

# Préparation à l'agrégation

Dr. P MOBIAN

Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Etat Solide

Université de Strasbourg

Email: [mobian@unistra.fr](mailto:mobian@unistra.fr)

Tel: 03 68 85 15 02

## Les ouvrages:

J.E. Huheey, E.A. Keiter et R.L. Keiter Chimie Inorganique, De Boeck Université (1996)

D.F. Shriver et P.W. Atkins Chimie Inorganique, 3<sup>eme</sup> ed. De Boeck Université (2000)

J. R. Gispert Coordination Chemistry, Wiley (2008)

D. Astruc Organometallic Chemistry and Catalysis, Springer (2007)

# Le plan

- Introduction
- Notions de base
- Chimie de coordination et chiralité
- La théorie du champ cristallin
- Décompte électronique
- Les réactions élémentaires

# Quelques définitions:

## **la chimie de coordination:**

La chimie de coordination est le domaine de la chimie qui porte sur l'étude des «complexes».

## **Complexe:**

Un complexe est un composé moléculaire formé à partir d'un atome métallique central (le plus souvent un métal de transition) autour duquel se lie des atomes ou molécules qu'on nomme ligands. Les ligands peuvent être neutres, ou chargés.

## **La chimie organométallique:**

C'est une branche de la chimie de coordination où le métal dans le complexe est relié aux ligands par au moins une liaison métal-carbone.

## Un peu d'histoire:

- colorant rouge: premières traces en - 450 J.C.  
complexe calcium-aluminium-alizarine(1,2-di  
hydroxyanthraquinone)
- tetraamminecuivre(II): premier document scientifique (1597)  
A. Libavius:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{bronze} \rightarrow \text{couleur bleue}$
- bleu de Prusse,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ : premier complexe isolé (1704)  
Diesbach et Dippel: Sept ingrédients (sang de bovin, charbon, HCl..)
- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] [\text{PdCl}_4]$ : véritable protocole expérimental  
(début 19<sup>ème</sup>), L.-N. Vauquelin

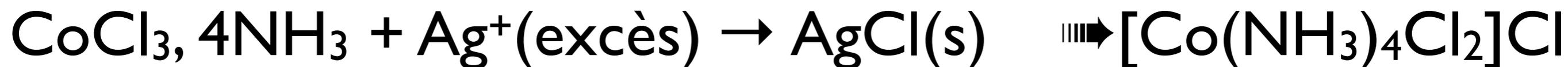
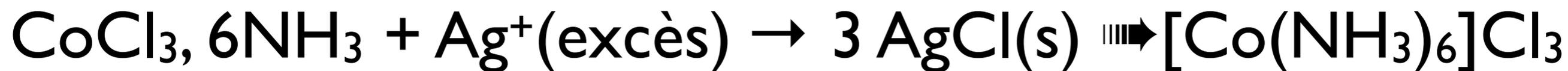
# L'un des pères de la chimie de coordination moderne



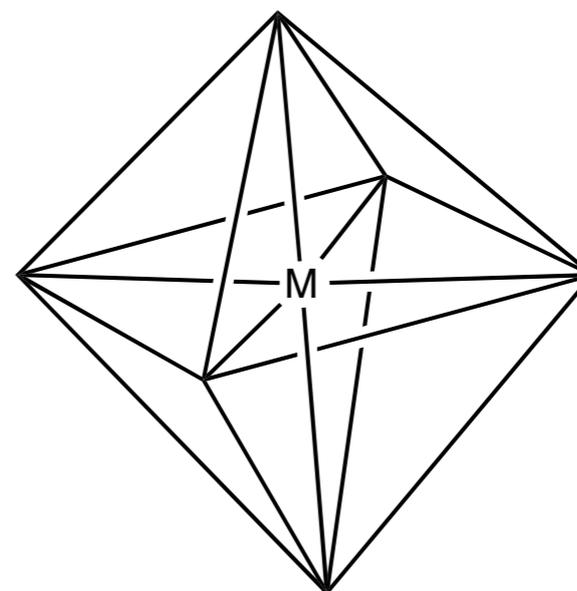
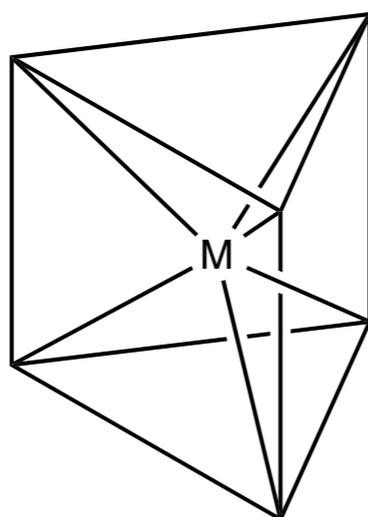
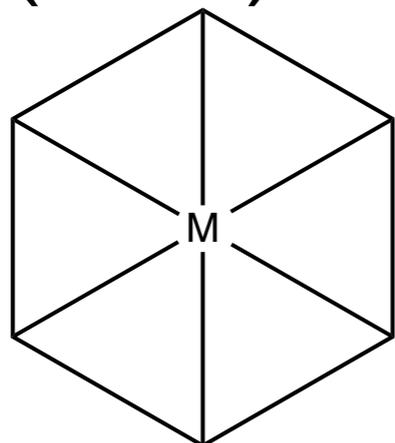
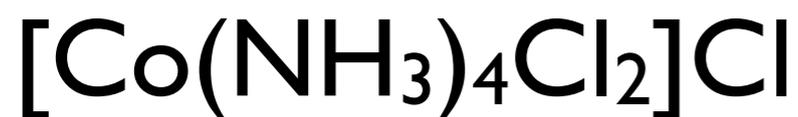
Alfred Werner:  
Prix Nobel de Chimie 1913

complexe	couleur	Ancien nom
$\text{CoCl}_3, 6\text{NH}_3$	jaune	Lutéo
$\text{CoCl}_3, 5\text{NH}_3$	pourpre	Purpuréo
$\text{CoCl}_3, 4\text{NH}_3$	vert	Praséo
$\text{CoCl}_3, 4\text{NH}_3$	violet	Violéo

# L'un des pères de la chimie de coordination moderne

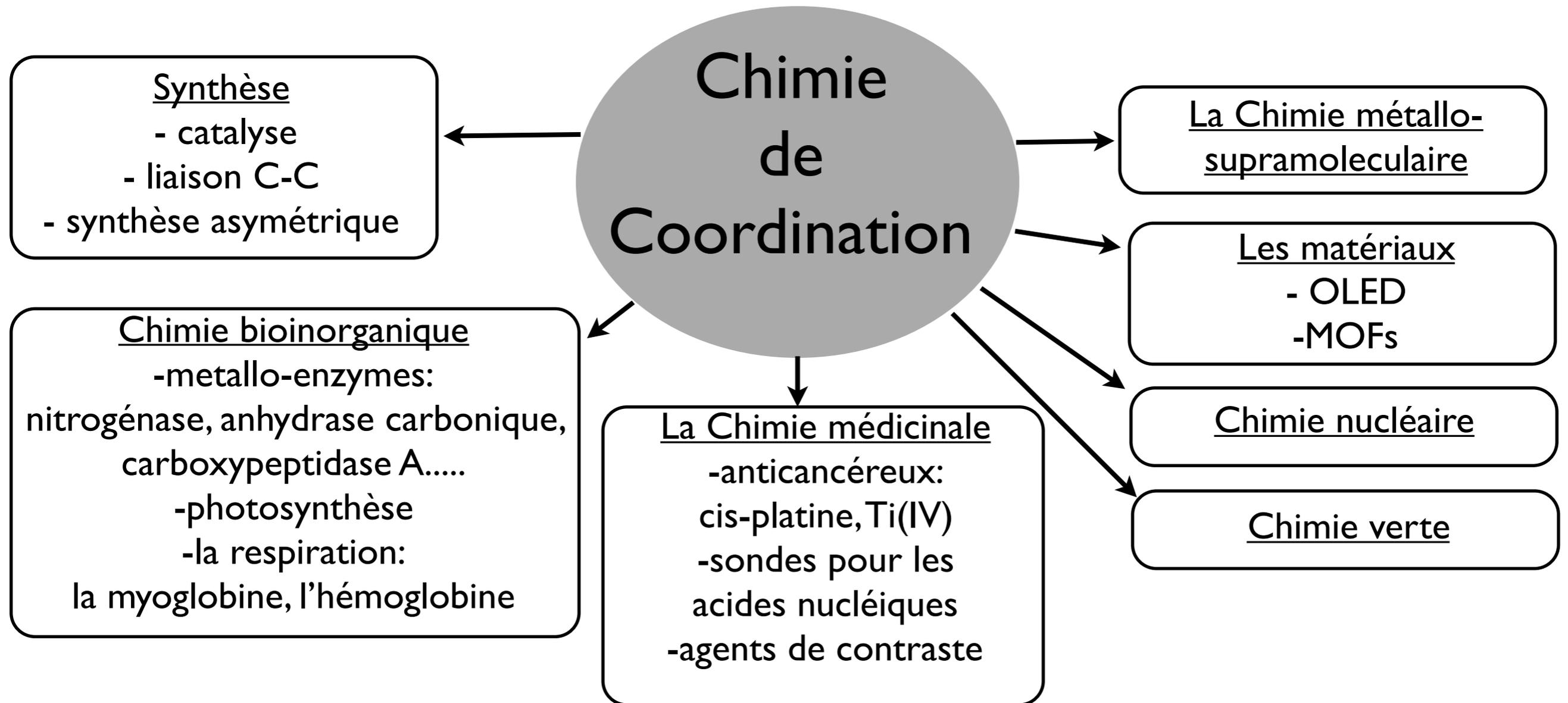


$\implies$  Nombre de coordination constant pour Co(III): 6



Formule	Plan	Prisme triangulaire	octaèdre	expérience
MA4B2	3	3	2	2

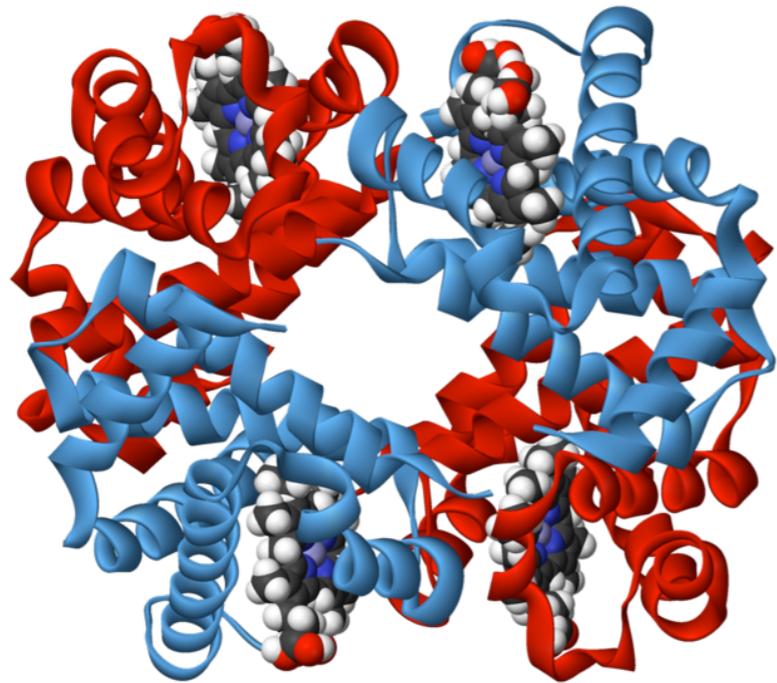
# La chimie de coordination: Une science vivante et moderne



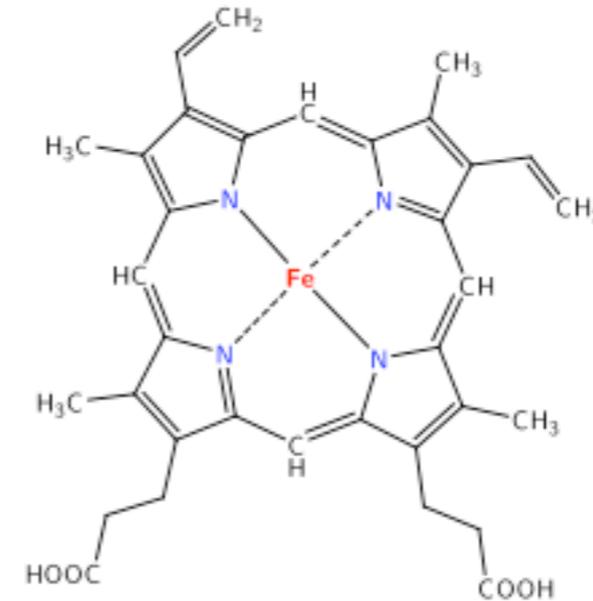
Liste non exhaustive!!!!

# Des exemples à la loupe: la fixation de l'oxygène

hémoglobine (Hb) structure protéique contenant 4 sous-unités

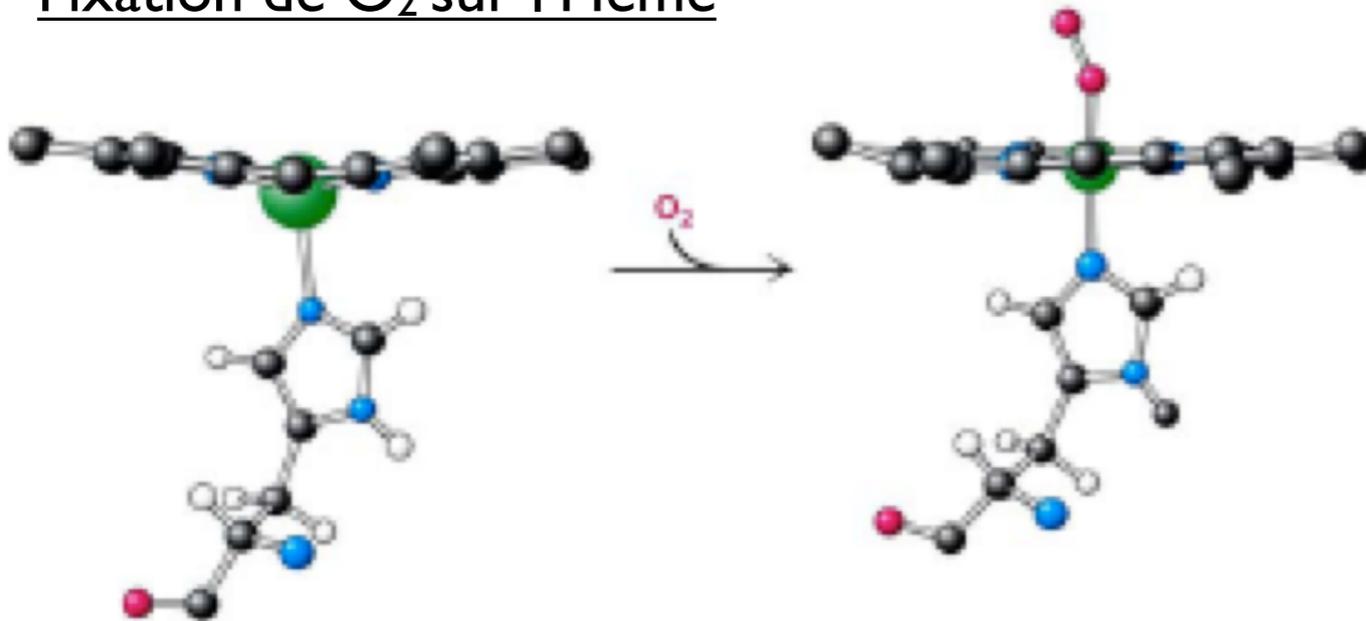


▣▣▣▣ Chaque sous-unité contient un groupement hème



Hème b

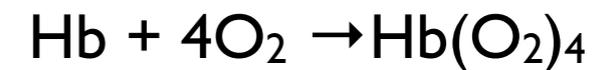
## Fixation de O<sub>2</sub> sur l'Hème



Fe(II) bas-spin

Fe(II) haut-spin

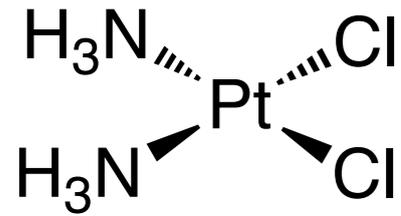
O<sub>2</sub> transporté par Hb (globules rouges)



Puis stockage par la myoglobine  
 $\text{Hb}(\text{O}_2)_4 + 4\text{Mb} \rightarrow 4\text{Mb}(\text{O}_2) + \text{Hb}$

# Des exemples à la loupe: des complexes en chimie médicinale

les anticancéreux: le *cis*-platine (cancer ovaires, testicules, sphère ORL, vessie, oesophage)

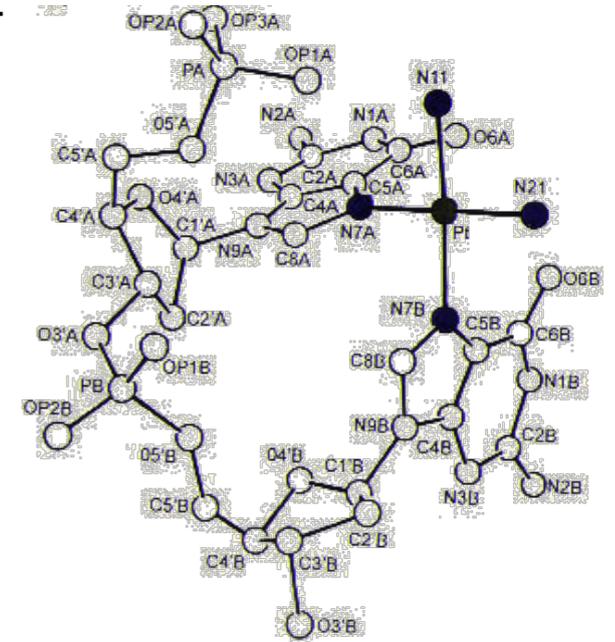
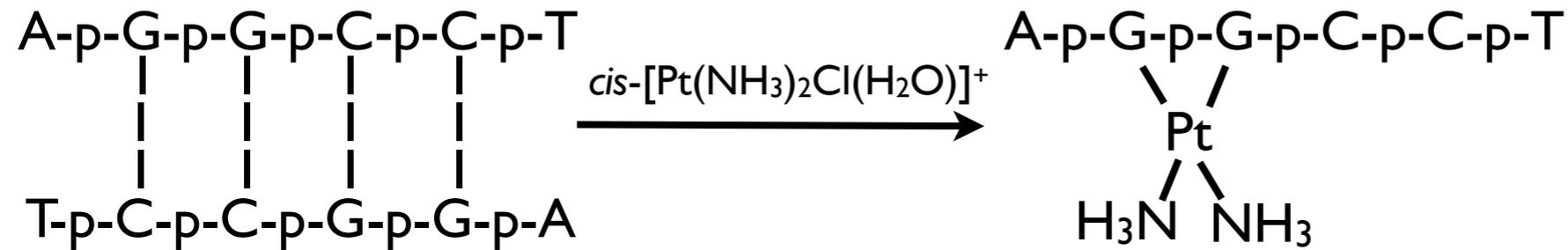


*cis*-platine

*in vivo*

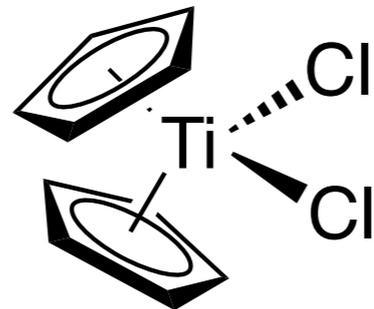


mécanisme d'action

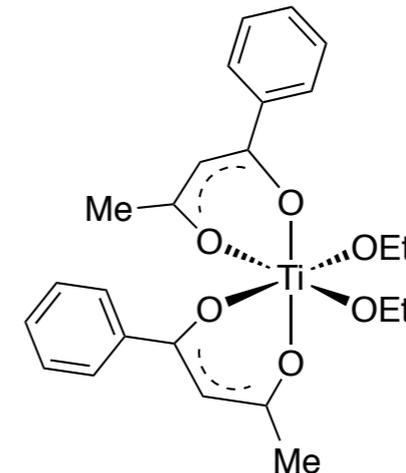


Effets indésirables: toxicité rénale, digestive, neurologique

Vers des complexes moins toxiques, ex: des complexes à base de titane(IV)



dichlorure de titanocene

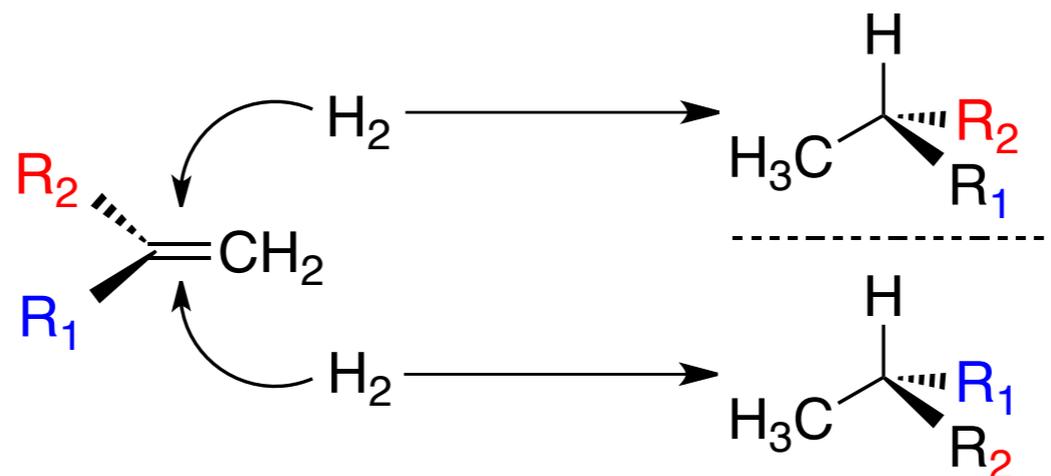


budotitane

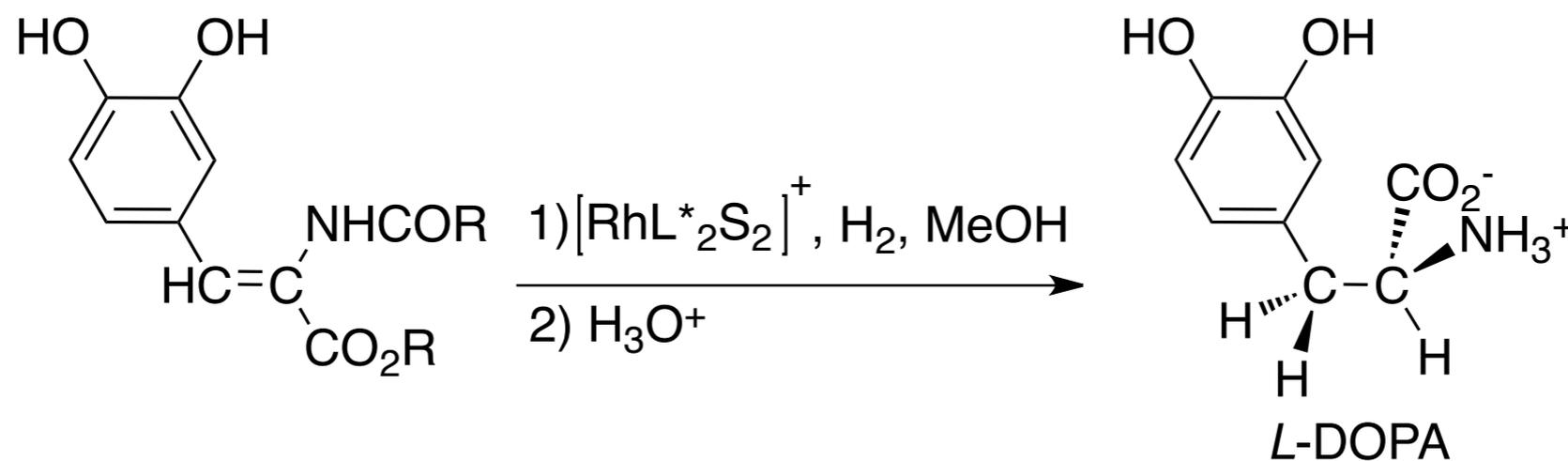
# Des exemples à la loupe: des complexes en synthèse

hydrogénation asymétrique

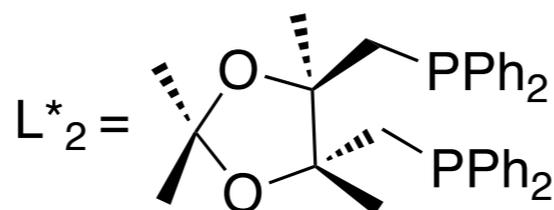
## Oléfine prochirale



*L*-DOPA, médicament énantiomériquement pure pour le traitement de la maladie de Parkinson



ee = 95%



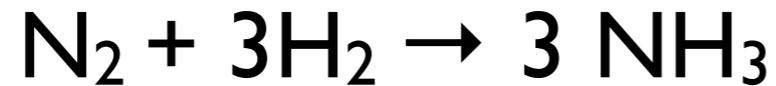
S = solvant

➡ W. S. Knowles (Monsanto) prix Nobel de chimie 2001 avec R. Noyori et K. B. Sharpless

## Des exemples à la loupe: les nitrogénases

N<sub>2</sub> : une molécule stable (945 kJ.mol<sup>-1</sup>)  
au niveau industriel:

le procédé Haber (500 °C, pression très élevée)

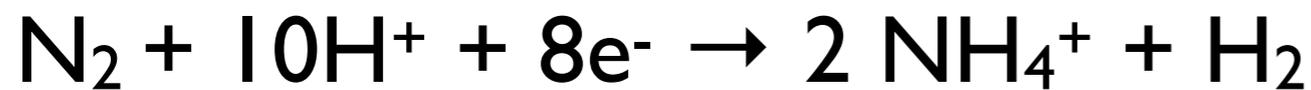


la nature:

le trèfle (25 °C, pression atmosphérique)

la nitrogénase est une enzyme

composée de deux métallo-protéines:



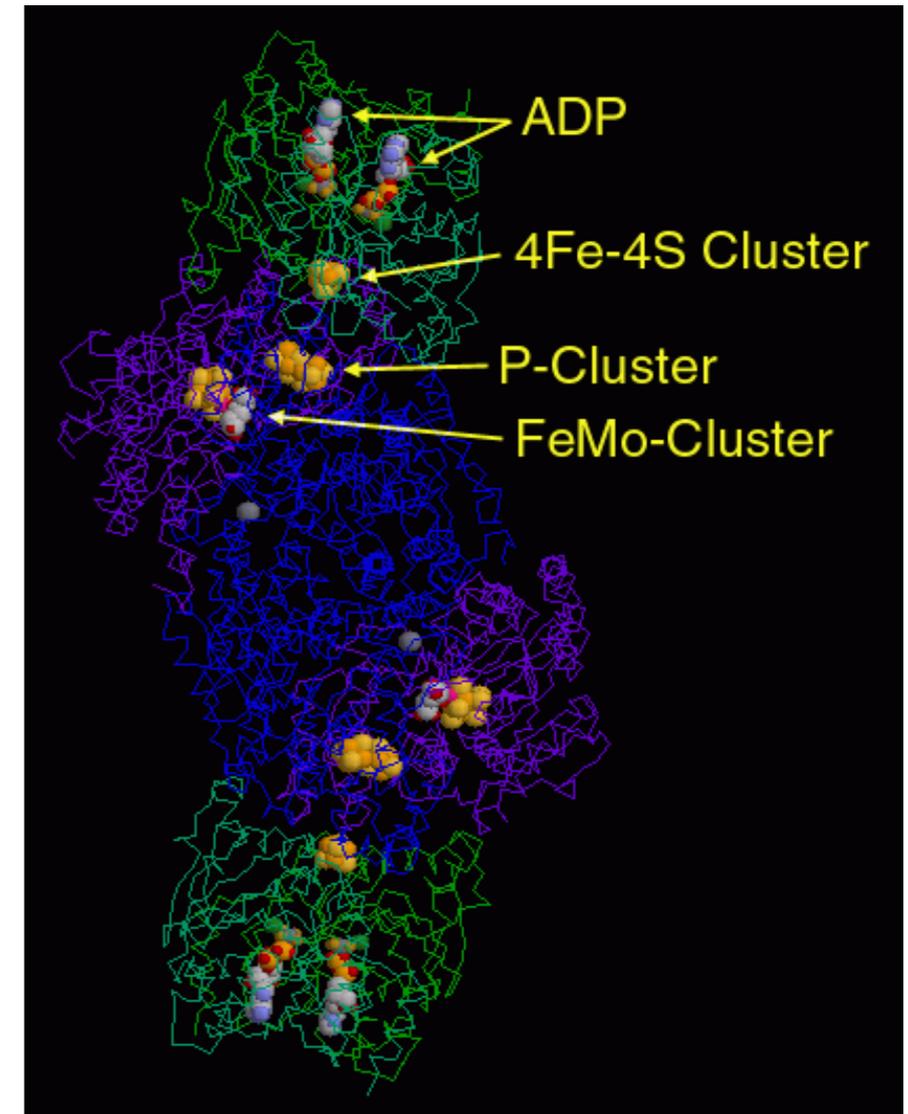
-d'une protéine avec un cluster Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>  
(structure cubique distordue)

-d'une protéine au Fer:

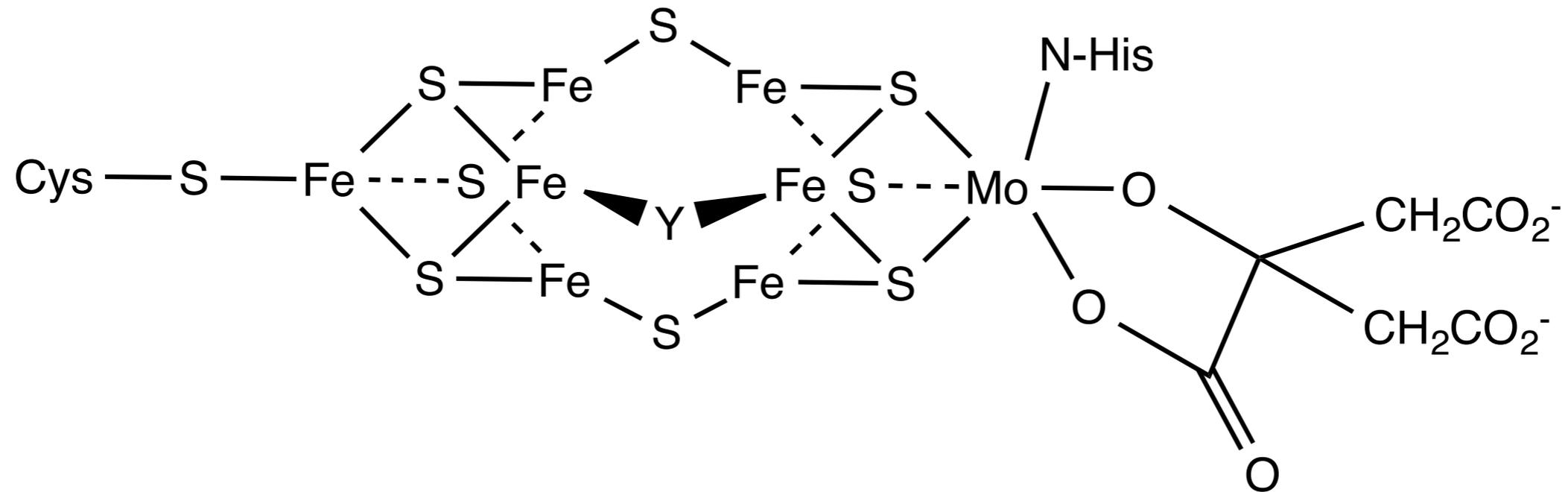
protéine MoFe (la plus connue),

protéine VFe,

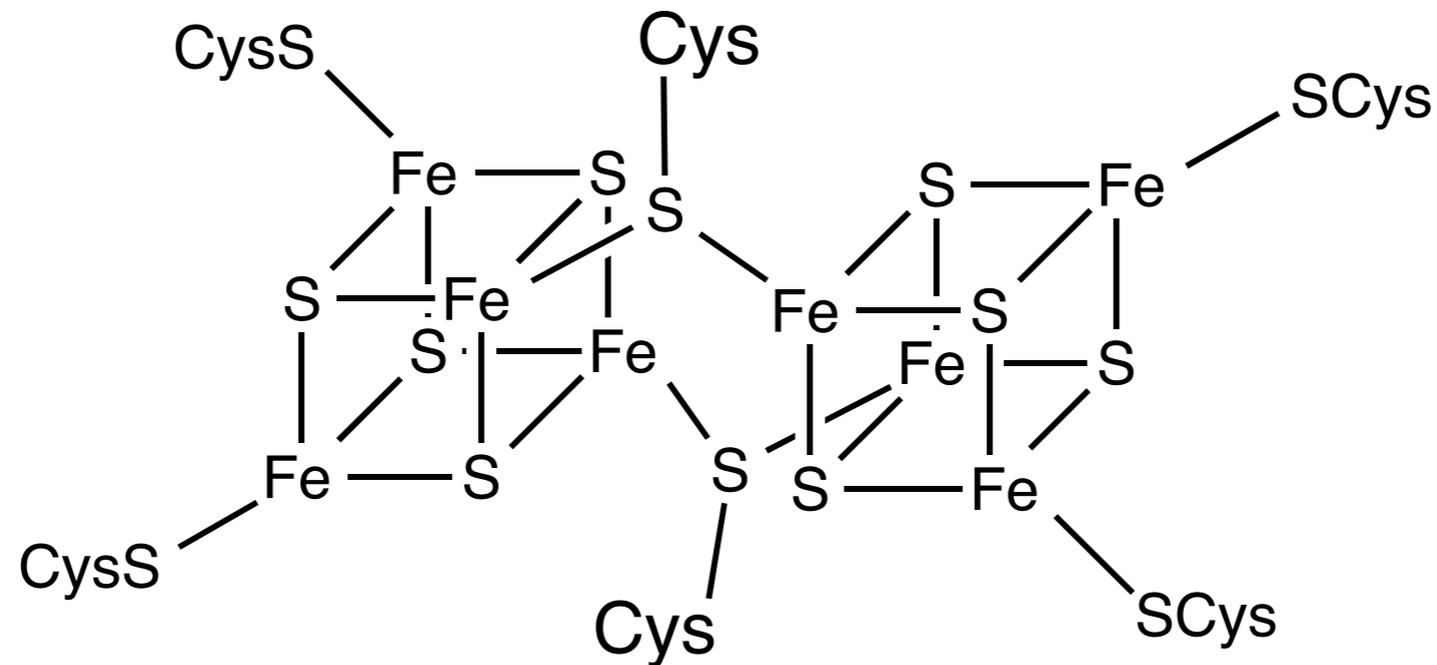
protéine FeFe



# la protéine MoFe est la plus connue, elle contient:



co-facteur (MoFe-Co) contenant le site actif pour la fixation de l'azote. Y est un atome léger inconnu.

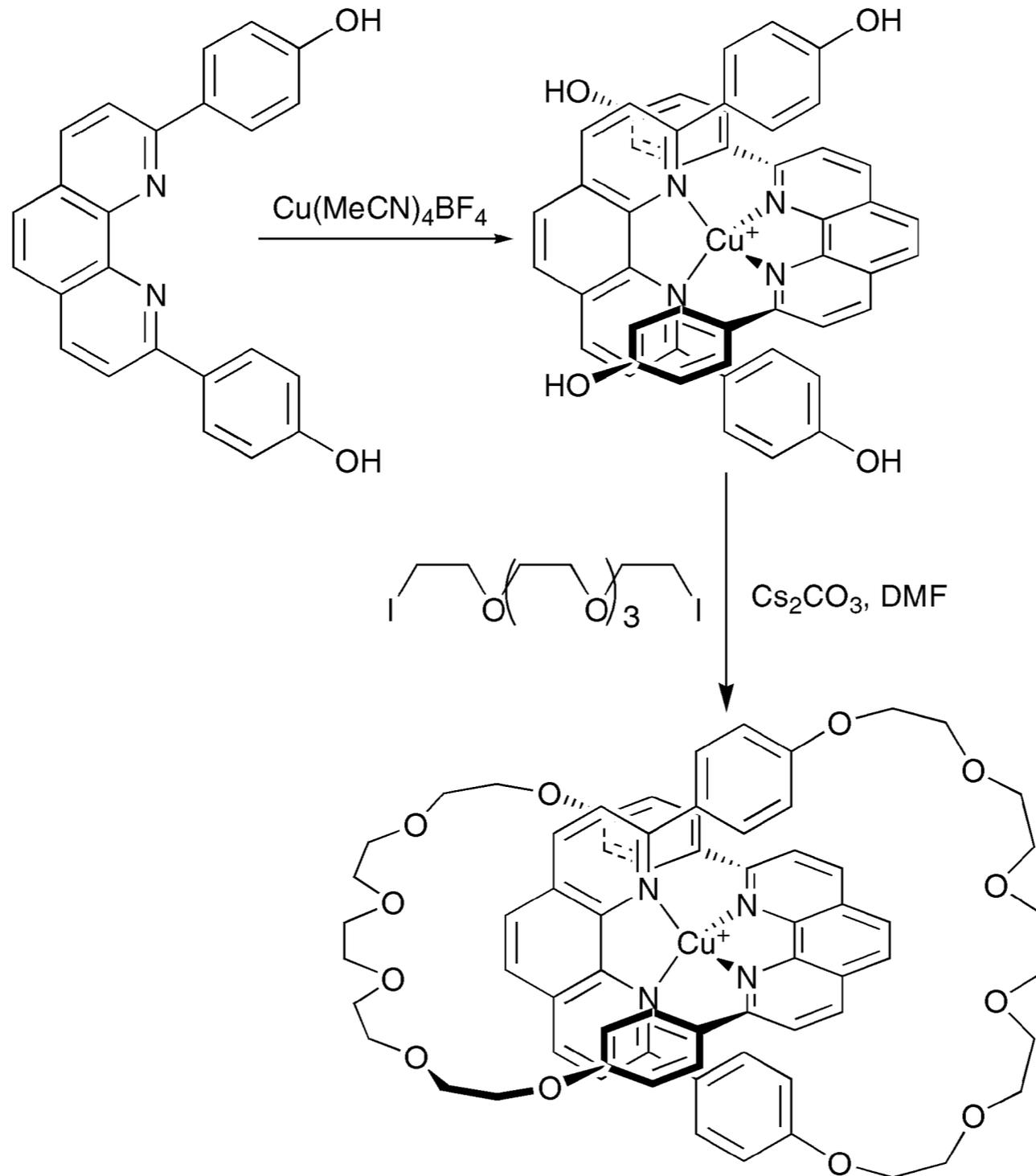
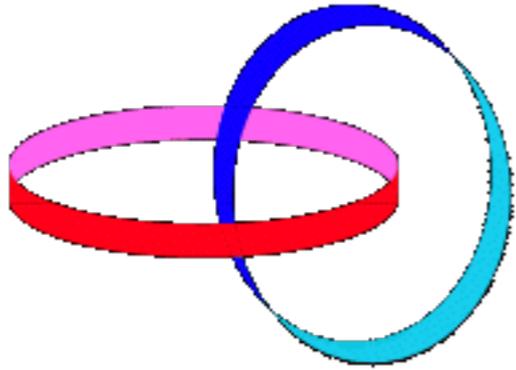


un cluster Fe-S appelé cluster «P». Il est composé de deux cubes  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  connectés par des ponts SR.

Rôle de médiateur redox

# Synthèse d'un [2]-caténane:

## Recette de J.-P. Sauvage

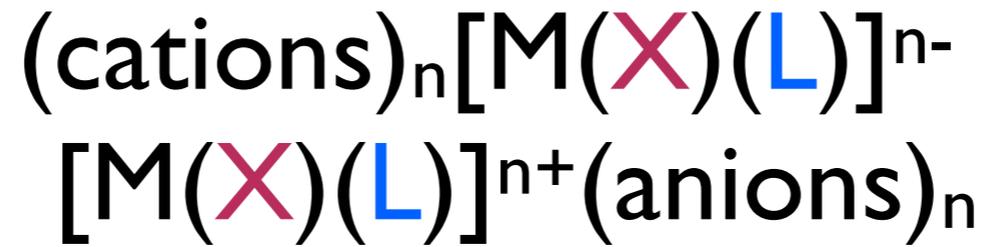


# Notions de base

- Nomenclature
- Les ligands
- Effet chélate
- Les polyèdres de coordination
- Nommer un complexe octaédrique

# Quelques règles de nomenclature

## Formules:



**X**: ligand anionique

**L**: ligand neutre

## Les noms:

- **X** et **L**: par ordre alphabétique

- le degré d'oxydation du métal est donné en chiffre romain

- les entités anioniques prennent la terminaison -ate

ex:  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ : tetrachloropalladate(II) de potassium

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ : chlorure de pentaamminechlorocobalt(III)

|||➡ Nombre des ligands: préfixes: di-, tri-, tétra-.....

# Les degrés d'oxydation du métal

Ils dépendent de la nature des ligands

ligands X (ligands qui «prennent» formellement un électron à l'atome métallique, ils sont formellement chargés négativement)

X : H, CH<sub>3</sub>, OR, les halogènes, Cp, Ph, NR<sub>2</sub>...

Remarques: ligands qui «prennent» plus qu'un électron au métal, liaison M-O, «M<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>»

ligands L (ligands neutres)

L : CO, PPh<sub>3</sub>, oléfine, amine, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O...

Degré d'oxydation, D.O.

