucoup plus grosses, semblent avoir complètement désorganisé la mésostructure de la SBA-15. Par conséquent, même si la fonctionnalisation du cluster nous assure son greffage covalent sur la matrice, dans la mesure où l'imprégnation par physisorption des clusters **1a** et **1b** est validée, et que la taille et la composition des nanoparticules résultantes est contrôlée, l'imprégnation par physisorption semble pour l'instant privilégiée. Néanmoins, de nouveaux essais de greffage covalent devront être effectués avec des échantillons parfaitement purs pour éliminer l'effet néfaste du sodium. Dans l'état actuel des choses, on ne peut pas réellement conclure sur la validité du processus de fonctionnalisation, il faudra attendre d'avoir les résultats complémentaires d'imprégnation de **3**.

L'étude de ces systèmes dans des domaines comme la catalyse hétérogène peut s'avérer intéressante dans l'avenir. La comparaison avec des systèmes analogues obtenus avec des matrices non organisées pourra être faite et donnera une idée de l'importance de l'organisation de ces systèmes mésoporeux. Les progrès réalisés dans le domaine permettent d'imaginer la synthèse de nanoparticules de tailles plus ou moins grandes en fonction de la matrice. Ainsi pourront être menées des études comparatives de l'efficacité catalytique de nos systèmes dans différentes matrices dont la taille et la forme des pores seront différentes.

## Partie expérimentale

### 1. Synthèse de $\text{Na}[\text{Mo}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_3]\cdot\text{DME}$ (**2**)

$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (2.50 g, 9.2 mmol) est introduit dans une solution de 100 mL de DME contenant 3.13 g (9.2 mmol)  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3]$ . Le mélange est porté à reflux pendant 8 h sous agitation. La disparition du  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  est suivie par spectroscopie infra-rouge. Après concentration de la solution et précipitation par addition de pentane (200 mL), le composé  $\text{Na}[\text{Mo}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_3]\cdot\text{DME}$  (**2**) est isolé, lavé au pentane (3x50 mL) et séché sous vide pour donner une huile marron. La quantité de DME solvaté (1 mole par mole de complexe) est calculée à l'aide des intégrations du spectre RMN  $^1\text{H}$ . Rendement: 3.99 g, 83%. IR (THF):  $\nu(\text{CO})$ : 1897vs, 1794vs, 1741vs.  $^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  4.94 et 4.86 système de spin AA'XX' (pseudo triplets, 4H, Cp), 3.52 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), 3.49 (s, 4H, DME), 3.30 (s, 6H, DME), 2.33 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{CpCH}_2$ ), 1.63 (m, 2H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.66 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ ).

### 2. Synthèse de $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3\}_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$ (**3**)

A une solution de **2** (2.60 g, 5.0 mmol) dans 100 mL de THF est ajoutée, sous agitation et à -78 °C, une suspension de  $[\text{Pd}_2(\text{NCMe})_6][\text{BF}_4]_2$  (3.16 g, 5.0 mmol) dans 100 mL de THF. La solution devient instantanément bleu foncé. Au bout de 5 minutes, 0.59 g (10 mmol) de triéthylphosphine sont ajoutés à la solution qui devient violette. Sous agitation continue, on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante en 3 h. Le mélange violet obtenu est évaporé sous vide et le solide résultant chromatographié sur colonne de Céelite, préalablement traitée à la triéthylamine. L'élution avec un mélange toluène/pentane (1/10) donne une solution violette correspondant au cluster  $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**3**). Malheureusement, beaucoup de produit reste accroché sur la colonne de Céelite. Rendement: 0.402 g, 13%. Anal. Calc. pour  $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Si}_2$ : C, 38.01; H, 5.42. Trouvée: C, 38.78; H, 5.55. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1881\text{vw}$ ,  $1835\text{s}$ ,  $1773\text{br cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.97 et 4.93 système de spin AA'XX' (2 pseudo triplets, 8H, Cp), 3.44 (s, 18H, OMe), 2.47 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H,  $\text{CpCH}_2$ ), 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.71 (m, 12H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.96 (m, 18H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.71 (t,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  241.6 (CO), 112.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ , Cp), 90.13 (2C, Cp), 88.60 (2C, Cp), 49.99 ( $\text{O}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.61 ( $\text{CpCH}_2$ ), 25.30 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 17.07 (triplet virtuel,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ,

$|^1J(\text{PC}) + ^4J(\text{PC})| = 20 \text{ Hz}$ , 9.32 (PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.08 (CH<sub>2</sub>Si).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  20.79.  
MS:  $m/z$  (I<sub>rel</sub>) : 1287 (M + Na, 100%).

