

Chapitre 4

Les complexes bimétalliques et les agrégats polymétalliques (Clusters)

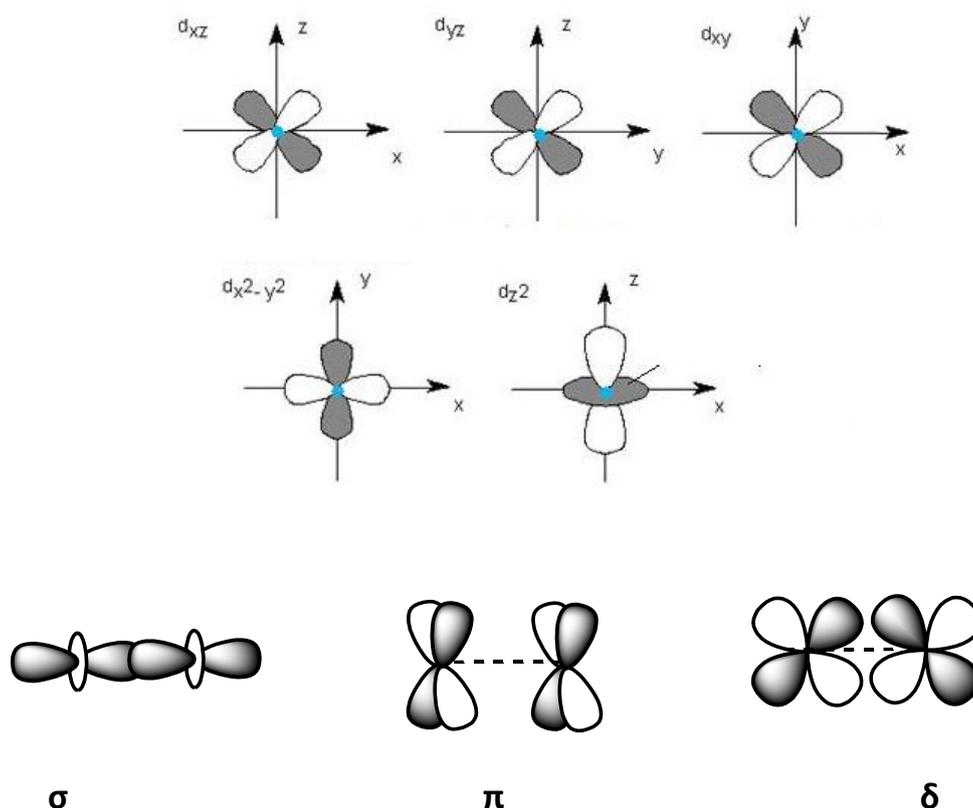
1. La liaison métal-métal

La liaison métal-métal concerne plus souvent deux métaux identiques ou deux groupements organométalliques identiques.

Chacun des deux métaux dispose d'orbitales dz^2 , dxy , dxz , dyz et dx^2-y^2 pour interagir avec son voisin, suivant le nombre d'électrons de valence du métal disponibles dans ces orbitales.

Il résulte : - une interaction axiale (σ).

- deux interactions latérales (π) et (δ).



Les orbitales dz^2 de chaque métal se recouvrent axialement pour donner la liaison (σ).

Les orbitales dxz (ou dyz) de chaque métal peuvent se recouvrir latéralement pour donner une liaison (π).

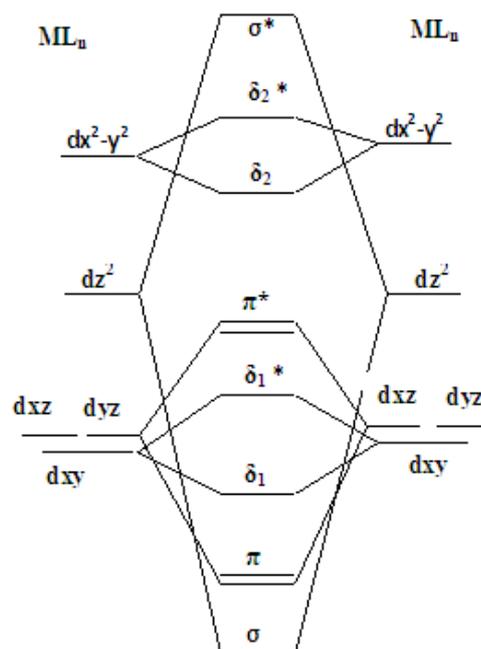
Les orbitales dxy de chaque métal peuvent recouvrir latéralement pour donner une liaison (δ). Il existe des orbitales (δ) résultent de recouvrement latérale de deux orbitales dx^2-y^2 de chaque métal, mais d'une énergie trop élevée.