D.O. = charge du complexe -  $\sum$  «charge» des ligands

## Nomenclature: quelques règles

- ligands anioniques

les ligands après coordination : e devient o

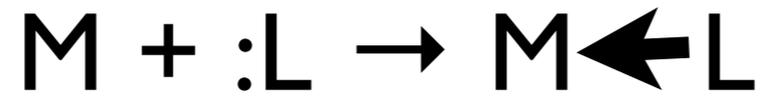
«ide» → «ido»

«ite» → «ito»

«ate» → «ato»

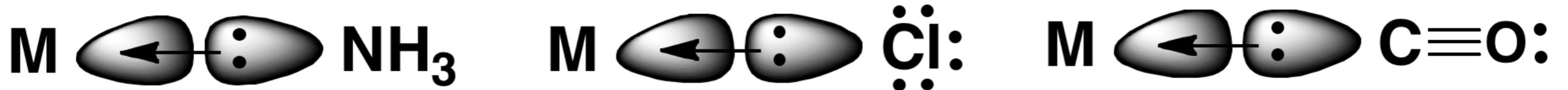
- Ligands neutres ne sont pas modifiés

# La liaison de coordination expliquée selon Lewis



M : acide de Lewis  
:L : base de Lewis  
M  $\leftarrow$  L : Liaison dative

## Quelques exemples de liaison $\sigma$ dative Métal-Ligand



# Quelques ligands courants

## Ligands monodentates neutres

Groupe 14	Groupe 15	Groupe 16
CO: carbonyle C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : éthène	NH <sub>3</sub> : ammine Py: pyridine N≡CCH <sub>3</sub> : acétonitrile  PR <sub>3</sub> , PX <sub>3</sub> , P(OR) <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> : triphénylphosphine P(OR) <sub>3</sub> : phosphite P(R) <sub>3</sub> : phosphine AsR <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O : aqua HOR : alcool OR <sub>2</sub> : ether O <sub>2</sub> : oxygène O=CMe <sub>2</sub> : acétone O=SMe <sub>2</sub> : diméthylsulfoxyde O=C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : urée  SH <sub>2</sub> , SR <sub>2</sub>

## Ligands cationiques

⇒ ils sont rares: NO<sup>+</sup> (nitrosyl)

# les ligands suite.....

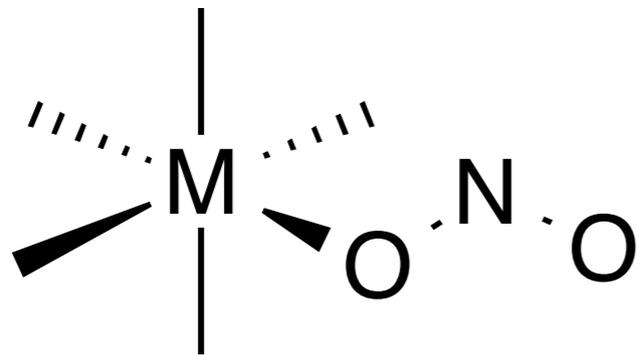
## Ligands monodentates anioniques

Groupe 14	Groupe 15	Groupe 16	Groupe 17
CN <sup>-</sup> : cyano CNS <sup>-</sup> : thiocyanato Me <sup>-</sup> : méthylato Ph <sup>-</sup> : phénylato Cp : cyclopendiènyl	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> : nitro	O <sup>2-</sup> : oxido OH <sup>-</sup> : hydroxo EtO <sup>-</sup> : éthanolato NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> : nitrito RCOO <sup>-</sup> : caboxylato	F <sup>-</sup> : fluoro Cl <sup>-</sup> : chloro Br <sup>-</sup> : bromo I <sup>-</sup> : iodo

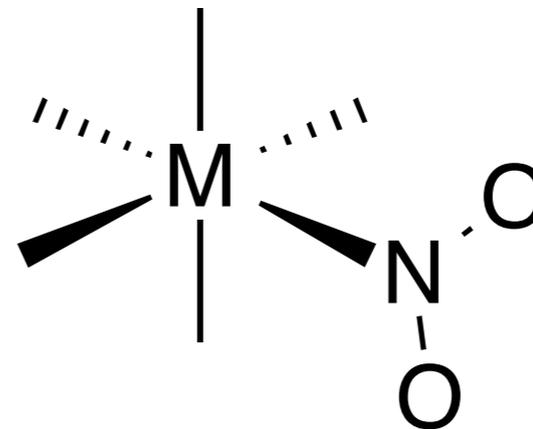
et aussi H<sup>-</sup>: hydrido

# Les ligands ambidents

un ligand qui possède plusieurs atomes donneurs  
est appelé ligand ambident  
ex: ion thiocyanate  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$



ligand nitrito

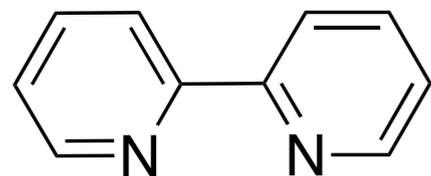


ligand nitro

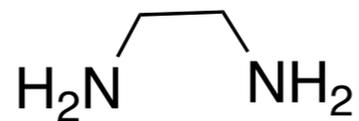
# Les ligands chélatants

bidentates

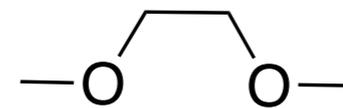
neutres



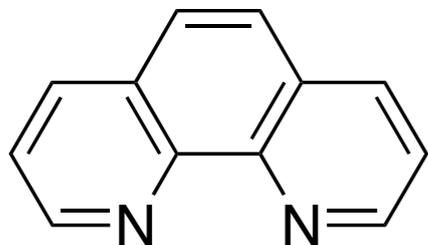
bipyridine



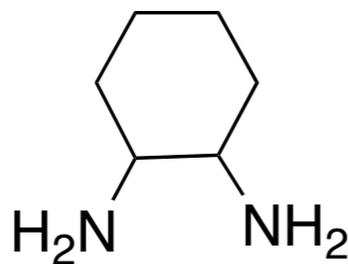
éthylènediamine



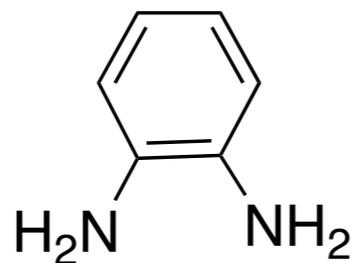
1,2-diméthoxyéthane



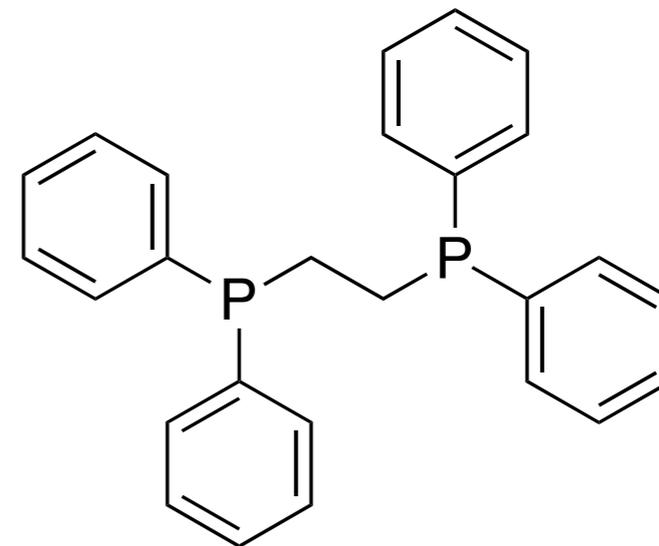
phénanthroline



1,2-diaminocyclohexane



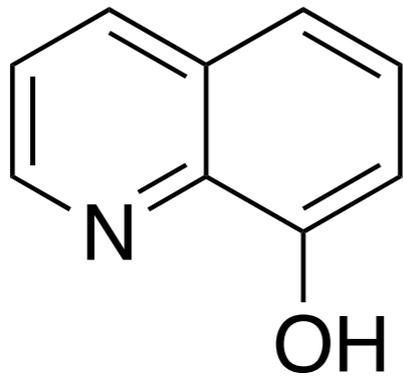
1,2-diaminophénylène



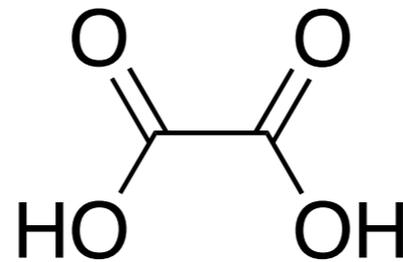
1,2-bis(diéthylphosphino)éthane

# Les ligands chélatants

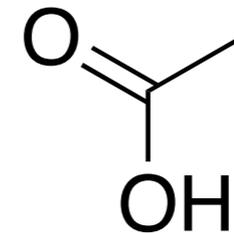
bidentates  
anioniques



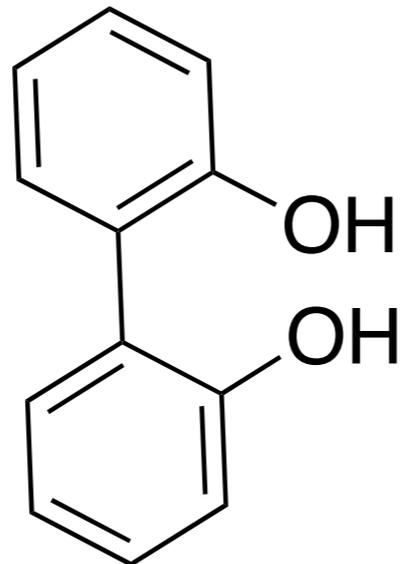
8-hydroxyquinoléine



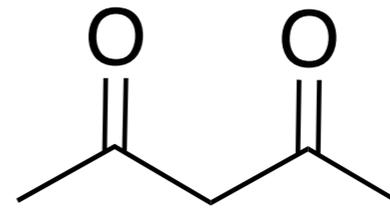
acide oxalique



acide éthanoïque



2,2'-biphénol

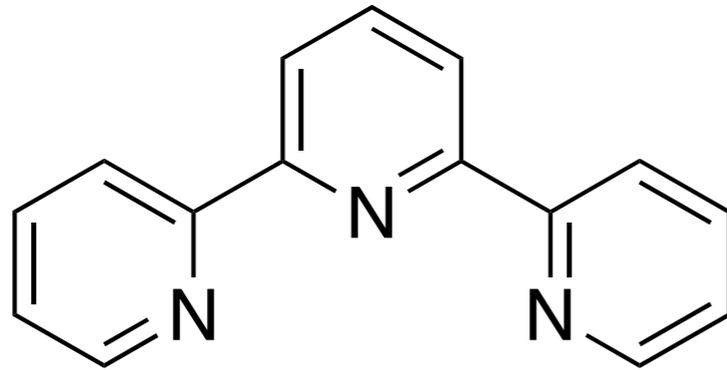


acétylacétone

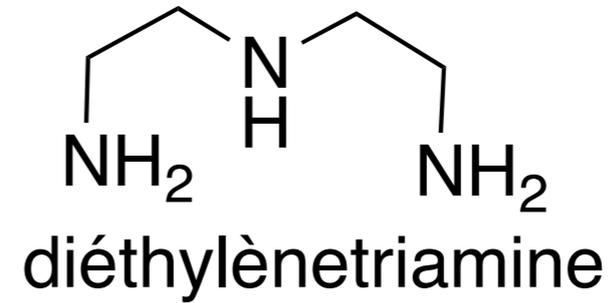
terminaison -ate  $\Rightarrow$  ligand ato

# Les ligands chélatants

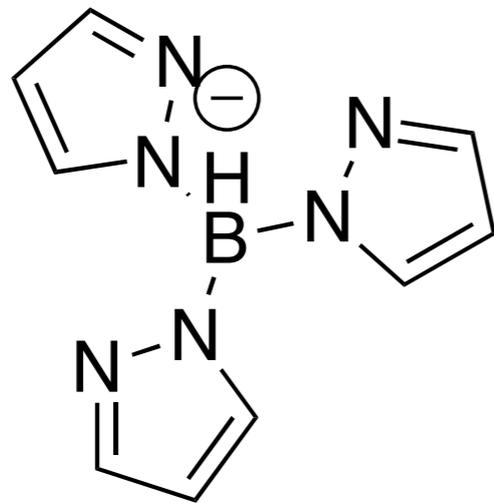
## tridentates



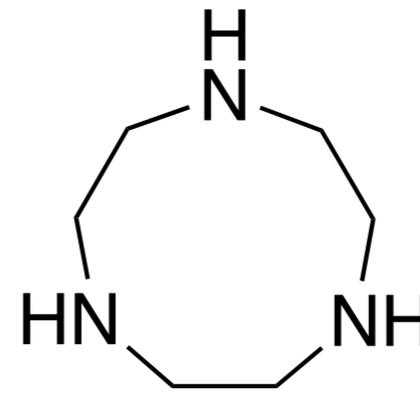
terpyridine



diéthylènetriamine



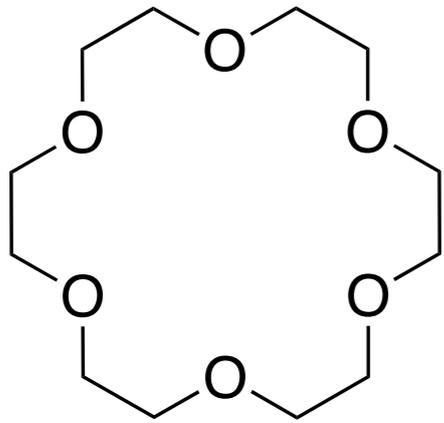
tris(pyrazolyl)borate



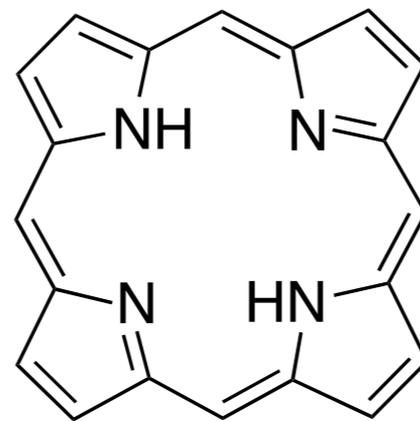
1,4,7-tetrazacyclononane

# Les ligands chélatants

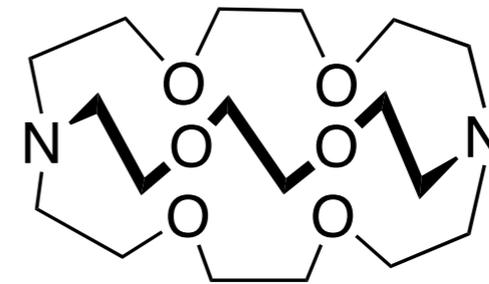
## des ligands multidentates



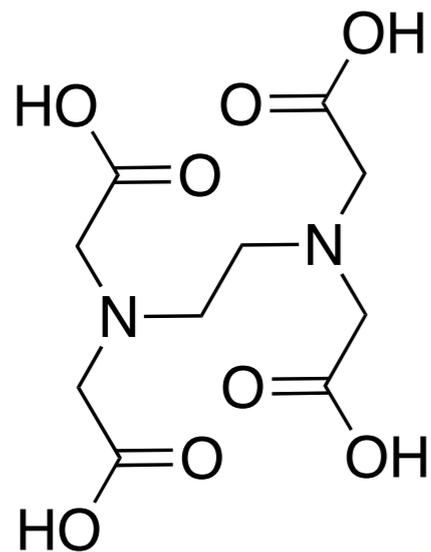
18-couronne-6



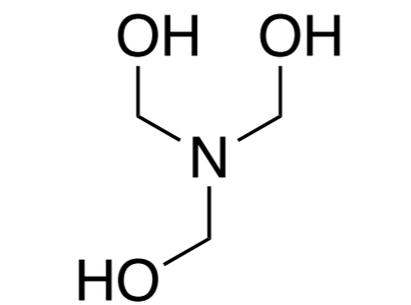
porphyrine



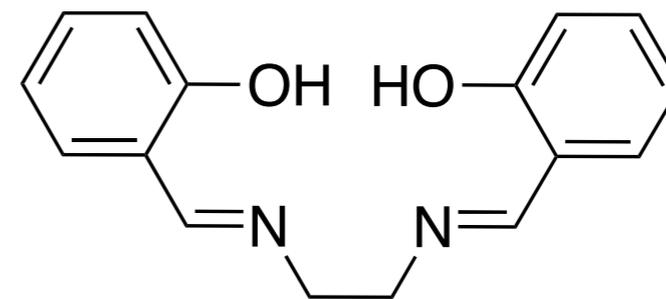
cryptand-222



edta



triéthanolamine



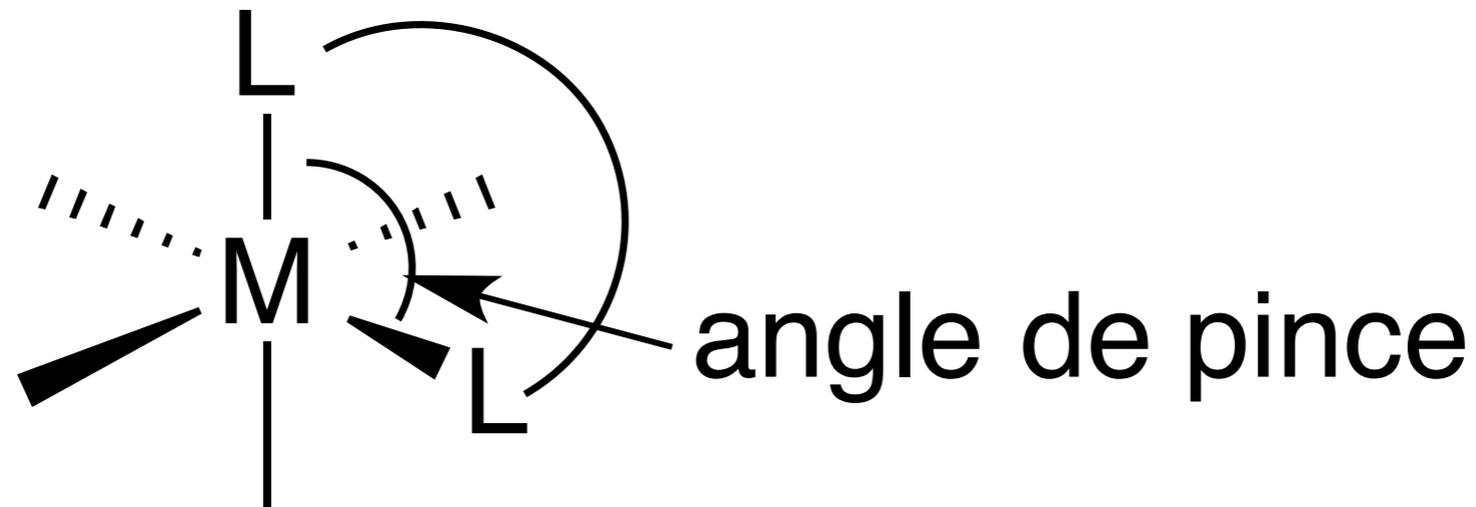
bis(salicylidène)éthylènediamine

# Ligands chélatants

les ligands polydentates peuvent conduire à un chélate:

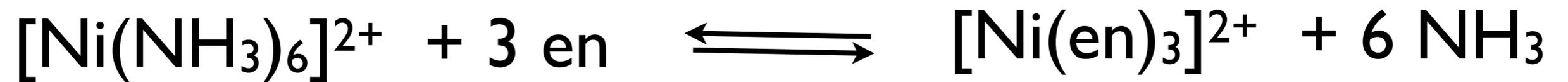
→ formation d'un cycle qui comprend le métal

le degré de tension d'un ligand chélatant s'exprime par son «angle de pince»: **L-M-L**



## Effet chélate

exemple:



$$\Delta G^\circ = -54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

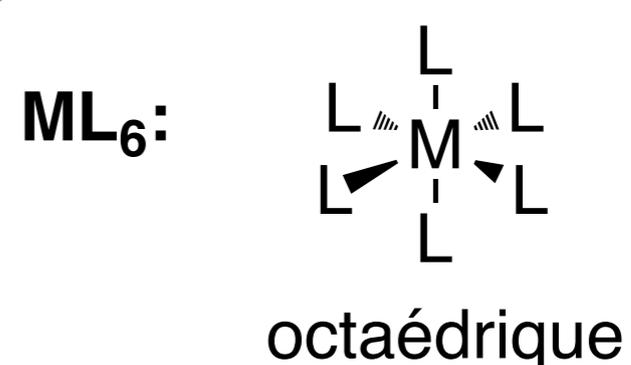
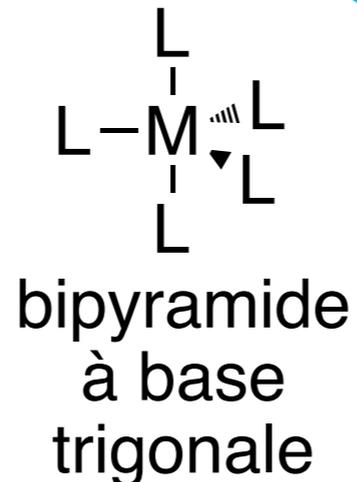
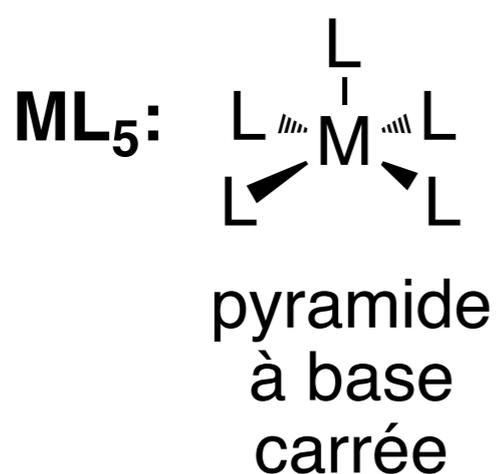
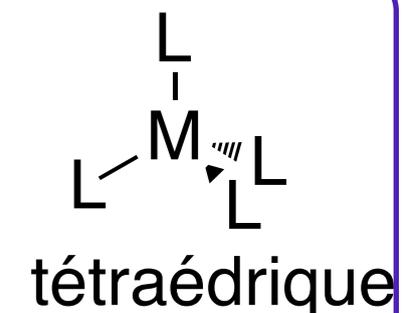
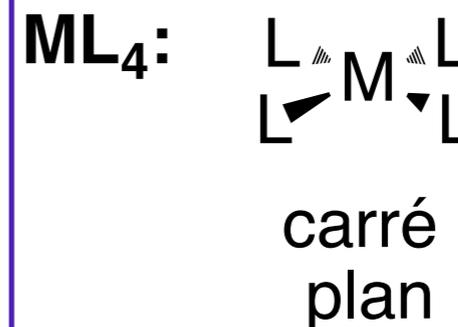
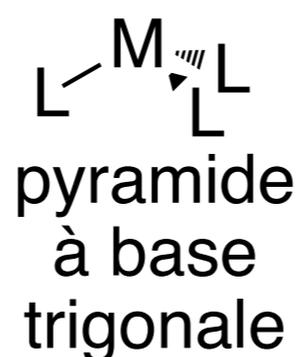
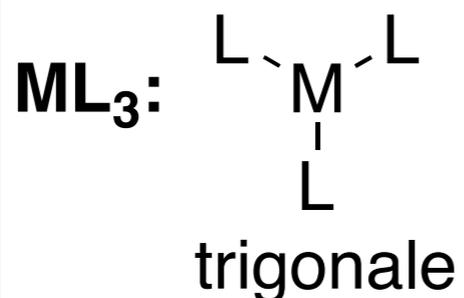
$$\Delta S^\circ = +88 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

➡ le désordre augmente

# Les polyèdres de coordination

**ML<sub>2</sub>:** L—M—L  
linéaire

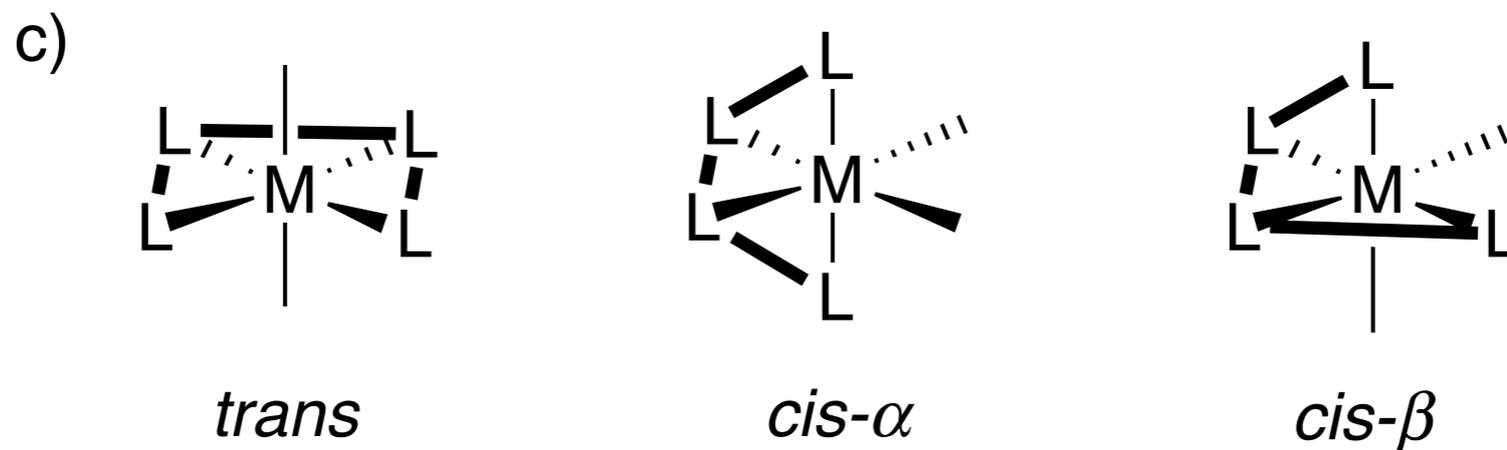
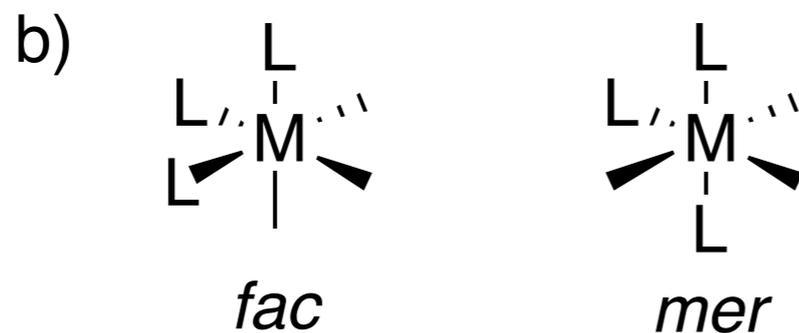
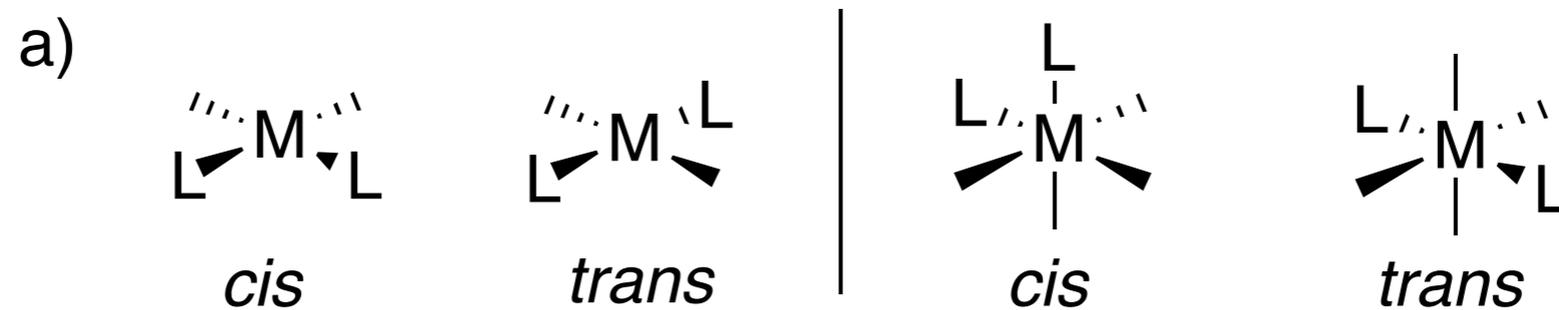


## Quelques symboles:

- carré plan: SP-4, D<sub>4h</sub>
- tétraèdre: T-4, T<sub>d</sub>
- octaèdre: OC-6, O<sub>h</sub>

# Isomères géométriques: diastéréoisomères

les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères



# Comment nommer un complexe octaédrique?

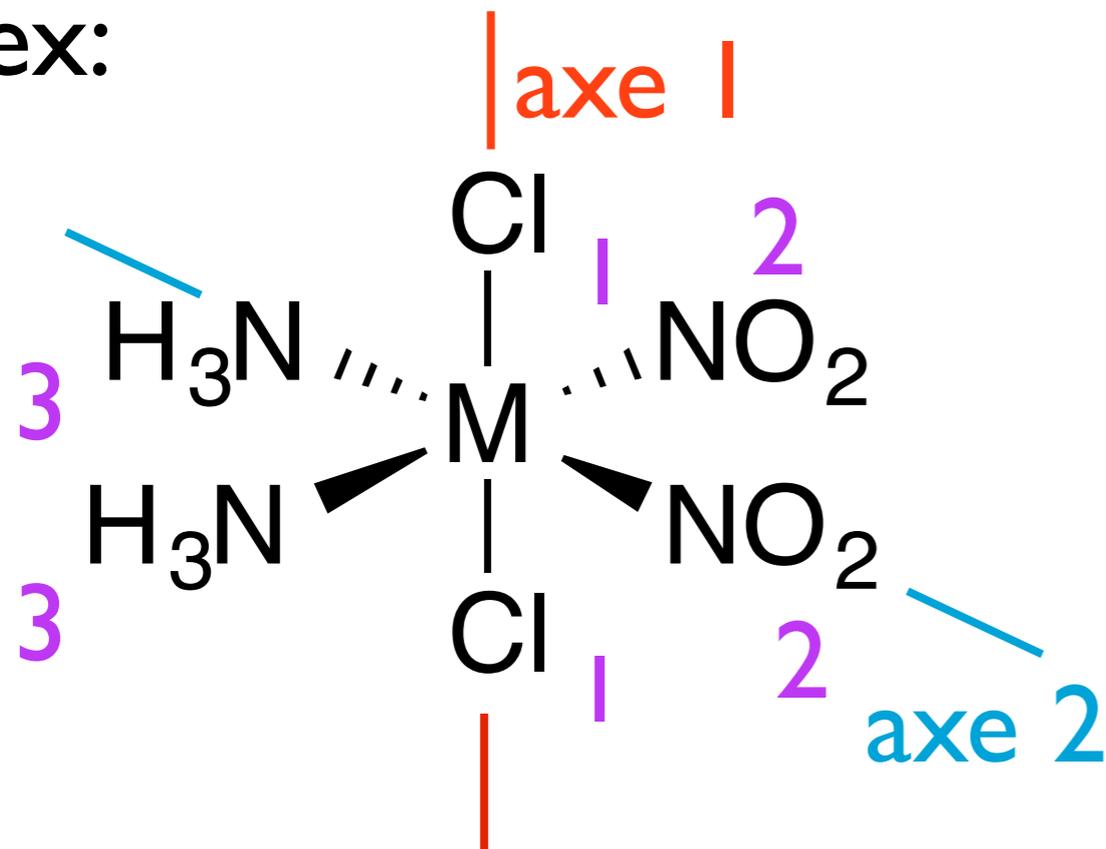
→ permet de différencier différents stéréoisomères  
définir un nombre de configuration: 2 chiffres

- classer les atomes liés au métal en fonction de l'indice CIP (si deux atomes identiques, classer en fonction des atomes voisins)
- définir un axe principal:

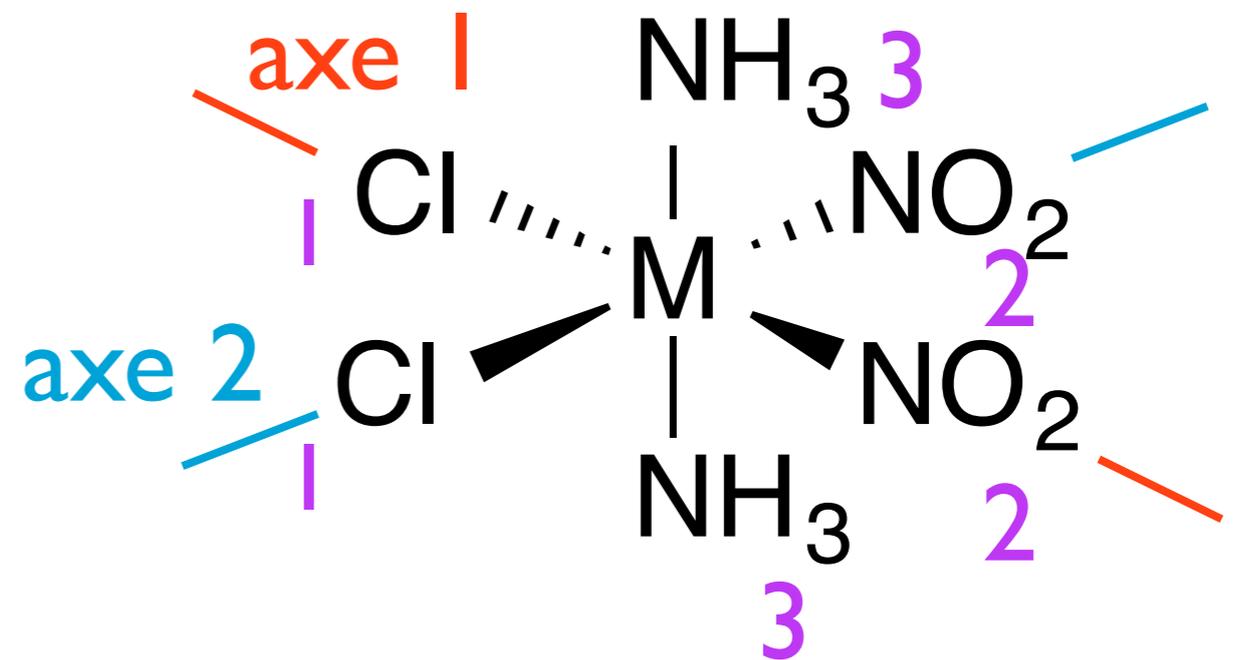
premier chiffre: CIP = 1 → (CIP = max)<sub>trans</sub>

second chiffre: CIP = prioritaire → (CIP = max)<sub>trans</sub>

ex:



OC-6-13



OC-6-22

# Chimie de coordination et chiralité

## Ouvrages:

- Coordination chemistry, J. R. Gispert, WILEY-VCH
- Stereochemistry of organic compounds, E. L. Eliel, S. H. Wilen, WILEY-INTERSCIENCE

# Complexes et chiralité

absence d'axe de roto-réflexion  $S_n$   composé chiral

- absence de plan de symétrie ( $S_1$ )
- absence de centre de symétrie ( $S_2$ )
- absence d'axe de symétrie supérieur à deux ( $S_n, n > 2$ )

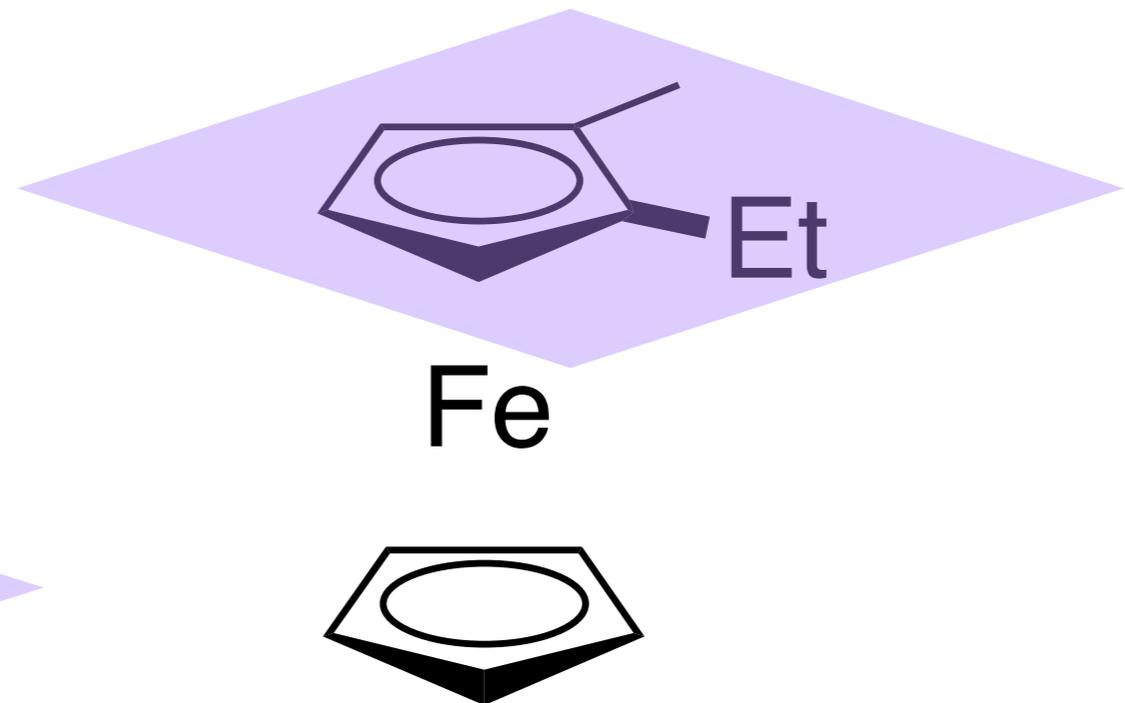
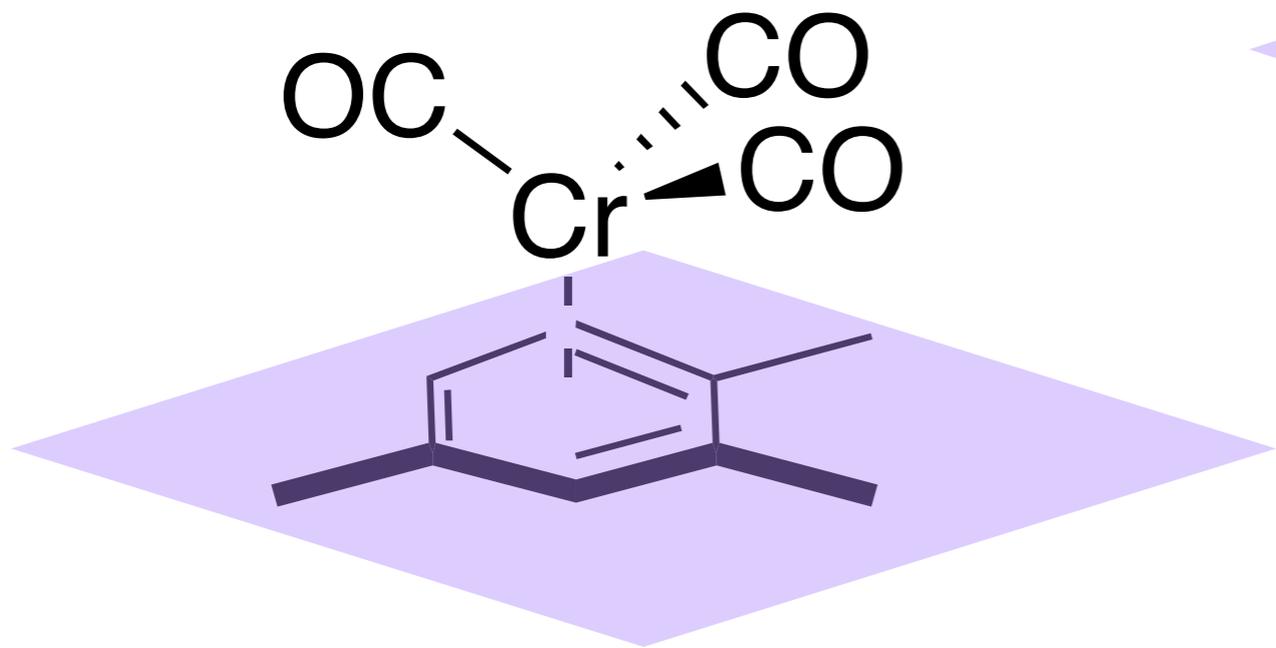
plusieurs cas de figure:

- la chiralité est liée à un plan
- la chiralité est liée à la présence d'un ligand chiral (centre stéréogène, axe de chiralité)
  - le complexe est chiral en absence de ligand chiral
    - le métal est le centre stéréogène
      - chiralité  $\Lambda$  et  $\Delta$

# Différentes chiralités en chimie de coordination

## - chiralité planaire

la chiralité résulte de la disposition d'atome(s) hors d'un plan de référence nommé le «plan de chiralité». Le plan de chiralité est celui qui contient le plus d'atomes de la molécule.

