

Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Département de Chimie



INTRODUCTION A LA CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

Cours et Exercices d'Application

Polycopié rédigé par Mme KICHOU NOURA

Maitres de Conférences Classe B

Préface

La chimie organométallique est la chimie des composés et entités à liaison métal - carbone et sa principale application est la catalyse. Cette discipline est large, depuis la compréhension de la structure et des propriétés des composés à liaison métal-carbone et de leur réactions jusqu'aux implications en biochimie (bioinorganique et bioorganométallique), en synthèse organique (applications stoechiométriques et catalytiques des complexes métalliques) et dans les procédés industriels (catalyse homogène, hétérogène et enzymatique).

Ce support de cours est destiné aux étudiants de Licence et Master. Son premier volet vise à énoncer des concepts généraux de composés organomagnésiens qui appartiennent au deuxième groupe du tableau périodique, et d'autres organométalliques de deuxièmes groupes seront étudiés brièvement.

Le deuxième volet traite quelques aspects de la chimie organométallique des éléments de transitions. Ses principaux objectifs sont de se familiariser avec différents types de ligands intervenant dans les complexes organométalliques, connaître le mode de liaison de divers ligands, étudier la réactivité des complexes qui est lié à leur grande capacité de changement de degré d'oxydation et constater l'importance de la chimie organométallique dans de nombreux domaines comme la catalyse. Dans cette partie la puissance de la chimie organométallique sera illustrée et structurée selon le programme destiné aux Master I, enseigné à l'université de Bab-Ezzouar « USTHB ») (Module MMF 203, Master I, Option : Chimie des matériaux condensé).

Volet I : Composés organométalliques de groupe 1, de groupe 2 de tableau périodique, les organocadmiens, les Organocuprates et les Organozinciques .

I.	Introduction	1
II.	Nomenclature	2
III.	Polarité de la liaison métal-carbone des organométalliques de type s ...	3
IV.	Composés organométalliques du groupe 1	4
IV.1.	Organolithiens	4
IV.2.	Organosodiques	8
IV.3.	Dérivés organiques avec des alcalins plus lourds (organopotassique, organorubidique et organocésique)	9
V.	Composés organométalliques du groupe 2	10
V.1.	Organobérylliums	10
V.2.	Organomagnésiens	10
V.3.	Organocalciques	17
VI.	Organocuprates	17
VII.	Organozinciques	22
VIII.	Organocadmiens	27
IX.	Exercices d'Application et Corrigés	29
IX.1	Exercices d'Application	29
IX.2	Corrigés des exercices	31

Volet II : La chimie organométallique des éléments de transitions

Chapitre I : Structure des Complexes Organométalliques	33
1. Introduction	33
2. Complexes Monométalliques	34
3. Complexes bimétalliques	43
4. Les agrégats polymétalliques ou Clusters.....	48
Chapitre II : Les principaux types de réaction des complexes organométalliques ...52	
1. Dissociation	52
2. Substitution de ligands ou Echange de ligands	52
3. Addition oxydante et élimination réductrice.....	55
4. Couplage oxydante et découplage réducteur.....	61
5. Insertion-migration et Elimination	61
Chapitre III : Principales familles de Complexes Organométalliques	65
1. Les métaux carbonyle	65
2. Phosphanes.....	67
3. Les complexes hydrures.....	68
4. Les liaisons métal-carbone	70
5. Les ligands métallocènes ou complexes "sandwich"	75
Chapitre IV : Applications à la catalyse	77
1. Principe de la catalyse	77
2. La catalyse hétérogène	77
3. La catalyse homogène	78
4. Exemples d'applications en catalyse homogène.....	79
Chapitre V:Exercices d'Application et Corrigés	83
1. Exercices.....	83
2. Solution des exercices	86

Bibliographie

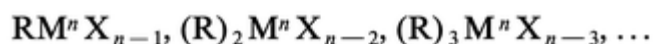
*Volet I : Composés organométalliques de groupe 1, de
groupe 2 , les organocadmiens , les Organocuprates et les
Organozinciques .*

I. Introduction

La chimie organométallique combine des aspects de la chimie inorganique et de la chimie organique. Un composé organométallique est un composé chimique comportant au moins une liaison carbone-métal.

- Si le métal est essentiellement univalent (M^+), le dérivé s'écrit RM.
- Si le métal est plurivalent (M^n), le dérivé s'écrit $(R)_nM^n$ et le métal n'échangeant qu'une seule valence avec le radical R, on parle de composés organométalliques symétriques.

Si le métal utilise ses autres valences vis-à-vis d'anions minéraux, en général des ions halogénure, soit la série, plus ou moins compliquée selon la valence n , Ces composés portent le nom d'organométalliques mixtes.



Les propriétés physiques et chimiques des organométalliques varient avec la nature de R, de X, et surtout avec n et avec la tendance de M^n à donner des covalences.

Dans ce volet, Les organométalliques étudiés sont les composés de type s ou type σ , la liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons s. Dans cette catégorie on trouve la plupart des organométalliques les plus classiques tels que :

- Les organométalliques métallique du premier groupe du tableau périodique.
- Les organométalliques de deuxième groupe en particulier les organomagnésiens ; à cause de leurs grandes importances en synthèse organique.
- Les organocadmiens
- Organocuprates
- Organozinciques

Les composés organométalliques sont d'excellents groupements nucléophiles et des bases très fortes et ils sont également utilisés comme catalyseurs dans les réactions chimiques, les plus usuels sont les organolithiums tels que le n-butyllithium, les organomagnésiens tels que le réactif de Grignard MeMgI (iodure de méthylmagnésium) et $MgEt_2$ (diéthylmagnésium),

les organozinciques tels que $\text{ClZnCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OEt}$ (chloro(éthoxycarbonylméthyl)zinc) et les organocuprates tels que $\text{Li}[\text{CuMe}_2]$ (lithium diméthylcuprate).

V. Nomenclature

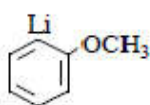
- Les composés organométalliques sont nommés en utilisant le nom du groupe organique comme préfixe au nom du métal.

Exemples :

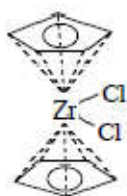
$(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$: t-butyllithium

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Mg}$: diéthylmagnésium

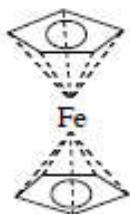
CH_3Cu : méthyl cuivre



o- anisyllitium



dichlorure de bis(cyclopentadiényl) zirconium



bis(cyclopentadiényl)fer ou Ferrocène

- Dans certains composés organométalliques, les valences du métal ne sont pas toutes utilisées dans la liaison au carbone mais comprennent également les liaisons aux atomes inorganiques. On nomme ce composé comme des dérivés organiques du sel inorganique correspondant.

Exemples :

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$: Bromure d'éthylmagnésium. ϕMgI : iodure de phénylmagnésium.

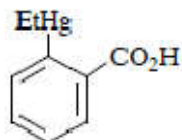
(L'appellation générale d'un RMgX est halogénure d'alkyl magnésium).

CH_3HgCl : chlorure de méthylmercure

CH₃CH₂AlCl₂ : Dichlorure d'éthylaluminium

- Lorsqu'un substituant est porteur d'un centre métallique, le composé est nommé en donnant les noms des coordinats organiques et inorganiques devant le nom du métal modifié par la terminaison **io**.

Exemple :



acide 2-éthylmercuriobenzoïque

III. Polarité de la liaison métal-carbone des organométalliques de type s

Le tableau ci-dessous (**tableau.1**) permet de classer les organométalliques selon le pourcentage de caractère ionique de la liaison C-métal. (L'électronégativité est donnée selon l'échelle de PAULING).

Elément	K	Na	Li	Mg	Al	Zn	Cd	Pb	Hg	Cu
Electronégativité	0.82	0.93	0.98	1.31	1.61	1.65	1.69	1.87	2.0	2.5
Caractère ionique (%)	51	47	43	35	22	18	15	12	9	0

Et l'électronégativité de C = 2.55.

Dans tous les cas le carbone porte une charge négative. L'importance de la charge négative qui se développe sur l'atome de carbone dépend de l'électronégativité du métal et du solvant. On peut prévoir pour ces composés une réactivité basique et nucléophile.

On constate d'après ces données que les composés organomagnésiens sont moyennement réactifs d'où leurs grandes utilités et importance en synthèse organique.

Les composés organométalliques fortement réactifs (Na, K) sont surtout utilisés comme des bases fortes en tant que nucléophiles et ces produits donnent souvent des produits secondaires. Avec les composés organosodiques, de véritables carbanions sont formés.

IV. Composés organométalliques du groupe 1

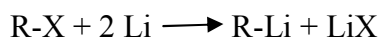
Les organométalliques du groupe 1, sont caractérisés par une forte polarité (l'électronégativité du carbone étant de 2,55 contre 0,93 pour le sodium, 0,98 pour le lithium, 0,82 pour le potassium et le rubidium) ce qui rend le carbone nucléophile (**Tableau.1**).

IV.1. Organolithiens

IV.1.1. Synthèse

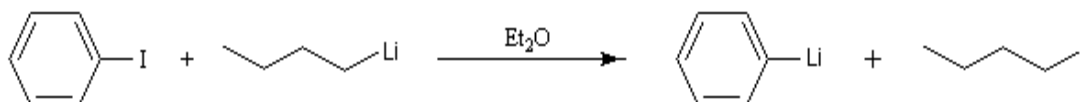
Les plus simples peuvent être obtenus par réaction entre le lithium et un dérivé halogéné. À cause de la grande réactivité du lithium et des organolithiens, il est indispensable d'utiliser des réactifs rigoureusement anhydres et de travailler en l'absence de dioxygène. Différents solvants peuvent être utilisés parmi lesquels les éthers et certains alcanes comme le pentane ou le cyclohexane.

Cette méthode nécessite deux équivalents de lithium, selon le bilan suivant :



X représente un halogène, usuellement un chlore ou un brome.

Les dérivés aromatiques peuvent être synthétisés par réaction directe mais ils sont obtenus de façon plus pratique par une réaction d'échange métal-halogène beaucoup plus rapide. Le phényllithium, découvert par G. Wittig, peut être préparé par la réaction suivante :



➤ Utilisation de cosolvants

Les organolithiens ont tendance à former des associations dans les éthers et les hydrocarbures. Dans ces solvants, ils se trouvent sous forme de tétramères, hexamères etc.



La tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) est un agent complexant particulièrement fort du lithium dans ces composés, grâce aux doublets non liants de l'azote. Il est fréquemment utilisé comme cosolvant des organolithiens. En présence de TMEDA, les possibilités d'association diminuent car les sites acides du métal sont complexés. La polarité de la liaison C–Li est considérablement accrue.

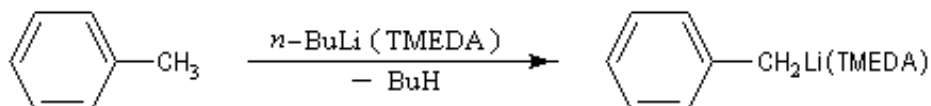
IV.1.1. Propriétés

IV.1.1. 1. Basicité

Puisque ce sont des carbanions potentiels, les organolithiens réagissent avec les composés possédant un atome d'hydrogène mobile. La position de l'équilibre acido-basique dépend de la différence des pK_a des couples concernés.

Composés	LiCH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₃ <i>n</i> -BuLi	<i>sec</i>-butyllithium <i>s</i> -BuLi CH ₃ –CHLi–CH ₂ –CH ₃	<i>t</i> -BuLi <i>tert</i>-butyllithium LiC(CH ₃) ₃
pK_a	46	51	54

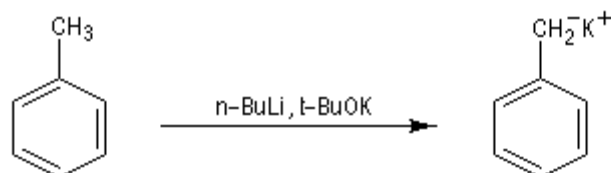
La métallation est une réaction acido-basique généralement très efficace sur le plan thermodynamique car les alcanes sont des acides très faibles. Cette réaction n'est rapide que lorsque l'atome d'hydrogène est arraché à partir d'un atome de carbone digonal (substrats acétyléniques). Elle est lente avec les protons portés par des atomes de carbone trigonaux ou tétraonaux. Sa vitesse peut être fortement accrue, même à basse température, par l'utilisation de cosolvants complexants comme la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). Le complexe butyllithium-(TMEDA), essentiellement sous forme monomère, acquiert une grande basicité et ce complexe est capable de déprotomer des hydrocarbures comme le toluène ($pK_a = 35$).



Ce complexe permet également la métallation du ferrocène.

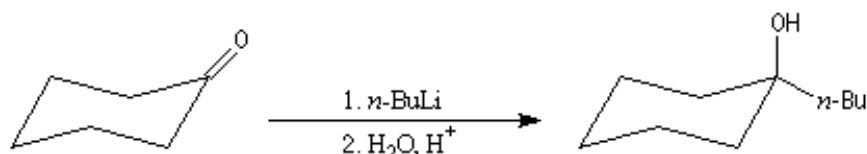
Les réactions de déprotonation par le butyllithium sont particulièrement propres car le sous-produit de la réaction n'est autre que le butane.

Le mélange équimolaire de butyllithium et de tertio-butylate de potassium constitue la base de Schlosser. Il s'agit d'un réactif basique très puissant capable de déprotoner le toluène.



Le butyllithium peut naturellement donner des additions nucléophiles avec les composés insaturés polaires comme les carbonyles. Ce sont des réactions concurrentes quand on cherche seulement à déprotoner ces composés dans le but de former un énolate.

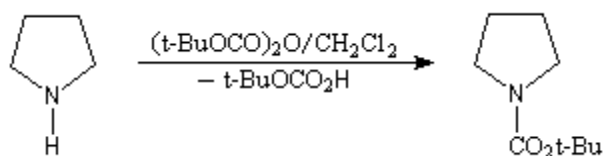
Lors de la réaction entre le n-butyllithium et la cyclohexanone suivie d'hydrolyse, environ 90 % du substrat est transformé en alcool tertiaire.



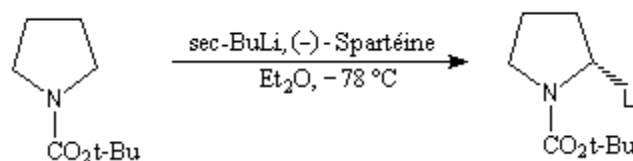
IV.1.1. 2. Déprotonation énantiosélective

La synthèse énantiosélective à partir d'organométalliques chiraux n'est possible que si l'on empêche l'équilibre d'inversion stéréochimique du centre chiral qui est un carbanion potentiel. Le complexe composé de (-)-spartéine (un alcaloïde extrait du lupin blanc) et d'un organolithien a été utilisé pour effectuer des réactions de déprotonation énantiosélectives. Un exemple est fourni par la préparation de dérivés de la pyrrolidine.

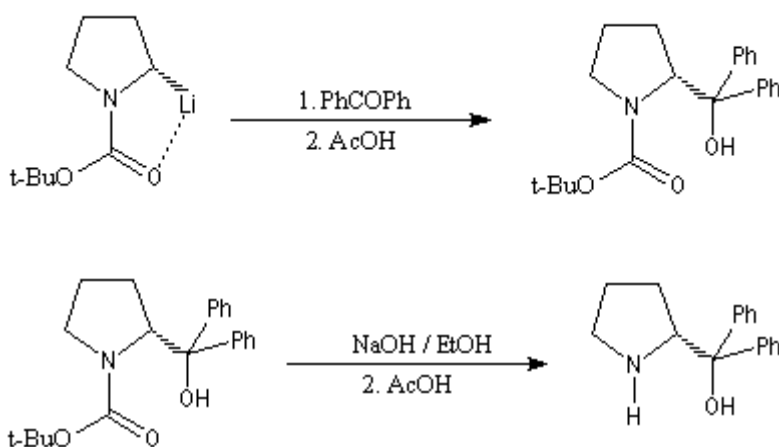
On commence par effectuer la protection de la fonction amine par le groupe *t*-butoxy-carbonyle.



Le butyllithium complexé par la spartéine, arrache sélectivement l'atome d'hydrogène *pro-S* du substrat.



L'interaction entre le lithium et un atome d'oxygène du groupe *t*-butoxy-carbonyle permet de stabiliser la configuration de l'organolithien.



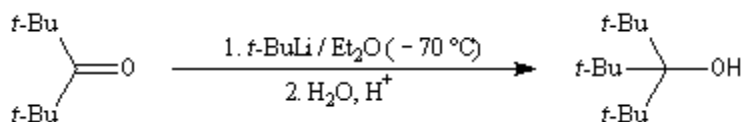
IV.1.2. Réactions

IV.1.2. 1. Réaction avec les acides carboxyliques

Les organolithiens sont suffisamment nucléophiles pour donner une réaction d'addition avec les ions carboxylates. Après hydrolyse, on obtient une cétone. Si le substrat est l'acide carboxylique, la réaction d'addition sur le carbonyle est précédée d'une réaction acido-basique qui consomme un équivalent de lithien. Il faut utiliser deux équivalents d'organolithien dans cette synthèse.

IV.1.2. 2. Préparation d'alcools encombrés

La synthèse des alcools encombrés peut être réalisée en utilisant des organolithiens. Ceux-ci étant beaucoup plus réactifs que les organomagnésiens, l'addition nucléophile peut être effectuée à basse température (- 70 °C) ce qui minimise les réactions d'énolisation et de réduction observées avec les organomagnésiens.

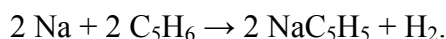


IV.2.Organosodiques

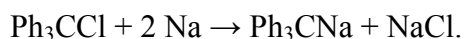
Les applications de ce type de composé sont limitées. Le principal organosodique d'importance commerciale est le cyclopentadiénure de sodium. Le tétraphénylborate de sodium peut aussi être catégorisé dans les organosodiques car à l'état solide le sodium est lié aux groupes aryles.

IV.2.1. Synthèse

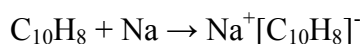
La méthode traditionnelle pour préparer un organosodique implique une déprotonation. On obtient ainsi le cyclopentadiénure de sodium par traitement du cyclopentadiène avec du sodium métallique :



Le trityl sodium peut lui être obtenu par échange métal-halogène. On fait ainsi réagir le chlorure de trityle avec le sodium métallique.



Le sodium peut aussi réagir avec des hydrocarbures aromatiques polycycliques par réduction monoélectronique. Avec des solutions de naphthalène, il forme des radicaux colorés intensément de naphthaléniure de sodium, utilisé comme agent réducteur soluble :



Initialement, les alkylsodium était obtenu à partir du dialkylmercure par transmétallation. Par exemple, l'éthylsodium peut être obtenu à partir du diéthylmercure par la réaction de Schorigin :



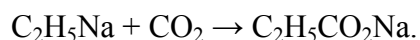
IV.2.2. Réactions

Les organosodiques sont généralement utilisés comme des bases fortes, même s'ils ont été supplantés par des réactifs tels que le bis(triméthylsilyl)amidure de sodium.

Les métaux alcalins supérieurs sont connus pour métalliser même des hydrocarbures inactivés, y compris pour s'auto-métalliser :

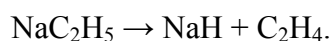


Dans la réaction de Wanklyn (1858), un organosodique réagit avec le dioxyde de carbone pour donner des carboxylates :



Les organomagnésiens pouvant subir une réaction similaire.

Certains organosodiques peuvent être dégradés par bêta-élimination :



V.2.3. Applications industrielles

Même si la chimie organosodique a été décrite comme de « faible importance industrielle », elle était autrefois centrale dans la production de tétraéthylplomb. Une réaction similaire au couplage de Wurtz servait également de base à la fabrication industrielle de triphénylphosphine .



IV.3. Dérivés organiques avec des alcalins plus lourds (organopotassique, organorubidique et organocésique)

Les dérivés d'alcalins lourds, organopotassique, organorubidique et organocésique, sont encore plus réactifs que les organosodiques et ont donc une utilité limitée. Un réactif notable est la base de Schlosser, un mélange de *n*-butyllithium et de *tert*-butoxyde de potassium. Elle réagit notamment avec le propène pour former l'allylpotassium ($\text{KCH}_2\text{CHCH}_2$). Les formes *cis* et *trans* du but-2-ène s'équilibrent en présence d'un alcalin. Si la réaction d'isomérisation est rapide avec le lithium et le sodium, elle est lente avec les alcalins supérieurs.

L'alcalin le plus haut favorise la conformation stériquement congestionnée. De nombreuses structures cristallines d'organopotassiques ont été rapportées, et il a été établi que comme pour les organosodiques, il s'agit de polymères.

VI. Composé organométallique du groupe 2

Les éléments du groupe II sont connus pour former des composés organométalliques. Parmi eux, les organomagnésiens (dont les réactifs de Grignard) sont couramment utilisés en chimie organique, tandis que les autres composés organométalliques formés à partir de ce groupe ont un intérêt surtout académique.

Tous les éléments du groupe 2 sont électropositifs vis-à-vis du carbone et leur électronégativité diminue lorsque le numéro atomique augmente. Dans le même temps, le rayon atomique augmente ce qui donne un caractère ionique plus fort, des nombres de coordination plus grands et une réactivité accrue par rapport aux ligands. Il est aussi important d'évaluer la nature de la liaison carbone-métal qui peut très bien être de nature ionique et non covalente.

V.1. Organobérylliums

La chimie des organobérylliums est limitée à la recherche académique à cause de son coût et de la toxicité du béryllium et de ses dérivés tel que le chlorure de béryllium. Des exemples d'organobérylliums sont le dinéopentylbéryllium, le béryllocène (BeCp_2), le diallylbéryllium et le bis(1,3-triméthylsilylallyl)béryllium. Les ligands peuvent également être des aryles et des alcynes.

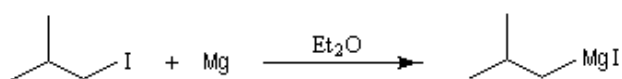
V.2. Organomagnésiens

Les organomagnésiens ont été les premiers composés organométalliques découverts : ils ont ouverts de nouvelles voies de synthèses organiques et le chimiste organicien dispose aujourd'hui de multitudes de composés organométalliques aux propriétés et applications très diverses.

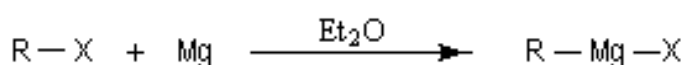
V.2. 1. Préparation

Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther ordinaire anhydre ou

éthoxyéthane. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec P. Sabatier.

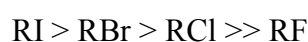


Les organomagnésiens iodés, bromés et chlorés sont obtenus la plupart du temps par insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène, en présence d'un solvant donneur d'électrons, le plus souvent un éther comme l'éthoxyéthane ou le THF anhydre.



X désigne I, Br, Cl.

La réactivité des halogénures d'alkyles décroît dans le même ordre que la mobilité de la liaison carbone-halogène.



Les bromures d'alkyle ont une réactivité un peu plus faible que celle des iodures. On préfère généralement utiliser les bromures en raison de leur coût moins élevé sauf dans le cas de CH_3I qui présente l'avantage d'être le seul dérivé méthylé liquide à la température ordinaire.

V.2. 2. Réactivité des organomagnésiens mixtes

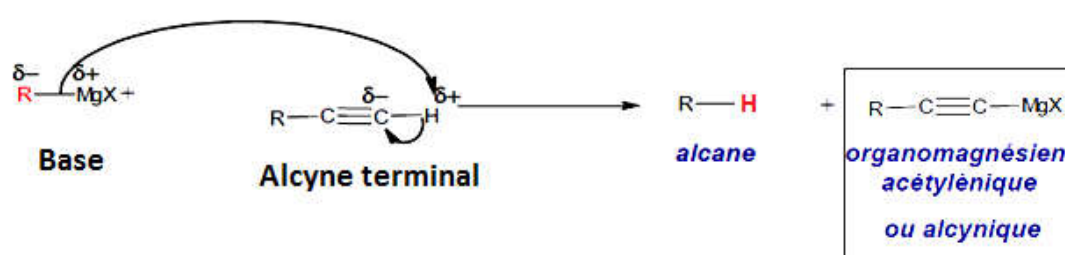
- Ces composés RMgX sont polaires : $\text{R}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+} - \text{X}$ et la liaison carbone magnésium peut se casser pour libérer le carbanion R^- .
- L'atome de carbone se comporte comme un "pseudo-carbanion" (R^-), il a des propriétés
 - **Basiques** : réaction avec les composés à hydrogène mobile, comme l'eau, les alcools, les acides carboxyliques.
 - **Propriétés nucléophiles** : R^- est aussi un très bon nucléophile qui pourra donner des substitutions nucléophiles sur des liaisons simples polarisées (comme RX par exemple), et des additions nucléophiles sur des doubles

liaisons fortement polarisées (exemple classique: C=O, mais pas sur les alcènes qui sont trop peu polarisés).

V.2. 2.1. Utilisation des propriétés basiques des organomagnésiens

V.2. 2.1.1. Préparation des organomagnésiens alcyoniques

Un organomagnésien alcyonique va être préparé à partir d'un alcyne terminal (R-C≡C-H).



Ces organomagnésiens vont permettre de rallonger une chaîne carbonée en introduisant une triple liaison carbone-carbone.

V.2. 2.1.2. Hydrolyse des organomagnésiens

- Réaction avec l'eau :



L'hydrolyse acide d'un organomagnésien est généralement la dernière étape d'une synthèse magnésienne.



