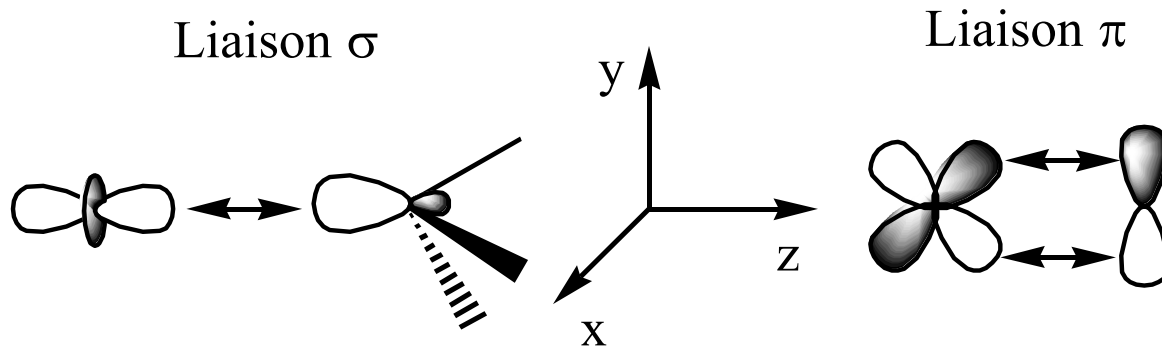


Les liaisons métal-ligand

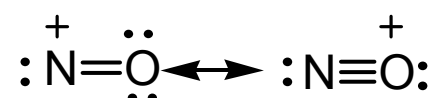
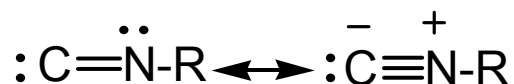
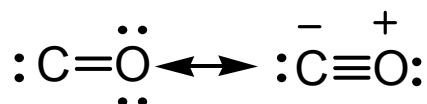
Il y a deux types majeurs de liaison M-L qui se distinguent par la symétrie locale des orbitales, c'est-à-dire σ et π . Par une liaison σ on comprend une symétrie axiale ainsi qu'un recouvrement axial. Les liaisons σ impliquent un recouvrement efficace et alors ce type de liaison est normalement fort. Par contre, dans le cas des liaisons π le recouvrement est non-axial et généralement moins efficace; par conséquent les liaisons π sont souvent faibles.



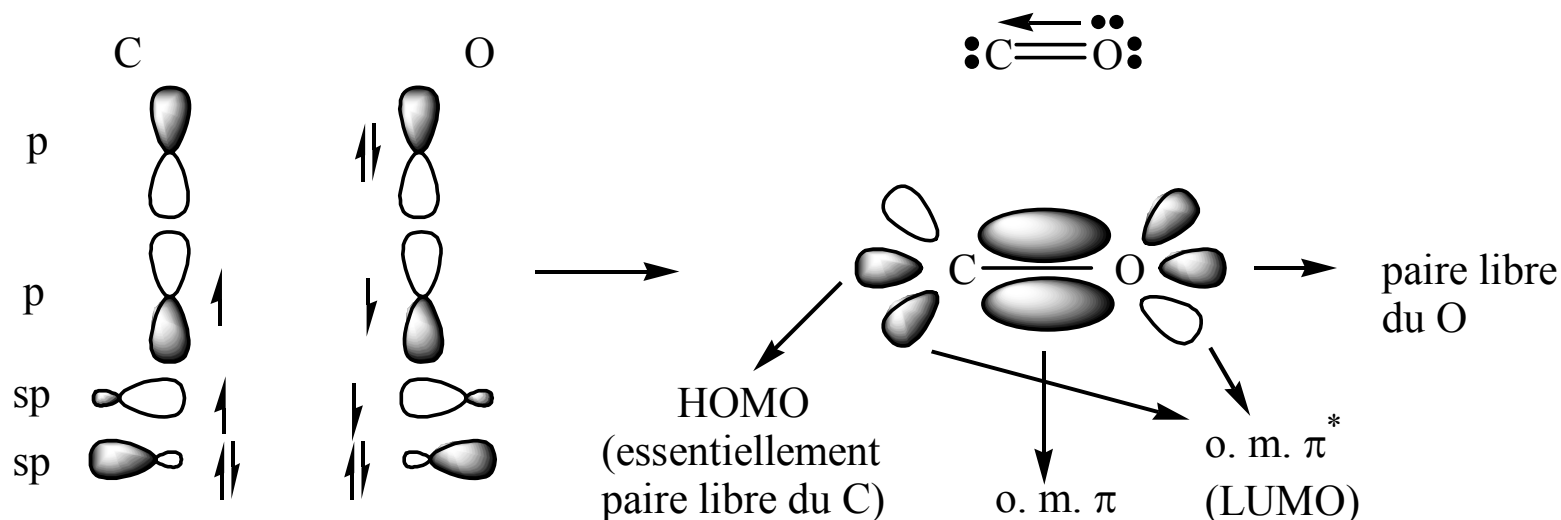
Selon le modèle ionique, les ligands impliqués dans les liaisons σ sont normalement considérés comme des ligands donneurs, tandis que les ligands π peuvent être accepteurs ou donneurs, tel que décrit ci-dessous.

Les ligands à rétrodonation: les carbonyles

CO est un ligand π à 2-centres. Un ligand accepteur π est normalement lié au métal par le moyen d'une liaison σ et d'une interaction π . Les plus communs ligands de type acide π sont le CO, le :CNR, et le NO^+

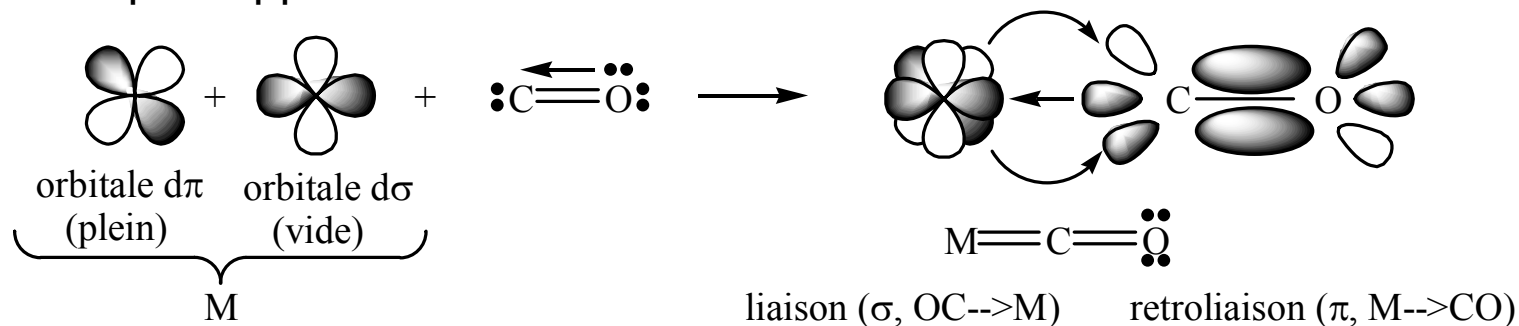


Le schéma suivant représente les orbitales d'une molécule de CO

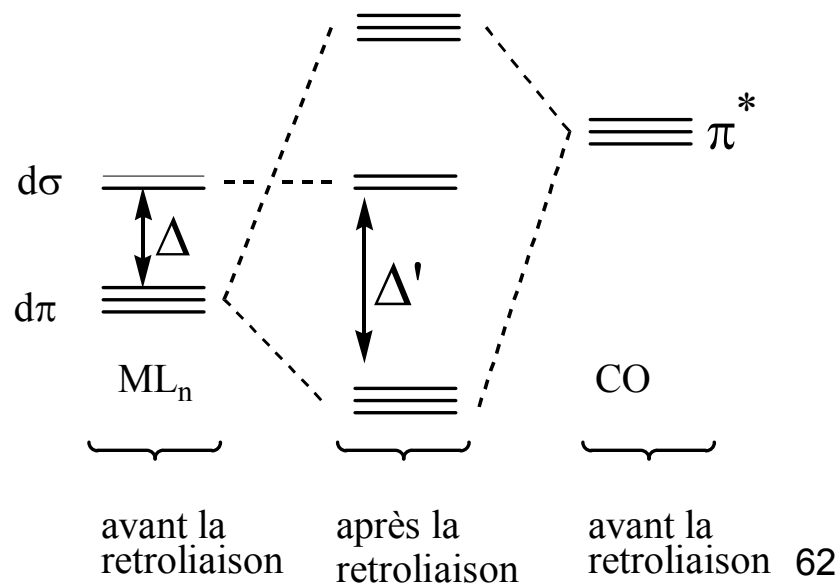


Les liaisons métal-ligands: les carbonyls

Il faut noter que l'orbitale π^* du CO est antiliante par rapport au CO, mais elle est liante par rapport à la liaison M-C.



La rétroliaison (rétrodonation) M à CO stabilise l'orbitale $d\pi$ du métal, ce qui accroît le π^* comme illustré. Les ligands acides π sont alors des ligands forts. ("high field").



Un liaison M-CO(π^*) ?

Mais est-ce que c'est vraiment un liaison M-CO(π^*) ?

Regardons les valeurs de $\nu(\text{CO})$:

CO gaz,	2149 cm^{-1}	
$\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$,	2178 cm^{-1}	σ -liaison, peu de changement
$\text{Cr}(\text{CO})_6$,	2000 cm^{-1}	rétroliaison, $\nu(\text{CO})$ décroît en E
$\text{V}(\text{CO})_6^-$,	1860 cm^{-1}	rétroliaison fort, $\nu(\text{CO})$ décroît en E
$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$,	2090 cm^{-1}	rétroliaison faible
$\text{Cr}(\text{tren})(\text{CO})_3$,	1880 cm^{-1}	'tren' très bon σ -donneur

$\nu(\text{CO})$ très bon indicateur de la richesse électronique du métal

La stabilisation de la liaison M-C est souvent plus grande que la déstabilisation de la liaison C-O. Pour cette raison, le lien M-CO est normalement plus fort que les liens M-C des ligands qui ne participent pas en rétroliaison. Par exemple, dans le composé $\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)$ M-CH₃ est 2.38 Å et M-CO est 1.99 Å.

