

Chapitre 1

Généralités sur les complexes organométalliques

1. Définition

On appelle composés organométalliques les substances qui comportent dans leur structure des liaisons carbone-métal. La nature de cette liaison dépend du métal et dans certains mesures de la nature du radical alkyle impliqué.

2. Les ligands

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Ce qui apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal. Les ligands paires notés L ou L_n .
- Ce qui apporte un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (ligand radicalaire), sont notés X ou L_nX .

Pour les carbènes, oxo (oxène) et nitrène, nous adoptons a priori la formulation de ligand X_2 , mais dans certains cas, les carbènes sont mieux représentés par la formulation de ligand L.

Tableau 2 : Différents types de ligands

Ligand	Type	Nombre d'électrons apportés au métal
H, CH ₃ , Ph	X	1
C ₂ H ₄ , CO, PPh ₃ , O ₂ , N ₂	L	2
π -allyle, π -ényle, DTC	LX	3
Dioléfine, diphosphine, diamine	L ₂	4
Cp, diényle	L ₂ X	5
Porphyrinato	L ₂ X ₂	6
Arène, trioléfine	L ₃	6
Cycloheptatriène	L ₃ X	7
Cyclooctatétraène	L ₄	8

Tableau 3 : Ligands ambivalents

Ligand	Type	Nombre d'électrons apportés au métal	Condition
F, Cl, Br, I, OR, NR ₂ , PR ₂ , NO, allyle	X LX	1 3	Suivant besoin du métal
Carbène ←CR ₂ =CR ₂	L X ₂	2 2	Carbène électrophile Carbène nucléophile
Oxo (O), nitrène (NR), phosphonidène (PR)	X ₂ LX ₂	2 4	Suivant besoin du métal
Carbyne ≡CH	LX X ₃	3 3	Carbyne électrophile Carbyne nucléophile
Nitrure ≡N	X ₃ LX ₃	3 5	Suivant besoin du métal
Alcyne RC≡CR	L L ₂	2 4	Suivant besoin du métal

3. Métaux de transition

Les métaux de transition sont des éléments à couche d incomplète et leur dernière couche p (de valence) est vide.

Pour donner lieu à l'existence de composé stable, ces éléments devront plus ou moins compléter ces sous couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands permettent d'atteindre ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare qui suit l'élément de transition sur la même ligne du tableau périodique.

4. Ecriture linéaire des complexes et la hapticité des ligands

On écrit d'abord le métal, puis les ligands généralement se sont entre parenthèses.

Le complexe est écrit entre crochet, surtout s'il a une charge, celle-ci indiquée après le crochet en exposant.

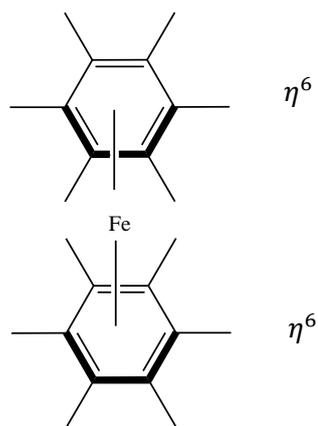
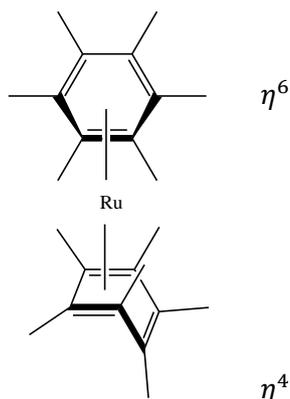
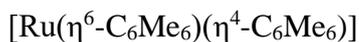
Dans le cas où l'on écrit aussi le contre ion, les charges ne sont pas écrites.

Exemple :



Certains ligands sont conjugués et peuvent se lier au métal avec tout ou partie de ces doubles liaisons. Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe on définit la hapticité, noté η^x , où x indique le nombre d'atome de ligand directement liés au métal.

Exemple :



Remarque

Ne pas confondre la hapticité d'un ligand avec le nombre d'électrons donnés au métal par ce ligand. Par exemple, le ligand CO est ligand monohapto avec deux électrons donnés au métal.

