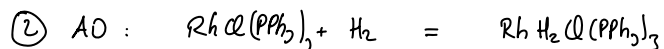
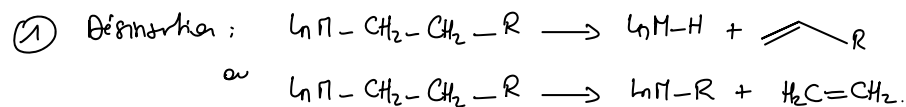




1. ETAPES ELEMENTAIRES D'UN CYCLE.



③ substitution de ligands

④ a) désinsertion : $\Delta NO(Zr) = 0$, puis ER $\Delta NO(Zr) = -II$.

b) substitution de ligands : $\Delta NO(Pd) = 0$

c) insertion 1,2 : $\Delta NO(Pd) = 0$

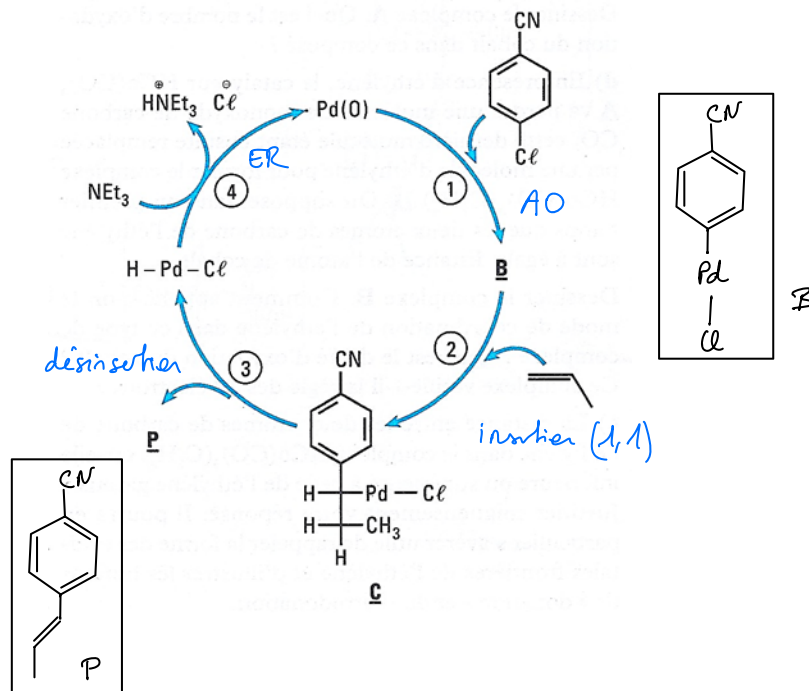
d) AO (une liaison C-H du groupe pleinyle se rompt avec le 2^e métal, 2 nouveaux ligands).

$\Delta NO(Ir) = +II$.

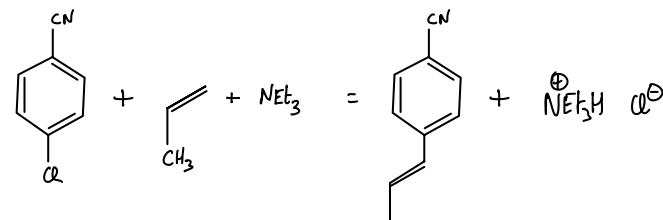
e) ER : $\Delta NO(Ru) = -II$.

seuls les AO et ER modifient le NO(métal).

2 - REACTION DE HECK.



Equation de réaction :

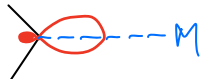


l'étape ④ élimine H-Cl qui réagit avec la base NEt_3 pour former NEt_3^+ et Cl^- .

3 - CLASSIFICATION DE LIGANDS.

Ligand CH₂

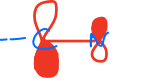
Peuplement préalable du diag d'OM de CH₂ : $N_{oe} = 4 + 2 = 6$.

