

Les clusters en chimie

Pierre Braunstein* directeur de recherche CNRS

Clusters in Chemistry

The combined efforts of theoreticians and experimentalists have led to a much better understanding of the factors which govern the structure of molecular clusters and large structural families have been identified. However, numerous exceptions remain among small and high nuclearity clusters which represent an interesting challenge for both experimentalists and theoreticians. A better understanding of the molecular structures and of the three dimensional packing allows specific modifications and a fine-tuning of their chemical and physical properties. A major research effort is still necessary to exploit the considerable potential of cluster complexes in molecular chemistry as well as at the interfaces with surface sciences and heterogeneous catalysis, solid-state chemistry and physics, and biology. This review is meant to provide the non-specialist with a current view of this rapidly expanding field of multidisciplinary research.

Structures moléculaires, boranes, métaux de transition, analogie isolobale, catalyse.

Molecular structures, boranes, transition metals, isolobal analogy, catalysis.

Introduction

Dans la chimie d'Alfred Werner (1866-1919), qui est celle des complexes de coordination, les interactions entre centre métallique et coordinats (ou ligands) gouvernent la description structurale alors que la réactivité de ces molécules est dominée par la configuration électronique de l'ion métallique. C'est avec l'utilisation de la diffraction des rayons X et la détermination de la structure de $[W_2Cl_9]^{3-}$ (C. Brosset, 1935), $Fe_2(CO)_9$ (Powell et Ewens, 1939), $Mn_2(CO)_{10}$ (L.F. Dahl et coll. 1957)... que les chimistes prennent conscience de l'existence d'un type de liaison chimique jusque là ignoré : la liaison métal-métal. Il est intéressant de se souvenir des propositions structurales qui étaient faites auparavant par des scientifiques du calibre de Sidgwick pour des molécules telles que $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$ ou $Co_4(CO)_{12}$: les atomes métalliques étaient reliés par des ligands pontants carbonyles linéaires M-C≡O-M et non pas par des liaisons métal-métal directes (figure 1) [1].

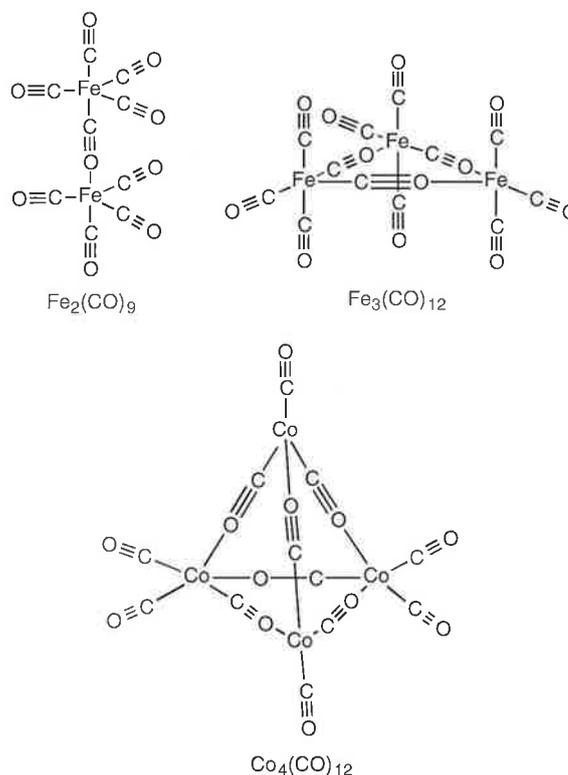


Figure 1 - Propositions structurales avant la reconnaissance de la liaison métal-métal.

* Laboratoire de chimie de coordination, URA 0416 du CNRS, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tel. + Fax : 03.88.41.60.30. E.mail : braunst@chimie.u-strasbg.fr

Mais les molécules contenant des liaisons métal-métal resteraient-elles des curiosités de laboratoire ou au contraire verrait-on émerger puis se développer un nouveau domaine de la chimie moderne ? La production scientifique des 35 dernières années apporte une réponse claire à cette question [2] ! Le présent article tentera de présenter au non spécialiste un panorama, évidemment superficiel et incomplet de ce domaine de plus en plus riche et pluridisciplinaire de la chimie. Le point de vue est celui d'un chimiste moléculaire, ce qui expliquera, à défaut de le justifier, le choix de certains exemples et les omissions coupables.

Les complexes dinucléaires contenant une liaison métal-métal entre métaux identiques (complexes homométalliques) ou différents (complexes hétérométalliques) sont souvent inclus dans la chimie des clusters car ils nous renseignent utilement sur les approches synthétiques et certaines propriétés (structurales, électroniques, de réactivité). Le terme cluster devrait être réservé, selon Cotton, aux composés dans lesquels au moins trois centres métalliques sont liés directement entre eux, exclusivement ou principalement par des interactions métal-métal. Nous verrons dans la suite des exemples tirés aussi bien de la chimie des éléments de transition que des groupes principaux, afin d'insister sur les similitudes rencontrées. Ainsi, on pourra considérer P_4 comme un cluster tétraédrique du phosphore, ce qui soulignera sa parenté avec les clusters tétraédriques $M_4(CO)_{12}$ en vertu de la relation isolobale $P \leftarrow \Delta \rightarrow M(CO)_3$ ($M = Co, Rh, Ir$) [3a].

Le chimiste de synthèse va donc pouvoir associer des ligands - organiques ou inorganiques, atomes ou molécules - à un cœur métallique - de nucléarité et composition variables - afin de créer de nouvelles architectures et d'étudier leurs structures et leurs propriétés.

Classification des clusters

Il est bien entendu utile d'identifier des critères permettant de classer des composés aussi nombreux en familles présentant un certain nombre de points communs. Ceux-ci porteront sur la présence ou non de ligands puis sur le degré d'oxydation des centres métalliques. La grande diversité structurale des clusters est généralement basée sur les polyèdres de Platon, ce qui en explique bien souvent l'esthétique. Le souci légitime de comprendre les relations entre structures et caractéristiques électroniques des clusters et de les relier à leur réactivité explique les efforts considérables qui ont été - et sont toujours - déployés dans le domaine structural. Les performances croissantes des méthodes théoriques permettent une analyse en profondeur des interactions métal-métal et métal-ligand qui ne va pas sans une remise en question régulière des « croyances » passées.

Clusters « nus »

- Il est possible d'engendrer et d'étudier des clusters en phase gazeuse, c'est le cas par exemple des métaux alcalins, du phosphore P_4 ou des clusters de carbone que sont les fullerènes (cf. les Prix Nobel de chimie 1996).
- D'autres clusters doivent être stabilisés à basse température dans une matrice inerte et seront étudiés principalement par des méthodes physiques, c'est le cas de Ag_6 .

• Les éléments de post-transition associés à un alcalin ou alcalino-terreux forment les célèbres phases de Zintl dans lesquelles on identifie par exemple les anions Pb_5^{2-} , Pb_9^{4-} , Sb_7^{3-} , Bi_4^{2-} , Sn_9^{4-} ou des cations comme Bi_9^{2+} . Les anions de Zintl hétérométalliques sont également connus, comme $Pb_2Sb_2^{2-}$, $Tl_2Te_2^{2-}$, $TlSn_8^{3-}$ ou $TlSn_9^{3-}$ dont les structures sont illustrées dans la figure 2.

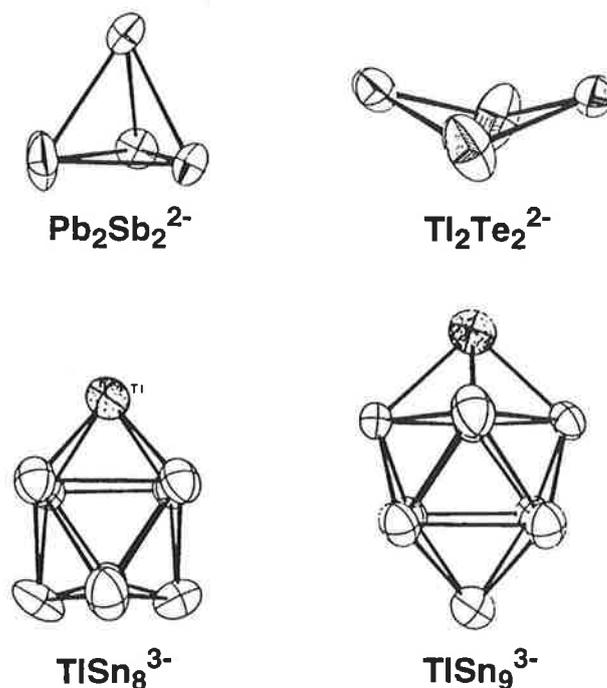


Figure 2 - Structure d'anions de Zintl hétérométalliques.

