

C1

a) Les réactifs sont les espèces entrant dans le cycle mais n'en ressortant pas : alcène ($R-CH=CH_2$) et dihydrogène. Le produit est l'alcane $R-CH_2-CH_3$, sortant du cycle sans y être entré. Le bilan est évidemment : $R-CH=CH_2 + H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_3$.

b) Le catalyseur figure dans le cycle car il doit être régénéré, c'est $RhCl(PPh_3)_2Solv$. $RhCl(PPh_3)_3$ est le précurseur de catalyseur. $RhCl(PPh_3)_3 + Solv = RhCl(PPh_3)_2Solv + PPh_3$.

Le remplacement d'un ligand triphénylphosphine par une molécule de solvant permet d'obtenir un complexe moins encombré et de meilleure réactivité.

c) Ligands L : PPh_3 , Solv et $R-CH=CH_2$. Ligands X : Cl, H et CH_2-CH_2-R . Le NO du métal est égal au nombre de ligands X car ces complexes ne sont pas chargés. Dans tous les complexes, NO = +III, sauf dans le catalyseur et dans le précurseur de catalyseur (NO = +I).

d) Rh : $[Kr] 5s^2 4d^7$ selon la règle de Klechkowski. Même si la règle ne s'applique pas, Rh possède 9 électrons de valence. Dans ce complexe, on a $9 + 2 \times 2 + 3 \times 1 = 16$ électrons.

e) Etapes :

(1) : Addition oxydante d' H_2 et départ de Solv. L'addition oxydante augmente de II le NO du métal et le départ d'une molécule de solvant ne le modifie pas.

(2) : Addition d'une molécule d'alcène, ligand L, ne modifiant pas le NO du métal.

(3) : Insertion 1,2 du ligand $R-CH=CH_2$ entre Rh et H. Pas de modification du NO du métal car Rh ne perd globalement qu'un ligand L.

(4) : Elimination réductrice de CH_3-CH_2-R et fixation de Solv. Du point de vue rédox, le métal récupère les 2 électrons qu'il avait engagés dans les liaisons avec H et CH_2-CH_2-R .

f) L'effet catalytique est dû à l'augmentation des réactivités du dihydrogène et de l'alcène lorsqu'ils se complexent au métal et au rapprochement des réactifs complexés au même atome métallique, en positions relatives *cis*.

Expliquons l'augmentation de réactivité : La fixation de H_2 sur le métal remplace une liaison H-H forte et peu polarisable par des liaisons Rh-H plus faibles, polarisées et plus polarisables. Le groupe -H a acquis un caractère nucléophile (hydrure) lors de sa fixation. Inversement, en se coordinant au métal par son système π , l'alcène s'est appauvri en électron et a acquis une réactivité électrophile. L'étape (3) peut alors s'interpréter comme une addition nucléophile d'un ion hydrure sur la double liaison C=C, addition bien évidemment impossible en l'absence de catalyseur.

C2

a) $RhClS(PPh_3)_2$ est le catalyseur (on voit qu'il est régénéré car il figure dans le cycle). $ClRh(PPh_3)_3$ est le précurseur de catalyseur : il contribue à former le catalyseur mais il n'est pas régénéré ce qu'on voit au fait qu'il figure à l'extérieur du cycle.

b) On fait le bilan de ce qui entre sans ressortir et de ce qui sort sans être entré : $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$.

c) Les ligands L sont PPh_3 , C_3H_6 et S (le solvant éthanol). Les ligands X sont Cl, H et $CH_2-CH_2-CH_3$.

d) Les différents complexes étant neutres, le NO du rhodium est égal au nombre de ligands X fixés au métal. On trouve I ou III pour ces complexes.

e) La première étape est une addition oxydante de dihydrogène car on ajoute 2 ligands et le métal perd 2 électrons en termes de NO. La deuxième étape est une substitution de ligand (le ligand L propène remplace le ligand L solvant). La troisième étape est une insertion du ligand propène entre Rh et H, cette insertion est complétée par la fixation de S pour combler la lacune. La quatrième étape est l'élimination réductrice de propane (le métal perd 2 ligands X et gagne 2 électrons en termes de NO).

f) L'effet catalytique est dû à l'augmentation des réactivités du dihydrogène et de l'alcène lorsqu'ils se complexent au métal et au rapprochement des réactifs complexés au même atome métallique, en positions relatives *cis*.

Expliquons l'augmentation de réactivité : La fixation de H_2 sur le métal remplace une liaison H-H forte et peu polarisable par des liaisons Rh-H plus faibles, polarisées et plus polarisables. Le groupe -H a acquis un caractère nucléophile (hydrure) lors de sa fixation. Inversement, en se coordinant au métal par son système π , l'alcène s'est appauvri en électron et a acquis une réactivité électrophile. L'étape de cis-migration 1,2 peut alors s'interpréter comme une addition nucléophile d'un ion hydrure sur la double liaison C=C, addition bien évidemment impossible en l'absence de catalyseur.

g) Rh est en $[Kr] 4d^8 5s^1$ et a donc 9 électrons de valence.

Dans $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$, 3 ligands L apportent 6 électrons et un ligand X en apporte 1 : 16 électrons.

Pour le NO, 8 électrons sont attribués aux ligands, il en reste 8 pour Rh qui est donc +I.

Dans $(\text{PPh}_3)_2\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{C}_3\text{H}_6)$, 3 ligands L apportent 6 électrons et 3 ligands X en apportent 3 : 18 électrons.

Pour le NO, 12 électrons sont attribués aux ligands, il en reste 6 pour Rh qui est donc +III.

C3

a) Dans les cycles, MeOH et CO entrent sans ressortir et CH_3COOH sort sans être entré. Ce sont les réactifs et le produit : $\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-}\underline{\text{CO}}\text{-OH}$ (CO souligné provient du monoxyde de carbone).

