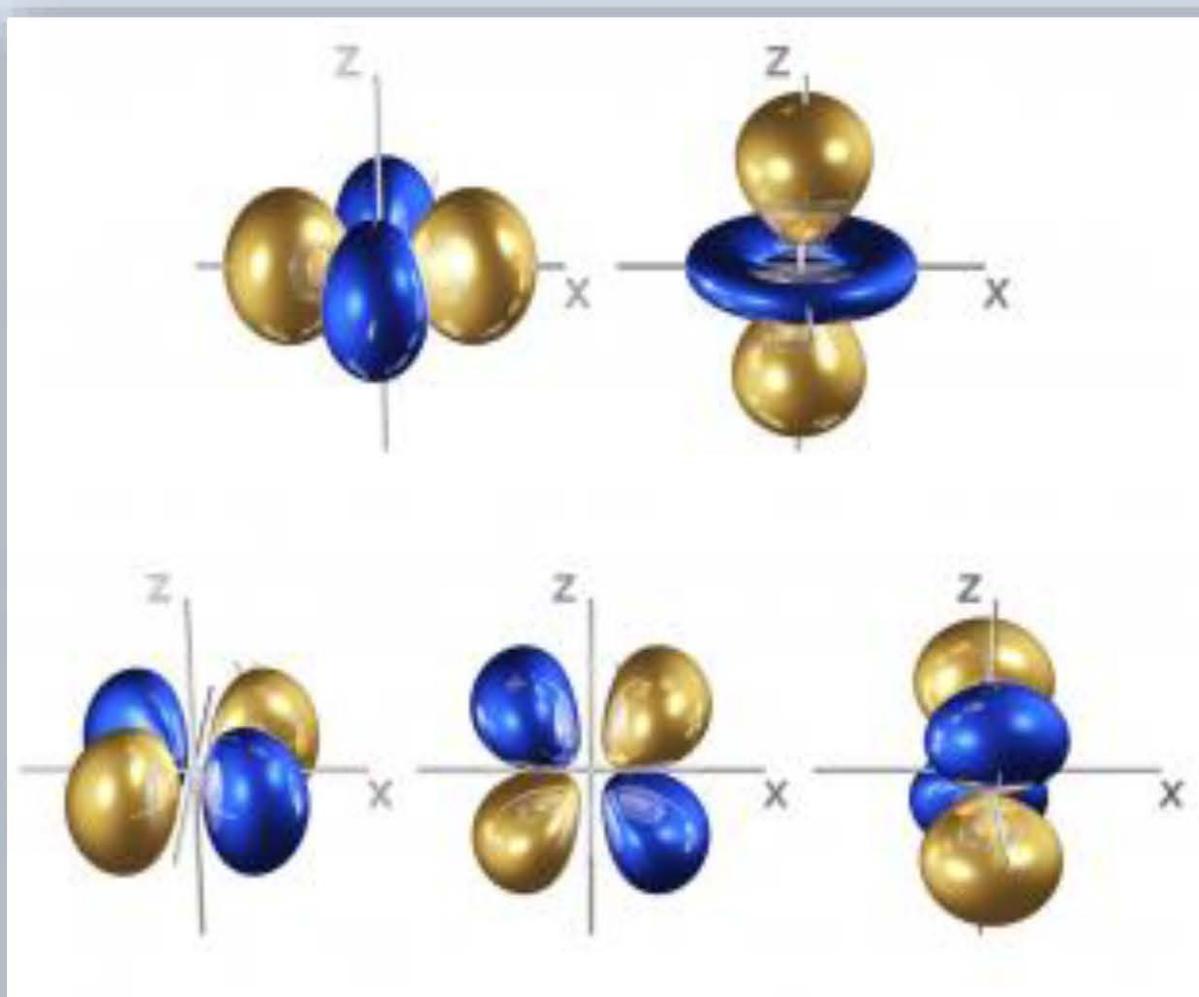




République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université de Tiaret
Faculté de la science de la matière

Chimie organométallique

Cours et exercices corrigés



Présenté par : Dr. DAHO BOUABDELLAH

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Principe de la chimie organométallique

I.1 Historique de la chimie organométallique.....	3
I.2 Les complexes des métaux de transition.....	8
I.3 Le métal de transition.....	8
I.4. Les ligands	9
I.4.1. Classification des ligands.....	10
I.4.2. Le mode de coordination des ligands	12
I.5. Nomenclature des complexes.....	13
I.6. Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent, modèle ionique.....	15
I.7. Compte des électrons de valence	19
I.8. Règle des 18 électrons.....	25
I.9. Géométrie des complexes.....	26
Exercices.....	27

Chapitre II. Nature de la liaison dans un complexe organométallique

II.1. Introduction.....	28
II.2. Rappels sur les interactions orbitales.....	29
II.3. Rôle de la symétrie.....	31
II.4. Interactions σ , interactions π	31
II.5. Orbitales du métal.....	31
II.6. Énergie des orbitales.....	32
II.7. Orbitales des ligands.....	33
II.8. Liaison métal-ligand : nature des ligands σ -donneurs.....	33
II.9. σ -donneurs et π -donneurs	35
II.9.1. Ligands de type AH_2	35
II.9.2. Ligands de type AH_3	36
II.9.3. Ligands monoatomiques A.....	37

II.10. σ -donneurs et π -accepteurs	38
II.11. Les effets π	46
II.11.1. Complexe métal-H ₂	46
II.11.2. Complexe métal-oléfine.....	48
II.11.3. Complexes π -allyle.....	49
II.11.4. Complexes métal-cyclopentadiényle, métallocènes.....	50
II.12. Liaisons métal-métal	51
Exercices.....	53

Chapitre III : Réactivité des complexes de métaux de transition

III.1. Introduction.....	54
III.2. Echanges de ligands.....	54
III.3. Addition oxydante.....	57
III.4. Métathèse des liaisons σ	63
III.5. Elimination réductrice	64
III.6. Couplage oxydant et découplage réducteur	66
III.7. Réaction d'insertion.....	68
III.8. Réaction d'élimination.....	69
III.9. Réaction sur les ligands.....	71
III.10. La métathèse des oléfines.....	72

Chapitre IV : Familles de complexes organométalliques

IV.1. Complexe d'hydrures et complexes de dihydrogène.....	77
IV.1. Synthèse des complexes d'hydrures.....	77
IV.1.1. Détection des hydrures métalliques	79
IV.1.2. Propriétés des hydrures métalliques.....	80
IV.1.3. Réactivité des hydrures métalliques	81
IV.2. Complexes de dihydrogène.....	81
IV.3. Liaison σ métal –carbone.....	82
IV.3.1. Synthèse de la liaison σ métal-carbone.....	83

IV.3.2. Détection de la liaison σ métal-carbone.....	88
IV.3.3. Propriétés de la liaison σ_{M-C}	89
IV.4. Les métaux carbonyles.....	93
IV.4.1. Mode de coordination de CO.....	94
IV.4.2. Synthèse des métaux carbonyles.....	94
IV.4.3. Détection et propriétés des métaux carbonyles.....	96
IV.5. Complexes π : métal-alcène et métal-alcyne.....	97
IV.5.1. Complexes métal-alcène.....	97
IV.5.2. Complexes métal-alcyne.....	100
IV.6. Complexes à liaison métal-carbone multiples.....	102
IV.6.1. Classification et mode de liaison.....	102
IV.6.2. Complexes métal-carbène électrophiles.....	104
IV.6.3. Complexes métal-carbène nucléophiles.....	107
IV.6.4. Complexes métal-carbyne.....	109
IV.7. Complexes métal-cyclopentadiényle.....	110

Chapitre V : Application à la catalyse

V.1. Introduction.....	112
V.2. Principe de la catalyse	112
V.3. Catalyse hétérogène	114
V.4. Catalyse homogène	114
V.4.1. Historique des processus catalytique homogènes.....	115
V.4.2. Hydrogénation des alcènes	115
V.4.3. Isomérisation des oléfines.....	124
V.4.4. Polymérisation des oléfines. (Ziegler-Natta).....	125
V.4.5. Métathèse des alcènes, alcynes et cycloalcènes	126
V.4.6. Métathèse des énynes et des alcynes.....	129
V.4.7. Hydrosilylation des alcènes et des alcynes.....	131
V.4.8. Hydrocyanation des alcènes	132
V.4.9. Hydroformylation des alcènes (procédé OXO).....	133
V.4.10. Procédé Wacker : Synthèse de l'acétaldéhyde.....	135

V.4.11. Procédé Monsanto : Synthèse de l'acide acétique.....	135
V.4.12. Réactions de couplage.....	136
Exercices.....	144
Correction des exercices	146

Introduction générale

La chimie des composés organométalliques est une discipline riche tant au niveau de son contenu que de l'histoire de son développement. Avec ses huit prix Nobel, elle a contribué à la grande comme à la petite histoire de la chimie en étant à la fois l'initiatrice du développement de nouveaux produits, de nouveaux mécanismes et de nouvelles techniques mais aussi le siège de compétitions, rivalités voire disputes entre scientifiques. La chimie des organométalliques constitue un domaine en soi de la chimie qui a encore de nombreuses choses à nous apporter tant au niveau fondamental qu'appliqué.

La chimie organométallique ou la liaison métal-carbone est présente, elle concerne les transformations des composés organiques utilisant des métaux, que ceux-ci appartiennent aux groupes principaux, de transition, ou même des lanthanides et actinides. Cette discipline fait partie de la chimie de coordination qui comprend aussi la chimie inorganique.

La chimie organométallique est large depuis la compréhension de la structure et des propriétés des composés à liaison métal-carbone et de leur réactions jusqu'aux implications en : biochimie (bioinorganique et bioorganométallique), Composés synthétiques : complexes synthétisés avec des propriétés biologiques (anti-oxydantes, antifongiques, anti-Alzheimer, anti-tumorale (anticancéreuse) comme le Cis-[Pt(NH₃)₂(Cl)₂], utilisé en chimiothérapie), en synthèse organique (applications stoechiométriques et catalytiques des complexes métalliques) en médecine (Imagerie médicale on utilise des complexes comme agents de contraste pour les IRM comme les complexes de gadolinium) et dans les procédés industriels (catalyse homogène, hétérogène et enzymatique). Il existe quelques exemples de composés organométalliques présents dans les organismes vivants tels que la coenzyme B12.

Ce cours présenté dans ce polycopié est destiné aux étudiants de master en chimie organique et chimie des matériaux. Le chapitre un présente une synthèse bibliographique sur l'histoire de la chimie organométallique, ainsi que les définitions des complexes organométalliques, leur nomenclature, leur structure électronique. Leur géométrie. Le deuxième chapitre entame la nature de la liaison dans les complexes organométalliques. Le troisième chapitre met un accent sur les grandes réactions des complexes organométalliques. Le quatrième chapitre expose la description des grandes familles organométalliques. En fin le dernier chapitre est consacré à l'application des composés organométalliques dans la catalyse.

Objectifs du cours :

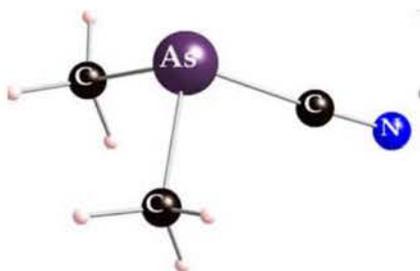
- Constater l'importance de la chimie organométallique dans de nombreux domaines comme la synthèse, la catalyse ou les matériaux semiconducteurs.
- Se familiariser avec différents types de ligands intervenant dans les complexes organométalliques.
- Connaître le mode de liaison de divers ligands tels que le CO, les alcènes, le cyclopentadiényle, les arènes, les carbènes et les carbynes.
- Comprendre comment la réactivité de composés organiques insaturés est altérée par la coordination à un métal de transition.
- Savoir comment synthétiser certains complexes organométalliques et être capable de déterminer le degré d'oxydation ainsi que le nombre d'électrons de valence afin de prédire leur réactivité.

Chapitre I : Principe de la chimie organométallique

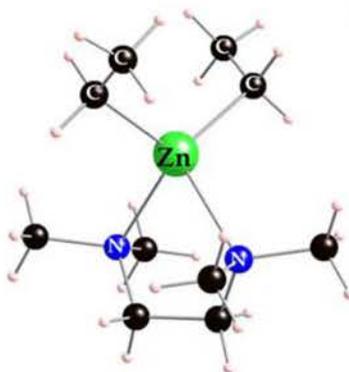
I.1. Historique de la chimie organométallique

L'histoire de la liaison carbone-métal de transition est ancienne. En effet, le premier complexe de l'éthylène avec un métal de transition $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ fut découvert par le pharmacien danois Zeise dès 1827. Il fallut cependant attendre un siècle pour que la signification de cette découverte soit pleinement comprise. Le premier impact industriel de cette chimie remonte, quant à lui, à 1888 avec la découverte du nickel-tétracarbonyle par Langer et Mond. Le nickel brut a longtemps été raffiné par carbonylation (procédé Mond). Des dates importantes sur l'histoire du développement de la chimie organométalliques seront données par la suite.

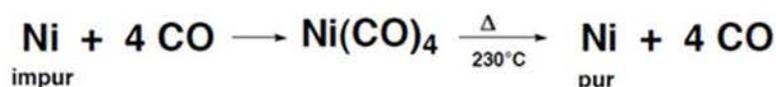
1840 : Bunsen découvre et goûte les « alkarsines »

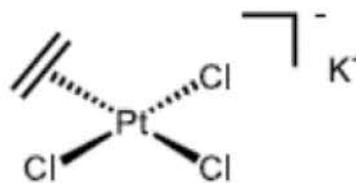
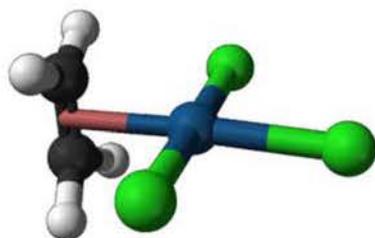


1852 : Frankland découvre les composés zinciques et mercurique Les applications des composés organométalliques sont diverses :

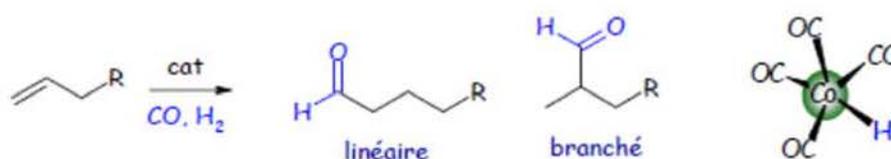


1900 : Procédé Mond

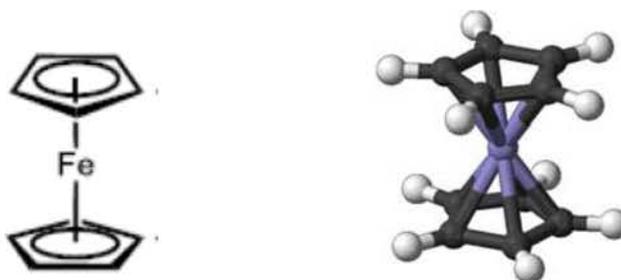




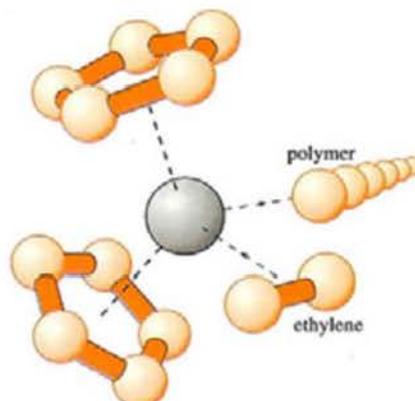
1938 : Roelen met au point la réaction d'hydroformylation



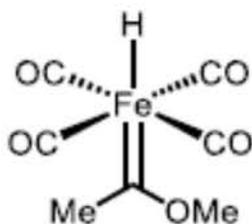
1951 : Paulson et Kealy découvre le ferrocène. Sa structure « sandwich » est établie par Woodward et Wilkinson en 1952.



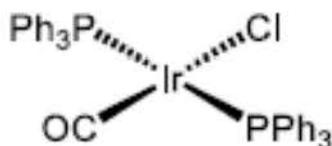
1955 : Ziegler et Natta découvre une famille de catalyseurs qui permettent la polymérisation de l'éthylène et du propylène.



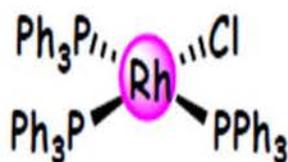
1964 : Fisher premier complexe carbénique octaédrique. Métathèse d'oléfines (1970, élucidation du mécanisme, Y. Chauvin)



1965 : Vaska complexe plan carré



1970 : Wilkinson : catalyse d'hydrogénation d'oléfines (Nobel 1973)

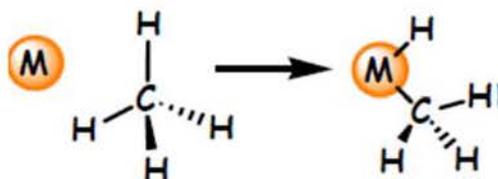


1975 : Schrock (complexe carbénique tétraédrique), Fisher (complexe carbynique octaédrique)

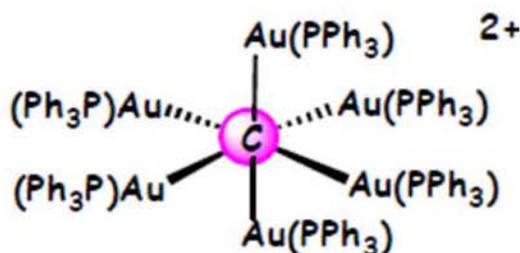


1981 : R. Hoffmann et Fukui : modèles des OM prix Nobel

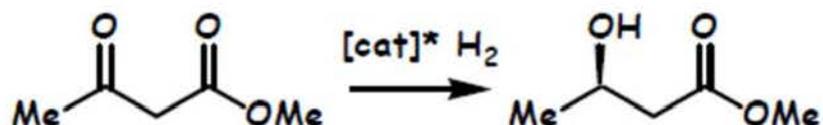
1983 : Bergman : activation des liaisons C-H



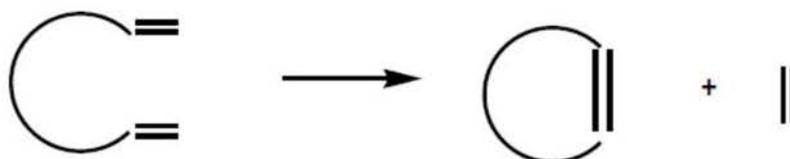
1992 : Schmidbaur: le carbone hexacoordiné



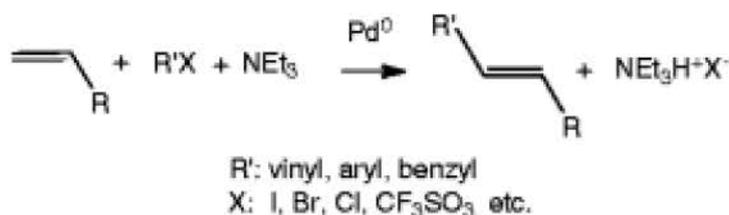
2001 : Noyori, Knowles, Sharpless . Prix Nobel pour la catalyse asymétrique.



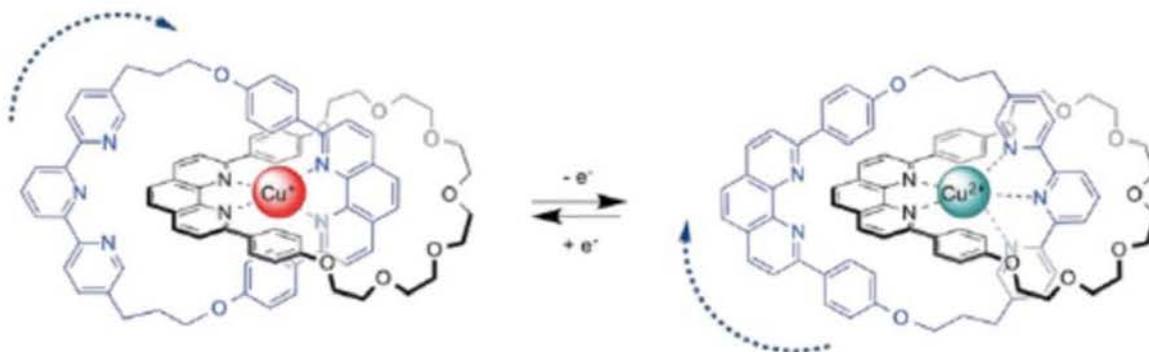
2005 : Y. Chauvin, R. Schrock) Métathèse des dioléfines (cyclisation métathétique).



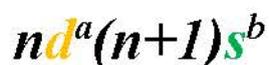
2010 : Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi et Akira Suzuki : Développement du couplage catalysé par le palladium en synthèse organique. Prix Nobel 2010.



2016 : Jean-Pierre Sauvage (Prix Nobel de Chimie 2016), a mis au point un dispositif dans lequel il peut contrôler un mouvement de rotation par une modification de l'interaction avec un cation métallique suite à un transfert d'électron.



Configuration électronique de la couche de valence :



Exemple : le chrome $3d^54s^1$ appartient au **groupe 6** ($5+1$)

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

21 Sc [Ar]3d ¹ 4s ²	22 Ti [Ar]3d ² 4s ²	23 V [Ar]3d ³ 4s ²	24 Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn [Ar]3d ⁵ 4s ²	26 Fe [Ar]3d ⁶ 4s ²	27 Co [Ar]3d ⁷ 4s ²	28 Ni [Ar]3d ⁸ 4s ²	29 Cu [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn [Ar]3d ¹⁰ 4s ²
39 Y [Kr]4d ¹ 5s ²	40 Zr [Kr]4d ² 5s ²	41 Nb [Kr]4d ³ 5s ²	42 Mo [Kr]4d ⁵ 5s ¹	43 Tc [Kr]4d ⁵ 5s ²	44 Ru [Kr]4d ⁷ 5s ¹	45 Rh [Kr]4d ⁸ 5s ¹	46 Pd [Kr]4d ¹⁰	47 Ag [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd [Kr]4d ¹⁰ 5s ²
57 La [Xe]6s ² 5d ¹	72 Hf [Xe]5d ² 6s ²	73 Ta [Xe]5d ³ 6s ²	74 W [Xe]5d ⁴ 6s ²	75 Re [Xe]5d ⁵ 6s ²	76 Os [Xe]5d ⁶ 6s ²	77 Ir [Xe]5d ⁷ 6s ²	78 Pt [Xe]5d ⁹ 6s ¹	79 Au [Xe]5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg [Xe]5d ¹⁰ 6s ²

I.4. Les ligands :

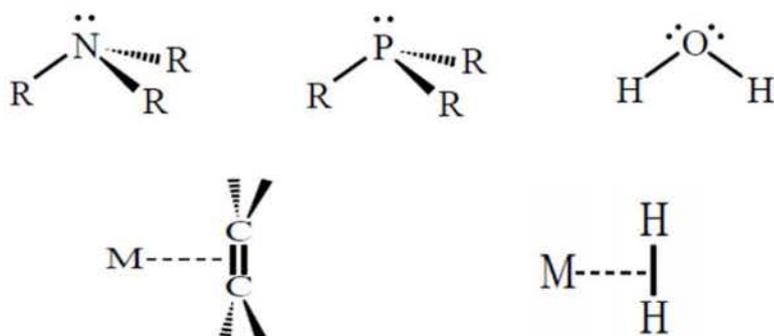
Dans les complexes des métaux de transition, le métal M est entouré des ligands. La liaison entre le métal et les ligands peut être de deux types, selon le schéma de liaison proposé par Gilbert N. Lewis : soit le ligand apporte les deux électrons de la liaison (liaison « dative »), soit chaque partenaire apporte un électron à la liaison (liaison « covalente »). On appelle ligand toute entité chimique susceptible de se coordonner à un métal de transition : il peut s'agir d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. Seuls les autres métaux de transition ne peuvent pas être considérés comme des ligands ; on préférera parler de dimère de métal de transition.

I.4.1. Classification des ligands

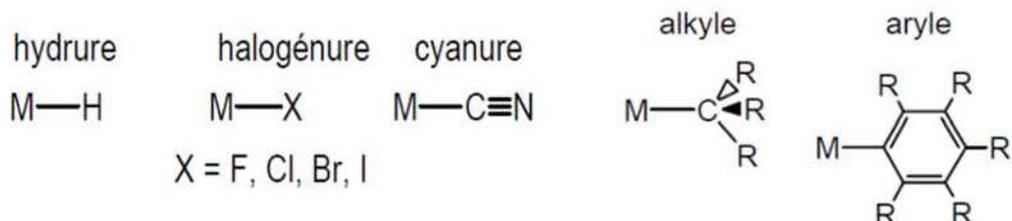
D'après le formalisme de Green, il existe trois types de ligands : On distingue principalement les ligands de type L qui apportent une paire d'électrons au métal, les ligands de type X qui n'en apportent qu'un et les ligands mixtes.



- *Les ligands L* : toutes les bases de Lewis de la chimie sont des ligands L, par exemple les amines (NR_3), les phosphines (PR_3), l'eau, le monoxyde de carbone, les éthers (ROR)... etc. Dans le cas de complexes éthyléniques, ce sont les deux électrons de l'orbitale moléculaire π de l'éthylène qui assurent la liaison métal-ligand. Il est même possible, dans certains cas, que les deux électrons de la liaison proviennent d'une paire de liaisons σ : par exemple Si-Cl, Si-H, et même de H_2 .



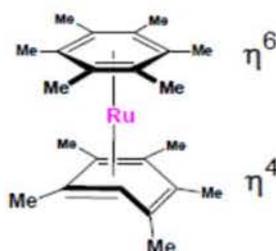
- **Les ligands X** : Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. ce sont tous les radicaux de la chimie : H, CH₃ et tous les radicaux alkyles, OH, Cl, CN, etc.



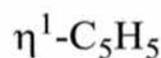
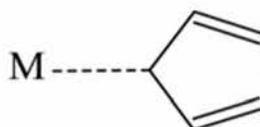
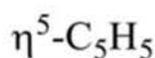
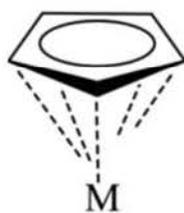
Les ligands mixtes L_nX : Dans de nombreux cas, un même site de coordination peut engager plus d'un (X) ou de deux (L) électrons dans son interaction avec le métal.



L'hapticité : le terme hapticité est utilisé pour décrire la coordination d'un groupe contigu d'atomes d'un ligand à un atome central. L'hapticité d'un ligand est désigné par la lettre grecque η (« êta »). En général cette notation est complétée par le nombre d'atomes de ligand liés à l'atome central, placé en exposant : η^x qui décrit le mode de liaison du ligand x = nombre d'atomes impliqués dans la liaison organométallique.

Exemple 1 :

Exemple 2 : Le ligand cyclopentadiényle peut être un ligand η^5 (tous les atomes de carbone sont dans la sphère de coordination), où η^1 .

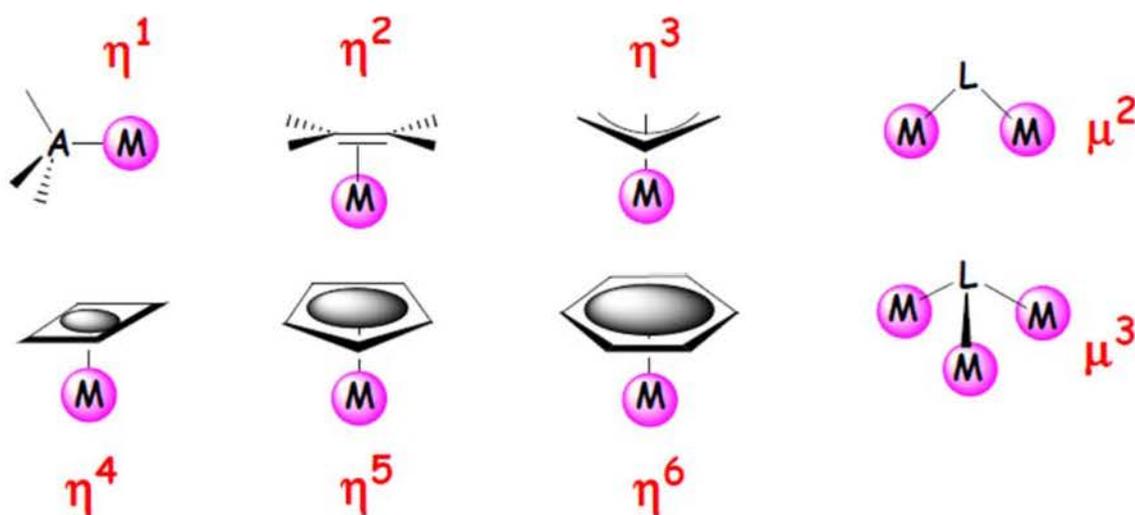
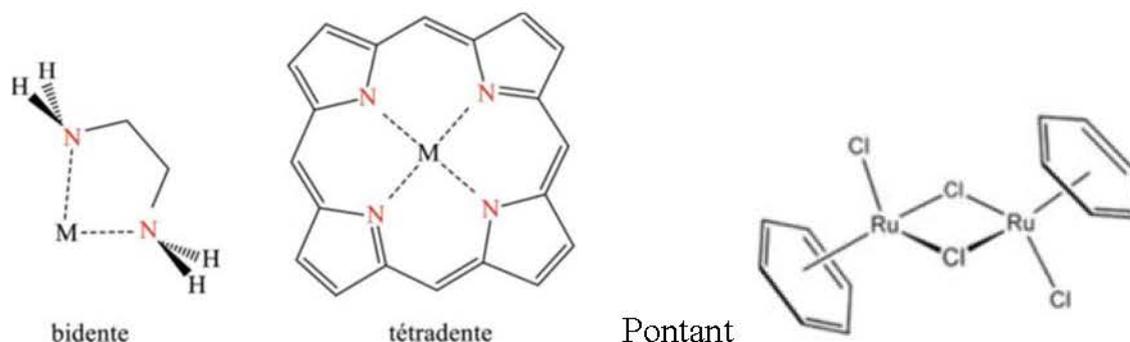
**I.4.2. Le mode de coordination des ligands :**

Le ligand peut se coordonner au métal de plusieurs façons :

Un ligand terminal : se coordine à un seul métal.

Un ligand pontant : se coordine à deux métaux ou plus.

Un ligand chélatant : les ligands polydentates, peuvent se coordiner avec deux atomes ou plus avec le même métal, permettant ainsi la formation d'une structure cyclique. La formation de tels cycles par coordination est appelée chélation et le ligand est appelé un ligand chélatant. Les complexes **mononucléaires** ont un seul ion métallique central, les complexes **polynucléaires** ont plusieurs ions métalliques centraux liés par des ligands formant un pont, ou par des liaisons directes métal-métal.



I.5.Nomenclature des complexes

La nomenclature est importante dans la Chimie de Coordination en raison de l'existence des isomères. En 1970, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a recommandé de changer les règles de Nomenclature Inorganique datant de 1957. De nombreux manuels ne respectent pas ces nouvelles règles.

1. Dans l'ion complexe, le nom du ligand ou des ligands précède celui de l'atome métallique central (c'est l'inverse dans l'écriture de la formule).
2. Le nom du ligand se termine généralement par 'o' si le ligand est négatif ('chloro' pour Cl^- , 'cyano' pour CN^- , 'hydrido' pour H^-) Quelques ligands ont

des noms particuliers : 'aqua' pour eau, 'ammine' pour NH_3 , 'carbonyl' pour CO , 'nitrosyl' pour NO .

3. Un préfixe grec (mono, di, tri, tetra, penta, hexa, etc.) indique le nombre de chacun des ligands (mono est omis dans le cas d'un unique ligand d'un type donné). Si le nom du ligand contient lui-même les termes mono, di, tri, eg triphenylphosphine, alors le nom du ligand est mis entre parenthèses et son nombre est donné avec les préfixes bis, tris, tetrakis... Par exemple :

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ est nommé dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II). Pour éviter la confusion, c comme dans "diméthylamine" (2 méthylamines séparées ou un seul ligand diméthylamine), il faut pour le premier cas : bis(méthylamine).

4. Un chiffre Romain ou un zéro entre parenthèses est utilisé pour indiquer le nombre d'oxydation de l'atome métallique central.
5. Si l'ion complexe est négatif, le nom du métal finit en 'ate' comme dans ferrate, cuprate, nickelate, cobaltate etc.
6. Si plus d'un ligand est présent dans le complexe, les ligands sont nommés par ordre alphabétique quel que soit leur nombre. Par exemple : NH_3 (ammine) doit être considéré comme un ligand commençant par 'a' et vient avant Cl^- (chloro).

Pour des complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux. On parle de ligand pontant. Il faut alors indiquer μ_n où n est le nombre de métaux auquel est relié le ligand. Si n vaut deux, il n'est pas donné.

Exemple :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: ion hexaaquafer (II)

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$: ion tetraamminedichlorocobalt(III)

$[\text{PtBrClI}(\text{H}_2\text{O})]^-$: ion aquabromochloroiodoplatinate(II)

$[\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_2]$: Bromobis(triphenylphosphine)cuivre(I)

Certains métaux engagés dans des anions ont des noms particuliers : B Borate; Au Aurate ; Ag Argentate ; Fe Ferrate ; Pb Plombate ; Sn Stannate ; Cu Cuprate

I.6. Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent, modèle ionique

Il existe deux façons d'effectuer le décompte des électrons dans un complexe. La première, qui repose sur un modèle « covalent » de la liaison métal-ligand, dans les complexes qui possèdent une ou plusieurs liaisons métal-carbone. La seconde, basée sur un modèle « ionique » de la liaison métal-ligand dans lequel les deux électrons sont automatiquement attribués au ligand.

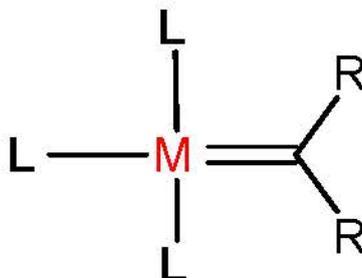
Dans le modèle covalent, les ligands sont considérés comme neutres. Dans le modèle ionique, les ligands **X** sont considérés comme **X⁻** et apportent deux électrons au métal. Les deux approches donnent bien sûr le même résultat. Dans les deux cas, il ne s'agit que de formalismes, mais le modèle covalent convient mieux aux complexes organométalliques alors que le modèle ionique est plus utile pour les complexes de coordination.

a-Ligands communs et leur compte d'électrons apportés

Ligand	Type	Modèle ionique	Modèle covalent
H, X(halogène), R(alkyle), aryle, -OH, -CN, -NH₂(amido)	X	2é	1é
Donneurs de paires d'électrons : CO (carbonyle), NH₃ (ammine), PR₃ (phosphine)	L	2é	2é
Donneurs π (alcène), alcynes...	L	2é	2é
=CH₂, =CR₂, (carbène nucléophile) =O, (oxo)	X ₂	4é	2é
η^3 allyle 	LX	4é	3é
η^4 butadiène 	L ₂	4é	4é
η^5 cyclopentadiényle (Cp) 	L ₂ X	6é	5é
η^6 benzène 	L ₃	6é	6é
η^7-C₇H₇ cycloheptatriényle 	L ₃ X	8é	7é

b-Cas particuliers des ligands

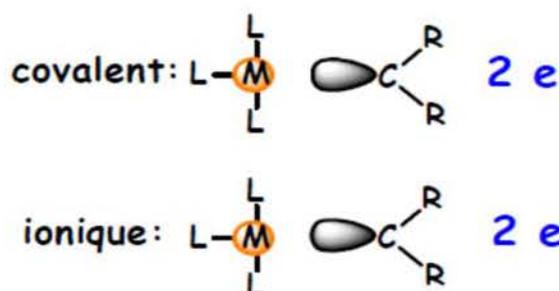
-cas des carbènes



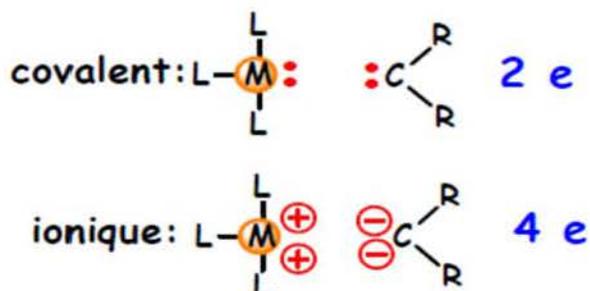
On distingue deux familles :

- *Electrophiles*: pas vraiment une double liaison (barrière de rotation faible).
- *Nucléophiles*: Une vraie double liaison.

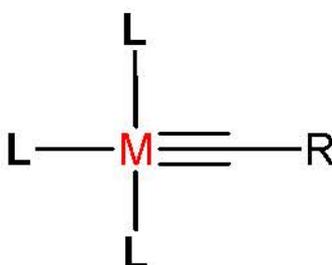
CARBENES ELECTROPHILES



CARBENES NUCLEOPHILES

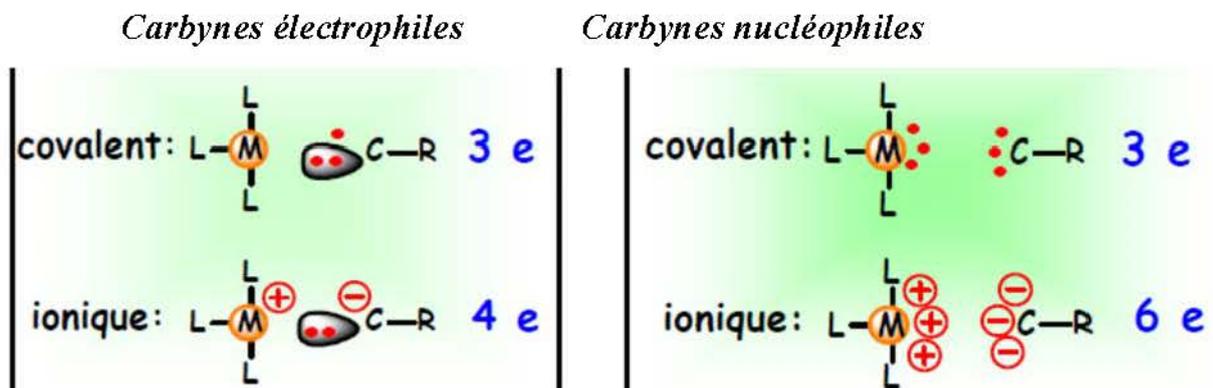


-cas des carbynes



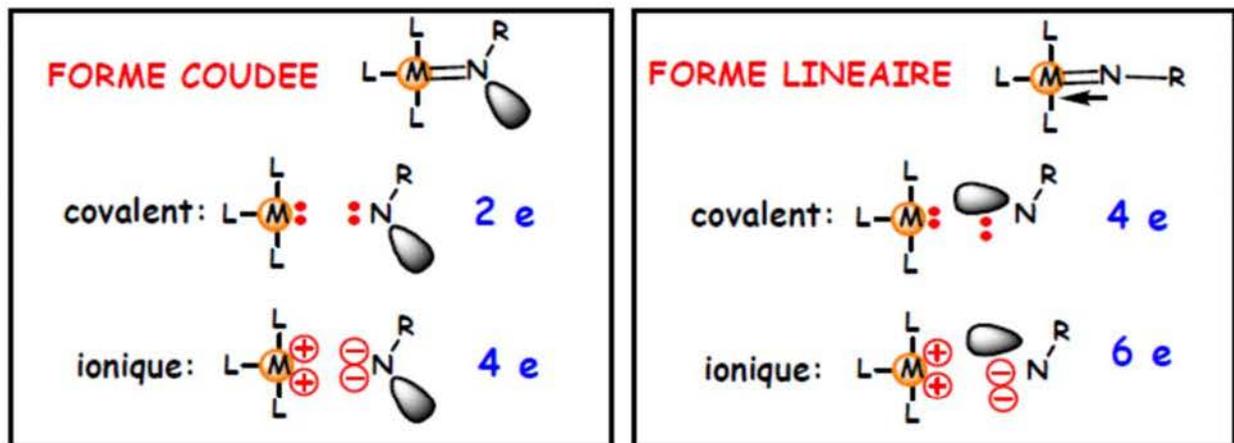
- **Electrophiles** : pas vraiment une triple liaison (barrière de rotation faible).

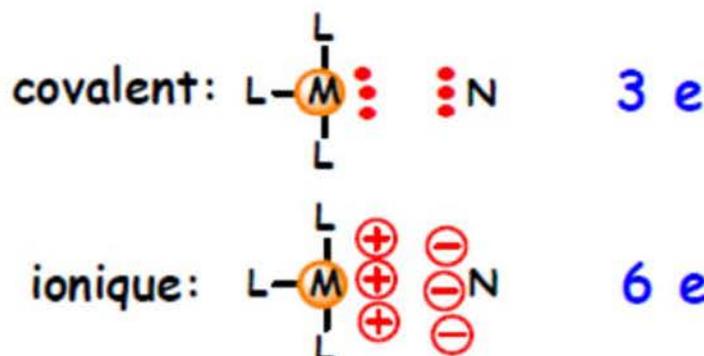
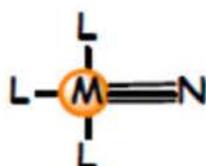
- **Nucléophiles:** Une vraie triple liaison.



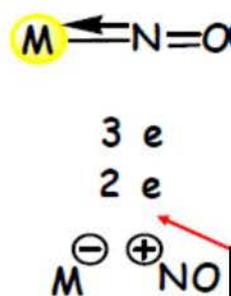
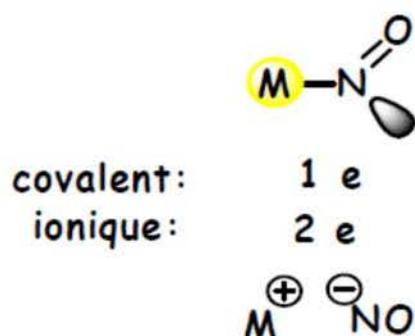
-Ligands imido et nitrido

Les imido peuvent être coudés ou linéaires



LES NITRIDO**-Ligand NO un cas à part**

Le ligand NO peut adopter deux géométries : linéaire ou coudée.



On considère que ligand NO a cédé son électron célibataire au métal. NO^+ est un donneur à deux électrons.

I.7.Compte des électrons de valence :

Compter les électrons dans les complexes des éléments de transition est très important, et la manière la plus simple d'y parvenir consiste à appliquer les différentes règles présentées ci-dessous.

1. Considérer toujours le métal (et tous les ligands) ayant un degré d'oxydation zero.
2. Additionner les électrons de valence du métal et les électrons donnés par tous les ligands : chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron, le nombre total d'électrons apportés par

les ligands est donc égal à $(2l + x)$, en ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte.

3. Une simple liaison métal-métal fournit un électron à chaque métal, une double liaison métal-métal fournit deux électrons à chaque métal, une triple liaison métal-métal fournit trois électrons à chaque métal, etc.
4. Toute(s) charge(s) résiduelle(s) sur le complexe est (sont) ajoutée(s), pour les charges négatives, ou soustraite(s), pour les charges positives, au nombre total d'électrons.

Nombre d'électrons de valence (NEV) :

C'est le nombre total d'électrons dans la couche de valence du métal. Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands.

Pour un complexe de formule générale : $[ML_lX_x]^q$

$$NEV = n + 2l + x - q$$

n : Nombre d' électrons apportés par le métal (**n° de la colonne**)

l : Nombre de ligands de type **L**

x : Nombre de ligands de type **X**

q : charge du complexe

1^e série	Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $3d^5 4s^1$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$	Cu $3d^{10} 4s^1$	Zn $3d^{10} 4s^2$
2^e série	Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	Tc $4d^5 5s^2$	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10} 5s^0$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Cd $4d^{10} 5s^2$
3^e série	Lu $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^9 6s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$	Hg $5d^{10} 6s^2$
n°	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Le degré d'oxydation du métal dans le complexe (DO) :

$$\text{DO} = x + q$$

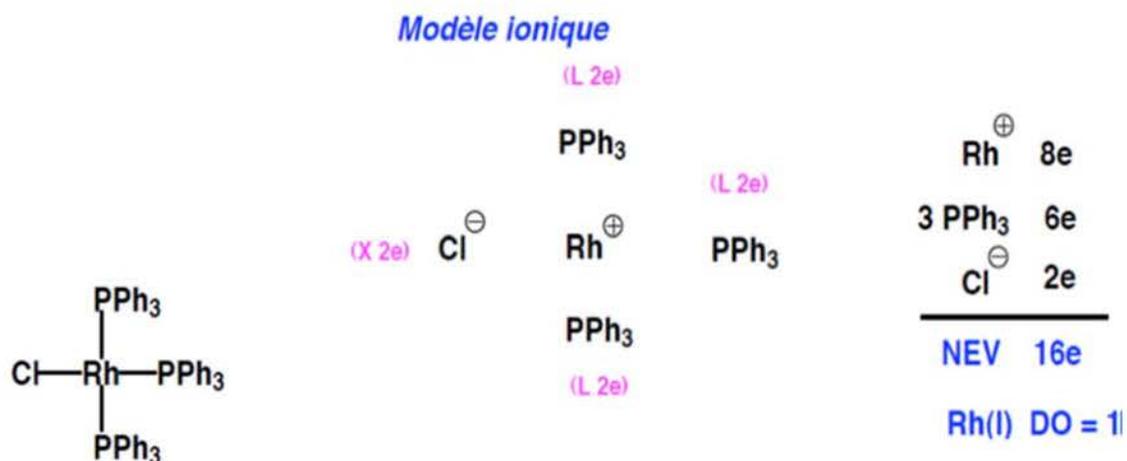
Nombre d'électrons non liants (NENL) : C'est le nombre d'électrons dans la couche de valence du métal de transition après formation des liaisons avec les ligands, Il s'agit des électrons qui ne sont pas impliqués dans la formation des liaisons métal-ligand, donc d'électrons « non liants ». La configuration électronique du métal dans le complexe est alors notée d^n .

$$\text{NENL} = n - x - q = n - \text{DO}$$

Remarque : Dans un complexe (métal + ligands), tous les électrons de la couche de valence du métal sont impliqués, car il existe une faible différence d'énergie entre les orbitales nd , $(n+1)s$ et $(n+1)p$: On considérera que tous les électrons de la couche de valence sont dans des orbitales d .

Complexe	DO	n	Configuration
[Fe(CO) ₅]	0	8	d ⁸
[Ir(CO) (Cl) (PPh ₃) ₂]	1	9	d ⁸
[Mn(CO) ₆] ⁺	1	7	d ⁶
[Zn(Cl) ₄] ²⁻	2	12	d ¹⁰
[V(Cl) ₄]	4	5	d ¹
[Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)]	0	6	d ⁶
[Cu (η ⁵ -C ₅ H ₅) (PMe ₃)]	1	11	d ¹⁰
[Zr (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ (CH ₃) ⁺	4	4	d ⁰
[Ti(PR ₃) ₂ (Cl) ₃ (CH ₃)]	4	4	d ⁰
[W(PR ₃) ₂ (CO) ₃ (η ² -H ₂)]	0	6	d ⁶
[Ir(PR ₃) ₂ (Cl) (H) ₂]	3	9	d ⁶

Exemple 1 :



Modèle covalent

(L 2e)

PPh₃

(L 2e)

(X 1e) Cl

Rh

PPh₃

Rh 9e

3 PPh₃ 6e

Cl 1e

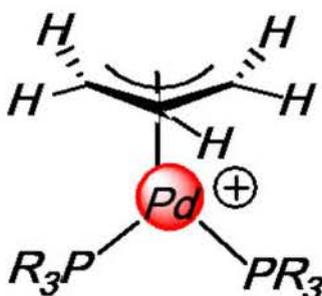
NEV 16e

Rh(I) DO = 1

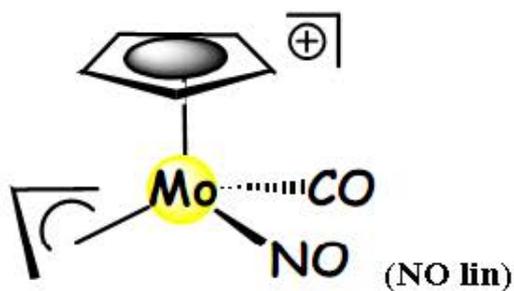
$$NEV = n + 2l + x - q$$

$$NEV = 9 + 6 + 1 = 16$$

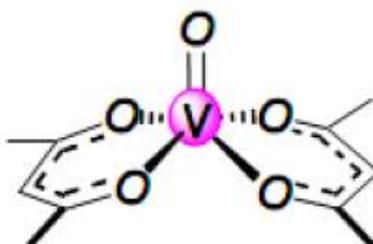
Exemple 2 :



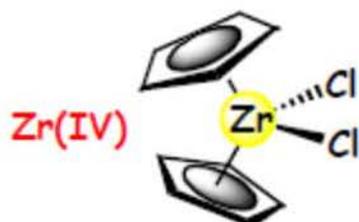
Modèle ionique	Modèle covalent	Degré d'oxydation
1 allyl(-) : 4é 2PR ₃ : 2x2=4é <u>Pd (2+) : 8é</u> NEV = 16é	1 allyl : 3é 2PR ₃ : 2x2=4é Pd : 10é <u>-q : -1</u> NEV = 16é	DO=x+q=1+1=2 DO=+II



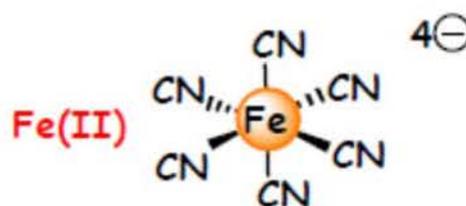
<i>Modèle ionique</i>	<i>Modèle covalent</i>	<i>Degré d'oxydation</i>
1 Cp(-) : 6é	1 Cp : 5é	DO=+II
1 allyl(-) : 4é	1 allyl : 3é	
1 CO : 2é	1 CO : 2é	
1 NO (+) linéaire: 2é	1 NO linéaire : 3é	
<u>1 Mo (2+): 4é</u>	<u>1 Mo+ : 5é</u>	
NEV = 18é	NEV = 18é	



<i>Modèle ionique</i>	<i>Modèle covalent</i>	<i>Degré d'oxydation</i>
2 acac(-) : 2x4= 8 e	2 acac : 2x3= 6é	DO= +IV
O ²⁻ : 2é	Oxo : 2é	
<u>V (+4) : 1é</u>	<u>V : 5é</u>	
NEV = 13é	NEV = 13é	

Exemple 3 :

covalent:	ionique:
1 Zr :4	1 Zr(4+) :0
2 Cp :10	2 Cl(-) :4
2 Cl :2	2 Cp(-) :12
-----	-----
total 16	total 16



covalent:	ionique:
1 Fe :8	1 Fe(+2) :6
6 CN :6	6 CN(-) :12
4 (-) :4	
-----	-----
total 18	total 18

I.8. Règle des 18 électrons

La règle des 18 électrons affirme que :

« 18 électrons doivent être fournis par le métal et ses ligands associés pour atteindre la configuration électronique d'un gaz noble. La règle de 18é n'est pas une règle absolue, il existe des complexes à 9, 10...18 é et même des complexes à 19 et 20é (rare), exemple : le cobaltocène

[Co (η^5 -C₅H₅)₂] NEV= 19é, il est paramagnétique car il possède un électron non apparié.

-Exceptions de la règle :

- Les métaux situés à gauche dans le tableau périodique n'ont que peu d'électrons au départ et il leur est souvent difficile de compléter leur couche de valence à 18 électrons.

[Ti (CH₂Ph)₄], NEV = 8; [TaMe₅], NEV = 10; [Cr (CH₂SiMe₃)₆], NEV = 12.

- Les métaux des groupes 9 et 10 des 2ème et 3ème séries de transition ont souvent une géométrie plan carrée et un NEV de 16 : [RhCl(PPh₃)₃], [Pt(PPh₃)₃]

- Les complexes organométalliques du groupe 11 ont souvent un NEV de 14 :
[AuCl(CO)]...

I.9.Géométrie des complexes

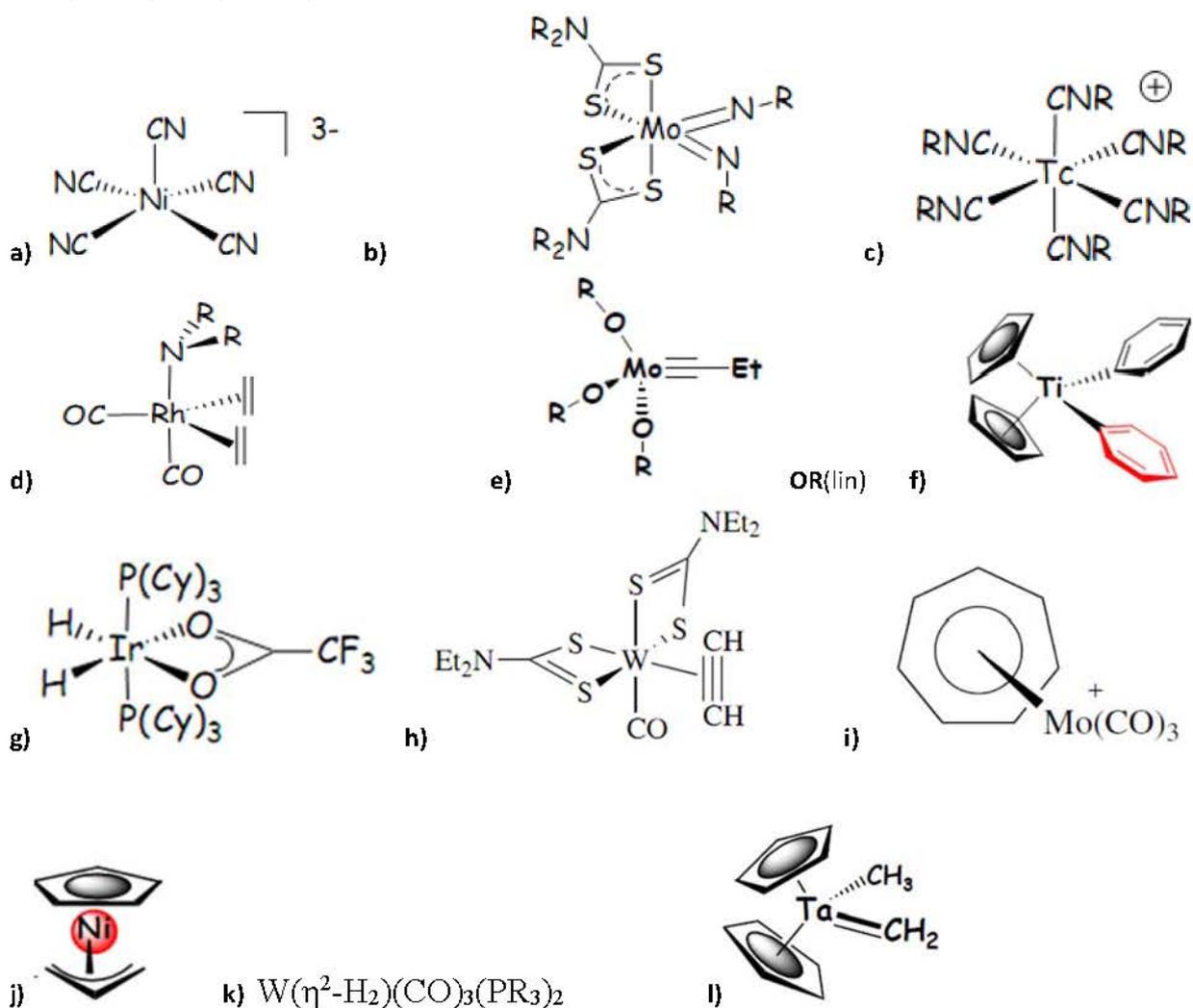
Un complexe est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son nombre de coordination. Les géométries les plus répandues sont l'octaèdre (pour six ligands) et le tétraèdre ou plan carré (pour quatre ligands).

La méthode VSEPR ne s'applique pas aux complexes des métaux de transition (elle ne prévoit pas, notamment, la géométrie plan-carrée). Son application peut conduire à la géométrie effectivement observée, notamment pour les complexes organométalliques à couche fermée où les paires libres ne sont pas stéréochimiquement actives car impliquées dans la rétrodonation, mais, d'une façon générale, elle doit être proscrite.

[Mo(CN) ₇] ⁵⁻	d ⁴	AB ₇ E ₂	18 électrons	bipyramide pentagonale
[W(CN) ₈] ⁴⁻	d ²	AB ₈ E	18 électrons	dodécaèdre
[Mo(<i>t</i> -BuNC) ₇] ²⁺	d ⁴	AB ₇ E ₂	18 électrons	prisme trigonal coiffé
[Mo(PhNC) ₇] ²⁺	d ⁴	AB ₇ E ₂	18 électrons	octaèdre coiffé
[Ni(CO) ₄]	d ¹⁰	AB ₄ E ₅	18 électrons	tétraèdre
[Fe(CO) ₅]	d ⁸	AB ₅ E ₄	18 électrons	bipyramide trigonale
[Cr(CO) ₆]	d ⁶	AB ₆ E ₃	18 électrons	octaèdre

Exercices

Exercice 1 : Détailler le décompte électronique des complexes suivants. Utiliser le modèle covalent et donner l'état d'oxydation du métal. 28Ni ; 42Mo ; 43Tc ; 45Rh ; 22Ti ; 77Ir ; 74W ; 26Fe , 73Ta .



Chapitre II. Nature de la liaison dans un complexe organométallique

II. Nature de la liaison métal-ligand

II.1.Introduction

La liaison métal-ligand possède trois composantes éventuelles : Une liaison covalente σ forte (mise en commun de deux électrons).

Une liaison π du ligand vers le métal (il faut que le ligand possède des doublets inutilisés), Une liaison π du métal vers le ligand (rétrolienaison, il faut que le ligand ait de la place dans ses OM).

Liaisons covalentes σ :

- Soit le métal et le ligand engagent chacun un électron dans la liaison (liaison purement covalente).

Ex : M-Cl, M-CH₃, M-H.

- Soit le métal se contente de recevoir deux électrons du ligand (liaison dative).