### 3. Mode opératoire de synthèse de la SBA-15

Le surfactant P123 (3,50 g) est dissous sous agitation à 40 °C dans une solution d'acide chlorhydrique (16,5 mL HCl 12M dans 111,75 mL d'eau). Ensuite, toujours sous agitation, le TEOS (7,425 g) est ajouté. La solution est alors versée dans un flacon en polypropylène puis placée dans un bain thermostaté à 40 °C durant 24 h. Dans un deuxième temps, le flacon est placé dans une étuve à 90 °C pendant 24 h. Le produit est alors filtré sur Büchner sans lavage à l'eau. Il est mis à sécher une nuit à l'étuve à 60 °C. Environ 4,50 g de produit sec non calciné sont récupérés. Les échantillons sont stockés en l'état. Avant leur utilisation, l'agent structurant doit être éliminé afin de laisser la place à des pores. L'élimination est pratiquée seulement sur la quantité de produit nécessaire pour les caractérisations et les expériences à effectuer. L'élimination de l'agent structurant peut s'effectuer de deux manières: par calcination ou par extraction par solvant, nous avons choisi la première.

## References

- (1) Braunstein, P.; Rosé, J. In *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 2, p 616.
- (2) Puddephatt, R. J. In *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P. O., L. A.; Raithby, P. R., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim (Germany), 1999; Vol. 2, p 605.
- (3) Braunstein, P.; Bender, R.; Kervennal, J. *Organometallics* **1982**, *1*, 1236.
- (4) Kawi, S.; Alexeev, O.; Shelef, M.; Gates, B. C. *J. Phys. Chem. B* **1995**, *99*, 6926.
- (5) Braunstein, P.; Devenish, R.; Gallezot, P.; Heaton, B. T.; Humphreys, C. J.; Kervennal, J.; Mulley, S.; Ries, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 927.
- (6) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J. M.; Dusausoy, Y. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3394.
- (7) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- (8) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- (9) Xiao, F.-S. *Topics in Catalysis* **2005**, *35*, 9.
- (10) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.
- (11) Booth, B. L.; Ofunne, G. C.; Stacey, C.; Tait, P. J. T. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 143.
- (12) Braunstein, P.; Bender, R.; Jud, J.-M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 341.
- (13) Auvray, N.; Basu-Baul, T.; Braunstein, P.; Croizat, P.; Englert, U.; Herberich, G. E.; Welter, R. *Dalton Trans.* **2006**, in press.
- (14) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel*; Academic Press, 1990.
- (15) Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- (16) Oryshchyn, S. V.; Le Senechal, C.; Deputier, S.; Bauer, J.; Guerin, R.; Akselrud, L. G. *J. Solid State Chem.* **2001**, *160*, 156.
- (17) Yamaguchi, O.; Kanazawa, T.; Shimizu, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1005.

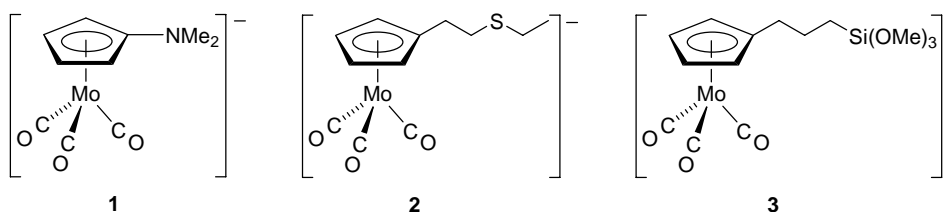


# **Conclusion Générale**

Ce projet a consisté à concevoir et synthétiser des briques élémentaires adaptées pour la formation de clusters hétérométalliques avec deux objectifs précis. Le premier objectif d'ordre fondamental a consisté à utiliser l'analogie isolobale entre des fragments organométalliques pour comparer leur réactivité. Le second, basé sur l'utilisation des clusters en science des matériaux, nous a menés vers la synthèse de clusters fonctionnalisés, précurseurs « single source » pour l'obtention de films ou de nanoparticules supportées.