Toutes les autres espèces entrent et sortent : H_2O , HI, CH_3I et $\text{CH}_3\text{-COI}$ (iodure d'éthanoyle).

b) Les catalyseurs sont le complexe $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ pour le cycle du bas et la molécule HI pour le cycle du haut.

c) Ligands L : CO. Ligands X : I, CH_3 , COCH_3 .

d)

(1) est une addition oxydante de $\text{CH}_3\text{-I}$ qui augmente de II le NO du métal.

(2) est l'insertion 1,1 de CO dans la liaison Rh- CH_3 (en fait la cis-migration du méthyle sur CO), une autre molécule CO se fixant au métal pour combler la lacune laissée par la molécule CO qui s'est insérée.

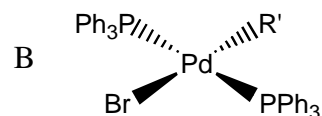
(3) est l'élimination réductrice de CH_3COI (départ des ligands CH_3CO et I, ligands X). Le métal Rh passe de NO = III à NO = I lors de cette étape (3).

C4

1) Equation : $\text{R}'\text{-Br} + \text{R-CH=CH}_2 \rightarrow \text{R-CH=CH-R}' + \text{HBr}$.

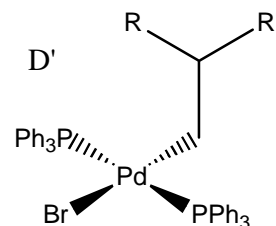
Le catalyseur est $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ et son précurseur est $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$.

2) La fixation de $\text{R}'\text{Br}$ est une addition oxydante. Le passage **B** \rightarrow **C** étant une simple complexation (fixation d'un ligand L). Il est possible que les ligands Br et R' soient en position relative cis dans **B**.



3) Les complexes $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sont neutres et ne comportent que des ligands L, on peut les considérer comme produits des réactions $\text{Pd} + 2 \text{PPh}_3 = \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{Pd} + 4 \text{PPh}_3 = \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Le palladium y est donc au nombre d'oxydation zéro. Les complexes **B**, **C**, **D** et **E** sont neutres et le métal y est lié à 2 ligands X, son NO vaut II. Justifions s'il le faut encore : Le métal fournit un électron par liaison M-X (puisque X n'en fournit qu'un) et les deux électrons de la liaison sont attribués à X pour la détermination du NO.

4) **C** \rightarrow **D** est une insertion 1,2 du ligand R-CH=CH_2 entre Pd et R' . Au cours de cette étape, la régiosélectivité de la réaction de Heck est contrôlée car on aurait pu envisager un autre composé d'insertion **D'** que l'on n'obtient pas.

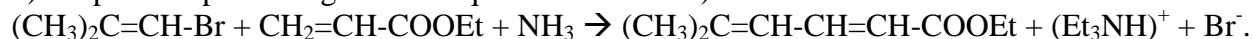


5) **D** \rightarrow **E** est une β -élimination du ligand $\text{R-CH=CH-R}'$. L'alcène et H restent d'abord fixés au métal, l'alcène se dissociant ensuite du métal. Seul le composé de configuration *E* est obtenu : la réaction de Heck est stéréosélective.

6) **E** \rightarrow **A** est une élimination réductrice de HBr.

7) La triéthylamine piège HBr sous forme de bromure de triéthylammonium, peut-être pour éviter l'addition de HBr sur C=C , de toute façon pour éviter de respirer du bromure d'hydrogène.

8) On procède par analogie avec l'équation écrite en 1) :



C5

a) $\text{R-CH=CH}_2 + \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$.

b) Le catalyseur est le complexe $\text{CoH}(\text{CO})_3$, il est régénéré au cours du cycle et figure donc dans le cycle. Le précurseur de catalyseur est le complexe $\text{CoH}(\text{CO})_4$, il fournit le catalyseur mais il n'est pas régénéré et ne figure pas dans le cycle.

c) Ligands L : CO et alcène R-CH=CH_2 . Ligands X : H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{R}$ et $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{R}$.

d) Les différents complexes étant neutres, le NO du cobalt est égal au nombre de ligands X fixés au métal. Co est au NO +III dans le complexe résultant de l'addition oxydante, dans tous les autres complexes, son NO vaut +I.

e)

Etape 1 : Fixation d'un ligand éthylénique de type L sur le métal.

Etape 2 : Insertion 1,2 du ligand éthylénique entre Co et H, on peut dire aussi que H migre sur le C éthylénique portant le groupe R.

Etape 3 : Fixation d'un ligand CO (de type L) pour combler la lacune apparue sur le métal.

