

Chimie inorganique

Éléments de transition: éléments possédant une sous-couche d incomplète.

⚠ Zn pas métal de transition.

- caractère métallique
- nombreux états d'oxydation
- ils forment des complexes
- ils peuvent être paramagnétiques
- les complexes sont souvent colorés

Complexe: édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs entités indépendantes en interaction, d'énergie d'association (≈ ordre de kJ/mol) est plus faible que celle d'une liaison covalente.

+ Complexe métallique: cation Me + ligand (→ ou O). → chimie de coordination

- Métal: acce de deurs

- Ligand: base de deurs $M \overset{\ominus}{\text{L}} \rightarrow M-L$

Nomenclature

Ligands anioniques et organiques

-	fluoro	CH ₃ O ⁻ méthoxo	NO ₂ ⁻ nitrito (liaison par O)
-	oxo	C ₂ H ₅ O ⁻ ethoxo	NO ₃ ⁻ nitrate
-	peroxo	OH ⁻ hydroxo	SO ₄ ²⁻ sulfate
-	hydruro	NH ₂ ⁻ amido	CO ₃ ²⁻ oxalato
1-	cyano	NH ⁻ imido	
2-	thiocyanato-sau (liaison par S)	NO ₂ ⁻ nitro	

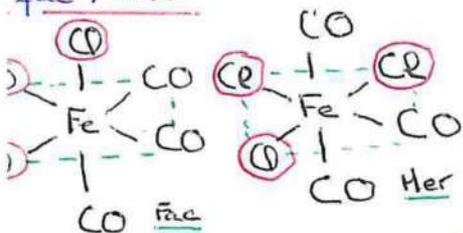
Ligands neutres (mêmes noms sauf)

0	Aqua	CO	carbonyl	CS	thiocarbonyl
3	ammine	NO	nitrosyl	NS	thionitrosyl

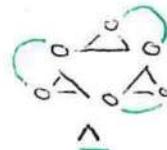
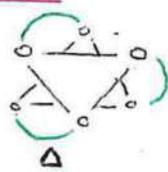
Ligands cationiques (portent leur nom)

μ: pont entre les deux métaux.

fac / mer



Δ / Λ



chélation: un même métal se lie à un ligand par plusieurs atomes distincts non contigus (denticité, notation κ...)

chélation: coordination d'un groupe d'atomes contigus d'un ligand à un atome central (désignée par la lettre grecque η).

Paramètres importants

- Nature du métal et des ligands
- Géométrie des ligands
- Géométrie du complexe
- stabilité thermique
- labilité

- hapticité
- flexionnalité
- propriétés spectroscopiques
- propriétés magnétiques.

⇒ Effet chélate.

Coordination Chemistry: science concerned with the interactions of organic and inorganic ligands with metal centres.

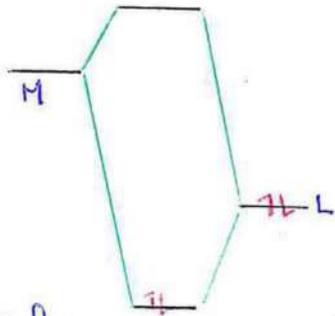
Chap. 1: Chimie organométallique

→ Composés avec une liaison covalente M-C

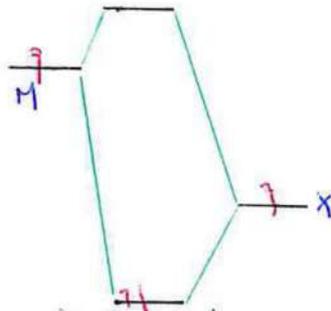
1^{er}: le queur fumante de cadot: $As_2(CH_3)_4$

Formalisme de Green

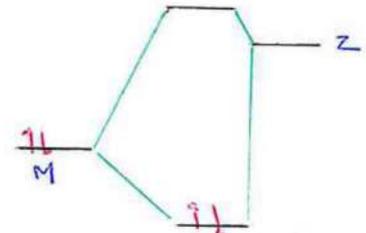
- On considère les ligands neutres



L-ligand (PR_3, CO, C_2H_4)
 active covalent bond
 $M \leftarrow L$



X-ligand (H, Cl, R)
 normal covalent bond
 $M - X$



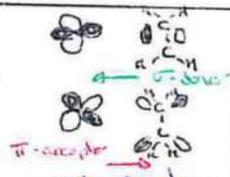
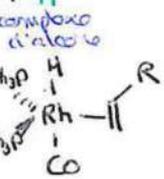
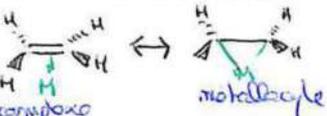
Z-ligand
 active covalent bond
 $M \rightarrow Z$ (rare)