Remarque : Afin d'éviter la précipitation de Mg(OH)₂, on réalise le plus souvent l'hydrolyse des magnésiens en milieu acide avec une solution de NH₄Cl ou d'acide sulfurique dilué.

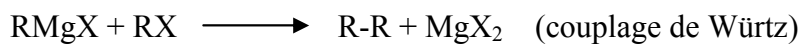


V.2. 2.2. Propriétés nucléophiles des organomagnésiens mixtes

V.2. 2.2.1. Substitution nucléophile

➤ Couplage de Würtz

Cette réaction n'est pas utilisée en synthèse car elle donne rarement de bons rendements, mais elle constitue une réaction parasite dans la préparation de l'organomagnésien.

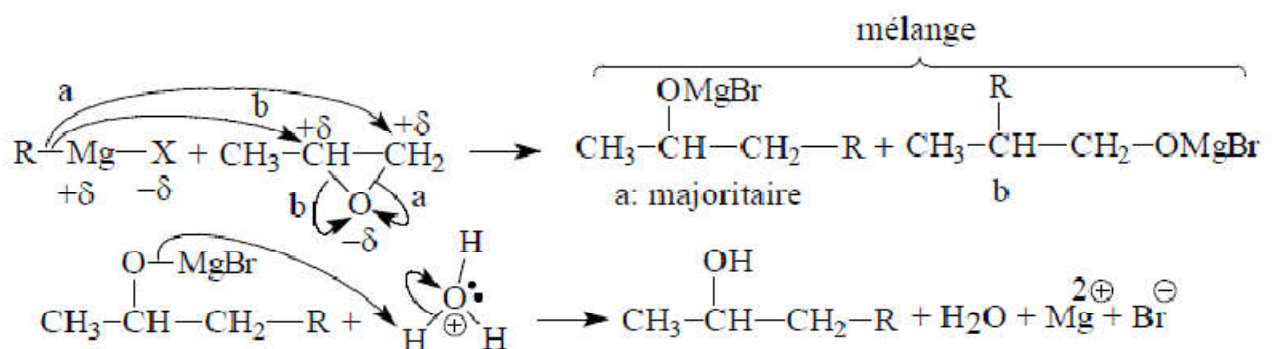


C'est pour éviter cette réaction parasite que le dérivé halogéné RX est toujours versé goutte à goutte et que le magnésium est en excès lors de la préparation de l'organomagnésien.

➤ Action sur les époxydes

La première étape (dans l'éther) est une SN2 (mais le bilan est en fait une addition). On obtient un halogénure d'alcoolate magnésium $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OMgX}$ (analogue d'un alcoolate: $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- + \text{Mg}^{2+} + \text{X}^-$ et donc très basique).

Par hydrolyse acide (deuxième réaction), on obtient l'alcool et $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{X}^-$ (MgX_2 est soluble en milieu acide).

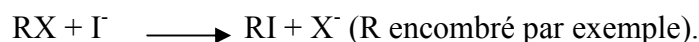


Dans le cas d'un époxyde dissymétrique, R^- attaque le carbone le moins encombré (si le contrôle est cinétique).

➤ **Action sur les dihalogènes**



Cette réaction est intéressante quand il est difficile d'obtenir RI par substitution nucléophile directe :



On préfère alors la séquence $\text{RX} \rightarrow \text{RMgX} \rightarrow \text{RI}$

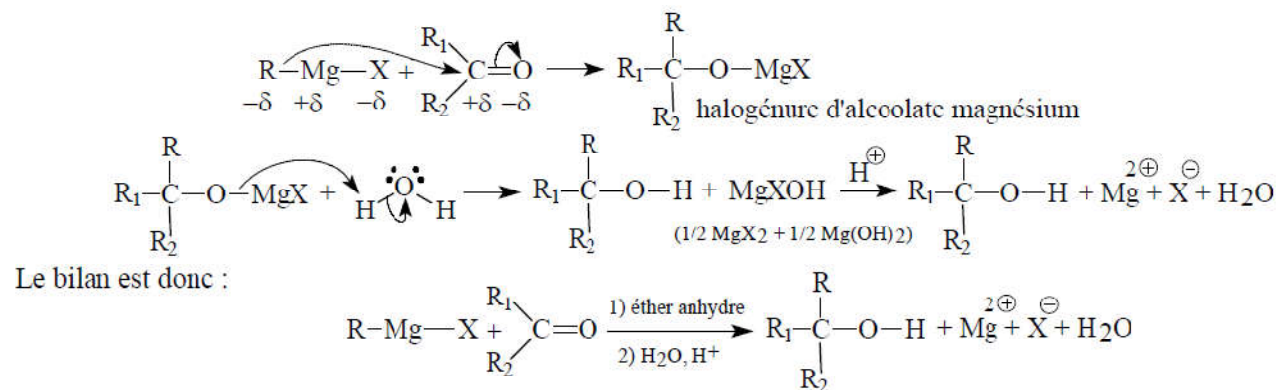
V.2. 2.2.2. Additions nucléophiles

Ces additions ne se font que sur des liaisons multiples ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$) polarisées (pas sur $\text{C}=\text{C}$ ni $\text{C}\equiv\text{C}$).

a) Sur la double liaison $\text{C}=\text{O}$

➤ **les aldéhydes et cétones**

Ils sont très polarisés et réactives

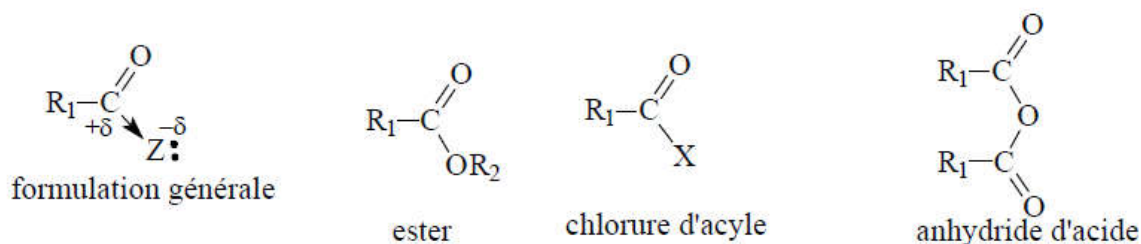


On obtient un alcool primaire :

- ✓ primaire en partant du méthanal,
- ✓ secondaire en partant d'un aldéhyde,
- ✓ tertiaire en partant d'une cétone.

➤ **dérivés carbonylés**

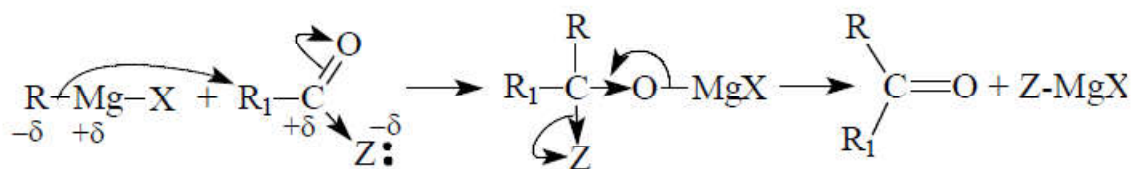
On appelle dérivés carbonylés les composés suivants, issus de la fonction carboxylique :



Dans tous les cas le groupement Z est attracteur.

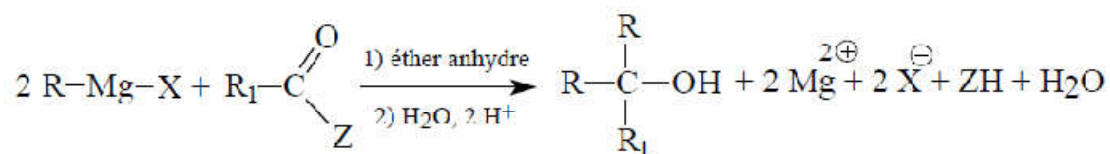
Les acides carboxyliques et amides RCONH_2 ne sont pas dans cette liste car ils possèdent un ou plusieurs hydrogènes mobiles.

Toujours dans l'éther anhydre, on aura le mécanisme simplifié suivant :



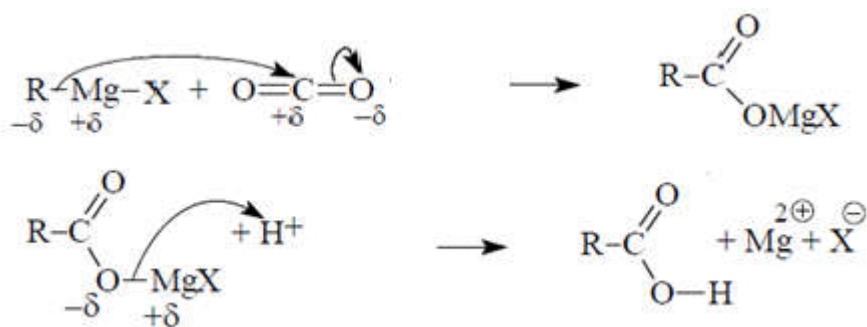
Le composé intermédiaire (similaire à un alcoolate) est rendu instable par la présence de deux groupements attracteurs.

Il évolue vers une cétone (ou un aldéhyde) qui elle même va réagir sur RMgX pour donner l'alcool correspondant. Le bilan sera donc après hydrolyse en milieu acide :



b) Dioxyde de carbone

L'action du CO_2 (sous forme de carboglace par exemple) conduit à la formation d'un acide carboxylique ayant un carbone de plus.

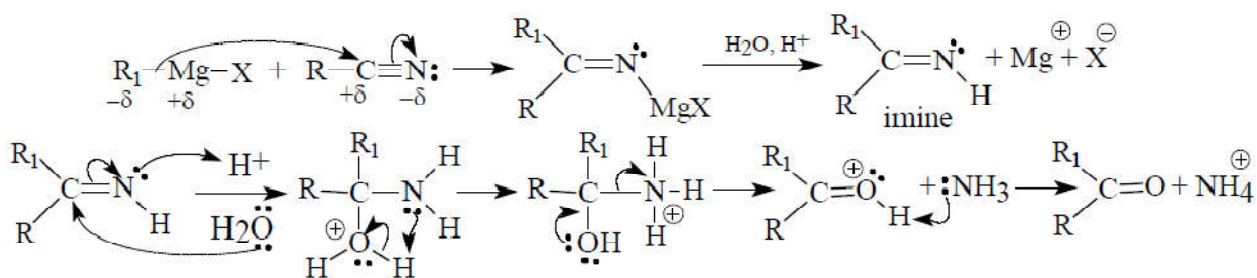


c) Sur la triple liaison C≡N

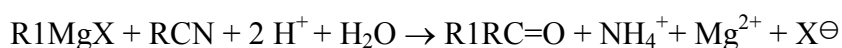
La liaison C≡N est très polarisée, et réagit avec les organomagnésiens.

On obtient après hydrolyse, une imine qui, instable en milieu acide, évolue vers une cétone.

C'est une voie de synthèse des cétones avec un excellent rendement.



Le bilan complet est :

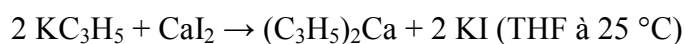


V.3. Organocalciques

Le calcium est un élément non toxique, mais les organocalciques sont difficiles à synthétiser.

Un exemple connu est le (Cp)calcium.

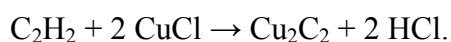
Le Bis(allyle)calcium a été décrit en 2009. Il est formé par une réaction de métathèse de l'allylpotassium et de l'iodure de calcium sous la forme d'une poudre stable non pyrophorique.



Le composé [(thf)₃Ca{μ-C₆H₃-1,3,5-Ph₃}Ca(thf)₃] décrit en 2009 également est un composé sandwich inverse avec deux atomes de calcium de chaque côté d'un hydrocarbure aromatique.

VI. Organocuprates

Le premier organocuprate est l'acétylure de cuivre(I) Cu₂C₂ (Cu-C≡C-Cu), un explosif synthétisé par Rudolf Christian Böttger en 1859 en faisant circuler de l'acétylène gazeux dans une solution de chlorure de cuivre(I)



Henry Gilman synthétise le méthylcuivre en 1936.

En 1941, Kharash découvre que la réaction entre un organomagnésien (réactif de Grignard) et la cyclohexénone en présence de Cu(I) résulte d'une addition-1,4 au lieu d'une addition-1,2. En 1952, Gilman travaille sur le premier dialkylcuivre.

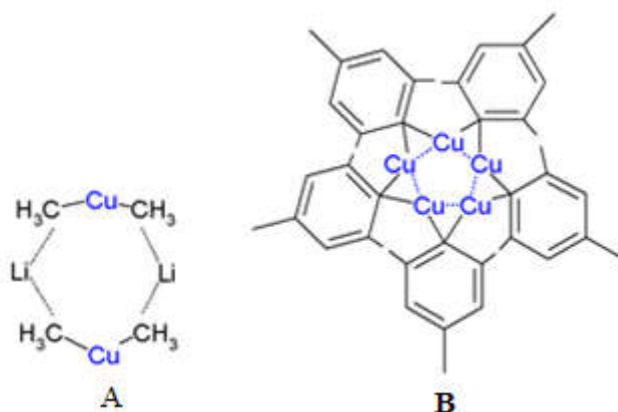
Dans les années 1960, on fabrique des complexes d'alcènes et de CO en présence de cuivre(I).

VI.1. Propriétés

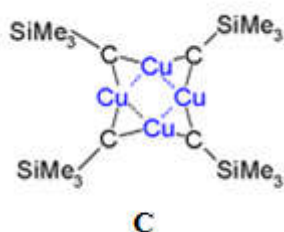
Les organocuprates sont très réactifs avec le dioxygène et l'eau, formant l'oxyde de cuivre(I) et tendent à être instables thermiquement. Comme la plupart des cuprates sont des sels, ils sont en général insolubles dans les solvants apolaires. Malgré ces problèmes, les organocuprates sont fréquemment synthétisés et consommés *in situ*, sans que l'on tente de les isoler. Ils sont très souvent utilisés en chimie organique comme agents alkylants car ils ont une plus grande tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels que les organomagnésiens ou les organolithiens correspondants.

Le cuivre appartient aux éléments du groupe 11, son état d'oxydation peut être +1 ou +2 et ses intermédiaires peuvent avoir un état d'oxydation + 3. Les alkylcuprates monovalents (RCu) sont des polymères mais forment les organocuprates lithiés (R₂CuLi) ou « réactifs de Gilman » lorsqu'ils sont traités avec des organolithiens (RLi). Les organocuprates peuvent être stabilisés par complexation avec divers ligands tels que les organophosphines (R₃P), les thioéthers (R₂S) ou les cyanures (CN⁻).

Les complexes de cuprates forment des agrégats compliqués aussi bien sous forme cristalline qu'en solution. Le diméthylcuprate de lithium se dimérise dans le diéthyléther sous la forme d'un cycle à huit où deux atomes de lithium sont coordonnés entre les deux groupes méthyle (composé A) . De façon similaire, le diphenylcuprate de lithium forme un dimère étheré, $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}(\text{CuPh}_2)]_2$, à l'état solide (**composé B**).



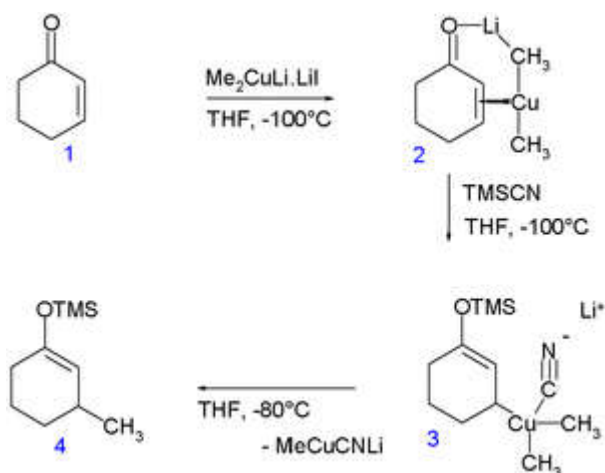
En 1972, Lappert est le premier à déterminer la structure cristalline d'un organocuprate, CuCHSiMe_3 (**composé C**). Ce composé est relativement stable à cause des groupes triméthylsilyle encombrants, qui lui assurent une protection stérique. C'est un tétramère formant un cycle à huit avec des liaisons Cu-C alternées. De plus, les quatre atomes de cuivre forme un cycle Cu_4 plan à base de liaisons à trois centres et deux électrons. La liaisons cuivre-cuivre est de 242 pm contre 256 pm pour le cuivre solide. Dans le pentamésitylpentacuprate un cycle de cuivre à cinq se forme et le pentafluorophénylcuprate est un tétramère.



Dans de nombreuses réactions organométalliques impliquant le cuivre, le mécanisme réactionnel passe par un intermédiaire du cuivre à l'état d'oxydation +3 (**Intermédiaires Cu(III)**). Par exemple, lors d'éliminations réductrices, le Cu(III) est réduit en Cu(I).

Cependant, les composés du Cu(III) sont plutôt rares en chimie, et jusqu'à récemment, l'existence d'organocuvivre (III) a été sujet à caution.

En 2007, la première preuve spectroscopique de la présence d'un Cu(III) dans une addition conjuguée d'un réactif de Gilman sur une énone, a été obtenue :



Dans une expérience RMN dite à injection rapide à -100°C , le réactif de Gilman Me_2CuLi (stabilisé par l'iodure de lithium) fut introduit dans un milieu de cyclohexénone (**1**) permettant de détecter un complexe pi du cuivre — alcène (**2**). Par addition successive de cyanure de triméthylsilyle l'espèce Cu(III) (**3**) est formée (stable indéfiniment à cette température), et en augmentant la température jusqu'à -80°C , l'addition conjuguée produit (**4**). Selon une expérience d'accompagnement *in silico*, l'intermédiaire Cu(III) a une géométrie plan carré avec le groupe cyano en position *cis* par rapport au groupe méthinecyclohexényle et anti-parallèle au proton du groupe méthine. Avec d'autres ligands que le groupe cyano, cette étude prédit des composés du Cu(III) stables à température ambiante.

VI.2. Synthèse

Les halogénures de cuivre réagissent avec les organolithiens pour former des organocuprates. Le phénylcuivre est préparé par réaction entre le phényllithium avec le bromure de cuivre(I) dans le diéthyléther. La réaction avec un second équivalent de R-Li sur le R-Cu donne le diorganocuprate lithié. Les halogénures de cuivre peuvent aussi réagir avec les organomagnésiens. Le pentamesitylpentacuvivre est préparé à partir du bromure de mésityl magnésium et du chlorure de cuivre(I).

Des sels de cuivre additionnés sur un alcyne terminal forment un acétylure de cuivre. Le métallocène (η -cyclopentadiényl triéthylphosphine)cuivre peut être préparé par réaction entre l'oxyde de cuivre(II), le cyclopentadiène et la triéthylphosphine dans le pentane à reflux.

VI.3.Réactions

Les réactions impliquant les organocuprates peuvent être classifiées selon différents types.

VI.3.1. Réactions de substitution

Les réactions de substitution des organocuprates lithiés R_2CuLi sur les halogénoalcane $R'-X$ donnent l'alkylcuivre $R-Cu$, le produit de couplage $R-R'$ et l'halogénure de lithium $Li-X$.

Le mécanisme réactionnel est basé sur une attaque nucléophile, plus exactement une addition oxydante de l'halogénure d'alkyle sur le Cu(I), l'oxydant en intermédiaire Cu(III) plan, suivie par une élimination réductrice, l'attaque nucléophile étant l'étape cinétiquement déterminante. Dans le cas d'une substitution par un iodure, un mécanisme de transfert monoélectronique a été proposé.



La réaction fonctionne avec beaucoup d'électrophiles. L'ordre de réactivité, du plus réactif au moins réactif est le suivant : chlorure d'acyles > aldéhydes > tosylates ~ époxydes > iodoalcane > bromoalcane > chloroalcane > cétones > esters > nitriles >> alcènes.

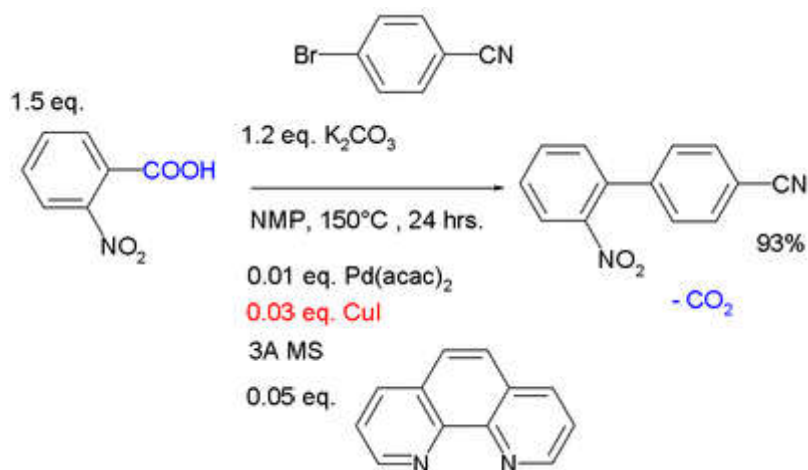
VI.3.2. Réactions de couplage

Les organocuprates peuvent réagir par couplage oxydant, réducteur ou neutre.

Le couplage oxydant peut être le couplage de l'acétylure de cuivre avec des alcynes conjugués comme dans le couplage de Glaser (utilisé par exemple dans la synthèse du cyclooctadécanonaène) ou avec des halogénures d'aryle dans le couplage de Castro-Stephens.

Le couplage réductif peut être le couplage entre un halogénure d'aryle avec un équivalent en cuivre métallique comme dans la réaction d'Ullmann. Un exemple de couplage croisé utilisé

de nos jours est la réaction dite de couplage décarboxylant : une quantité catalytique de Cu(I) déplace un groupe carboxyle formant un intermédiaire arylcuivre (ArCu). Simultanément un catalyseur au palladium convertit un bromure d'aryle en intermédiaire organopalladique (Ar'PdBr) et un biaryle est formé par transmétallation.

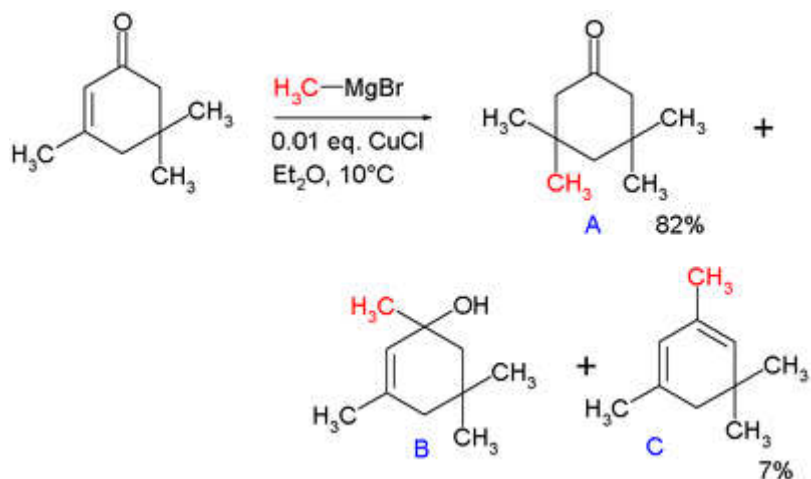


Le couplage neutre peut être le couplage entre un alcyne terminal et halogénoalcyne en présence d'un sel de cuivre(I) comme dans le couplage de Cadiot-Chodkiewicz. Le couplage thermique de deux organocuprates est aussi possible.

VI.3.2. Addition conjuguée

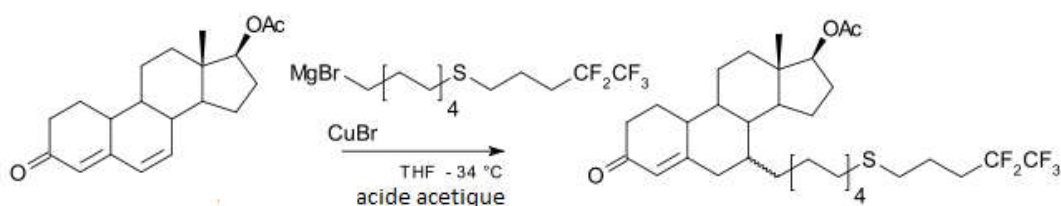
Il est possible d'effectuer une addition conjuguée entre une énone et un organocuprate. Le mécanisme de l'addition 1,4 du cuprate sur les énonés passe par une addition nucléophile des espèces Cu(I) sur le carbone en β de la fonction alcène pour former un intermédiaire Cu(III), suivie par une élimination réductrice en Cu(I).

Dans l'exemple ci-dessous, (réaction entre le bromure de méthylmagnésium et l'isophorone), les produits de réaction ont été analysés en fonction de l'ajout ou non de chlorure de cuivre au milieu réactionnel. Le schéma ci-dessous présente le cas en présence de CuCl :



Sans le sel de cuivre, les produits majoritaires sont l'alcool **B** (42 %) formé par addition nucléophile du groupe carbonyle et le diène **C** (48 %) résultant d'une réaction de déshydratation. En présence de sel de cuivre, le produit majoritaire est l'adduit 1,4 **A** (82 %).

Il est également possible d'effectuer des additions 1,6, comme dans la production commerciale en une étape du fulvestrant :



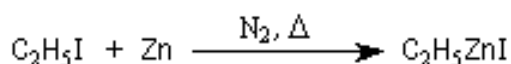
VI.3.3. Carbocupration

La carbocupration est une addition nucléophile d'un organocuprate (R-Cu) sur l'acétylène ou un sur un alcyne terminal. Le produit de la réaction est un alcénylcuivre (RC=C-Cu). C'est un cas particulier de carbométallation appelé aussi réaction de Normant.