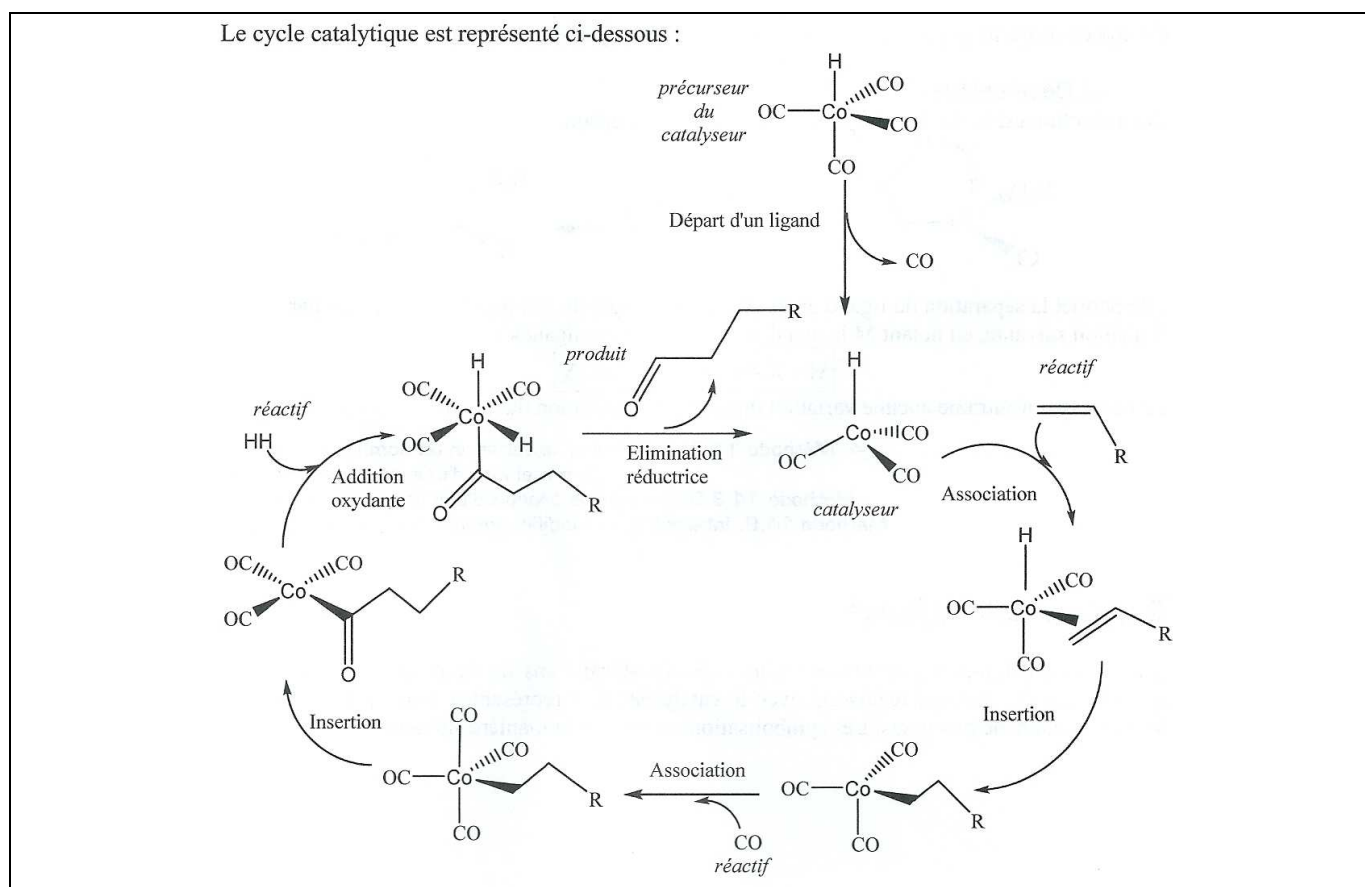
Etape 4 : Insertion 1,1 de CO entre Co et CH₂R'.

Etape 5 : Addition oxydante de H₂.

Etape 6 : Elimination réductrice d'un aldéhyde R-CHO (faire apparaître le H qui s'est éliminé !).

f) Co est en [Ar] 4s² 3d⁷ et possède donc 9 électrons de valence. Dans le catalyseur, on a 6 électrons apportés par les ligands CO et 1 électron apporté par le ligand H, soit 16 électrons en tout.

Le complexe résultant de l'addition oxydante est de la forme CoL₃X₃, il est donc à 18 électrons.



C6

a) $\text{HRh}(\text{CO})_4 + 2 \text{L} \rightarrow \text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2 + 2 \text{CO}$. A est le catalyseur et $\text{HRh}(\text{CO})_4$ est le précurseur de catalyseur. En remplaçant deux ligands CO par deux ligands triphénylphosphine, on obtient un complexe A soluble en phase organique. Les autres complexes et les espèces figurant dans le cycle sont solubles également.

b) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$.

c) Ligands L : $\text{PPh}_3 = \text{L}$, CO et propène. Ligands X : H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

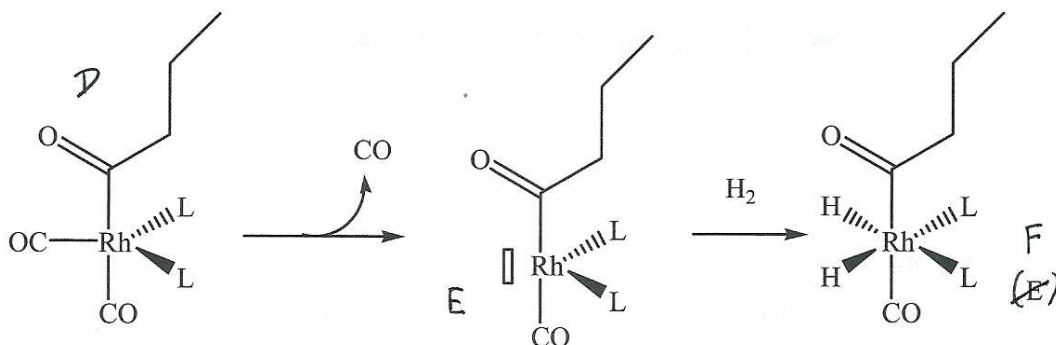
d) Les différents complexes étant neutres, le NO du rhodium est égal au nombre de ligands X fixés au métal. Dans tous ces complexes, Rh est au NO +I.

e) Etape 1 : substitution de ligand L : le propène remplace CO. Rh est en [Kr] 4d⁸ 5s¹ et a donc 9 électrons de valence. Le complexe A est un complexe à 18 électrons, la substitution est donc de type dissociatif : départ du ligand CO puis fixation du propène.

Etape 2 : insertion 1,2 de propène entre Rh et H ou migration d'hydrure sur l'oléfine (alcène). Cette transformation laisse un site que vient combler un ligand CO.

Etape 3 : insertion 1,1 de CO entre Rh et CH₂R', le site laissé vacant étant comblé par un autre ligand carbonyle.

f)



La troisième étape est l'élimination réductrice de butanal : deux ligands X (H et CO-CH₂-CH₂-CH₃) se séparent du cobalt et s'associent pour former le butanal. Notons que Rh est au degré d'oxydation +III dans le complexe **F**, l'élimination réductrice donnant bien du Rh(I).

g) La régiosélectivité se décide à l'étape 2 du cycle où on peut avoir un ligand isopropyle. On obtiendrait alors le 2-méthylpropanal.