Dans le cas de systèmes hétérométalliques, il est toujours intéressant d'analyser les similitudes et les différences avec les analogues homométalliques. L'utilisation de règles de comptage électronique permet d'en rationaliser certains aspects (voir plus loin).

Clusters à haut degré d'oxydation

Ces composés sont formés par les éléments de transition de la gauche du Tableau Périodique dans des degrés d'oxydation +II et +III associés à des ligands π -donneurs tels que les halogénures, RO^- , O^{2-} ou S^{2-} . Dans les exemples suivants, on rappellera comment un décompte électronique simple permet de déterminer le nombre de paires électroniques disponibles pour l'établissement de liaisons métal-métal. Nous appellerons $2S$ le nombre d'électrons disponibles pour l'établissement de liaisons métal-métal :

$$[Re_3Cl_{12}]^{3-} \quad 2S = (3 \times 7) - 12 + 3 = 12.$$

La répartition des 6 paires électroniques le long des 3 arêtes du triangle Re_3 conduit donc à un cluster possédant 3 liaisons doubles $Re = Re$.

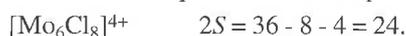
$$Mo_4Cl_8(PEt_3)_4 \quad 2S = 24 - 8 = 16.$$

Les 8 paires électroniques se répartissent de manière à donner une alternance de liaison simple $Mo - Mo$ et de liaison triple $Mo \equiv Mo$ le long d'un rectangle Mo_4 .



Les 4 paires électroniques forment une liaison métal-métal quadruple dans cette molécule archétype d'une famille de complexes très originaux associée au nom de F. A. Cotton.

Cet ordre de liaison élevé se traduit par une distance Re-Re courte (2,237 Å). La configuration électronique de cette molécule $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*0}$ explique sa structure éclipsée car elle seule permet le recouvrement orbitalaire de symétrie δ , alors que les effets stériques auraient conduit intuitivement à proposer une structure décalée. Elle montre également que aussi bien l'oxydation à 2 électrons de cette molécule (qui dépeuple le niveau δ) que la réduction à 2 électrons (qui peuple le niveau antilient δ^*) conduira à un système à liaison triple $\text{Re} \equiv \text{Re}$. Cet exemple suffira à illustrer dans ce contexte les différences fondamentales entre la chimie du carbone et celle des métaux de transition et qui résultent de la présence des orbitales d .



Les 12 paires électroniques sont associées aux arêtes de l'octaèdre Mo_6 et conduisent à un ordre de liaison $\text{Mo} - \text{Mo} = 1$. On notera que chaque ligand Cl coiffe une face Mo_3 selon un mode de liaison μ_3 .



On ne dispose cette fois plus que de 8 paires électroniques pour les 12 arêtes de l'octaèdre Nb_6 . Il en résulte un ordre de liaison métal-métal formel de $2/3$, compatible avec une distance Nb - Nb de 2,80 Å. Tout ceci ne dit évidemment pas que les ligands chlorures forment cette fois des ponts μ_2 sur les arêtes de l'octaèdre Nb_6 .

Si $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{4-}$ possède le même compte électronique que $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, son oxydation à 2 électrons conduit au dianion $[\text{Mo}_6\text{S}_8]^{2-}$ qui est le motif structural des phases de Chevrel-Sergent $\text{M}'[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ ($\text{M}' = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ba}, \text{Cu} \dots$). Leur état électronique fondamental n'est plus diamagnétique et ce sont les faibles interactions entre les clusters paramagnétiques qui sont responsables des propriétés supraconductrices à basse température. Ces interactions inter-clusters, sur lesquelles Hughbanks et Hoffmann se sont penchés sur le plan théorique (figure 3) [3b] nous amènent à la chimie du solide.

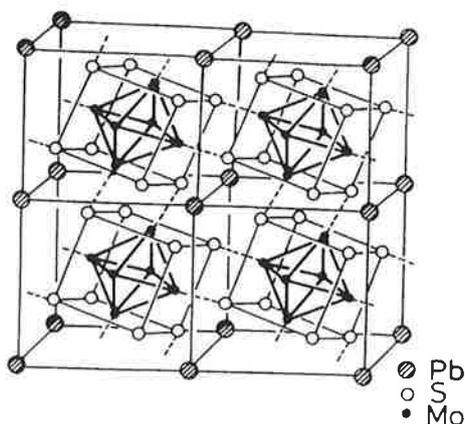


Figure 3 - Chalcogénures de molybdène ternaires et interactions inter-clusters dans les phases de Chevrel-Sergent [3b].

Une « vision moléculaire » des entités constitutives d'un réseau tridimensionnel permet des comparaisons stimulantes et ouvre des pistes de recherche intéressantes. On pensera à cette occasion aux beaux travaux menés actuellement sur des arrangements polymétalliques à pont CN^- et que l'on a baptisés « Bleus de Prusse moléculaires ». Comment extraire une entité cluster d'un solide sous l'action de ligands appropriés ou inversement, comment assembler de manière contrôlée un solide à partir de « briques élémentaires » moléculaires en créant les insaturations de coordination nécessaires, représentent des défis intéressants à l'interface clusters moléculaires/chimie du solide (voir plus loin)

Clusters à bas degrés d'oxydation

Ces clusters se rencontrent avec les éléments de transition de la droite du Tableau Périodique, dans des degrés d'oxydation zéro ou négatifs, associés à des ligands π -accepteurs, tels que CO, CNR , NO et PR_3 qui peuvent précisément stabiliser les bas degrés d'oxydation.

Energie des liaisons métal-métal

Le tableau 1 donne les énergies de liaison métal-métal dans les composés carbonyles. Il en ressort une tendance très marquée au renforcement des liaisons métal-métal lorsqu'on descend dans une colonne du Tableau Périodique.

Tableau 1 - Energies des liaisons métal-métal dans les métaux carbonyles (kJ mol^{-1})

Métal		Métal		Métal	
Mn	67	Fe	80	Co	92
Tc	-	Ru	117	Rh	112
Re	128	Os	130	Ir	130

Ceci résulte d'un meilleur recouvrement entre orbitales d qui sont plus diffuses que celles des éléments de la première série. C'est l'inverse qui est observé avec les éléments des groupes principaux pour lesquels la tendance à former une liaison élément-élément diminue en descendant dans une colonne. En effet, si l'on prend le Groupe 13 à titre d'exemple, $\text{B}_4(\text{tBu})_4$ est tétraédrique, $\text{Al}_4[\text{Si}(\text{tBu})_3]_4$ devrait l'être d'après des calculs théoriques et le tétraèdre Al_4Cp^*_4 ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) possède des liaisons Al - Al de 2,769 Å, distance inférieure à celle trouvée dans l'aluminium métallique (2,86 Å) (H. Schnökel *et coll.* 1991) ; les distances s'allongent dans $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (2,688 Å, W. Uhl *et coll.* 1992) et $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (3,00 Å, W. Uhl *et coll.* 1995) alors que dans $(\text{InCp})_n$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) (E.O. Fischer, 1957) et $(\text{TiCp}^*)_n$ (H. Werner *et coll.* 1986), les interactions élément-élément ont disparu, faisant place à une structure polymérique en zig-zag, avec alternance de cycles à 5 pentahapto et de cations.

Cette différence essentielle entre éléments principaux et éléments de transition concernant la tendance à former une liaison élément-élément explique leur non prise en compte originelle dans les clusters (figure 1) et un certain scepticisme des débuts. Les travaux de R. S. Nyholm ont beaucoup fait pour la renaissance de la chimie inorganique et pour l'affirmation de l'existence et du rôle des liaisons métal-métal en chimie [4].