5. Les caractéristiques du métal de transition

Le nombre d'électrons de valence (NEV)

C'est le nombre des électrons présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands.

$$\text{NEV} = n_{\text{M}} + 2 n_{\text{L}} + n_{\text{X}} - q$$

n_{M} : le nombre initialement présents dans la couche de valence du métal.

n_{L} : nombre de ligand L.

n_{X} : nombre de ligand X.

q : la charge du complexe.

Exemple :



Cp est un ligand L₂X

CO est un ligand L

On peut mettre le complexe sous la forme FeL₄X⁻

$$\begin{aligned} \text{NEV} &= n_{\text{Fe}} + 2 n_{\text{L}} + n_{\text{X}} - q \\ &= 8 + 2 \times 4 + 1 - (-1) = 18 \end{aligned}$$

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.

$$\text{NENL} = n_M - n_X - q$$

Exemple :



$$\text{NENL} = n_{\text{Fe}} - n_X - q$$

$$= 8 - 1 - (-1) = 8 ; \text{ on peut dire que c'est complexe } d^8.$$

Les chimistes inorganiciens ont pour habitude d'appeler d^n (avec $n = \text{NENL}$) un métal ou ion ayant n électrons non liants dans un complexe.

Le NENL est important pour définir l'activité d'un complexe, par exemple dans un complexe dont le NENL est égale à zéro ne peut être oxydé et les réactions seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL est utilisé pour définir la géométrie d'un complexe. Les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la répartition de l'espace autour de métal.

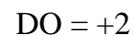
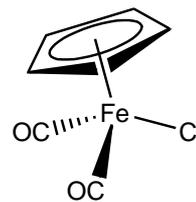
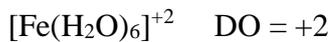
Le degré d'oxydation (DO)

Si le complexe contient seulement des ligands L ou L_n , le DO égal à la charge du complexe.

Si le complexe contient des ligands X, $\text{DO} = n_X + q$

Les métaux de transition ont tous nombreux degrés d'oxydation, ce qui fait la richesse de leur chimie.

Exemple :



La coordinance (C)

C'est le nombre de sites de coordination occupés par les ligands dans le métal.

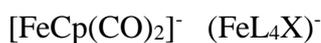
Un ligand L ou X occupe un site.

Un ligand L_2 ou LX occupe deux sites.

Un ligand L_3 ou L_2X occupe trois sites,

Pour un complexe sous la forme $ML_nX_p^q$, la coordinance est donnée par : $n_L + p_X$.

Exemple :



$$C = 4 + 1 = 5$$

Remarque importante

On ne peut pas appliquer la formule $C = n_L + p_X$ dans le cas d'un complexe porte plusieurs ligands de type X_2 ou X_3 . Dans ce cas il faut compter un site pour chaque ligand X_2 et deux sites pour chaque ligands X_3 .

Exemple :



3 sites occupés par CP

2 sites occupés par les ligands CO

1 site occupé par le carbène

6. Le modèle ionique

Avec la convention ionique, les ligands X sont comptés avec une charge négative, c'est-à-dire X^- . Ils apportent alors un doublet au métal, comme un ligand L. Le métal est compté chargé dans son degré d'oxydation. Les caractéristiques NEV, NENL, DO et C restent les mêmes quelles que soit la convention.

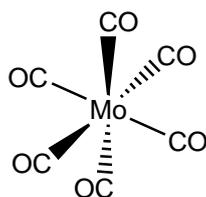
Par exemple, dans le complexe ferrocène $[\text{FeCp}_2]$, le fer est au degré d'oxydation +II ; il a donc 6 électrons de valence. Chaque ligand Cp^- apporte 6 électrons ; donc le NEV = $6 + (2 \times 6) = 18$; NENL = 6 ; DO = 2 ; C = 6.

7. Règle des 18 électrons

Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition.

La structure électronique à 18 électrons pour le NEV donne une grande stabilité aux complexes organométalliques.