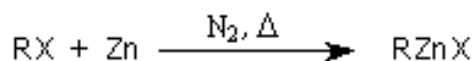
X. Organozinciques

VII.1. Préparations

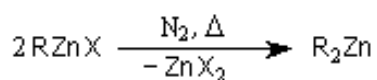
La préparation du premier organozincique (l'iodure d'éthylzinc), par Sir E. Frankland en 1848 marque le début de l'utilisation des composés organométalliques en synthèse organique. On écrivait à l'époque la réaction sous la forme.



En réalité la situation est plus complexe du fait de l'existence du dérivé dialkylé R_2Zn . Les organozinciques sont généralement préparés par une réaction entre le dérivé halogéné et le zinc sous atmosphère inerte (N_2 , CO_2).

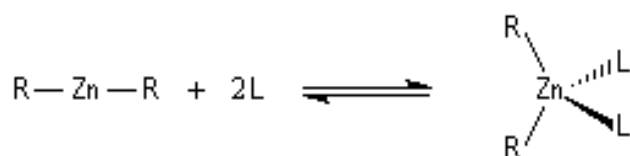


Une élévation de la température permet la distillation du dialkylzincique. La réaction marche le mieux lorsque l'halogène est l'iode. Les dérivés bromés sont utilisés avec l'alliage Zn-Cu.



On peut aussi les préparer par réaction entre l'organomagnésien correspondant et ZnCl_2 catalysée par le palladium. Les termes les plus simples comme le diéthylzinc sont des liquides dans les conditions ordinaires. Ils sont pyrophoriques (s'enflamment *spontanément* aux températures ambiantes) et doivent être manipulés sous atmosphère inerte.

Contrairement aux réactifs RLi et RMgBr , les dérivés de type R_2Zn (Les organozinciques), ne sont pas naturellement réactifs. Leur structure linéaire les rend non polaires et donc inertes. L'ajout d'un ligand permet de donner à l'organométallique chélaté une structure tétraédrique réactive.



Le zinc étant fortement réducteur, la réaction entre ce métal et un dérivé halogéné peut conduire à une réaction de réduction. Ainsi la réaction entre le zinc et le chlorure de triphénylméthyle conduit à la formation d'un radical organique relativement stable, le radical triphénylméthyle.

VII.2. Applications

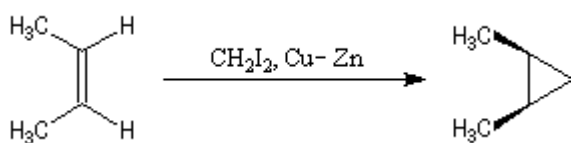
VII.2. Cyclopropanation

La cyclopropanation des composés éthyléniques peut être effectuée au moyen de la réaction de Simmons-Smith. Le réactif est préparé à partir d'un mélange de CH_2I_2 et du couple Zn-Cu. La solution est le siège d'un équilibre du type équilibre de Schlenk.

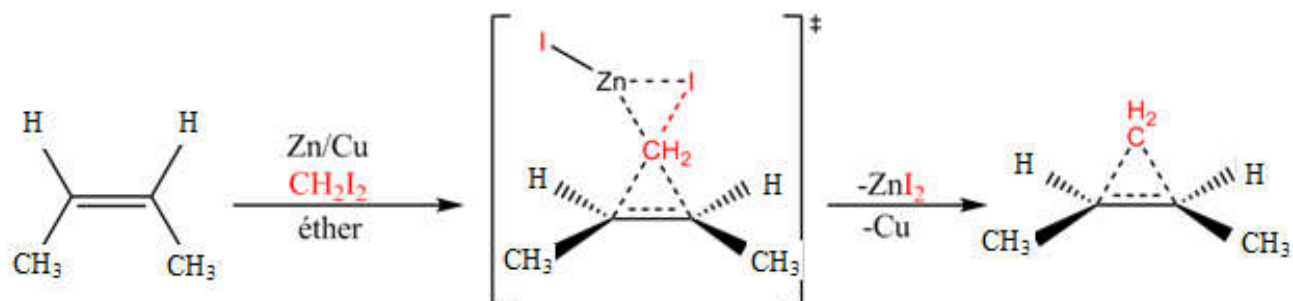


Le réactif de Simmons-Smith est dit carbénoïde. Le mécanisme exact du transfert du groupe méthylène à partir de ce réactif n'est pas complètement élucidé. La réaction est stéréospécifique de stéréochimie *syn*.

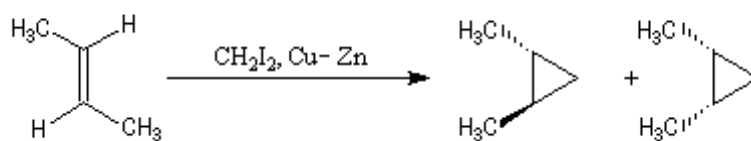
- le (Z)-but-2-ène donne le produit méso *achiral* :



Selon le mécanisme suivant :

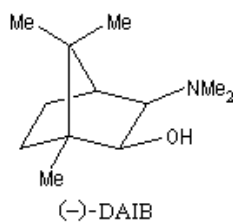


- le (*E*)-but-2-ène donne le produit like :

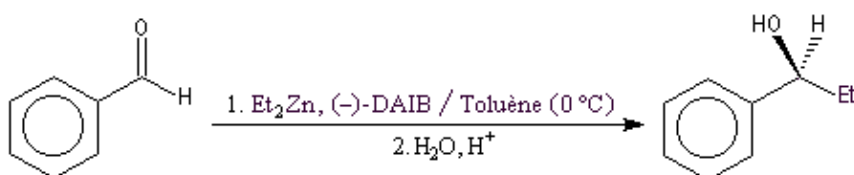


VII.2. 2. Addition énantiosélective des dialkylzinciques

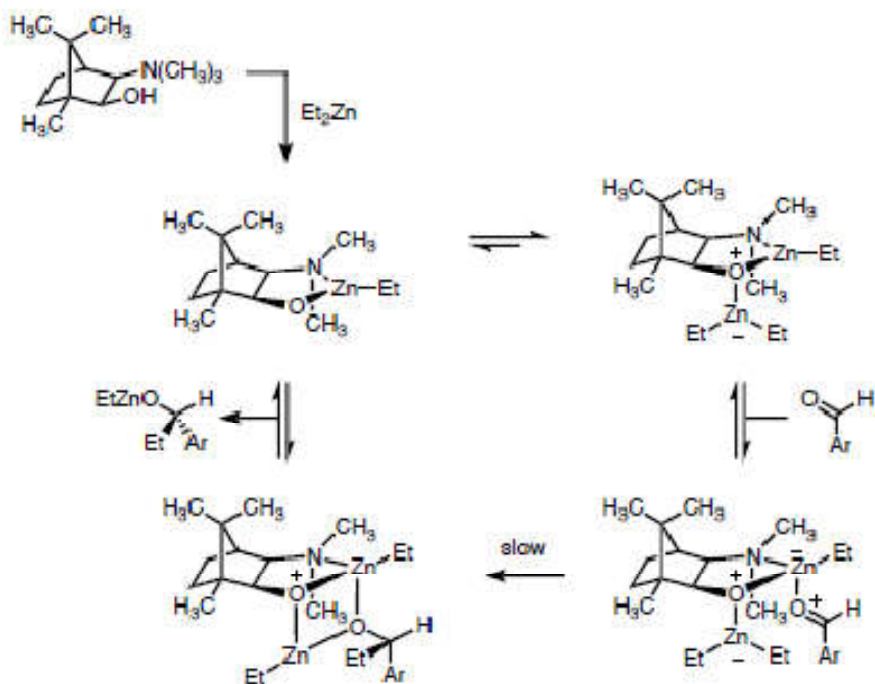
L'addition des dialkylzinciques sur un aldéhyde possédant un carbone prochiral (achiral) peut être énantiosélective en présence d'un auxiliaire chiral approprié. L'exemple ci-dessous concerne l'addition de diéthylzinc en présence de (–)-3-exo-(diméthylamino)isobornéol ou (–)-DAIB.



Cet auxiliaire chiral est utilisé avec un excès énantiomérique peu élevé de 15 %.

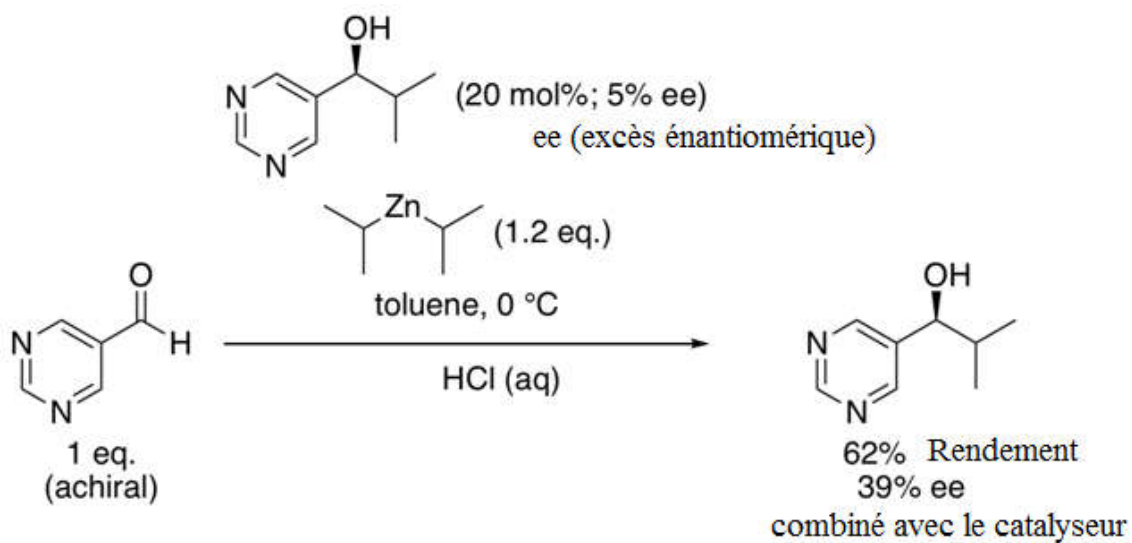


Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :

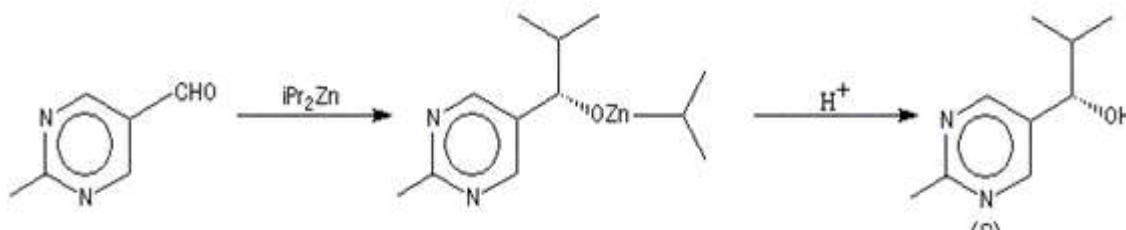


Le (1*S*)-1-phénylpropan-1-ol est obtenu avec un excès énantiomérique de 98 %. Cette valeur est beaucoup plus élevée que l'excès énantiomérique de l'auxiliaire chiral de départ (15 %). Il s'agit d'un phénomène d'amplification chirale.

Dans l'exemple suivant, le produit chiral sert de catalyseur dans sa propre synthèse. Il s'agit donc d'une autocatalyse. Le premier exemple de ce type a été décrit par Soai.



Dans la réaction ci-dessous, 3 mg de substrat présentant un excès énantiomérique de 0,18 % conduisent à 323 mg de produit avec un excès énantiomérique de 83,2 %.



VIII .Organocadmiens

VIII.1. Synthèse

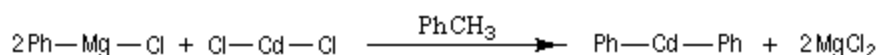
Tous les organocadmiens sont sensibles à l'air, à la lumière et à l'humidité.

Les premiers organocadmiens, le diméthylcadmium, $\text{CH}_3\text{-Cd-CH}_3$ et le diéthylcadmium, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Cd-CH}_2\text{CH}_3$ ont été synthétisés en 1917 par Erich Krause. En général, ils sont préparés par transmétallation ou par réaction d'échange entre un réactif organométallique et un sel de cadmium.

Une méthode de synthèse du diéthylcadmium est la réaction du bromure de cadmium avec deux équivalents d'un organomagnésien mixte (réactifs de Grignard), le bromure d'éthylmagnésium dans le diéthyléther (un sous-produit de cette réaction étant le bromure de magnésium).

Le diphenylcadmium peut être synthétisé par réaction entre le phényllithium et le bromure de cadmium.

les organocadmiens sont aussi préparés par transmétallation entre un organomagnésien et un sel de cadmium ou de zinc.



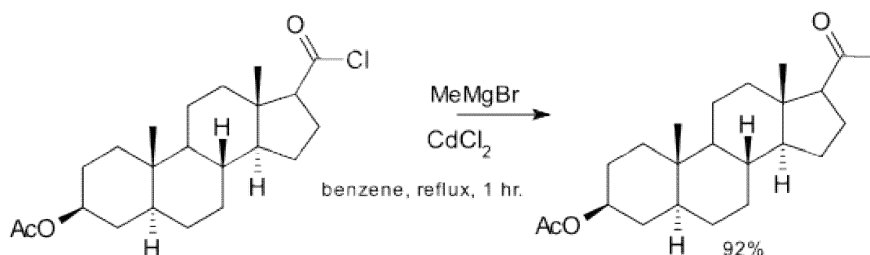
Le magnésium étant moins électronégatif que le cadmium, l'état final dans lequel le magnésium est sous forme de sel et le cadmium dans l'organométallique est plus stable que l'état initial. Les organocadmiens permettent la synthèse de cétones à partir des chlorures d'acyles. Il s'agit d'une méthode relativement ancienne. On utilise plus volontiers de nos jours, la réaction entre un organolithien ou un organomagnésien sur un amide de Weinreb.

VIII.2. Réactions

L'utilité synthétique des organocadmiens est limitée. Les groupes alkyles sont moins nucléophiles que ceux des organozinciques. Cette baisse de réactivité se montre par exemple par la transformation de chlorures d'acyle en cétone avec ces réactifs. Cette réaction a été découverte en 1936 par Henry Gilman et fut utilisée jusqu'à ce que l'on découvre qu'il soit possible de la faire également avec des organocuprates, bien moins toxiques. Avec d'autres réactifs organométalliques, une telle réaction se poursuit jusqu'à l'alcool correspondant.

Un exemple de l'utilisation d'organocadmien en synthèse organique est la réaction entre le diisoamylcadmium et le chlorure de β -carbométhoxypropionyle pour former le 4-céto-7-méthyl-octanoate de méthyle sans réduire le groupe cétone ou le groupe ester.

Un autre exemple est l'utilisation du méthylcadmium (synthétisé *in situ* par réaction entre le chlorure de cadmium et le bromure d'organomagnésium) dans une des étapes de la synthèse totale du cholestérol.



Le diméthylcadmium est aussi utilisé dans la synthèse de nanocristaux colloïdaux, même si sa nature toxique et volatile font que les chercheurs essaient de trouver d'autres précurseurs du cadmium, comme l'oxyde de cadmium.

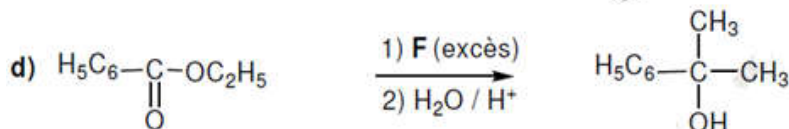
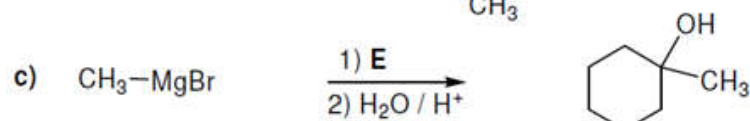
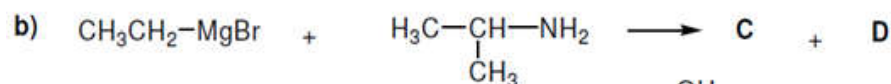
Cette sélectivité peut aussi montrer l'absence de sels dans la réaction: quand le cadmium réactif est généré *in situ* à partir de sels de cadmium, la présence de sels d'halogénures rend le composé du cadmium bien plus réactif, même avec les cétones. Le même effet peut être observé avec les organozinciques.

IX. Exercices d'application et corrigées

IX. 1. Exercices

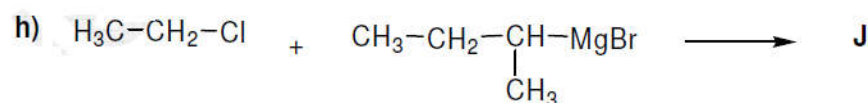
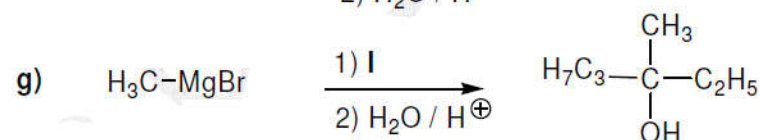
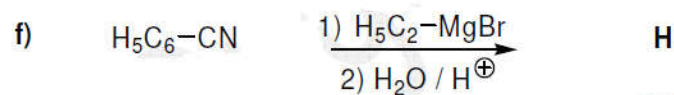
Exercice 1.

Complétez les réactions suivantes :



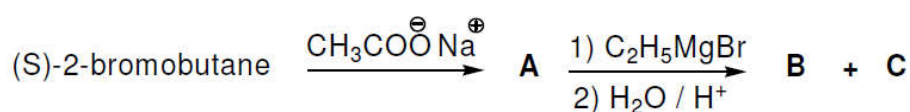
Exercice .2

Complétez les réactions suivantes :

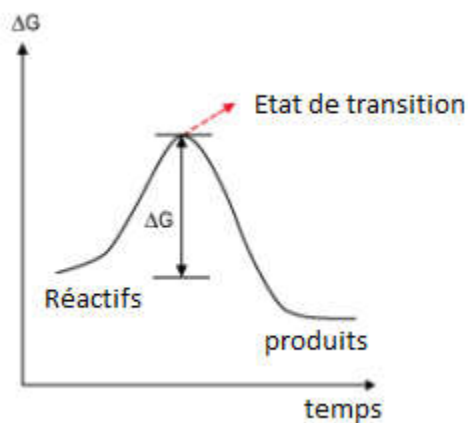


Exercice .3

Soit la suite réactionnelle suivante :



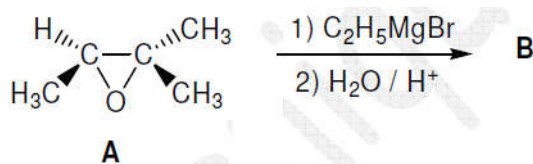
- 1) Indiquez le mécanisme de la première étape et la configuration de A, connaissant son diagramme d'énergie.



2) Donnez la formule de **B** et de **C**, sachant que C_2H_5MgBr est en excès.

Exercice. 4

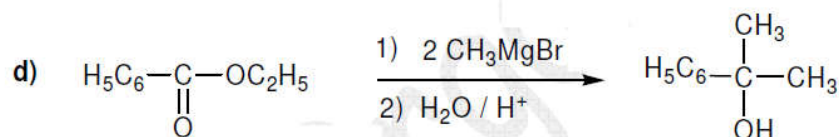
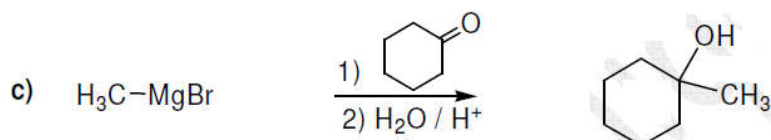
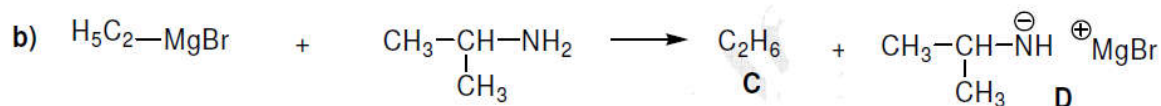
Soit la réaction d'ouverture nucléophile de l'époxyde **A** avec un organomagnésien :



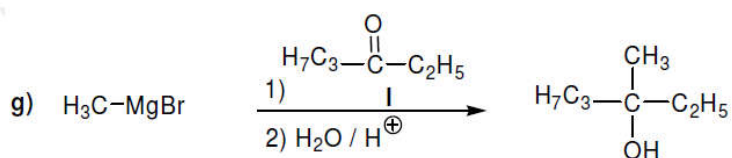
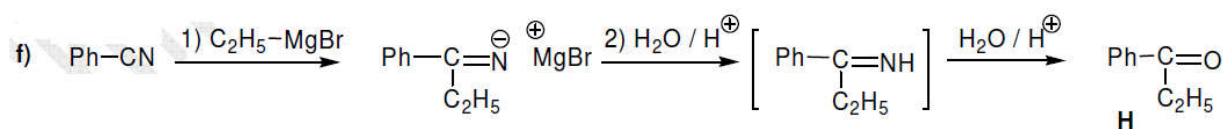
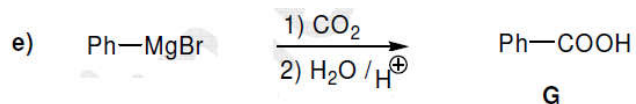
- 1) Indiquez la configuration absolue de **A**.
- 2) Donnez la structure et la configuration absolue de **B**, produit majoritairement obtenu.
Comparez cette configuration à celle de **A**.
- 3) Appliquez cette réaction à d'autres nucléophiles tels que OH^- et RNH_2 .

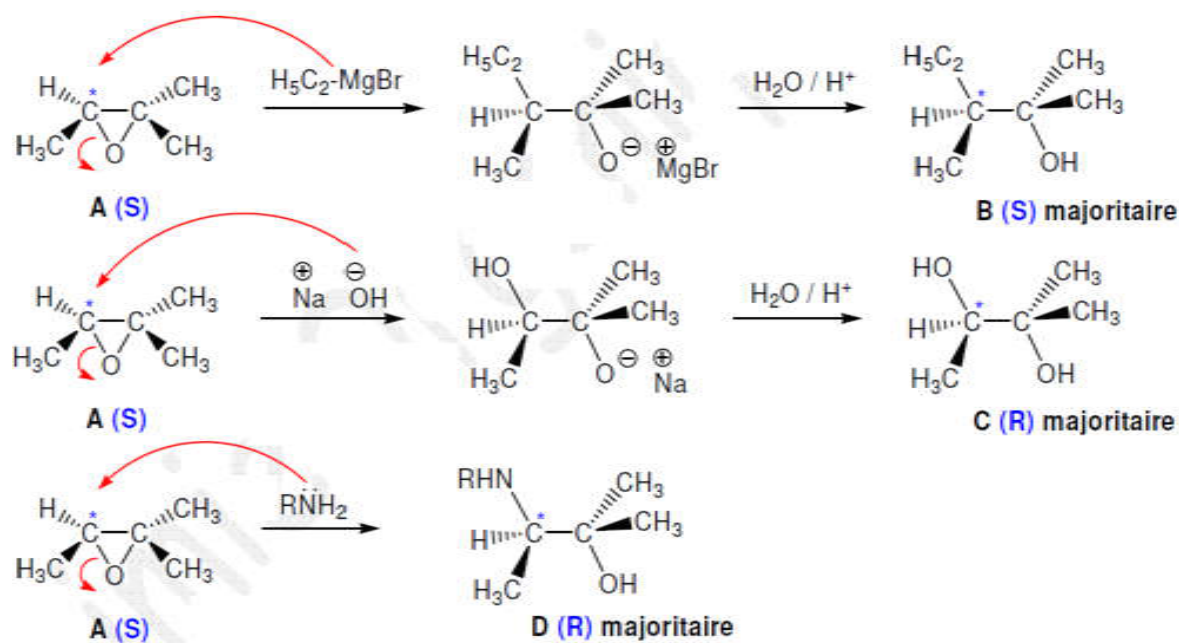
IX. 2. Corrigés des exercices

Exercice.1

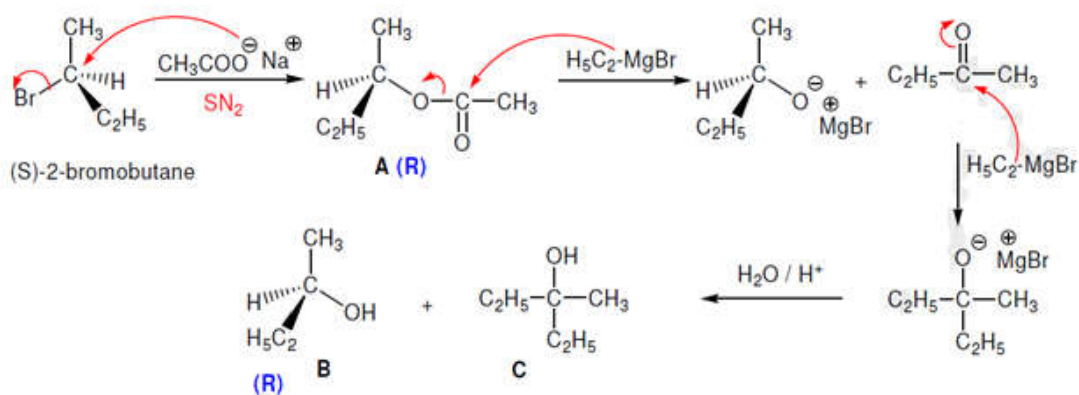


Exercice.2





Exercice. 4



Bibliographie

- G. Dupuis, Lycée Faidherbe de Lille, février 2014. Introduction à la chimie des composés organométalliques.
- Nebois, Lyon, 2009, Organométalliques (Exercices.pdf).