Distances et ordres de liaison

A la grande différence des composés de la chimie organique, la longueur des distances métal-métal dans les clusters moléculaires peut varier considérablement d'une molécule à l'autre, même dans des cas où l'ordre de liaison formel reste constant. Ainsi, des distances Mo-Mo correspondant à une liaison simple se rencontrent dans la zone $2.524 < d < 3.235$ Å. Ceci ressort également du *tableau II*.

Tableau II - Distances métal-métal et ordres de liaisons

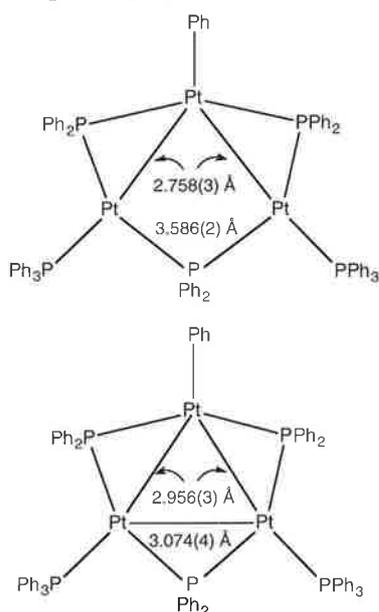
Complexe	Ordre de liaison M-M formel	Distance métal-métal (Å)
[CrCp(μ -SR)(NO) ₂] ₂	1,0	2,95
[FeCp(μ -SR)(CO) ₂] ₂	0,0	3,39
[CoCp(μ -PR ₂) ₂] ₂	1,0	2,56
[FeCp(μ -PR ₂) ₂] ₂	0,0	3,36

Tableau III - Influence du ligand pontant sur la distance métal-métal

Complexe	Ordre de liaison M-M formel	Distance métal-métal (Å)
[Fe(μ -SR)(NO) ₂] ₂	1,0	2,72
[Fe(μ -I)(NO) ₂] ₂	1,0	3,05

Lorsque l'on examine le *tableau III*, on mesure la prudence avec laquelle effectuer des comparaisons : des ligands pontants différents peuvent conduire à des liaisons métal-métal de longueur très variable bien que les molécules comparées soient isoélectroniques !

La petite variation d'énergie souvent suffisante pour induire de profondes modifications structurales est particulièrement bien illustrée par le cluster Pt₃Ph(μ -PPh₂)₃(PPh₃)₂. Selon le solvant de cristallisation utilisé, plusieurs isomères ont pu être isolés et caractérisés par diffraction des rayons X. Les deux isomères de la *figure 4* se différencient nettement par les distances platine-platine [5a].

Figure 4 - Isomères « ouvert » et « fermé » du cluster Pt₃Ph(μ -PPh₂)₃(PPh₃)₂ [5a].

Dans l'isomère à triangle isocèle « ouvert », les distances Pt-Pt sont de 2,758(3) Å et 3,586(2) Å alors que dans l'isomère « fermé », elles sont passées respectivement à 2,956(3) Å et 3,074(4) Å. On peut dire que les 4 électrons disponibles pour former les liaisons métal-métal sont soit localisés sur 2 liaisons Pt-Pt (isomère « ouvert »), soit délocalisés sur 3 centres dans un système 3c-4e. Chaque isomère peut être réversiblement transformé en l'autre dans des conditions très douces : il suffit pour cela de changer le solvant de cristallisation ! Ce phénomène dont l'ampleur est ici tout à fait exceptionnelle puisqu'une distance métal-métal varie de plus de 0,5 Å, n'est dû qu'aux effets d'empilement : les molécules de CH₂Cl₂ qui cristallisent dans la maille de l'isomère fermé n'interagissent pas directement avec le cluster mais en modifient l'empilement. La différence d'énergie entre ces deux systèmes est donc minime, les conséquences ne le sont pas ! Ceci doit également nous rendre prudents sur le sens à donner à la discussion d'une longueur de liaison particulière au sein d'une molécule complexe.

Un autre exemple porte sur l'effet stérique d'un ligand phosphine sur la structure d'un cluster : les clusters de formule Pt₂Mo₂Cp₂(CO)₆(PR₃)₂ ont soit une structure plane de losange à 5 liaisons métal-métal, soit une structure de tétraèdre à 6 liaisons métal-métal. Ceci n'est, a priori, pas compatible avec le fait que le nombre d'électrons du cluster (58e) reste constant [5b]. C'est l'angle de cône de la phosphine qui, en augmentant, fait passer la structure de plane à tétraédrique. Dans certains cas, un équilibre pourra même être observé en solution entre les deux formes.

Rappelons enfin que des complexes hétérométalliques en chaîne peuvent exister sous la forme d'isomères de position, la difficulté synthétique sera d'obtenir sélectivement un isomère donné. Pour ce faire, des stratégies de synthèse différentes devront parfois être mises en oeuvre [5c].

Limites à la règle des 18 électrons

Dans les clusters triangulaires M₃(CO)₁₂ (Fe, Ru, Os), chaque liaison M - M résulte de la mise en commun de deux électrons et chaque centre métallique est entouré de 18 électrons, règle équivalente en série des métaux de transition à celle de l'octet. Le nombre total d'électrons de valence de cette molécule est 48 (8 x 3 + 12 x 2). La règle des 18 électrons est également respectée en série M₄(CO)₁₂ (M = Co, Rh, Ir) où chaque arête du tétraèdre M₄ correspond à une liaison 2c-2e. Cette molécule possède 60 électrons de valence (9 x 4 + 12 x 2). Mais certains métaux préfèrent un environnement à 16e (ex. Pd, Pt) voire 14e (ex. Au) en raison des niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières. C'est la raison pour laquelle le cluster triangulaire Pt₃(μ -CO)₃(PR₃)₃ est stable bien que ne possédant que 42 électrons : les 3 liaisons Pt - Pt sont établies entre centres à 16e.

La situation est différente pour le cluster octaédrique Rh₆(CO)₁₆ qui possède 86 électrons (9 x 6 + 2 x 16). L'application de la règle des 18e conduirait à un compte de 84 électrons. On touche ici la limite d'un décompte électronique localisé dans lequel toutes les arêtes du polyèdre décrivant le cœur métallique du cluster correspondraient à des liaisons 2c-2e. C'est Wade qui a permis de contourner cette difficulté en proposant des règles de comptage électronique s'appuyant sur la chimie des boranes.

Il n'est pas question ici de traiter des règles maintenant bien connues de Wade, étendues par Mingos, que le lecteur trouvera facilement dans la littérature [2n,0]. Nous rappellerons seulement qu'elles s'appuient sur l'analogie isolobale entre les fragments BH et Ru(CO)₃ qui possèdent tous deux 3 orbitales frontières σ et π occupées par 2 électrons (figure 5).

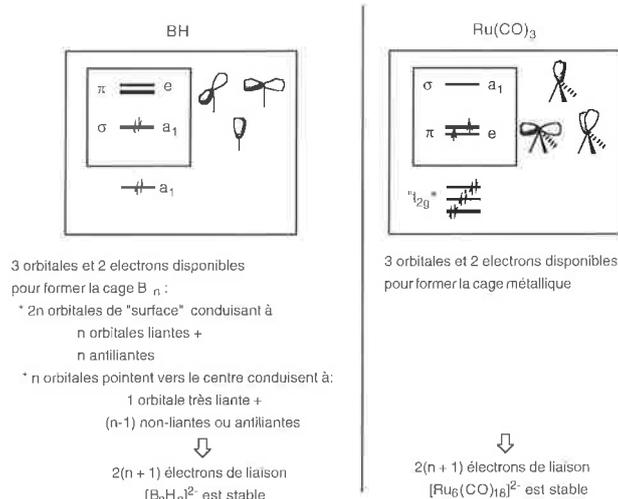


Figure 5 - Conséquences de la relation isolobale entre les fragments BH et Ru(CO)₃.