L'ordre de liaison est donné par : $1/2 (n_1 - n_2)$

n_1 : le nombre d'électrons dans les orbitales liantes.

n_2 : le nombre d'électrons dans les orbitales antiliantes.

Dans les complexes binucléaires, on pourra avoir jusqu'à une liaison quadruple.

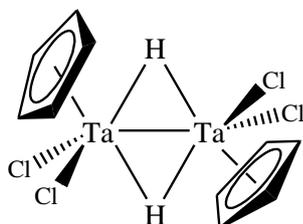


n	Structure électronique	Type de liaison			Ordre de liaison
2	$(\sigma)^2$	1	0	0	1
4	$(\sigma)^2(\pi)^2$	1	1	0	2
6	$(\sigma)^2(\pi)^4$	1	2	0	3
8	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$	1	2	1	4
10	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2$	1	2	0	3
12	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^2$	1	1	0	2
14	$(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$	1	0	0	1

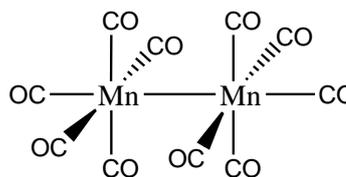
1.1 Les liaisons simples

Elles sont fournies par les familles d^1+d^1 de structure électronique $(\sigma)^2$ et d^7-d^7 de structure électronique $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^4$.

Chacun des deux fragments métalliques peut être considéré comme un radical (ligand X).



avant liaison M-M: d^1+d^1
après liaison M-M: d^0

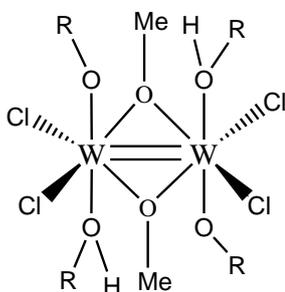


avant liaison M-M: d^7+d^7
après liaison M-M: d^6

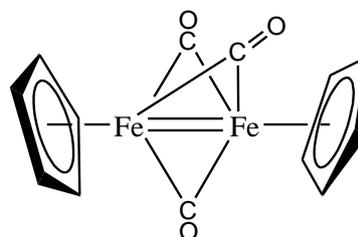
1.2 Les liaisons doubles

Les liaisons doubles sont fournies par les familles d^2+d^2 de structure électronique $(\sigma)^2(\pi)^2$ et d^6-d^6 de structure électronique $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^2$

Exemples :



avant liaison M-M: d^2+d^2
après liaison M-M: d^0

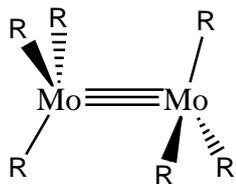


avant liaison M-M: d^6+d^6
après liaison M-M: d^4

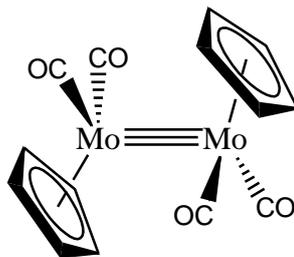
1.3 Les liaisons triples

Elles sont fournies par les familles d^3+d^3 et d^5+d^5 conduisant à des structures électroniques $(\sigma)^2(\pi)^4$ et $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)^2$ respectivement.

Exemples :



avant liaison M-M: d^3+d^3
 après liaison M-M: d^0

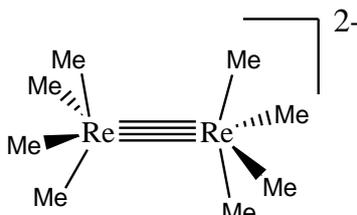


avant liaison M-M: d^5+d^5
 après liaison M-M: d^2

1.4 Les liaisons quadruples

Elles sont fournies par les familles de métaux d^4+d^4 conduisant à une structure électronique $(\sigma)^2(\pi)^4(\delta)^2$. Après formation de la liaison quadruple, chacun des deux métaux devient d^0 dans le dimère.