Complexes ML_6 : règle $18e^-$ (moins stricte avec π accepteurs)

Complexes plan-carrés: règle $16e^-$

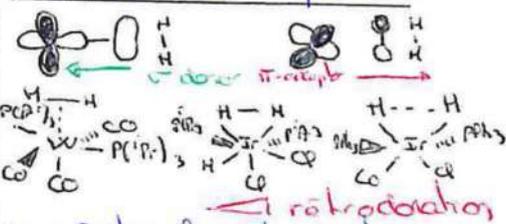
Complexes avec des alcènes

Modèle Dewar-Chatt-Duncanson



↑
 on évite de la densité électronique
 → on oriente les ligands.

Complexes avec hydrogène



↑
 éviter la rétro-dimerisation on peut sur les ligands.
 → affaiblissement de la liaison H-H
 → Si M est riche en e^- et donne de la densité électronique à l'orbitale σ^* , la liaison H-H peut se rompre et donner lieu à des liaisons H-H.
 → complexe de Kubas: $W(CO)_6H_2$

Complexes avec carbonyle

$\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Fe} \rightarrow \text{CO}$ d^6 d^8 d^9 d^{10} rétrodonation

CO: fort π -acceptor, faible σ -donneur
 \rightarrow effet syngique

cm^{-1}

1100 1200 1300 1400

1000 1100 1200 $\text{M}-\text{C}$

Complexes sandwich

- Ferrocène
- Métallocènes sandwichés $16 \text{ ou } 18 e^-$

Autros

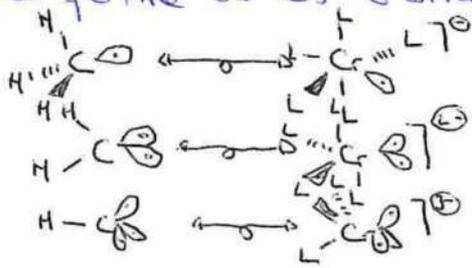
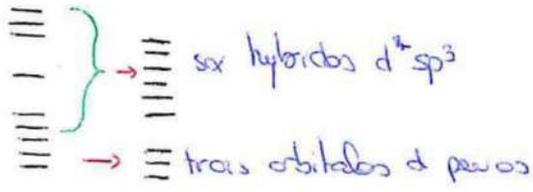
Complexes Métal-carbone $+M-C^- \leftrightarrow M=C^+ \leftrightarrow H-C^+$

Pfutz	Fischer	Schrock
\rightarrow C électrophile	\rightarrow C électrophile	\rightarrow C nucléophile
	$(CO)_n M=C \begin{matrix} R \\ O^- \end{matrix}$	$R^1 R^2 C \equiv Td = R$
	\rightarrow radical	
	• low oxidation state metal	• high oxidation state metal center
	• multiple and late transition metals	• early transition metals
	• π -donor acceptor metal ligand	• π -donor ligands
	• π -donor substitution	• hydrogen and alkyl substituents on carbene carbon

Analogies isolobales: Fragment inorganique \leftrightarrow Fragment organique

Deux fragments sont isolobaux si :

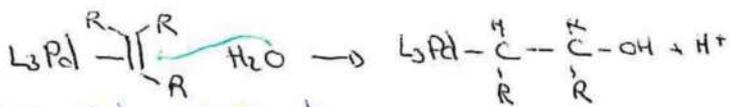
- Ils ont le même nombre d'orbitales frontières
- Ils ont le même nombre total d'électrons dans ces orbitales frontières.
- Les propriétés de symétrie et la forme de ces orbitales se ressemblent.



Types de réactions

- Coordination / décoordination d'un ligand
important lors des cycles catalytiques. Complexes $16e^-$, $18e^-$.
- Substitutions: effet trans et influence trans
 $I-X + Y \rightarrow M-Y + X$ Effet trans: cinétique Influence trans: thermodynamique
- Insertion (migration or σ s) / élimination
 migration de ligands hydrogène et alkyle vers des ligands inactifs.
 a. Migration de R vers le ligand CO
 $L-M-CO \rightarrow L-M-C(=O)R$
 réaction contraire: élimination
 b. Migration de R vers le ligand CO
 $M-CO \rightarrow M-CH_2CH_3$
- Attaque nucléophile sur les ligands coordonnés

2 coordination de ligands tels que CO ou des alcènes à un ion métallique chargé



5. Oxydation / réduction

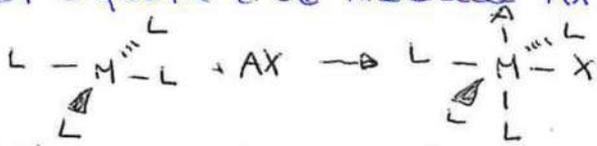
des complexes de métaux de transition sont souvent utilisés pour oxyder des substrats organiques :

- dans le cycle catalytique, l'atome métallique alterne entre deux états d'oxydation.

souvent ce sont des mécanismes radicalaires, le métal peut aider à former des espèces du type R-O-O.

