

Chapitre 3

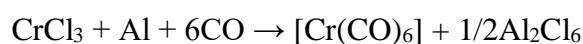
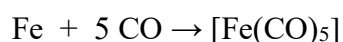
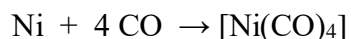
Les métaux carbonyles

1. Structure des métaux carbonyles

La structure des métaux carbonyles peut être expliquée par utilisation de la règle de 18 électrons. Cette règle est vérifiée si Cr, Fe et Ni coordonné avec six, cinq et quatre CO respectivement, pour donner des complexes mononucléaire. Les métaux carbonyles de Mn et Co forment une des complexes bi-nucléaires pour atteindre 18 électrons de valence.

2. Synthèse

La synthèse des métaux carbonyles est industrielle. Il est possible d'utiliser directement le métal. La méthode la plus courante consiste à réduire un sel métallique en présence de CO.



3. Liaison métal-CO

Le don σ par le carbonyle au métal appauvrit le carbone et le retour π dans l'orbitale antiliante vacante du carbonyle enrichit à la fois le carbone et l'oxygène, il résulte que le carbone et globalement appauvrit par la coordination. Il subit aux attaques nucléophiles.



Deux formes mésomères possibles pour la liaison M-CO.




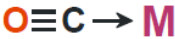
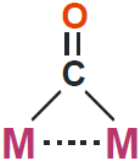
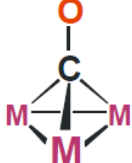
Ionique

Neutre

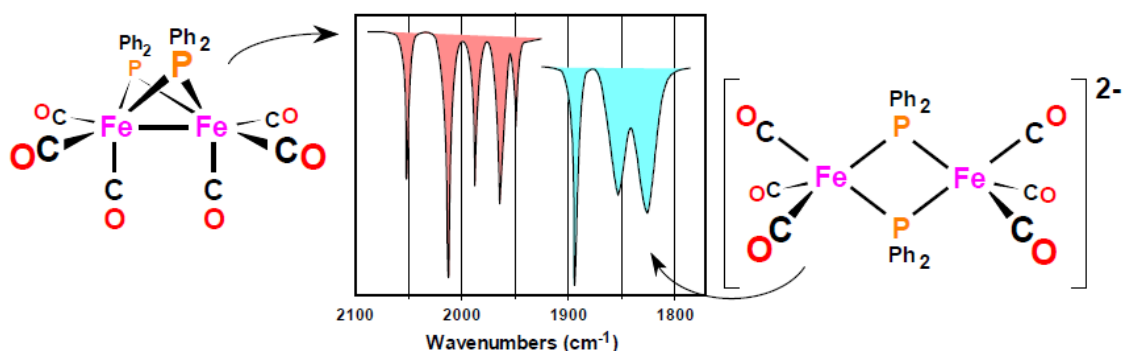
4. Modes de liaisons carbonyle-métal

Le carbonyle peut lier jusqu'à trois métaux. Par infrarouge on peut facilement déduire le type de liaison du carbonyle et même étudier la symétrie des complexes carbonyles.

Les principaux modes de liaison de CO sont représentés ci-dessous avec leur fréquence caractéristique d'absorption en infrarouge. Ils comprennent, outre le mode terminal, le mode pontant deux ou trois métaux.

				
	libre	terminal	μ_2 -CO	μ_3 -CO
ν_{CO} (cm ⁻¹)	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

L'infrarouge constitue une très bonne méthode pour le diagnostic d'attribution du mode de liaison CO.



Spectre IR de $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu_2\text{-PPh}_2)]_2$ (à gauche) et de $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu_2\text{-PPh}_2)]_2^{2-}$ (à droite) dans la zone des carbonyles.

Si le métal est riche en électrons (densité électronique élevée), la rétrodonation augmente et la longueur de la liaison CO aussi et la fréquence de vibration diminue.

d^x	Complexe	ν_{CO} (cm ⁻¹)
d^{10}	$[\text{Ag}(\text{CO})]^+$	2204
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060
	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890
	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790
d^6	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090

	Cr(CO) ₆	2000
	[V(CO) ₆] ⁻	1860

Les ligands π -accepteurs (NO⁺, CN,.....) draineront la densité électronique du métal par rétrodonation : la fréquence de vibration de CO augmente. A l'inverse, des ligands σ -donneurs (amines, phosphines) auront à repousser la densité électronique sur le métal, donc à augmenter la rétrodonation, ainsi que, la fréquence de CO diminue.