HO =  ligand σ -donneur car la HO (occupée) peut recouvrir axialement un OA d du métal


BV =  ligand π -accepteur : cette ON vacante peut induire des recouvrements latéraux par rapport à l'axe de liaison C-M

Ligand CN⁻ $N_{oe} = 4 + 5 + 1 = 10e^- \Rightarrow 5$ OM à peupler

HO =  ligand σ -donneur

BV :  ligand π -accepteur via ses BV dégénérées.

ou

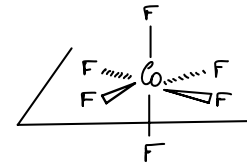


Rg : on va chercher la HO-1 si la HO ne permet pas d'expliquer la donation σ . Si la HO-1 devrait intervenir, elle conférerait au ligand un caractère π -donneur.

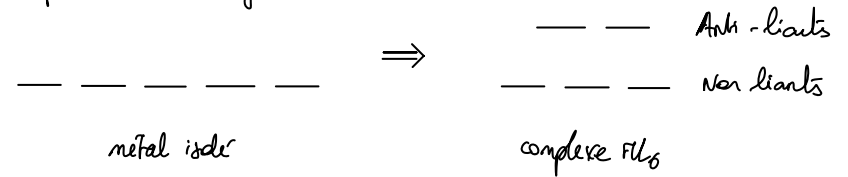
S'ai retenu le caractère π -accepteur comme prépondérant en lien avec la position de CN⁻ sur la série spectrochimique.

4 - PROPRIETES PHYSIQUES DE COMPLEXES OCTAEDRIQUES.

① Géométrie octaédrique



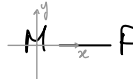
② Les interactions axiales avec les ligands F concernant les OA de $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} développées le long des axes de coordonnées où les ligands sont positionnés.



③ Diag. d'interaction métal ligand

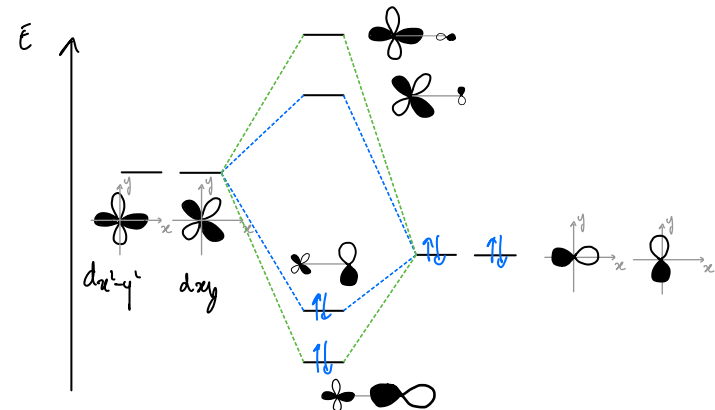
F⁻ : $1s^2 2s^2 2p^6$

HO = 3 OA p occupées

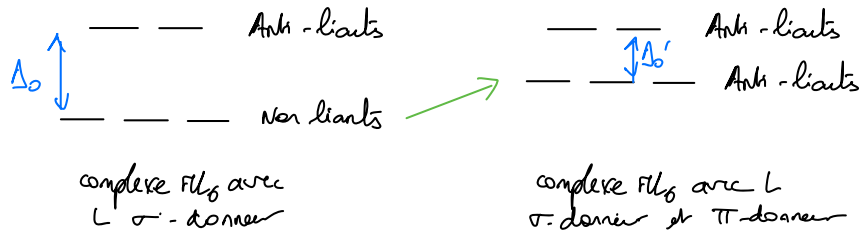


Positionnons le ligand sur l'axe des x.
L'OA p_x induit 1 interaction σ et les OA p_y et p_z , une interaction π .

Trace limité à 1 interaction σ et 1 interaction π .
L'interaction σ induit 1 différence d'énergie entre un liant et un anti-liant plus forte



le diag. montre que l'OA d_{xy} est élevée suite à l'interaction π.
 Si il n'y avait eu que l'interaction σ, celle-ci aurait été non liante. Ici, elle se majoritairement contribue à une OA anti-liante : son énergie est élevée.

