

Chapitre 2

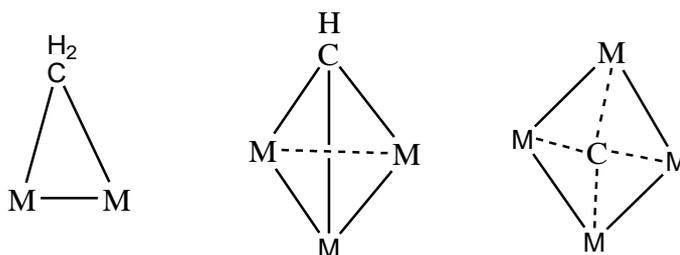
Les métaux-alkyles et les métaux-hydrures et les complexes π de mono, polyène

I. Les métaux-alkyles et les métaux-hydrures

1. Liaison métal-carbone sp^3

La liaison entre le carbone tétraédrique et les métaux de transition existe essentiellement sous la forme de complexe métal-alkyle tels que $[WMe_6]$ dans lesquels le ligand alkyle est terminal.

On trouve autres exemples de complexes de carbone tétraédrique dans lesquels deux, trois ou quatre substituants du carbone sont des métaux.



2. Stabilité des complexes métal-alkyle

Plusieurs synthèses des complexes de métal de transition-alkyle ont été échouées pendant la première moitié de 19^{ème} siècle.

Ces échecs de synthèse est de nature cinétiques provoqués per l'effet de β -élimination.

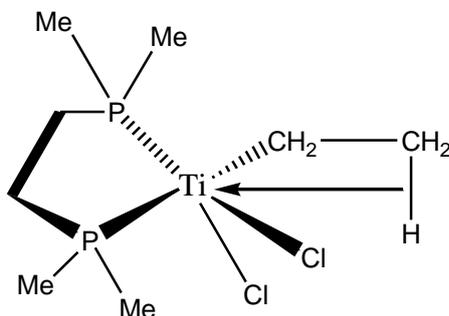
Pou éviter cet effet, le métal de transition soit ne pas avoir des ligands porteurs des hydrogènes en position β comme les ligands méthyle, benzyle, néopentyle,..... ; Soit avoir 18 électrons de valence, ou les deux critères à la fois.

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 la 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.

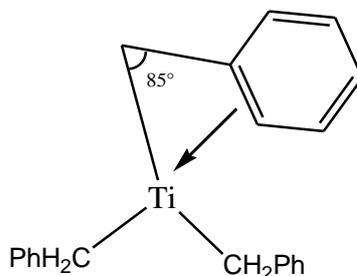


La liaison agostique est plus fragile pour les complexes $d^n(n=0)$ car les premiers n'ont pas d'électrons disponibles pour le retour π dans l'orbitale σ^* de liaison CH.

Liaisons benzyles

Dans le complexe $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, les ligands benzyles forment des angles Ti-C-C de 84° à 86° seulement au lieu attendus pour le carbone sp^3 . Les quatre ligands benzyles agissent de la même façon.

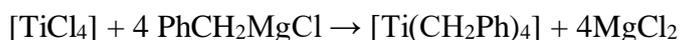
Le titane accepte la coordination de la double liaison phényle la plus proche afin d'augmenter le NEV.



3. Synthèse des complexes métal-alkyle

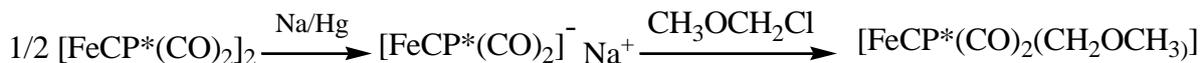
a. Par une réaction de transmétallation

On utilise une réaction entre les halogénures métalliques avec un complexe organométallique.



b. Par une addition oxydante

Cette réaction consiste à réagir une métallate ou complexe à 16 électrons avec un halogénure d'alkyle ou avec un alcane.