La chimie très fructueuse s'articulant autour du fragment anionique  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$ , contenant le ligand cyclopentadiényle Cp, a conduit à la synthèse et à la caractérisation de nombreux clusters et complexes hétérométalliques. Notre idée initiale a été de fixer sur les ligands Cp de ce fragment anionique différents groupes fonctionnels R, de synthétiser les complexes anioniques correspondants de type  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_3]^-$  et ensuite d'évaluer leur réactivité vis-à-vis de complexes de palladium, de platine, de mercure ou encore de cuivre, d'argent et d'or. Ces réactions nous ont permis d'isoler et de caractériser différents clusters et complexes très originaux.

Trois complexes anioniques  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_3]^-$  ont été synthétisés dans ce projet. Le premier métallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**1**) est porteur du groupement diméthylamine  $\text{NMe}_2$ , le second,  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]^-$  (**2**), du groupement thioéther  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$  et le troisième,  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_3]^-$  (**3**), du groupement silylé  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ .

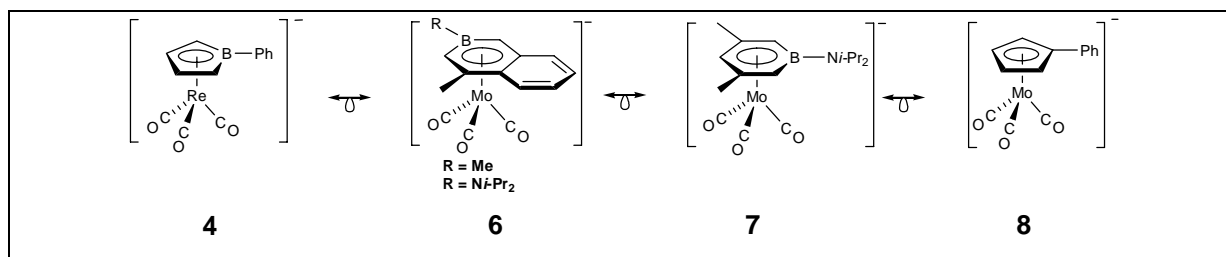


## 1. Réactivité du métallate $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$ (**1**)

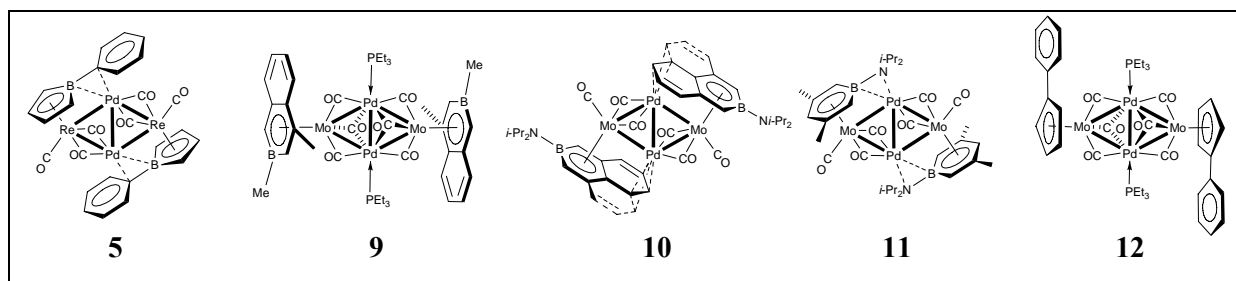
### 1.1. Réaction avec les métaux de la colonne 10 (Pd,Pt) (Chapitres 1 et 2)