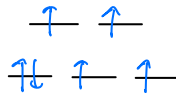


le ligand fluorure génère un champ faible.

(4) Cobalt: $Z = 27$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^7$
 mais Co^{3+} $[Ar] 3d^6 \Rightarrow 6 e^-$ de valence \rightarrow ds bloc d

Les e^- apportés par le ligand servent à peupler les OA liantes non représentées ds le diag. précédent.

F^- crée un champ faible: $\Delta_o < P$
 complexe paramagnétique ($S_{total} = 2$).



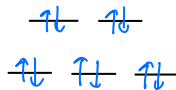
(5) $Ti: [Ar] 4s^2 3d^2 \Rightarrow Ti^{3+}: [Ar] 3d^1$

$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda_{max}} = hc\sqrt{\nu} = 6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times (20300 \cdot \omega^2)$$

$$\Delta_o = 4 \cdot 10^{-19} J \Rightarrow \Delta_o = 2,5 eV$$

(6) $Zn: [Ar] 4s^2 3d^{10} \Rightarrow Zn^{2+}: [Ar] 3d^{10}$

le bloc d est plein: il n'y a pas de transition électronique au sein du bloc d.



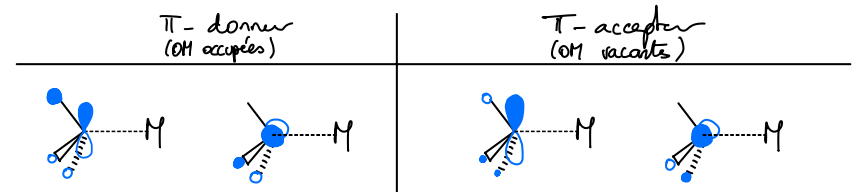
S-LIGANES H₂O et NH₃

(1) Peuplement des diagrammes: $H_2O: 2+6 = 8e^-$
 $NH_3: 5+3 = 8e^-$

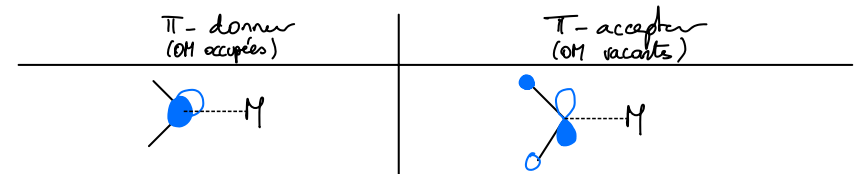
On cherche ici des OA orientées vers le métal par la donation σ



(2) Les OA de NH_3 susceptibles de servir à des recouvrements π sont:

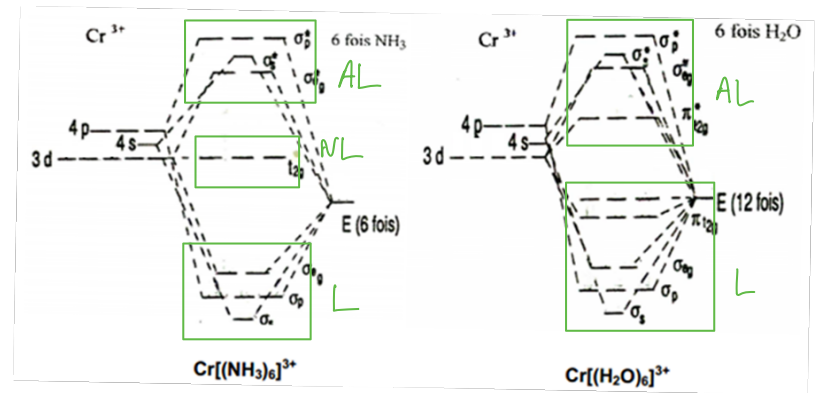


Dans le cas de H_2O :



le caractère faible des effets π provient d'un positionnement énergétique non optimal des OA concernées par rapport aux OA d du centre métallique.