C7

a) Les réactifs entrant dans les cycles sont l'éthylène, l'eau et le chlorure de cuivre (II) et les produits qui en sortent sont l'éthanal, le chlorure d'hydrogène et le chlorure de cuivre (I).

L'équation bilan est : $C_2H_4 + H_2O + 2 CuCl_2 \rightarrow CH_3-CHO + 2 HCl + 2 CuCl$. Le catalyseur est le complexe **A**.

b) Ligands L : H₂O, éthylène et énol de l'éthylène. Ligands X : Cl et CH₂-CH₂-OH₂⁺ et CH(OH)-CH₃.

Dans les complexes neutres, le NO du palladium est égal au nombre de ligand X. Il en est de même dans le complexe **C** car la O-déprotonation ne change pas le NO de Pd. Le NO de Pd vaut +II dans tous les complexes représentés sauf dans **C** où il vaut +III et dans **G** où il vaut zéro.

c) Etape 1 : substitution de ligands.

Etape 2 : On a probablement fixation de l'eau sur le palladium puis insertion 1,2 de l'éthylène entre le palladium et l'eau (cis-migration de l'eau sur l'alcène coordonné). Le NO du métal augmente de I car, de **B** à **C**, le métal perd un ligand L et gagne un ligand X.

Etape 4 : β-élimination de l'énol (inverse de l'insertion 1,2).

Etape 5 : insertion 1,2 de l'énol entre Pd et H, ou migration d'hydrure sur l'oléfine (alcène).

d) Dans le complexe PdL_n, le palladium est au NO zéro alors qu'il est au NO +II dans **A**. CuCl₂ est l'oxydant permettant cette transformation; il est lui-même régénéré par oxydation de CuCl par O₂. Finalement, la transformation associée au mécanisme complet est une oxydation de l'éthylène par O₂ et elle s'écrit : $CH_2=CH_2 + 1/2 O_2 \rightarrow CH_3-CHO$. On a affaire à un procédé écologique. CuCl₂ est un co-catalyseur dans la mesure où il permet la régénération du catalyseur **A**.

C8

a) Il rentre 2 molécules d'éthylène et il ressort une molécule de butène. Le bilan est donc bien une dimérisation de l'éthylène : $2 CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3$.

Rq : la réaction est renversable en dépit du sens unique des flèches dans le mécanisme.

b) Le catalyseur est [M]-H (ou L_nM-H) et son précurseur, non régénéré au cours du cycle, est L_{n+1}M-H. Le précurseur de catalyseur est peut-être un complexe à 18 électrons et il a fallu faire de la place pour que l'éthylène se fixe à l'étape (2).

c) (1) : dissociation ou départ d'un ligand L. (2) : fixation d'une molécule d'éthylène, ligand de type L. L'ensemble (1) + (2) est finalement une substitution dissociative.

(3) : Insertion de l'éthylène entre M et H. (4) : fixation d'une deuxième molécule d'éthylène. (5) : insertion de l'éthylène entre M et le ligand C₂H₅ (de type X). (6) : β-élimination, l'étape inverse (-6) est l'insertion du butène entre M et H. (7) : dissociation ou départ du butène.

d) Le nombre de ligands X sur le métal reste le même, le métal conserve donc le même nombre d'oxydation lors de ce mécanisme.

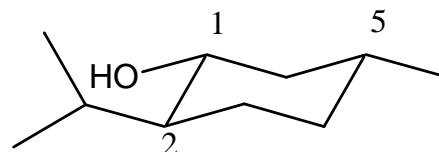
e) A la place de l'étape (6), on pourrait concevoir, comme pour les étapes (4) et (5), une addition d'éthylène s'insérant ensuite entre M et le groupe butyle. On serait bien parti pour une polymérisation.

C9

Questions préliminaires

a) Le menthol est de configuration (1*R*, 2*S*, 5*R*).

b) Il n'existe que 3 stéréoisomères pour l'acide tartrique. Le pouvoir rotatoire spécifique du (*S,S*) est l'opposé de celui du (*R,R*). L'unique autre stéréoisomère est le méso (*R,S*) de pouvoir rotatoire spécifique nul.



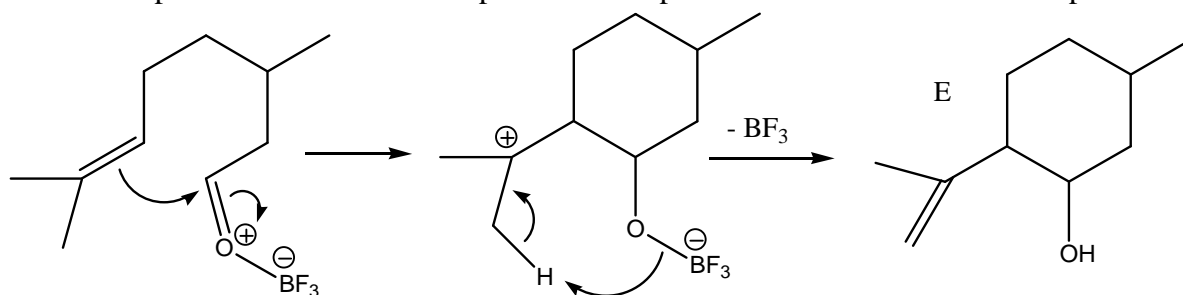
c) On estérifie les groupes acide carboxylique avec du méthanol en large excès (et catalyse acide) puis on effectue une acétalisation avec la propanone (APTS, Deanstark et toluène ou large excès de propanone).

d) On réduit RCOOMe en RCH₂OH par LiAlH₄, on passe à RCH₂Cl (avec SOCl₂) ou à R-CH₂-O-SO₂Me (avec le chlorure de méthane sulfonyle) puis on fait une S_N2 par PPh₂^(c). Le ligand bidentate obtenu est chiral, c'est le DIOP. C'est par ses groupes phosphine que le ligand peut se fixer sur un métal.