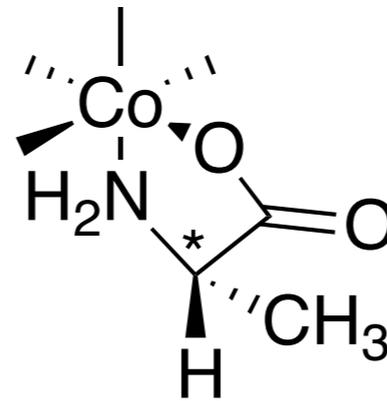
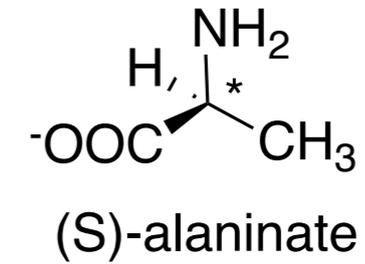


# la chiralité provient d'un ligand chiral

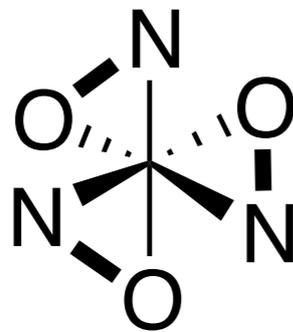
## - ligand avec un centre stéréogène

ex: trisalaninatocobalt(III)

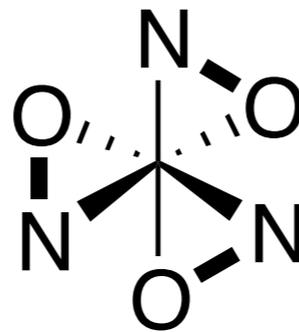
mode de coordination:



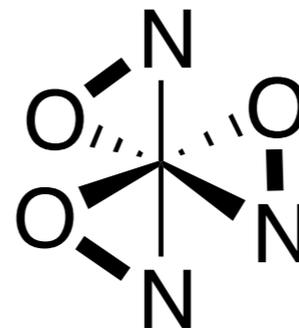
formation de quatre stéréoisomères



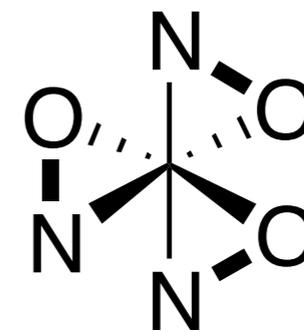
*fac*  $\Lambda$



*fac*  $\Delta$



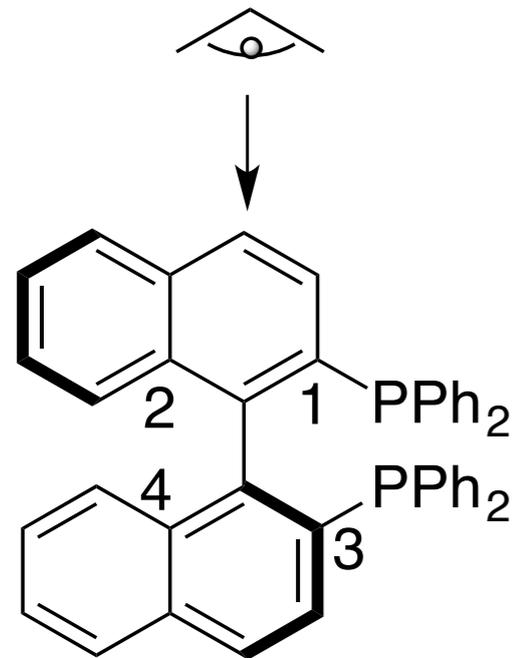
*mer*  $\Lambda$



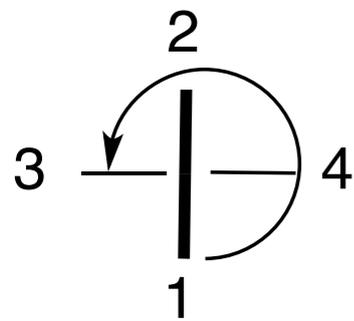
*mer*  $\Delta$

# - ligand en absence de centre stéréogène: chiralité axiale

ex: ligands dérivés du binaphtyl: le BINAP

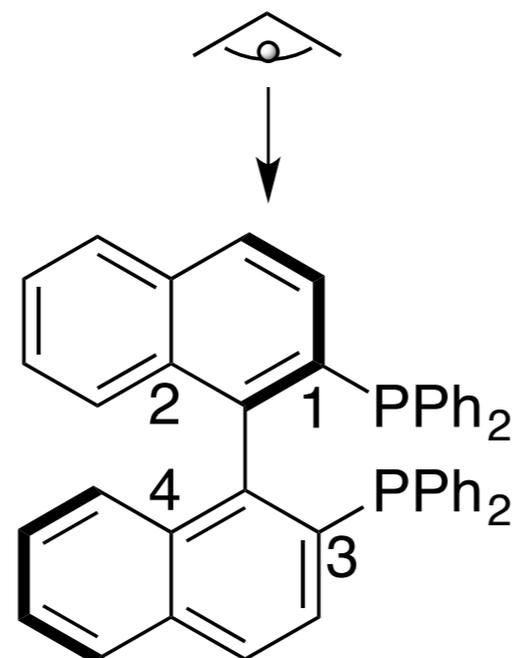


(S)-BINAP

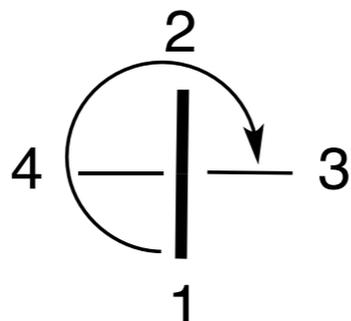


passage de 1 à 3:  
sens antihoraire S

ne pas tenir compte de 4

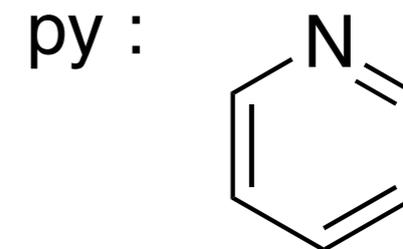
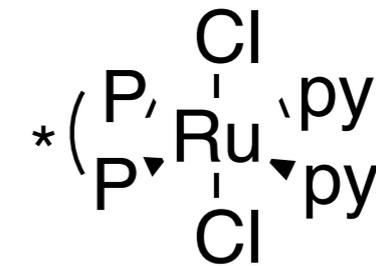


(R)-BINAP

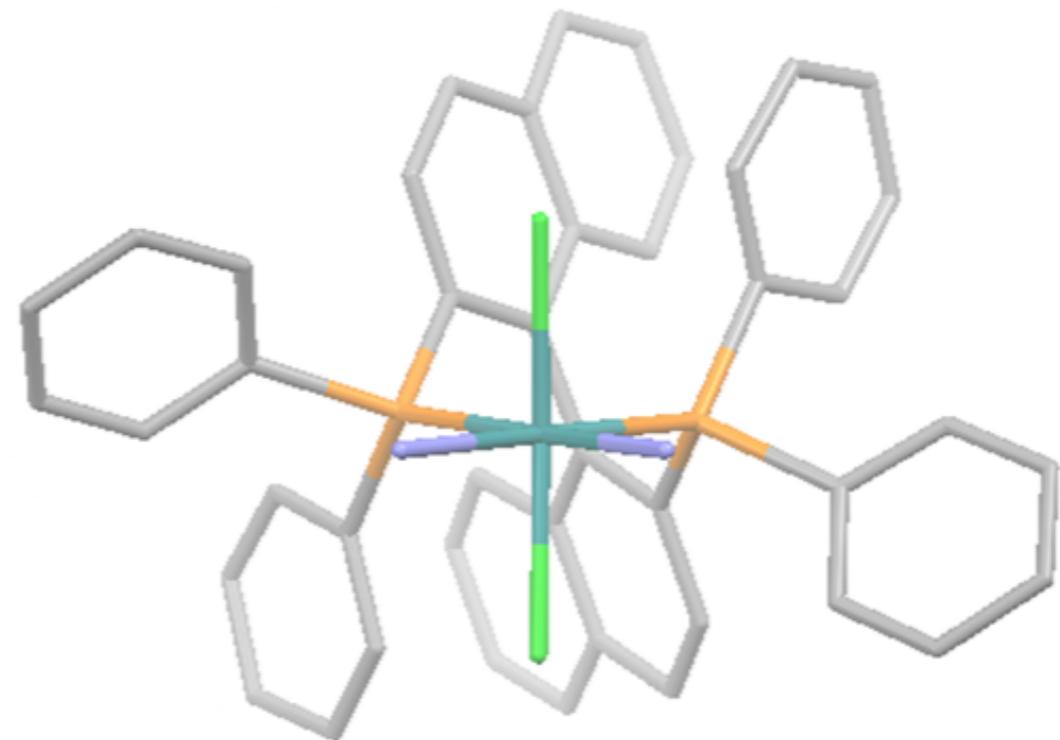


passage de 1 à 3:  
sens horaire R

ex:

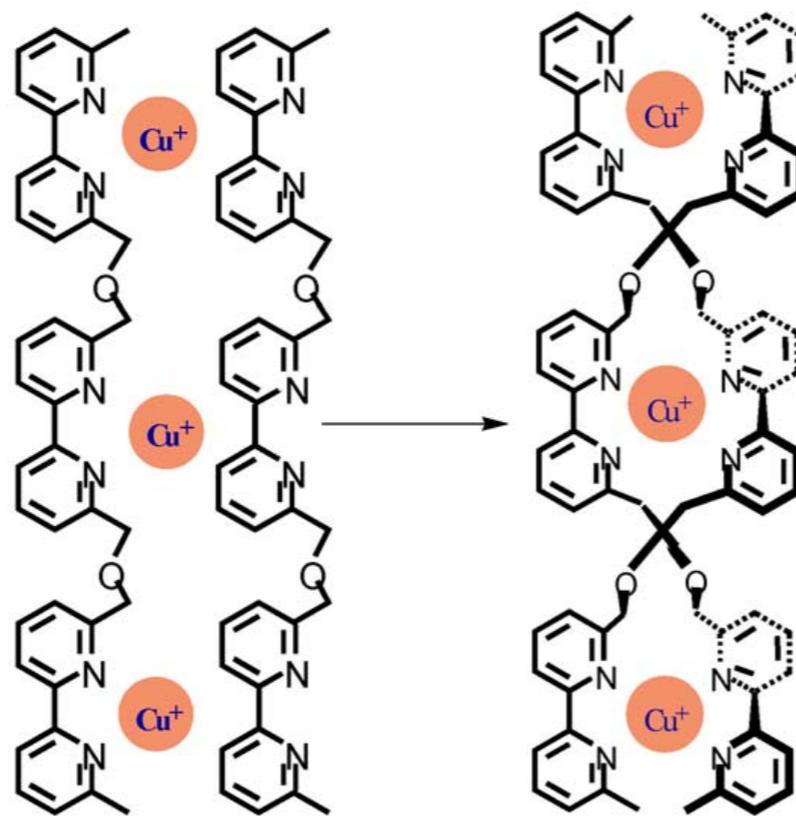
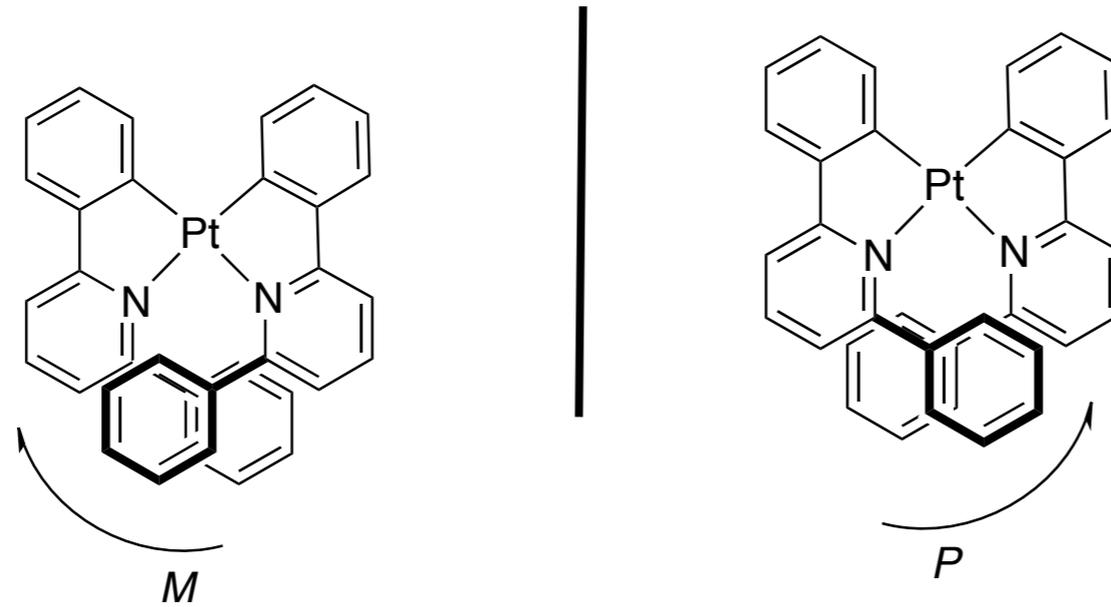


ici seul les atomes d'azote de la  
pyridine sont représentés

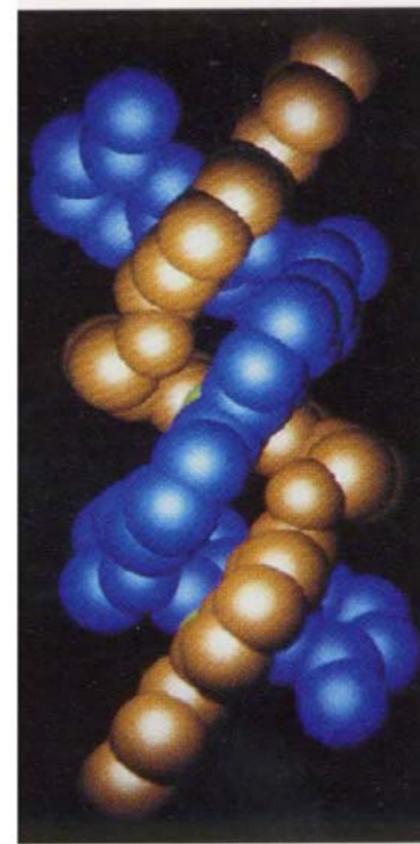


# complexes chiraux en absence de ligand chiral

## - Complexes de chiralité hélicoïdale



hélicates



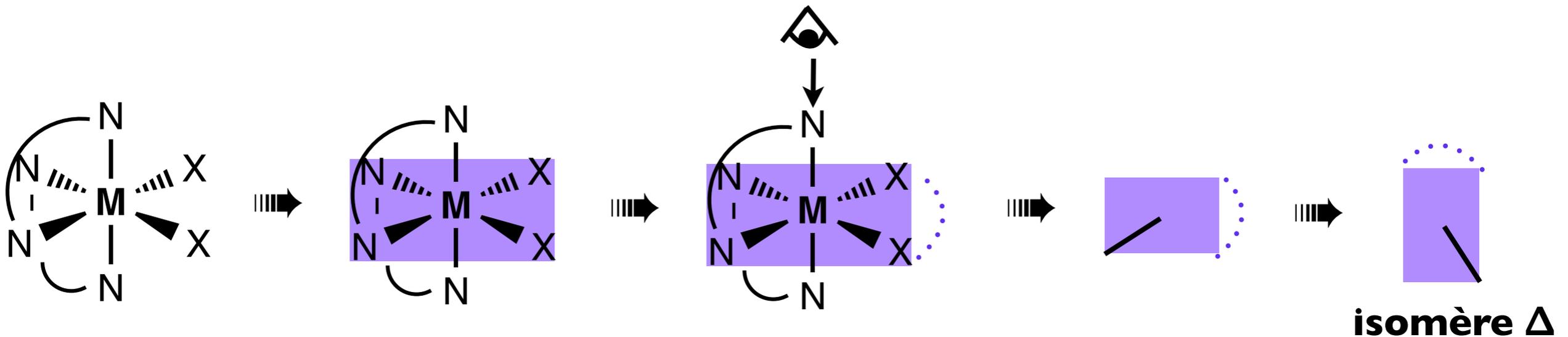
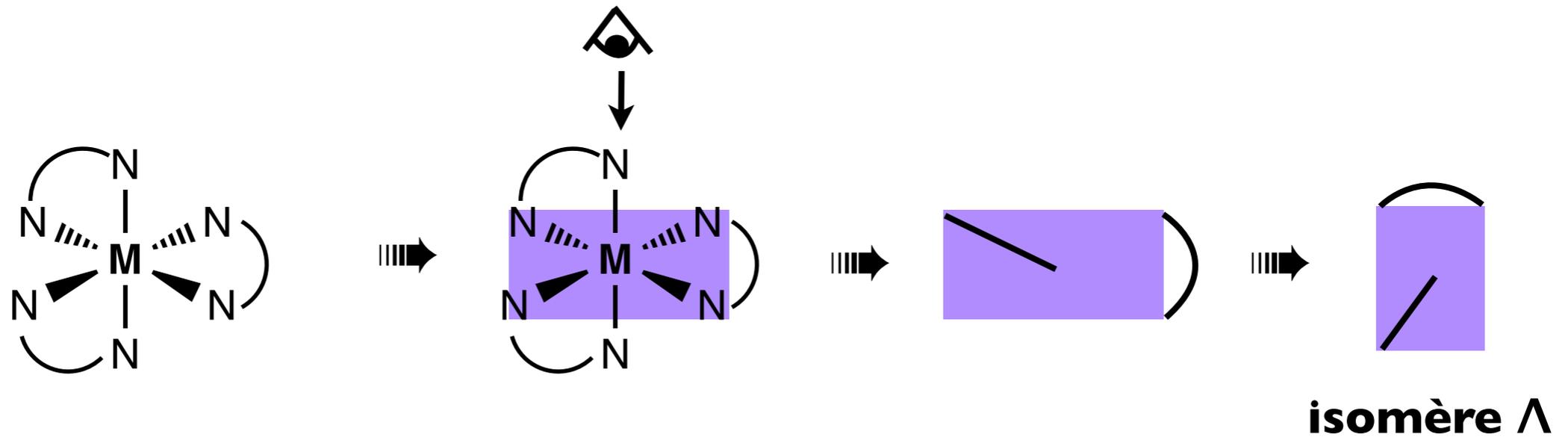
(P)

si pour parcourir un complexe du bas vers le haut, cette progression se fait dans le sens antihoraire, alors il s'agit d'un énantiomère P. Si cette progression se fait dans le sens horaire, alors il s'agit de l'énantiomère M.

# - la chiralité est liée à une hélicité: cas des complexes tris-chélates

comment attribuer le symbole de chiralité:  
définir un plan orienté contenant un ligand bidentate (sinon besoin créer une jonction virtuelle entre deux ligands monodentates voir exemple)  
regarder le complexe de dessus  
«projeter» le ligand bidentate le plus proche de vous sur ce plan  
➡ si la projection se situe vers la gauche: isomère  $\Lambda$   
➡ si la projection se situe vers la droite: isomère  $\Delta$

ex:



# - la chiralité est liée à la présence d'un centre stéréogène «le métal», chiralité A ou C

comment attribuer le symbole de chiralité:

numéroter les ligands en fonction des indices CIP

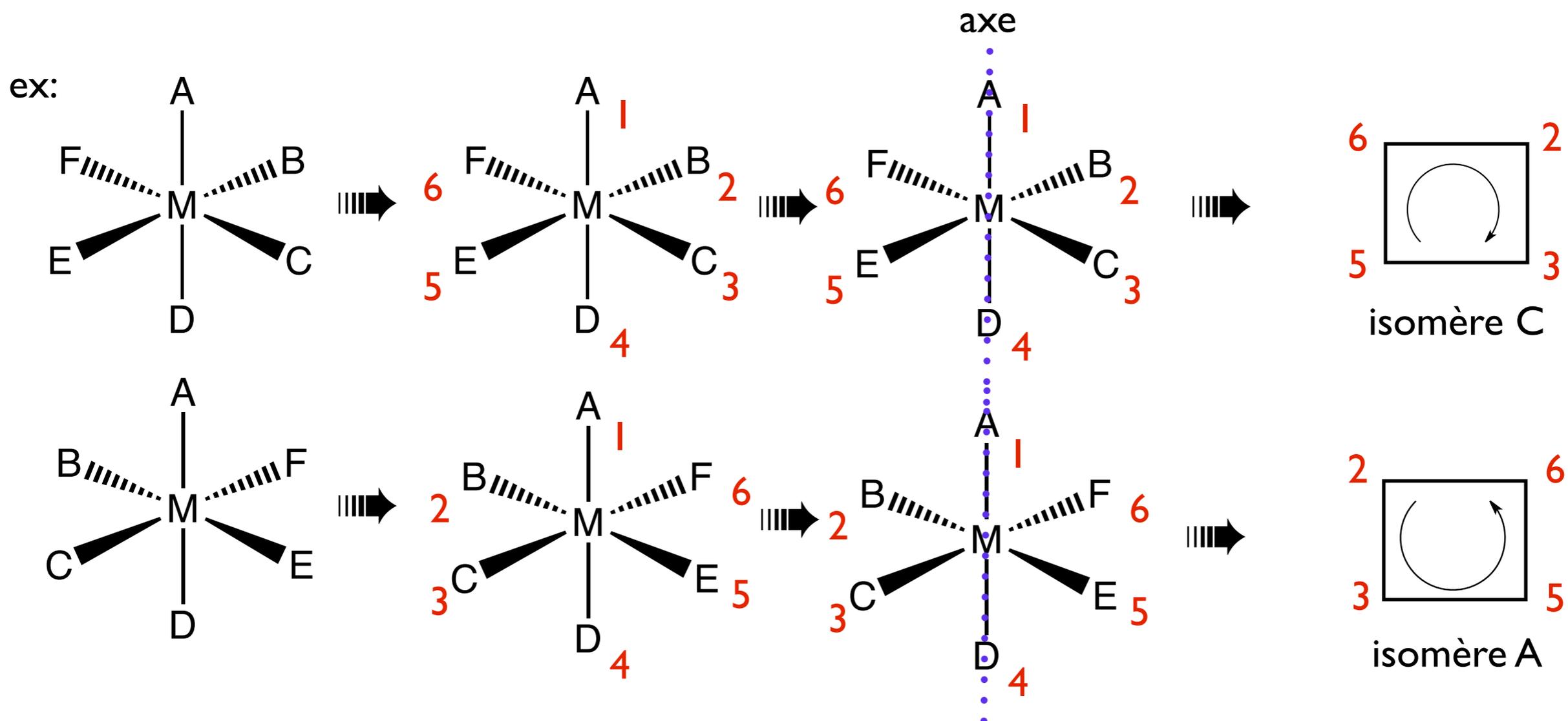
classer les ligands par ordre de priorité (Z le plus élevé portera indice 1)

définir l'axe qui passera par ce ligand et le ligand en trans (CIP le moins prioritaire)

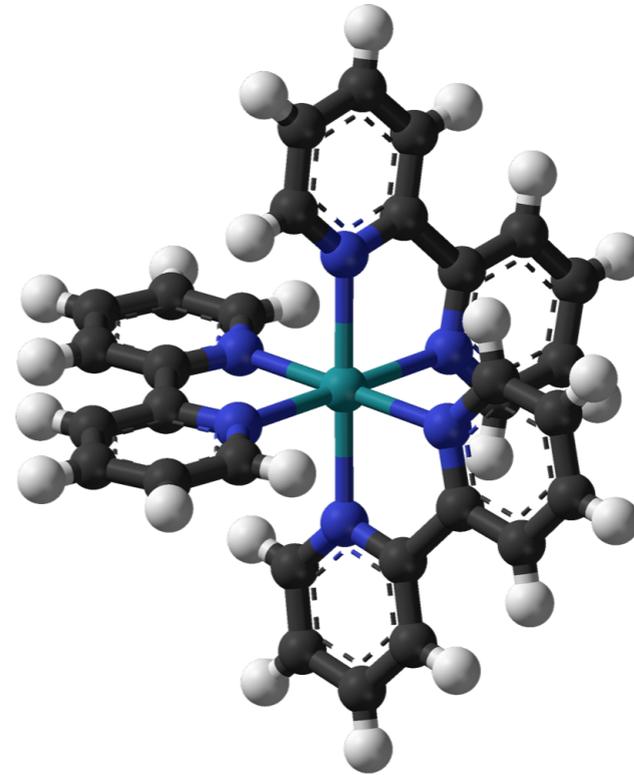
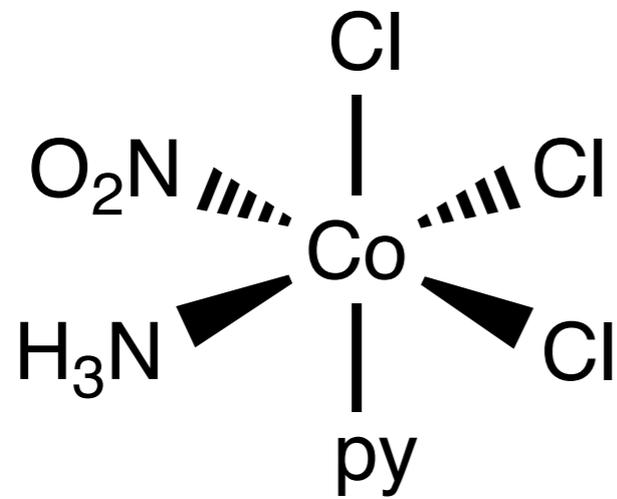
regarder comment sont distribués les 4 ligands par ordre croissant des indices CIP

➡ distribution dans un sens horaire: isomère C

➡ distribution dans un sens anti-horaire: isomère A



# des exemples



# - Méthodes de caractérisation d'une molécule chirale

## a) Le pouvoir rotatoire

Une molécule chirale peut être caractérisée grâce à sa capacité à dévier la lumière polarisée, on parle alors de molécule **optiquement active**. L'angle (noté  $\alpha$ , il s'exprime en degrés) de déviation de la lumière polarisée correspond au **pouvoir rotatoire**. Si votre substance fait tourner à droite la lumière polarisée, on dit que la substance est **dextrogyre**, au contraire si elle fait tourner la lumière polarisée à gauche, on parlera de composé **lévogyre**.

L'activité optique d'une substance est fonction de la structure de la molécule, de sa concentration, de la longueur du tube qui porte l'échantillon, de la longueur d'onde de la source lumineuse, de la nature du solvant, de la température. L'activité optique spécifique est caractéristique d'une molécule donnée.

## Loi de Biot

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c}$$

$l$  : la longueur du tube en décimètre

$c$  : la concentration en grammes par millilitre

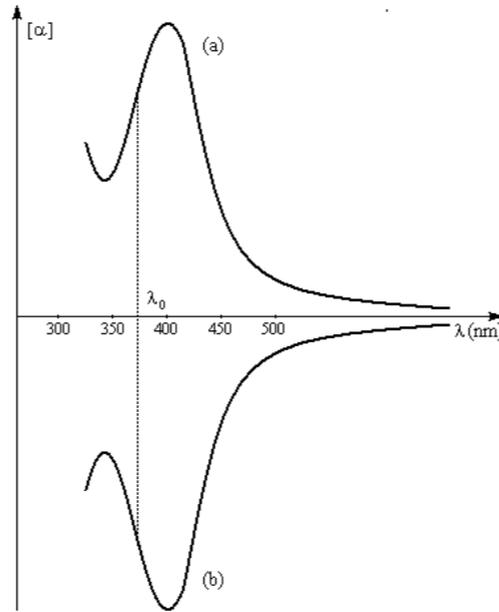
$\alpha$  : pouvoir rotatoire s'exprime en degrés

$t$  : température de la solution

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière utilisée pour la mesure

## b) La dispersion optique rotatoire

Une courbe représentant les pouvoirs rotatoires spécifiques mesurés en fonction de la longueur d'onde sont des spectres de dispersion optique rotatoire (ORD).

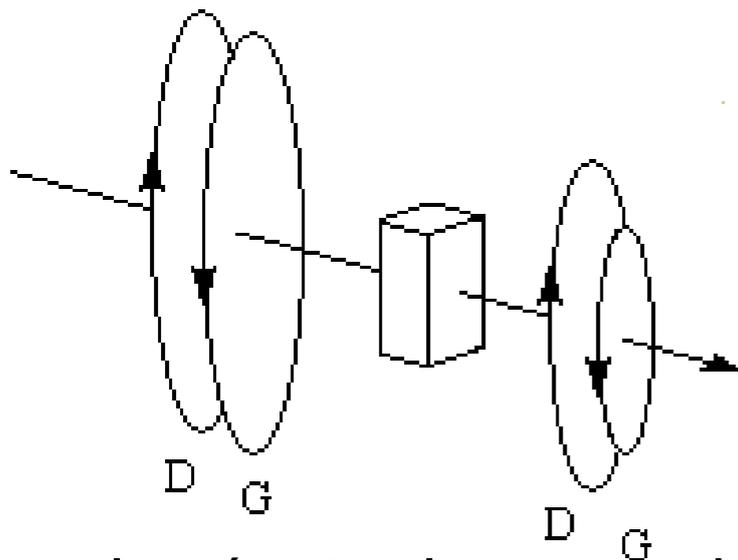


spectre de deux énantiomères

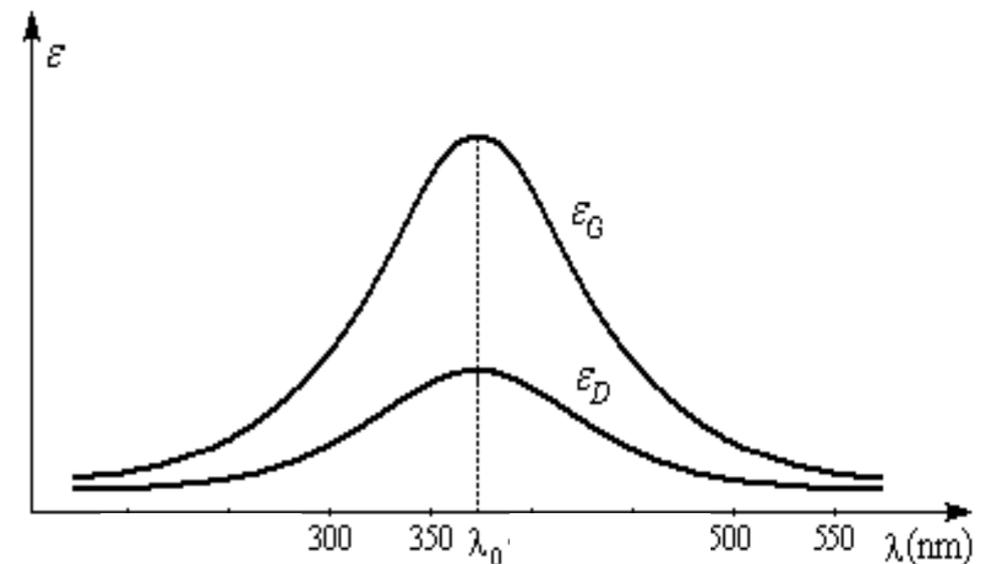
## c) Le dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire est une conséquence de la différence d'absorption par une substance chirale de la lumière polarisée à droite ou à gauche ( $\epsilon_R \neq \epsilon_L$ , ou  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire)

La lumière est une onde électromagnétique résultant de la propagation simultanée d'un champ magnétique et électrique (ce dernier champ qu'on assimile au « vecteur lumineux ») dans toutes les directions perpendiculaires à sa direction de propagation. Polariser une lumière conduit alors à obtenir une lumière qui possède un vecteur lumineux se propageant que dans une seule direction.



Lumière polarisée circulairement absorbée de manière différente par une substance chirale



Une molécule chirale présente un dichroïsme circulaire, ceci signifie que la molécule a des coefficients d'absorption différents pour la lumière polarisée circulairement à droite et à gauche pour chaque longueur d'onde.

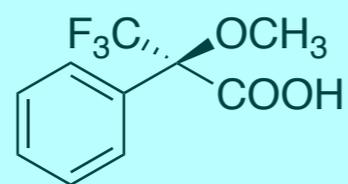
Un spectre de dichroïsme circulaire est donc la différence des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident ( $\Delta\epsilon = \epsilon_g - \epsilon_d$ ).

# Caractérisation par RMN

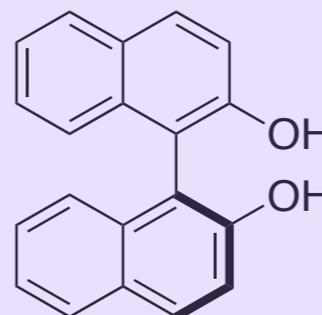
Deux énantiomères ont toujours le même spectre RMN,  
deux diastéréoisomères non.

pour les composés organiques: utilisation de composés  
énantiomériquement purs neutres

«chiral derivatizing agent»

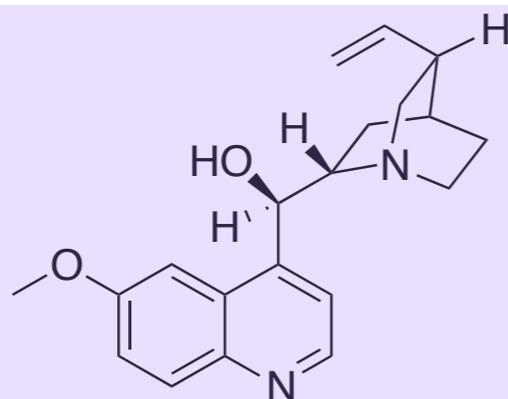


réactif de Mosher

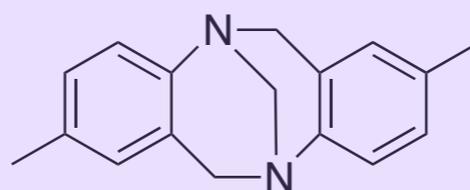


(S)-(-)-binol

: formation de  
diastéréoisomères  
par lien covalent



quinine



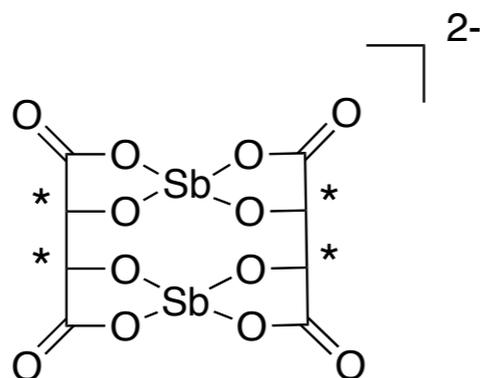
base de Tröger

«chiral solvating agents»

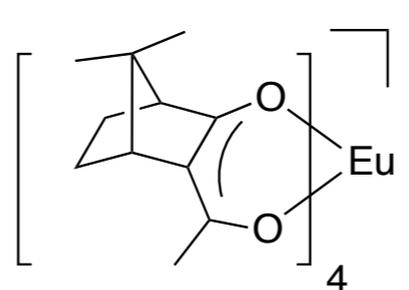
: interaction faible  
entre deux molécules

# Pour les complexes cationiques

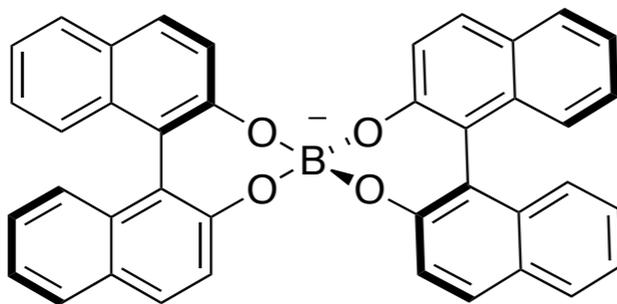
- utilisation d'anions chiraux pour la formation de paires d'ions
- anions non coordinants (en général) pour ne pas interagir avec le métal



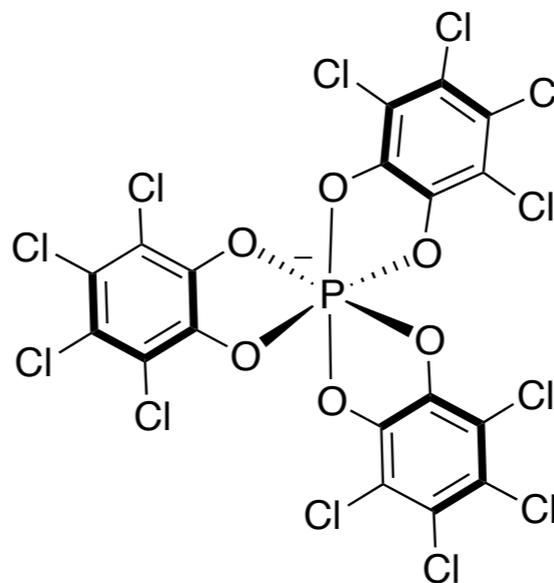
anion tartrate coordonné à l'antimoine



complexe anionique d'euprium

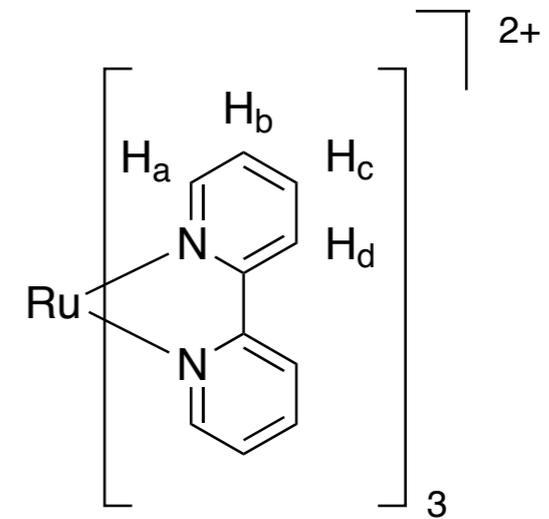
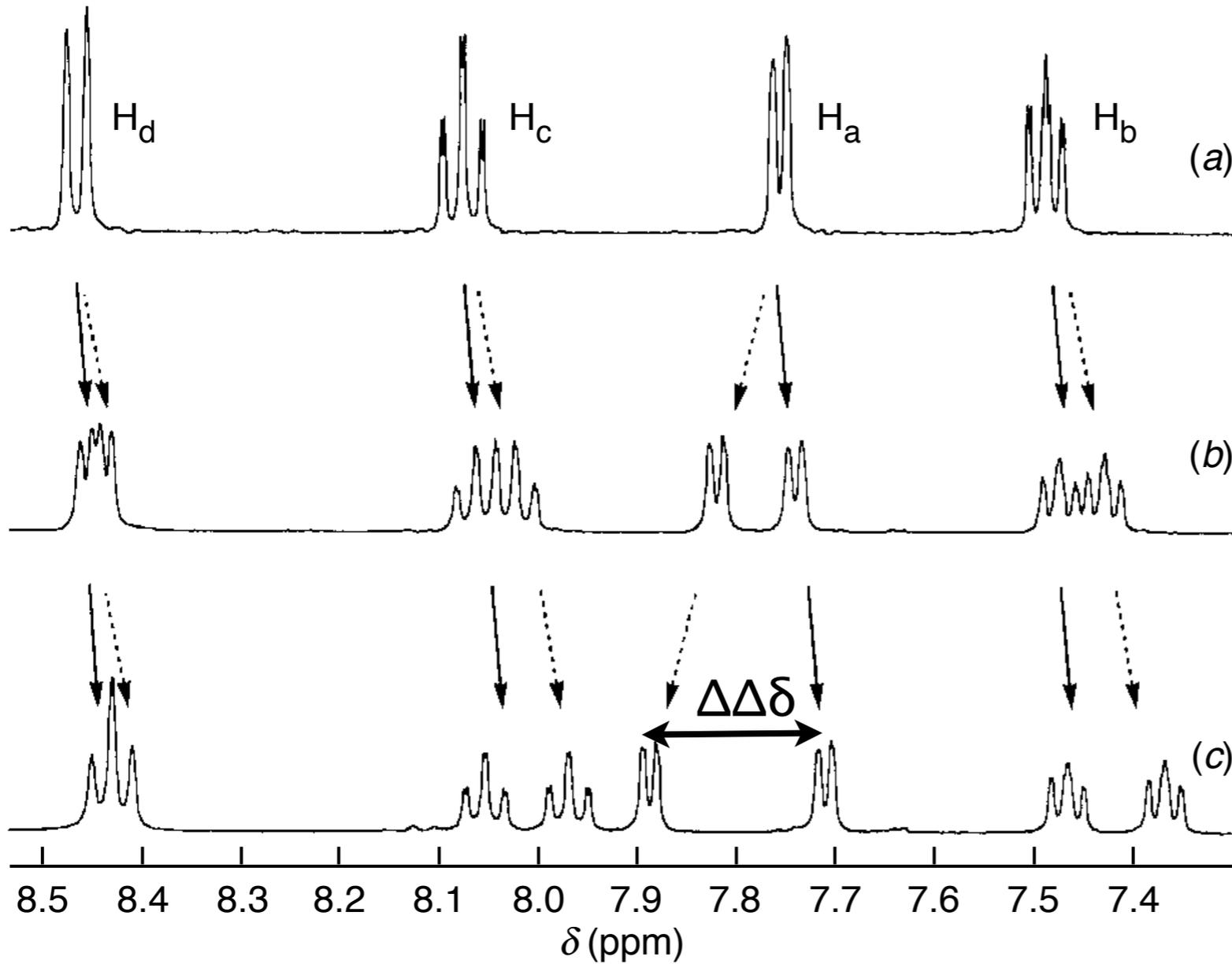


borate

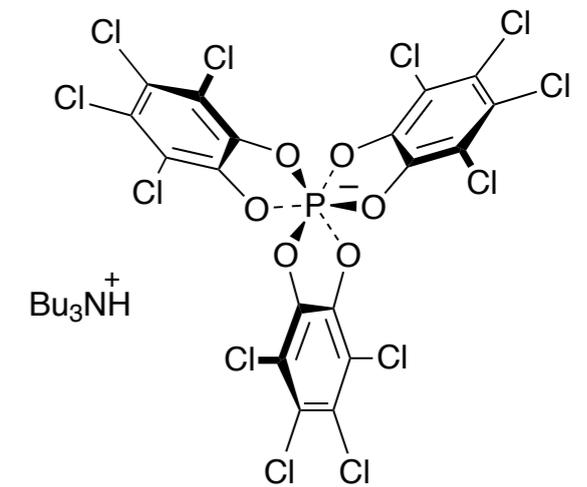


anion phosphate hexacoordiné

# exemple



0.5 eq



1 eq

$\Delta\Delta\delta$  permet d'évaluer l'efficacité d'un anion chiral

# Quelques définitions

## excès énantiomérique:

dans un mélange de deux énantiomères, ee représente l'excès (en pourcentage) d'un énantiomère par rapport au racémique

$$e.e. = \frac{|R-S|}{R+S} \times 100 = | \% R - \% S |$$

exemple: si ee = 90 %, composition du mélange:  
95 % d'un énantiomère et 5 % de l'autre  
ou 90 % d'un énantiomère et 10 % de racémique

## énantiomériquement pur:

un composé énantiomériquement pur possède un ee = 100 %  
(dans la limite des erreurs de mesure)

## énantiomériquement enrichi:

un composé énantiomériquement enrichi possède un excès énantiomérique supérieur à 0 mais inférieur à 100%

## Quelques définitions: suite

### pureté optique:

$$\text{p.o.} = \left| \frac{[\alpha_{\text{obs}}]}{[\alpha_{\text{max}}]} \right| \times 100 \%$$