Le mérite considérable de ces règles est de permettre la classification des structures des clusters en grandes familles, *closo* si tous les sommets du polyèdre de base sont occupés, *nido* si un sommet du polyèdre est vacant, *arachno* si deux sommets sont vacants...

Les tableaux IV-VI rappellent un certain nombre d'exemples dans chaque catégorie. Y figurent également certains composés carboranes ainsi que des clusters « nus » correspondant à la même structure de polyèdre. On retrouvera ainsi sur la première ligne du tableau IV les composés [B₅H₅]²⁻, B₃C₂H₅ et Pb₅²⁻, tous trois à 22e et [Os₅(CO)₁₅]²⁻ qui possède 72e. (La différence de 50 électrons provient évidemment des 5 x 10 électrons propres aux métaux de transition). On notera en passant que la structure de H₂Os₆(CO)₁₈ dont les 86 électrons laissaient présager qu'elle fût octaédrique est en fait celle d'une pyramide à base carrée monocoffrée, compatible avec les règles de Wade-Mingos. Il est donc possible de coiffer une face du polyèdre *nido* avant de compléter ceux de la structure *closo* correspondante.

Tableau IV - Clusters de structure *closo*.

Boranes [B _n H _n] ²⁻ (et carboranes) BH ⁺ ↔ CH	Clusters nus	Clusters de métaux de transition 12n + 2(n + 1) électrons
[B ₅ H ₅] ²⁻ (B ₃ C ₂ H ₅) (22 e)	Pb ₅ ²⁻	[Os ₅ (CO) ₁₅] ²⁻ (72 e)
[B ₆ H ₆] ²⁻ (B ₄ C ₂ H ₆) (26 e)		[Rh ₆ (CO) ₁₆] (86 e) mais [H ₂ Os ₆ (CO) ₁₈] (86 e)
[B ₈ H ₈] ²⁻ (B ₆ C ₂ H ₆) (34 e)		[H ₆ Cu ₈ (dppp) ₄] (112 e au lieu de 114 e)
[B ₁₀ H ₁₀] ²⁻ (B ₈ C ₂ H ₁₀) (42 e) (antiprisme à base carrée bicoiffé)		[Rh ₁₀ S(CO) ₂₂] ²⁻ (142 e)
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁻ (B ₁₀ C ₂ H ₁₂) (50 e)		[Rh ₁₂ Sb(CO) ₂₇] ³⁻ (170 e) [Ni ₁₀ As ₂ (CO) ₁₆ Me] ²⁻ (170 e)

Tableau V - Clusters de structure *nido*.

Boranes [B _n H _{n+4}] (et carboranes) BH ⁺ ↔ CH	Clusters de métaux de transition 12(n - 1) + 2(n + 1) électrons
[B ₅ H ₉] ([B ₃ C ₂ H ₅] ²⁻) (24 e)	[Fe ₅ C(CO) ₁₅] (74 e)
[B ₆ H ₁₀] (B ₅ CH ₅) (28 e)	[Ni ₉ C(CO) ₁₇] ²⁻ (130 e) (antiprisme à base carrée coiffé) aussi [Ge ₉] ⁴⁺ , [Sn ₉] ⁴⁺
[B ₁₀ H ₁₄] (B ₈ C ₂ H ₁₂) (44 e) (octaédraèdre)	
[B ₁₁ H ₁₅] ([B ₉ C ₂ H ₁₁] ²⁻) (48 e) (ligand carbyllyl)	

Tableau VI - Clusters de structure *arachno*.

Boranes [B _n H _{n+6}] (et carboranes) BH ⁺ ↔ CH	Clusters de métaux de transition 12(n - 2) + 2(n + 1) électrons
[B ₃ H ₈] (18 e)	[Os ₃ (CO) ₁₂] (48 e)
[B ₄ H ₁₀] (22 e)	[Os ₄ N(CO) ₁₂] ⁻ (62 e) mais [Pt ₂ Co ₂ (CO) ₈ L ₂] (58 e)
[B ₅ H ₁₁] ([B ₃ C ₂ H ₇] ²⁻) (26 e)	[Fe ₄ (μ ₄ -PPh) ₂ (CO) ₁₁] (62 e) aussi Bi ₄ ²⁺ , Sb ₄ ²⁺
[B ₆ H ₁₂] (B ₂ C ₂ H ₁₂) (42 e) (octaédraèdre)	[Os ₅ (μ ₅ -C)(CO) ₁₅] (76 e)
[B ₁₀ H ₁₄] ²⁻ ([B ₈ C ₂ H ₁₀] ⁴⁺) (46 e)	[Ni ₈ C(CO) ₁₆] ²⁻ (118 e) but [Rh ₈ C(CO) ₁₆] (only 114 e) (antiprisme à base carrée) aussi [Bi ₈] ²⁺

Certaines exceptions sont relevées pour ne pas donner l'impression trop optimiste au lecteur que tous les clusters rentreraient dans ces catégories sans difficultés ! Des approches ont été développées par Mingos, Teo... pour traiter les nombreuses exceptions et continuent à l'être sur la base de travaux théoriques et d'analyses topologiques afin de rendre compte du plus grand nombre possible de structures. Le foisonnement de la synthèse chimique et les facilités croissantes de détermination structurale ont très certainement stimulé les esprits !

Si la structure de [Os₄N(CO)₁₂]⁻ est celle d'un papillon (2 sommets adjacents sont vacants dans l'octaèdre de base) (tableau VI), celle de Fe₄(μ₄-PPh)₂(CO)₁₁ est rectangulaire (2 sommets opposés de l'octaèdre sont vacants). La possibilité de structures isomères respectant les règles de Wade-Mingos est clairement établie.

Même les structures des clusters de plus haute nucléarité tels que les remarquables [Os₂₀(CO)₄₀]²⁻, tétraèdre de fréquence 3 (v₃) (figure 6) [6a], [Ni₃₈Pt₆(CO)₄₈H]⁵⁻, dont l'octaèdre Pt₆ forme le cœur de l'octaèdre v₃ formé par les atomes de Ni [6b],

ou $[\text{Pd}_3\text{Ni}_9(\text{CO})_{41}(\text{PPh}_3)_6]^{4-}$ [6c] peuvent être décrites par les règles en vigueur. La diversité des géométries rencontrées peut être associée à des symétries particulièrement intéressantes, comme la symétrie d'ordre 5 des clusters $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{C}_{12}]^{3+}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ et $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]^{m+}$.

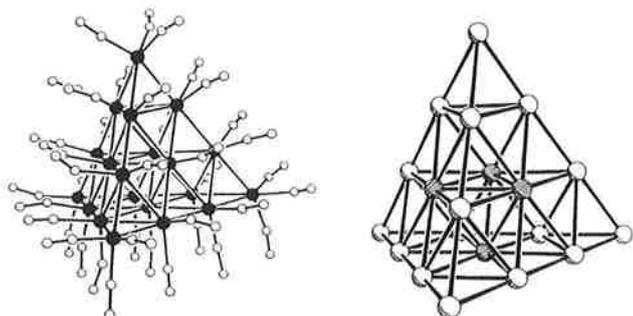


Figure 6 - Structure tétraédrique de fréquence 3 du cluster $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$ [6a].

On se demandera peut-être pourquoi tant d'efforts furent et sont encore déployés pour découvrir de nouveaux motifs structuraux, en comprendre les causes et développer des approches théoriques permettant de les rationaliser. C'est sans doute l'attrait d'un domaine jeune de la chimie dans lequel apparaissent des arrangements d'atomes surprenants que le scientifique cherchera à comprendre. Pourront aussi s'établir progressivement des relations entre structures/propriétés électroniques/réactivité qui sont au cœur même de la chimie. Ainsi par exemple, il sera possible d'« exposer » progressivement l'atome interstitiel d'un cluster *closo* en passant progressivement à une structure *nido* puis *arachno* (figure 7) [2c].

