

## Les clusters moléculaires

par Daniel Labroue

(Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, associé à l'Université Paul Sabatier, 205 route de Narbonne, 31030 Toulouse Cedex)

Le vocable de cluster, qui nous vient de la langue anglaise, est un terme d'usage général puisqu'on le retrouve dans des disciplines aussi différentes que l'astronomie, la biologie, la chimie, la physique de l'état solide, la physique nucléaire, les mathématiques et même la musique ou la sociologie.

En France, dans le langage quotidien, ce néologisme a déjà fait discrètement son apparition dans certaines formes de distributions alimentaires pour désigner plusieurs articles identiques réunis dans un emballage unique. Il ne paraît donc pas inutile de préciser ce concept tel qu'il est utilisé en chimie de coordination. Le terme de cluster évoque l'idée de paquet, d'amas, associée toutefois à une certaine idée d'ordre, c'est pourquoi, de toutes les définitions proposées au cours des années, on peut retenir celles qui désignent des édifices moléculaires où les atomes métalliques, qui en constituent le coeur, figurent les sommets de polyèdres, réguliers ou non. On peut condenser cette idée en adoptant une formule selon laquelle un cluster se définit comme une *molécule* au sein de laquelle *chaque* atome métallique est *directement lié à au moins deux autres* atomes métalliques. Il va de soi que le plus simple des clusters moléculaires répondant à cette exigence est bâti autour d'un arrangement triangulaire de trois atomes métalliques entourés d'un certain nombre de ligands ou coordinats qui complètent la cohérence électronique de l'entité moléculaire (par exemple, le triosmiumdodécacarbonyle :  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ).

En revanche, certaines catégories de molécules polymétalliques, qui ne répondent pas à cette définition, ne devraient pas, en toute rigueur, être désignées par le terme de cluster. Il s'agit notamment des complexes bimétalliques ou bien des chaînes linéaires polymétalliques ou bien encore des édifices polymétalliques tridimensionnels où les atomes métalliques ne sont pas directement liés entre eux, mais associés par l'intermédiaire d'atomes comme l'oxygène ou le soufre.

### Des débuts difficiles

Les premières allusions aux clusters moléculaires se retrouvent dans les publications scientifiques du début du siècle, avec les travaux de Sir James Dewar sur le fer carbonyle ou ceux de Mond sur le cobalt carbonyle. A cette époque, l'identité réelle des clusters isolés n'était absolument pas suspectée et, depuis, de nombreuses inexactitudes jalonnent l'histoire des clusters.

Ainsi, en 1943, Hieber et Lagally signalent que le trichlorure de rhodium anhydre réagit avec le monoxyde de carbone à 80 °C, sous pression et en présence d'un accepteur de chlore comme l'argent ou le cuivre, pour donner des cristaux noirs. Les techniques analytiques de cette époque fournissent des résultats compatibles avec la formulation  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$  (CO/Rh = 2,75). Il faut attendre exactement 20 ans pour que la véritable formule de ces cristaux noirs soit établie grâce à l'étude cristallographique effectuée par diffraction des rayons X. On découvre alors que  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$  n'était autre que  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  (CO/Rh = 2,66 et non 2,75).

Cet exemple est significatif à double titre. Il illustre parfaitement la difficulté qu'il y a, encore aujourd'hui, à identifier la nature d'un cluster isolé au fond d'un tube et, surtout, il met en relief l'incidence du développement des techniques expérimentales sur les connaissances scientifiques du moment. En particulier, il est clair que l'impulsion

donnée, dès 1960, à ce domaine des clusters moléculaires, est en relation étroite avec le développement de techniques telles que la spectrométrie de masse à haute résolution, la résonance magnétique nucléaire multinucléaire (autres que  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$ ), les techniques d'accumulations de spectres et, surtout, la généralisation des diffrac-

tomètres automatiques qui autorisent la détermination rapide de structures cristallographiques. Il faut souligner que la diffraction des rayons X s'impose actuellement comme un outil analytique incomparable pour l'identification de ces nouvelles molécules, souvent inattendues et quelquefois même spectaculaires.