Le degré de rétroliaison

- Le degré de rétroliaison peut être mesuré par la spectroscopie infra rouge (IR). Par exemple, dans les composés $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ la configuration électronique de tous les métaux est d^6 et la structure de tous les trois est octaédrique. Cependant, les valeurs de $\nu(\text{CO})$ sont 1860 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} et 2090 cm^{-1} , respectivement, indiquant la densité électronique sur les métaux.

Les différents modes de liaisons vont affecter les $\nu(\text{CO})$ aussi:

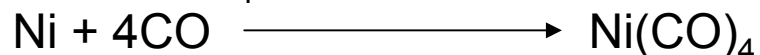
Modes de liaisons de CO

~ écarts $\nu(\text{CO})$ dans les complexes neutres (cm^{-1})

CO libre	2143
CO terminal	1850-2100
<u>Pontant</u>	
Symmetric $\mu^2 - \text{CO}$	1700-1860
Symmetric $\mu^3 - \text{CO}$	1600-1700

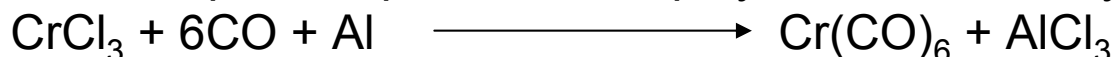
Synthèse des complexes de carbonyls

1) Directement avec Ni(CO)_4 (température ambiante & 1 atm)



- Liquide volatile et toxique
- Décomposition thermique de Ni(CO)_4 donne le Ni pure – Procéder de Mond

2) La méthode la plus fréquemment employée est la carbonylation réductrice



3) Réactions thermique & photochimique des carbonyls binaires



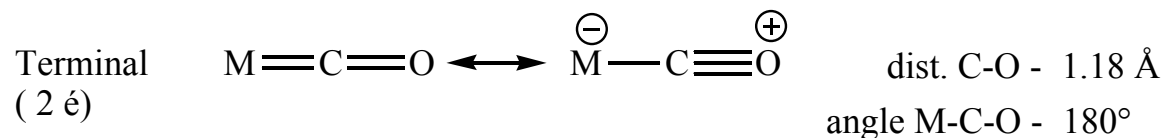
Stabilité des complexes de carbonyls

Liaison M-CO. Nous avons déjà parlé de la liaison/rétroliasion entre CO et les métaux de transition, et nous avons discuté les conséquences de cette liaison: la distance C-O s'agrandit et la fréquence $\nu(\text{CO})$ diminue à cause de la délocalisation de la densité électronique du métal vers l'orbitale p^* du CO. La rétroliasion stabilise les composés électroriches, c'est-à-dire ceux dont les métaux se trouvent à un état d'oxydation bas. Par exemple, les composés $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{NH}_3)_6$ et $\text{W}(\text{PMe}_3)_6$ sont des composés à 18 électrons, mais $\text{W}(\text{CO})_6$ est stable à l'air et peu réactif, tandis que $\text{W}(\text{NH}_3)_6$ n'est pas stable et $\text{W}(\text{PMe}_3)_6$ est très sensible à l'air et très réactif. Pourquoi?

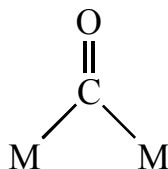
Les liaisons M-CO sont assez fortes (environ 40 ± 5 Kcal/mol), mais celle du $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est très faible (environ 25 Kcal/mol). La plupart des composés de carbonyle obéissent la règle des 18 électrons, à l'exception du $\text{V}(\text{CO})_6$.

Les modes divers de coordination pour CO

$\text{C}\equiv\text{O}$ (gaz) dist. C-O = 1.128 Å

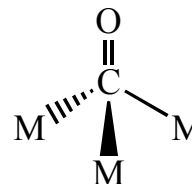


Pontant (μ^2 -CO)
(2 é)

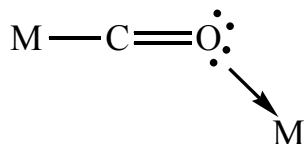


dist. C-O - 1.22 Å
angle M-C-O - 80°-90°

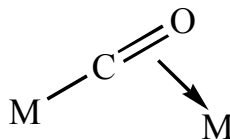
Pontant (μ^3 -CO)
(2 é)



Pontant (μ - η^2 -CO)
(4 é)

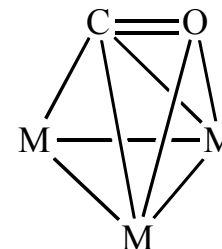


comme une base de Lewis



comme un alcène,
donneur σ , accepteur π

Pontant: η^2 ($\mu^3\text{C}$, $\mu^2\text{O}$)
(6 é)



La caractérisation des complexes

La méthode la plus utile pour la caractérisation des composés carbonyles est la IR. La valeur du $\nu(\text{CO})$, ainsi que la forme, l'intensité et le nombre des bandes fournissent des renseignements précieux sur la symétrie locale du composé, sur les modes de coordination du CO et sur les constantes de force du lien C-O.

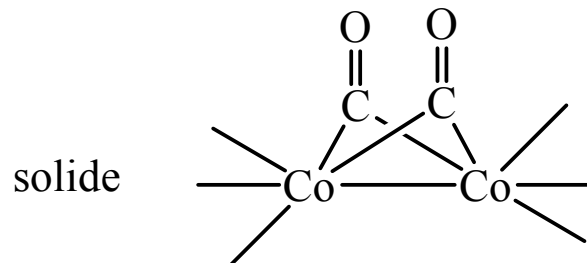
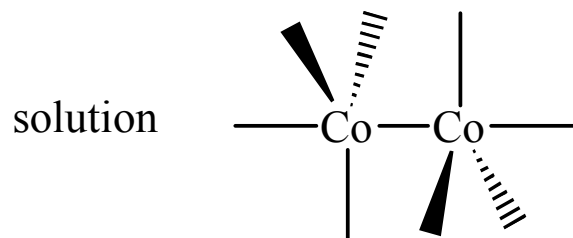
2100 - 1850 cm^{-1} (terminal)
1850 - 1700 cm^{-1} (pontant, μ^2)
1600 - 1400 cm^{-1} (pontant, 4 é ou 6 é)

$\text{trans-L}_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ vs. $\text{trans}[\text{L}_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]^+$ vs. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vs. $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ vs. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
1960 cm^{-1} 2100 cm^{-1} 2057 cm^{-1} 1886 cm^{-1} 1786 cm^{-1}

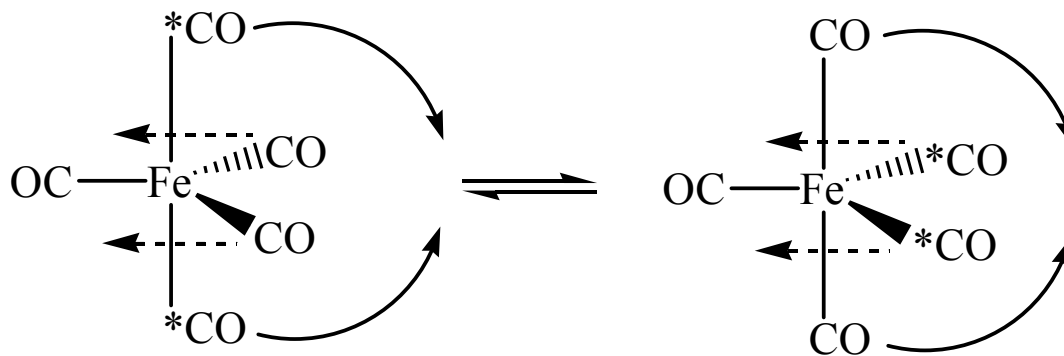
La rmn de ^{13}C est une autre méthode importante de caractérisation, surtout quand le ^{13}CO a été utilisé dans la synthèse. Normalement, les résonances des carbonyles apparaissent dans la région 190-230 ppm.

La caractérisation des complexes carbonylés

En plus de la caractérisation des composés, la rmn du ^{13}C permet d'étudier leurs processus fluxionnels, ce qui peut être très utile puisque les structures des composés carbonyles changent souvent avec la température ou l'état physique:



Pseudo rotation de Berry
 $E_a \sim 1 \text{ Kcal/mol}$

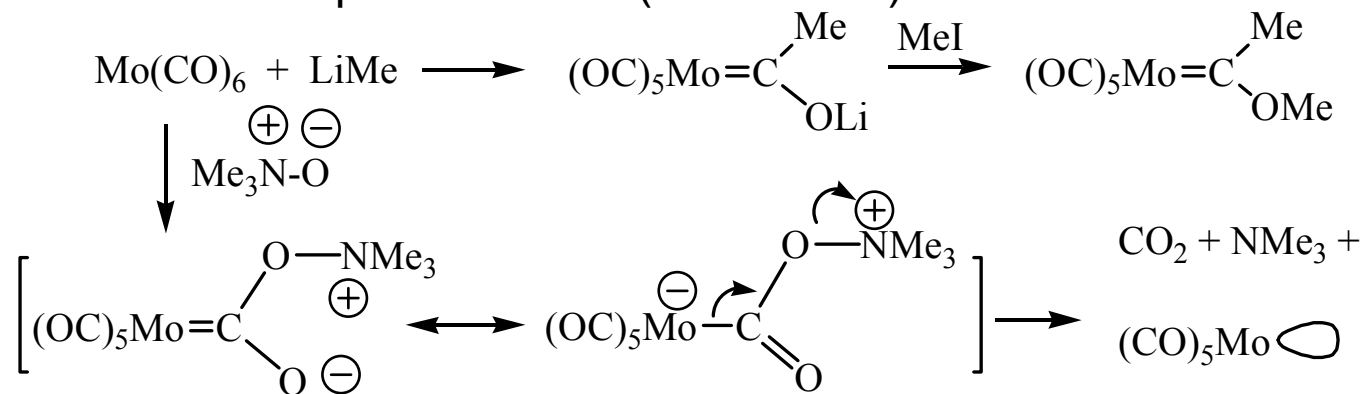


La réactivité des complexes carbonylés

La liaison/rétroliasion M-CO augmente la réactivité du CO parce que:

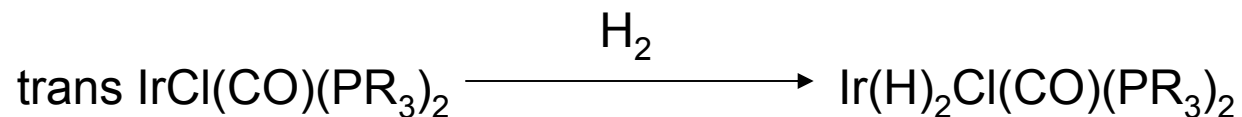
- la liaison M-CO implique la donation de la paire libre centrée sur le carbone, ce qui augmente le caractère électrophile du C (susceptibles aux attaques par des nucléophiles).
- la rétroliasion M-CO implique la donation des orbitales non liantes du métal vers l'orbitale π^* du CO, ce qui augmente le caractère nucléophile du C et du O (susceptibles aux attaques par des électrophiles).