Synthèse

a) Le C* dans **C** est aussi de descripteur stéréochimique *R*. Le passage **C** → **D** s'effectue avec le PCC. Pour le passage de **B** à **C**, on a effectué une hydrogénation en utilisant comme catalyseur un complexe chiral (C* apportés par l'acide tartrique) responsable d'une induction asymétrique : les états de transition conduisant à **C** et à son énantiomères sont diastéréoisomères et ont donc des énergies différentes, l'un des énantiomères est donc obtenu en plus grande quantité. Concernant la régiosélectivité, rien à dire, désolé !

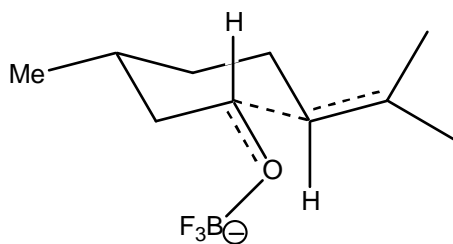
b) On commence par une activation électrophile de C=O par fixation de l'acide de Lewis puis



Le composé **E** est plus stable que l'alcène plus substitué dont la double liaison part du cycle.

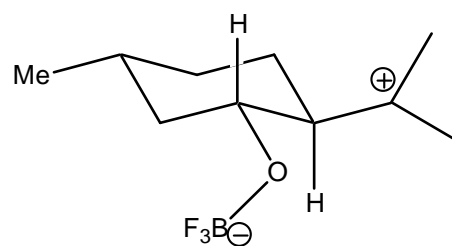
c) Le composé **E** se présente comme le menthol avec "C=C dans l'isopropyle". Il est suggéré dans les schémas suivants.

d) L'état de transition semble présenter la conformation la plus stable (par analogie avec le cyclohexane). **E** est donc bien formé majoritairement.



Charge + répartie sur 4 atomes

Etat de transition demandé

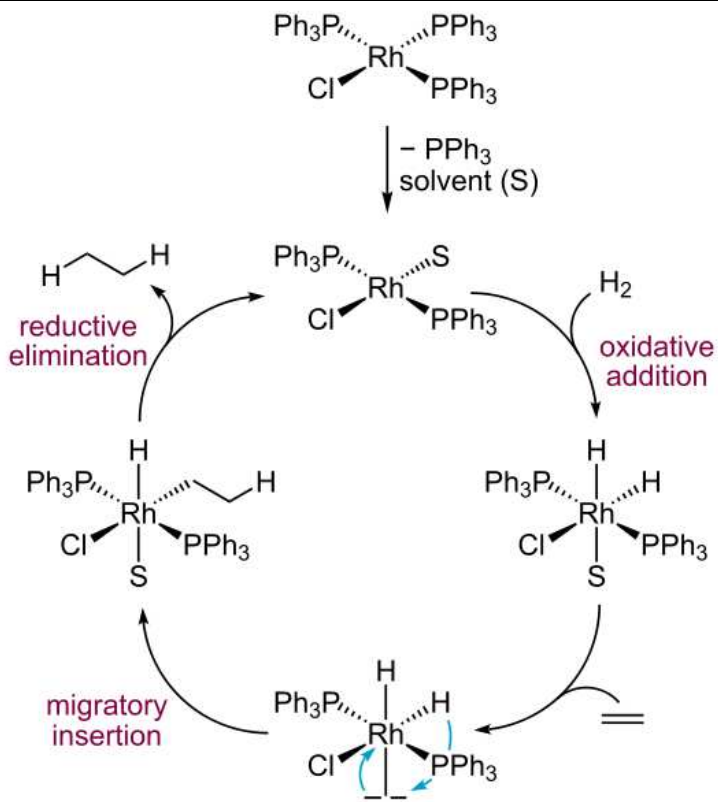


Intermédiaire réactionnel

Complexes

a) A droite le cycle catalytique complet et donc la structure des complexes, au remplacement d'un ligand PPh₃ par une molécule de solvant près.

b) Ne revenons pas sur la régiosélectivité mystérieuse de la réaction d'hydrogénation (**B** → **C**). Ce complexe de Wilkinson ne permet pas l'obtention majoritaire de l'un des énantiomères. On obtiendrait le racémique **C**.



C10

a) Equation-bilan : $R_1B(OH)_2 + R_2-X + 2 RO^{(-)} \rightarrow R_1-R_2 + [(HO)_2B(OR)_2]^{(-)} + X^{(-)}$. L'intérêt est le couplage de 2 groupes hydrocarbonés alkyls ou aryles.

b) Le catalyseur est le complexe Pd⁰.

c) La première étape est l'addition oxydante de R₂-X, la deuxième est une substitution de ligands (T-BuO⁻ remplace X⁻ dans la sphère de coordination du palladium) et la quatrième est une élimination réductrice du composé R₁-R₂.

d) Lors de l'addition oxydante, R₂-X n'apporte que 2 électrons dans la sphère de coordination du complexe et 4 électrons sont attribués à R₂ et à X pour le nombre d'oxydation. Le NO du métal augmente donc de 2.

e) Le composé **6** cède le carbanion R₁⁽⁻⁾ qui se fixe sur l'atome de palladium du complexe **4** puis le complexe obtenu libère un RO⁽⁻⁾ se fixant sur le composé Y₂BOR pour former l'anion **7**.

f) Dans R₁BY₂, l'atome de bore porte une lacune pouvant accueillir le doublet fourni par l'alcoolate. Par cette fixation, l'atome de bore acquiert une charge formelle négative ce qui facilite le départ du carbanion R₁⁽⁻⁾ et accélère donc son transfert sur le palladium.