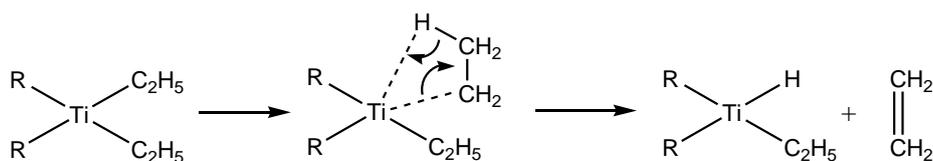
c. Insertion d'oléfine ou de carbène dans les métaux hydrures



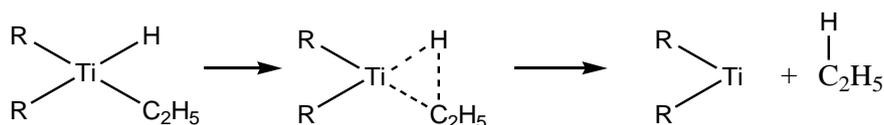
4. Réactions

Les complexes d'alkyle des métaux de transition sont très réactifs. Les plus importantes types de réactions données par ces complexes sont :

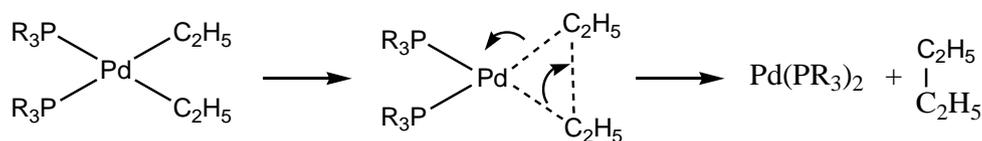
. β-Elimination



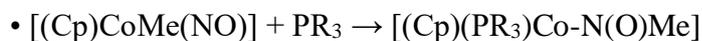
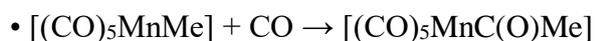
Le composé résultant de cette réaction est instable



. Elimination réductrice



. Insertion de CO, NO, SO2, d'un alcène ou d'un alcyne



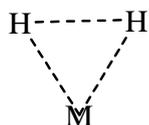
. Attaque électrophile en α ou en β

- $[(Cp)(NO)(PPh_3)Re-CH_2Ph] + Ph_3C+PF_6^- \rightarrow [(Cp)(NO)(PPh_3)Re=CHPh]^+ PF_6^- + Ph_3CH$
- $[(CO)_5Me-CH_2CH_3] + Ph_3C+BF_4^- \rightarrow [(CO)_5Mn(\eta^2-CH_2=CH_2)]^+ BF_4^- + Ph_3CH$

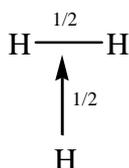
5. Hydrure et ligands dihydrogène

Les hydrures des métaux surtout les métaux de transition occupent place essentielle dans la chimie des métaux en raison de l'originalité du ligand H de 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 temps est terminal, mais on peut trouver de nombreux complexes dans lesquels H ponte deux métaux.

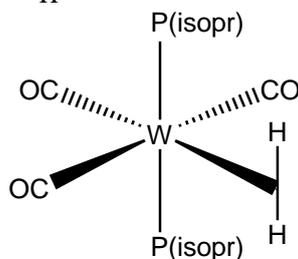


L'hydrure étant ligand X pour un métal et LX pour l'ensemble de deux métaux, ligand X pour le premier métal et la liaison M-H ligand L pour le deuxième métal.



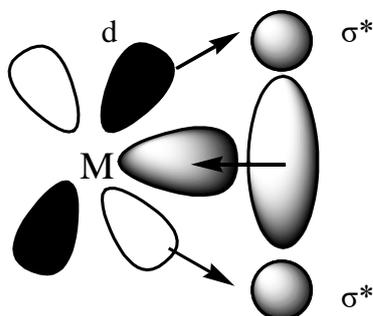
Le ligand H est comptabilisé LX/2 pour chaque métal.

Les complexes de dihydrogène $M-\begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array}$ est découverte par Kubas dans le complexe suivant :

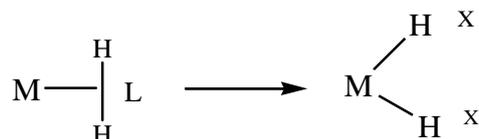


La liaison σ_{H-H} donnée au métal est comptabilisée comme un ligand L à deux électrons dans la décompte de NEV.

Il existe un retour π latéral comme pour la liaison métal-oléfine. Le retour π vers les orbitales antiliantes 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.

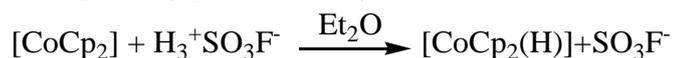
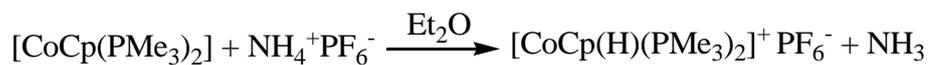


Le retour π important provoque la dissociation de ligand H_2 en dihydrure par addition oxydante.