## Des édifices de complexité croissante

Il est difficile de dénombrer avec exactitude le nombre de clusters actuellement connus. Une évaluation raisonnable le situe à plus d'un millier, avec des nucléarités (nombre d'atomes métalliques) variant de 3 à 18, atteignant même 30 dans le cas de  $[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]^{2-}$  (1), et intéressant pratiquement tous les métaux de transition.

Il serait faux de penser que la répartition numérique est uniforme. En réalité, plusieurs tendances se dégagent.

En premier lieu, les clusters de faible nucléarité (3, 4) sont beaucoup plus nombreux que ceux de nucléarité élevée. En second lieu, les métaux de transition les plus aptes à la synthèse des clusters sont ceux qui se situent sur la droite du tableau périodique (voir figure 1). Une autre remarque d'ordre général concerne l'état d'oxydation du métal, car la presque totalité des clusters résulte de l'assemblage de métaux à bas degrés d'oxydation. C'est dans cette dernière catégorie, que nous puiserons l'essentiel de nos exemples même si des clusters comme  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$  (où le métal est au degré d'oxydation 2) ou quelques clusters « nus » comme  $\text{Bi}_3^{2+}$  ou  $\text{Sn}_9^{4-}$  sont connus de longue date.

Les études cristallographiques de clusters moléculaires à l'état solide offrent d'ores et déjà un panorama varié de structures dont la complexité va croissant avec la nucléarité. En consultant la figure 2, il apparaît clairement que, pour les clusters de forte nucléarité, l'arrangement des atomes métalliques évoque la structure du métal massif, notamment lorsqu'il apparaît un atome métallique au centre

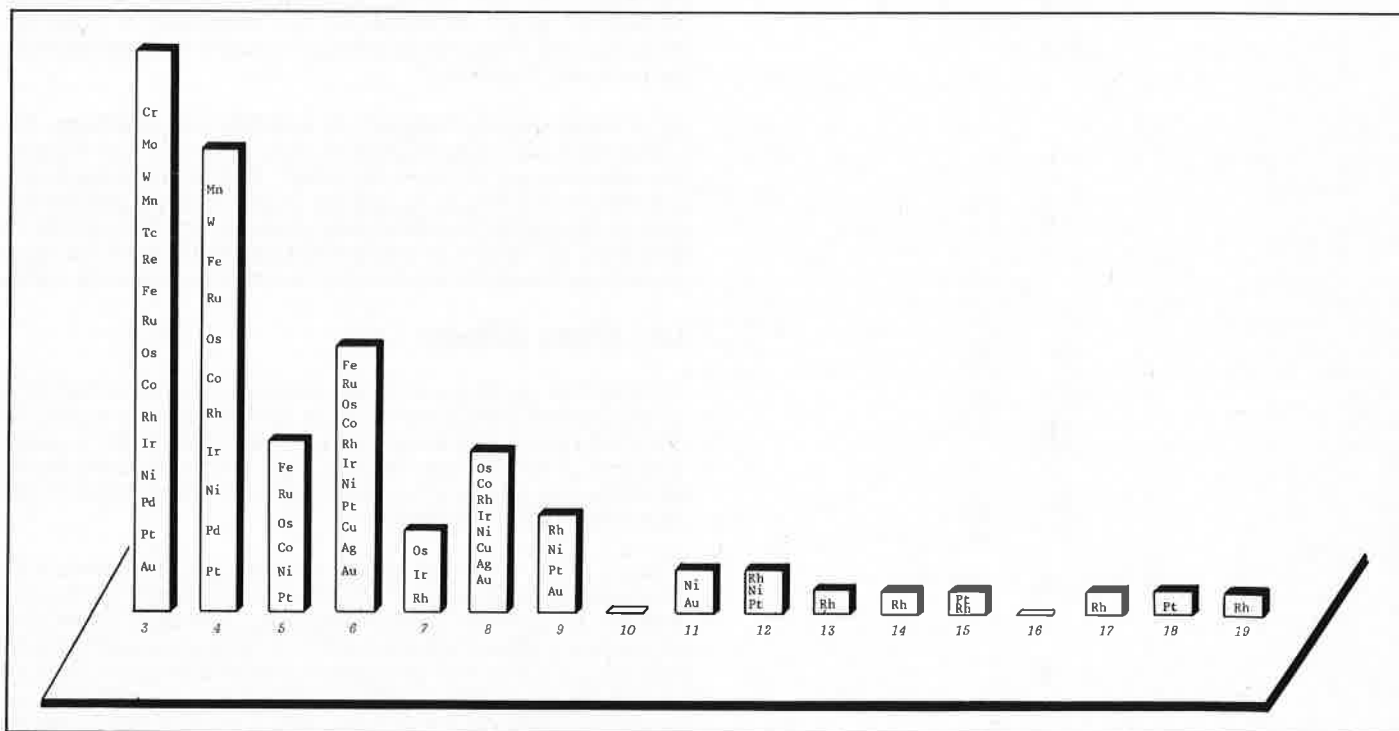
du cluster  $[\text{Au}_{11}\text{X}_3(\text{PR}_3)_7]$  ou qu'on distingue l'amorce de plans caractéristiques  $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{21}]^{3-}$ .