### excès diastéréomérique:

uniquement pour 2 diastéréoisomères présents en quantité A et B

(définition à utiliser uniquement quand les diastéréoisomères sont ensuite convertis en énantiomères sinon il est préférable de parler de rapport diastéréomérique)

$$\text{e.d.} = 100( | A-B | ) / (A+B)$$

### rapport diastéréomérique:

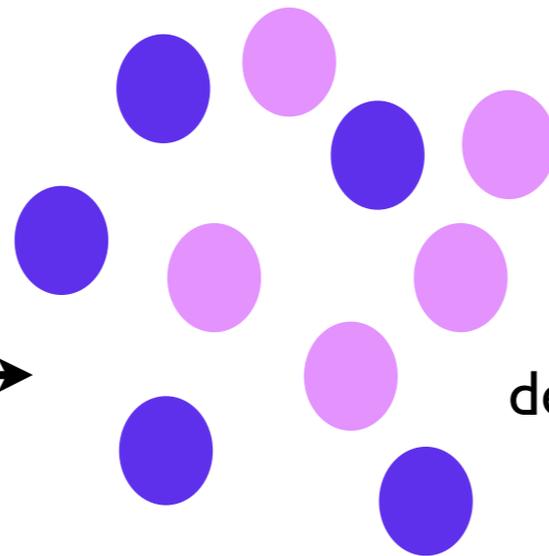
$$\text{r.d.} = A/B$$

# Méthodes pour obtenir des complexes énantiomériquement enrichis

## Dédoublément d'un mélange racémique

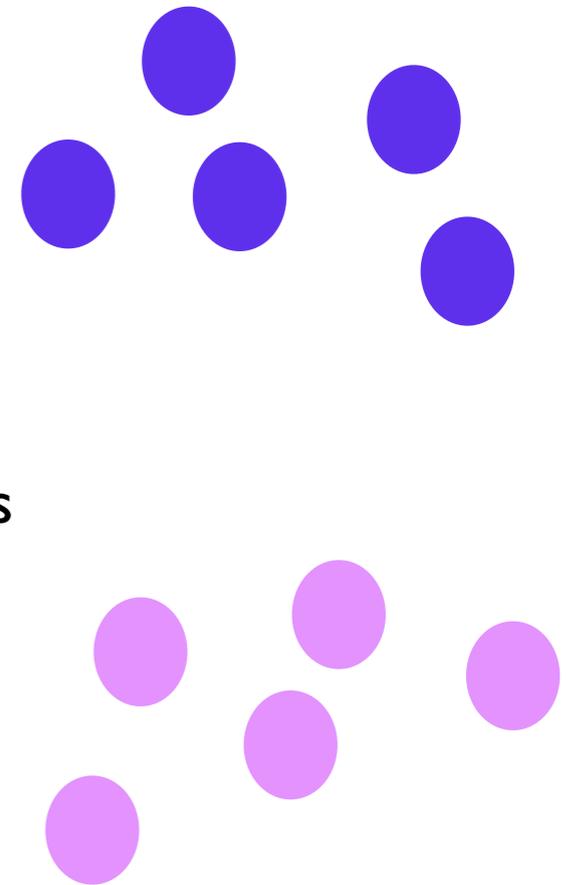
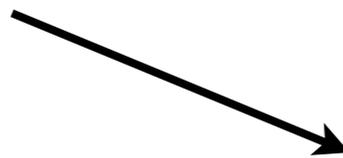
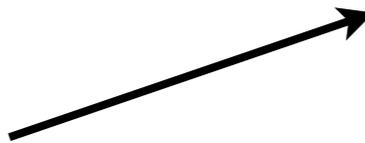
objectif

métal  
+  
ligand



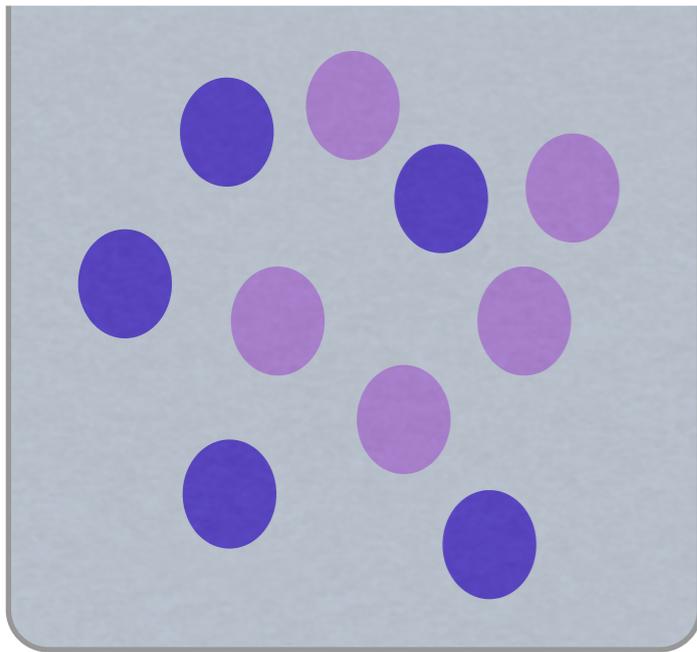
Mélange racémique

séparation physique  
des deux énantiomères

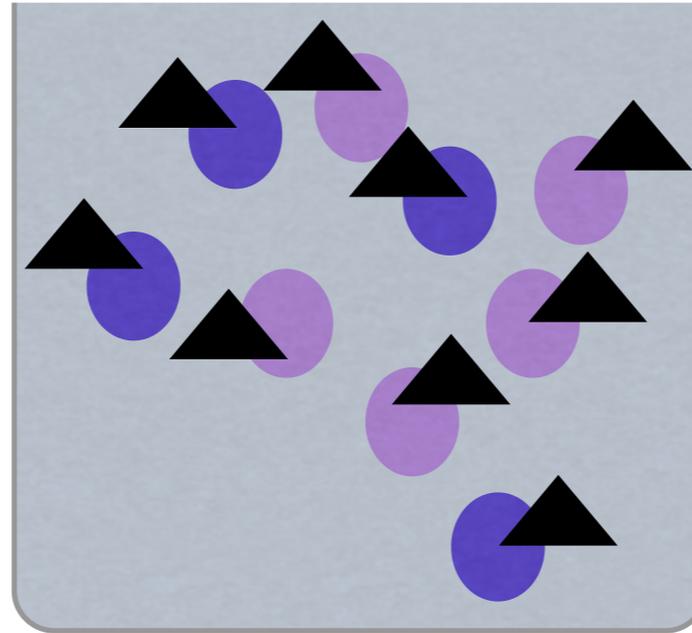
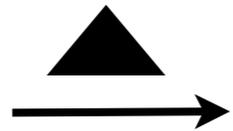


# Dédoublément par précipitation diastéréosélective

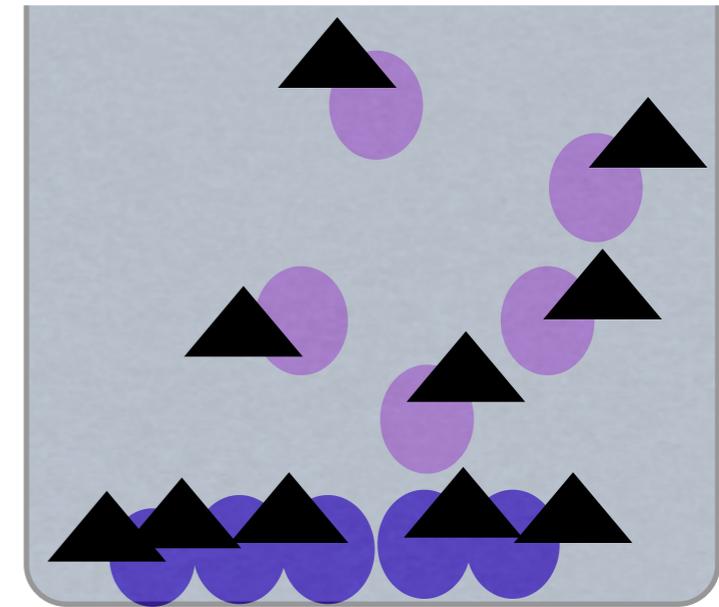
cas d'un complexe chargé

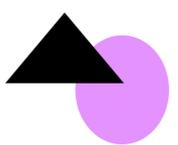
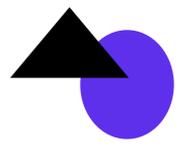


mélange racémique  
en solution  
d'un complexe chargé



formation de paires d'ions



si solubilité  >   
↓

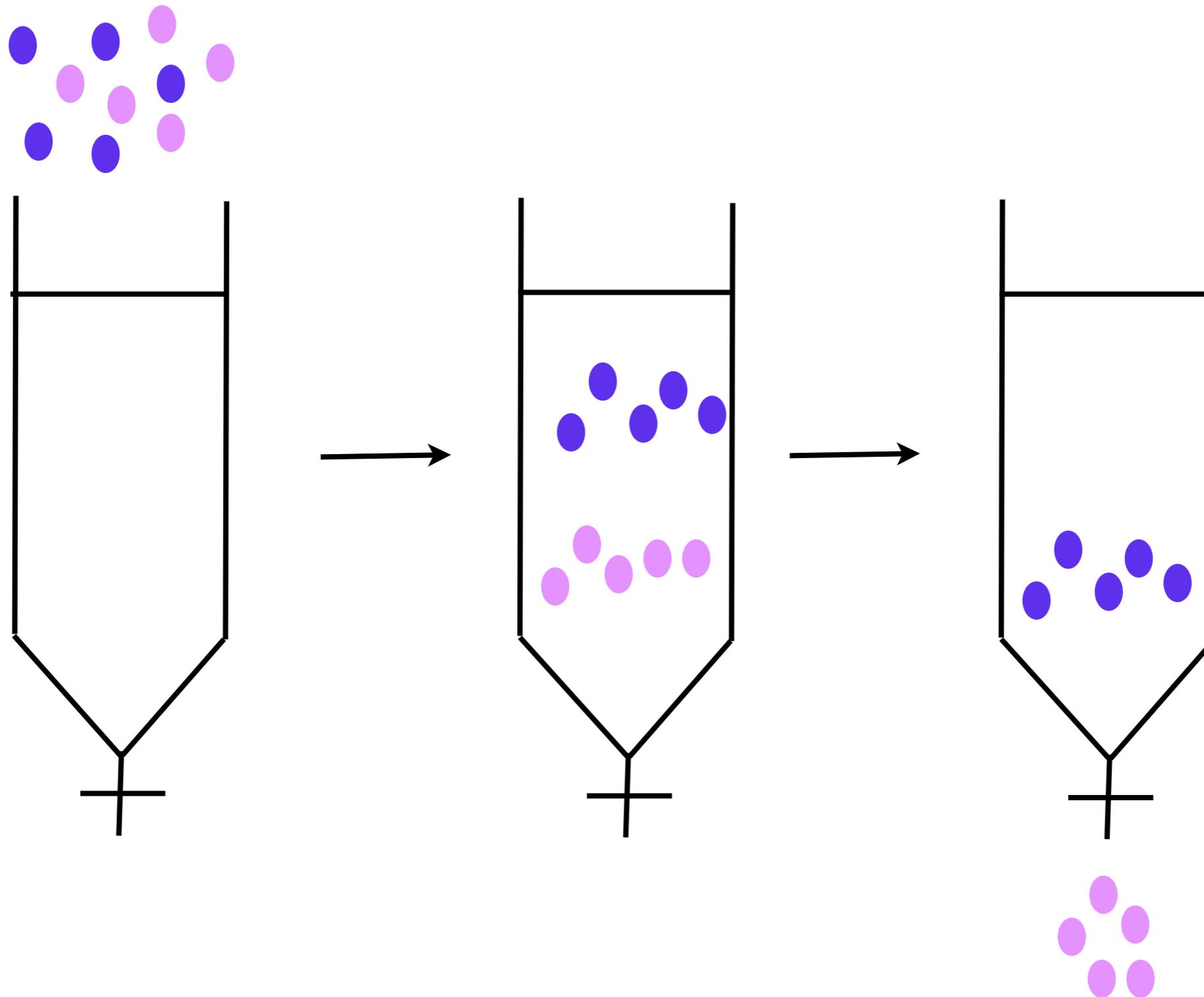
 : ion chiral

 et 

sont diastéréoisomères

# Dédoublément par chromatographie

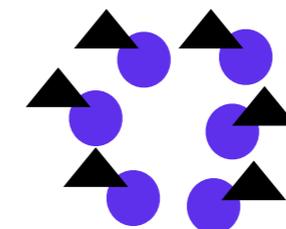
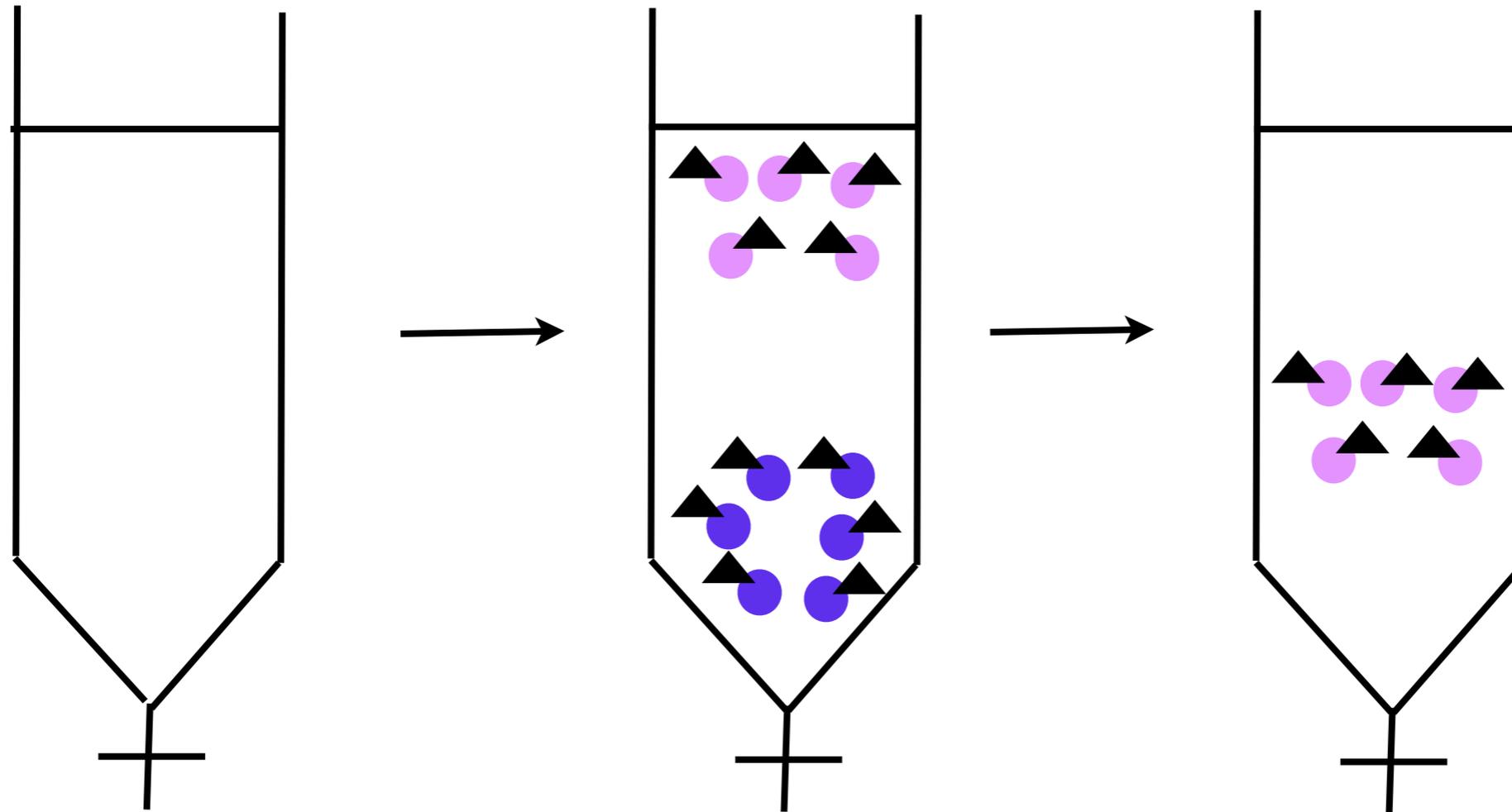
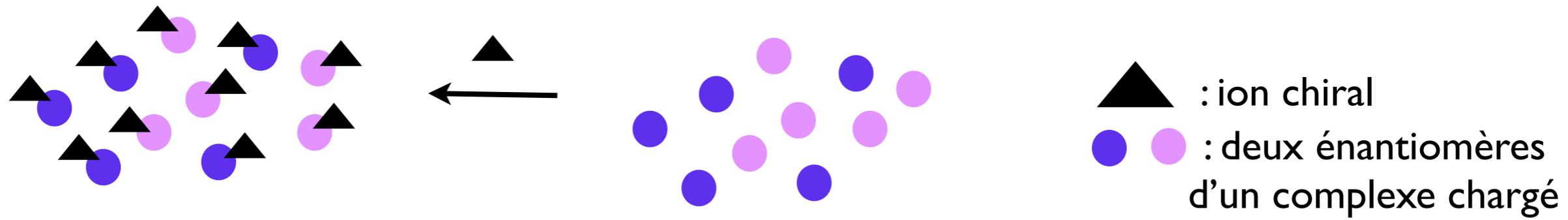
cas d'une phase stationnaire chirale



- la phase stationnaire est composée de molécules chirales énantiomériquement pures gréffées interagissant via des interactions faibles (liaisons H, électrostatiques,  $\pi$ - $\pi$ ) avec les énantiomères à séparer

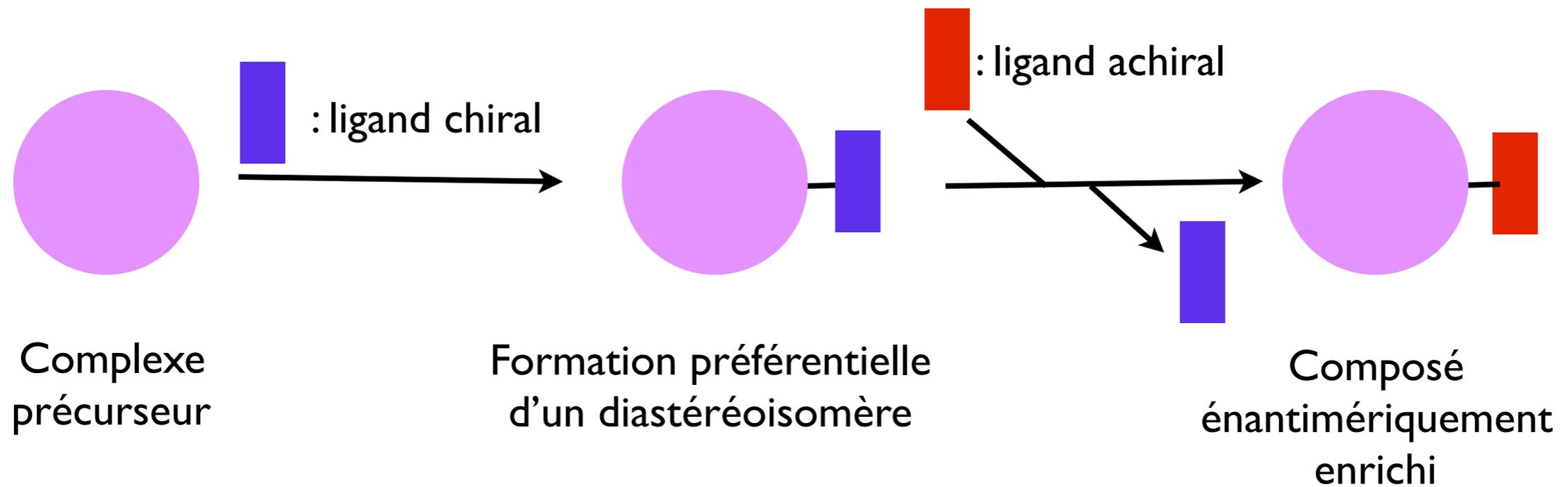
# Dédoublément par chromatographie

cas d'une phase stationnaire achirale ( $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) via la formation de diastéréoisomères

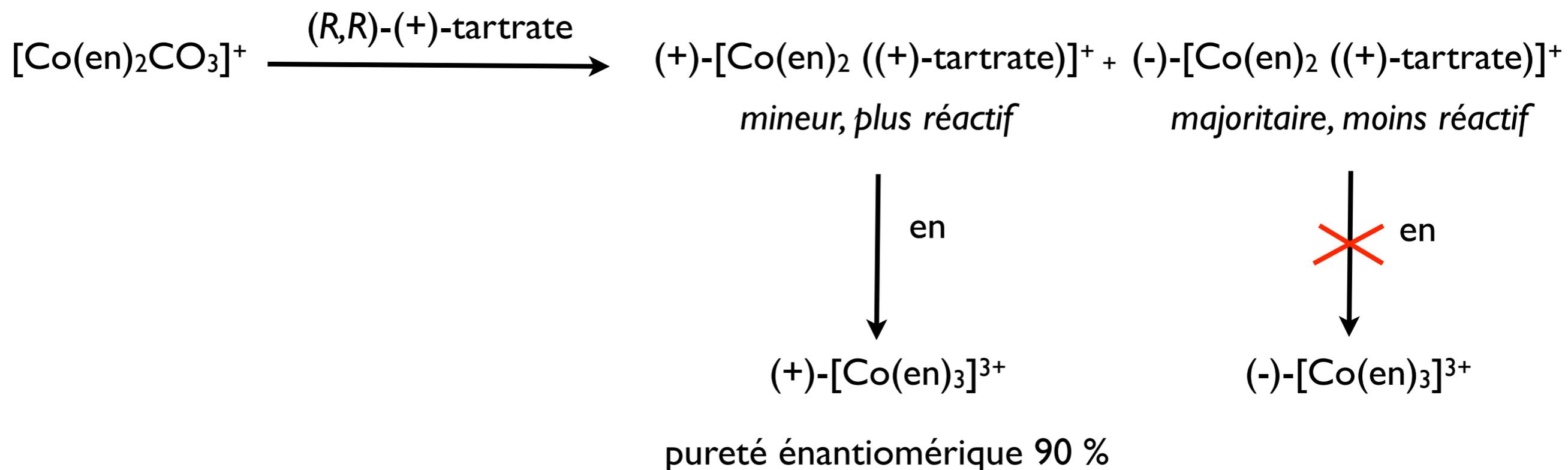


# Synthèse asymétrique des composés de coordination

Stratégie la plus employée: cas de complexes non labiles

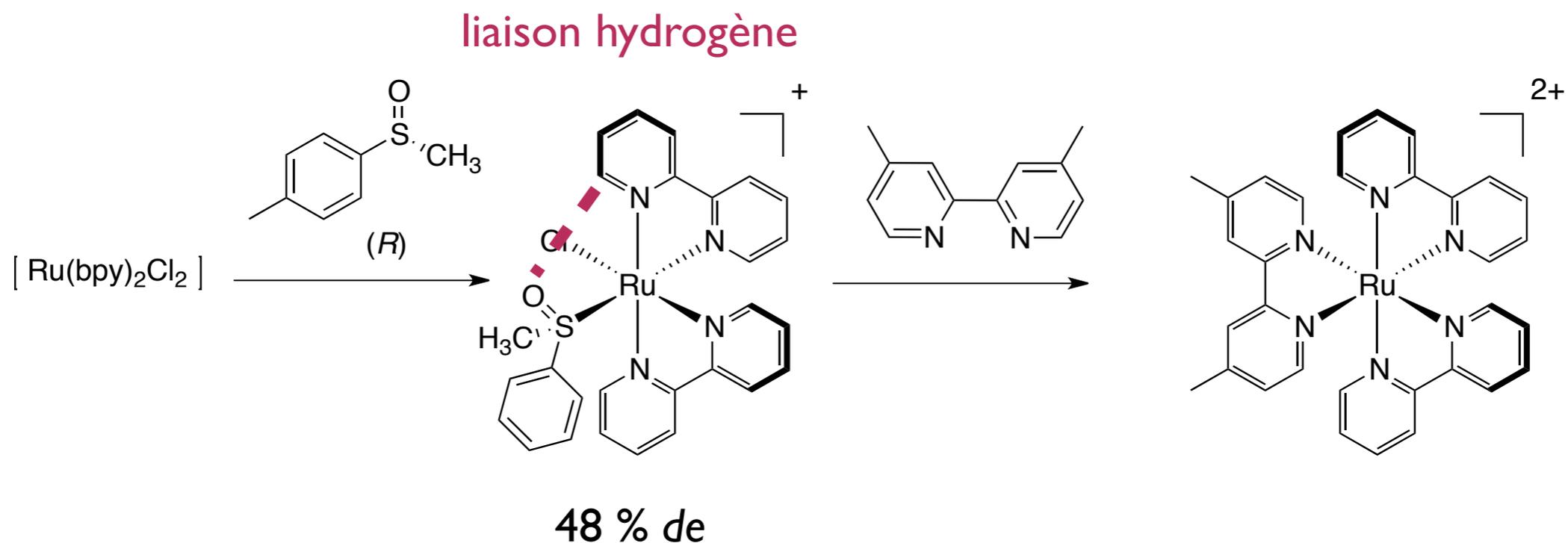


# Exemple historique: synthèse asymétrique de Bailar (1948)



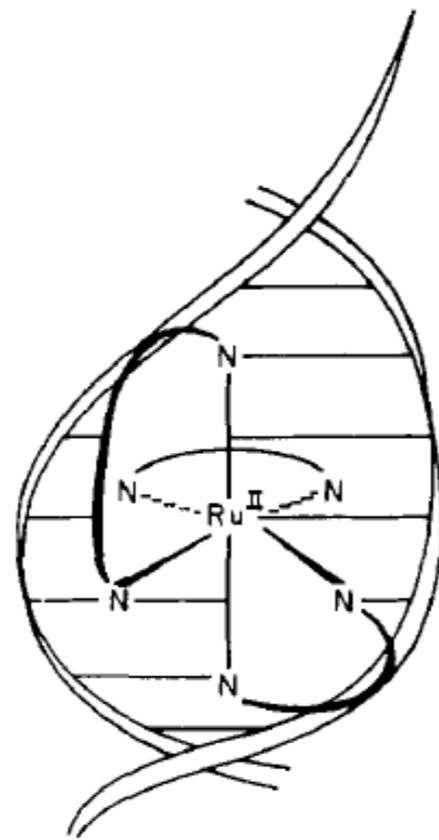
H.B. Jonassen, J.C. Bailar, E.H. Huffmann, J. Am. Chem. Soc. 1948, 70, 756

# Synthèse asymétrique: un autre exemple

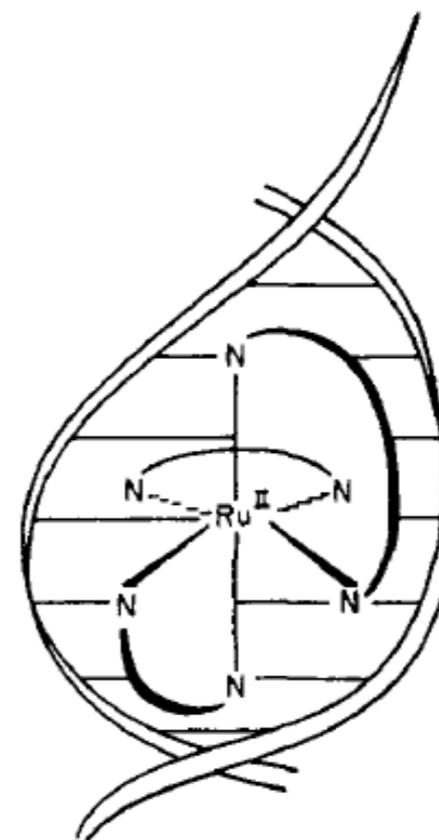


# Pourquoi des complexes énantiomériquement purs?

- catalyse asymétrique, synthèse asymétrique.....
- $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ : vers des sondes énantiosélectives pour l'ADN



Lambda



Delta

L'énantiomère  $\Delta$  interagit préférentiellement avec l'hélicité droite de l'ADN

# Théorie du champ cristallin

# TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhénium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium																

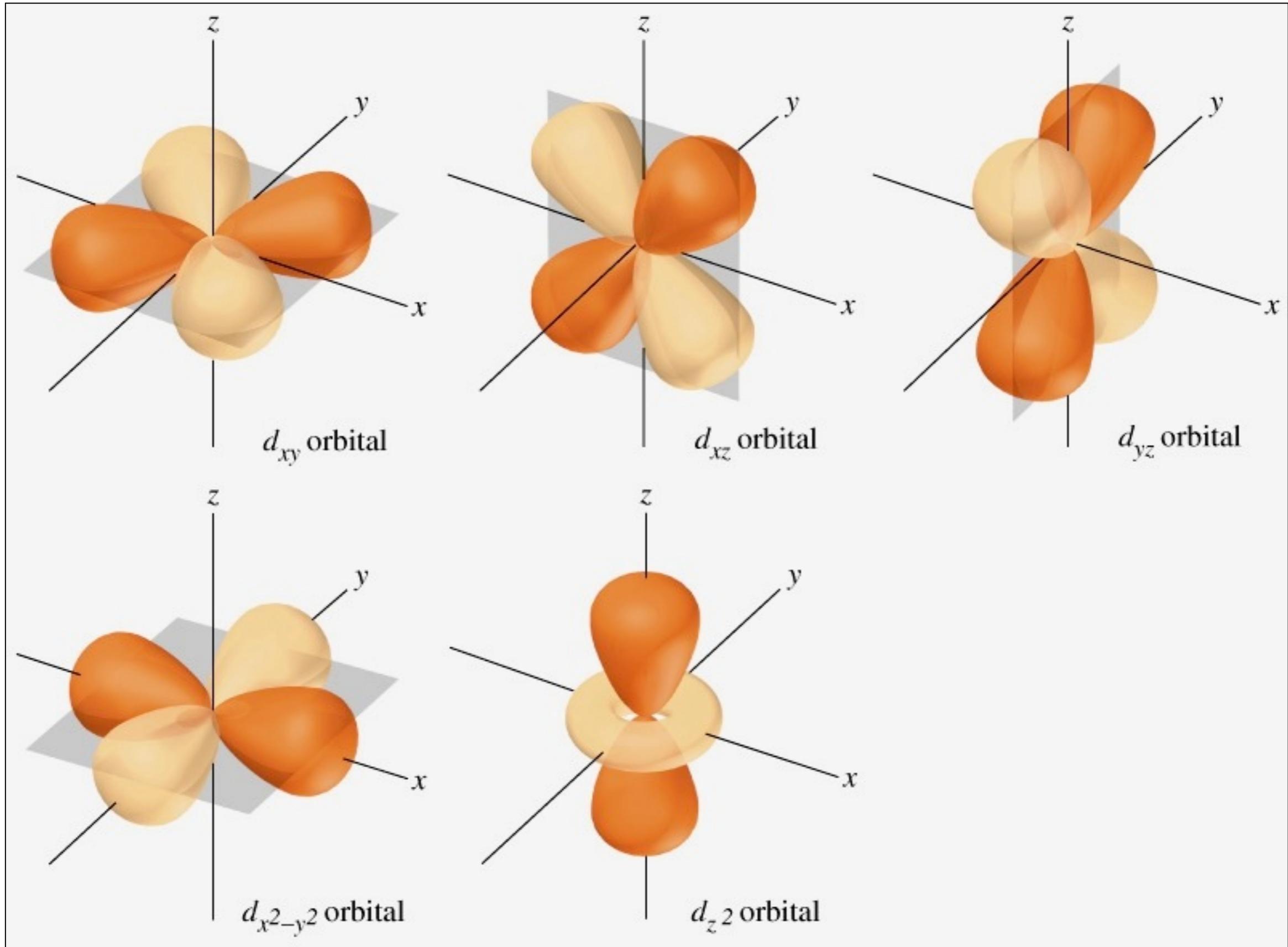
57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praséodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dyprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétiun
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendéléviun	102 No Nobélium	103 Lw Lawrencium

Configuration électronique à l'état gazeux: ex Fe ( $4s^2, 3d^6$ )

Configuration électronique dans un complexe neutre: ex Fe ( $3d^8$ )

9 orbitales du métal pour interagir avec les ligands: **ns (n-1)d np**

# Les cinq orbitales d



# La théorie du champ cristallin

Modèle fondé sur des interactions Métal-Ligands purement électrostatiques

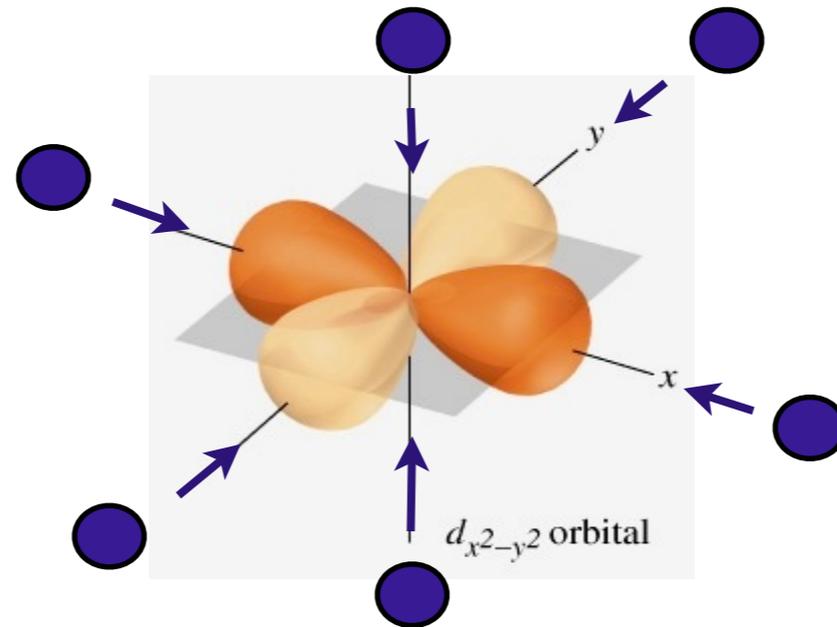
Les ligands sont assimilés à des sphères chargées négativement

➡ ces charges négatives ponctuelles «repoussent» les électrons des orbitales d de l'ion métallique central

Les ligands orientés en direction des lobes des orbitales

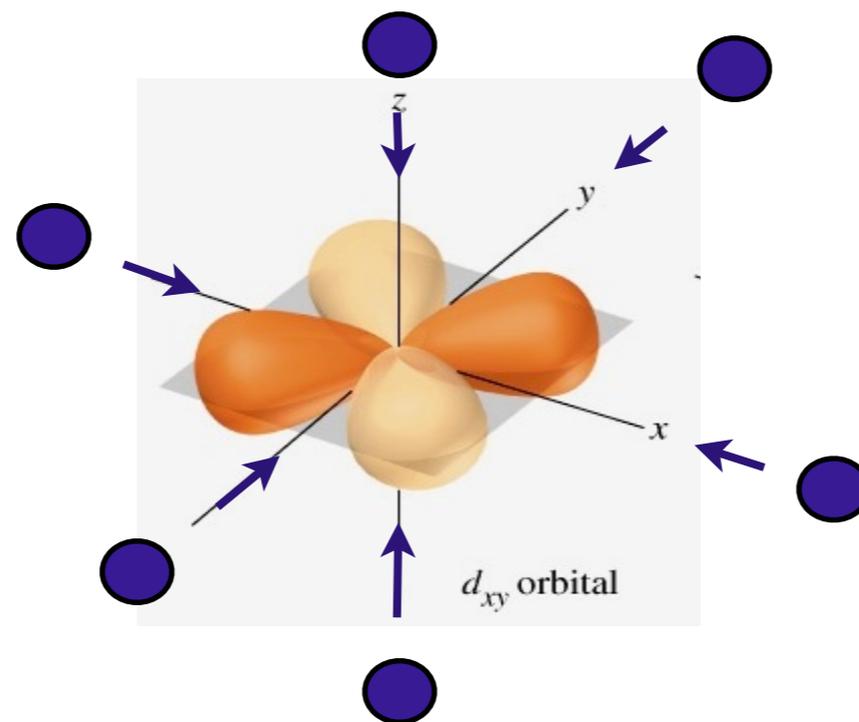
▣▣▣▣▣ ➔ orbitales déstabilisées, leur énergie augmente

exemple:



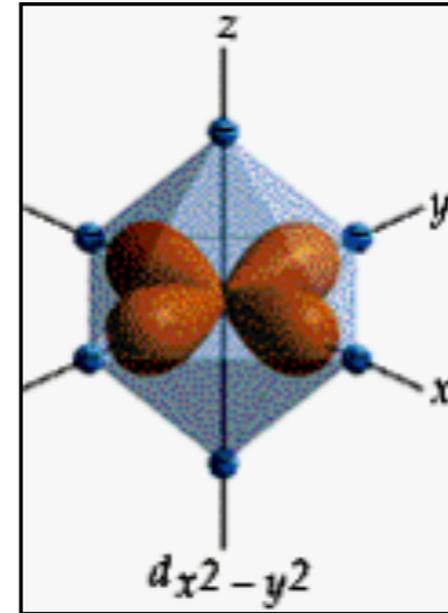
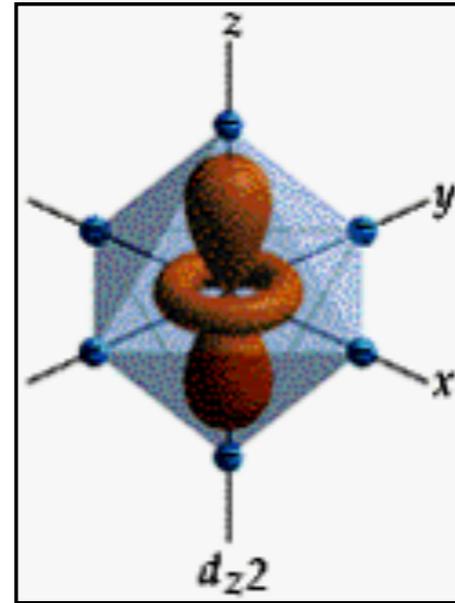
orientation des ligands  $\neq$  des orbitales ▣▣▣▣▣ ➔ orbitales stabilisées, leur énergie diminue

exemple:

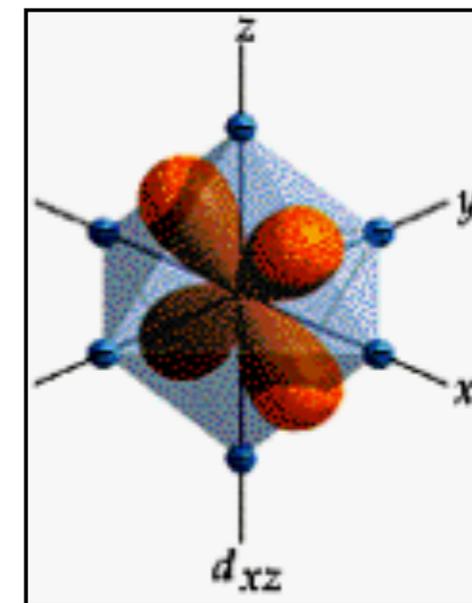
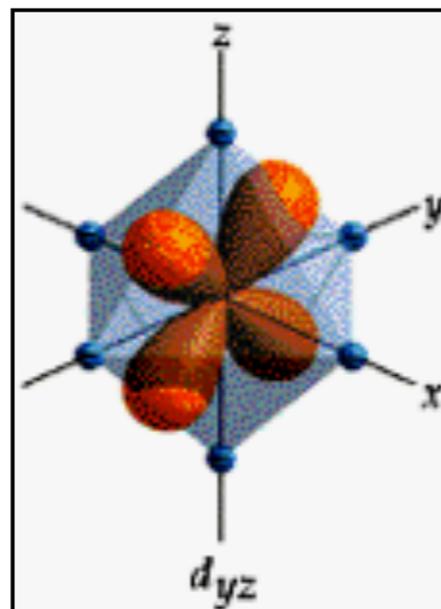
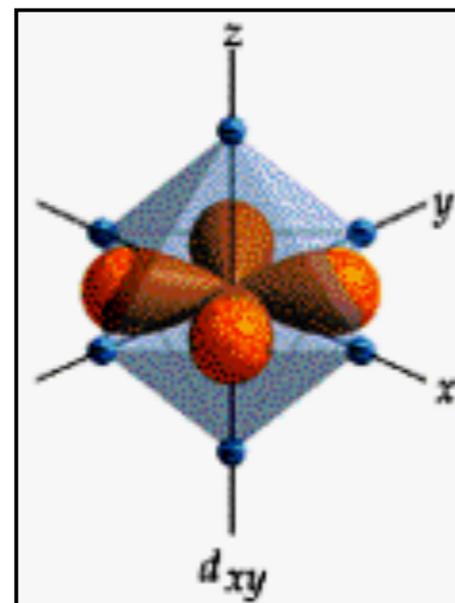