Évidemment, la charge du composé et la nature des autres ligands jouent un rôle important dans "l'activation" du CO parce qu'ils influencent la nature électronique du métal. (Comment?)

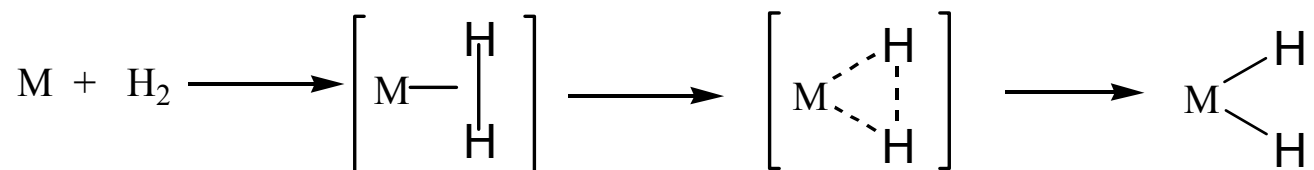


Synthèse et réactivité de dihydrogène

Synthèse: La méthode de protonation n'est pas la façon la plus répandue pour la synthèse des hydrures. L'*addition oxydative* de H_2 est une méthode très répandue.



C'est quoi la première étape la plus probable?



Pourquoi est-ce que $\text{Mo(PMe}_3)_5(\text{H})_2$ est un dihydrure et $\text{Mo(CO)}_3(\text{PR}_3)_2(\text{H}_2)$ a un ligand H_2 (R = isopropyl) ?

Dihydrures ou bien dihydrogène?

- $M(H_2)(H)_2(PR_3)_3$ - pour M = Fe et Ru
 $Os(H)_4(PR_3)_3$ - basicité- π augmente en descendant le TP
- $Ir(V) (H)_5(PCy_3)_2 + H^+ \longrightarrow [Ir(III)(H_2)_2(H)_2(PCy_3)_2]^+$

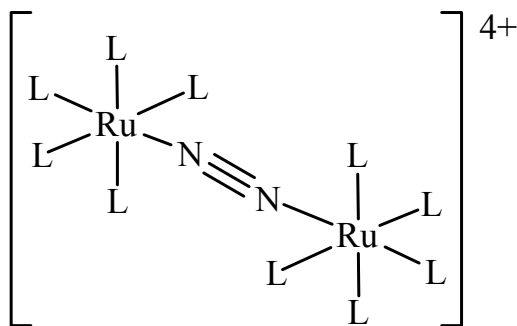
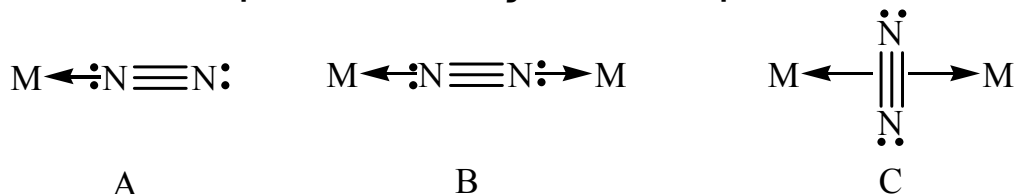
La charge totale du complexe est positive qui réduit la basicité- π permettant la formation des complexes dihydrogène.

Hydrures pontants:

- La liaison M–H donne les électrons sigma a un orbital M accepteur d'électrons car il n'y a pas d'électrons de paires libres à partager.
- Formation de liaisons à trois centres et deux électrons.

Les liaisons métal-N₂

La force motrice pour les études de l'utilisation du N₂ comme un ligand en chimie organométallique est la potentielle énorme de convertir cette molécule en l'ammoniac. La nature réduit le N₂ en NH₃ au moyen des nitrogenases, une famille des métallo-enzymes. Plusieurs composés du N₂ ont été synthétisés depuis 30 ans, et dans quelques cas la réduction en NH₃ ont été démontrés, mais pas d'une façon fiable pour l'industrie.

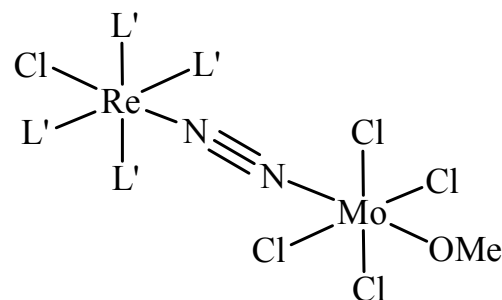


D (L= NH₃)

Raman $\nu(\text{NN}) \sim 2000 - 1900 \text{ cm}^{-1}$

N-N

1.097 Å



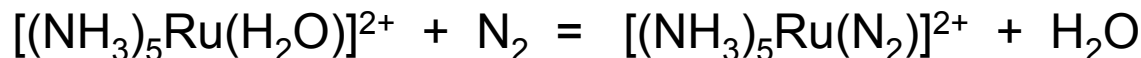
E (L'= PPhMe₂)

1660 cm⁻¹

1.21 Å

Les liaisons métal-N₂

Le N₂ est un donneur σ plus faible et un accepteur π plus faible que CO; néanmoins il participe en rétroliaison avec des métaux. Les composés du N₂ sont normalement préparés par le déplacement des ligands faibles tels que NH₃ et H₂O:



Le N₂ est facilement remplacé par d'autres ligands plus forts tel que CO.

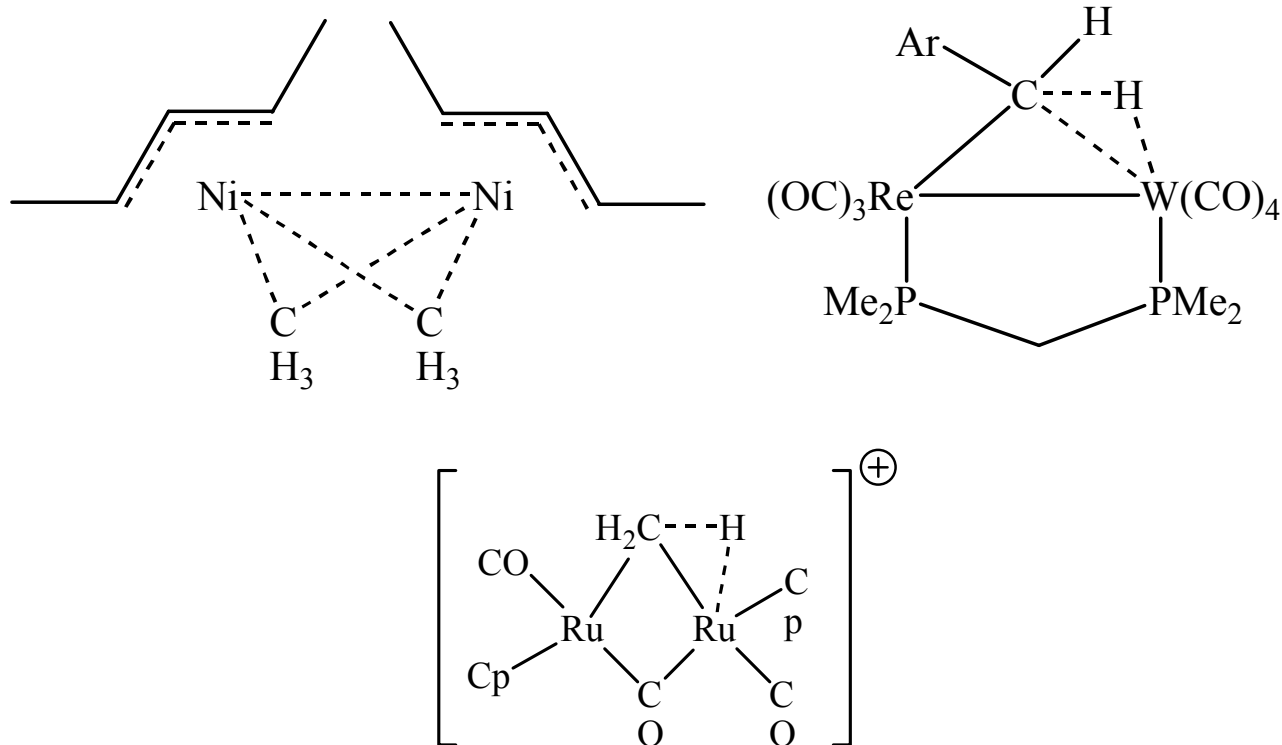
Comme dans le cas du CO, IR est la meilleure technique pour caractériser les composés N₂:

$(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\text{N}_2)\text{Cl}$	$[(\text{NH}_3)_4\text{M}(\text{N}_2)_2]^{2+}$	$[(\text{dppe})_2\text{Re}(\text{N}_2)\text{Cl}]^{n+}$
$\nu(\text{N-N}) = 2152 \text{ cm}^{-1} \text{ (M= Rh)}$	$2220, 2185 \text{ cm}^{-1} \text{ (M= Ru)}$	$1980 \text{ cm}^{-1} \text{ (n= 0)}$
$\nu(\text{N-N}) = 2105 \text{ cm}^{-1} \text{ (M= Ir)}$	$2175, 2120 \text{ cm}^{-1} \text{ (M= Os)}$	$2060 \text{ cm}^{-1} \text{ (n= 1)}$

Les liaisons métal-alkyles

La liaison M-R est normalement σ , de type X, c'est-à-dire anionique à 2 électrons pour le compte d'électrons 'ionique' et neutre à 1 électron pour le compte d'électrons 'covalent'.