La similitude avec le métal massif se manifeste aussi à l'examen des distances, mesurées entre les atomes métalliques des clusters, comparées à celles connues pour le métal (tableau 1).

**Tableau I. Comparaison des distances métal-métal mesurées dans le métal massif et dans quelques exemples de clusters moléculaires.**

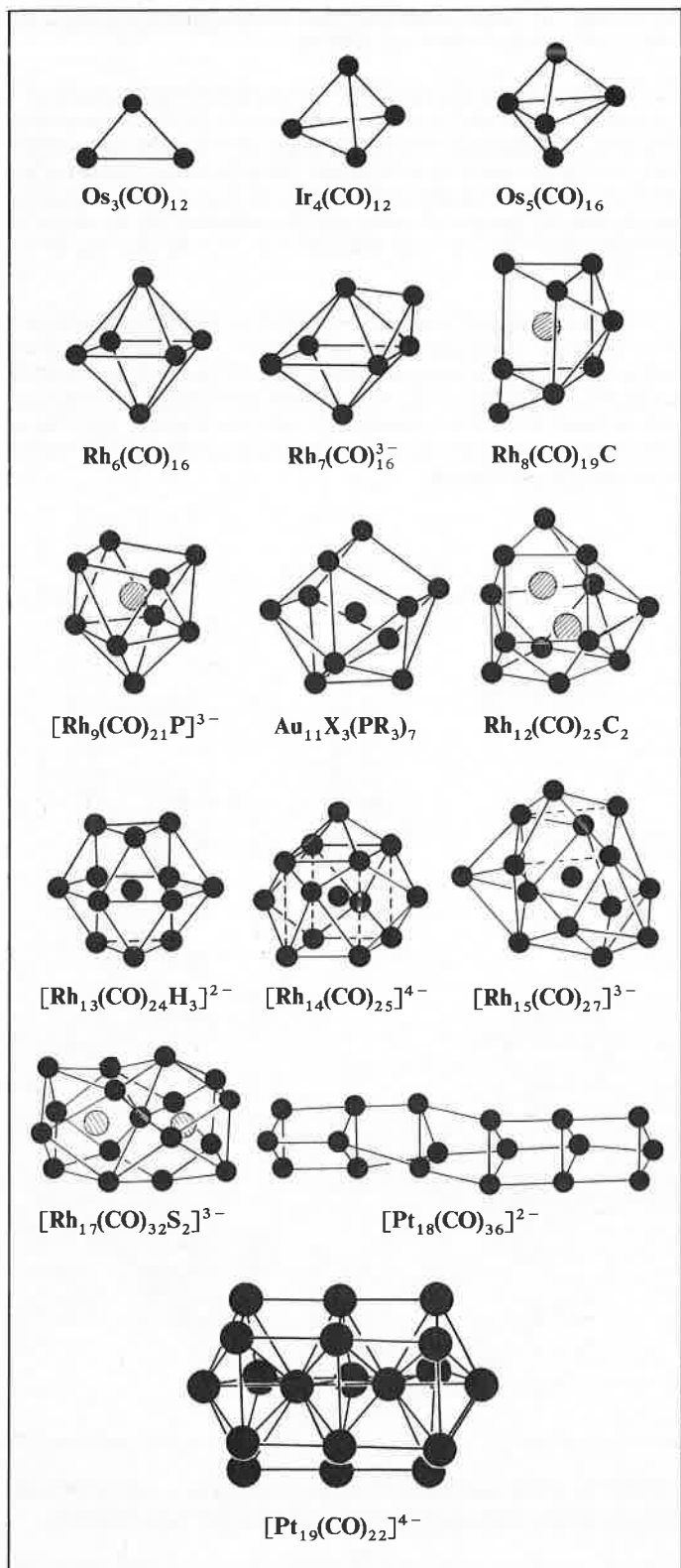
Métal	M-M(Å)	Clusters	M-M(Å)
Fe	2,48	$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{C}_2)_2$	2,53
Ru	2,65	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	2,85
Os	2,67	$\text{Os}_6(\text{CO})_{16}$	2,78
Co	2,55	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	2,52
Rh	2,69	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	2,73
Ir	2,71	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	2,68
Ni	2,49	$\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$	2,39
Pd	2,75	$\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4 \cdot (\text{AcOH})_2$	2,78
Pt	2,77	$\text{Pt}_4(\text{PPhMe}_2)_4(\text{CO})_5$	2,77

