

C'est quoi la chimie organométallique?

- La chimie organométallique considère les liaisons M - C, soit d'une nature ionique ou covalente, entre les ligands et le métal. Les atomes métalliques peuvent être de transition, principal, lanthanide ou actinide. Les ligands sont liés par un ou plusieurs carbones (mais il existe aussi les hydrures...).

Pourquoi étudier la chimie organométallique?

- La chimie organométallique a seulement été étudiée systématiquement dans les derniers 50 ans, pousser par la diversité des réactivités des composés organométalliques et la possibilité de stabiliser des groupes organiques instables sur les métaux.

Historique: pré-ferrocène

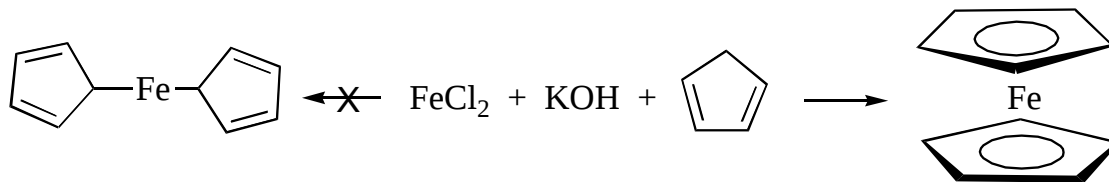
- Le premier composé organométallique, $K[(C_2H_4)PtCl_3]$, a été synthétisé par le pharmacien danois Zeise en 1827, mais sa structure n'a été clarifiée ou comprise qu'un siècle plus tard.
- La découverte de $Ni(CO)_4$ par Mond en 1890 a permis la purification du nickel. $Ni(CO)_4$ est un composé très volatile (p.f. -25, p.é. 43), ce qui permet d'isoler le nickel du reste des minéraux.
- Hein a préparé le premier composé de type π -arène en 1919, $(\eta^6\text{-arène})_2Cr$, mais sa structure n'était pas connue. La structure correcte de ce composé a été proposée et confirmée 35 ans plus tard.

Historique: pré-ferrocène

- En 1925, le procédé Fischer-Tropsch a permis de convertir le gaz de synthèse (CO/H_2) obtenu du charbon en un mélange d'hydrocarbures.
- En 1938, Roelen a découvert le procédé "oxo", un procédé catalysé par les composés homogènes de cobalt qui transforment les oléfines en aldéhydes par addition de CO et H_2 sur la double liaison. Le procédé "oxo" permet aujourd'hui de produire dans le monde environ cinq millions de tonnes par année d'aldéhydes et de produits dérivés.
- Pendant la période 1938-1948, Reppe a développé plusieurs procédés catalytiques homogènes dont la tétramérisation de l'acétylène en cyclooctatétraène catalysée par $\text{Ni}(\text{CN})_2$.

Historique: le ferrocène

- En 1951/52, le ferrocène a été synthétisé et deux structures ont été proposés.

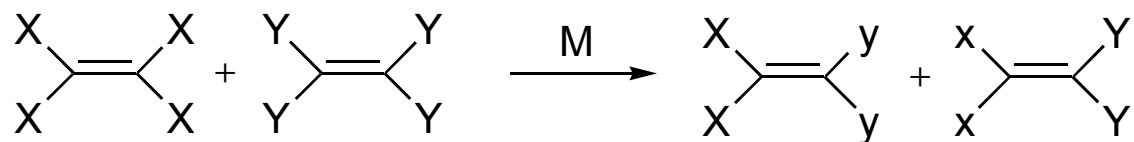


Wilkinson, Rosenblum et Woodward ont proposé la bonne structure de "sandwich"

- La découverte suivante de Cp_2Co^+ et d'autres composés "sandwich" a fortement stimulé la chimie organométallique car c'est des types de liaisons inconnus en chimie organique classique.

Historique: post-ferrocène

- En 1955, Ziegler a découvert la polymérisation des olefins avec des catalyseurs homogènes à base de titane et d'aluminium. Le procédé Ziegler-Natta est énorme, produisant des millions de tonnes de polyéthylènes chaque année.
- En 1961, il a été démontré qu'il y a une liaison σ entre le cobalt et un atome de carbone dans la structure de la vitamine coenzymique B12. Pour cette découverte, Dorothy Crowfoot-Hodgkin a reçu le prix de Nobel en chimie en 1964.
- En 1964, E. O. Fischer a synthétisé le premier métallocarbène, contenant une double liaison métal-carbone. Dans la même année, Banks a développé la réaction de métathèse des oléfines, une réaction de redistribution totalement inconnue en chimie organique classique.