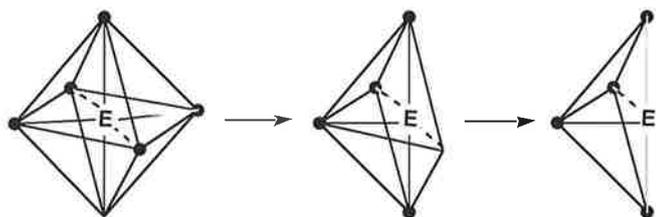
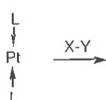


Figure 7 - Exposition progressive d'un atome interstitiel E en passant d'une structure *closo* à *nido* puis *arachno* [2c].

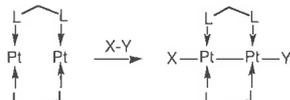
Les liens entre cette chimie et l'étude des surfaces métalliques, des solides et de la catalyse hétérogène est évident.

Une meilleure connaissance de la réactivité des clusters permet la généralisation de concepts classiques de la chimie mononucléaire. Il en est ainsi de l'addition oxydante qui peut se faire sur un ou deux centres, sur un cluster ou sur deux clusters (figure 8) [7].

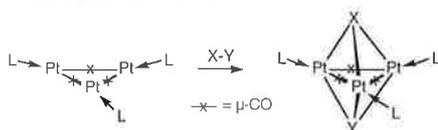
addition-oxydante mononucléaire



addition-oxydante dinucléaire



addition-oxydante sur cluster



addition-oxydante sur deux clusters

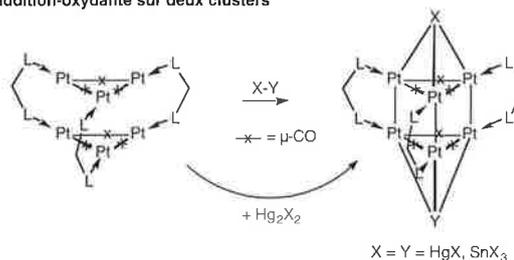


Figure 8 - Addition oxydante sur un ou plusieurs centres métalliques [7].

Réactivité

L'idée que plusieurs centres métalliques à proximité les uns des autres dans une même molécule peuvent donner lieu à des phénomènes de synergie et de coopérativité est inhérente à la catalyse hétérogène. Les clusters métalliques pouvant représenter un lien entre la chimie moléculaire et la chimie des surfaces et du solide, il était légitime qu'un certain nombre d'interrogations soient posées. Elles ont conduit à la découverte de modes de liaisons originaux et inattendus pour un grand nombre de ligands, organiques ou inorganiques, dès lors qu'ils interagissent simultanément avec plusieurs atomes métalliques d'un cluster moléculaire [8]. Ceci peut suggérer des situations analogues sur des surfaces métalliques et les études spectroscopiques comparées prendront une importance particulière [9]. Des modifications de longueur de liaison dans un ligand organique résultant d'une coordination multicentre à plusieurs atomes métalliques pourront être étudiées très finement par les techniques disponibles en chimie moléculaire, comme la diffraction des rayons X. Un allongement de la liaison carbone-carbone d'un alcyne ou d'un alcène résultant d'une coordination multicentre ne traduira pas nécessairement une réactivité accrue de la molécule mais fera percevoir l'ampleur de l'activation « structurale » qu'elle a subie.

Effets bimétalliques

L'association de deux métaux différents dans une même molécule peut conférer à l'ensemble des propriétés supérieures à et/ou différentes de celles de ses composants. Combiner synergie et coopérativité va donc représenter un effort majeur en chimie des clusters. Aussi bien en catalyse hétérogène qu'homogène, on sait que certaines réactions chimiques complexes nécessitent des catalyseurs bimétalliques pour être effectuées avec la conversion et la sélectivité maximales. Il peut s'agir de séquences de réactions s'effectuant par étapes sur un type de centre métallique, puis sur l'autre. Ceci a limité jusqu'ici l'impact de la catalyse homogène par clusters bimétalliques puisqu'une fragmentation du cluster en espèces de plus faible nucléarité, voire monométalliques, intervient le plus souvent dans les conditions catalytiques. Néanmoins, il faut souligner que la fragmentation (réversible) d'un cluster en solution peut engendrer des espèces métalliques coordinativement insaturées que l'on ne saurait produire autrement. Le cluster peut alors être considéré comme un réservoir stable de fragments réactifs potentiellement disponibles dans des réactions stoechiométriques ou catalytiques [10].

Clusters mixtes comme précurseurs de catalyseurs hétérogènes

Des résultats concluants et très prometteurs ont été (et sont en ce moment) obtenus par plusieurs laboratoires qui utilisent des clusters mixtes comme précurseurs de particules bimétalliques pour la catalyse hétérogène. Lorsque ces dernières sont hautement dispersées (diamètres de 10-20 Å) et bimétalliques, ce qui a pu être démontré par diverses méthodes analytiques, elles sont susceptibles de conduire à des propriétés (conversion, sélectivité) supérieures à celles des catalyseurs conventionnels préparés par exemple par co-impregnation de sels de différents métaux [2h]. Naturellement, l'étude comparative devra porter sur des systèmes ayant le même rapport intermétallique et la même charge de métal dispersée sur le même support (ex. alumine ou silice). Il ne s'agit pas là à proprement parler d'une catalyse par cluster (l'espèce moléculaire a été imprégnée sur le support puis activée thermiquement pour libérer le cœur métallique de ses ligands, et donc décomposée), mais d'une catalyse par particules métalliques dérivant de clusters. Le *tableau VII* indique les couples bimétalliques qui ont été étudiés de la sorte en fonction des réactions catalysées [2h].

Tableau VII - Couples bimétalliques obtenus à partir de clusters mixtes utilisés en catalyse hétérogène [2h].

Réaction catalysée	Couples bimétalliques
Réarrangements de squelette d'hydrocarbures	Cr-Pd, W-Ir, W-Pd, Re-Pt, Fe-Ru, Fe-Pt, Ru-Ni, Ru-Pt, Co-Rh, Co-Pt, Rh-Ir, Rh-Pt, Ir-Pt
Hydrogénation / Isomérisation de liaisons carbone-carbone multiples	Ru-Os, Ru-Ni, Os-Ni
Hydrogénation de CO et CO ₂	Mo-Fe, Mo-Os, Mo-Co, W-Os, Mn-Co, Mn-Fe, Fe-Ru, Fe-Os, Fe-Co, Ru-Co, Ru-Os, Os-Rh, Os-Ni, Co-Rh
Hydrogénation de cétones	Os-Ni
Hydroformylation d'oléfines	Fe-Rh, Ru-Co, Co-Rh
Carbonylation réductrice de dérivés organiques nitrés	Mo-Pd, Fe-Pd
Hydrodésulfuration	Mo-Fe, Mo-Co

Réactivité autour d'un template hétérométallique

L'intérêt d'un système bimétallique en réactivité peut être dû au fait que chacun des métaux présents est le siège d'une ou plusieurs réactions élémentaires, la transformation substrat → produit s'effectuant globalement avec une meilleure conversion et/ou sélectivité que si un seul type de sites réactionnels était disponible. Mais le rôle de l'un des métaux peut être aussi de se comporter comme un ligand, assez spécial certes vis-à-vis du métal auquel il est lié et qui serait, lui, le siège de toutes les étapes élémentaires de la réaction chimique. Ce comportement de ligand d'un centre métallique vis-à-vis de son voisin se manifestera par des

effets électroniques et stériques. Les exemples qui suivent, qui sont tirés des travaux de notre laboratoire, illustrent cette situation.

Le complexe bimétallique Fe - Pd **1** (*schéma 1*) fut obtenu dans le cadre d'études portant sur la synthèse et la réactivité de complexes bimétalliques contenant une liaison métal-silicium [11].

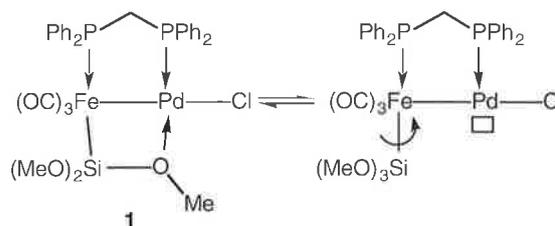


Schéma 1

De manière inattendue, le ligand trialkoxysilyle -Si(OR)₃ (R = Me) fait pont entre les deux centres métalliques, la liaison dative O→Pd permettant à ce métal d'atteindre un environnement favorable à 16e. Mais cette liaison dative est labile à l'échelle de temps de la RMN du proton puisqu'un singulet est observé pour les protons OMe à température ambiante. A basse température par contre, les deux signaux attendus sont observés dans un rapport 1:2. La fluxionalité de cette molécule peut s'expliquer par une rotation du groupe -Si(OR)₃ autour de l'axe Fe-Si.

