

Partie I :

A/

1. $\text{HB}(\text{OR})_2 + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{BOR}_2$
2. examinons les ligands du complexe I : $2 \text{PPh}_3 + \text{H}^- + \text{Cl}^- + (\text{RO})_2\text{B}^- \Rightarrow \text{no}(\text{Rh}) = +\text{III}$
3. a) complexation b) insertion1,2 c) ER d)complexation e)AO

B/

4. catalyseur : 1 : $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2^-$ et HI
 5. bilan global : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
- Rmq : bilan du grand cycle : $\text{CH}_3\text{I} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-I}$
bilan du cycle interne : $\text{CH}_3\text{-CO-I} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{COOH}$

6.

7. Faisons un tableau :

Complexe i	Ligands	No(Rh)	Etape i → i+1
1 :	2 CO + 2 I ⁻	+I	AO
2:	2 CO + 3 I ⁻ + CH ₃ ⁻	+III	Insertion(1,1)
3	CO + 3 I ⁻ + CH ₃ CO ⁻	+III	Complexation
4	2CO + 3 I ⁻ + CH ₃ CO ⁻	+III	ER

Partie II : e3A 2022

8. Les configurations électroniques des atomes sont :

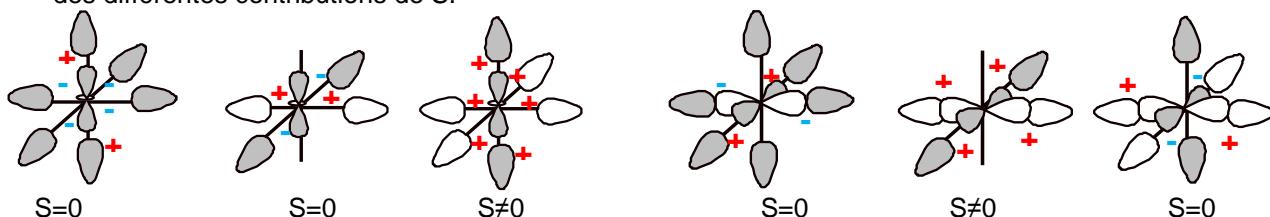
 Fe^{2+} ($Z = 26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ (on enlève en priorité les e- de plus grande n, cad les 4s) Co^{3+} ($Z = 27$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

9.

OA/OM	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6	d_{xz}	d_{xy}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
Oxy	S	S	S	A	S	S	S	A	A	S	S
Oxz	S	S	A	S	S	S	A	S	A	S	S
Oyz	S	A	S	S	S	S	A	A	S	S	S

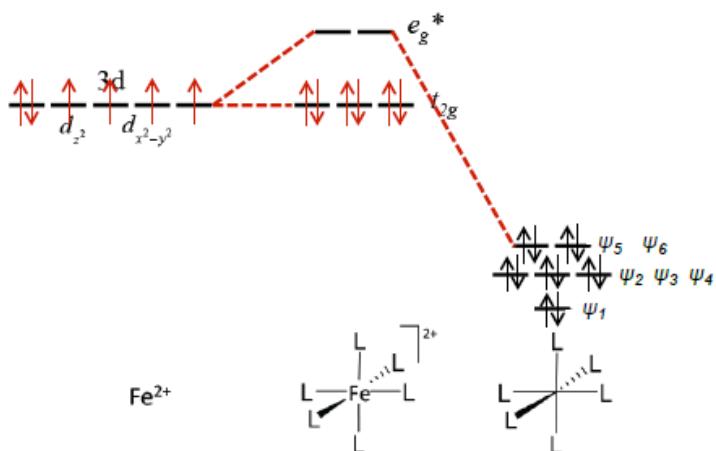
Seules les 5 orbitales Ψ_1 , Ψ_5 , Ψ_6 , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} peuvent potentiellement avoir un $S \neq 0$ et donc interagir.10. Cependant tous les éléments de symétrie n'ont pas été examinés, donc parmi ses orbitales certaines interactions n'existent pas car $S=0$.

La représentation des OM n'est pas nécessaire mais je vous la donne pour que vous « voyez » les signes des différentes contributions de S.