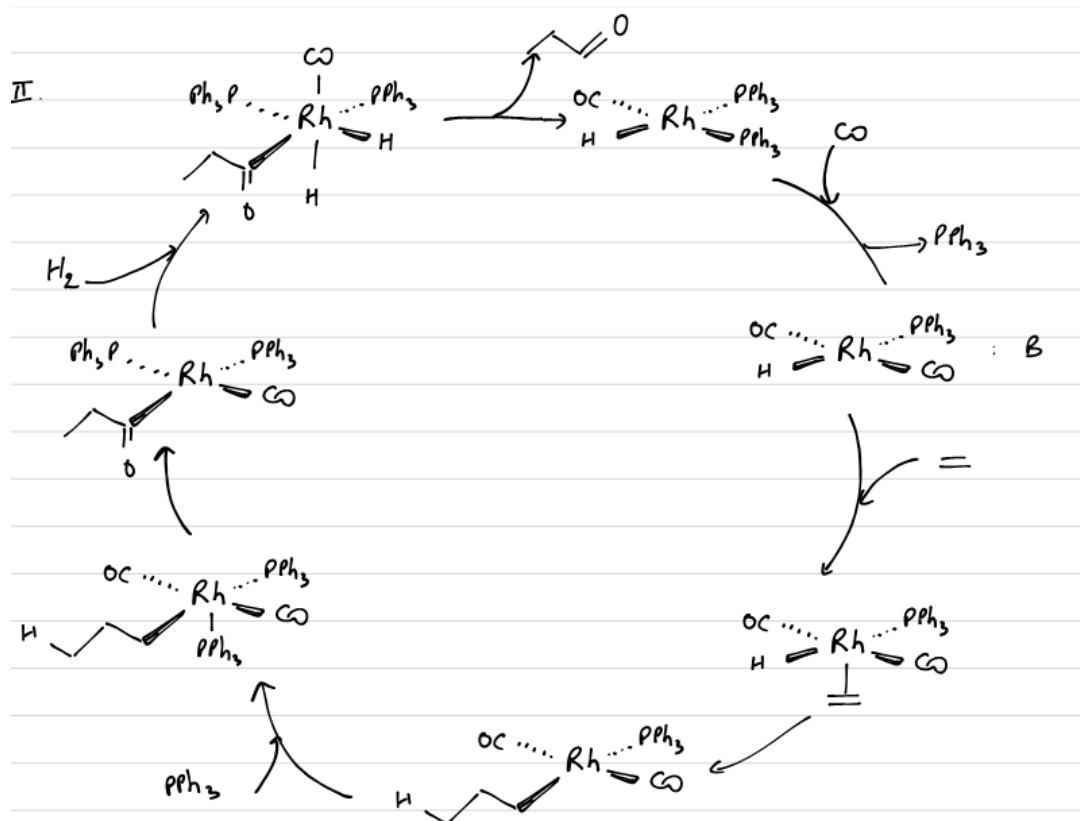
g) L'addition oxydante est favorisée si le palladium est au départ (dans le complexe **1**) enrichi en électrons.

C11

a) $CH_2=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CHO$.

b) On peut obtenir le butanal ou le 2-méthylpropanal.

c)



Une erreur dans les deux complexes en bas à gauche : un groupe CH_2 en trop dans la chaîne carbonée.

d) Rh est en $5s^2 4d^7$. Le NO de Rh dans B vaut +I et le nombre d'électrons de valence est 16.

Décompte covalent : B = Rh + 2 CO + PPh₃ + H soit $9 + 2 \times 2 + 2 + 1 = 16$ électrons.

Décompte ionique : B = H⁻ + 2 CO + PPh₃ + Rh⁺ soit $4 \times 2 + 8 = 16$ électrons.

e) $\Delta \text{NO} = +\text{II}$ lors de l'addition oxydante.

f) C'est l'insertion 1,2 de l'alcène entre **Rh** et **H**. Si on part de R-CH=CH_2 , l'insertion peut conduire à deux enchaînements : **Rh-CHR-CH₂-H** ou **Rh-CH₂-CHR-H**. Si R = Me, le premier enchaînement conduit au 2-méthylpropanal et le deuxième conduit au butanal.

g) L'alcène acquiert un caractère électrophile lorsqu'il se lie au métal et le H voisin est formellement un hydruure nucléophile.

DOM12

a) Les OA d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont non liantes car leur intégrale de recouvrement avec n'importe laquelle des orbitales du fragment H_6 est nulle. Formulé autrement, elles ne sont pas de mêmes symétries que les orbitales du fragment H_6 . Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

b) On constate qu'on a des combinaisons à 2 orbitales. Voir le tableau des symétries dans le cours si nécessaire.

Combinaisons : $(n+1)s$ et σ_1 ; $(n+1)p_z$ et σ_4 ; $(n+1)p_x$ et σ_2 ; $(n+1)p_y$ et σ_3 ; d_{z^2} et σ_5 ; $d_{x^2-y^2}$ et σ_6 .

Les OM e_g sont les deux OM dégénérées antiliantes issues des interactions $(d_{z^2} - \sigma_5)$ et $(d_{x^2-y^2} - \sigma_6)$.

c) Les complexes stables comportent au maximum 18 électrons sur la couche de valence du métal. Avec 18 électrons, on remplit les 6 OM liantes (plus développées sur les ligands) et les 3 OA d non liantes (t_{2g}) purement métalliques. Avec un nombre supérieur d'électrons, on occupe aussi des OM antiliantes plus développées sur le métal.

d) Co est $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ et Co^{3+} est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$.

Dans le complexe ML_6 , les ligands apportent 12 électrons dont on considère arbitrairement qu'ils occupent les 6 OM liantes. Co^{3+} apporte 6 électrons qui peuvent occuper les niveaux t_{2g} et e_g .

Si le complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est diamagnétique, c'est que tous ses électrons sont appariés et on a donc une configuration $(t_{2g})^6 (e_g)^0$ qui semble habituelle mais qui est en fait caractéristique d'un complexe à champ fort ($\Delta_0 > P$, où P est l'énergie d'appariement de deux électrons).

Si le complexe $(\text{CoF}_6)^{3-}$ est paramagnétique, c'est qu'il possède des électrons non appariés. Pour ce complexe, il est préférable d'occuper aussi les niveaux e_g pour avoir un maximum d'électrons à spins

parallèles, quitte à placer des électrons sur des OM plus hautes. On a donc une configuration $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ permettant d'avoir quatre électrons à spins parallèles. On a une situation de type champ faible avec $\Delta_o < P$. On peut voir là une extension de la règle de Hund qui s'applique à des orbitales atomiques ou moléculaires dégénérées. Si l'écart d'énergie électronique entre deux sous-couches est faible, il peut être préférable d'occuper des OM plus hautes en énergie pour maximiser le spin.