(3)



④ Dans le complexe avec le ligand H_2O , tous les OA d sont impliqués dans des interactions, ce qui n'est impossible si seuls des interactions σ sont réalisées.

Au vu du diagramme d'OS de H_2O , la HO-1 s'est impliquée dans l'interaction π , c'est la HO qui interagit latéralement. Ce ligand est π -donneur.

(L'autre OA pouvant conférer à caractère π -accepteur n'est beaucoup trop éloignée sur le plan énergétique pour que ses effets soient appréciables)

NH_3 ne réalise pas d'interaction π : les OA développés selon les bissectrices des axes sont inchangés.

⑥ Bloc d (voir page précédente).

Le caractère π -donneur de H_2O conduit à inclure les OA anti-liants issues de l'interaction π de la HO d (+proches énergiquement des OA d métalliques qui contribuent donc plus à ces OA).

Ds le complexe avec NH_3 , OA d "bissectrices" non liants.

H_2O , OA d "bissectrices" \rightarrow anti-liants.

$$\Rightarrow \Delta_0(NH_3) > \Delta_0(H_2O)$$

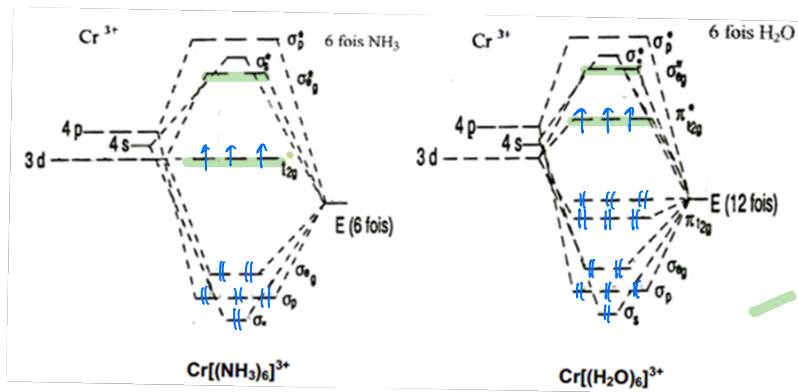
⑤ $Cr (Z=24)$ [Ar] $4s^2 3d^4$ (en fait, [Ar] $4s^1 3d^5$).
cation Cr^{3+} : [Ar] $4s^0 3d^3 \Rightarrow 3e^-$ de valence.

H_2O apporte $2 \times 2 e^-$ (σ -donneur et π -donneur).

\Rightarrow pr le diagramme, cela donne : $3 + 6 \times 4 = 27 e^-$ à placer.

NH_3 apporte $2 e^-$ (σ -donneur)

\Rightarrow pr le diag. $3 + 6 \times 2 = 15 e^-$



Dans tous les cas, tout se passe comme si les e^- de valence du centre métallique seraient à perdre les OA du complexe.

⑦ Δ_0 exprimé dans une échelle de nombre d'ords.

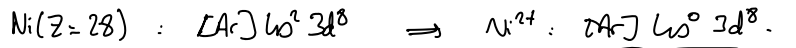
$$\lambda(NH_3) = \frac{1}{21600 \times 10^2} = 462 \text{ nm.}$$

$$\lambda(H_2O) = \frac{1}{17400 \times 10^2} = 574 \text{ nm.}$$

On peut s'attendre à des couleurs de solutions assez différentes. Reste à savoir si ces colorations sont intenses (lié à la valeur du coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$).