Volet II : La chimie organométallique des éléments de transitions

Chapitre I : Structure des Complexes Organométalliques

1. Introduction

Un complexe organométallique est par définition un complexe contenant une liaison M-C, toutefois des doubles (carbène) et triples (carbyne) liaisons métal-carbone sont également observées. Parmi les ligands couramment rencontrés, on trouve le monoxyde de carbone, des molécules organiques telles que des alcènes, des alcynes, des arènes ou des groupes alkyles. Ces ligands sont souvent présents avec d'autres ligands plus familiers tels que des halogénures ou des phosphines.

Les applications des composés organométalliques sont diverses telles que : Ce sont des réactifs pour la synthèse organique, Catalyseurs, Modèles pour des catalyseurs hétérogènes, matériaux avec de nouvelles propriétés électroniques, médicaments et les complexes organométalliques ont une capacité à emprisonner des intermédiaires à courte durée de vie.

Il existe quelques exemples de composés organométalliques présents dans les organismes vivants comme la coenzyme **B12**(**fig.1**).

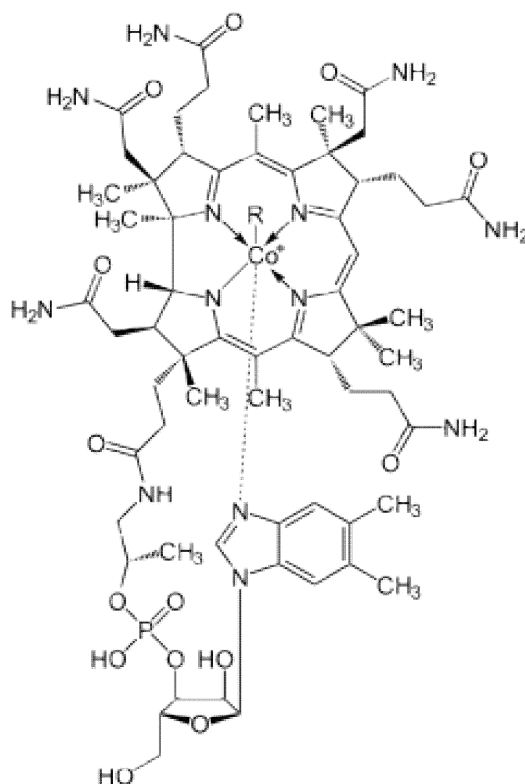


Figure1.La coenzyme **B12**.

2. Complexes Monométalliques

2.1. La Hapticité

Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit la **hapticité**, notée η^x , où x indique le nombre d'atomes du ligand directement liés au métal.

Certains ligands sont conjugués (polyènes) et peuvent se lier au métal avec tout ou partie de ces doubles liaisons, exemple : le ligand cyclopentadiényl (Fig.2)

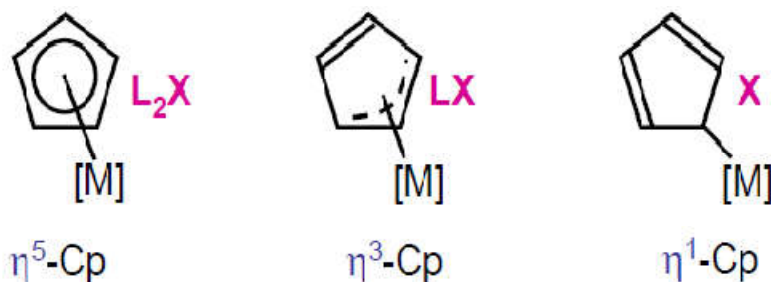


Figure 2. Le mode de coordination du ligand cyclopentadiényl

2.2. Décompte des électrons dans un complexe

2.2. 1. Modèle covalent (Formalisme de M. L. H. Green)

2.2. 1.1. Classification des ligands (L, X et $L_n X_x$)

Considérons un complexe monométallique dans lequel le métal de transition M est lié à un certain nombre de ligands, ces derniers pouvant être des atomes ou des molécules. Il est important de noter que, dans le modèle covalent, on considère toujours les ligands sous leur forme neutre (H, Cl, O, CO, CN, PR_3 , CH_3 , etc.).

Pour effectuer la répartition formelle des électrons dans ce complexe, il est nécessaire, dans un premier temps, de différencier les ligands selon la nature de leur structure électronique.

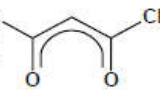
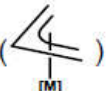
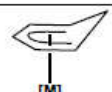
La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type **L**, s'il apporte un seul électron, un ligand de type **X**. Les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal.

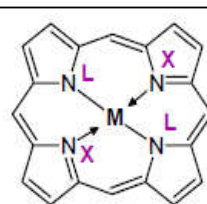

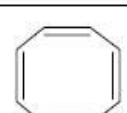
Toutefois, certains Ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, Introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands $L_n X_x$.

Les ligands courants en Chimie Organométallique sont donnés dans le tableau 1.

D'autres ligands, non répertoriés ci-dessous, sont parfois observés dans des complexes organométalliques. Il est possible de déterminer le nombre d'électrons donnés par un ligand à l'aide d'une simple approche d'électrons de valence.

Tableau 1: Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green.

$n_{\text{électrons}} \text{ donnés au métal}$	Type de ligand	Exemples
0	Z	$\text{BH}_3, \text{AlCl}_3, \text{PF}_5$
1	X	H, Cl, OH, NR_2 (R : H, alkyle, aryle, vinyle, etc.), CR_3 , C_6H_5 (Ph), OR, CN, NO (coudé), NO_2
2	X_2	$=\text{O}$ (oxo), $=\text{S}$, $=\text{CR}_1\text{R}_2$ (carbène nucléophile de Schrock), $=\text{NR}$ (nitrene), -O-O- (peroxo)
	L	CO, OH_2 , NH_3 , $=\text{CR}_1\text{R}_2$ (carbène électrophile de Fischer), PR_3 , $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$, C-H (agostique)
3	X_3	$\equiv\text{C-R}$ (carbyne de Schrock), $\equiv\text{N}$ (nitrures), $\equiv\text{P}$ (phosphures)
	LX	NO (linéaire), acac ( , η^3 -allyle ()
4	L_2	η^4 -butadiène, 1,10-phénantroline, diamines, diphosphines, diarsines
5	L_2X	diényles : η^5 -Cp; C_6H_7 (cyclohexadiényle )

$n_{\text{électrons}} \text{ donnés au métal}$	Type de ligand	Exemples
6	L_2X_2	Porphyrine 
		phtalocyanine 
	L_3	C_6H_6 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, triamines, trisphosphines, trisulfures
7	L_3X	η^7 - C_7H_7 (cycloheptatriényle)
8	L_4	Cyclooctatétrène (cot) 

2.2.1.2. Les Caractéristiques du Métal de Transition dans les Complexes et la Règle des dix-huit électrons :

➤ **Nombre d'électrons de Valence (NEV)**

La forme générale d'un complexe est $[ML_nX_xZ_z]^q$ avec :

.q : charge

- L : ligand donneur d'une paire d'électrons
- X : ligand donneur d'un électron
- Z : ligand non donneur d'électron (acide de Lewis)

Chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron. En ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte.

Compte tenu de la charge globale q du complexe, le nombre total d'électrons de valence NEV d'un complexe est :

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

Avec n_M : nombre d'électrons présents dans la couche de valence du métal(**Tableau 2**)

Tableau 2. Configuration électronique et nombre d'électrons de valence, m, des métaux de transition du bloc d.

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

Par exemple pour ; $[\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})_2]$ NEV = 16, $[\text{W}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$ NEV= 18, $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)]^+$ NEV = 14, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ NEV = 16.

➤ **Le nombre d'électrons non liants (NENL)**

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. On dit que l'on a un complexe d^{NENL} ou d^n .

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

Exemple : $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$; NENL = 8, on dit que c'est un complexe d^8 .

$[\text{Cu}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]$: d^{10} .

Le nombre d'électrons non liants est important pour définir la réactivité d'un complexe.

Le **NENL** sera également utile pour définir la géométrie d'un complexe (les électrons non liants rentrant en compte dans la répartition d'espace autour du métal).

➤ **Degré d'oxydation (DO)**

Le degré d'oxydation (DO) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe :

$$\text{D.O} = x + q$$

Exp : $[\text{Ti}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})_3(\text{CH}_3)]$: DO = 4 et on écrit Ti(IV).

$[\text{W}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3(\eta^2\text{-H}_2)]$: DO = 0

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: DO = -2

➤ **La coordinence (C)**

C'est le nombre de sites de coordination occupés par les ligands dans le métal (liaisons métal – ligand). Pour un complexe sous la forme ML_nX_p , la coordinance est donner par :

$$\text{C} = x + n + z$$

Un ligand L ou X occupe un site, un ligand L_2 ou LX occupe deux sites. un ligand L_3 ou L_2X occupe trois sites,

Exemple : $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$, on a $(\text{FeL}_4\text{X})^-$ et $\text{C} = 4 + 1 = 5$.

Les géométries correspondants aux coordinences courantes (1 à 7) sont représentés sur le **tableau 3**, il existe aussi des coordinences supérieurs pour les polyhydrures tel que $\text{Re}(\text{H})_9^{-2}$: C = 9) et les poly fluorures tel que $(\text{TaF}_8)^{3-}$: C = 8) et les complexes inorganiques de lanthanides et d'actinides.

Remarque importante

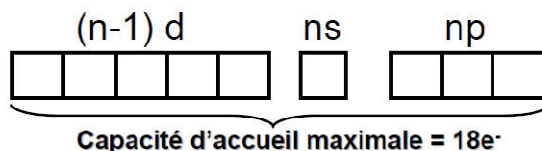
On ne peut pas appliquer la formule $C = n + x$ dans le cas d'un complexe qui porte plusieurs ligands de type X_2 ou X_3 . dans ce cas il faut compter un site pour chaque ligand X_2 ou X_3 .

Tableau 3: Coordinence

C			Example
2	linéaire		$[\text{NC-Ag-CN}]^-$
3	trigonale		
	forme de T		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	tétraédre		
	plan carré		
5	bipyramide trigonale		
	pyramide à base carrée		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
6	octaédrique		
	pseudo octaédrique		
	antiprisme		$[\text{WMe}_6]$
7	octaédre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
	biprisme pentagonal		$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$

2.2.1.3. Règle des 18 électrons, Tendances et Exceptions

La règle des 18 électrons affirme que: « 18 électrons doivent être fournis par le métal et ses ligands associés pour atteindre la configuration électronique d'un gaz noble ». Les 18 électrons correspondent au remplissage de 9 orbitales moléculaires.



Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition, la plupart du temps, confère, une grande stabilité aux complexes organométalliques.

Cette règle est surtout une tendance et il existe de nombreuses exceptions.

Tendance et Exceptions

- Les métaux situés à **gauche** dans le tableau périodique n'ont que peu d'électrons au départ et il est souvent difficile de compléter leur couche de valence à 18 électrons. $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, NEV = 8 ; $[\text{TaMe}_5]$, NEV = 10 ; $[\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]$, NEV = 12. Cependant, dans ces complexes, il existe d'autres interactions (notamment des liaisons agostiques) qui augmentent le NEV.
- Plus le Métal est situé à **droite** dans le tableau périodique, plus il est riche en électrons d au départ et, donc, plus il lui sera aisé de compléter sa couche de valence à 18 électrons (règle fréquemment respectée).
- **Les métaux nobles** : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et dont les complexes sont d'excellents catalyseurs, ont souvent une géométrie plan-carrée et un NEV de 16. Ceci est dû au fait que l'orbitale p_z ne peut pas être occupée dans la géométrie plan-carrée, elle est d'énergie très élevée. Les complexes deviennent alors stables avec un doublet d'électron au moins par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. Exemples : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$.

- Les complexes organométalliques (les plus à droite), ceux de la colonne du cuivre ont souvent un NEV de 14, on rencontre beaucoup de complexes linéaires de structure MLX avec NEV = 14. exemple : [AuCl(CO)].

2.2. Décompte des électrons dans un complexe : modèle ionique

Il existe une seconde méthode pour dénombrer les électrons dans un complexe, Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et de ligands qui agissent tous comme des bases de Lewis en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons.

Ces ligands se comportant déjà comme des bases de Lewis dans le modèle covalent, on les considère toujours sous leur forme neutre L (ou L_n) dans le modèle ionique.

Par contre, un ligand X du modèle covalent est une espèce radicalaire qui n'apporte qu'un seul électron au métal. Pour le « transformer » en base de Lewis, il faut lui ajouter un électron et donc le considérer sous sa forme anionique X⁻.

Cela se généralise aux ligands L_nX_x du modèle covalent qui deviennent tout naturellement des ligands L_nX_x⁻ dans le modèle ionique. Ainsi, (Cp) est considéré sous sa forme monoanionique (Cp⁻ avec six électrons π). Le tableau 3 résume les nombres d'électrons attribués aux principaux ligands considérés jusqu'à présent dans les modèles covalent et ionique.

L'ensemble métal-ligand se décrit alors comme un ligand X⁻ en interaction avec un cation métallique M⁺, donnant ainsi une description purement ionique de la liaison métal-ligand. En conséquence, un complexe qui était noté ML_nX_x dans le modèle covalent s'écrit, dans le modèle ionique, sous la forme d'un cation métallique de charge (x) lié à (n + x) bases de Lewis.

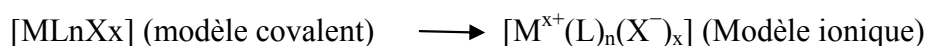
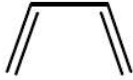
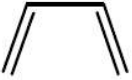






Tableau .4 : Nombre d'électrons attribués aux principaux ligands dans le modèle covalent et ionique.

Modèle covalent		Modèle ionique	
Ligand (<i>type</i>)	Nombre d'électrons	Ligand	Nombre d'électrons
H, Cl, OR, NR ₂ , CR ₃ , CN (<i>ligands X</i>)	1 e	H ⁻ , Cl ⁻ , OR ⁻ , NR ₂ ⁻ , CR ₃ ⁻ , CN ⁻	2 e
CO, NR ₃ , PR ₃ , H ₂ , R ₂ C = CR ₂ (<i>ligands L</i>)	2 e	CO, NR ₃ , PR ₃ , H ₂ , R ₂ C = CR ₂	2 e
O, S, NR (<i>ligands X₂</i>)	2 e	O ²⁻ , S ²⁻ , NR ²⁻	4 e
 η ⁴ -diène (<i>ligand L₂</i>)	4 e	 η ⁴ -diène	4 e
 η ⁵ -Cp (<i>ligand L₂X</i>)	5 e	 η ⁵ -Cp ⁻	6 e
 η ⁶ -arène (<i>ligand L₃</i>)	6 e	 η ⁶ -arène	6 e
μ-Cl (<i>ligand LX</i>)	3 e	μ-Cl ⁻	4 e
μ-O (<i>ligand X₂</i>)	2 e	μ-O ²⁻	4 e

2.3. La liaison métal-ligand

La liaison métal-ligand est de nature :

- a. une liaison covalente σ forte** (mise en commun de deux électrons)

Les liaisons covalentes σ sont de deux types :

- Soit le métal et le ligand engage chacun un électron dans la liaison (liaison purement covalente) *Ex : M-Cl, M-CH₃, M-H ...*
- Soit le métal se contente de recevoir deux électrons du ligand (liaison dative).

Ex : M-PR₃, M-(alcène), M-(CO), ...

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

b. Les liaisons π du ligand vers le métal et une liaison π du métal vers le ligand

Le carbonyle CO et l'éthylène C_2H_4 sont deux ligands les plus importants de la chimie organométallique, se sont des ligands L. Comme tous les ligands L, ils donnent un doublet d'électrons au métal de manière coaxiale, il s'agit d'une liaison σ d'une orbitale p du carbone de CO ou liaison π de C_2H_4 vers une orbitale d vacante du métal. Au même temps, il y a un retour latéral des électrons des orbitales d pleines du métal vers les orbitales vacantes antiliantes du CO ou C_2H_4 . Cette liaison **en retour π (retro- liaison)** de direction opposé de la liaison σ . Elle compense partiellement la liaison σ et permet au métal de se décharger de son excès de densité électronique.

Le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson (**figure.3**), permettant de rendre en compte de ce mode de liaison avec retour π avec les ligands CO et C_2H_4 .

Expérimentalement on voit le peuplement de l'orbitale antiliante en spectroscopie infrarouge ; on note un affaiblissement du nombre d'onde de la vibration d'élongation de CO.

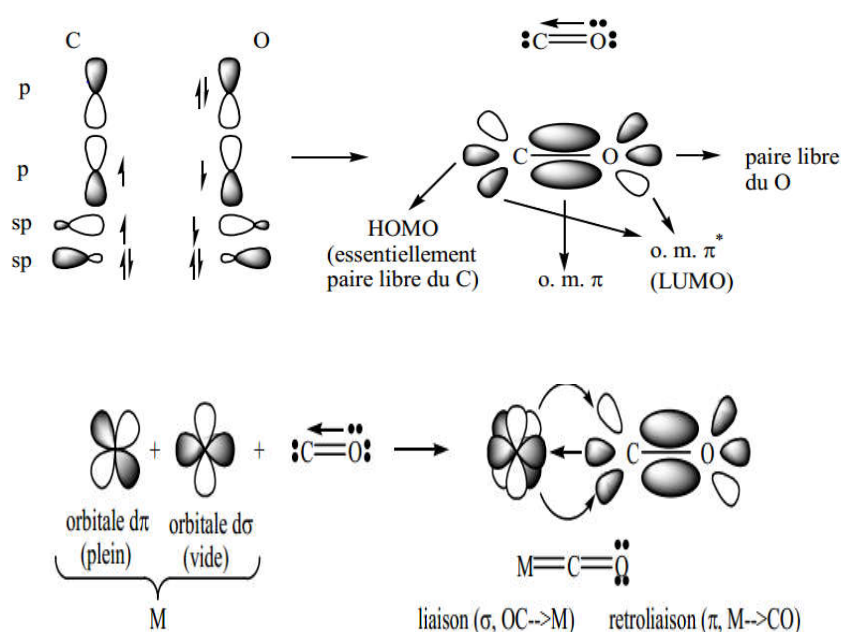


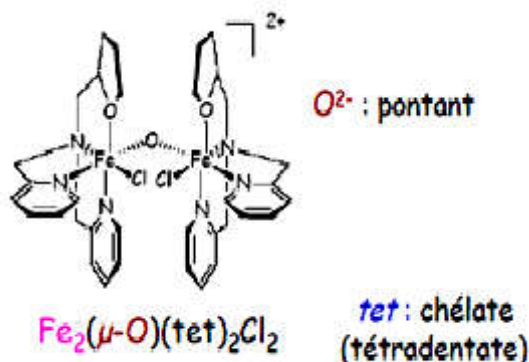
Figure 3. Le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson

3. Complexes bimétalliques

3.1. Ligands pontés

La plupart des hétéroatomes ligands possèdent plusieurs paires libres et peuvent se lier par une, deux ou trois liaisons à d'autres noyaux métalliques. Ce sont alors des **ligands pontant** et pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe polynucléaire, on définit μ_x , où x indique le nombre de métaux impliqués dans la liaison organométallique (noté simplement μ pour les complexes binucléaires).

Exemple : un complexe dimère ou binucléaire



3.2. Description générale des Liaison métal-métal

Seules les orbitales $(n-1) d$ jouent un rôle significatif dans les liaisons entre les éléments de transition d .

Si l'on prend l'axe M-M pour axe z , les recouvrements possibles sont les suivants :

Les recouvrements σ , π et δ qui sont possibles. Sont les suivants (figure 4 et 5) :

dz^2-dz^2 recouvrement σ

$d_{xz}-d_{xz}$ et $d_{yz}-d_{yz}$ recouvrement π

$d_{xy}-d_{xy}$ et $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ recouvrement δ

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

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

Les orbitales dxy de chaque métal peuvent recouvrir latéralement pour donner une liaison (δ).

Il existe des orbitales (δ) résultent de recouvrement latérale de deux orbitales dx^2-y^2 de chaque métal, mais d'une énergie trop élevée.

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

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

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

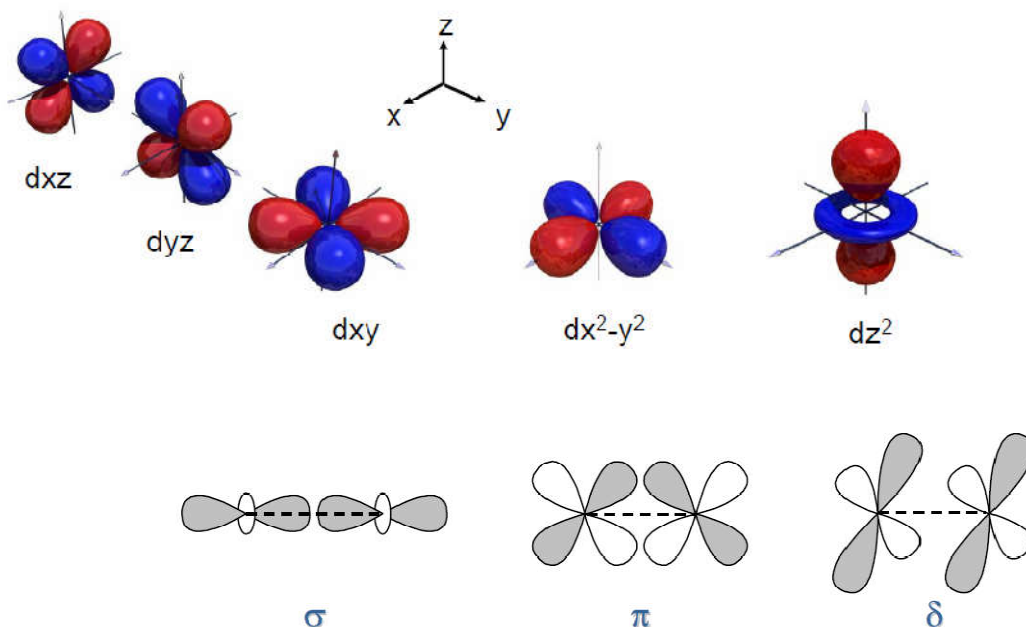


Figure 4. Les recouvrements possibles pour la liaison M-M

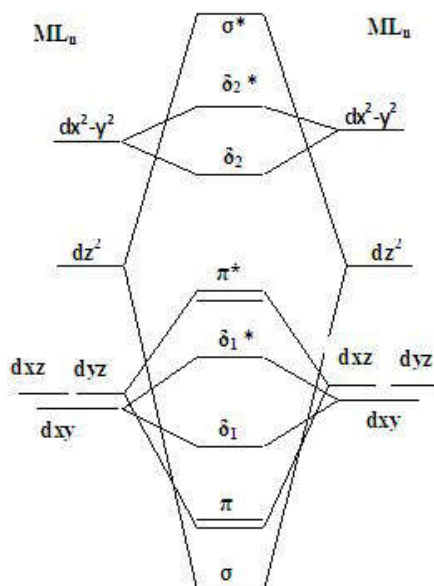


Figure 5. Diagramme d'orbitales moléculaires général pour la liaison métal-métal dans les complexes bimétalliques.

3. 3. Nature de la liaison métal-métal

Dans un complexe polynucléaire. On dénombre trois types de liaisons métal-métal.

3. 3. 1. Liaison covalente

Dans une liaison covalente métal-métal, chaque métal fournit un électron et selon la nature des orbitales atomiques mises en jeu, la nature de la liaison sera différente. Les recouvrements σ , π et δ sont possibles.

Dans un complexe, on pourra avoir jusqu'à une liaison quadruple (figure .6). Ces liaisons sont également prouvées par d'autres techniques, comme les rayons X qui permettent de mesurer les distances internucléaires.