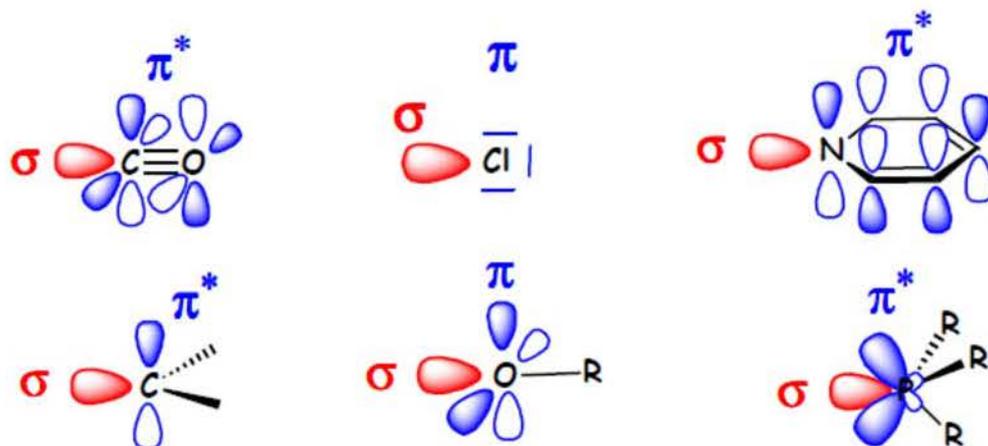
Ex : M←PR₃, M←(alcène), M←(CO), M←(carbène) ...

Dans les deux cas, il s'agit d'un recouvrement axial d'orbitales, donc d'une liaison σ .

Les liaisons π du ligand vers le métal s'établissent entre les doublets libres du ligand vers les orbitales d inoccupées du métal. Il s'agit d'un recouvrement latéral d'orbitales, donc d'une liaison π .

Les rétroliensaisons, plus faibles, sont issues de la donation d'électrons du métal vers les orbitales antiliantes du ligand (modèle de Dewar-Chatt-Duncanson). Il s'agit d'un recouvrement latéral d'orbitales, donc d'une liaison π .

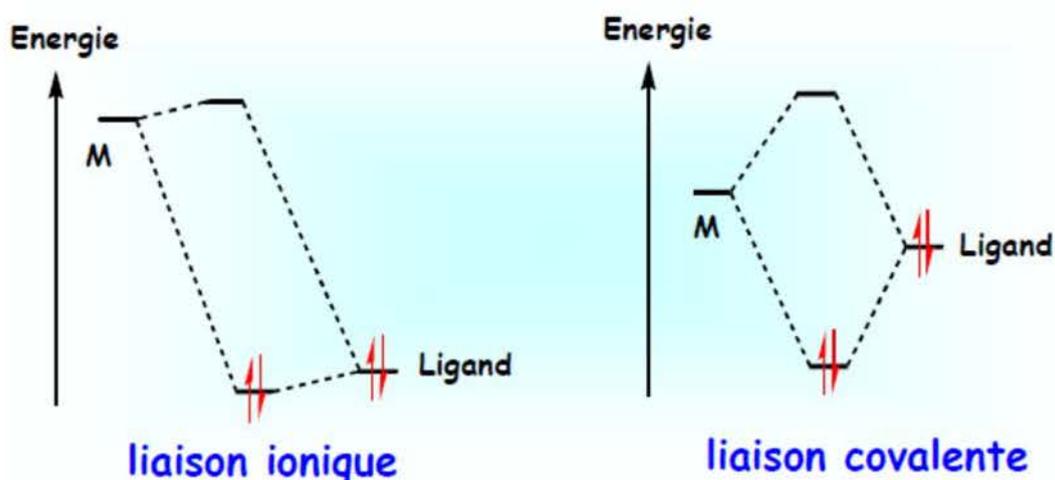
Exemple de Ligands comportant un système σ et un système π .



La liaison σ dépend de l'électronégativité respective du ligand et du métal.

- Plus l'écart énergétique est important plus la liaison sigma prendra un caractère ionique.

- Plus l'écart en énergie est faible, plus la liaison sera covalente.



II.2. Rappels sur les interactions orbitales.

Pour construire des Orbitales Moléculaires (OM), il faut décomposer le système moléculaire étudié en deux sous-systèmes plus simples dont les orbitales (atomiques ou moléculaires) sont connues.

Considérons par exemple l'interaction de deux orbitales de type s , χ_1 et χ_2 (figure 1.1) sont d'énergies différentes ($\epsilon_1 < \epsilon_2$, figure 1.2). Leur interaction conduit à la formation d'une orbitale liante (ϕ_+), d'énergie plus basse que la plus

basse des orbitales de départ (χ_1), et d'une orbitale antiliante (ϕ^-) plus haute en énergie que la plus haute des orbitales de départ (χ_2).

Du point de vue énergétique, l'OM liante est plus basse en énergie que les orbitales de départ et l'OM antiliante plus haute. Il est important de noter que la déstabilisation du niveau antiliant (ΔE^-) est supérieure à la stabilisation du niveau liant (ΔE^+), ces deux quantités sont proportionnelles au recouvrement S entre les orbitales qui interagissent. La stabilisation de l'OM liante et la déstabilisation de l'OM antiliante sont donc d'autant plus importantes que ce recouvrement est grand.

En ce qui concerne les coefficients, l'orbitale liante (ϕ^+) est principalement développée sur le centre (ou le fragment) qui porte l'orbitale la plus basse, alors que la polarisation inverse est observée dans l'orbitale antiliante (ϕ^-), avec un coefficient plus important pour χ_2 (figure 1.2). D'un point de vue chimique, cela signifie que l'OM liante est surtout développée sur le centre (ou le fragment) le plus électronégatif, l'OM antiliante sur le centre (ou le fragment) le moins électronégatif.

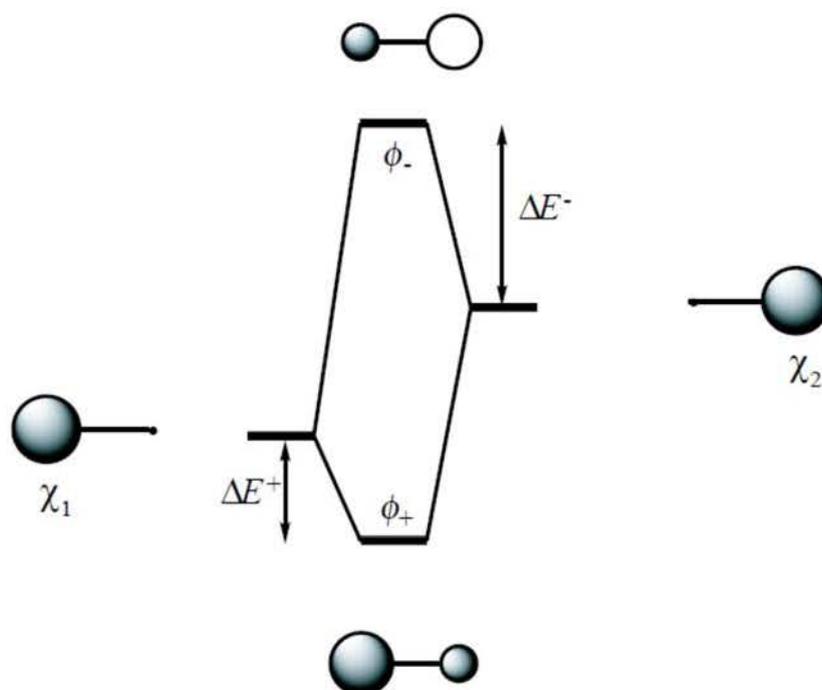


Fig. 1.1 : Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes.

II.3. Rôle de la symétrie

L'interaction de deux orbitales χ_1 et χ_2 se traduit par une stabilisation (déstabilisation) de l'OM liante (antiliante), proportionnelle au recouvrement S si les orbitales sont de même énergie, ou si elles sont d'énergies différentes. Dans les deux cas, il n'y a pas d'interaction si le recouvrement est égal à zéro. Si les deux orbitales χ_1 et χ_2 sont de symétries différentes, on dit que le recouvrement est nul par symétrie.

Dans le cas général de l'interaction de deux fragments portant chacun plusieurs orbitales, on ne fait interagir que les orbitales de même symétrie.

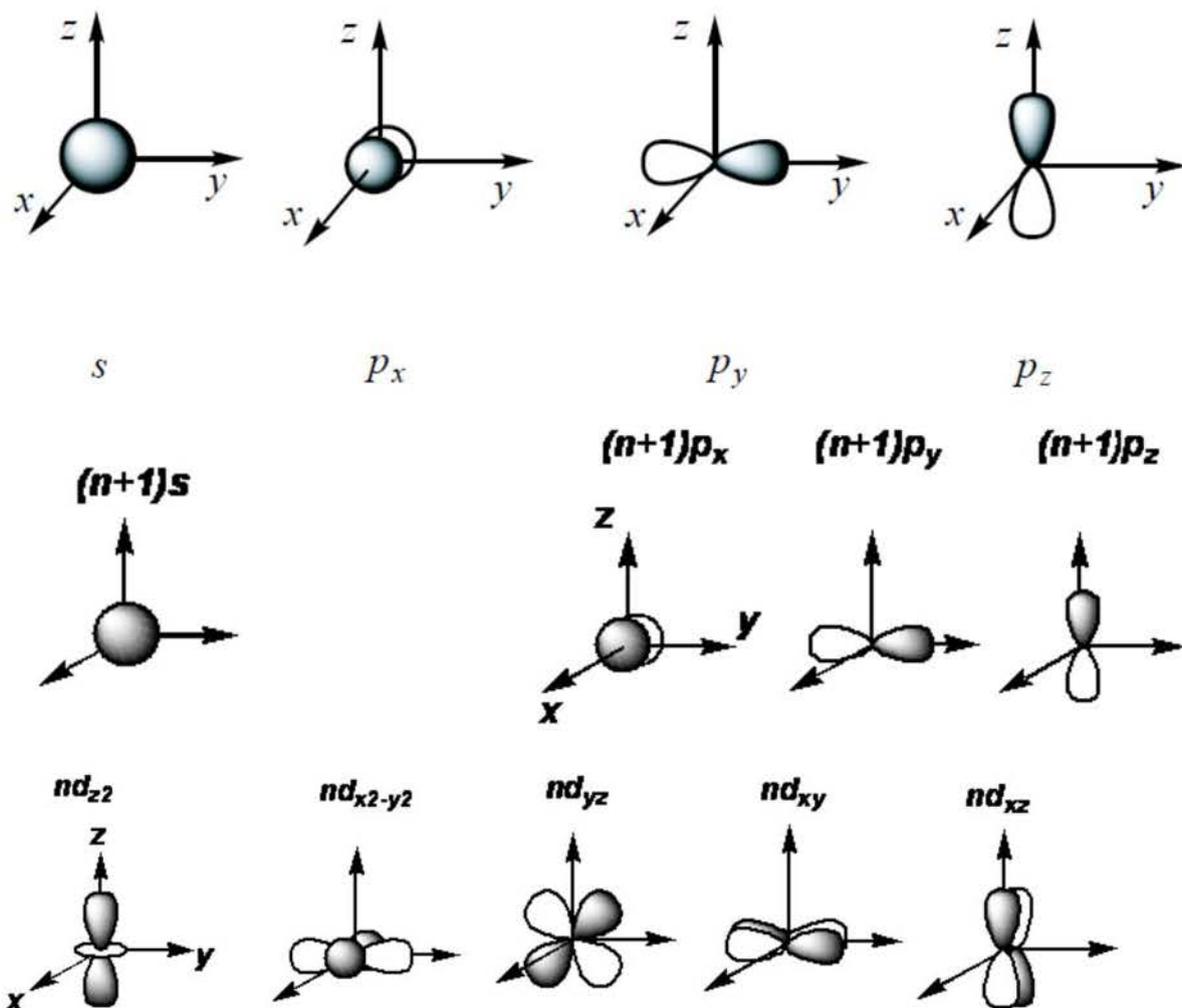
II.4. Interactions σ , interactions π

Les interactions σ qui mettent en jeu un recouvrement axial entre les orbitales et les interactions π qui mettent en jeu un recouvrement latéral. En général, les interactions σ sont plus fortes que les interactions π car le recouvrement axial est plus grand que le recouvrement latéral.

La séparation énergétique des OM formées est donc plus grande pour les OM σ liante) et σ^* (antiliante) que pour les OM π et π^* .

II.5. Orbitales du métal

Dans les complexes des métaux de transition monométalliques, pour construire les OM en faisant interagir les orbitales du centre métallique avec celles des ligands. On retiendra compte des OA de valence occupées dans l'état fondamental de l'atome isolé (nd et $(n+1)s$) ainsi que les orbitales $(n+1)p$. Ce sont donc au total neuf orbitales atomiques qui seront retenues pour le métal, cinq orbitales d , une orbitale s et trois orbitales p .



II.6. Énergie des orbitales

Il est possible de déterminer à partir de données spectroscopiques l'énergie des orbitales nd et $(n+1)s$ des métaux de transition de configuration électronique fondamentale $nd^a(n+1)s^b$.¹⁰ Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II.1.

1 ^e série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ε_{3d}	-7,92	-9,22	-10,11	-10,74	-11,14	-11,65	-12,12	-12,92	-13,46	-17,29
ε_{4s}	-6,60	-7,11	-7,32	-7,45	-7,83	-7,90	-8,09	-8,22	-8,42	-9,39
2 ^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ε_{4d}	-6,48	-8,30	-8,85	-9,14	-9,25	-9,31	-9,45	-9,58	-12,77	-17,85
ε_{5s}	-6,70	-7,31	-7,22	-7,24	-7,21	-7,12	-7,28	-7,43	-7,57	-8,99
3 ^e série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ε_{5d}	-5,28	-6,13	-7,58	-8,76	-9,70	-10,00	-10,21	-10,37	-11,85	-15,58
ε_{6s}	-7,04	-7,52	-8,45	-8,51	-8,76	-8,81	-8,83	-8,75	-9,22	-10,43

Tab. II.1 : Énergies (en eV) des orbitales s et d des éléments de transition du bloc d obtenues à partir de données spectroscopiques

L'ordre énergétique des orbitales est donc : $nd < (n+1)s < (n+1)p$ pour la grande majorité des métaux de transition du bloc d.

II.7. Orbitales des ligands

Les orbitales des ligands à considérer sont, d'une façon générale, celles dont l'énergie est assez proche de celles des orbitales du métal et qui développent un recouvrement important avec ces dernières.

II.8. Liaison métal-ligand : nature des ligands σ -donneurs :

Les orbitales σ sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant. On parle de ligand σ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison σ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal. Tous les ligands d'hapticité 1 (η^1) sont σ -donneurs.

II.8.1. Une seule orbitale par ligand

Le cas du ligand H ne possède qu'une orbitale de valence, l'orbitale $1s_H$. Cette orbitale, qui contient un électron (ligand X), peut être utilisée pour former une liaison σ M-H par combinaison avec une orbitale du métal, par exemple l'orbitale dz^2 .



Pour certains ligands plus complexes, il est également possible, en première approximation, de ne retenir qu'une seule orbitale pour décrire l'interaction métal-ligand. Le cas pour les ligands de type AH_3 (ou AR_3) comme pour une amine ou une phosphine (ligands L), on considère l'orbitale non liante $2a_1$ (figure 1.4) caractérisant la paire libre portée par l'atome d'azote ou de phosphore. Il en est de même pour le ligand alkyle CR_3 , l'orbital non liant étant dans ce cas simplement occupée (ligand X). Cette orbitale est la plus haute orbitale occupée du ligand et son niveau d'énergie est proche de celui des orbitales d de la plupart des métaux de transition. De plus, son recouvrement avec une orbitale du métal (par exemple dz^2 , est important puisqu'il s'agit d'une orbitale hybride polarisée en direction du centre métallique.

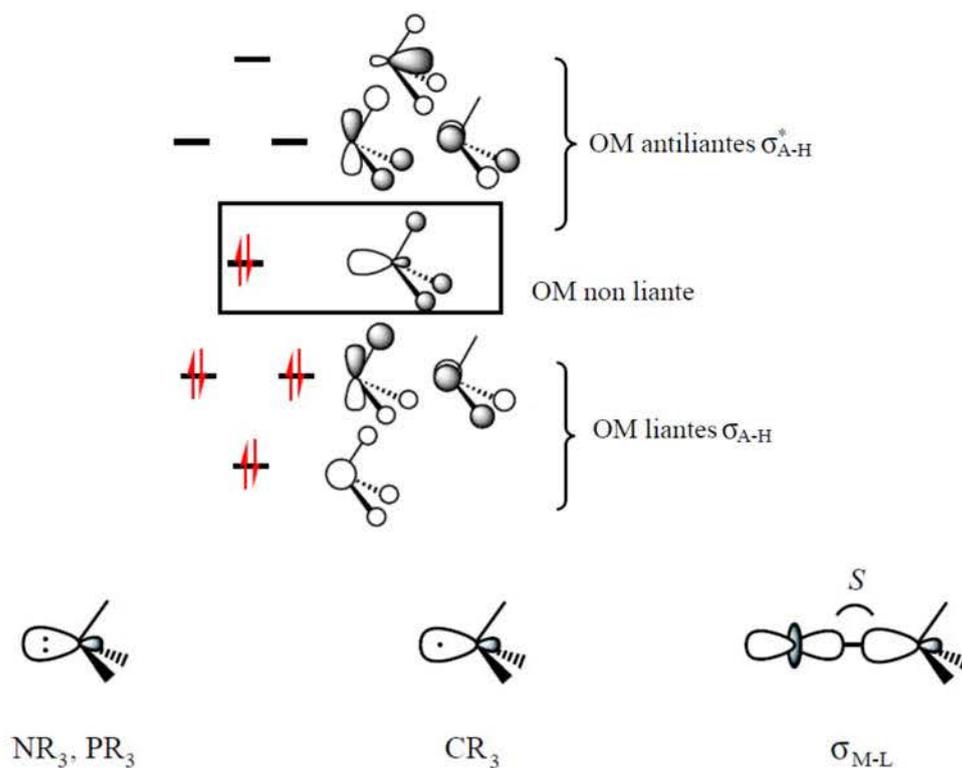


Fig. 1.4 : Orbitales moléculaires des molécules AH_3 pyramidales (exemple d'occupation électronique pour des molécules à huit électrons de valence telles que NH_3 et PH_3).

II.9. σ -donneurs et π -donneurs :

Pour d'autres ligands la situation est plus complexe car il est nécessaire de prendre en compte plusieurs orbitales pour obtenir une description satisfaisante de la liaison avec le métal. Considérons comme premier exemple les molécules AH_2 coudées.

II.9.1. Ligands de type AH_2

Selon la nature de l'atome A, ces deux orbitales peuvent contenir un (BH_2 , AlH_2), deux (CH_2 , SiH_2), trois (NH_2 , PH_2) ou quatre électrons (OH_2 , SH_2). Trois exemples avec les amides, les alcoxydes et les halogènes.

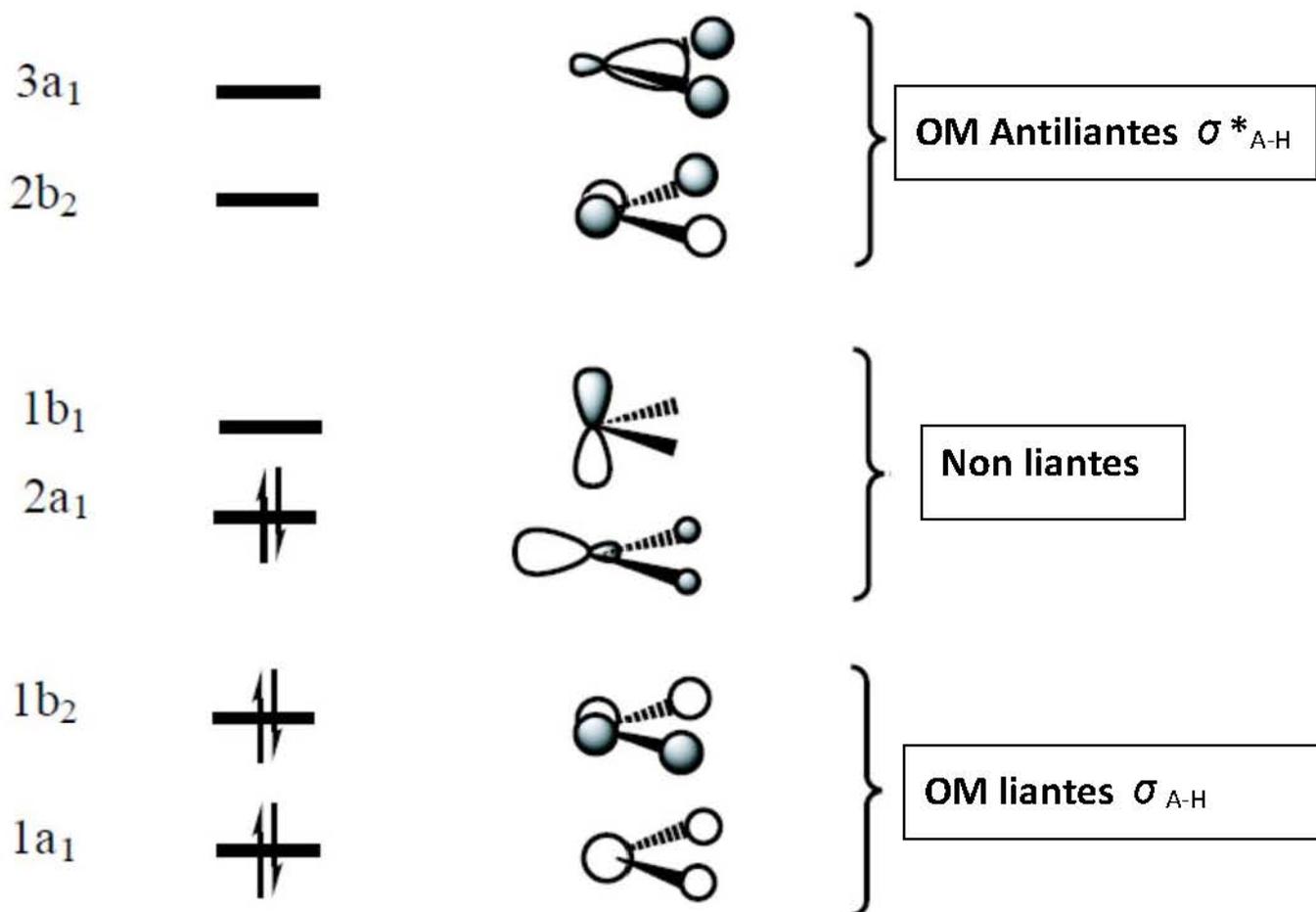


Fig. II.5 : Orbitales moléculaires des molécules AH₂ coudées (exemple d'occupation électronique pour des molécules à six électrons de valence telles que CH₂ dans son état singulet le plus bas).

Il est nécessaire de prendre en compte les deux orbitales non liantes qui sont d'énergies voisines et qui toutes deux peuvent développer des interactions avec les orbitales du centre métallique.



L'orbitale 1b₁ (p_x) a la symétrie adéquate pour interagir avec l'orbitale d_{xz}, les recouvrements au-dessus et au-dessous du plan yz sont de même signe si bien que le recouvrement total (somme des deux recouvrements partiels) est différent de zéro. On qualifie cette nouvelle interaction métal-ligand d'interaction de type π car les orbitales mises en jeu possèdent un plan nodal commun (yz). Elle conduit à la formation de deux OM, une liante, π_{M-L}, et une antiliante, π*_{M-L}.

II.9.2. Ligands de type AH

Trois orbitales moléculaires sont à considérer pour un ligand de type A-H, l'orbitale non liante 2σ qui permet de former une liaison σ métal-ligand et les deux orbitales dégénérées (p_x et p_y) susceptibles de développer des interactions π avec le centre métallique. Selon la nature de A, ces trois orbitales peuvent contenir deux (BH, AlH), trois (CH, SiH), quatre (NH, SH), cinq (OH, SH) ou six électrons (FH, ClH).

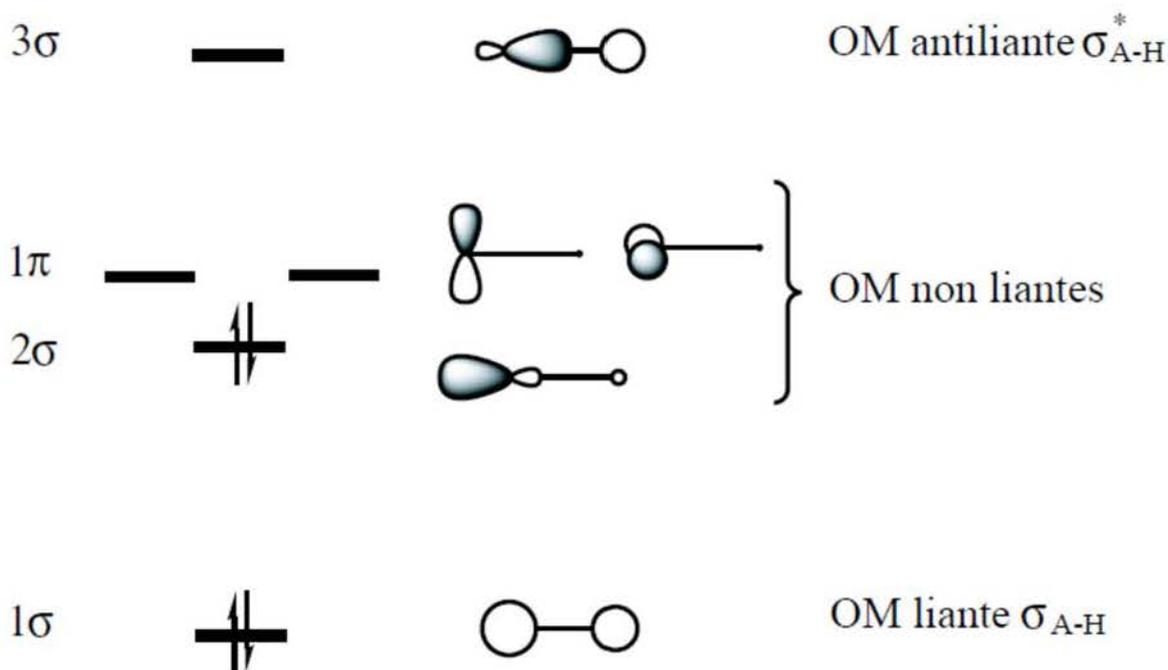
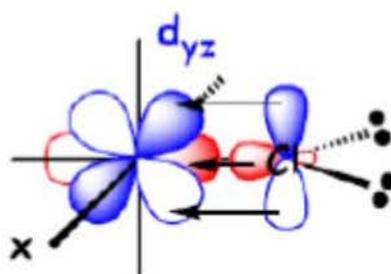


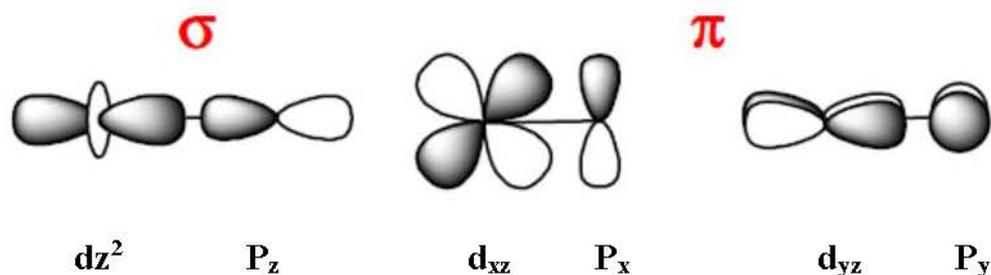
Fig. II.6 : Orbitales moléculaires des molécules AH (exemple d'occupation électronique pour des molécules à quatre électrons de valence telles que BH et AlH dans leur état singulet le plus bas).

II.9.3. Ligands monoatomiques A

À l'exception du ligand H, il faut retenir sur un ligand monoatomique les orbitales de valence s et p. L'orbitale s est le plus souvent beaucoup plus basse que les orbitales d du métal, surtout si A est un élément assez électronégatif, on doit donc retenir sur le ligand que les trois orbitales p, plus hautes en énergie et donc plus proches des orbitales d. Celle qui « pointe » vers le centre métallique (p_z) est utilisée pour l'interaction σ et les deux orbitales dont l'axe de révolution est perpendiculaire à la liaison (p_x et p_y) peuvent développer des interactions π

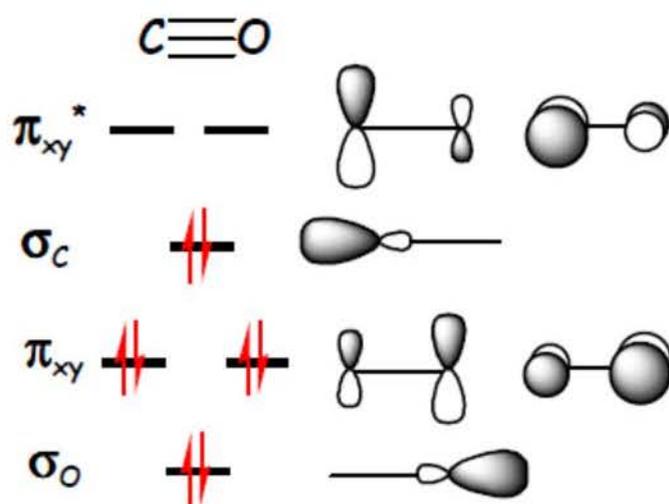
Exemple : les halogènes uniquement une σ et deux π (au maximum)



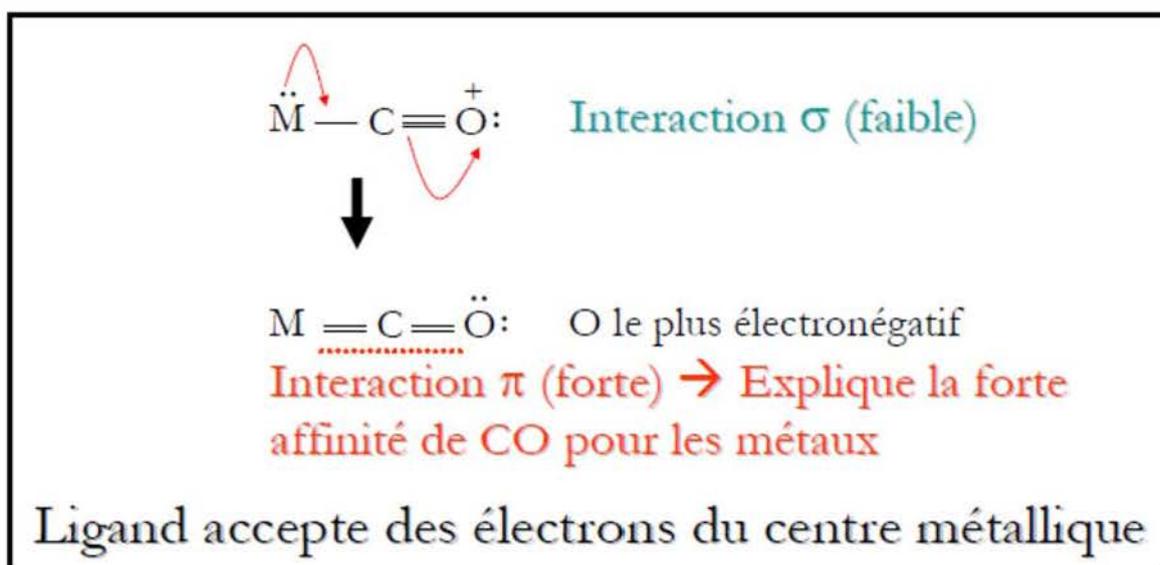


II.10. σ -donneurs et π -accepteurs :

Le ligand donne des électrons au métal via son orbitale σ , mais il récupère de la densité électronique via l'orbitale π^*_{CO} . Expérimentalement on voit le peuplement de l'orbitale antiliante en spectroscopie infrarouge : on note un affaiblissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation de CO. L'exemple le plus significatif est fourni par le ligand CO qui est un π accepteur



CO : ligand σ donneur par σ_C , et ligand π accepteur par π^*_{xy}

**Exemple :**

Un complexe octaédrique d^6 $MH_5(CO)$ (groupe C_{4v}) : la construction de ses orbitales sera obtenue par l'interaction de celles des fragments MH_5 et CO . Le diagramme d'énergie est donné dans la Figure 8.

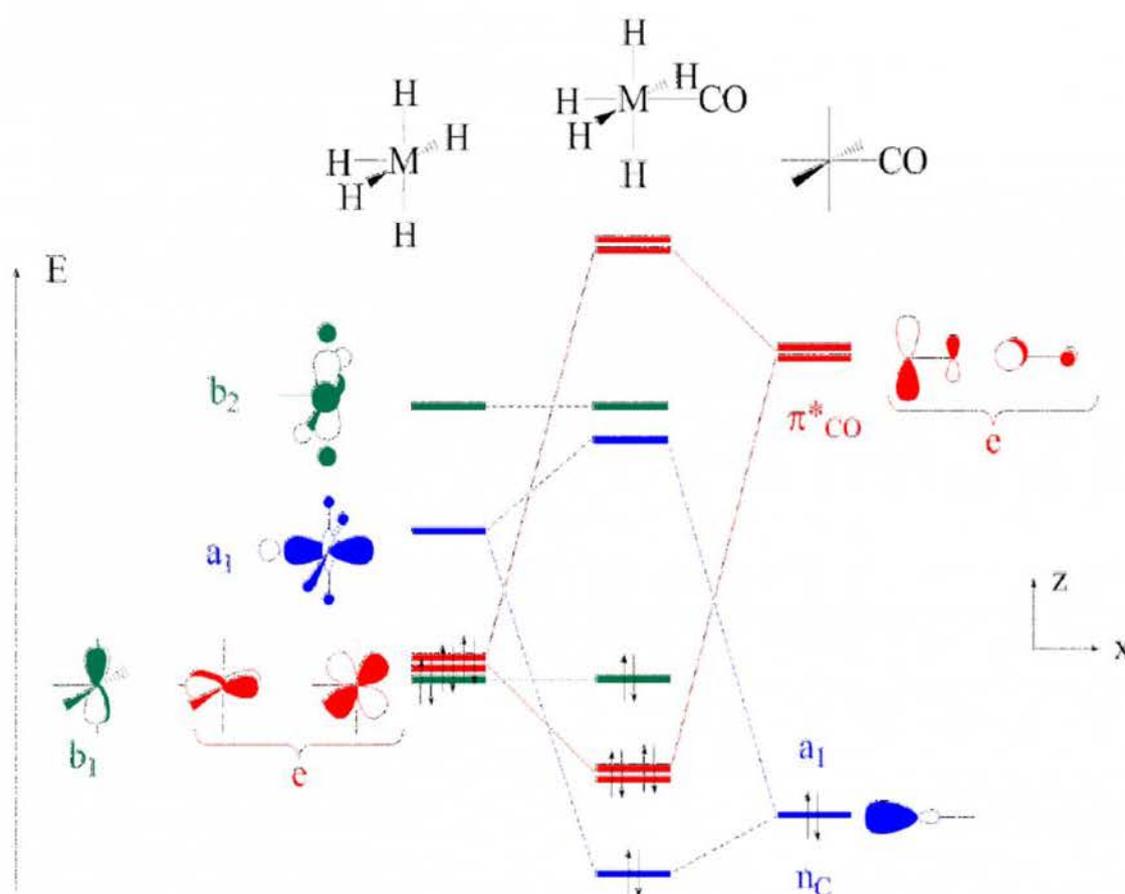


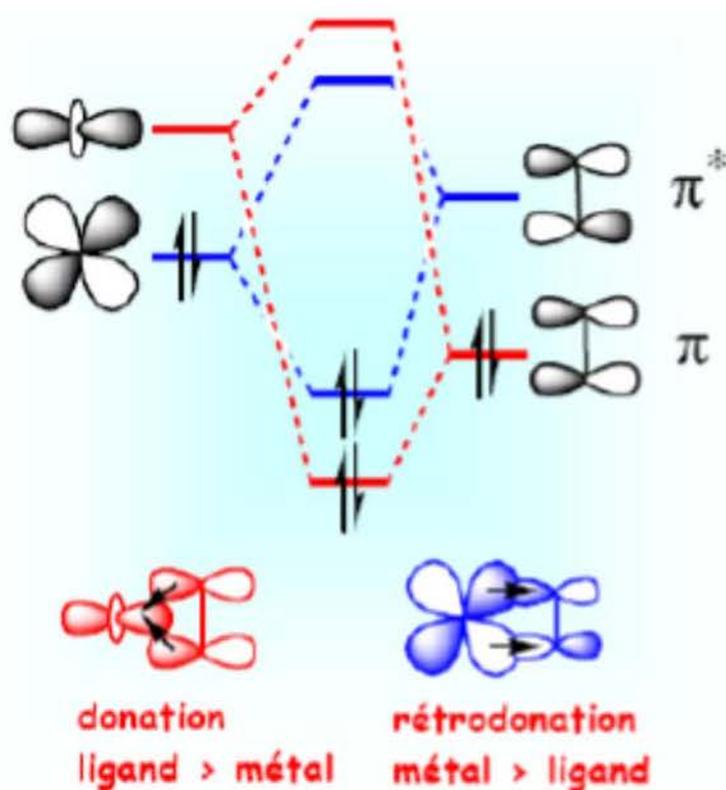
Figure 8. Diagramme d'interaction entre MH_5 (d^6) et le ligand carbonyle.

Dans ce diagramme il y a sur le carbonyle deux électrons occupant l'orbitale σ_c (n_C) et six électrons dans le fragment MH_5 de configuration d^6 . L'interaction des orbitales d_{z^2} décrit le phénomène de donation, et il y a un transfert d'électrons du métal vers le ligand par l'interaction des orbitales d_{xz} et d_{xy} .



On parle de « rétrodonation ». On remarquera ici que le transfert s'effectue dans des orbitales antiliantes du carbonyle, ce qui affaiblit la liaison entre le carbone et l'oxygène. La fréquence de vibration CO en IR elle passe par exemple de 2143 cm^{-1} dans le CO libre à 1981 cm^{-1} et 1977 cm^{-1} respectivement dans les complexes octaédriques $Cr(CO)_6$ et $W(CO)_6$.

Les alcènes sont σ -donneurs et π -accepteurs.

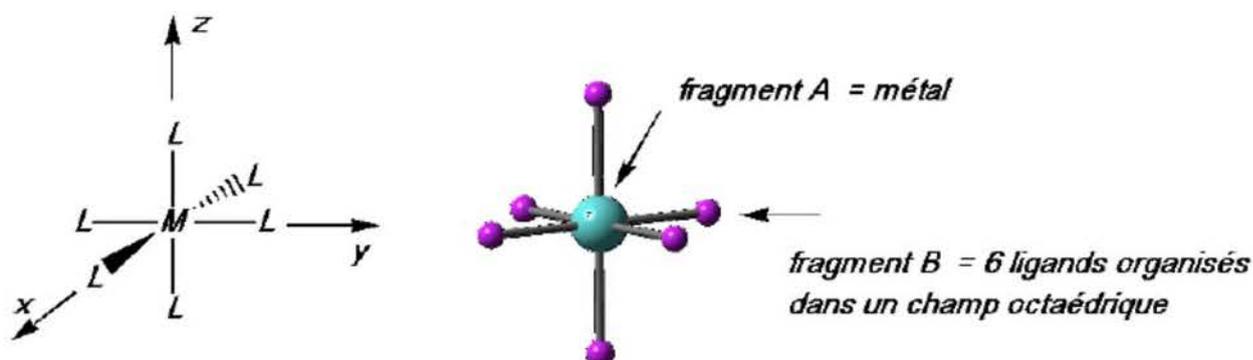


Structure électronique des complexes de transition

On prend le cas du complexe octaédrique de type ML_6 ou MX_6 , le métal est entouré de 6 ligands.

On considère les OA du métal : 5OA nd, OA $(n+1)s$, et 3OA $(n+1)p$.

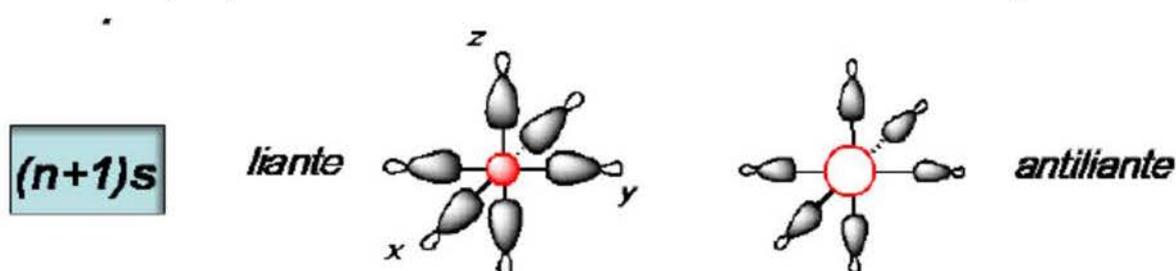
On ne considère qu'une seule OM sur le ligand celle qui sert à lier le ligand au métal de façon σ



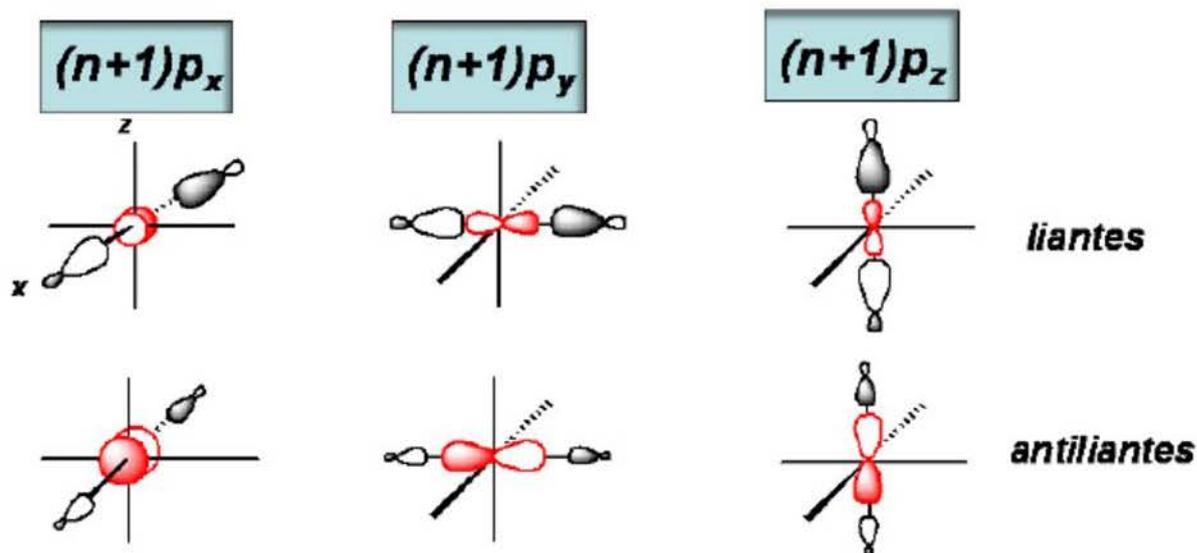
Pour décrire le complexe de transition il faut combiner les orbitales de deux fragments :

- Un fragment A (le métal et ses 9OA)
- Un fragment B décrit par des CL des OM des ligands adaptés à la symétrie des OA du métal, on a 6 ligands donc 6 OM.

Pour l'OA $(n+1)s$ on construit une OM liante et une antiliante correspondante.



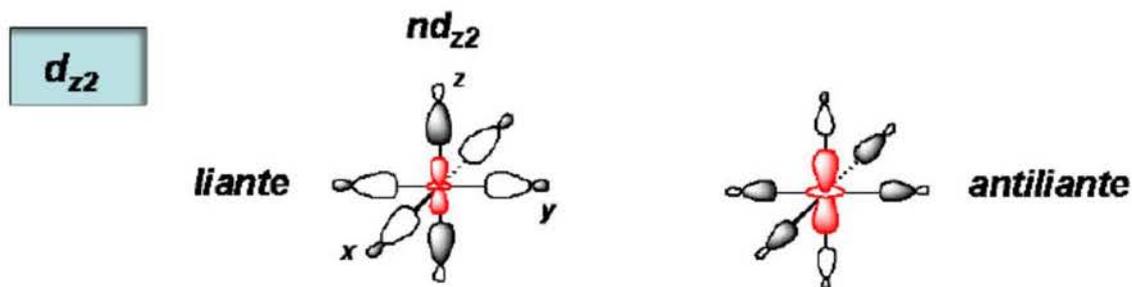
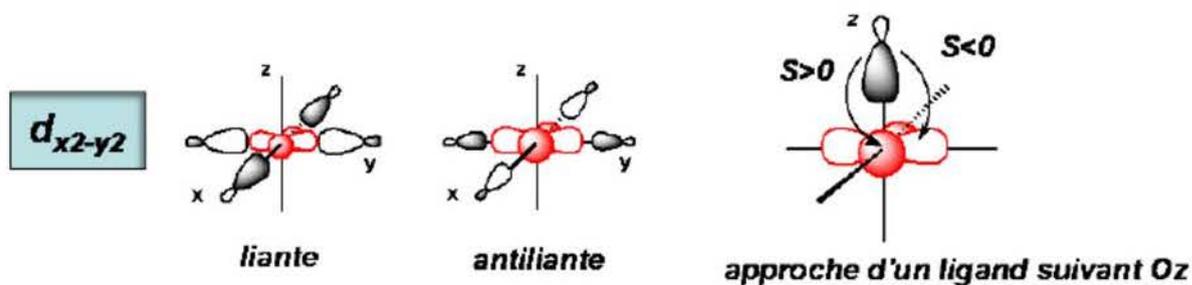
Pour les OA $(n+1)p$ on construit 3 OM liantes et 3 antiliantes correspondante.



Pour les OA nd du métal deux cas se présentent :

Le cas des OA d_{z²} et d_{x²-y²}, qui se pointent vers les ligands (liaison).

Le cas des OA d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} qui ne pointent pas vers les ligands.



Les OA d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} sont dites non-liantes, elles ne peuvent pas se recouvrir avec les OM des ligands.

Exemple avec l'OA d_{yz}.

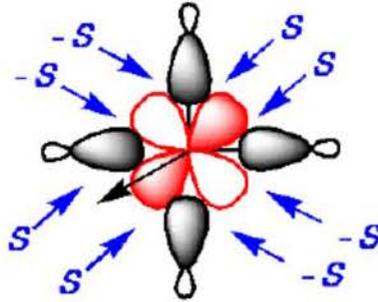
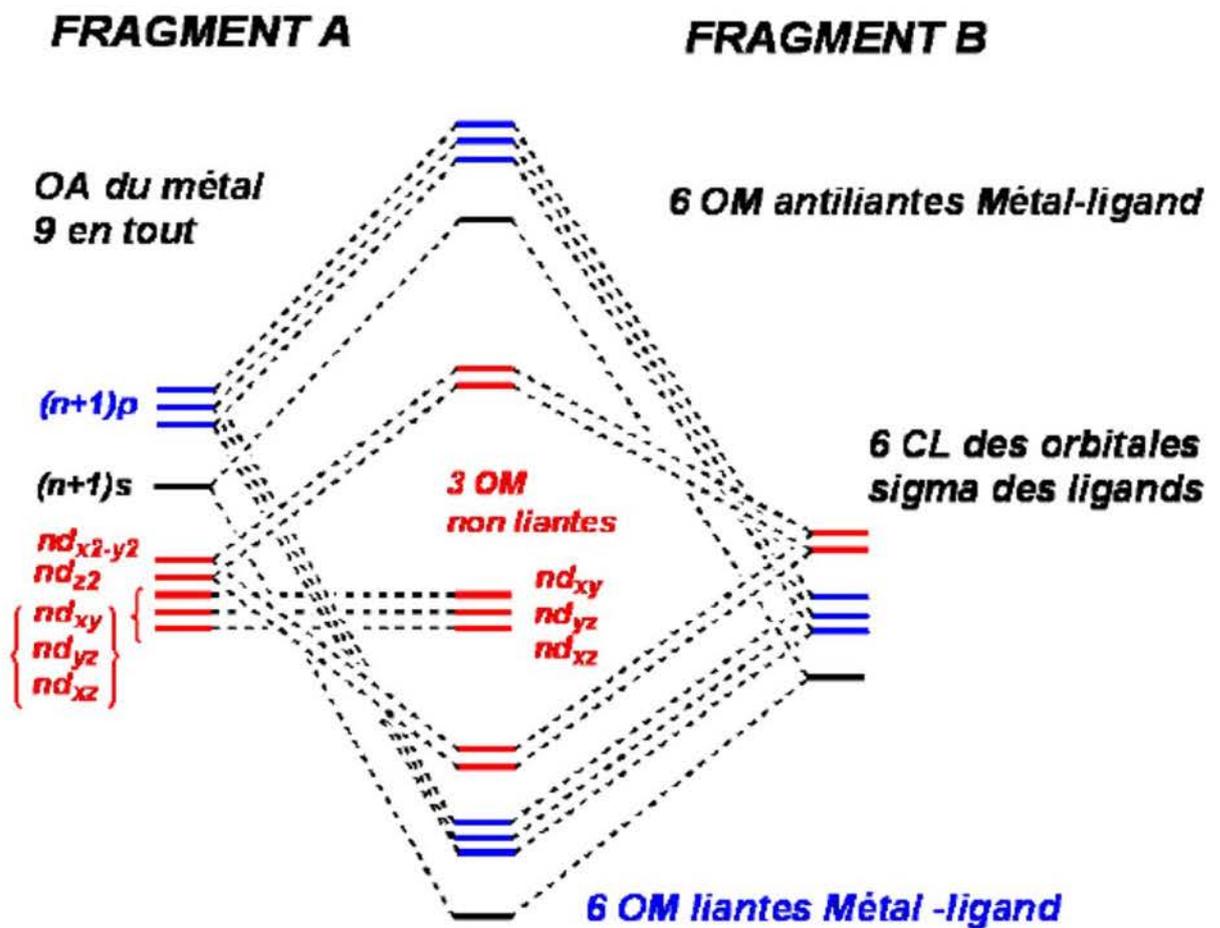
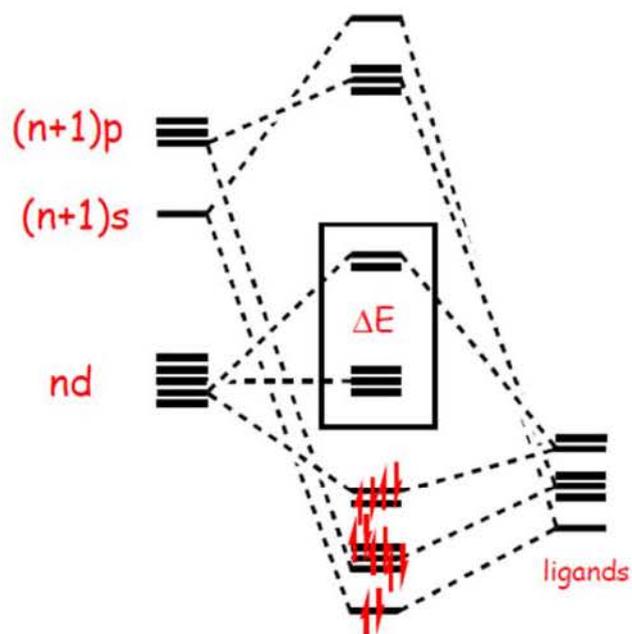


Diagramme énergétique du complexe ML₆

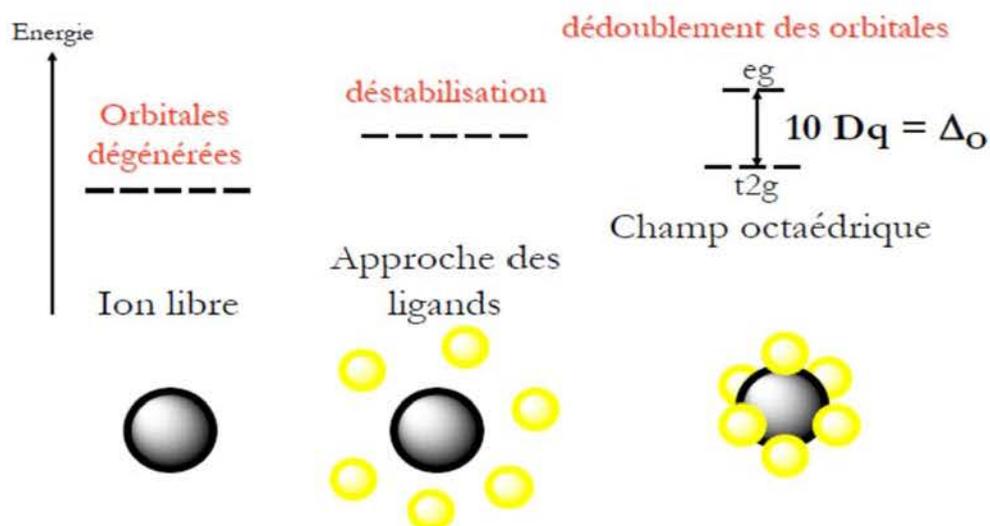


Exemple le cas du complexe WCl_6 : $W (6e) + 6 \text{ ligand } X (6e)$

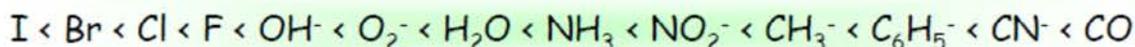


L'écart énergétique ΔE du nouveau bloc d explique une grande partie des propriétés électroniques des complexes.

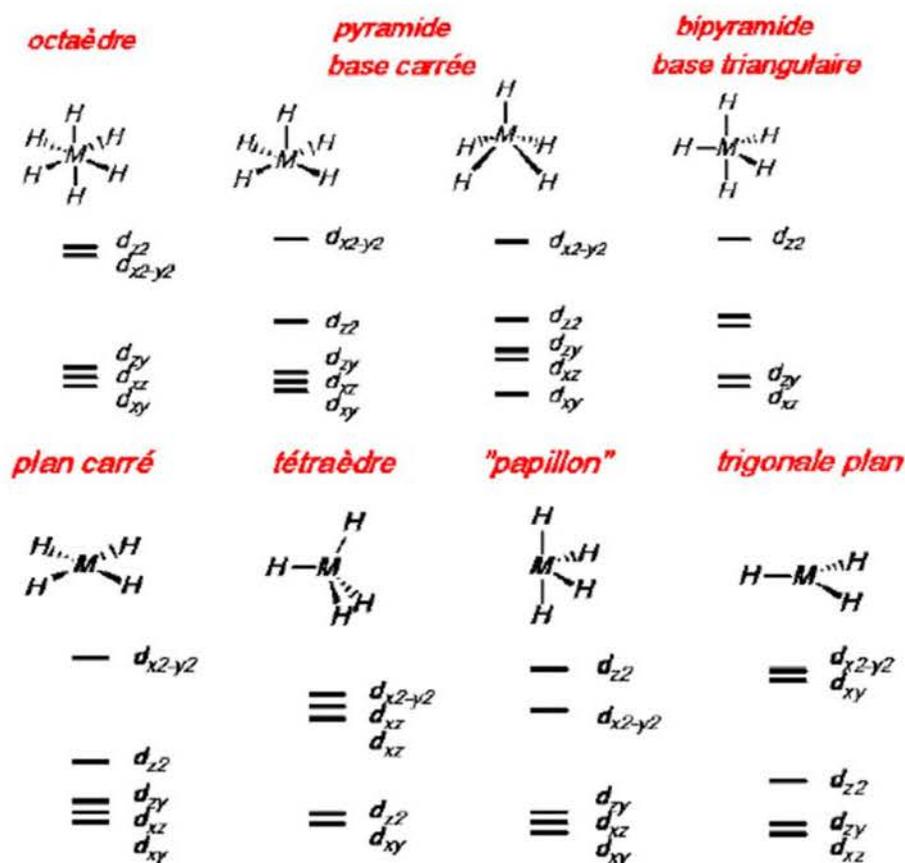
Dans les complexes de type MX_6 ou ML_6 , l'écart énergétique ΔE s'appelle le champ cristallin et est noté Δ , pour le champ octaédrique Δ_o . Plus le recouvrement entre les ligands et le métal (**interaction sigma**) est important plus l'éclatement des niveaux d est important (Δ est fort, plus grande déstabilisation).



La mesure des transitions d-d permet de classer les ligands suivant la force qu'ils exercent. On aura des ligands à champ fort (Δ_o grand) et des ligands à champ faible (Δ_o petit). On peut établir une série spectrochimique, les ligands sont classés suivant leur aptitude à créer un éclatement de champ plus ou moins important



Eclatement des orbitales d dans différentes géométries



Remarque : La valeur Δ_o n'est pas uniquement dépendante de l'effet σ des ligands. Les effets π modifient aussi l'écart Δ_o .

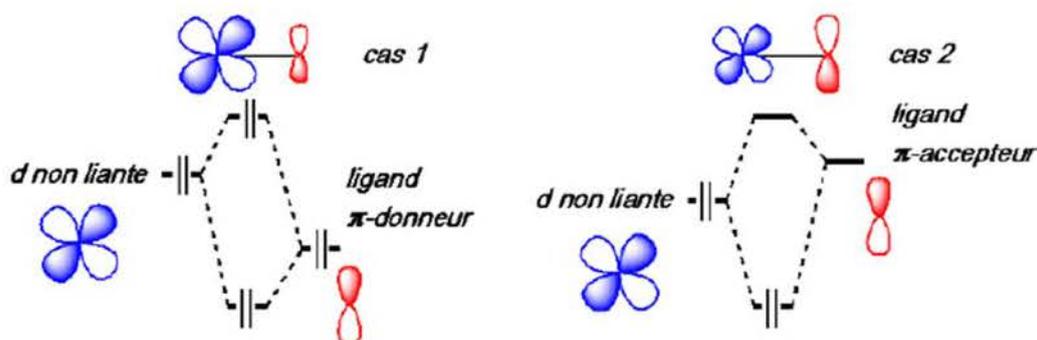
- 1) Les interactions π peuvent diminuer Δ_o (ligands donneurs)
- 2) Les interactions π^* peuvent diminuer Δ_o (ligands accepteurs)

II.11. Les effets π

Les OM de type π des ligands ont la bonne symétrie pour interagir avec les orbitales d non-liantes sur le métal.

On distinguera deux types de ligands : Les ligands π -donneurs (2é) et les ligands π -accepteurs (OM vide).

Les effets π -donneurs résultent de l'interaction d'OM π sur les ligands avec les OM non liantes du complexe. Les effets π -accepteurs résultent de l'interaction d'OM π^* de basse énergie sur les ligands avec les non liantes des complexes.



- Les ligands π -donneurs déstabilisent les orbitales d non liantes. (4é).
- les ligands π -accepteurs stabilisent les orbitales d non liantes. (2é).

Les effets π permettent d'expliquer la coordination de multiples fragments organiques.