Exemple :



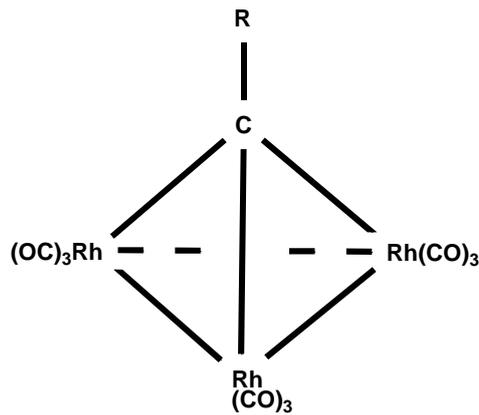
avant liaison M-M: d^4+d^4
 après liaison M-M: d^0

2. Les agrégats polymétalliques ou Clusters

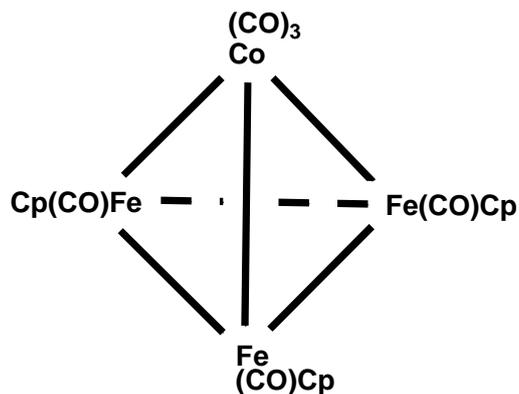
Un cluster est un ensemble d'au moins trois atomes du même élément, ou d'éléments voisins, directement liés les uns aux autres ou par des ligands pontés.

- **Ligands pontant 3 ou 4 métaux**

Les ligands trivalents X_3 tels que N, P, CR peuvent ponter trois métaux, un ligand X pour chaque métal.



Les fragments organométalliques à 15 électrons possédant moins de 3 électrons non liants tels que $M(\text{CO})_3$, (M : Co, Rh, Ir) ou $M(\text{CO})_4$, (M : Mn, Tc, Re) peuvent ponter trois métaux et être des ligands X_3 en se liant à 3 fragments organométalliques à 17 électrons et complètent leur couche de valence par 18 électrons.



Le Chlore est ligand X ou LX pour les complexes monométalliques, LX quand il pontre deux métaux dans les complexes bimétalliques, et devient L_2X quand il pontre trois métaux.

- **Ligands X_4 pontant 4 métaux**

Le carbone peut ponter quatre métaux, et être un ligand X_4 .

Les fragments organométalliques à 14 électrons tels que $M(\text{CO})_3$, (M = Fe, Ru, Os) ou $M(\text{CO})_2$, (M : Cr, Mo, W) peuvent ponter quatre métaux et être des ligands X_4 en se liant à 4 fragments organométalliques à 17 électrons et complètent leur couche de valence par 18 électrons.

- **Le décompte d'électrons localisés dans les clusters et ses limites.**

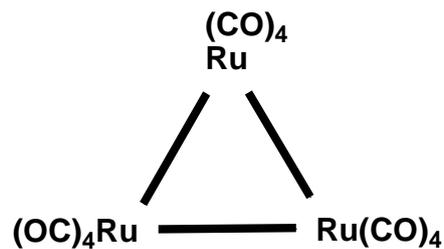
Nombre d'électrons de valence

Pour les petits clusters, la règle de 18 électrons est valable. On peut compter NEV comme pour les complexes mono ou bimétalliques. Le métal est un ligand X pour chacun de ses voisins.

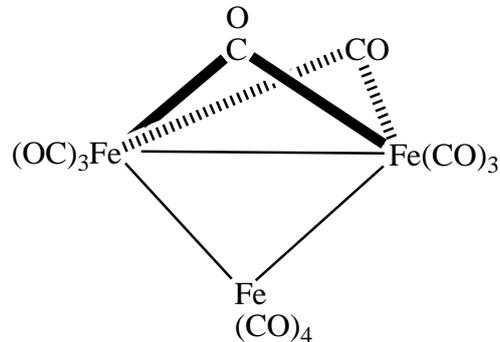
Le ligand CO est ligand L quand il est terminal, et ligand X₂ quand il ponte deux métaux et 2X/3 quand il ponte trois métaux et X/2 quand il ponte quatre métaux.

EXP

Dans le complexe [Ru₃(CO)₁₂], tous les CO sont terminaux chaque fragment organométallique peut s'écrire RuL₄X₂ Donc le type de fragment organométallique est X₂.