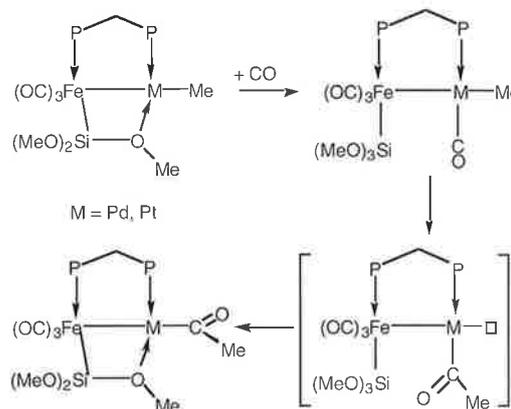
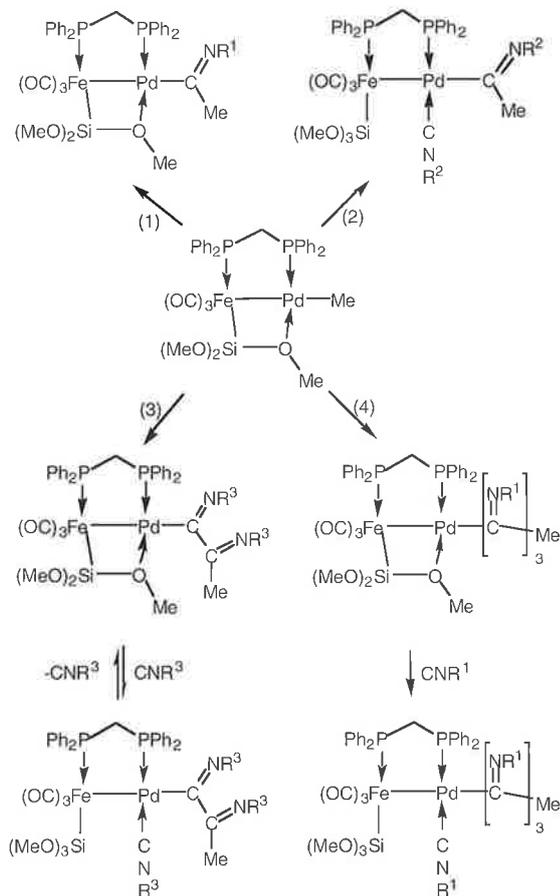


Schéma 2 - Insertion de CO dans la liaison métal-carbone par ouverture/fermeture de la liaison O → Pd.

La possibilité ainsi offerte de disposer d'un site de coordination masqué sur le palladium appelait une étude de la réactivité de tels complexes dans des réactions d'insertion. Il nous a fallu préparer des dérivés alkyle, susceptibles d'insérer CO ou des isonitriles dans la liaison Pd-carbone située en position *cis* par rapport à la liaison labile O → Pd. Effectivement, des études comparatives menées sur les complexes Fe-Pd et Fe-Pt correspondants, ces derniers étant moins réactifs permettent l'observation spectroscopique d'intermédiaires trop fugaces dans le système Fe-Pd, ont montré que CO déplace d'abord la liaison O → Pd avant que l'insertion/*cis*-migration de l'alkyle ne conduise au dérivé acyle à température et pression ambiantes (*schéma 2*). A ce stade, une isomérisation spontanée se produit puisque le ligand acyle qui aurait dû se trouver en position *trans* par rapport au phosphore lié au palladium, se retrouve *trans* par rapport à la liaison métal-métal. Il libère

ainsi son site de coordination originel, lequel est occupé à nouveau par l'atome d'oxygène du ligand $-\text{Si}(\text{OMe})_3$.

Des études détaillées ont montré que l'on passait effectivement bien par une réaction de *cis*-migration [11b]. Le retour du ligand acyle formé à la position originelle de l'alkyle laissait entrevoir la possibilité de renouveler l'opération. Si elle ne se produit pas avec CO (ce qui aurait conduit à une véritable réaction de double carbonylation), elle peut effectivement être répétée lorsqu'un isonitrile remplace CO. Ainsi le schéma 3 montre les produits formés par insertion successive d'un ligand isonitrile dans la liaison Pd-C nouvellement créé [12].



Réactions en CH_2Cl_2 , -10 à 25°C (eq. 1) 1 équivalent $\text{C}\equiv\text{NR}^1$ [$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4(o\text{-OMe})$]; (eq 2) 2 équivalents $\text{C}\equiv\text{NR}^2$ [$\text{R}^2 = t\text{-Bu}$]; (eq 3) 2 équivalents $\text{C}\equiv\text{NR}^3$ [$\text{R}^3 = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$]; (eq 4) 3 équivalents $\text{C}\equiv\text{NR}^1$.

Schéma 3 - Insertions multiples d'isonitriles dans la liaison palladium-carbone [12].

A chaque étape, « la porte » $\text{O} \rightarrow \text{Pd}$ s'ouvre pour permettre au substrat de se coordonner puis se referme après l'insertion. Le fait que le substrat se fixe toujours sur le même site de coordination du palladium, associé à la croissance en hélice des polyisonitriles [13] laisse présager d'une grande stéréorégularité pour la chaîne en croissance.

Si le dérivé acyle résultant de l'insertion de CO dans la liaison métal-alkyle ne réagit plus avec CO, il insère par contre une oléfine, comme le norbornène ou le norbornadiène. L'oxygène du ligand acyle se coordonne au palladium, formant un cycle à 5 chaînons plus favorable que le cycle à 4 Fe-Si-O-Pd . Fort heureusement, cette nouvelle liaison dative $\text{O} \rightarrow \text{Pd}$ ne bloque pas la réactivité de cette molécule car un ligand CO va à nouveau être capable de la déplacer, ce qui conduira à la formation d'un nouveau ligand acyle puis à

l'insertion de l'oléfine... Une chaîne polycétone se forme ainsi par insertion alternée parfaite CO/oléfine [12]. Comme dans le cas des catalyseurs de la Shell [14], l'alternance provient de ce qu'un même ligand (CO ou oléfine) ne s'insère jamais deux fois de suite dans la liaison palladium-carbone. Le schéma 4 résume cette situation.

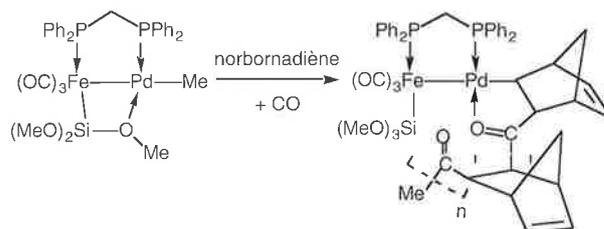


Schéma 4 - Insertion alternée CO/dioléfine dans la liaison Pd-méthyle conduisant à un enchaînement polycétonique [12].

On notera qu'au cours de ces réactions (CO/oléfine ou isonitriles), c'est la chaîne en croissance qui opère à chaque étape un basculement *cis* alors que le site de coordination vacant, lui, reste toujours fixe.

Si l'atome de fer n'a pas été directement impliqué dans ces réactions, on entrevoit bien son rôle (i) comme porteur de la fonction silyle, essentielle dans ce mécanisme d'ouverture/fermeture de porte et (ii) comme ligand exerçant une influence *trans* spécifique sur la liaison palladium-carbone.