L'objectif de cette étude était d'ordre fondamental puisqu'il consistait à comparer la réactivité de divers fragments organométalliques reliés entre eux par l'analogie isolobale. Une étude antérieure, sur la réactivité de l'anion  $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})(\text{CO})_3]^-$  (**4**) avait conduit à l'obtention du cluster  $[\text{Re}_2\text{Pd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2(\text{CO})_6]$  (**5**) à 54e de valence, qui défiait toutes les règles de décompte électronique pour une structure tetranucléaire plane, qui prévoit 62e

pour ce type de structures. De plus, ce composé présentait un mode de liaison tout à fait original, puisque le ligand borole était non seulement coordonné au Re de façon classique  $\eta^5$ , mais venait aussi interagir avec le palladium adjacent en formant une liaison 2e-3c B-Cipso-Pd. C'était pour reproduire ce type de liaison tout à fait nouveau que mes prédécesseurs avaient entrepris au laboratoire, et en collaboration avec le groupe du Professeur Herberich d'Aix la Chapelle (Allemagne), la synthèse d'anions molybdates isolobaux du fragment **4**, à partir de ligands boratanaphthalenes (**6**), boratabenzènes (**7**) ou cyclopentadiényles (**8**).

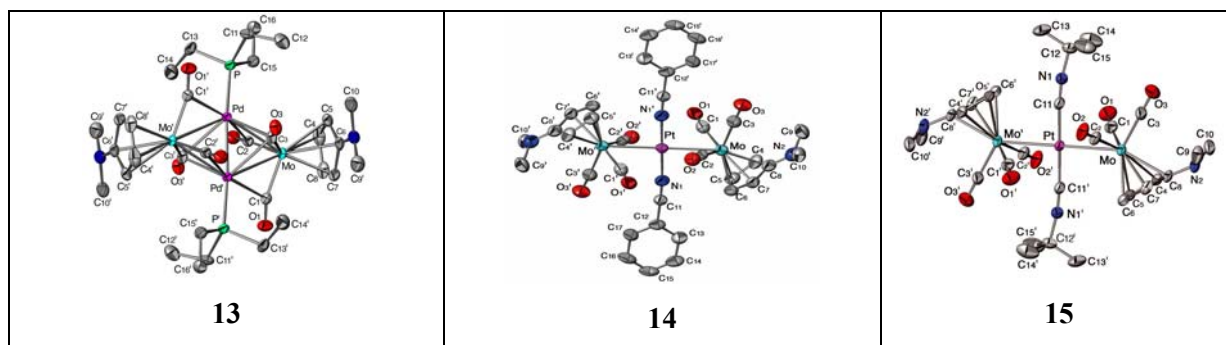


La réactivité de ces anions a pu être évaluée avec des complexes de palladium et les clusters **5**, **9-12** ont été isolés et caractérisés. Les composés **10** et **11** sont les premiers clusters de la famille Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> à structure tetranucléaire centrosymétrique, pour lesquels le cycle coordonné au molybdène de façon classique  $\eta^5$ , le boratanaphthalène pour **10** et le boratabenzène pour **11**, interagit aussi avec le palladium, sous forme d'une liaison 3c-2e, à l'image du composé **5** de type Re<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>.



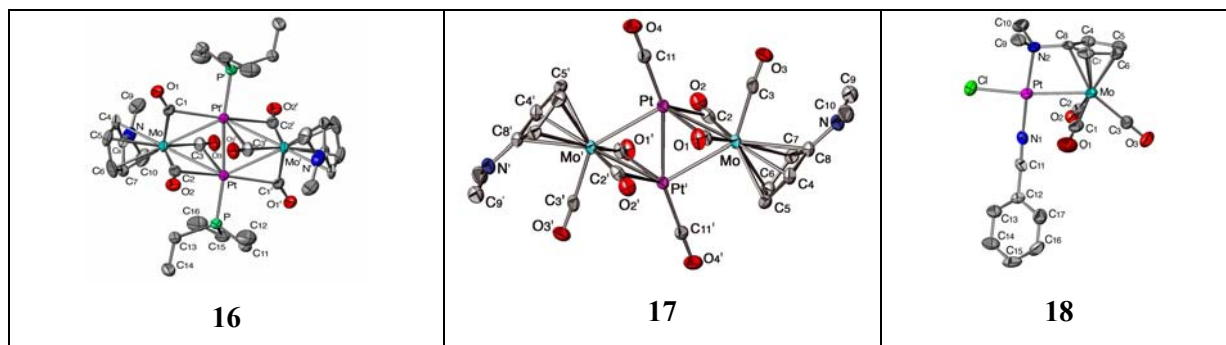
Dans l'optique de poursuivre cette étude comparative, nous avons mis au point la synthèse du nouveau complexe anionique [Mo( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**1**). L'idée initiale qui nous a menés vers ce complexe était de mettre à jour un mode de coordination analogue à celui identifié dans le cas de **11**, en d'autres termes, de faire coordonner l'azote au palladium. Nos tentatives de réactions entre **1** et le complexe [Pd<sub>2</sub>(NCMe)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ont révélé que le composé formé est trop instable et il n'a pu être isolé et caractérisé. Cependant, nous avons pu synthétiser et caractériser le cluster [Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) par ajout de triéthylphosphine au mélange réactionnel précédent. Ce cluster, à l'image de son homologue à Cp non fonctionnalisé [Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], a une structure plane centrosymétrique. Son homologue platiné [Mo<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) a pu