L'ordonnance régulière des exemples présentés sur la figure 2 ne doit pas laisser penser que l'expérimentateur de 1980 a la possibilité de



**Figure 1. Répartition numérique des clusters moléculaires en fonction de leur nucléarité.**

C'est avec les métaux de transition à couche  $d$  plus que demi-remplie, qu'il est le plus facile d'obtenir des clusters. Ceci découle directement de la règle des 18 électrons qui fixe le nombre de ligands autour de l'atome métallique. Un atome métallique de structure électronique externe  $3d^5$  comme le vanadium, requiert 13 électrons pour atteindre sa stabilité maximale (18 électrons). Si on le suppose lié à 3 autres atomes métalliques, il faut que les ligands lui fournissent 10 électrons. Dans le cas de groupements carbonyles, cela représente cinq ligands autour de l'atome de vanadium considéré. Ceci signifie que l'atome de vanadium devrait maintenir 8 liaisons chimiques avec ses plus proches voisins. Or, on sait bien que l'octacoordination reste une situation exceptionnelle en chimie de coordination. A l'inverse, on constate que des métaux comme le rhodium ( $4d^9$ ) offrent de grandes possibilités de synthèse de clusters, puisqu'on les retrouve sous des nucléarités très diverses.



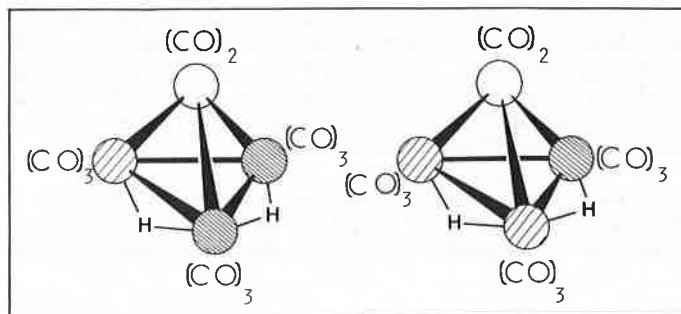
**Figure 2. Exemples de structures de clusters moléculaires.**

Dans un souci de clarification, les ligands extérieurs au polyèdre métallique n'ont pas été représentés.

faire croître les édifices moléculaires à volonté de la nucléarité  $n$  à  $n + 1$  en quelques manipulations avisées. La réalité expérimentale est tout autre, au point que la boutade selon laquelle il n'y a jamais eu de synthèse de cluster réellement nouveau que fortuitement, n'appartient pas complètement au passé. A titre d'illustration, on peut citer la réaction d'alcynes sur  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  dans l'heptane à reflux, qui ne

donne pas moins de 30 complexes différents dont 1 % du cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{HC}_2\text{Et})_2$  (2).

