## Université Pierre & Marie Curie

## MAITRISE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

## M1 MC 402 CHIMIE MOLECULAIRE

# Introduction à la chimie organométallique

## Enseignants

Pierre GOUZERH, Anna PROUST Frédéric AVERSENG, Sébastien BLANCHARD, Xavier CARRIER, Laurent DELANNOY, Christophe DESMARETS, Bernold HASENKNOPF, Sylvain GATARD, Franck LAUNAY, Cécile ROUX, Cyrille TRAIN, Richard VILLANNEAU

Année universitaire 2007-2008

#### Plan du cours

## Chapitre 1 – Généralités sur les complexes organométalliques

- 1. Historique
- 2. Classification des ligands
- 3. Décompte des électrons : modèle covalent, modèle ionique
- 4. Règle des 18 électrons : application et limites
- 5. Méthodes de caractérisation des complexes

#### Chapitre 2 – Interaction métal-ligand

- 1. Ligands donneurs  $\sigma$ : M-R, M-H
- 2. Ligand donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$  : M-CO, M-PR<sub>3</sub>
- 3. Coordination des liaisons  $\sigma$ : M( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>)
- 4. Ligands insaturés :  $M-(\eta^2-C_2H_4)$ ,  $M-(\eta^3-C_3H_5)$ ,  $M-(\eta^n-C_nH_n)$  (n = 4, 5, 6)

## Chapitre 3 – Réactions en chimie organométallique

- 1. Réactions d'échange de ligands
- 2. Addition oxydante et métathèse de liaisons  $\sigma$
- 3. Couplage oxydant et découplage réducteur
- 4. Réactions d'insertion et d'extrusion
- 5. Réactions des nucléophiles et des électrophiles avec les ligands

## Chapitre 4 – Métaux-carbonyles et complexes apparentés

- 1. Métaux-carbonyles : synthèse, modes de liaison et réactions
- 2. Ligands isoélectroniques de CO
- 3. Phosphanes

### Chapitre 5 – Complexes métal-alkyle et métal-hydrure

- 1. Différents types de liaisons métal-carbone sp<sup>3</sup>
- 2. Stabilité des complexes métal-alkyle
- 3. Synthèse des complexes métal-alkyle
- 4. Propriétés des complexes métal-alkyle
- 5. Hydrures et complexes de dihydrogène

#### Chapitre 6 – Complexes à liaisons métal-carbone multiples

- 1. Complexes de carbènes électrophiles : synthèse, structure et réactivité
- 2. Complexes de carbènes nucléophiles : synthèse, structure et réactivité
- 3. Complexes métal-carbyne : synthèse, structure et réactivité

### Chapitre 7 – Complexes $\pi$ : synthèses et réactions

- 1. Complexes métal-oléfine : synthèse et réactions
- 2. Complexes métal-alcyne
- 3. Complexes de polyényles ouverts ou fermés
- 5. Complexes de polyènes et d'arènes

## Chapitre 8 – Complexes à liaisons métal-métal

- 1. Complexes bimétalliques : liaisons simples ou multiples
- 2. Clusters polymétalliques

Décompte d'électrons localisés Règles de Wade et Mingos

### Chapitre 9 – Applications à la catalyse

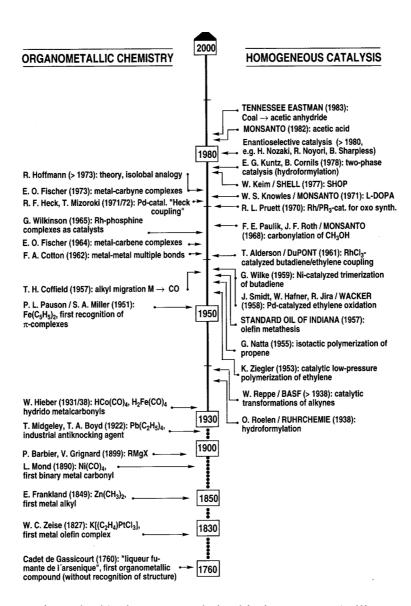
- 1. Hydrogénation des alcènes
- 2. Carbonylation du méthanol (procédé Monsanto)
- 3. Hydroformylation des oléfines (procédé oxo)
- 4. Oxydation de l'éthylène (procédé Wacker)

## Chapitre 1 – Généralités sur les complexes organométalliques

### **Bibliographie**

- D. Astruc, Chimie Organométallique, RDP Sciences, 2000.
- Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallics, A Concise Introduction, 2nd Edition, VCH, 1992.
- R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2nd Edition, Wiley, 1994.
- F. Mathey, A. Sevin, Molecular Chemistry of the Transition Elements, Wiley, 1996.
- B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, a comprehensive handbook in two volumes.
- G. J. Kubas, Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes, Structure, Theory, and Reactivity, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2001.

#### 1. Historique



Présentation synoptique du développement de la chimie organométallique et de la catalyse homogène (Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1, p. 4)

## 2. Classification des ligands

On utilise la <u>convention</u> consistant à considérer tous les ligands comme neutres.

			Nombre
			d'électrons
			apportés
H, CH <sub>3</sub> , Ph	X	hydrure, alkyle, aryle	1
NO	X	liaison MNO coudée	1
	LX	liaison MNO linéaire	3
F, Cl, Br, I, OH, OR,	X	X ou LX selon les besoins du métal lorsque le	1
NH <sub>2</sub> , NR <sub>2</sub> , PR <sub>2</sub> , AsR <sub>2</sub>	ou	complexe est mononucléaire. LX lorsque le	ou
	LX	ligand est en pont entre deux métaux.	3
$=CH_2$ , $=CR_2$ , $=C=CR_2$	$X_2$	carbène nucléophile	2
=O, =NR, =PR		oxo, nitrène, phosphinidène	
	$\mathbf{X}_2$	oxo, nitrène, phosphinidène. $X_2$ ou $LX_2$ selon les	2
=O, =NR, =PR	ou	besoins du métal lorsque le complexe est	ou
	$LX_2$	mononucléaire. LX <sub>2</sub> lorsque le ligand est pontant.	4
$H_2O$ , ROH, $R_2O$ , N $H_3$ ,	L		2
$NR_3$ , $PR_3$ , $AsR_3$			
$CO, C_2H_4, O_2, N_2, H_2,$			
$\leftarrow$ CR <sub>2</sub>		carbène électrophile	
RC≡CR	L	L ou L <sub>2</sub> selon les besoins du métal lorsque le	2
	ou	complexe est mononucléaire. L <sub>2</sub> lorsque le ligand	ou
	$L_2$	est pontant.	4
≡CR	$X_3$	carbyne nucléophile	3
≡N, ≡P		nitrure, phosphure	
$\eta^3$ -allyle	LX	π-allyle	3
η <sup>3</sup> -cyclopropényle		π-ényle	
acac, R <sub>2</sub> NCS <sub>2</sub>		acétylacetonato, dithiocarbamato	
$RCO_2$		carboxylato bidente ou pontant	
dioléfine, diphosphine,	$L_2$		4
diamine			
$\eta^{5}$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , $\eta^{5}$ -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>		diényle	5
$RB(C_3H_3N_2)_3$		tris(pyrazoly-1-yl)borato	
trioléfines, arène,	$L_3$		6
trisulfures, triamines,			
triphosphines			
$\eta^7$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	$L_3X$	cycloheptatriényle	7
$\eta^8$ -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>		cycloactatétraène (COT)	8

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 : NEV =  $n_M + 2n_L + n_X - q$ , où  $n_L$  est le nombre de ligands de type L,  $n_X$  le nombre de ligands de type X et q la charge (algébrique) du complexe.

$n_{M}$	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

### 3. Décompte des électrons : modèle covalent, modèle ionique

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. Le degré d'oxydation du métal (DO) est alors égal à  $n_X$  + q et le nombre d'électrons de valence (NEV) est égal :  $(n_M - n_x - q) + 2n_L + 2n_x = n_M + 2n_L + n_X - q$ . 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.

Ionic Model			Covalent Model		
		(a)			
$C_5H_5^-$	6e		$C_5H_5$ •	5e	
$C_5H_{\bar{5}}$	6e	Fe	$C_5H_5$ •	5e	
Fe <sup>2+</sup>	6e		Fe	8e	
	18e			18e	
		2.7			
Mo <sup>4+</sup>	2e	$MoH_4(PR_3)_4$	Mo	6e	
4 × H	8e	2.8	$4 \times H^{\bullet}$	4e	
$4 \times PR_3$	<u>8e</u>		$4 \times PR_3$	8e	
	18e			18e	
Ni <sup>2+</sup>	8e	Ni	Ni	10e	
$2 \times C_3H_5$	8e	·	$2 \times C_3H_5$	6e	
	16e	<b>~</b>		16e	
	100	2.9			
Mo	6e	Mo	Mo	6e	
$2 \times C_6H_6$	<u>12e</u>		$2 \times C_6H_6$	12e	
	18e			18e	
		2.10			
			-	_	
$2 \times C1^{-}$	4e	<i>(O)</i> CI	2 × Cl	2e	
Ti <sup>4.</sup>	0e	Ti CI	Ti $2 \times C_5H_5$ •	4e 10e	
$2 \times C_5H_5$	<u>12e</u>		2 × C <sub>5</sub> Π <sub>5</sub> •		
	16e			16e	
		2.11			
		1			
Co <sup>3+</sup>	6e	<b>◇</b>	Co	9e	
$2 \times C_5H_{\bar{5}}$	12e	Co	$2 \times C_5H_5$	10e	
	18e	<del></del>	Positive charge <sup>a</sup>	<u>– 1e</u>	
	160			18e	
		0.10			
		2.12			

<sup>&</sup>quot;To account for the positive ionic charge on the complex as a whole; for anions, the net charge is added to the total.

R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, 1994, p. 29.

Remarque : la configuration électronique du métal dans un complexe s'écrit  $d^n$  où  $n=n_M-DO$ .

En résumé:

$$\begin{aligned} NEV &= n_M + 2 \ n_L + n_X - q \\ N &= n_M - n_X - q = n_M - DO \\ DO &= n_X + q \end{aligned}$$

#### 4. Règle des 18 électrons : applications et limites

Dans de nombreux complexes organométalliques mononucléaires, NEV = 18 : ces complexes suivent la règle des 18 électrons. Cette règle remplace pour les éléments qui ont neuf orbitales de valence [(n-1)d, ns, np] la règle de l'octet qui s'applique (nombreuses exceptions !) aux éléments qui ont quatre orbitales de valence (ns, np). Il s'agit donc d'un cas particulier de la règle du gaz noble et l'on peut en donner une justification à l'aide des diagrammes d'orbitales moléculaires. La figure suivante donne une représentation schématique des diagrammes d'OM d'un complexe octaédrique  $[ML_6]$  lorsque le ligand L est exclusivement donneur  $\sigma$  (à gauche) et lorsqu'il est à la fois donneur  $\sigma$  et accepteur  $\pi$  (à droite). Dans le second cas, il y a neuf orbitales moléculaires liantes et la configuration électronique optimale est  $(a_{1g})^2(e_g)^4(t_{1u})^6(t_{2g})^6(e_g*)^0$ , soit 9x2 = 18 électrons. Lorsque les orbitales  $t_{2g}$  du métal sont non liantes (ligand exclusivement donneur  $\sigma$ ), leur occupation n'a pas d'effet déterminant sur la stabilité du complexe. De même, lorsque  $\Delta$  est faible, l'occupation des orbitales  $e_g*$  n'affecte pas de façon critique la stabilité du complexe. Ces considérations permettent de comprendre que la règle des 18 électrons est surtout vérifiée pour les complexes de bas DO, dont la stabilisation requiert des ligands accepteurs  $\pi$ , alors qu'elle est rarement vérifiée pour les complexes de DO moyen ou élevé (ligands donneurs  $\sigma$  et donneurs  $\pi$ ).

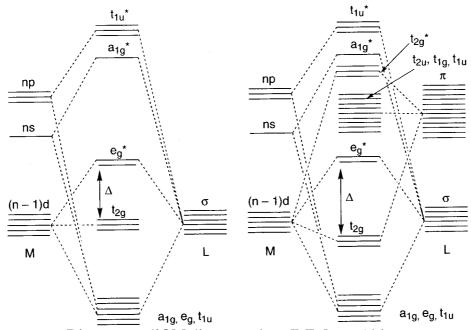


Diagramme d'OM d'un complexe [ML<sub>6</sub>] octaédrique (à gauche, ligands donneurs  $\sigma$ ; à droite, ligands donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$ )

complexe	n	NEV	complexe	n	NEV
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	3	15	$[Cr(CO)_6]$	6	18
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	6	18	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	8	18
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8	20	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	10	18

## Tendances et exceptions :

- 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(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>], NEV = 8 ; [TaMe<sub>5</sub>], NEV = 10 ; [Cr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], NEV = 12. Cependant, dans ces complexes, il existe d'autres interactions (notamment des liaisons agostiques) qui augmentent le NEV.
- Les métaux des groupes 9 et 10 des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> séries de transition ont *souvent* une géométrie plancarrée et un NEV de 16 : [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]
- Les complexes organométalliques du groupe 11 ont souvent un NEV de 14 : [AuCl(CO)]...

#### 5. Géométrie

Les géométries correspondant aux coordinences courantes ont été vues précédemment (cf. LC 205 et LC 304).

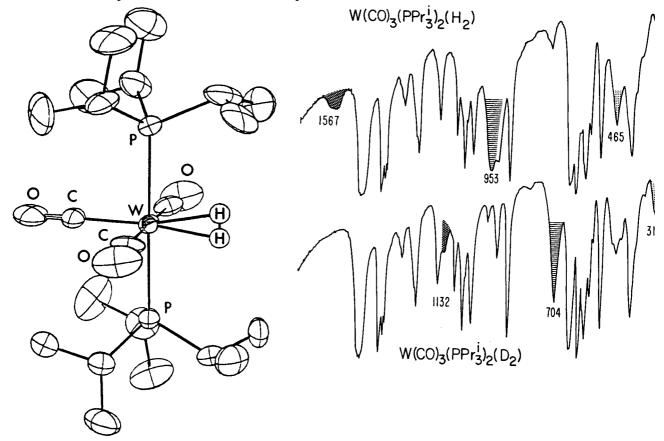
**Important**: la méthode VSEPR ne s'applique pas aux complexes des métaux de transition (elle ne prévoit pas, notamment, la géométrie plan-carrée). Son application peut conduire à la géométrie effectivement observée, notamment pour les complexes organométalliques à couche fermée où les paires libres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

$[Mo(CN)_7]^{5-}$	$d^4$	$AB_7E_2$	18 électrons	bipyramide pentagonale
$[W(CN)_8]^{4-}$	$d^2$	$AB_8E$	18 électrons	dodécaèdre
$[Mo(t-BuNC)_7]^{2+}$	$d^4$	$AB_7E_2$	18 électrons	prisme trigonal coiffé
$[Mo(PhNC)_7]^{2+}$	$d^4$	$AB_7E_2$	18 électrons	octaèdre coiffé
[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	$d^{10}$	$AB_4E_5$	18 électrons	tétraèdre
$[Fe(CO)_5]$	$d^8$	$AB_5E_4$	18 électrons	bipyramide trigonale
$[Cr(CO)_6]$	$d^6$	$AB_6E_3$	18 électrons	octaèdre

### 5. Méthodes de caractérisation des complexes

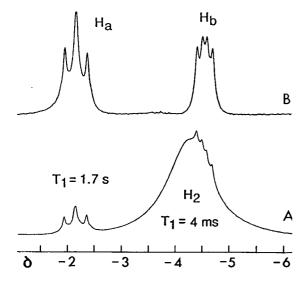
Spectroscopie IR, RMN, diffraction des rayons X sur monocristal.

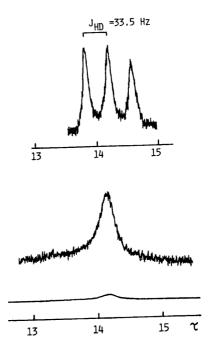
Exemple : caractérisation du complexe  $[W(CO)_3(PPr^i_3)_2(\eta^2-H_2)]$  [G.J. Kubas, C.J. Unkefer, B.J. Swanson, E. Fukushima, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7000-7009 ; G.J. Kubas, Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes, Kluwer Academic / plenum Publishers]



Structure du complexe  $[W(CO)_3(PPr_3^i)_2(\eta^2-H_2)]$  obtenue par DRX à basse température

Spectres IR des complexes [W(CO)<sub>3</sub>(PPr $^{i}_{3}$ )<sub>2</sub>( $\eta^{2}$ -H<sub>2</sub>)] et [W(CO)<sub>3</sub>(PPr $^{i}_{3}$ )<sub>2</sub>( $\eta^{2}$ -D<sub>2</sub>)] dans le nujol





Spectre de RMN  $^{1}$ H (200 MHz) du complexe [W(CO)<sub>3</sub>(PPr $^{i}$ <sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^{2}$ -H<sub>2</sub>)] en solution dans  $C_{5}D_{5}CD_{3}$  à -82  $^{\circ}$ C (A). Dans B, le signal du ligand H<sub>2</sub> a été supprimé de façon à voir H<sub>b</sub>.

Spectres de RMN  $^1$ H (90 MHz) des complexes [W(CO) $_3$ (PPr $^i_3$ ) $_2$ ( $\eta^2$ -H $_2$ )] et [W(CO) $_3$ (PPr $^i_3$ ) $_2$ ( $\eta^2$ -HD)] en solution dans  $C_5D_5CD_3$  à 35  $^{\circ}$ C.