Complexe	ν_{CO} (cm ⁻¹)
Mo(CO) ₃ (PF ₃) ₃	2090, 2055
Mo(CO) ₃ (PCl ₃) ₃	2040, 1991
Mo(CO) ₃ [P(OMe) ₃] ₃	1977, 1888
Mo(CO) ₃ (PPh ₃) ₃	1934, 1835
Mo(CO) ₃ (N(CH ₃) ₃) ₃	1915, 1783
Mo(CO) ₃ (triamine) ₃	1898, 1758
Mo(CO) ₃ (pyridine) ₃	1888, 1746

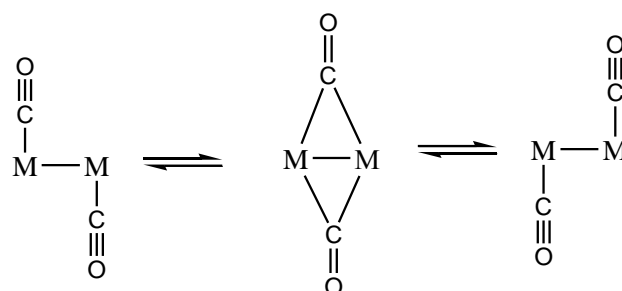
5. Les modes de pontage des ligands carbonyles

Le ligand carbonyle peut ponter deux métaux (μ_2 -CO) de plusieurs façons.

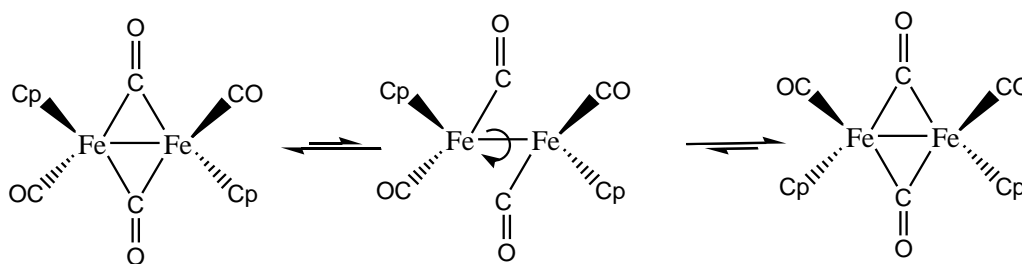
Le carbonyle est un ligand L pour l'un des métaux et la liaison C-M, ou la liaison C=O ou l'atome d'oxygène est un ligand L pour l'autre métal. Dans le premier, il s'agit de la liaison à 2 électrons et trois centres. Tandis que dans les deux dernier cas, on a un vrai ligand L₂ donneur de 4 électrons.



Un autre type, le plus connu est le mode symétrique dans lequel CO apporte un électron à chacun des deux métaux. Dans ce type les ligands CO passent facilement d'un métal à l'autre. Dans ce cas l'énergie de complexe ayant des carbonyles pontants est très voisine de celles des complexes ayant uniquement des carbonyles terminaux. Le complexe est alors dit « fluxionnels ».



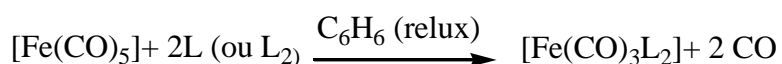
Le complexe $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ possède deux carbonyles pontants et deux terminaux dans son état le plus stable. En dessous de -50°C , on peut observer les deux structures correspondantes aux complexes dans lesquels les Cp sont soit cis, soit trans. Au dessus de cette température, les deux formes s'interconvertissent rapidement via une structure intermédiaire dans laquelle les carbonyles sont tous terminaux. La rotation autour de la liaison Fe-Fe est libre dans cette structure non pontée et conduit à la fermeture par pontage de deux carbonyles, positionnant les Cp en cis ou en trans.



1. Réactions

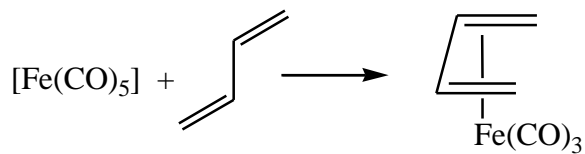
- **Echange de ligands**

Ce type de réaction est utilisé dans la synthèse organométallique.