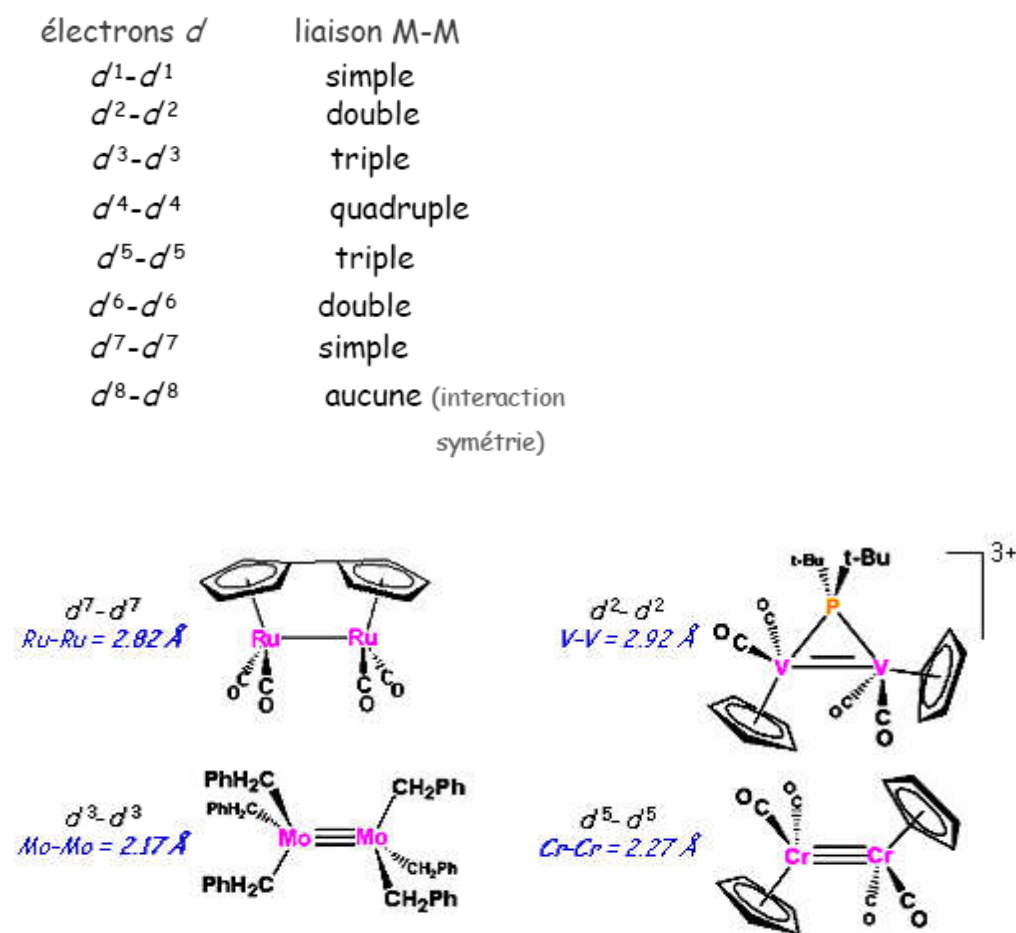
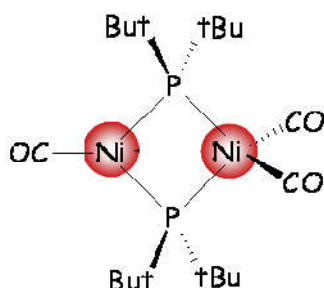


Figure 6. Les liaisons M-M dans les complexes binucléaires

3.3.2. Liaison dative

Dans le complexe nucléaire suivant, on peut considérer deux modèles de liaison : le premier, **covalent**, où les deux métaux ont le même degré d'oxydation, Ni^{I} , et le second, **datif**, où il s'agit d'un complexe à valence mixte, Ni^{II} et Ni^{0} .



➤ Si la liaison est covalente :

$\text{Ni}^{\text{(I)}}$	d^9	$\text{Ni}^{\text{(I)}}$	d^9
$2 [\mu\text{-Pr}_2]^-$	$2 \times 2 e^-$	$[\mu\text{-Pr}_2]^-$	$2 \times 2 e^-$
CO	$2 e^-$	2 CO	$2 \times 2 e^-$
	$1 e^-$		$1 e^-$
Total :	NEV = 16		NEV = 18

➤ Si la liaison est dative :

$\text{Ni}^{\text{(II)}}$	d^8	$\text{Ni}^{\text{(0)}}$	d^{10}
$2 [\mu\text{-Pr}_2]^-$	$2 \times 2 e^-$	$[\mu\text{-Pr}_2]^-$	$2 \times 2 e^-$
CO	$2 e^-$	2 CO	$2 \times 2 e^-$
	$2 e^-$		
Total :	NEV = 16		NEV = 18

Dans la réalité, on montre par rayons X que la géométrie de $\text{Ni}^{\text{(II)}}$ de gauche est plan carré alors qu'elle est tétraédrique pour le $\text{Ni}^{\text{(0)}}$. Cette analyse confirme le modèle datif.

3.3.2. Interactions faibles par symétrie

Pour les complexes polynucléaires de métaux d^8 , le remplissage des orbitaux moléculaires est total : l'ordre de liaison est donc nul. Il n'y a pas de liaisons métal-métal au sens strict du terme. Pourtant, des oligomères (**figure. 7**) existent à l'état solide et en solution et sont caractérisés notamment par rayons X.

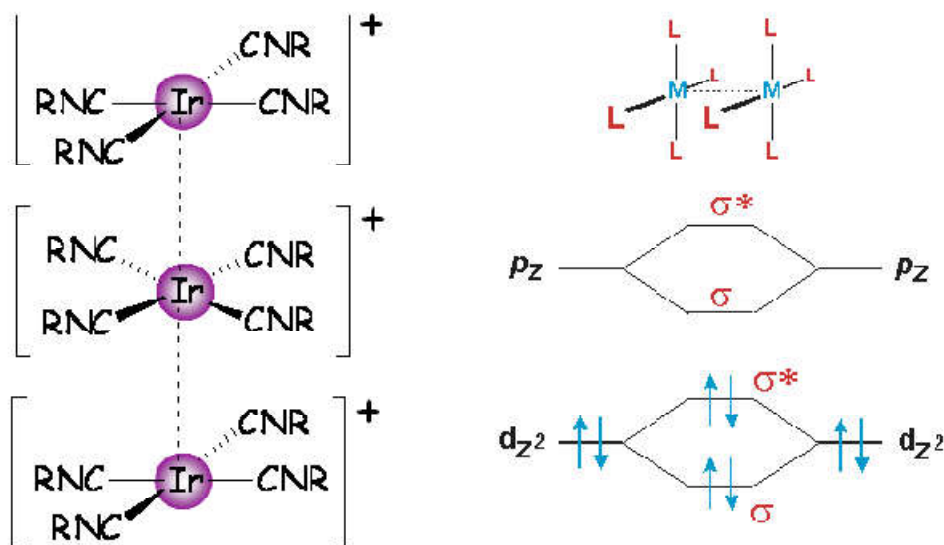


Figure. 7. Interactions faibles par symétrie dans les complexes polynucléaires.

Il existe donc des interactions entre les complexes. On montre que ces interactions, faibles, se font entre les orbitales moléculaires de même symétrie. En effet, les OM σ^* provenant des recouvrements d_z^2 sont pleines mais interagissent (par effet de symétrie) avec les OM σ^* provenant du recouvrement des OA p_z du métal voisin.

4. Les agrégats polymétalliques ou Clusters

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

Les clusters des éléments de transition de début de série sont obtenus avec des ligands donneurs π (O^{2-} , OR^- , S^{2-} , Cl^- , I^-). Ils ont de préférence des géométries triangulaires et octaédriques.

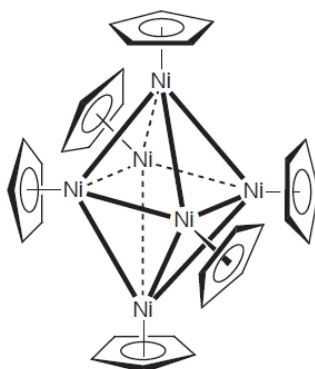
4.1. Différents types de clusters

➤ Les clusters métaux carbonyles.

Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X jusqu'à des nucléarités de 30 à 40., ils existent à l'état neutre et de mono-, di- ou trianion qui peuvent se protoner pour donner des mono-, di-, ou trihydrures. Ce sont eux qui intéressent les chimistes organométalliciens en raison de la possibilité de remplacer quelques carbonyles par des ligands hydrocarbures insaturés. Wade les a comparés aux métallaboranes, ce qui lui a permis de proposer un nouveau décompte d'électrons cohérent. Les métallacarboranes, introduits par Hawthorne, sont dérivés de ces derniers.

➤ Les clusters métaux cyclopentadiényles(avec ou sans carbonyle).

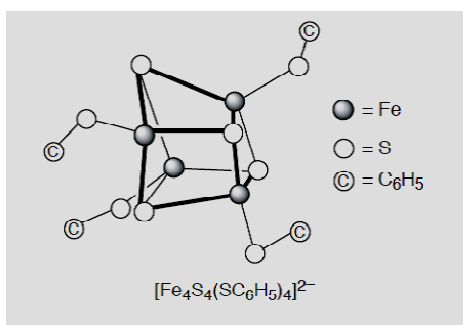
Exemple :



➤ Les clusters à liaisons métal-soufre et métal-sulfure transporteurs d'électrons

Dans les systèmes biologiques (Fe, Mo, V) ainsi que les clusters biomimétiques et dérivés introduits par Holm.

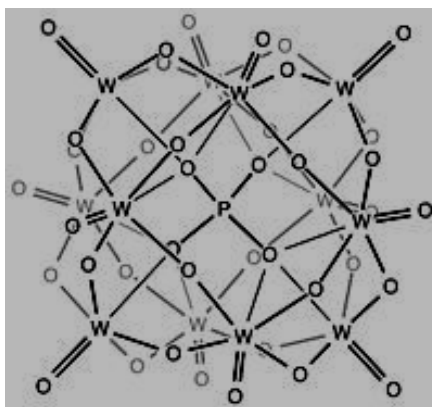
Exemple :



➤ **Les clusters des métaux de transition à gauche à ligand oxo**

Possède une géométrie coudée sans liaison métal-métal, en particulier les hétéropolyacides et leurs sels et les hétéropolymétallates, possèdent une structure dite Keggin dans laquelle l'atome centrale X est : Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} ,...X est situé au centre d'un tétraèdre XO_4 entouré de 12 octaèdres MO_6 ($\text{M} \equiv \text{Mo}$ ou W) ayant des arrêts et des sommets communs. La structure très robuste comporte en plus des ligands oxo pontant, 12 ligands oxo terminaux ($\text{M}=\text{O}$).

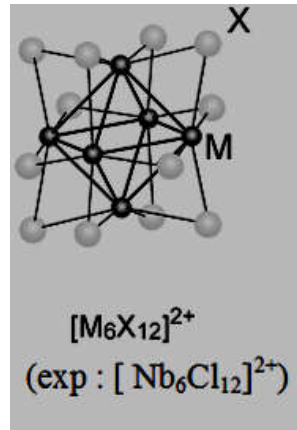
Exemple : Cluster de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$



➤ **Les clusters polycationiques halogénures des métaux de transition de gauche**

Tels : $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{+n}$ (M : Nb, Ta et X = F, Cl, I, $n=2, 3$ et 4)

Exemple :



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

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

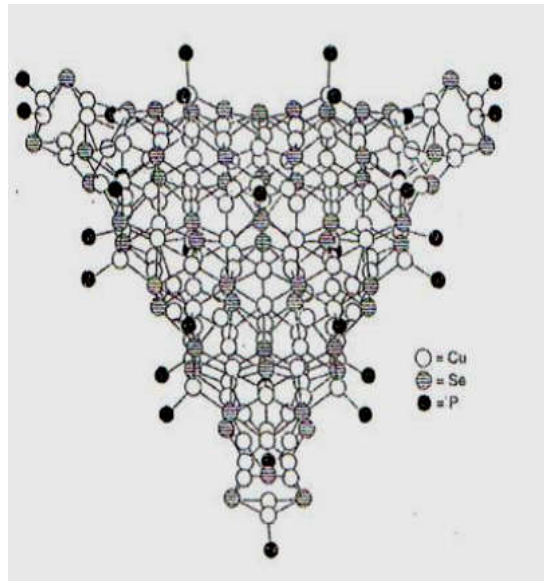
Exemple : $[Pt_{38}(CO)_{44}H_2]^{2-}$ cubique à face centré.

Des agrégats plus géants tels que $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$ et $[Cu_{146}Se_{73}(PPh_3)_{30}]$ ont été caractérisés en particulier par microscopie électronique.

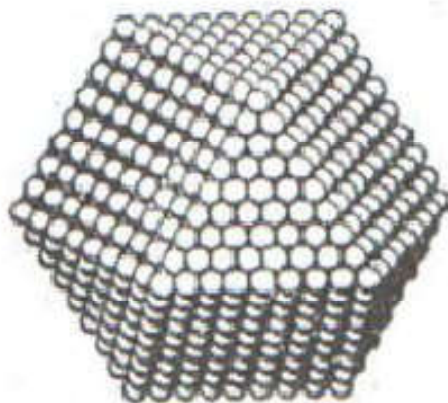
Si l'on emplit les atomes métalliques à partir d'un métal central : l'atome central entouré par 12 atomes (1^{ière} couche), la deuxième couche par 42 atomes,

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

Exemple 1 : Cluster de Fenske : $[Cu_{146}Se_{73}(PPh_3)_{30}]$



Exemple 2 : M_{2057} (8 couches) ; exemple : $Pd_{2057}phe_{84}O_{1600}$



4.2. Le décompte d'électrons localisés dans les Cluster et ses limites

Pour les petits clusters (jusqu'à 4 atomes métalliques), la règle des 18 électrons est plus ou moins respectée. Pour les clusters avec 5 métaux et plus, utilisation des règles de Wade développées pour les boranes s'impose. Ces règles seront largement développées dans les cours de chimie Inorganique Avancée.

Chapitre II : Les principaux types de réaction des complexes organométalliques

Les complexes de métaux de transition ont une extraordinaire réactivité liée à leur grande capacité de changement de degré d'oxydation. Ils possèdent souvent 8 degrés d'oxydation.

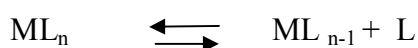
Par exemple, on connaît pour le fer, le degré d'oxydation allant de -II dans le réactif de Collman $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ jusqu'à +V dans certains complexes de $[\text{Fe}(\text{porphyrine})(\text{X})]$.

Les réactions rédox des complexes de transition seront impliquées d'une façon ou d'une autre dans les autres types de réactions telles que : l'addition oxydante et son inverse élimination réductrice, métathèse de liaison σ , réaction nucléophile ou électrophile avec les complexes, réaction d'échange de ligand et les réactions d'insertion et d'extrusion.

Ces réactions sont essentielles pour leurs applications dans la catalyse, synthèse organique, matériaux moléculaires et compréhension des processus biologiques.

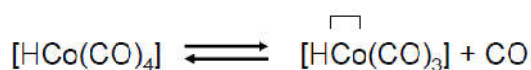
1. Dissociation

C'est une étape importante dans de nombreux processus catalytiques, elle permet de libérer un site de coordination sur le métal.

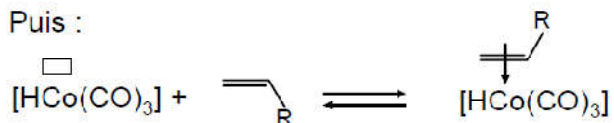


$$\Delta\text{NEV} = -2, \Delta\text{DO} = 0, \Delta\text{C} = -1$$

Exemple

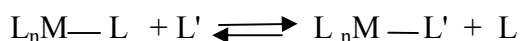


Puis :



2. Substitution de ligands ou Echange de ligands

La forme générale de cette réaction est :



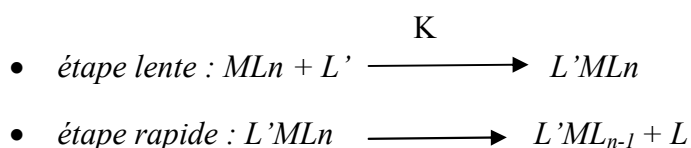
$$\Delta\text{NEV} = 0 \quad \Delta\text{DO} = 0 \quad \Delta\text{C} = 0$$

Les réactions d'échange de ligand peuvent se dérouler suivant des processus classiques "par paires d'électrons" ou suivant des processus impliquant un transfert monoélectronique et des espèces radicalaires.

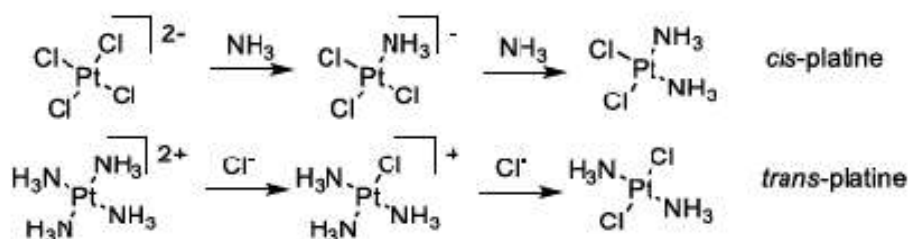
2.1. Par paires d'électrons

2.1.1. Mécanisme associatif

On le rencontre la plupart du temps dans des échanges de ligands des complexes à 16 électrons, les cas classiques étant les complexes d^8 à géométrie plan-carrée de Pd(II), Pt(II) et Rh(I). Le mécanisme et la cinétique ($v = k [ML_n] [L']$) sont analogues à ceux de la réaction organique SN_2 et est soumis à « l'effet *trans* » des ligands.

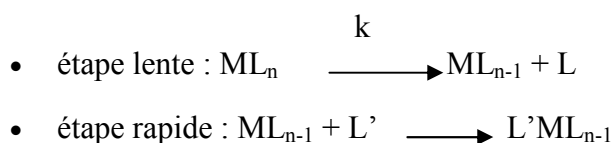


Effet *trans*: l'effet *trans* d'un ligand se définit par son aptitude à provoquer le départ du ligand situé en *trans*. Les ligands ayant un fort effet *trans* sont ceux ayant une liaison σ forte avec le métal tels que « H^- » ou « CH_3^- » et ceux donnant une liaison π forte tels que CO et C_2H_4 . La conséquence de cette liaison forte est l'affaiblissement de la liaison située en *trans*. L'application la plus spectaculaire de cet effet *trans* est la synthèse sélective du « *cis*-platine », un anti-tumoral bien connu, alors que l'isomère *trans* est inactif.



2.1.2. Mécanisme dissociatif

C'est le mécanisme que l'on rencontre généralement pour les complexes à 18 électrons :

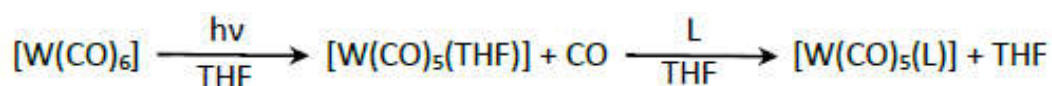


La cinétique est du type : $v = k [ML_n]$, comme pour les réactions organiques SN_1 . L'énergie d'activation est voisine de la force de la liaison M-L et la variation d'entropie d'activation est positive (l'état de transition est moins ordonné que l'état initial). Le mécanisme dissociatif s'applique aux ligands L, mais pas aux ligands X, LX ou L_2X . L'échange de ligands impairs ne pourra se faire qu'en mettant en jeu un réactif acide de Lewis tel que $AlCl_3$ ou « Ag^+ » capable d'arracher X^- , LX^- ou L_2X^- .

2.1.3. Echanges de ligand photochimique

Cette technique est particulièrement utilisée, principalement à partir des complexes métal-carbonyle et métal-arène.

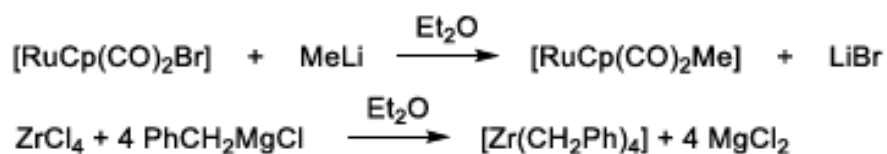
L'irradiation de $[W(CO)_6]$ a pour effet de propulser un électron d dans un niveau d_σ de caractère antiliant par rapport à la liaison M-CO. Dans ces conditions, la dissociation est plus rapide que le retour à l'état fondamental. Le ligand CO est alors remplacé par un ligand L faiblement lié comme une molécule de solvant (exp **THF**).



2.2. Echanges de ligands XL_n ($n=0-2$)

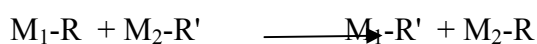
Les échanges de ligands apportant au métal un nombre impair d'électrons, c'est-à-dire X, LX, L_2X , sont aussi très utiles pour la synthèse des complexes organométalliques. Les principaux ligands concernés sont ceux que l'on trouve dans les matières premières commerciales, c'est-à-dire les ligands halogéno Cl, Br ou cyano, le ligand acétylacétonato (acac) et le ligand cyclopentadiényle (Cp). Les ligands rentrants peuvent être des alkyles, aryles, alcényles, alcynyles, ényles ou polyényles, cyano ou des ligands inorganiques variés.

Les réactifs porteurs de ces ligands rentrant sont principalement les réactifs alcalins, magnésiens, zinciques et aluminiques :



2.3. Transmétallation

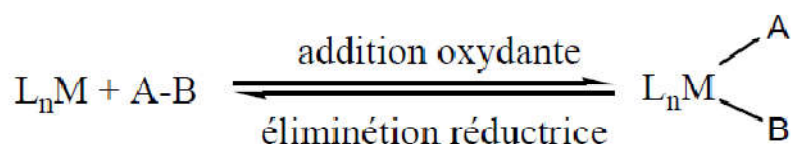
La transmétallation est un type générique de réaction en chimie organométallique qui consiste en l'échange de ligands entre deux centres métalliques. Les centres métalliques ne sont pas nécessairement les mêmes, et les ligands R et R' peuvent être organiques ou non (alkyle, aryle, alkynyle, allyle, halogène...). La réaction de double déplacement y est conceptuellement rattachée.



La réaction est généralement un processus irréversible due à des raisons thermodynamique et cinétique. La thermodynamique favorisera les réactions basées sur l'électronégativité des métaux et la cinétique favorisera la réaction s'il existe des orbitales vides sur chaque métal. La transmétallation est une étape importante dans la synthèse de nombreux composés organométalliques, notamment dans les réactions de couplages croisés.

3. Addition oxydante et élimination réductrice

La réaction générale est :

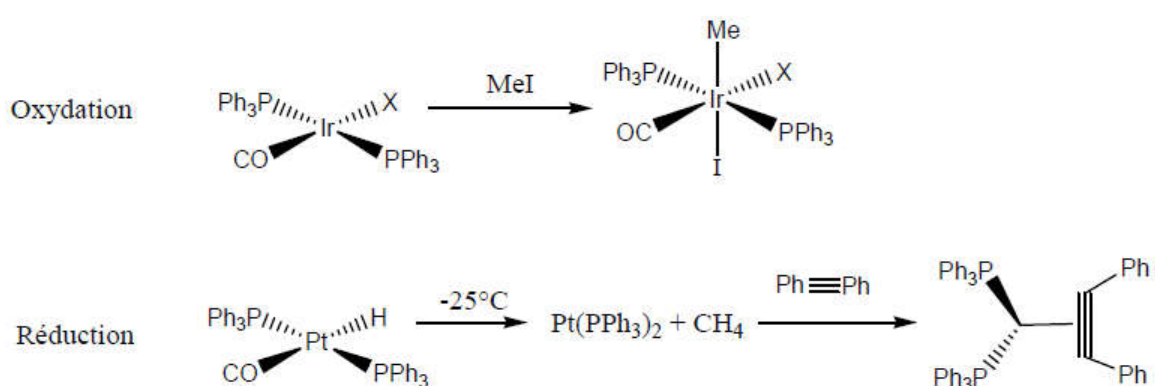


$\Delta\text{NEV} = \pm 2 ; \Delta\text{DO} = \pm 2 ; \Delta\text{C} = \pm 2$

3. 1.Réaction d'addition oxydante

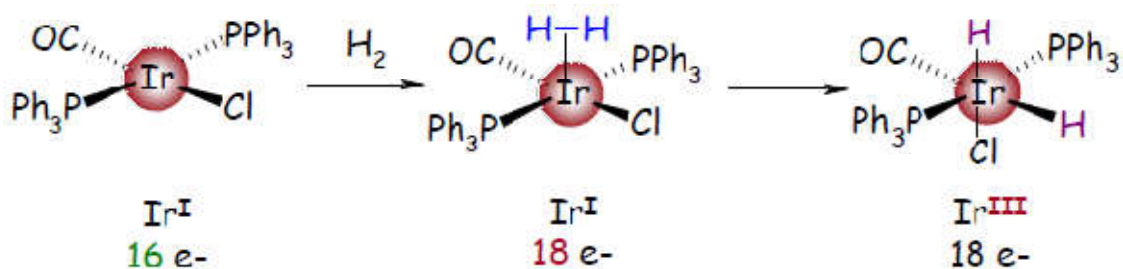
L'addition oxydante est un processus dans lequel l'état d'oxydation du métal et sa coordinence augmentent simultanément de deux unités. Les complexes qui se prêtent à une addition oxydante ont le plus souvent une configuration d^8 ou d^{10} [Ru(0), Os(0), Rh(I), Ir(I), Pd(0), Pd(II), Pt(0), Pt(II)...].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

Exemple :



3.1.1. Mécanismes possibles pour l'addition oxydante

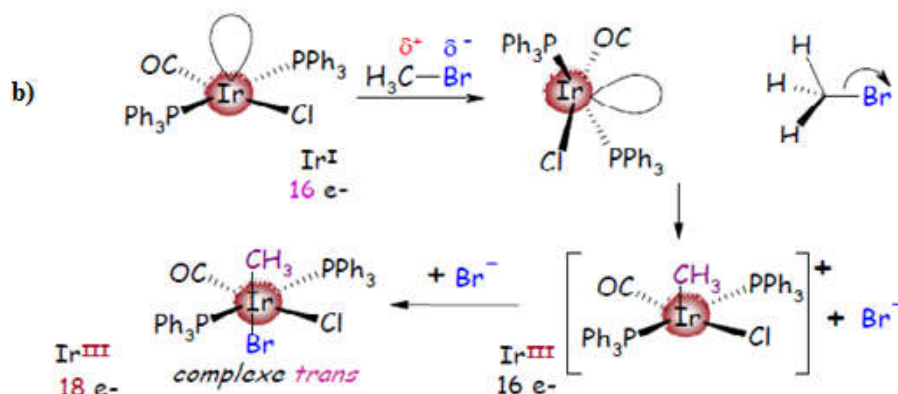
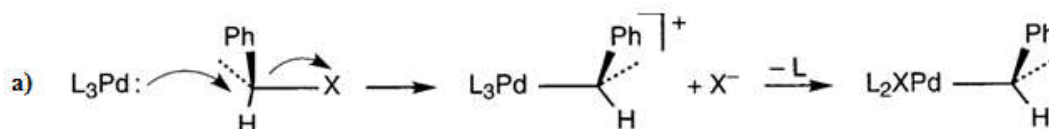
a) **Ligands non électrophiles**, qui ne contiennent pas d'atome électronégatif, les liaisons visées sont peu ou pas polarisées. Dans ce cas, le complexe et le ligand ne sont pas réactifs entre eux. Les complexes nécessitent une vacance dans la sphère de coordination pour lier le ligand avant de l'activer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



b) Mécanisme polaire (ligands électrophiles)

➤ Le mécanisme S_N2 :

S'appliquant aux substrats RX fortement polaires, ce mécanisme présente toutes les caractéristiques classiques de la réaction S_N2 organique : cinétique de 2nd ordre, entropie négative d'activation, accélération par les solvants polaires, les bons groupes partants ($Br > Cl$) et la meilleure nucléophilie du métal, inversion de configuration sur l'atome de carbone : L'intermédiaire est cationique, l'anion X^- peut ensuite attaquer en *cis* ou en *trans* rapport à R (dans le cas d'un complexe à 18 électrons, le complexe libère un ligand L pour avoir un site vacant).