Synthèse

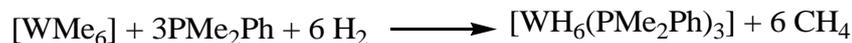
- **Protonation**



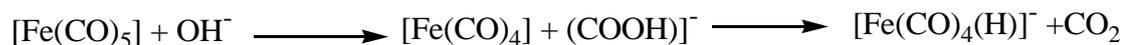
- **Hydruration**



- **Addition oxydante de H_2 sur un complexe à 16 électrons par métathèse de liaison σ**



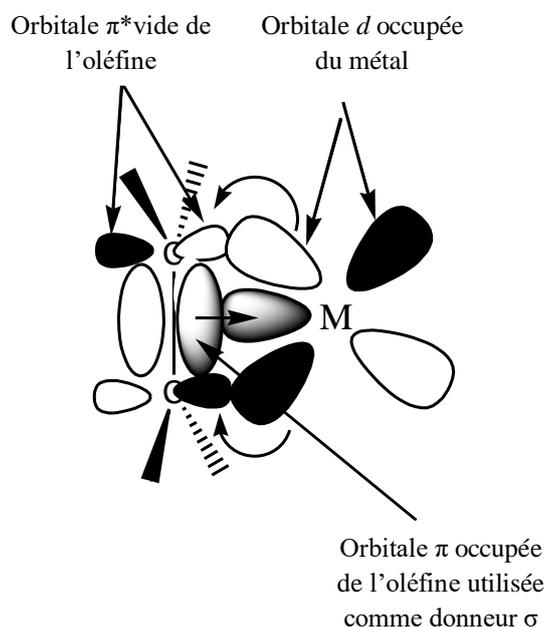
- **Décomposition d'un ligand**



II. Les complexes π de mono, polyène

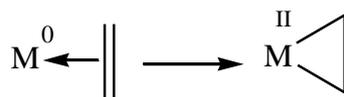
1. Liaison métal-oléfine

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.



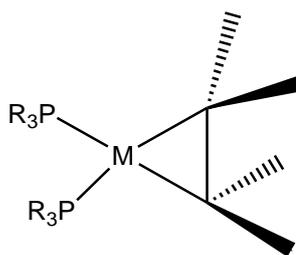
Quand le métal est dans très bas degré d'oxydation avec les ligands ancillaires donneurs, le retour π est tellement important que l'on formalise le complexe comme un métallacyclopropane.

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



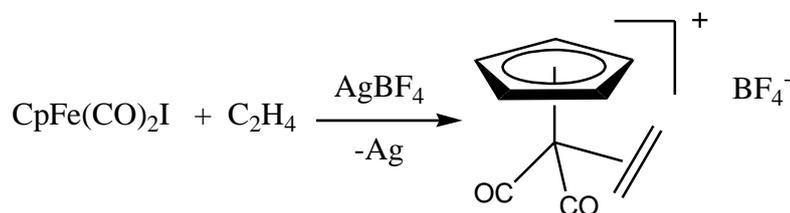
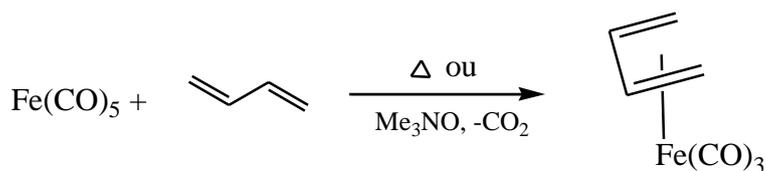
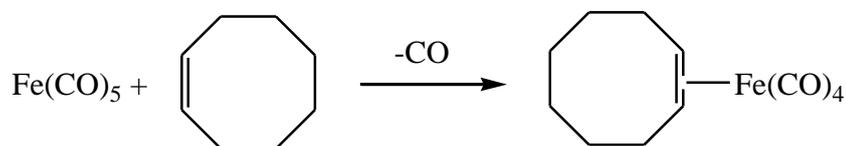
L'analyse par la diffraction des rayons X de sel de Zeiss $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]H_2O$, montre que la longueur de la liaison C-C est 1.37\AA un peu grande que dans C_2H_4 libre (1.33\AA). Par contre dans le complexe $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]$ elle est de 1.43\AA , ce qui indique que la structure proche d'un platinacyclopropane.