Dans le complexe [Fe₃(CO)₁₂], l'un des Fe porte quatre CO terminaux alors que les autres portent trois CO terminaux et partagent deux CO pontant. Le premier Fe s'écrit FeL₄X₂ et les deux autres FeL₃X₄. Les trois Fe suivant la règle de 18 e⁻.



- **Nombre d'électrons du cluster**

Le nombre d'électrons du cluster (NEC) est défini par le nombre des électrons de valence des métaux du cluster et les électrons apportés par les ligands.

$$NEC = Xn_M + 2n_L + n_X - q$$

Exemple

$$[M_3(CO)_{12}] \text{ (M= Fe ou Ru) : } NEC = 3 \times 8 + 2 \times 12 = 48 \text{ e}^-$$

Le décompte ne détaille pas le mode de liaison des carbonyles, terminaux ou pontant.

Règle de décompte localisé

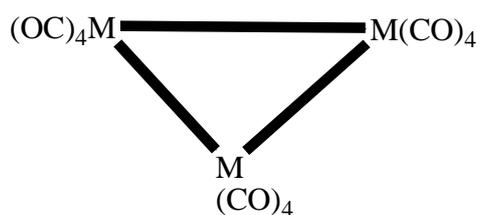
NEC est égal à autant de fois de 18 électrons pour que tous les métaux de cluster ont vérifié la règle de 18e⁻.

$NEC = 18X - 2Y$. X c'est le nombre de métaux, Y c'est le nombre des liaisons M-M dans le cluster.

Exp

$[M_3(CO)_{12}]$ (M= Fe ou Ru): $NEC = 48 e^-$

$NEC = 48 = 18 \times 3 - 2Y \Rightarrow Y = 3$, Donc 3 liaisons M-M



A partir de six métaux, ce mode de décompte marche généralement très mal (étant donné la grande délocalisation électronique).

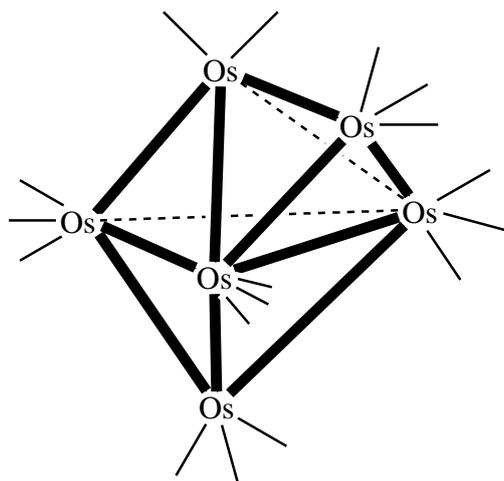
Exp

$[Os_6(CO)_{18}]$

$NEC = (6 \times 8) + (18 \times 2) = 84 e^-$.

$NEC = 18 \times 6 - 2Y \Rightarrow Y = 12$, 12 liaisons Os-Os.

La structure de ce complexe est octaédrique.

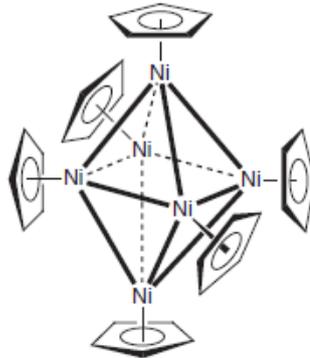


Dans ce cluster, deux métaux ne sont pas vérifiés par la règle de 18e⁻.

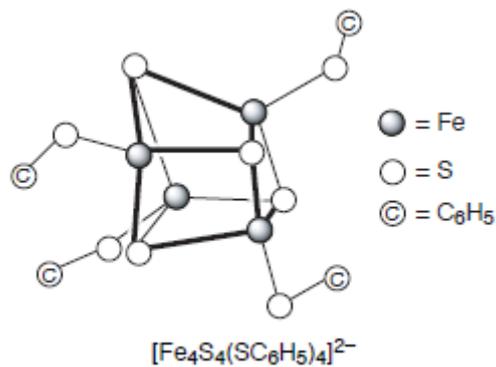
2 Les clusters des métaux carbonyles

Ils sont caractérisés par diffraction des rayons X jusqu'à des nucléarités de 30 à 40.