# Pour les 5 orbitales d

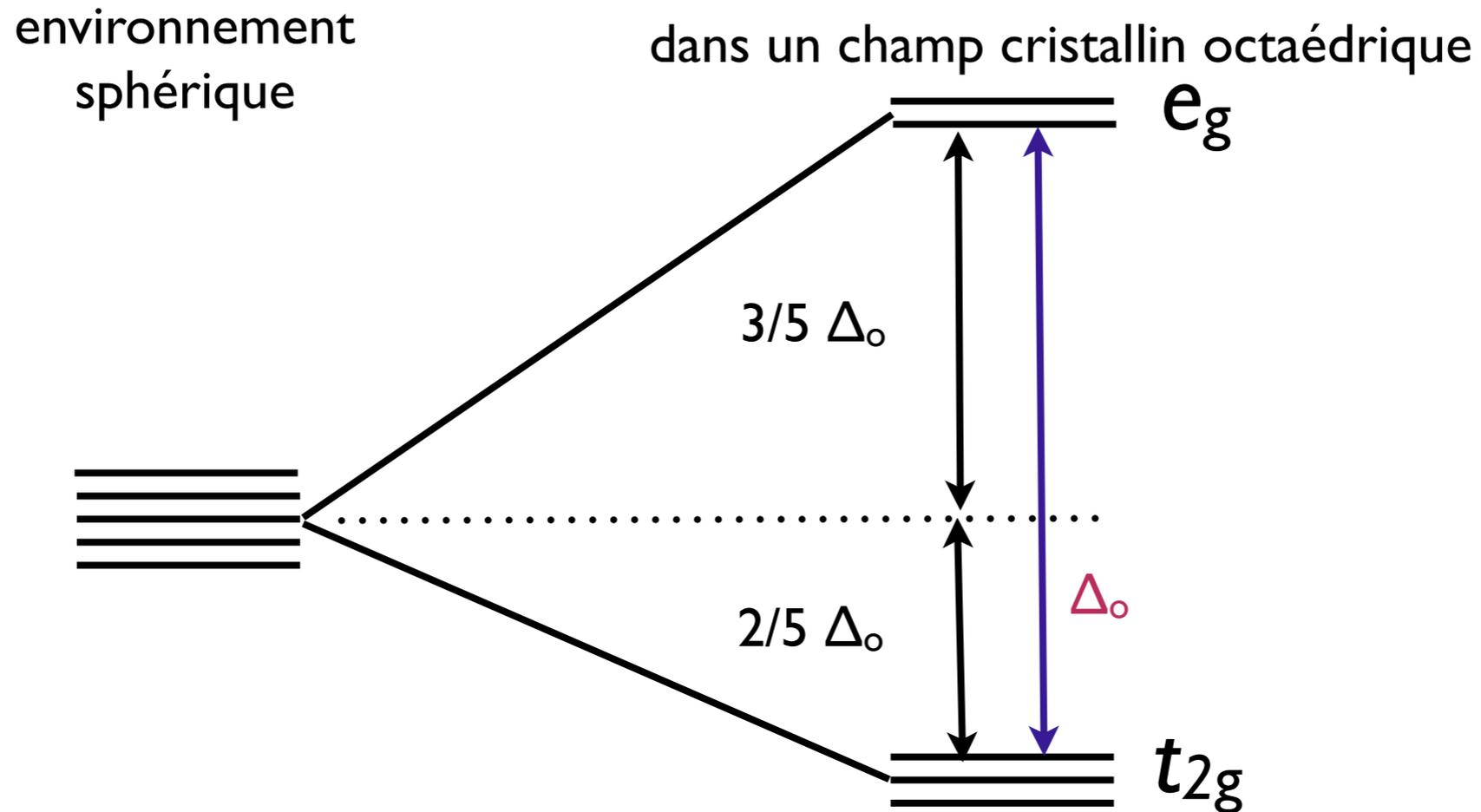
orbitales  
déstabilisées



orbitales  
stabilisées



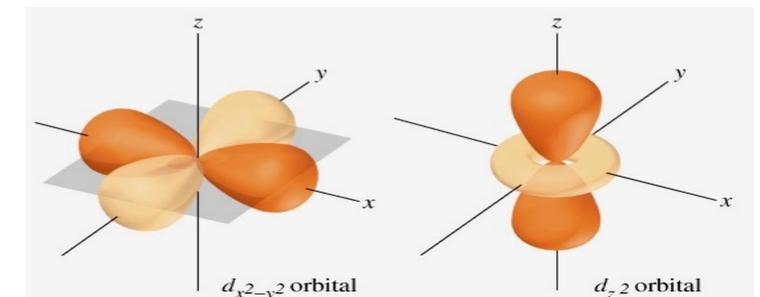
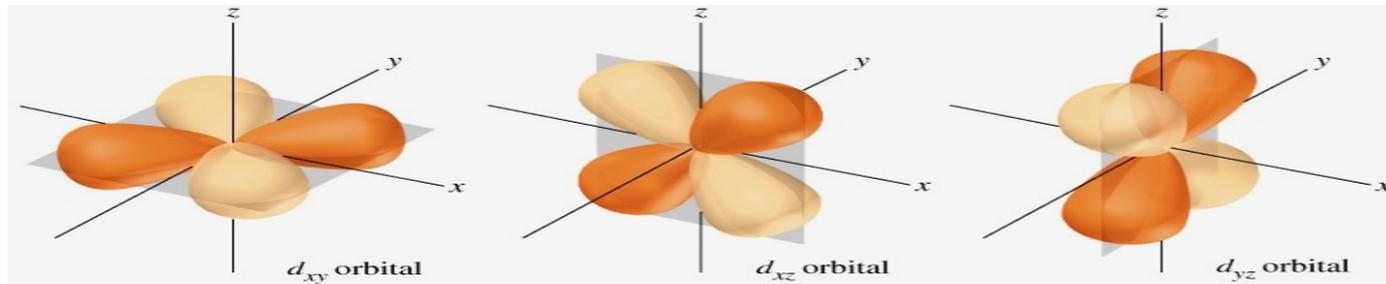
# Conséquence: pour un complexe de géométrie octaédrique



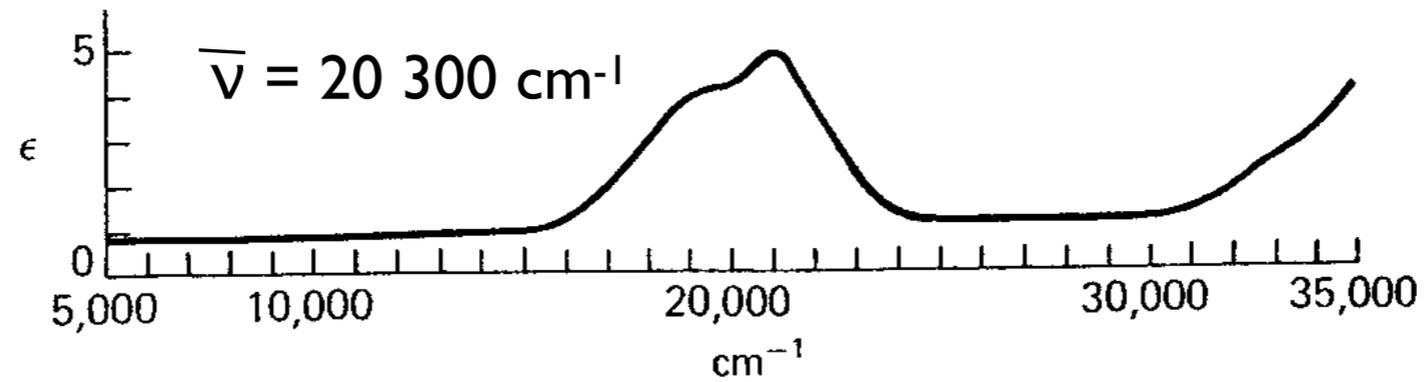
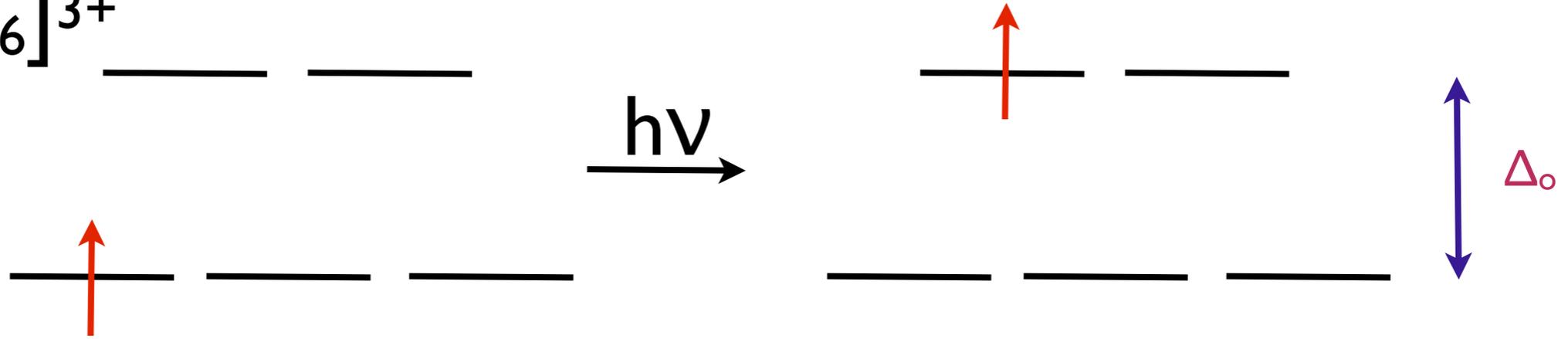
les orbitales dirigées selon les axes cartésiens sont déstabilisées ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )

$t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ )

$e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )



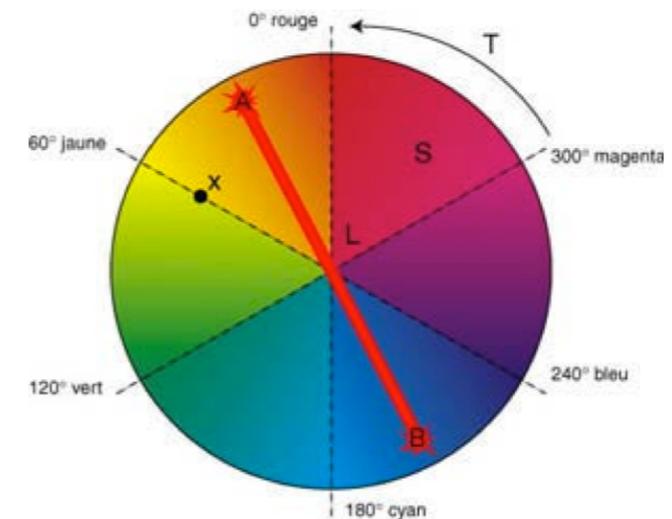
# Propriétés optiques d'un complexe monoélectronique



Absorption dans le jaune  $\Rightarrow$  solution couleur violette



$$\bar{\nu} = 20\,300 \text{ cm}^{-1} = \Delta_o$$



## autres transitions

transition de transfert de charge du ligand au métal (**TCLM**)

migration d'un électron localisé au niveau du ligand vers le métal

ex: CdS «le jaune de cadmium»  $\text{Cd}^{2+}(5s) \leftarrow \text{S}^{2-}(\pi)$

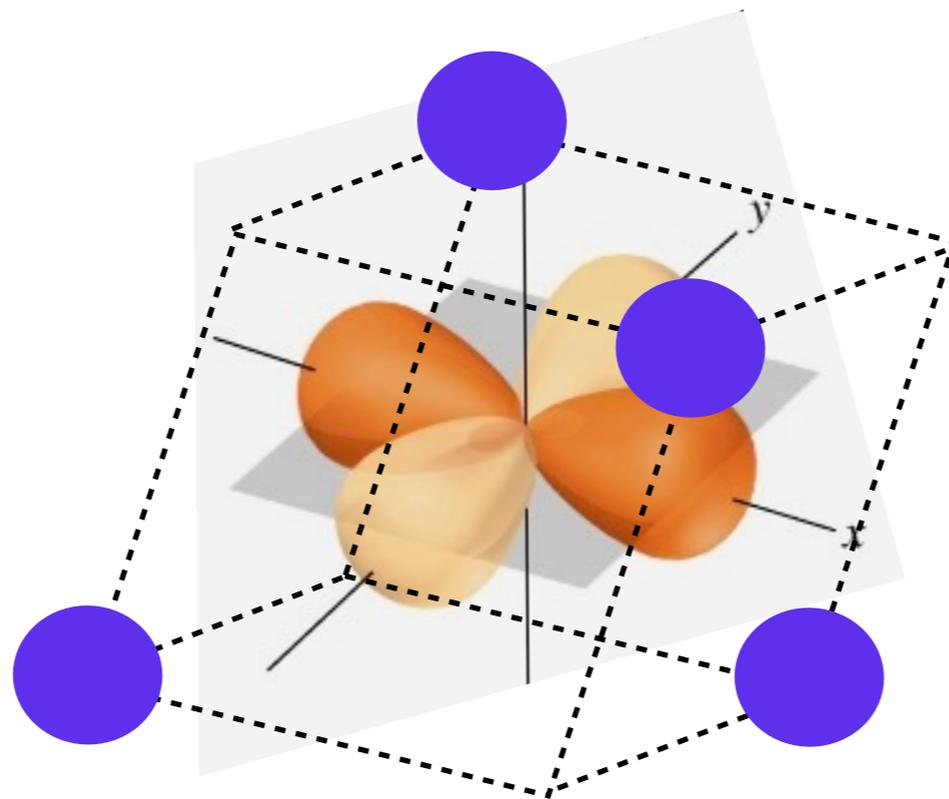
transition de transfert de charge du métal au ligand (**TCML**)

migration d'un électron localisé au niveau du métal vers le ligand

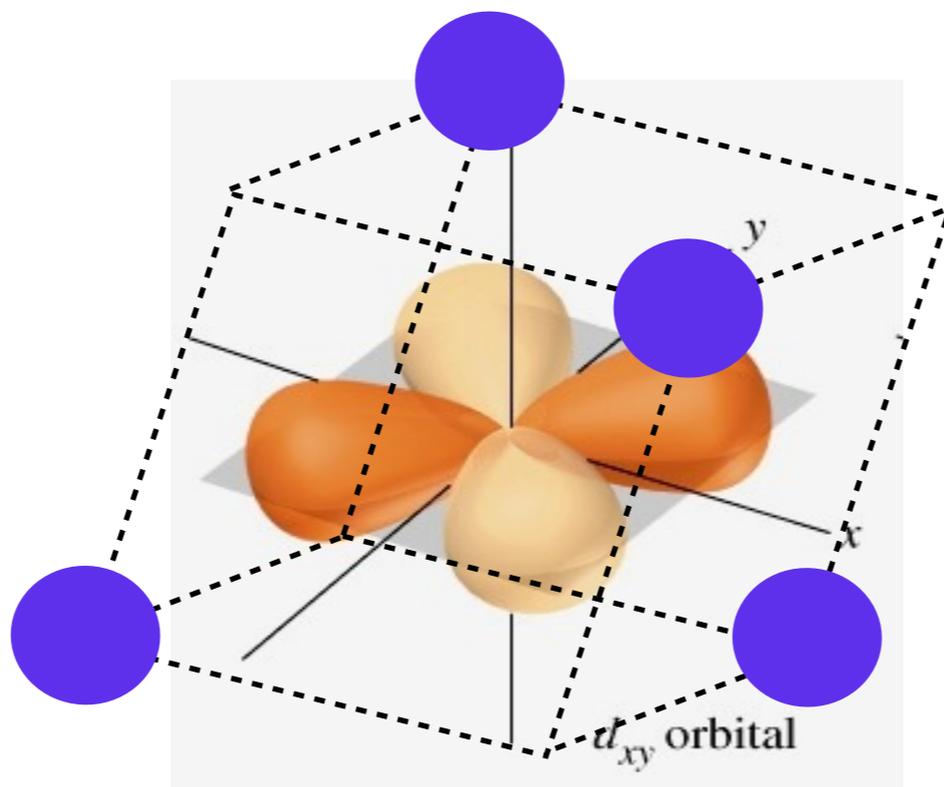
ex:  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , complexe de couleur rouge,  $\text{Fe}^{2+}(d) \rightarrow \text{bipy}(\pi^*)$

# pour un complexe de géométrie tétraédrique

ex:  $d_{x^2-y^2}$

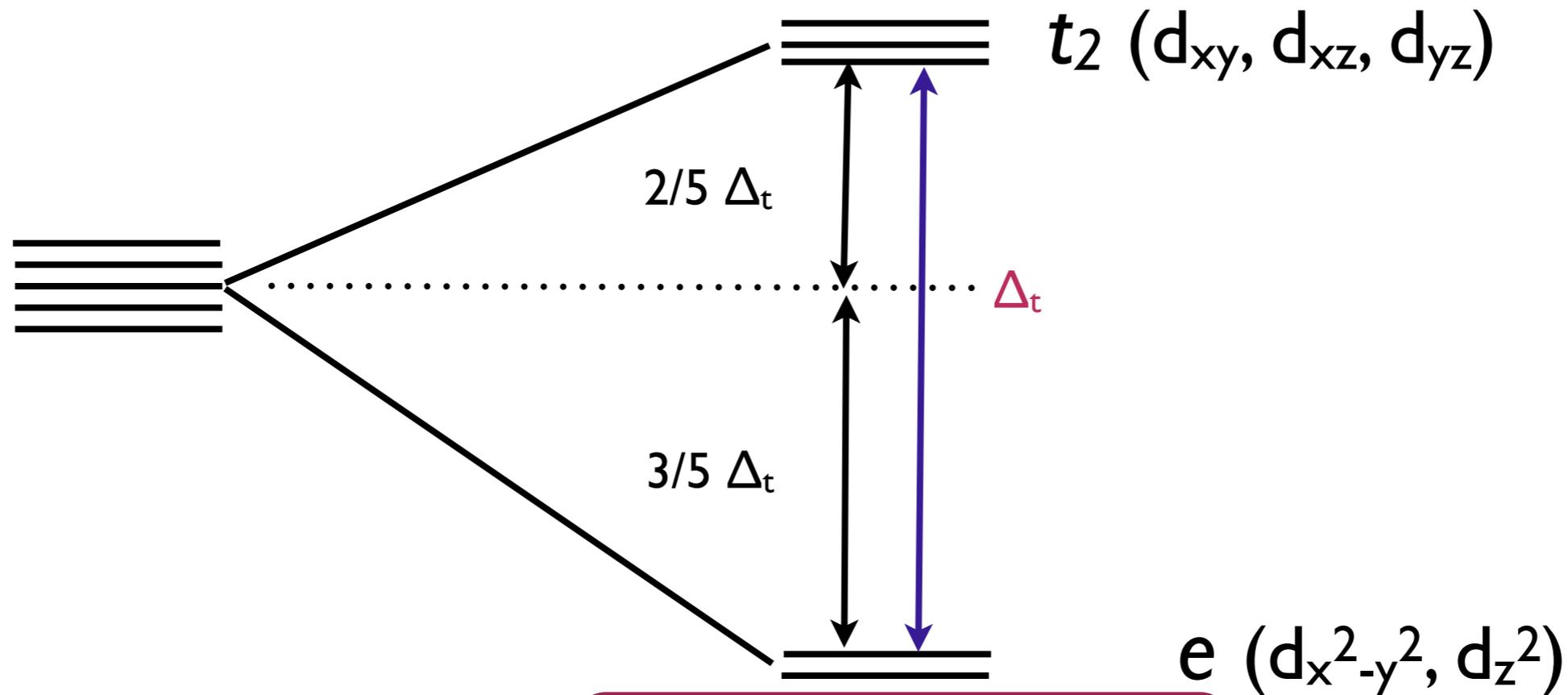


ex:  $d_{xy}$



# pour un complexe de géométrie tétraédrique

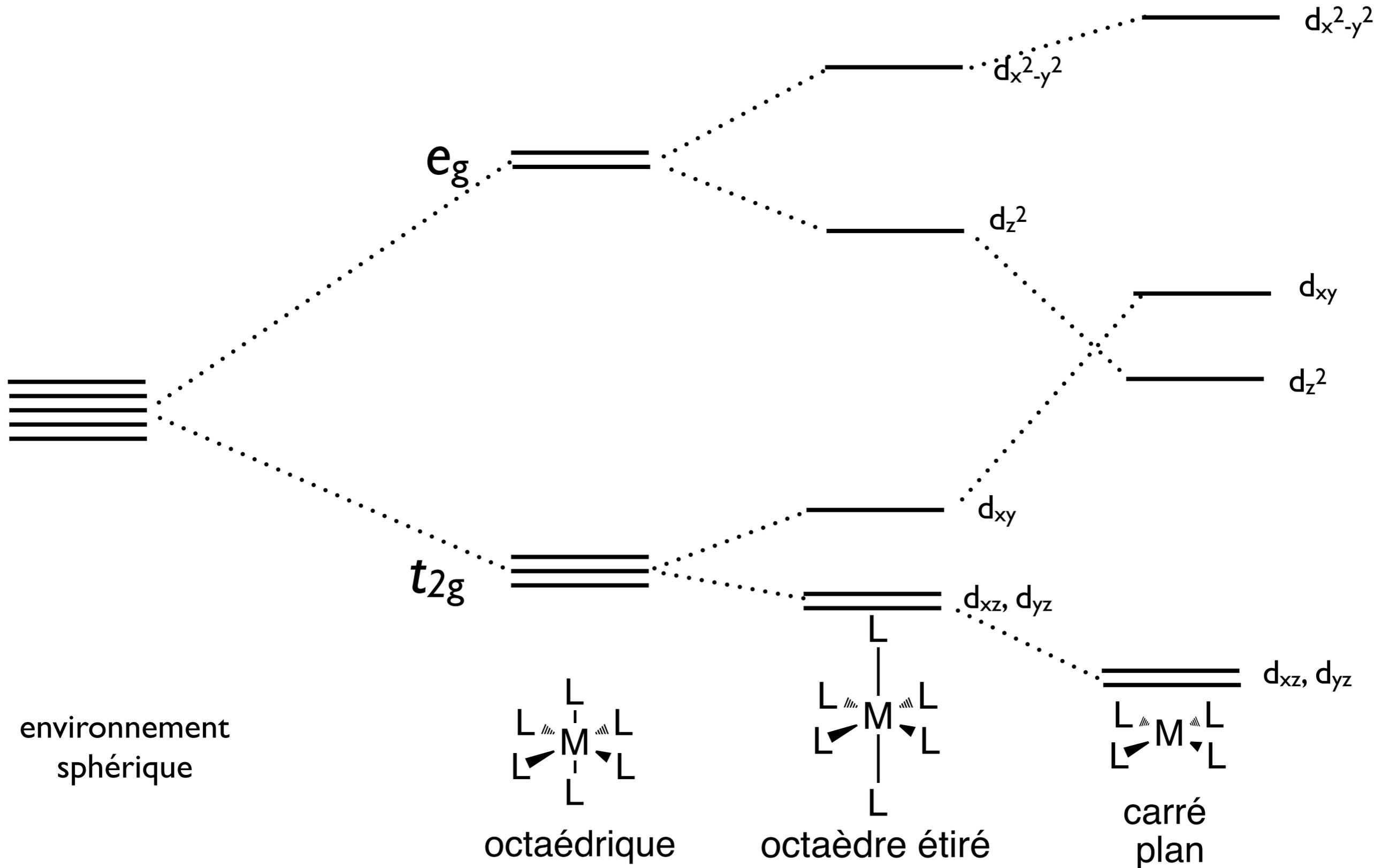
dans un environnement tétraédrique les orbitales ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) sont dirigées plus directement vers les ligands par rapport aux orbitales ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )



$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$

➡ le champ des ligands étant faible, les complexes tétraédriques seront à champ faible

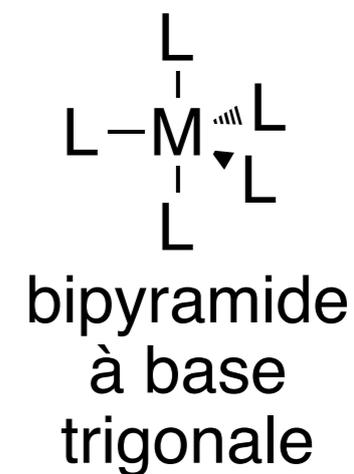
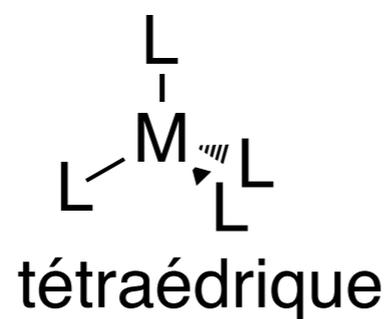
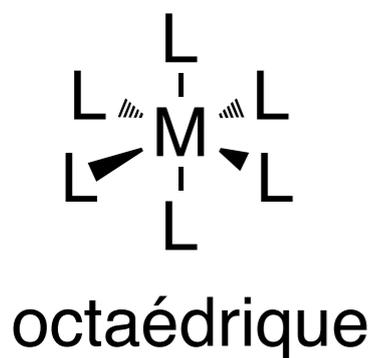
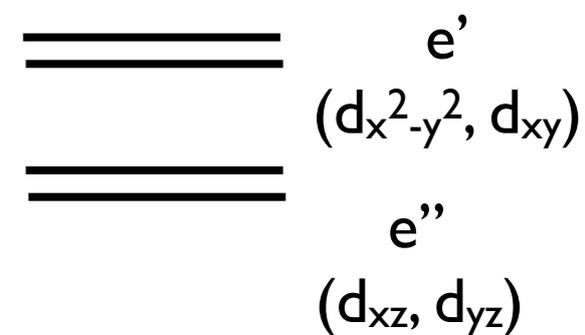
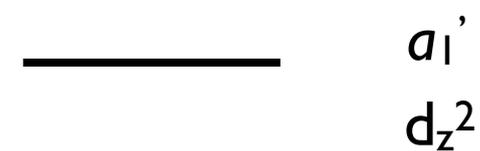
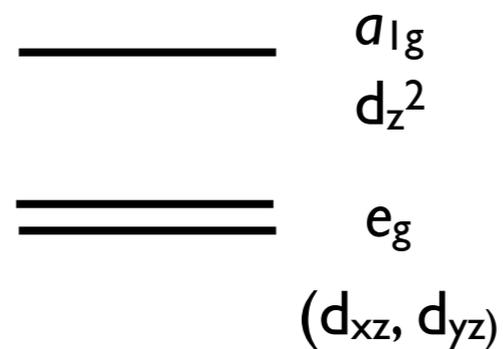
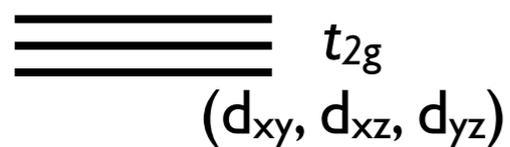
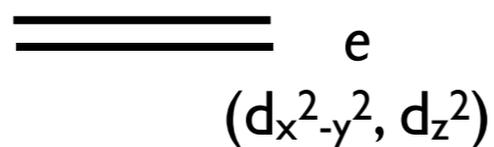
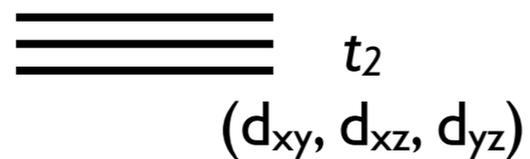
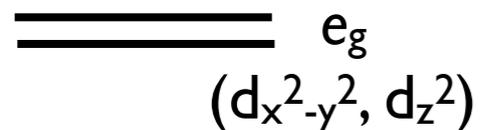
# Pour un complexe de géométrie carrée plane



le passage de l'octaèdre au plan carré revient à éloigner deux ligands «trans» à l'infini

→ les orbitales qui ont une contribution selon «z» seront stabilisées

# à retenir:



# Peut-on estimer la valeur de $\Delta_o$ ?

$\Delta$  peut-être considéré comme le produit de deux facteurs

$$\Delta_o = f \cdot g$$

$f$  : décrit la force du champ d'un ligand par rapport à l'eau ( $f(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ).

$f$  entre 0.7 et 1.7:  $f(\text{Br}^-) = 0.7$ ,  $f(\text{CN}^-) = 1.7$

$g$  : dépend de l'ion métallique,  $g$  entre 8.000  $\text{cm}^{-1}$  et 36.000  $\text{cm}^{-1}$

Ligand	$f$	ion métallique	$g$
$\text{Br}^-$	0.72	Mn(II)	8.0
$\text{SCN}^-$	0.73	Ni(II)	8.7
$\text{Cl}^-$	0.78	Co(II)	9.0
$\text{F}^-$	0.9	Fe(III)	14.0
$\text{H}_2\text{O}$	1	Co(III)	18.2
py	1.23	Mn(IV)	23
$\text{NH}_3$	1.25	Mo(III)	24.6
en	1.28	Rh(III)	27.0
bpy	1.33	Ir(III)	32
$\text{CN}^-$	1.7	Pt(IV)	36

# Quels facteurs influencent le $\Delta_o$ ?

la nature du ligand: la série spectrochimique



⇐ ligands à champ faible

⇐ ligands  $\pi$ -donneurs



ligand de référence

ligands à champ fort ⇒

ligands  $\pi$ -accepteurs ⇒

le degré d'oxydation:  $\Delta_o$  augmente avec le degré d'oxydation

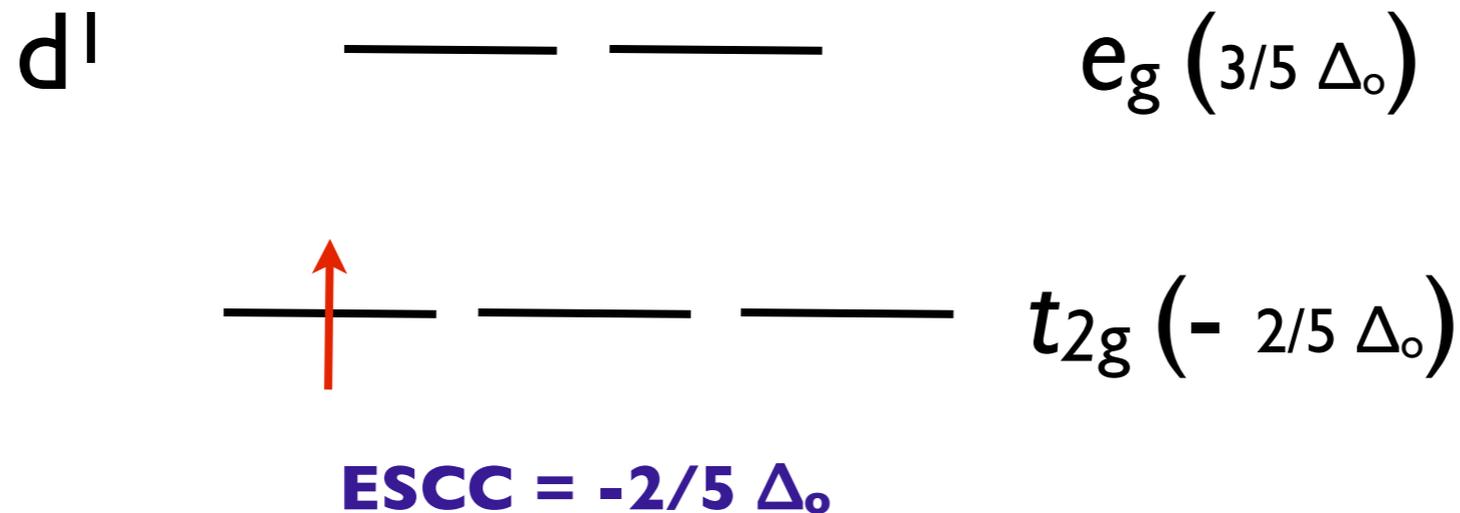
colonne:  $\Delta_o$  augmente en descendant dans une colonne

les complexes des métaux 4d et 5d seront bas spin

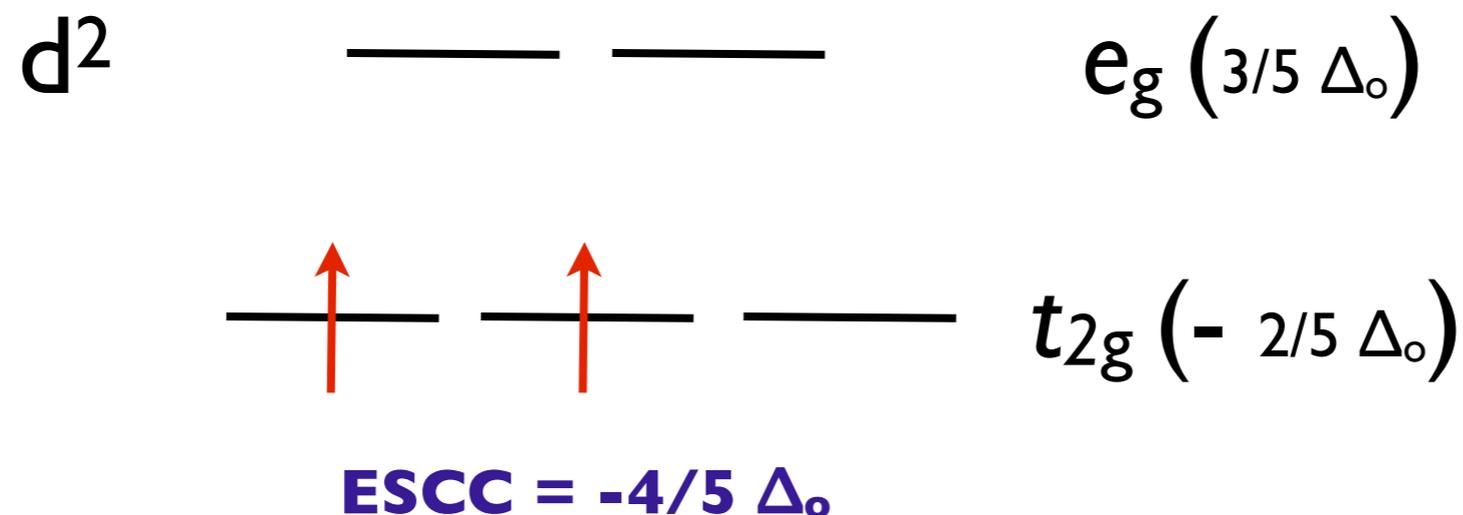
# Energie de stabilisation du champ cristallin

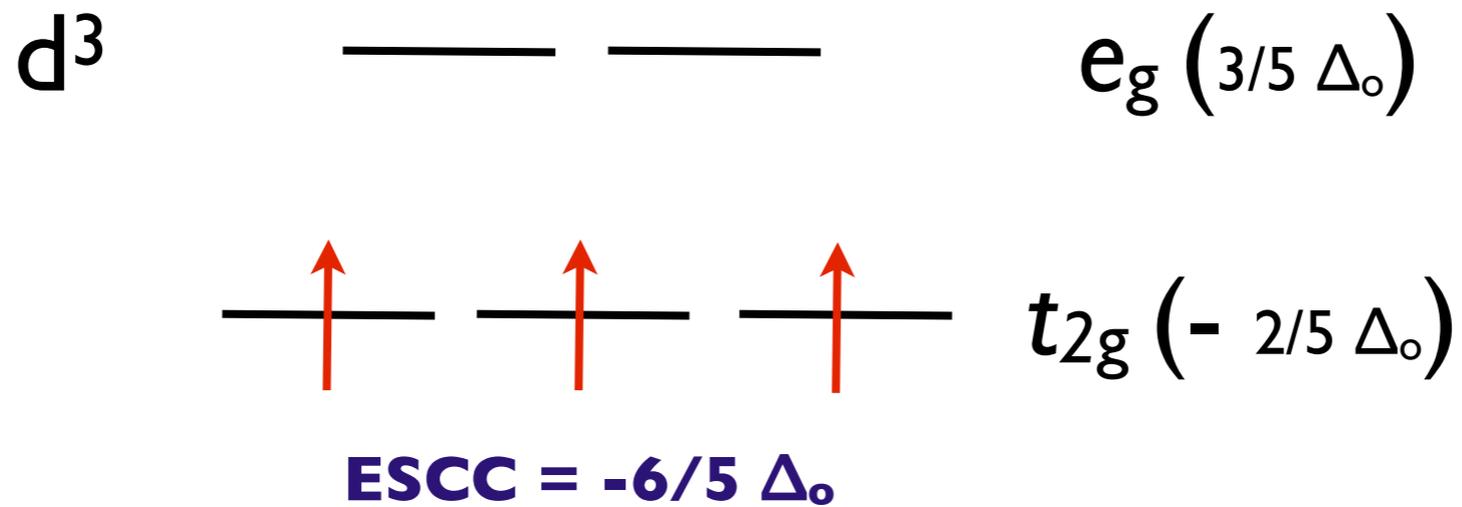
énergie par rapport à l'énergie du même ion métallique dans un environnement sphérique

exemple: symétrie octaédrique



- ▣ deux  $e^-$  dans une orbitale (principe de Pauli)
- ▣ plusieurs orbitales dégénérées: occupation d'un maximum d'orbitales avec des spins parallèles (règle de Hund)





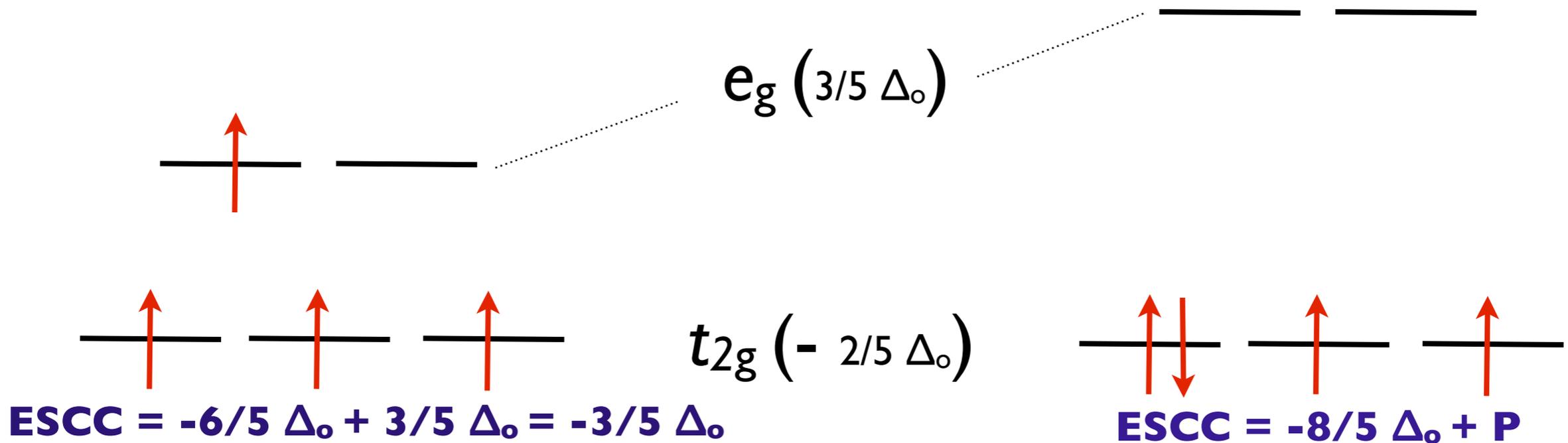
$d^4$ : deux situations possibles ( $P$  = énergie d'appariement)  
 attention ESCC calculé par rapport à une référence: l'ion métallique dans un champ sphérique!!!!

$\Delta_o < P$

champ faible: LF  
 spin fort: HS

$\Delta_o > P$

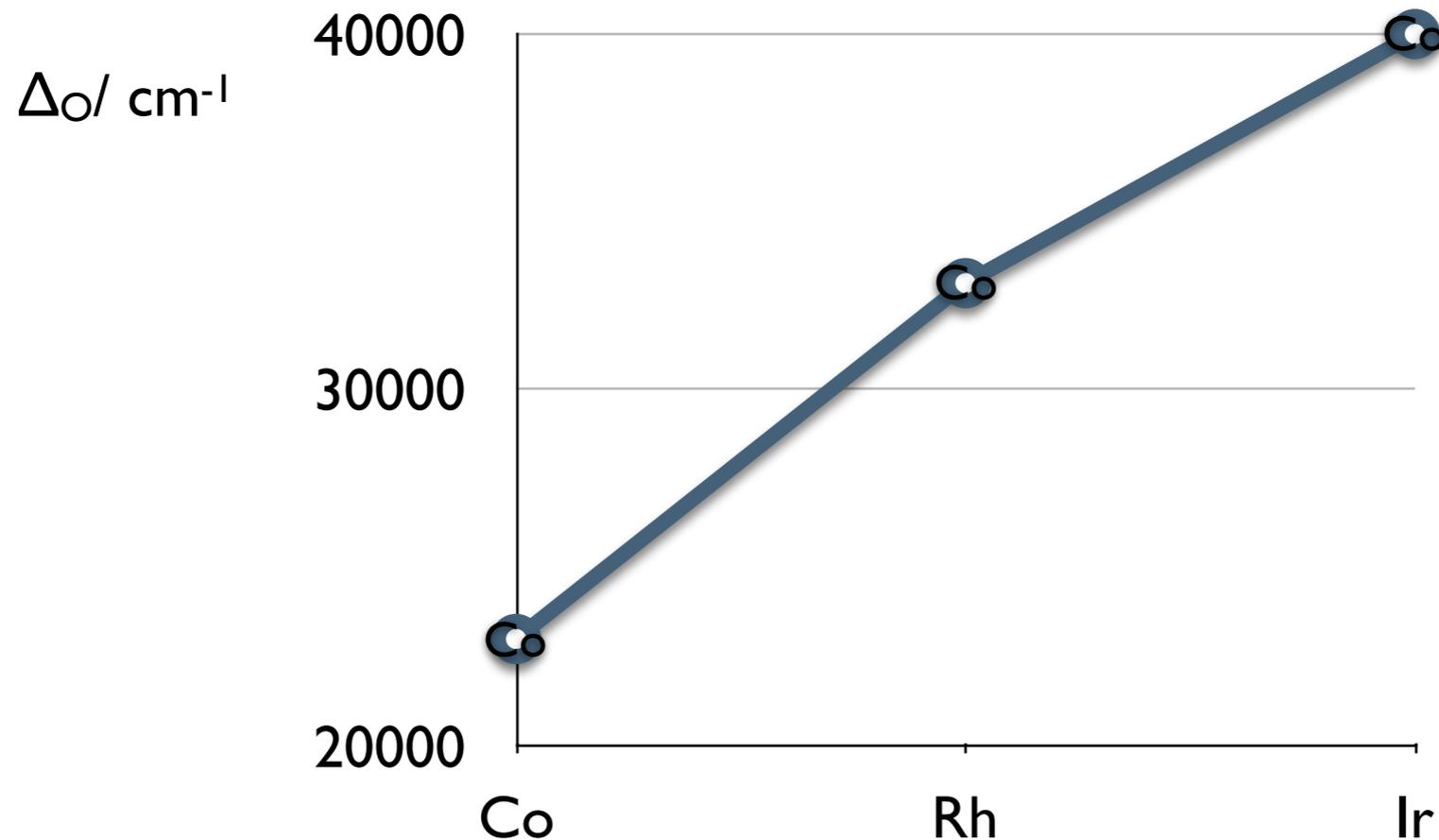
champ fort: HF  
 spin faible: LS



⇒ Conséquence en RMN de l'état de spin: complexe diamagnétique et paramagnétique (ex: Fe(II),  $d^6$ )

La possibilité d'avoir un état HS / LS est uniquement valable pour les métaux de la première série

ex: les métaux  $d^9$ ,  $[M(NH_3)_6]^{3+}$



-  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ : LS

-  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ : HS

-  $[\text{RuF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ : LS

- les complexes des métaux de la seconde et de la troisième série sont LS!!!