A côté de ces clusters *homonucléaires*, c'est-à-dire de molécules où tous les atomes métalliques sont identiques, existent déjà un grand nombre de clusters *hétéronucléaires* où le cœur métallique associe deux métaux différents, voire trois métaux différents :  $\text{FeRuOs}_2(\text{CO})_{13}\text{H}_2$  et  $\text{FeRu}_2\text{Os}(\text{CO})_{13}\text{H}_2$ , par exemple, (figure 3), et



**Figure 3.  $\text{FeRu}_2\text{OsH}_2(\text{CO})_{13}\text{H}_2$  et  $\text{FeRuOs}_2(\text{CO})_{13}\text{H}_2$ .** Ces deux clusters hétéronucléaires ont été les premiers à associer trois atomes métalliques différents dans une même molécule.

même, depuis juin 1979, un exemple provisoirement unique de cluster tétranucléaire associant quatre métaux tous différents (3) :  $\text{FeCoMoW}(\text{CO})_7\text{S}(\text{AsMe}_2)\text{Cp}_2$ . On connaît également des exemples :  $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{25}\text{C}_2^-$ ,  $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{21}\text{P}]^{3-}$ ,  $[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{32}\text{S}_2]^{3-}$ ,  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$  et  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$  où un atome et plus rarement deux atomes non-métalliques tels que C, P, S, N ou H se trouvent encagés, c'est-à-dire situés à l'intérieur du polyèdre métallique.

d						
6	W/Cr					
7						
8	Os/W Ru/W Fe/Cr Fe/W Fe/Mo Os/Mo	Mn/Os Mn/Fe Tc/Fe Re/Fe Re/Ru	Fe/Ru Fe/Os Fe-Ru-Os			
9	Co/W Co/Mo Co/Cr		Co/Fe Rh/Fe Co/Os Co/Ru Rh/Os	Co/Rh Co/Ir Rh/Ir		
10	Pd/Mo Pt/Mo Ni/Cr Ni/Mo Ni/W Pt/W Pt/Cr	Ni/Mn	Ni/Ru Pt/Fe Ni/Fe Ni/Os Ru/Pt Os/Pt	Ni/Ir Pt/Rh Co/Pt Co/Ni		
IB			Au/Os Ag/Fe	Cu/Ir Cu/Rh Ag/Ir Ag/Rh	Ni/Ag	Cu/Ag Cu/Au
d	CrMoW 6	MnTcRe 7	FeRuOs 8	CoRhIr 9	NiPdPt 10	CuAgAu IB

**Figure 4. Tableau synoptique des associations d'atomes métalliques constituant les clusters hétéronucléaires.**

Ce domaine relativement récent comporte quelques zones encore inexploitées, mais qui ne devraient pas le demeurer bien longtemps.

Sans entrer dans une description détaillée de ce domaine, on peut se faire une idée de la variété des types d'associations bimétallique à l'aide du schéma de la figure 4. Il est d'ailleurs probable que dans les prochaines années, ce secteur des clusters hétéronucléaires connaîtra un développement important. On peut estimer, en effet, que la présence d'atomes métalliques différents, dans une proportion et un environnement bien déterminés, sont des facteurs potentiellement favorables à des activités catalytiques non usuelles.

Les géométries adoptées par les clusters, qu'ils soient homonucléaires ou hétéronucléaires, posent de nombreux problèmes encore mal résolus. La description la plus simple postule que chaque atome métallique adopte une structure électronique stable à 18 électrons grâce aux électrons apportés par les ligands et à ceux mis en commun dans les différentes liaisons métal-métal.

C'est ainsi, qu'un cluster triangulaire suppose une structure à 48 électrons, un tétraèdre 60 électrons ou une bipyramide trigonale 72 électrons. Ce genre de considération n'est satisfaisante que pour

### Des modes de coordination surprenants

La chimie de coordination s'intéresse à l'ensemble constitué par le métal associé à son environnement de ligands ou coordinats. A cet égard, les clusters moléculaires offrent un éventail de modes de coordination particulièrement large.