Historique: post-ferrocène

En 1965, Allen et Senoff de l'Université de Toronto ont préparé le premier exemple de composés de l'azote, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)]^{2+}$:

$$\nu(\text{Ru-N}_2) = 2170\text{-}2115 \text{ cm}^{-1} ; \nu(\text{N}_2 \text{ gaz}) = 2331 \text{ cm}^{-1}.$$

C'était une découverte très importante parce que l'on croit que la nature convertit l'azote moléculaire en ammoniac par l'intermédiaire du métallo-enzyme nitrogénase, un composé de l'azote.

- En 1965 toujours, Wilkinson a proposé son fameux catalyseur d'hydrogénation efficace à basse température et basse pression ($\{\text{PPh}_3\}_3\text{RhCl}$). Ce composé est utilisé autant dans l'industrie chimique que dans les laboratoires de synthèse de chimie organique.

C'est quoi la chimie organométallique?

- La chimie organométallique considère les liaisons M - C, soit d'une nature ionique ou covalente, entre les ligands et le métal. Les atomes métalliques peuvent être de transition, principal, lanthanide ou actinide. Les ligands sont liés par un ou plusieurs carbones (mais il existe aussi les hydrures...).

Pourquoi étudier la chimie organométallique?

- La chimie organométallique a seulement été étudié systématiquement dans les derniers 50 ans, pousser par la diversité des réactivités des composés organométalliques et la possibilité de stabiliser des groupes organiques instables sur les métaux.

L'état (ou degré) d'oxydation des métaux

L'*état d'oxydation* d'un métal est le nombre d'électrons qu'il a perdu ou a gagné par rapport à son état normal, c'est-à-dire zéro.

Pour déterminer l'état d'oxydation du métal dans un composé, il faut, dans un premier temps, enlever du métal tous ses ligands *dans leurs formes la plus stable*. La différence entre le total des charges sur les ligands et la charge du composé original donne l'état d'oxydation du métal.



l'état d'oxydation (é.o.) = (la charge du composé) - (la charge totale des ligands)

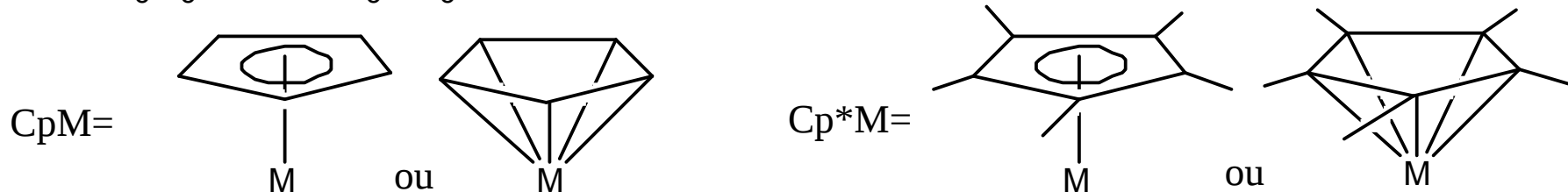


Etat d'oxydation des composés organométalliques

Dans un composé de coordination, l'état d'oxydation du métal a une signification physique, c'est-à-dire qu'il est réel et qu'il peut être mesuré. Par contre, dans le cas de la plupart des composés organométalliques l'état d'oxydation du métal n'est pas bien défini et ne peut être mesuré.

Comparons Cp^*IrMe_4 $\text{Cp}^*\text{IrMe}_2(\text{dmso})$ $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$.

ou Cp et Cp* représentent les ligands monoanioniques et aromatiques cyclopentadiényl et pentaméthyl-cyclopentadiényl, aussi représentés comme $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ou η^5 signifie, éta-5, une *haptacité* de 5.



Déterminons les états d'oxydation de l'iridium dans les composés ci-haut.

Etat d'oxydation des composés organométalliques

Les résultats de l'analyse des états d'oxydation de l'Ir dans ces composés sont présentés dans le tableau suivant.