Le spectre IR ne présente pas les bandes  $v_{WH}$  et  $\delta_{WH}$  attendues. A la place, on observe trois bandes à 1567 [ $v_a(WH_2)$ ], 963 [ $v_a(WH_2)$ ] et 465 cm<sup>-1</sup> [ $\delta_a(WH_2)$ ] qui se déplacent respectivement à 1132, 704 et 312 cm<sup>-1</sup> pour [ $W(CO)_3(PPr_3^i)_2(\eta^2-D_2)$ ]. Ceci suggère une mode de coordination inhabituel pour le ligand  $H_2$ . La structure du complexe a été déterminée par diffraction des RX : à l'état solide, le complexe est sous forme [ $W(CO)_3(PPr_3^i)_2(\eta^2-H_2)$ ] (dihydrogène). En solution, il existe un équilibre entre les formes [ $W(CO)_3(PPr_3^i)_2(\eta^2-H_2)$ ] (dihydrogène) et [ $W(CO)_3(PPr_3^i)_2(H_2)$ ] (dihydrure). Cet équilibre est mis en évidence par RMN. La forme dihydrogène est majoritaire. Le signal (large) du ligand  $H_2$  se transforme en un triplet dans l'isotopomère HD. Dans la forme dihydrure, les deux hydrogènes  $H_a$  et  $H_b$  sont non-équivalents.

$$\begin{array}{c} O \\ C \\ H \\ H \\ C \\ O \\ C \\ H \\ H \\ C \\ O \\ C \\ P \\ H_{a} \\ \hline P_{a} \\ \hline P_{a} \\ \hline P_{b} \\$$

## Chapitre 2 – Interaction métal-ligand

## 1. Ligands donneurs $\sigma$ : M-H, M-R, M-Ar

Voir le cas de LiH précédemment traité (UE 205)

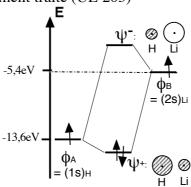


Diagramme d'OM de LiH (cf UE 205)

## 2. Ligands donneurs $\sigma$ et accepteurs $\pi$ : M-C=O, M-N=N, M-C=N, M-N=O, M-PR<sub>3</sub>

## a. Métaux carbonyle

Le ligand CO peut présenter des modes de coordination variés :  $\eta^1$ -CO,  $\mu_2$ -CO,  $\mu_3$ -CO... On se limite ici au mode de coordination terminal.

La HOMO de CO est pratiquement non-liante (en toute rigueur, elle est faiblement antiliante); elle correspond essentiellement au doublet libre de l'atome de carbone. La LUMO est  $\pi$  antiliante et largement localisée sur l'atome de carbone.

La liaison M-CO comporte deux composantes :

- interaction  $\sigma$  par recouvrement entre la HOMO de CO et une orbitale du métal vacante et de symétrie appropriée (par exemple  $d_{z2}$ ,  $p_z$ , s, ou toute combinaison de ces orbitales, la liaison M-CO étant choisie comme axe z). Il y a transfert électronique (donation) du ligand (base de Lewis) vers le métal (acide de Lewis) ;
- interaction  $\pi$  par recouvrement entre la LUMO de CO et les orbitales du métal occupées et de symétrie appropriée ( $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , compte tenu du choix de z). Il y a transfert électronique (rétrodonation) du métal (celui-ci joue ici le rôle de base de Lewis) vers le ligand (acide de Lewis).



Interaction  $\sigma$  Interaction  $\pi$ 

Les deux composantes se renforcent mutuellement : en effet, la donation augmente à la fois le caractère basique du métal et le caractère acide du ligand. La rétrodonation se traduit par le renforcement de la liaison M-C et l'affaiblissement de la liaison CO. La fréquence de la vibration d'élongation CO renseigne sur le mode de coordination du ligand CO et sur l'amplitude de la rétrodonation.

	Free	Terminal	$\mu_2$ -CO	$\mu_3$ -CO
	□ □	OC       M	OC M	M N M
$v_{\rm CO}~({\rm cm}^{-1})$	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

Le nombre de bandes observées dépend de la symétrie du complexe.

Number and Modes of	IR-active ba	ınds (v <sub>CO</sub> ) in	carbonyl	complexes,	depending	on the	local
symmetry of $M(CO)_n$							

Complex Number and Modes Point of IR-active Bands Group	Complex Number and Modes Point of IR-active Bands Group  Vco
CO OC   CO OC   CO M(CO) <sub>6</sub> 1 O <sub>h</sub>	CO OC.,,,   OC   M — CO 2 D <sub>3h</sub> CO A <sub>2</sub> + E' M(CO) <sub>5</sub>
OC 100 3 C4v CO CO 2A <sub>1</sub> +E	CO 2A₁+E  LM(CO)₄
$\begin{array}{c c} C & C & C & C & C & C & C & C & C & C $	CO OC $M$ OC $A$ CO $A$
$ \begin{array}{c cccc} CO & & & & & & & & & \\ CO & & & & & & & & & \\ CO & & & & & & & & \\ CO & & & & & & & & \\ CIS-L_2M(CO)_4 & & & & & & \\ \end{array} $	$ \begin{array}{c cccc} C & C & C & C & C & C & C & C & C & C &$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	OC , M — CO 3 C <sub>s</sub> CO 2A'+ A"  cis-L <sub>2</sub> M(CO) <sub>3</sub>
OC //// L 3 C <sub>2v</sub> L CO 2A <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> mer-L <sub>3</sub> M(CO) <sub>3</sub>	CO     OC \( \sum_{\text{\tinc{\text{\tinc{\text{\tiny{\tinte\tint{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tiny{\tinit}\\ \text{\texi{\text{\texi{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tinit\text{\texi{\texi{\texi{\tex{\texit{\texi{\texi{\texi{\texi{\texi\tint{\texi{\texi}\tint{\tin}\tint{\tiint{\texit{\texi{\texi{\texi{\texi{\texi}\texit{
CO A <sub>1</sub> +E LM(CO) <sub>3</sub>	$ \begin{array}{c cccc} L & & & & & & \\  & & & & & & \\ L & & & & & & \\ CO & & & & & \\ CO & & & & & \\ & & & & & \\ L_2M(CO)_2 & & & & \\ \end{array} $

#### b. CO, CN et N<sub>2</sub>

CO,  $\text{CN}^-$  et  $N_2$  sont isoélectroniques. La HOMO de  $N_2$ , comme celle de CO, est pratiquement non liante (en réalité elle est faiblement liante). Le 1er potentiel d'ionisation de CO (14,01 eV) est inférieur à celui de  $N_2$  (15,5 eV) :  $N_2$  est donc un moins bon donneur  $\sigma$  que CO. Quoique relativement haute (son énergie est supérieure à -7 eV), l'orbitale  $\pi^*$  de  $N_2$  est plus basse que celle de CO, ce qui la rend plus accessible, mais elle est distribuée sur les deux atomes d'azote alors que celle de CO est principalement localisée sur l'atome de carbone : de ce fait  $N_2$  est moins accepteur  $\pi$  que CO. Les données structurales (M-C vs. M-N, CO vs. NN) et spectroscopiques ( $v_{CO}$  vs.  $v_{NN}$ ) confirment que  $N_2$  est à la fois un moins bon donneur  $\sigma$  et un moins bon accepteur  $\pi$  que CO. On comprend ainsi que les complexes du diazote soient beaucoup moins stables que les métaux carbonyle : par exemple,  $[Ni(CO)_4]$  se forme par réaction de CO sur le nickel à température ordinaire alors que  $[Ni(N_2)_4]$  n'a été mis en évidence qu'en matrice d'argon à très basse température.

Le caractère donneur  $\sigma$  diminue dans l'ordre :  $CN^- > RNC > NO^+ \sim CO > N_2$ Le caractère accepteur  $\pi$  diminue dans l'ordre :  $NO > CO >> RNC > N_2 > CN^-$ 

- c. Phosphines (ou phosphanes): PR<sub>3</sub>
- Effets électroniques : ils ont été quantifiés par Tolman à partir de la variation des fréquences  $\nu(CO)$  dans la série des complexes  $[LNi(CO)_3]$ . Comme  $NH_3$ , les phosphines tertiaires sont donneurs  $\sigma$ . Mais contrairement à  $NH_3$ , ce sont des ligands accepteurs  $\pi$ . Ce caractère accepteur a été attribué aux orbitales d vacantes sur l'atome de phosphore, mais on considère désormais qu'il est dû principalement aux orbitales  $\sigma^*$  associées aux liaisons P-X. Lorsque l'électronégativité de l'élément lié au phosphore augmente, l'énergie de l'orbitale  $\sigma^*$  de la liaison diminue et cette orbitale devient plus accessible. Le caractère accepteur  $\pi$  augmente dans l'ordre :

$$PMe_3 < PAr_3 < P(OMe)_3 < P(NR_2)_3 < PCl_3 < CO \sim PF_3$$

• Effets stériques (cône de Tolman)

L'angle de cône de Tolman, θ, est une mesure des propriétés stériques,

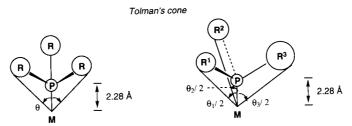


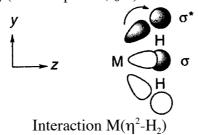
Figure 1. Définition de l'angle de cône de Tolman (F. Mathey, A. Sevin, Molecular Chemistry of the Transition Metals, Wiley, 1996)

 $PH_3$  (87) <  $P(OMe)_3$  (107) <  $PMe_3$  (118) <  $PEt_3$  (132) <  $PPh_3$  (145) <  $P(i-Pr)_3$  <  $PCy_3$  (170) <  $P(t-Bu)_3$  (182) <  $P(m\acute{e}sityl)_3$  (212).

Il en résulte que le nombre de phosphines liées à un métal n'excède pas en général 2 pour PCy<sub>3</sub> et 3 pour PPh<sub>3</sub> (exemples : [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]).

### 3. Coordination des liaisons $\sigma$

Exemple:  $[W(CO)_3(PPr^i_3)_2(\eta^2-H_2)]$  (voir chapitre 1, § 5)



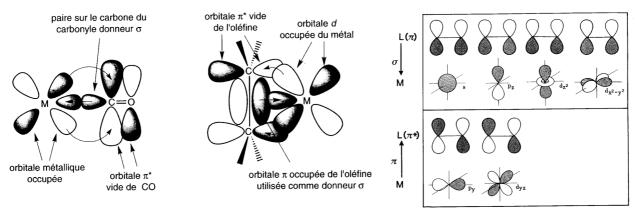
L'interaction  $M(\eta^2-H_2)$  est décrite par les composantes  $\sigma \to M$  ( $\sigma$ ),  $\sigma^* \leftarrow M$  ( $\pi$ ). L'une et l'autre allongent la liaison H–H. Lorsque la rétrodonation est suffisamment importante, il y a coupure de la liaison H–H et formation d'un complexe dihydrure (addition oxydante de  $H_2$ , voir chapitre 3).

#### 4. Hydrocarbures insaturés

a. Complexes métal-alcène : modèle de Chatt-Dewar-Duncanson

On prend l'exemple du sel de Zeise :  $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$ . L'anion  $[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]^-$  possède la symétrie  $C_{2v}$  ; l'axe C=C est perpendiculaire au plan  $PtCl_3$  ; le ligand  $C_2H_4$  n'est pas tout à fait plan : l'angle dièdre entre les plans  $CH_2$  est de  $146^\circ$  ; la liaison C=C (1,375 Å) est à peine plus longue que

dans le ligand libre (1,337 Å). La donation met en jeu la HOMO ( $\pi$  liante) de l'éthylène et une orbitale vacante du métal de symétrie appropriée ( $d_{\sigma}$ ). La rétrodonation implique la LUMO ( $\pi$  antiliante) de l'éthylène et une orbitale occupée du métal de symétrie appropriée ( $d_{\pi}$ ). il n'y a pas d'obstacle électronique, mais simple empêchement stérique, à la libre rotation autour de l'axe de la liaison métal-oléfine. L'éthylène est à la fois donneur  $\sigma$  et accepteur  $\pi$ .



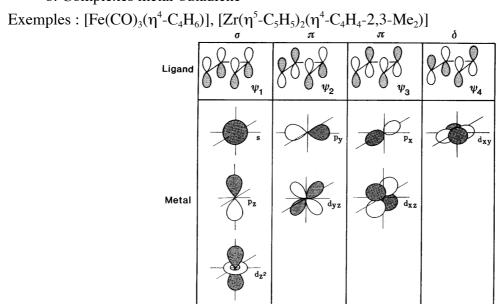
Modèle de Chatt-Dewar-Duncanson

Interaction  $\{M(\eta^2-C_2H_4)\}$ 

Comme pour CO, la donation et la rétrodonation se renforcent mutuellement ; l'une et l'autre se traduisent par un allongement de la liaison C-C. Lorsque cet allongement est faible, les atomes de carbone ont un caractère  $sp^2$  marqué et l'interaction est correctement décrite par le modèle précédent (modèle de Chatt-Dewar-Duncanson) : liaison  $\sigma$  MC<sub>2</sub> délocalisée (2e-3c) + liaison  $\pi$  MC<sub>2</sub> délocalisée (2e-3c). C'est le cas du complexe de Zeise. Par contre, lorsque le métal est suffisamment basique, la liaison C-C peut s'allonger considérablement et le caractère  $sp^3$  l'emporter. La représentation type "métallacyclopropane" (deux liaisons  $\sigma$  MC localisées) est alors plus appropriée. C'est par exemple, le cas des complexes [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (1,43 Å) et [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>)] (1,49 Å).

Ch. Elschenbroich & A. Salzer, Organometallics, a concise introduction, 2nd ed., pp. 256-259.

#### b. Complexes métal-butadiène

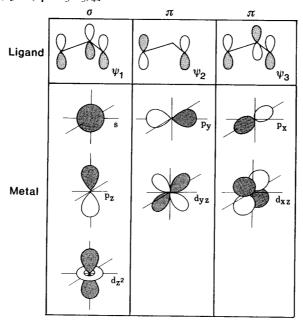


L'interaction  $M(\eta^4-C_4H_6)$  est décrite par les composantes  $\psi_1 \to M$  ( $\sigma$ ),  $\psi_2 \to M$  ( $\pi$ ),  $\psi_3 \leftarrow M$  ( $\pi$ ) et  $\psi_4 \leftarrow M$  ( $\pi$ ). Les deux interactions  $\pi$  allongent les liaisons C–C terminales et raccourcissent la liaison C–C interne. Elles renforcent donc le caractère "métallacyclopentène".

Ch. Elschenbroich & A. Salzer, Organometallics, a concise introduction, 2nd ed., pp. 262-263.

## c. Complexes $\pi$ -allyle

Exemples:  $[Ni(\eta^3-C_3H_5)_2], [Zr(\eta^3-C_3H_5)_4]$ 

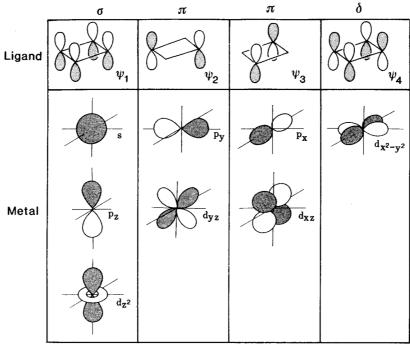


Dans le ligand  $C_3H_5^-$  les orbitales  $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont doublement occupées. L'interaction  $M(\eta^3-C_3H_5)$  est décrite par les composantes  $\psi_1 \to M(\sigma)$ ,  $\psi_2 \to M(\pi)$ ,  $\psi_3 \leftarrow M(\pi)$ . Ces interactions induisent une barrière de rotation autour de l'axe  $M - (\eta^3 - C_3H_5)$ .

Ch. Elschenbroich & A. Salzer, Organometallics, a concise introduction, 2nd ed., pp. 284.

## d) Complexes métal-cyclobutadiène

Exemples :  $[Fe(CO)_3(\eta^4-C_4H_4)]$ ,  $[Co(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_4R_4)]$ ,  $[Ni(\eta^4-C_4Ph_4)_2)]$ 



L'interaction  $M(\eta^4-C_4H_4)$  est décrite par les composantes  $\psi_1 \to M(\sigma)$ ,  $\psi_2 - M(\pi)$ ,  $\psi_3 - M(\pi)$  et  $\psi_4 \leftarrow M(\delta)$ . Dans cette description, le cyclobutadiène est considéré comme un ligand de type  $LX_2$ . Alors que le cyclobutadiène libre est rectangulaire, le ligand complexé est carré et devrait

posséder deux électrons non appariés. Le diamagnétisme des complexes s'explique par l'interaction des orbitales  $\psi_2$  et  $\psi_3$  occupées chacune par un électron et les orbitales de symétrie appropriée du métal (formation de deux liaisons covalentes).