aussi être synthétisé, à partir du complexe *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], et entièrement caractérisé. Il est par sa géométrie, analogue au cluster [Mo<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] synthétisé au laboratoire dans les années 80.



La coordination de l'azote du cyclopentadiényle au palladium n'est pas observée dans ces deux cas de figures. Cette étude nous a permis de constater que la réactivité des métallates contenant le bore (4, 6 et 7) était tout à fait différente de celle des métallates à Cp fonctionnalisé (1 et 8). En effet, dans les clusters obtenus à partir de ces derniers, la coordination du cycle avec le palladium ou avec le platine n'a pu être démontrée, comme cela a été le cas avec les clusters tetranucléaires borés (5, 10 et 11).

Nous nous sommes donc orientés vers la synthèse de complexes du platine à cœur métallique différent. Ainsi, nous avons mis au point la synthèse des complexes linéaires *trans*-[Pt{Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] (*Mo-Pt-Mo*) (15) et *trans*-[Pt{Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>] (*Mo-Pt-Mo*) (16), par réaction de 1 avec respectivement *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] et *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>]. Si la réaction avec *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(CN*t*-Bu)<sub>2</sub>] a conduit exclusivement à l'obtention du complexe linéaire 15, la réaction avec *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(NPh)<sub>2</sub>] nous a permis d'isoler en plus de 16 des composés tout à fait intéressants, même si très minoritaires, du fait de leurs propriétés structurales. Ainsi, les composés [Mo<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] (17) et [Pt{Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>}(NPh)Cl] (18) ont été caractérisés. 18 présente la coordination directe de l'azote du Cp au platine.