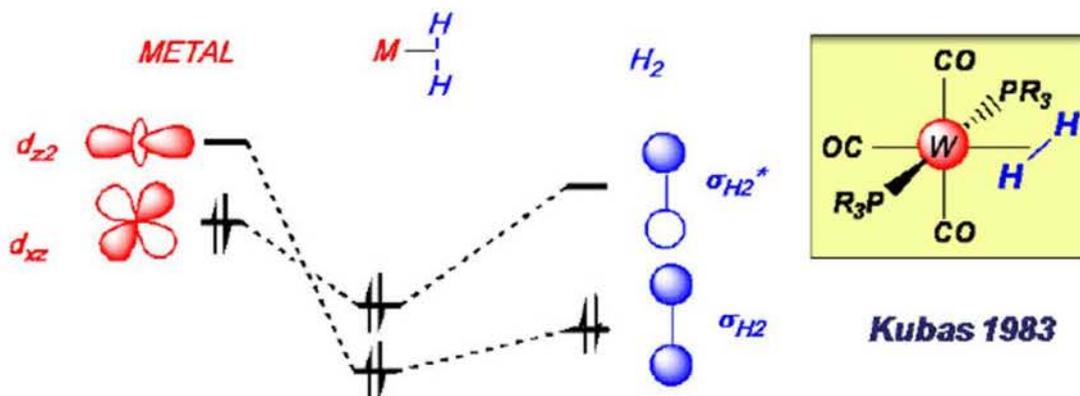
II.11.1. Complexe métal- H_2

On a :

2 OM sur H_2 (σ et σ^*).

2 OA sur le métal (une pleine et une vide)

On a deux interactions stabilisantes.

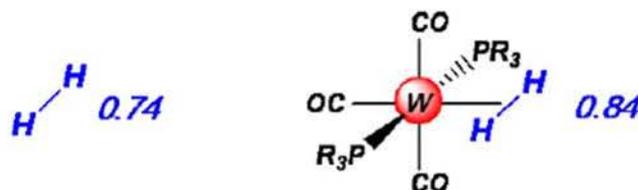


La molécule d'hydrogène donne 2é au métal (donnation).

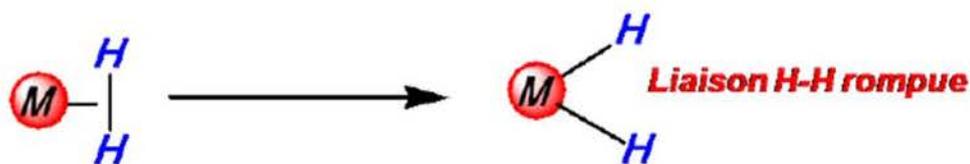
Le métal retrodonne 2é dans la $\sigma^* H_2$ (retrodonnation).

La liaison H-H augmente car on peuple l'orbitale σ^* antiliante.

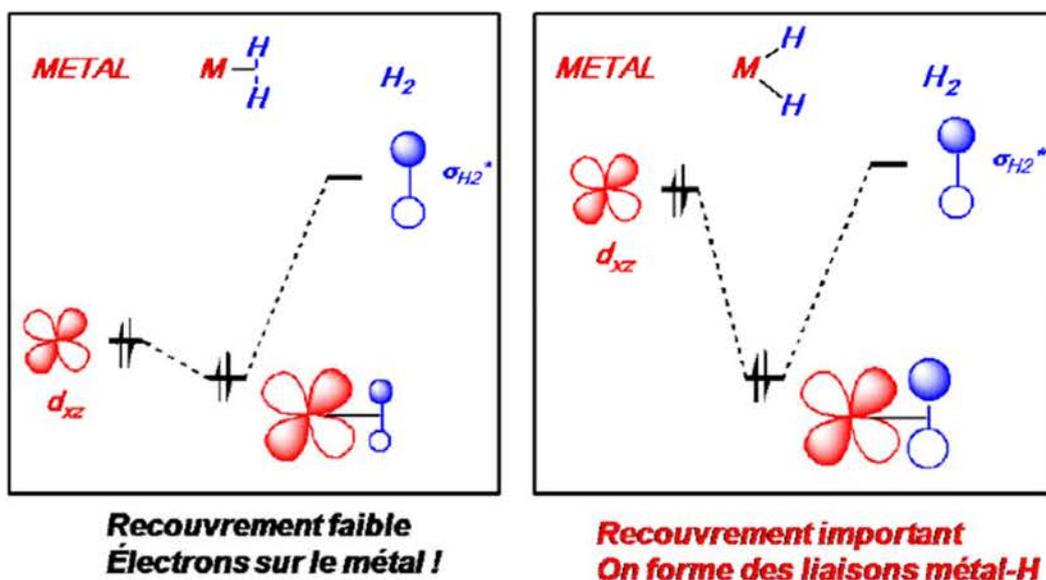
0,74 Å dans l'hydrogène moléculaire, 0,84 dans le complexe de Kubas.



Si le métal est très riche en électrons et que la rétrodonnation est très importante, on casse la liaison métal- H_2 et on forme deux liaisons M-H (complexe de dihydrure).



Métal riche en électron, ça veut dire la HO (haute occupée) haute en énergie.



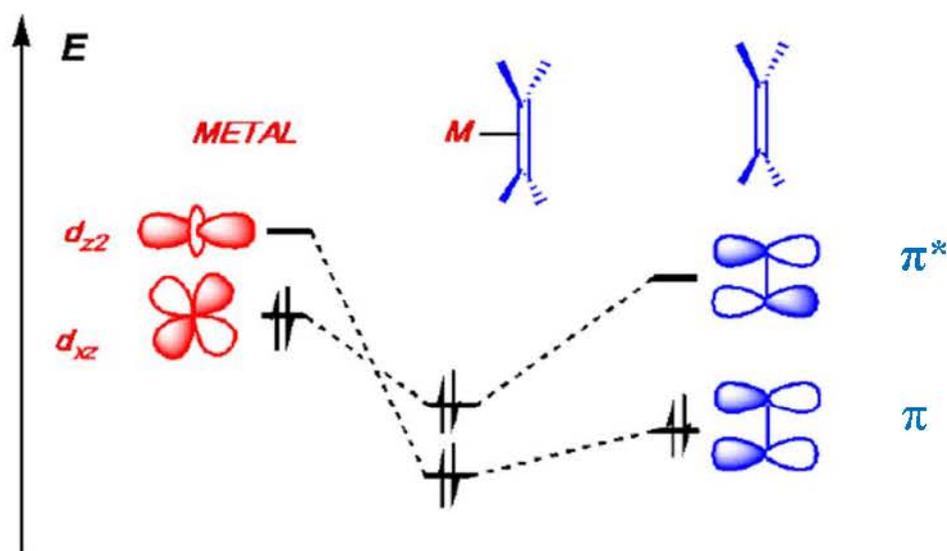
II.11.2. Complexe métal-oléfine

Le même modèle s'applique pour expliquer la formation d'une liaison entre un fragment métallique et une oléfine. Une oléfine contient un système π qui sert de donneur et un système π^* qui sert d'accepteur. La symétrie de ces orbitales est bien adaptée à celle des métaux.

Le système π donne 2é au métal par l'OM π .

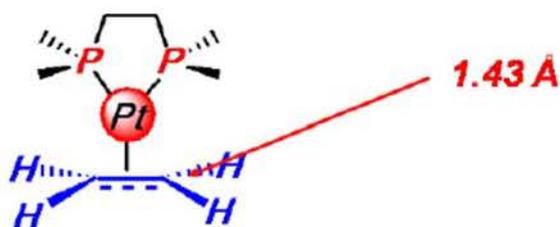
Le métal rétrodonne 2é dans le système π^* .

La double liaison est affaiblie.

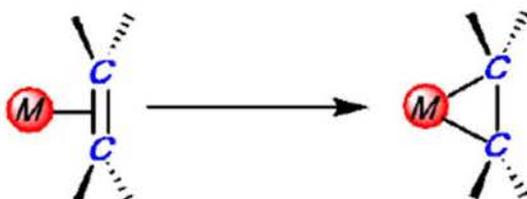


L'oléfine perd son caractère de double liaison car le métal peuple l'OM antiliante π^* . La distance entre les deux atomes de carbone augmente.

Dans une oléfine non complexée la distance C=C est de 1,36Å.



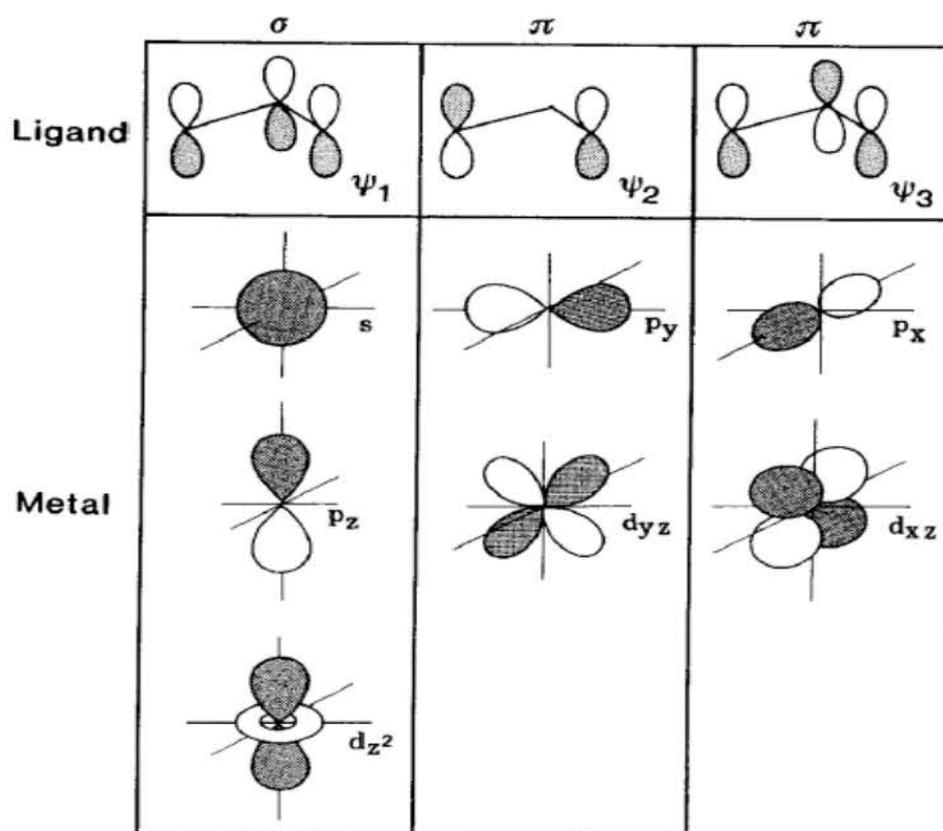
Plus le métal est riche en électrons, plus la liaison double est affaiblie. Si le métal est très riche on obtient un métallacycle. La liaison C=C rompue on garde une liaison sigma entre les carbones et on crée deux liaisons métal-carbone.



II.11.3. Complexes π -allyle

Exemples : $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$, $[\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$

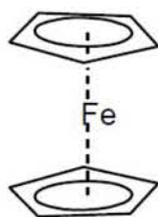
Dans la disposition trihapto, tous les carbones sont liés au métal et les liaisons C-C sont égales (délocalisation π) et comprises dans un même plan. L'angle C-C-C est de 120° .



II.11.4. Complexes métal-cyclopentadiényle, métallocènes

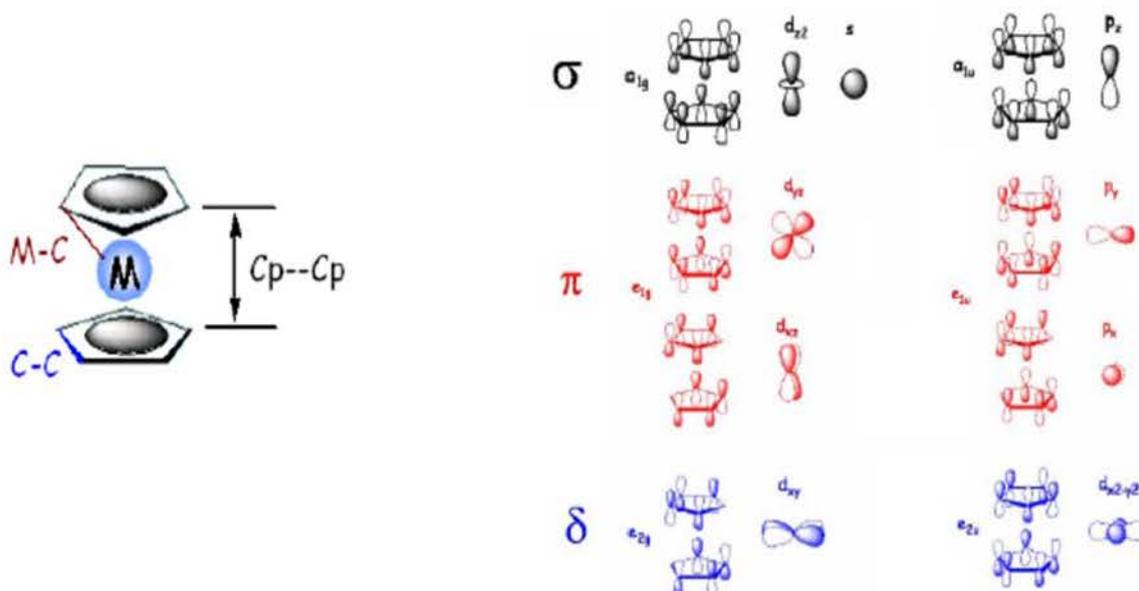
Exemples : $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), Le plus connu est le ferrocène, il est à l'origine du prix nobel de Wilkinson et Fischer (1973).

Le ferrocène $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ possède deux conformations de même énergie : éclipée (D_{5h}) et décalée (D_{5d}). La figure suivante représente le diagramme d'orbitales moléculaires dans le ferrocène en conformation décalée. On commence par construire les combinaisons linéaires des 5 orbitales $p\pi$ du ligand (a_1, e_1 et e_2 , par ordre d'énergie croissante) puis les combinaisons des orbitales des deux cycles C_5H_5 appartenant aux représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{5d} . On classe ensuite les orbitales de la couche de valence du métal selon leur symétrie dans le groupe D_{5d} , puis on combine les orbitales du métal et des ligands.



Tous les atomes sont équidistants du fer. Le cycle peut tourner librement et en solution, un seul signal est observé pour la RMN ^1H et ^{13}C . C_5H_5^- possède $6e^-$, il est donc aromatique.

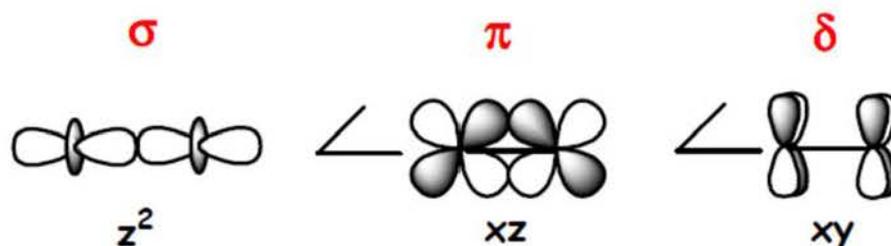
Les orbitales π du cyclopentadiényle se combinent avec les orbitales du métal en formant des liaisons covalentes, mais une contribution ionique est aussi observée du fait de la stabilité de C_5H_5^- . L'interaction $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ peut être décrite par les composantes $\text{Cp}(a_1) \rightarrow \text{M}(\sigma)$, $\text{Cp}(e_1) \rightarrow \text{M}(\pi)$ et $\text{Cp}(e_2) \leftarrow \text{M}(\delta)$. Le caractère accepteur du ligand Cp n'est toutefois pas très marqué.



II.12. Liaisons métal-métal

Plusieurs possibilités d'interaction dans les métaux : σ , π et δ . Le mode σ est identique au mode classique, le mode π est un peu différent.

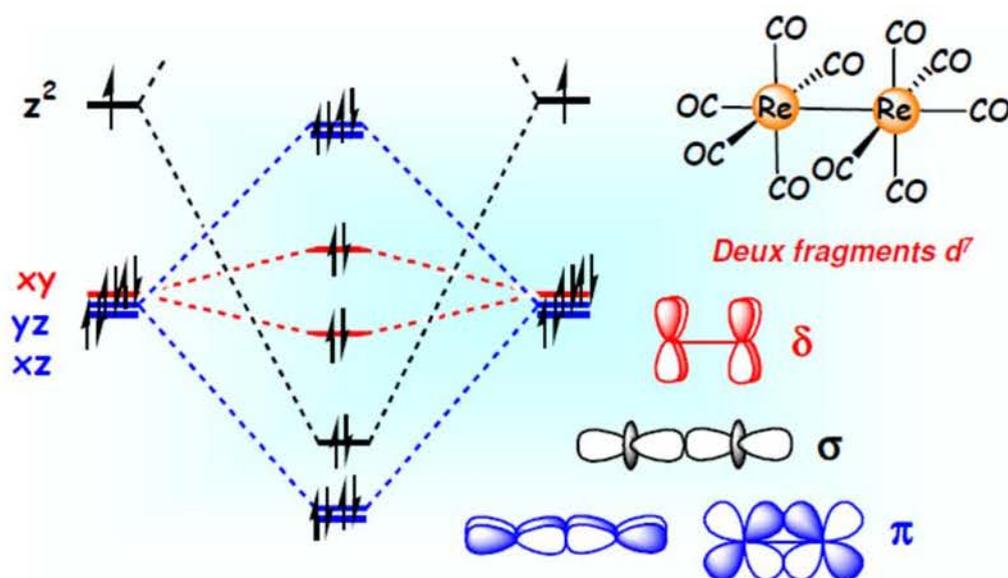
Le mode δ ressemble en fait au mode π dans les produits organiques. Energies de liaisons : $E(\sigma_{\text{MM}}) > E(\pi_{\text{MM}}) > E(\delta_{\text{MM}})$ fonction du recouvrement.



Les liaisons métal-métal se formeront avec les électrons non-liants localisés sur les fragments métalliques.

DIAGRAMME DES COMPLEXES M_2L_{10}

Etude de $Mn_2(CO)_{10}$ et $Re_2(CO)_{10}$. Deux fragments ML_5 d^7 .

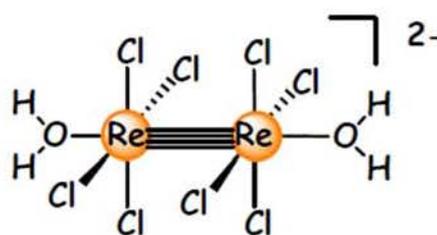


$M_2(CO)_{10}$: 14 électrons : $\pi 4$, $\sigma 2$, $\delta 2$, $\delta^* 2$, $\pi^* 4$ Bilan: une seule liaison σ . Si on veut créer des liaisons multiples, il faut diminuer le nombre d'électrons d.

Exemple: Le complexe $[Re_2Cl_8(H_2O)_2]^{2-}$

Calcul (modèle ionique)

8 Cl^-	16e
2 (OH_2)	4e
2 $Re(3+)$	8e
<hr/>	
	28e



Pour avoir deux charges négatives il faut 2 $Re(3+)$ soit 4e d par atome de Re . Si les fragments sont à 18e il reste 8 e d à placer, on peut donc former 4 liaisons entre les atomes de Re .

Exercices

Exercice 1 :

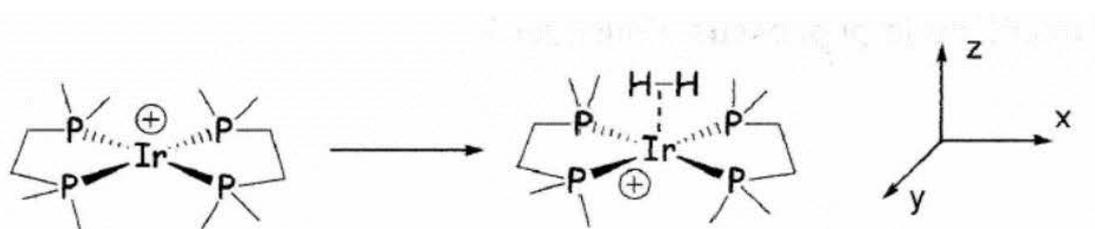
- 1) Donner le diagramme d'orbitales moléculaire de CO.
- 2) Représenté l'interaction entre le ligand CO et un métal de transition.
- 3) Quelles sont les conséquences de ce mode de liaison sur les propriétés de la molécule de CO.

Exercice 2 :

Arrangez les ligands suivants (Br, NH₃, CO, OR) dans les catégories appropriées selon la nature de liaison que chacun entreprendrait avec les métaux de transition. (Par exemple : ligand de type X, L, donneur purement σ ou $\sigma+\pi$, ou donneur σ + accepteur π).

Exercice 3 :

Le complexe suivant peut réagir avec H₂ pour donner dans un premier temps un complexe où H₂ est coordonné de façon η^2 . Quelles sont les OM concernées par cette réaction. On rappelle l'éclatement du champ cristallin pour des complexes du type plan carré.

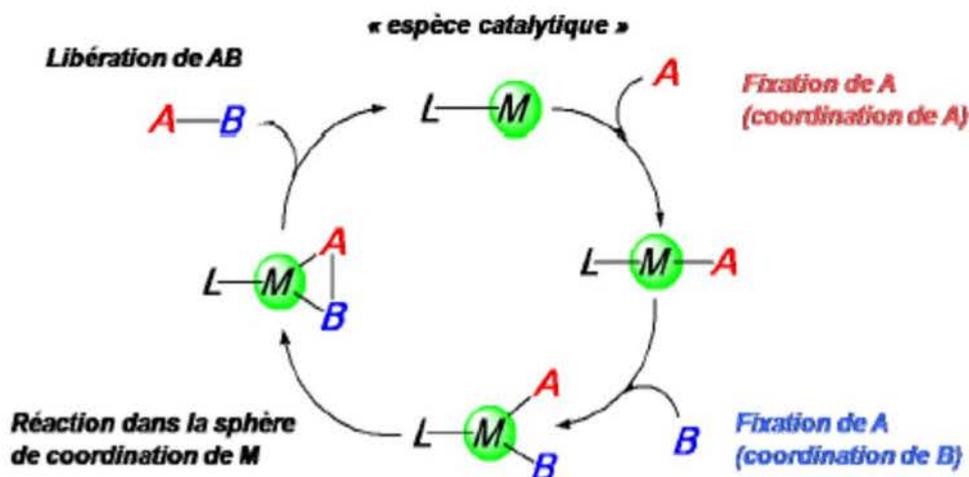


Chapitre III : Réactivité des complexes de métaux de transition

III. 1. Introduction

La très grande majorité des réactions observées y compris les plus complexes en apparence, peut se ramener à un nombre limité d'actes élémentaires. Ce sont la substitution de ligands, l'addition oxydante ou son contraire l'élimination réductrice, l'insertion ou son contraire la désinsertion (souvent appelée aussi élimination) et, enfin, les attaques nucléophiles ou électrophiles sur les ligands dans la sphère de coordination du métal.

Pour obtenir des complexes réactifs il faut pouvoir modifier ou substituer les ligands autour du métal. S'il n'y a pas d'échange de ligands possibles autour du métal, on ne peut pas construire de cycle catalytique.



III.2. Echanges de ligands

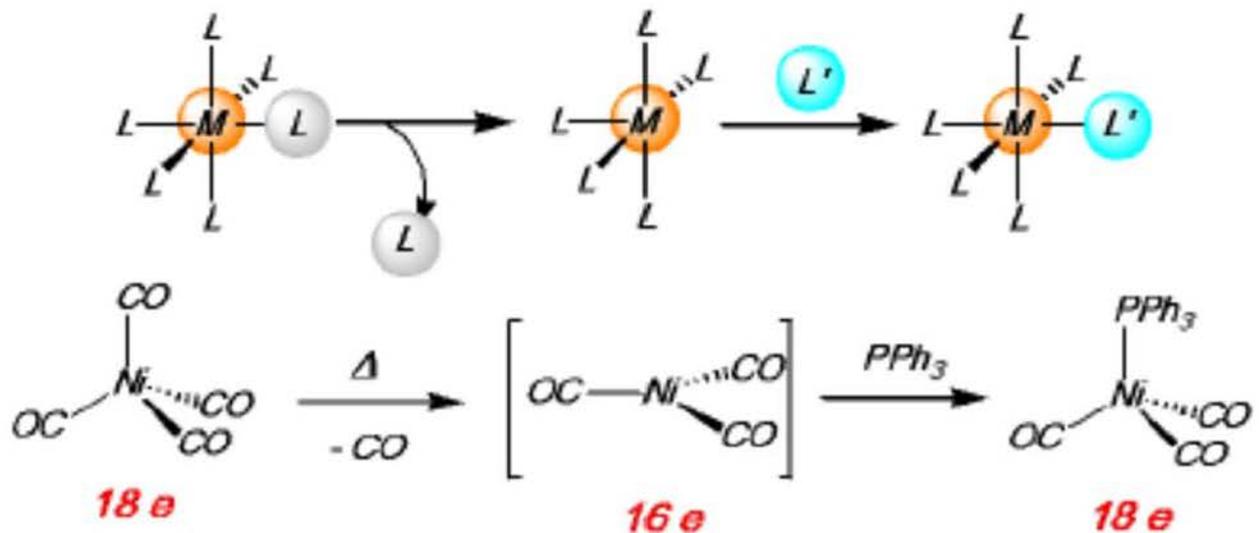
Les ligands de type L :

Peuvent être remplacés par d'autres ligands de type L. Plusieurs techniques existent pour éliminer un ligand de type L : chauffage, photochimie.

On a deux mécanismes :

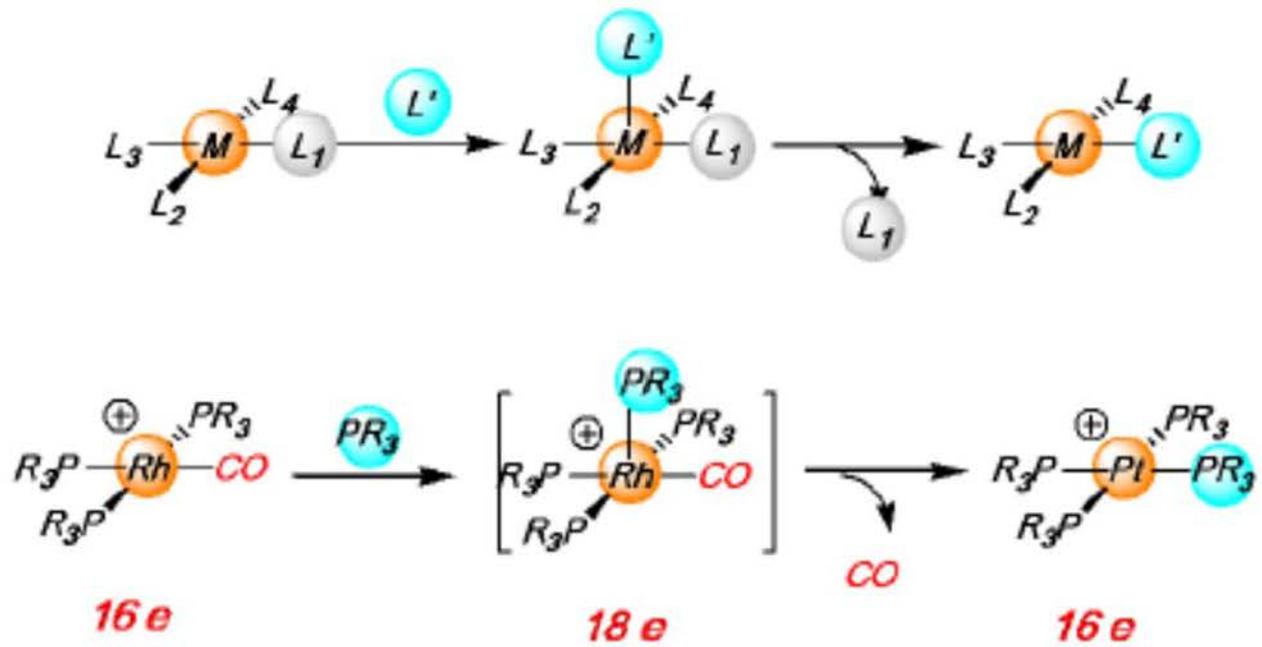
a-Dissociatif :

Marche avec les complexes à 18é. Un ligand est éliminé et on forme une espèce à 16é qui peut fixer un nouveau ligand de type L. Réaction contrôlée par la stabilité des complexes.



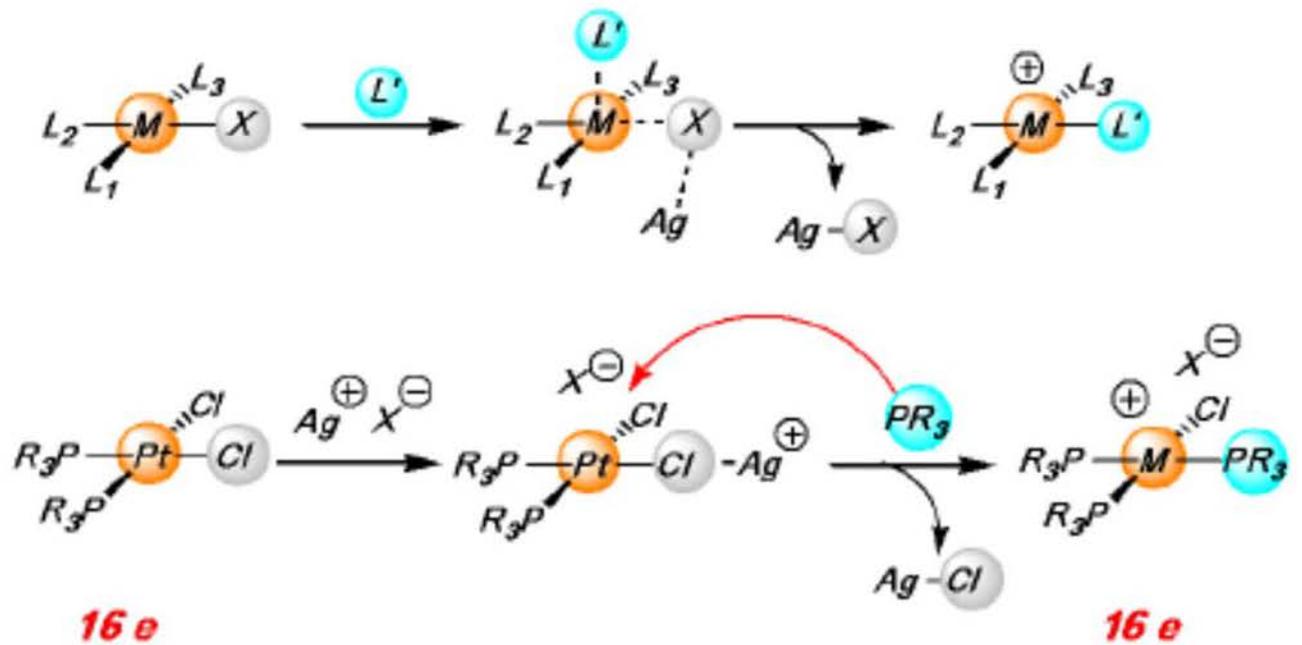
b-Associatif :

Marche avec les complexes à 16é. On ne peut pas éliminer un ligand directement car on formerait un complexe à 14é (pas très favorable).

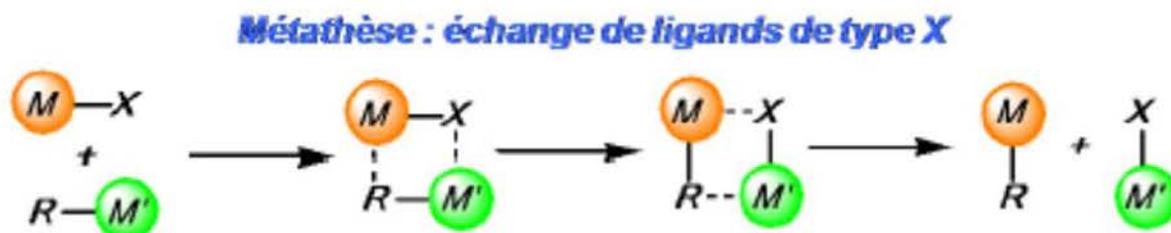


Les ligands de type X :

Peuvent être remplacés par des ligands de type L



Pour remplacer un ligand de type X par un autre ligand de type X on peut employer la réaction de transmétallation. On fait réagir M-X avec un autre complexe M'-R.



Application : le méthyl lithium réagit avec le chlorure de cuivre CuCl, on forme une liaison Cu-Me et Li-Cl (thermodynamiquement très favorable) Li plus électropositif que Cu.



III.3. Addition oxydante : Réaction qui nécessite un site de coordination libre et un fragment métallique riche en électrons. L'état d'oxydation augmente de deux unités. Le métal s'insère dans une liaison : C-halogène, Si-H, C-H, C-O... Cette réaction sera d'autant plus facile que le métal est riche en électrons et qu'il est entouré de ligands donneurs (dans l'exemple, les phosphines sont fortement σ -donneurs).

On distinguera 3 classes de ligands additionnés :

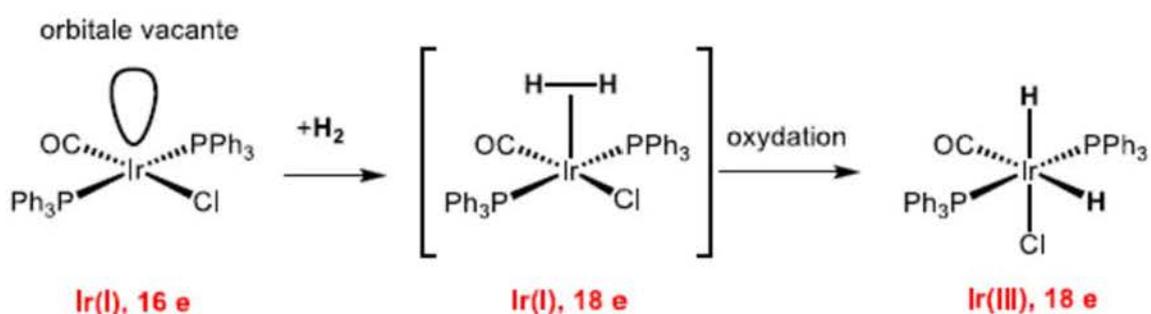
a) Ligands non électrophiles

Qui ne contiennent pas d'atome électronégatif, les liaisons visées sont peu ou pas polarisées. Dans ce cas, le complexe et le ligand ne sont pas réactifs entre eux. Les complexes nécessitent une vacance dans la sphère de coordination pour lier le ligand avant de l'activer par oxydation, ils ont donc moins de 18 électrons.

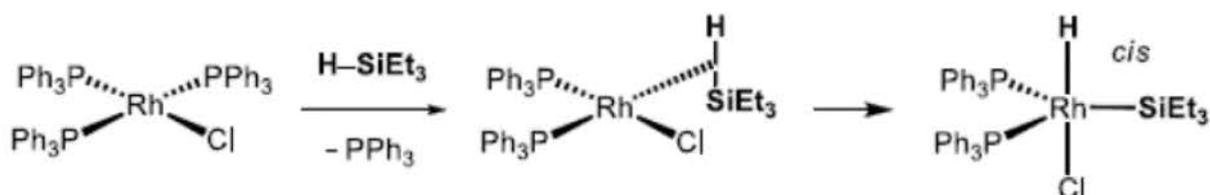
Quatre types de mécanismes régissent ce genre de réactions :

Il met en jeu des liaisons σ apolaires ou peu polaires telles que H-H, O-O, H-Si, H-C... Le produit formé a une géométrie cis.

Exemple 1 : Addition des réactifs non-polaires



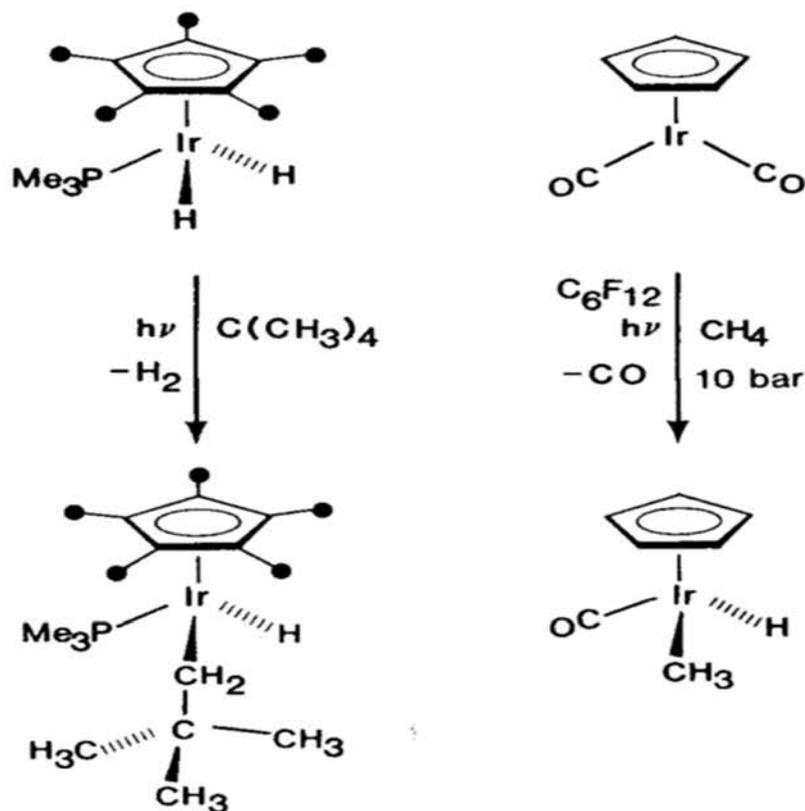
Exemple 2 : Addition oxydante de la liaison Si—H



- Cinétique du second ordre
- Mécanisme concerté à trois centres (*cis*-addition)
- Réaction peu affectée par la polarité du solvant

Exemple 3 : addition oxydante de la liaison C—H

L'addition oxydante intermoléculaire des alcanes est possible sur certains complexes insaturés de rhodium ou d'iridium générés par photolyse ou par thermolyse.



b) : ligands électrophiles

Addition des réactifs polaires, qui contiennent des atomes électronégatifs. Le complexe et le ligand étant réactifs entre eux, il n'est pas nécessaire que le complexe ait une vacance. Trois mécanismes sont alors possibles :

- **Mécanisme S_N2 :**

L'addition oxydante d'un dérivé halogéné RX sur un complexe consiste le plus souvent en une attaque nucléophile de l'atome de carbone par le métal et peut être comparée aux réactions de substitution nucléophile S_N2 en chimie organique.

Caractéristiques :

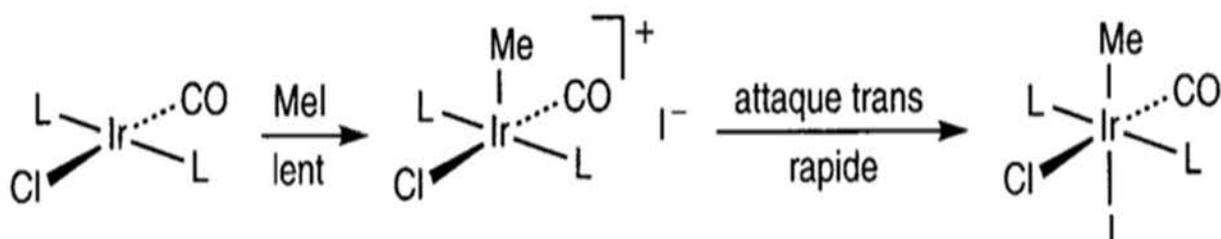
- Loi de vitesse du second ordre.
- Accélération de la réaction dans les solvants polaires.
- réactivité :

Influence dominante de la nucléophilie du métal :

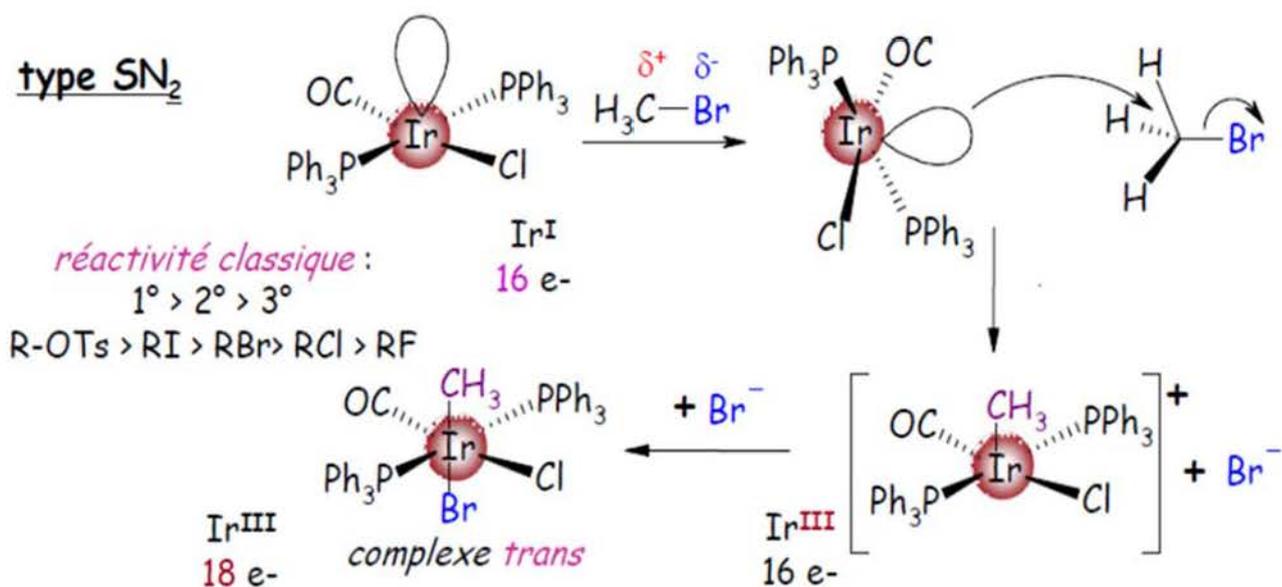


- Stéréochimie :

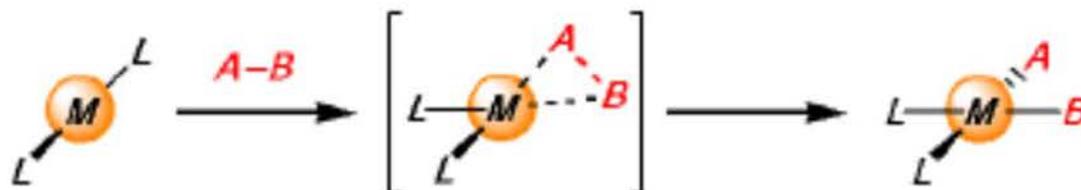
- *Trans*-addition : le produit cinétique est le complexe *trans*, mais il peut s'isomériser.



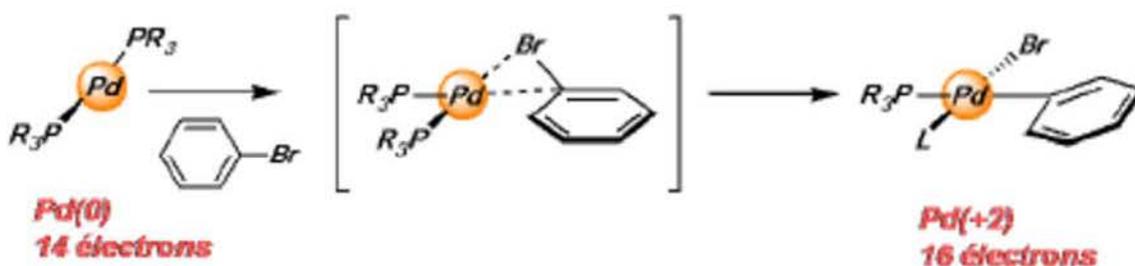
- Inversion de la configuration du carbone



- **Le mécanisme concerté à 3 centres** : obéit au schéma suivant :

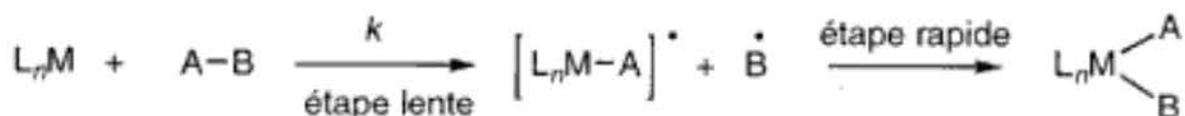


Exemple :



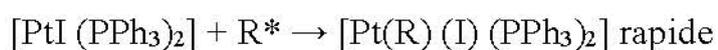
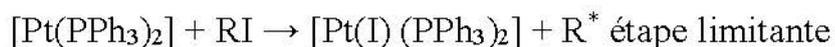
- **Mécanisme radicalaire**

Les mécanismes radicalaires se rencontrent principalement avec les complexes à caractère fortement réducteur :



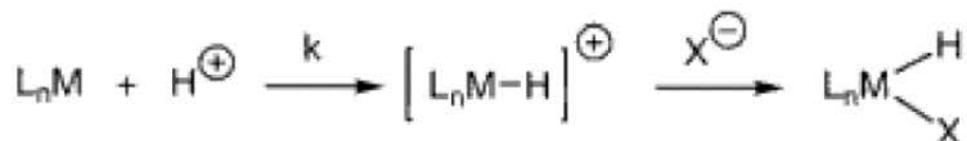
Ils sont favorisés par la stabilité du radical B^\bullet . Dans certaines cas, on observe des processus en chaînes initiés par des radicaux (O_2 , peroxydes) et inhibés par les phénols encombrés.

Exemple :



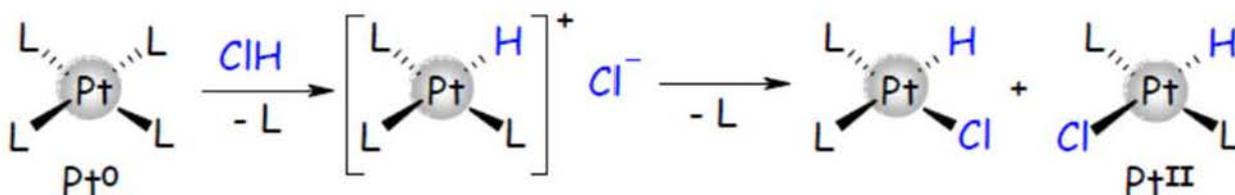
- **Les mécanismes ioniques** sont généralement observés avec les hydracides H-X quand en H⁺ et X⁻. Un solvant polaire est nécessaire. On observe deux cas :

1^{er} cas : attaque du complexe basique par H⁺ : complexe riche en électrons.



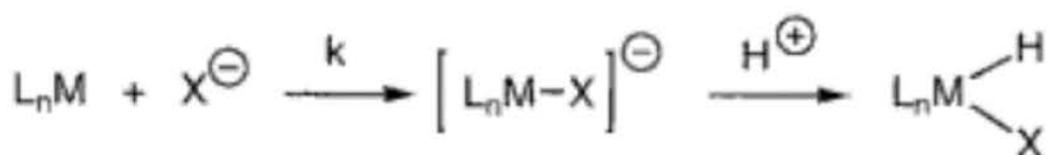
Quand X⁻ n'est pas nucléophile (BF₄⁻, PF₆⁻...), la réaction s'arrête au 1^{er} stade. Les ligands L basiques (PR₃...) favorisent la réaction.

Exemple :



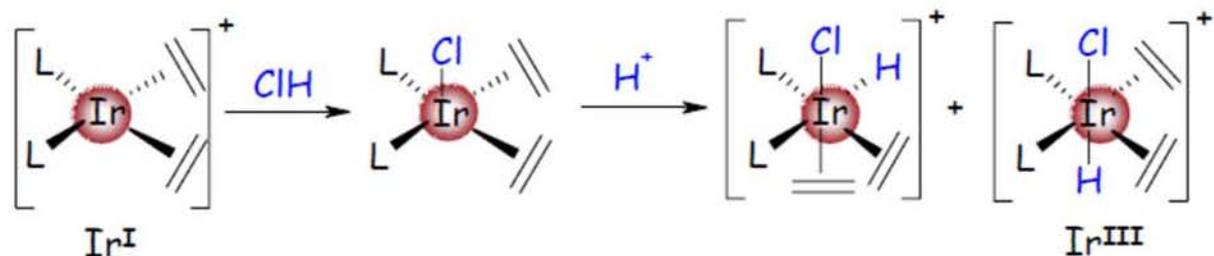
$$V = k [Pt] [H^+]$$

2^{ème} cas : attaque du complexe par X⁻ : complexe pauvre en électrons.



Ce mécanisme, plus rare, est favorisé par les hauts degrés d'oxydation qui confèrent un caractère d'acide de Lewis au complexe.

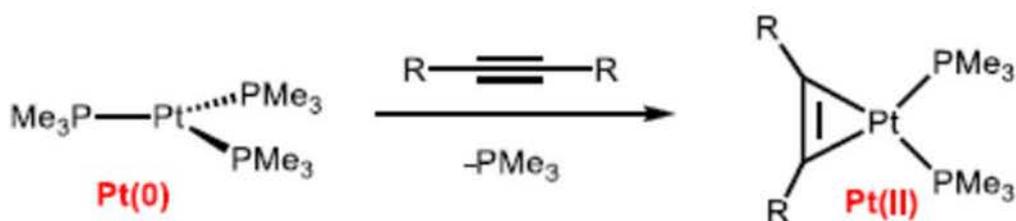
Exemple :



$$V = k [\text{Ir}] [\text{Cl}^-]$$

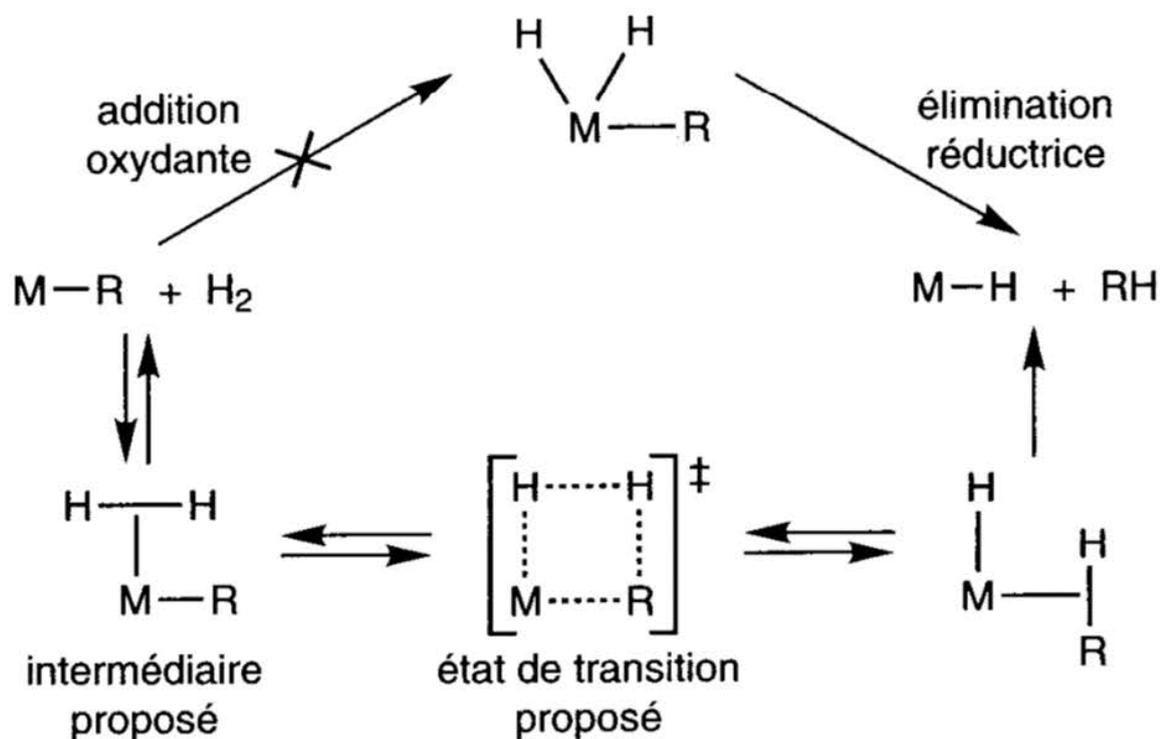
c) ligands intacts :

Qui peuvent contenir des atomes électronégatifs, mais doivent surtout avoir une liaison multiple. Une seule liaison π sera impliquée (laissant la liaison σ intacte) par l'intermédiaire d'une vacance du métal, le complexe a donc au plus 16 électrons.



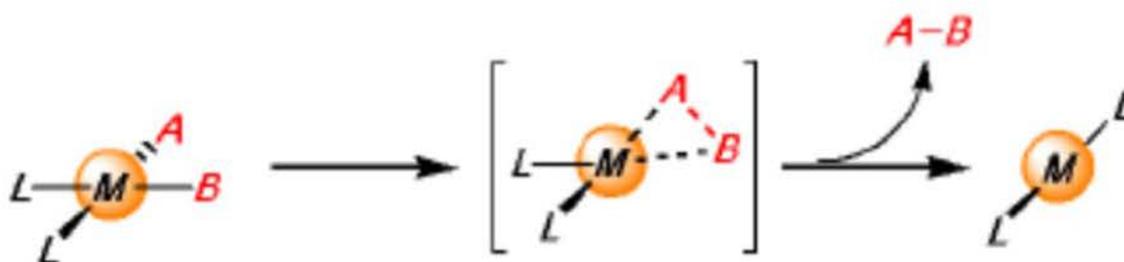
III.4. Métathèse des liaisons σ

Une réaction du type $L_nM + AB \rightarrow L_nM(A)(B)$ ne peut être une addition oxydante lorsque M est de configuration d^0 . Son mécanisme est alors le suivant (métathèse de liaison σ) :



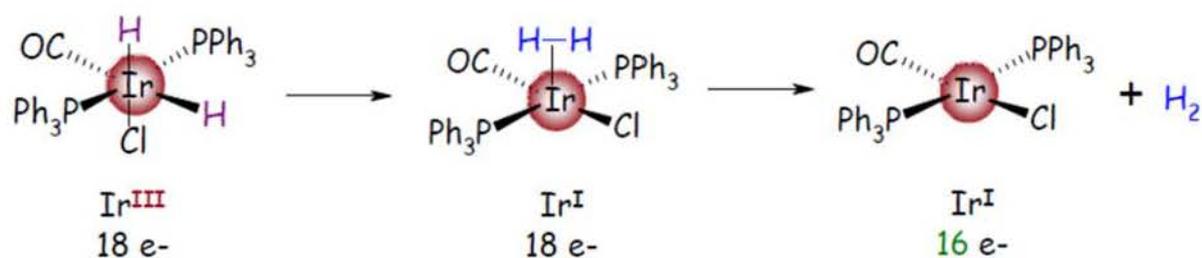
III.5. Elimination réductrice :

L'inverse de l'addition oxydante, permet au complexe d'effectuer un couplage entre deux ligands de type X en cis. L'état d'oxydation du métal diminue de deux unités. En général, le mécanisme de cette réaction fait intervenir un état intermédiaire à 3 centres.

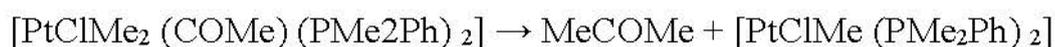


C'est donc le contraire de la réaction d'addition oxydante, favorisent par les hauts degrés d'oxydation et facilité par la stabilité de A-B. particulièrement fréquente pour les complexes de configuration d^8 et d^6 .

Exemple 1 :

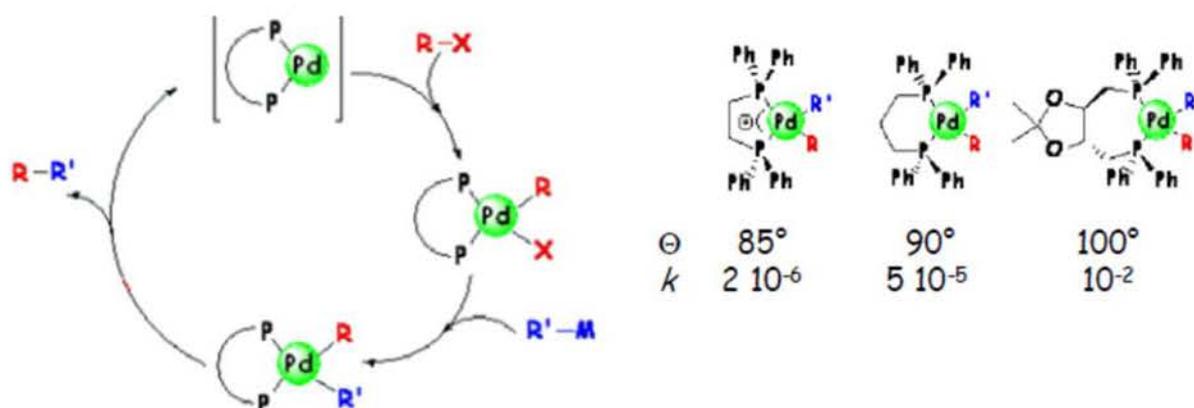


L'élimination sera d'autant plus facile que le métal est pauvre en électrons et qu'il est entouré de ligands accepteurs (dans l'exemple, le carbonyle est fortement π -accepteur). D'autant plus facile que la liaison M-C est plus fragile : le couplage RC(O)/C est plus facile que le couplage C/C :

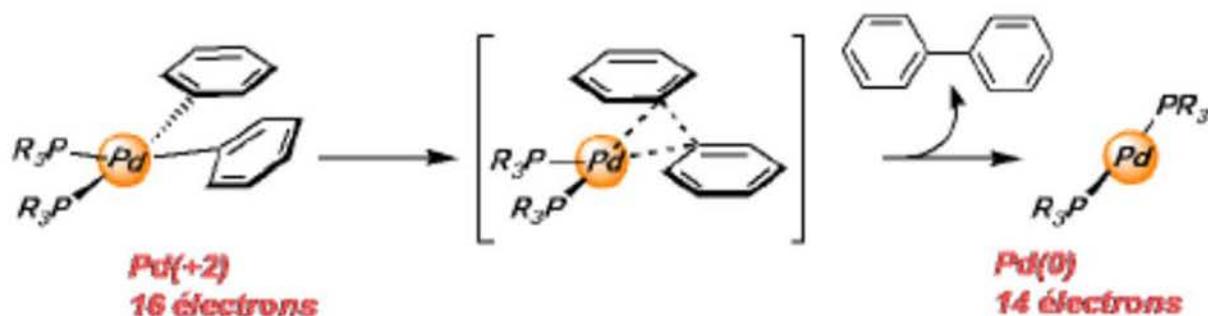


De même, l'encombrement des ligands en trans des deux ligands partants accélère l'élimination. On parle d'un effet de pince, qui a tendance à rapprocher les orbitales moléculaires qui doivent se recouvrir pour former la molécule neutre.