6. Addition oxydante / élimination réductrice

addition oxydante d'une molécule AX :

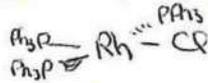


d'addition oxydante des halogènes d'alkyle RX suit l'ordre suivant :
R primaire < R secondaire < R tertiaire

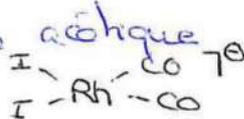
• $F < Cl < Br < I$

quelques cycles catalytiques historiques

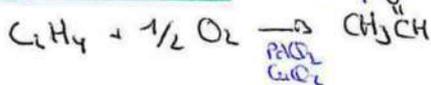
Hydrogénation d'alcènes : Catalyseur de Wilkinson



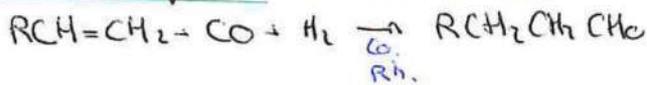
Procédé Monsanto : Production d'acide acétique



Procédé Wacker : Oxydation d'oléfines



Hydroformylation : réaction oxo



Chap. 2 : Théorie des champs cristallins

Théorie des champs cristallins :

Modèle **purement électrostatique** : interaction électrostatique entre le métal et le ligand des ligands sont considérés comme des charges ponctuelles qui vont perturber la structure électronique de l'ion libre.

On considère les orbitales d du métal et on regarde l'effet de l'environnement ou ligands sur les énergies de chacune.

conséquences

la liaison métal-ligand est **purement ionique**, il n'y a pas de partage d'électrons entre le M et le L la structure électronique du complexe dépend de sa **géométrie** des spécificités des ligands ne sont **pas prises en compte**.

Théorie bien adaptée pour expliquer les **propriétés physico-chimiques** dues au métal mais pas

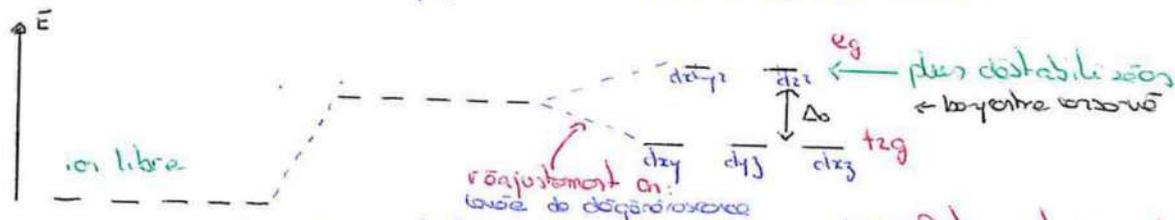
Cas d'un métal dans un environnement de géométrie Oh

perturbation de l'ion libre en deux étapes :

- 1) perturbation sphérique
- 2) réajustement pour avoir la géométrie Oh



- ligands \rightarrow champ spécifique ; affecte les 5 orbitales d de la même manière car ils ont toutes une symétrie sphérique
- les orbitales d sont déstabilisées ; on apporte des charges négatives dans des orbitales qui sont destinées à recevoir des e^- .



• la différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g est appelé écartement du champ cristallin, et est noté Δ_o

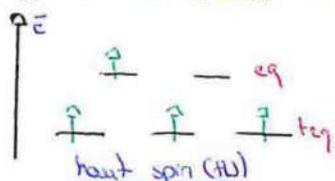
• Energie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) : $ESCC = E_{Oh} - E_{sphérique}$

Règles de remplissage des électrons : géométrie Oh

Configuration d^1-d^3 et $d^8-d^{10} \rightarrow$ respect de la règle de Hund

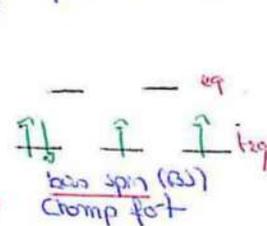
Configuration $d^4-d^7 \rightarrow$ deux configurations sont possibles en fonction de Δ_o .