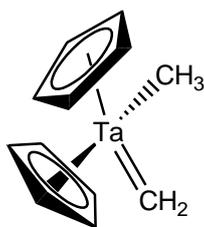
Exemple :



$$\begin{array}{r} \text{Mo} = 6 \\ \underline{6\text{L} = 12} \\ 18 \end{array}$$



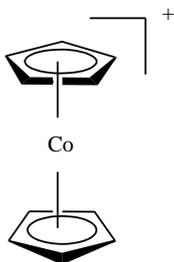
$$\begin{array}{r} \text{Ta} = 5 \\ 4\text{L} = 8 \\ \underline{5\text{X} = 5} \end{array}$$



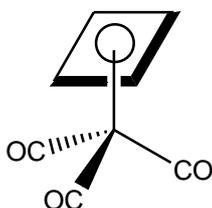
18



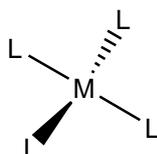
$$\begin{array}{r} \text{Co}=9 \\ 4\text{L}=8 \\ 2\text{X}=2 \\ \hline -(+1)=-1 \\ \hline 18 \end{array}$$



$$\begin{array}{r} \text{Fe}=8 \\ \hline 5\text{L}=10 \\ \hline 18 \end{array}$$

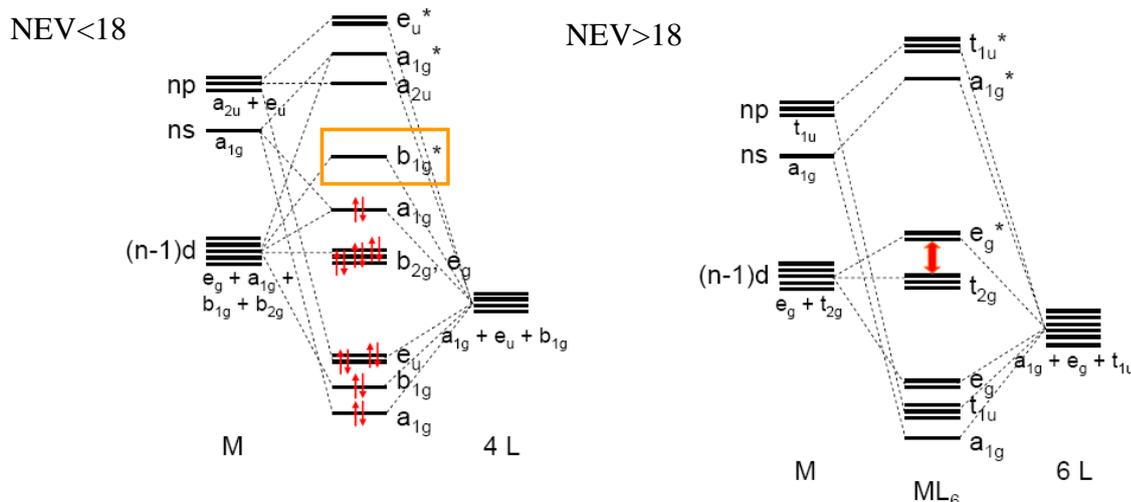


Le NEV s'écart parfois du nombre 18. Plus le métal de transition situé à droite dans le tableau périodique, plus il lui sera facilement compléter sa couche de valence à 18 électrons. Par contre, les métaux situés à gauche dans le tableau périodique peuvent avoir une tendance moyenne ou faible à compléter leur couche de valence à 18 électrons. Il peut même arriver, pour des raisons d'encombrement stérique des ligands. Cependant, les complexes ont un NEV inférieur à 18 électrons, le métal cherche par tous les moyens à s'enrichir électroniquement se liant par des liaisons non comptabilisées en convention. Les complexes des métaux nobles de 2^{ème} et 3^{ème} ligne des métaux de transition (Ru et Os, Rh et Ir, Pd et Pt) sont des excellents catalyseurs, ont une structure plan-carrée (D_{4h}) et avec NEV généralement de 16. Ceci est dû au fait que l'orbitale P_z ne peut être occupée dans la géométrie plan carrée. Elle est d'énergie très élevée. Les complexes deviennent alors stables par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. Dans la catalyse ces complexes réagissent transitoirement pour atteindre 18 électrons de valence.



Par contre les ligands inorganiques ayant des champs de ligands faibles conduisent avec le cuivre et le zinc, à des complexes octaédriques ML_6^{n+} ayant des NEV de 21 et 22 respectivement.

