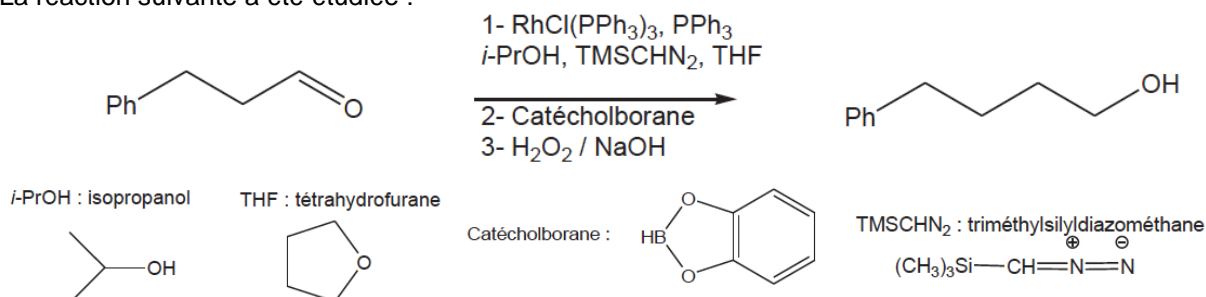


## Partie I. Complexes au Rhodium

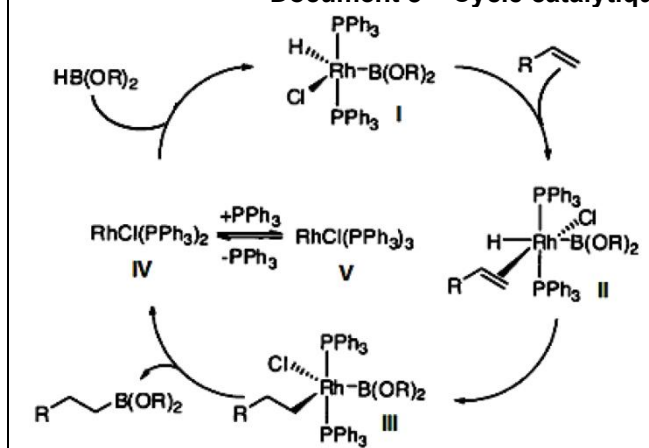
A/ Le catalyseur de Wilkinson ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ) est très efficace dans la réaction de méthylation en présence de triméthylsilyldiazométhane. Par ailleurs, l'hydroboration catalytique permet d'obtenir un alcool à partir d'une double liaison C=C terminale ou non. Il va s'agir d'utiliser ce catalyseur pour deux transformations en une seule séquence sans isolement de l'alcène intermédiaire, soit de transformer des aldéhydes ou des cétones en un alcool correspondant avec une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée. La présence de ce catalyseur permet de réaliser cette réaction à température ambiante et avec une bonne régiosélectivité. La réaction suivante a été étudiée :



Seul le cycle catalytique présenté au document 3 disponible à la fin de l'énoncé sera étudié par la suite.

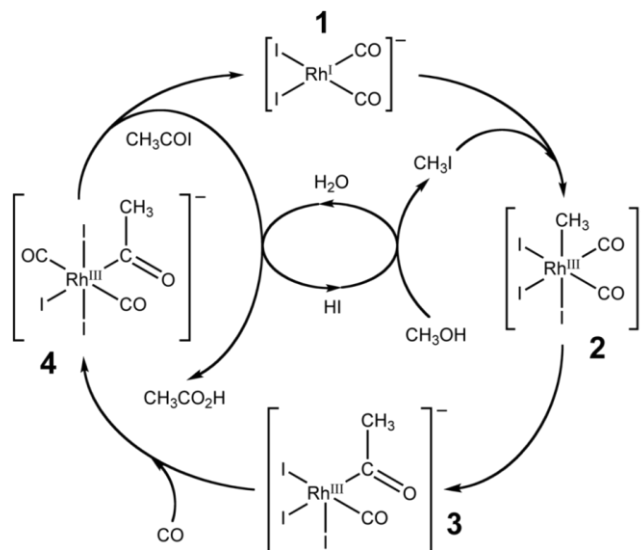
1. Donner l'équation bilan résultant du cycle catalytique.
2. Donner en le justifiant le nombre d'électrons du complexe I.
3. Identifier la nature des réactions élémentaires du cycle :
  - a) I  $\rightarrow$  II
  - b) II  $\rightarrow$  III
  - c) III  $\rightarrow$  IV
  - d) IV  $\rightarrow$  V
  - e) IV  $\rightarrow$  I