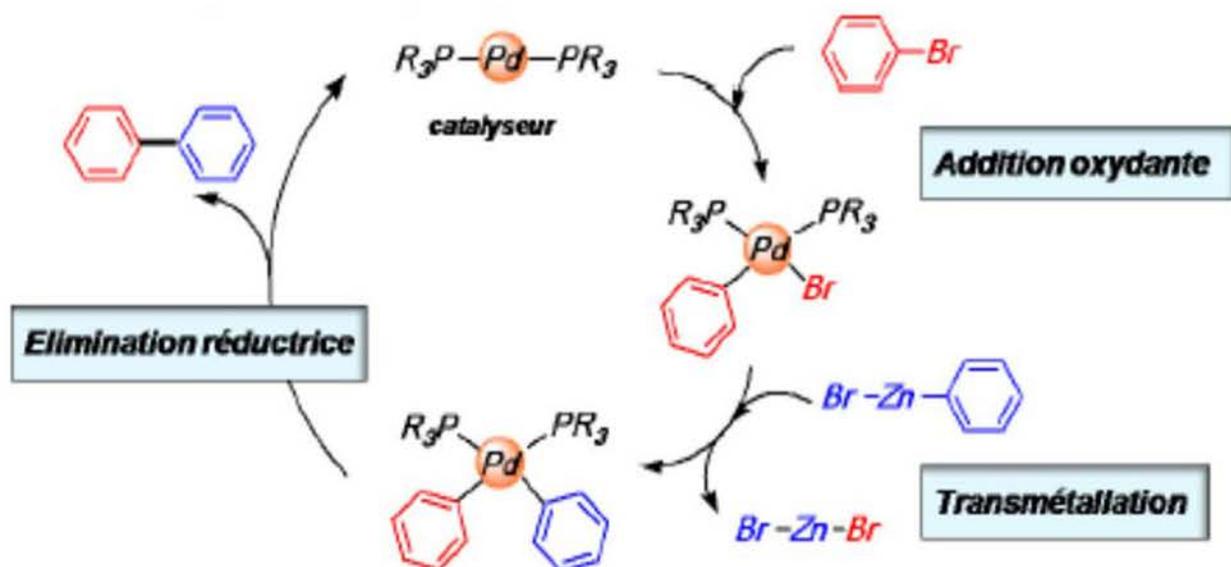
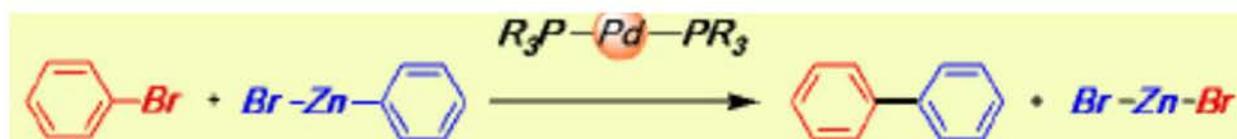
Exemple 2 :



Application : Un complexe du Pd élimine une molécule de biphenyle par chauffage.



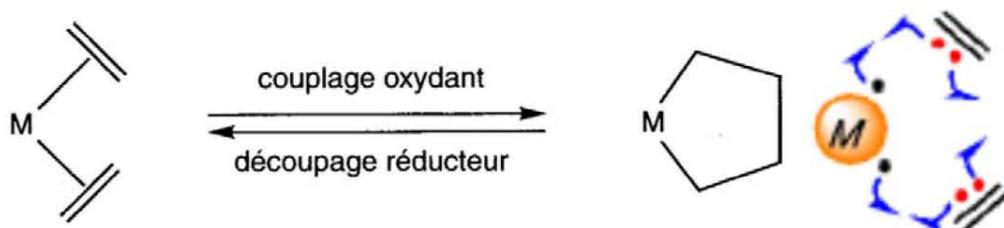
- **La réaction de couplage croisé** : Avec les réactions précédentes, on peut construire un cycle catalytique simple qui permet de faire du couplage C-C, C-N, C-Br,



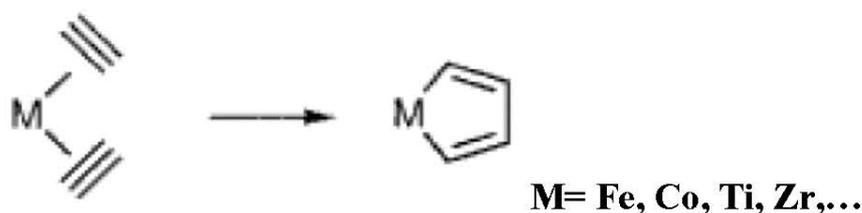
III.6. Couplage oxydant et découplage réducteur :

Ces deux réactions sont respectivement apparentées à l'addition oxydante et l'élimination réductrice. Elles nécessitent des sites vacants sur le complexe et seront d'autant plus favorisées que le milieu est basique. Le couplage oxydant permet de coupler deux ligands insaturés quand ils sont liés à un complexe de

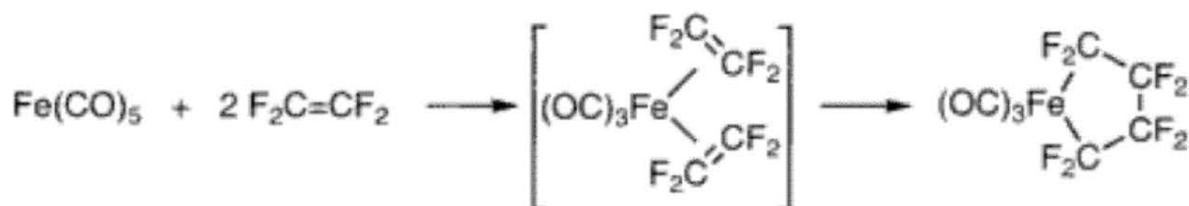
transition. On perd deux doubles liaisons, on va créer deux liaisons M-C et une liaison C-C. l'état d'oxydation du métal augmente de deux unités.



D'une manière générale les alcynes se couplent plus facilement que les alcènes, on obtient des métallacyclopentadiènes.

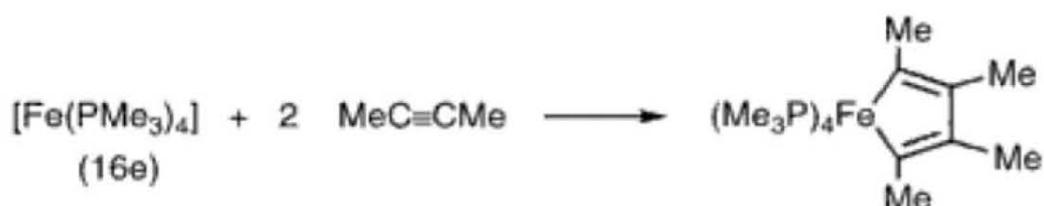


Les alcènes peuvent être activés par des substituants électroattracteurs pour favoriser leur couplage.

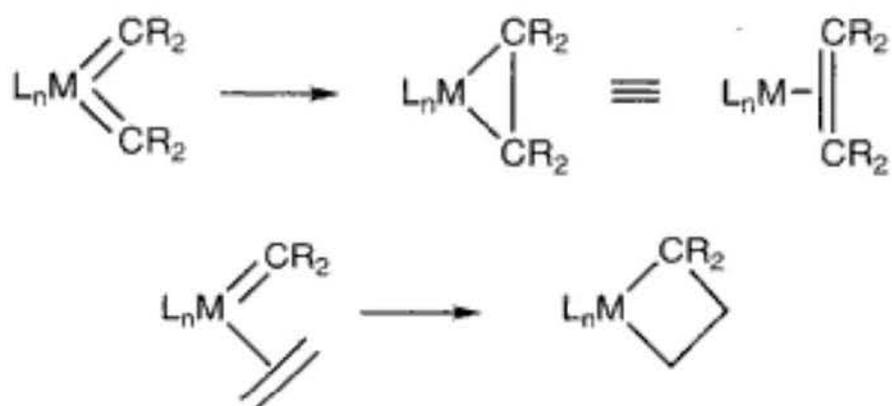


D'une manière générale, plus le métal est basique (riche en électrons), plus le couplage oxydant est facile. D'autre part il est nécessaire d'ajouter un ligand L à 2é pour stabiliser le complexe.

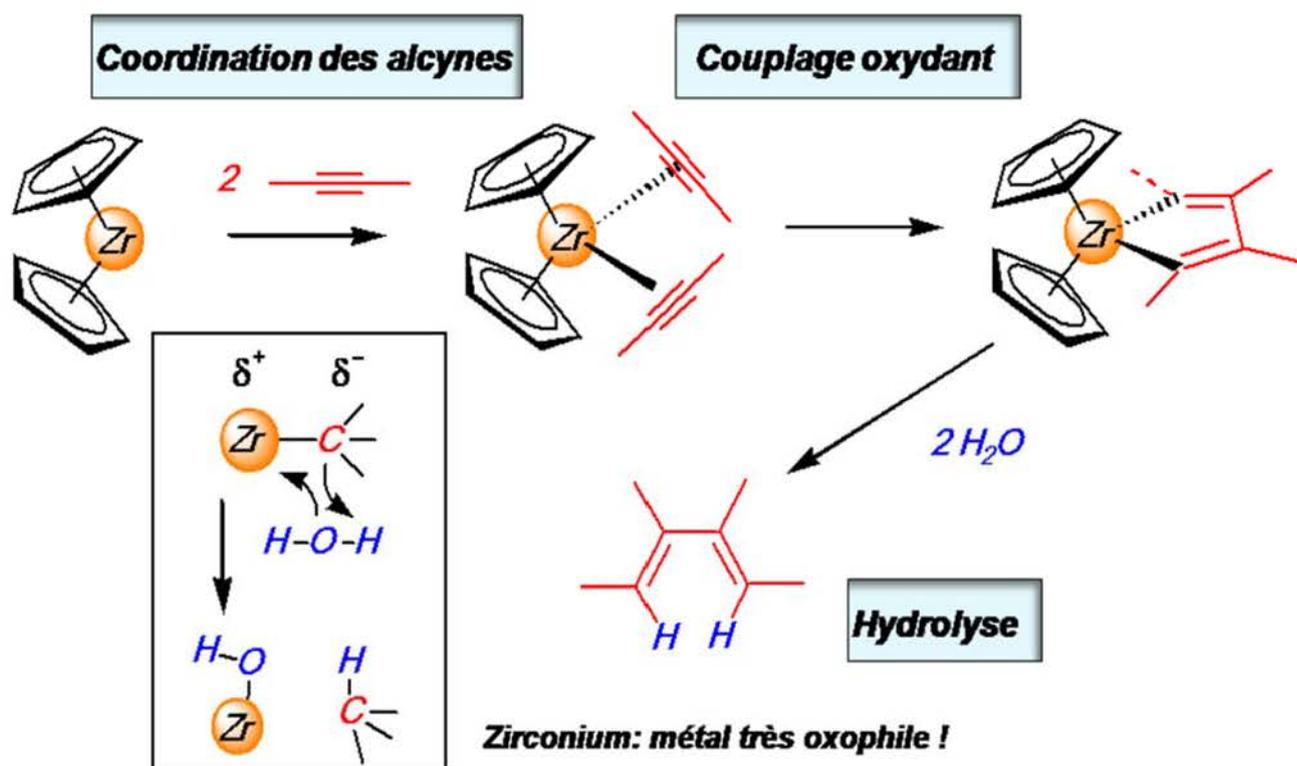
Exemple :



De façon similaire, il est possible de coupler deux carbènes ou un carbène et une oléfine :



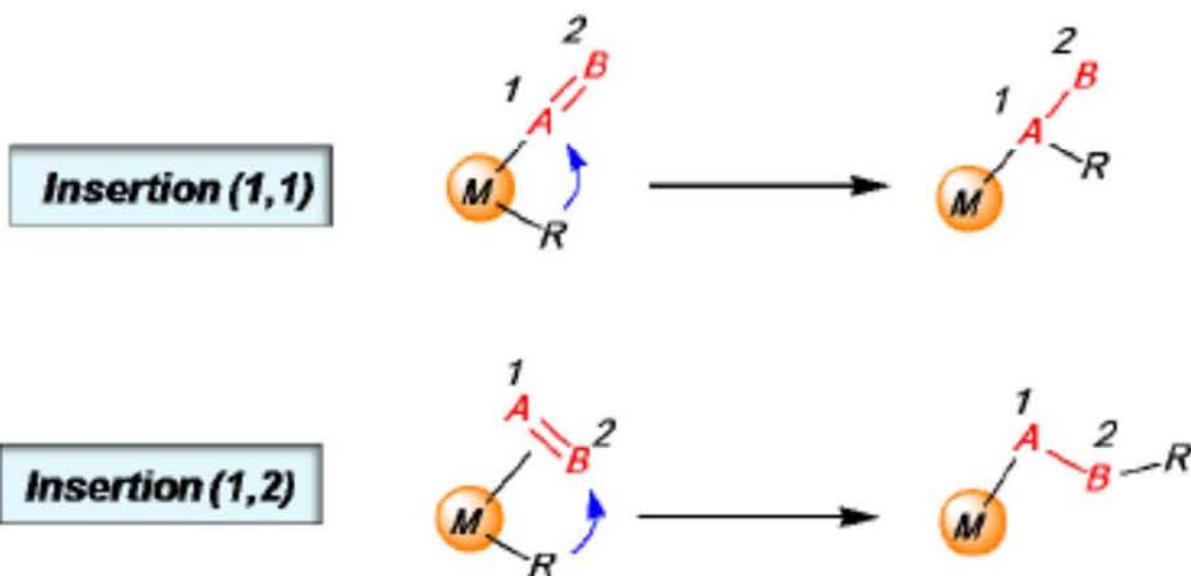
Application : Couplage oxydant à la synthèse de diènes. Le zirconocène est un complexe très réactif vis-à-vis les alcynes. On peut former des complexes à 18é qui donnent une réaction de couplage oxydant. L'hydrolyse du zirconacyclopentadiène formé conduit au diène.



III.7. Réaction d'insertion

Réaction qui permet de faire réagir un ligand de type X avec un ligand de type L (comportant une insaturation) dans la sphère de coordination du métal.

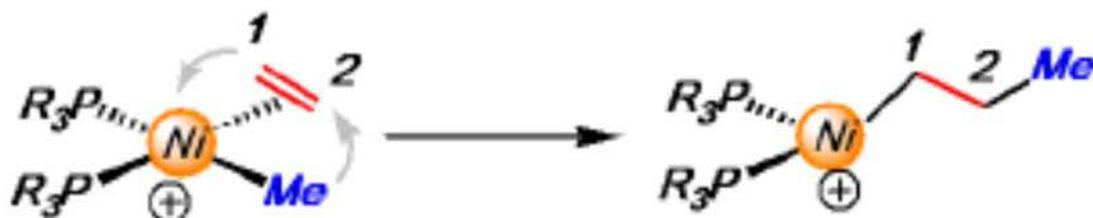
- Deux types d'insertion :



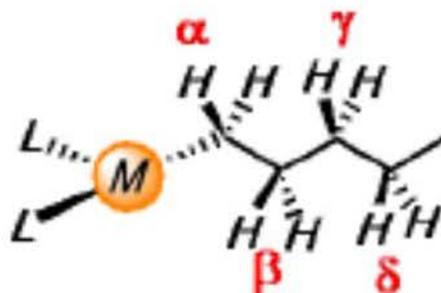
Exemple 1 : Insertion (1,1) d'un méthyle sur un carbonyle



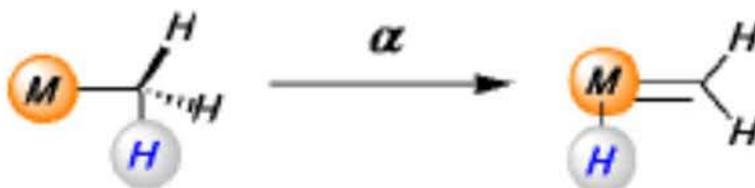
Exemple 2 : Insertion (1,2) d'un méthyle sur une oléfine



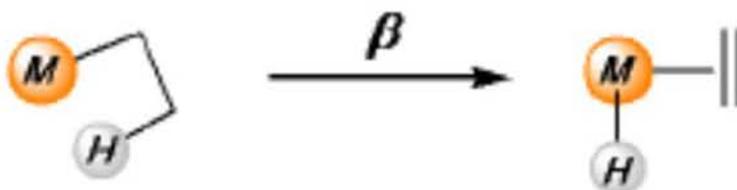
III.8. Réaction d'élimination : Réaction qui permet de créer des insaturations et de produire des oléfines et des cycles. Pour promouvoir cette réaction il faut un site de coordination vacant sur le métal. Un atome d'hydrogène quitte le carbone pour former une liaison métal-hydrure. L'état d'oxydation du métal ne change pas. On distingue plusieurs cas suivant la position de l'hydrogène sur la chaîne carbonée.



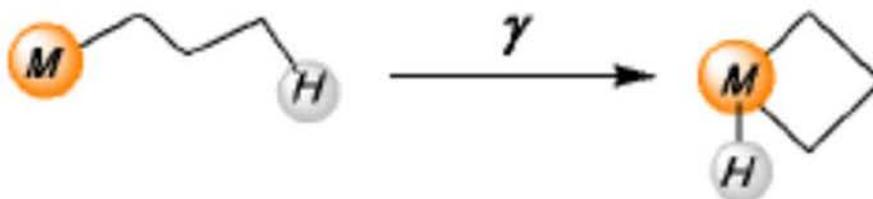
-La réaction d' α -élimination permet de produire des complexes de carbènes.



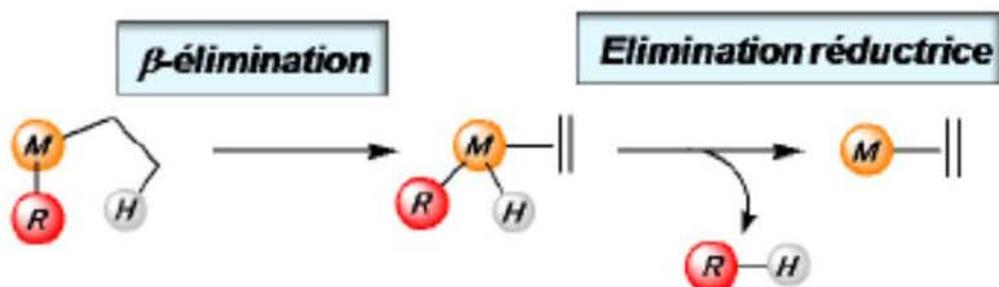
-La réaction d' β -élimination permet de produire des complexes d'oléfines.



- Les réactions de γ , δ -élimination permettent de produire des cycles.



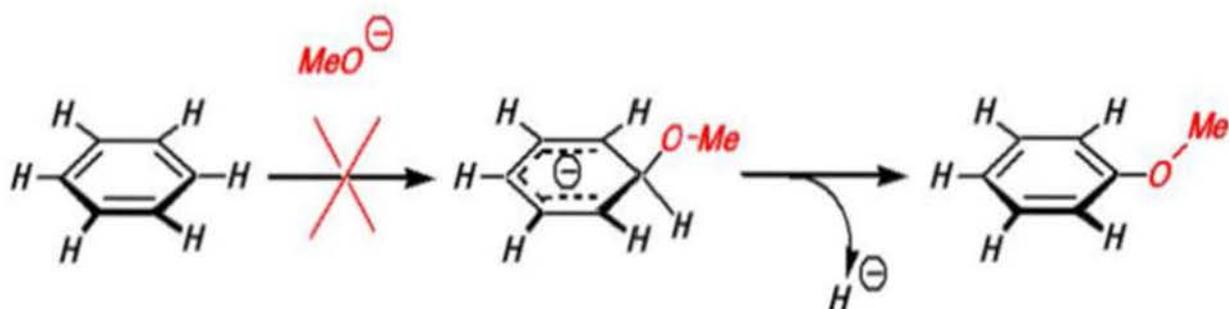
Dans la plupart des cas le complexe possède un autre ligand de type X qui peut s'éliminer avec l'atome de l'hydrogène qui est sur le métal par une réaction d'élimination réductrice.



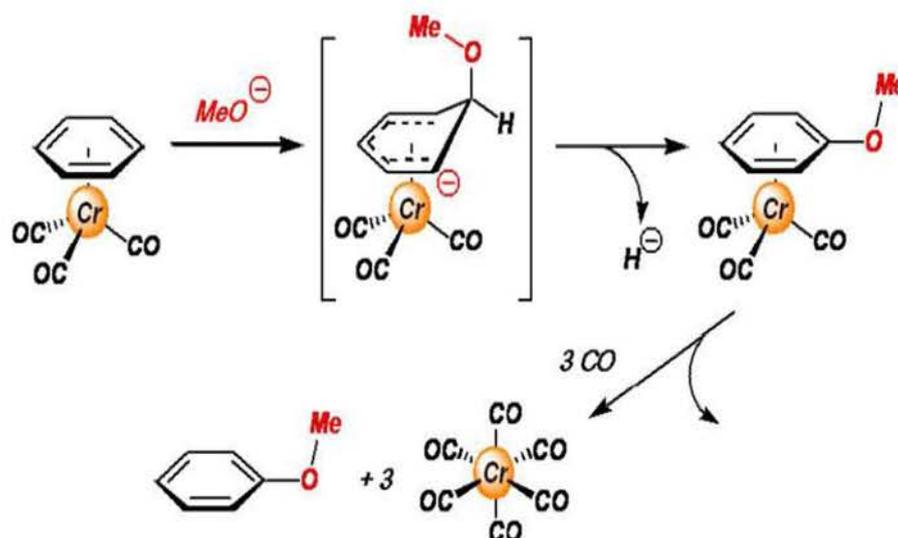
III.9. Réaction sur les ligands

Les ligands sont activés par la coordination au métal de transition. Dans la plupart des cas le fait de lier un ligand à un métal se traduit par un appauvrissement du ligand en électrons.

Exemple : Réaction de substitution nucléophile aromatique. Remplacer un atome d'hydrogène par un groupe nucléophile. Impossible à faire de façon classique. Le benzène est une molécule riche en électrons qui ne réagit pas avec les nucléophiles.



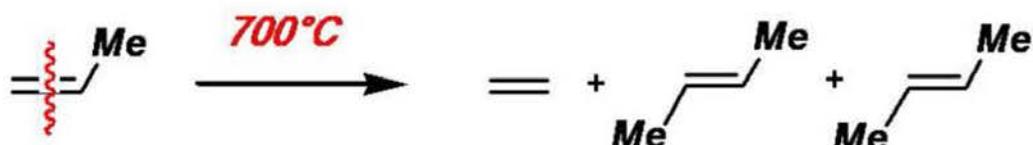
La réaction marche quand le noyau aromatique est coordonné sur un métal de transition. Le métal joue le rôle d'accepteur de densité électronique. Le cycle aromatique devient déficitaire en électrons et réagit avec les nucléophiles très facilement.



III.10. La métathèse des oléfines

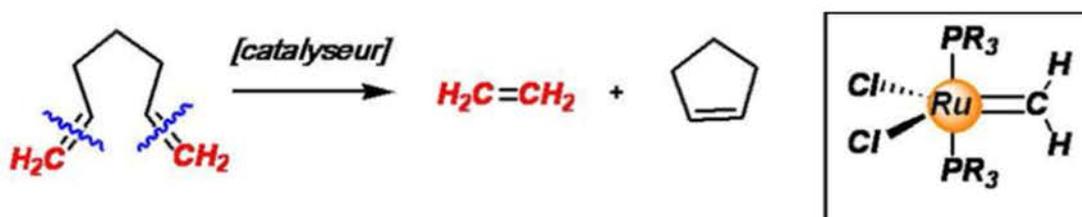
Une des applications les plus importantes des complexes de carbènes : La métathèse des oléfines : découverte récompensé par l'attribution du prix Nobel de Chimie en 2005 à Schrock, Grubbs et Chauvin.

Principe : redistribution des fragments d'une oléfine. Réaction initialement découverte en 1931 mais difficilement réalisable en raison des conditions expérimentales très dures.

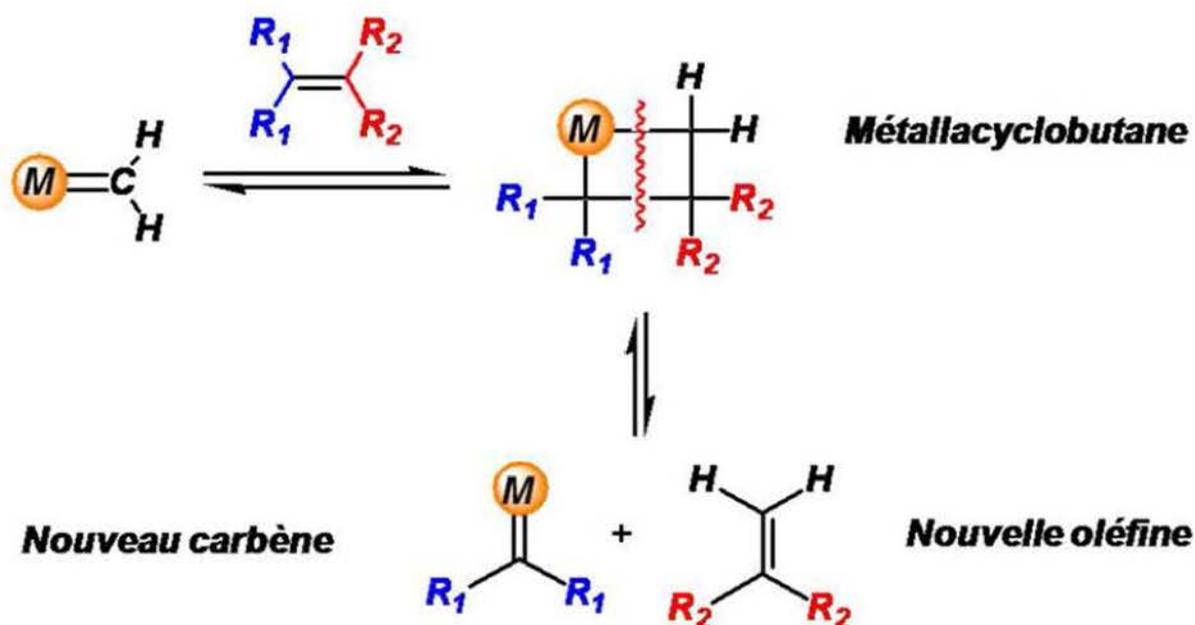


La réaction se déroule à dans des conditions douces avec un complexe de carbène comme catalyseur.

Exemple :

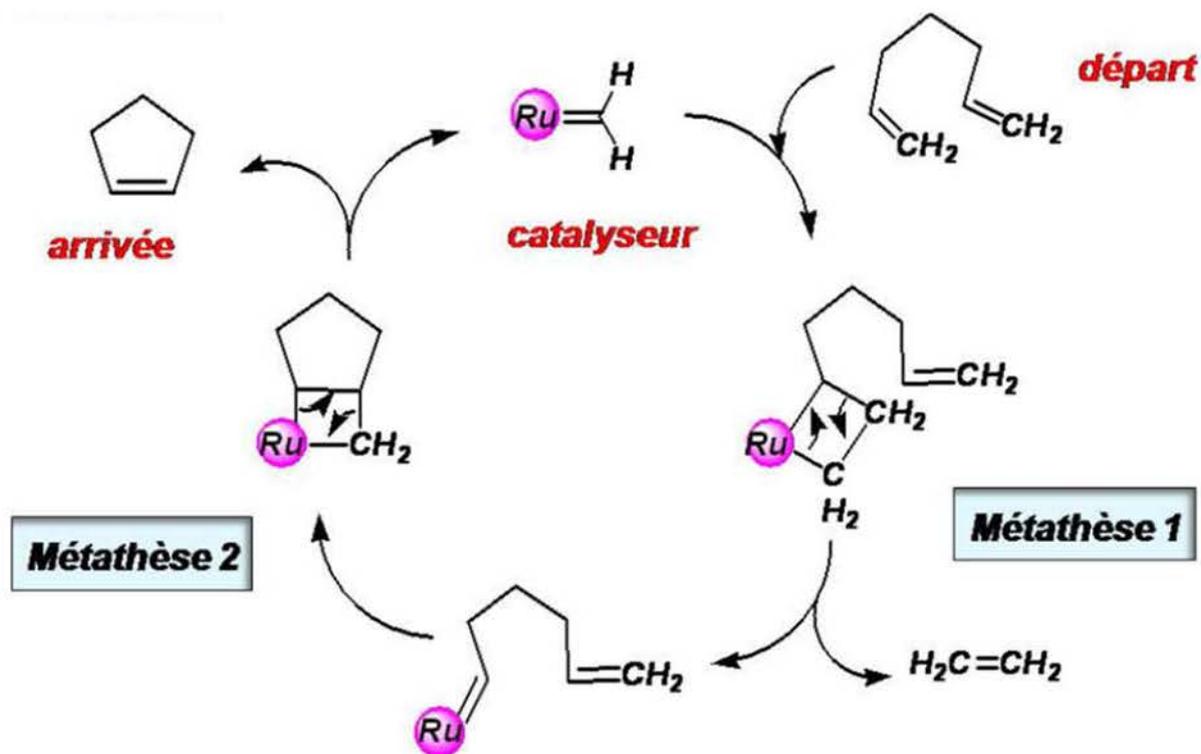


Les carbènes régissent avec les oléfines pour former des métallacycles à quatre chaînons qui sont en équilibre avec un nouveau carbène et une nouvelle oléfine.



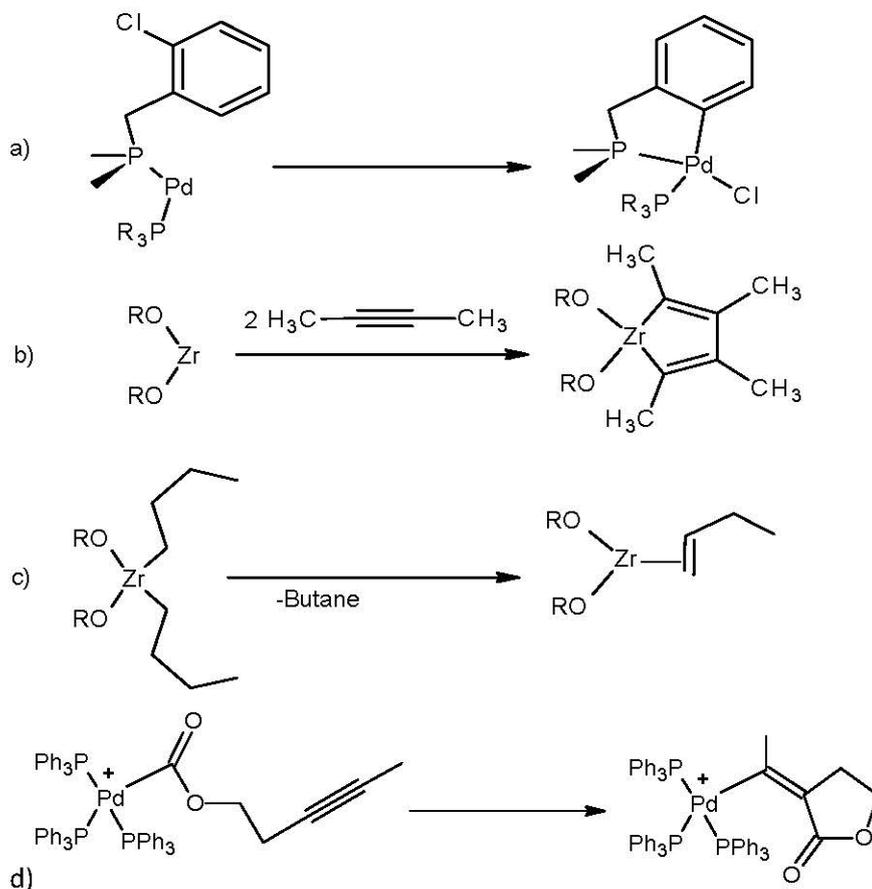
Réaction qui permet de coupler les oléfines.

Mécanisme :

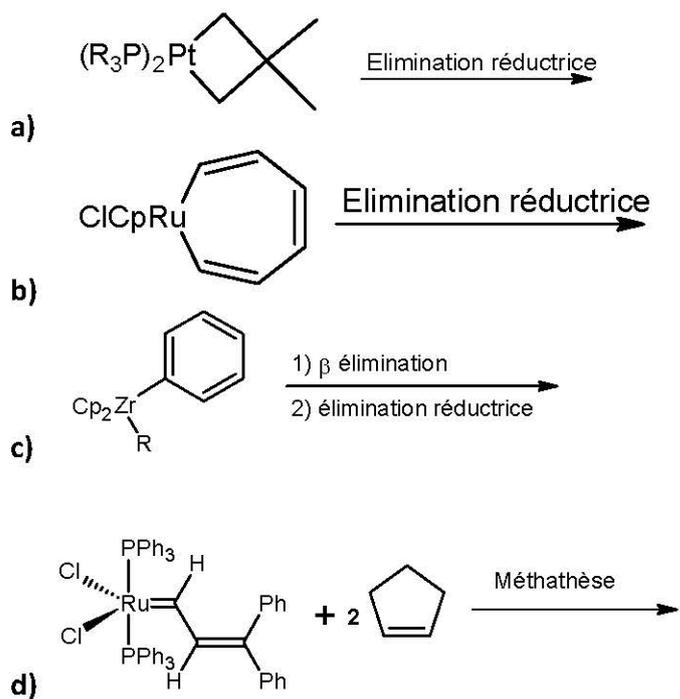


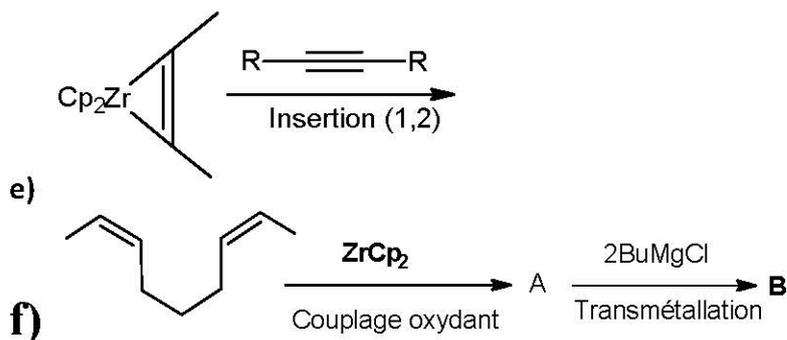
Exercices

Exercice 1 : Donner un nom aux transformations suivantes :

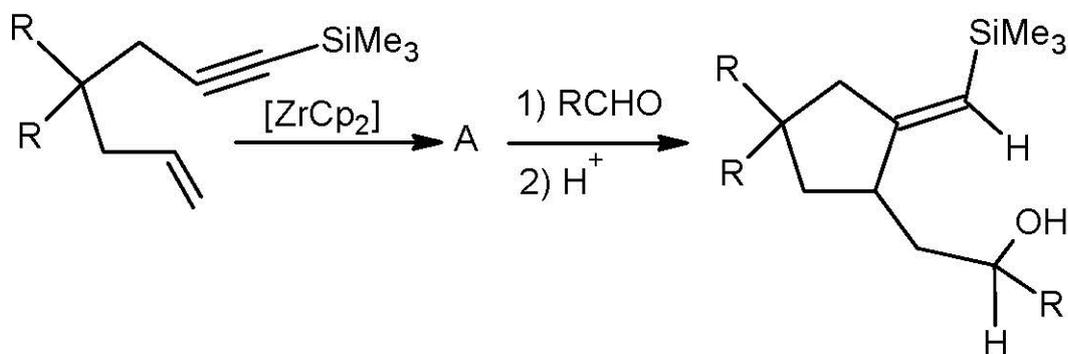


Exercice 2 : Complétez les réactions suivantes :

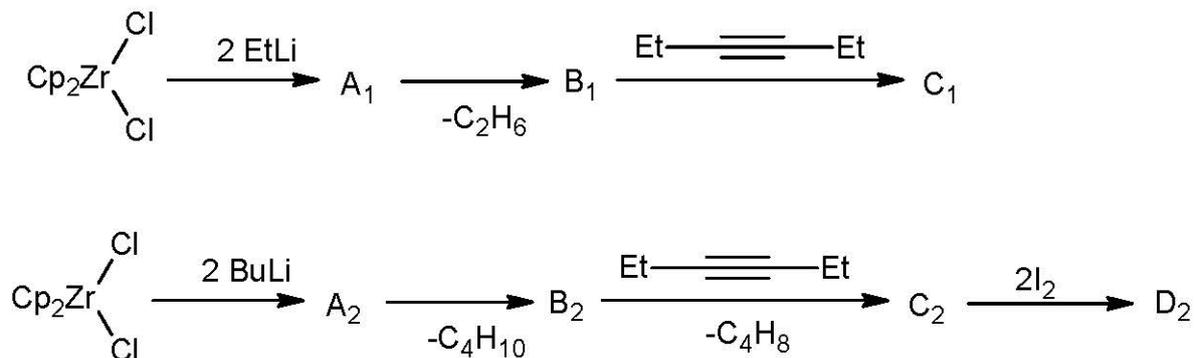




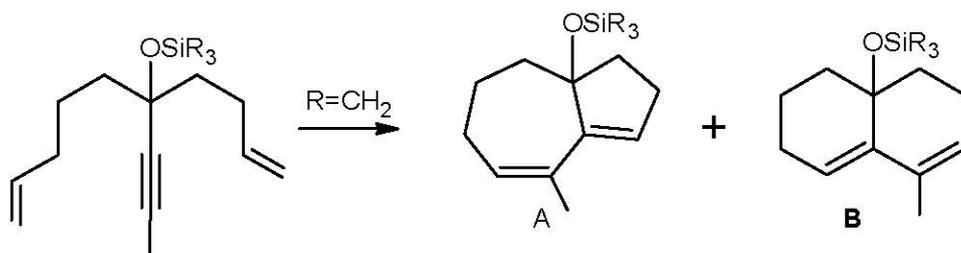
Exercice 3 : Proposer un mécanisme pour la transformation suivante : On précise qu'une liaison vinyl-Zr est moins réactive qu'une liaison alkyl-Zr. Donner un nom à chaque étape.



Exercice 4 : Donner la formule des produits formés.



Exercice 6 : Proposer un mécanisme pour la transformation suivante, on précise que le carbène utilisé est un carbène électrophile qui sera noté Ru=CH₂.



Chapitre IV : Familles de complexes organométalliques

IV.1. Complexe d'hydrures et complexes de dihydrogène

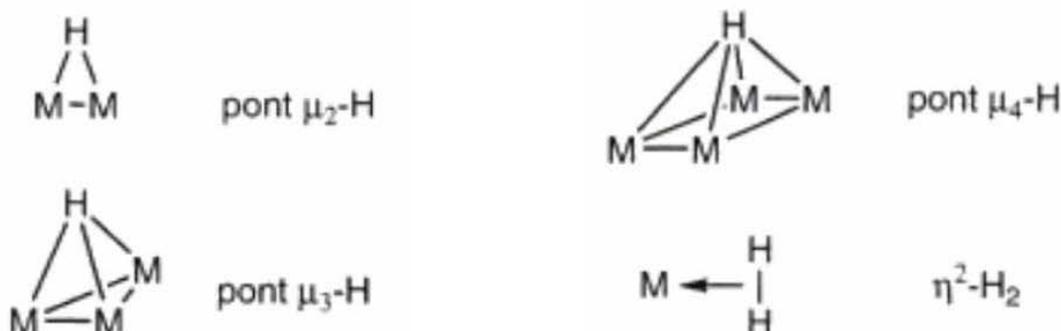
Les premiers composés comportant une liaison métal-hydrogène furent découverts au début des années trente par W.Hieber. Ce sont $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$ et $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$. Les hydrures jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus catalytiques (hydrogénation, hydroformylation des alcènes,...).

Mode de coordination de l'hydrogène

En général, l'hydrogène joue le rôle de coordinat terminal à 1 électron.



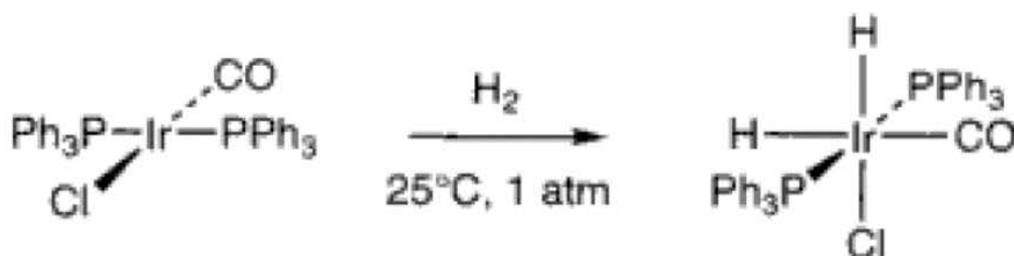
On rencontre également des hydrogènes pontants notamment dans des clusters. Ou les complexes de dihydrogènes.



IV.1. Synthèse des complexes d'hydrures

a. L'addition oxydante sur un complexe insaturé

C'est la méthode la plus simple à préparer un complexe d'hydrure.



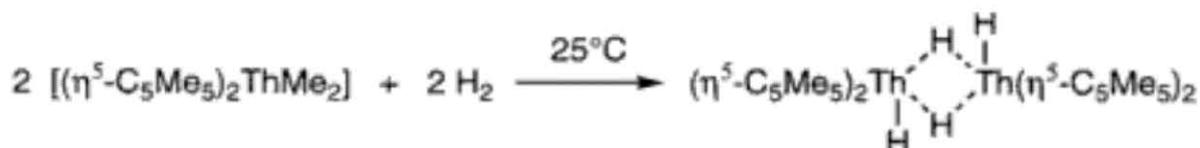
La géométrie cis du dihydruire suggère le passage par un intermédiaire $\eta^2\text{-H}_2$.

b. Hydrogélolyse d'une liaison métal-alkyle ou métal-métal

L'exemple suivant a une importance industrielle.

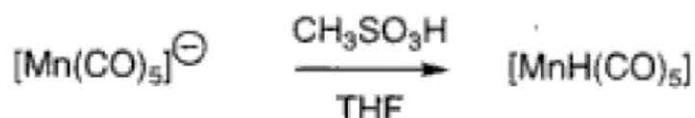


Une hydrogénolyse de liaisons thorium-méthyle a été employée pour préparer un hydrure dinucléaire avec des ponts Th-H-Th.



c. La source d'hydrogène peut être un hydracide H-X

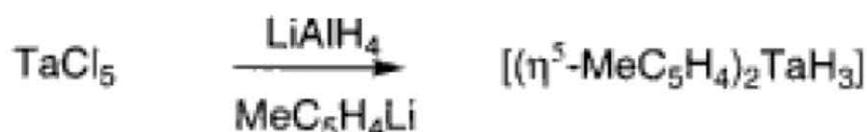
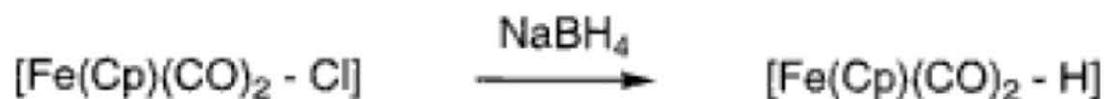
On peut l'utiliser soit pour réaliser une addition oxydante, soit pour protoner un complexe jouant le rôle de base de Lewis.



d. Réduction des complexes par des hydrures

Cette méthode consiste à réduire un complexe par une source d'hydrure comme le LiAlH_4 , le $\text{Na} [\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$, ou le NaBH_4 .

Exemples :

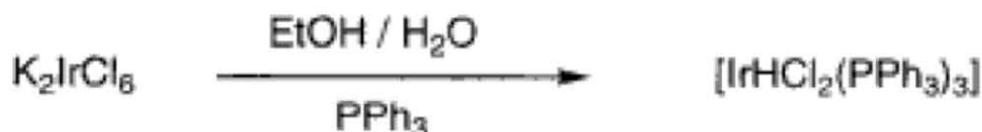




e. Hydrures engendrés par décomposition des coordinats

De nombreux coordinats peuvent engendrer un hydrure par décomposition, notamment les alkoxydes, les formiates, les hydrocarbonyles, les alkyles possédant des hydrogènes en β .

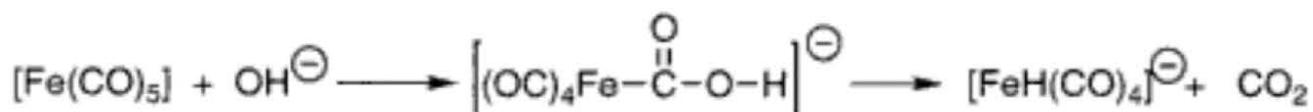
Exemple 1 :



Mécanisme :



Exemple 2 :



Exemple 3 :



IV.1.1. Détection des hydrures métalliques

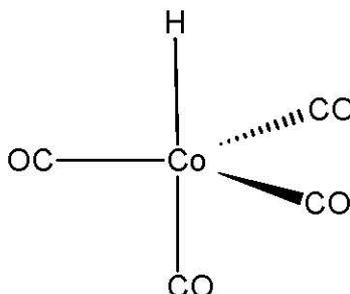
En infrarouge les vibrations M-H apparaissent entre 1500 et 2300 cm^{-1} pour les hydrures terminaux, mais il s'agit de bandes faibles.

Les distances M-H sont mesurées par la diffraction des neutrons qui détecte les noyaux et non les densités électroniques.

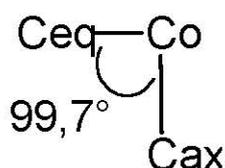
La RMN du proton est la technique la plus importante pour détecter les hydrures. Les déplacements chimiques apparaissent dans l'intervalle [0, -40] ppm. Il faut noter qu'il n'y a aucune relation entre acidité et déplacement chimique.

Exemple :

La structure de l'hydrure de cobalt tétracarbonyle $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ est celle d'une bipyramide trigonale avec le H en position axiale ($\text{Co}-\text{H} = 1,56\text{\AA}$).



Les carbonyles équatoriaux sont légèrement déplacés en direction de l'hydrogène :



En RMN ^1H et hydruure se caractérise par une résonance à $-10,7\text{ppm}$. En IR une bande faible apparaisse à 1934cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Co-H. les carbonyles apparaissent à 2121 et 2043cm^{-1} .

IV.1.2. Propriétés des hydruures métalliques

La liaison M-H est de stabilité moyenne, son énergie de dissociation varie entre 37 et 65 kcal/mole pour la série Mn...Ni. Par exemple La liaison Co-H dans $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ est de force moyenne à 57 kcal/mole. En solution, elle est polarisée soit $\text{M}^{\delta+} \dots \text{H}^{\delta-}$, soit $\text{M}^{\delta-} \dots \text{H}^{\delta+}$. Les hydruures métalliques peuvent être acides, basiques ou neutres. Les valeurs des pKa de quelques hydruures sont présentées dans le tableau suivant.

Hydruure	Solvant	
	Eau	Acétonitrile
$\text{CrH}(\text{CO})_3(\text{Cp})$		13,3
$\text{MoH}(\text{CO})_3(\text{Cp})$		13,9
$\text{WH}(\text{CO})_3(\text{Cp})$		16,1
$\text{MnH}(\text{CO})_5$	7,1	15,1
$\text{ReH}(\text{CO})_5$		21,0
$\text{FeH}_2(\text{CO})_4$	4	11,4
$\text{RuH}_2(\text{CO})_4$		18,7
$\text{OsH}_2(\text{CO})_4$		20,8
$\text{FeH}(\text{CO})_2(\text{Cp})$		19,4
$\text{CoH}_2(\text{CO})_4$	Acide fort= H_2SO_4	8,4
$\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	6,96	15,4

A partir du tableau précédent on remarque qu'il y a une grande influence des coordinats sur l'acidité de l'hydrure, le remplacement de CO par PPh₃ augment le pK_a de 7 unités.

IV.1.3. Réactivité des hydrures métalliques

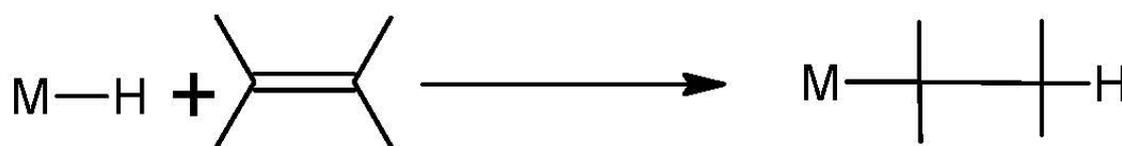
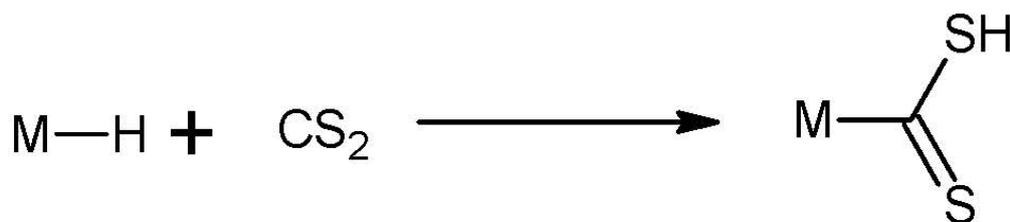
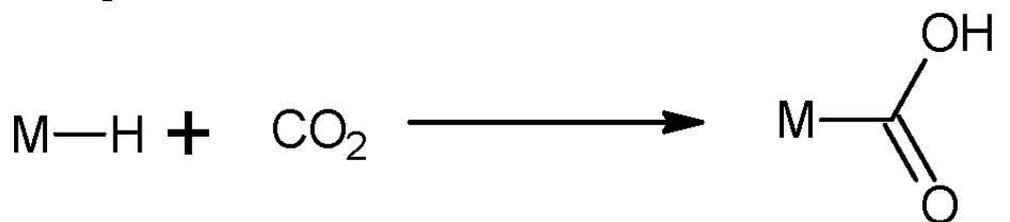
Les hydrures ont des propriétés réductrices

Exemple :



La plupart des réactions utiles des hydrures sont des réactions d'insertion

Exemples :



Avec CO, on obtient des complexes de formyle qui sont généralement instables et redonne l'hydrure.

IV.2. Complexes de dihydrogène

Les premiers complexes de dihydrogène identifiés ont été les complexes [M(CO)₃(PR₃)₂(H₂)] (M = Mo, W ; R = *i*-Pr, Cy). Les complexes [M(CO)₃(PR₃)₂(H₂)] ont été obtenus selon la séquence :



Le complexe [W(CO)₃(PCy₃)₂(η²-H₂)] a été totalement caractérisé :

- diffraction des RX à 173 K : H-H = 76 pm
- diffraction des neutrons : H-H = 84 pm
- RMN ^1H : singulet anormalement large ($\delta = -4,2$ ppm ; les couplages avec ^{183}W ou ^{31}P ne sont pas observés).

Le complexe $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\eta^2\text{-HD})]$ a été lui aussi caractérisé :

- RMN ^1H : triplet 1:1:1 ($J_{\text{HD}} = 33,5$ Hz $<$ $J_{\text{HD}(\text{g})} = 43,2$ Hz).
- IR : $\nu(\text{H-D}) = 2360$ cm^{-1} .

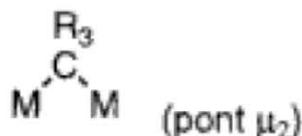
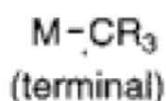
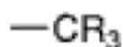
Nature de liaison de H_2 dans le complexe

Le transfert de l'orbitale $\text{H}_2(\sigma)$ vers l'orbitale $d\sigma$ affaiblit la liaison H-H, mais ne la rompt pas. Par contre, la rétrodonation de l'orbitale $d\sigma$ du métal vers l'orbitale $\text{H}_2(\sigma^*)$ tend à rompre la liaison H-H. La présence de ligands attracteurs d'électrons et/ou la présence d'une charge positive réduisent l'importance de la rétrodonation et favorisent la coordination de la molécule d'hydrogène. Plus le groupe L_nM est basique, plus la rupture de la liaison H-H est facile.

IV.3. Liaison σ métal-carbone

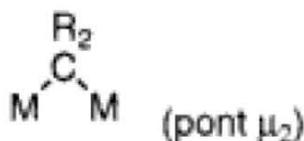
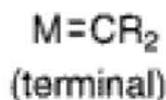
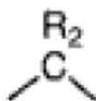
a-Les coordinats carbonés

- Alkyles:



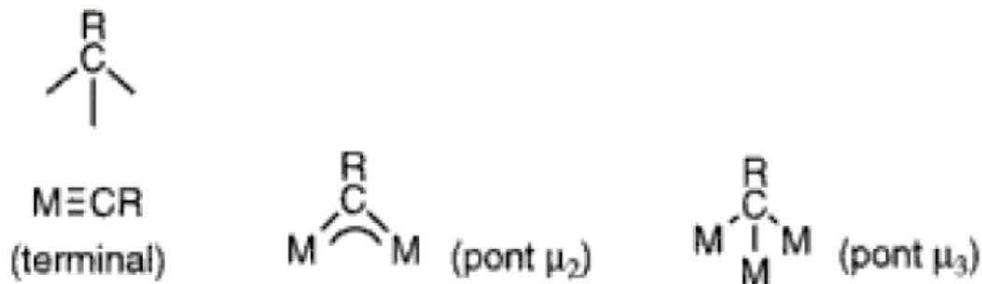
Le mode en pont met en jeu une liaison à 3 centres, il se rencontre fréquemment avec le scandium, l'yttrium, les lanthanides et le cuivre.

- Alkylidènes :



Le mode terminal implique au moins formellement l'existence d'une double liaison métal-carbone.

- Alkyldynes :

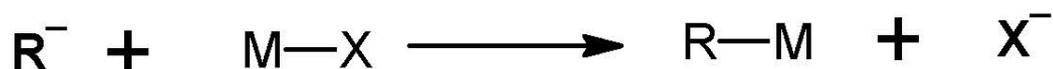


Le mode terminal implique l'existence d'une triple liaison dans le mode μ_2 , une paire électronique est délocalisée entre les 3 centres, le mode μ_3 permet la construction des clusters.

IV.3.1. Synthèse de la liaison σ métal-carbone

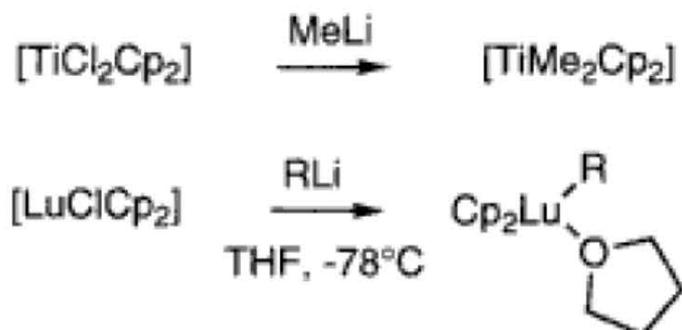
a) Attaque d'un nucléophile sur un halogénure métallique

C'est la méthode simple la plus classique de synthèse de la liaison M-C

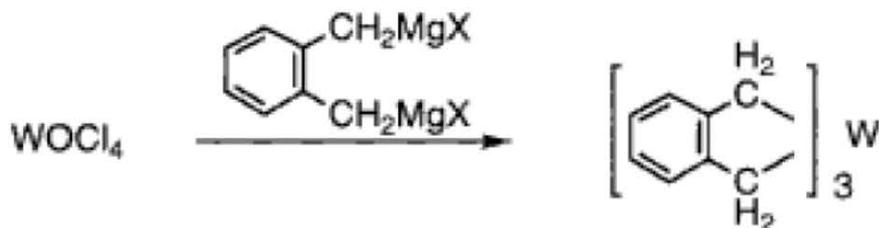


La source de R- peut être un magnésien, un lithien, un mercurique, un zincique, un aluminique.

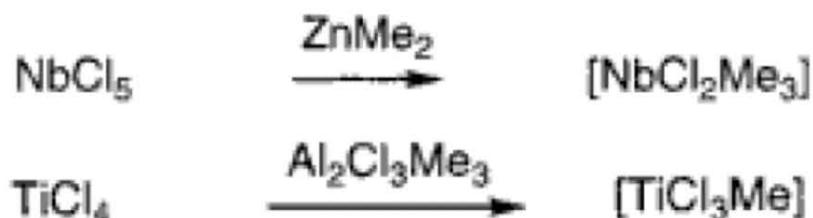
Exemple :



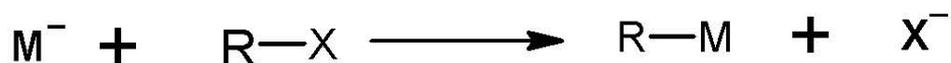
Les organolanthanides à liaisons M-C sont de découverte récente. En générale, l'alkyle est en pont entre deux centres métalliques.



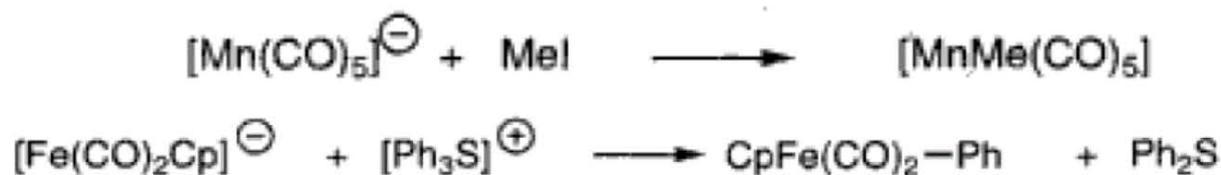
L'utilisation d'un mercurique de nucléophilie réduite permet d'éviter l'attaque parasite des carbonyles. De même, la nucléophilie réduite des zinciques et des aluminiques (par opposition aux sodiques, lithiens et magnésien) permet leur utilisation dans des réactions de substitutions partielles.



b) Attaque d'un halogénure organique par un nucléophile métallique

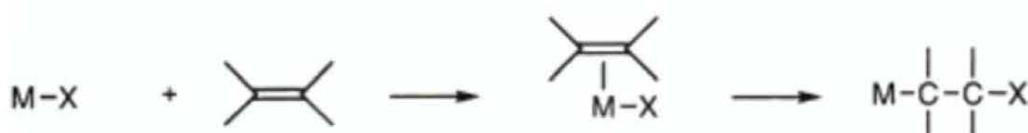


Exemples :



Les anions organométalliques étant souvent de synthèse délicate, cette méthode est moins générale que la précédente.