C'est ainsi, que le plus répandu, le ligand carbonyle-CO- est connu sous cinq formes dont deux sont spécifiques aux clusters (voir figure 5). Cette remarque s'applique aussi à des ligands comme les ligands phosphorés ou sulfurés et surtout à des ligands tels que les oléfines (figure 6). Dans ce dernier cas, lorsque l'oléfine est coordonnée à trois ou quatre atomes métalliques, les interactions métal-oléfines sont probablement proches de celles qui régissent la chimisorption des oléfines sur les surfaces métalliques. Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur de l'étude des clusters comme « modèles » des surfaces métalliques.

Allant également dans ce sens, la non rigidité stéréochimique des

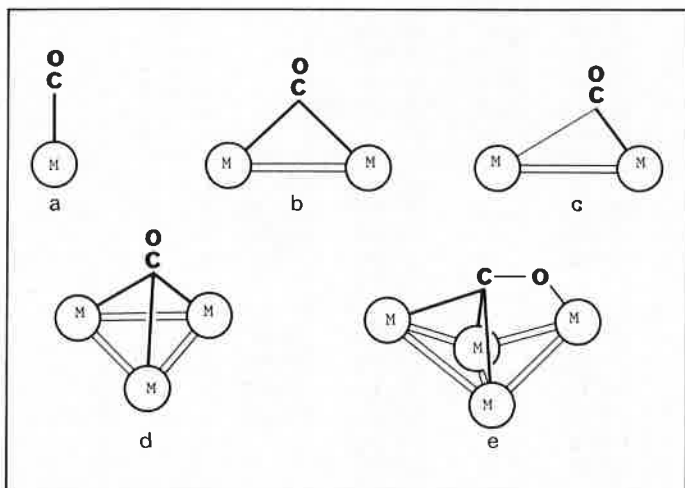


Figure 5. Les divers modes de coordination du ligand carbonyle.

La nature de la liaison carbone-oxygène n'est pas précisée en terme de multiplicité de liaison (liaison simple, double ou triple), car son contenu électronique est affecté dans une large mesure par la charge du métal, par le biais de la rétrocoordination sur les orbitales  $\pi$  antilicantes de CO. D'une façon quelque peu formelle, les modes de coordination où la liaison M-CO se fait par le seul atomee carbone, sont dits à 2 électrons, alors que dans le cas du quadruple pontage (e), le CO est « donneur » de 4 électrons.

Il n'est pas rare que des clusters associent plusieurs modes de coordination de CO : exemple  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , les formes a, b et d.

les clusters de faible nucléarité. De nombreuses exceptions en réduisent la portée dans le cas général.

Une meilleure approche théorique a été proposée par Wade (4) qui, par analogie avec les boranes et carboranes, associe la structure adoptée par le cluster au nombre de paires électroniques disponibles pour assurer la cohésion du squelette métallique. La comparaison entre ce nombre de paires électroniques ( $n$ ) et le nombre d'atomes métalliques ( $N$ ) permet de retrouver la configuration du cluster : structure *closo* ( $N = n - 1$ ), *nido* ( $N = n - 2$ ) ou *arachno* ( $N = n - 3$ ).

Ce modèle, bien que globalement supérieur au précédent, souffre lui aussi quelques exceptions, notamment pour les clusters de haute nucléarité. En outre, il ne permet pas de prévoir l'arrangement spatial des ligands, ce qui laisse ouvert le champ des réflexions théoriques, comme celle de B.F.G. Johnson (5), qui propose de considérer comme élément directeur de la géométrie de la molécule, l'encombrement stérique des ligands.

