

## Partie I :

A/

1.  $\text{HB(OR)}_2 + \text{R-CH=CH}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-BOR}_2$
2. examinons les ligands du complexe I :  $2 \text{PPh}_3 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- + (\text{RO})_2\text{B}^- \Rightarrow \text{no(Rh)} = +\text{III}$
3. a) complexation b) insertion 1,2 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 $i \rightarrow i+1$
1 :	$2 \text{CO} + 2 \text{I}^-$	+I	AO
2 :	$2 \text{CO} + 3 \text{I}^- + \text{CH}_3^-$	+III	Insertion(1,1)
3	$\text{CO} + 3 \text{I}^- + \text{CH}_3\text{CO}^-$	+III	Complexation
4	$2 \text{CO} + 3 \text{I}^- + \text{CH}_3\text{CO}^-$	+III	ER

## Partie II : e3A 2022

8. Les configurations électroniques des atomes sont :

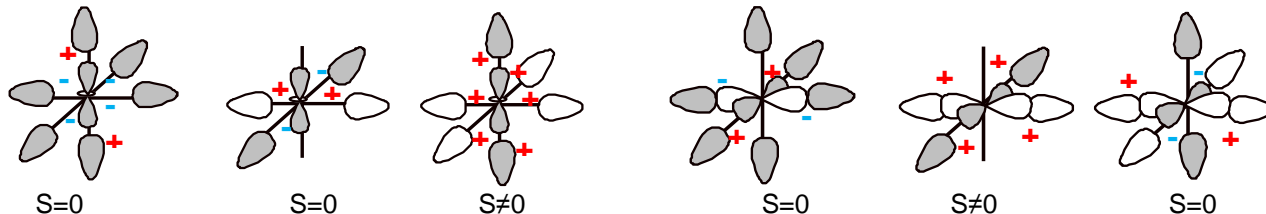
 $\text{Fe}^{2+} (Z = 26) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$  (on enlève en priorité les e- de plus grand n, cad les 4s) $\text{Co}^{3+} (Z = 27) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ 

9.

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	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

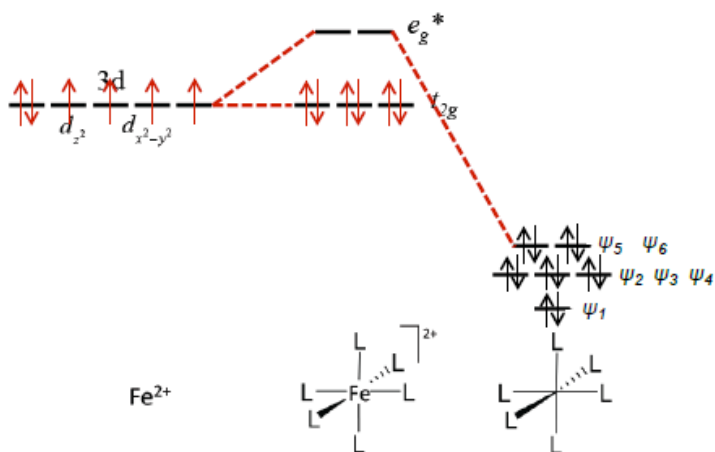
Seules les 5 orbitales  $\Psi_1, \Psi_5, \Psi_6, d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  peuvent potentiellement avoir un  $S \neq 0$  et donc interagir.10. Cependant tous les éléments de symétrie n'ont pas été examinés, donc parmi ses orbitales certaines interactions n'existent pas car  $S=0$ .

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



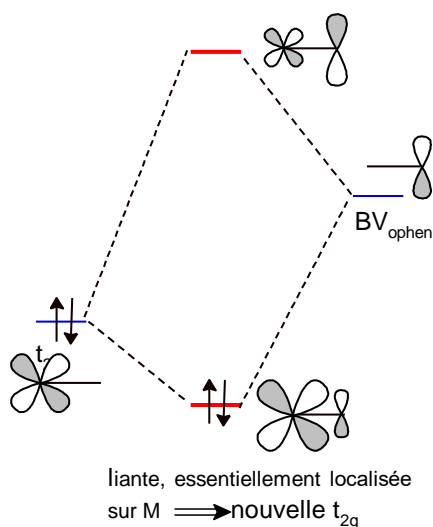
Orbitales Métalliques	Orbitales Ligand					
	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$	$\Psi_6$
$d_{xy}$	0	0	0	0	0	0
$d_{xz}$	0	0	0	0	0	0
$d_{yz}$	0	0	0	0	0	0
$d_{z^2}$	0	0	0	0	<b>S</b>	0
$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	0	<b>S</b>

11.



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

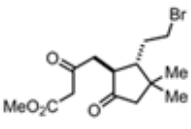
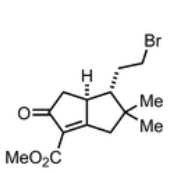
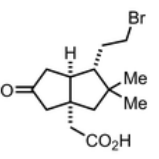
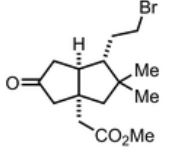
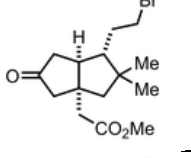
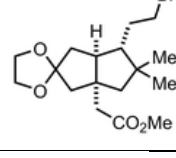
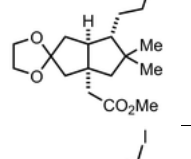
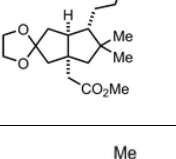
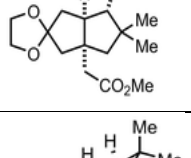
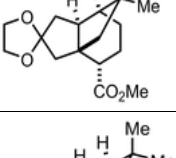
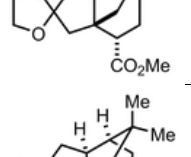
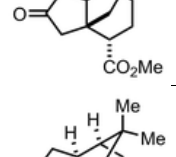
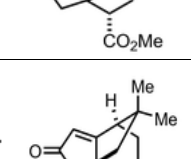
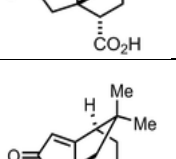
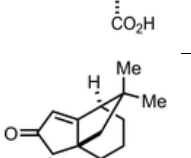
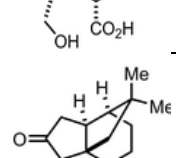
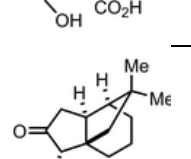
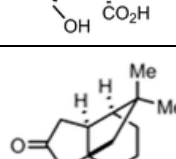
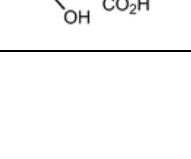
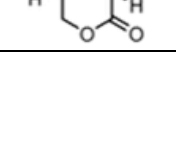
13.



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

### Partie III

Étapes	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	$\text{S}_{\text{N}}2$ (C+ primaire sans stabilité particulière) Rétro-cétalisation (déprotection)

5			cétone	$\alpha$ -énone	Condensation aldolique (le H est acide car en $\alpha$ de 2 groupes -M)
8			AC	ester	estérification
9			cétone	cétal	Cétalisation (protection)
10			Bromo-alcane	Iodo-alcane	$S_N2$
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