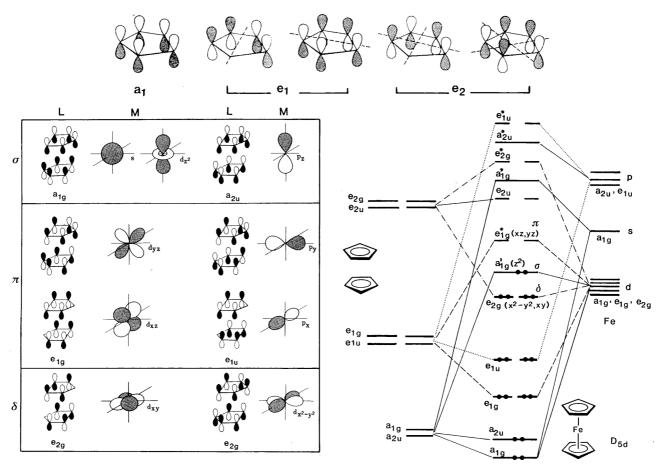
Ch. Elschenbroich & A. Salzer, Organometallics, a concise introduction, 2nd ed., pp. 313-314.

e Complexes métal-cyclopentadiényle, métallocènes

Exemples :  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2)]$  (M = Mn, Fe, Co, Ni)

Le ferrocène [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)] possède deux conformations de même énergie : éclipsée (D<sub>5h</sub>) et décalée (D<sub>5d</sub>). La barrière de rotation autour de l'axe Fe-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) est très faible.

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.



Interaction orbitalaires

Diagramme d'orbitales moléculaires

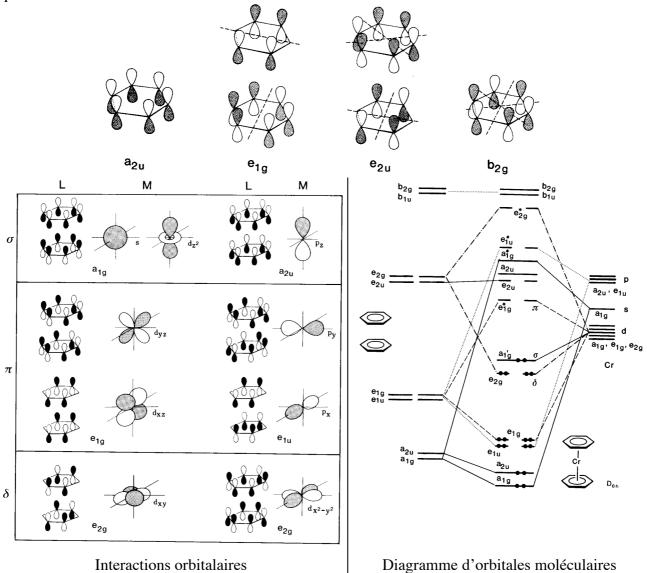
L'interaction  $M(\eta^5-C_5H_5)$  peut être décrite par les composantes  $Cp(a_1) \to M(\sigma)$ ,  $Cp(e_1) \to M(\pi)$  et  $Cp(e_2) \leftarrow M(\delta)$ . Le caractère accepteur du ligand Cp n'est toutefois pas très marqué.

Ch. Elschenbroich & A. Salzer, Organometallics, a concise introduction, 2nd ed., pp. 319-320.

## IV.7.c Complexes métal-(arène)

Exemple :  $[Cr(\eta^5-C_6H_6)_2)]$ 

Le diagramme d'énergie de  $[Cr(\eta^5-C_6H_6)_2)]$  (groupe ponctuel  $D_{6h}$ ) s'établit de la même façon que celui du ferrocène.



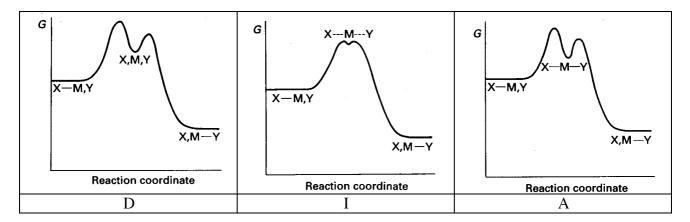
Le caractère accepteur du ligand  $C_6H_6$  est supérieur à celui de  $C_5H_5$ .

 $Ch.\ Elschenbroich\ \&\ A.\ Salzer,\ Organometallics,\ a\ concise\ introduction,\ 2nd\ ed.,\ pp.\ 345-347.$ 

## Chapitre 3 — Réactions en chimie organométallique

## 1. Echange de ligands

a. Classification des réactions : mécanismes D, I et A



$$\Delta S^{\ddagger} < 0$$
;  $\Delta V^{\ddagger} < 0$ : type A  $\Delta S^{\ddagger} > 0$ ;  $\Delta V^{\ddagger} > 0$ : type D

## b. Complexes tétraédriques

Comparer les réactions :

$$\begin{split} [\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2] + *\text{PPh}_3 & \longrightarrow & [\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)(*\text{PPh}_3] + \text{PPh}_3 \\ v &= k_2[\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2][*\text{PPh}_3] \qquad \Delta S^\ddagger < 0 \qquad \Delta V^\ddagger = -12,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &\Rightarrow \text{m\'ecanisme A ; interm\'ediaire bipyramidal trigonal.} \\ [\text{Ni}(\text{CO})_4] + \text{PEt}_3 & \longrightarrow & [\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)] + \text{CO} \end{split}$$

$$v = k_1[Ni(CO)_4)]$$
  $\Delta V^{\ddagger} = + 8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$   
 $\Rightarrow$  mécanisme D ; intermédiaire trigonal plan.

## En revanche:

$$\begin{split} &[\text{Co(CO)}_3(\text{NO)}] + \text{PPh}_3 \longrightarrow & [\text{Co(CO)}_2(\text{NO)}(\text{PPh}_3)] + \text{CO} \\ & \quad k_1 = 0 \quad \Delta H^\ddagger = 88 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\ddagger = -13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ & \Rightarrow \text{mécanisme A}: \\ & \quad [\text{Co(CO)}_3(\text{NO)}] + \text{L'} \rightarrow [\text{Co(CO)}_3(\text{NO)}\text{L'}] \quad \text{lent, k}_1 \\ & \quad [\text{Co(CO)}_3(\text{NO)}\text{L'}] \rightarrow [\text{Co(CO)}_2(\text{NO)}\text{L'}] + \text{CO} \quad \text{rapide} \end{split}$$

CoNO: linéaire; CoNO: coudé.

Les réactions de substitution dans les complexes tétraédriques à 18 électrons sont de type D, à moins que ces complexes ne renferment un (ou plusieurs) ligand(s) flexible(s), *i.e.* susceptibles de variation dans le nombre d'électrons apporté au métal.

c. Complexes plan-carrés: Rh(I) et Ir(I), Pd(II), Pt(II), Au(III)...

Les réactions d'échange de ligands dans les complexes plan-carrés sont le plus souvent de type associatif, mais on connaît quelques exceptions.

#### α. Mécanisme associatif

Dans un solvant coordinant, la réaction comporte deux voies parallèles, toutes deux de type A:

$$[ML_3X] + solvant \rightarrow [ML_3X(solvant)] \qquad (lent, k_1)$$
 
$$[ML_3X(solvant)] \rightarrow [ML_3(solvant)] + X \qquad (rapide)$$
 
$$[ML_3X] + Y \rightarrow [ML_3XY] \qquad (lent, k_2)$$
 
$$[ML_3XY] \rightarrow [ML_3XY] \qquad (lent, k_2)$$
 
$$[ML_3XY] \rightarrow [ML_3Y] + X \qquad (rapide)$$
 
$$[ML_3XY] \rightarrow [ML_3Y] + X \qquad (rapide)$$
 
$$[ML_3X] + Y \rightarrow [ML_3Y] + X \qquad (rapide)$$
 
$$[ML_3XY] \rightarrow [ML_3Y] + X \qquad (rapide)$$
 
$$[ML_3XY] \rightarrow [ML_3Y] + X \qquad (rapide)$$
 
$$V = k_{obs}[ML_3X] = \{k_1[solvant)] + k_2[Y]\}[ML_3X] = \{k'_1 + k_2[Y]\}[ML_3X]$$

#### Arguments en faveur de ce schéma:

- loi de vitesse;
- k', dépend du solvant :
- effets stériques : les ligands volumineux entravent l'approche du groupe entrant ;
- stéréospécificité des réactions : l'intermédiaire est une bipyramide trigonale dans laquelle X, Y et T (ligand en trans de X) occupent le plan équatorial ;
- influence du groupe entrant : pour une famille de réactions qui ne diffèrent que par le ligand entrant Y, on peut définir un paramètre de nucléophilie, n, par la relation :

$$n = \log \frac{k_2}{k_2^{\text{ref}}}$$

où k<sub>2</sub><sup>ref</sup> se rapporte à une base choisie comme standard, CH<sub>3</sub>OH par exemple.

• influence des ligands non remplacés : influence *trans* et effet *trans*. Les ligands situés en *trans* du groupe partant labilisent ce dernier dans l'ordre : F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, py < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>,  $\underline{S}CN^-$ ,  $\underline{N}O_2^-$  < CH<sub>3</sub> - < CH<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub> < CO, NO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CN<sup>-</sup>.

L'interprétation fait intervenir deux effets :

- effet trans (effet cinétique) : les ligands accepteurs  $\pi$  appauvrissent le métal en électrons et facilitent par conséquent l'approche d'un groupe nucléophile ; en d'autres termes ils abaissent l'énergie de l'intermédiaire (et, par suite, la barrière d'activation) ;
- influence *trans* (effet thermodynamique): les ligands donneurs  $\sigma$  affaiblissent la liaison M-X.

#### β. Mécanisme dissociatif

Exemple: trans-[RhCl(NCMe)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] + PPh<sub>3</sub>  $\longrightarrow$  [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] + MeCN

Cette réaction se produit selon deux voies parallèles dont l'une est de type D (l'intermédiaire tricoordiné est en forme de T).

$$[RhCl(NCMe)(PPh_3)_2] \longrightarrow [RhCl(PPh_3)_2] + MeCN$$

$$[RhCl(PPh_3)_2] + PPh_3 \longrightarrow [RhCl(PPh_3)_3]$$

$$[RhCl(NCMe)(PPh_3)_2] + PPh_3 \longrightarrow [RhCl(PPh_3)_3]$$

$$k_3$$

$$k_{obs} = \frac{k_1k_2[PPh_3]}{k_{-1}[MeCN] + k_2[PPh_3]} + k_3[PPh_3]$$

d. Complexes octaédriques

α. Mécanisme dissociatif

$$L_nM-CO \longrightarrow L_nM+CO$$
 constantes  $k_1$  et  $k_{-1}$   
 $L_nM+L' \rightarrow L_nM-L'$  constante  $k_2$   
 $v = \frac{k_1k_2}{k_{-1}[CO] + k_2[L']}[L_nM-CO][L']$   
Lorsque  $k_1[CO] << k_2[L'], v = k_1[LnM-CO]$ 

## Arguments en faveur d'un mécanisme D:

- loi de vitesse ;
- entropie d'activation et volume d'activation positifs :

[MnX(CO)<sub>5</sub>] + phen 
$$\rightarrow$$
 [MnX(CO)<sub>3</sub>(phen)] + 2CO  
 $\Delta S^{\ddagger} = 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   $\Delta V^{\ddagger} = 20.6 \text{ cm}^{3} \text{ mol}^{-1}$ 

• influence du groupe partant :

$$[\operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_5 L] + L' \to [\operatorname{Cr}(\operatorname{CO})_5 L'] + L$$

La vitesse de la réaction ( $L = CO < AsPh_3 < py$ ) varie en sens inverse de la force de la liaison M-L (M-CO > M-AsPh<sub>3</sub> > M-py).

- mise en évidence de l'intermédiaire dans certains cas : par exemple,  $[Cr(CO)_5]$   $(C_{4v})$  est mis en évidence lors de l'irradiation de  $[Cr(CO)_6]$  en matrice d'argon à la température de l'hélium liquide.
- effets stériques :

$$[Cr(CO)_5(PR_3)] + L \rightarrow [Cr(CO)_5L] + PR_3$$

Le complexe est d'autant plus labile que l'angle de cône de la phosphine est plus grand.

• Influence des ligands non remplacés

Les ligands donneurs  $\pi$  labilisent les ligands adjacents :

$$NO_3^- > MeCO_2^- > Cl^- > Br^- > py > l^- > PPh_3 > H^-, CO$$

• Stéréochimie des réactions

Deux intermédiaires à 16 électrons peuvent être envisagés : i) pyramide à base carrée ; ii) bipyramide trigonale. Les ligands donneurs  $\pi$  en cis et/ou les ligands donneurs  $\sigma$  ou accepteurs  $\pi$  en trans, labilisent le ligand partant et stabilisent la géométrie pyramide à base carrée (rétention de configuration). Les ligands donneurs  $\pi$  en trans favorisent le réarrangement en bipyramide trigonale (isomérisation).

## β. Mécanisme associatif

Le mécanisme associatif est improbable dans le cas des complexes à 18 électrons, sauf s'ils contiennent les ligands NO, Cp, ArH.

$$\begin{split} \bullet & [WX(CO)_4(NO)] + PR_3 \to [WX(CO)_3(PR_3)(NO)] \qquad (X = Cl, Br, I) \\ & PR_3 = PPh_3 \qquad k_2 = 0 \\ & PR_3 = PBu^n_3 \qquad k_1, k_2 \neq 0 \qquad \qquad \Delta S_2^{\ddagger} = -87, 4 \text{ u.e.} \\ \bullet & [Rh(\eta^5 - C_5H_4NO_2)(CO)_2] + PPh_3 \longrightarrow [Rh(\eta^5 - C_5H_4NO_2)(CO)(PPh_3)] + CO \\ & [Rh(\eta^5 - C_5H_4NO_2)(CO)_2] + PPh_3 \longrightarrow [Rh(\eta^3 - C_5H_4NO_2)(CO)_2(PPh_3)] \\ & [Rh(\eta^3 - C_5H_4NO_2)(CO)_2(PPh_3)] \longrightarrow [Rh(\eta^5 - C_5H_4NO_2)(CO)(PPh_3)] + CO \\ & k_{obs} = k_1k_2[PPh_3]/(k_{-1} + k_2) \qquad \Delta S^{\ddagger} = -17, 9 \text{ u.e.} \end{split}$$

## γ. Interchange

La loi de vitesse de la réaction  $[M(CO)_6] + PR_3 \rightarrow [M(CO)_5(PR_3)] + CO$  en solvant non coordinant  $(CH_2Cl_2 \text{ ou } CCl_4)$  est de la forme  $v = \{k_1 + k_2[PR_3]\}[M(CO)_6]$ , ce qui traduit l'existence de deux voies parallèles :

$$[M(CO)_6] + \longrightarrow [M(CO)_5] + CO$$

$$[M(CO)_5] + PR_3 \longrightarrow [M(CO)_5(PR_3)]$$

$$[M(CO)_6] + PR_3 \longrightarrow [M(CO)_6, PR_3]$$

$$[M(CO)_6, PR_3] \rightarrow [M(CO)_6, PR_3] \rightarrow [M(CO)_5(PR_3)] + CO$$
Le mécanisme  $I_a$  évite le passage par un intermédiaire à 20 électrons.

Les données pour les réactions  $[M(CO)_6] + PBu_3^n \rightarrow [M(CO)_5(P^nBu_3)] + CO (M = Cr, Mo, W)$  sont rassemblées dans le tableau suivant :

M	Ι	)	I <sub>a</sub>		
	$\Delta H^{\ddagger} \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta S^{\ddagger} \text{ u.e.}$		ΔH <sup>‡</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	ΔH <sup>‡</sup> u.e.	
Cr	167	23	109	-15	
Mo	139	7	92	-15	
W	167	14	121	-7	

## 2. Addition oxydante

#### a. Définition et exemples

L'addition oxydante est un processus dans lequel l'état d'oxydation du métal et sa coordinence augmentent simultanément de deux unités. Les complexes qui se prêtent à une addition oxydante ont le plus souvent une configuration d<sup>8</sup> ou d<sup>10</sup> [Ru(0), Os(0), Rh(I), Ir(I), Pd(0), Pd(II), Pt(0), Pt(II)...]. En outre, ils doivent être coordinativement non saturés, ou pouvoir facilement le devenir par départ de certains ligands.

 $\begin{aligned} \mathbf{A}-\mathbf{B} &= \mathbf{H}_2, \, \mathbf{R}_3 \mathbf{SiH}, \, \mathbf{R}_3 \mathbf{SnH}, \, \mathbf{R}_3 \mathbf{Sn-SnR}_3, \, \mathbf{RH}, \, \mathbf{ArH}, \, \mathbf{RSH}, \, \mathbf{RSSR} \\ &+ \mathbf{KX}, \, \mathbf{ArX}, \, \mathbf{X}_2, \, \mathbf{CCl_4}, \, \mathbf{CHCl_3}, \, \mathbf{CH_2X_2}, \, \mathbf{RCOX}, \, \mathbf{RSO_2X} \end{aligned}$ 

#### b. Mécanismes

α. Addition des réactifs non-polaires (H-H, C-H, Si-H)

- cinétique du second ordre
- mécanisme concerté à trois centres (cis-addition)
- réaction peu affectée par la polarité du solvant

Ex. 1 : addition oxydante de l'hydrogène sur le complexe [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

$$\begin{split} [RhCl(PPh_3)_3] + H_2 &\longrightarrow [RhCl(H)_2(PPh_3)_3] \\ [RhCl(PPh_3)_3] + H_2 &\longrightarrow [RhCl(H)_2(PPh_3)_3] \\ [RhCl(PPh_3)_3] &\longleftarrow [RhCl(PPh_3)_2] + PPh_3 \\ [RhCl(PPh_3)_2] + H_2 &\longrightarrow [RhCl(H)_2(PPh_3)_3] \\ [RhCl(H)_2(PPh_3)_2] + PPh_3 &\longrightarrow [RhCl(H)_2(PPh_3)_3] \\ v = \{k_1 + \frac{k_2k_3}{k_2[PPh_3] + k_3[H_2]}\}[H_2][RhCl(PPh_3)_3] \end{split}$$

$$k_1 = 4.8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
;  $k_2 = 0.71 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{-2}/k_3 = 1.1 \text{ dans le benzène à 25 °C}$ 

Remarque. Certains complexes du dihydrogène peuvent être isolés ; c'est le cas, par exemple, pour les complexes  $[M(CO)_3(PR_3)_2(\eta^2-H_2)]$   $(M = Mo \text{ ou } W, R = {}^{i}Pr \text{ ou } Cy)$ .