Synthèse de clusters : approche rationnelle mais résultats imprévisibles

L'efficacité remarquable du concept d'analogie isolobale en chimie des clusters a permis de nombreuses synthèses rationnelles de molécules complexes [2d]. Il est clair qu'une approche prévisionnelle représente un progrès considérable en synthèse chimique. Mais *a fortiori* dans un domaine encore jeune, il faut également disposer d'un nombre suffisant de résultats expérimentaux pour déceler les analogies ou les différences de comportement. Est-il par exemple suffisant de prendre une série de réactifs métalliques isoélectroniques et de les faire réagir avec le même complexe pour obtenir des produits isoélectroniques ? Les exemples suivants serviront à justifier la réponse négative à cette question et donc l'intérêt de nouvelles recherches. En même temps, ils nous montrent qu'il faut apprendre à connaître la réactivité des briques élémentaires (« le sens des mots ») pour les associer de manière souhaitée (« former la phrase voulue »).

Les anions métalates suivants $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})]^-$ et $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{B-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ sont isoélectroniques : l'électron « ajouté » au métal lorsque l'on passe de Cr, Mo, W à Mn ou Re est « enlevé » en remplaçant soit un ligand CO par un CN, soit un cyclopentadiénylène par un phénylborole, laissant le total de 18e inchangé. Le schéma 5 indique la structure des produits obtenus lorsque ces anions réagissent avec $[\text{Pd}_4(\text{OAc})_4(\text{CO})_4]$: un cluster plan Pd_4Mo_4 , une double hélice Pd_4Mn_4 ou un losange Pd_2Re_2 sont respectivement obtenus [15].

Dans le dernier cas, premier exemple de cluster borole, les atomes de palladium ont un environnement électronique formel

de 14e et sont impliqués dans une interaction agostique B-C_{ipso}-Pd [15c]. Des études théoriques seront nécessaires pour bien comprendre la signification. Si les ligands cyanures sont connus pour facilement former des ponts entre centres métalliques, ce que l'on retrouve également dans le complexe Pd₄Mn₄, c'est l'existence de liaisons Pd-Mn qui conduit à cette structure sans précédent en chimie des clusters [15a]. On notera en passant que la symétrie S₄ de cette molécule la rend achirale alors qu'elle est formée de deux hélices PdNCMnPdPdMmCNPd de sens opposé. Si ces résultats étaient imprévisibles, on peut néanmoins en tirer des enseignements importants pour la synthèse d'autres molécules.

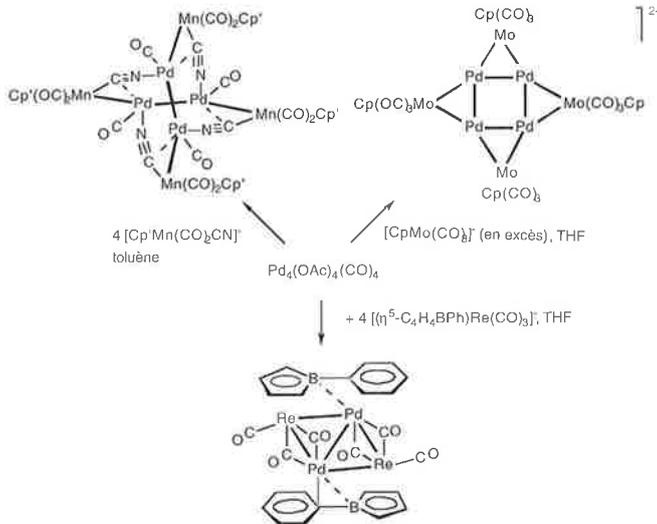


Schéma 5 - Réactivité comparée d'anions métallates isoélectroniques.

Tableau VIII - Structures / Propriétés / Réactivité des clusters métalliques.

- Etude des structures à l'état solide
 - par - diffraction des RX (monocristal, poudres)
 - EXAFS, diffraction des neutrons, RMN multinoyaux, ...
 - permettant - l'étude du polyèdre des métaux / polyèdre des ligands - l'étude de l'empilement dans le solide, ...
 - l'étude des modifications structurales induites par l'empilement
 - * transitions de phase
 - * propriétés supramoléculaires, ...
- Compréhension des structures géométriques
 - règles de comptage électronique, selon l'élément et son degré d'oxydation (Wade, Mingos, Teo ...)
 - traitement des exceptions et des interactions métal-ligand inhabituelles (méthodes théoriques)
 - nature des liaisons M-M et M-M' (méthodes théoriques)
- Compréhension des structures électroniques et magnétiques (spectroscopies, théorie)
- Etude des structures et de la réactivité en solution
 - EXAFS dynamique
 - RMN multinoyaux → dynamique moléculaire, → réactivité *in situ*, migration de ligands catalyses homogène et supportée
 - Electrochimie - Photochimie ...

Ainsi, une approche systématique en synthèse reste plus que jamais d'actualité, elle seule permet d'identifier les paramètres conduisant à un (ou plusieurs) clusters(s) de composition et de structure données et d'optimiser rendement et sélectivité.

Les clusters aux interfaces : développements et perspectives

La chimie des clusters a développé des liens étroits avec divers domaines de la chimie, de la physique et de la biologie. Les tableaux suivants, bien sûr incomplets, peuvent aider le lecteur à identifier des aspects pertinents selon que l'on s'intéresse aux relations structures/propriétés/réactivité (tableau VIII), aux interfaces avec la chimie des surfaces et la catalyse hétérogène (tableau IX), avec la chimie du solide (tableau X), la physique (tableau XI) et la biologie (tableau XII).

Tableau IX - Interfaces clusters moléculaires / surfaces métalliques / catalyse hétérogène.

- Clusters considérés comme « matrices métalliques » pour
 - le « piégeage » d'espèces fugaces ou autrement inconnues, permettant :
 - * la caractérisation *structurale* fine → « modèles » structuraux (haute résolution) d'espèces chimisorbées
 - * les caractérisations *spectroscopiques* : vibrationnelles, photoélectrons, ... → détection et identification d'espèces en surface

RMN multinoyaux ...

- l'activation structurale et/ou chimique → nature des « sites actifs », réactions multisites réorganisation de la surface sous l'effet du (des) substrat(s)
- ex. CO → C + O ; RC ≡ CR → 2 RC avec piégeage des fragments par la matrice métallique

- la stabilisation d'atomes ou molécules en positions interstitielles → réactivité des carbures, (H, C, N, P, O, métaux ..., C₂) nitrides métalliques → phénomènes de diffusion

- Alliages moléculaires → particules bimétalliques originales
- statistiques ou en « noyau de cerise »
- de composition conforme ou non au diagramme de phase

Tableau X - Interfaces clusters moléculaires / chimie du solide.

- Clusters moléculaires → Gros clusters → Colloïdes → Particules métalliques
 - clusters en couches (G. Schmid)
 - oxométallates (M₁₅₄, A. Müller)
 - chalcogénures de métaux de transition (M₁₄₆, D. Fenske)
- Clusters fonctionnels pour matériaux hybrides sol-gel nouveaux matériaux solides
- Identification de motifs structuraux communs au moléculaire et au solide
 - des unités moléculaires vers l'assemblage et la construction de solides 3D par interactions datives, ligands pontants ...
 - fragmentation (« molécularisation ») du solide sous l'effet de ligands

Tableau XI - Interfaces clusters métalliques et physique.

<ul style="list-style-type: none"> • « manipulation » de l'empilement moléculaire [systèmes 1D, 2D, 3D (phases de Chevrel)] • assemblages donneurs (clusters) - accepteurs (ex. TCNE) • nanoagrégats métalliques - « gros » clusters mono- et bimétalliques : particules homogènes (en composition) et monodispersées (en taille) dans une couche diélectrique (les ligands). - fonctionnalisation pour la synthèse de * matériaux hybrides * précurseurs pour condensation sol-gel (ex. CdS) * dispersion dans un sol - dépôts sur surfaces (systèmes 1D, "quantum dots" ...) - ablation laser, etc... 	Propriétés électriques, magnétiques, optiques.
---	---

Tableau XII - Interfaces clusters métalliques et biologie.

Clusters réservoirs d'électrons et mécanismes de transfert électronique structures	Réactions rédox nitrogénases, monooxygénases...
--	---

• cubanes Fe₄S₄ ou Fe/Mo/S
 • Mn₄...