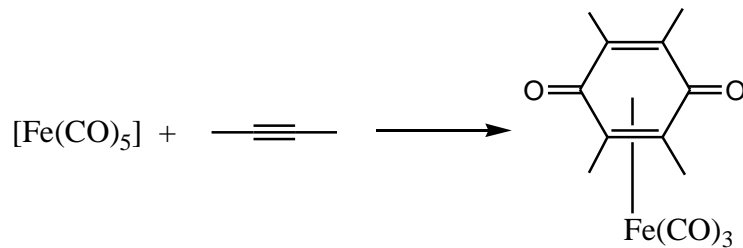


L=,phosphine, L₂: diène, ect...

Exemple

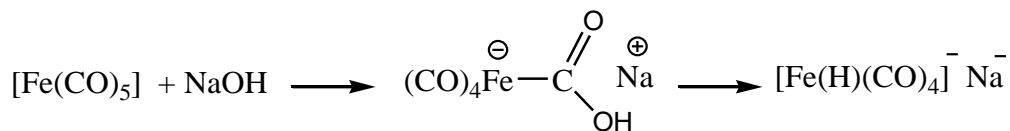
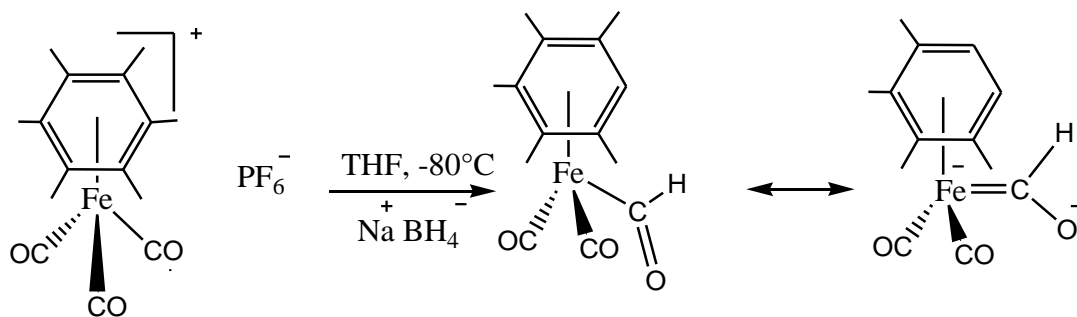


La substitution de plusieurs CO conduit très souvent au couplage des deux ligands rentrant et/ou à d'autres réarrangements de types très divers.



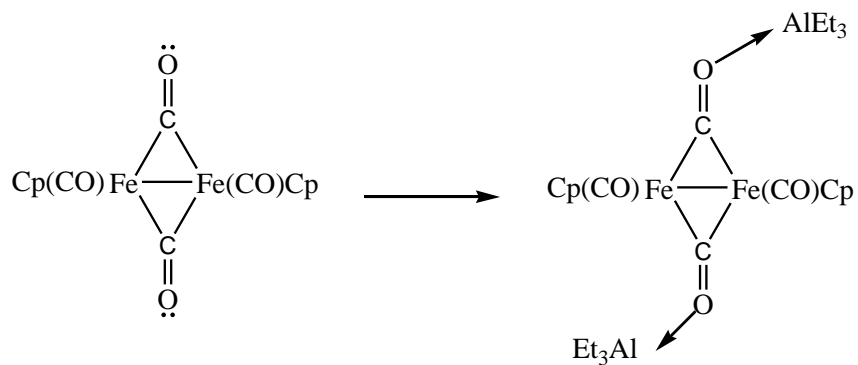
- **Attaque nucléophile sur le carbone du carbonyle**

Ce type de réaction sont conduisent aux carbène de Fischer, formes mésomères des complexes de formyle, acyle, carboxylate et ces derniers se décomposent en hydrures lié avec le métal.

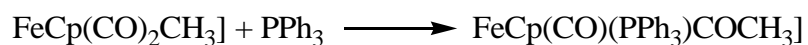


- **Addition électrophile sur l'oxygène**

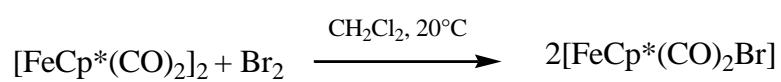
L'oxygène de carbonyle est un site sensible aux attaques électrophile par les acides de Lewis.



- **Insertion**



- **Oxydation**



- **Réduction**