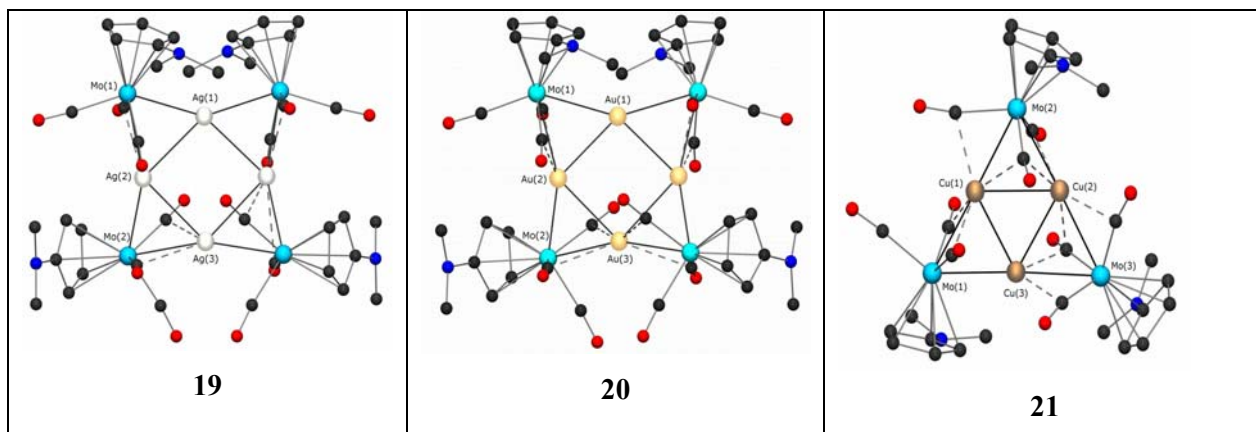


Les composés linéaires obtenus **15** et **16** sont de structures connues, toutefois les composés **17** et **18** nous ont permis de mettre en évidence deux points cruciaux dans ce travail. Le cluster **17** est le premier exemple de cette famille des clusters tetranucléaires à ligands Cp à être isolé sans ligand phosphiné coordonné au palladium ou au platine. Il a permis de répondre à cette question fondamentale pour nous, qui était de savoir si un tel cluster pouvait être obtenu. Le complexe dinucléaire **18** apporte une réponse à la réactivité du groupement amino et à la disponibilité du doublet libre de l'azote dans une liaison de coordination. Cette réactivité semble toutefois limitée puisque dans cet unique exemple de coordination, le composé est très minoritaire (seulement quelques cristaux ont pu être récoltés).

## 1.2. Réaction avec les métaux de la colonne 11 (Au, Ag, Cu) (Chapitre 3)

La poursuite de l'étude de réactivité du fragment **1** nous a conduits vers la colonne 11 de la classification périodique et vers des complexes au degré d'oxydation (I) du cuivre  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$ , de l'argent  $\text{AgBF}_4$  et de l'or  $(\text{NBu}_4)[\text{AuBr}_2]$ . Le parallèle avec la chimie du  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$  a influencé notre étude puisque des composés linéaires de l'argent et de l'or de type  $[\text{Mo-Ag-Mo}]^-$  et  $[\text{Mo-Au-Mo}]^-$  sont connus. Par ailleurs, le métallate phosphoré  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{CO})_3]^-$  a mené, par réaction avec des complexes d'argent (I) et d'or (I), à des complexes cycliques intéressants présentant une coordination *P-Ag-Mo* et *P-Au-Mo*.

La réaction équimolaire de **1** avec  $\text{AgBF}_4$  n'a pas abouti à un composé analogue à ceux pré-cités, mais au cluster neutre « étoile »  $[\text{Ag}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]$  (**19**) dont le cœur métallique est un carré d'argent aux arêtes pontées par les atomes de Mo. De même, la réaction analogue avec  $(\text{NBu}_4)[\text{AuBr}_2]$  conduit au cluster isostructural  $[\text{Au}_4\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_4]$  (**20**) à cœur d'or. Enfin, la réaction équimolaire de **1** avec  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)$  conduit au cluster  $[\text{Cu}_3\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}_3]$  (**21**) qui, contrairement aux deux autres, présente un cœur triangulaire de cuivre.



Une étude théorique de ces composés a été amorcée pour mettre en exergue plusieurs points fondamentaux. Le premier consiste à identifier et comprendre la nature des interactions  $d^{I0}-d^{I0}$  au sein de ces clusters. En effet, les distances très courtes entre les centres  $d^{I0}$  dans ces composés mettent clairement en évidence ces interactions  $d^{I0}-d^{I0}$ . Le second point concerne la géométrie du cœur métallique et la raison pour laquelle dans le cas de l'argent et de l'or un carré métallique est obtenu alors que dans le cas du cuivre un triangle est formé. Toutes ces études sont en cours et en l'état actuel des choses, les structures en carré pour l'or et l'argent s'avèrent plus stables que d'hypothétiques structures en triangle et pourraient s'expliquer par des interactions  $d^{I0}-d^{I0}$  de type diagonales. Le triangle de cuivre semble lui aussi favorisé par rapport à un hypothétique carré.

## 2. Réactivité du métallate $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]^-$ (**2**) (Chapitre 4)

Les clusters ou complexes hétérométalliques peuvent être utilisés comme précurseurs « single source » dans des procédés de dépôts pour faire des couches minces (dip coating, spin coating, CVD...). Connaissant l'affinité entre l'or et le soufre, nous avons envisagé la formation de tels dépôts en greffant des clusters thiofonctionnalisés sur des surfaces d'or.