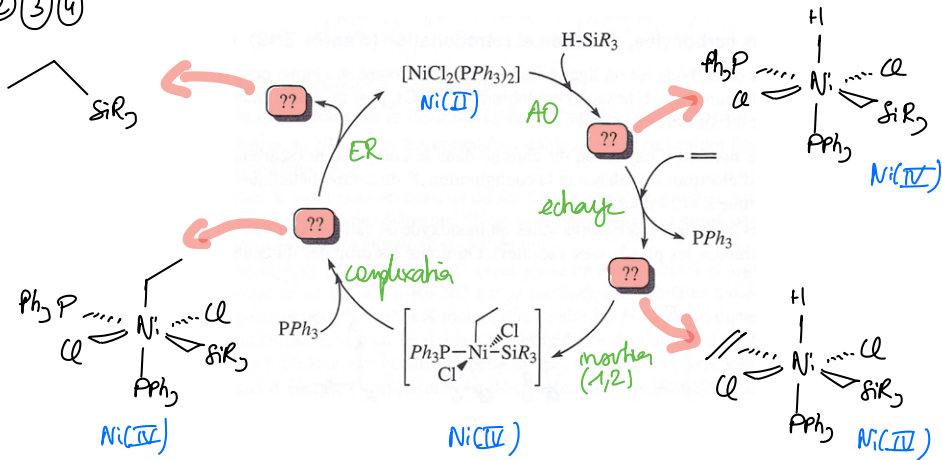
6 - HYDROSILYLATION DES DERIVES ETHYLIQUES.

① Ni(II) ce charge globale nulle.
 ligand Cl⁻ charge mais ligand PPh₃ neutre.



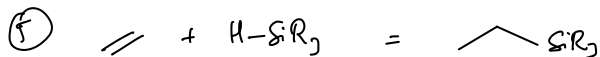
chaque ligand apporte 2 e⁻ soit 8 e⁻ de valence
 Total : 16 e⁻ de valence

②③④



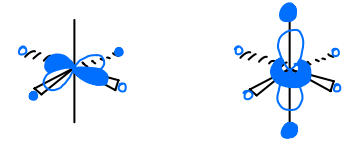
En fonction de charges des ligands, on a
 ≠ neutre : PPh₃
 ≠ anionique : Cl⁻, H⁻, I⁻, R₃Si⁻ (analogie C et Si car m^e famille chimique).

Seule l'AO et l'ER font varier le NO(Ni) : AO : ΔNO(Ni) = + II
 ER : ΔNO(Ni) = - II



⑥ La SA bissectrice donne des ON non liants lors de la formation d'un complexe avec interaction uniquement σ.
 La SA développée selon les axes donne des ON liants et anti-liants. L'ON anti-liant se trouve au bloc d (proprement dit)

Niveau supérieur (anti-liant, e_g)

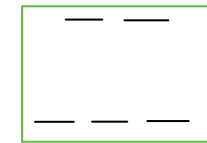
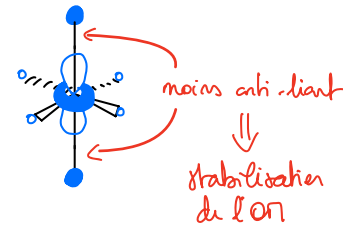


Niveau inférieur (non liant, t_{2g})

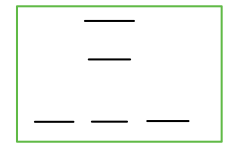


⑦ Lors de l'éloignement de 2 atomes d'hydrogène selon l'axe des z, les ON non liants sont inchangés, tout comme l'ON anti-liant développée selon les axes x et y.

La dernière ON n'est stabilisée car une contribution anti-liante se réduit par l'éloignement de 2 ligands.



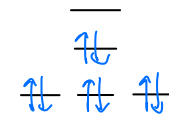
Bloc d ML₆ interactions



Bloc d ML₄ plan carré.

⑧ Le catalyseur comporte 16 e⁻ : 8 peuplent les ON liants modelisant les liaisons M-L (4 liaisons ⇒ 4 ON liants).

Il reste 8 e⁻ par le bloc d :



en représentant des écarts supérieurs à l'énergie d'appariement

⑨ Au premier complexe du cycle après le catalyseur, il y a 6 e⁻ apportés par Ni(IV) et 6x2 = 12 par les ligands. L'AO augmente le nb de e⁻ de valence, sans toutefois dépasser 18, ce qui déstabiliserait le complexe par peuplement des anti-liants.