### Document 3 – Cycle catalytique de la réaction d'hydroboration



B/ Le procédé Monsanto est un procédé chimique pour produire l'acide acétique de manière industrielle. Le mécanisme met en évidence 2 cycles imbriqués

4. Identifier les 2 catalyseur.
5. Identifier le bilan de la réaction.
6. Déterminer le nombre d'oxydation du Rhodium dans chaque complexe.
7. Identifier la nature des réactions élémentaires du cycle :

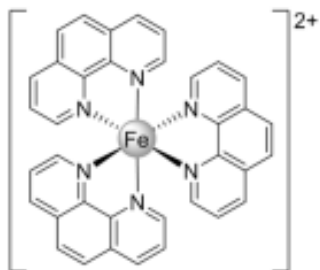


## Partie II :

Les complexes de coordination de la 1<sup>ère</sup> ligne du bloc d sont connus pour être labiles avec des réactions d'échange de ligands particulièrement rapides, de temps caractéristique inférieur à la seconde à 25 °C. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  font figures d'exception et se distinguent par des complexes cinétiquement inertes. On se propose de rationaliser cette particularité par l'étude de la structure électronique des complexes.

8. Établir la configuration électronique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $Z = 26$ ) et  $\text{Co}^{3+}$  ( $Z = 27$ ) dans leur état fondamental.

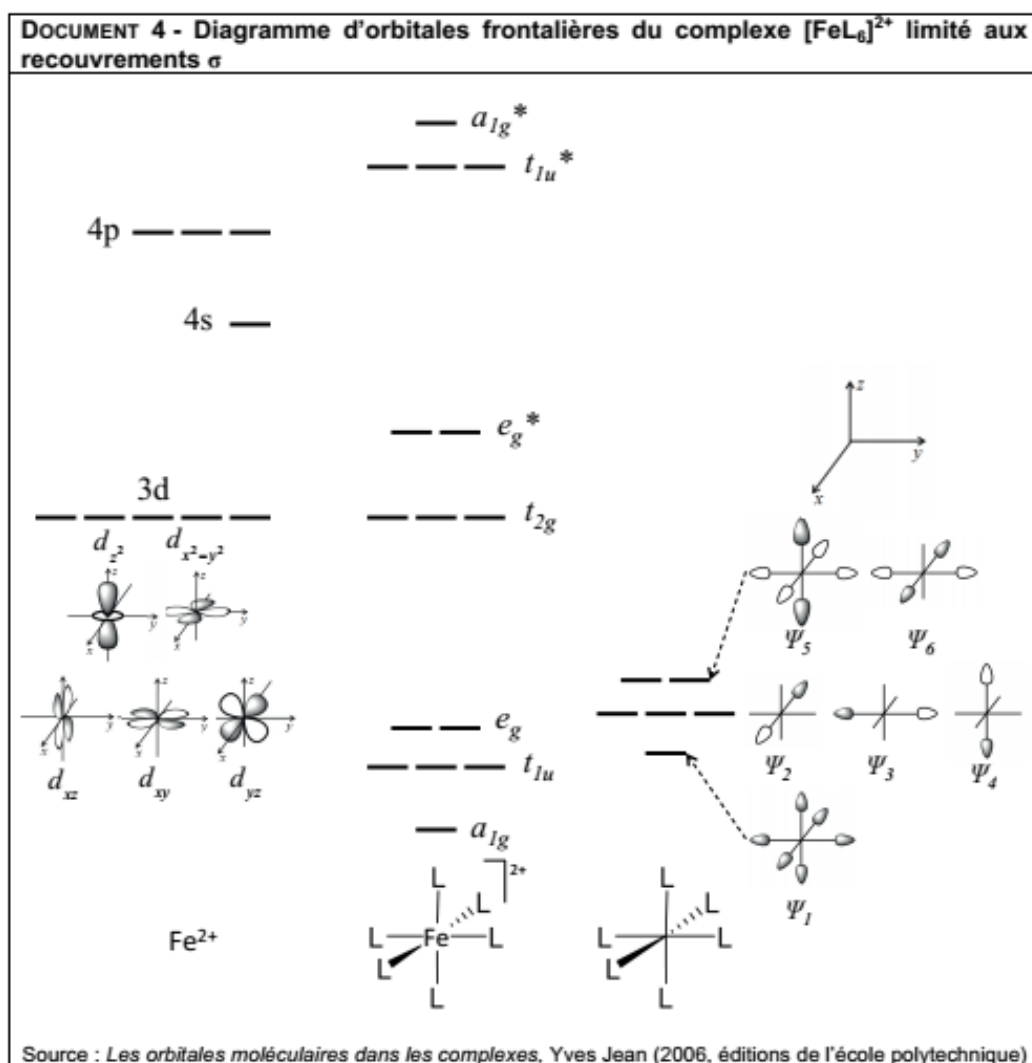
On considère que le complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$  a une géométrie octaédrique.