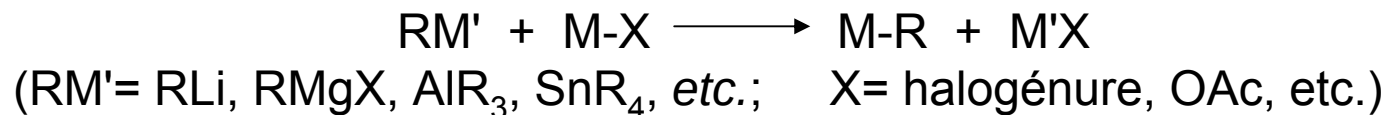
Dans quelques composés on voit des interactions "agostiques" et même des alkyles pontants:



Synthèse des métal-alkyles

Synthèse

a. Transmétallation: (la méthode la plus générale)



b. Alkylation:

Caractérisation des métal-alkyles

Caractérisation:

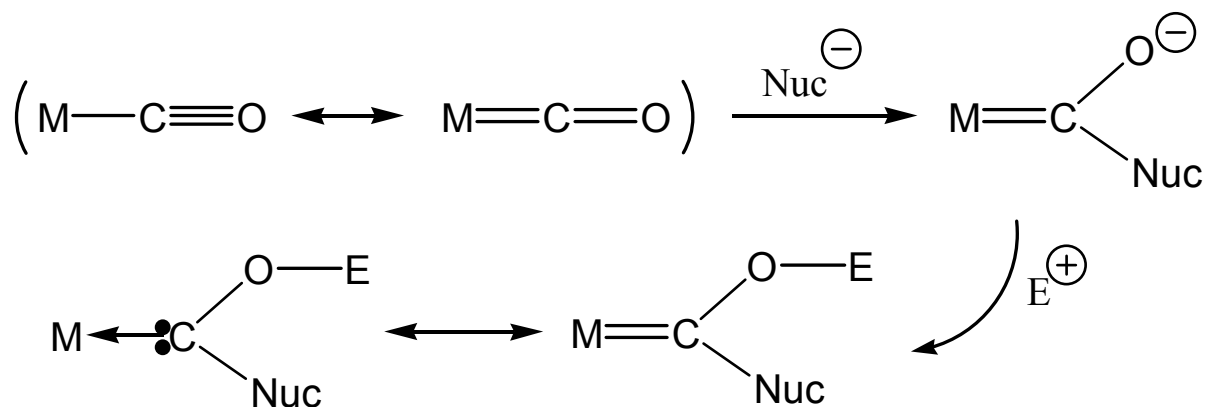
La spectroscopie rmn du ^1H et du ^{13}C est très importante. Les déplacements chimiques des hydrogènes α et celui du C lié au métal ($\text{M}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{R}$) sont souvent plus haut-champ que dans le cas du $\text{R}'\text{CH}_2\text{R}$. La rmn est encore plus utile si le métal, ou un autre élément lié au métal, a un spin non-zéro. Par exemple, dans le composé (indényle) $\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{Me})$ le signal du $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ apparaît à -0.7 ppm (d, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 6 \text{ Hz}$) et le signal du $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ apparaît à -17 ppm (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 23$). La cristallographie est une autre méthode utile, tandis que l'IR n'est pas très utile.

Remarquez que l'énergie du lien M-C pour les métaux de transition varie entre 150-300 KJ/mol, ce qui est généralement plus faible que celle du C-C (ca. 350 KJ/mol) mais comparable à celle des autres éléments principaux comme Ge et Sn.

Les liaisons métal-carbènes de Fischer

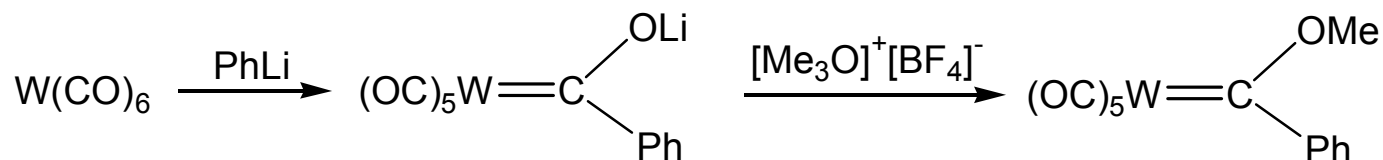
La découverte des complexes carbéniques par E. O. Fischer en 1964 a démontré que la double liaison formelle carbone-métal a un rôle en chimie des métaux de transition. Ces complexes interviennent dans des processus importants tels que la métathèse et la polymérisation des oléfines. Les carbènes de Fischer ont un comportement typiquement électrophile ($C^{\delta+}$).

Synthèse Complexes carbéniques électrophiles (carbènes de Fischer)

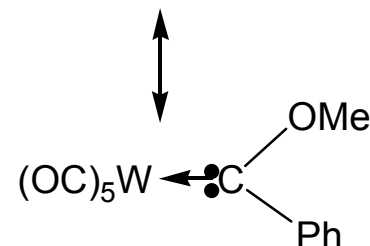


Le premier carbène de Fischer a été synthétisé avec méthyllithium comme nucleophile et diazométhane comme électrophile.

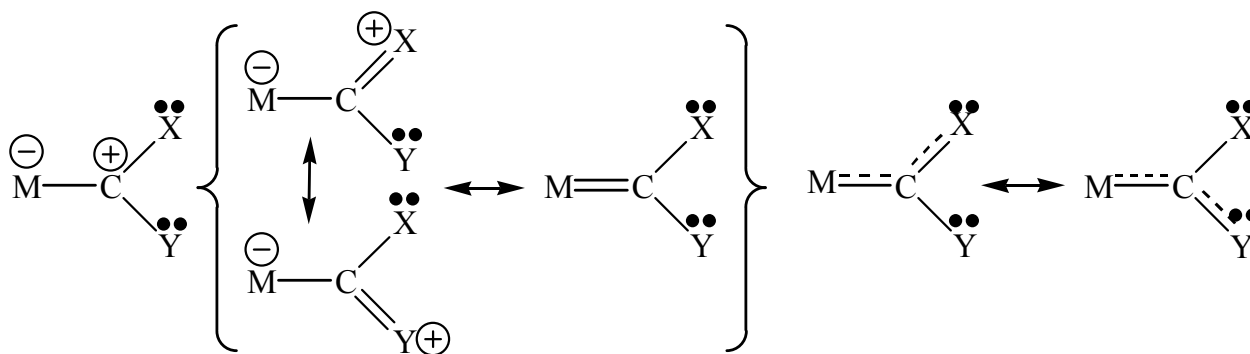
Les liaisons métal-carbènes de Fischer



La synthèse des carbènes de Fischer a été simplifiée en utilisant des réactifs d'alkylation tel que le $[\text{Me}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$.



Ces complexes sont souvent avec des métaux avec bas état d'oxydation, avec des ligands π -accepteurs, et les groupements sur la carbène étant capable de donner la densité électronique π . Dans les réactions, les carbènes de Fischer réagissent comme des électrophiles.



la liaison π M-C est délocalisée dans les carbènes de Fischer

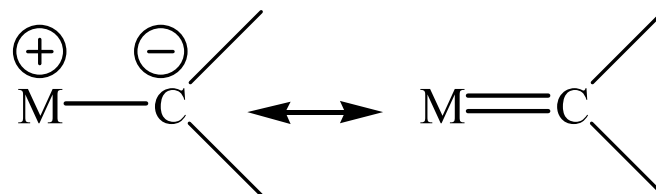
Les liaisons métal-carbènes de Schrock

En 1974, Schrock a découvert que certaines autres variétés de complexes carbéniques, quelquefois appelées complexes d'alkylidènes, avaient un comportement nucléophile ($C^{\delta-}$). La juxtaposition de deux chimies complètement différentes confère une richesse supplémentaire à ce domaine des doubles liaisons carbone-métal.

Complexes carbéniques nucléophiles (alkylidènes de Schrock) :

- à partir du M-(alkyle encombré sans β -H) et normalement avec des métaux dans des hauts degrés d'oxydation (e.g., Ta(V), W(VI), etc.):

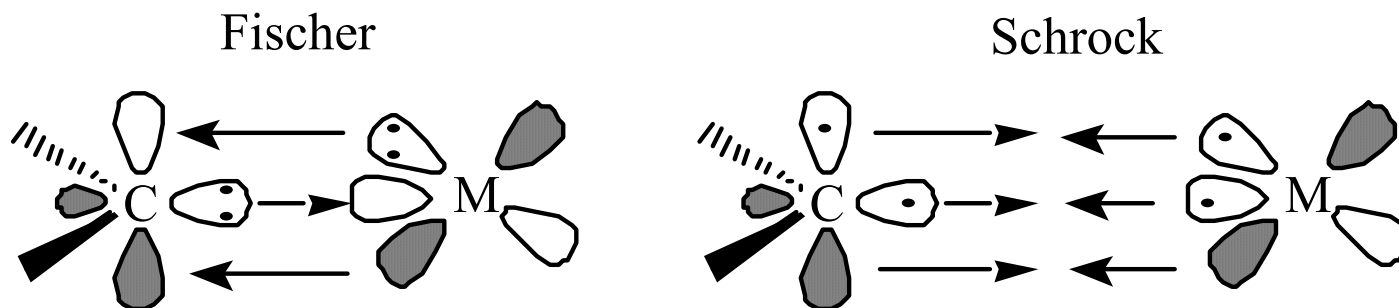
Carbènes de Schrock: nucléophiles



- la liaison π M-C est localisée dans les carbènes de Schrock

Les carbènes: Fischer vs. Schrock

La nature de l'interaction entre le métal et le carbène est différent dans les cas des carbènes de Fischer et des carbènes de Schrock. Les carbènes de type Fischer peuvent être considérés comme des carbènes singulets (spin = 0) qui donnent leurs paires d'électrons aux métaux *via* l'orbitale sp^2 , et qui reçoivent, *via* leurs orbitales p vacantes, une paire libre d'électrons des métaux (rétrodonation). Les carbènes de Schrock (les alkylidènes) peuvent être considérés comme des carbènes triplets (spin = 1) qui forment des liaisons covalentes (s et p , comme dans un $C=C$) avec les métaux.