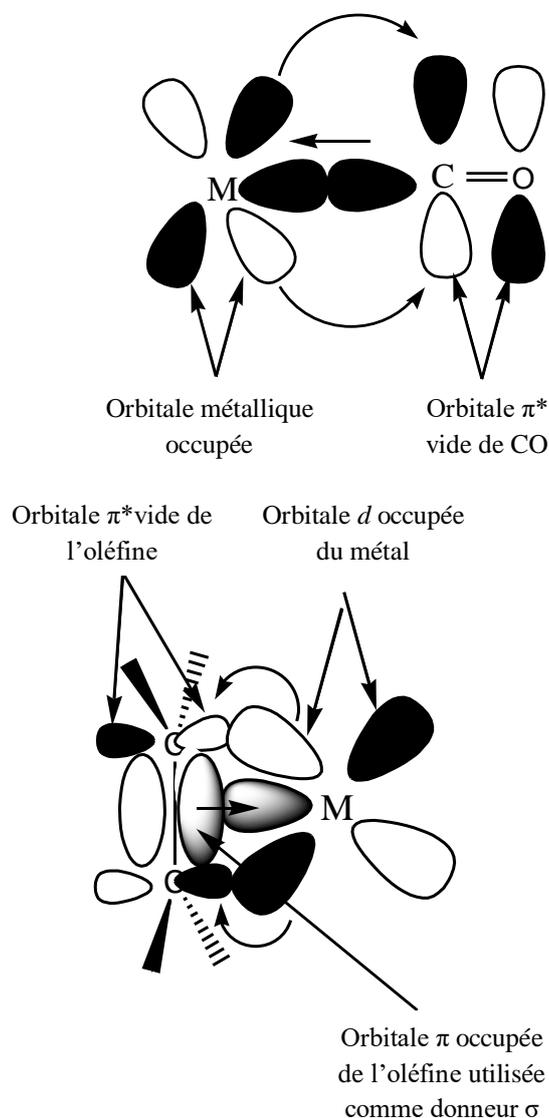
Dans ces complexes, les 5 orbitales d du métal sont éclatées, sous l'influence des ligands octaédrique, en trois orbitales t_{2g} liantes dégénérées (même énergie) et deux orbitales dégénérées e_g^* antiliantes. L'écart énergétique entre t_{2g} et e_g^* est très faible. Le remplissage partiel des orbitales e_g^* entraîne des NEV pouvant atteindre 22.



8. Liaisons entre le métal et ligands accepteurs et donneurs π

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 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 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, permettant de rendre en compte de ce mode de liaison avec retour π avec les ligands CO et C_2H_4 .



Les conséquences de cette liaison en retour sont observables expérimentalement. La diffraction des rayons X montre les liaisons C-O et C-C sont plus longues quand ces molécules sont coordonnées, ce qui signifie une diminution de l'ordre de liaison par rapport aux molécules CO et C₂H₄ libres.

Si le retour π devient important, l'allongement de la liaison C-C sera tel que cette liaison pourra atteindre la longueur d'une liaison simple.

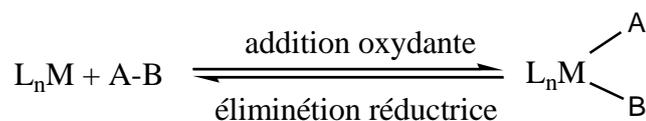
Le retour π n'est possible, bien entendu, que si le métal dispose d'électrons dans les orbitales d , c'est-à-dire si le NENL n'est pas nul. Pour les complexes d^0 , l'effet retour ne peut pas avoir lieu, ce qui déstabilise considérablement la liaison métal-carbonyle qui ne pourra être que fragile et, de fait, très rare.

9. Les principaux types de réaction des complexes organométalliques

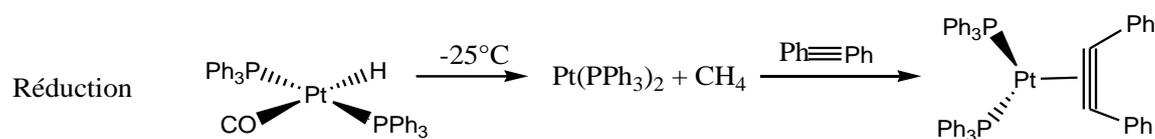
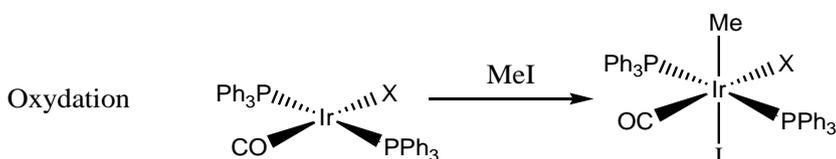
a/ Addition oxydante et élimination réductrice