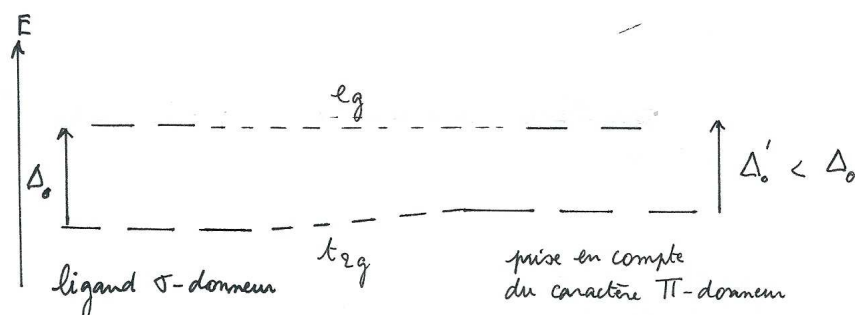
DOM13

a.1) Les OA d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont non liantes car leur intégrale de recouvrement avec n'importe laquelle des orbitales du fragment H_6 est nulle. Formulé autrement, elles ne sont pas de mêmes symétries que les orbitales du fragment H_6 . Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

a.2) Voir le tableau des symétries dans le cours si nécessaire.

L'OA d_{z^2} interagit avec l'OM σ_5 et l'OA $d_{x^2-y^2}$ interagit avec l'OM σ_6 . Les OM e_g sont les deux OM dégénérées antiliantes issues des interactions $(d_{z^2} - \sigma_5)$ et $(d_{x^2-y^2} - \sigma_6)$.

a.3)



b.1) La configuration électronique de Cl est en $3s^2 3p^5$. On peut construire les "mêmes" OM de fragment que celles du fragment H_6 à partir des OA $3p$ des ligands dirigées vers le métal.

Pour le recouvrement π , on se contente d'une étude plus "locale" (sans chercher les OM de fragment) entre un ligand et le métal : pour un ligand Cl sur l'axe xx' , on a recouvrement entre son OA $3p_y$ et l'OA d_{xy} du métal et entre son OA $3p_z$ et l'OA d_{xz} du métal. Le ligand Cl fournit des électrons car ses OA $3p$ sont occupées et on a un transfert partiel supplémentaire d'électrons du ligand vers le métal.

Recouvrement σ	Recouvrement π
 $d_{x^2-y^2}$ p_x	 d_{xy} p_y

b.2) Le chlore est plus électronégatif que le métal et ses OA $3p$ sont donc plus basses que les OA d du métal. Le bloc t_{2g} est donc remonté puisqu'il correspond aux OM antiliantes obtenues par les recouvrements latéraux. On considère que ce bloc correspond aux OA d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} dans la mesure où les OM t_{2g} sont plus développées sur le métal.

b.3) L'énergie des OM e_g n'est pas modifiée par la prise en compte du caractère π -donneur du ligand car les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du métal pointant vers un ligand ont un recouvrement nul avec les OA $3p$ du ligand ne pointant pas vers le métal.

b.4) Le caractère π -donneur remonte t_{2g} sans modifier e_g , on a donc diminution de Δ_o et on a, *a priori*, un ligand à champ faible.

b.5) Co est $[Ar] 4s^2 3d^7$ et Co^{3+} apporte donc 6 électrons d . Pour un champ faible, on a une configuration en $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ avec 4 électrons à spins parallèles, $S = 2$. On a un complexe de haut spin alors qu'une situation champ fort aurait conduit à un complexe diamagnétique.

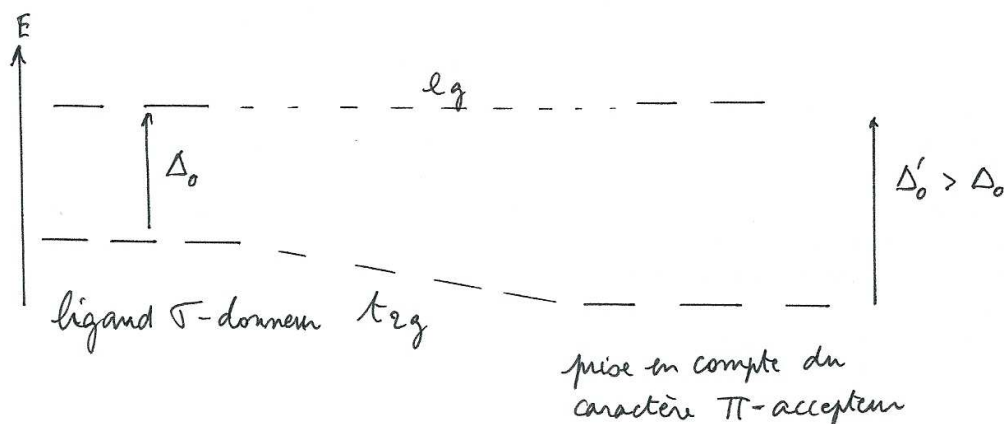
DOM14

a.1) Les OA d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont non liantes car leur intégrale de recouvrement avec n'importe laquelle des orbitales du fragment H_6 est nulle. Formulé autrement, elles ne sont pas de mêmes symétries que les orbitales du fragment H_6 . Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

a.2) Voir le tableau des symétries dans le cours si nécessaire.