3 Les clusters métaux cyclopentadienyle

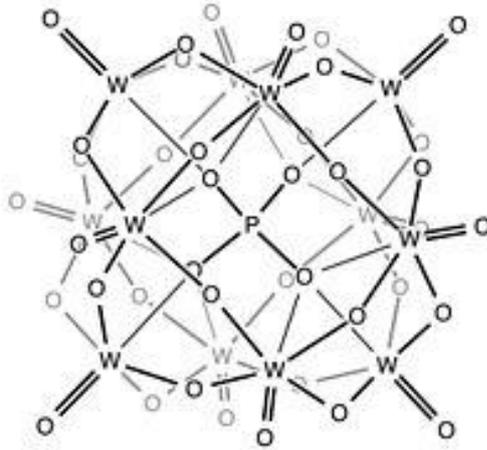


4 Les clusters à liaison métal-soufre

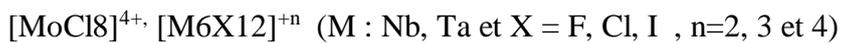


5 Les clusters des métaux de transition à gauche à ligand oxo

Possède une géométrie coudée sans liaison métal-métal particulier les hétéropolyacides et leurs sels et les hétéropolymétallates, possèdent une structure dite Keggin ($XM_{12}^{VI}O_{40}$)^{x-8} dans laquelle l'atome centrale X est : Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V,.... X est situé de 12 octaèdres MO₆ (M≡Mo ou W) ayant des arrêts et des sommets communs.



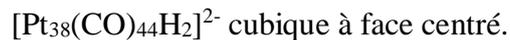
6 Les clusters polycationiques halogénures des métaux de transition de gauche



7 Les agrégats géants (Clusters à haute nucléarité) et les colloïdes

La diffraction des rayons X a permis de caractériser des clusters jusqu'à des nucléarités de l'ordre 30 à 40 métaux.

Exemple :

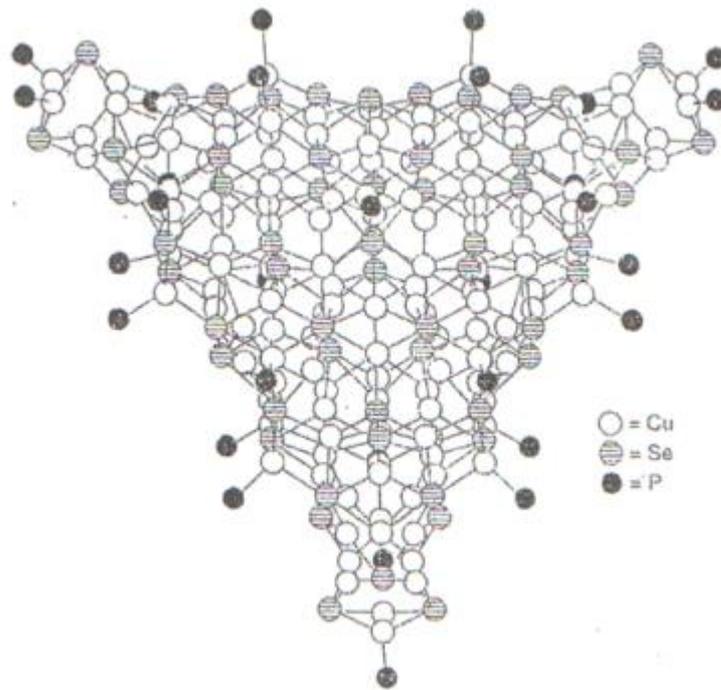


Des agrégats plus géants tels que $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ et $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ ont été caractérisés en particulier par microscopie électronique.

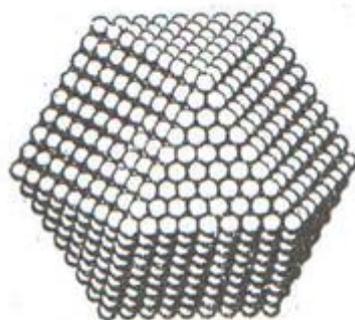
Si l'on empile les atomes métalliques à partir d'un métal central : l'atome central et entouré par 12 atomes (1^{ière} couche), la deuxième couche par 42 atomes,

En général, la n^{ième} couche contient $(10n^2+2)$ atomes. Par exemple un cluster à couches contient au total 561 atomes.

Schmide a synthétisé les clusters de Pd jusqu'à 8^{ème} couche de formule $\text{Pd}_{2057}\text{phe}_{84}\text{O}_{1600}$, ces nanoparticules aussi appelées Colloïdes.



Cluster de Fenske : $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$



M_{2057} (8 couches) ; exemple : $\text{Pd}_{2057}\text{pPh}_{84}\text{O}_{1600}$