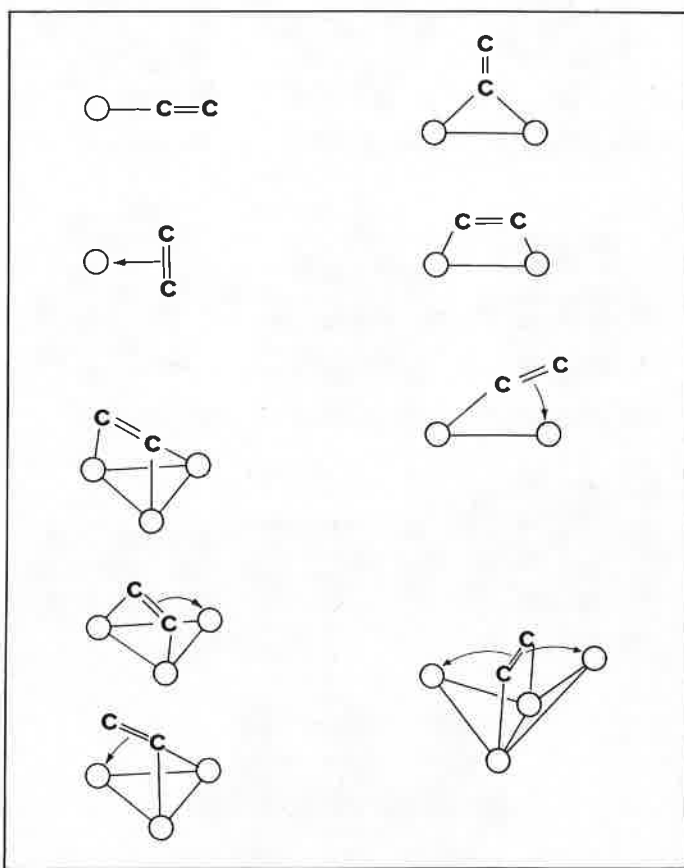
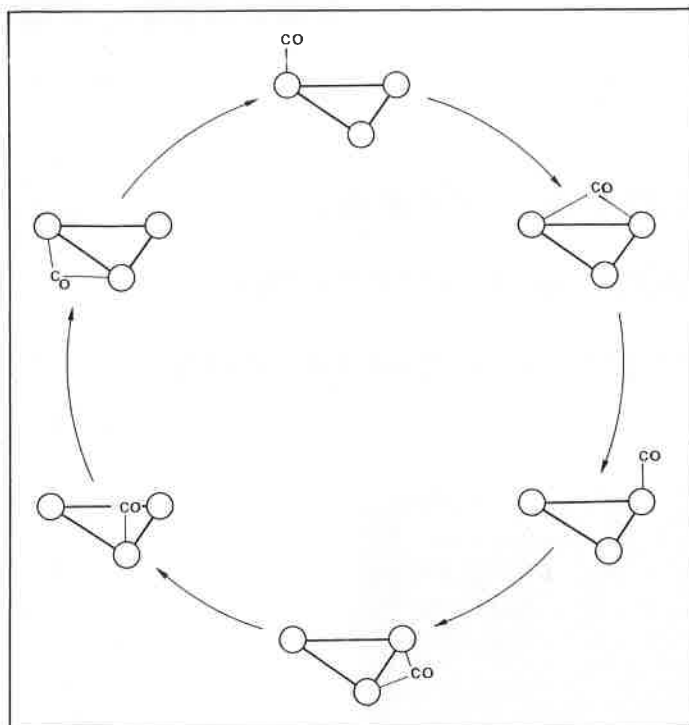


Figure 6. Schématisation des principales interactions métal-oléfine rencontrées dans la chimie des clusters.

ligands est une propriété très générale des clusters (6). Les études les plus complètes concernent les ligands carbonyles, mais cette propriété se retrouve aussi avec des ligands comme l'hydrogène ou les isonitriles ou bien même des groupements alkyles. L'image du « CO qui marche » est largement employée pour décrire les différents mécanismes du mouvement intramolécule des ligands carbonyles (voir figure 7). Comme l'on sait que la mobilité des espèces chimisorbées est essentielle pour rendre compte des mécanismes de réaction catalysées par les atomes métalliques de surface, un pas de plus est franchi dans le sens de l'analogie entre clusters moléculaires et surfaces métalliques recouvertes de molécules chimisorbées. Tout ceci justifie la tendance actuelle à considérer que les clusters occupent une position clé dans les tentatives d'unification des concepts de la catalyse homogène et de ceux de la catalyse hétérogène.



**Figure 7. Représentation du mouvement de migration d'un groupement carbonyle individualisé sur une face triangulaire d'un cluster :**

Les formes terminales et pontées se succèdent dans le processus de transfert d'un atome métallique à son voisin. Ce processus n'est pas le seul connu, des échanges intramoléculaires plus localisés interviennent aussi lorsque la barrière de potentiel engendrée par les ligands s'élève. Il existe également d'autres possibilités d'échange, notamment par le passage à des formes triplement pontées.