Abréviation	Nom	Formule
Phen	1,10-Phénantroline	

**FIGURE 6** - Complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$

On établit désormais le diagramme d'orbitales frontalières d'un complexe modèle  $[\text{FeL}_6]^{2+}$ , avec L ligand monodentate sigma donneur. On considèrera en première approximation les seuls recouvrements  $\sigma$  entre les orbitales du métal et 6 orbitales de symétrie  $\sigma$  des ligands L. Le diagramme d'orbitales est établi à partir des orbitales du métal 3d, 4s et 4p, et des orbitales de fragment  $\text{L}_6$  ( $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_6$ ) en géométrie octaédrique (**document 4**).



9. À l'aide du **document 4** examiner les plans de symétrie et d'antisymétrie des orbitales de fragment ( $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_6$ ) du fragment  $\text{L}_6$  et des OA d de  $\text{Fe}^{2+}$ . En déduire que 5 orbitales peuvent potentiellement interagir.

OA/OM	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$	$d_{xz}$	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$
Oxy											
Oxz											
Oyz											

10. Identifier les 2 interactions entre les orbitales de fragment ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \Psi_5, \Psi_6$ ) et les OA d de  $\text{Fe}^{2+}$  dont le recouvrement est non nul avec les orbitales 3d du métal. Pour ce faire, recopier et compléter le tableau à double entrée suivant en indiquant dans chaque case "S" pour un recouvrement non nul et "0" pour un recouvrement nul.

Orbitales Métalliques	Orbitales Ligand					
	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$
$d_{xy}$						
$d_{xz}$						
$d_{yz}$						
$d_{x^2}$						
$d_{x^2-y^2}$						

11. Recopier la partie du diagramme d'orbitales frontalières (**document 4**) en se limitant aux orbitales 3d, aux orbitales de fragment ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \Psi_5, \Psi_6$ ) et aux orbitales de complexe  $t_{2g}$  et  $e_g^*$ , et ajouter les lignes de corrélations et le remplissage électronique pour le complexe  $[\text{FeL}_6]^{2+}$ .
12. En déduire la configuration électronique limitée aux orbitales frontalières.

On considère désormais les recouvrements  $\pi$  au sein du complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ . La Phen étant un ligand  $\pi$  accepteur, l'interaction avec le système  $\pi$  des ligands est à l'origine de la stabilisation des orbitales  $t_{2g}$ . Les orbitales  $t_{2g}$ , qui sont non-liantes en ne considérant que le système  $\sigma$ , deviennent donc liantes en prenant en compte les recouvrements  $\pi$ .

13. Démontrer la phrase «Les orbitales  $t_{2g}$ , qui sont non-liantes en ne considérant que le système  $\sigma$ , deviennent donc liantes en prenant en compte les recouvrements  $\pi$ . ». Quel rôle joue le nombre d'électrons dans les orbitales  $t_{2g}$  dans la stabilité du complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$  ?

### Partie III :

14. Pour chaque étape NON barrée, identifier les fonctions détruites dans les réactifs et formées puis donner le type de mécanisme de chaque étape ( $A_N$ ,  $E1$ ,  $E2$ ,  $S_N1$ ,  $S_N2$ , réduction, oxydation, acétalisation, Diels-Alder, Williamson, aldolisation, alkylation d'une cétone, Michael, O-4 (estérification, saponification)...).

Rmq : aucun mécanisme n'est demandé mais vous pouvez les faire si vous le souhaitez