### Ex. 2: 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.

$$C_{Q_{2}} = C_{Q_{2}} = C_{Q$$

## β. Addition des réactifs polaires

L'addition oxydante d'un dérivé halogéné RX sur un complexe L<sub>n</sub>M 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 SN<sub>2</sub> en chimie organique.

### Caractéristiques:

• loi de vitesse du second ordre ;  $\Delta S^{\ddagger} < 0$  :

$$trans$$
-[IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] + MeI  $\longrightarrow$  [Ir(Cl)(I)(Me)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

 $k = 3.3 \ 10^{-3} \ M^{-1} \ s^{-1}$ ;  $\Delta H^{\ddagger} = 7 \ kcal \ mol^{-1}$ ;  $\Delta S^{\ddagger} = -47 \ cal \ mol^{-1} \ K^{-1} \ dans \ le benzène à 25 °C.$ 

- accélération de la réaction dans les solvants polaires
- réactivité :

influence dominante de la nucléophilie du métal :

$$[M(PR_3)_3] \qquad Ni > Pd > Pt$$

$$[CpM(CO)(PR_3] \qquad Co < Rh < Ir)$$

$$RI > RBr > RCl$$

$$Me > Et > {}^iPr$$

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

- inversion de la configuration du carbone

γ. Mécanisme radicalaire

#### Caractéristiques:

- accélération par O<sub>2</sub> et la lumière
- inhibition par les pièges à radicaux (ArOH)
- réactivité :  $PhCH_2 > Bu^t > Pr^i > Et > CH_3$ X = I > Br > Cl

Exemple: 
$$[PtL_3] + RX \rightarrow [RPt(PPh_3)_2]$$
 (R = Me ou Et, X = I)  
 $[Pt(PPh_3)_3] \rightarrow [Pt(PPh_3)_2] + PPh_3$  rapide  
 $[Pt(PPh_3)_2] + RI \rightarrow [Pt(I)(PPh_3)_2] + R^*$  étape limitante  
 $[PtI(PPh_3)_2] + R^* \rightarrow [Pt(R)(I)(PPh_3)_2]$  rapide

#### d. Elimination réductrice

On se limitera ici à la *cis*-élimination ; c'est la réaction inverse de la *cis*-addition oxydante concertée. Elle est :

• intramoléculaire:

$$\begin{aligned} &\mathit{cis}\text{-}[\mathrm{Pd}(\mathrm{CH}_3)_2\mathrm{L}_2] \to \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6 \ ... \\ &\mathit{cis}\text{-}[\mathrm{Pd}(\mathrm{CD}_3)_2\mathrm{L}_2] \to \mathrm{C}_2\mathrm{D}_6 \ ... \\ &\mathit{cis}\text{-}[\mathrm{Pd}(\mathrm{CH}_3)_2\mathrm{L}_2] + \mathit{cis}\text{-}[\mathrm{Pd}(\mathrm{CD}_3)_2\mathrm{L}_2 \to \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6 + \mathrm{C}_2\mathrm{D}_6 \ (\text{pas de CH}_3\text{-CD}_3) \end{aligned}$$

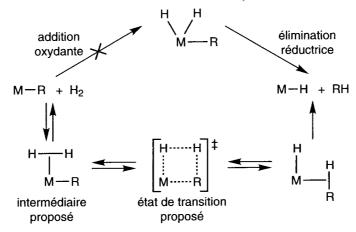
• vraisemblablement précédée de la formation d'un complexe σ;

- le plus souvent observée dans les états d'oxydation élevés ;
- particulièrement fréquente pour les complexes de configuration d<sup>8</sup> et d<sup>6</sup> ;
- d'autant plus facile que la molécule éliminée est plus stable ;
- 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 :

 $[PtClMe_{\gamma}(COMe)(PMe_{\gamma}Ph)_{\gamma}] \rightarrow MeCOMe + [PtClMe(PMe_{\gamma}Ph)_{\gamma}]$ 

#### 3. Métathèse des liaisons $\sigma$

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  $\sigma$ ):



## 4. Couplage oxydant et découplage réducteur

a. Couplage de deux ligands insaturés

• Couplage de deux alcènes : formation d'un métallacyclopentane.

Le couplage oxydant est favorisé lorsque les alcènes sont activés par des contraintes ou par des substituants électroattracteurs, ou lorsque le métal est très riche en électrons. Exemple :

[Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] 
$$C_2F_4$$
 (CO)<sub>4</sub>Fe  $C_2F_2$ 
 $C_2F_4$  (CO)<sub>4</sub>Fe  $C_2F_2$ 

• Couplage de deux alcynes : formation d'un métallacyclopentadiène Le couplage de deux alcynes est plus facile que celui de deux alcènes. Exemples :

 $R = CO_2Me$ ,  $L = PPh_3$ 

- Couplage d'un alcène et d'un alcyne : formation d'un métallacyclopentène
- b. Couplage de deux liaisons métal-ligand multiples ou d'une liaison métal-ligand multiple et d'un ligand non saturé

Couplage d'un alcène et d'un carbène : métathèse des alcènes (cf chapitre 6) Couplage d'un carbyne et d'un alcyne : métathèse des alcynes (cf chapitre 6)

#### 5. Insertion et extrusion

## a. Définitions et exemples

L'insertion peut se décrire de la façon suivante : un ligand insaturé L à deux électrons s'insère dans une liaison  $\sigma$  M-X où X est un ligand à un électron. On distingue l'insertion (1,1) de l'insertion (1,2).

insertion 
$$M$$
— $X$  insertion  $M$ — $L$ — $X$  — $L$ — $X$  =  $-X'$ , ligand à 1 électron extrusion  $L$ 

NEV NEV-2
NENL NENL
DO DO
C C-1
$$L = CO, NO, C = C, -C = C$$

$$X = H, R, Ar, C(O)R$$

La réaction d'insertion proprement dite est précédée de l'incorporation du ligand A=B dans la spère de coordination du métal. Il faut donc que le complexe  $L_nM-X$  ait un site de coordination vacant.

#### b. Insertion de CO

Le ligand CO ne s'insère pas dans une liaison M-H mais il peut s'insérer dans une liaison M-C. Cependant il ne s'insère pas dans une liaison M-CF<sub>3</sub>, ni dans une liaison M-COR. Ces différences de réactivité s'expliquent par les différences d'énergie de liaison : M-H, M-CF<sub>3</sub>, MCOR > M-CH<sub>3</sub>.

• Loi de vitesse

Cas général:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_3[L]}{k_{-1} + k_3[L]} + k_2[L]$$

- Stéréochimie de la réaction
- Métal : le plus souvent la réaction d'insertion correspond à un processus de migration intramoléculaire, mais dans un cas au moins, l'insertion directe a été démontrée.

Exemple 1 : la distribution des produits de la réaction de *cis*-[MnMe(<sup>13</sup>CO)(CO)<sub>4</sub>] avec CO démontre qu'il y a migration du ligand Me sur un ligand CO adjacent.

Lorsque la réaction est effectuée dans le nitrométhane il y a migration de R, mais dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), il y a insertion de \*CO.

- Atome de carbone : en général, il y a rétention de la configuration.
- c. Insertion des alcènes / β-élimination

$$MH(\eta^2-C_2H_4)$$
  $\longrightarrow$   $M-C_2H_5$ 

α. Insertion d'un alcène dans une liaison M-H (insertion (1,2)

La migration de H requiert le passage par un état de transition quadricentrique (M-C-C-H) plan.

$$M-H+C=C \longrightarrow M-H \longrightarrow M---H \longrightarrow M \longrightarrow M \longrightarrow M$$

$$C=C \longrightarrow C$$

$$16e \longrightarrow 18e \longrightarrow 16e$$

$$16e \longrightarrow 18e \longrightarrow 16e$$

Exemple : hydrozirconation des alcènes

$$Cp_2(Cl)Zr$$
-H + butène-1  $\longrightarrow$   $Cp_2(Cl)Zr$ -Bu<sup>n</sup>  
 $Cp_2(Cl)Zr$ -H + butène-2  $\longrightarrow$   $Cp_2(Cl)Zr$ -Bu<sup>n</sup>

Un alcène terminal s'insère en formant un complexe alkyle primaire (anti-Markownikov). Un alcène interne, comme le butène-2, s'insère en donnant un complexe alkyle secondaire instable qui se décompose avec élimination de butène-1, lequel réagit ensuite en formant le produit observé.

La réaction inverse est une  $\beta$ -élimination.

Conséquences : les composés à liaison métal-carbone sont stables :

- lorsqu'il n'y a pas d'hydrogène en  $\beta$  (ex: [W(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]);
- lorsque l'hydrogène en  $\beta$  ne peut pas se rapprocher du métal (ex :  $[Pt(H)(C=CH)L_2]$ );
- lorsque le motif M-C-C-H ne peut pas devenir plan ;
- lorsque le complexe possède 18 électrons et ne se dissocie pas (ex : [FeCp(CO)<sub>2</sub>Et]) ;
- lorsque le métal est relativement pauvre en électrons (ex: [TiCl<sub>3</sub>Et(dmpe)]).

### β. Insertion d'un alcène dans une liaison M-C

$$MR(\eta^2-C_2H_4)$$
  $\longrightarrow$   $M-C_2H_4R$ 

Les complexes renfermant un motif cis-[MR( $\eta^2$ -alcène)] sont plus stables que ceux qui renferment un motif cis-[MH( $\eta^2$ -alcène]; la barrière cinétique relative à la migration de R est plus élevée que pour H.

Stéréochimie : rétention de la configuration de l'atome de carbone

syn-addition

addition Markovnikov ou anti-Markovnikov.

Exemple:  $[Cp*Co(CD_3)_2(\eta^2-C_2H_4)] + C_2H_4 \longrightarrow$ 

 $[Cp*Co(PMe_3)(\eta^2-C_2H_4)] + CH_2=CHCD_3 + CD_3H$ 

### 5. Réaction des nucléophiles et des électrophiles avec les ligands

a. Action des nucléophiles

α. Attaque nucléophile sur un ligand CO ou sur un ligand RNC

Formation de métallocarbènes de Fischer

 $[Cr(CO)_6] + PhLi \rightarrow [(OC)_5Cr=C(Ph)OLi]$ 

$$[(OC)_5Cr=C(Ph)OLi + Me_3O^+BF_4 \rightarrow [(OC)_5Cr=C(Ph)OMe + LiBF_4 + Me_2O]$$

β. Attaque nucléophile sur un carbène

Modification de métallocarbènes de Fischer

$$[(OC)_5Cr=C(R)OMe + NHR'R'' \rightarrow [(OC)_5Cr=C(R)NR'R'' + MeOH]$$

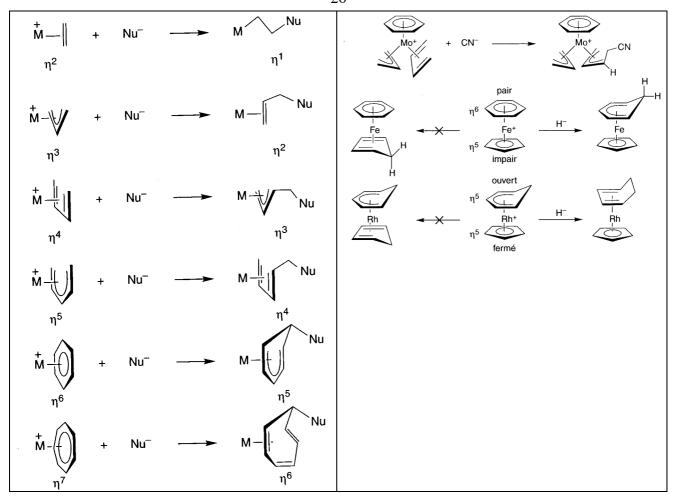
γ. Additions nucléophiles sur les hydrocarbures insaturés

Les facteurs qui déterminent l'attaque sont le contrôle orbitalaire, le contrôle de charge et le contrôle stérique :

- quand le greffon est chargé positivement, le contrôle de charge est souvent déterminant.
- en l'absence de charge, le contrôle orbitalaire prédomine
- le contrôle stérique impose la stéréochimie de l'addition : l'attaque nucléophile se fait *toujours* en exo.

Les règles de Davies, Mingos et Green déterminent la régiosélectivité de l'attaque lorsque la réaction est sous contrôle cinétique. Elles sont à respecter avec l'ordre de priorité suivant :

- 1. Les ligands pairs sont attaqués préférentiellement aux ligands impairs
- 2. Les ligands ouverts sont attaqués préférentiellement aux ligands cycliques fermés.
- 3. Sur les polyènes ou polyényles ouverts, l'attaque a lieu sur le carbone terminal.



- δ. Réactions de substitution nucléophiles
- Addition oxydante SN<sub>2</sub> (cf 2.b.β)
- Substitutions nucléophiles sur les aromatiques

Les substitutions d'halogénure sur un aromatique, très difficiles en chimie organique, peuvent avoir lieu dans des conditions douces en complexant temporairement l'aromatique par un fragment organométallique à 12 électrons. Ces substitutions nucléophiles sont d'autant plus faciles que le fragment est plus électroattracteur :  $Cr(CO)_3 < CpFe^+ < Mn(CO)_3^+$ 

b. Action des électrophiles

α. Coupure électrophile des liaisons métal-carbone

- $[Cp(L)_2Fe-R] + Br_2 \rightarrow [Cp(L)_2Fe-Br] + RBr$
- $[(Cp)_2ClZr-CH_2R + Br_2 \rightarrow [(Cp)_2ZrBrCl] + RCH_2Br$

β. Attaque en α sur une liaison métal-carbone  $sp^3$ 

- $[Cp(CO)(PPh_3)Fe-CF_3] + BF_3 \rightarrow [Cp(CO)(PPh_3)Fe-CF_2]^+[BF_4]^$ 
  - γ. Attaque en β sur une liaison métal-carbone  $sp^3$
- $[(OC)_5Mn-CH_2CH_3] + Ph_3C^+BF_4^- \rightarrow [(OC)_5Mn(\eta^2-C_2H_4)]^+BF_4^- + Ph_3CH_4^$ 
  - δ. Attaque en α sur un ligand carbène

 $[(OC)_5W=C(Ph)OMe)] + BX_3 \rightarrow [(OC)_5W=C-Ph]^+[B(OMe)X_3]^-$ 

 $\rightarrow$  [(OC)<sub>4</sub>X $\equiv$ C-Ph] + B(OMe)X<sub>2</sub> + CO

## Chapitre 4 – Métaux carbonyles et complexes apparentés

## 1. Métaux carbonyles

- a. Préparation
- Action de CO sur un métal

$$Ni + 4 CO \rightarrow [Ni(CO)_4]$$

(1 bar, 25°C)

 $Fe + 5 CO \rightarrow [Fe(CO)_5]$ 

(100 bar, 150°C)

• Action de CO sur un sel métallique en présence d'un réducteur

 $VCl_3 + 3 \text{ Na} + 6 \text{ CO} \rightarrow [\text{Na}(\text{diglyme})_2]^+[V(\text{CO})_6]^-$  (diglyme, 300 bars)

 $CrCl_3 + Al + 6 CO \rightarrow [Cr(CO)_6] + AlCl_3$ 

(benzène, AlCl<sub>3</sub>, 140°C, 300 bars)