\Rightarrow coup énergétique pour peupler orbitale e_g



haut spin (HS)
champ faible

\Rightarrow coup énergétique pour deux raisons
1) électrostatique car e^- dans la même orbitale
2) quelque soit la limite les interactions d'échange stabilisent entre e^-
 \Rightarrow énergie d'appariement P ($P > 0$)

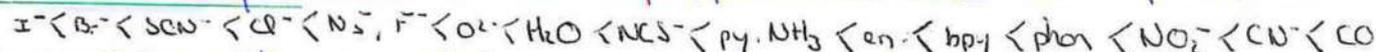


bas spin (BS)
champ fort

- Si $P > \Delta_o$: champ faible, haut spin.
- Si $P < \Delta_o$: champ fort, bas spin.

Facteurs influençant Δ_o

Nature des ligands : série spectrochimique, permet de classer les ligands par Δ_o



de degré d'oxydation du métal : plus le degré d'oxydation est élevé, plus Δ_o est important.
2) métal étant plus chargé, les ligands sont plus près et les effets de déstabilisation des orbitales sont plus forts.

de nature de l'ion métallique : Δ_o diminue quand on monte sur une colonne et diminue sur une ligne.

de géométrie autour de l'ion métallique : l'écartement du champ cristallin est plus faible en géométrie Td qu'en Oh, de comportement haut spin est donc généralement observé en Td.

Facteurs influençant P

d'énergie d'appariement diminue sur une colonne : les orbitales d sont plus diffus
la répulsion électrostatique entre les électrons diminue.

\Rightarrow configuration bas spin pour les éléments de la 4ème et 5ème ligne

Limites de la théorie

de déséquilibre entre la description du métal et des ligands \rightarrow propriétés des métaux

- n'explique pas la série spectrochimique
- n'explique pas la stabilité des complexes

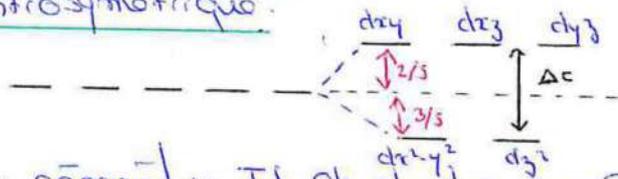
calculer des complexes uniquement en partie expliquée \rightarrow excitation d'un électron d'une orbitale en : 1) ...

cas d'un métal dans un environnement de géométrie Td

des ligands ne pointent plus vers les axes du repère mais entre les axes

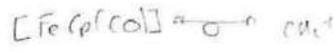
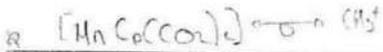
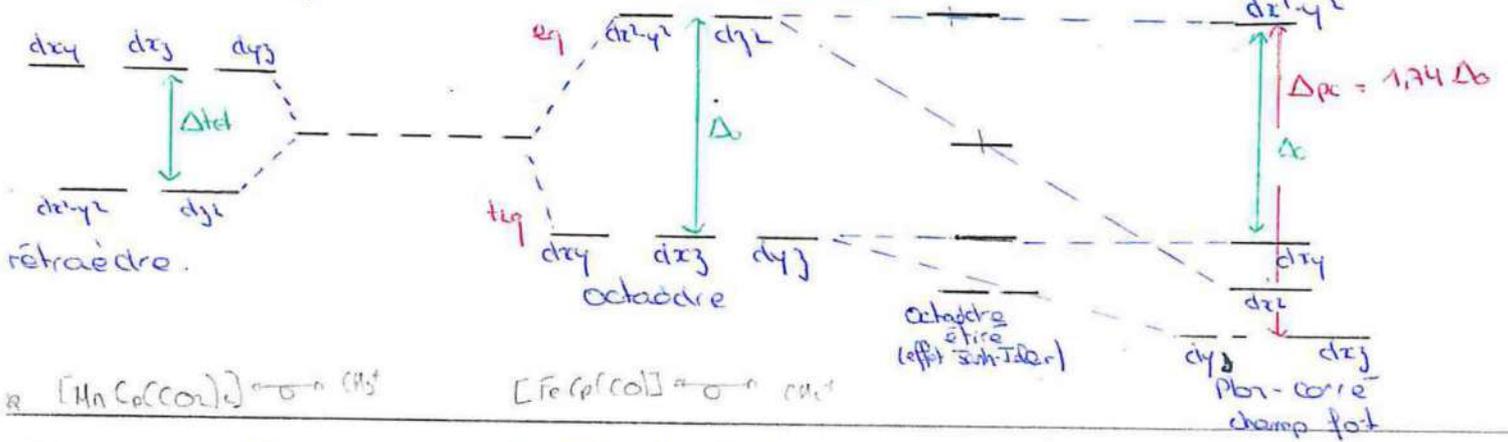
des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont stabilisées alors que d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont déstabilisées

Il n'y a plus d'étiquette "g" pour les deux groupes d'orbitales car le complexe n'est plus centrosymétrique.