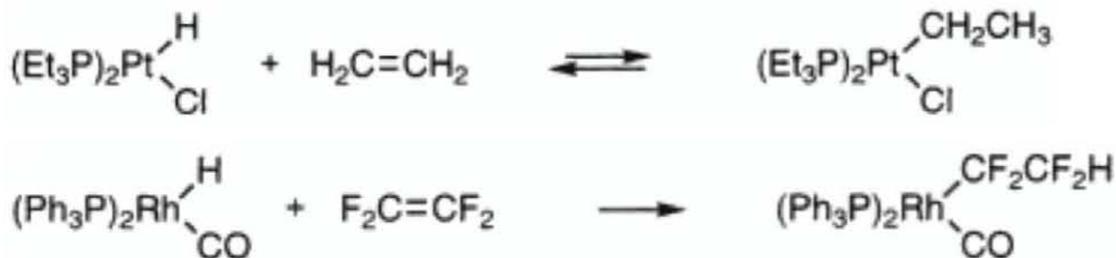
c) Insertion d'un composé insaturé carboné dans une liaison M-X



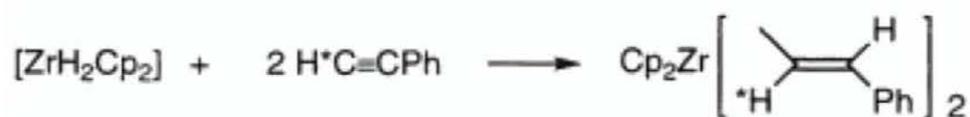
X=H, Alkyle...

L'insertion de l'oléfine dans M-X est le plus souvent réversible (réaction inverse de la décomposition des liaisons métal-alkyle par β -élimination).

Exemples :



Il est possible d'insérer d'autres molécules carbonées insaturées telles que les acétyléniques et les carbènes :



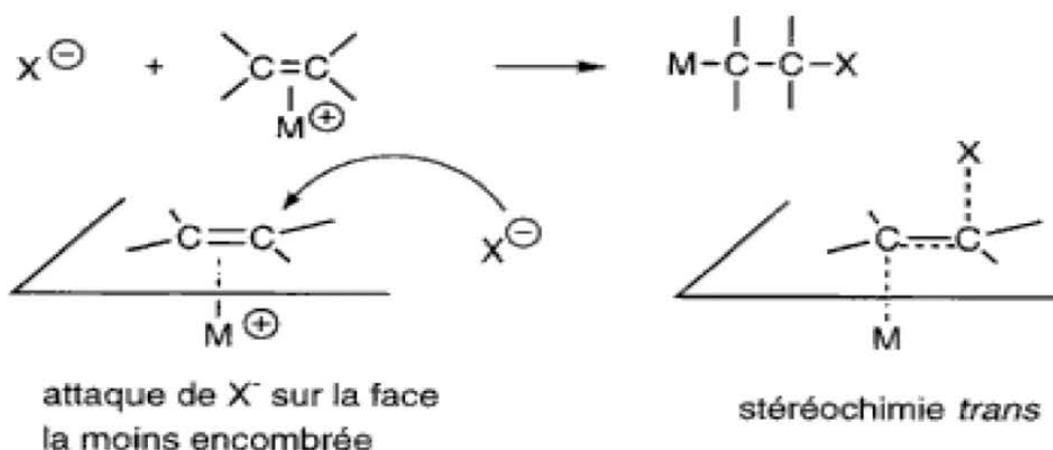
On remarquera la stéréochimie cis de l'addition de Zr-H sur l'alcène.

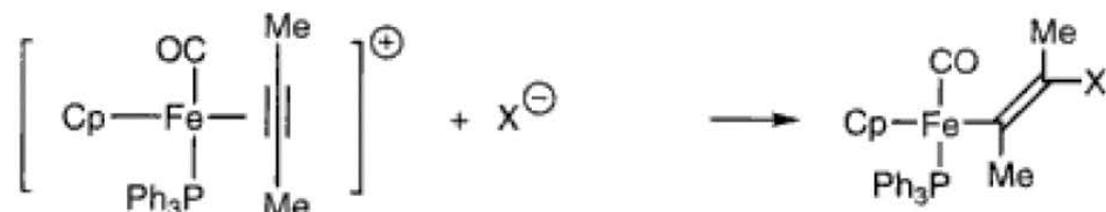
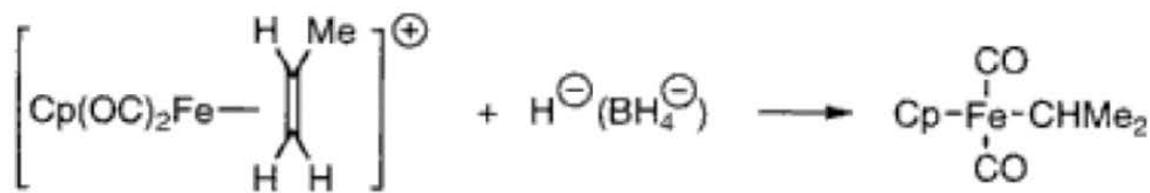
d) Attaque nucléophile sur un ligand carboné π -complexé

Le processus intermoléculaire dont il est question est similaire au processus d'insertion précédent, cependant, la stéréochimie des deux processus est opposée. L'attaque du nucléophile se fera par la face opposée au métal pour des raisons stériques et l'addition sera trans.

Mécanisme :

Attaque nucléophile

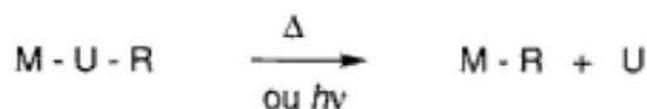


Exemples :

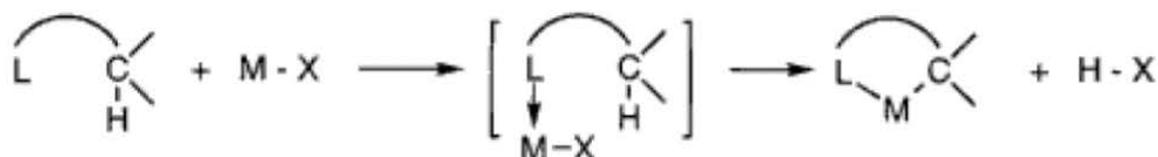
X=RO, RS, R, H, CN...

e) Création des liaisons M-C par réactions d'élimination

Le schéma de la réaction d'élimination est le suivant.

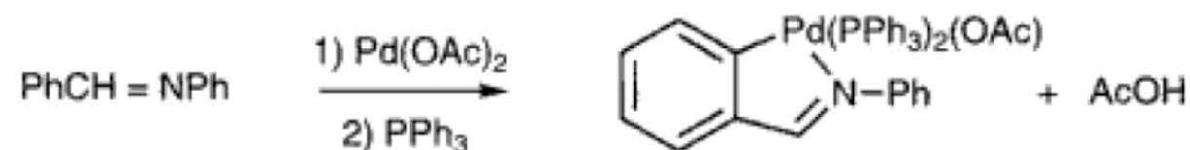
**Exemples :****f) Réactions de cycloméallation**

Les réactions de cycloméallation constituent un cas particulier des réactions d'éliminations. Le schéma général est le suivant.



Ce type de réactions se produit lorsque, au voisinage d'un centre donneur à 2 électrons (N, P, S, O, etc.) existe une liaison activée (polarisée $C^{\delta-}-H^{\delta+}$). La formation d'un hétérocycle à 5 chaînons est favorable. Le phénomène d'orthoméallation se rencontre fréquemment en série aromatique.

Exemples :

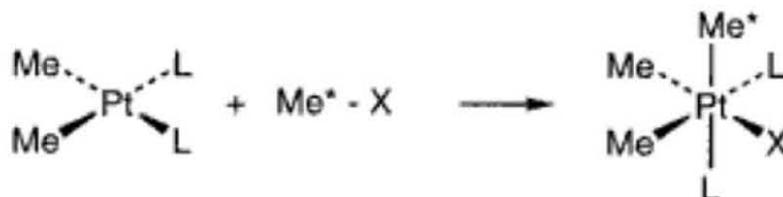


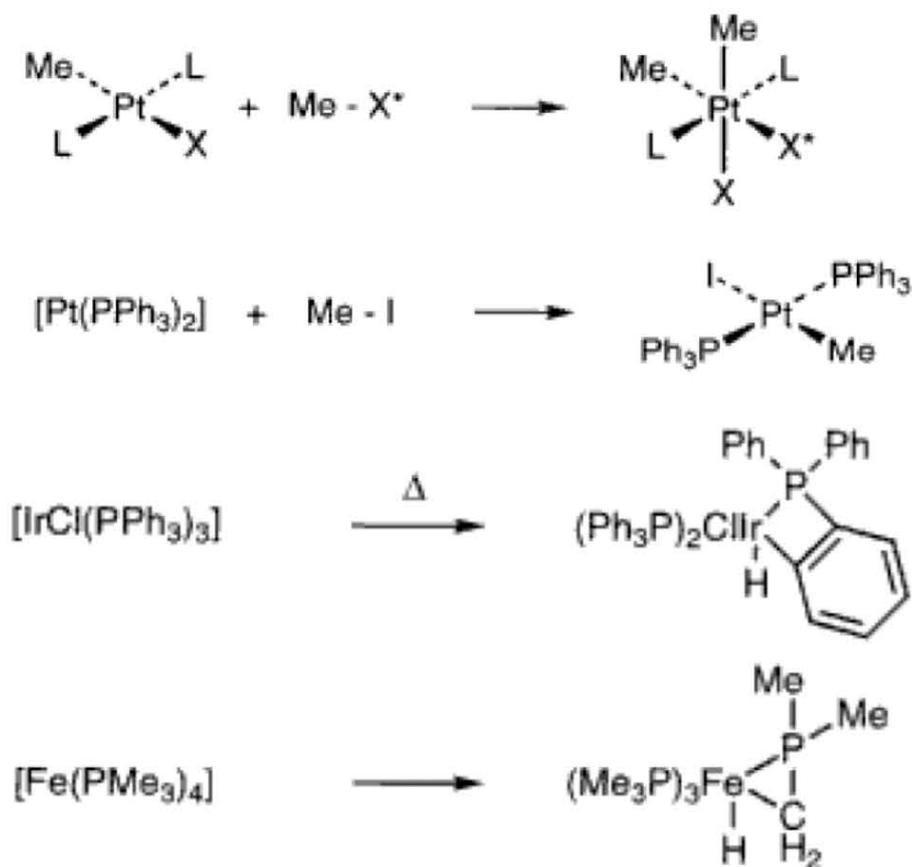
g) Addition oxydante

Cette addition donne initialement le produit de stéréochimie cis quand elle est concertée.



Exemples :





IV.3.2. Détection de la liaison σ métal-carbone

Si les complexes étudiés sont diamagnétiques, la RMN du ^{13}C permet d'observer de couplages caractéristiques $^1\text{J}(\text{C}-\text{M})$ lorsque le noyau métallique possède un spin. C'est le cas en particulier pour les métaux suivants :

Spin	Abondance naturelle %
^{103}Rh	100
^{183}W	1,4
^{187}Os	1,6
^{195}Pt	34
^{199}Hg	17

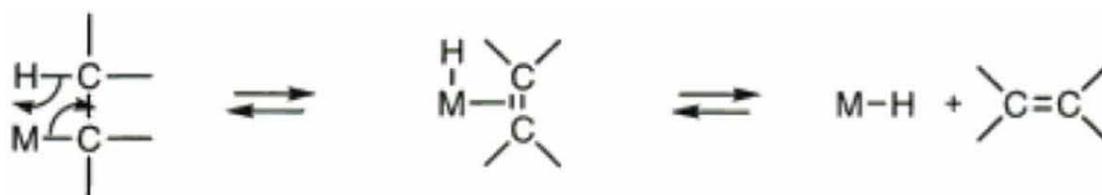
De même façon avec cette série de métaux, on peut détecter les couplages $^2\text{J}(\text{H}-\text{C}-\text{M})$ en RMN du proton. Les rayons X représentent la solution la plus définitive de ce problème de caractérisation.

IV.3.3. Propriétés de la liaison σ M-C

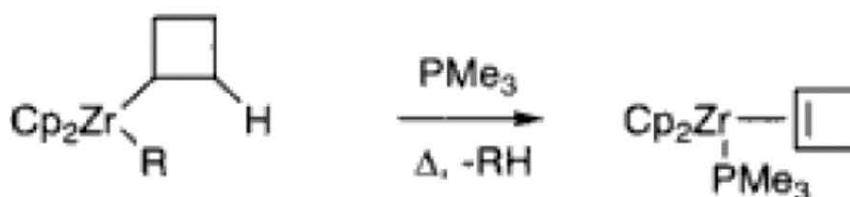
La liaison métal-carbone est de force modérée comprise entre 30 et 65 kcal/mole. Les énergies de dissociation de quelques complexes est donnée dans le tableau suivant.

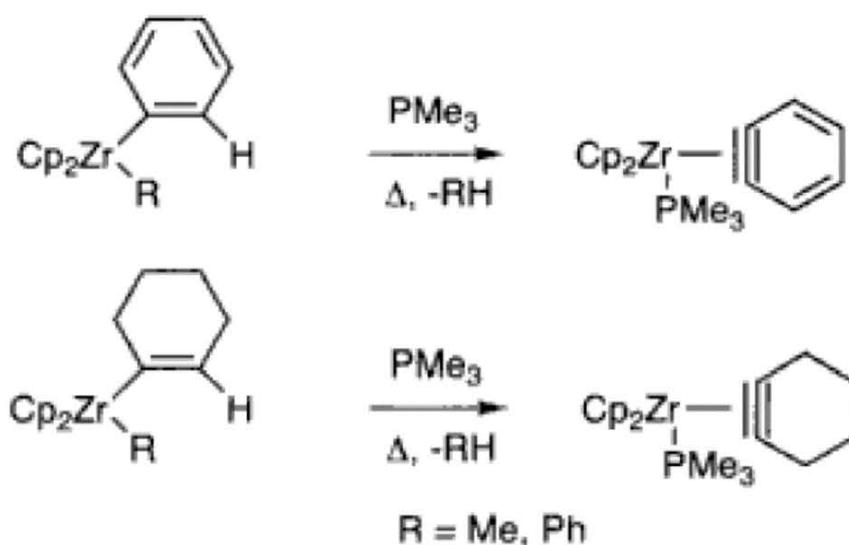
Complexe	Liaison	Energie de dissociation (kcal/mole)
PhCH ₂ -Mn(CO) ₅	Mn-CH ₂	29
CH ₃ -Mn(CO) ₅	Mn-CH ₃	44
CF ₃ -Mn(CO) ₅	Mn-CF ₃	49
Ph-Mn(CO) ₅	Mn-Ph	49
H-Mn(CO) ₅	Mn-H	59

On observe que les liaisons σ métal-carbone plus fragiles que les liaisons métal-hydrogène. En fait, l'instabilité apparente de la liaison M-C est pour l'essentiel, d'origine cinétique. Son mode principale de décomposition est la β -élimination d'hydrogène qui conduit à un complexe d'hydrure.



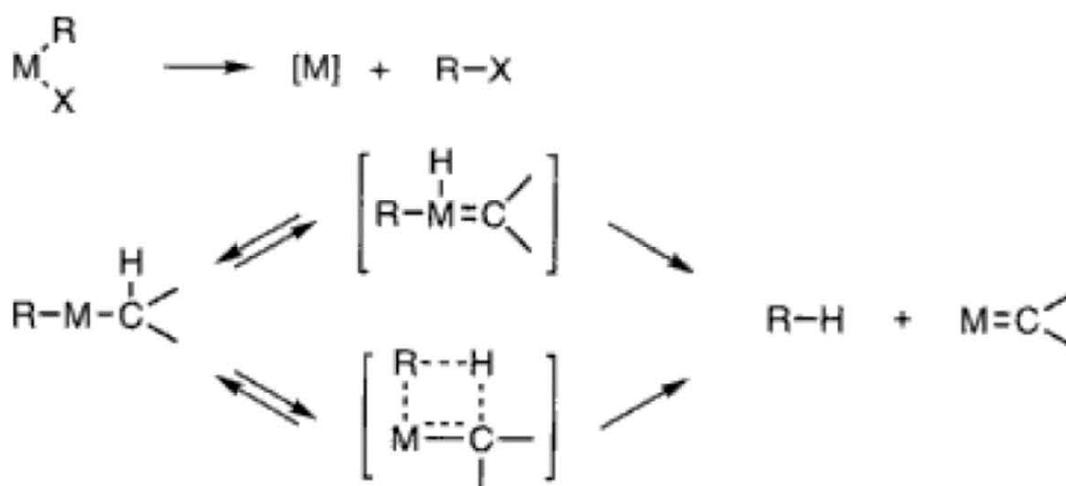
La liaison M-H étant, en général, un peu plus stable que la liaison M-C, la β -élimination est favorisée. Le ligand insaturé formé reste dans la sphère de coordination et l'hydrure subit une élimination réductrice.





Les deux cas des coordinats formés (benzyne, cyclohexyne) sont instables à l'état libre. On a là une belle illustration du pouvoir stabilisant des métaux de transition. La β -élimination fait intervenir le CH sp^2 plutôt que le CH sp^3 également disponible. Le complexe d'allène qui résulterait de la deuxième voie est probablement moins stable que le complexe d'alcyne effectivement formé.

Quand la β -élimination d'hydrogène est interdite, au moins deux autres chemins réactionnels permettent de rompre les liaisons M-C, comme, l'élimination réductrice de radicaux alkyles ou aryles et l' α -élimination d'hydrogène :



Exemples d'élimination réductrice :





En général, la compétition entre α et β -éliminations favorise de la β -élimination. Mais ce n'est pas toujours le cas.

En dehors des réactions conduisant à la rupture de la liaison M-C, l'autre classe de transformations de cette liaison est constituée par les réactions d'insertion :

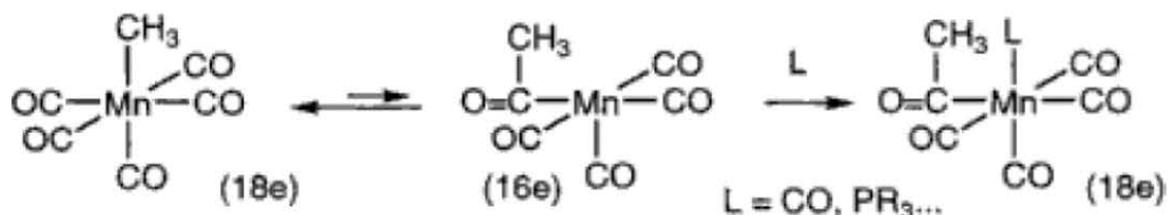


La réaction la plus importante est l'insertion de CO qui conduit à un acyl-métal :



Cette réaction joue un rôle important dans la catalyse des réactions de carbonylation et d'hydroformylation.

Exemple :

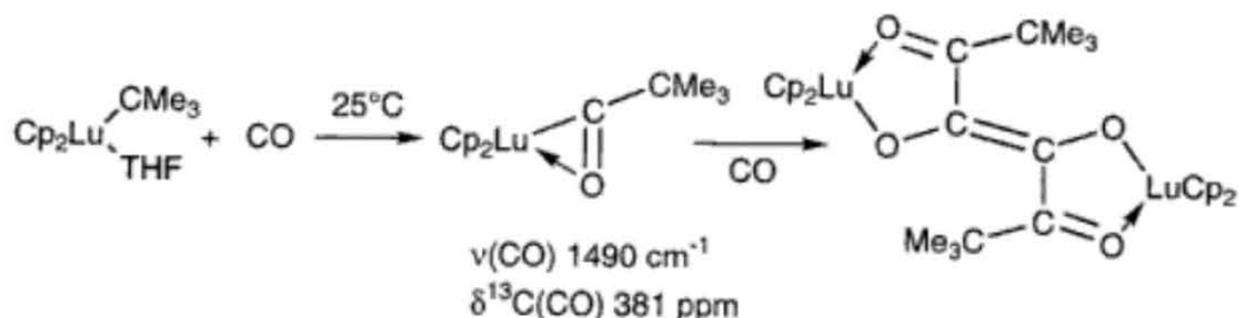


Avec les métaux très oxophiles de la gauche du tableau périodique, la carbonylation ne conduit, en général, pas à un η^1 -acyle mais à un η^2 -acyle avec coordination métal-oxygène :

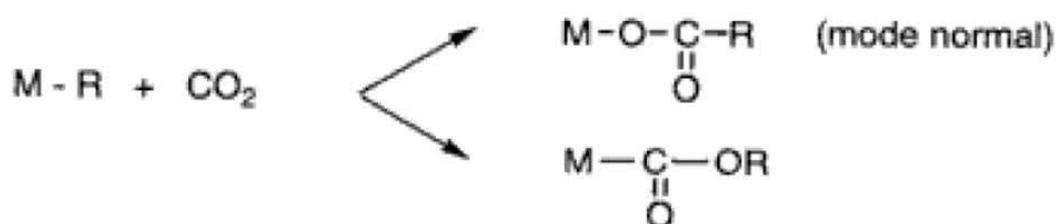


En infrarouge Les η^2 -acyles se distinguent des η^1 -acyles par un déplacement à basses fréquences de la vibration de CO et par un déplacement à champs très

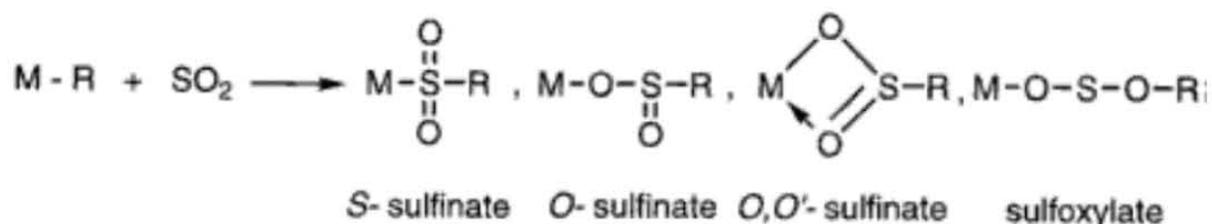
faibles du signal du CO en RMN ^{13}C . Avec les lanthanides, des réactions d'insertions en cascades ont été observées.



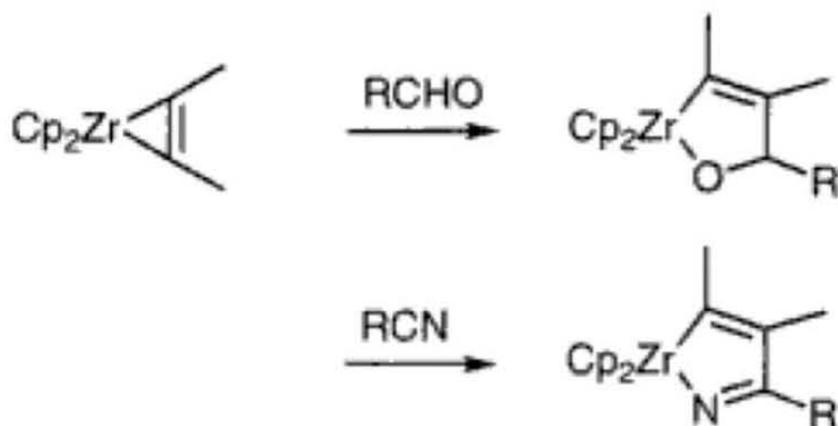
L'insertion du gaz carbonique donne deux types de produits :

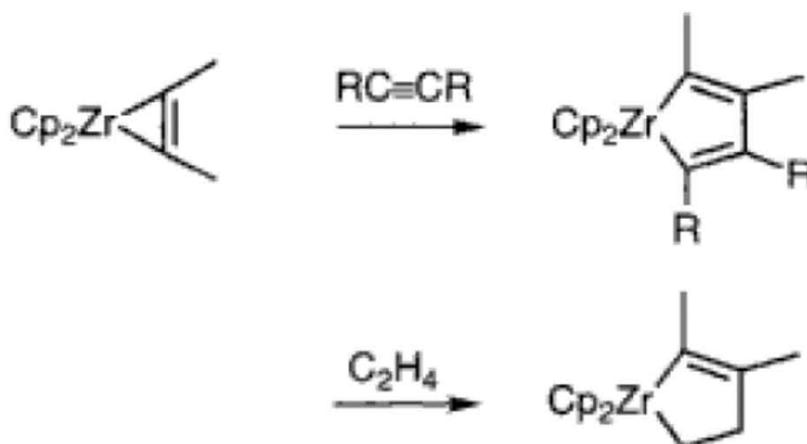


L'insertion de SO_2 est un processus plus complexe pouvant engendrer toute une série de produits :



Réactions d'insertion des cycles à 3 chaînons :

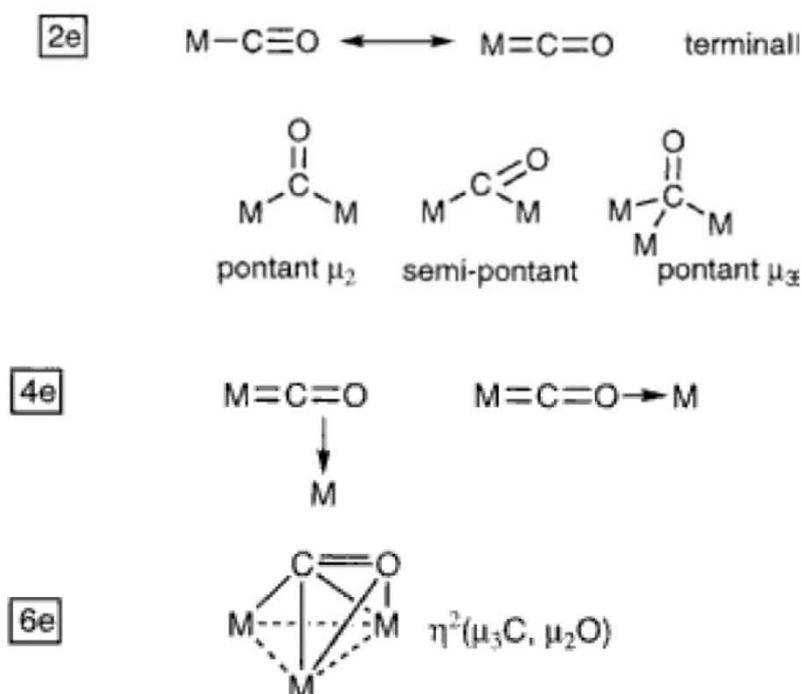




IV.4. Les métaux carbonyles

La découverte du nickel carbonyle par Langer et Mond (1888) fut l'effet du hasard et la compréhension du mode de liaison entre l'oxyde de carbone et le métal de transition a pris de nombreuses années. Il en est résulté que ce composé s'est présenté pendant longtemps comme une curiosité, d'autant plus que la simple application des principes énoncés par Werner ne suffisait pas à expliquer convenablement ses caractéristiques. Le second métal carbonyle connu, [Fe(CO)₅], fut découvert dès 1891. Les chimistes ont alors essayé de préparer les espèces analogues mettant en jeu d'autres métaux.

IV.4.1. Mode de coordination de CO

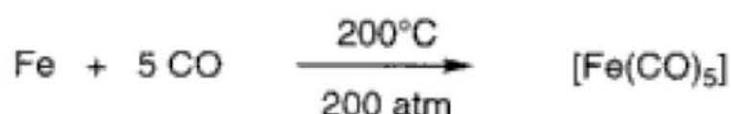


En général, le CO joue le rôle de ligand à 2 électrons. Ces hauts degrés de coordination se traduisent en IR par des fréquences de CO fortement abaissées, par exemple $\nu(\text{CO})=1330\text{cm}^{-1}$ pour le CO à 6 électrons contre $1850\text{-}2100\text{cm}^{-1}$ pour un CO normal à 2 électrons. L'affaiblissement de la liaison CO se traduit par son allongement.

IV.4.2. Synthèse des métaux carbonyles

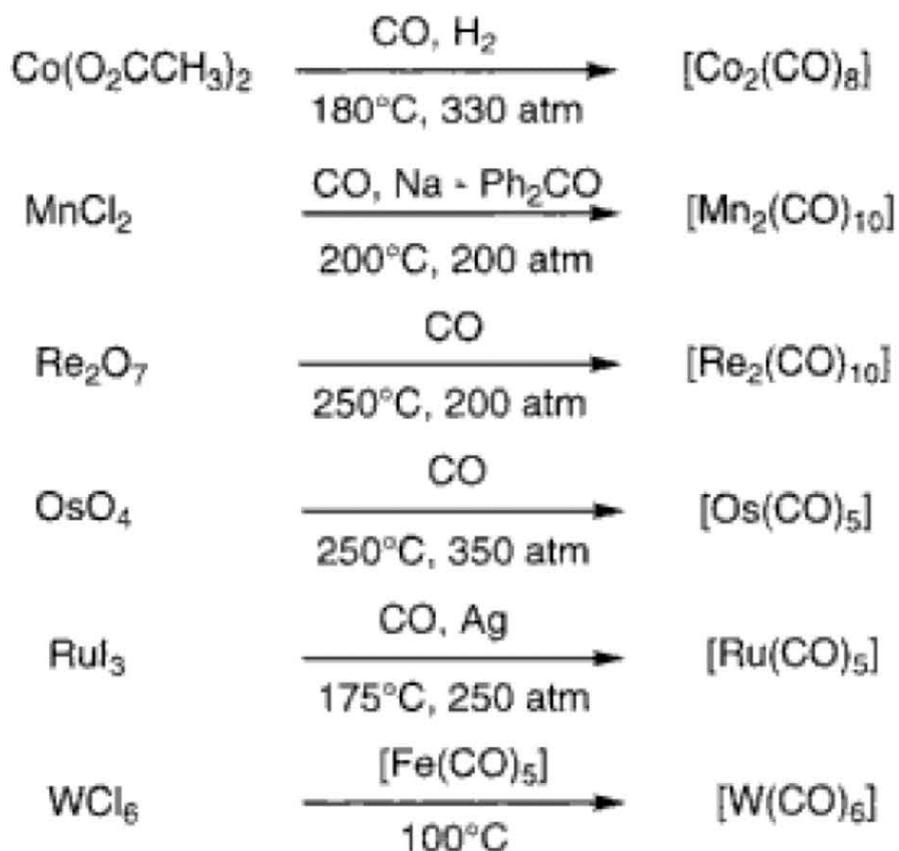
La synthèse la plus simple utilise la réaction directe de CO sur un métal

Exemple :



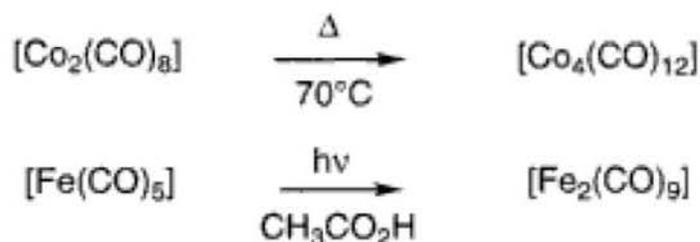
Cependant, la méthode la plus employée reste la carbonylation réductrice. Le CO peut jouer lui-même le rôle de réducteur.

Exemples :

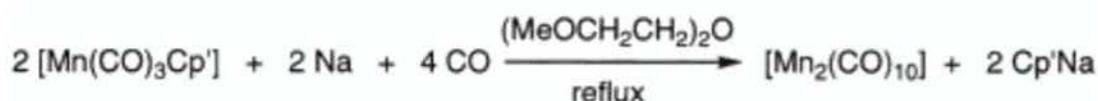


Ces réactions sont irréalisables dans la plupart des laboratoires universitaires pour des raisons de sécurité. La méthode la plus classique pour obtenir des métaux carbonyles de haute nucléarité consiste à décomposer un composé de faible nucléarité par thermolyse ou photolyse.

Exemples :



Dans quelques rares cas, il est possible de préparer un métal carbonyle par déplacement d'un autre ligand.



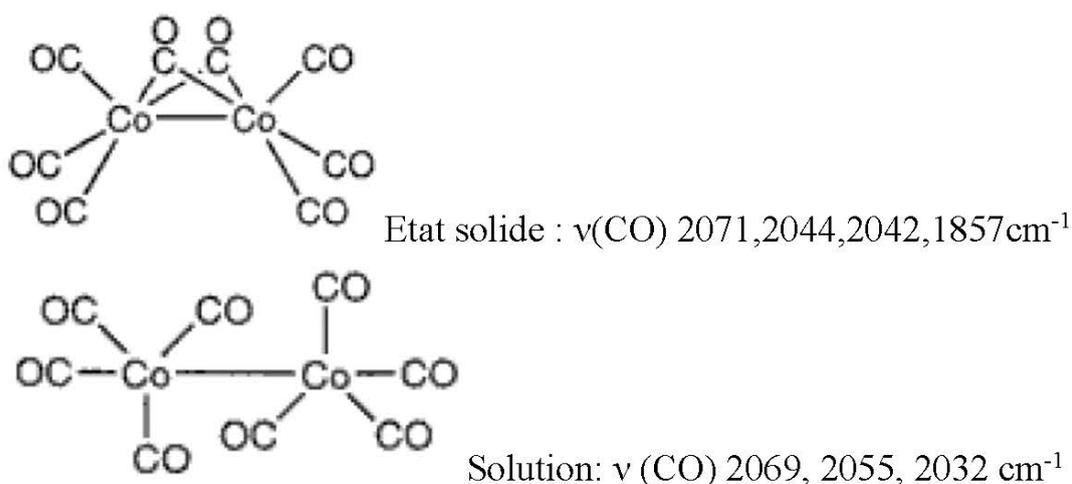
IV.4.3. Détection et propriétés des métaux carbonyles

En général, en IR pour les complexes neutres, les CO terminaux donnent des bandes d'absorption dans la gamme 1900-2100cm⁻¹ et les CO en pont dans la gamme 1700-1850cm⁻¹. A noter que la charge du complexe joue un grand rôle sur la fréquence d'élongation de CO.

Une analyse théorique des spectres IR des métaux carbonyles à symétries élevées permet de calculer les constantes de force des liaisons métal-carbone et carbone-oxygène. Quelques résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Carbonyle	k _{CO} (mdyne Å ⁻¹)	k _{MC} (mdyne Å ⁻¹)
[Cr(CO) ₆]	17,2	2,08
[Mo(CO) ₆]	17,3	1,96
[W(CO) ₆]	17,2	2,36
[Ni(CO) ₄]	17,9	2,02
CO	19,8	

La deuxième technique de détection des métaux carbonyles utilisée est la RMN ^{13}C . La résonance des carbonyles apparaît en général dans la plage 190-230ppm (référence Me_4Si). Les phénomènes de permutation entre CO rendent apparemment équivalents des carbonyles qui ne le sont pas. La RMN est peu sûre quand il s'agit d'établir les symétries locales. Il faut noter que la structure des métaux carbonyles change souvent avec la température ou l'état physique, par exemple $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ possède 2 CO en pont à l'état solide et n'en possède plus en solution.

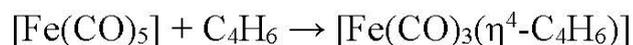
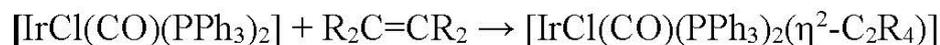


IV.5. Complexes π : métal-alcène et métal-alcyne

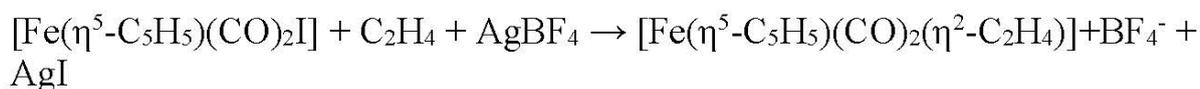
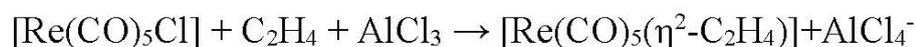
IV.5.1. Complexes métal-alcène

a. Synthèse

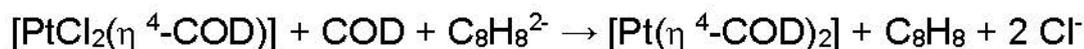
- **Addition**



- **Substitution**

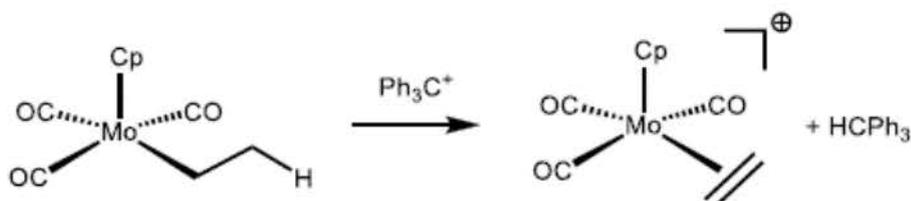


- Action d'un alcène sur un sel métallique en présence d'un réducteur



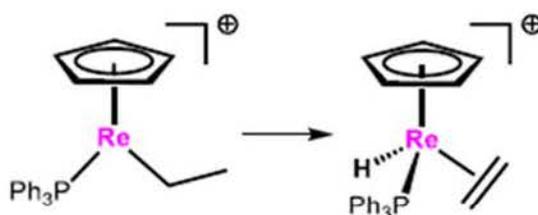
($\text{C}_8\text{H}_{12} = \text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiène}$, $\text{C}_8\text{H}_8 = \text{COT} = \text{cyclooctatétrène}$)

- Attaque électrophile en β sur un complexe d'alkyle

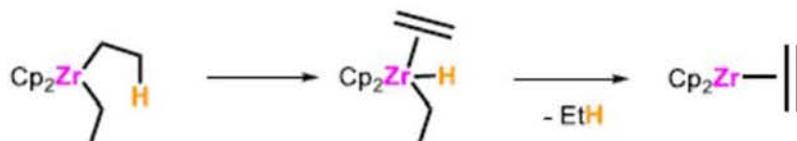


- Reaction de β -élimination

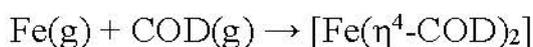
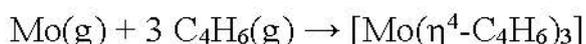
Exemple 1:



Exemple 2:



- Co-condensation de vapeurs métalliques et de ligands gazeux



b. Interaction métal-alcène

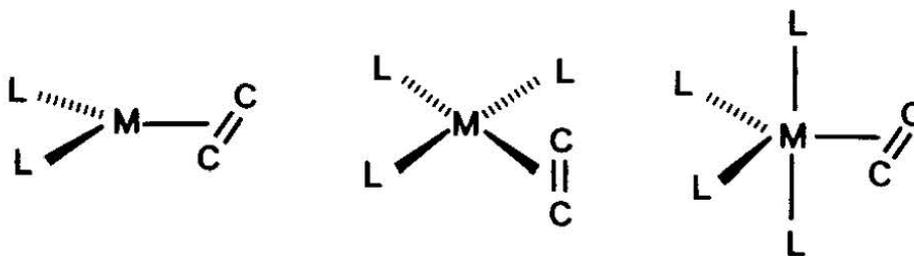
Dans la majorité des cas, une oléfine est considérée comme un ligand de type L (forme métalalcène). Cependant, lorsque le métal est dans un très bas degré d'oxydation, avec des ligands donneurs, et en particulier s'il appartient à la

troisième série, la rétrodonation est très importante et l'oléfine est alors considérée comme un ligand de type X_2 (forme métallacyclopropane).



La rétrodonation abaisse l'ordre de la liaison C=C coordonnée (la liaison est de 1,37 Å dans $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)] \cdot H_2O$ et de 1,43 Å dans $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$) et la fréquence de vibration (1623 cm^{-1} dans C_2H_4 libre, 1516 cm^{-1} dans $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)] \cdot H_2O$).

La rétrodonation gêne la rotation de l'oléfine autour de la liaison métal-oléfine ; la barrière de rotation varie de 48 à 105 kJ mol^{-1} . La conformation la plus stable dépend de la coordinence du métal et du nombre d'électrons de valence.



NEV :

16

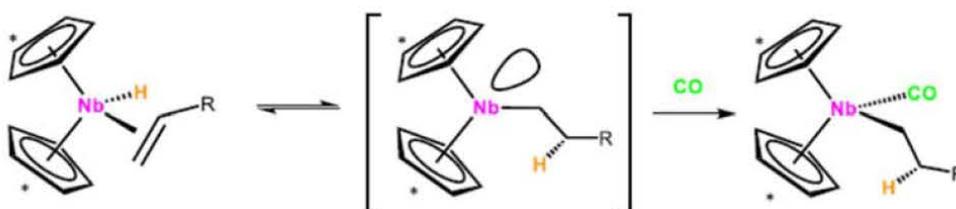
16

18

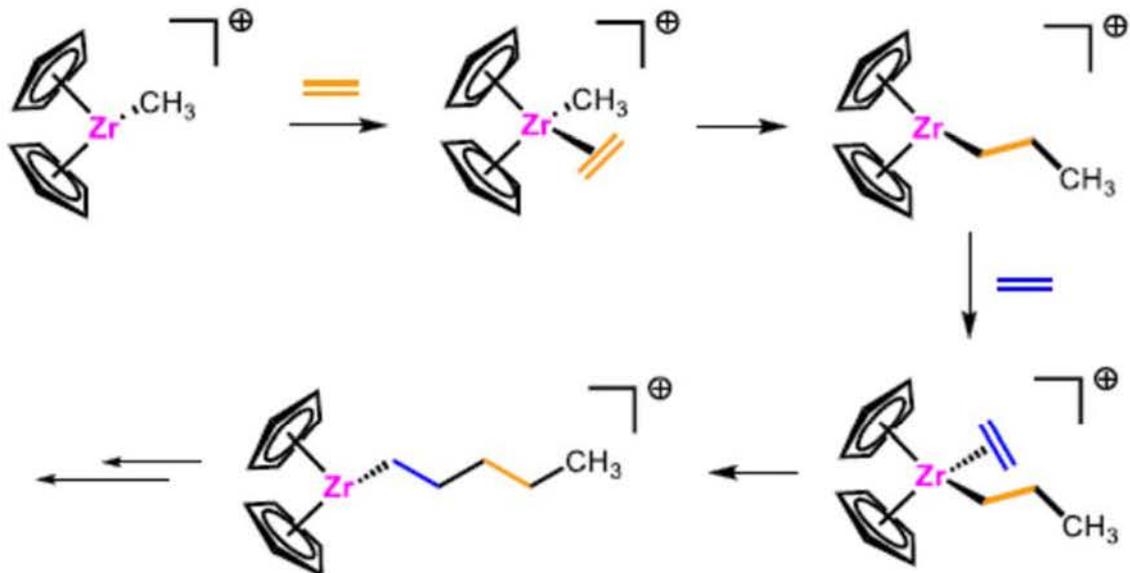
c. Réactivité des complexes métal-alcène

- Echange de l'alcène avec un autre ligand
- Insertion de l'alcène dans une liaison M-H ou M-alkyle

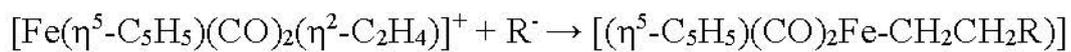
Exemple 1 : Insertion dans une liaison M-H



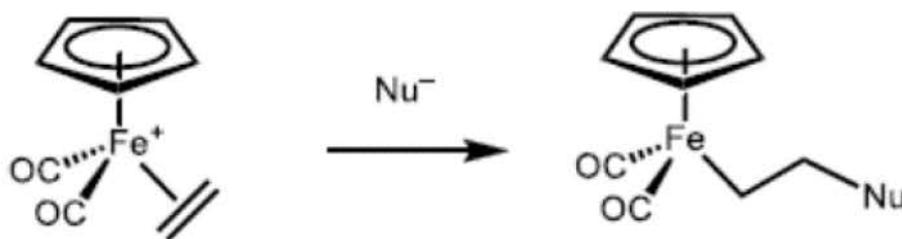
Exemple 2 : Insertion dans une liaison M-alkyle (réaction de polymérisation)



- Addition des nucléophiles

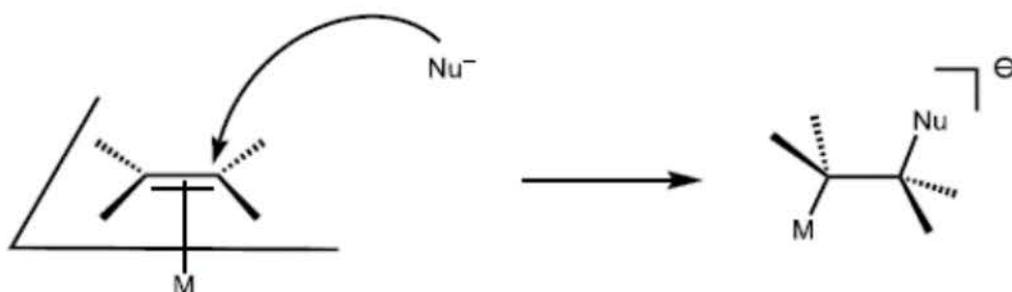


Exemple:

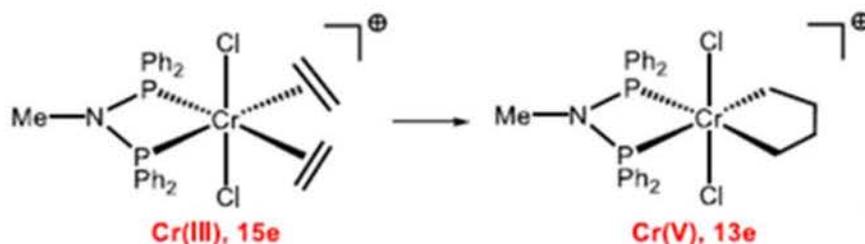


$\text{Nu}^- = \text{OR}^-, \text{SR}^-, \text{R}_2\text{NH}, \text{énoate}, \text{énamine} \dots$

L'attaque a lieu en anti par rapport au centre métallique.

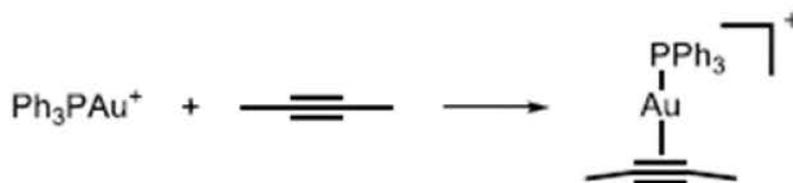
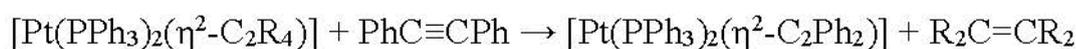
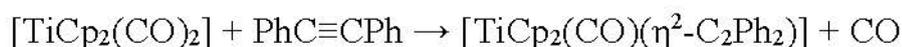
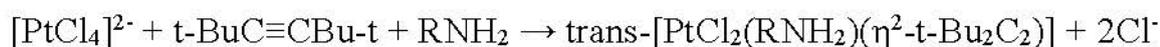


- Réaction de couplage oxydant



IV.5.2. Complexes métal-alcyne

a. Synthèse



b. Interaction métal-alcyne

Dans les complexes mononucléaires, l'interaction métal-alcyne ressemble beaucoup à l'interaction métal-alcène, mais les alcynes sont plus réductibles et la rétrodonation est beaucoup plus marquée que pour les alcènes, à greffon organométallique identique. La forme métallacyclopropène est dominante (ligand X_2). De manière exceptionnelle, l'alcyne peut apporter 4 électrons (LX_2). Ainsi, le complexe $[\text{W}(\text{CO})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})_3]$ n'a apparemment que 14 électrons si l'on considère que chaque alcyne apporte 2 électrons. En fait deux des trois alcynes apportent 4 électrons, ce qui amène le tungstène à 18 électrons.

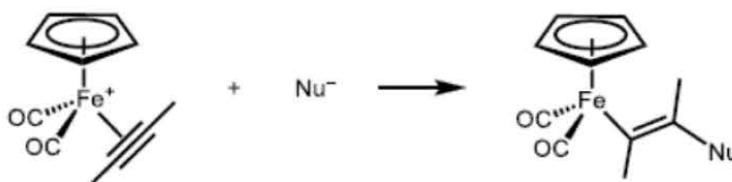
Les alcynes sont aussi d'excellents ligands pontant. Ils apportent alors 4 électrons au total. La complexation des alcynes par le fragment $\text{Co}_2(\text{CO})_6$, réalisée par réaction avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est très utilisée pour protéger les alcynes.

c. Réactivité

Insertion (1,2) : L'insertion des alcynes est un processus SYN



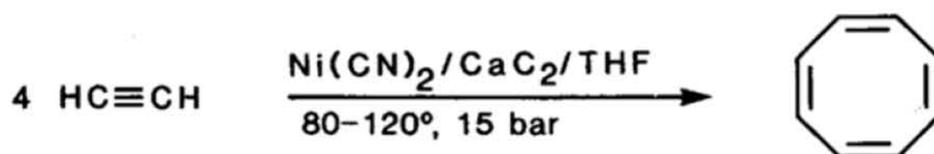
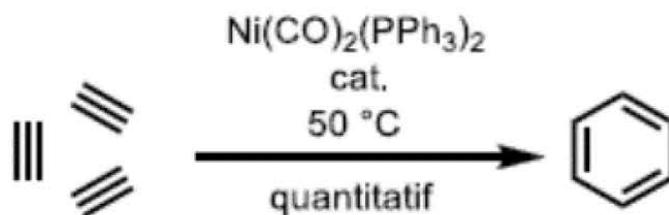
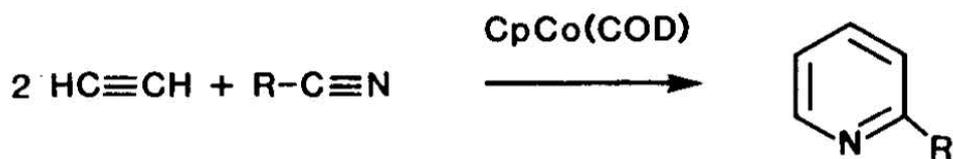
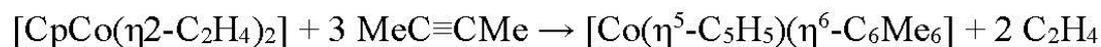
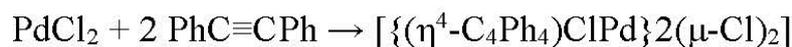
Attaque nucléophile : l'attaque a lieu en anti par rapport au centre métallique

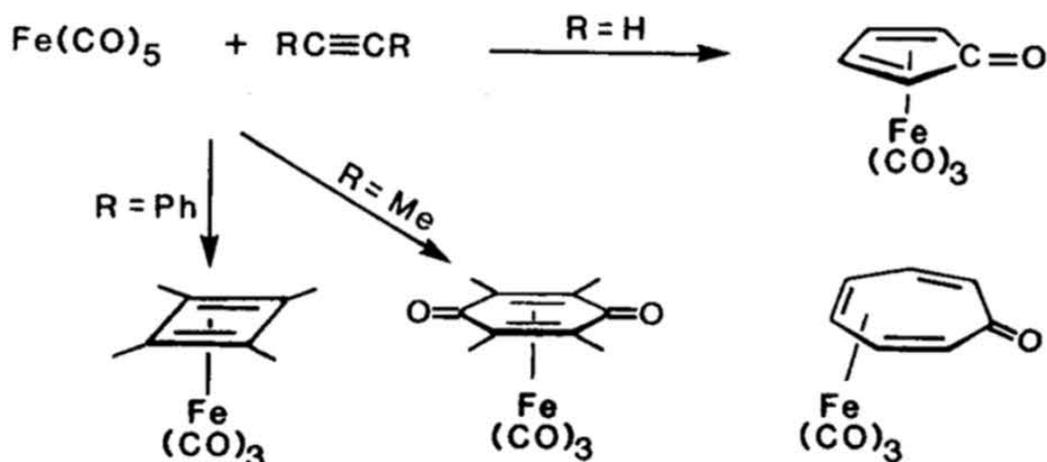


Couplage oxydant :



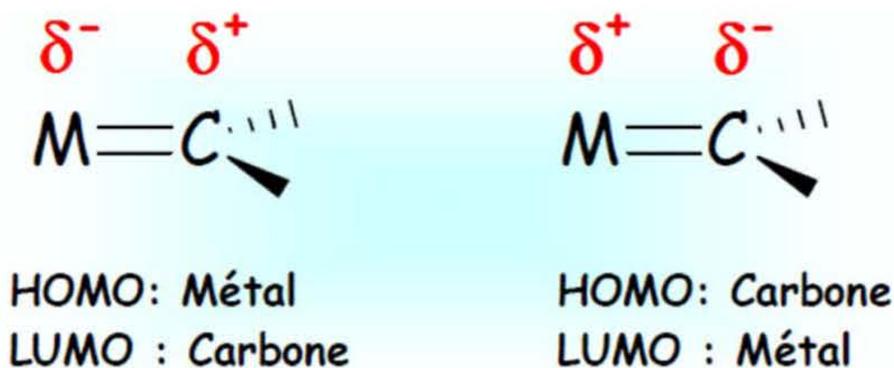
Oligomérisation





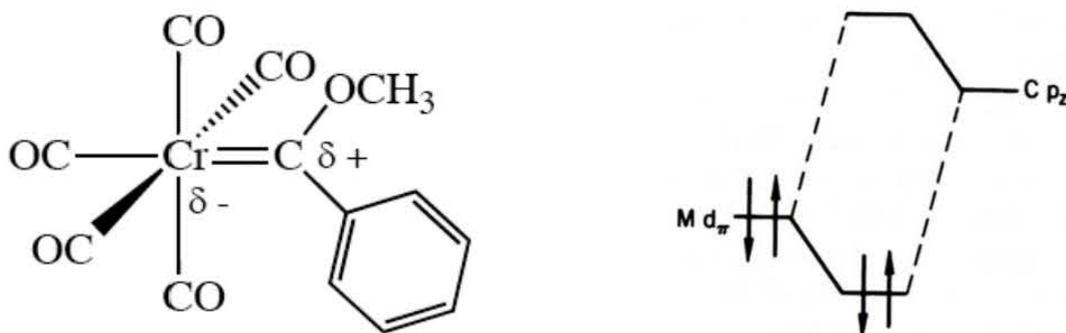
IV.6. Complexes à liaison métal-carbone multiples

On distingue deux classes de complexes : Les complexes électrophiles (de type Fischer) et les complexes nucléophiles (de type Schrock).



IV.6.1. Classification et mode de liaison

a Complexes métal-carbone électrophiles (Fischer)

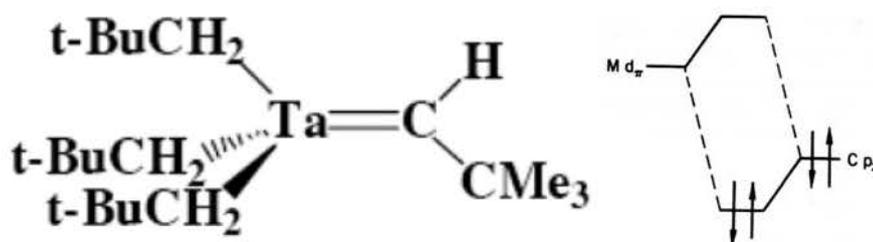


L'atome de carbone se comporte comme s'il portait une charge partielle positive lorsque l'énergie des orbitales d_p du métal est inférieure à celle de l'orbitale C_{pz} du carbène. C'est le cas lorsque le métal est riche en électrons ($\text{W}^0, \text{Fe}^0, \dots$) et qu'il porte des ligands accepteurs π (CO, \dots).

Le ligand peut alors être considéré comme un carbène singulet donnant une paire d'électrons au métal (type L) et recevant en retour une paire d'électrons dans l'orbitale vacante C_{pz} . Ce type de ligand possède un hétéroatome donneur π (O, N, ...) en α du carbone.

Remarque : il existe des complexes métal-alkylidène électrophiles qui ne sont pas stabilisés par un hétéroatome : $[(OC)_5W=CPh_2]$

b. Complexes métal-carbène nucléophiles (Schrock)

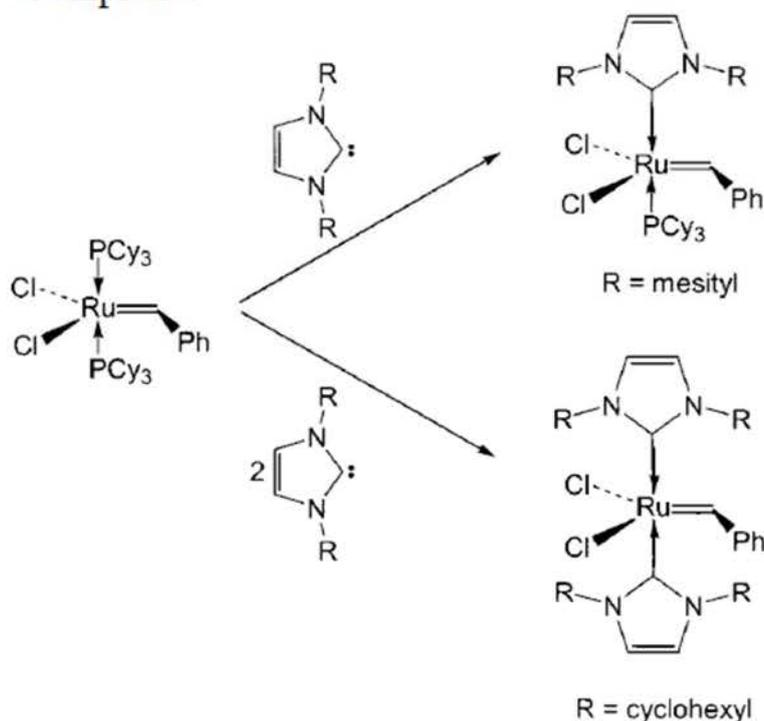


L'atome de carbone se comporte comme s'il portait une charge partielle négative lorsque l'énergie des orbitales $d\pi$ du métal est supérieure à celle de l'orbitale C_{pz} du carbène. C'est le cas lorsque le métal est pauvre en électrons (Ta^V , W^{VI} , ...). Le ligand peut alors être considéré comme un carbène triplet (X_2), la liaison résultant du couplage des électrons C_{sp^2} et C_{pz} avec, respectivement, un électron d_σ et un électron $d\pi$ du métal. Une autre solution revient à considérer le ligand sous la forme R_2C^{2-} , donnant une paire d'électrons σ et une paire d'électrons π au métal.

d. Carbènes N-hétérocycliques

Ils se rapprochent des phosphines par leurs propriétés. Certains sont stables et peuvent être isolés.