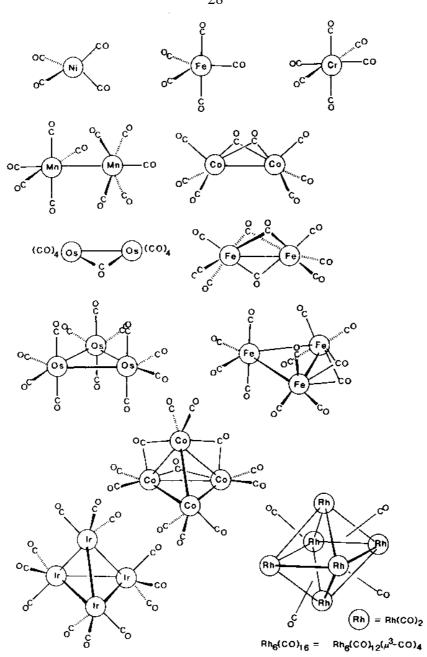
b. Modes de coordination

## Cf Chapitre 2, §2.a.

c. Structures et propriétés physiques de quelques métaux carbonyles binaires

Physical Pro	perties of	Selected Metal	Carbonyls
Campanad	C-1		

Compound	Color	mp. in °C	Symmetry	IR v <sub>CO</sub> in cm <sup>-1</sup>	Miscellaneous
V(CO) <sub>6</sub>	green-black	70(d)	Oh	1976	paramagnetic, $S = 1/2$
Cr(CO) <sub>6</sub>	white	130(d)	O <sub>k</sub>	2000	d(Cr - C) = 192  pm $\Delta_0 = 32'200 \text{ cm}^{-1}$
Mo(CO) <sub>6</sub>	white	— (subl)	Oh	2004	d(Mo-C) = 206  pm $\Delta_0 = 32'150 \text{ cm}^{-1}$
W(CO) <sub>6</sub>	white	– (subl)	O <sub>k</sub>	1998	d(W-C) = 207  pm $\Delta_0 = 32'200 \text{ cm}^{-1}$
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	yellow	154	$D_{4d}$	2044(m) 2013(s) 1983(m)	d(Mn - Mn) = 293  pm
Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	white	177	$\mathbf{D}_{4d}$	2065(m) 2017(s) 1984(m)	
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	white	177	$D_{4d}$	2070(m) 2014(s) 1976(m)	
Fe(CO) <sub>5</sub>	yellow	-20	D <sub>3 k</sub>	2034(s) 2013(vs)	bp 103 °C, highly toxic $d(\text{Fe}-\text{C}_{ax}) = 181 \text{ pm}$ $d(\text{Fe}-\text{C}_{eq}) = 183 \text{ pm}$
Ru(CO)5	colorless	-22	D <sub>3.6</sub>	2035(s) 1999(vs)	unstable; forms Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>
Os(CO) <sub>5</sub>	colorless	-15	$D_{3h}$	2034(s) 1991 (vs)	very unstable; forms Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	gold-yellow	d	D <sub>3 h</sub>	2082(m) 2019(2) 1829(s)	d(Fe-Fe) = 246  pm
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	orange red	51 (d)	C <sub>2v</sub> (solid) D <sub>3d</sub> (solution)	2112 2107 2071 2069 2059 2042 2044 2031 2031 2023 2001 1991 1886 1857	d(Co - Co) = 254  pm
Ni(CO)4	colorless	-25	$T_d$	2057	bp 34 °C, highly toxic $d(\text{Ni-C}) = 184 \text{ pm}$ easily decomposes to Ni and 4 CO



Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallics A concise Introduction, 2<sup>nd</sup> edition, pp. 223-224

### d. Réactions

• Substitution : activation thermique ou photochimique

$$\begin{split} & [Cr(CO)_6] + 3 \ CH_3CN \rightarrow [Cr(CO)_3(CH_3CN)_3] + 3 \ CO & (CH_3CN \ \grave{a} \ reflux) \\ & [Mo(CO)_6] + 1,3,5 - C_6H_3Me_3 \rightarrow [(1,3,5 - C_6H_3Me_3)Cr(CO)_3] + 3 \ CO & (m\acute{e}sityl\grave{e}ne \ \grave{a} \ reflux) \\ & [W(CO)_6] + thf \rightarrow [W(CO)_5(thf)] + CO & (hv, thf) \end{split}$$

• Pyrolyse

$$3 [Ru(CO)_5] \rightarrow [Ru_3(CO)_{12}] + 3 CO$$
 (50°C)  
 $[Ru(CO)_5] \rightarrow [Ru_6C(CO)_{17}] + ...$  (150°C)  
 $[Ru(CO)_5] \rightarrow Ru + ...$  (180°C)

• Décarbonylation par oxydation

$$[Fe(CO)_5] + I_2 \rightarrow [Fe(CO)_4I_2] + CO$$

• Insertion/migration

$$[MeMn(CO)_5 + PMe_3 \rightarrow [MeCOMn(CO)_4(PMe_3)]$$

• Attaque nucléophile sur un ligand CO (cf chapitre 2, § 5.a.)

$$[Cr(CO)_6] + PhLi \rightarrow [(OC)_5Cr = C(Ph)OLi]$$

$$[(OC)_5Cr = C(Ph)OLi + Me_3O^+BF_4] \rightarrow [(OC)_5Cr = C(Ph)OMe + LiBF_4 + Me_2O]$$

#### 2. Ligands isoélectroniques de CO

#### a. Diazote

#### • Mode de coordination

Le ligand  $N_2$  présente des modes de coordination variés. On se limite ici à l'étude du mode de coordination terminal  $\eta^1$ . CO et  $N_2$  sont isoélectroniques. La HOMO de  $N_2$ , comme celle de CO, est pratiquement non liante (en fait, elle est faiblement liante). Le 1er potentiel d'ionisation de CO (14,01 eV) est inférieur à celui de  $N_2$  (15,5 eV) :  $N_2$  est donc un moins bon donneur  $\sigma$  que CO. Quoique relativement haute (son énergie est supérieure à -7 eV), l'orbitale  $\pi^*$  de  $N_2$  est plus basse que celle de CO, ce qui la rend plus accessible ; mais elle est distribuée sur les deux atomes d'azote alors que celle de CO est principalement localisée sur l'atome de carbone :  $N_2$  est de ce fait un moins bon accepteur  $\pi$  que CO et les complexes du diazote sont moins stables que les métaux carbonyle :  $[Ni(CO)_4]$  est stable alors que  $[Ni(N_2)_4]$  n'a été mis en évidence qu'en matrice à basse température. La rétrodonation  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  est un cependant un élément essentiel de la stabilité de la liaison M-N=N. Ce sont les métaux riches en électrons, surtout les derniers métaux des séries 4d et 5d, qui forment les complexes les plus stables avec  $N_2$ . Dans quelques cas,  $N_2$  est capable de déplacer  $H_2O$  et  $NH_3$ , mais il est généralement déplacé par CO.

### • Activation de N<sub>2</sub> par coordination

Le complexe trans- $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$  où "dppe" désigne le 1,2-bisdiphénylphosphinoéthane  $(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)$ , réagit avec HCl en solution dans le THF en donnant le complexe trans- $[MoCl(NNH_2)(dppe)_2]^+$ . La reaction commence par la protonation d'un des ligands  $N_2$  pour donner le complexe trans- $[Mo(N_2H)(N_2)(dppe)_2]^+$ . L'influence trans du ligand diazénido,  $N_2H$  (formellement  $N_2H^+$ , isoélectronique de  $NO^+$ ) provoque la dissociation du second ligand  $N_2$  et son remplacement par Cl<sup>-</sup>. La coordination de Cl<sup>-</sup> accroît la basicité du metal et celle de l'atome d'azote "externe" par suite de la rétrodonation du metal vers le ligand diazénido.

R.A. Henderson: The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites, Oxford Chemistry Primers N° 10, 1993, p. 73.

## b. Nitrosyle

- a. Préparation
- Action de NO ou de NO<sup>+</sup> sur un complexe

$$[Cr(CO)_6]$$
 + 4 NO →  $[Cr(NO)_4]$  + 6 CO  
 $[(toluène)Cr(CO)_3]$  + 2 NO<sup>+</sup> + 4 MeCN → trans- $[Cr(NO)_2(MeCN)_4]^{2+}$  + 3 CO + toluène

• Action de l'hydroxylamine sur un cyanure en milieu alcalin

$$[Cr(CN)_6]^{3-} + 2NH_2OH + MOH \rightarrow [Cr(CN)_5(NO)]^{3-} + NH_3 + 2H_2O + MCN$$

• Acidification d'un nitrite

$$K[Fe(CO)_3(NO)] + KNO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 2 KHCO_3$$

b. Réactions

• Insertion/migration

$$[CpCo(NO)]^{-} + RI \rightarrow [CpCoR(NO)] + I^{-}$$
  
 $[CpCoR(NO)] + PPh_3 \rightarrow [CpCo(NOR)PPh_3]$ 

• Réactions acide/base

$$[L_nM(NO)]^{2+} + OH^- \rightarrow [LnM(NO_2)] + H^+$$

## 4 Phosphanes

Mode de coordination : cf chapitre 2, § 2.c. Selon la nature des groupes R, les propriétés électroniques des phosphanes varient dans de larges limites depuis ceux qui sont d'excellents donneurs et de mauvais accepteurs jusqu'à ceux qui sont de mauvais donneurs et d'excellents accepteurs. De même l'encombrement stérique des phosphanes peut être modifié de façon considérable.

Les propriétés électroniques et stériques des phosphanes ont été évaluées par Tolman à partir de la série des complexes [Ni(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)] (C. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, 77, 313-348) :

- Le caractère est évalué par l'intermédiaire du mode  $a_1$  des vibrations  $\nu_{CO}$ : plus le phosphane est donneur, plus la rétrodonation du métal vers les ligands CO est importante, et plus la fréquence  $\nu_{CO}$  est abaissée.
- L'encombrement stérique est évalué à l'aide d'un modèle space-filling : l'angle de cône donne une mesure du volume occupé par le ligand autour du métal.

$PR_3$	$P(t-Bu)_3$	$PMe_3$	$PPh_3$	$P(O-o-Tolyl)_3$	P(mésityl) <sub>3</sub>
$v_{\rm CO}$ / cm <sup>-1</sup>	2056,1	2064,1	2068,9	2084,1	
θ	182	118	145	141	212

L'encombrement stérique favorise la dissociation et ceci est mis à profit en catalyse, par exemple dans l'utilisation des complexes  $NiL_4$ ] pour catalyser l'hydrocyanation du butadiène (première étape de la synthèse commerciale de l'acide adipique).

$$[NiL_4]$$
  $\longrightarrow$   $[NiL_3] + L$ 

L	$P(OEt)_3$	$P(O-p-Tolyl)_3$	$P(O-i-Pr)_3$	P(O-o-Tolyl) <sub>3</sub>	$PPh_3$
θ	109	128	130	141	145
$K_d (C_6 H_6, 25^{\circ}C)$	≤ 10 <sup>-10</sup>	6 x 10 <sup>-10</sup>	2,7 x 10 <sup>-5</sup>	4 x 10 <sup>-3</sup>	[NiL <sub>4</sub> ] non détecté
					detecte

## Chapitre 5 – Complexes métal-alkyle/aryle et métal-hydrure

## 1. Différents types de liaisons métal-carbone sp<sup>3</sup>

a. Ligand alkyle terminal : [Ta(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], [W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

b. Ligand alkylidène pontant :  $[Fe_2(CO)_8(\mu-CH_2)]$ 

c. Ligand alkylidye pontant :  $[Co_3(CO)_9(\mu_3-CH)]$ 

d. Ligand carbure :  $[Fe_4(CO)_{12}(\mu_4-C)]^{2-}$ 

#### 2. Stabilité des complexes métal-alkyle/aryle

a. Aspects thermodynamiques

Les échecs des premières tentatives de préparation des composés organométalliques des métaux de transition par action des réactifs de Grignard sur les halogénures métalliques furent attribués à la faible stabilité de la liaison M-C. On sait maintenant que l'énergie de cette liaison (entre 30 et 65 kcal mol<sup>-1</sup>) n'est pas anormalement faible. Elle est d'ailleurs renforcée en descendant dans le tableau périodique ainsi qu'avec les aryles perfluorés.

### b. Aspect cinétique

L'instabilité de la liaison M-C est d'origine cinétique plutôt que thermodynamique.

Le processus classique de décomposition est la  $\beta$ -élimination (cf p. 22). On observe effectivement une augmentation de la stabilité :

- lorsqu'il n'y a pas d'hydrogène en β : [WMe<sub>6</sub>], [W(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], [Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>]
- lorsque l'atome d'hydrogène en β ne peut pas s'approcher du métal ou lorsque le groupement M-C-C-H ne peut pas devenir plan : [H(L₂)Pt-C≡CH], [Cr(CMe₃)₄], [Cr(1-adamantyl)₄]
- lorsque le métal possède 18 électrons et ne se dissocie pas (la  $\beta$ -élimination exige un site (2e) vacant) : [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe-Et], [Cp(CO)<sub>3</sub>Mo-Et]
- $\bullet$  lorsque le métal n'est pas suffisamment basique : la liaison M-H-C "agostique" utilise formellement le doublet d'une liaison C-H pour compenser le déficit électronique du métal, stabilise les complexes métal-alkyle  $d^0$ .

L'élimination réductrice (cf p. 20) est un autre mode de décomposition :

 $[L_nM(Me)X] \rightarrow [L_nM] + MeX$ 

Cette réaction est favorisée, cinétiquement et thermodynamiquement lorsque X = H.

#### 3. Synthèse des complexes métal-alkyle/aryle

- a. Action d'un organométallique d'un groupe principal sur un halogénure métallique (transmétallation)
- $[WCl_6] + 6 \text{ LiMe} \rightarrow [WMe_6] + 6 \text{ LiCl}$
- $[TaCl_5] + ZnMes_2 \rightarrow [TaMes_2Cl_3] + ZnCl_2$ 
  - b. Action d'un métallate à 18 électrons sur un halogénure d'alkyle
- $[Mn(CO)_5]^T + MeI \rightarrow [MeMn(CO)_5)] + I^T$
- $[Cp(CO)_3Mo]^2 + EtI \rightarrow [Cp(CO)_3Mo-Et] + I^2$ 
  - c. Addition oxydante des halogénures d'alkyle ou des alcanes
- $[IrCl(CO)L_2] + MeI \rightarrow [Ir(Cl)(I)(Me)(CO)L_2]$  (trans addition)
- $[Ir(Cp^*)(H)_2(PMe_3)] + CMe_4 \rightarrow [Ir(Cp^*)(H)(CH_2CMe_3] + H_2$  (hv)

- d. Insertion d'un alcène ou d'un carbène dans une liaison M-H (cf p. 22)
- trans-[PtH(Cl)L<sub>2</sub>] + C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>  $\rightarrow$  trans-[L<sub>2</sub>(Cl)Pt-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H] [(Cp)(CO)<sub>3</sub>Mo-H)] + CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  $\rightarrow$  [(Cp)(CO)<sub>3</sub>Mo-CH<sub>3</sub>)] + N<sub>2</sub>
  - e. Attaque nucléophile sur les oléfines coordinées
- $[(Cp)(CO)_2Fe(\eta^2-CH_2=CMe_2)]^+ + BH_4^- \rightarrow [(Cp)(CO)_2Fe-CMe_3] + BH_3$

## 4. Propriétés des complexes métal-alkyle/aryle

- a. β-Elimination
- b. Elimination réductrice
- c. Insertion de CO, NO, SO<sub>2</sub>, d'un alcène ou d'un alcyne
- $[(CO)_5MnMe] + CO \rightarrow [(CO)_5MnC(O)Me]$
- $[(Cp)CoMe(NO)] + PR_3 \rightarrow [(Cp)(PR_3)Co-N(O)Me]$
- $[(Cp)Co(CD_3)_2(PPh_3)] + 2 CH_2 = CH_2 \rightarrow [(Cp)Co(PPh_3)(\eta^2 CH_2 = CH_2)] + CD_3H + CD_3CH = CH_2$ d. Attaque électrophile en  $\alpha$  ou en  $\beta$
- $[(Cp)(NO)(PPh_3)Re-CH_2Ph] + Ph_3C^+PF_6^- \rightarrow [(Cp)(NO)(PPh_3)Re=CHPh]^+PF_6^- + Ph_3CH$
- $[(CO)_5Me-CH_2CH_3] + Ph_3C^+BF_4^- \rightarrow [(CO)_5Mn(\eta^2-CH_2=CH_2)]^+BF_4^- + Ph_3CH_2^-$

## 5. Hydrures et complexes de dihydrogène

- a. Synthèse des hydrures
- Protonation d'un métallate :

$$[Cp(CO)_3Mo]^- + H^+ \rightarrow [(Cp)(CO)_3Mo-H]$$

• Action d'un hydrure d'un groupe principal sur un halogénure métallique :

$$[(Cp)_2WCl_2] + 2 NaBH_4 \rightarrow [(Cp)_2W(H)_2] + 2 NaCl + B_2H_6$$

• Addition oxydante du dihydrogène :

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \rightarrow [Ir(H)_2(Cl)(CO)PPh_3)_2]$$

• Attaque nucléophile sur un ligand coordiné :

$$[Fe(CO)_5] + OH^- \rightarrow [Fe(CO)_4H]^- + CO_7$$

- b. Caractérisation des hydrures
- RMN  ${}^{1}$ H :  $\delta < 0$  (de  $\sim 0$  à -20 ppm)
- IR : M-H<sub>t</sub>:  $1600 < v < 2200 \text{ cm}^{-1}$  (bandes faibles en IR, plus intenses en Raman) M-H<sub>b</sub>:  $800 < v < 1600 \text{ cm}^{-1}$ 
  - c. Propriétés des hydrures
- Energie de liaison : ~ 60 kcal mol<sup>-1</sup>
- Propriétés acides
- Insertion des oléfines dans la liaison M-H
  - d. Complexes de dihydrogène
    - α. Découverte (cf p. 5)

Les premiers complexes de dihydrogène identifiés ont été les complexes [M(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)]

$$(M = Mo, W; R = i\text{-Pr}, Cy)$$
. Les complexes  $[M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)]$  ont été obtenus selon la séquence :  $[Mo(CO)_3(\eta^6\text{-}C_7H_8)] + 2PR_3 \rightarrow [Mo(CO)_3(PR_3)_2]$  (violet) + cycloheptatriène  $[Mo(CO)_3(PR_3)_2] + H_2 \rightarrow [Mo(CO)_3(PR_3)_2(\eta^2\text{-}H_2)]$  (jaune)

Le complexe  $[W(CO)_3(PCy_3)_2(\eta^2-H_2)]$  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  $[W(CO)_3(PCy_3)_2(\eta^2\text{-HD})]$  a été lui aussi caractérisé :

- RMN <sup>1</sup>H : triplet 1:1:1 ( $J_{HD} = 33.5 \text{ Hz} < J_{HD(g)} = 43.2 \text{ Hz}$ ).
- IR :  $v(H-D) = 2360 \text{ cm}^{-1}$ .