Caractérisation des métal-carbènes

Caractérisation:

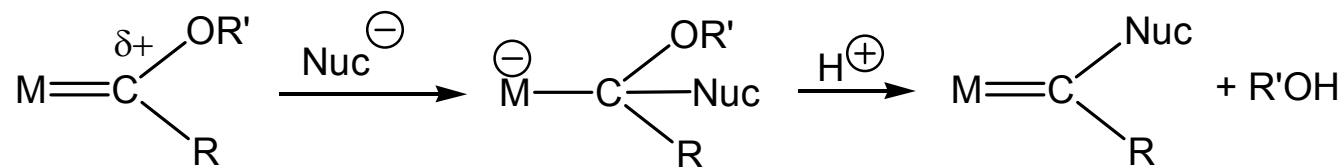
La méthode par excellence pour la caractérisation des complexes carbéniques est la rmn du ^{13}C . Le carbone carbénique apparaît à champs exceptionnellement faibles en règle générale. Le déplacement chimique est très sensible à la nature des substituants portés par le carbone.

Composé	R^1	R^2	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	Composé	R^1	R^2	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
$(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CR}^1\text{R}^2)$	Me	OMe	362	$(\text{CO})_5\text{W}(\text{CR}^1\text{R}^2)$	Ph	OMe	324
	Ph	OMe	354		Ph	Ph	358
	Me	NH_2	290				
	Me	NMe_2	271				

La réactivité des métal-carbènes

Réactivité

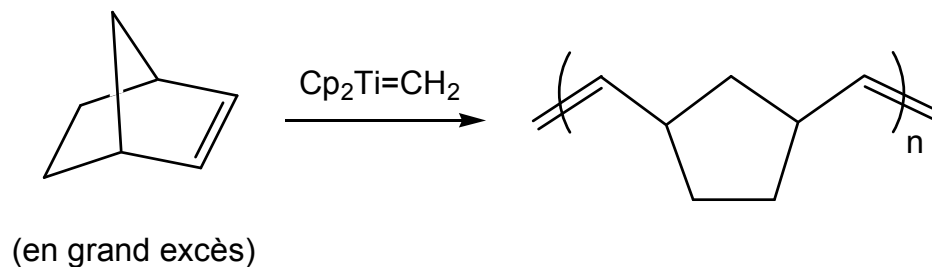
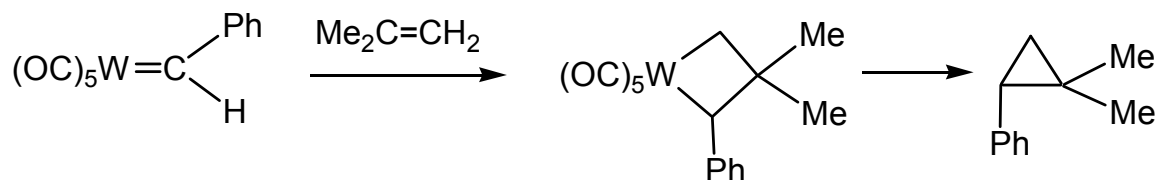
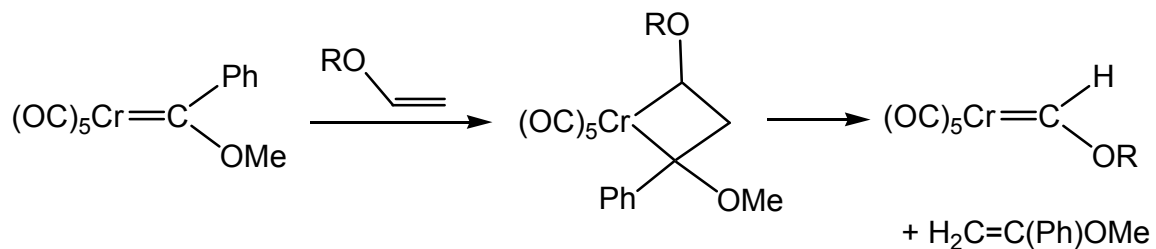
Attaque des nucléophiles : la substantielle électrophilie du carbone des carbènes de Fischer permet l'attaque des nucléophiles, ce qui conduit à l'interconversion entre complexes carbéniques :



La réactivité des métal-carbènes

Réactivité

Les réactions avec des alcènes: métathèse, cycloproponation, polymérisation :



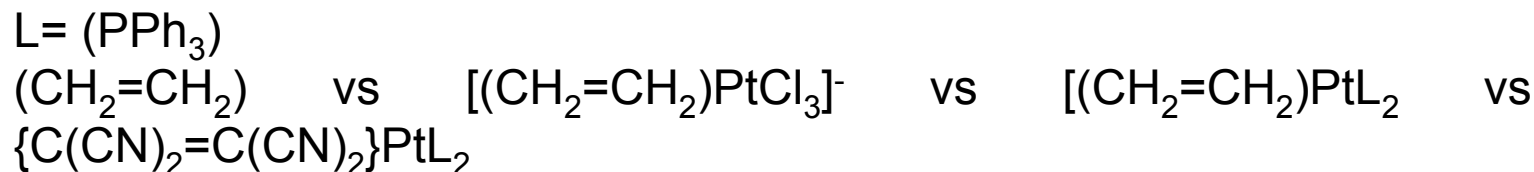
Les liaisons métal-alcènes

- Les alcènes sont des ligands neutres, de type L, qui apportent normalement 2 électrons aux métaux. Ce sont des donneurs σ (donation de l'orbitale moléculaire liante π vers le métal) et des accepteurs π (rétroliaison du métal vers l'OM π^* du ligand).
- Les alcènes portants des groupements électronégatifs tels que COR, CN, CF_3 , etc., se coordonnent fortement aux métaux d'état d'oxydation bas, grâce à la rétroliaison. Si les groupements d'alcène ne sont pas électronégatifs et le métal est électrodéficient (d'un état d'oxydation élevé ou possédant une charge positive) la coordination est faible. Un autre facteur important est l'encombrement stérique des alcènes : les alcènes moins encombrés (terminaux et de configuration Z) se coordonnent plus fortement.
- Les alcènes sont considérés comme des ligands η^2 et les diènes sont normalement η^4 :

Les liaisons métal-alcènes

Liaison/ Rétroliaison.

La liaison métal-alcène est constituée d'un composant σ (alcène à métal) et d'un composant π (rétroliaison métal à alcène). La rétroliaison affaiblit la liaison C=C d'un alcène coordonné, de la même façon que dans les composés du CO. Par conséquent l'hybridation des carbones de l'alcène tend vers sp^3 :



Les liaisons métal-diènes

L'effet de la coordination/rétroliaison est évident pour les diènes coordonnés:

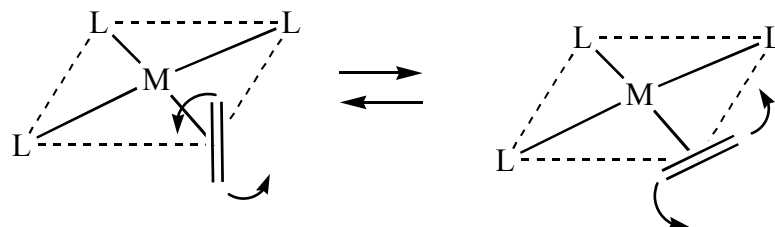
Butadiène vs. (Butadiène)Fe(CO)₃

Le composant σ implique l'orbitale liante de l'alcène, c'est-à-dire les électrons de la liaison π de l'alcène, et alors contrairement au cas du CO la liaison σ contribue, elle aussi, à l'affaiblissement de la liaison C=C.

Caractérisation des complexes alcènes

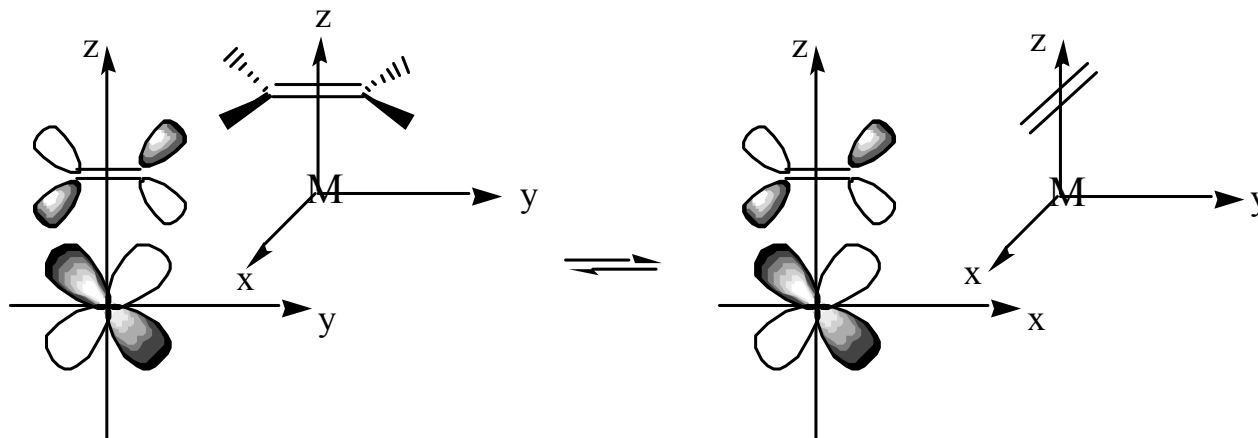
Caractérisation. Bien que la coordination aux métaux affaiblit la liaison C=C des alcènes, cet effet n'est pas aussi significatif dans l'identification des alcènes coordonnés par rapport au CO. La vibration de C=C est faible et elle se situe dans la région 1500-1400 cm^{-1} où il y a d'autres types de vibrations. Par contre, la RMN ^{13}C et ^1H sont des méthodes importantes car la coordination au métal augmente le caractère sp^3 des carbones et par conséquent change leurs déplacements chimiques.