Composé	Cp^*IrMe_4	$\text{Cp}^*\text{IrMe}_2(\text{dms})$	$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$
Les formes les plus stables des ligands	$[\text{Cp}^*]^-$, $4[\text{Me}]^-$	$[\text{Cp}^*]^-$, $2[\text{Me}]^-$, $[\text{dms}]$	$[\text{Cp}^*]^-$, $[\text{CO}]$
La charge totale des ligands	-5	-3	-1
E. o. du métal= (la charge du composé) - (la charge totale des ligands)	$0 - (-5) = +5$ Ir(V)	$0 - (-3) = +3$ Ir(III)	$0 - (-1) = +1$ Ir(I)

- les résultats ci-haut nous indiquent que les métaux Ir(V), Ir(III) et Ir(I) dans ces composés possèdent 4, 6 et 8 électrons, respectivement.
- les énergies d'ionization varient comme $\text{Ir(V)} > \text{Ir(I)} > \text{Ir(III)}$
- l'état d'oxydation du métal dans certains composés organométalliques est plutôt une question de forme qu'une question de réalité.

La configuration électronique des métaux

La configuration électronique d'un atome de métal de transition isolé est du type $(n-1)d^x ns^2$ (e.g., Ti= [Ar]3d²4s², Co= [Ar]3d⁷4s²), à quelques exceptions près, comme le chrome: Cr= [Ar]3d⁵4s¹. Il faut noter que ces configurations sont valables lorsque les métaux sont des *atomes dans l'état gazeux*. Toutefois, pour les métaux dans les composés organométalliques, *tous les électrons de valence sont conventionnellement placés dans la sous-couche "d"*, et on dit que la configuration électronique du métal est d^n (d^{x+2}).

La configuration électronique (d^n) d'un métal peut être déterminée comme suit:

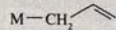
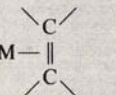
$$n = (\text{numéro du groupe du métal}) - (\text{état d'oxydation du métal})$$

Ou le numéro du groupe se trouve dans le tableau périodique et l'état d'oxydation est calculé comme déjà décrit.

Pour déterminer l'état d'oxydation il faut connaître les charges sur les ligands.

La configuration électronique des métaux

Le tableau 15.1 de Huheey contient les ligands les plus communs en chimie organométallique. Vous avez là la charge du ligand et le nombre d'électrons qu'il contribue au composé.

	Neutral atom electron count	Oxidation state electron count		Neutral atom electron count	Oxidation state electron count
Terminal ligands					
Carbonyl (M—CO)	2	2	Alkoxide (M—OR)	1	2
Thiocarbonyl (M—CS)	2	2	Thiolate (M—SR)	1	2
Phosphine (M—PR ₃)	2	2	Carbene = alkylidene (M=CR ₂)	2	4
Amine (M—NR ₃)	2	2	Carbyne = alkylidyne (M≡CR)	3	6
Dinitrogen (M—N≡N)	2	2	η^1 -Allyl 	1	2
Dihydrogen 	2	2	η^3 -Allyl 	3	4
Alkene 	2	2	η^3 -Enyl 	3	4
Alkyne* 	2	2	η^1 -Cyclopentadienyl 	1	2
Isocyanide (M—CNR)	2	2	η^5 -Cyclopentadienyl 	5	6
Nitrosyl, bent (M— )	1	2	η^6 -Benzene 	6	6
Nitrosyl, linear (M—N≡O)	3	2	η^7 -Cycloheptatrienyl 	7	6
Halogen (M—X)	1	2	η^8 -Cyclooctatetraenyl 	8	10
Hydrogen (M—H)	1	2	Bridging ligands		
Alkyl (M—R)	1	2	Carbonyl [M—(CO)—M]	2	2
Acyl 	1	2	Halogen (M—X—M)	3	4
Aryl (M—Ph)	1	2	Alkyne 	4	4
Amide (M—NR ₂)	1	2	Hydrogen (M—H—M)	1	2
Phosphide (M—PR ₂)	1	2	Alkyl [M—(CR ₃)—M]	1	2
			Amide [M—(NR ₂)—M]	3	4
			Phosphide [M—(PR ₂)—M]	3	4
			Alkoxide [M—(OR)—M]	3	4

* Sometimes counted as a four-electron donor if it functions as a π donor

La règle des 18 électrons: c'est quoi?

C'est un façon de décider si un complex organométallique va etre stable ou non: c'est l'équivalent organométallique de la règle d'octet.

Il y a deux façons de donner un état d'oxydation formel à une molécule organique, e.g., CH₄

Une approche covalente: 4 électrons (C) + 4 x 1é (4H) = 8é

Une approche ionique: 8 électrons (C⁴⁻) + 4 x 0é (4H⁺) = 8é

D'où vient les 18 électrons?