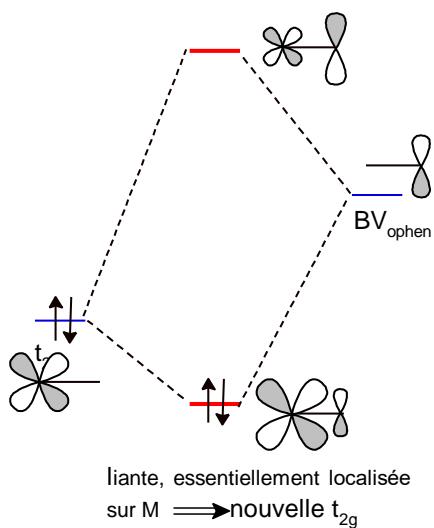


Orbitales Métalliques	Orbitales Ligand					
	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6
d_{xy}	0	0	0	0	0	0
d_{xz}	0	0	0	0	0	0
d_{yz}	0	0	0	0	0	0
d_{z^2}	0	0	0	0	S	0
$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	S

11.

12. $(t_{2g})^6(e_g^*)^0$ ou $(t_{2g})^6$

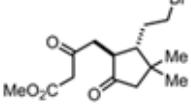
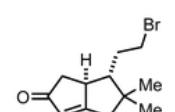
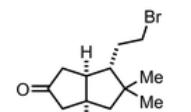
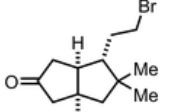
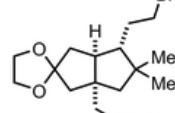
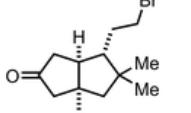
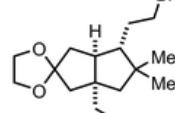
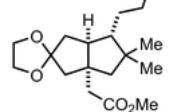
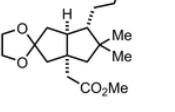
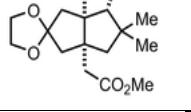
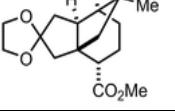
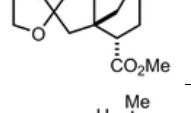
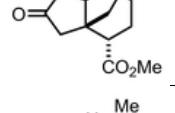
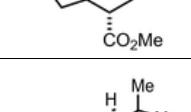
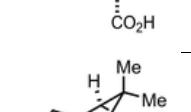
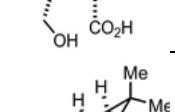
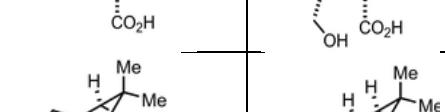
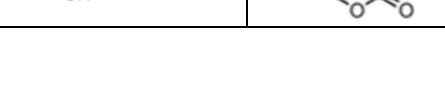
13.



En raison du recouvrement des OA métal avec les ligands π accepteurs, les nouvelles t_{2g} sont liantes. Donc plus les t_{2g} sont remplies, plus le complexe est stabilisé.

Partie III

Etapes	Réactif	Pdts	F° détruites	F° créées	réaction
1			Cétone "énéther"	acétal	Cétalisation (protection)
2			alcène	alcool	Hydroboration + oxydation
3			alcool	Ester sulfonique	Activation électrophile de l'alcool
4			Ester sulfonique cétales	Halogéno-alcane cétones	S_N2 (C+ primaire sans stabilité particulière) Rétro-cétalisation (déprotection)

5			cétone	α -énone	Condensation aldolique (le H est acide car en α de 2 groupes -M)
8			AC	ester	estérification
9			cétone	cétal	Cétalisation (protection)
10			Bromo-alcane	Iodo-alcane	S _N 2
11			Iodo-alcane	Création de CC	Alkylation d'un ester (analogie avec alkylation d'une cétone)
12			Cétal (TsOH APTS)	cétone	Rétro-cétalisation (déprotection)
13			ester	AC	Saponification (suivie de hydrolyse)
16			Cétone + aldéhyde ($H_2CO =$ méthanal)	aldol	aldolisation
17			alcène	alcane	réduction
18			Alcool AC	Ester (lactone)	Esterification intramoléculaire