La réponse à la question fait référence à la règle de stabilité à 18e⁻ des complexes octaédriques, qui est généralement évitée malgré ses exceptions. C'est d'autant plus inconfortable qu'on ne sait rien des modes de remplissage exacts (champ fort / champ faible, etc.)

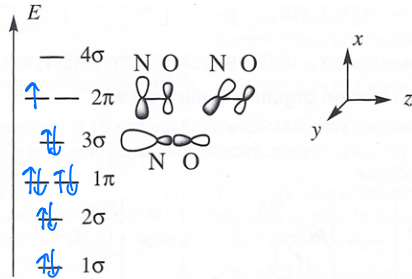
7 - MODELISATION DE LA LIAISON RUTHENIUM-MONOXYDE D'AZOTE

① NO : $N_{val} = 5 + 6 = 11 \Rightarrow 5 \text{ doublets} + 1 e^- \text{ célibataire}$



② Peuplement avec 11 électrons de valence

l'électron célibataire appartient à 1 orbitale moléculaire π^* .



③ Configuration électronique du Fe: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6 \quad Z_{\text{Fe}} = 26 = Z_{\text{Ar}} + 8$

Ruthénium juste en dessous donc: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$

5^{ème} période (5s occupée)
8^{ème} colonne

$$\Rightarrow Z_{\text{Ru}} = Z_{\text{Ar}} + 24 = Z_{\text{Fe}} + 18$$

$$\Rightarrow \boxed{Z_{\text{Ru}} = 44}$$

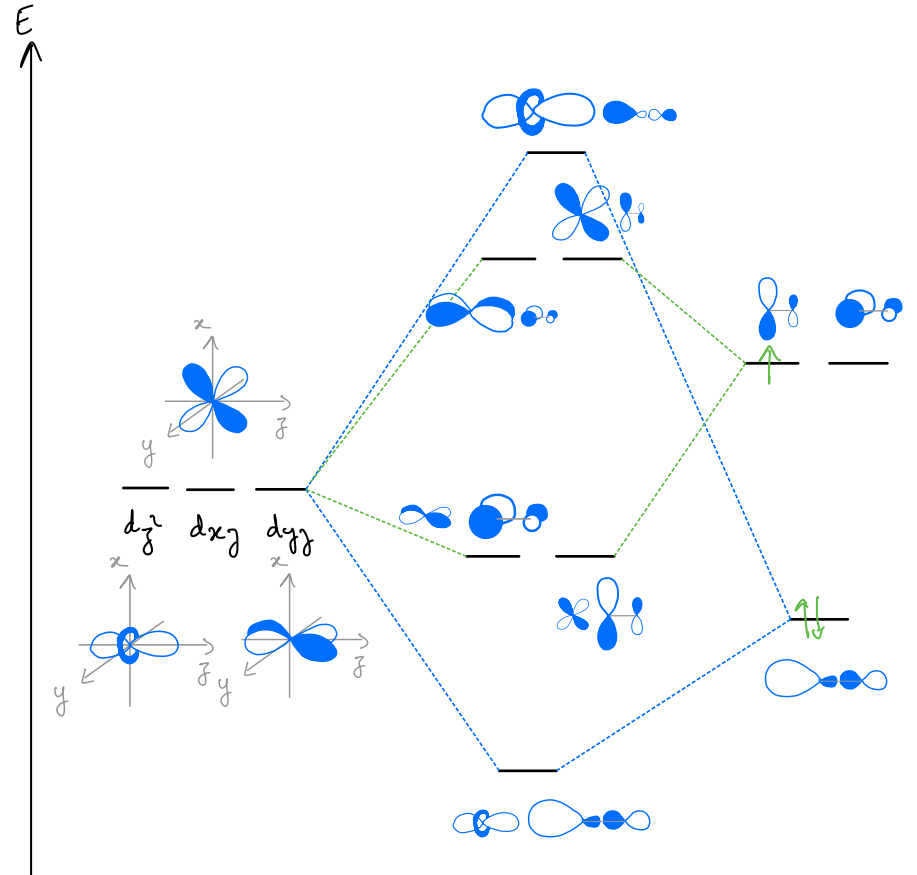
④ L'OA d_{z^2} interagit avec 3σ (recouvrement axial)

les OA d_{xy} et d_{yz} interagissent avec les OA 2π (recouvrement latéral)