Tout ceci renvoie à la question de savoir comment synthétiser ces molécules et dans quelle direction faire porter l'effort en fonction des propriétés recherchées. Quelques pistes sont indiquées dans le tableau XIII.

Remerciements

Je suis très reconnaissant aux collaborateurs et aux collègues dont le travail, la motivation et la persévérance ont rendu possible notre contribution à ce domaine passionnant de la chimie. Mes remerciements vont au Centre National de la Recherche Scientifique, au Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur, au Ministère des Affaires Etrangères, à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, à la Commission des Communautés Européennes, à la Fondation Alexander von Humboldt (Bonn-Bad Godesberg), à Atochem et à Johnson Matthey PLC pour leur soutien financier.

Références

[1] Sidgwick N. V., Bailey R. W., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1934**, 144, 521.
 [2] (a) Johnson B.F.G. (Ed.) *Transition Metal Cluster Compounds*, Wiley-Interscience, Chichester, **1980**.
 (b) Vahrenkamp H., *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 169. (c) Bradley J. S., *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 1. (d) Stone F. G. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89. (e) Halet J.-F., Jaouen G., Mc Glinchey M., Saillard J.-Y., *L'Actualité Chimique* **1985**, 23. (f) Braunstein P., *Nouv. J. Chim.* **1986**, 10, 365. (g) Morse M. D., *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1049. (h) Braunstein P., Rosé J., *Heterometallic Clusters in Catalysis* in « Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds », Ed. I. Bernal, Elsevier, Amsterdam, **1989**, Vol. 3, pp. 3-138.

Tableau XIII - Synthèse chimique des clusters.

- Les stratégies se sont précisées : *mais* restent beaucoup d'imprévus par étape n + 1 ..., par assemblage n + m en particulier grâce à l'utilisation de
 - fragments métalliques réactifs
 - ligands assembleurs, ...
- Les concepts unificateurs (ex. analogie isolobale) permettent une certaine rationalisation *mais...* on est encore loin
 - d'avoir accès à toutes « les briques » élémentaires
 - d'avoir exploré tous les ligands et leur potentiel
- Association de « chimies éloignées » (p. ex. phases de Zintl + clusters carbonyles)
- Efforts nécessaires vers les synthèses à haut rendement → réactivité → catalyse
- Une synthèse nouvelle
 - peut donner un résultat imprévisible (heureusement !)
 - doit être reproductible
 - * de nouvelles liaisons chimiques
 - * de nouveaux motifs structuraux
 - ⇓
 - donc à l'étude de leurs propriétés
 - ⇓
 - améliorations possibles
 - ⇓
 - vers de nouvelles synthèses

(i) Gates B. C., Guzzi L., Knözinger H. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, Vol. 29. (j) Sappa E., Tiripicchio A., Carty A. J., Toogood G. E., *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 437. (k) Braunstein P. (Ed.), « Recent Advances in Di- and Polynuclear Chemistry », *New J. Chem.* **1988**, 12, 307-720. (l) Whitmire K. H., *J. Coord. Chem.* **1988**, 17, 95. (m) Simon A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159. (n) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. Shriver D. F., Kaesz H. D., Adams R. D., VCH, Weinheim, **1990**. (o) Mingos D. M. P., Wales D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1990**. (p) Veith M., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3. (q) Nesper R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789. (r) Zanello P., *Struct. Bonding*, **1992**, 79, 103. (s) Braunstein P., in *Perspectives in Coordination Chemistry*, Eds. Williams A.F., Floriani C., Merbach A.E., Verlag Helvetica Chimica Acta VCH, Bâle, **1992**, pp. 67-107. (t) Braunstein P., *New J. Chem.* **1994**, 18, 51. (u) *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*, Ed. Schmid G., VCH, Weinheim, **1994**. (v) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds. Abel E. W., Stone F. G. A., Wilkinson G., Vol. 10 : *Heteronuclear Metal-Metal Bonds*, Pergamon, Oxford, **1995**. (w) Lewis J., Raithby P. R., *J. Organometal. Chem.* **1995**, 500, 227. (x) Metal Clusters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 555-800.

- [3] (a) Hoffmann R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711. (b) Hughbanks T., Hoffmann R., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150.
- [4] Nyholm R. S., *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 273.
- [5] (a) Bender R., Braunstein P., Dedieu A., Ellis P. D., Huggins B., Harvey P. D., Sappa E., Tiripicchio A., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1223. (b) 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. (c) Braunstein P., Knorr M., Strampfer M., Tiripicchio A., Ugozzoli F., *Organometallics*, **1994**, *13*, 3038.
- [6] (a) Amoroso A. J., Gade L. H., Johnson B. F. G., Lewis J., Raithby P. R., Wong W. T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 107. (b) Ceriotti A., Demartin F., Longoni G., Manassero M., Marchionna M., Piva G., Sansoni M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697. (c) Kawano M., Bacon J. W., Campana C. F., Dahl L. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7869.
- [7] Spivak G. J., Hao L., Vittal J. J., Puddephatt R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 225.
- [8] (a) Sappa E., Tiripicchio A., Braunstein P., *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203. (b) *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219. (c) Raithby P. R., Rosales M. J., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 169.
- [9] Johnson B. F. G., *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 51.
- [10] (a) Braunstein P., Rosé J., in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2nd ed. Abel E. W., Stone F. G. A., Wilkinson G., Eds, Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 10, p. 351. (b) Süß-Fink G., Meister G., *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 41.
- [11] (a) Braunstein P., Knorr M., *J. Organometal. Chem.* **1995**, *500*, 21. (b) Braunstein P., Knorr M., in *Metal Ligand Interactions*, Russo N., Salahub D. R., (Eds.); Kluwer, Dordrecht, **1995**, p. 49. (c) Braunstein P., Knorr M., in *Organosilicon Chemistry II*, Auner N., Weis J. Eds., VCH, Weinheim, **1996**, p. 553.
- [12] Braunstein P., Knorr M., Stährfeldt T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1913.
- [13] Takei F., Yanai K., Onitsuka K., Takahashi S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1554.
- [14] Drent E., Budzelaar P. H., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [15] (a) Braunstein P., Oswald B., Tiripicchio A., Tiripicchio Camellini M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1140. (b) 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. (c) Braunstein P., Englert U., Herberich G. E., Neuschütz M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1010.



36th IUPAC Congress
 organized by the New Swiss Chemical Society
Geneva, Switzerland, August 17-22, 1997
Frontiers in Chemistry, New Perspectives for the 2000s

The Scientific Committee has selected the following interdisciplinary themes that will provide a framework for lectures and discussions :

- *Advanced Materials*
 - *Catalysis and Synthetic Methods*
 - *Molecular Properties and Reaction Pathways*
- *Medicinal Chemistry and Combinatorial Chemistry*
 - *Supramolecular Chemistry and Biomolecular Recognition*
 - *Advances in Computational Chemistry*

Plenary Lectures

G. Balavoine - *France*
 P.J. Crutzen - *Germany*
 G. Ertl - *Germany*

O. Kahn - *France*
 J. Nüesch - *Switzerland*
 P.G. Schultz - *USA*

D. Seebach - *Switzerland*
 C. Weissmann - *Switzerland*
 R.N. Zare - *USA*

Participants are invited to submit papers on any aspect of these topics. Anyone wishing to present an oral or poster contribution should submit an abstract **NOT LATER THAN 28 FEBRUARY 1997**, by following the format and guidelines indicated on the 2nd Circular of the Congress which is available at the address indicated below.

Registration fees	Regular participant	Young scientist	IUPAC affiliate member
Payment before May 15, 1997	CHF 550.-	CHF 200.-	CHF 495.-
Payment after May 15, 1997	CHF 650.-	CHF 300.-	CHF 585.-

For further information on the Congress program, accommodation and abstract submission, please contact:

36th IUPAC '97
 Administrative Secretariat
 c/o AKM Congress Service
 P.O. Box 37
 CH-1218 Le Grand-Saconnex / Switzerland

Phone : +41.22.761.16.61
 Fax : +41.22.761.16.62
 E-mail : weber@sc2a.unige.ch
 www : <http://www.unige.ch/sciences/chimie/IUPAC/IUPAC.html>