• Complexes



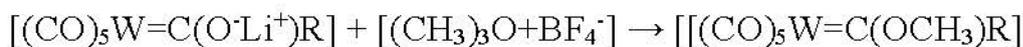
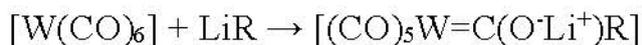
IV.6.2. Complexes métal-carbène électrophiles

Synthèse

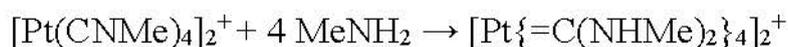
- Attaque nucléophile sur un ligand CO coordonné (Fischer, 1964)



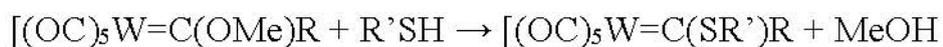
Exemple :



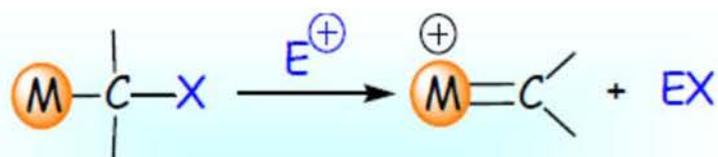
- Attaque nucléophile sur un ligand isonitrile coordonné



- Modification d'un complexe métal-carbène



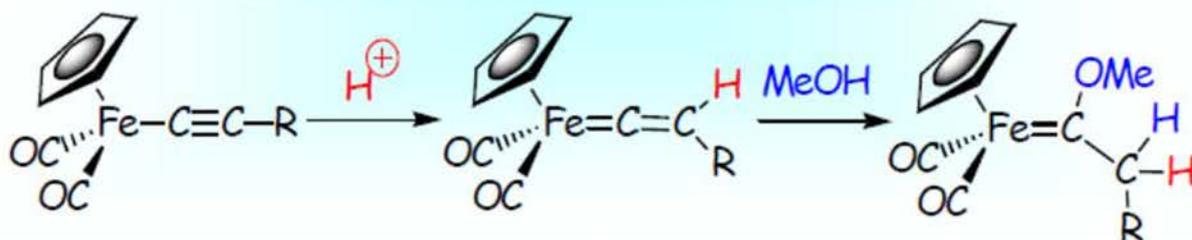
- Attaque électrophile en α sur un complexe métal-alkyle



- A partir d'un précurseur de carbène



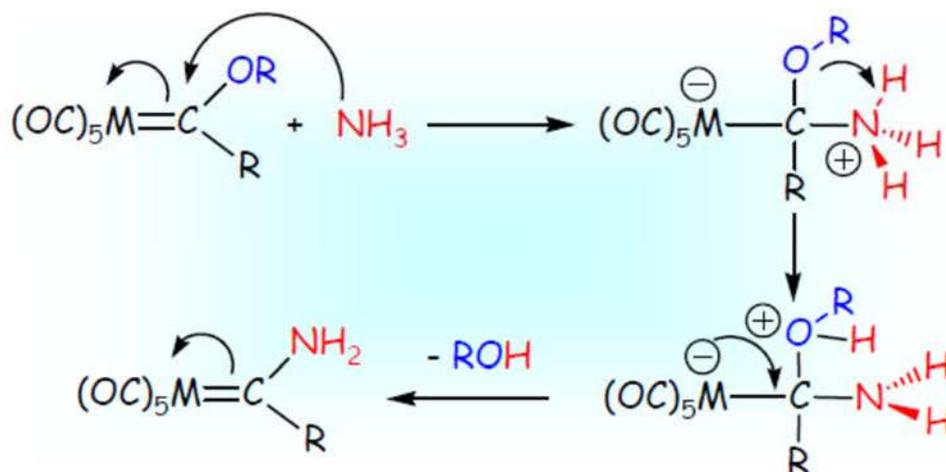
- A partir des dérivés métal-acétylure



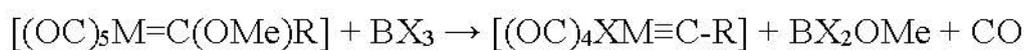
Réactivité :

Les complexes électrophiles sont sensibles aux attaques nucléophiles.

Exemple : la réaction d'aminolyse des carbènes.

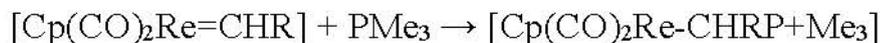
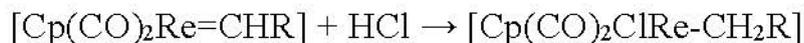


- Action des acides de Lewis sur les complexes métal-carbène stabilisés par hétéroatome



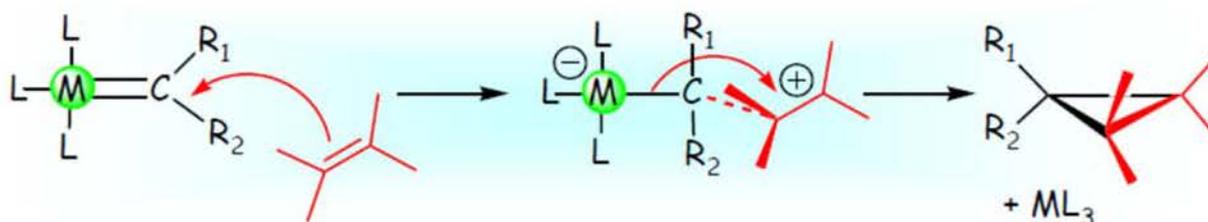
(M = Cr, Mo, W)

Remarque : certains complexes métal-carbène réagissent à la fois avec les nucléophiles et avec les électrophiles :

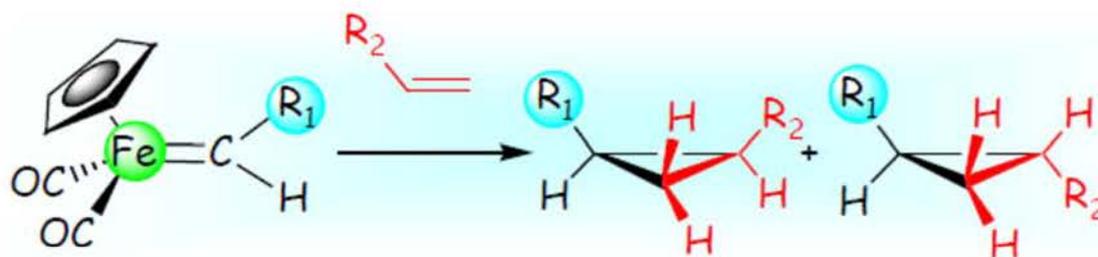


- Attaque d'une oléfine sur le carbone carbénique:

a) Le fragment métallique ne porte pas de ligands substituables. attaque de l'oléfine sur le C carbénique

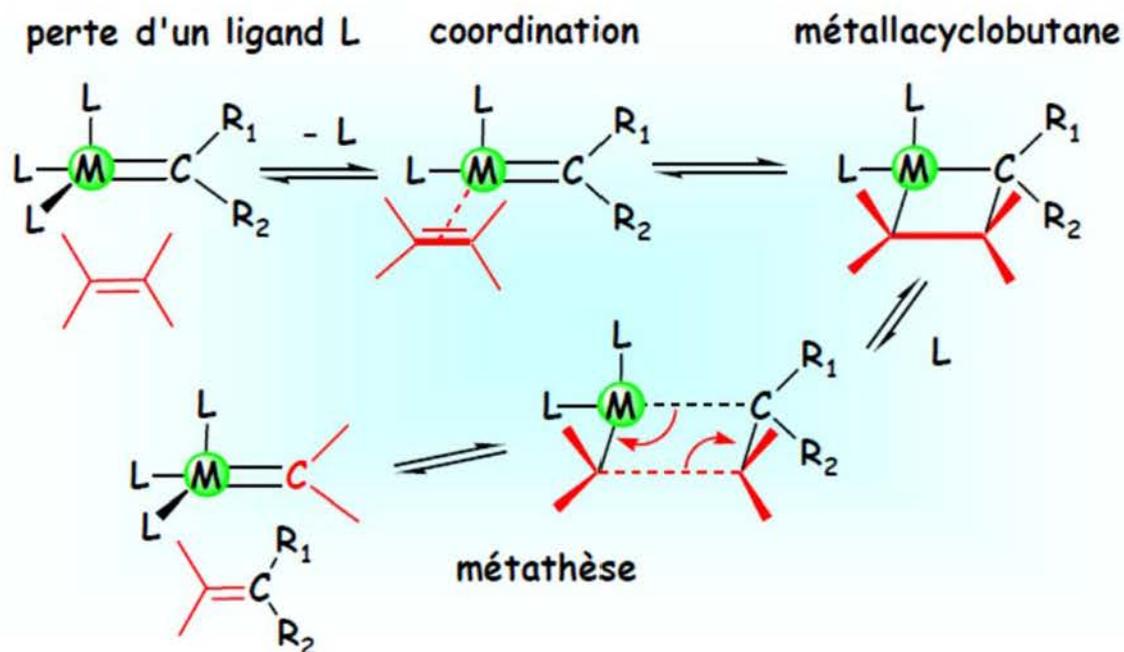


Exemple : Cyclopropanation des oléfines avec des carbènes du fer.

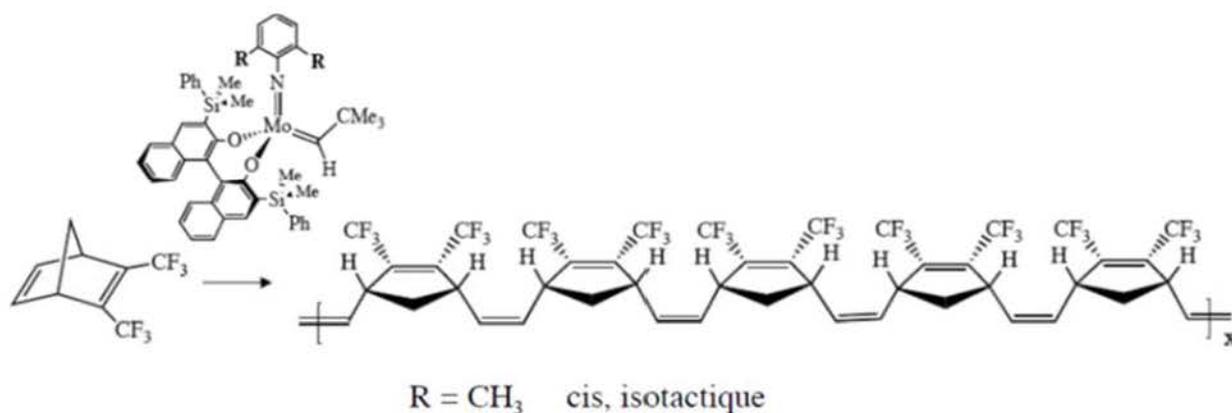


b) Le fragment métallique porte des ligands substituables.

- coordination de l'oléfine au métal puis glissement vers le C carbénique.
- formation d'un métallacyclobutane (couplage oxydant).
- évolution possible suivant la stabilité du métallacyclobutane (métathèse)



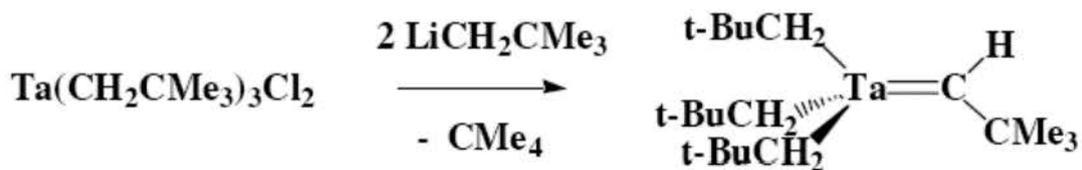
Application



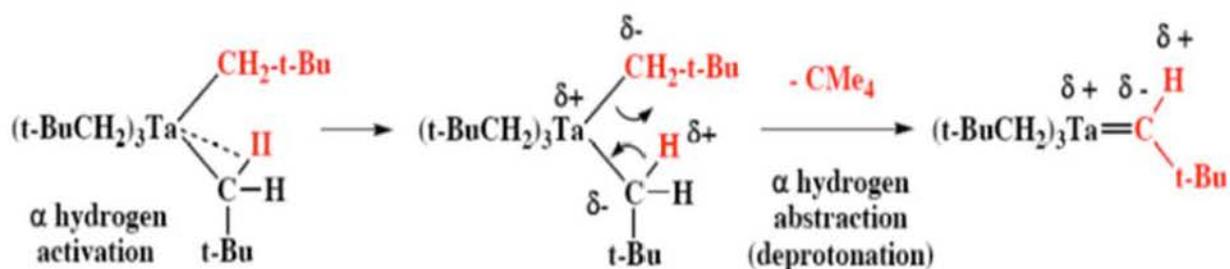
IV.6.3. Complexes métal-carbène nucléophiles

Synthèse

- α -Élimination provoquée par l'encombrement stérique autour du méta



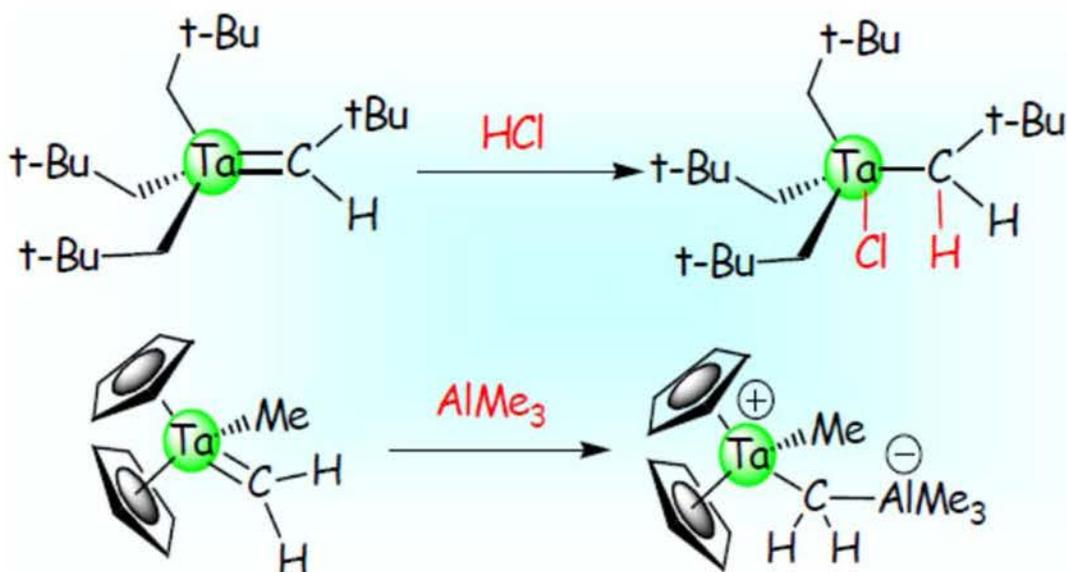
Mécanisme :



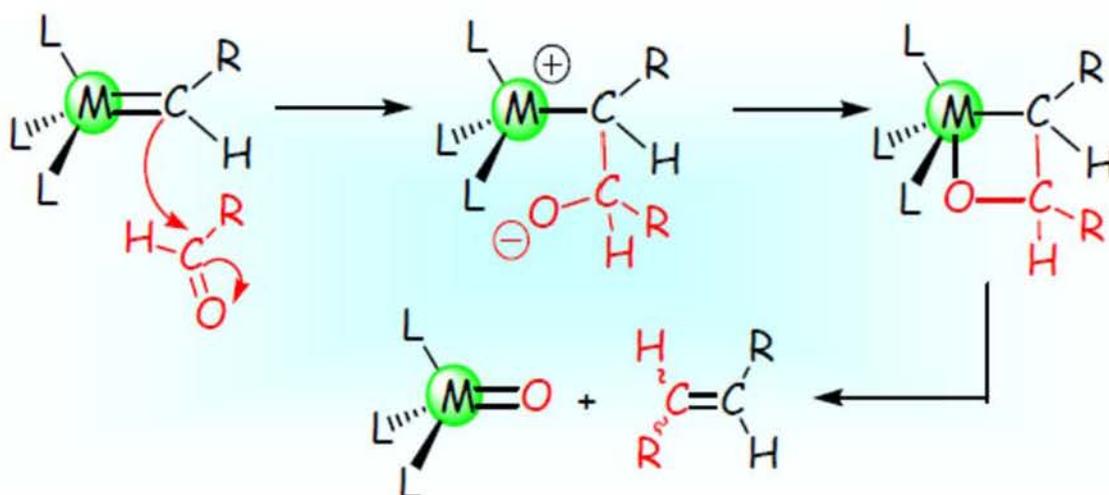
Elimination de $\text{CMe}_3\text{-CH}_3$ plus facile que celle de HCl (réversible).

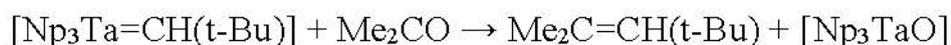
Réactivité : Les complexes nucléophiles sont sensibles aux attaques électrophiles

- Action des électrophiles et des acides



La réaction avec les dérivés carbonylés : une voie d'accès aux oléfines fonctionnelles. Analogie avec la réaction de Wittig.



Exemple :

- On peut aussi former des métallacycles avec les alcènes et les alcynes
- Les métallacyclobutanes formés peuvent aussi donner la réaction de métathèse.

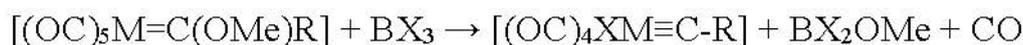
IV.6.4. Complexes métal-carbyne**a. Classification**

- Complexes métal-carbyne de Fisher : $[\text{Cl}(\text{OC})_4\text{W}\equiv\text{C-Ph}]$

Le diagramme des niveaux d'énergie est semblable à celui des complexes métal-carbène électrophiles. Ce dernier est de type LX

- Complexes métal-carbyne de Schrock : $[(\text{t-BuO})_3\text{W}\equiv\text{C-t-Bu}]$

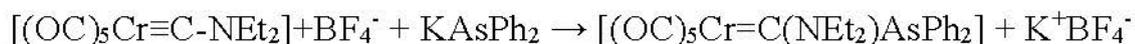
Le diagramme des niveaux d'énergie est semblable à celui des complexes métal-carbène nucléophiles. Le ligand peut être considéré sous la forme RC (modèle covalent, type X3).

Synthèse :**• Type Fischer**

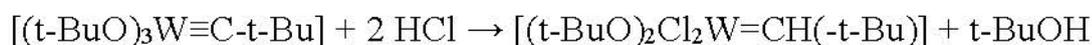
(M = Cr, Mo, W)

• Type Schrock**Réactivité:**

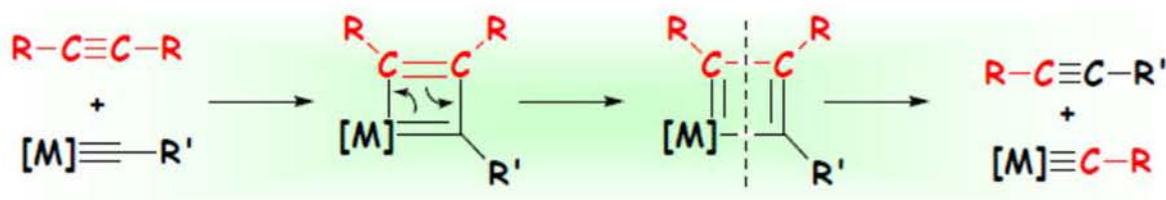
- Action des nucléophiles sur les complexes métal-carbyne de type Fischer



- Action des électrophiles sur les complexes métal-carbyne de type Schrock



- Métathèse des alcynes

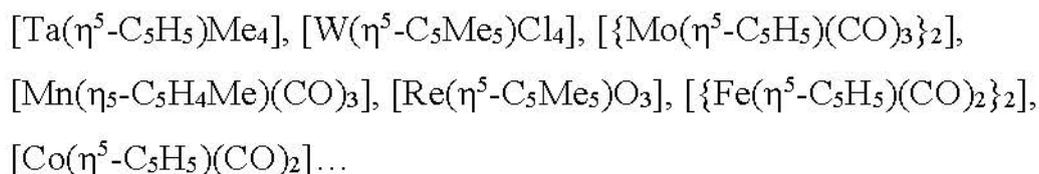


IV.7. Complexes métal-cyclopentadiényle

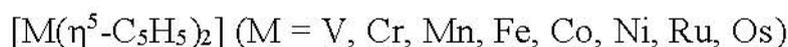
On distingue :

- Les composés où le métal n'est lié qu'à un seul ligand Cp :

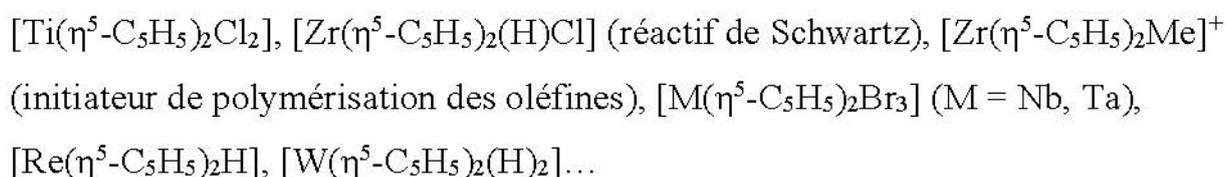
Exemple :



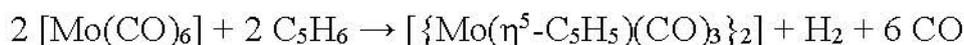
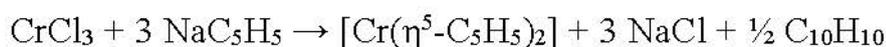
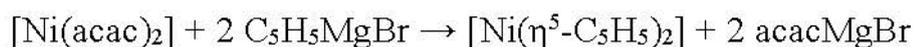
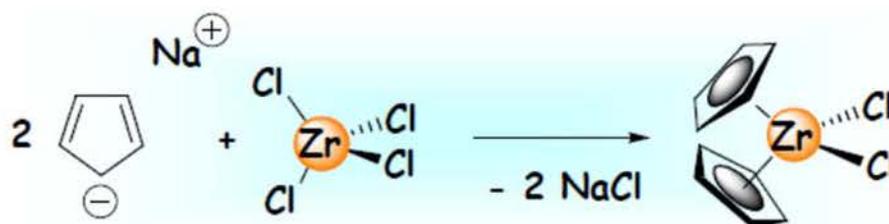
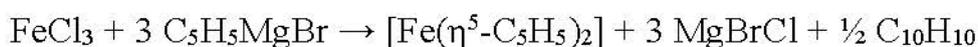
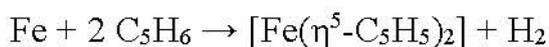
- Les métallocènes où le métal est lié à deux ligands Cp parallèles (complexes sandwich) :



- Les métallocènes renfermant à la fois deux ligands Cp et des ligands halogénures ou hydrures :



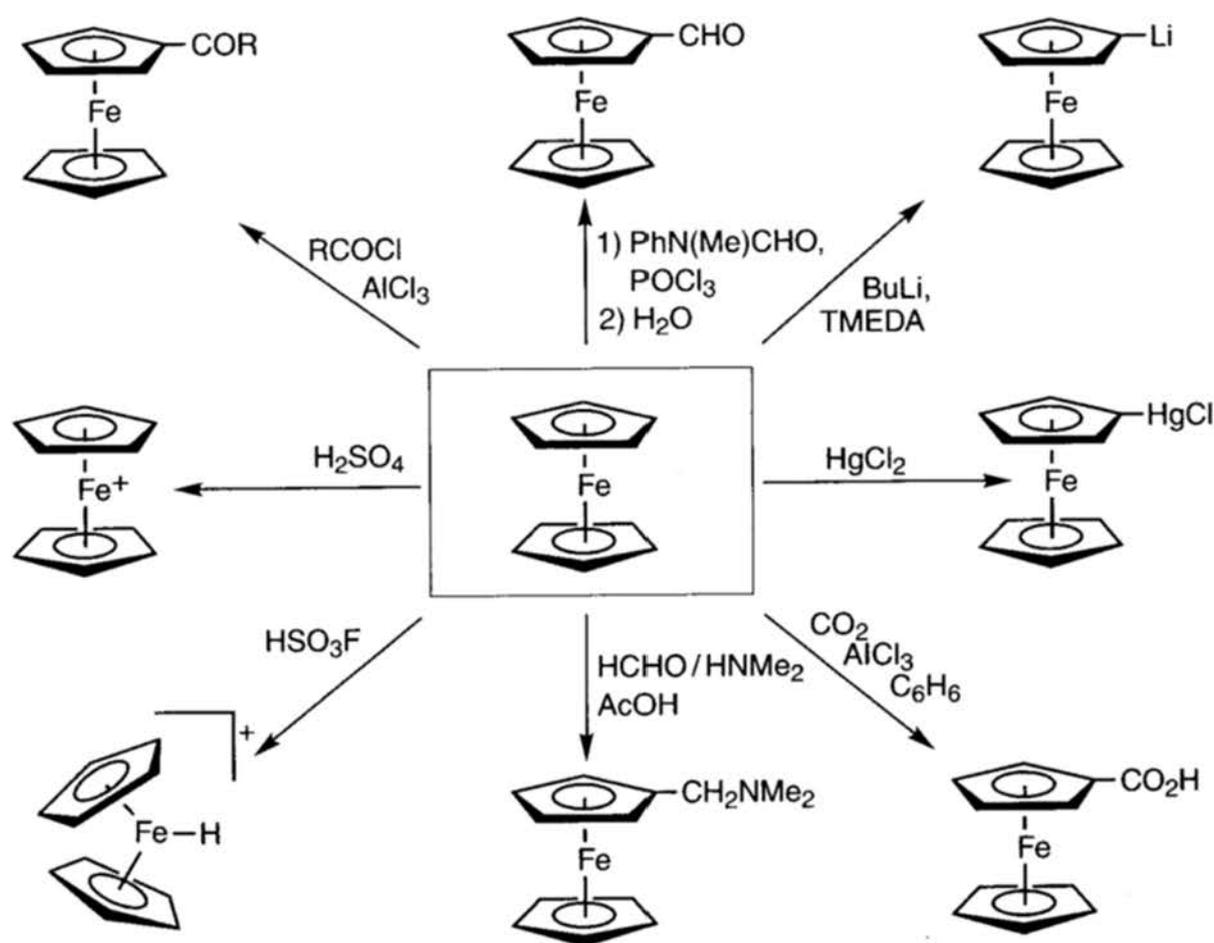
Synthèse



Réactivité

Exemple des Réactions du ferrocène :

- Oxydation
- Substitution électrophile
 - Acylation (Friedel-Crafts)
 - Aminométhylation (Mannich)
 - Réaction de Vilsmeier : action d'un amide substitué et de POCl_3 sur un arène activé. Le produit initial est un iminium, qui est hydrolysé en aldéhyde ou cétone.
- Métallation



V. Application à la catalyse

V.1. Introduction

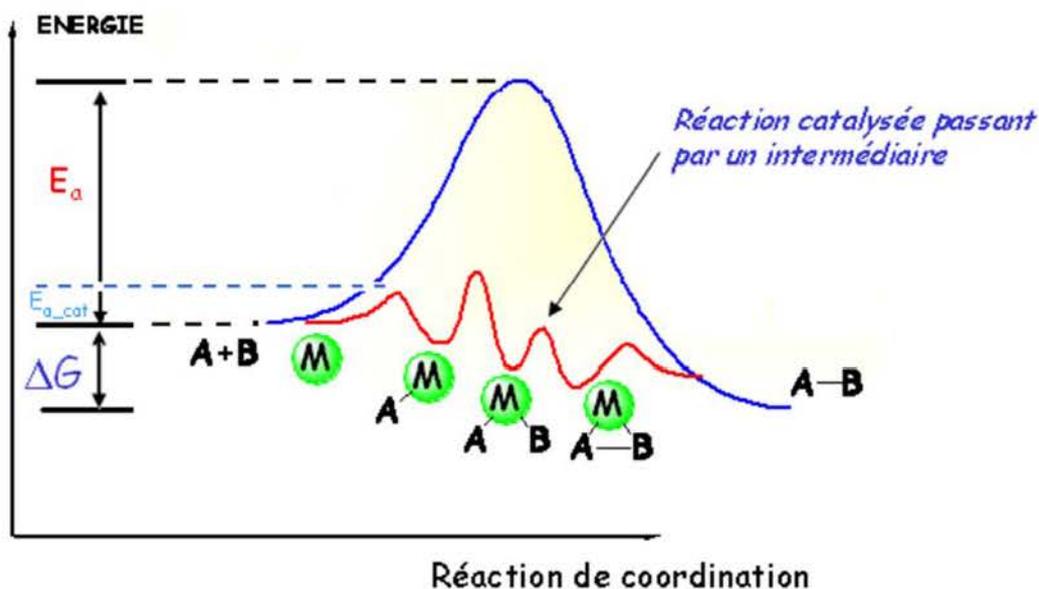
La catalyse est largement répandue dans l'industrie : plus de 20% des produits manufacturés ont subi au moins un cycle catalytique. Les procédés industriels existent, mais ils se trouvent toujours confrontés aux problèmes de recyclage, de perte de métal et de difficulté de mise en place de procédé dans un monde de plus en plus soucieux de préserver la qualité de notre environnement.

Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, notamment pour la facilité de séparation des produits et du catalyseur. Les grands procédés sont le cracking, la déhydrogénation, les hydrogénations, oxydations, et polymérisations d'alcènes.

Le développement des connaissances fondamentales en catalyse homogène a progressé de façon considérable de par l'avancée conceptuelle de la chimie moléculaire organométallique. A l'heure actuelle, la plupart des publications de catalyse homogène livrent non seulement les performances d'activité et de sélectivité, mais aussi le mécanisme au niveau moléculaire (pour la plupart, il s'agit d'étapes élémentaires de la chimie organométallique).

V.2. Principe de la catalyse

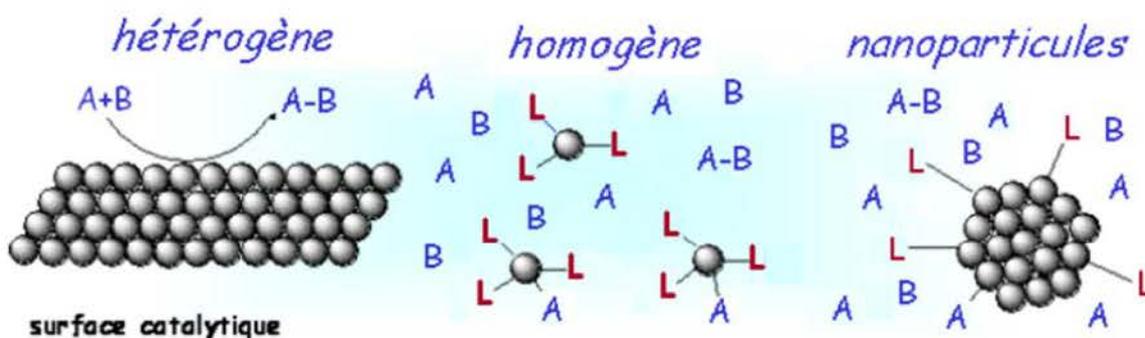
La **catalyse** a une **action cinétique** et non pas thermodynamique. En revanche, le catalyseur pourra activer une réaction possible en diminuant l'énergie de l'état intermédiaire, voire en passant par plusieurs états intermédiaires d'énergie plus faible.



Une faible quantité de catalyseur sera introduite en début de réaction et récupérée non modifiée en fin de réaction.

Les enjeux de la catalyse sont de réaliser des transformations « irréalisables » car cinétiquement trop lentes, de trouver des transformations en peu d'étapes de synthèse, d'activer des molécules « inertes » comme certains gaz, de permettre une induction asymétrique dans la synthèse.

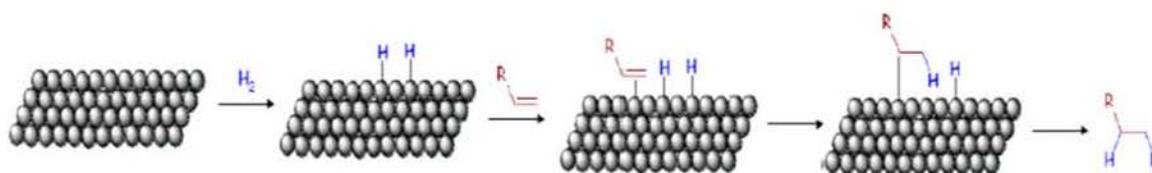
On distingue deux types de catalyse industrielle : la **catalyse hétérogène** et la **catalyse homogène**. Une troisième voie est actuellement en train de se développer dans les laboratoires : la **catalyse sur nanoparticules** qui allie les avantages des deux catalyses précédemment citées.



V.3. Catalyse hétérogène

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est solide et les réactifs et produits sont liquides ou gazeux. Ce type de réaction est essentiellement régi par la surface spécifique du catalyseur. On cherche donc à avoir des matériaux poreux avec une surface de pores la plus grande possible ou des métaux finement divisés.

L'hydrogénation d'un alcène s'effectue le plus souvent sur du nickel de Raney. Le catalyseur hétérogène doit avoir la surface spécifique la plus grande possible. Le « Nickel de Raney » n'est donc rien d'autre que du nickel métallique très finement divisé. Les particules sont d'ailleurs si fines (10-15 μm) qu'elles s'oxydent spontanément. Cette réaction peut être décrite en quatre étapes :



1. Activation

2. rapprochement
des sites
réactionnels

3. hydrogénation

4. Produit

Adsorption de
 H_2 sur le
catalyseur
métallique

Adsorption de
l'alcène sur le
catalyseur
métallique

Addition de H sur
l'alcène

Désorption
de l'alcène
hydrogéné

V.4. Catalyse homogène

Dans la catalyse homogène, le catalyseur est liquide ou en solution comme les réactifs et produits. Cette catalyse n'est utilisée que lorsqu'une grande sélectivité (stéréochimie par exemple) est nécessaire. Les grands procédés sont l'hydrogénation des alcènes peu encombrés, l'hydroformylation, la synthèse

de l'acide acétique (procédé Monsanto) et les polymérisations d'alcènes chiraux, les polymères iso et syndiotactiques.

V.4.1. Historique des processus catalytique homogènes

1955 Ziegler –Natta, polymérisation des oléfines (Nobel 1963)

1959 Procédé Wacker, oxydation des oléfines

1964 Banks –Baley, métathèse des oléfines

1965 Wilkinson, hydrogénation des oléfines par $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (Nobel 1973 pour le ferrocène)

1968-1971 Horner, Knowles, Kagan, hydrogénation asymétrique des oléfines

1970 Chauvin, mécanisme de la métathèse des oléfines

1971 Procédé Monsanto de fabrication de l'acide acétique

1971-1972 Couplage de Mizoroki-Heck

1980 Sharpless, époxydation asymétrique d'alcools allyliques

1988 Noyori, hydrogénation asymétrique des oléfines

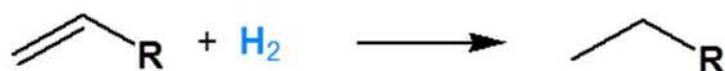
1975-1997 Schrock–Grubbs, métathèse cyclisante des dioléfinés

2001 Knowles, Sharpless et Noyori reçoivent le prix Nobel (catalyse asymétrique)

2005 Grubbs, Schrock et Chauvin reçoivent le prix Nobel (métathèse)

2010 Negishi, Heck et Suzuki reçoivent le prix Nobel (couplages)

V.4.2. Hydrogénation des alcènes :



a) Activation de H_2

Addition oxydante : il faut des électrons d à donner (configuration d^2 ou supérieure) et une lacune pour accueillir H_2 .



Hydrogénolyse : cas des métaux d^0 , des lanthanides et des actinides. Une lacune est également nécessaire pour accueillir H_2 mais le degré d'oxydation ne change pas.



Coupage hétérolytique : utilisation d'une base externe, typique pour Ru(II)



Catalyseur de Wilkinson :

$Rh(PPh_3)_3Cl$ a été le premier catalyseur d'hydrogénation homogène hautement actif et a été découvert par Geoffrey Wilkinson (prix Nobel pour le ferrocène) en 1964. R. Coffey l'a découvert à peu près au même moment. Il a été préparé très simplement en faisant réagir du $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ avec un excès de PPh_3 dans EtOH :



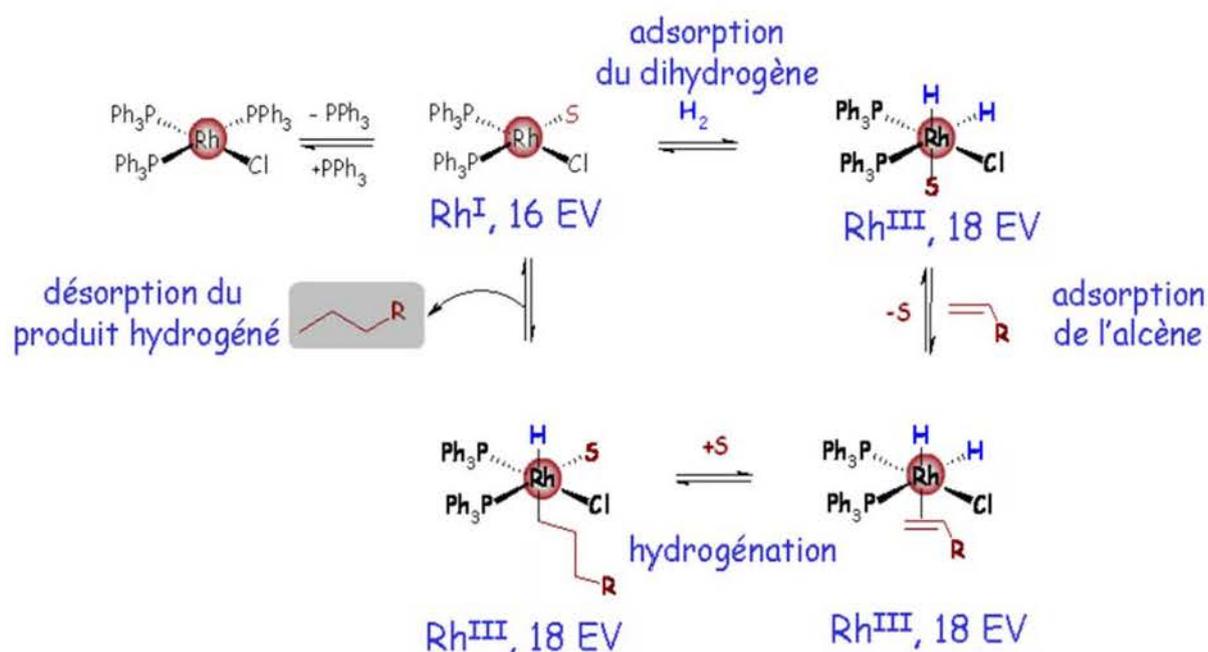
En 1964, Wilkinson met au point un catalyseur au rhodium qui lui permet d'hydrogéner sélectivement les alcènes peu encombrés.

Le mécanisme est également en quatre étapes :

1. Activation du dihydrogène : la molécule est dissociée en deux hydrures (addition oxydante)
2. Addition (adsorption) de l'alcène : rapprochement des sites réactionnels.
3. Réaction entre les deux réactifs : hydrogénation.
4. Désorption de l'alcène hydrogéné.

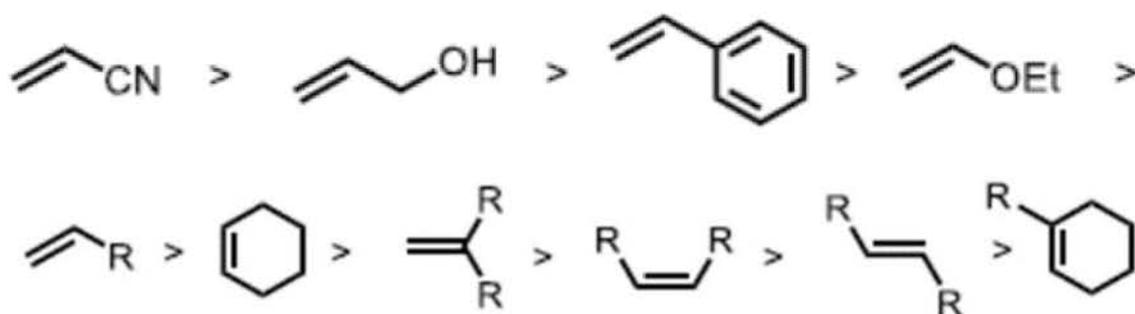
Si l'on reprend le cycle catalytique d'hydrogénation, on observe une variation du DO et de la coordinence du complexe de Rhodium.

On notera que pour être activé, un ligand phosphine du catalyseur doit être substitué par une molécule du solvant. Cette activation est d'autant plus facile que la sphère du rhodium est très encombrée et que sa décompression est énergétiquement favorable.

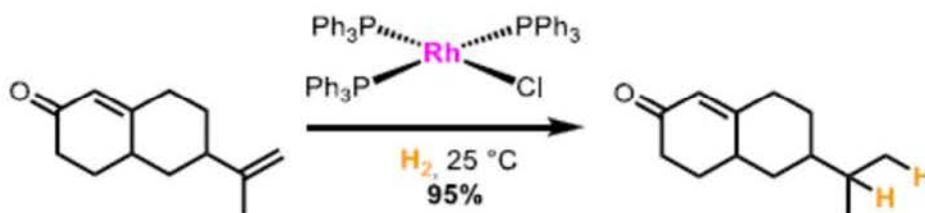


Les catalyseurs cationiques, plus électrophiles, sont les plus actifs. Ils favorisent la complexation de l'alcène, ce qui est souvent l'étape cinétiquement déterminante.

b) Réactivité des alcènes :

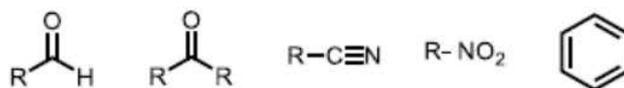
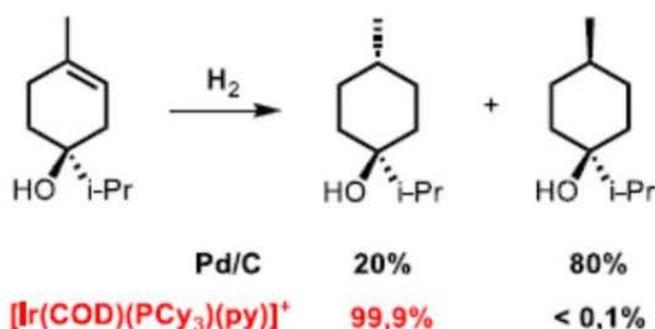


c) Sélectivité :



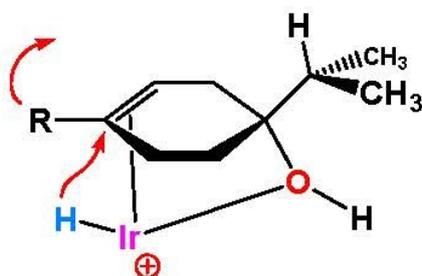
d) Chimiosélectivité :

Généralement les fonctions suivantes ne sont pas touchées dans ces conditions douces :

**e) Diastéréosélectivité : effets directeurs**

Crabtree a démontré des effets de direction de substrat très intéressants dans l'hydrogénation :

La faible liaison ligand du groupe OH sur le substrat dirige un côté spécifique de l'alcène pour se coordonner avec le centre métallique afin de former un chélate alcène-OH avec l'Ir.



La charge positive sur Ir est importante pour attirer le groupe OH partiellement chargé négativement. Il faut aussi la présence d'une orbitale vide.

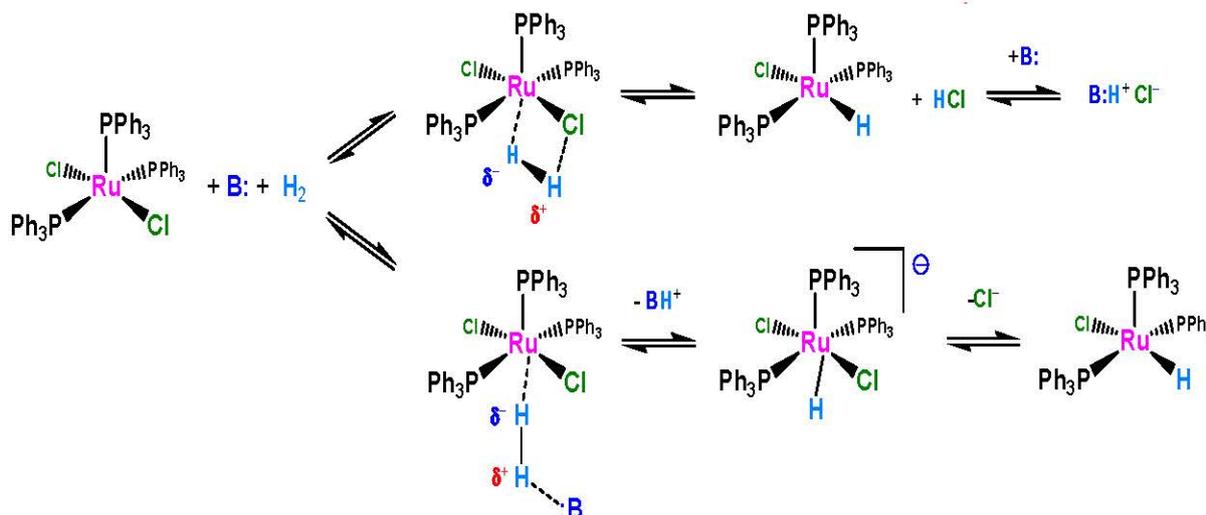
Affinités de liaison de groupe : Amide > OH > OR > ester ~ cétone

f) Activation hétérolytique de H₂ par le ruthénium

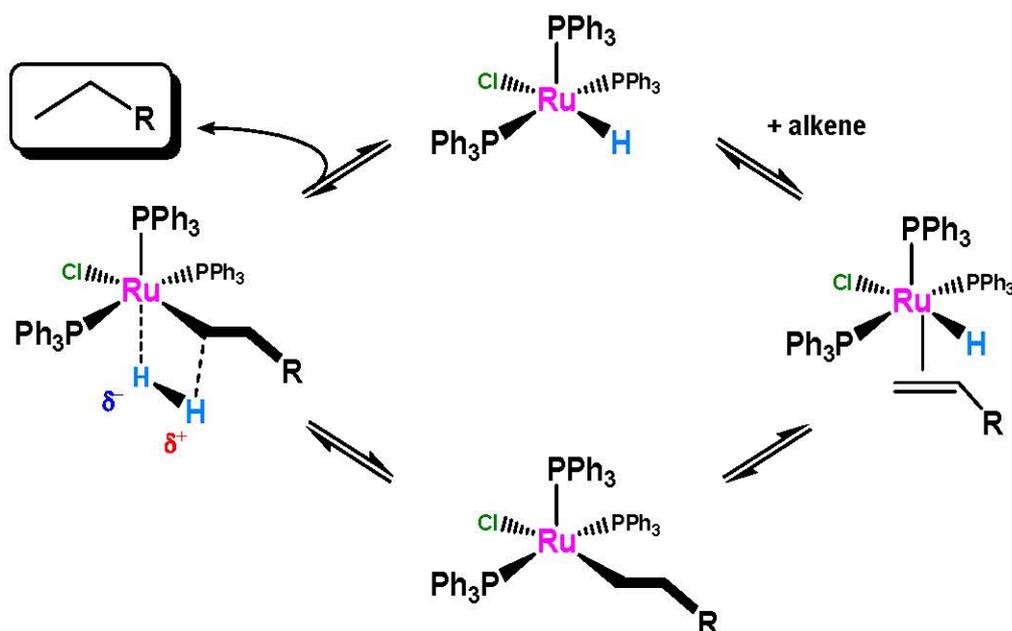
Le ruthénium Ru a une forte tendance à effectuer une activation hétérolytique de H₂ au lieu d'une addition oxydante pour produire un dihydruure métallique. Cela peut se produire soit par hydrogénolyse, soit par des mécanismes de clivage

hétérolytique. La complexation du dihydrogène avec le métal entraîne une diminution du caractère de la liaison σ H-H. Cette diminution de la liaison lui confère une charge partielle positive, le rendant ainsi plus acide ou plus facile à déprotonner avec une « base » (interne ou externe).

L'hydrogénolyse (métathèse de liaison σ) et le mécanisme de clivage hétérolytique donnent le même résultat net :



Le cycle catalytique proposé pour l'hydrogénation catalysée par Ru(II) est le suivant :

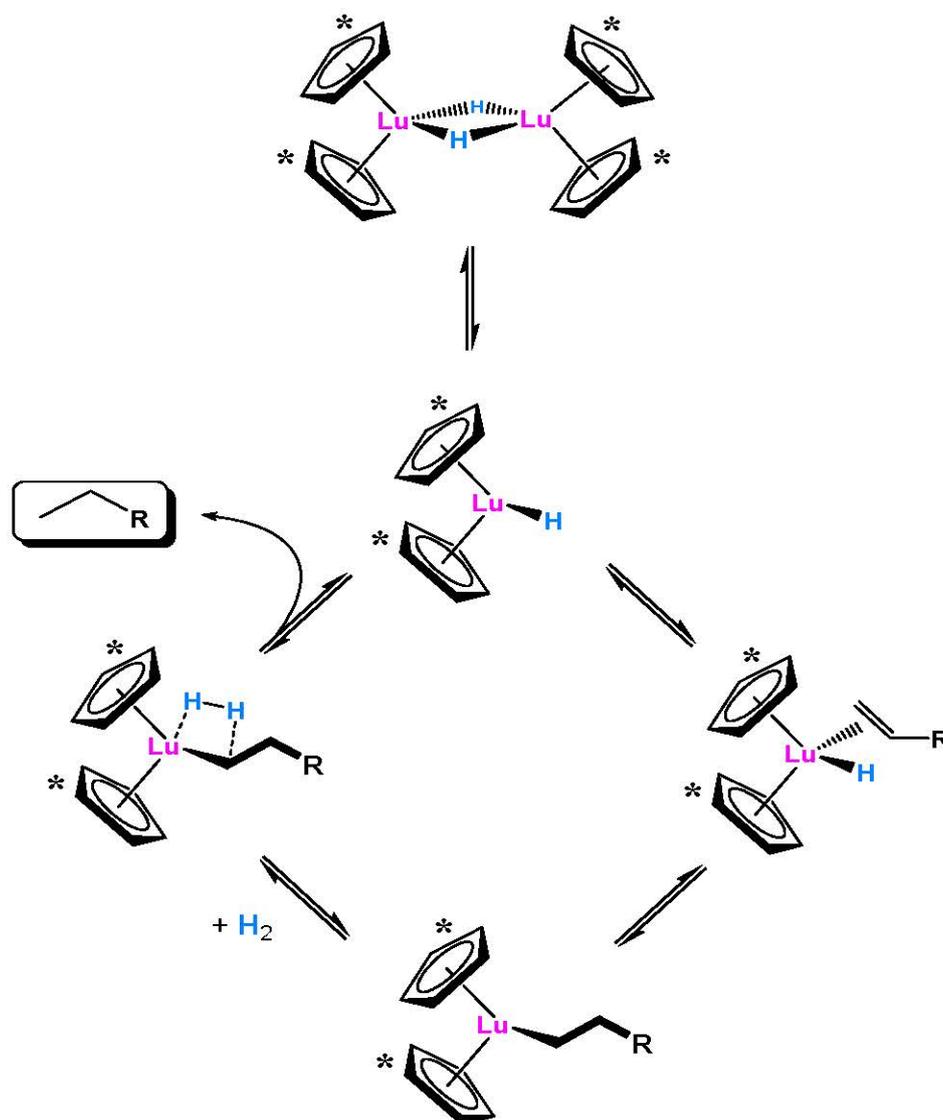


Il faut noter que l'état d'oxydation du Ru(II) n'a pas changé.

Les lanthanides ; Catalyseurs d'hydrogénation

Tobin Marks a rapporté l'activité de $(Cp^*_2LuH)_2$ pour l'hydrogénation des alcènes et des alcynes. Le complexe monométallique catalyse l'hydrogénation du 1-hexène. C'est l'un des catalyseurs d'hydrogénation les plus actifs connus.

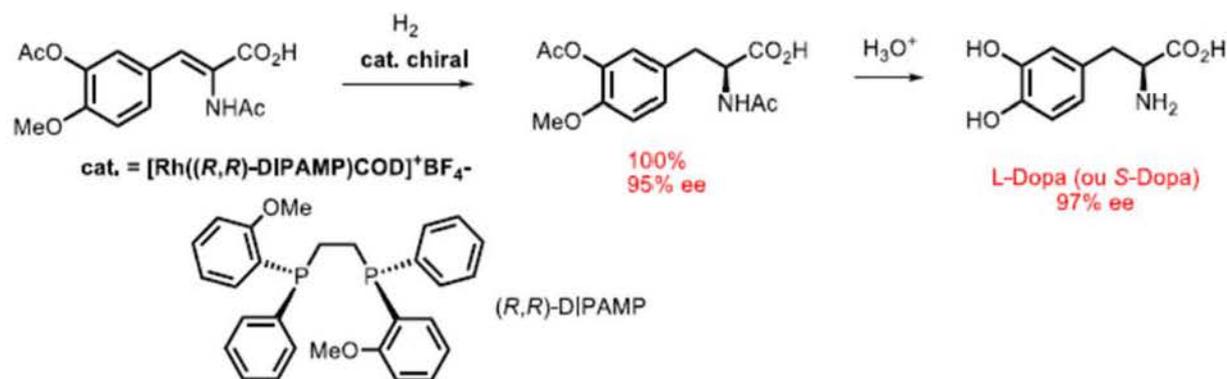
Le mécanisme proposé est présenté ci-dessous :



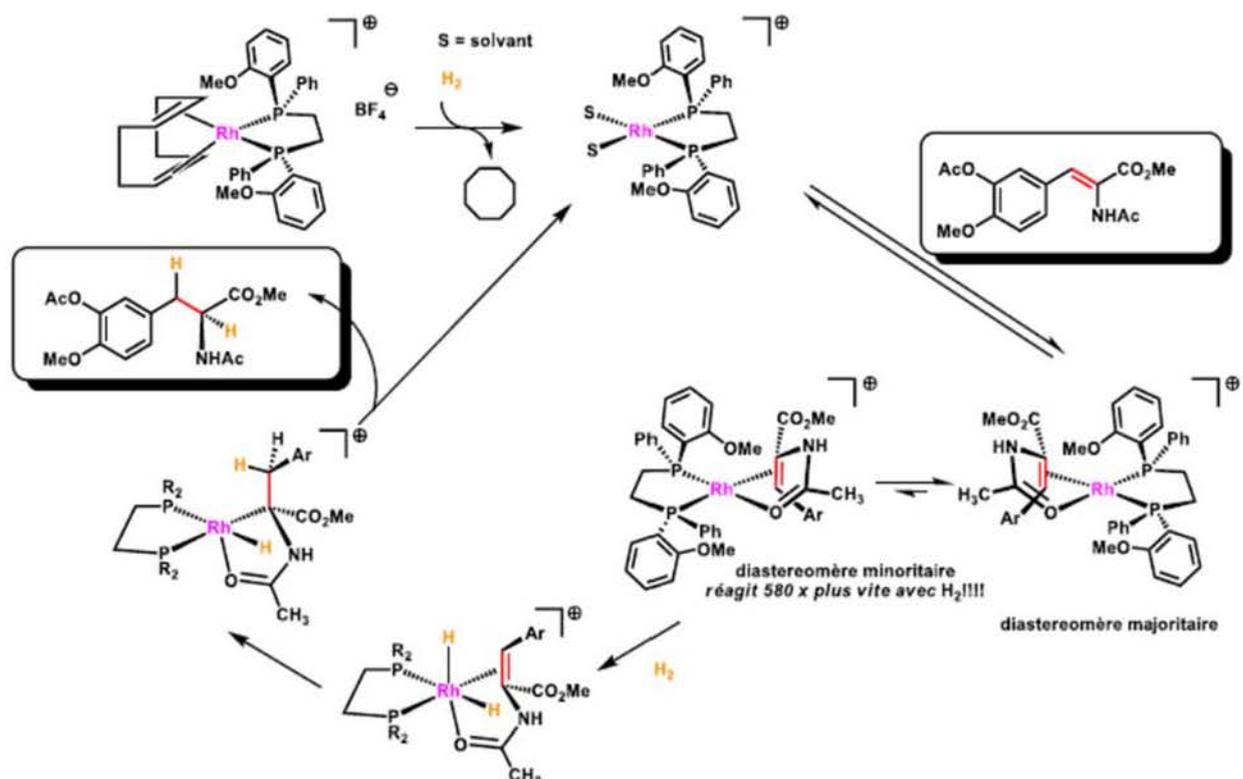
g) Hydrogénation asymétrique

95% des réactions d'hydrogénation utilisent des catalyseurs hétérogènes tel que Pd/C ou nickel de Raney. Cependant la **catalyse homogène** domine en Le premier exemple d'importance industrielle date des années 1970. Bill Knowles (Monsanto) a montré qu'une version du catalyseur de Schrock-Osborn contenant un ligand bidentate de symétrie C_2 , le (R, R) -DIPAMP, conduisait à des produits

hautement énantioenrichis après hydrogénation d'alcènes conjugués dérivés de l'acide acrylique. Cette stratégie a été exploitée dès 1974 pour la synthèse industrielle de la L-DOPA, un anti-Parkinsonien puissant. (Knowles, *JACS* **1975**, *97*, 2567). Knowles a remporté le prix Nobel en 2001, le partageant avec B. Sharpless et R. Noyori, pour cette découverte.