L'addition oxydante d'un substrat A-B par un complexe ML_n consiste pour le métal à couper la liaison entre A et B pour former deux liaisons M-A et M-B, A et B devenant des ligands X pour le métal.

L'élimination réductrice consiste à produire une molécule A-B à partir de deux ligands X du métal.



Exemple :



Le complexe subissant l'addition oxydante doit vérifier les conditions suivantes :

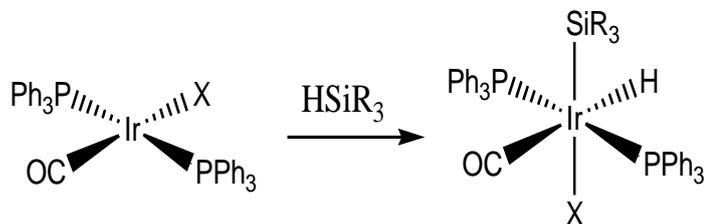
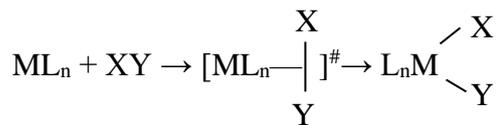
- Le complexe possède au plus de 16 électrons de valence de façon à ce que le complexe final n'ait pas plus de 18 électrons de valence sur le métal.
- Possède au moins deux électrons non liants qui seront consommés dans la formation des deux liaisons avec A et B.
- Possède un bas degré d'oxydation.
- Possède une coordinance au plus égale à quatre.

L'élimination réductrice est favorisée par les hauts degrés d'oxydation.

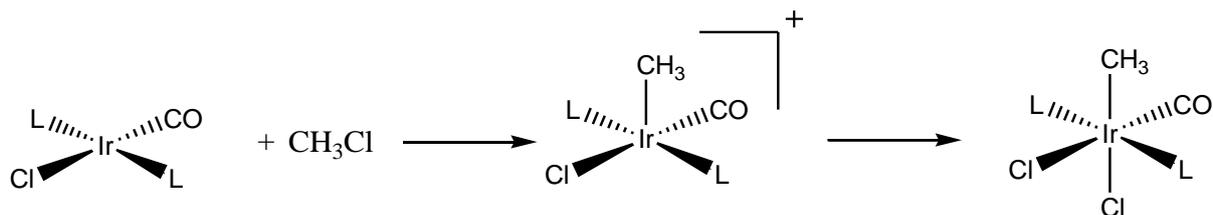
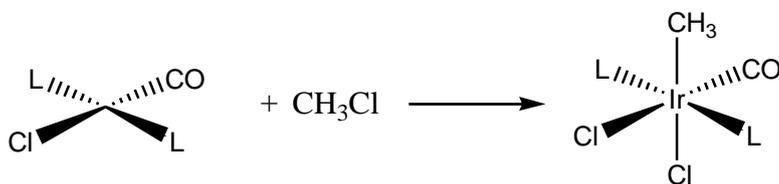
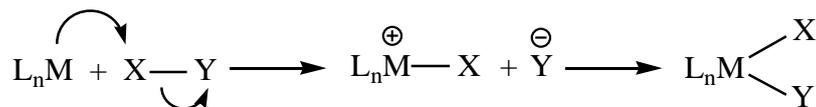
Mécanismes possibles pour l'addition oxydante

- **Concerté à trois centres :**

Cette réaction possible avec H_2 , HX , RX , RH , O_2 , $HSiMe_3$

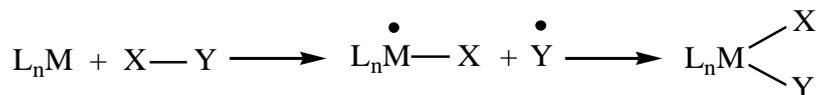


- **Mécanisme SN2**



- **Mécanisme radicalaire**

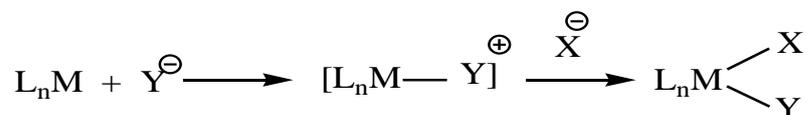
Ce mécanisme, rencontré avec les halogénures d'alkyle RX.