➤ Addition à trois centres :

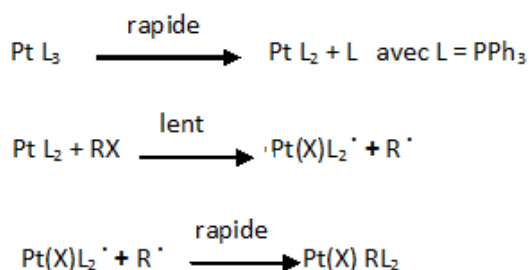
Les réactions classiques sont celles concernant l'addition oxydante de RH (R = H, alkyle, $SiMe_3$) sur les complexes à 16 électrons. On suppose que dans un 1^{er} temps, un complexe intermédiaire analogue à ceux formés entre un métal et le ligand H_2 est formé. Puis dans une deuxième étape plus rapide, le transfert électronique du métal dans l'orbitale anti-liante σ^* de la liaison A-B provoque la rupture de celle-ci.

➤ Les Mécanismes radicalaires

Il en existe plusieurs variantes. Ces mécanismes, rencontrés avec les halogénures d'alkyle RX, commencent par un transfert d'électron par sphère externe ou par un transfert d'atome (c.-à-d. un transfert d'électron par sphère interne).

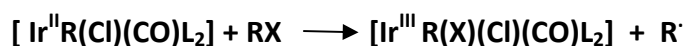
• Mécanisme n'impliquant pas de chaîne

La réaction est favorisée par la basicité du métal, la transférabilité de X allant de pair avec sa polarisabilité (RI > RBr > RCl) et la stabilité du radical favorisant sa formation (R tertiaire > R secondaire > R primaire).



• Mécanisme en chaîne

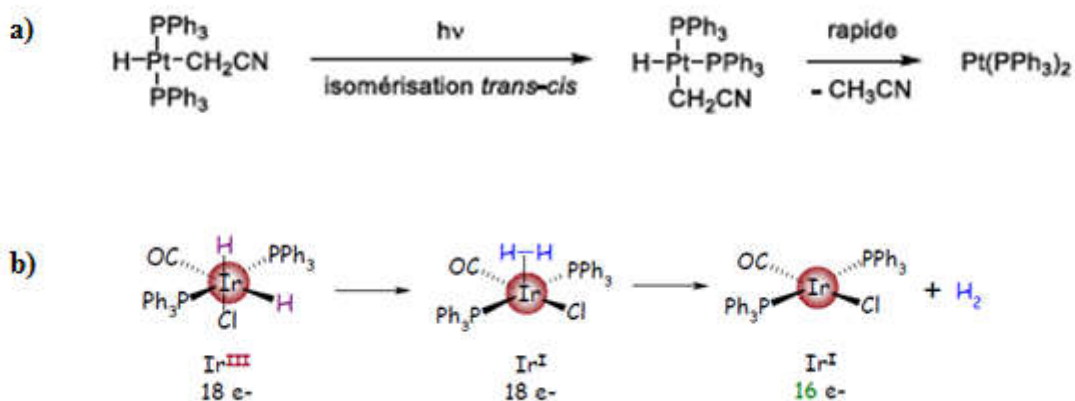
Il a été découvert par Osborn avec un complexe de Ir(I) analogue du complexe de Vaska riche en électron (L = PPh₃) et le bromure d'éthyle ou de benzyle :



3.2. Elimination réductrice

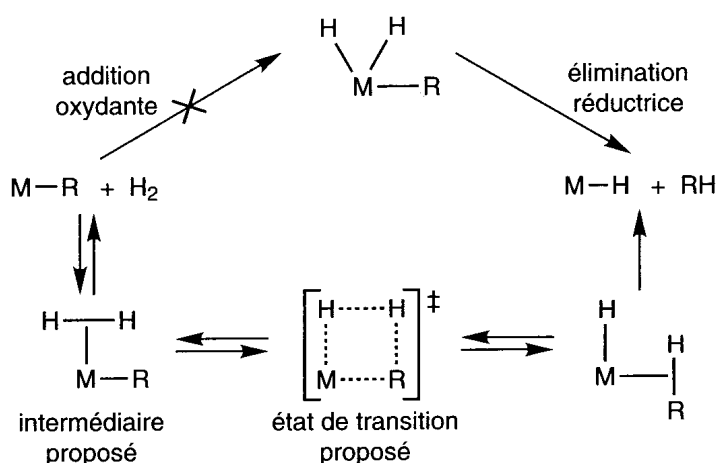
L'élimination réductrice est favorisée par les hauts degrés d'oxydation, l'oxydation ou la protonation du métal et l'encombrement stérique autour du métal. Elle concerne en priorité la formation de liaisons C-H ou C-C d'alcane à partir d'un ligand H et d'un ligand alkyle ou, encore mieux, acyle ou 2 ligands alkyles respectivement. Elle joue un rôle essentiel en

catalyse puisqu'elle permet la formation du produit final de la réaction et son élimination irréversible de la sphère de coordination du métal, le plus souvent par le mécanisme concerté. Le mécanisme à 3 centres est le plus répandu. Il est exactement symétrique de celui décrit pour l'addition oxydante, suivant le principe de micro-réversibilité. Il a pu effectivement être montré que cette réaction est intramoléculaire. Les ligands doivent se situer en position *cis* pour pouvoir subir l'élimination réductrice :



3.3. Métathèse des liaisons

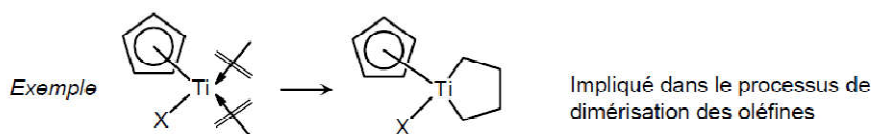
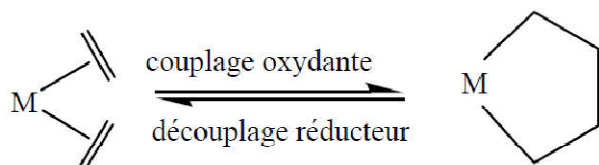
Une réaction du type $\text{LnM} + \text{AB} \longrightarrow \text{LnM}(\text{A})(\text{B})$ ne peut être une addition oxydante lorsque M est de configuration d^0 . Son mécanisme est alors le suivant (métathèse de liaison σ) :



4. Couplage oxydant et découplage réducteur

Le couplage oxydant consiste à coupler entre deux ligands oléfines par une liaison covalente. Cette réaction s'accompagne par l'augmentation de degrés d'oxydation du métal par deux unités, et la diminution de NEV et NENL par deux unités, la coordinance restant inchangée. La réaction inverse (découplage réducteur) est rarement rencontrée.

➤ Avec les alcènes



➤ Avec les alcynes



5. Insertion-migration et Elimination

5. 1.Insertion-migration

L'insertion d'une molécule insaturée (potentiellement ligand L) dans une liaison M-R (R = ligand X : H, alkyle, hydroxyle, alcoxyle, amino...), est un processus très répandu. La réaction d'insertion conduit à une nouvelle entité M-L-X par formation d'une liaison covalente entre L et X. Le nouveau ligand X' est un ligand radicalaire à 1 électron, comme X. Elle s'accompagne d'une diminution de deux unités du NEV et d'une unité de la coordinance C (libération d'un site de coordination), le NENL et le degré d'oxydation DO restant inchangé. La réaction inverse s'appelle l'extrusion ou β -élimination.

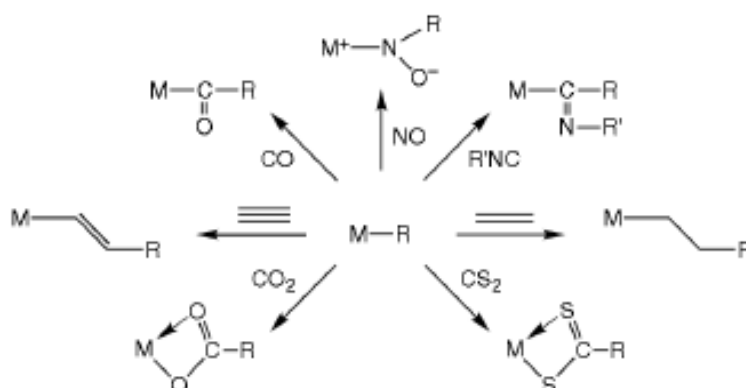
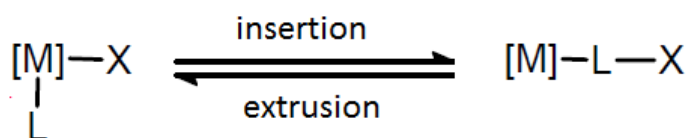
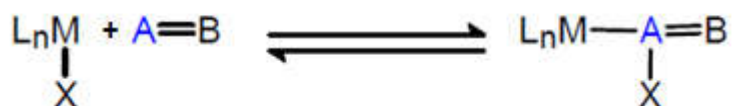


Schéma général résumant les réactions d'insertion (R= H , alkyle)

5. 1.1. Mécanisme insertion-1,1 et migration

Le monoxyde de carbone, ligand η^1 , conduit à une insertion-1,1, c.-à-d. pour laquelle, dans le produit d'insertion, le métal et le fragment X (X = alkyle) sont tous deux liés au premier atome du ligand CO, l'atome de carbone (métal-acyle).

Insertion 1-1 (avec le carbonyle)



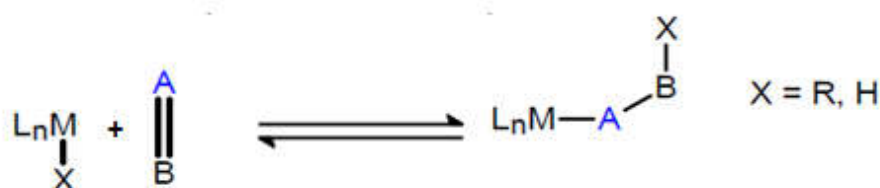
L'insertion de CO dans la liaison métal-alkyle est en fait une migration du ligand alkyle positionné en *cis* par rapport au CO, d'où le nom d'insertion migratoire. La réaction est d'autant plus rapide que le ligand extérieur est meilleur nucléophile, elle est aussi considérablement accélérée par les facteurs rendant le métal plus électrophile.

Généralement, l'insertion de CO dans les liaisons M-H, M-COR et M-CF₃ n'est pas favorable thermodynamiquement.

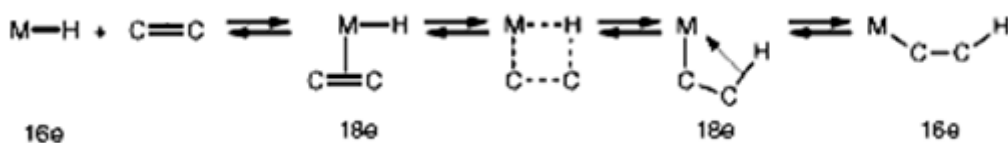
5. 1.2. Insertion migratoire 1,2 des alcènes et des alcynes dans les liaisons M-H et sa réaction inverse la β -élimination : processus *syn*

L'insertion de l'éthylène, ligand η^2 , est une insertion-1,2, c.-à-d. que, dans le produit d'insertion, le métal est lié à un premier atome de carbone (métal-alkyle) tandis que le fragment X est lié au deuxième atome de carbone de l'éthylène. L'insertion dans une liaison métal-H est thermodynamiquement favorable pour les oléfines.

Insertion 1-2 (avec une oléfine)



La réaction d'insertion (comme son inverse, la *syn*- β -élimination) fait intervenir un complexe intermédiaire métal-hydrure-oléfine et nécessite donc, dans un sens comme dans l'autre, que l'on dispose d'un site vacant, c.-à-d. que l'on parte d'un complexe ayant au plus 16 électrons de valence. L'état de transition fait ensuite intervenir une structure coplanaire carrée. Enfin, un dernier intermédiaire est le complexe à liaison C-H agostique, en équilibre avec le complexe métal-alkyle final.

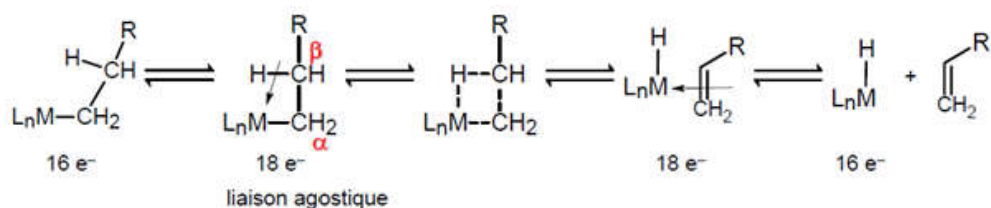


La continuité de l'interaction M-H-C au cours du mécanisme entraîne une stéréosélectivité *syn* avec rétention de configuration sur les deux carbones de la double ou triple liaison insérée. L'équilibre est déplacé vers la formation du complexe M-Alkyle pour les alcènes ou alcynes porteurs de substituants attracteurs, mais cela reste aussi sujet à l'encombrement stérique.

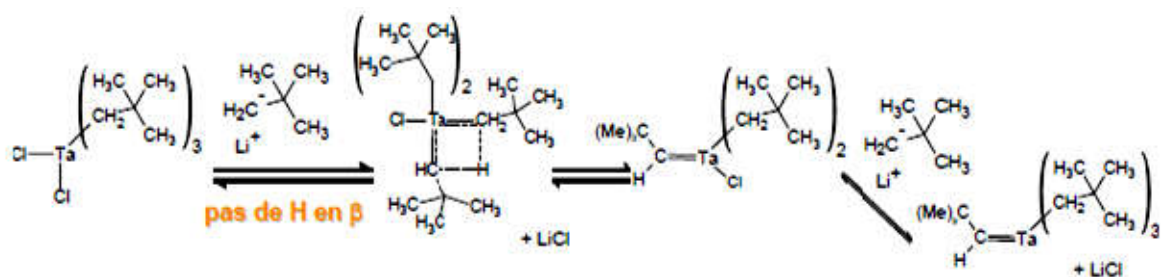
5. 2.Elimination

La **rétro-élimination** ou **élimination** est la réaction inverse de l'insertion migration. On distinguera différents types d'élimination en fonction de la position du ligand éliminé par rapport au métal.

5. 2.1.β-élimination (la plus courante)



5. 2.2.α-élimination



Chapitre III : Principales familles de Complexes Organométalliques


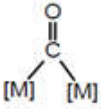
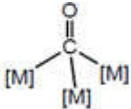
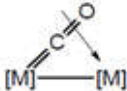
II. Les métaux carbonyle

La famille des métaux-carbonyles prend une grande importance en synthèse organique et en catalyse.

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

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

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

Mode de coordination		Spectroscopie IR
CO libre		2143 cm^{-1}
Terminal		1850- 2120 cm^{-1}
Pontant μ^2		1750-1850 cm^{-1}
Pontant μ^3		1620-1730 cm^{-1}
pontant (plus rare)		

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 π antiliante est largement localisée sur l'atome de carbone.

La liaison M-CO comporte deux composantes (**figure. 6**) :

- interaction σ par recouvrement entre la HOMO de CO et une orbitale du métal vacante et de symétrie appropriée (par exemple d_{z^2} , 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 π 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).

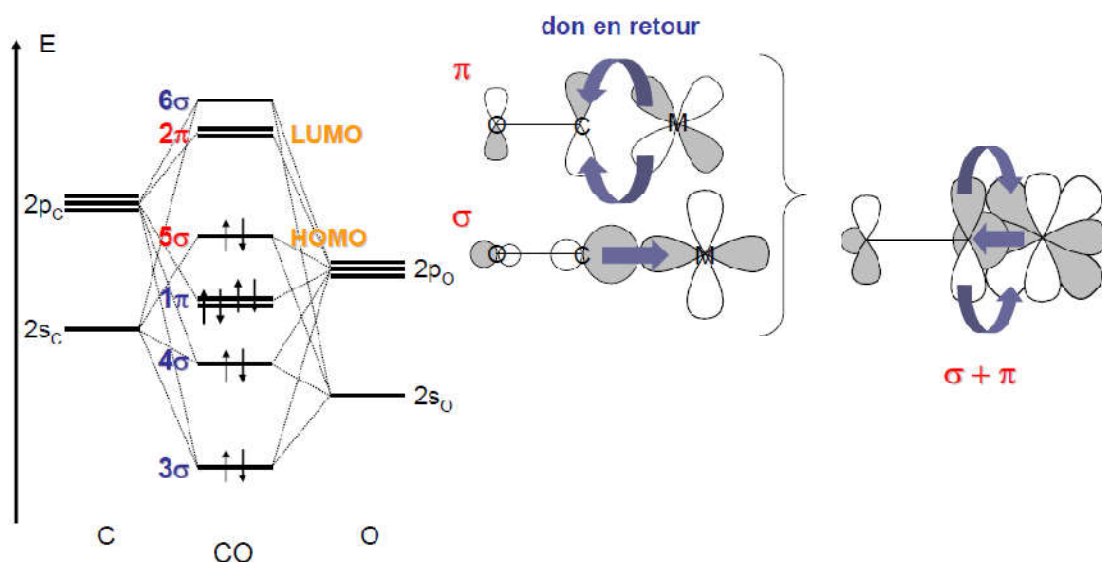


Figure.6. Mode de coordination terminale de CO

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

d^x	Complexe	$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$
d^{10}	$[\text{Ag}(\text{CO})]^+$	2204
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060
	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890
	$\text{Fe}[(\text{CO})_6]^{2-}$	179[0]
d^6	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^+$	2000
	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860

III. Phosphanes (PR_3)

Les phosphane divisent en phosphine ($\text{R} = \text{alkyle ou aryle}$) et phosphites ($\text{R} = \text{OR}'$). Les phosphines sont parmi les ligands les plus importants en chimie organométalliques, en particulier en catalyse.

Les phosphines sont de bons donneurs σ , par le doublet libre de l'atome de phosphore, et de médiocres accepteurs π .

2.1. Effets électroniques

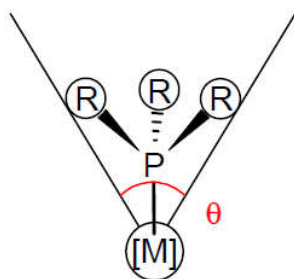
Les effets électroniques ont été quantifiés par Tolman à partir de la variation des fréquences $\nu(\text{CO})$ dans la série des complexes $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ (les fréquences d'absorptions des carbonyle constituent un excellent critère de comparaison en IR). Comme NH_3 , les phosphines tertiaires sont donneurs σ . Mais contrairement à NH_3 , ce sont des ligands accepteurs π . 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 σ^* associées aux liaisons P-X. Lorsque l'électronégativité de l'élément lié au phosphore augmente, l'énergie de l'orbitale σ^* de la liaison diminue et cette orbitale devient plus accessible.

Le caractère accepteur π augmente dans l'ordre :

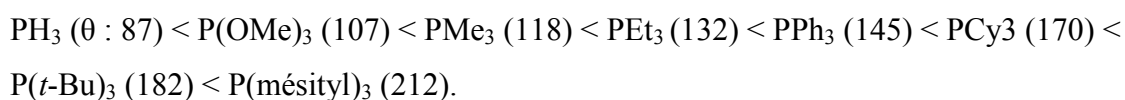


2.2. Effets stériques (cône de Tolman)

L'une des particularités des phosphines est leur facteur stérique ajustable : L'angle de cône de Tolman est une mesure des propriétés stériques, on peut ainsi moduler la géométrie et la stéréochimie du complexe, en choisissant judicieusement les substituants R . On définit θ l'encombrement stérique d'une phosphine en mesurant θ , l'angle de Tolman :



L'aptitude des phosphines à se dissocier d'un métal est directement liée à leur taille :



Cette modulation est d'une importance capitale en catalyse pour la libération de sites vacants sur le métal.

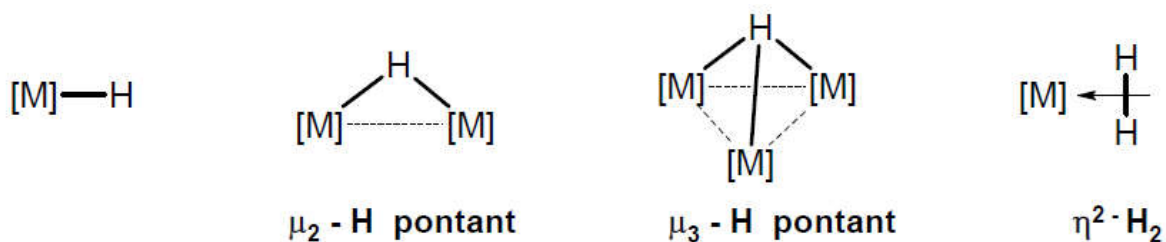
La RMN du ^{31}P est une technique de caractérisation qui permet d'étudier les complexes des ligands phosphorés.

3. Les complexes hydrures

Les hydrures des métaux de transition occupent une place essentielle dans la chimie des métaux en raison de l'originalité du ligand H (petite taille) et de la grande utilité des réactions d'insertion dans la liaison M-H en synthèse et dans la majorité des cycles catalytiques.

Le ligand H est la plus part du temps terminal, mais on peut trouver de nombreux complexes dans lesquels H pontage deux ou trois métaux.

3.1. Mode de coordination



En IR la bande d'élongation M – H est dans l'intervalle $1500 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ et d'intensité trop faible.

$\mu_2 - \text{H}$ pontant : $1600-800 \text{ cm}^{-1}$

Par ailleurs, on peut utiliser la RMN du proton pour caractériser ce type de complexes. En effet, selon le métal, l'hydrure sortira entre -5 et -25 ppm.

Certains hydrures se comportent comme des hydrogènes acides, comme l'indique la valeur des pKa de ces complexes suivants : $\text{HMn}(\text{CO})_5$: $\text{pK}_a = 5.1$ dans l'acétonitrile, $[\text{HV}(\text{CO})_6]$ acide fort (dans H_2O) , $[\text{HV}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$: $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}) = 6,8$.

3.2 Les complexes de dihydrogène $\text{M}(\text{H})_2$

La découverte par Kubas des complexes de $\text{M}(\text{H})_2$ a constitué une avancée très importante dans la connaissance de la chimie moléculaire des métaux de transition.

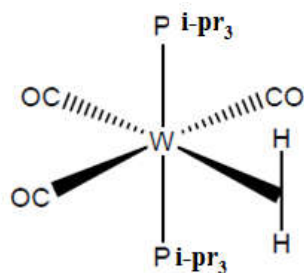
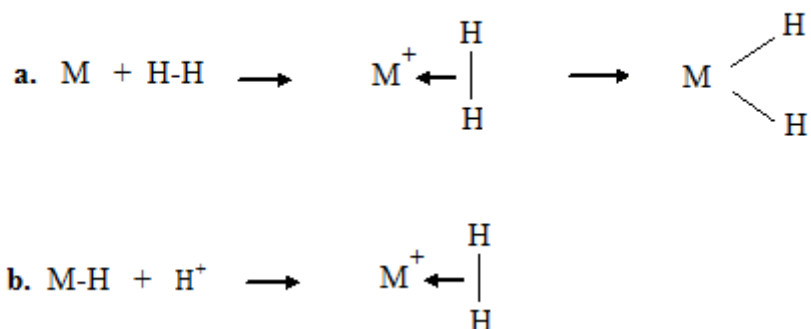


Figure.7. Premier Complexe de H₂ caractérisé comme tel par Kubas en 1984.

Les complexes de dihydrogène M(H)₂ de liaison σ , possèdent des propriétés originales et présentent un intérêt théorique en tant qu'intermédiaires **(a)** de l'addition oxydante et de la coupure hétérolytique de H₂ **(b)** :



l'orbital d_z^2 du métal qui est géométriquement bien placée pour recevoir cette liaison σ . Il existe un retour π latéral comme pour la liaison métal-oléfine. Le retour π vers les orbitales anti liantes σ^* de ligand et non d'une orbitale π^* , l'orbitale σ^* est beaucoup plus haute en énergie et par conséquent le retour π est plus faible que pour l'éthylène. **(figure.8)**

Le retour π important provoque la dissociation de ligand H₂ en dihydrure par addition oxydante.

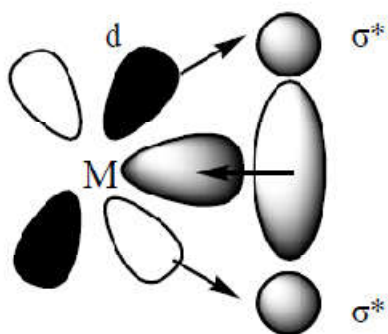


Figure.8. Le retour retour π latéral

4. Les liaisons métal-carbone

4.1 Métal- Alkyl

4.1.1. Stabilité des complexes Métal- Alkyl

Plusieurs synthèses des complexes de métal de transition-alkyle ont été échouées pendant la première moitié de XX^{ème} siècle. Ces échecs synthétiques sont de nature cinétiques et non thermodynamiques, provoqués par l'effet de β -élimination.