⑤ Voir page suivante.

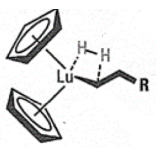
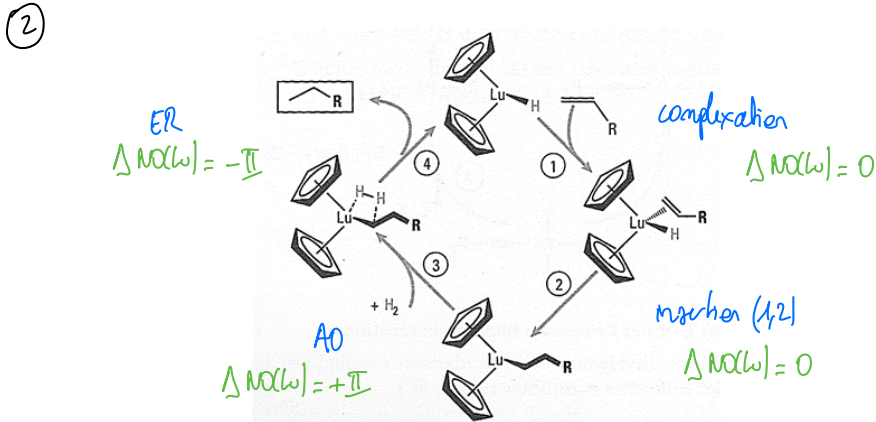
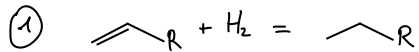
⑥ En bleu, interaction $\sigma \Rightarrow$ grand écartement liant (anti-liant).
En vert, interaction $\pi \Rightarrow$ recouvrement + faible \Rightarrow écart LIAI + faible

⑦ La multiplicité des interactions (σ et π) contribue à un renforcement de la liaison. Il y a vraisemblablement rétrodonation du métal vers le ligand puisque une OI du niveau 2π de NO

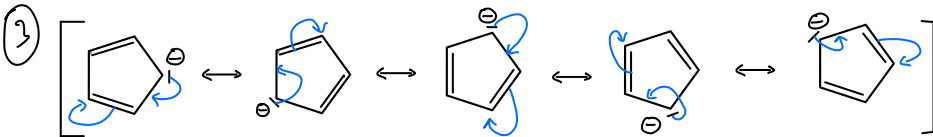


n'est pas complète. Ceci conduit à affaiblir la liaison entre N et O, puisque l'interaction conduit à peupler une OI anti-liante entre N et O.

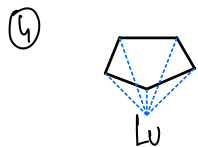
8- HYDROGÉNATION DES ALÈNES PAR UN COMPLEXE DE LUTETIUM



peut paraître perturbant. le caractère d'AO peut être déduit du fait que dans l'étape suivante, il y a un ER par liaison entre 2 ligands pr conduire à l'alcane. Et, il ne peut y avoir d'ER sans AO de 1 cycle.



Equivalence des 5 sites

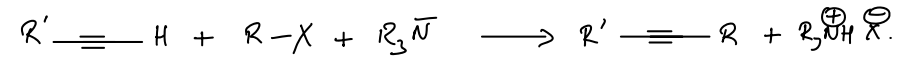


haptate = 5 \rightarrow le métal est relié à 5 atomes du ligand.