### Une activité catalytique balbutiante.

Plus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions de polymérisation des oléfines, d'oxydation des hydrocarbures, des synthèses d'acides, d'aldéhydes, d'alcools, le tout représentant 8 à 10 millions de tonnes (1975). En revanche, aucun procédé industriel ne semble utiliser de cluster comme catalyseur. Dans ce domaine, les recherches n'ont pas dépassé le stade du laboratoire et du dépôt de brevet. D'ailleurs, au plan fondamental, un énorme problème surgit dès lors qu'on ne se satisfait pas de connaître seulement le précurseur (c'est-à-dire la ou les molécules qui se transforment en début de réaction pour engendrer le véritable catalyseur), mais qu'on désire préciser avec toute la rigueur nécessaire la nature du catalyseur. Ce n'est qu'après une étude cinétique complète, souvent difficile, car compliquée par la présence d'étapes multiples, qu'il est possible de connaître sans trop

d'ambiguïté le catalyseur ainsi que les transformations qu'il subit à chaque étape élémentaire du cycle catalytique. Ceci est particulièrement important pour les clusters dont on sait qu'ils sont susceptibles de changer de nucléarité au cours de réactions chimiques ; rupture de cluster en complexes dinucléaires ou même mononucléaires ou bien inversement, augmentation de la nucléarité quand il ne s'agit pas de la précipitation du métal sous forme de simples agrégats métalliques (ce qui nous renvoie à la catalyse hétérogène).

Les réactions catalysées au moyen de clusters font l'objet de nombreuses publications dans des domaines aussi variés que l'hydrogénation ou l'isomérisation des oléfines, hydrogénation de l'acétylène, réactions d'oxydation et d'hydroformylation des oléfines, cyclisation et polymérisation d'oléfines, déshydrogénation d'oléfines cycliques, hydrogénation de nitriles et de cétones insaturées et même méthanation de l'oxyde de carbone ou réaction du gaz à l'eau. Cette dernière réaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  présente un intérêt évident dans le contexte de pénurie énergétique qui s'annonce. Toutefois, il faut bien constater qu'à l'heure actuelle tout ces essais effectués, tant en catalyse homogène qu'en catalyse homogène supportée (dépôts sur oxydes, inclusion dans des zéolites ou greffages sur résines) n'ont pas apporté de révolution. Il serait donc hasardeux de prédire quand et jusqu'à quel point les clusters moléculaires joueront un rôle dans l'activité industrielle de demain.

### Conclusion et bibliographie.

Les clusters ne peuvent plus être considérés comme de simples accidents pittoresques au sein de la chimie de coordination, mais constituent un domaine riche de promesses au plan des études fondamentales (étude des liaisons métal-métal, des coordinations non usuelles des ligands, des mécanismes de catalyse homogène et hétérogène).

Le lecteur trouvera dans la bibliographie, ci-dessous, quelques références à des revues récentes (7-13) permettant d'aller plus loin que cette simple introduction à la chimie des clusters.

#### Bibliographie

- (1) G. Longoni et P. Chini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, (23), 7225.
- (2) E. Sappa, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1978, p. 419.
- (3) F. Richter et M. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1979, **18**(7), 531.
- (4) K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1972, **8**, 559 et 563.
- (5) B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, p. 211 et 703.
- (6) E. Band et E. L. Muetterties, *Chem. Rev.*, 1978, **78** (6), 639.
- (7) P. Chini, G. Longoni et V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.*, 1976, **14**, 285.
- (8) P. Chini et B. T. Heaton, *Top. Cur. Chem.*, 1977, **71**, 1.
- (9) P. Chini, *Gaz. Chim. Ital.*, 1979, **109**, 225.
- (10) J. Lewis et B. F. G. Johnson, *Gaz. Chim. Ital.*, 1979, **109**, 271.
- (11) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker et W. R. Pretzer, *Chem. Rev.*, 1979, **79** (2), 91.
- (12) H. Vahrenkamp, *Structure and bonding*, 1977, 1.
- (13) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, **17** (6), 379.