## β. Nature de l'interaction (cf p. 9)

La liaison fait intervenir une orbitale  $d_{\pi}$  occupée et une orbitale  $d_{\sigma}$  vacante du métal. Le transfert de l'orbitale  $H_2(\sigma)$  vers l'orbitale  $d_{\sigma}$  affaiblit la liaison H-H, mais ne la rompt pas car la liaison 2e-3c qui en résulte est liante sur les 3 atomes. Par contre, la rétrodonation de l'orbitale  $d_{\sigma}$  vers l'orbitale  $H_2(\sigma^*)$  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. Exemple :

## γ. Différents types de complexes du dihydrogène

- Ligand dihydrogène non-étiré :  $[M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)]$ ,  $[RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2]$
- Ligand dihydrogène étiré : trans-[OsX(H<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>
- Ligand dihydrogène électrophile : [Cp\*Re(CO)(NO)(H<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, [Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>

## Chapitre 6 – Complexes à liaison métal-carbone multiples

#### 1. Classification et mode de liaison

a Complexes métal-carbène électrophiles (Fischer)

$$\begin{array}{c|c} CO \\ CO \\ CC \\ CO \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} CO \\ CC \\ CO \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} CO \\ CO \\ CO \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} CO \\ M \\ OC \\ CO \end{array}$$

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  $Cp_z$  du carbène. C'est le cas lorsque le métal est riche en électrons  $(W^0, Fe^0,...)$  et qu'il porte des ligands accepteurs  $\pi$  (CO,...). 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  $Cp_z$ . Ce type de ligand possède un hétéroatome donneur  $\pi$  (O, N,...) en  $\alpha$  du carbone.

Remarque : il existe des complexes métal-alkylidène électrophiles qui ne sont pas stabilisés par un hétéroatome : [(OC)<sub>5</sub>W=CPh<sub>2</sub>]

#### 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  $Cp_z$  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  $C_{sp2}$  et  $Cp_z$  avec, respectivement, un électron  $d_\sigma$  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  $\sigma$  et une paire d'électrons  $\pi$  au métal.

### c. Carbènes N-hétérocycliques

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

• Carbènes libres

H + NaH 
$$\frac{\text{thf}}{\text{cat.}}$$
  $\frac{\text{dmso}}{\text{dmso}}$   $\frac{\text{dmso}}{\text{H}}$   $\frac{\text{dmso}}{\text{H}}$ 

• Complexes

Complexes

$$R = \text{Mod}(A)$$
 $R = \text{Mod}(A)$ 
 $R = \text{Mod}$ 

#### 2. Complexes métal-carbène électrophiles

a. Formation

• Attaque nucléophile sur un ligand CO coordiné (Fischer, 1964)

$$[W(CO)_{6}] + LiR \rightarrow [(CO)_{5}W = C(O^{\cdot}Li^{+})R]$$

$$[(CO)_{5}W = C(O^{\cdot}Li^{+})R] + [(CH_{3})_{3}O^{+}BF_{4}^{-}] \rightarrow [[(CO)_{5}W = C(OCH_{3})R]$$
(Et<sub>2</sub>O)

• Attaque nucléophile sur un ligand isonitrile coordiné

$$[Pt(CNMe)_4]^{2+} + 4 MeNH_2 \rightarrow [Pt\{=C(NHMe)_2\}_4]^{2+}$$

• Modification d'un complexe métal-carbène

$$[(OC)_5Cr=C(OMe)R + NHR'R'' \rightarrow [(OC)_5Cr=C(NR'R'')R + MeOH$$

 $[(OC)_5W=C(OMe)R + R'SH \rightarrow [(OC)_5W=C(SR')R + MeOH$ 

• Transfert de carbène

$$[(Cp)(NO)(CO)Mo=C(OMe)Ph] + [Fe(CO)5] \rightarrow [Mo(Cp)(NO)(CO)2] + [(OC)4Fe=C(OMe)Ph]$$

• Attaque électrophile en α sur un complexe métal-alkyle

$$[(Cp)(CO)(PPh_3)Fe-CF_3] + BF_3 \rightarrow [(Cp)(CO)(PPh_3)Fe-CF_2]^+[BF_4]^-$$

$$[(Cp)L(NO)Re-CH_3] + Ph_3C^+PF_6 \rightarrow [(Cp)L(NO)Re-CH_2]^+PF_6^- + Ph_3CH_2$$

• A partir d'un précurseur de carbène

$$[Os(PPh_3)_3(Cl)(NO)] + CH_2N_2 \rightarrow [(PPh_3)_2(Cl)(NO)Os=CH_2] + PPh_3 + N_2$$

b. Réactions

• Action des nucléophiles et des bases

$$[(OC)_5Cr=C(OMe)R + NHR'R'' \rightarrow [(OC)_5Cr=C(NR'R'')R + MeOH$$

$$[(Cp)L_2Fe=CH_2]^+ + PPh_3 \rightarrow [(Cp)L_2FeCH_2P^+Ph_3] \qquad (L = CO \text{ ou } PPh_3)$$

• Action des acides de Lewis sur les complexes métal-carbène stabilisés par hétéroatome(s) [(OC)<sub>5</sub>M=C(OMe)R] + BX<sub>3</sub> → [(OC)<sub>4</sub>XM=C-R] + BX<sub>2</sub>OMe + CO (M = Cr, Mo, W)

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

$$[Cp(CO)_2Re=CHR] + HCl \rightarrow [Cp(CO)_2ClRe-CH_2R]$$
  
 $[Cp(CO)_2Re=CHR] + PMe_3 \rightarrow [Cp(CO)_2Re-CHRP+Me_3]$ 

### 3. Complexes métal-carbène nucléophiles

a. Formation : α-Elimination provoquée par l'encombrement stérique autour du métal

• 
$$[TaNp_3Cl_2] + 2 LiNp \rightarrow [Np_3Ta=CH(t-Bu)] + CMe_4$$
  $[Np = (CH_3)_3CCH_2]$ 

$$Ta(CH_{2}CMe_{3})_{3}Cl_{2} \xrightarrow{\begin{array}{c} 2 \text{ Li}CH_{2}CMe_{3} \\ - CMe_{4} \end{array} \begin{array}{c} t\text{-Bu}CH_{2} \\ \hline \\ t\text{-Bu}CH_{2} \end{array} \begin{array}{c} H \\ CMe_{3} \end{array} \\ \xrightarrow{\begin{array}{c} \delta\text{-} \\ CH_{2}\text{-}t\text{-Bu} \\ \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} \delta\text{-} \\ C\text{-}H \\ \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}$$

- $[TaNp_2Cl_3] + TlCp \rightarrow [(Cp)Cl_2Ta=CH(t-Bu)] + CMe_4 + TlCl$
- $[TaNp_4Cl] + Ph_3P=CH_2 \rightarrow [Np_3(H)Ta=CH(t-Bu)] + Ph_3MeP^+Cl^-$

b Réactions

• Action des électrophiles et des acides

$$\begin{split} [\text{Np}_3\text{Ta} = &\text{CH}(t\text{-Bu})] + \text{Me}_2\text{CO} \rightarrow \text{Me}_2\text{C} = &\text{CH}(t\text{-Bu}) + [\text{Np}_3\text{TaO}]_x \\ [(\text{Cp})_2(\text{Me})\text{Ta} = &\text{CH}_2] + \text{AlMe}_3 \rightarrow [\text{Cp})_2(\text{Me})\text{Ta} - &\text{CH}_2\text{Al}^\top\text{Me}_3] \end{split}$$

## 4. Complexes métal-carbyne

- a. Classification
- Complexes métal-carbyne de Fisher : [Cl(OC)₄W≡C-Ph]

Le diagramme des niveaux d'énergie est semblable à celui des complexes métal-carbène électrophiles. L'orbitale occupée de plus haute énergie est centrée sur le métal tandis que la plus basse vacante est centrée sur le ligand. Ce dernier est de type LX: il donne une paire d'électrons  $\sigma$  au métal, forme une liaison  $\pi$  par mise en commun de son électron non apparié avec un électron d du métal et reçoit une paire d'électrons dans son orbitale vacante.

• Complexes métal-carbyne de Schrock : [(*t*-BuO)<sub>3</sub>W≡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  $X_3$ ) ou RC<sup>2-</sup> (modèle ionique, type  $L_3$ ).

## b. Formation

• Type Fischer

$$[(OC)_5M=C(OMe)R] + BX_3 \rightarrow [(OC)_4XM=C-R] + BX_2OMe + CO \qquad (M = Cr, Mo, W)$$

• Type Schrock

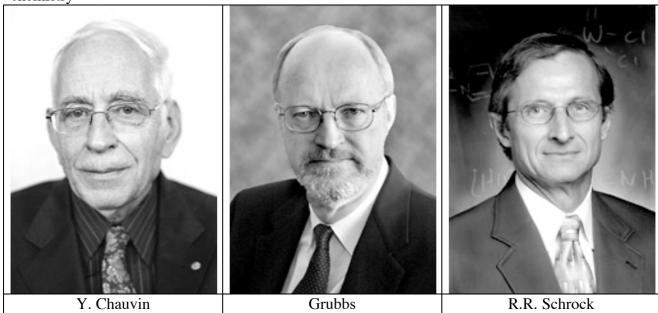
$$[CpCl(t-BuCH_2)Ta=CH(t-Bu)] + 2 PMe_3 \rightarrow [CpCl(PMe_3)_2Ta=C(t-Bu)] + CMe_4$$
  
 $[WCl_6] + 6 LiCH_2SiMe_3 \rightarrow [(Me_3SiCH_2)_3W=CSiMe_3] + 6 LiCl + 2 SiMe_4$ 

### c. Réactions

- Action des nucléophiles sur les complexes métal-carbyne de type Fischer [(OC)<sub>5</sub>Cr≡C-NEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub> + KAsPh<sub>2</sub> → [(OC)<sub>5</sub>Cr=C(NEt<sub>2</sub>)AsPh<sub>2</sub>] + K<sup>+</sup>BF<sub>4</sub>
- Action des électrophiles sur les complexes métal-carbyne de type Schrock  $[(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}-t\text{-Bu}] + 2 \text{ HCl} \rightarrow [(t\text{-BuO})_2\text{Cl}_2\text{W}=\text{CH}(-t\text{-Bu})] + t\text{-BuOH}$

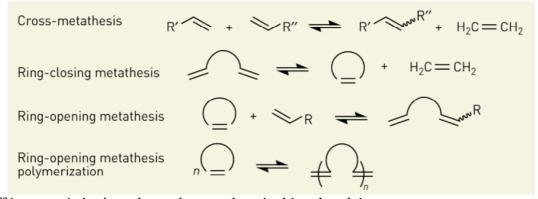
## 5. Métathèse des alcènes et des alcynes

Olefin metathesis: the early days, A.M. Rouhi, Chem. Eng. & News, 2002, 80, 34-38. Olefin metathesis: big-deal reaction, A.M. Rouhi, Chem. Eng. & News, 2002, 80, 29-33. The Nobel prize in chemistry 2005 "for the development of the metathesis method in organic chemistry"



### a. Métathèse des alcènes

• Différentes variantes de la réaction de métathèse des alcènes



• Différentes générations de catalyseurs de métathèse des alcènes

• Mécanisme de Chauvin

$$\begin{array}{c} M = CR_2 \\ M = CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} M = CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} M = CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} M = CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} M = CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} CR_2 \\ H_2C = C \\ \end{array} \begin{array}{c} CR_2 \\ H_2C = CR_2 \\ \end{array}$$

• Exemple d'application

 $R = CH_3$  cis, isotactique

# b. Métathèse des alcynes

- Exemple de catalyseur : [(t-BuO)W≡C-t-Bu)] (Schrock)
- Mécanisme : métallacyclobutadiènes intermédiaires

$$R_{1}C \equiv CR_{2} + \bigoplus_{\substack{A = C \\ B_{1}C \equiv CR_{2}}} M = C \qquad M = C \qquad M = CR_{1} + RC \equiv RC_{2} \\ R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad M = CR_{1} + RC \equiv RC_{2} \\ R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad M = CR_{2} + R_{1}C \equiv CR_{2} \\ R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{2} \qquad R_{1} \qquad R_{2} \qquad R_{2}$$

# Chapitre 7 – Complexes $\pi$ : synthèses et réactions

# 1. Complexes métal-alcène : synthèse et réactivité

a. Synthèse

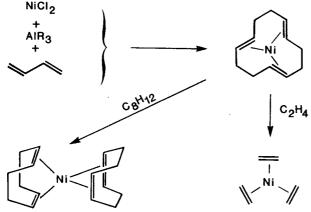
• Addition ou substitution

$$\begin{split} & [IrCl(CO)(PPh_3)_2] + R_2C = CR_2 \rightarrow [IrCl(CO)(PPh_3)_2(\eta^2 - C_2R_4)] \\ & [PtCl_4]^{2^-} + C_2H_4 \rightarrow [PtCl_3(\eta^2 - C_2H_4)]^- + Cl^- \\ & [Re(CO)_5Cl] + C_2H_4 + AlCl_3 \rightarrow [Re(CO)_5(\eta^2 - C_2H_4)]^+ AlCl_4^- \\ & [Fe(\eta^5 - C_5H_5)(CO)_2I] + C_2H_4 + AgBF_4 \rightarrow [Fe(\eta^5 - C_5H_5)(CO)_2(\eta^2 - C_2H_4)]^+ BF_4^- + AgI^- \\ & [Fe(CO)_5] + C_4H_6 \rightarrow [Fe(CO)_3(\eta^4 - C_4H_6)] \end{split}$$

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

$$[PtCl2(\eta^{4}\text{-COD})] + COD + C_{8}H_{8}^{2} \rightarrow [Pt(\eta^{4}\text{-COD})_{2}] + C_{8}H_{8} + 2 Cl^{-}$$

$$(C_{8}H_{12} = COD = 1,5\text{-cyclooctadiène}, C_{8}H_{8} = COT = \text{cyclooctatétraène})$$



- Additions nucléophiles sur les complexes d'ényles
- Attaque électrophile en β sur un complexe d'alkyle

$$[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(CHMe_2] + Ph_3C^+BF_4^- \rightarrow [Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(\eta^2-C_2H_3Me)]^+BF_4^- + Ph_3CH_5^-$$

• Co-condensation de vapeurs métalliques et de ligands gazeux

$$Mo(g) + 3 C_4H_6(g) \rightarrow [Mo(\eta^4-C_4H_6)_3]$$
 (1. -196°, 2. 25°)  
 $Fe(g) + COD(g) \rightarrow [Fe(\eta^4-COD)_2]$  (<-20°)

b. Interaction métal-alcène

Modèle de Dewar-Chatt-Duncanson

Dans la majorité des cas, une oléfine est considérée comme un ligand de type L (forme métal-alcène). Cependant, lorsque le métal est dans un très bas degré d'oxydation, avec des ligands ancillaires 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 métalla-cyclopropane). La rétrodonation abaisse l'ordre de la liaison C=C coordonnée (la liaison est de 1,37 Å dans K[PtCl<sub>3</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].H<sub>2</sub>O et de 1,43Å dans [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]) et la fréquence de vibration (1623 cm<sup>-1</sup> dans C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> libre, 1516 cm<sup>-1</sup> dans K[PtCl<sub>3</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].H<sub>2</sub>O).

La rétrodonation gène la rotation de l'oléfine autour de la liaison métal-oléfine ; la barrière de rotation varie de 48 à 105 kJ mol<sup>-1</sup>. La conformation la plus stable dépend de la coordinence du métal et du nombre d'électrons de valence.

## c. Réactivité des complexes métal-alcène

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

$$[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(\eta^2-C_2H_4)]^+ + R^- \rightarrow [(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2Fe-CH_2CH_2R)]$$

• Activation C-H allylique

$$2 [PdCl_4]^{2-} + 2 Me_2C = CH_2 + 2B \rightarrow [\{\eta^3 - CH_2C(Me)CH_2Pd\}_2(\mu - Cl)_2] + 2BH^+ + 6Cl^-$$

### 2. Complexes métal-alcyne : synthèse et réactivité

a. Synthèse 
$$[PtCl_4]^{2^-} + t\text{-BuC} = CBu\text{-}t + RNH_2 \rightarrow trans\text{-}[PtCl_2(RNH_2)(\eta^2\text{-}t\text{-Bu}_2C_2)] + 2 Cl^- \\ (CC = 1,24 \text{ Å}, v_{CC} = 2028 \text{ cm}^{-1})$$
 
$$[TiCp_2(CO)_2] + PhC = CPh \rightarrow [TiCp_2(CO)(\eta^2\text{-}C_2Ph_2)] + CO \\ (CC = 1,28 \text{ Å}, v_{CC} = 1780 \text{ cm}^{-1})$$
 
$$[Pt(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}C_2Ph_2)] + PhC = CPh \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}C_2Ph_2)] + R_2C = CR_2 \\ (CC = 1,32 \text{ Å}, v_{CC} = 1750 \text{ cm}^{-1})$$

Stabilisation des cycloalcynes

 $[Pt(PPh_3)_3] + dibromocyclohexène + 2 Na \rightarrow [Pt(PPh_3)_2(\eta^2 - cyclohexyne)] + PPh_3 + 2 NaBr$ 

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $CH_3$ 
 $M = Nb, Ta$ 
 $141 \ 137$ 
 $136 \ 140$ 
 $141 \ 136 \ pm$ 

### 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<sub>2</sub>). Ainsi, le complexe [W(CO)( $\eta^2$ -PhC=CPh)<sub>3</sub>] 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  $Co_2(CO)_6$ , réalisée par réaction avec  $Co_2(CO)_8$  est très utilisée pour protéger les alcynes.