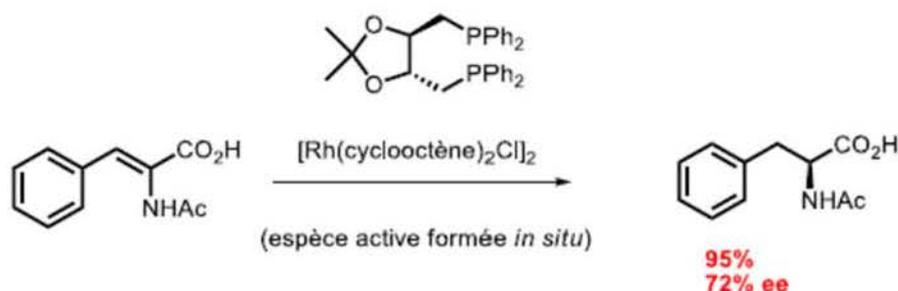
Enantiosélectivité (mécanisme élucidé par Halpern, science **1982**, 217,401)



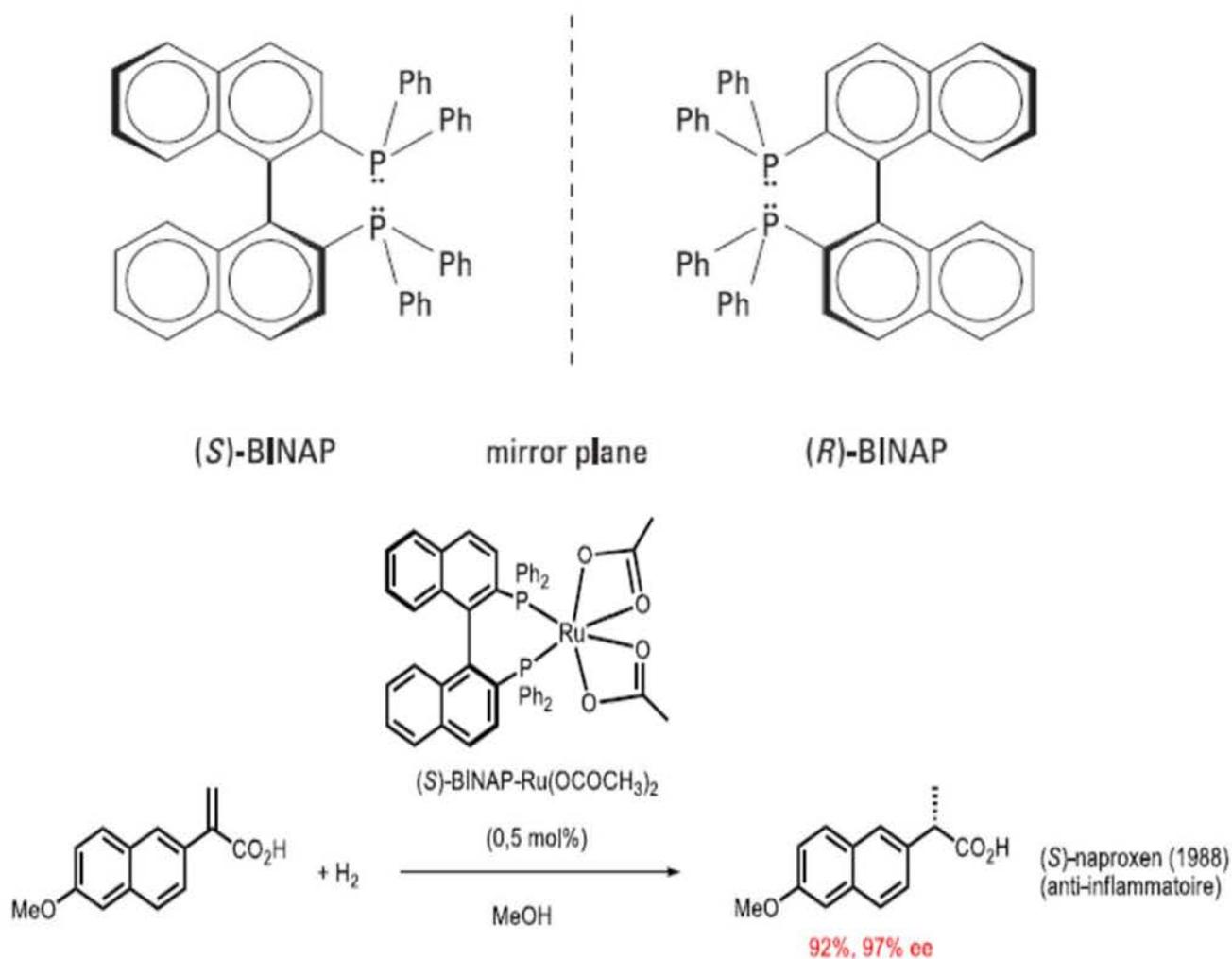
Le mécanisme de cette hydrogénation diffère de celui observé avec un catalyseur neutre ligand avec des ligands monodentates. Autrement dit, la complexation des oléfines se produit avant l'addition oxydante de H_2 et cette addition oxydante

constitue l'étape limitante. Ce qui est encore plus étonnant, c'est que le diastéréomère complexe oléfinique majeur, qui a été isolé et caractérisé par des techniques de RMN et de rayons X, donne le mauvais produit. Halpern a montré que le diastéréomère minoritaire (complexe d'oléfine) réagit 580 fois plus rapidement pour donner le produit chiral hydrogéné final dans un rapport de 60 : 1.

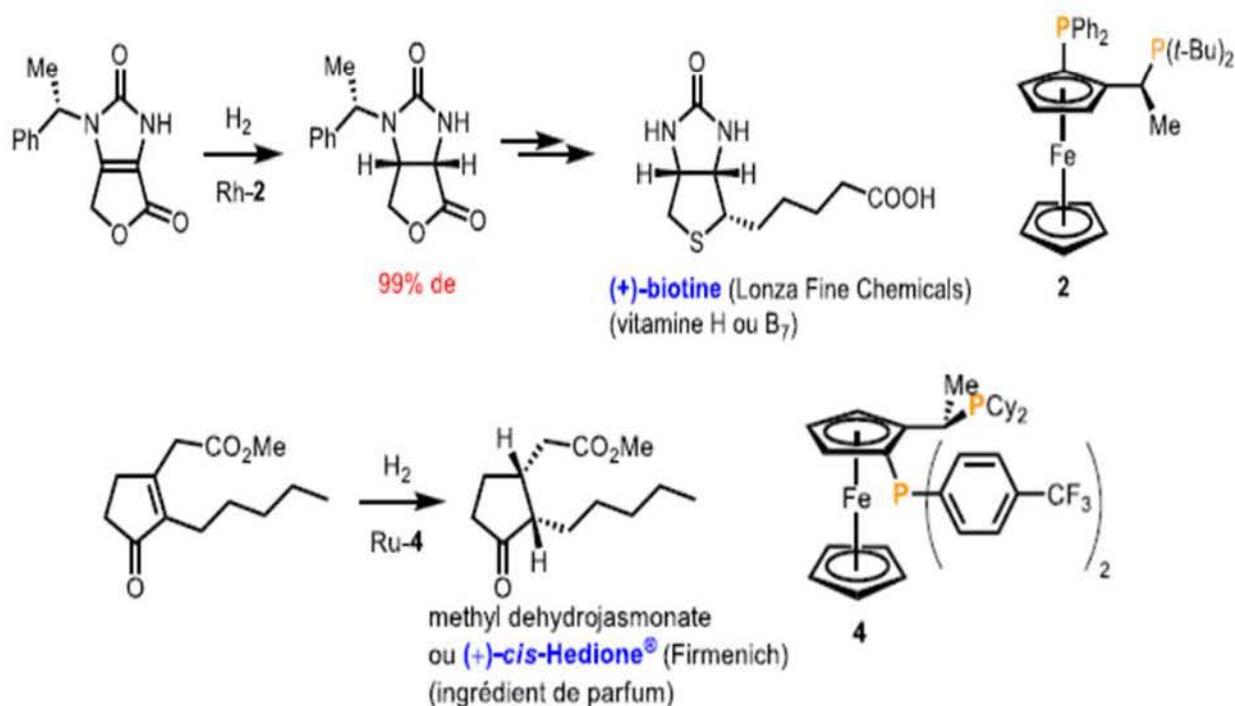
Ligands de Kagan (DIOP, 1971)



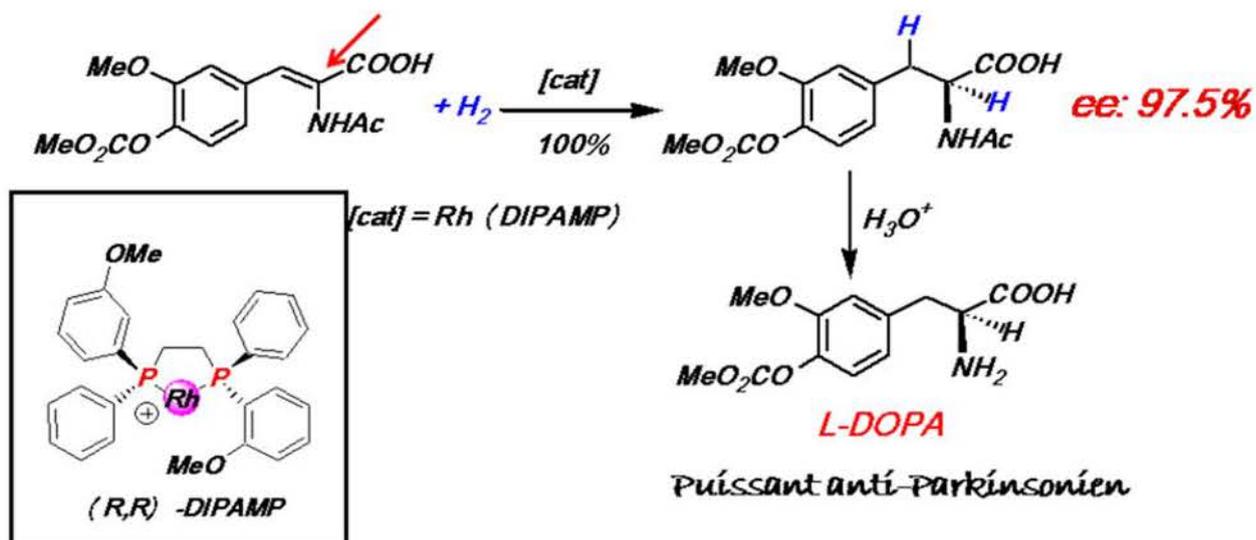
Ligands de Noyori (BINAP, 1980)



Ligands de Togni (JOSIPHOS, 1994)



Exemple : hydrogénation de l'α-acétamidocinnamate de méthyle (Synthèse de la L-DOPA – Monsanto, 1977).

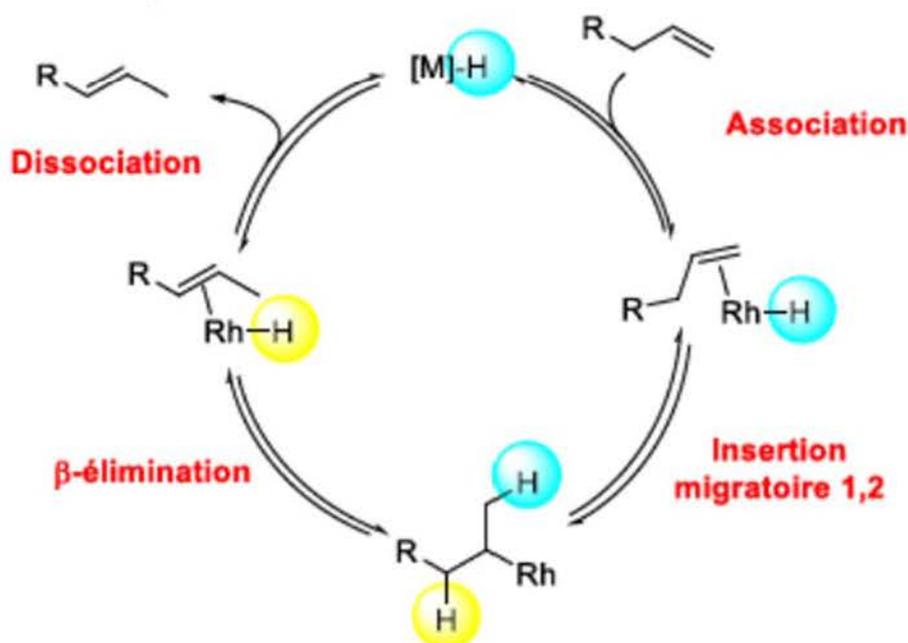


L'étape énantiosélective est l'addition oxydante de H₂ (2) : le diastéréoisomère le moins favorisé réagit le plus rapidement.

V.4.3. Isomérisation des oléfines

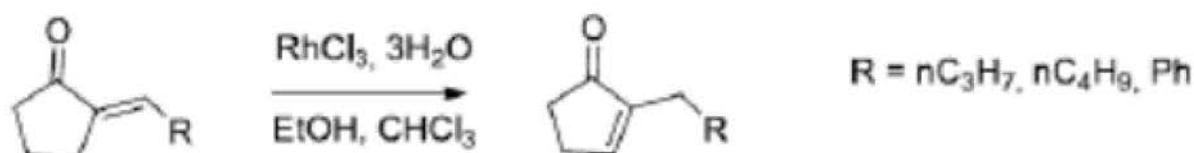
L'isomérisation peut avoir lieu par migration de la double liaison. Il existe deux mécanismes organométalliques :

Mécanisme : par insertion β -élimination

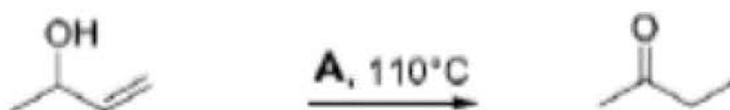


Ce mécanisme se rencontre avec des complexes à 16 électrons qui ont une liaison métal-hydrure. Ils isomérisent la double liaison par insertion suivie d'une β -élimination (extrusion). Toutes les réactions du cycle sont réversibles, la réaction est souvent sous contrôle thermodynamique (mélange d'oléfines de stéréochimie E/Z où la E est souvent majoritaire).

Exemple des cyclopenténones substituées :



Exemple avec les alcools allyliques :



$A = HCo(CO)_4$ ou $(PPh_3)_3RhCl$ ou $HRuCl(PPh_3)_3$

V.4.4. Polymérisation des oléfines. (Ziegler-Natta)

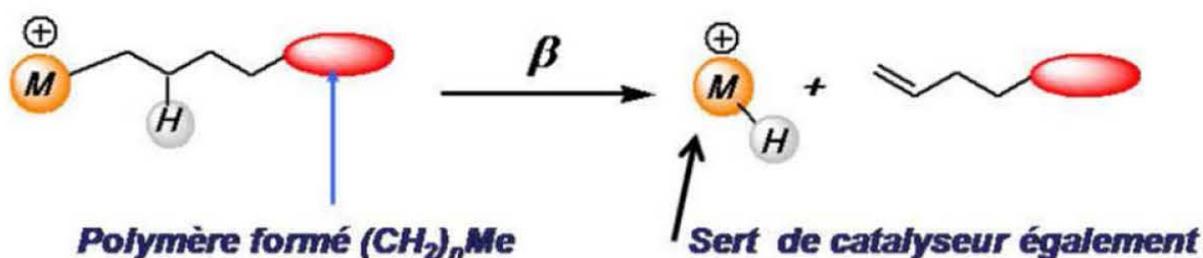
Réaction qui consiste en une insertion migratoire 1,2- dans les liaisons métal-cabone. Réaction qui utilise souvent un mélange hétérogène de $TiCl_3$ et Et_2AlCl ; très utilisée au niveau industriel (découverte par Ziegler et Natta). Le mécanisme n'est pas encore connu mais supposé à partir de diverses études.

Autre catalyseur : $TiCp_2Cl_2 / Et_2AlCl$

Cosse proposa que la liaison Ti-Et formée à la surface de $TiCl_3$ lors de l'alkylation de $TiCl_3$ par Et_2AlCl subit l'insertion de l'oléfine précoordinée :



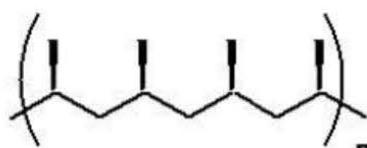
La réaction se termine par la réaction de beta élimination.



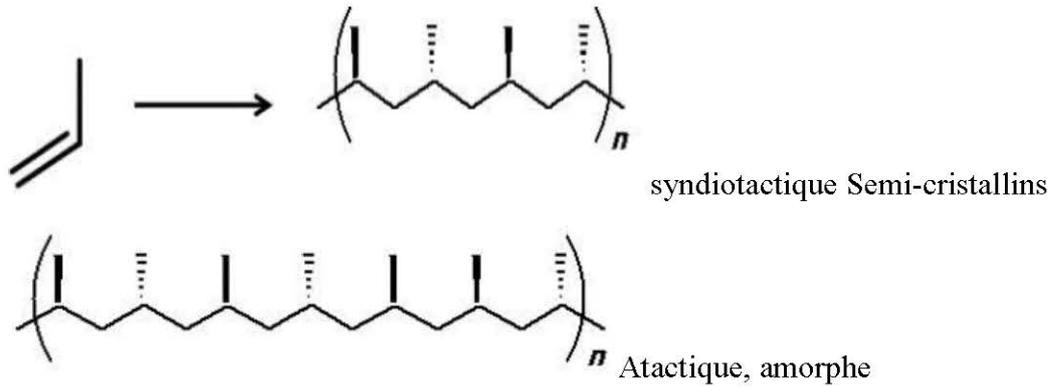
De plus, les contraintes stériques qu'imposent les ligands à la coordination de l'oléfine influent sur la stéréochimie ou la tacticité du polymère. Par exemple, avec les initiateurs bis-indenylzircocènes, la stéréosélectivité est due à l'orientation privilégiée du ligand propène :

On peut produire des polymères stéréorégulés si le catalyseur est chiral. Les polymères formés ont des propriétés thermiques et mécaniques très différentes en fonction de leur structure.

Produits résultant de la polymérisation du propène. En choisissant bien le catalyseur on obtient soit un polymère isotactique, syndiotactique ou atactique.



n Iso tactique, cristallins, thermoplastiques



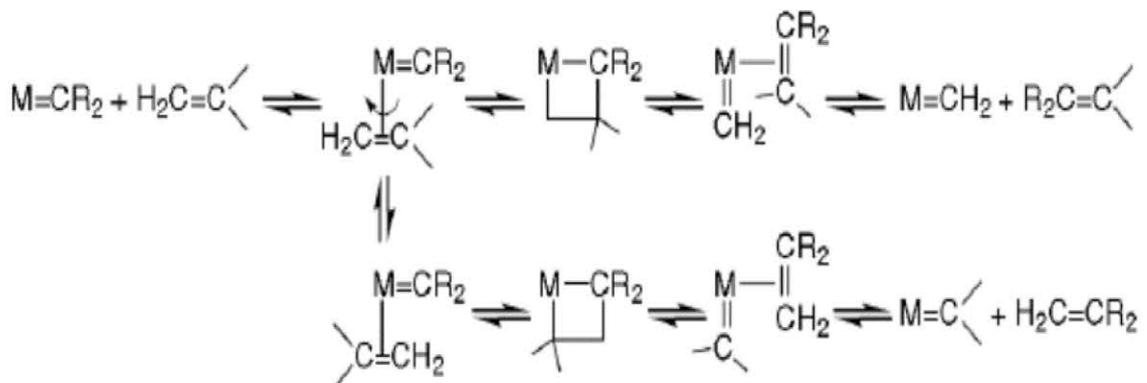
Les complexes de zirconium(IV) sont parmi les meilleurs catalyseurs



V.4.5. Métathèse des alcènes, alcynes et cycloalcènes

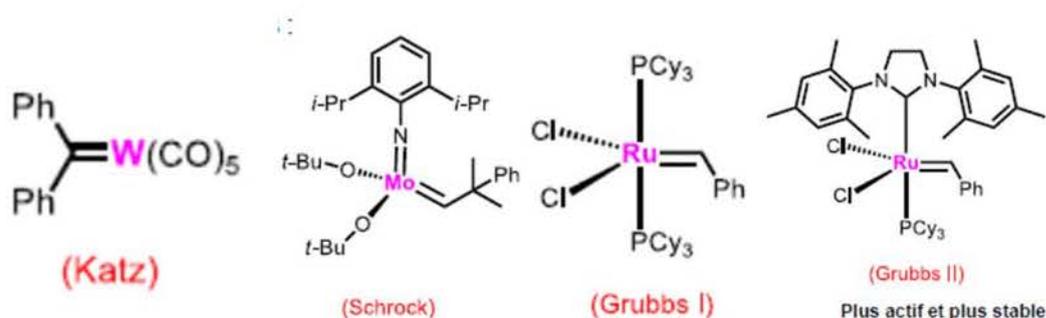
- Historique :

- 1964 : Banks, découverte de la réaction de métathèse d'oléfines (catalyseurs hétérogènes $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ou $[\text{W}(\text{CO})_6]$ sur alumine ou Re_2O_7 sur silice).
- 1971 : Mécanisme proposé par Chauvin faisant intervenir des entités métal-carbène et des métallacyclobutanes.



- 1975 et 1980 : 1er complexe métal-alkylidène isolé (Ta=C), Schrock ; 1^{ère} vérification du mécanisme de Chauvin.
- 1990 : 1^{er} complexe Mo-alkylidène catalyseur de métathèse, Schrock
- 1992 et 1995 : 1^{er} complexe Ru=carbène catalyseur de métathèse (commercial), Grubbs.
- 1993 : 1er complexe Mo-alkylidène chiral pour la métathèse énantiosélective, Schrock, puis Grubbs (Ru) en 1998.

Quelques catalyseurs :

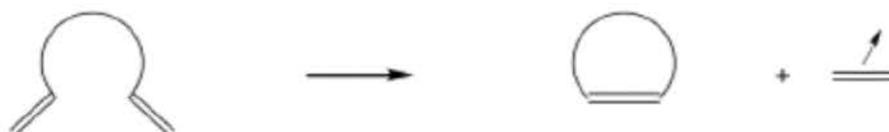


a) Les différentes réactions de métathèse :

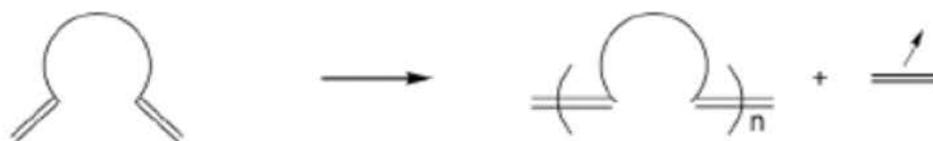
Métathèse croisée :



Métathèse par fermeture du cycle



Polymérisation par métathèse de diène acyclique



Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse



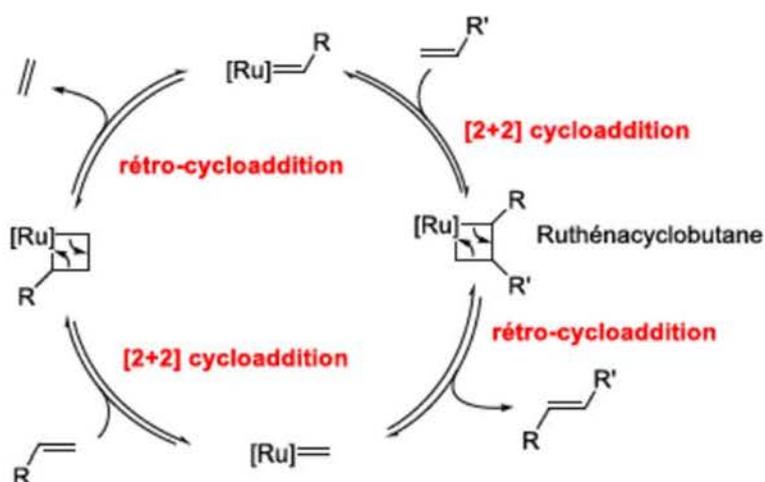
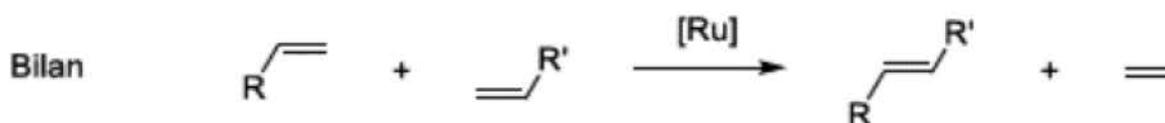
Métathèse des énynes



Métathèse croisée par ouverture de cycle

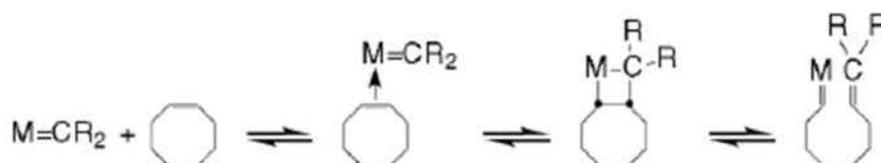


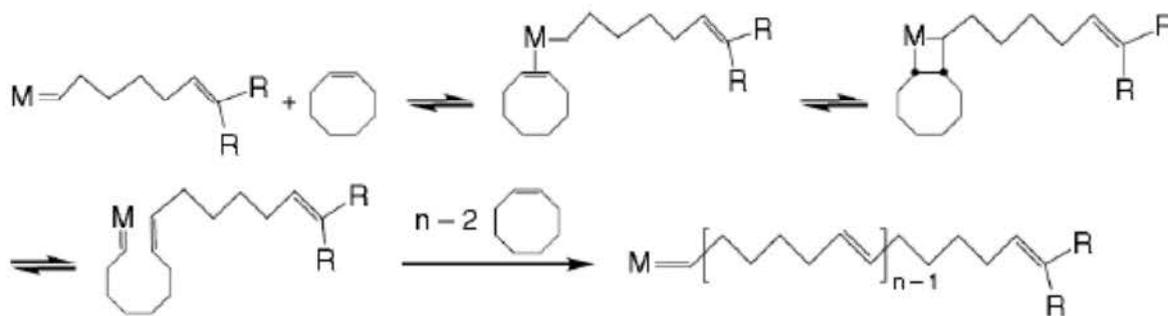
b) Mécanisme :



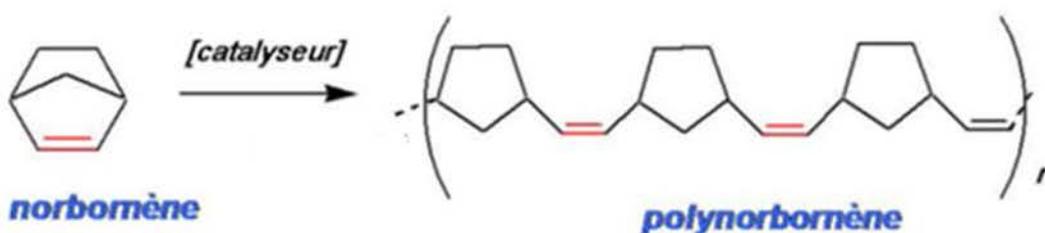
Exemple 1 : Polymérisation par métathèse des oléfines cycliques (ROMP : Ring Opening Metathesis Polymerization). La ROMP s'applique aux alcènes cycliques, comme le cyclobutène, le cyclooctène, le norbornène...

Mécanisme :





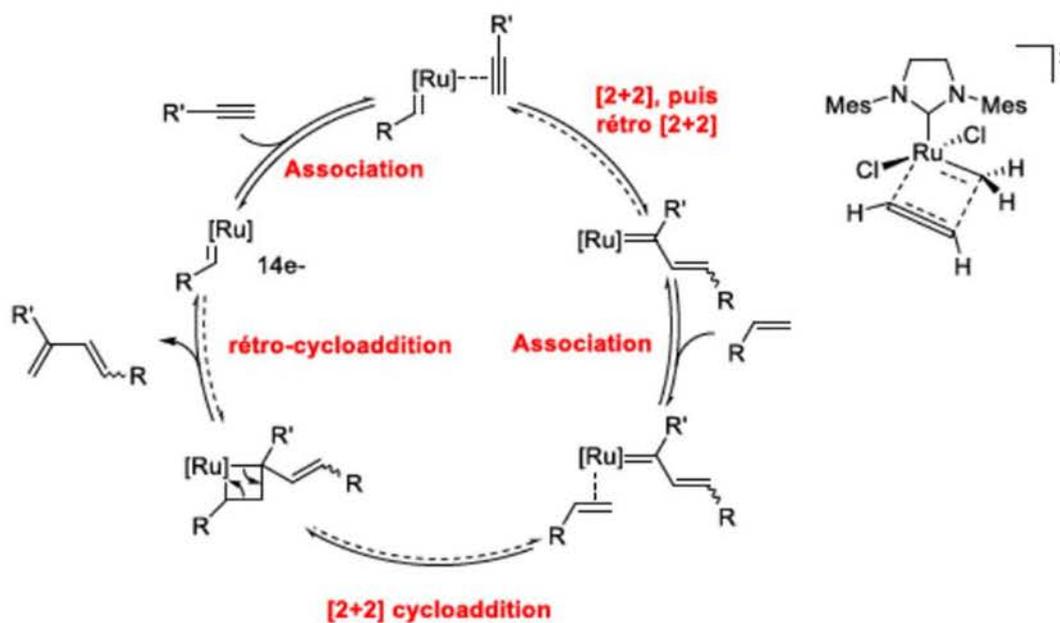
Exemple 2 : Polymérisation du norbornène (matériau thermorésistant) par métathèse par ouverture du cycle



V.4.6.Métathèse des énynes et des alcynes

Métathèse des énynes

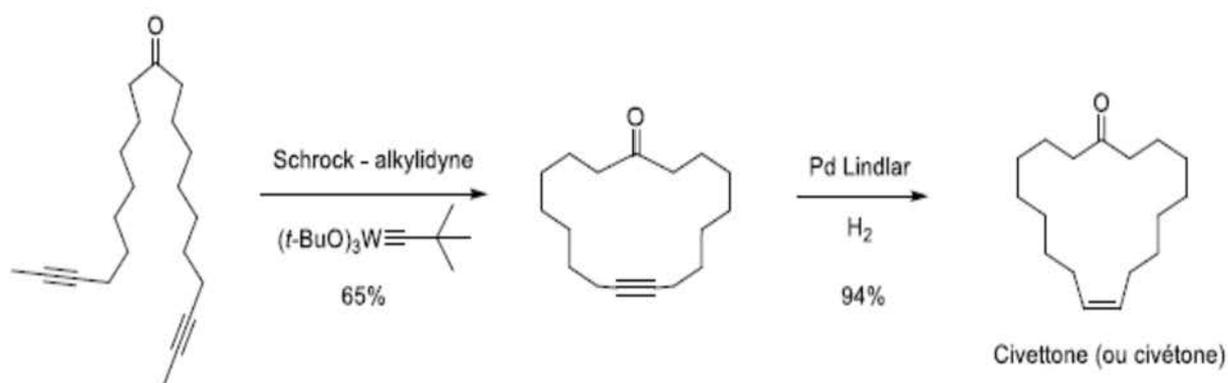
Le catalyseur de Grubbs peut être aussi utilisé pour faire la métathèse d'ényne (EYM),



Métathèse des alcynes

La métathèse a été appliquée à des alcynes dissymétriques, en utilisant des complexes hétérogènes comme MoO_3 ou WO_3 , puis exemplifiée en catalyse homogène.

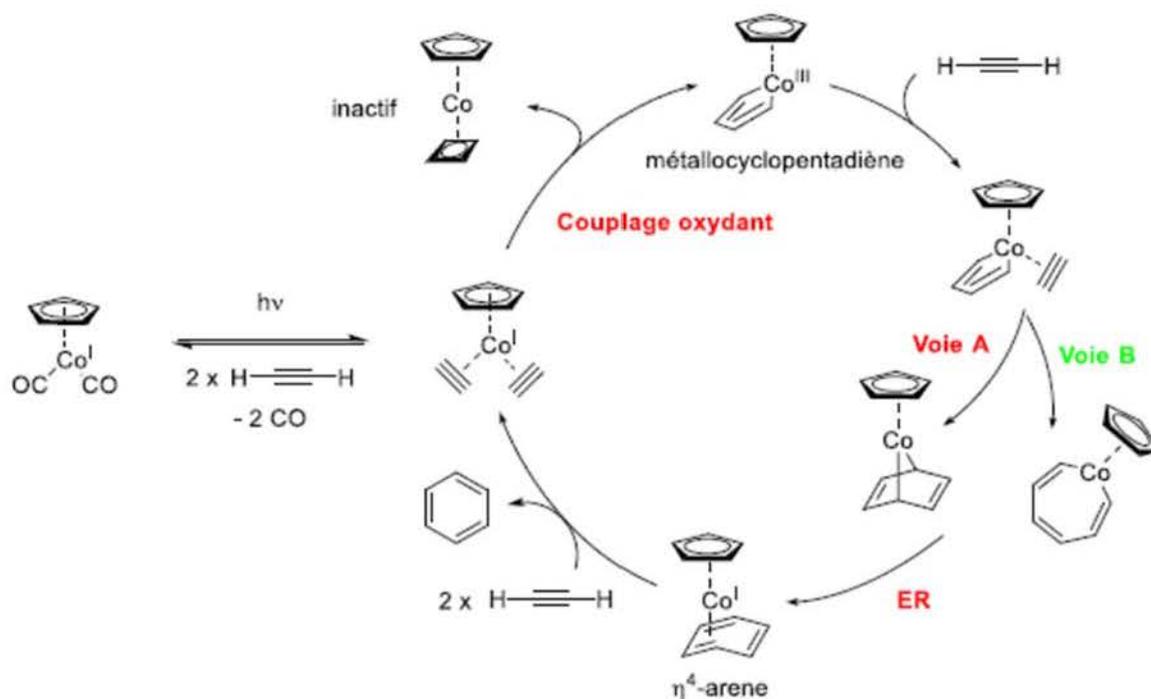
Exemple :



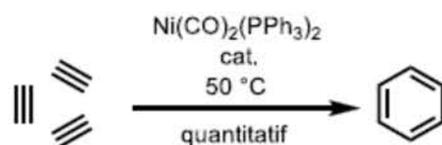
c) Réaction de Vollhardt

La réaction de Vollhardt est aussi connue sous le nom de Co-trimérisation ; elle correspond à une cycloaddition $[2+2+2]$ catalysée par le cobalt (I). De nombreux métaux ont été utilisés : Ni, **Co**, **Rh**, Fe, Ir, Zr, Ti, Pd, **Ru**

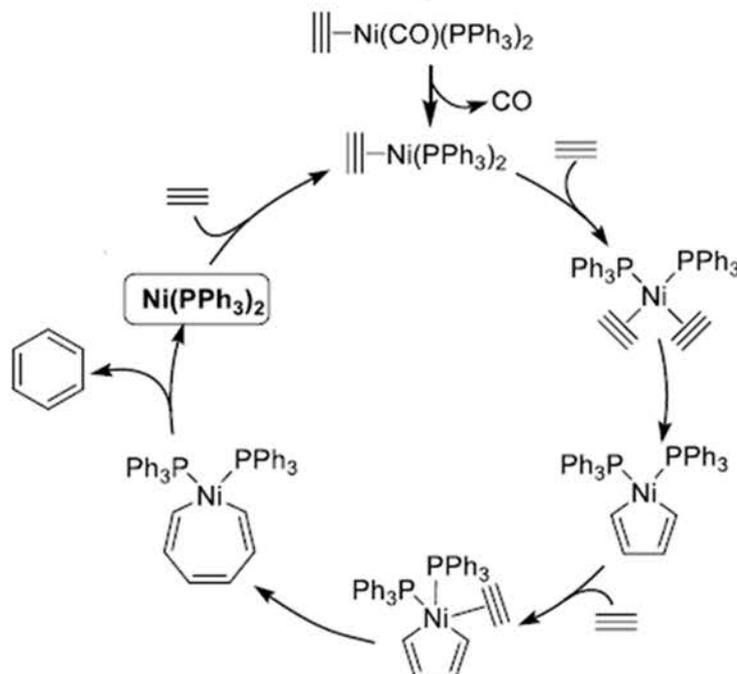
Mécanisme :



Exemple 2 :

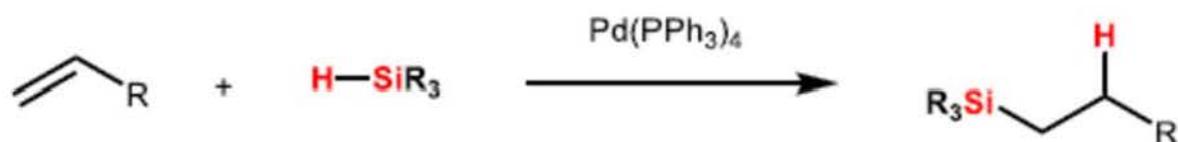


Mécanisme :

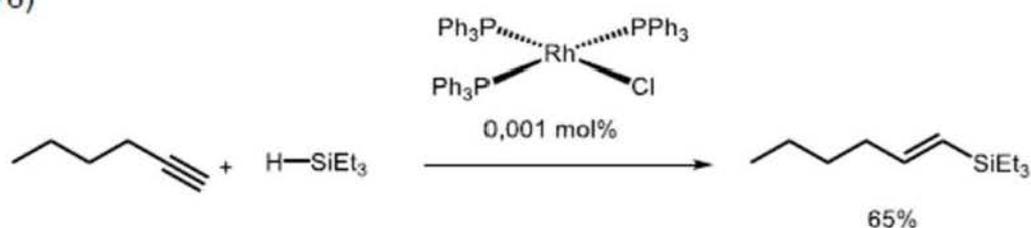


V.4.7. Hydrosilylation des alcènes et des alcynes

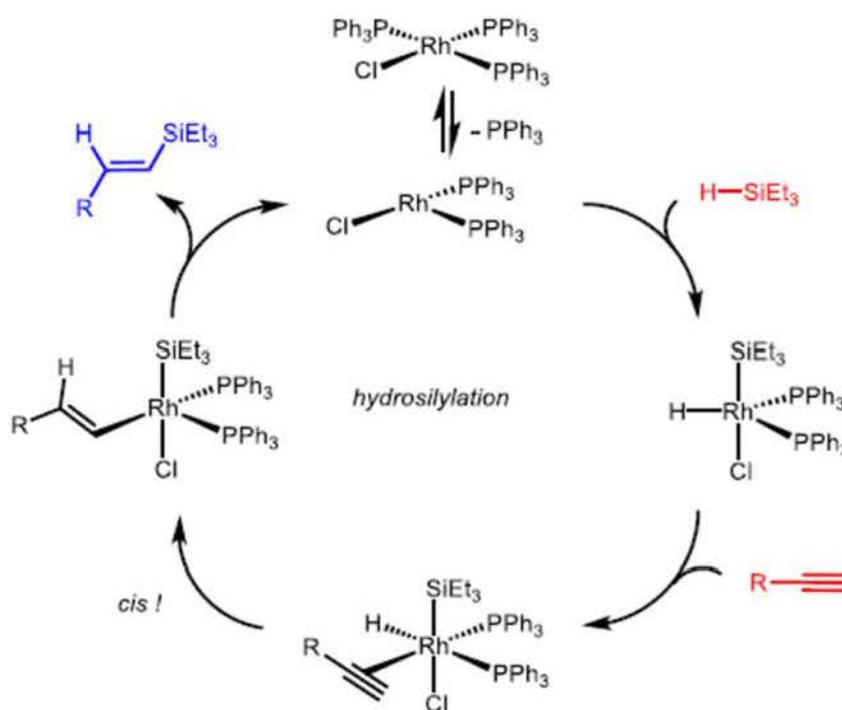
Très similaire à l'hydrogénation. Catalyseurs classiques à base de Pd, Pt, ou Rh.



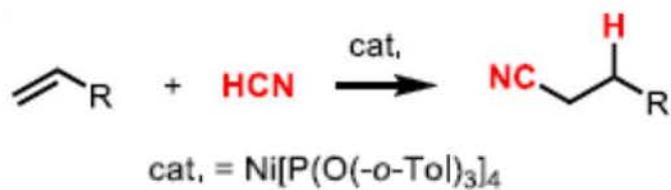
(Parish, 1978)



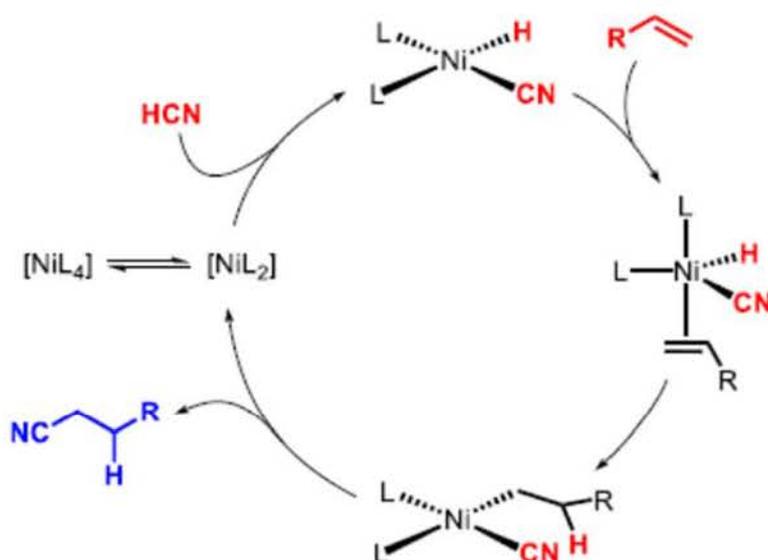
Mécanisme :



V.4.8. Hydrocyanation des alcènes :



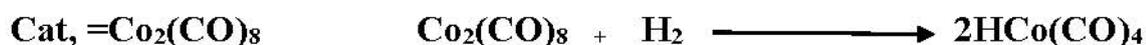
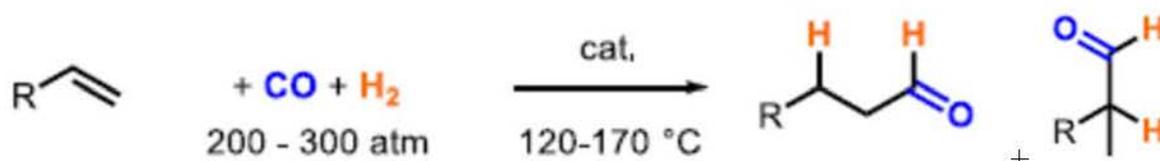
Mécanisme :



Application :



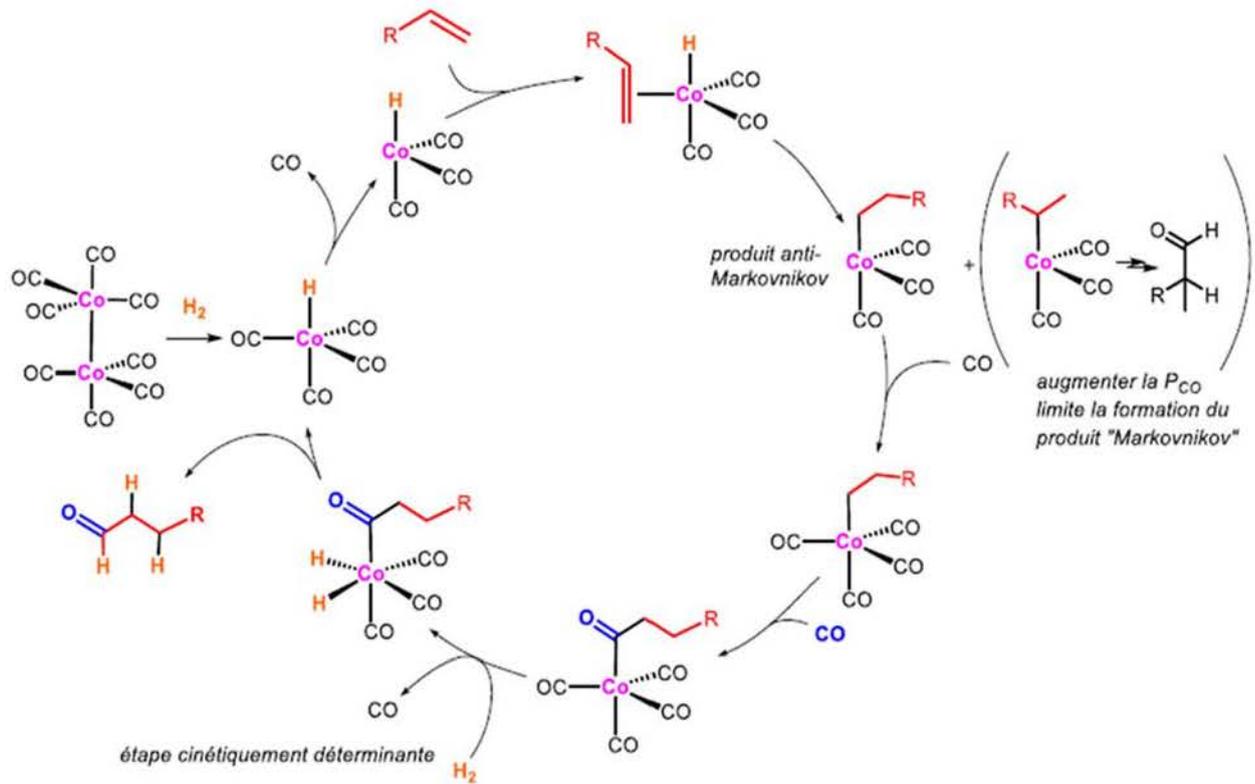
V.4.9. Hydroformylation des alcènes (procédé OXO) :



Représente le processus de catalyse homogène le plus important en tonnage (+ de 20 millions de tonnes par an).

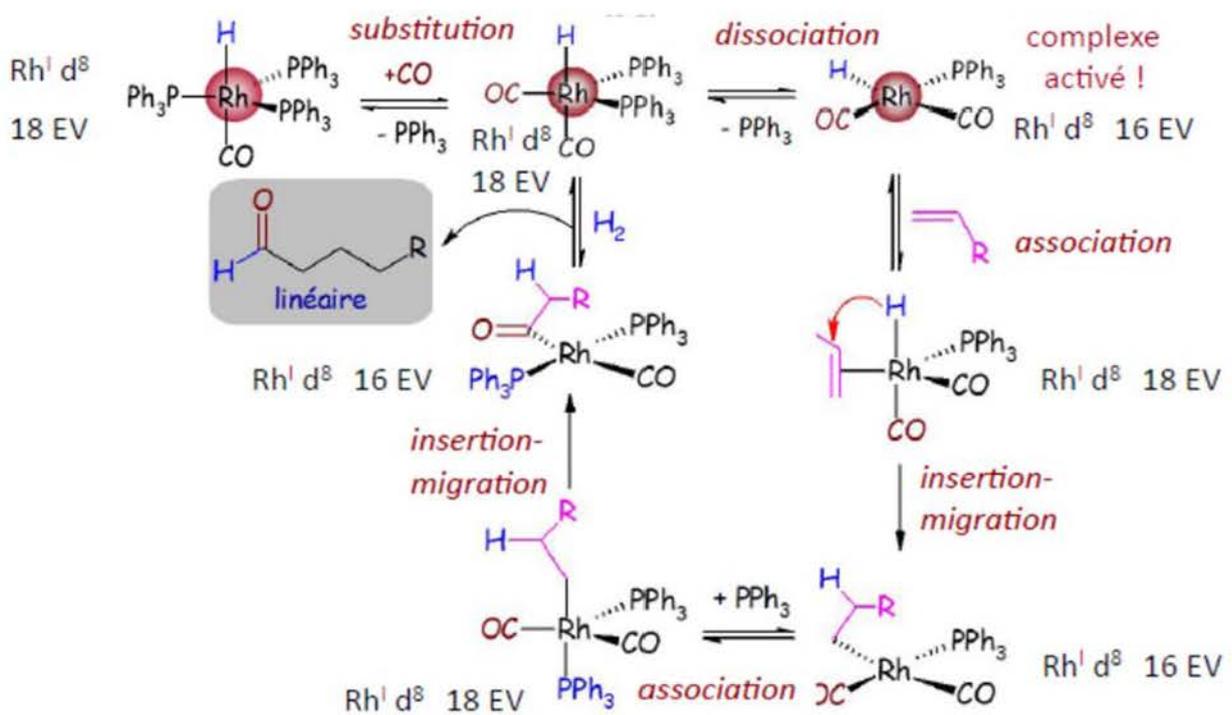
Les aldéhydes formés seront utilisés en synthèse organique, comme ingrédient de parfum, ou comme précurseurs d'alcools entrant dans la composition des détergents.

Les catalyseurs sont à base de Co ou de Rh. Le premier à avoir été utilisé est $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Roelen, 1938). La sélectivité linéaire ou branché peut être contrôlée par la pression ou par la nature du catalyseur. Aujourd'hui on utilise également $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ ou $\text{HRh}(\text{CO})_4 + \text{PPh}_3$ (Union Carbide) ou encore $\text{HRh}(\text{CO})_4 + \text{TPPTS}$ (Rhodia).



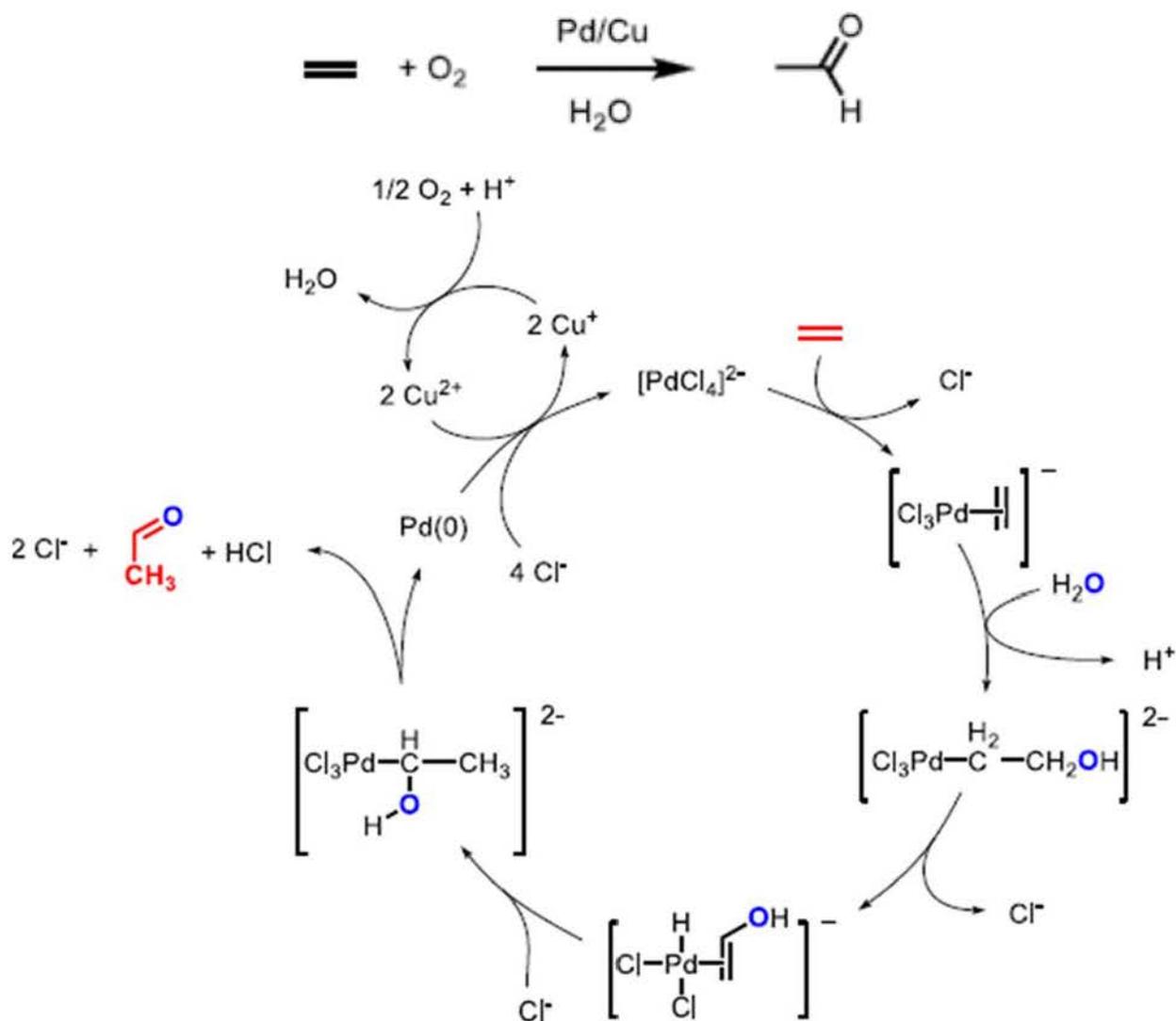
- Procédé Union Carbide

Avantages : produit linéaire favorisé, conditions de réaction modérées (100 °C, 10bars)

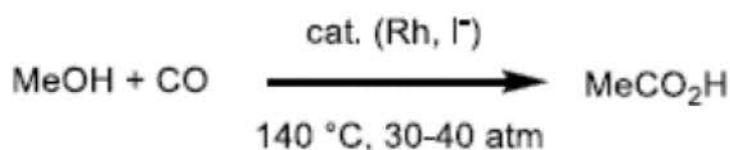


V.4.10. Procédé Wacker : Synthèse de l'acétaldéhyde

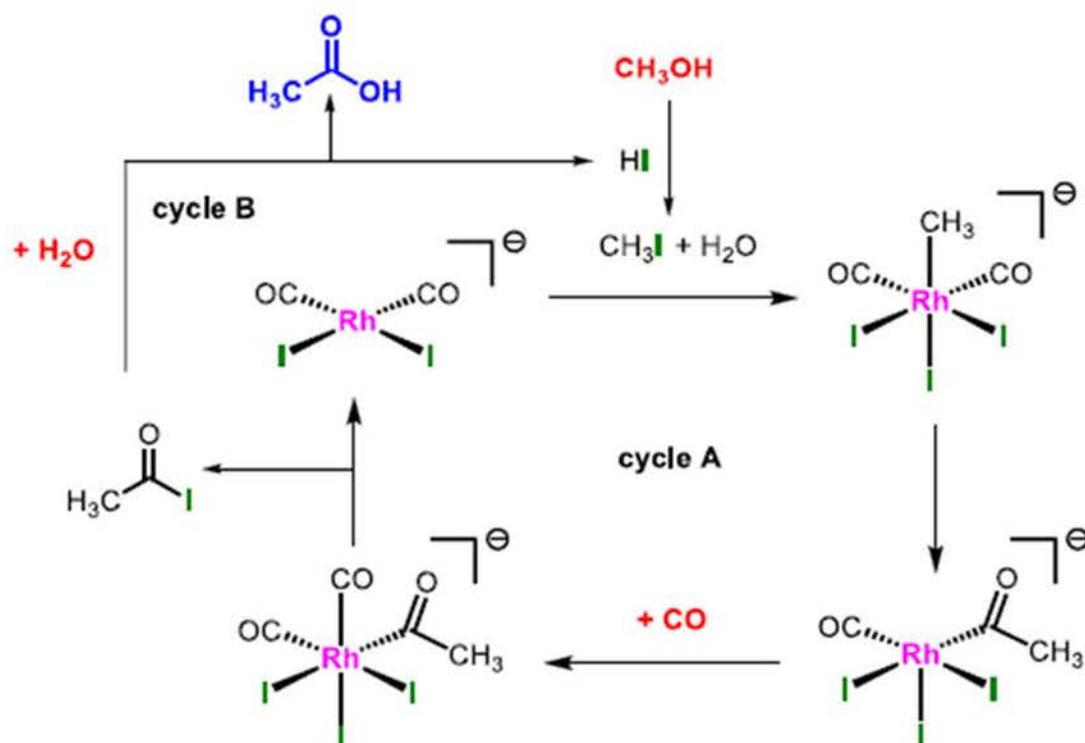
Utilisé en synthèse organique, dans l'industrie des matières plastiques, des parfums et des colorants, comme agent de préservation alimentaire et comme agent de saveur. Le principe de ce procédé repose sur l'activation de l'oléfine par un complexe et l'attaque de l'oléfine par l'eau.



V.4.11. Procédé Monsanto : Synthèse de l'acide acétique



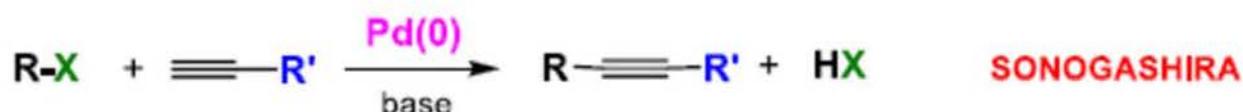
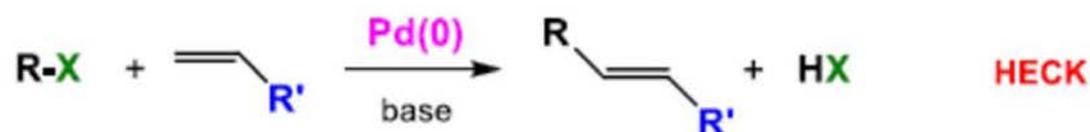
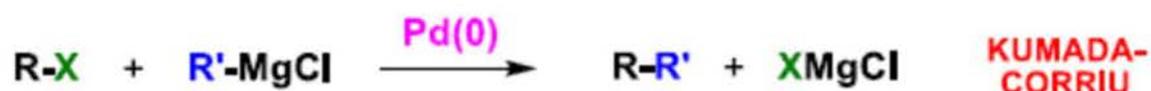
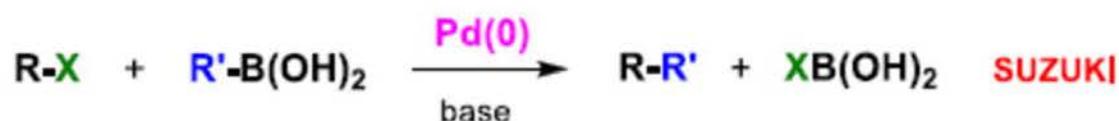
Cat, = $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, généré in situ à partir RhCl_3 , LiI et CO

Mécanisme : deux cycles imbriqués**V.4.12. Réactions de couplage :**

Une réaction de couplage permet la formation d'une liaison carbone-carbone à partir de réactifs qui ne réagiraient pas entre eux en l'absence d'un catalyseur. La liaison créée implique le plus souvent deux carbones sp ou sp^2 , plus rarement sp^3 (couplage sp^3/sp ou sp^3/sp^2 rare, couplage sp^3/sp^3 très rare).

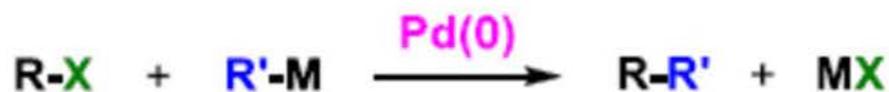
Les couplages mettent donc en jeu des dérivés aryliques, vinyliques ou acétyléniques. Ils portent le nom de leurs inventeurs.

(X = halogène, OTf (triflates)).



a) Couplages d'espèces organométalliques (R'-M)

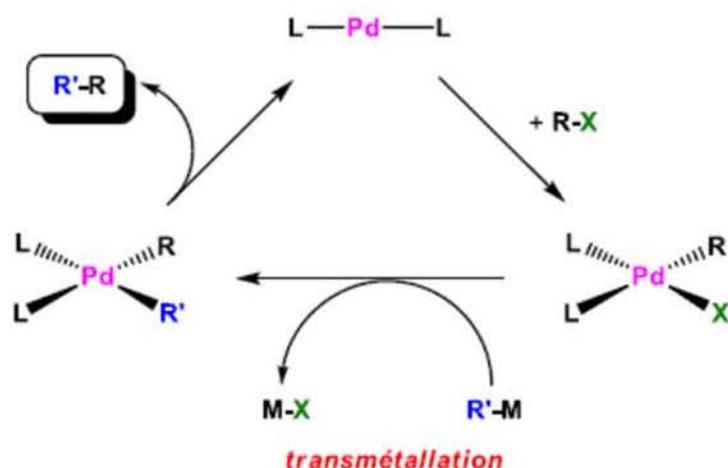
Le catalyseur est souvent à base de Pd(0), mais pas toujours.