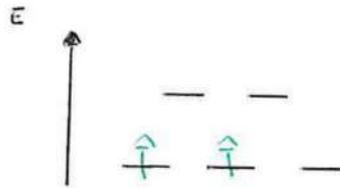
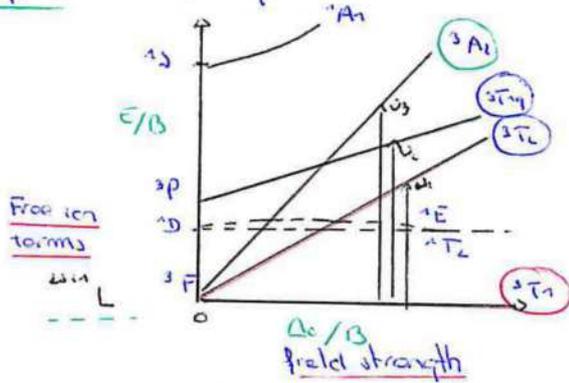
Δ_t = le paramètre du champ cristallin en géométrie tétraédrique. Pour un métal et un ligand donné: $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$
 → Champ quasiment toujours faible.

comparaison géométrie Td, Oh et pour corré



Chap 3 : Diagrammes de Tanabe - Sugano

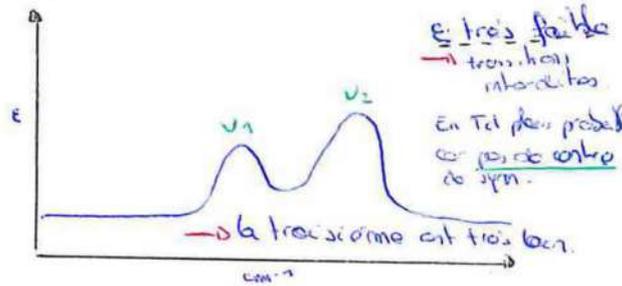
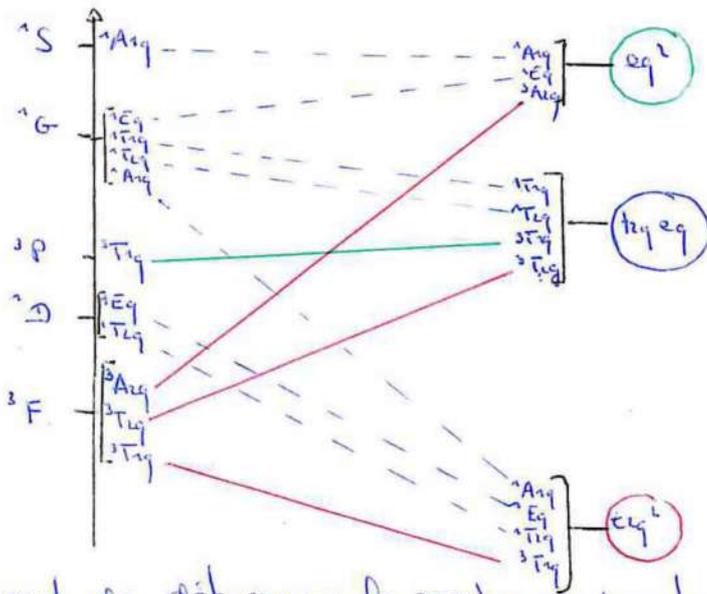
Exemple: d^4 Oh ligand



$nb \text{ microétats} = \frac{n!}{e! h!}$
 - n! nb d'électrons dans les sous-couche
 - e! nb d'électrons par atome considéré
 - h! nb de places (rapports de spin)

Multiplicity for each term = $(2s+1)(2l+1)$

From correlation Diagram:

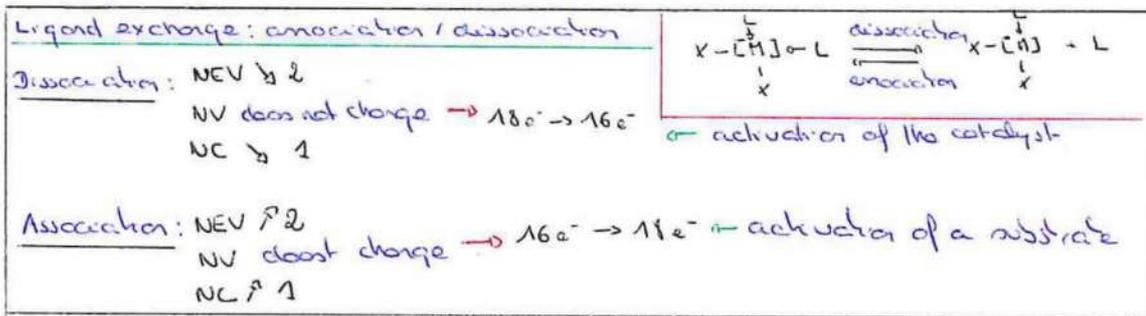
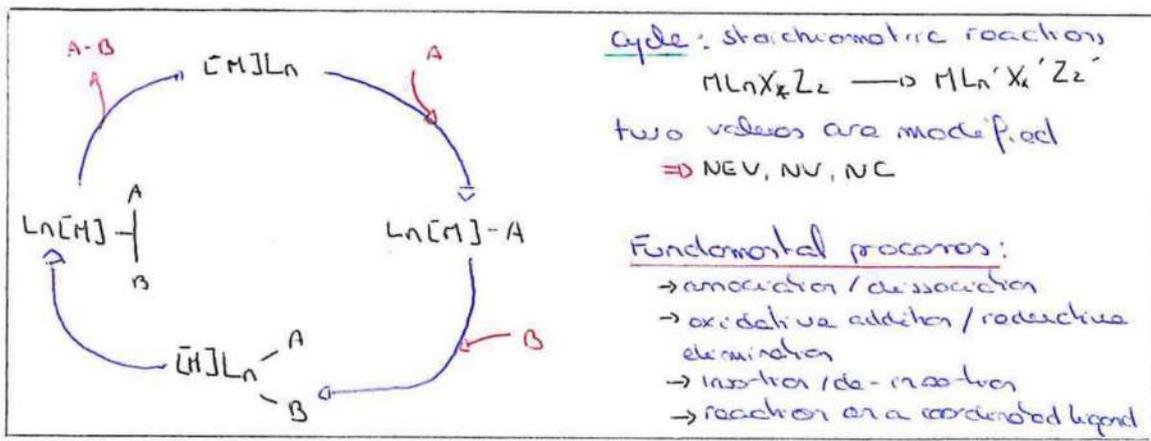


Conclusions

- Diagrammes T-S : diagrammes de corrélation
- Pour calculer les E des termes : besoin de énergies de répulsions inter-élec.
- les intégrales peuvent être renommées sous forme de trois combinaisons: A, B, C
- énergie de répulsion de chaque terme d'une config = A+B.C → valeur en spectre photo gaze.
- comme A est fixe pour une config donnée, et C ≈ 4B, les termes dont les énergies dépendent à la fois de B et C.
- certains termes sont interdits à cause des mélanges de termes de même symétrie.

- Permet de déterminer le nombre de transitions

Organometallic chemistry and homogeneous catalysis



Dissociative mechanism found for $18e^-$ complexes: S_N1 type Limiting step: $M L_n \rightarrow M L_{n-1} + L$

Factors influencing dissociation:

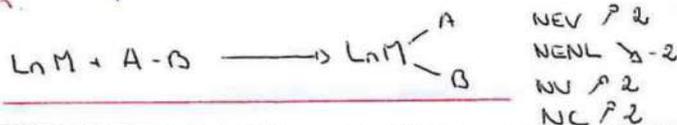
- \rightarrow square planar structures (trans effect \rightarrow see associative mechanism)
- \rightarrow Steric factors (cone angle (Tolman))
- \rightarrow Electronic factors \leftarrow reduction of the M-L bonds.

Associative mechanism found for $16e^-$ complexes: (d^1) with square planar geometry

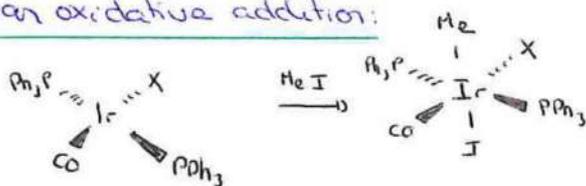
S_N2 type limiting step: $M L_n + L' \rightarrow L' M L_n$

- \rightarrow pentacoordinated intermediate (trigonal bipyramidal)
- \rightarrow substitution submitted to the trans effect.

Oxidative addition of A-B with a $M L_n$ complex occurs when the metal breaks the A-B bond to form two new M-A and M-B bonds, with A and B becoming X ligands for the metal. The reverse reaction is reductive elimination.