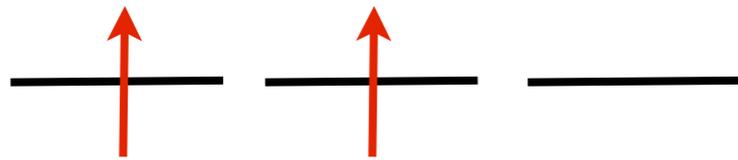
# Energie de stabilisation du champ cristallin complexe tétraédrique

Rappel:  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$

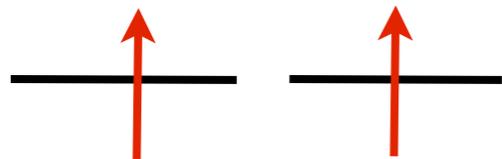
⇒ le champ des ligands étant faible, les complexes tétraédriques seront à champ faible donc à spin fort

exemple:

$d^4$



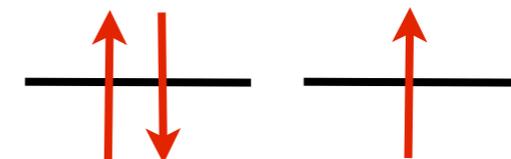
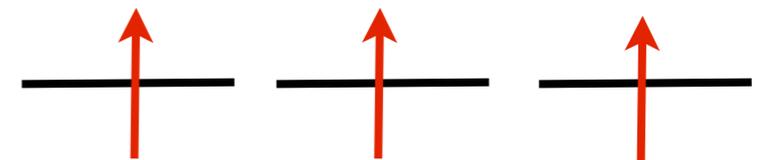
$t_2 \left( \frac{2}{5} \Delta_t \right)$



$e \left( - \frac{3}{5} \Delta_t \right)$

$$\text{ESCC} = -\frac{6}{5} \Delta_t + \frac{4}{5} \Delta_t = -\frac{2}{5} \Delta_t$$

$d^6$

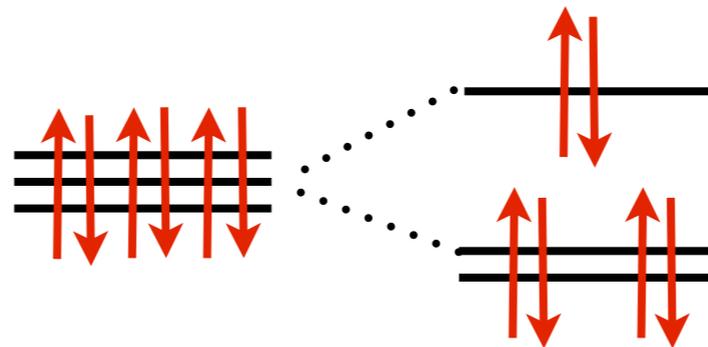
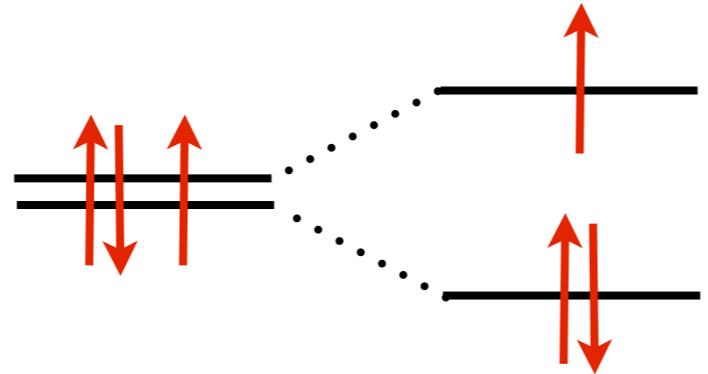


$$\text{ESCC} = -\frac{9}{5} \Delta_t + \frac{6}{5} \Delta_t = -\frac{3}{5} \Delta_t$$

# Effet Jahn-Teller

Si la configuration électronique à l'état fondamental d'un complexe présente une dégénérescence orbitale, le complexe se déformera pour lever la dégénérescence et atteindre une énergie inférieure.

exemple:  $d^9$



étirement du complexe octaédrique selon z

# Les mesures magnétiques

L'état de spin d'un complexe (spin fort ou faible) est déduit de manière

expérimentale à partir des mesures des propriétés magnétiques

- les complexes diamagnétiques s'écartent du champ magnétique
- les complexes paramagnétiques sont attirés par le champ magnétique

Il est possible d'estimer de manière théorique le moment magnétique d'un complexe:

$$\mu = 2 \{S(S + 1)\}^{1/2} \mu_B$$

S : nombre quantique de spin

ion	S	moment magnétique	
		calculé	expérimental
Ti <sup>3+</sup>	1/2	1.73	1.7-1.8
V <sup>3+</sup>	1	2.83	2.7-2.9
Cr <sup>3+</sup>	3/2	3.87	3.8
Fe <sup>3+</sup>	5/2	5.92	5.9

Quelle est la configuration électronique d'un complexe octaédrique de Co(III) ( 4.0  $\mu_B$ )?

## Les limites de la théorie du champ cristallin:

les ligands anioniques devraient exercer les effets les plus importants!!!!

(ce n'est pas toujours le cas:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ...)

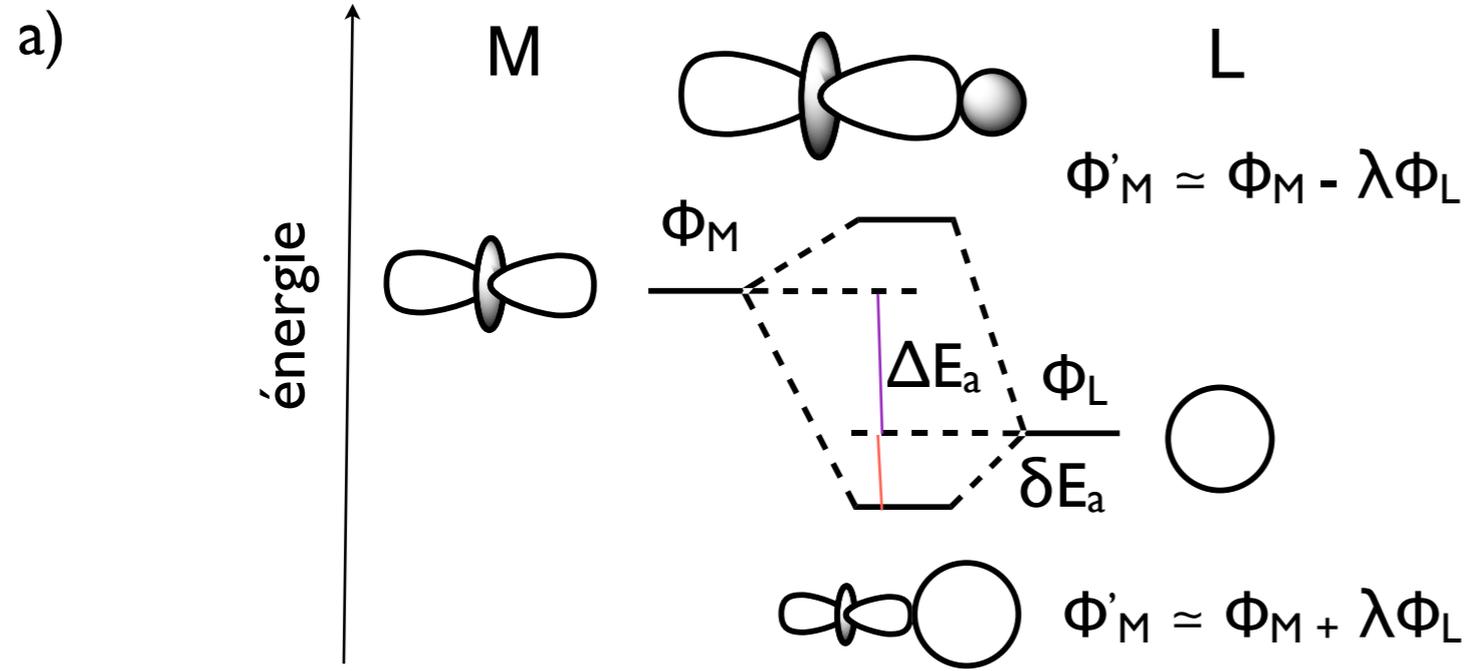
Pourquoi  $\text{CN}^-$  est un ligand à champ fort?

les recouvrements orbitaux entre le ligand et l'ion métallique sont négligés

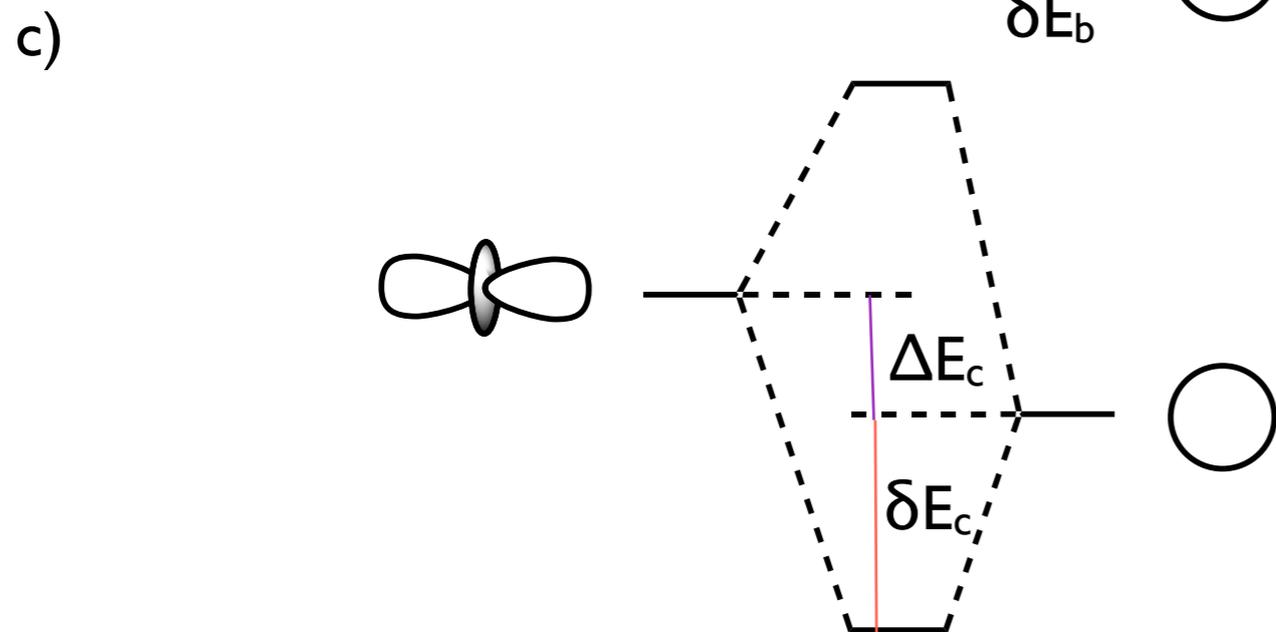
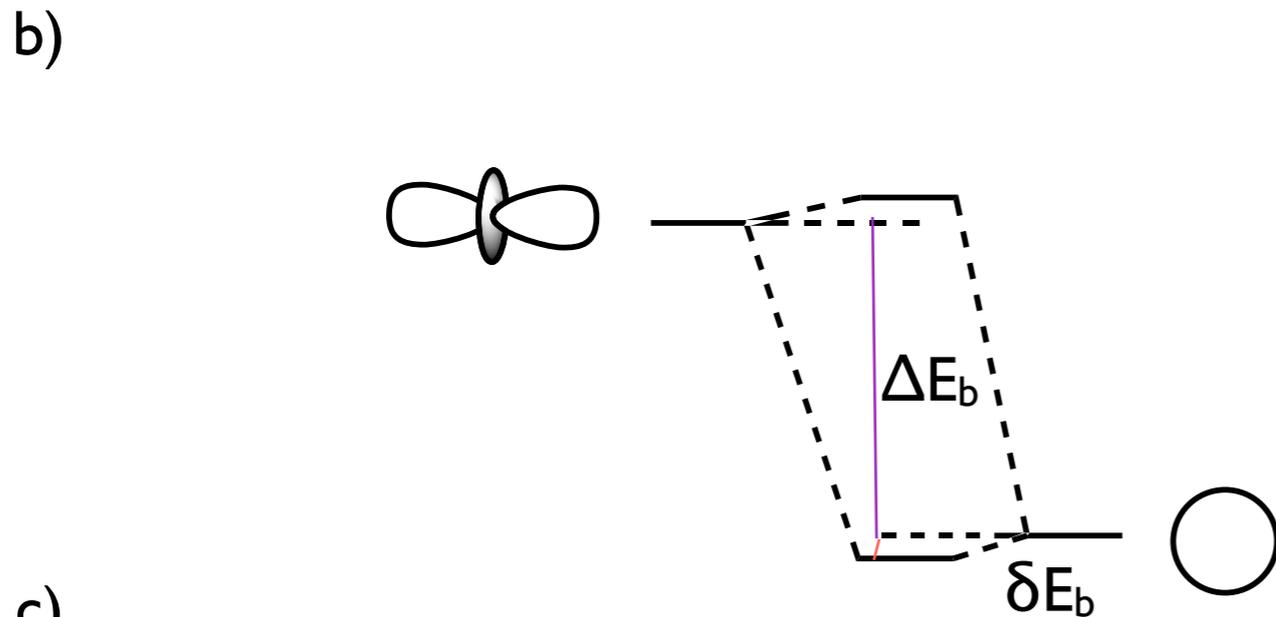
→ nécessité de développer un modèle basé sur des interactions covalentes entre le métal et le ligand

→ théorie des orbitales moléculaires

# Intéraction orbitalaire M-L



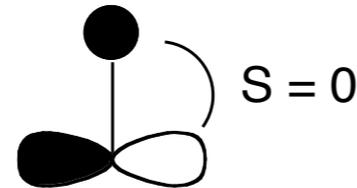
- Si  $\Delta E$  grand, alors  $\delta E$  petit: recouvrement faible
- Si  $\Delta E$  petit, alors  $\delta E$  grand: recouvrement important



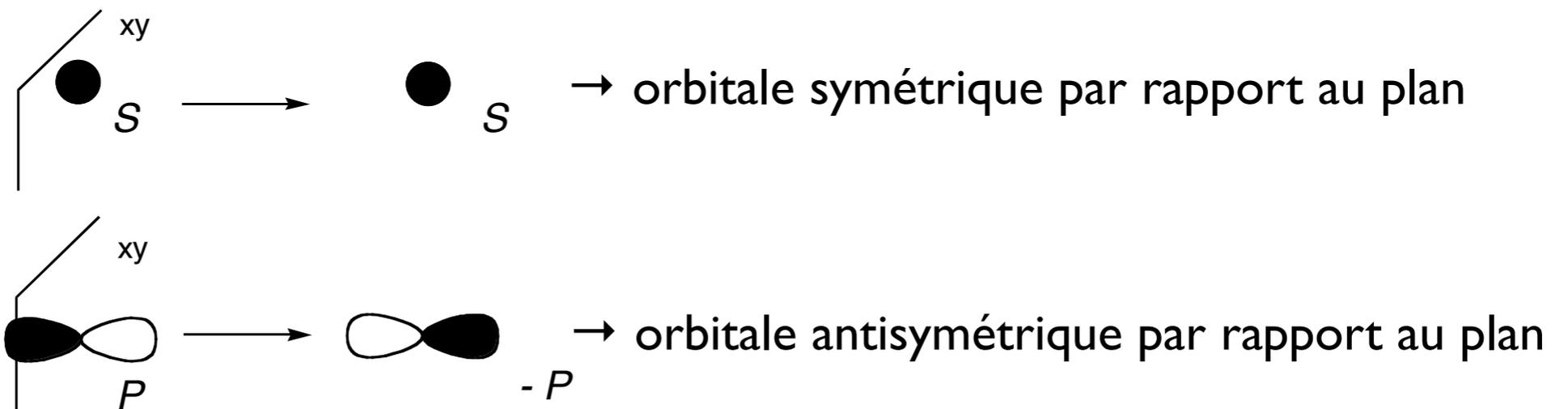
# Deux orbitales de même symétrie se recouvrent

Notion de symétrie

On sait qu'une orbitale  $s$  et une orbitale  $p$ , dont l'axe de révolution est perpendiculaire à l'axe internucléaire, ont un recouvrement nul.



Ce résultat peut être retrouvé simplement en utilisant des arguments de symétrie.



- Les labels de symétrie traduisent la symétrie des orbitales, ils ont comme origine la théorie des groupes

Pour avoir un recouvrement:

il faut que deux orbitales (métal et ligand) possèdent le même label  
donc la même symétrie

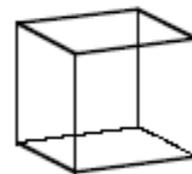
# La table de caractère

Table de caractère du groupe  $O_h$

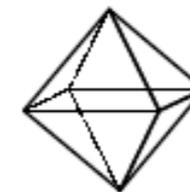
$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$a_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$a_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$z^2, x^2-y^2$
$e_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
$t_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
$t_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$R_x, R_y, R_z$	$xz, yz, xy$
$a_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$a_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		$xyz$
$e_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$t_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x,y,z)$	$x^3, y^3, z^3$
$t_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		$xy^2, yz^2, zx^2$

Cube, octaèdre

CU-8



OC-6



## Labels de symétrie pour les complexes $ML_6$ en symétrie $O_h$

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
n	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
$n \times \chi$	6	0	0	12	6	0	0	0	12	12

$$n(a_{1g}) = (6 + 12 + 6 + 12 + 12)/48 = 1$$

$$n(a_{2g}) = (6 - 12 + 6 + 12 - 12)/48 = 0$$

$$n(e_g) = (2 \times 6 + 2 \times 6 + 2 \times 12)/48 = 1$$

$$n(t_{1g}) = (3 \times 6 + 12 - 6 - 12 - 12)/48 = 0$$

$$n(t_{2g}) = (3 \times 6 - 12 - 6 - 12 + 12)/48 = 0$$

$$n(a_{1u}) = (6 + 12 + 6 - 12 - 12)/48 = 0$$

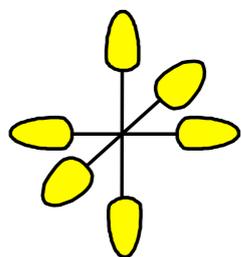
$$n(a_{2u}) = (6 - 12 + 6 - 12 + 12)/48 = 0$$

$$n(e_u) = (2 \times 6 + 12 - 2 \times 12)/48 = 0$$

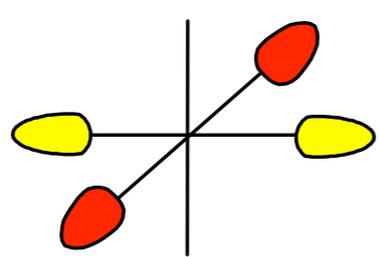
$$n(t_{1u}) = (3 \times 6 + 12 - 6 + 12 + 12)/48 = 1$$

$$n(t_{2u}) = (3 \times 6 - 12 - 6 + 12 - 12)/48 = 0$$

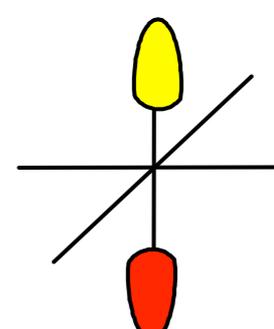
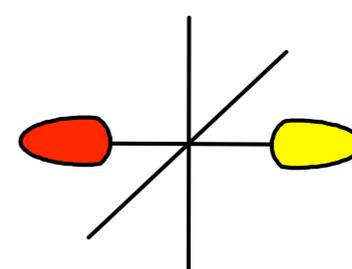
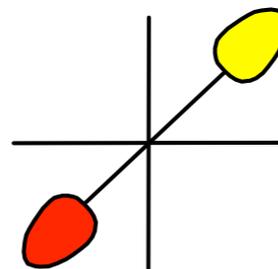
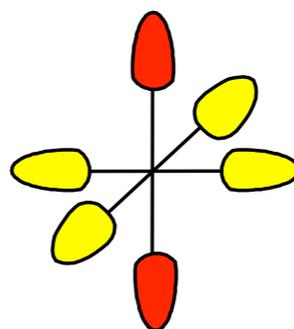
$$\sigma(L_6, O_h) = a_{1g} \oplus e_g \oplus t_{1u}$$



$a_{1g}$

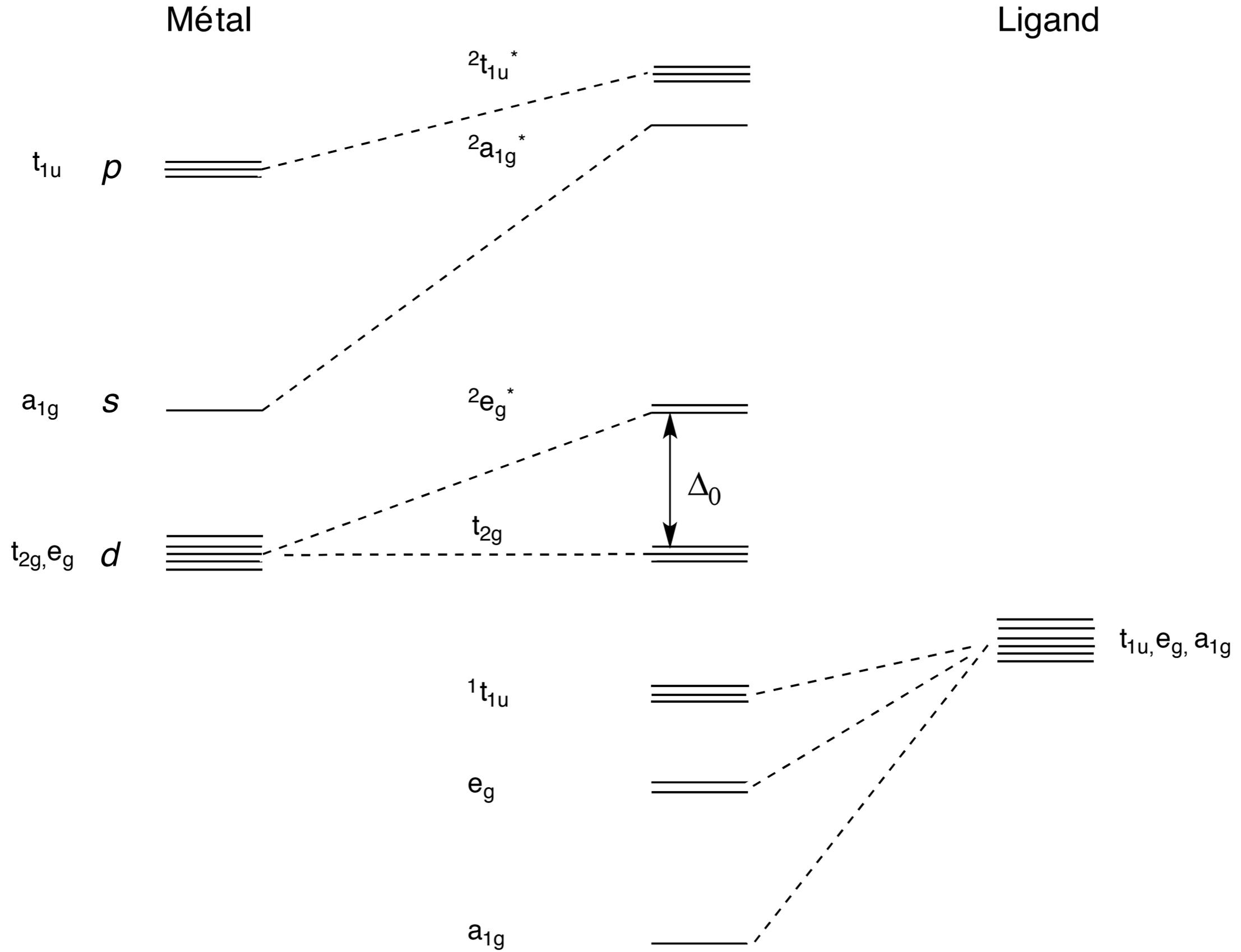


$e_g$

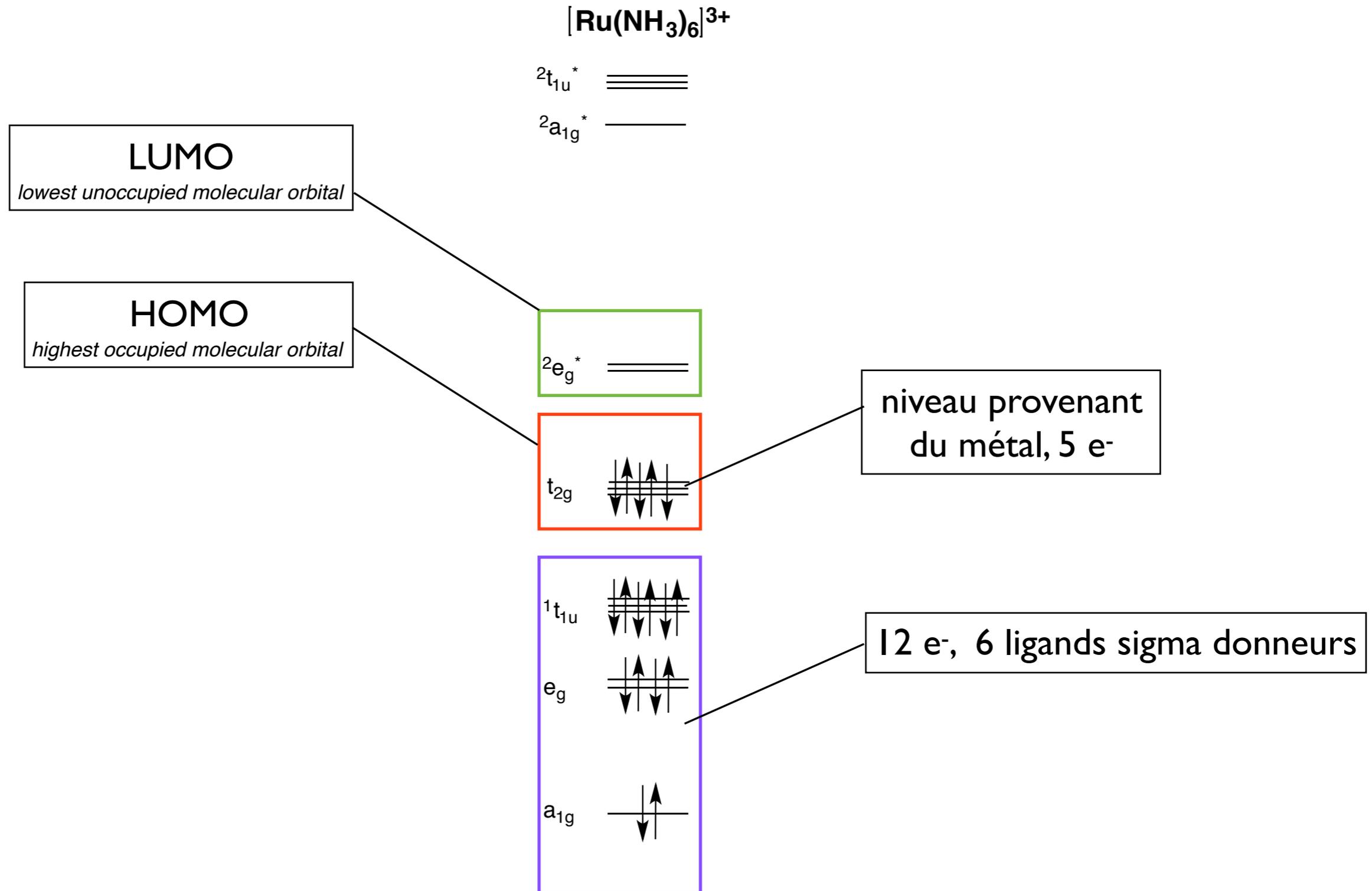


$t_{1u}$

# Le cas d'un complexe $ML_6$ (Oh)



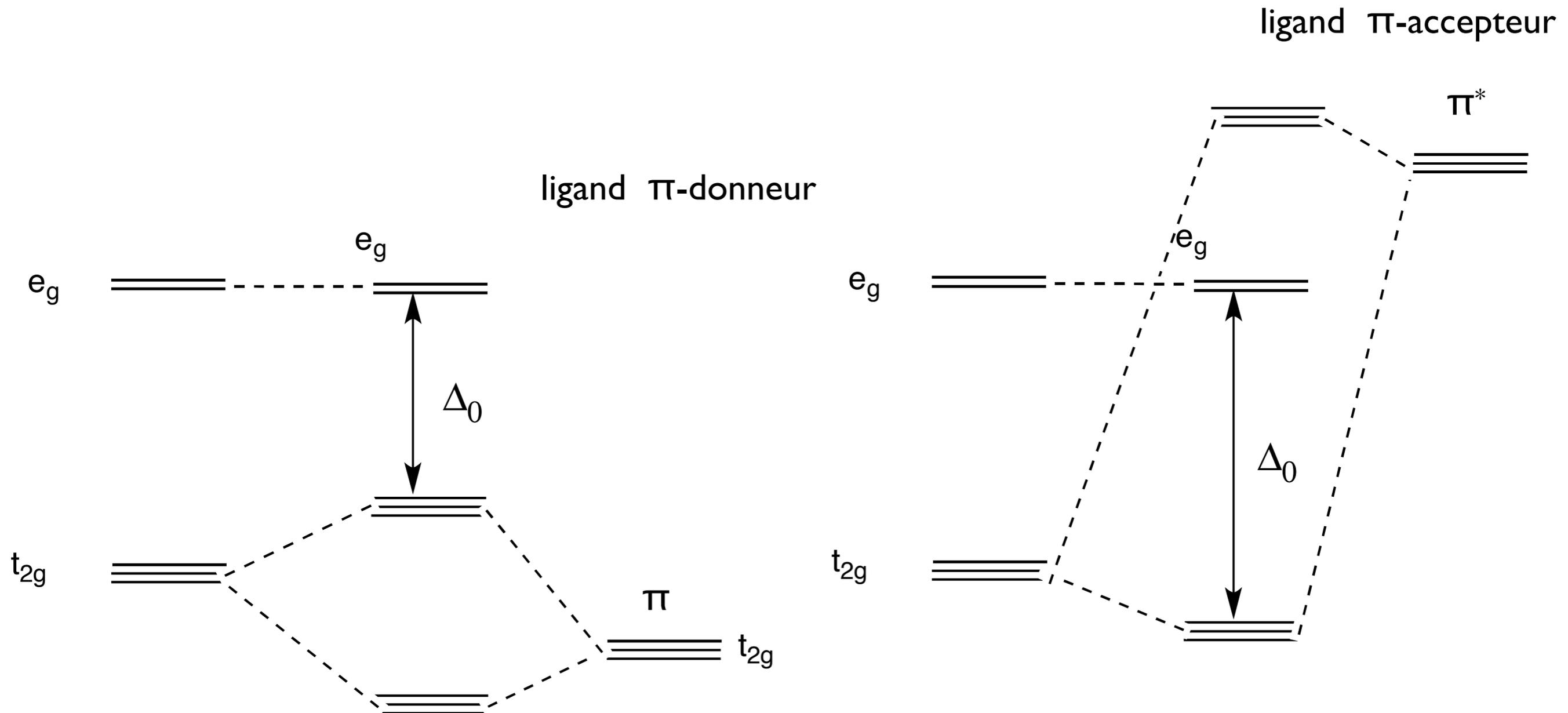
# diagramme de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



# Les conséquences d'un recouvrement $\pi(\text{ML}_6)$ :

## Ligands $\pi$ -donneurs et $\pi$ -accepteurs

- au niveau énergétique les niveaux  $\pi$  se situent entre les orbitales d du métal et  $\sigma$  des ligands
- au niveau énergétique les niveaux  $\pi^*$  se situent au-dessus des orbitales du métal
- seul trois orbitales des ligands ont la bonne symétrie pour interagir avec les orbitales du métal



# Labels de symétrie pour les recouvrements $\pi$

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
n	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
$\chi(x,y,z)$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$n \times \chi$	18	0	0	2	-2	0	0	0	4	2
$n \times \chi - n$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

$$n(a_{1g}) = (12 - 12)/48 = 0$$

$$n(a_{2g}) = (12 - 12)/48 = 0$$

$$n(e_g) = (2 \times 12 - 2 \times 12)/48 = 0$$

$$n(t_{1g}) = (3 \times 12 + 12)/48 = 1$$

$$n(t_{2g}) = (3 \times 12 + 12)/48 = 1$$

$$n(a_{1u}) = (12 - 12)/48 = 0$$

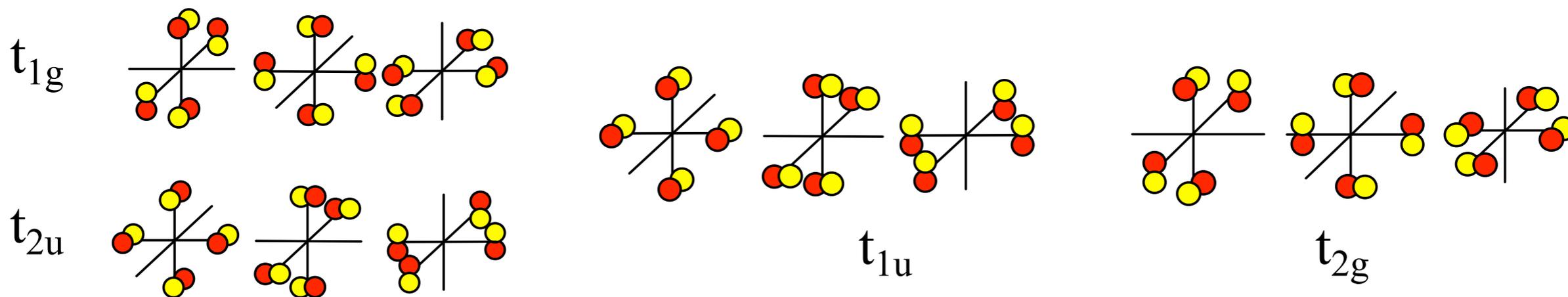
$$n(a_{2u}) = (12 - 12)/48 = 0$$

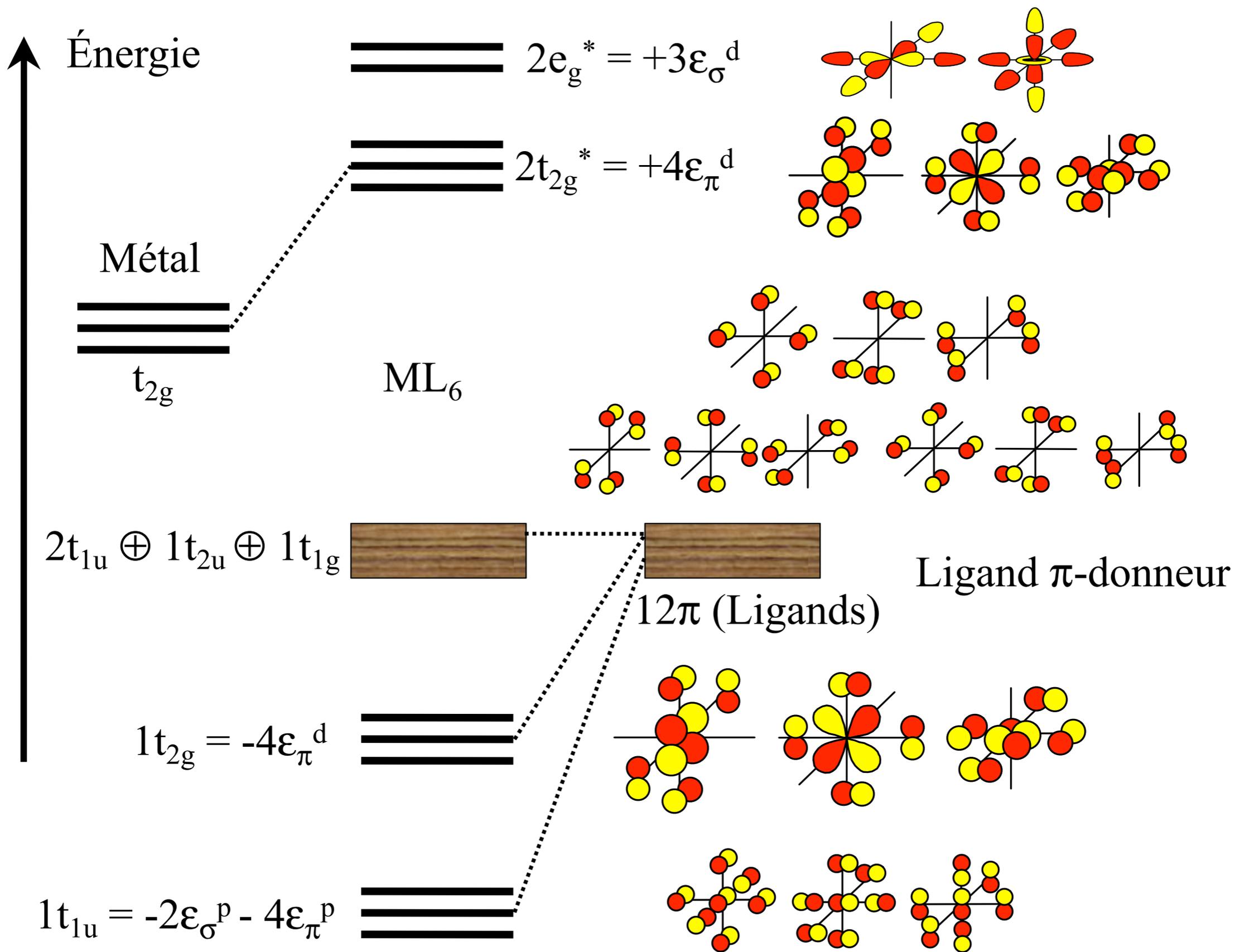
$$n(e_u) = (2 \times 12 - 2 \times 12)/48 = 0$$

$$n(t_{1u}) = (3 \times 12 + 12)/48 = 1$$

$$n(t_{2u}) = (3 \times 12 + 12)/48 = 1$$

$$\pi(L_6, O_h) = t_{1g} \oplus t_{2g} \oplus t_{1u} \oplus t_{2u}$$



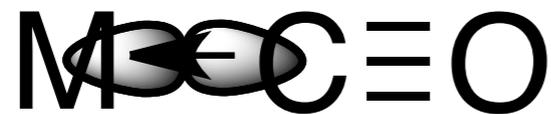


# Liaison entre un métal de transition et des ligands $\pi$ -accepteurs

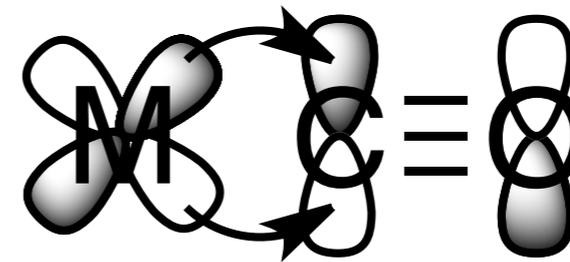
## Modèle de Dewar-Chatt-Duncanson

Ligands  $\pi$ -accepteurs: CO  
exemple:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

**interaction  $\sigma$**



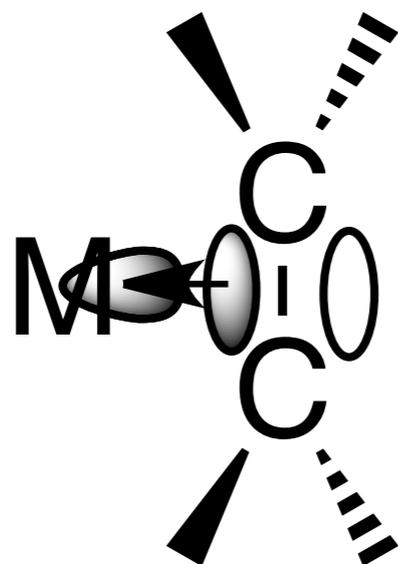
**interaction  $\pi$**



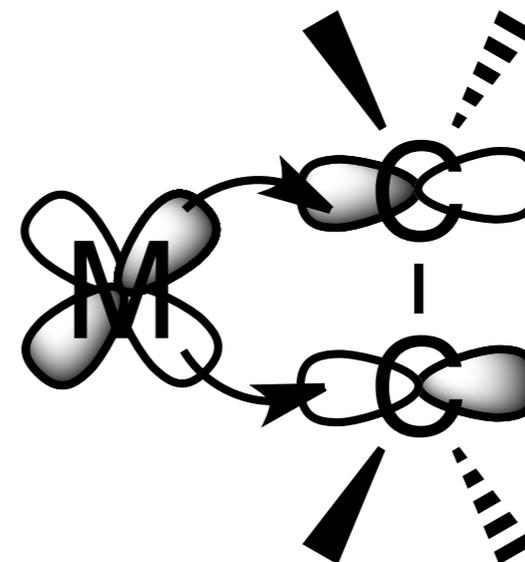
Ligands  $\pi$ -accepteurs:  $\text{C}_2\text{H}_4$

exemple:  $[\text{K}][\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)].\text{H}_2\text{O}$

**interaction  $\sigma$**



**interaction  $\pi$**



# Liaison entre un métal de transition et des ligands $\pi$ -donneurs

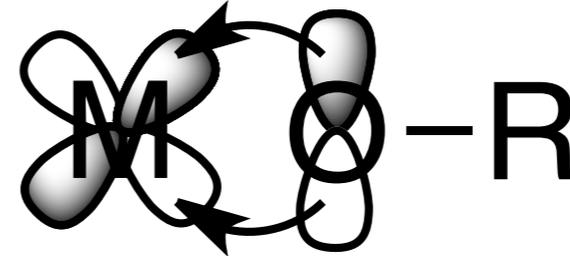
Ligands  $\pi$ -donneurs: alcoxydes

exemple:  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$

**interaction  $\sigma$**



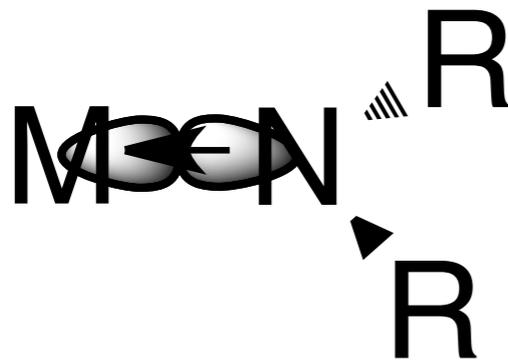
**interaction  $\pi$**



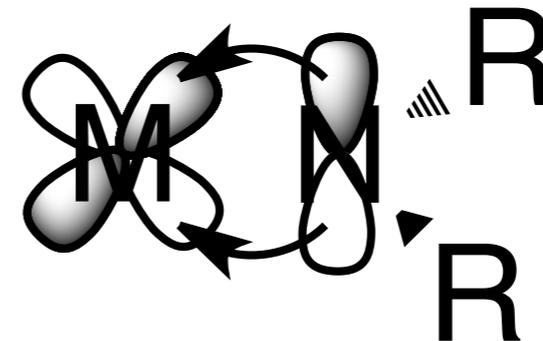
Ligands  $\pi$ -donneurs: amidures

exemple:  $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$

**interaction  $\sigma$**



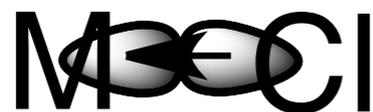
**interaction  $\pi$**



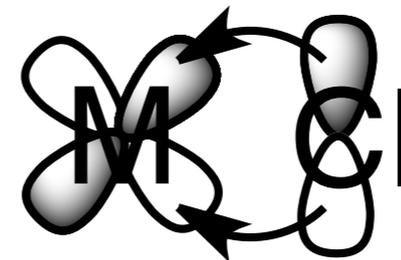
Ligands  $\pi$ -donneurs: halogénures

exemple:  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

**interaction  $\sigma$**



**interaction  $\pi$**



# Règle des 18 électrons

# Règle des 18 électrons

## TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhénium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Actinides															