### c. Réactivité

Oligomérisation

PdCl<sub>2</sub> + 2 PhC≡CPh → [{(
$$\eta^4$$
-C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)ClPd}<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>]  
[CpCo( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] + 3 MeC≡CMe → [Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>] + 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

2 HC
$$\equiv$$
CH + R-C $\equiv$ N

CpCo(COD)

R

4 HC $\equiv$ CH

Ni(CN)<sub>2</sub>/CaC<sub>2</sub>/THF

80-120°, 15 bar

$$Fe(CO)_{5} + RC \equiv CR$$

$$R = Ph$$

$$R = Ph$$

$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

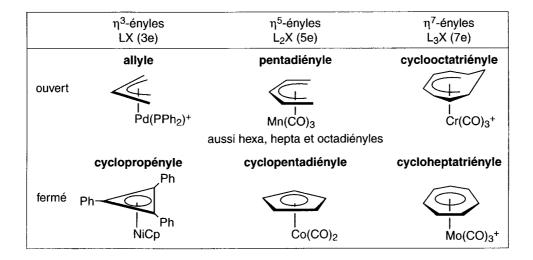
$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

$$Fe(CO)_{3}$$

## 3. Complexes de polyényles ouverts ou fermés



# a. Complexes métal-allyle

α. Synthèse

$$MX_n + n \text{ allMgX} \rightarrow M(\text{all})_n + n \text{ MgX}_2$$

$$n = 4$$
 (M = Zr, Hf, Th, U, Mo, W)

$$n = 3$$
 (M = V, Cr, Fe, Co, Rh, Ir)

$$n = 2$$
 (M = Ni, Pd, Pt)

$$[Mn(CO)_5]$$
 +  $CH_2$ = $CHCH_2Cl \rightarrow [Mn(\eta^1-C_3H_5)(CO)_5] + Cl^-$ 

$$[Mn(\eta^{1}-C_{3}H_{5})(CO)_{5}] \rightarrow [Mn(\eta^{3}-C_{3}H_{5})(CO)_{4}] + CO$$

Addition oxydante d'une liaison C-H allylique

2 PdCl<sub>2</sub> + 2 CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub> → 
$$[\{(\eta^3 - C_3H_5)Pd\}_2(\mu - Cl)_2] + 2$$
 HCl

Addition électrophile sur un complexe métal-diène

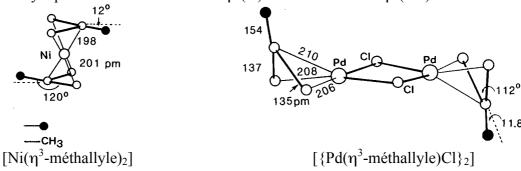
$$[Fe(CO)_3(\eta^4-C_6H_8)] + HX \rightarrow [Fe(CO)_3(\eta^3-C_6H_9)]^+ + X^-$$

Addition nucléophile sur un complexe métal-diène

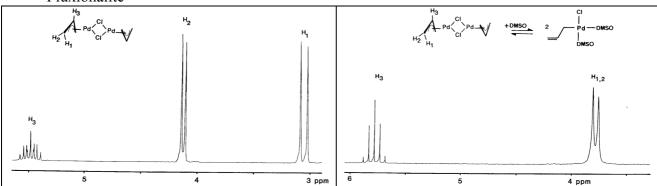
$$[Mo(CO)_{2}^{1}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(\eta^{4}-C_{6}H_{8})]^{+}+R^{-} \rightarrow [Mo(CO)_{2}(\eta^{5}-C_{5}H_{5})(\eta^{3}-C_{6}H_{8}R)]$$

β. Interaction métal-allyle (cf chapitre 2, p. 11)

Le ligand allyle peut se lier selon le mode  $\eta^1$  (X) ou selon le mode  $\eta^3$  (LX).



Fluxionalité



Dans CDCl<sub>3</sub>, le spectre de RMN <sup>1</sup>H du complexe  $[\{(\eta^3-C_3H_5)Pd\}_2(\mu-Cl)_2]$  est du type  $A_2M_2X$  alors qu'il est du type  $A_4X$  dans le DMSO à 140°C.

## y. Réactivité

• Addition des nucléophiles

[Mo(NO)(CO)( $\dot{\eta}^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\dot{\eta}^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> + Nu<sup>-</sup>  $\rightarrow$  [Mo(NO)(CO)( $\dot{\eta}^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\dot{\eta}^2$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Nu)] [Fe(CO)<sub>4</sub>( $\dot{\eta}^3$ -Me<sub>2</sub>CCHCH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> + 2 PPh<sub>3</sub>  $\rightarrow$  [Fe(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)] + Me<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>

• Substitution allylique de Tsuji-Trost catalysée par Pd<sup>0</sup> ([Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>])

 $RCH=CHCH_2X + NuH \rightarrow RCH=CHCH_2Nu + HX$ 

X = OAc,  $OCO_2R$ , OH, Cl,  $SO_2R$  NuH = ROH,  $RNH_2$  ...

b. Complexes métal-cyclopentadiényle

On distingue:

- Les composés où le métal n'est lié qu'à un seul ligand Cp :  $[Ta(\eta^5-C_5H_5)Me_4]$ ,  $[W(\eta^5-C_5Me_5)Cl_4]$ ,  $[Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2]$ ,  $[Mn(\eta^5-C_5H_4Me)(CO)_3]$ ,  $[Re(\eta^5-C_5Me_5)O_3]$ ,  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2]$ ,  $[Co(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ .
- Les métallocènes où le métal est lié à deux ligands Cp parallèles (complexes sandwich) :  $[M(\eta^5 C_5H_5)_2]$  (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os)
- les métallocènes renfermant à la fois deux ligands Cp et des ligands halogénures ou hydrures :  $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2], [Zr(\eta^5-C_5H_5)_2(H)Cl]$  (réactif de Schwartz),  $[Zr(\eta^5-C_5H_5)_2Me]^+$  (initiateur de polymérisation des oléfines),  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2Br_3]$  (M = Nb, Ta),  $[Re(\eta^5-C_5H_5)_2H], [W(\eta^5-C_5H_5)_2(H)_2]...$

α. Synthèse

$$\begin{split} \text{Fe} &+ 2 \ C_5 H_6 \rightarrow [\text{Fe}(\eta^5 - \text{C}_5 \text{H}_5)_2] + \text{H}_2 \\ \text{FeCl}_3 &+ 3 \ C_5 \text{H}_5 \text{MgBr} \rightarrow [\text{Fe}(\eta^5 - \text{C}_5 \text{H}_5)_2] + 3 \ \text{MgBrCl} + \frac{1}{2} \ \text{C}_{10} \text{H}_{10} \\ \text{MX}_2 &+ 2 \ \text{NaC}_5 \text{H}_5 \rightarrow [\text{M}(\eta^5 - \text{C}_5 \text{H}_5)_2] \ (\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}) \\ [\text{Ni}(\text{acac})_2] &+ 2 \ \text{C}_5 \text{H}_5 \text{MgBr} \rightarrow [\text{Ni}(\eta^5 - \text{C}_5 \text{H}_5)_2] + 2 \ \text{acacMgBr} \\ \text{CrCl}_3 &+ 3 \ \text{NaC}_5 \text{H}_5 \rightarrow [\text{Cr}(\eta^5 - \text{C}_5 \text{H}_5)_2] + 3 \ \text{NaCl} + \frac{1}{2} \ \text{C}_{10} \text{H}_{10} \\ 2 \ [\text{Mo}(\text{CO})_6] &+ 2 \ \text{C}_5 \text{H}_6 \rightarrow [\{\text{Mo}(\eta^5 - \text{C}_5 \text{H}_5)(\text{CO})_3\}_2] + \text{H}_2 + 6 \ \text{CO} \end{split}$$

### β. Structure

• Structure moléculaire

Le ligand cyclopentadiényle peut se lier selon le mode  $\eta^1$  (X) ou selon le mode  $\eta^5$  (L<sub>2</sub>X). Il peut aussi adopter transitoirement le mode  $\eta^3$  (LX) par simple glissement.

Les complexes  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)]$  et  $[\{Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\}_2]$  sont fluxionnels.

- Interaction  $M(\eta^5-C_5H_5)$
- Structure électronique des métallocènes

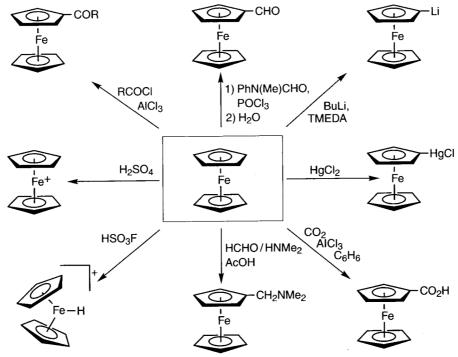
	VCp <sub>2</sub>	CrCp <sub>2</sub>	MnCp <sub>2</sub>	FeCp <sub>2</sub>	CoCp <sub>2</sub>	NiCp <sub>2</sub>	
NEV	15e	16e	17e	18e	19e	20e	
e* <sub>1g</sub> (xy, yz)			#		+	#	liaison π
a' <sub>1g</sub> (z <sup>2</sup> )	1		+	<del></del>	-		liaison σ
e <sub>2g</sub> (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)	#	#	#	##	##	##	liaison $\delta$ (retour)
électrons célibataires (n)	З	2	5	0	1	2	
$\sqrt{n(n+2)}$	3,87	2,83	5,92	0	1,73	2,93	
μ(μ <sub>B</sub> ) expé.	3,84	3,20	5,81	0	1,76	2,86	
couleur	violet	scarlet	brun	orangé	violet	vert	

D. Astruc, Chimie Organométallique, EDP Sciences, p. 252.

Dans certains cas la structure électronique ne peut pas être directement déduite du diagramme d'OM donné p. 12.

# y. Réactions du ferrocène

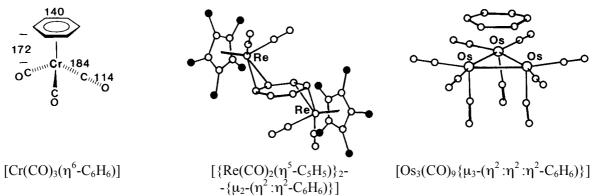
- Oxydation
- Substitution électrophile
  - Acylation (Friedel-Crafts)
  - Aminométhylation (Mannich)
- Réaction de Vilsmeier : action d'un amide substitué et de POCl<sub>3</sub> sur un arène activé. Le produit initial est un iminium, qui est hydrolysé en aldéhyde ou cétone.
- Métallation



D. Astruc, Chimie Organométallique, EDP Sciences, p. 256.

• Stabilisation des ions carbonium en  $\alpha$ 

# 4. Complexes d'arènes



Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallics, VCH, p. 353.

 $(1.-196^{\circ}, 2.25^{\circ})$ 

## a. Complexes sandwich bis-arène-métal

α. Synthèses

•  $Ti(g) + 2 C_6H_6(g) \rightarrow [Ti(C_6H_6)_2]$ 

• 3 
$$CrCl_3 + 2 Al + 6 ArH + AlCl_3 \rightarrow 3 [Cr(C_6H_6)_2]^+ + 3 AlCl_4$$
 (1. AlCl<sub>3</sub>, 2. H<sub>2</sub>O)  
3  $[Cr(C_6H_6)_2]^+ \rightarrow 3 [Cr(C_6H_6)_2]$  (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, KOH)

β. Interaction 
$$M(\eta^6-C_6H_6)$$
 (cf chapitre 2, p. 13)

# γ. Structure électronique des complexes bis-arène-métal

	$Ti(C_6H_6)_2$	$V(C_6H_6)_2$	$Cr(C_6Me_6)_2$	$Fe(C_6Me_6)_2$
NEV	16e	17e	18e	20e
e* <sub>1g</sub> (xy, yz)				#
a' <sub>1g</sub> (z <sup>2</sup> )				
e <sub>1g</sub> (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)	<del>                                      </del>	<del>                                      </del>	<del>                                      </del>	<del>                                      </del>
électrons célibataires (n	) 0	1	0	2
$\sqrt{n(n+2)}$	0	1,73	0	2,83
$\mu(\mu_B)$ expérimentale	0	1,68	0	3,08
couleur	rouge	rouge foncé	brun	noir

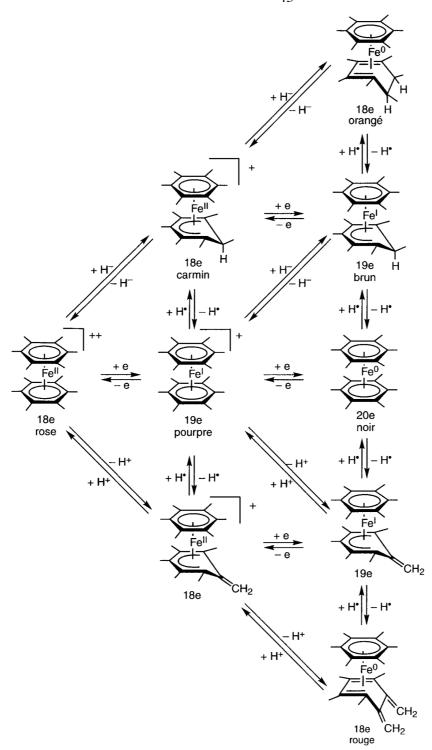
D. Astruc, Chimie Organométallique, EDP Sciences, p. 271.

### δ. Réactivité

## • Propriétés redox

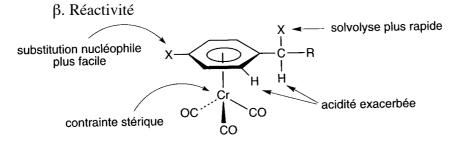
 $[Cr(C_6H_6]_2$  est très sensible à l'oxygène.

Les complexes  $[Fe(C_6Me_6]_2^{n+} (n = 0, 1, 2)$  sont des réservoirs d'électrons, de protons, de H et d'atomes d'hydrogène.



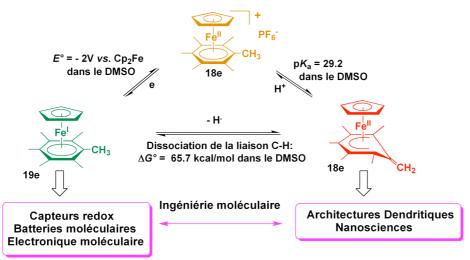
D. Astruc, Chimie Organométallique, EDP Sciences, p. 272.

# b. Complexes arène-chrome-tricarbonyles

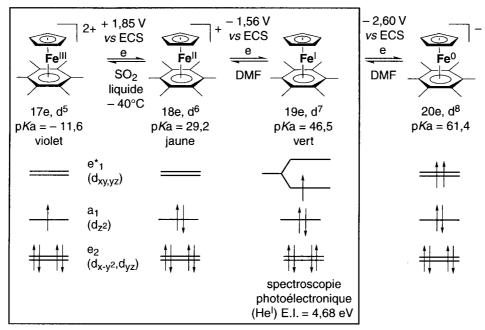


D. Astruc, Chimie Organométallique, EDP Sciences, p. 243.

- c. Complexes cyclopentadiényl-métal-arène
- Complexes réservoirs d'électron et de protons



D. Astruc, l'actualité chimique, Juillet-Août 2001, p. 3.



D. Astruc, Chimie Organométallique, EDP Sciences, p. 278.

# Chapitre 8 - Liaison Métal-Métal & Clusters

## 1. Complexes de degré d'oxydation intermédiaire (ligands donneurs $\sigma$ et donneurs $\pi$ )

Le nombre d'électrons d détermine le nombre de liaisons métal-métal

## a. Etude des molécules M<sub>2</sub>

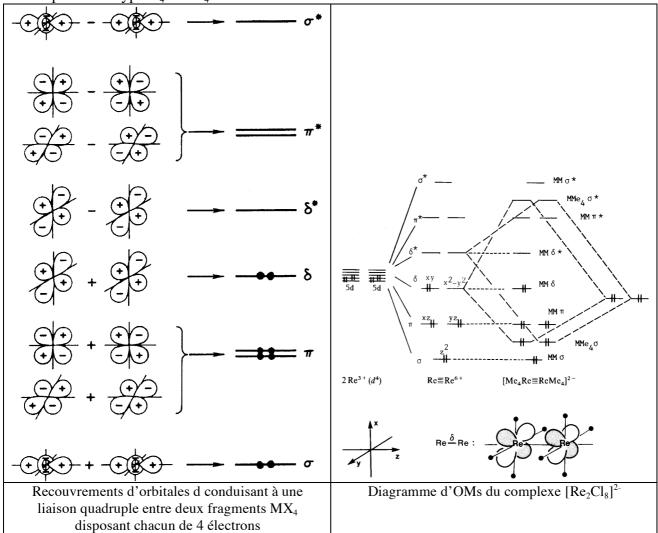
Seules les orbitales (n-1)d jouent un rôle significatif dans les liaisons entre éléments de transition d. Le diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule  $M_2$  s'obtient alors comme celui d'une molécule diatomique homonucléaire  $E_2$ , où E est un élément de la seconde période. Si l'on prend l'axe M-M pour axe z, les recouvrements possibles sont les suivants :

 $\begin{array}{ll} d_{z2}\text{-}d_{z2} & \text{recouvrement } \sigma \\ d_{xz}\text{-}d_{xz} \text{ et } d_{yz}\text{-}d_{yz} & \text{recouvrement } \pi \\ d_{xv}\text{-}d_{xy} \text{ et } d_{x2\text{-}y2}\text{-}d_{x2\text{-}y2} & \text{recouvrement } \delta \end{array}$ 

L'ordre de la liaison M-M est alors au maximum égal à 5. Il pourrait atteindre 6 si l'on prenait en compte les orbitales ns.