- Les substitutions électroattracteurs sur l'oléfine favorisent le retour π et la structure de métallacyclopropanique.
- 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.
- Dans les complexes d'oléfine (formulables comme métallacyclopropane) les quatre substituants de l'oléfine sortent du plan oléfinique.

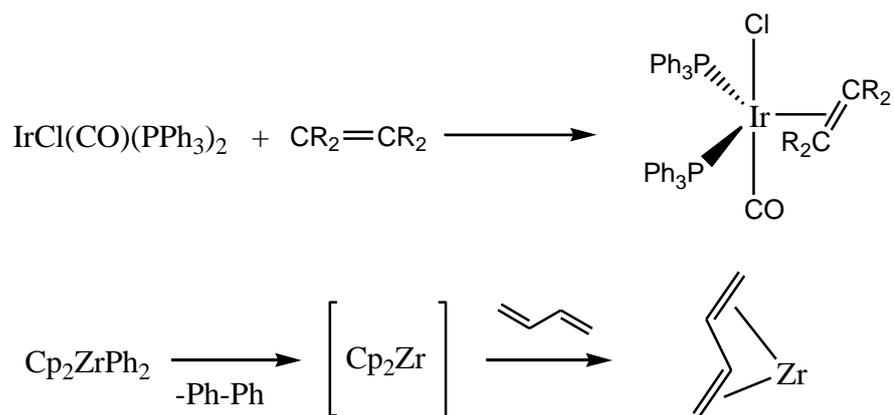


2. Synthèse

- *Par substitution d'un ligand*

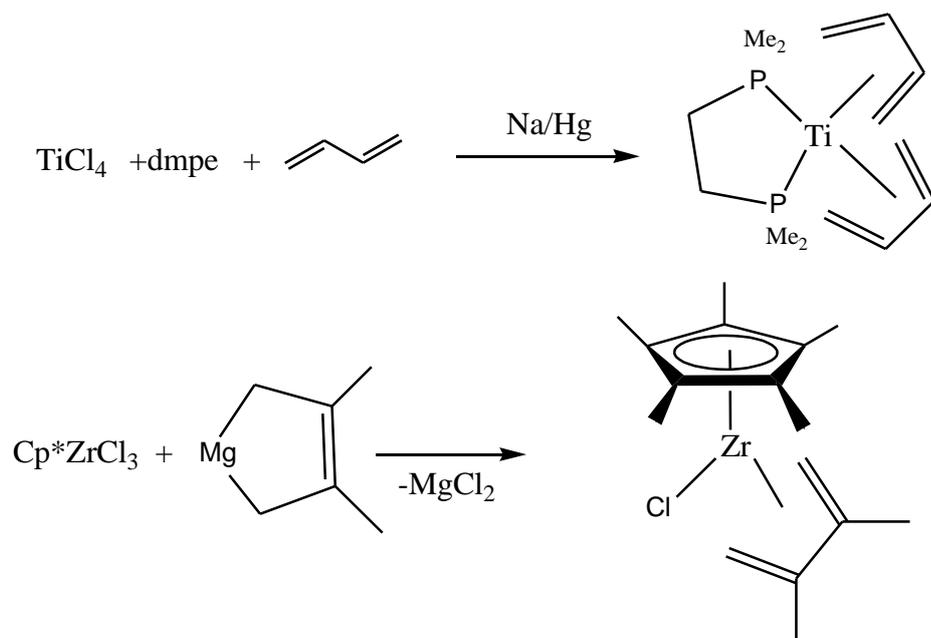


- *Par addition des oléfines*

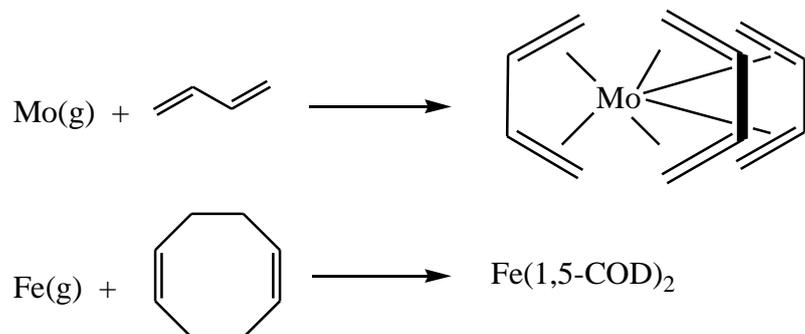


