

## Formalisme de Green

\* En chimie organoM on va beaucoup se servir des complexes comme catalyseurs (cf "catalyse": "catalyse homogène")

↳ C'est la force intermédiaire de la liaison métal-ligand qui permet d'avoir une réactivité particulière.

↳ La structure électronique des complexes est très importante car elle contrôle aussi la réactivité

\* Usuellement un complexe est stable quand il possède 18  $e^-$

\* Sa réactivité dépend des ligands et du degré d'oxydation du métal

⇒ Pour remonter à ces informations on utilise le formalisme de Green

\* Dans ce formalisme on sépare le métal et les ligands (ex:  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ )

• Le métal apporte tous ses électrons de valence

↳  $[\text{Rh}]$ :  $[\text{Kr}] 5s^1 4d^8 \Rightarrow$  apporte 9  $e^-$

• Les ligands sont classés en fonction du nombre d' $e^-$  qu'ils apportent

- Les ligands X: ils apportent 1  $e^-$  à la liaison (radicaux)

↳ augmente le n.o du métal de +I

- Les ligands L: ils apportent 2  $e^-$  à la liaison (anions, doublets)

↳ ne changent pas le n.o du métal

- Les ligands Z: ils apportent 0  $e^-$  à la liaison (cations)

↳ augmente le d.o du métal de +II

⇒ cf "Ligand formalisme Green"

⚠ Le formalisme peut prêter à confusion avec la théorie du champ de ligands

↳ dans Green on considère  $Cl^{\circ}$

↳ champ ligand on considère  $Cl^{\ominus}$

\* Les grandeurs pertinentes sont:

• le nombre d' $e^{\ominus}$  de valence

$$NEV = n_n + 2n_L + n_x - q$$

•  $n_n$ : nombre  $e^{\ominus}$  métal

•  $n_L$ : nombre ligand L/x

•  $q$ : la charge du complexe

⇒  $[Rh(PPh_3)_3Cl]$  :  $PPh_3$  : ligand L ;  $Cl$  : ligand x

•  $n_n = 9$

•  $n_L = 3$

•  $n_x = 1$

$$NEV = 9 + 6 + 1 = 16 e^{\ominus}$$

⇒ On obtient dans beaucoup de cas  $NEV = 18$

↳ c'est la règle des  $18 e^{\ominus}$

↳ Avec théorie champ ligand on ligand et t<sub>2g</sub> sont l'ontes

↳ Si on peuple tout on a 18 électrons

⚠ Il y a des exceptions à cette règle

• métaux très électro-négatifs :  $16 e^{\ominus}$

• gêne stérique

• métaux peu électro-négatifs :  $20 e^{\ominus}$  (rare)

• Le nombre d'oxydation

$$n.o = n_x + q + 2n_z$$

- $n_x$ : nombre ligand x
- $q$ : la charge
- $n_z$ : le nombre ligand z

$$\Rightarrow [Rh(PPh_3)_2Cl] : n.o = +I$$

\* L'intérêt de ces grandeurs est de mieux comprendre la réactivité des complexes et de pouvoir analyser les "cycles catalytiques"