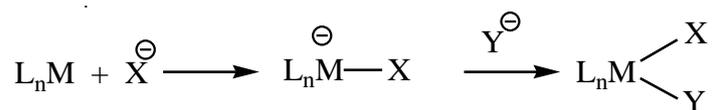


La réaction est favorisée par la basicité du métal et la stabilité de radical (R[•] tertiaire > R[•] secondaire > R[•] primaire).

- **Mécanisme ionique**

Cette réaction s'effectue dans un solvant polaire.

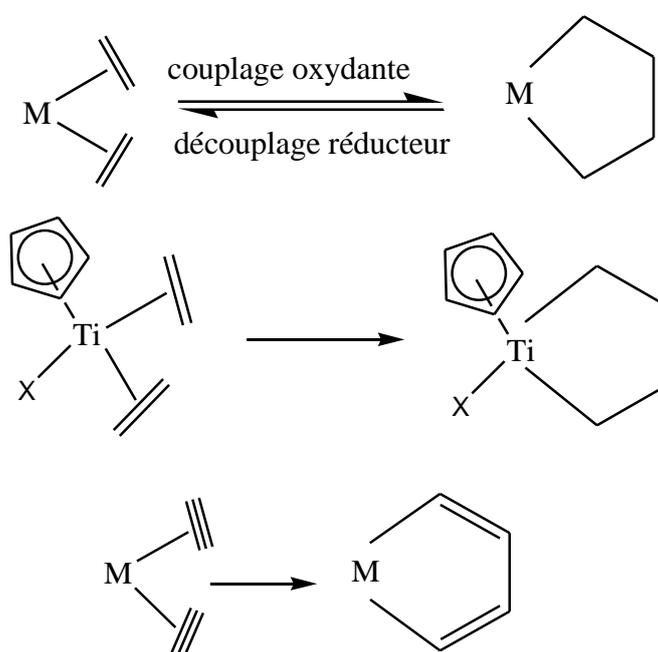




b/ Couplage oxydante et découplage réducteur

Le couplage oxydant consiste à coupler entre eux deux ligands oléfine 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.

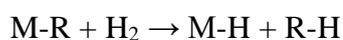
La réaction inverse (découplage réducteur) est rarement rencontrée.