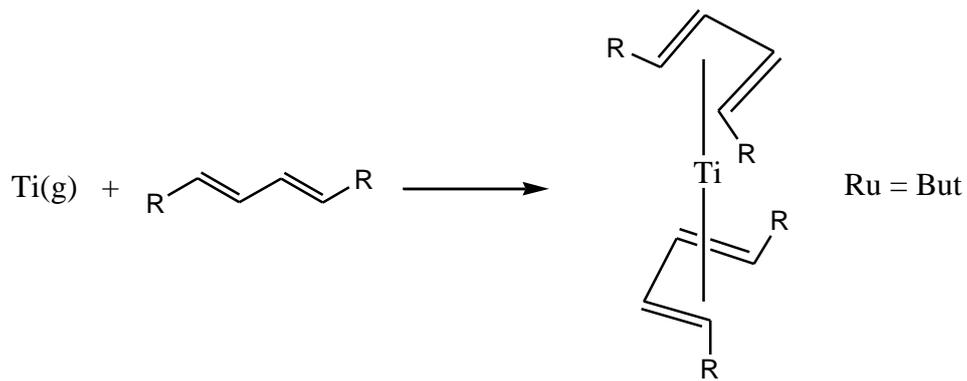
- *Par une réaction de réduction*

Cette méthode basée sur la réduction d'un complexe organométallique par métaux alcalins ou de magnésium en présence d'un alcène.



- *Par utilisation du métal*

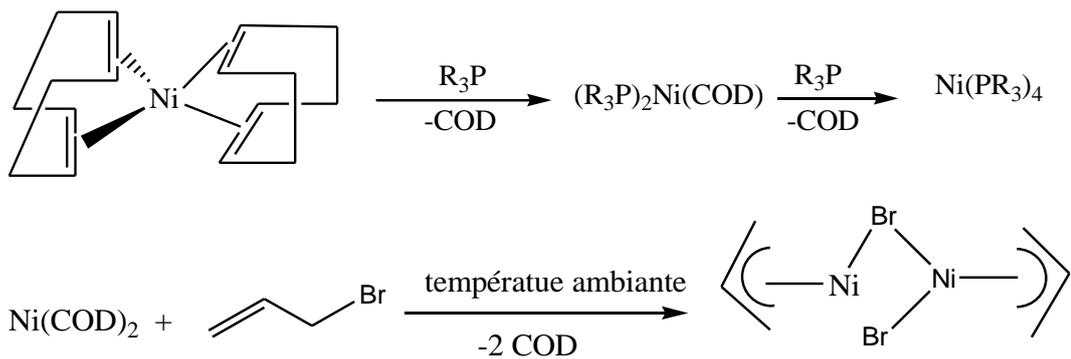




3. Réaction

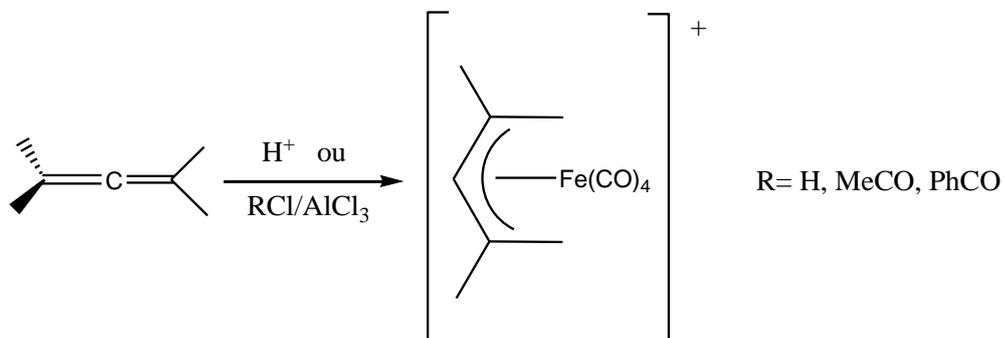
Les principales réactions des oléfines coordonnées sont : l'échange facile de l'oléfine avec un autre ligand, insertion dans les liaisons M-H ou M-alkyle, l'addition des nucléophiles et l'activation de C-H allylique.