57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praséodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dyprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutéium
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobélium	103 Lw Lawrencium

9 orbitales du métal pour interagir avec les ligands: **ns (n-1)d np**

# Règle des 18 électrons

9 orbitales du métal pour interagir avec les ligands: **ns (n-1)d np**

grande tendance: compléter les 9 orbitales avec les électrons de valence provenant du métal et des ligands

⇒ une structure électronique à 18 électrons apporte donc une bonne stabilité pour le complexe

# Décompte des électrons

- ▣▣▣▣► chaque atome métallique et chaque ligand sont traités comme des entités neutres
- ▣▣▣▣► complexe chargé: ajouter (si le complexe est chargé négativement) ou soustraire (s'il est chargé positivement) du total le nombre approprié d'électron
- ▣▣▣▣► inclure dans le décompte les électrons de valence de l'atome métallique
- ▣▣▣▣► inclure dans le décompte les électrons donnés par les ligands

# Ligands et décompte électronique

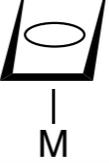
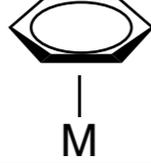
## Quelques exemples

Electrons disponibles	Hapticité	Ligand	Structure Métal-Ligand
1		méthyle	M-CH <sub>3</sub>
1		halogénure	M-X
2	$\eta^1$	alkylidène	$M=C \begin{array}{l} /R \\ \backslash R \end{array}$
2	$\eta^1$	carbonyle	M-CO
2	$\eta^2$	alcène	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \\   \\ M \end{array}$
3	$\eta^3$	$\pi$ -allyl	$\begin{array}{c}   \\ C-C-C \\ / \quad \backslash \quad / \\   \quad   \quad   \\ M \end{array}$

Hapticité: est le nombre d'atome (les carbones) d'un ligand qui se trouve à même distance de liaison de l'atome métallique

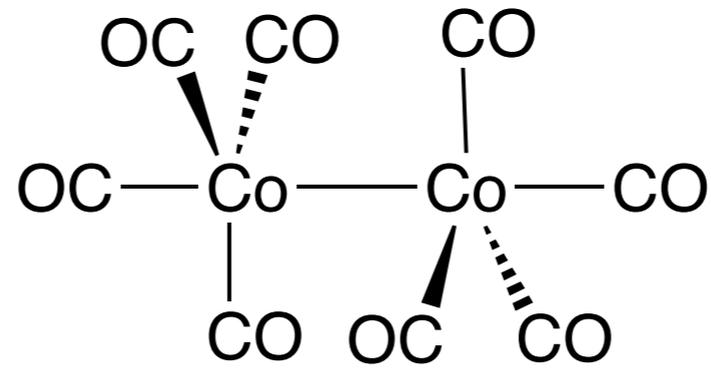
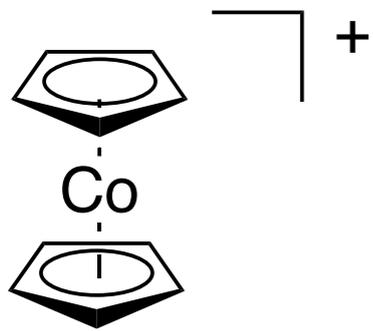
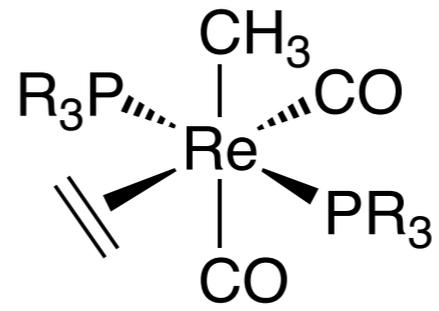
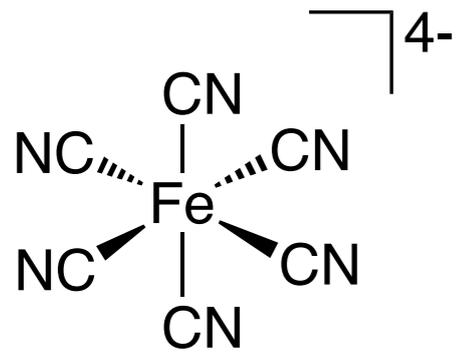
# Ligands et décompte électronique

## Quelques exemples suite

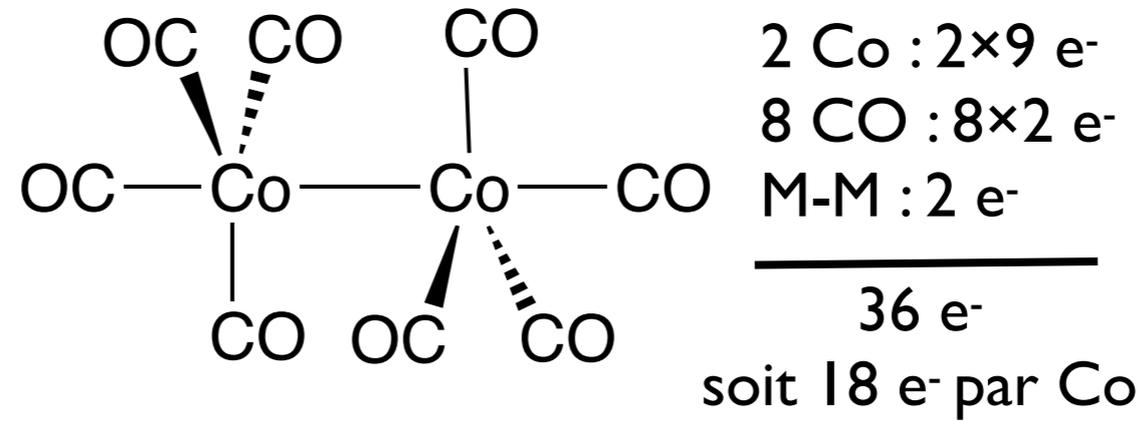
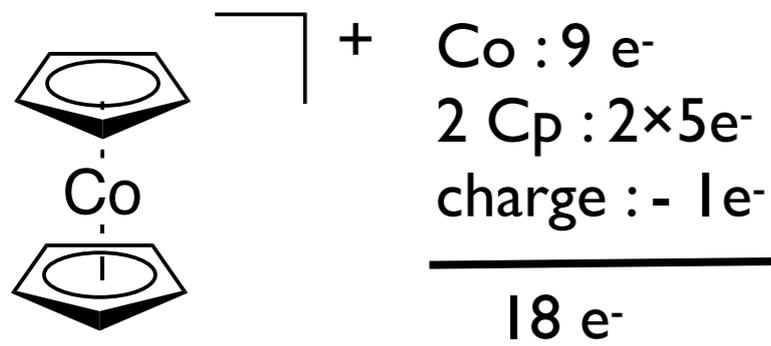
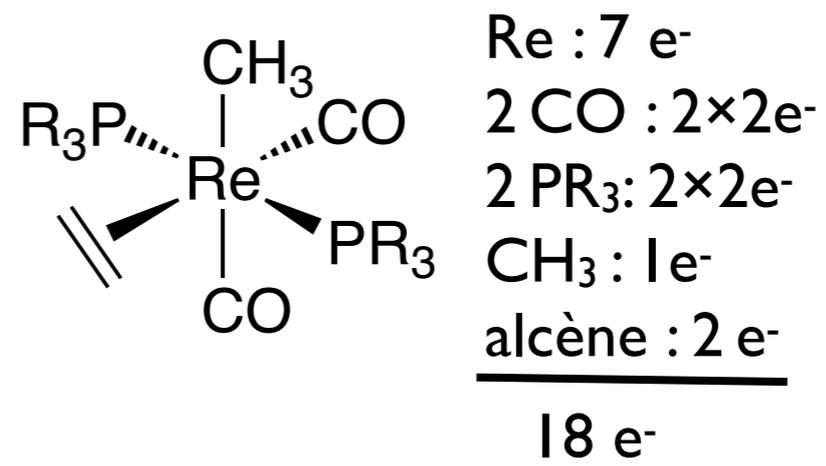
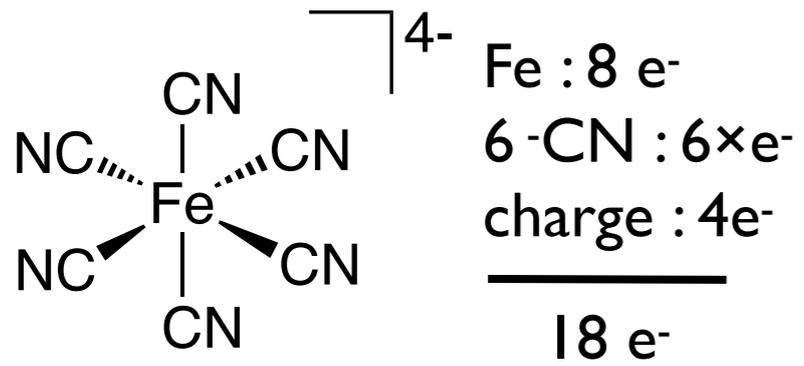
Electrons disponibles	Hapticité	Ligand	Structure Métal-Ligand
3	$\eta^1$	alkylidyne	$M \equiv C - R$
4	$\eta^4$	buta-1,3-diène	
4	$\eta^4$	cyclo-butadiène	
5	$\eta^5$	cyclo-pentadiényle	
6	$\eta^6$	benzène	

cas particulier: dans le cas d'une liaison **M-M**,  
il faut ajouter un électron dans le décompte total d'électron

# examples



# examples

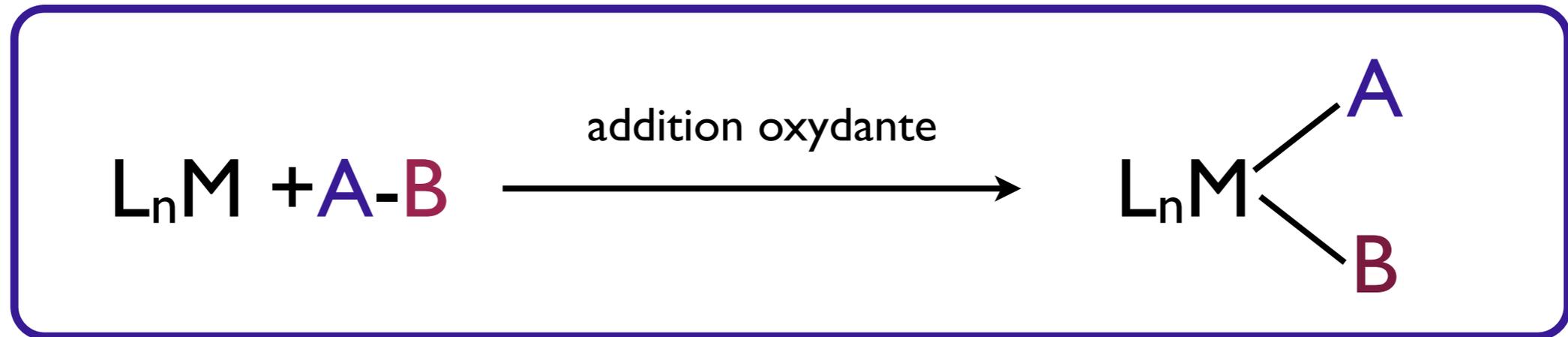


# Réactions élémentaires

# Les réactions élémentaires en chimie de coordination:

- Addition oxydante
- Élimination réductrice
- Réaction d'insertion
- Réaction d'élimination
- Addition nucléophile sur des ligands coordonnés
- Addition électrophile sur des ligands coordonnés

## Addition oxydante

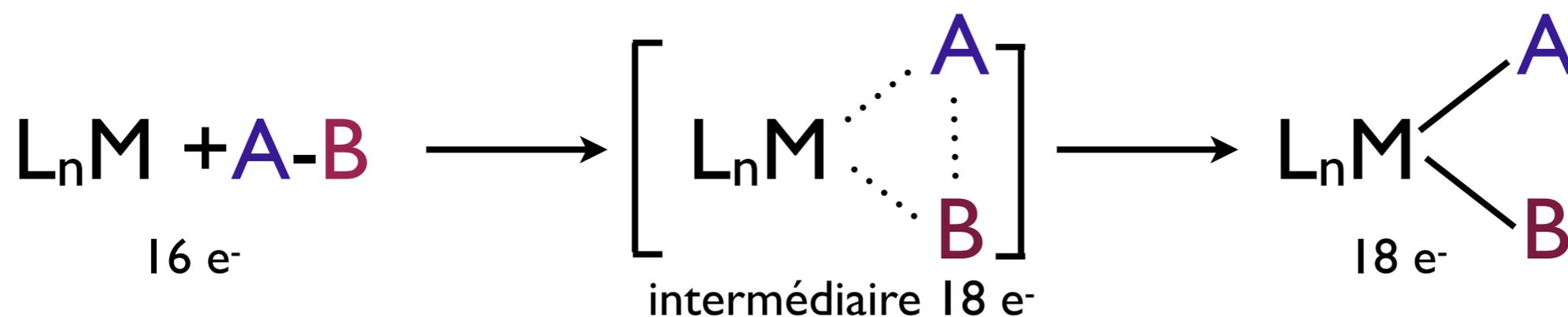


Cette réaction conduit à:

- une augmentation de deux unités du degré d'oxydation
- une augmentation de deux électrons du décompte électronique (souvent passage d'un complexe à 16 e<sup>-</sup> → 18 e<sup>-</sup>)
  - une augmentation du nombre de ligand de 2

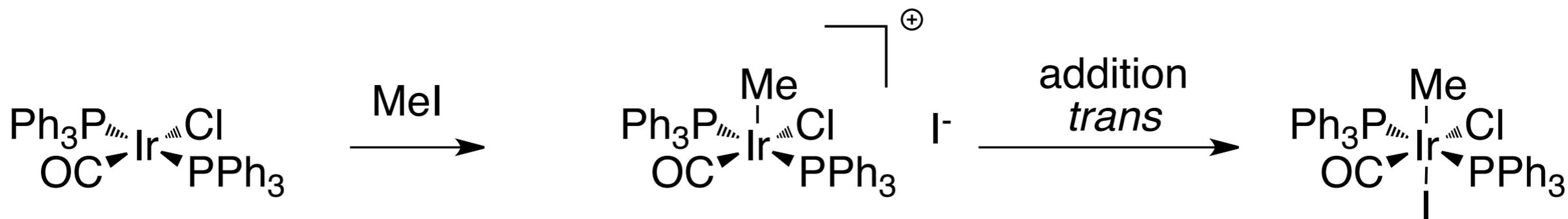
# Addition oxydante

## Mecanisme

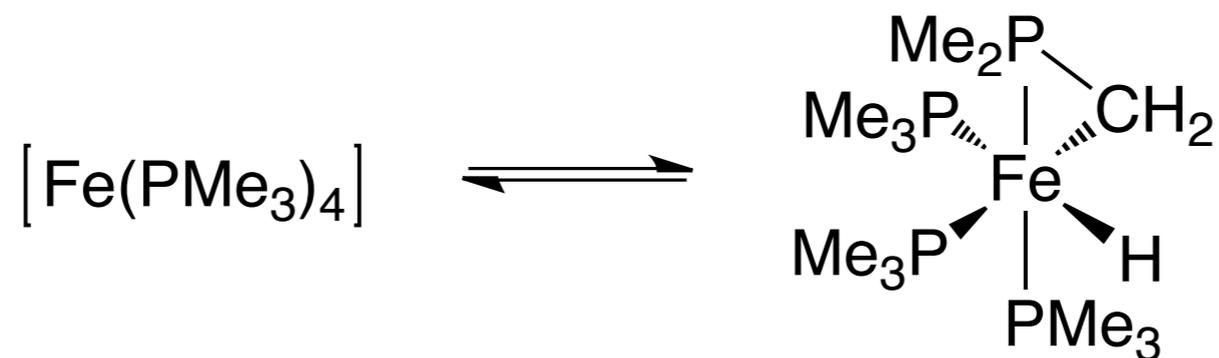
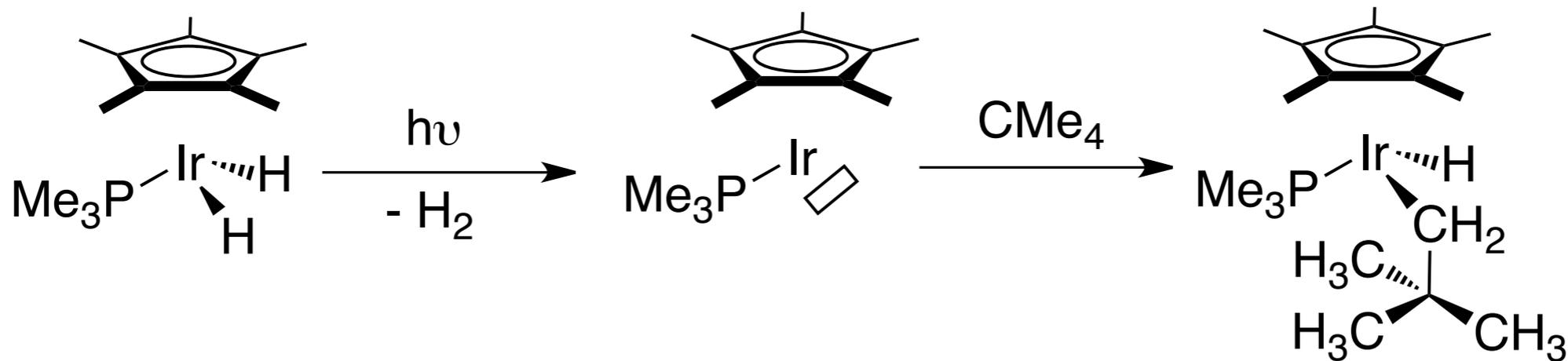


Pour un complexe octaédrique, les ligands **A** et **B** se trouvent alors en position *cis*

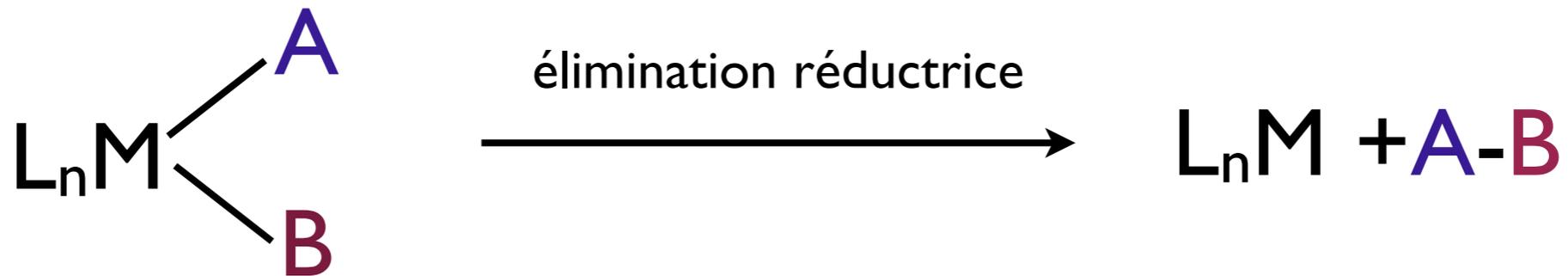
Si **A-B** est une molécule électrophile polaire (ex: CH<sub>3</sub>I), les réactions d'addition oxydante ont tendance à suivre des mécanismes **S<sub>N</sub>2** (cinétique du second ordre, accélération en solvant polaire, inversion de configuration)



# Exemple d'addition oxydante



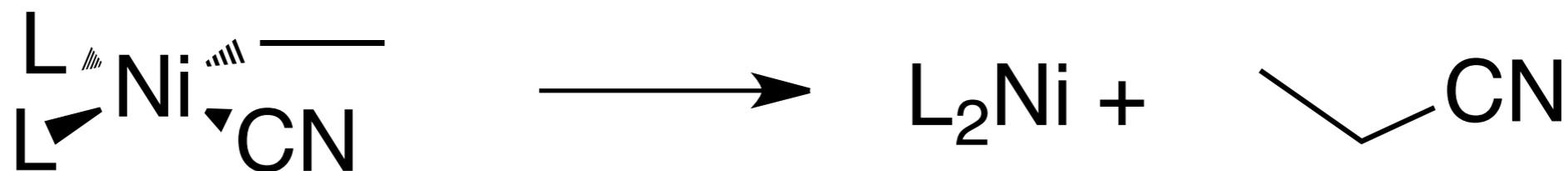
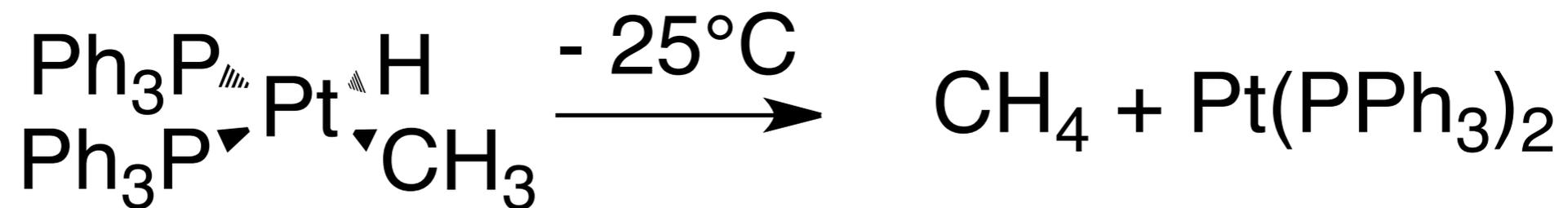
# Élimination réductrice



Cette réaction conduit à:

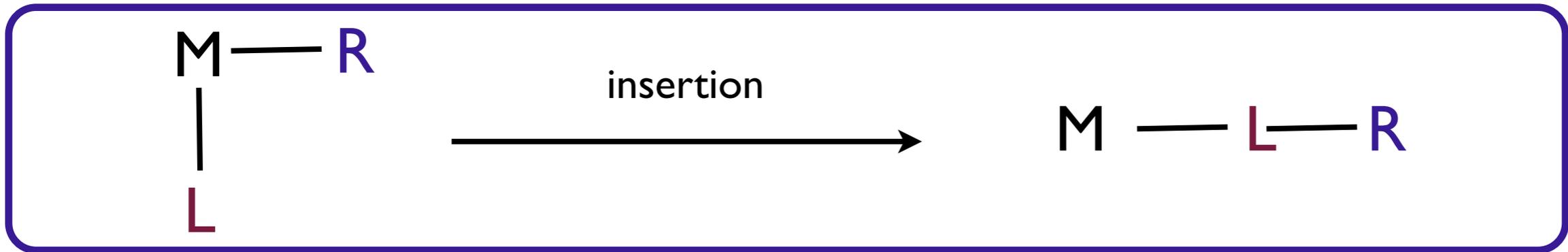
- une diminution de deux unités du degré d'oxydation
- une diminution de deux électrons du décompte électronique (souvent passage d'un complexe à 18 e<sup>-</sup> → 16 e<sup>-</sup>)
  - une diminution du nombre de ligand de 2

# Exemples d'élimination réductrice

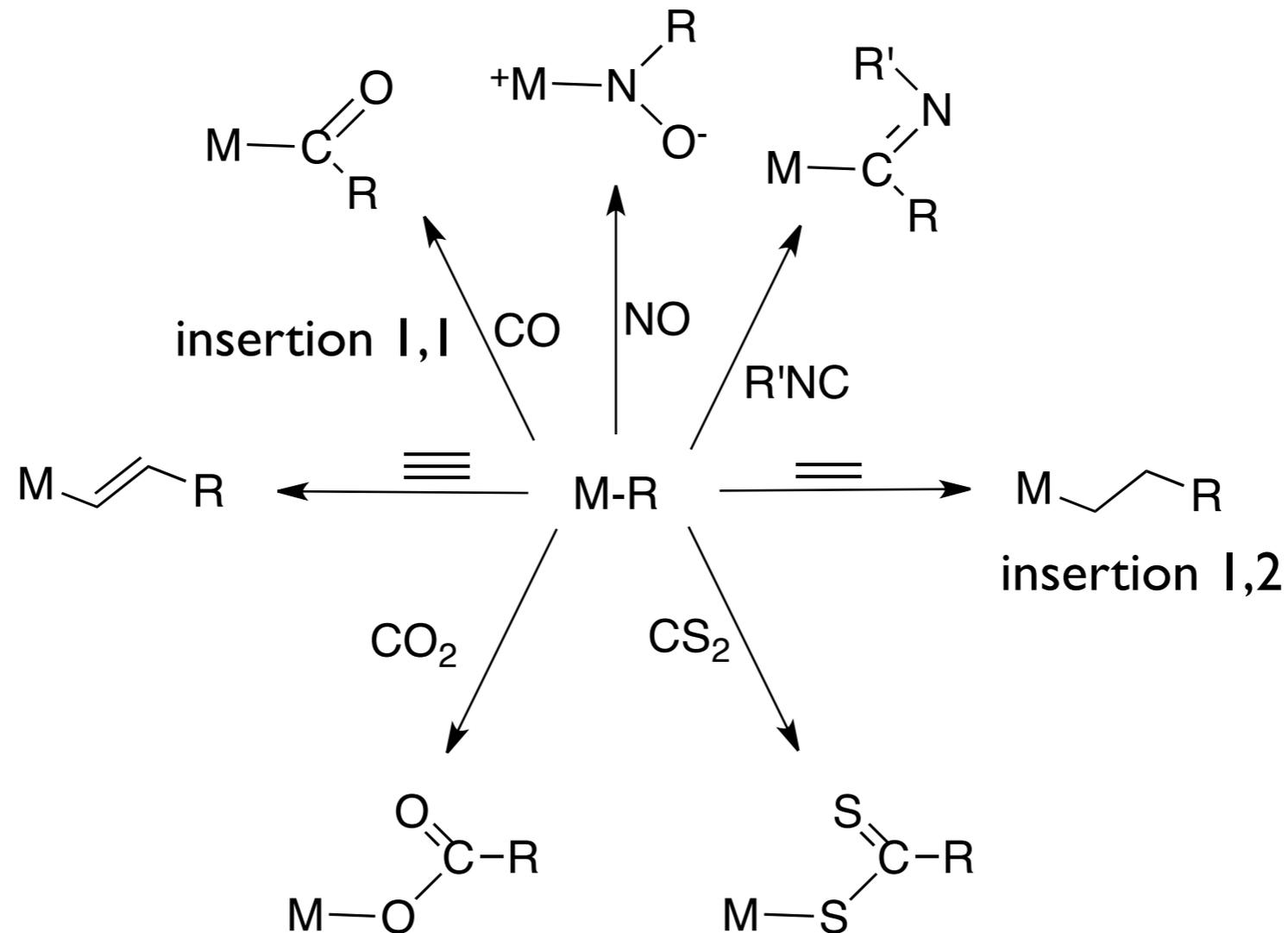


# Réaction d'insertion

Définition: Réactions qui conduisent à des produits où une molécule insaturée a été insérée dans une liaison M-R (R = H, alkyl, hydroxy, alcoxy...)



## Schéma général

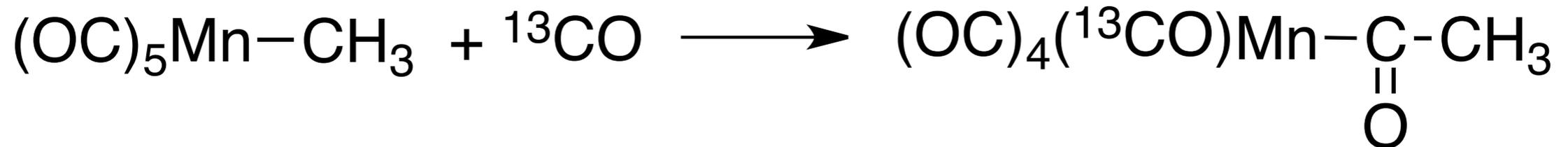


# Le cas de l'insertion migratoire de CO dans la liaison Mn-CH<sub>3</sub>

Réaction étudiée

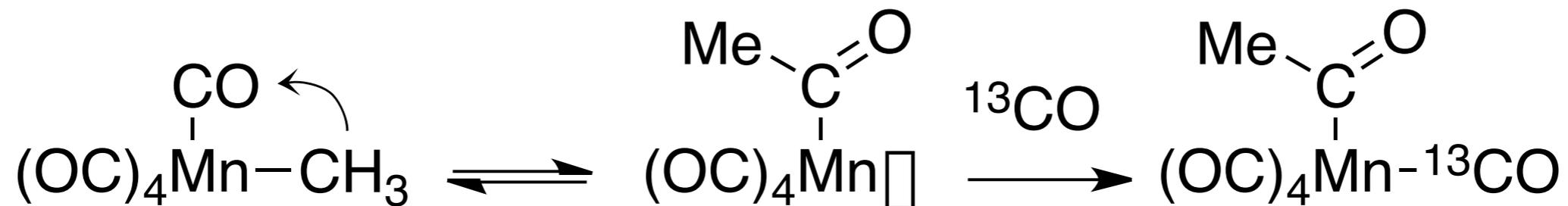


Monoxyde de carbone marqué



- ▣ Pas d'insertion dans la liaison Mn-CH<sub>3</sub> du <sup>13</sup>CO
- ▣ Réaction donne uniquement du *cis*-(CH<sub>3</sub>CO)Mn(<sup>13</sup>CO)(CO)<sub>4</sub>

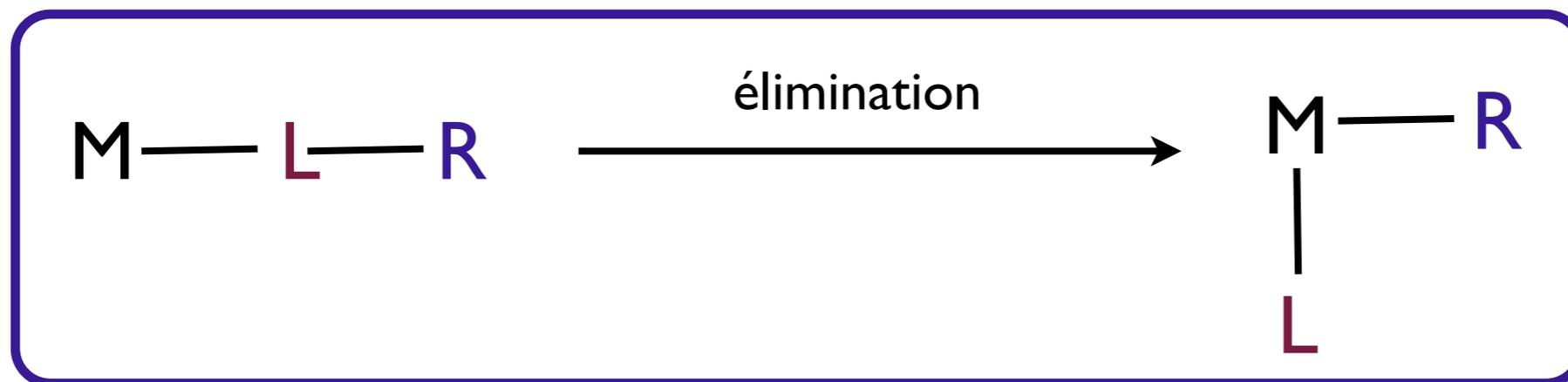
Mécanisme : «migration du groupement alkyle»



▣ on parle alors «d'insertion migratoire»

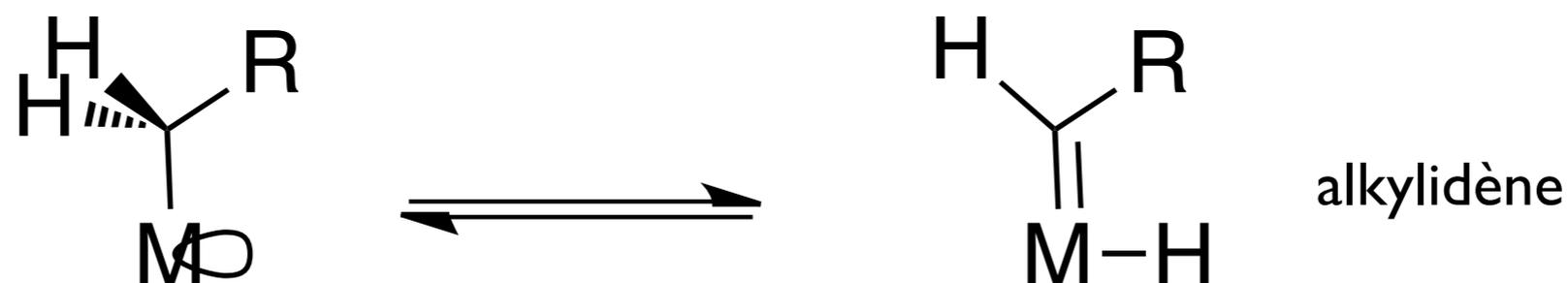
# Réaction d'élimination

Définition: Réaction contraire à l'insertion. Cette réaction ne s'accompagne pas d'un changement de degré d'oxydation du métal.

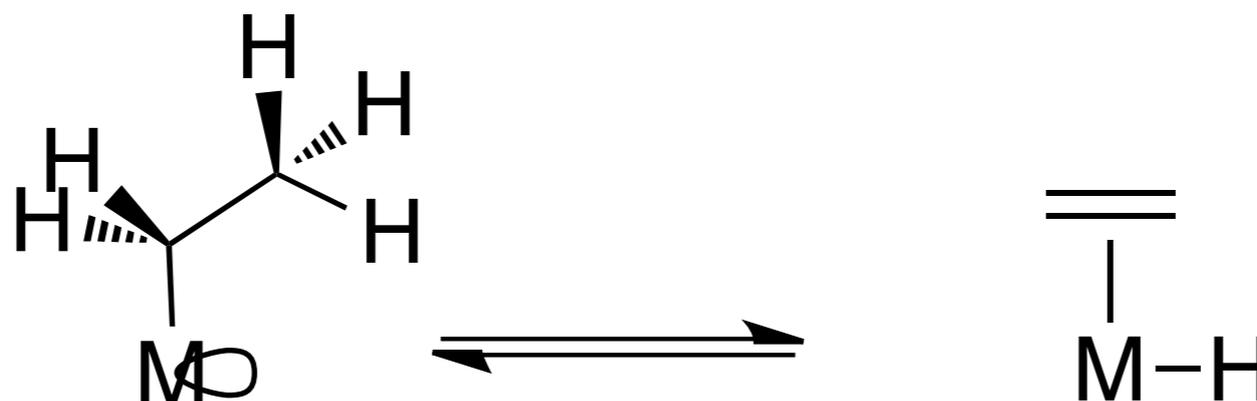


Nécessité d'un site vacant *cis*  $\Rightarrow$  pas d'élimination avec des complexes à 18 e<sup>-</sup>

## $\alpha$ -élimination

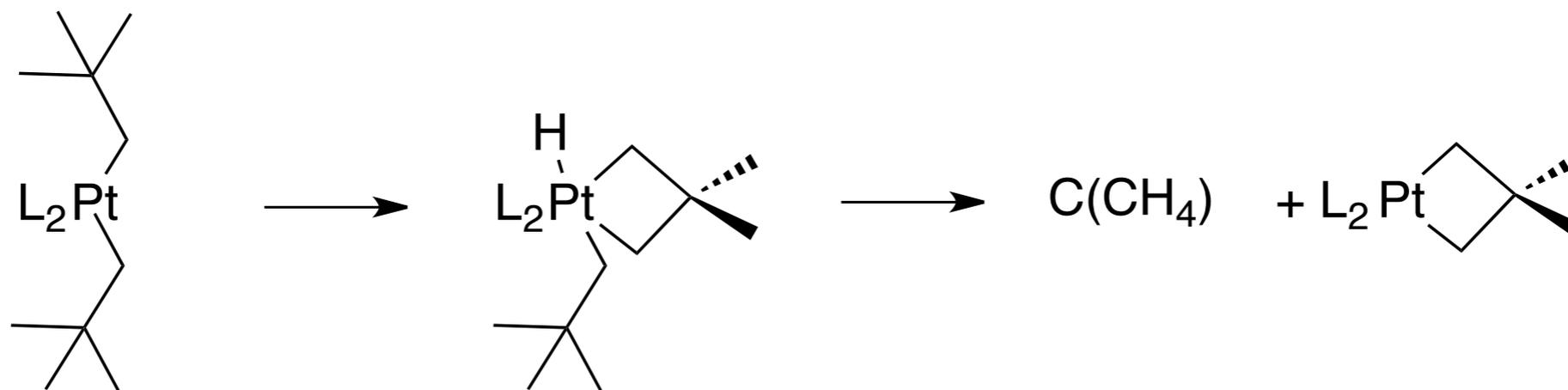


## $\beta$ -élimination

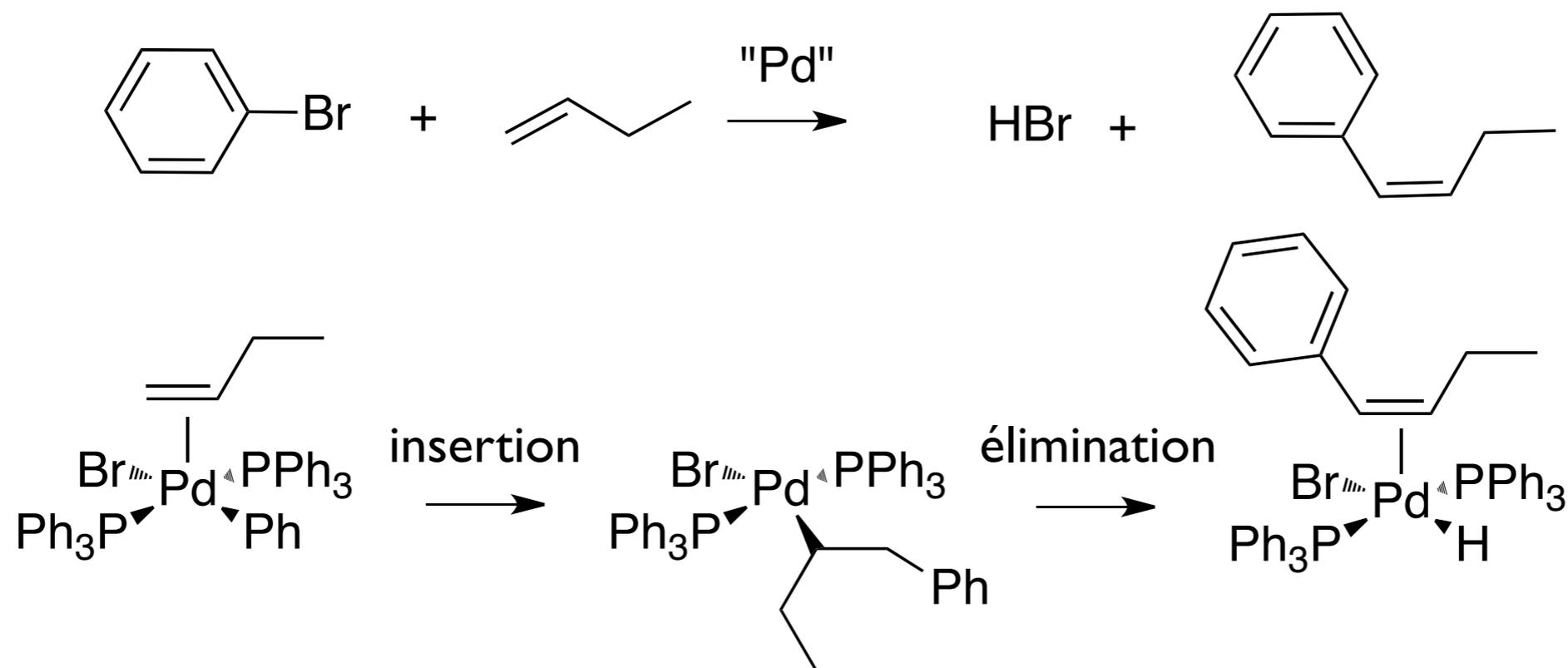


$\Rightarrow$  voie principale de décomposition des complexes alkyle des métaux de transition

# Exemples de réaction d'élimination



Etape du cycle catalytique:

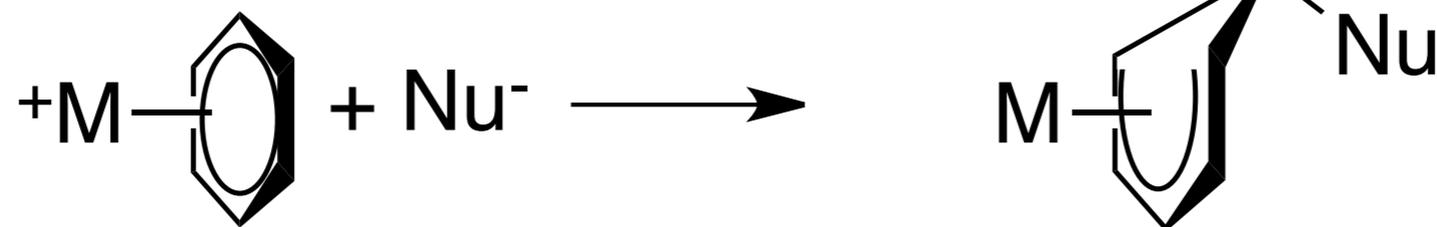
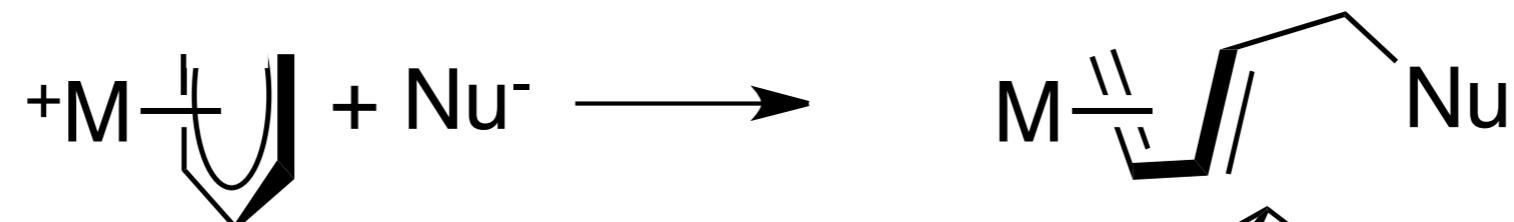
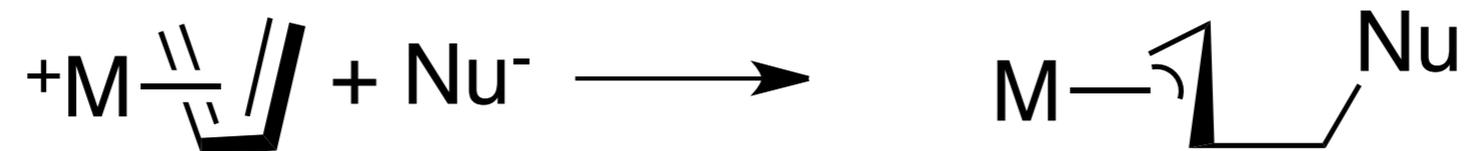
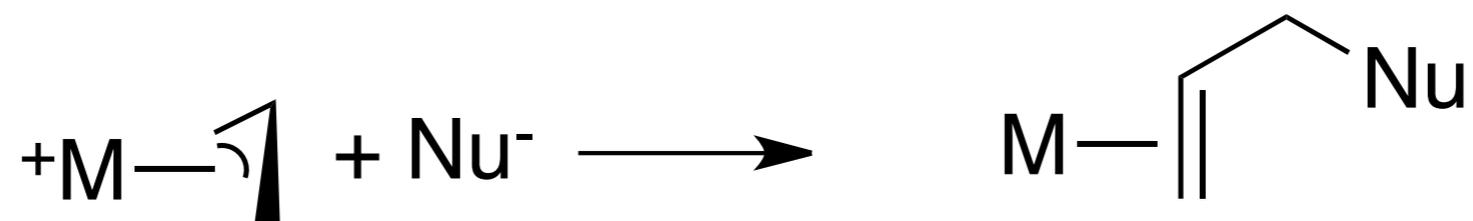
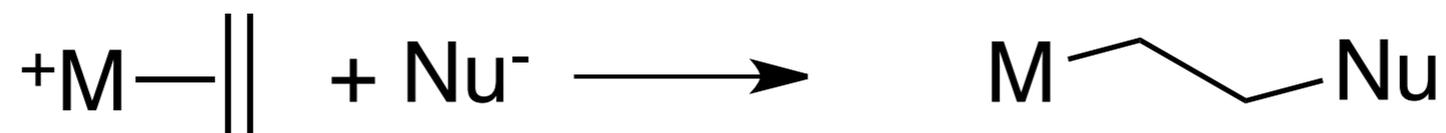


# Addition nucléophile sur des ligands coordonnés

Note: l'attaque peut avoir lieu sur le centre métallique  $\Rightarrow$  réactions de substitution

## Les hydrocarbures insaturés

Les hydrocarbures insaturés coordonnés sont particulièrement aptes à subir des réactions nucléophiles

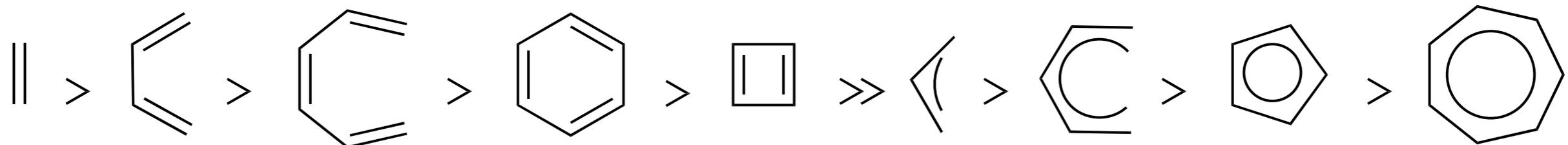


# Addition nucléophile sur des ligands coordonnés

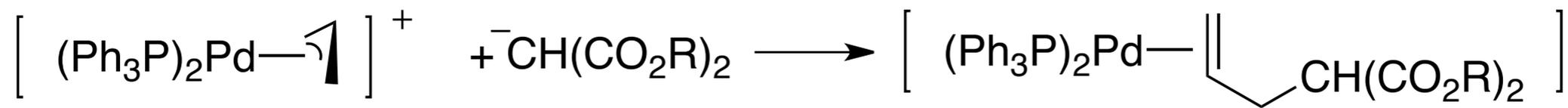
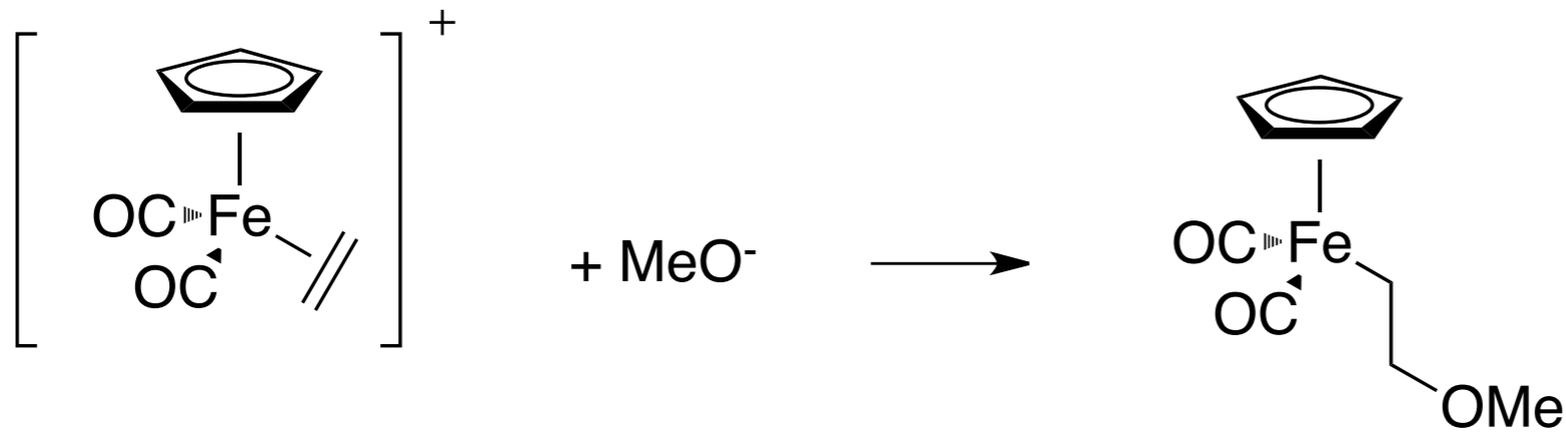
## Trois règles:

- Les hydrocarbures insaturés possédant un nombre de carbone pair réagissent préférentiellement à ceux possédant un nombre impair.
- Les ligands acycliques réagissent préférentiellement par rapport aux ligands cycliques.
- Les additions se font préférentiellement sur les carbones terminaux des ligands acycliques.

D'où l'ordre de réactivité suivant pour des complexes cationiques à 18 e:



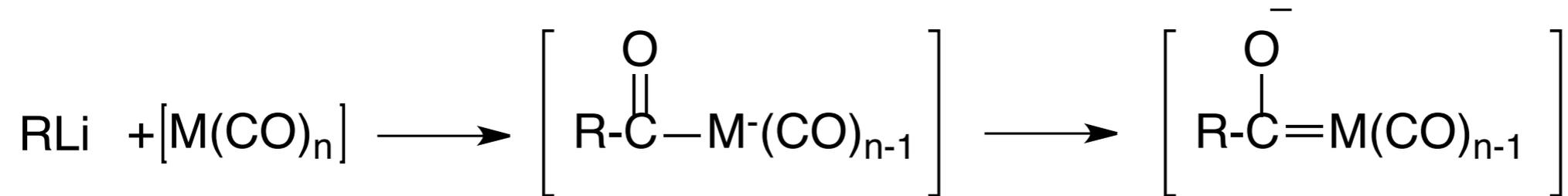
# Exemples d'addition nucléophile sur des hydrocarbures insaturés coordinés



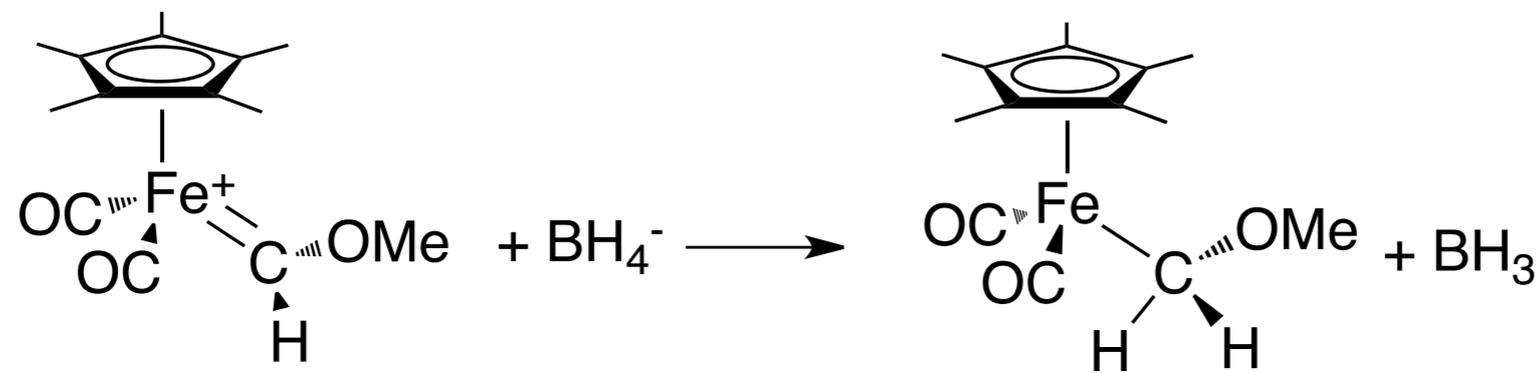
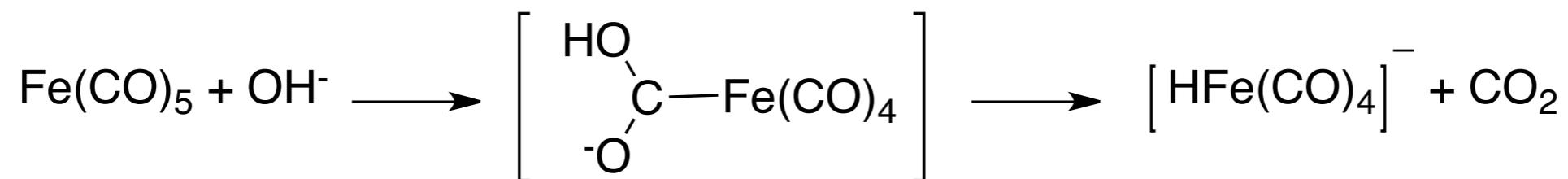
# Addition nucléophile sur des ligands coordonnés

## Les ligands carbonés $\eta^1$ : CO, CNR, CR<sub>2</sub>

Remarque: Les métaux carbonyles réagissent avec les carbanions pouvant conduire à des carbènes suivant ce mécanisme



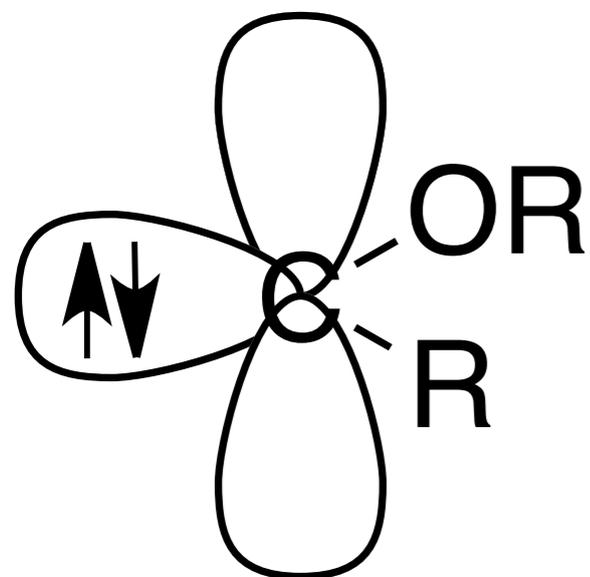
## Des exemples d'addition nucléophile



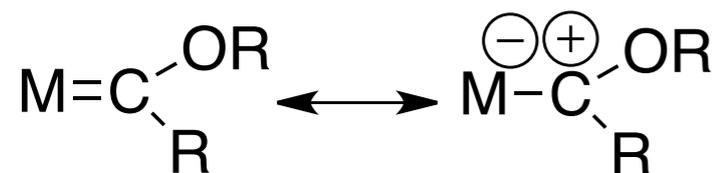
# Aparté: les carbènes

de deux types:

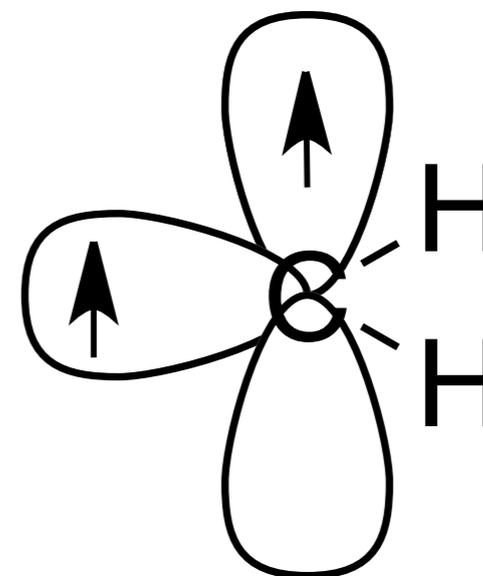
les carbènes de Fischer



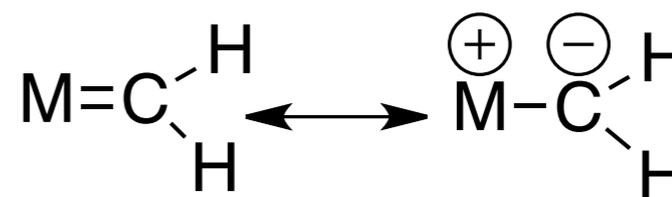
carbone électrophile



les carbènes de Schrock

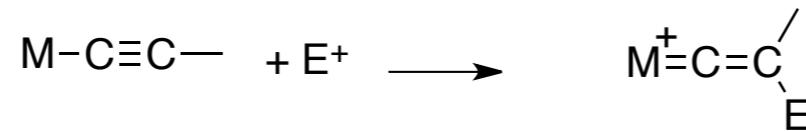
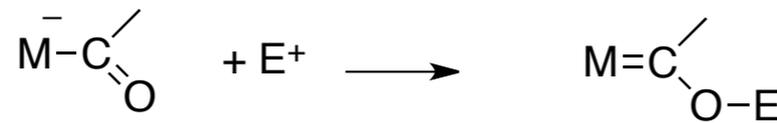
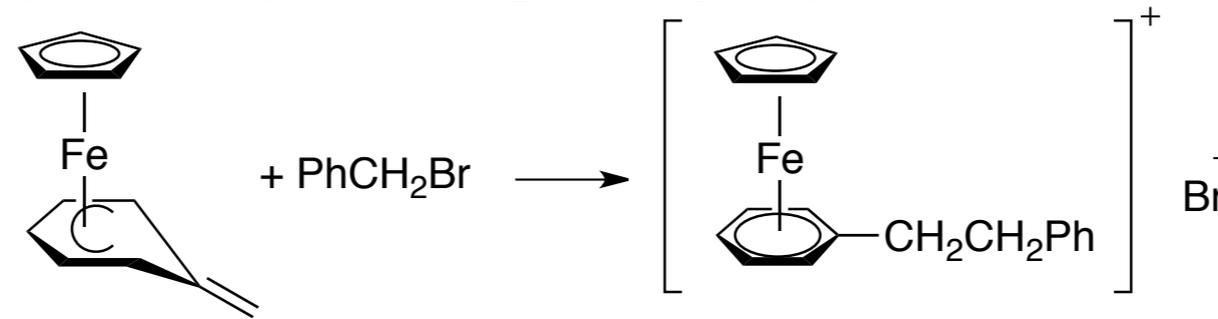


carbone nucléophile

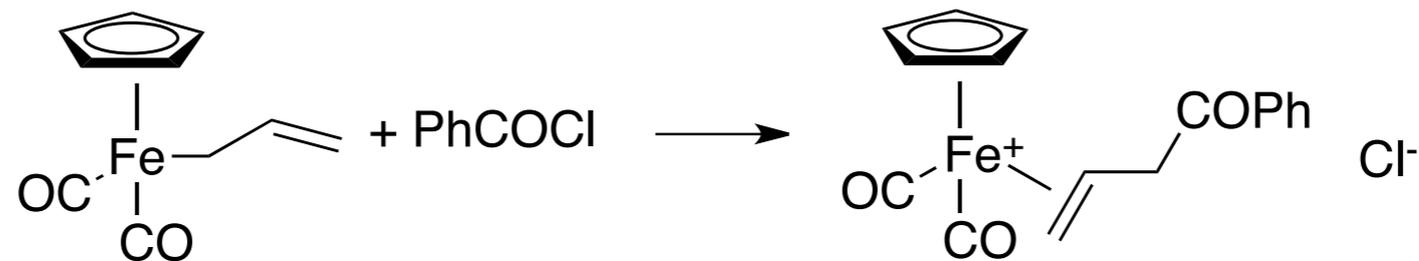


# Addition électrophile sur des ligands coordonnés

## Sur une insaturation portée par le ligand (en position $\beta$ par rapport au métal)



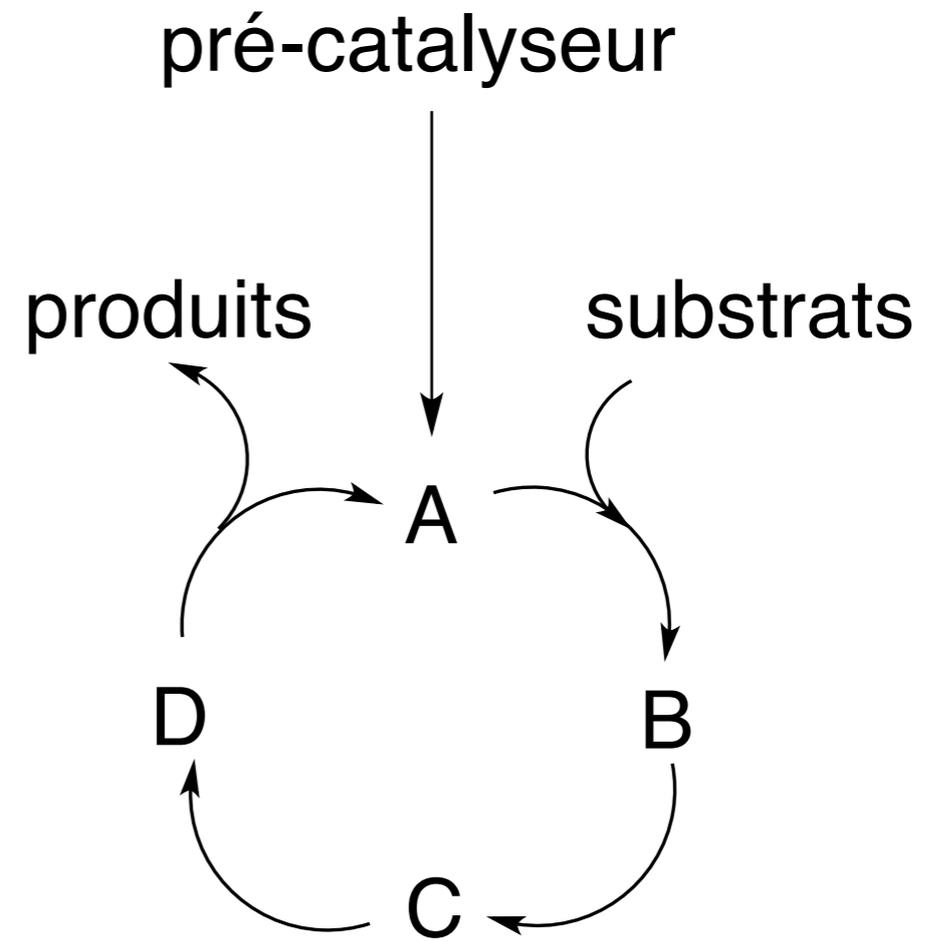
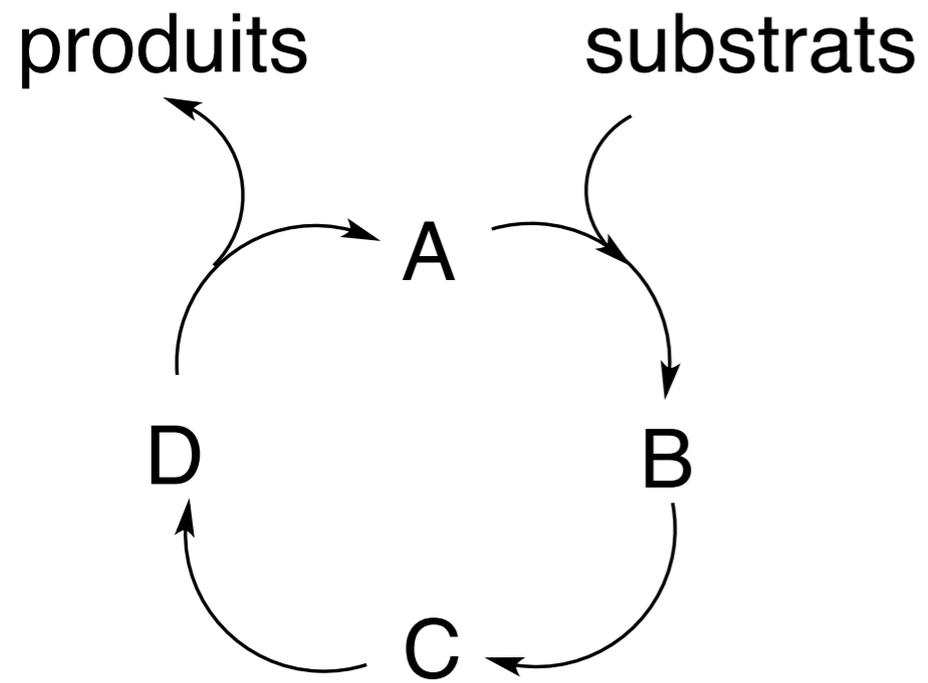
## Sur une insaturation portée par le ligand (en position $\gamma$ par rapport au métal)



## Sur le métal (ceci correspond à une addition oxydante)

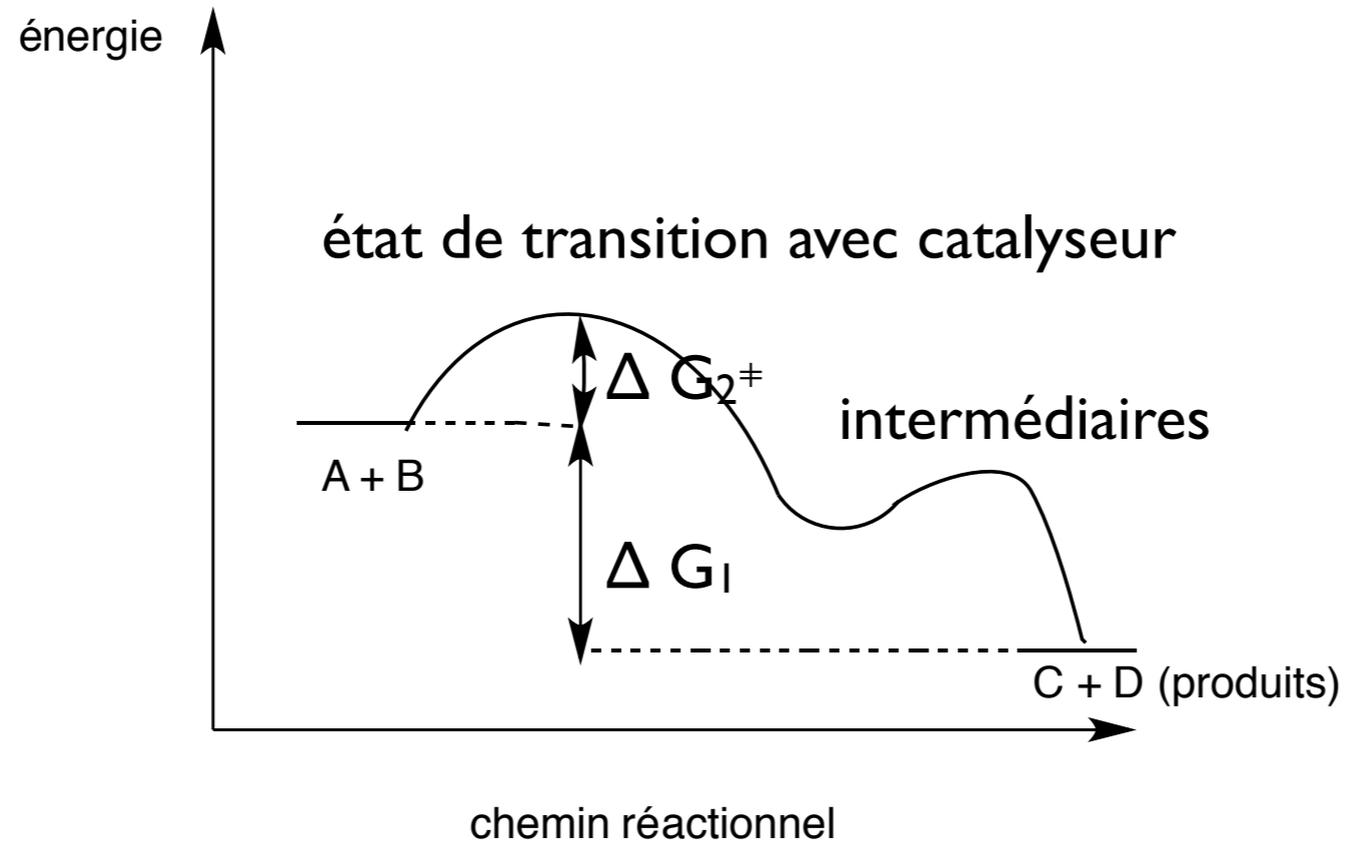
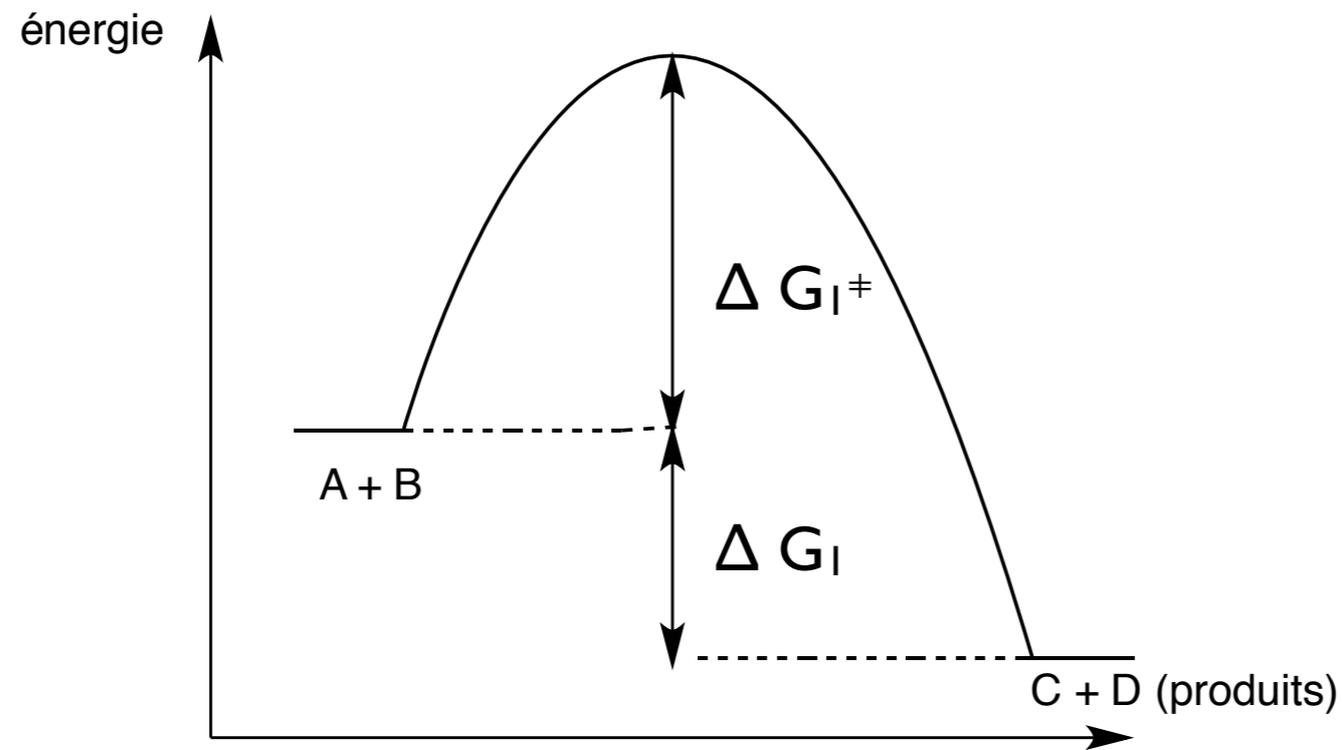


# Les cycles catalytiques

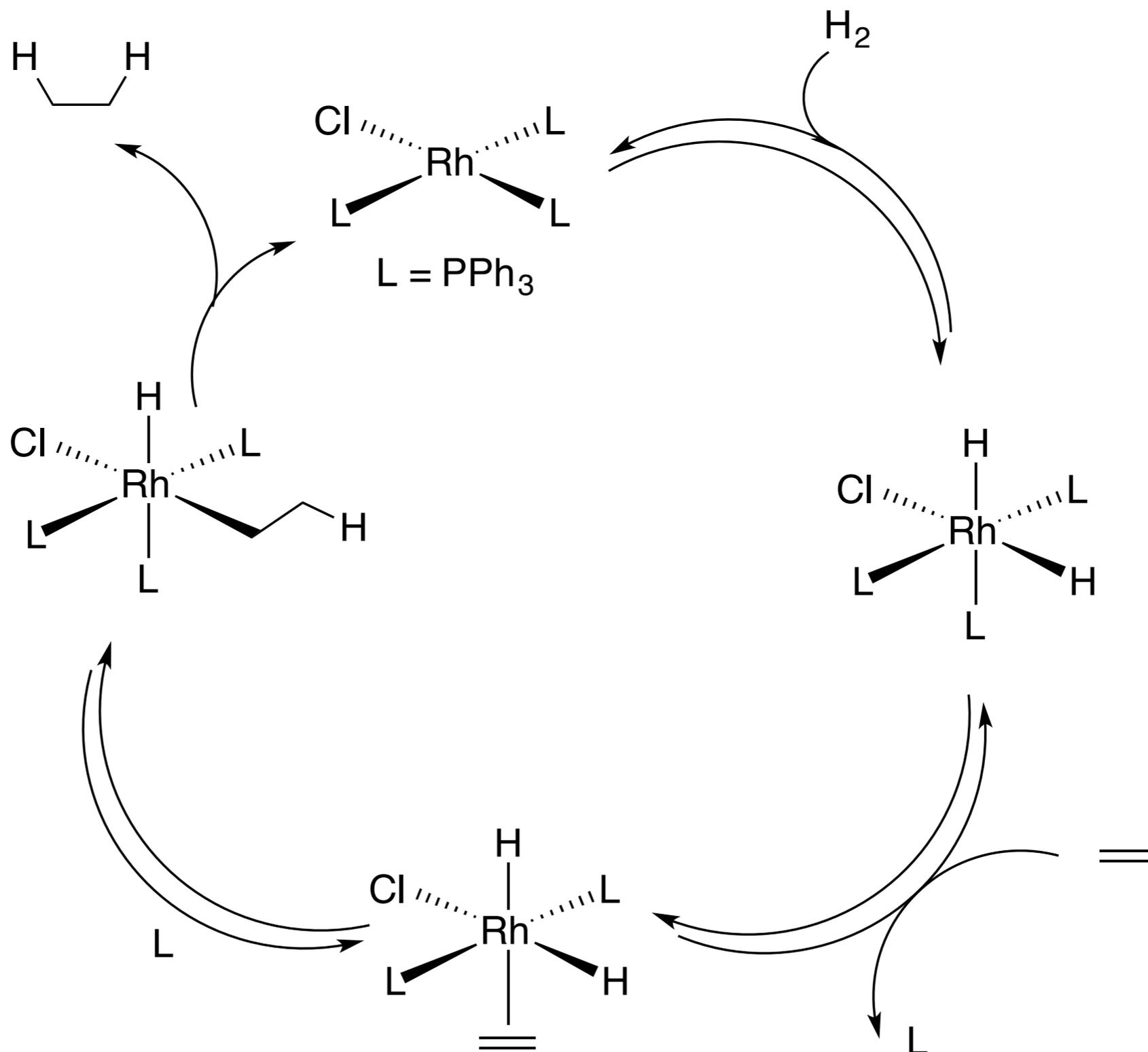


# Le catalyseur: son rôle

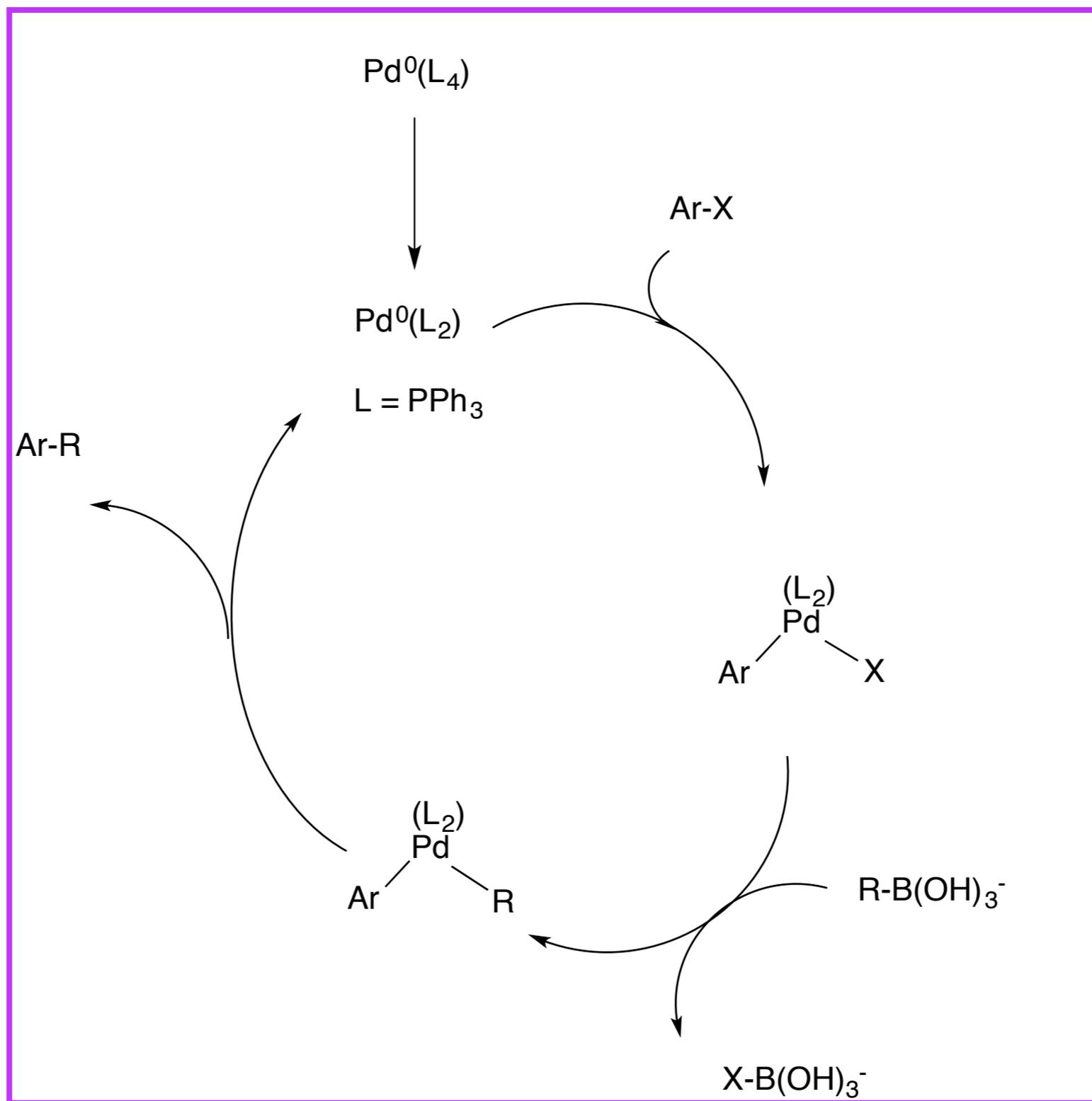
état de transition en absence de catalyseur



# hydrogénation des oléfines: catalyseur de Wilkinson-Osborn



# réaction de Suzuki: formation de liaison C-C

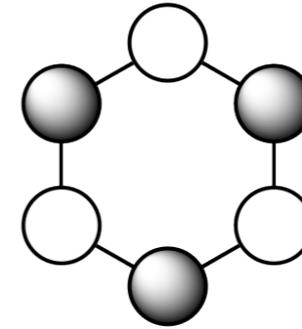
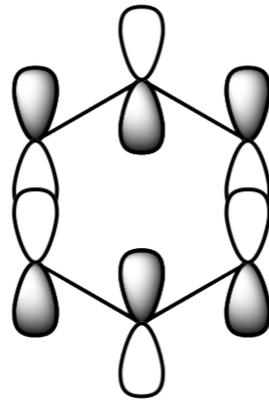


Click the energy levels to display orbital interactions

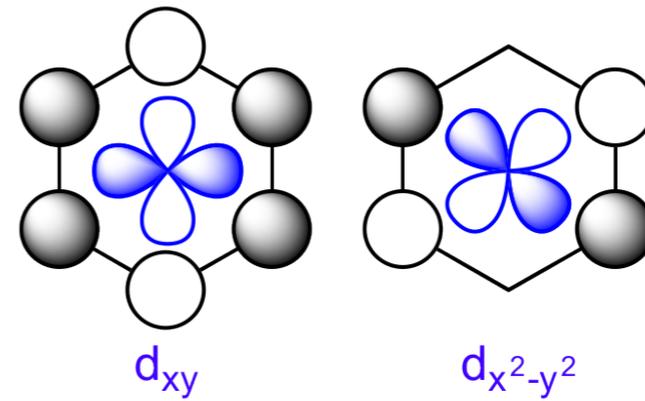
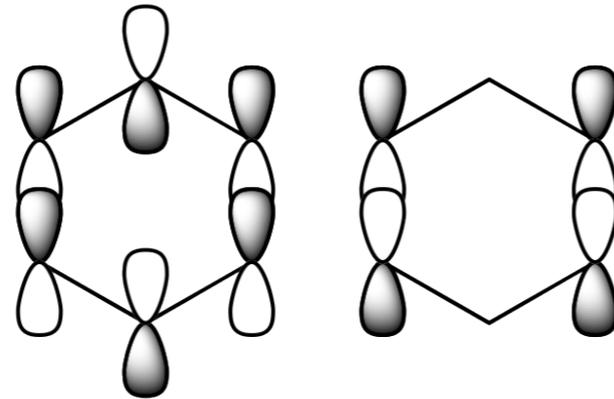
Molecular Orbitals of the  $\pi$  system of a benzene ligand

Interactions of benzene Molecular Orbitals with [metal d orbitals](#)

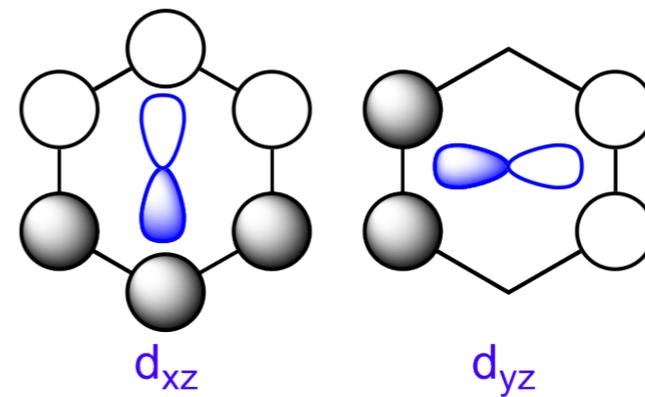
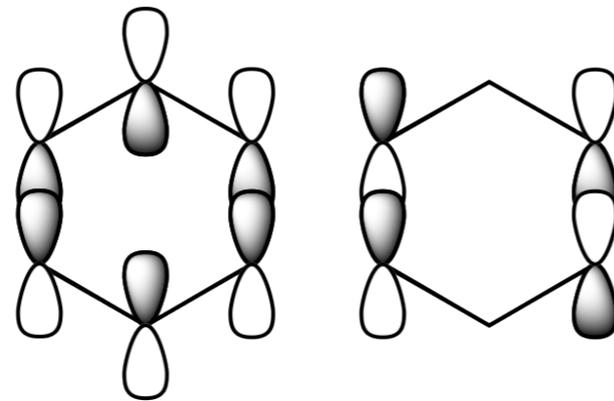
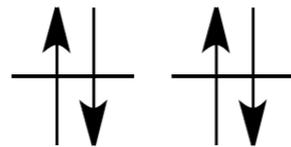
$4\pi$



$3\pi$



$2\pi$



$1\pi$