Pour un complex, on doit considérer que le métal a un orbital s, trois orbitales p et 5 orbitales d. Ça prend 18 électrons pour les remplir.

Il est important de savoir le nombre d'électrons d'un complexe pour prédire son réactivité

Le compte d'électrons: les modèles ionique et covalent

Il y a deux méthodes de compte des électrons dans les composés organométalliques, le modèle covalent et le modèle ionique, qui se distinguent par la nature de la liaison entre le métal et le ligand.

Le modèle covalent distribue les électrons dans la liaison métal-ligand de façon à obtenir deux fragments neutres ($X\cdot$, $M\cdot$), alors que le modèle ionique attribue les 2 électrons presque toujours au ligand, c'est à dire que le ligand est considéré comme un anion (X^- , charge -1), et le métal comme un cation (M^+ , charge +1).

En réalité, la nature des liaisons métal-ligand est souvent quelque part entre ces deux extrêmes, mais cela n'est pas important en ce qui concerne le compte des électrons. *Il faut se rappeler que les deux méthodes fournissent la même réponse.*

Le compte d'électrons: le modèle covalent

Voici comment déterminer le compte des électrons selon les deux méthodes:

Le modèle covalent: $C = A + B$

C= le nombre total des électrons du composé

A= le nombre total des électrons provenant des ligands

B= la contribution électronique du métal

1. Consulter le tableau 15.1 de Huheey pour identifier les ligands $X\cdot$ (liaisons covalentes) et $L:$ (liaisons datives). Ensuite, déterminer A avec: $X\cdot$ (1 électron), $L:$ (2 électrons), $X\cdot / L:$ (3, 5, etc.), et ainsi de suite.
2. B = le numéro du groupe du métal - la charge du composé
3. $C = A + B$

e.g.

e.g.

Le compte d'électrons: le modèle ionique

Le modèle ionique: $C = A' + B'$

C = le nombre total des électrons du composé

A' = le nombre total des électrons provenant des ligands

B' = la contribution électronique du métal

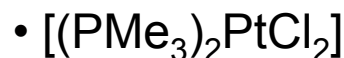
D' = la charge totale des ligands

1. Consulter le tableau 15.1 de Huheey pour identifier les ligands $X^\cdot$ (liaisons covalentes) et $L:$ (liaisons datives). Ensuite, enlever tous les ligands dans leurs formes la plus stable et déterminer la charge totale des ligands (D') ainsi que A' : X (charge -1, 2 électrons), $L:$ (charge 0, 2 électrons), et ainsi de suite.
2. Déterminer l'état d'oxydation du métal: é. o. = la charge du composé - D'
3. $B' =$ le numéro du groupe du métal - é. o.
4. $C = A' + B'$

e.g.

e.g.

Exemples des comptes des électrons



Modèle covalent:

1. Selon le tableau 15.1 de Huheey, les ligands chlorures sont considérés comme des radicaux $\text{Cl}\cdot$ (1 électron), et les ligands PMe_3 sont considérés comme des ligands neutres qui apportent des paires libres dans les liaisons datives (2 électrons). Alors, $A = (2 \times 2) + (2 \times 1) = 6$
2. $B = \text{le numéro du groupe du métal} - \text{le charge sur le composé} = 10 - 0 = 10$
3. $C = A + B = 6 + 10 = 16$

Modèle ionique:

1. Selon le tableau 15.1 de Huheey, les chlorures sont considérés comme des anions Cl^- (charge -1, 2 électrons), et les phosphines sont considérées comme des ligands neutres (charge 0, 2 électrons). La charge totale des ligands (D') est donc -2 et $A' = 8$.
2. é. o. = la charge du composé - $D' = 0 - (-2) = +2$
3. $B' = \text{le numéro de groupe du métal} - \text{e. o.} = 10 - (+2) = 8$
4. $C = A' + B' = 8 + 8 = 16$

Remarquez que les deux méthodes donnent le même résultat

D'autres exemples...

1. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$
2. $[\text{ReH}_9]^{-2}$
3. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Me})_4]$
4. $[(\text{PMe}_3)_2\text{ReCl}_3(\text{MeCN})]$
5. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Et}]$
6. $[\text{O}=\text{ReMe}_3]$
7. $[\text{Cp}^*_2\text{Co}]^+$
8. $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pt}(n\text{-Bu})_2]$
9. $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]$
10. $[(\text{PMe}_3)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)]^+$