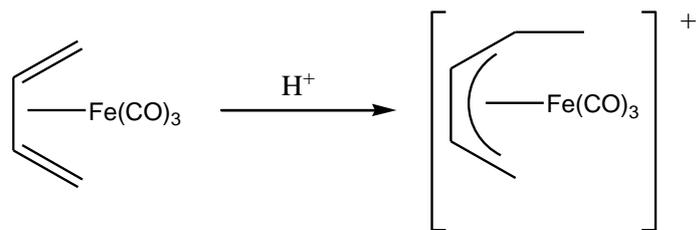
- *Substitution des ligands*



- *Réaction avec les électrophiles*

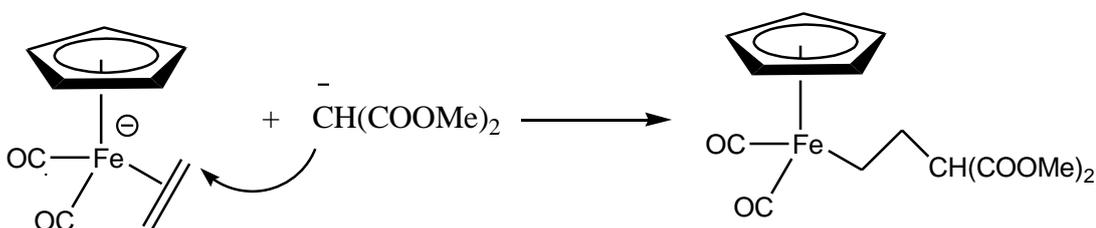
La réaction des complexes d'oléfines avec les électrophiles (HX) conduit à la réduction de l'oléfine.





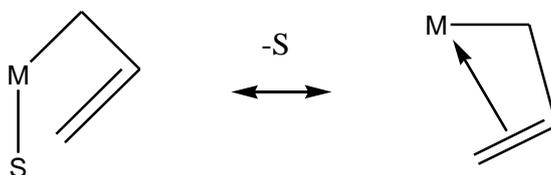
- **Réactions avec les nucléophiles**

Les ligands d'oléfine vrais sont réagissent bien avec les nucléophiles dans les conditions normales, surtout, si le complexe porte une charge positive.

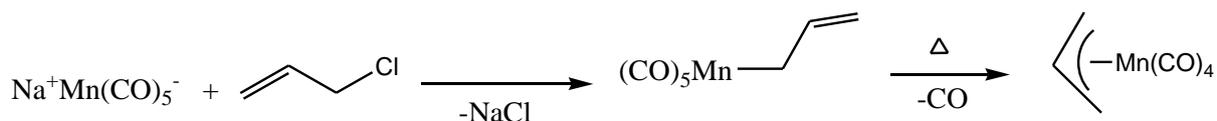


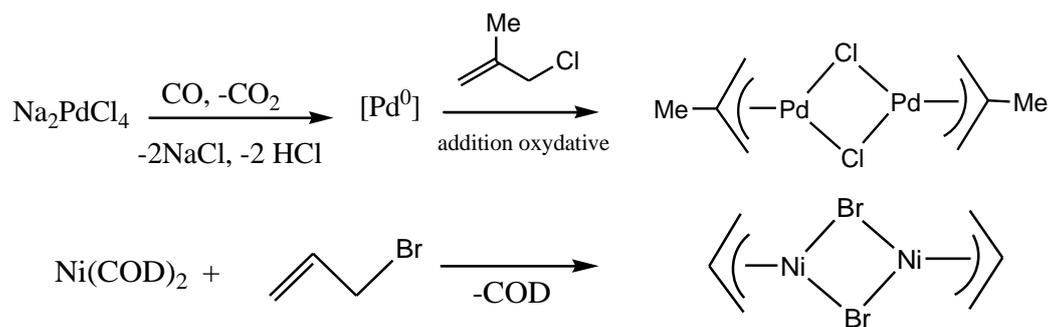
4. Les complexes d'allyle et de diényle

Le ligand allyle peut être lié au métal de façon monohapto comme un alkyle (X), il peut surtout être lié de façon π (trihapto).



La synthèse des complexes d'allyle est basée sur une réaction d'addition oxydante par des halogénures ou de des carboxylates allyliques sur des complexes métallique possédant un état de valence faible tels que les métaux carbonyles anioniques ou les complexes Zéro-valent.





Il existe, en particulier, un certain nombre de complexes buta-1,3-diène généralement en conformation Cis. Il est nécessaire d'impliquer deux formes limites :

- Le complexe π dans lequel le diène est un ligand L_2 (retour π modeste).
- Le métallacyclopentène dans lequel le ligand est de type LX_2 (retour π important) (couplage oxydant).