Pour éviter cet effet, le métal de transition doit soit ne pas avoir d'hydrogène en position β (ligands méthyle, benzyle, néopentyle triméthyl silyl- methyl,.....), soit avoir 18 électrons de valence, ou les deux critères à la fois.

La β -élimination peut aussi être inhibée, même si les deux critères ci-dessus sont remplis, quand les contraintes stériques empêchent le ligand d'amener le H en β de façon coplanaire avec le plan M-C-C.

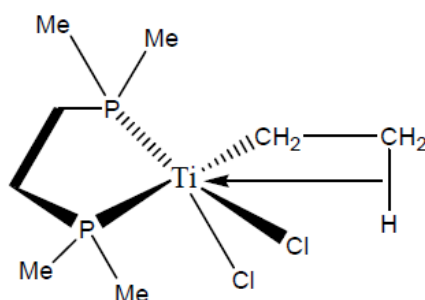
Il existe encore, pour les complexes métal- alkyl d^0 , quelques facteurs importants de stabilisations : **Liaisons M-H-C agostique.**

Liaisons M-H-C agostique : Découvert par Bookart et Green, la liaison agostique consiste formellement à utiliser le doublet d'une liaison C-H d'un ligand comme ligand supplémentaire à 2 électrons par le métal.

Cette liaison n'est donc possible que si le complexe a moins de 18 électrons, avant comptabilisation de la liaison agostique et si la liaison C-H appartient déjà à un ligand.

La liaison agostique joue un rôle important dans la stéréochimie de la polymérisation.

La liaison agostique est plus fragile pour les complexes d^0 que pour les complexes d^n ($n \neq 0$) car les premiers n'ont pas d'électrons disponibles pour le retour π dans l'orbitale σ^* de liaison CH.



4.2. Les métaux-carbènes

Les carbènes sont des ligands neutres ou cationiques, où le carbone divalent est porteur d'un doublet d'électrons. L'atome de carbone hybridé sp^2 est donc, de géométrie plane. Les deux électrons célibataires peuvent être soit dans un état singulet, soit dans un état triplet.

Etat singulet : Les deux électrons sont dans l'orbitale σ .

Etat triplet : Si les deux électrons sont placés dans chacune des orbitales σ et $p\pi$ et les spins sont parallèles, le carbène est triplet.

La multiplicité de spins du carbène est fondamentale et conditionne sa réactivité. En effet, un carbène singulet possède, à la fois, une orbitale vacante et une orbitale occupée. Ceci lui confère un caractère ambivalent d'acide et de base de Lewis.

Le carbène triplet, quant à lui, possède deux orbitales occupées, chacune par un seul électron. Il est, généralement, considéré comme un diradical.

Dans tous les cas, le carbène peut réagir avec un métal de transition. Deux types de liaison métal-carbène ont été mis en évidence.

➤ La liaison de type Fischer

Le carbène est dans un état singulet et les deux électrons se trouvent dans l'orbitale σ . La liaison de type Fischer est une interaction donneur-accepteur où le carbène enrichit fortement le métal en électrons par effet σ -donneur. Le métal à son tour peut être donneur vis-à-vis de l'orbitale $p\pi$ vacante du carbène (**figure.9**).

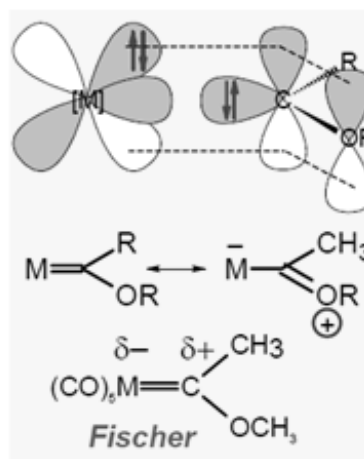


Figure.9. Carbène Electrophile ; Liaison carbène – métal de type Fischer

➤ **La liaison de type Schrock**

La liaison métal-carbène s'apparente, dans ce cas, à une liaison σ résultant de l'interaction du carbène triplet avec un métal triplet (**figure.10**).

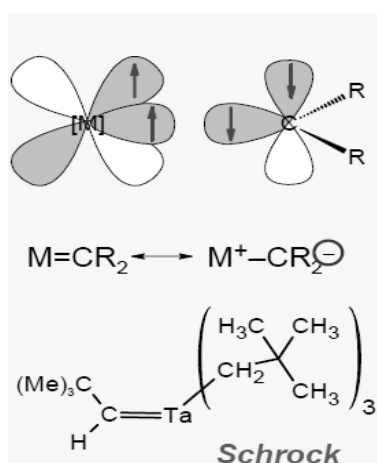


Figure.10 .Carbène nucléophile (Liaison carbène – métal de type Schrock).

Ce sont, principalement, les substituants du carbène qui, par leurs effets stériques et électroniques, définissent la nature de la liaison avec le métal.

L'état singulet est favorisé par des substituants σ -électroattracteurs. L'orbitale non liante σ du carbène est stabilisée par ces substituants car ils augmentent son caractère "s" et n'interagissent pas avec l'orbitale $p\pi$, ce qui accentue la différence d'énergie entre les deux

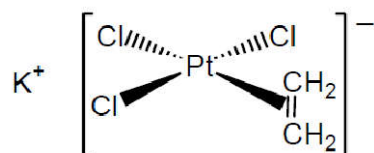
orbitales. En revanche, les substituants σ -électrodonneurs induisent l'effet inverse et favorisent donc, l'état triplet.

4.3. Complexes avec les oléfines

Les complexes d'alcènes ont été découverts pour la première fois par Zeise en 1827 (premier complexe organométallique de transition).



La manière dont l'éthylène se lie au platine est restée inconnue jusqu'à la détermination de la structure cristallographique du sel de Zeise par diffraction des rayons X en 1950.



4.3.1. Le mode de liaison dans les complexes d'alcènes (le modèle de Dewar-Chatt-Ducanson)

La liaison π de l'oléfine est donnée au métal, c'est le don σ (ligand L) tandis que les orbitales d pleines du métal redonnent une certaine densité électronique à l'oléfine par le retour π . Ceci nécessite que le métal ait des électrons d non liants. Par conséquent, les complexes d^0 tels que Sc(III), Ti(IV) ou V(V) ne peuvent donner des complexes stables avec les oléfines (figure.11).

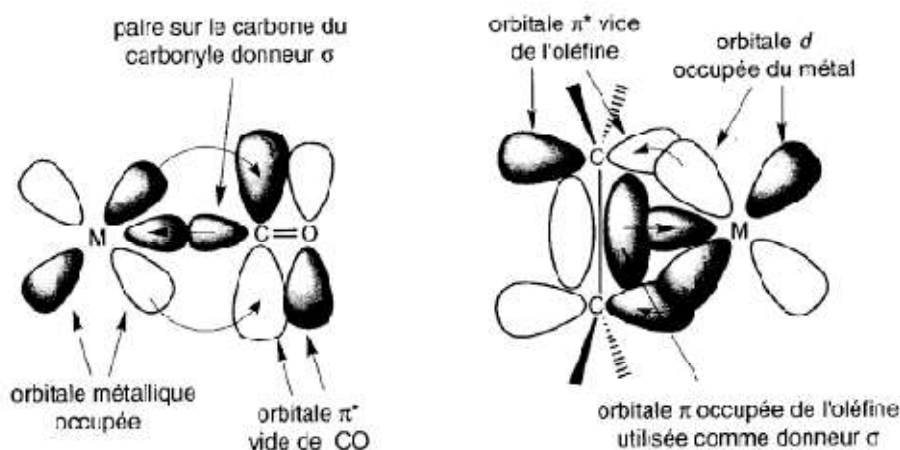
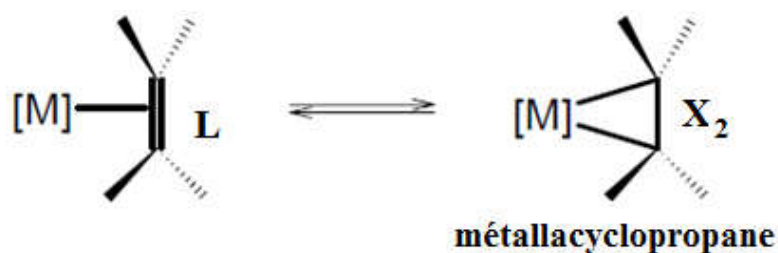


Figure.11 .Modèle de Dewar-Chatt-Ducanson

Quand le métal est dans très bas degré d'oxydation avec les ligands donneurs, le retour π est tellement important que l'on formalise le complexe comme un métallacyclopropane.

Les deux atomes de carbone sont en géométrie tétraédrique. Dans ces conditions l'oléfine a subi l'addition oxydante du métal.

Les substitutions électroattracteurs sur l'oléfine favorisent le retour π et la structure de métallacyclopropane.

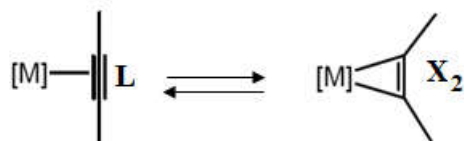


Dans la structure métal-oléfine, le don σ de l'oléfine vers le métal, faiblement compensé par le retour π crée une fraction de charge positive sur les carbones de l'oléfine, ce qui pour conséquence de les rendre sensibles aux attaques nucléophiles.

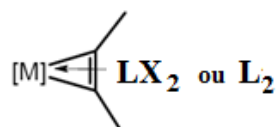
4.4. Complexes métal-alcyne

La liaison est similaire à celle d'un complexe métal-alcène, mais les alcynes :

- sont de plus fort π -accepteurs que les alcènes
- ont deux systèmes π orthogonaux; donc peuvent donner 2e- ou 4e-
- peuvent se cyclotrimériser en arènes :



Si le métal a un site vacant, on aura :



5. Les ligands métallocènes ou complexes "sandwich"

Les complexes métal sandwich occupent une place majeure en chimie organométallique, Le plus connu est le **ferrocène**, il est à l'origine du prix nobel de Wilkinson et Fischer(1973). Le ferrocène est un composé dit sandwich du fait de sa structure. En effet, le fer est situé entre les deux cyclopentadiényles plan et parallèle l'un à l'autre. De fait, plusieurs autres métallocènes sont maintenant connus et ce pour des éléments des blocs d et f (**figure.12**).



Figure.12.Quelques complexes métallocènes.

Le ferrocène possède deux conformations isoénergétiques éclipsée (symétrie D_{5h}) et décalée (symétrie D_{5d}). Les analyses par diffraction des rayons X et par diffraction électronique en phase gazeuse indique la conformation éclipsée, du même pour le ruthénocène et l'osmocène (Ru et Os sont de même colonne de Fe). La barrière de rotation autour de l'axe métal-cycles est extrêmement faible (2 à 5 Kcal/mol ; 8 à 21 kJ/mol). Cette rotation est donc toujours libre et rapide en solution fluide. Dans le décaméthyl ferrocène, la conformation repérée à l'état solide est décalée. (**Figure 13**)

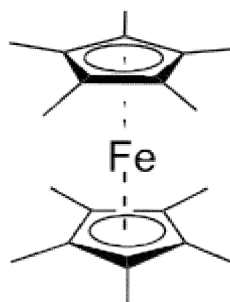


Figure. 13. Le décaméthyl ferrocène (symétrie décalée D_{5h}).

Le diagramme d'énergie d'orbitales moléculaires du ferrocène en conformation décalée (D_{5d}) est représenté sur la figure suivante :

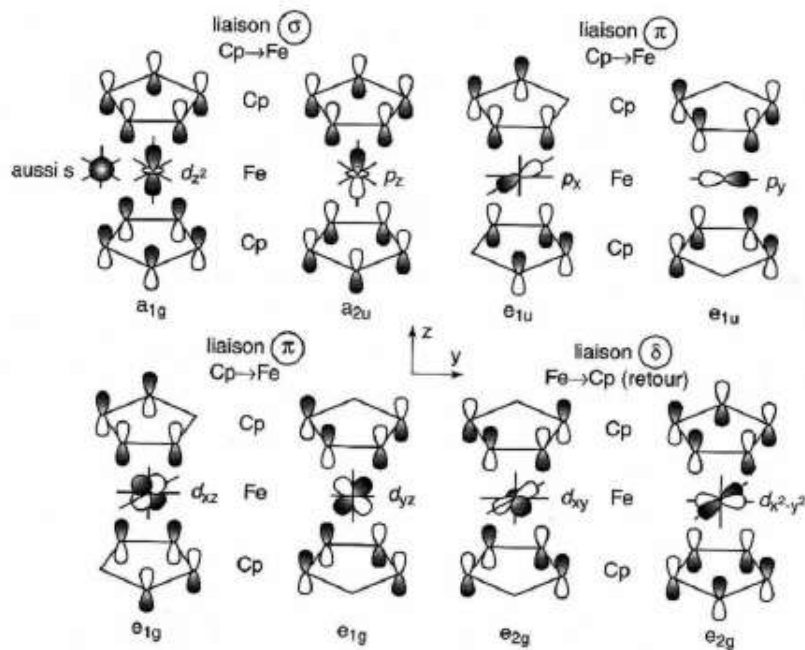
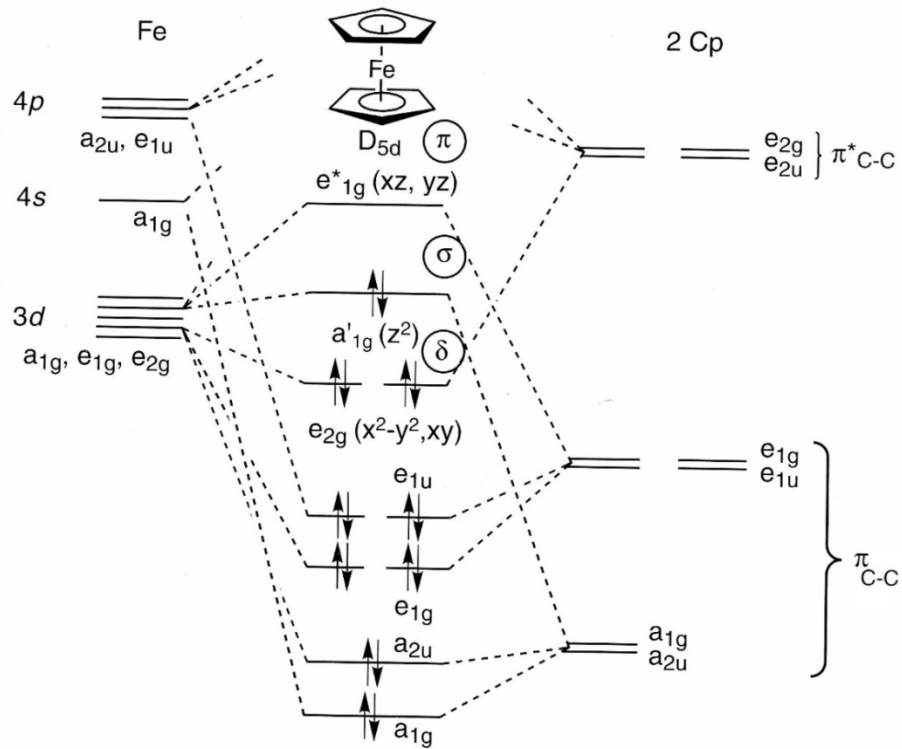


Figure.14. Diagramme d'énergie d'orbitales moléculaires du ferrocène.

Chapitre IV. Applications à la catalyse

1. Principe de la catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique **qui augmente la vitesse** d'une réaction chimique spontanée. Le catalyseur est utilisé en **très petite quantité**, peut être un solide, un liquide ou plus rarement un gaz. On distingue deux types de catalyse industrielle : la **catalyse hétérogène** et la **catalyse homogène**. Une troisième voie est actuellement en train de se développer dans les laboratoires : **La catalyse sur nanoparticules**.

2. La catalyse hétérogène

Dans la catalyse **hétérogène**, le catalyseur est solide et les réactifs et les produits sont liquides ou gazeux. Ce type de réaction est essentiellement régi par la surface spécifique du catalyseur. On cherche donc à avoir des matériaux poreux avec une surface de pores la plus grande possible ou des métaux finement divisés. Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, notamment pour la facilité de séparation des produits et du catalyseur. Les grands procédés sont le cracking, la déshydrogénation et déhydro-sulfurisation des coupes du pétrole ; les hydrogénations, oxydations, polymérisations d'alcènes.

Exemple à détailler : Les réactions d'hydrogénation.

Les réactions d'hydrogénation suivent un mécanisme classique au contact de la surface des particules.

Métal : Pt, Pd, Cu, Rh, Ru, Ni

Support : charbon

Le métal actif se présente sous la forme de très petites particules dispersées sur un support (charbon). La cavité des catalyseurs peut être ajustée en changeant l'environnement du métal c'est-à-dire sa sphère de coordination.

Mécanisme : cette réaction peut-être décrite en quatre étapes(**figure.15**)

1. Adsorption de H_2 sur le catalyseur métallique (l'activation du dihydrogène inerte)
2. Adsorption de l'alcène sur le catalyseur métallique (rapprochement des sites réactionnels).
3. Addition de H sur l'alcène (hydrogénation).

4. désorption de l'alcène hydrogéné.

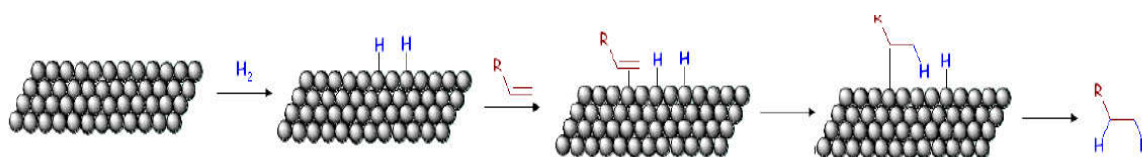


Figure.15: Mécanisme des réactions d'hydrogénation.

3. La catalyse homogène

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

Nous examinerons dans cette partie les principaux systèmes catalytiques, surtout homogène, ayant donné lieu à des applications dans l'industrie et au laboratoire ou suffisamment prometteurs.

L'entité catalytiquement active doit disposer d'un site de coordination vacant (NEV = 16 ou plus), les métaux nobles forment facilement des complexes à 16 électrons, sont privilégiés pour donner des complexes très actifs en catalyse.

Les cycles catalytiques sont représentés de la façon suivante :

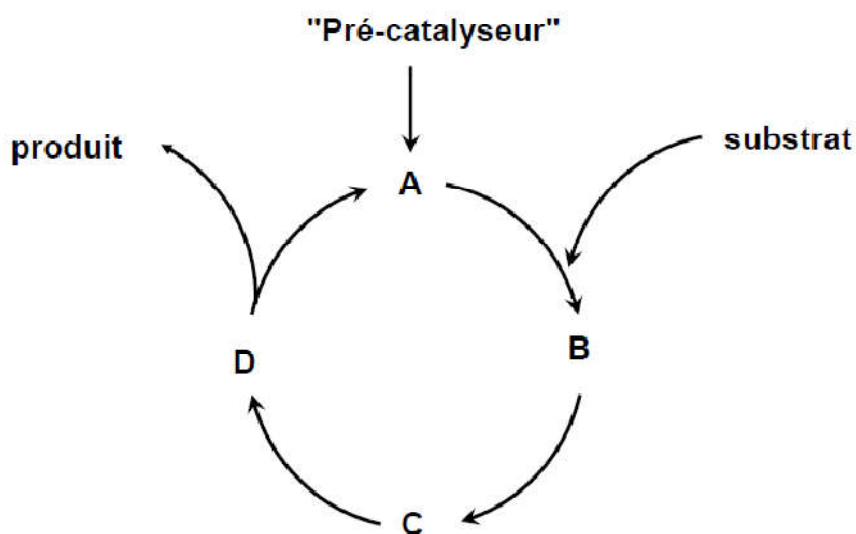


Figure.16. Représentation d'un cycle catalytique

Dans Les cycles catalytiques, les différentes entités intervenant successivement ont presque toujours des NEV entre 16 et 18.

4 .Exemples d'applications en catalyse homogène

4.1. Hydrogénation des alcènes

Mécanisme classique avec addition oxydante sur un centre métallique

Ce mécanisme est le plus courant et le mieux connu, il utilise souvent le catalyseur de Wilkinson -Osborn $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Ce mécanisme comprend trois étapes réversibles (**Figure.17**) : l'addition oxydante de H_2 , la substitution par l'oléfine de PPh_3 et l'insertion de l'oléfine dans la liaison M-H.

Ladernière étape, l'élimination réductrice des ligands alkyle et hydrure pour donner l'alcane est totalement irréversible.

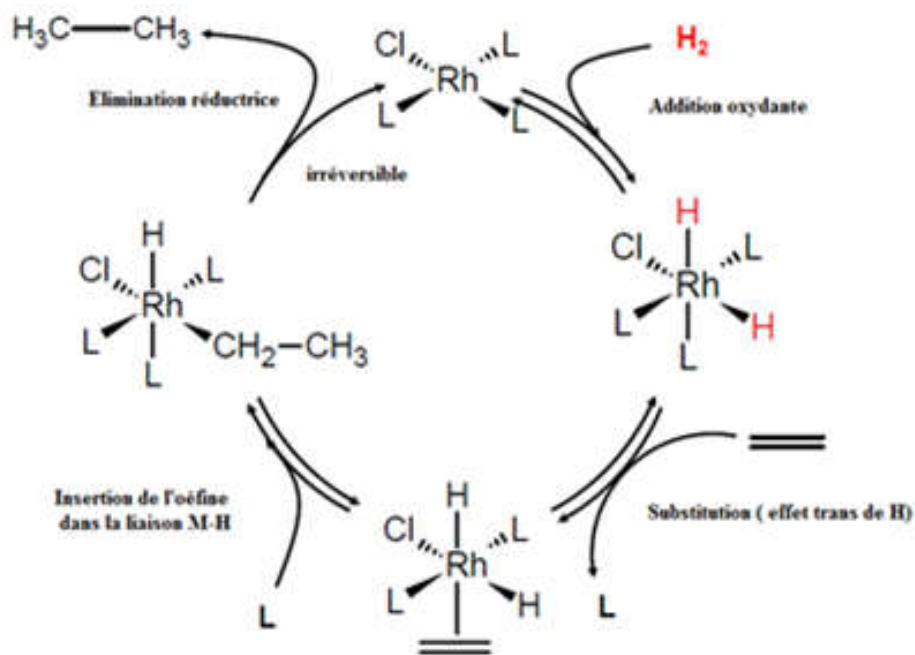
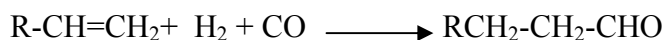


Figure.17. Mécanisme classique avec addition oxydante sur un centre métallique

4.2. Hydroformylation des oléfines : le procédé oxo

La catalyse d'hydroformylation des alcènes, découvert par Roelen en 1938, constitue, avec plus de 4 millions par an, l'un des procédés industriels les plus importants (surtout la synthèse du n-butanal à partir du propène).



Il se forme aussi minoritairement l'isomère iso-butanal ($RCH(CHO)-CH_3$). Les aldéhydes sont des intermédiaires de choix pour la synthèse d'alcool (par hydrogénation), conduisant aux détergents et aux plastifiants.

Le catalyseur d'hydroformylation des oléfines est encore actuellement celui de Roelen [$Co_2(CO)_8$], (120°C à 170°C, 200 à 300 atm) ou bien surtout $[RhCl(CO)_2(PPh_3)_2]$ dans (PPh_3) fondu (100°C, 50 atm), un catalyseur découvert par Union Carbide en 1976. Le rôle de PPh_3 est de stabiliser l'entité catalytiquement active et d'encombrer la sphère de coordination du métal de façon à favoriser l'insertion du propène conduisant à l'isomère linéaire (Figure.18).

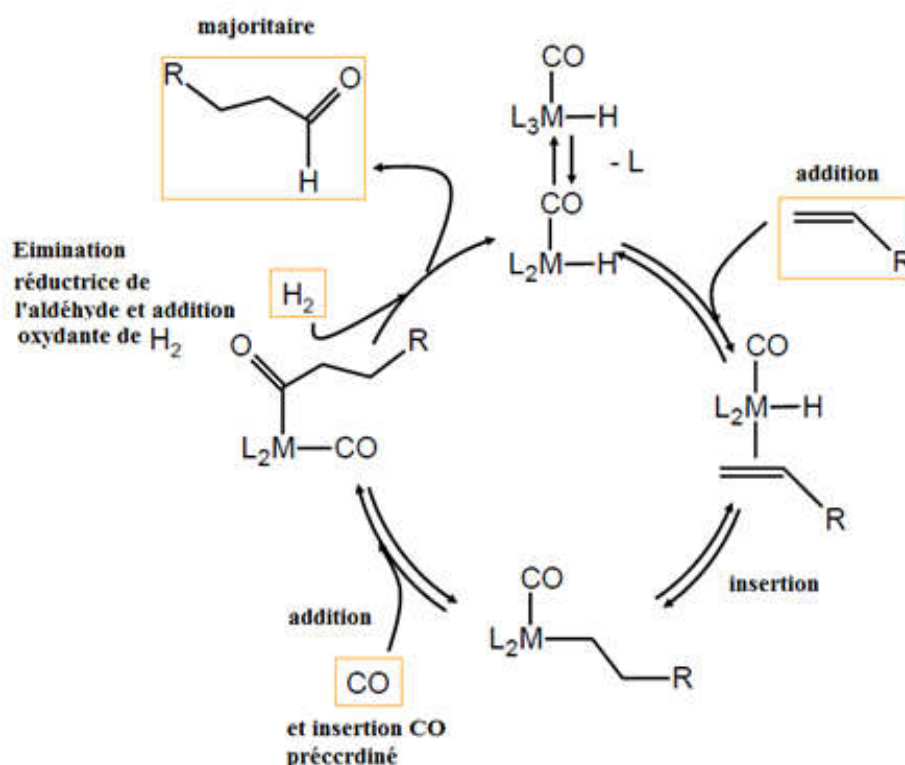


Figure.18. Mécanisme de l'hydroformylation du propène en butyraldéhyde ($R = CH_3$)
procède de Roelen B (Cobalt) et procédé de l'Union Carbide (rhodium).