Example of an oxidative addition:



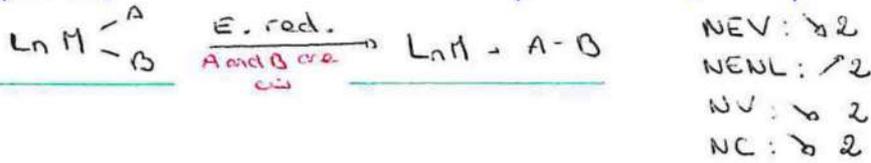
The complex that undergoes an AO must have:

- at most 16 valence e^-
- at least 2 non bonding e^-
- a low oxidation number
- $NC \leq 4$

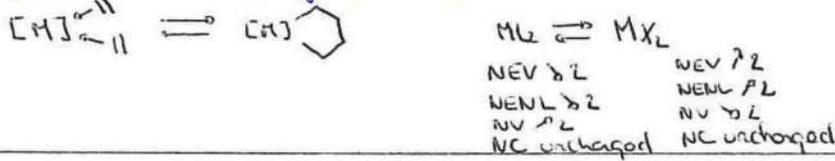
Oxidative addition on an alkane: $-C-H \xrightarrow{[M]} -C-[M]-H$

Difficult reaction \approx 8 kcal/mol. Beneficial effect for this reaction cholate or proximity effect.

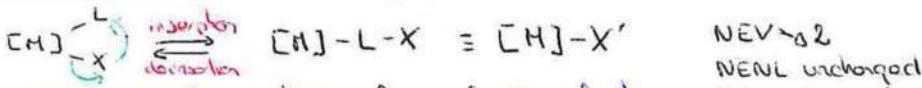
In general, RE occurs at the end of a catalytic cycle:



Oxidative coupling and reductive decoupling: Oxidative coupling CO that corresponds to the coupling of 2 ligands via a covalent bond

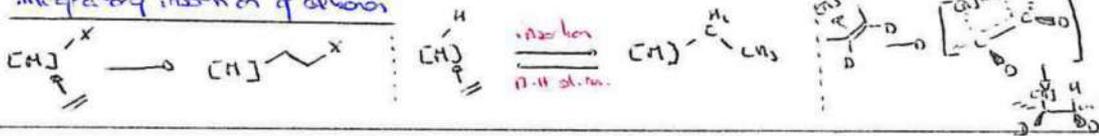


Insertion (Derivation): Insertion of an unsaturated molecule in a M-R bond.

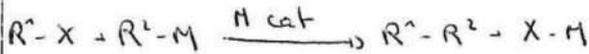


The more nucleophilic the donor L ligand, the faster the insertion.

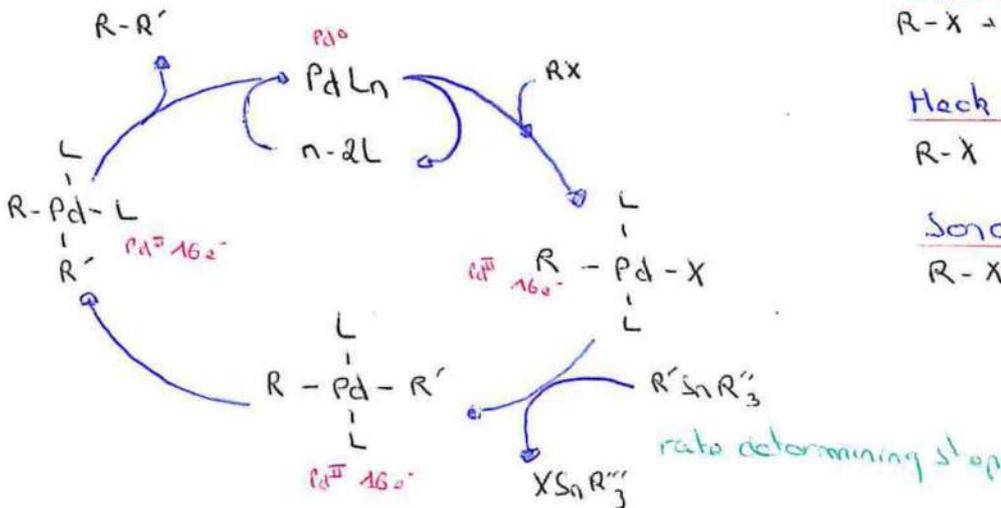
migratory insertion of alkenes



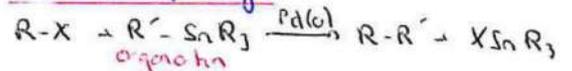
Couplings croisés



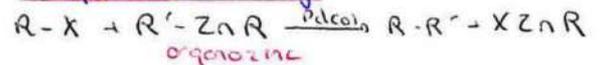
Stille coupling



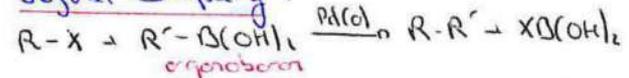
Stille coupling:



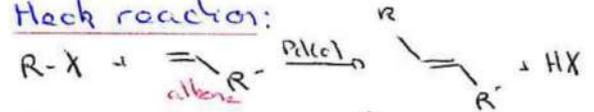
Negishi coupling:



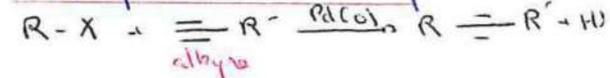
Suzuki coupling:



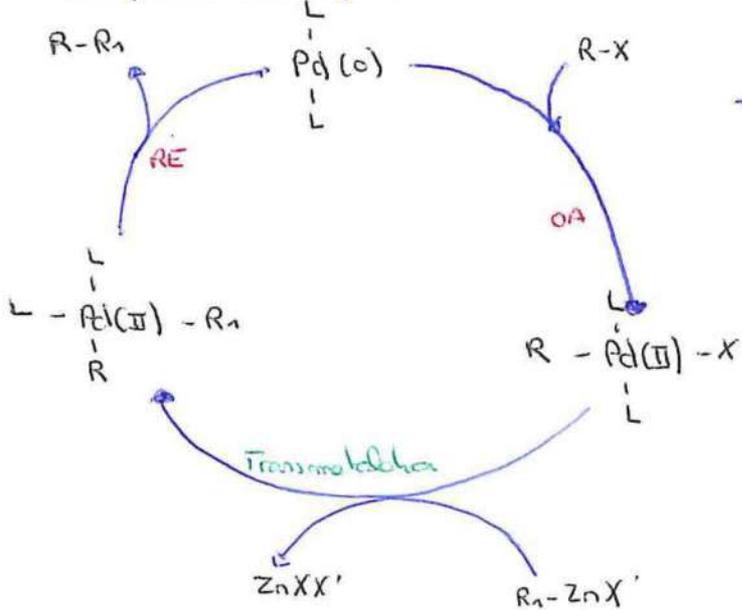
Heck reaction:



Sonogashira coupling



Nagishi Coupling

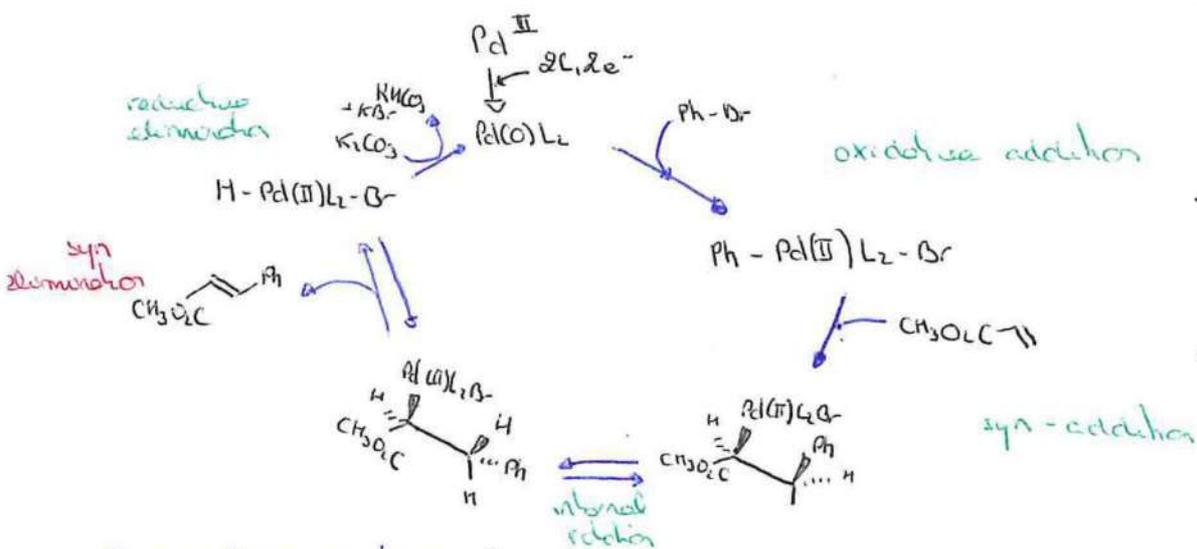
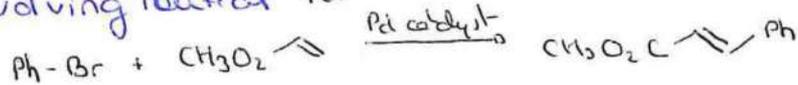


→ The Nagishi coupling couples organic halides or trihalides with organozinc compounds, forming carbon-carbon bonds (C-C).

Suzuki Coupling (voir autre fiche)

Heck Reaction

Mechanism: involving neutral Pd



The Heck reaction differs significantly from the earlier Pd(0)-catalyzed cross-coupling reaction:

- it involves an insertion after the oxidative addition step.
- catalytic cycle is closed with a β-hydride elimination whereas the other couplings end with a reductive elimination.

Sonogashira coupling