Orientation des alcènes coordonnés. Les alcènes peuvent s'orienter parallèlement ou perpendiculairement par rapport au plan de coordination des autres ligands, et souvent l'alcène tourne autour de l'axe de liaison, comme illustré ci-dessous:



Les barrières de rotation des alcènes

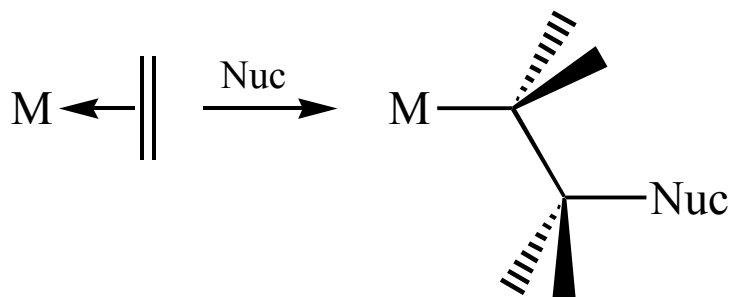
La barrière de cette rotation dépend des facteurs électroniques (orbitales) et stériques, et peut être mesurée par la RMN ^1H à température variable.



Si $E(\text{dyz}) = E(\text{dxz})$, rotation facile Si $E(\text{dyz}) \approx E(\text{dxz})$, rotation lente
Si $E(\text{dyz})$ et $E(\text{dxz})$ sont très différents, rotation difficile

La réactivité des complexes alcènes

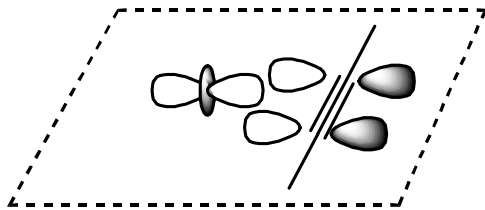
Les alcènes deviennent plus réactifs à l'égard de l'insertion et de l'addition électrocyclique lors de la coordination. La coordination à un métal d'un état d'oxydation élevé (ou cationique) rend l'alcène sensible à des attaques nucléophiles (soit inter- ou intramoléculaire):



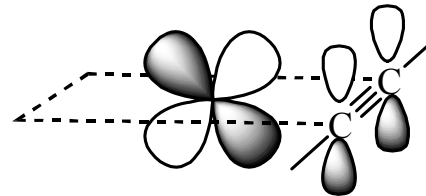
La réactivité. Les alcynes sont normalement plus sensibles aux attaques nucléophiles;

Les liaisons métal-alcynes

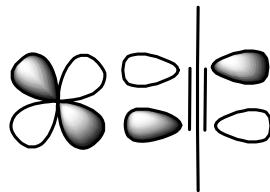
Liaison M-alkyne. Normalement, les alcynes sont des donneurs σ de 2 e^- . Cependant, ils possèdent 2 OM liantes et 2 OM antiliantes, donc ils peuvent donner 2 ou 4 e^- ou accepter des électrons du métal (rétroliaison):



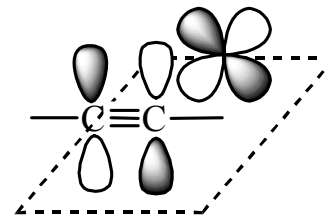
donation σ de l'alkyne
au métal, les orbitales
sont dans le plan M-C-C



donation π de l'alkyne
au métal, les orbitales
sont perpendiculaires
au plan M-C-C



rétrodonation π entre une
orbitale d du métal et une
orbitale π^* de l'alkyne
les deux orbitales sont
dans le plan M-C-C

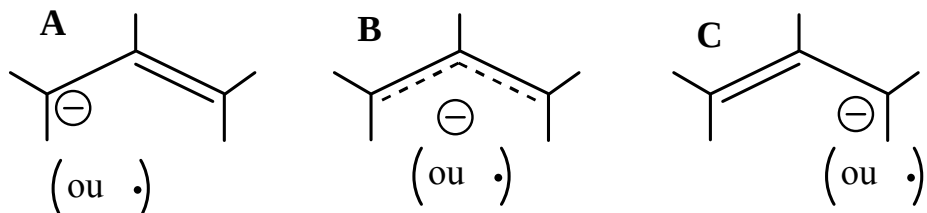


rétrodonation δ entre une
orbitale d du métal et une
orbitale π^* de l'alkyne
les orbitales sont perpendi-
culaires au plan M-C-C

Les liaisons métal-allyles

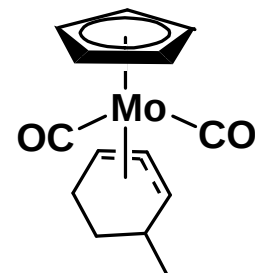
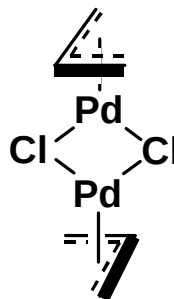
Allyles

Les structures résonances des allyles peuvent être représentées ainsi:



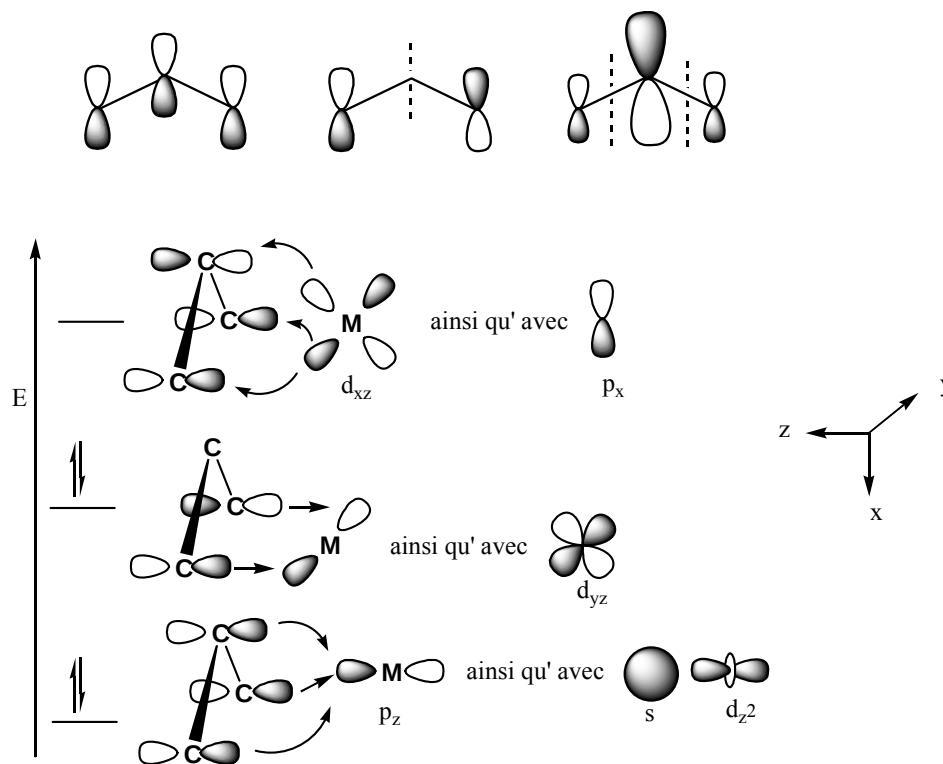
Dans les composés organométalliques, la forme B est plus commune.

Voici quelques exemples type :



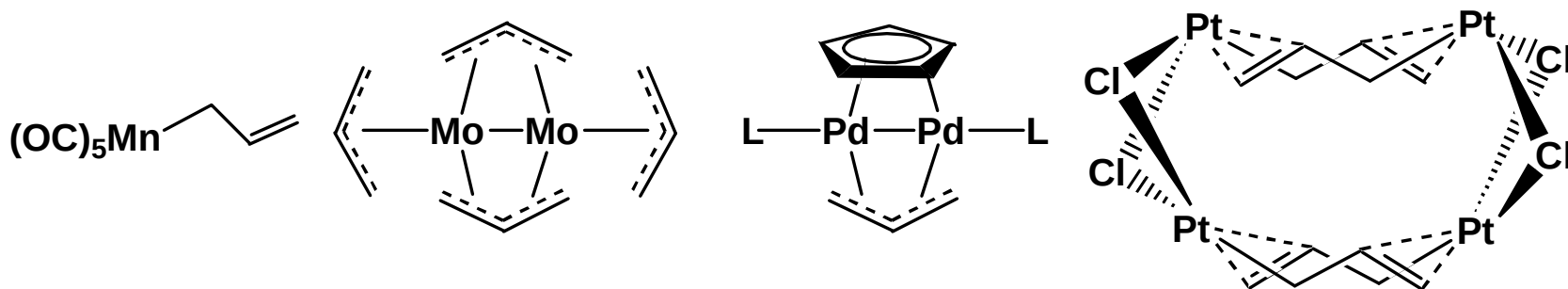
Les liaisons métal-allyles

Liaison. Globalement, l'allyle est considéré comme un ligand η^3 (de type LX) qui occupe deux sites de coordination autour du métal et contribue 4 électrons à lui selon le modèle ionique (ou 3 électrons selon le modèle covalent). Il y a 3 orbitales moléculaires dans l'ensemble allylique (délocalisée); le schéma suivant illustre l'interaction de ces orbitales avec les orbitales métalliques:



Les liaisons métal-allyles

Normalement, l'allyle est un ligand terminal (lié à un seul métal) mais il existe quelques cas où l'on voit des allyles pontants. De plus, dans la plupart des cas, l'allyle se coordonne aux métaux d'une façon symétrique (liaison délocalisée à l'intérieure du ligand, liens C-C et M-C plus ou moins uniformes), mais parfois on trouve une forme non-symétrique (liaison localisée à l'intérieure du ligand, liens C-C et M-C non-uniformes).