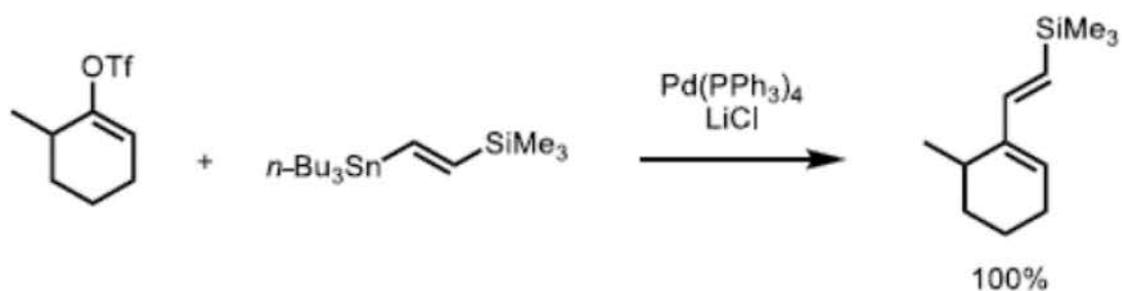
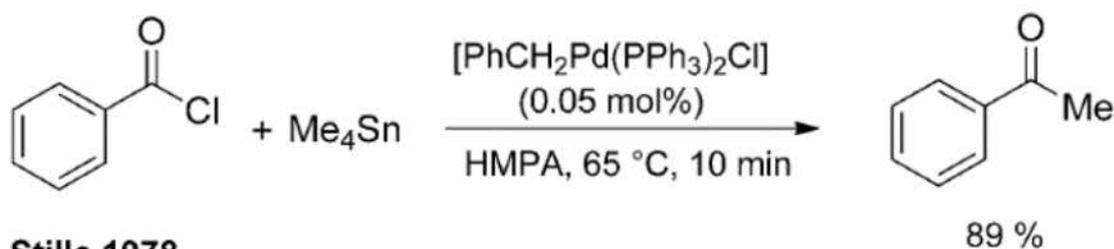
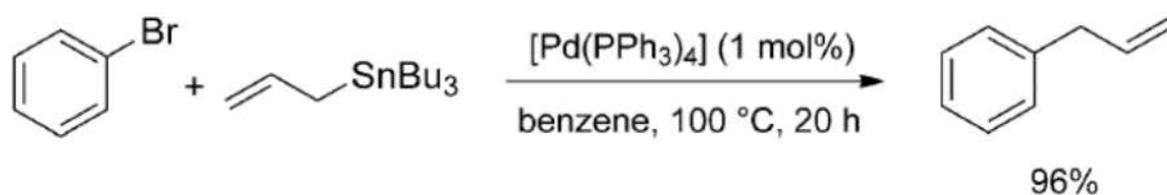
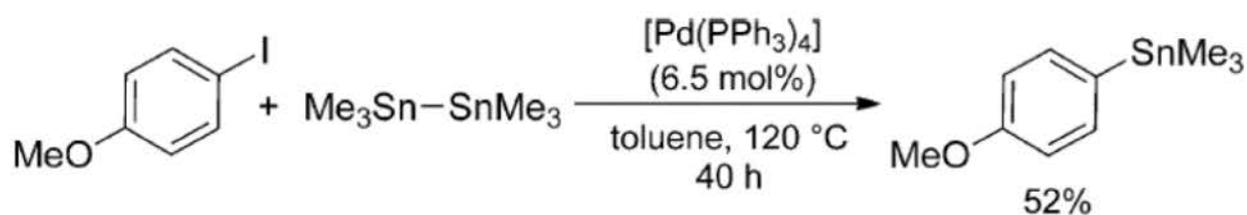
X = halogène, OTf

M = MgX, ZrCp₂Cl, ZnX, SnR₃, B(OR)₂, AlMe₂, SiR₃, Cu,...

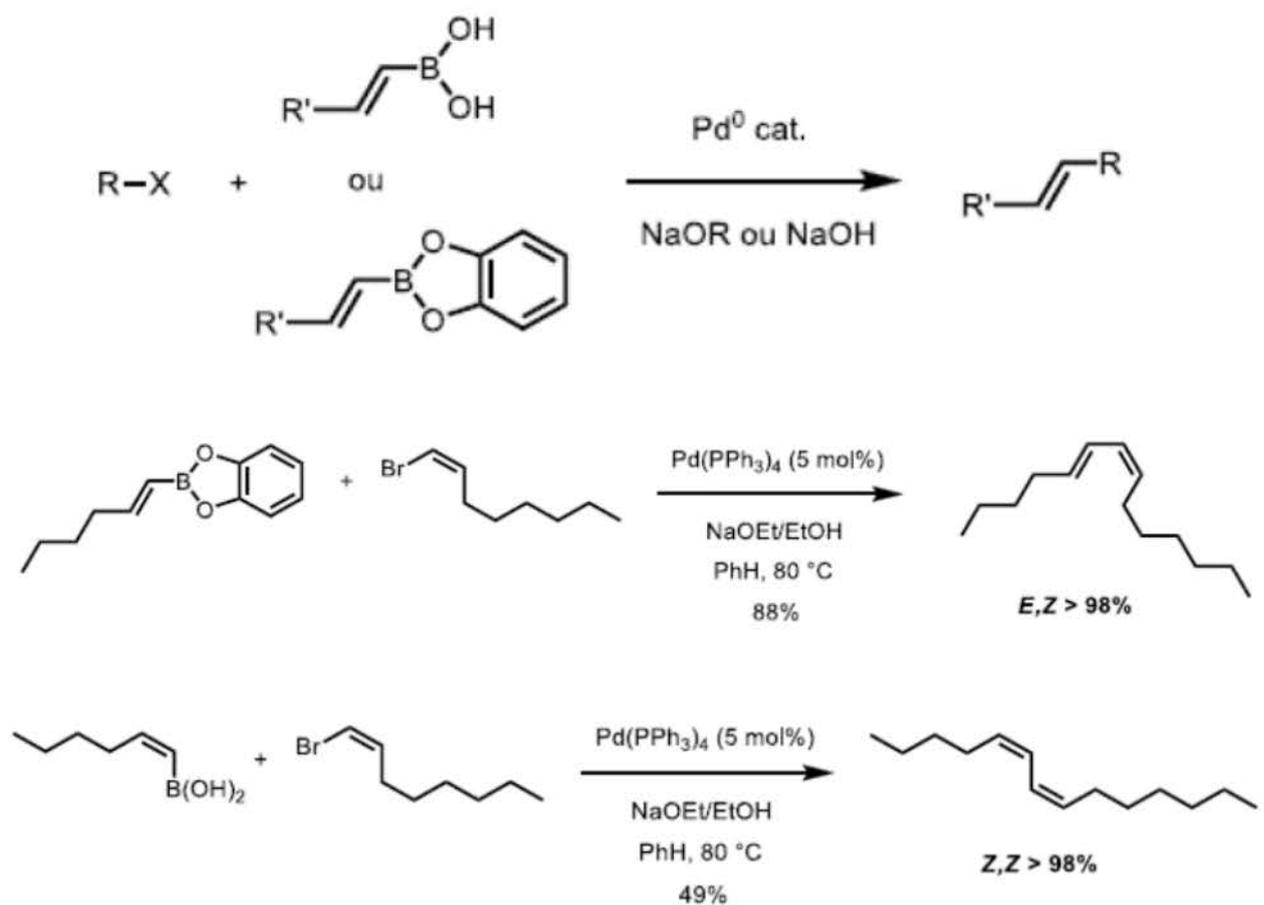
Mécanisme : L'étape d'addition oxydante nécessite du Pd(0). Celui-ci peut être généré *in situ* à partir d'une source de Pd(II), souvent moins coûteuse et plus stable à l'air.

**Exemple 1:**

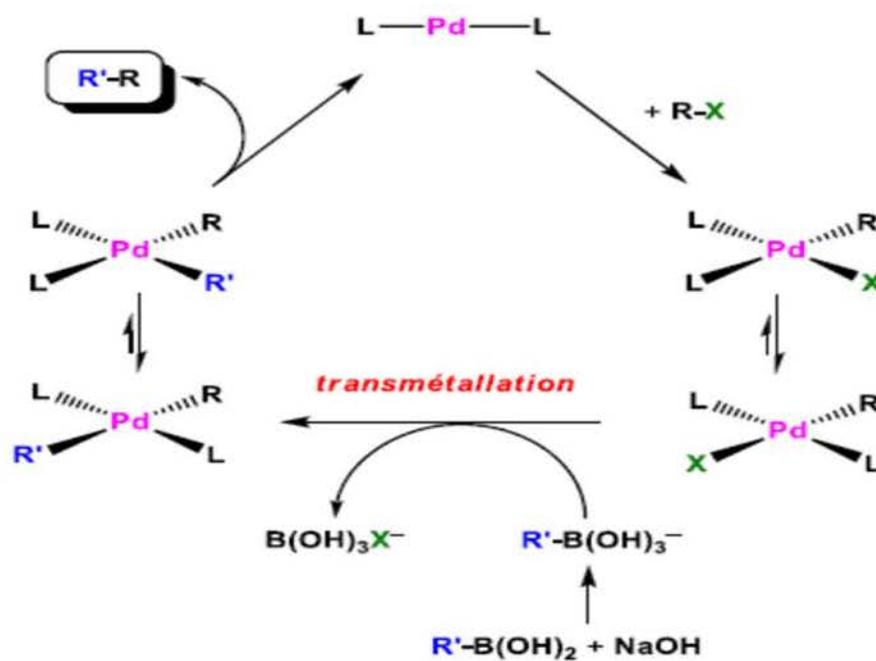
- Couplage de Stille (1976-1978)



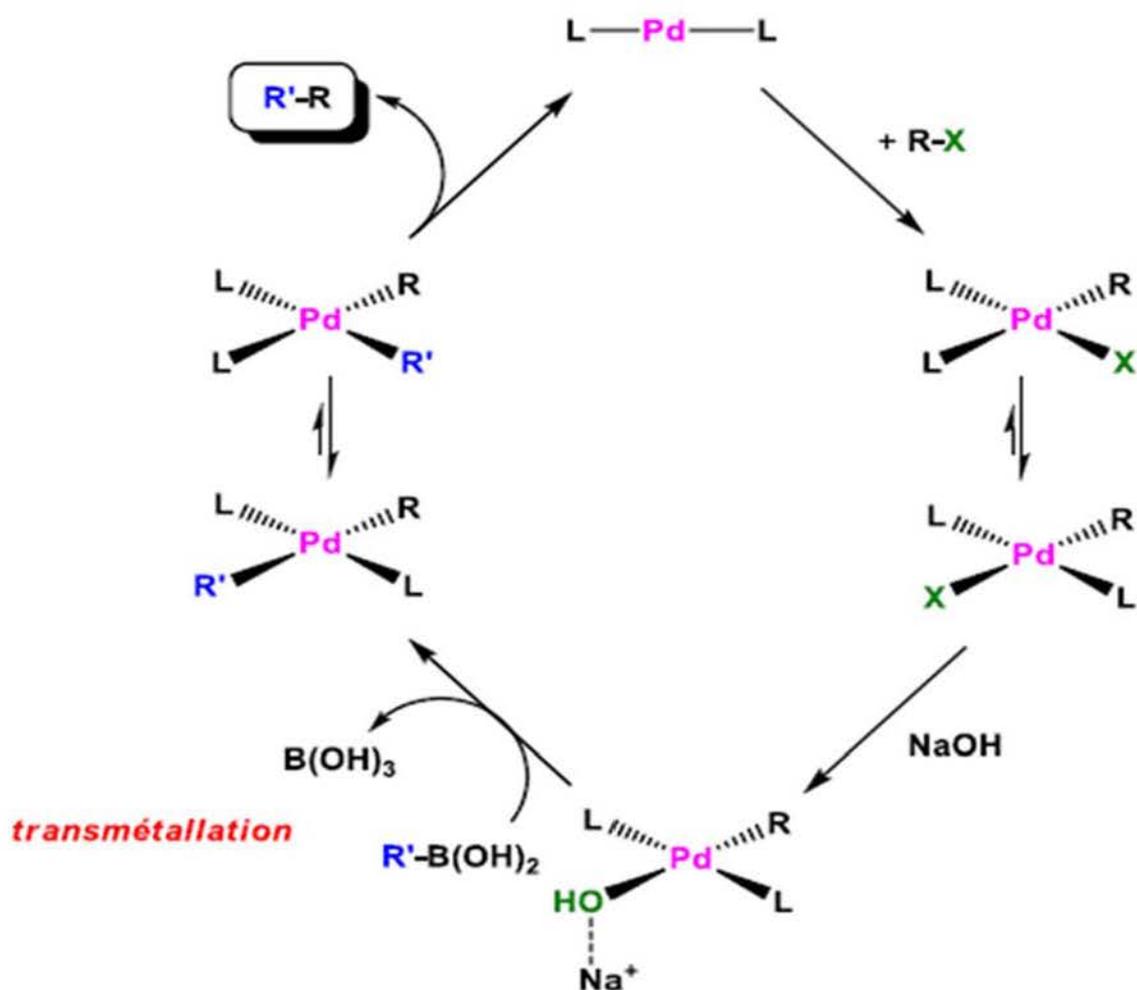
- Couplage de Suzuki-Miyaura (1979)



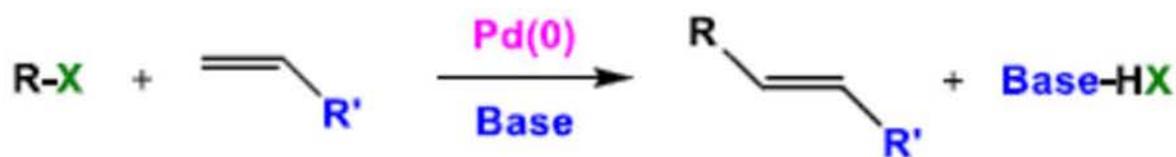
Mécanisme suggéré:



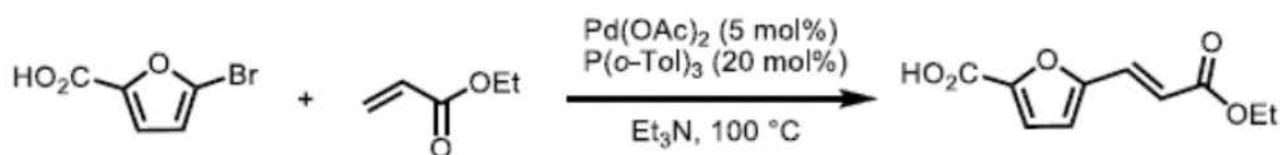
Des études récentes privilégient le mécanisme suivant :



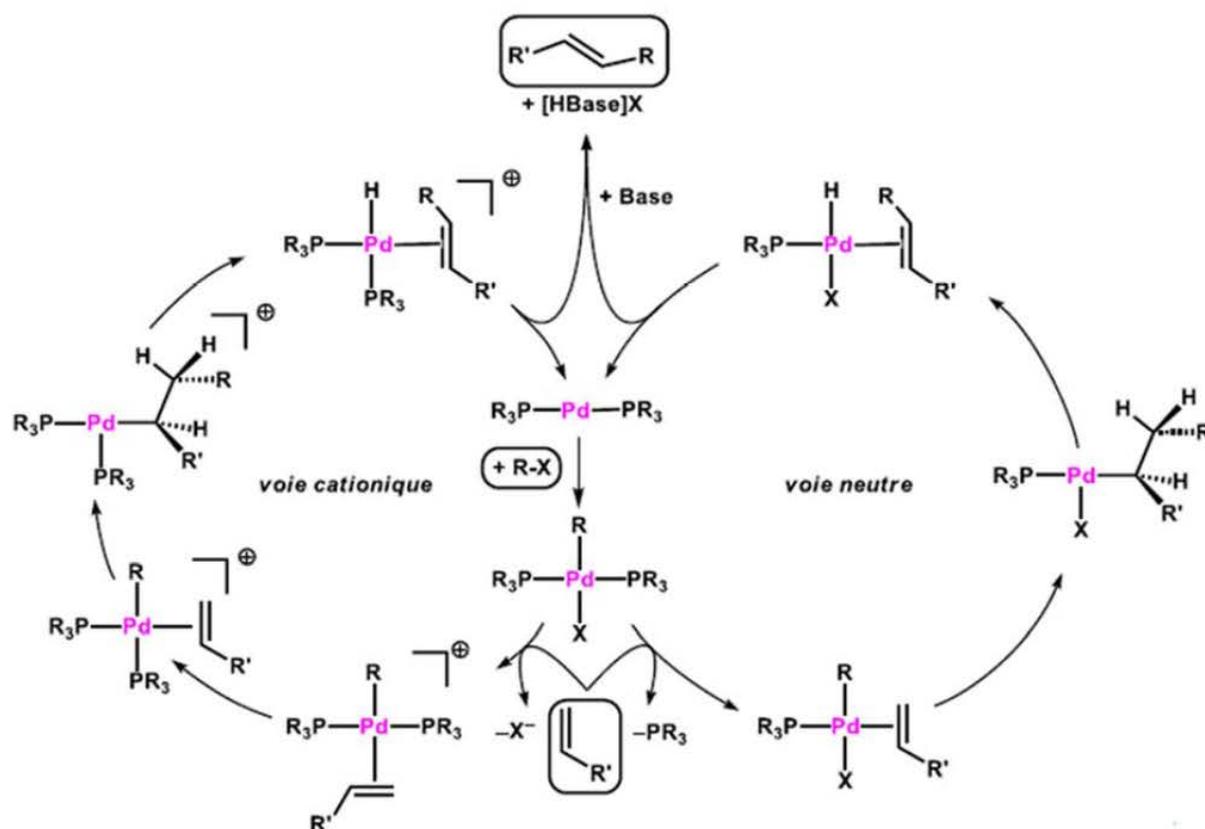
- Couplage de Mizoroki-Heck : (1968-1973)



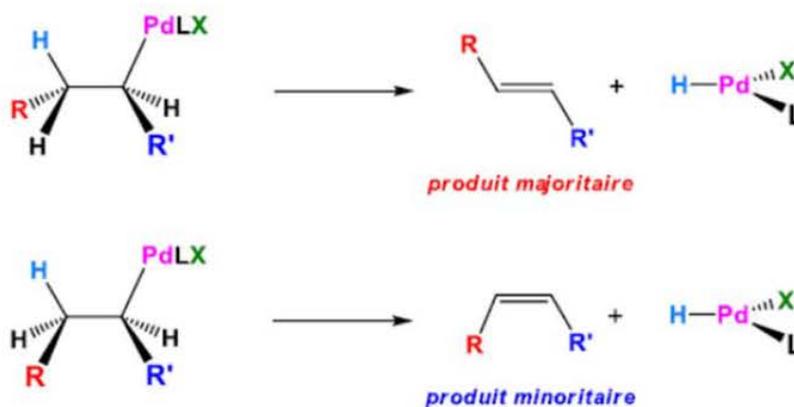
Exemple :



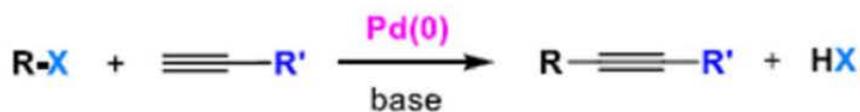
Mécanisme :



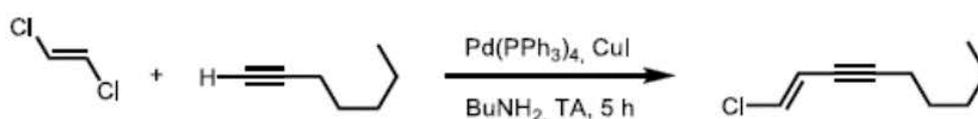
Couplage de Mizoroki-Heck : étape clé de β -élimination



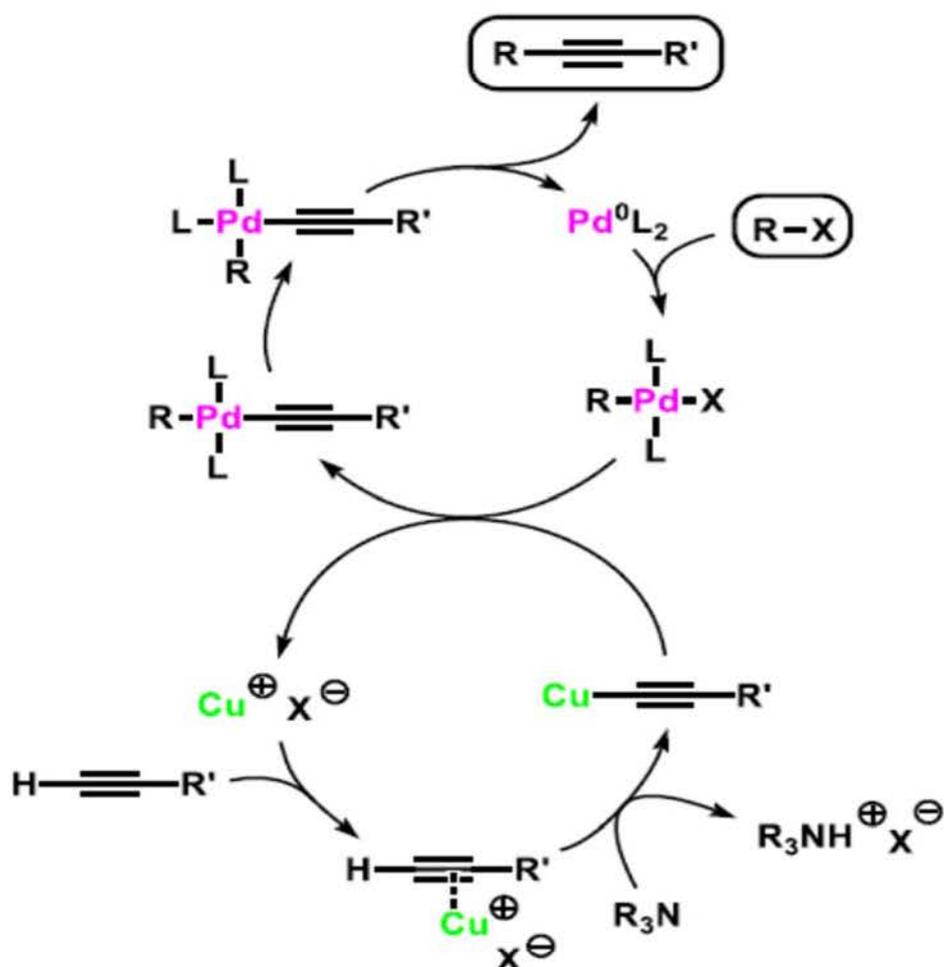
- Couplage de Sonogashira : (1975)



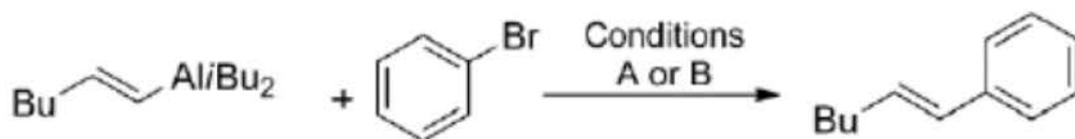
Exemple :



Mécanisme :



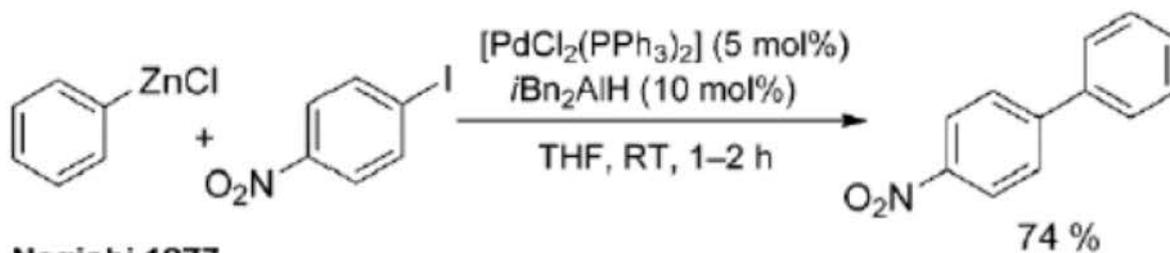
- Couplage de Negishi :



A: $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$, THF, 50 °C, 3 h (85% yield)

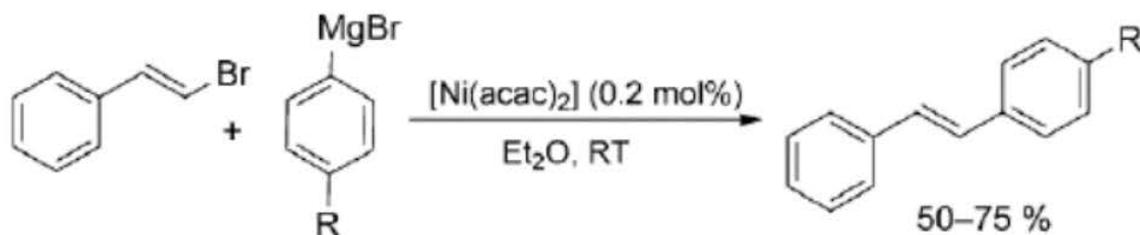
B: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, THF/hexane, reflux, 24 h (89% yield)

Negishi 1976



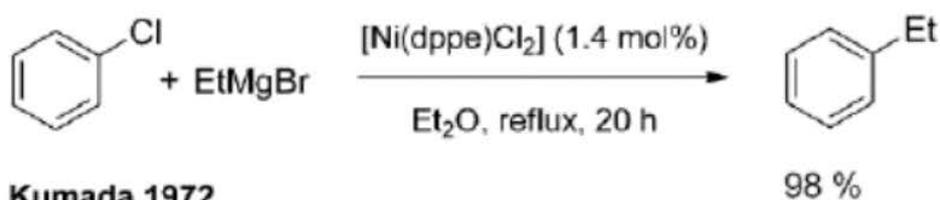
Negishi 1977

- **Couplage de Kumada-Corriu : (1972)**



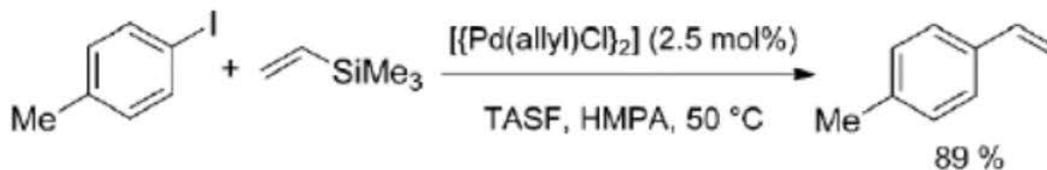
R = 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 2,4-Me₂C₆H₃

Corriu 1972



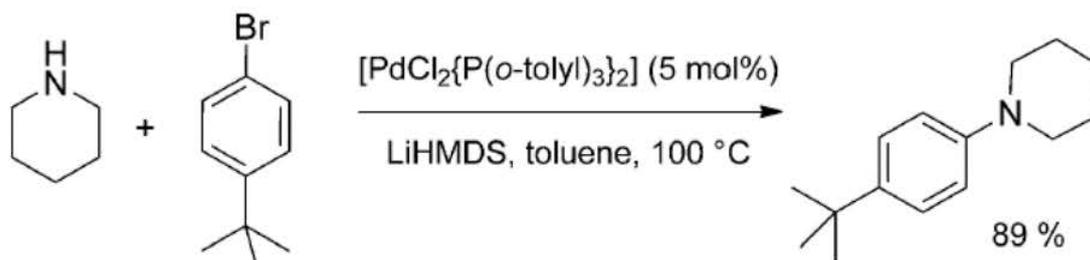
Kumada 1972

- **Couplage de Hiyama : (1988-1994)**

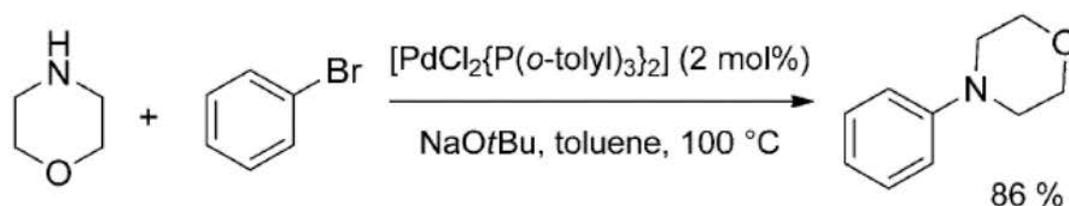


Hiyama 1988

- **Couplage de Buchwald-Hartwig : (1995)**



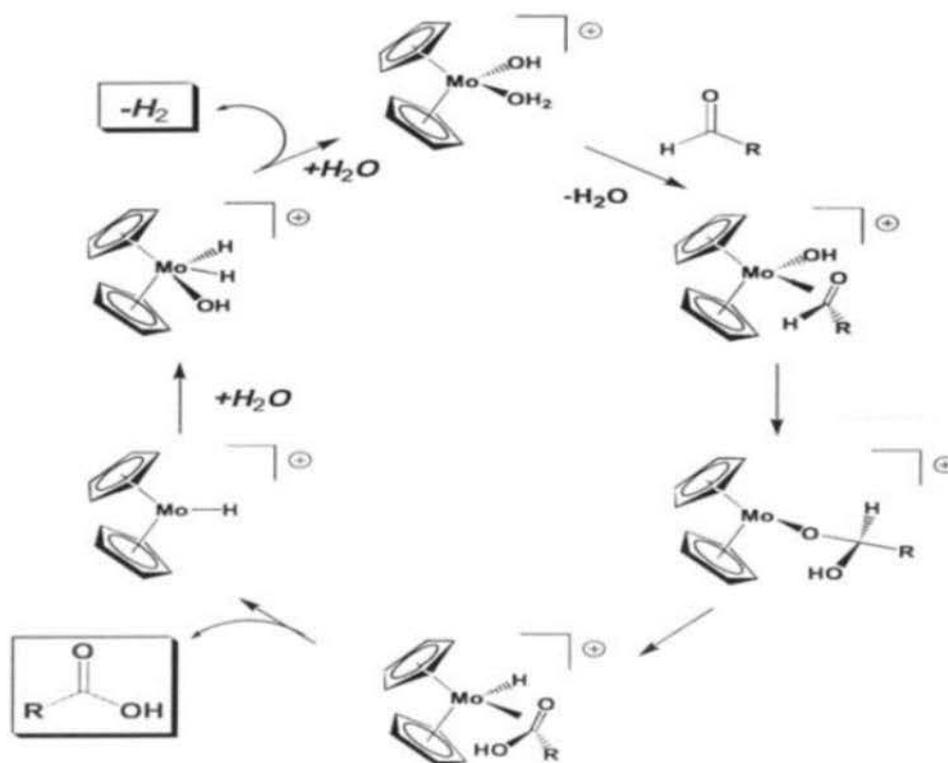
Hartwig 1995



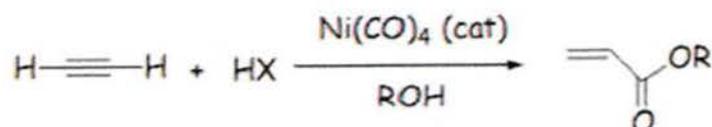
Buchwald 1995

Exercices

Exercice 1 : On donne le cycle catalytique de la réaction de l'eau sur un aldéhyde produisant l'acide correspondant et du dihydrogène. Pour chacun des complexes du cycle vérifier le NEV. Nommer chaque étape du cycle.



Exercice 2 : Proposer un cycle catalytique pour la réaction présentée ci-dessous. On précisera à chaque fois le type d'étape mise en jeu. L'alcool ROH n'intervient qu'en fin de réaction. Dans l'industrie ce procédé est utilisé pour produire 14000 tonnes/an d'ester acrylique.

**Indication :**

Dans la 1^{er} étape on perd un ligand carbonyle.

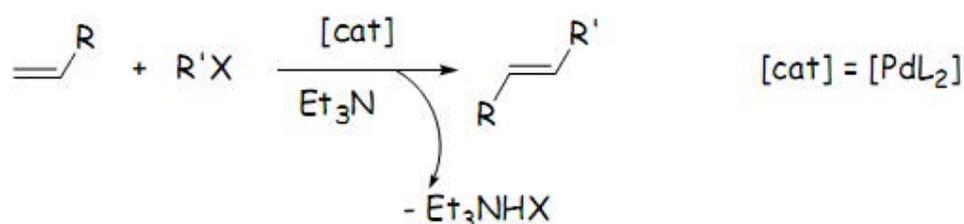
Dans la seconde étape une addition oxydante se produit.

Dans la 3^{ème} étape on perd à nouveau un CO et on renferme un complexe à 18é.

Dans la 4^{ème} étape on forme un complexe à 16é mais l'état d'oxydation ne change pas. Dans la 5^{ème} étape un CO se coordine.

Dans la 6^{ème} étape on forme un complexe à 16é et l'état d'oxydation ne change pas. Dans la 7^{ème} étape l'alcool intervient pour former le produit.

Exercice 3 : Proposer un cycle catalytique pour la transformation suivante. On précisera à chaque fois le type d'étape mise en jeu.



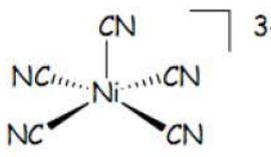
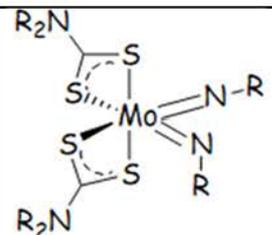
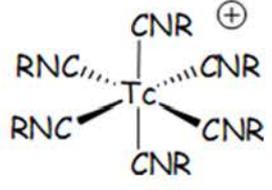
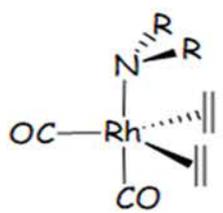
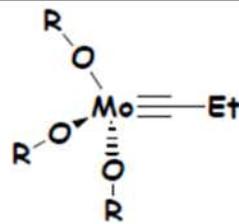
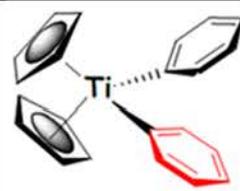
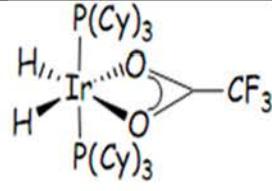
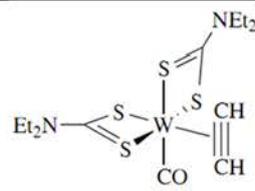
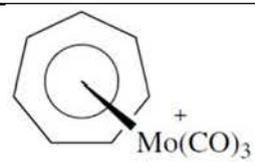
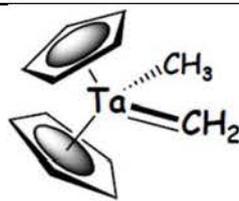
Données :

- 1°) On précise que la première étape est une addition oxydante sur le complexe PdL₂
- 2°) La seconde étape correspond au déplacement d'un ligand de type X par l'oléfine pour donner un complexe cationique.
- 3°) Dans cette étape un complexe d'hydrure est formé.
- 4°) On précise également que la triéthylamine n'intervient qu'en fin de réaction.

Correction des exercices

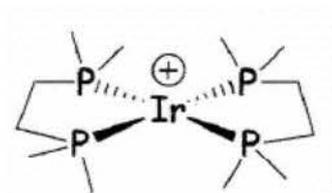
Chapitre I

Exercice 1 :

 <p style="text-align: right;">3-</p> <p>Ni 10 5(CN) 5 <u>-q (3-)</u> NEV=18 é DO=II</p>	 <p>Mo 6 2RCS₂ 6 R₂N (coudé) 2 <u>R₂N (lin) 4</u> NEV=18 é DO=VI</p>	 <p>Tc 7 6CNR 12 <u>-q -1</u> NEV=18 é DO=I</p>	 <p>Rh 9 2 CH₂=CH₂ 4 2 CO 4 <u>1NR₂ 1</u> NEV=18 é DO=I</p>
 <p>Mo 6 3RO (lin) 9 <u>EtC 3</u> NEV=18 é DO=VI</p>	 <p>Ti 4 2Cp 10 <u>2Ph 2</u> NEV=16 é DO=IV</p>	 <p>Ir 9 2PR₃ 4 2H 2 <u>1CF₃CO₂ 3</u> NEV=18 é DO=III</p>	 <p>W 6 2S(L) 4 2S(X) 2 1CO 2 <u>1C₂H₂ 2</u> NEV=16 é DO=II</p>
 <p>Mo 6 3CO 6 C₇H₇ 7 <u>-q -1</u> NEV=18 é DO=II</p>	 <p>Ni 10 Cp 5 <u>Allyl 3</u> NEV=18 é DO= II</p>	<p>W(η²-H₂)(CO)₃(PR₃)₂</p> <p>W 6 1H₂ 2 3 CO 6 <u>2 PR₃ 4</u> NEV=18 é DO=0</p>	 <p>Ta 5 2 Cp 10 CH₂ 2 <u>CH₃ 1</u> NEV=18 é DO=V</p>

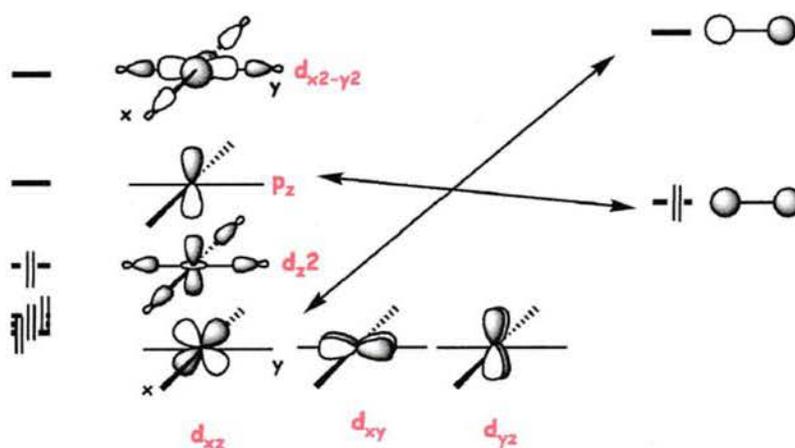
Chapitre II

Exercice 3:

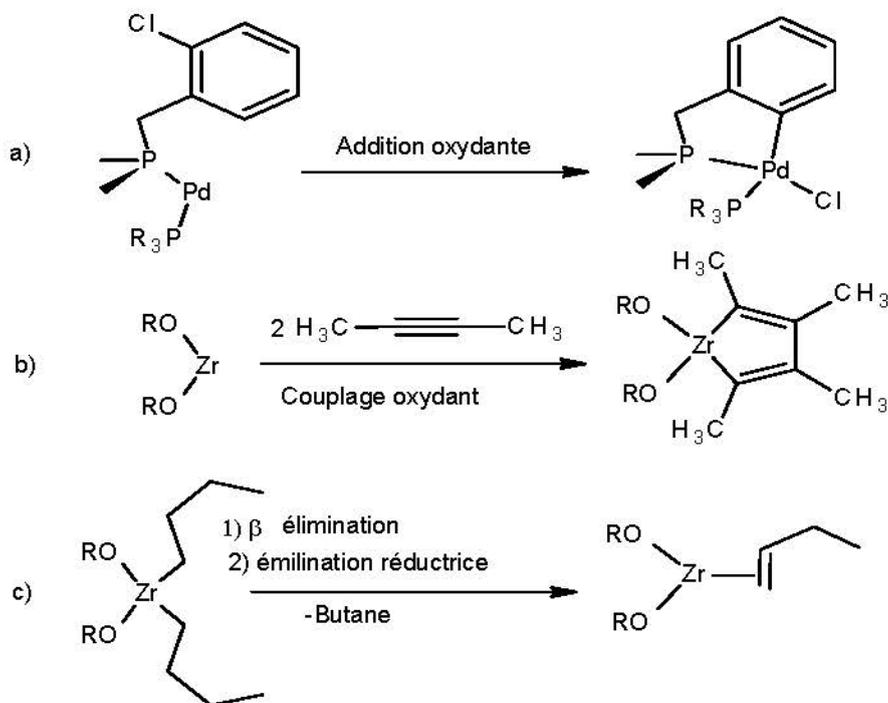


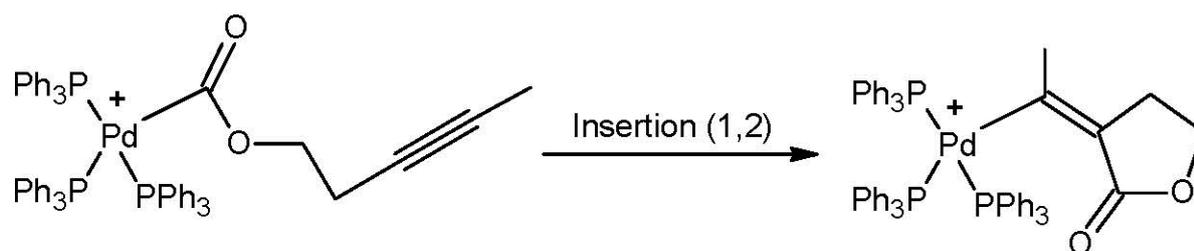
$$\text{NENL} = n - x - q = n - \text{DO} = 9 - 1 = 8$$

La configuration électronique du métal dans le complexe est d^8 .

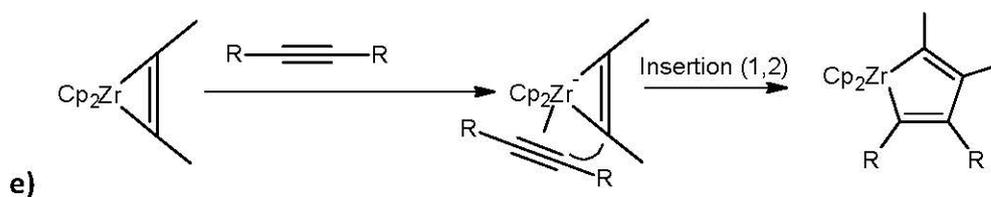
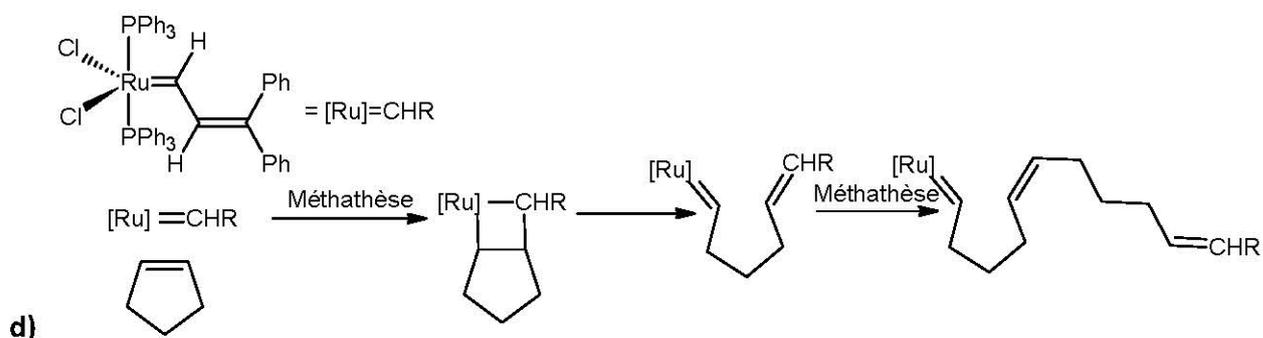
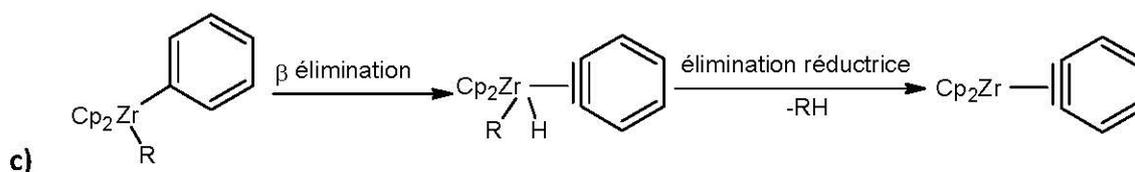
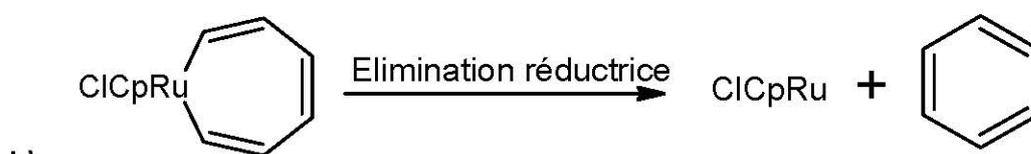
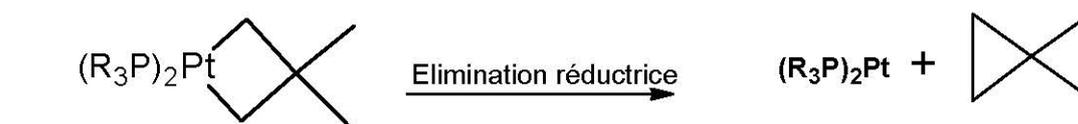


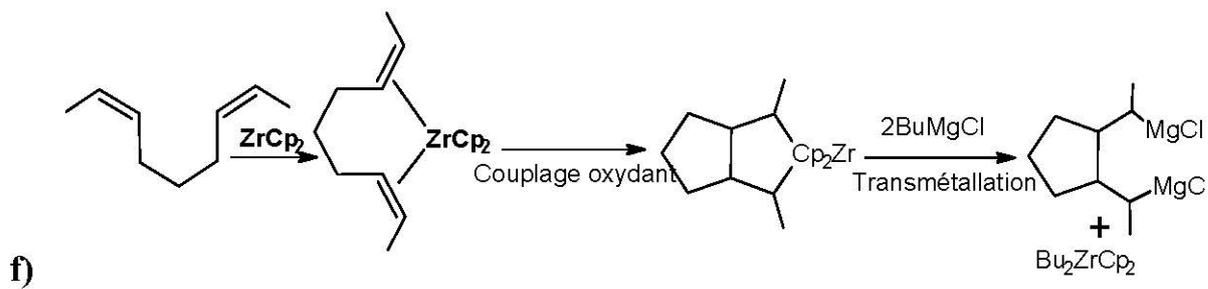
Chapitre III: Exercice 1



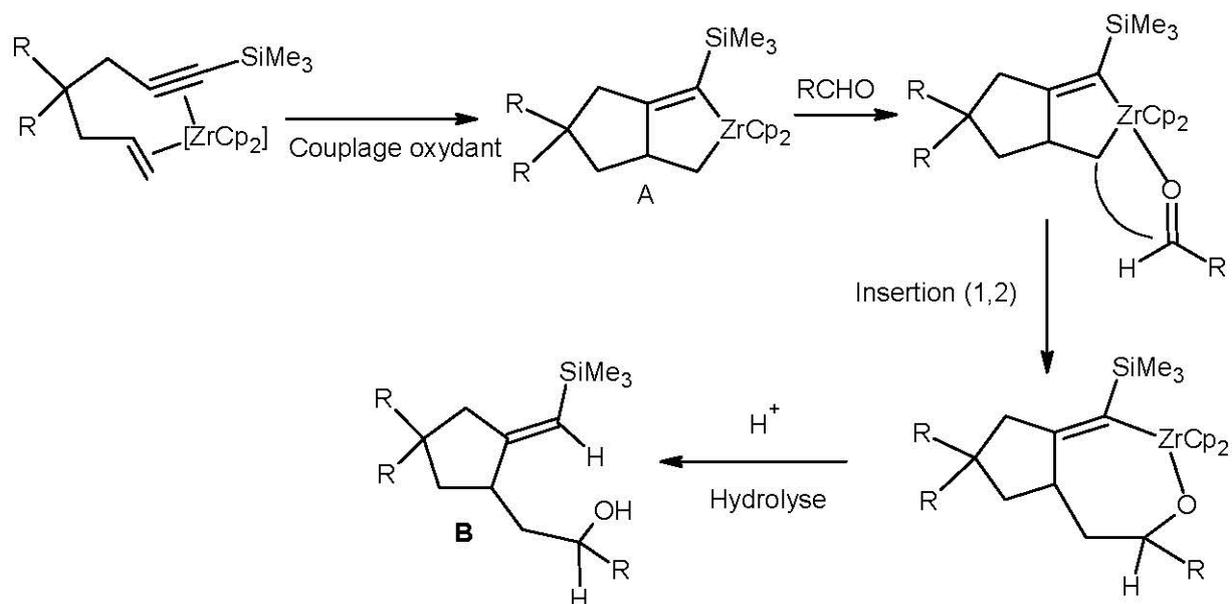


Exercice 2 : Complétez les réactions suivantes :

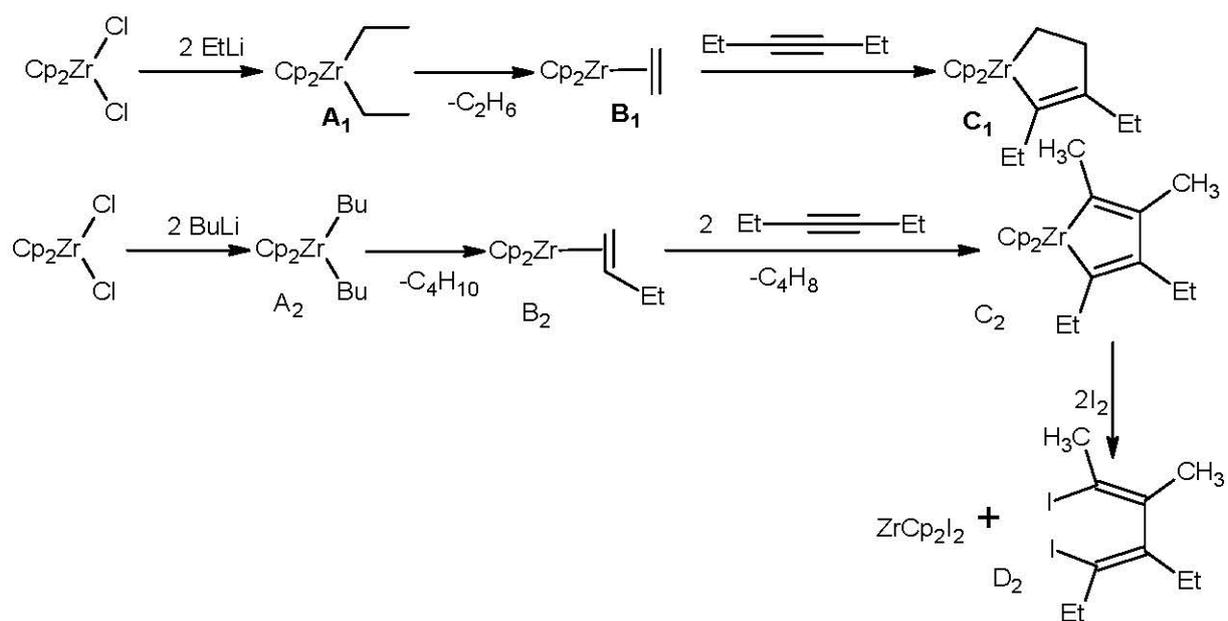




Exercice 3 :

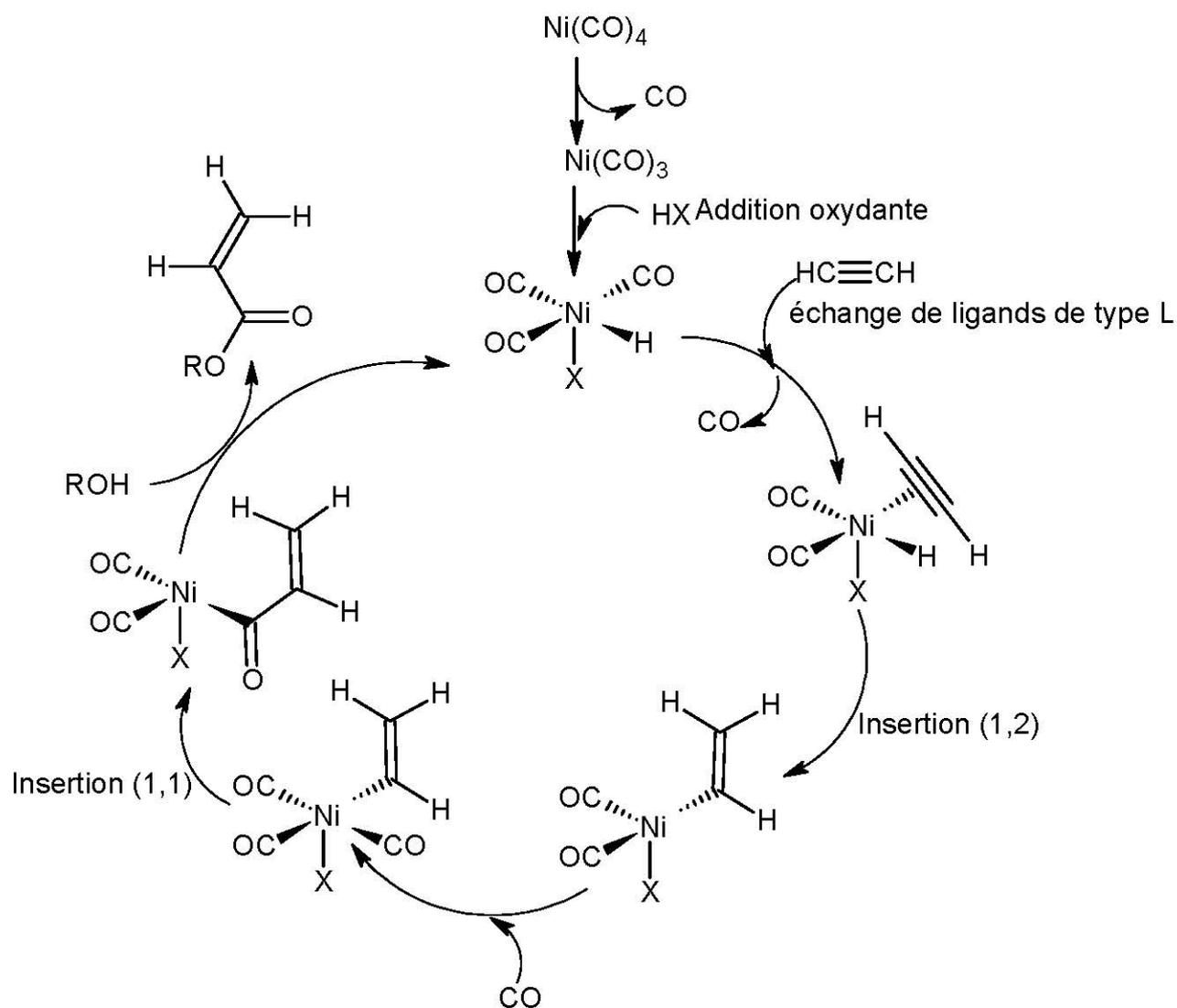


Exercice 4 :

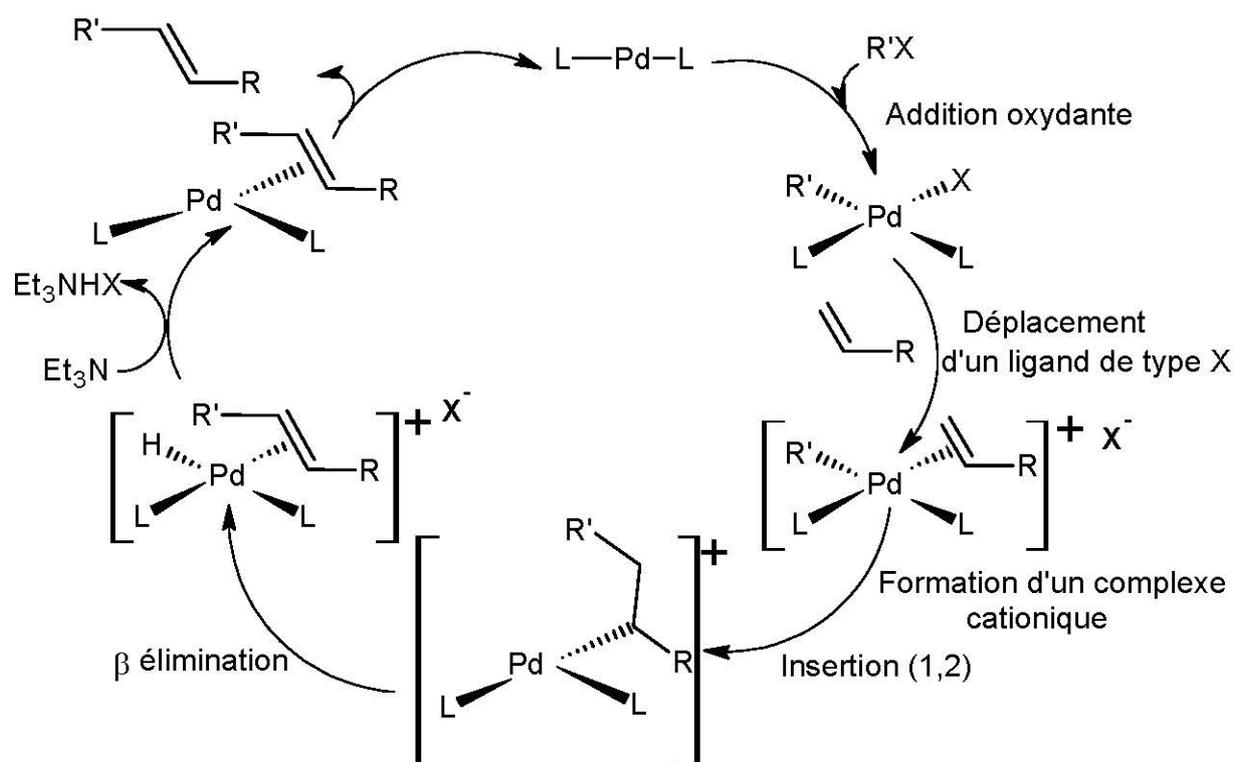


Chapitre V :

Exercice 2 :



Exercice 3 :



Références

1. Didier Astruc, Chimie Organométallique, EDP SCIENCES, 2000, France.
2. Manfred Bochmann, Organometallics 1 Complexes with Transition Metal-Carbon σ -Bonds, Oxford Science Publications, Oxford, 1994.
3. Manfred Bochmann, Organometallics 2 Complexes with Transition Metal-Carbon π -Bonds, Oxford Science Publications, Oxford, 1994.
4. Pierre Gouzerh, Anna Proust, Introduction à la chimie organométallique, Université Pierre & Marie Curie, France, 2007.
5. Yves Jean, Les orbitales moléculaires dans les complexes ; Les éditeurs de l'école polytechnique ; 2006 ; France.
6. François Mathey et Alain Sevin. Chimie moléculaire des éléments de transition un dialogue entre théorie et expérience. Éditions de l'école polytechnique septembre 2000. France.
7. Robert H. Crabtree. THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS. Yale University, New Haven, Connecticut A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION ISBN 0-471-66256-9.