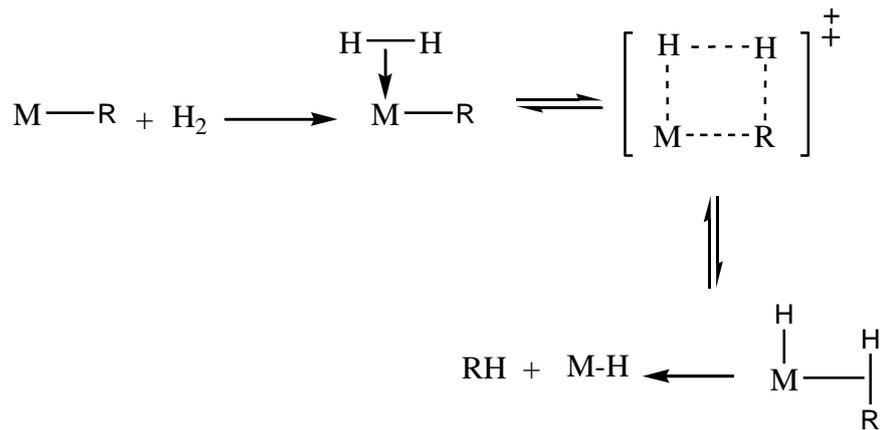
c/ La métathèse de liaison σ

- **Hydrogénolyse (activation de H-H et -C-H)**

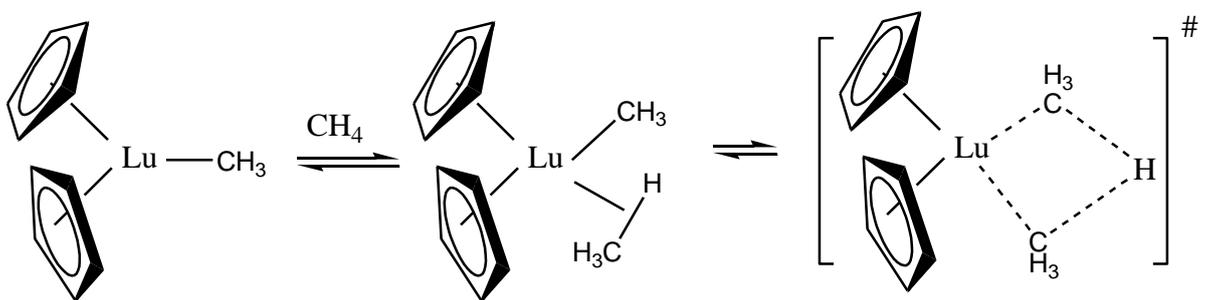
Cette réaction consiste à réagir H_2 (CH_3-H) avec les complexes métal-alkyle d^0 , cette réaction passe par une addition de H_2 (ou CH_3-H) suivi par une élimination d'un alcane.



Mécanisme :

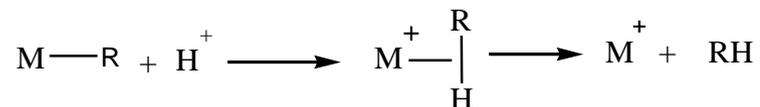


Exemple (Echange des groupements méthyles)



- Protonation et déprotonation**

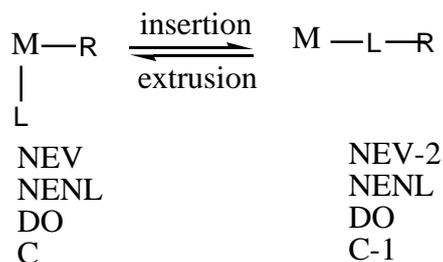
Dans cette réaction, le complexe d'alcane est subi d'une protonation de la liaison M-R.



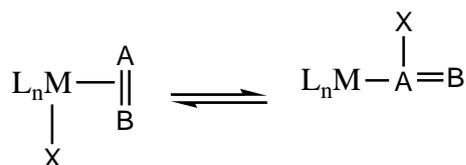
d/ Insertion ou Cis-migration et désinsertion ou extrusion

L'insertion d'une molécule insaturée (généralement ligand L) dans une liaison M-R (R est un ligand X : H, alkyle, hydroxy, amino,.....)

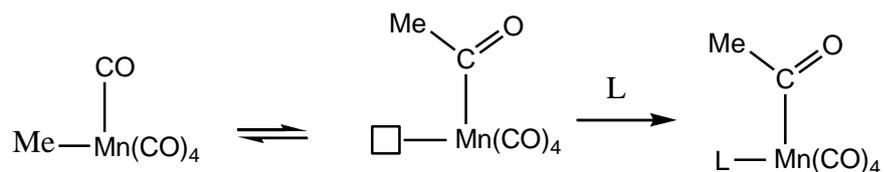
La réaction d'insertion conduit à une nouvelle entité M-L-R par formation d'une liaison covalente entre L et R



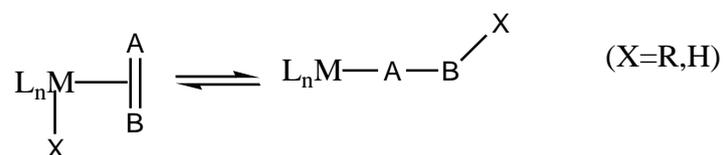
- **Insertion 1-1 avec CO**



Exemple



- **Insertion 1-2 avec une oléfine**



Contrairement à CO, un alcène s'insère très facilement dans une liaison Métal-hydrure pour donner un complexe Métal-Alkyle. Cette réaction est réversible.

Suivant les conditions, le complexe métal-alkyle peut donner la réaction inverse, l'extrusion (β -élimination) en alcène et métal-hydrure.