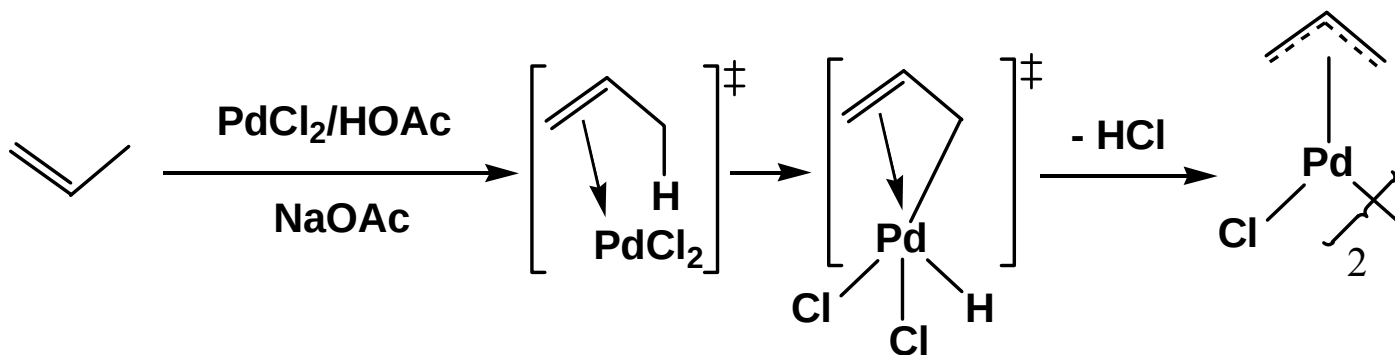
La synthèse des métal-allyles

Synthèse:

- transmétallation (métathèse):

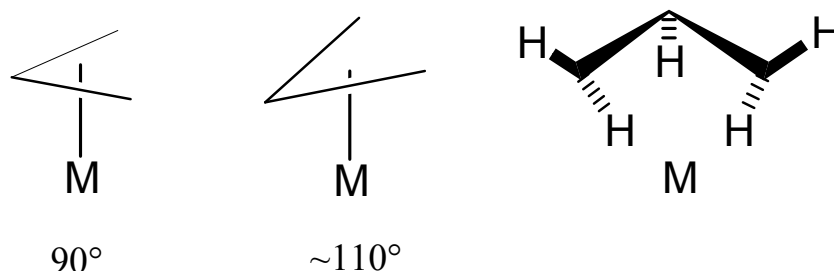
- addition oxydante:

- déprotonation:



Caractérisation des métal-allyles

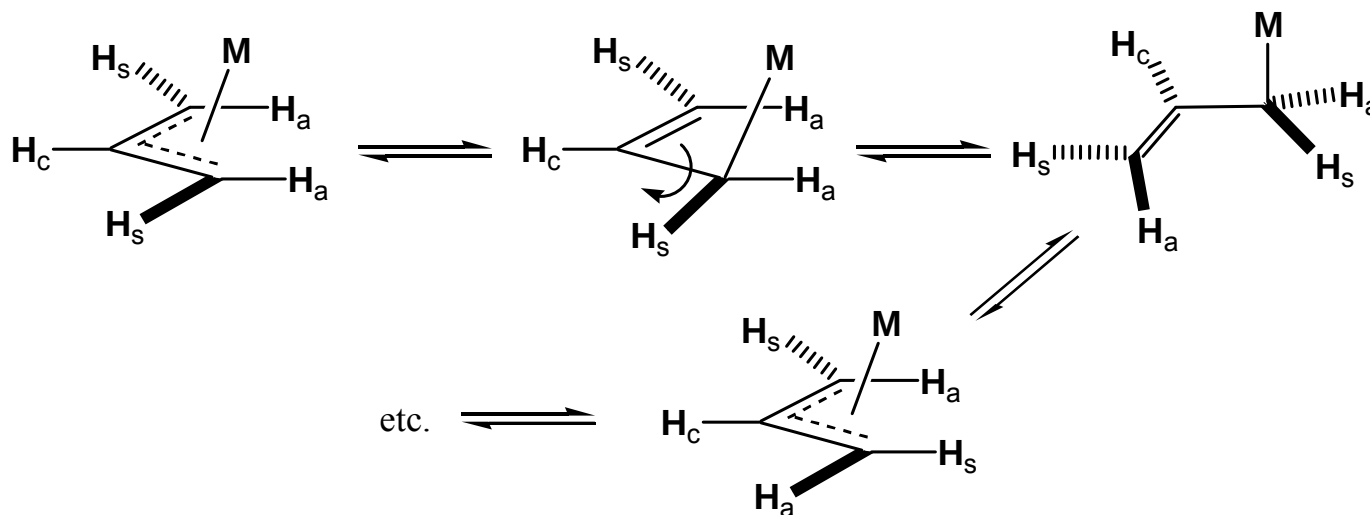
Structure: Dans le fragment $M(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2)$, la distance C1-C2 est presque équivalent à celle du C2-C3, et l'angle C-C-C est autour de 120° . Les hydrogènes (ou d'autres substituents) ne sont pas dans le plan (C-C-C) de l'allyle, et il existent 3 types différents d'hydrogènes : anti, syn et central.



Caractérisation. La rmn du ^1H est très importante. Quand l'allyle non-substitué est statique, les protons anti apparaissent vers champ fort (1-3 ppm), les protons syn apparaissent vers champ faible (2-5 ppm) et le proton central apparaît vers 4-6.5 ppm. Les protons syn et anti ne se couplent pas ($^2J_{\text{Ha-Hs}} = 0$), mais ils sont couplés au proton central ($^3J_{\text{Ha-Hc}}$ et $^3J_{\text{Hs-Hc}} = 7\text{-}11\text{ Hz}$). Les signaux ^{13}C apparaissent vers 80-90 ppm pour C1 et C3 et vers 110-130 ppm pour C2.

RMN des métal-allyles

Pourtant, le spectre rmn du ^1H des composés allyles est souvent plus compliqués, à cause d'un procédé dynamique qui rend les protons syn et anti équivalents :



La réactivité des allyles est souvent utilisée dans la chimie organique.

Les liaisons métal-cyclopentadienyles

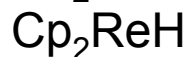
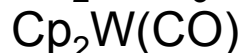
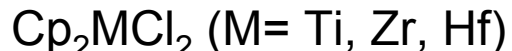
Le ligand cyclopentadiényle (Cp) a joué un rôle très important dans le développement de la chimie organométallique. Nous avons déjà discuté plusieurs composés de Cp, incluant le ferrocène, le premier composé de Cp.

De façon générale, on peut classifier les composés Cp dans trois classes majeures: (compter les électrons!)

"Sandwich"



Métallocènes coudées



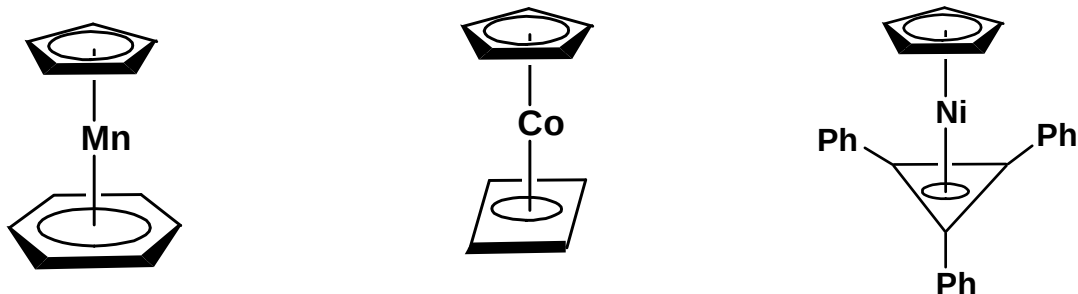
"Demi-sandwich" (ou Piano-stool)



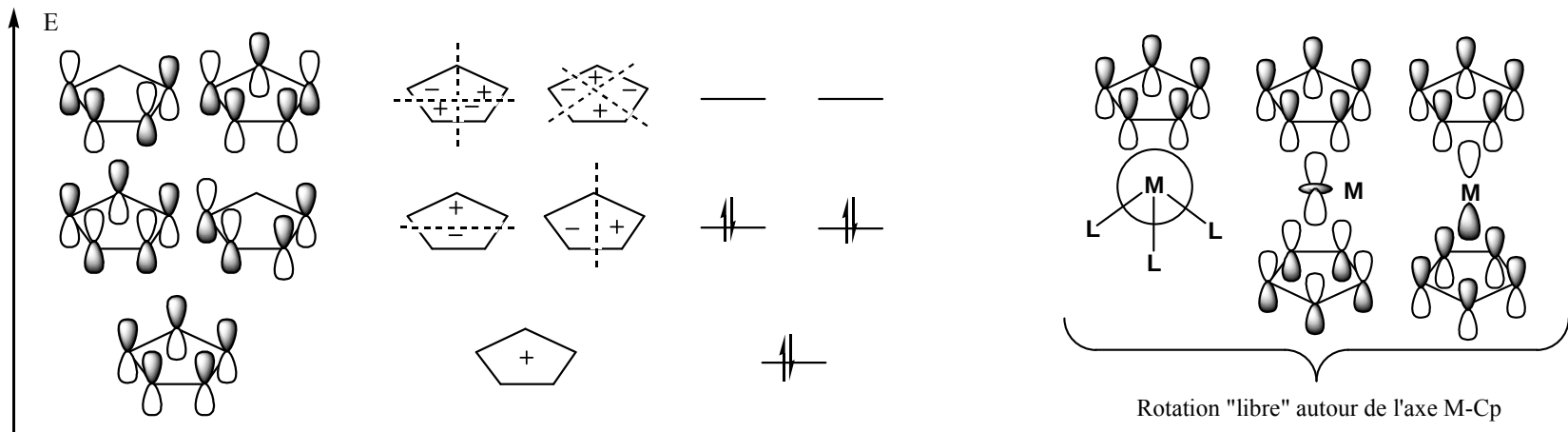
Une autre classe est celle de "triple-decker sandwich", comme $[\text{CpNiCpNiCp}]^+$, mais le nombre de ce type de composés est assez limité.

Les liaisons métal-cyclopentadienyles

Une autre classe est celle des composés renfermant un Cp et une autre cycle aromatique, comme suit :



Liaison. Cp^- est un ligand aromatique de type L_2X qui contribue 6 électrons aux métaux (modèle ionique) quand il est lié de façon η^5 . Le Cp^- contient 5 orbitales moléculaires, dont la plus stable est complètement symétrique et permet la rotation facile du ligand autour de l'axe de liaison métal-Cp.