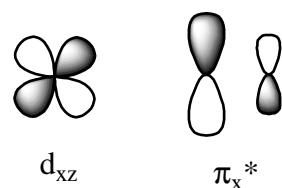
L'OA d_{z^2} interagit avec l'OM σ_5 et l'OA $d_{x^2-y^2}$ interagit avec l'OM σ_6 . Les OM e_g sont les deux OM dégénérées antiliantes issues des interactions $(d_{z^2} - \sigma_5)$ et $(d_{x^2-y^2} - \sigma_6)$.

a.3)



b.1)

Les interactions π supplémentaires résultent d'un recouvrement latéral d'une OA d occupée du métal (d_{xz} ou d_{yz}) et d'une OM vacante π^* du monoxyde de carbone (π_x^* ou π_y^*), plus développée sur le carbone que sur l'oxygène, ce qui contribue à justifier que CO se lie au métal par l'atome de carbone. On a un transfert partiel d'électrons du métal vers le ligand (rétrodonation).

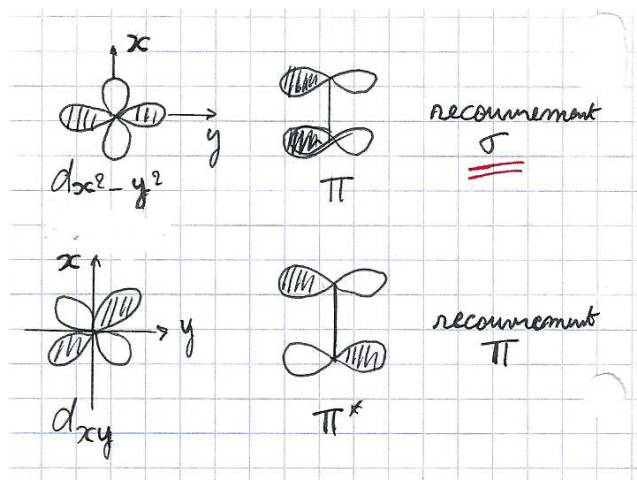


b.2)

Le ligand éthylène se place perpendiculairement à la liaison métal-éthylène.

L'OM π possède deux électrons et le recouvrement schématisé à droite est de symétrie de révolution autour de l'axe métal-éthylène.

L'OM π^* est vacante et le recouvrement schématisé à droite serait annulé par rotation de l'éthylène autour de l'axe métal-éthylène. Il s'agit donc bien d'un recouvrement π et l'éthylène est bien un ligand σ -donneur et π -accepteur.



b.3) Des OM π antiliantes sont *a priori* plus hautes en énergie que les OA d du métal. Le bloc t_{2g} est donc abaissé puisqu'il correspond aux OM liantes obtenues par les recouvrements latéraux. On considère que ce bloc correspond aux OA d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} dans la mesure où les OM t_{2g} sont plus développées sur le métal.

b.4) On peut construire les "mêmes" OM de fragment que celles du fragment H_6 à partir des OM π des ligands éthylène ou des OM σ des ligands CO. Les OM e_g ne sont pas modifiées par la prise en compte du caractère π -accepteur du ligand car les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du métal pointant vers un ligand ont un recouvrement nul avec les OM π^* de ce ligand.

b.5) Le caractère π -accepteur des ligands CO ou éthylène augmente l'écart énergétique entre t_{2g} et e_g ce qui laisse présager des ligands à champ fort (pour CO c'est une certitude).

b.6) Mn est $[Ar] 4s^2 3d^5$ et Mn^+ apporte donc 6 électrons d . Avec un champ fort, la configuration de Mn dans le complexe est $(t_{2g})^6 (e_g)^0$ et le complexe est diamagnétique ($S = 0$, bas spin).

DOM15

a.1) Les OA d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont non liantes car leur intégrale de recouvrement avec n'importe laquelle des orbitales du fragment H_6 est nulle. Formulé autrement, elles ne sont pas de mêmes symétries que les orbitales du fragment H_6 . Ces trois OA constituent le bloc t_{2g} .

a.2) Voir le tableau des symétries dans le cours si nécessaire.

L'OA d_{z^2} interagit avec l'OM σ_5 et l'OA $d_{x^2-y^2}$ interagit avec l'OM σ_6 . Les OM e_g sont les deux OM dégénérées antiliantes issues des interactions $(d_{z^2} - \sigma_5)$ et $(d_{x^2-y^2} - \sigma_6)$.

a.3) Complexe octaédrique	Eloignement de ligands	Rapprochement de ligands
<p>OM σ^* antiliantes</p> <p>OM non liantes</p>	<p>ligands s'éloignent</p> <p>σ_2^*</p> <p>σ_1^*</p> <p>d_{xy} d_{yz} d_{xz}</p>	<p>σ_1^*</p> <p>σ_2^*</p> <p>s</p> <p>d_{xy} d_{yz} d_{xz}</p>

a.4) Co^{3+} apporte 6 électrons d . Le complexe est diamagnétique, tous ses électrons sont donc appariés et on a donc une configuration $(t_{2g})^6 (e_g)^0$ caractéristique d'un complexe à champ fort ($\Delta_o > P$, où P est l'énergie d'appariement de deux électrons).

b.1) Les OM t_{2g} restent non liantes car leur intégrale de recouvrement avec n'importe laquelle des orbitales du fragment H_6 reste nulle. L'interaction $(d_{x^2-y^2} - \sigma_6)$ n'est pas modifiée non plus et l'OM antiliante correspondante σ_2^* n'est pas modifiée. Seule l'interaction $(d_{z^2} - \sigma_5)$ est modifiée. Un éloignement des ligands diminue l'interaction et l'OM antiliante correspondante σ_1^* devient moins antiliante, elle est donc abaissée (cas du complexe 1). Un rapprochement des ligands augmente l'interaction et l'OM antiliante correspondante σ_1^* devient plus antiliante, elle est donc relevée (cas du complexe 2).

b.2) On admet que les bandes visibles ou proche UV ne concernent que les OM t_{2g} et e_g (et pas les OM non étudiées dans cet exercice). Pour le complexe parfaitement octaédrique, on a une seule transition ($t_{2g} \rightarrow e_g$) alors qu'il y en a 2 si le complexe est déformé : $t_{2g} \rightarrow \sigma_1^*$ et $t_{2g} \rightarrow \sigma_2^*$.

Remarque : le champ cristallin ne donne pas le même résultat