Pour ce faire, nous avons mis au point la synthèse multi-étapes de l'anion molybdate à Cp thio-fonctionnalisé  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]^-$  (**2**) à partir de l'anion  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)^-$ . Nous avons ensuite synthétisé et caractérisé le cluster  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**22**) qui possède une structure analogue à celle de **13**. Parallèlement, nous avons mis au point la synthèse des complexes linéaires *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3\}_2(\text{CN}t\text{-Bu})_2]$  (*Mo-Pt-Mo*) (**23**) et *trans*- $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3\}_2(\text{NPh})_2]$  (*Mo-Pt-Mo*) (**24**) dont les structures cristallines sont analogues à celles de **15** et **16**.

Pour les composés **22** et **23**, le dépôt sur surface d'or a été réalisé grâce à une collaboration au sein du GRK 532 avec des physiciens du laboratoire du Professeur Hüfner de Sarrebruck. Deux méthodes de formation de couches minces ont été étudiées, la première par spin coating d'une solution de **22** et la deuxième par trempage de surfaces d'or dans une solution de **22** et dans une solution de **23**. Des analyses de ces surfaces ont ensuite été conduites et ont révélé un greffage des clusters sur les surfaces d'or et une réelle interaction entre l'or et le groupe thioether. Les tests de greffage ont révélé, dans les cas où l'on a mis en œuvre le spin coating, que les clusters n'étaient pas accrochés chimiquement à la surface, mais simplement déposés. Le processus de dépôt trop rapide ne laisse pas le temps aux

composés de réagir avec la surface. En revanche, dans les cas où l'immersion a été faite, le greffage a bien lieu et se confirme par l'étude XPS. Les spectres prouvent clairement que le soufre et l'or sont liés, ce qui valide notre approche. Des travaux sont encore menés sur ce thème, puisque la nature exacte des monocouches obtenues et leur organisation ne sont pas encore complètement claires.

### 3. Réactivité du métallate $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_3]^-$ (**3**)

Dans ce projet, nous avons voulu synthétiser un cluster hétérométallique capable de se lier de manière covalente avec une matrice mésoporeuse de silice. L'objectif principal était de former des nanoparticules bimétalliques supportées sur matrice organisée, pouvant à terme être testée en catalyse hétérogène. Pour ce faire, nous avons synthétisé au préalable l'anion  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_3]^-$  (**3**), équipé d'une fonction alcoxysilyle, pouvant par réaction de condensation avec une matrice de silice former des liaisons covalentes *Si-O-Si*.

La synthèse multi-étapes de **3** a été menée à partir de l'anion  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3^-$  connu. Puis, par réaction de **3** avec le complexe  $[\text{Pd}_2(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$ , le cluster  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**25**) a pu être obtenu.

Ce cluster a été imprégné sur une matrice de silice SBA-15. Après un traitement thermique approprié, la matrice obtenue a été analysée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire des Matériaux Minéraux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (thèse de Sarah Grosshans). En parallèle, les imprégnations par physisorption des clusters  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  et  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$  ont été faites et les matrices obtenues ont pu être comparées avec celle du cluster fonctionnalisé. Les résultats de ces études montrent, pour le cas des clusters  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  et  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$  greffés par physisorption sur matrice de silice hexagonale SBA-15, que des nanoparticules sont obtenues. Leur taille semble contrôlée par la taille des pores de la matrice et leur composition varie très peu d'un cluster à l'autre. Des phases  $\text{Pd}_{1,71}\text{Mo}_{0,4}\text{P}$  sont obtenues dans les deux cas. A l'avenir, ces systèmes pourront être utilisés en catalyse hétérogène. Parallèlement, le cluster fonctionnalisé  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  (**25**) a pour l'instant mené à la formation d'une même phase  $\text{Pd}_{1,71}\text{Mo}_{0,4}\text{P}$ . Toutefois, il semble que des impuretés de sodium soient responsables de la formation de cristobalite, forme de silice amorphe, en plus de ces particules. De plus la structure hexagonale de la matrice organisée initiale semble perdue après

traitement thermique et de grosses particules (~ 100 nm) sont obtenues. Si cette étude préliminaire n'a pas conduit à la formation contrôlée de nanoparticules, le greffage covalent du cluster sur la matrice a lieu et la réactivité des fonctions alcoxysilyles est tout à fait validée.