La synthèse des métal-cyclopentadienyles

Le Cp est un ligand donneur qui promet la rétroliaison du métal avec des ligands accepteurs. Les composés demi-sandwich renfermant des ligands acides- π suivent la règle de 18 électrons. Par exemple, la substitution du PR_3 (ligand donneur) dans le composé $(\eta^1\text{-Cp})\text{Cu}(\text{PR}_3)$ (14 électrons) par le CO (ligand accepteur π) donne $(\eta^5\text{-Cp})\text{Cu}(\text{CO})$ (18 électrons). Également, la présence des CO dans les composés $\{\text{CpMo}(\text{CO})_3\}_2$ et $\{\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2$ les rend saturés (18 électrons, lien M-M)

Parfois, le Cp est coordonné de façon η^3 si ça évite un compte électronique de plus de 18 électrons, par exemple $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-Cp})\text{W}(\text{CO})_2]$.

Synthèse

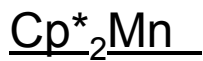
L'addition métathétique (transmétallation) est la voie la plus commune :

Dans quelques cas l'addition oxydante est possible aussi (pK_a de $\text{CpH} = 16$):

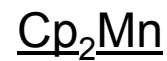
La réactivité des métal-cyclopentadienyles

Réactivité. Les ligands Cp sont plutôt des ligands auxiliaires (observateurs) et normalement ne participent pas dans les réactions parce qu'ils sont fortement liés au métal. Mais leurs propriétés électroniques et stériques influencent la réactivité du composé de façon significative. Par exemple, les composés du ligand Cp* (C₅Me₅) sont plus solubles et plus stables.

La comparaison suivante illustre ces points:



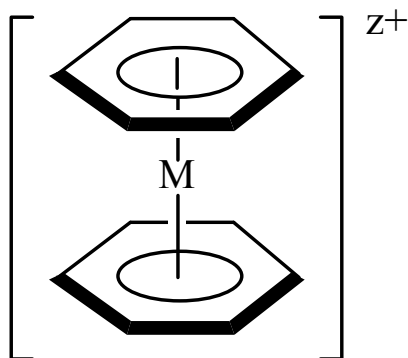
- un électron non-apparié
- les distances M-C sont plus courtes
- pas de hydrolyse
- relativement stable à l'air
- aisément oxydé



- entre 1-5 électrons non-appariés
- les distances M-C sont plus longues
- s'hydrolyse instantanément
- pyrophorique

Les liaisons métal-arènes

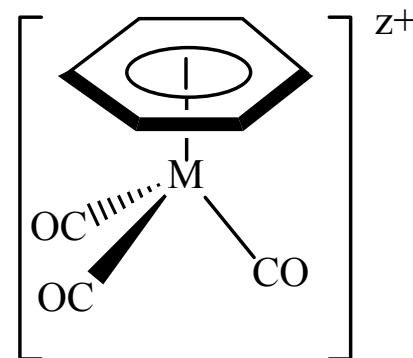
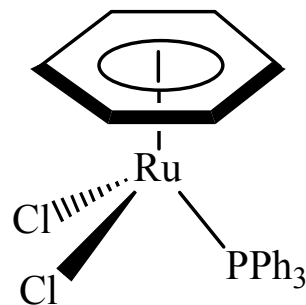
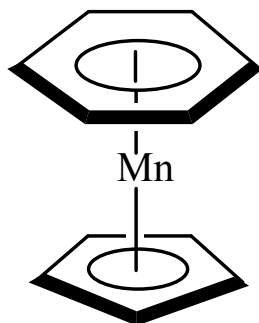
Les composés arènes sont connus depuis longtemps. Hein a préparé les premiers composés des arènes vers le début du 20ème siècle, cependant la nature de l'interaction de ces ligands avec des métaux a été éclaircie en 1954-1955 quand E. O. Fischer a préparé le composé "sandwich" $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ en 1955.



M= Cr, Mo, W ($z=0$)

M= Re, Tc ($z=1$)

M= Fe, Ru, Os ($z=2$)

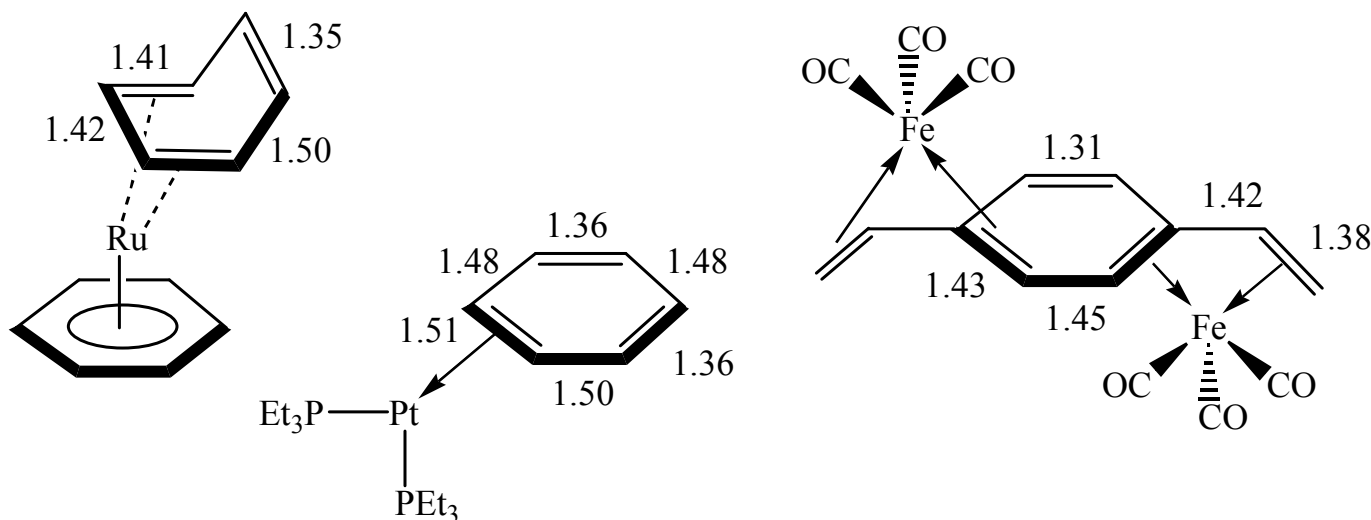


M= Cr, Mo, W ($z=0$)

M= Mn ($z=1$)

La structures des métal-arènes

Liaison/Structure. Les ligands arènes sont normalement des donneurs- π de type η^6 , contribuant 6 é au complexe ; dans ce cas, le cycle à 6 est planaire et les distances C-C sont grosso modo équivalentes. Par contre, dans quelques cas les arènes η^4 et η^2 sont connus ; dans ces cas, le ligand est considérablement plié et les distances C-C sont différentes, comme dans un benzène à la Kékulé! Voir les exemples dans le schéma suivant.



La synthèse des métal-arènes

Synthèse.

a. Substitution/coordination:

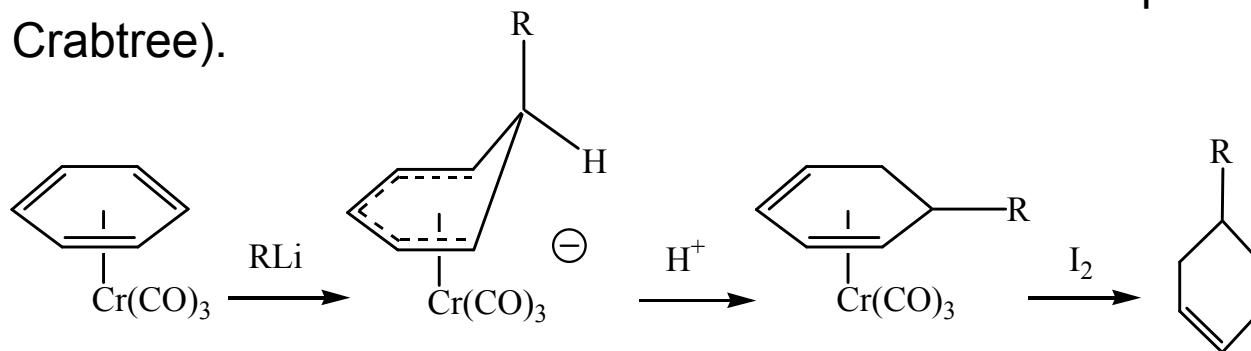
b. Réduction/coordination:

c. Réarrangement:

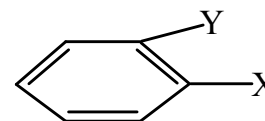
Réactivité. Les arènes sont de faibles donneurs. Par exemple, la fréquence $\nu(\text{CO})$ est seulement 50 cm^{-1} plus bas, en allant de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ à $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$. Néanmoins, la donation aux métaux de la densité électronique rend les arènes coordonnés susceptibles aux attaques nucléophiles (déprotonation, additions, etc.).

La réactivité des métal-arènes

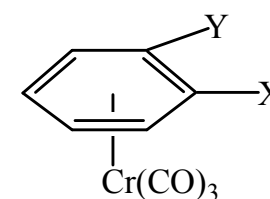
Dans le cas des arènes portant deux substituents différents en positions ortho, la coordination aux métaux rend l'arène chiral. Voir les exemples suivants (pp. 404-407 Crabtree).



Au niveau électronique, la réduction de la densité électronique de l'arène coordonné influence ces substituents:



Achiral



Chiral

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ est plus fortement basique que $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{ML}_n$

- $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH})\text{ML}_n$ est plus fortement acide que $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Les complexes cycloheptatriènes

Le ligand cycloheptatriène est un donneur de 6-é semblable à benzène, mais différent dans la localization des électrons π .

Les complexes du ligand cycloheptatriène peuvent être oxyder pour former les complexes cycloheptatrienyl (tropylium):

Les complexes cyclooctatetraènes

Le ligand cyclooctatetraène est un donneur de 8-é, qui veut dire qu'il n'est pas aromatique et alors les liaisons sont de différentes longueurs. Cependant, le cot peut être doublement réduit pour donner l'anion cyclooctatetraenide, $(cot)^{2-}$:

Les complexes de cyclooctatetraenide sont souvent des lanthanides et actanides comme l'uranocène.