# b. Complexes dinucléaires

• Complexes du type X<sub>4</sub>MMX<sub>4</sub>



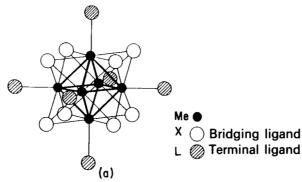
Les deux groupements plan carrés  $MX_4$  sont perpendiculaires à l'axe de la liaison M-M: les orbitales  $d_{x2-y2}$  sont fortement déstabilisées par la formation des liaisons M-X et ne peuvent donc plus intervenir dans la liaison  $M_2$ . Le diagramme d'OMs est semblable à celui de la molécule  $M_2$ , mais l'interaction  $\delta$  est limitée aux orbitales  $d_{xy}$ . L'ordre de la liaison M-M est au maximum égal à 4. Ce diagramme reste qualitativement valable lorsque les positions axiales sont occupées par des ligands tels que  $H_2O$  ou  $Cl^-$ .

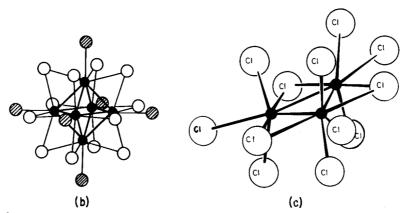
Exemples		Configuration	indice de liaison	M-M/pm
$[Re_2Cl_8]^{2}$	$d^4-d^4$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	4	224
$[Re_{2}Me_{8}]^{2}$	$d^4-d^4$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	4	218
$[\mathrm{Mo_2Cl_8}]^{4-}$	$d^4-d^4$	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	214
$[Mo_2(MeCO_2)_4]$	$d^4-d^4$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	4	209
$[Re_2Cl_4(PEt_3)_4]$	$d^5-d^5$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2}$	3	223
[Rh2(CH3CO2)4(H2O)2]	$d^7 - d^7$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^4$		238
$[Rh_2(CH_3CO_2)_4(H_2O)_2]^+$		$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^4$	1,5	231
• Complexes du type [X <sub>3</sub> MMX <sub>3</sub> ]				
$[Mo_2(CH_2SiMe_3)_6]$	$d^3-d^3$	$\sigma^2\pi^4$	3	217
$[Mo_2(NMe_2)_6]$	$d^3-d^3$	$\sigma^2\pi^4$	3	221
$[Mo_2(OCH_2CMe_3)_6]$	$d^3-d^3$	$\sigma^2\pi^4$	3	222

#### c. Clusters

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

Les clusters des éléments de transition de début de série sont obtenus avec des ligands donneurs  $\pi$  ( $O^{2-}$ ,  $OR^{-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $I^{-}$ ). Ils manifestent une préférence pour les géométries triangulaires et octaédriques.





- a)  $[Mo_6(\mu_3-Cl)_8Cl_6]^{2-}$ : 24 électrons d, soit 12 paires : 12 liaisons Mo-Mo localisées sur les arêtes de l'octaèdre.
- b)  $[Nb_6(\mu-Cl)_{12}Cl_6]^4$ : 16 électrons d, soit 8 paires : 8 liaisons 3c-2e sur les faces de l'octaèdre.
- c)  $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ : 12 électrons d, soit 6 paires : 3 doubles liaisons.

## 2. Complexes de bas degré d'oxydation : ligands accepteurs $\pi$

## a. Complexes dinucléaires

La règle des 18 électrons est souvent respectée.

Si c'est le cas, l'indice de liaison (i) peut être calculé par la relation : i = (2x18 - NEV)/2

• $[(CO)_5Mn-Mn(CO)_5]$ , $[Cp(CO)_3Mo-MoCp(CO)_3]$ :	NEV = 34	i = 1
• $[Cp_2Co_2(\mu\text{-}CO)_2]$	NEV = 32	i = 2
• $[Cp(CO)_2Mo = MoCp(CO)_2]$	NEV = 30	i = 3

La plage de variation des longueurs de liaison métal-métal est importante car les liaisons métal-métal sont souvent les plus faibles. Il en résulte que la surface d'énergie potentielle associée à l'élongation des liaisons métal-métal est plus molle que pour les autres liaisons.

Exemples	i	Longueur de liaison (pm)
$[\{CrCp(NO)(\mu-SR)\}_2]$	1	295
$[\{CrCp(NO)(\mu\text{-NO})\}_2]$	1	261
$[\{FeCp(CO)(\mu\text{-}CO)\}_2]$	1	253
$[\{Fe(NO)_2(\mu\text{-SR})\}_2]$	1	272
$[{Fe(NO)_2(\mu-I)}_2]$	1	305
$[\{FeCp(\mu-NO)\}_2]$	2	233

La détermination de la contribution de l'interaction directe est délicate lorsque la liaison métal-métal est sous-tendue par des ligands pontants. Des études théoriques et spectroscopiques très précises sont alors nécessaires pour faire la part de l'interaction directe et celle de l'interaction indirecte. Les facteurs stériques et électroniques associés aux ligands pontants influencent clairement la distance métal-métal.

### b. Clusters

- α. Méthodes de synthèse
- Elimination de ligands

Thermolyse, photolyse, action de réactifs chimiques (Me<sub>3</sub>NO, OH<sup>-</sup> ...)

- Déplacement de ligands
- Elimination de petites molécules
- Condensation assistée par pontage
- Addition sur les liaisons multiples métal-métal ou métal-carbone

### β. Structures

De nombreux clusters peuvent s'inscrire dans un deltaèdre, *i.e.* un polyèdre convexe à faces triangulaires. Lorsque le polyèdre est complet, *i.e.* tous les sommets sont occupés par un métal, le cluster est dit *closo*. Il est dit *nido* si un sommet n'est pas occupé, *arachno* si deux sommets ne sont pas occupés, *hypho* si trois sommets ne sont pas occupés.

Les clusters de faible nucléarité (typiquement 3 et 4) comportent souvent assez d'électrons pour qu'il soit possible de localiser une paire d'électrons entre deux atomes de métal adjacents : ces clusters sont dits "à nombre précis d'électrons" ou à "liaisons localisées". On peut leur appliquer <u>la règle des 18 électrons.</u>

Un fragment organométallique ne dispose en général que de trois orbitales pour se lier aux autres fragments de sorte qu'une description en termes de liaisons localisées n'est plus possible lorsque la connectivité dépasse 3. On utilise alors la théorie <u>Polyhedral Skeletal Electron Pair</u>

<u>Theory</u> (PSEP), qui délocalise les électrons du squelette sur l'ensemble du cluster au lieu de les assigner à des liaisons localisées. Les règles de la théorie PSEP ont d'abord été établies pour les boranes, puis étendues aux autres clusters moléculaires grâce à l'utilisation du concept d'isolobalité. Les fondements de cette théorie sont les suivants :

- Un cluster donné de nucléarité n adopte une géométrie deltaédrique telle que les p paires d'électrons de squelette (PES) occupent les OMs liantes, les OMs antiliantes demeurant vacantes.
- Un deltaèdre à N sommets possède [N+1] OMs liantes (une OM radiale et N OMs tangentielles) et [2N-1] OMs antiliantes.
- Un cluster possédant p PES s'inscrit donc dans un deltaèdre à N = p 1 sommets.

Les cas suivants peuvent se présenter :

n = N cluster *closo* 

n = N - 1 cluster *nido* 

n = N - 2 cluster *arachno* 

n = N - 3 cluster hypho

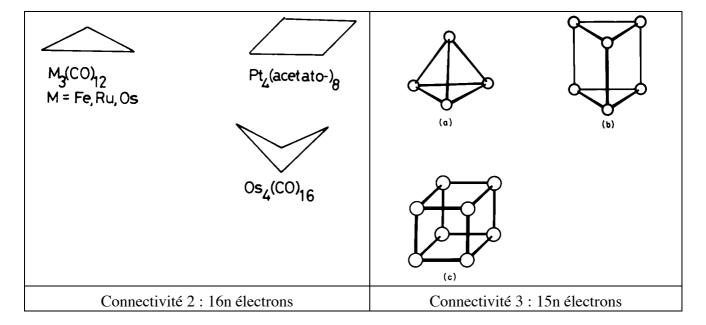
p est calculé par la relation :

$$p = \frac{1}{2} (\sum_{M}^{2} m + \sum_{L} 1 \pm z - 12n)$$

où m est le nombre d'électrons de valence d'un atome M donné,  $\Sigma$ l est le nombre total d'électrons apporté par les ligands, z est nombre de charges du cluster (il doit être retranché lorsque le complexe est cationique ; il s'ajoute lorsque le complexe est anionique). Cette relation peut être justifiée de la façon suivante : 6 des 9 orbitales de valence d'un élément d, ne sont pas impliquées dans l'édification du squelette ; on doit commencer par les remplir de telle sorte qu'un fragment  $ML_x$  n'apporte que [m + 2x - 12] électrons au squelette.

Les règles suivantes établissent une relation entre le nombre total d'électrons de valence (NEV) et la géométrie du cluster.

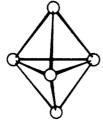
• <u>Règle 1</u>. Les clusters cycliques possèdent 16*n* électrons de valence (généralisation de la règle des 18 électrons).



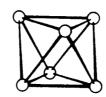
• Règle 2. Les clusters polyédriques dont <u>tous</u> les atomes métalliques ont une connectivité égale à <u>trois</u> sont caractérisés par un nombre d'électrons égal à 15n (généralisation de la règle des 18 électrons).

Géométrie	Exemples	n	15n
tétraèdre	$[M_4(CO)_{12}]$ (M = Co, Rh, Ir)	4	60
prisme trigonal	$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}[Co_6N(CO)_{15}]^{-}$	6	90
	$[Os_6P(CO)_{18}]^{-}$		
cube	$[Ni_8(PPh_3)_6(CO)_8]$	8	120

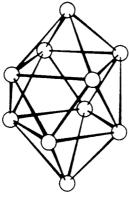
• Règle 3. Les clusters deltaédriques *closo*, *nido* et *arachno* sont caractérisés respectivement par [14n + 2], [14n + 4] et [14n + 6] électrons (théorie PSEP).



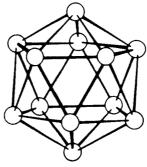
Trigonal bipyramid, 72 electrons  $[Os_5(CO)_{15}]^{2-}$ 



Octahedron, 86 electrons  $Rh_6(CO)_{16}$ 



Bicapped square antiprism, Icosahedron, 170 142 valence electrons— $[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$   $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$ 

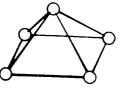


Icosahedron, 170 valence electrons [Rh<sub>12</sub>Sb(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup>

Clusters deltaédriques closo: 14n + 2 électrons



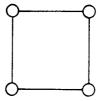
closooctahedron, 86 valence electrons  $Rh_6(CO)_{16}$ 



*nido*square pyramid, 74 valence electrons  $Os_5C(CO)_{15}$ 



arachnobutterfly, 62 valence electrons  $[Os_4N(CO)_{12}]^-$ 



arachnosquare, 62 electrons Fe<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>(PPh)<sub>2</sub>

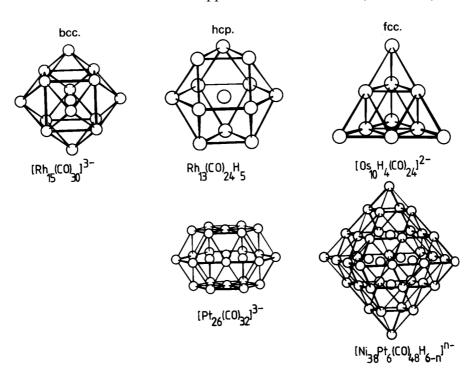
Exemple de filiation: les clusters  $[Rh_6(CO)_{16}]$ ,  $[Os_5C(CO)_{15}]$  et  $[Os_4N(CO)_{12}]^-$  ont tous les trois 7 paires d'électron de squelette.

Cluster	nucléarité	р	Nombre de sommets du deltaèdre primitif	NEV
closo	n	n + 1	n	14n + 2
nido	n	n + 2	n + 1	14n + 4
hypho	n	n + 3	n + 2	14n + 6

closo	nido	arachno
14n + 2	14n + 4	14n + 6
Bipyramide trigonale	Tétraèdre	
$[Os_5(CO)_{15}]^{2-}$	$[Ir_4(CO)_{12}]$	
Octaèdre	Pyramide à base carrée	"Papillon"
$[Rh_6(CO)_{16}], [Ru_6C(CO)_{17}]$	$[Fe_5C(CO)_{15}]$	$[Os_4N(CO)_{12}]^-, [Fe_4C(CO)_{12}]^{2-}$
$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}, [Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$		
$[Ru_6N(CO)_{16}]^{-}$		
Antiprisme à base carrée	Antiprisme à base carrée	Antiprisme à base carrée
dicoiffé	monocoiffé	$[Ni_8C(CO)_{16}]^{2-}, [Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$
$[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$	$[Ni_9C(CO)_{17}]^{2-}$	
$[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$		
Icosaèdre		
$[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$		

• *Règle 4*. Si l'un des atomes métalliques du cluster est remplacé par un atome d'un groupe principal, le compte d'électrons est diminué de 10.

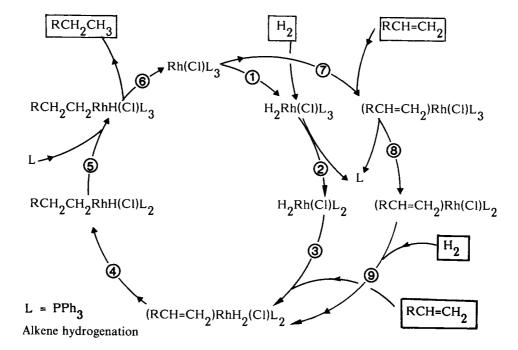
La théorie PSEP s'applique assez bien aux clusters de nucléarité moyenne. Pour les nucléarités élevées la structure des clusters rappelle celle des métaux (cc, hc, cfc).



# Chapitre 9 – Applications à la catalyse

# 1. Hydrogénation des alcènes

# a. [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (Wilkinson)



Hydrogénation des alcènes, des alcynes et autres molécules insaturées à 25 °C sous pression de 1 bar. La séquence  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  l'emporte sur la séquence  $7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ . L'étape 4 est déterminante.

# b. [RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Wilkinson)

Alkene hydrogenation

Avantages : meilleure sélectivité (hydrogénation des alcènes terminaux)

# c. $[RhL_2S_2]^+$ (S = THF ou MeCN) (Osborn)

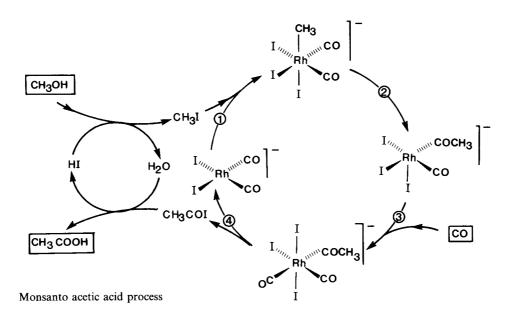
• Hydrogénation asymétrique

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

L'étape énantiosélective est l'addition oxydante de  $H_2(2)$ : le diastéréoisomère le moins favorisé réagit le plus rapidement.

# 2. Carbonylation du méthanol (Monsanto)

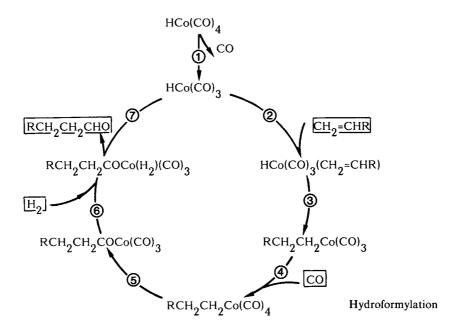
$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3CO_2H$$



# 3. Hydroformylation des alcènes (réaction oxo)

a. Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, 90-150 °C, 100-400 bars (Roelen, 1938)

$$CH_2=CH_2+CO+H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$$
  
 $CH_3CH=CH_2+CO+H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO/(CH_3)_2CHCHO$ 



Inconvénients : pertes de catalyseur (HCo(CO)<sub>4</sub> est labile et volatil) perte d'alcène (l'hydrogénation concurrence l'hydroformylation)

# b. Procédé Union Carbide

Union Carbide hydroformylation process

Avantages: produit linéaire favorisé

conditions de réaction modérées (100 °C, 10-20 bars) variante biphasique (Rhone-Poulenc/Ruhrchemie)

# 4. Procédé Wacker

$$C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3CHO$$