4.3. Carbonylation du méthanol (procédé Monsanto - 1971)

La transformation du méthanol en acide acétique, avec plus d'un million de tonnes par an, constitue la voie la plus économique de synthèse de l'acide acétique.

Dans le procédé de Monsanto, le catalyseur $[\text{RhI}_3, n \text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, est accompagné du co-catalyseur HI.

HI est nécessaire à la transformation préalable du méthanol en iodure de méthyle. Ce dernier subit l'addition oxydante sur le Rh(I) conduisant à la formation de liaison Rh-CH₃ dans laquelle CO peut s'insérer. Enfin, l'élimination réductrice de l'iodure d'acétyle est suivie de son hydrolyse en acide acétique régénérant le co-catalyseur HI (Figure.19).

Le mécanisme est donc constitué d'un couplage entre une catalyse métallique et une catalyse acide.

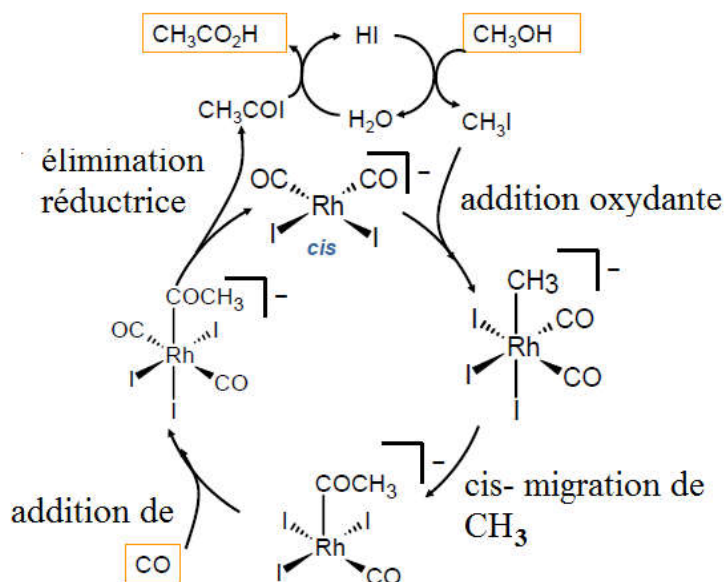
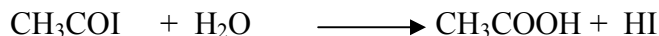
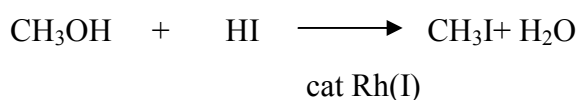
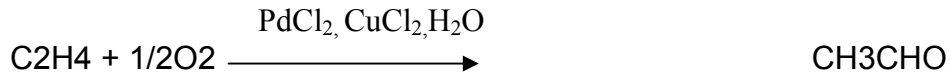


Figure.19. Mécanisme de la Carbonylation du méthanol (Procédé Mansoto).

Double catalyse RhI et HI.

4.4. Procédé Wacker

Le procédé Wacker (1953) conduit actuellement à la production de 4 millions de tonnes d'acétaldéhyde par an :



Le cycle s'établit comme suit :

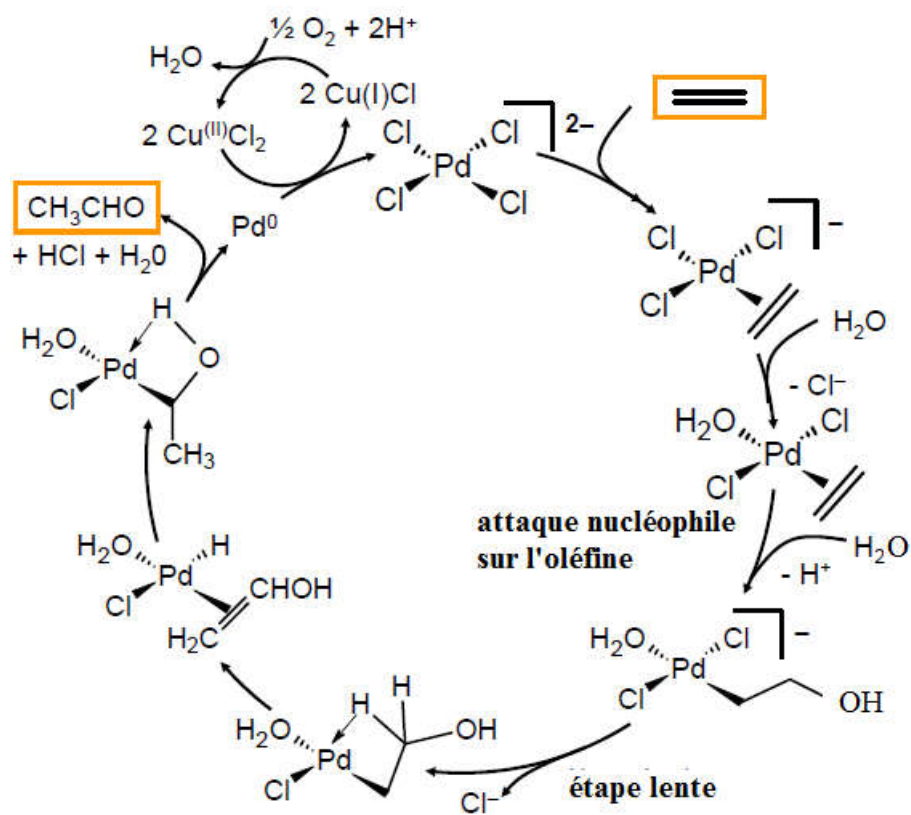


Figure.20. Mécanisme admis pour le procédé Wacker.

Chapitre. V : Exercices d'Application et Corrigés

V.1. Exercices

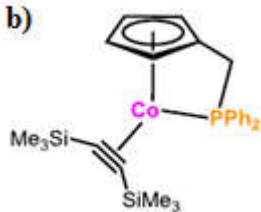
Exercice. I

Déterminer les NEV et D.O des complexes suivants :

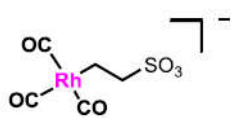
a) $\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3$, $\text{ReCl}_2\text{Cp}(\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})$, $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$,

$\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6$.

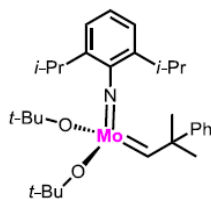
b)



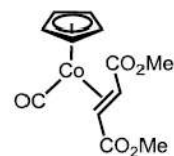
1



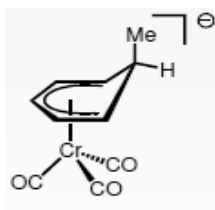
2



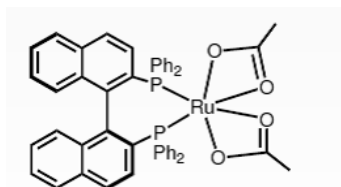
3



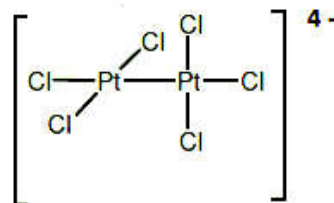
4



5



6



7

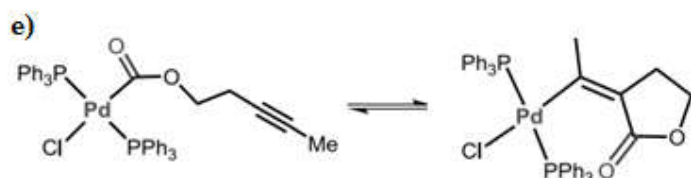
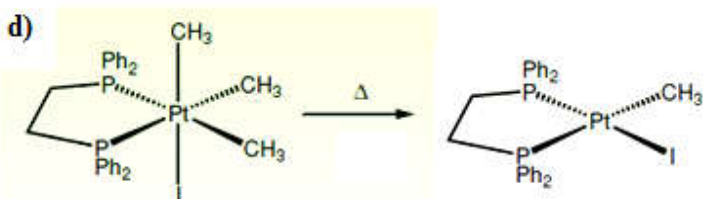
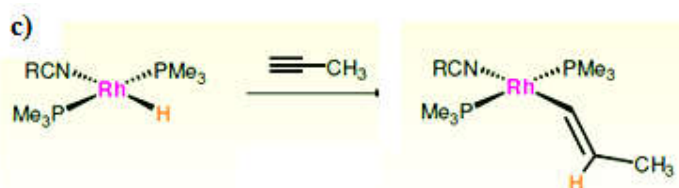
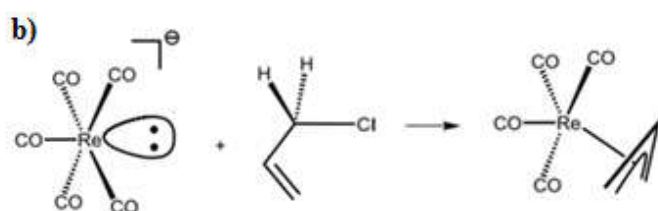
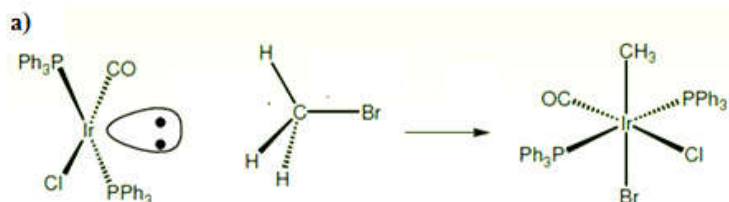
Exercice. II

Déterminer les NEV, NENL et C des métaux dans les complexes bi métalliques suivant:

$[\text{FeCp}(\text{CO})(\mu^2\text{-CO})]_2$, $[\text{W}(\text{CO})_4(\mu^2\text{-SCH}_2\text{Ph})]_2$, $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\}_2(\mu_2, \eta^5, \eta^5\text{-fulvalényle})]$.

Exercice. III

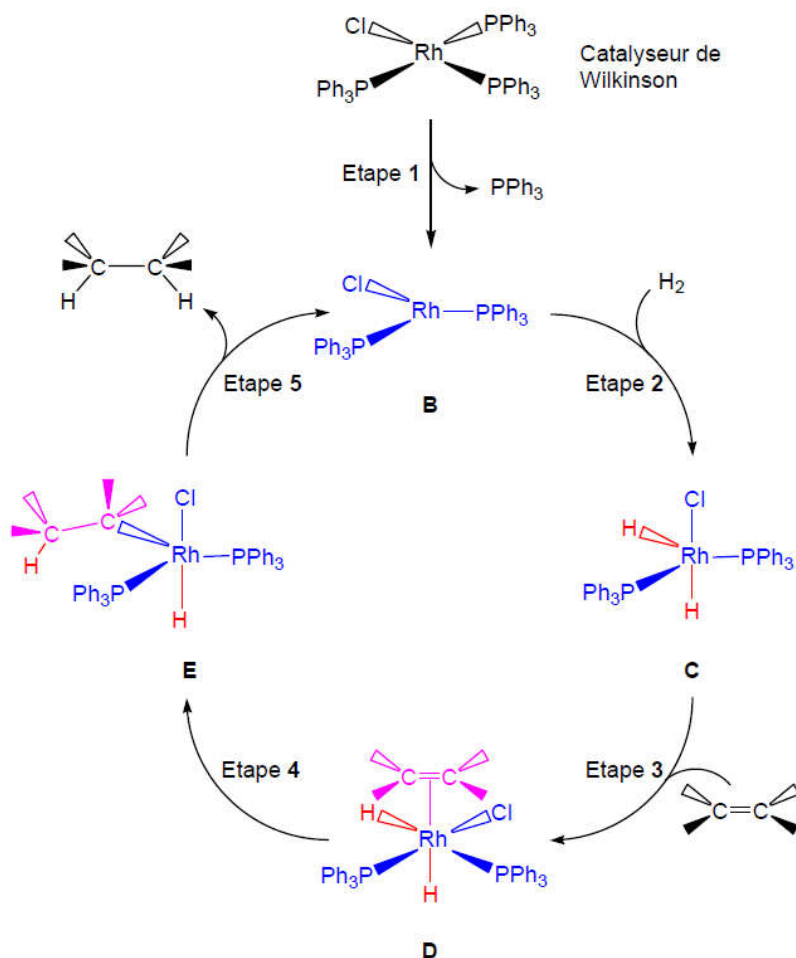
Indiquez et détaillez pour chacune des réactions suivantes les étapes élémentaires qui la composent.



Exercice. IV

En 1964, Wilkinson met au point un catalyseur au rhodium pour l'hydrogénation des alcènes.

Indiquez et expliquez la nature de chaque étape élémentaire.



Exercice. V

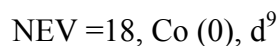
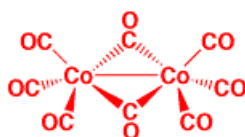
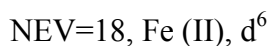
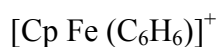
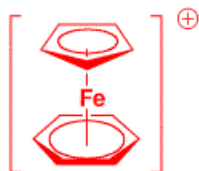
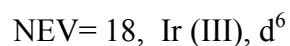
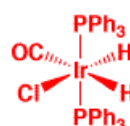
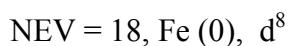
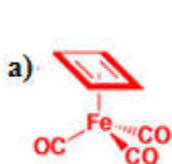
Proposez un cycle catalytique pour effectuer la réaction d'hydroboration suivante en utilisant comme catalyseur le complexe $\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\text{RCH}=\text{CH}_2)_2$.



Indiquez clairement sur votre schéma la structure des différents intermédiaires et la nature de chaque étape élémentaire.

V.2. Solution des exercices

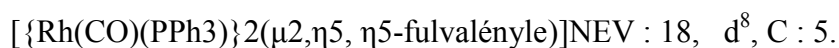
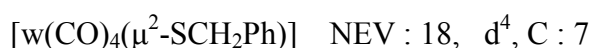
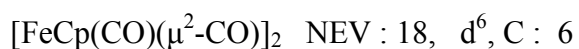
Exercice. I



b) 1 : NEV = 18, Co(I), **2** : NEV = 16 , Rh (0), **3**: NEV = 18, Mo(VI), **4**: NEV = 18, Co(I),

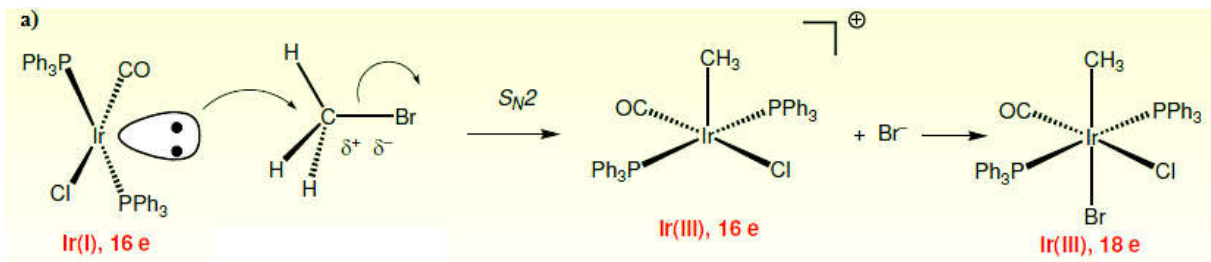
5 : NEV = 18, Co(I) , **6**: NEV = 18, Ru(II), **7**: NEV = 16,Pt(I).

Exercice. II

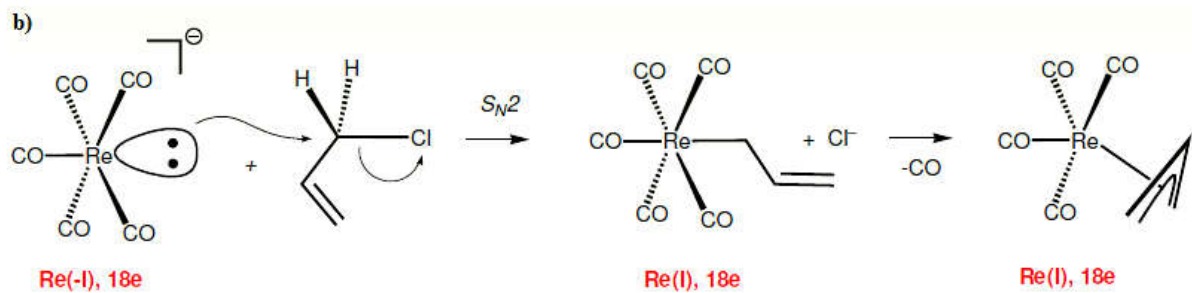


Exercice. III

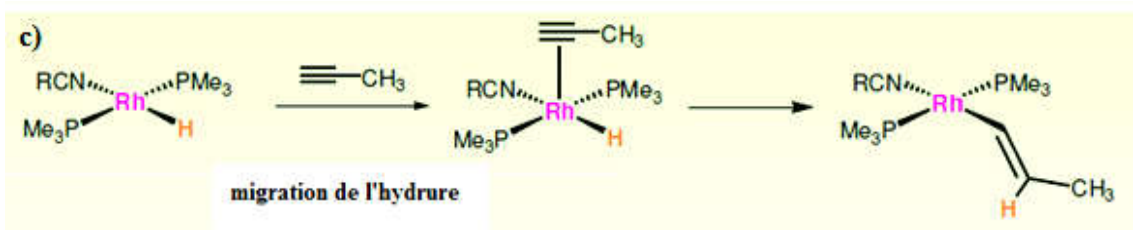
a) Addition oxydante



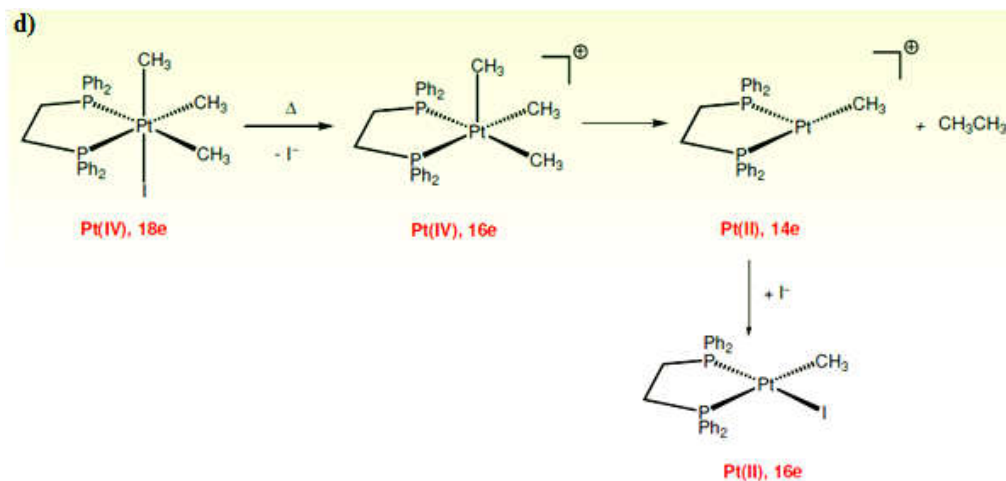
b) Dissociation et glissement d'hapticité η^1 vers η^3



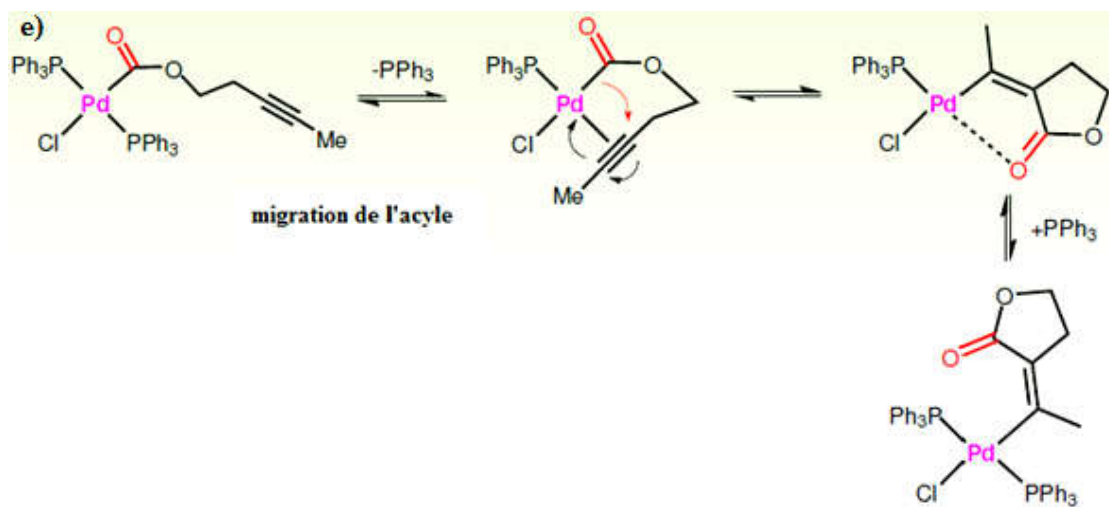
c) Insertion 1, 2



d) Elimination réductrice



e) Migration de l'acyle et Insertion 1,2 .



Exercice. IV

Etape 1 – Dissociation de ligand

Etape 2 – Addition oxydante de H_2

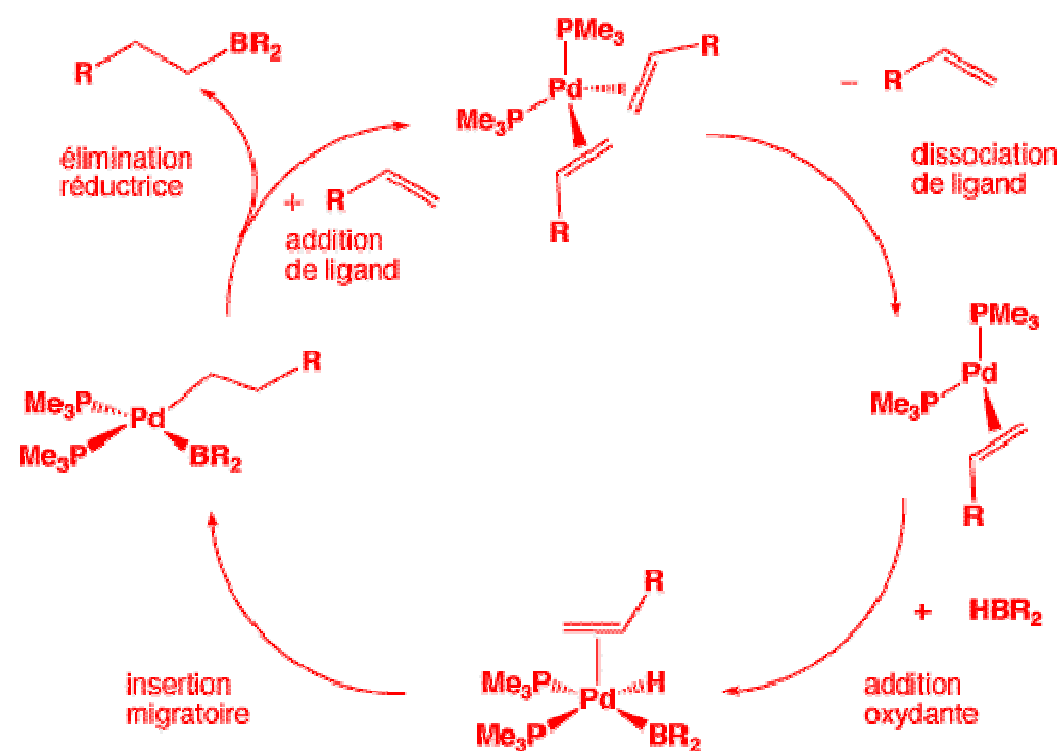
Etape 3 – Association de ligand

Etape 4 – Transfert d'hydrogène β

Etape 5 – Elimination réductrice.

La première étape du cycle est la dissociation d'un ligand phosphine provenant du catalyseur de Wilkinson donnant le composé **B** de géométrie triangulaire plane avec le rhodium au centre, composé qui est fortement réactif. L'addition oxydante de H_2 sur **B** conduit au produit **C**, lequel s'associe à un ligand comportant une double liaison $C=C$ pour donner **D**. Un des hydrogènes est ensuite transféré sur la double liaison $C=C$ pour donner un alkyle coordonné comme montré en **E**. Lors de l'étape finale, l'élimination réductrice de l'alcane mène à la régénération du catalyseur actif **B** qui peut participer à un autre cycle.

Exercice .V



Bibliographie

1. Didier Astruc, Chimie Organométallique, EDP SCIENCES, 2000, France.
2. Corinne Soulié-Ziakovic et Maxime Dossin, Chimie Organométallique et Catalyse Homogène,.
3. 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, Introduction à la Chimie Organométallique, Université Pierre & Marie Curie, France, Année Universitaire 2007-2008.