Les perspectives de travaux à venir sont nombreuses puisque les différents thèmes abordés dans ce projet sont encore en cours d'étude ou ont suscité de nouvelles idées. Les travaux effectués dans les chapitres 1 et 2 sur les métallates amino fonctionnalisés ne nous ont pas permis réellement de conclure sur la réactivité du groupement amino vis-à-vis de métaux de la colonne 10 (Pd et Pt), malgré la caractérisation du complexe dinucléaire  $[\text{Pt}\{\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3\}(\text{NCPh})\text{Cl}]$ . Un projet serait maintenant de faire réagir le métallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  (**1**) avec par exemple  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  ou  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  de façon à voir si le groupement amino, après la substitution nucléophile des Cl par les molybdates, peut venir déplacer les groupements cyclooctadiènes pour se coordiner au Pd ou au Pt et former les complexes linéaires « bis amino coordonnés ». Nous voudrions aussi voir si l'ajout d'un groupement  $\text{CH}_2$  entre le carbone isopropyle du Cp et le groupement  $\text{NMe}_2$ , donc l'allongement de la chaîne, ne serait pas plus favorable à une coordination de l'azote avec le palladium dans les clusters tetranucléaires. En effet, nous pourrions faire réagir cet anion avec les précurseurs du platine et du palladium décrits dans les chapitres 1 et 2 ( $[\text{Pd}_2(\text{NCMe})_6](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$ ) pour voir si, sans ajouter de phosphine stabilisant la structure tetranucléaire, nous pourrions engendrer directement une espèce analogue dans laquelle le cycle viendrait ponter une liaison Mo-Pd ou Mo-Pt par l'intermédiaire du groupement amino comme ce fut le cas avec les composés du bore (chapitre 2, composé **12** et **13**).

Le chapitre 3 est sans doute le plus riche en perspectives puisque la famille de clusters que nous avons isolés est très intéressante pour nous. En effet, la structure de ces composés soulève un certain nombre de questions fondamentales. Des études théoriques sont menées en ce moment pour expliquer plusieurs points. D'abord, les différences structurales entre le cluster de cuivre (**21**) et les clusters d'or (**20**) et d'argent (**19**) est un point central et tout à fait fascinant. Nous voudrions aussi étudier les interactions  $d^{10}-d^{10}$  au sein de ces composés et leur rôle dans l'obtention de ces géométries tout à fait originales. Tout ceci passe par des études théoriques très poussées, faisant intervenir des effets relativistes. Ces études sont en cours et font l'objet d'une collaboration avec le laboratoire de Chimie Théorique de



Strasbourg (A. Messaoudi, M.-M. Rohmer, M. Bénard). Aussi, en plus de ces études théoriques, de nombreux objectifs expérimentaux nous motivent pour les mois à venir. Tout d'abord, sera-t-il possible de reproduire ces même synthèses avec l'anion molybdate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$  ? Pourra-t-on former des clusters similaires en remplaçant le métallate  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{CO})_3]^-$  par les complexes isolobaux du bore décrits dans les chapitres 1 et 2 ?

L'étude menée dans le chapitre 4 sur les monocouches obtenues à partir de complexes et clusters fonctionnalisés se poursuit et nous permettra de comprendre *in fine* la nature et l'organisation de ces monocouches. Si nous avons clairement mis en évidence la réactivité de nos composés vis-à-vis de surfaces d'or, nous n'avons pas encore pu expliquer tous les phénomènes observés dans les études de ces surfaces et notamment sur les spectres XPS.

Enfin, la suite à donner aux travaux décrits dans le chapitre 5 consistera à refaire des nanoparticules avec le cluster  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  supportées sur matrice SBA-15, les comparer avec celles obtenues sur la même matrice avec les clusters  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2]$  et  $[\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ . Pour finir, ces systèmes pourront être utilisés dans des procédés de catalyse hétérogène comme par exemple dans des réactions d'hydrogénation sélective.

Les projets menés dans ce travail de thèse sont donc loin d'être achevés, bien au contraire ils suscitent un grand nombre d'idées pour l'avenir. Je souhaite qu'ils puissent être repris et qu'ils apporteront autant de bonnes surprises à mes successeurs qu'à moi-même.