Cela s'explique par le fait que ce ligand présente 1 cycle conjugué (même aromatique) avec 5 orbitales p des atomes de carbone parallèles et pointant vers le centre métallique \rightarrow interactions conjuguées.

9- REACTIONS DE COUPLAGE.

Bilan du couplage de Sonogashira.



Bilan du couplage de Suzuki

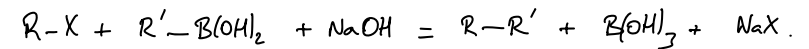


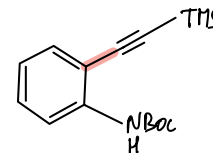
Schéma de synthèse A (couplage de Suzuki).



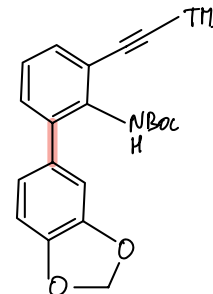
nouvelle liaison formée.

Schéma de synthèse B

Couplage de Sonogashira puis couplage de Suzuki



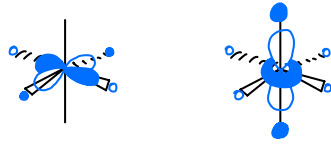
Couplage de Suzuki



10 - GEOMETRIE D'UN COMPLEXE A LIGAND ETHERE.

① Bloc d'un complexe ML₆.

Niveau supérieur (anti-liant, e_g)

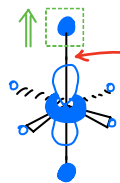


Niveau inférieur (non-liant, t_{2g})

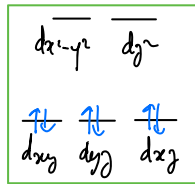


La géométrie pyramidale à base carrée revient à retirer 1 ligand selon un des axes.

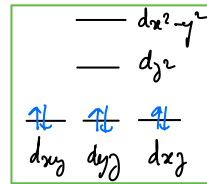
Pour des questions pratiques, retirons le ligand placé sur l'axe des z au-dessus du plan médian.



moins anti-liant
↓
stabilisation de l'ON



Bloc d'ML₆ interactions σ



Bloc d'ML₅ pyramide à base carrée.

Le peuplement correspond à celui proposé par le troncé par d⁶ champ fort.

Les OA de métaux susceptibles d'intervenir dans des interactions π sont d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}. L'OA d_{xy} ne pointe pas vers le ligand. Elle n'est pas prise en compte dans un premier temps.

Analisons la symétrie de ces OA et de la BV de l'éthère à partir des plans proposés du troncé. Les propriétés de symétrie par la π* ne dépendent pas de la géométrie puisque les plans P₁ et P₂ sont solidaires de l'éthère ici. Mais ce n'est pas le cas des OA du métal car les axes de liaison sont tournés entre les 2 plans.

Géométrie éclipsée

	σ occupé	σ occupé	σ vacante
P_1	 d _{xy}	 d _{xz}	 π*
P_2	S	A	S
P_2	A	S	A

↑ interaction possible ↓

(recouvrement latéral)

Interaction à 2e stabilisant

Pas d'interaction entre les orbitales des 2 tableaux

	σ occupé	σ vacante	σ occupé
P_1	 d _{xz}	 d _{z^2}	 π
P_1	A	S	S
P_2	A	S	S

↑ interaction possible ↓

(recouvrement axial)

Interaction à 2e stabilisant

② La position libérée par le retrait du ligand est désormais occupée par l'éthère → retour à 1 complexe octaédrique.

Le ligand éthère est σ-donneur (remplace l'interaction qui a été annulée à la question ①)

L'interaction σ entre la d_{z²} et l'éthère se par définition invariante par rotation autour de la liaison.

Mais, ce n'est pas le cas de l'interaction π (l'éthère est π-accepteur via sa BV)

Comparons les interactions π liées à ces 2 géométries.

Géométrie décalée

p_1	?	?	S
p_2	?	?	A

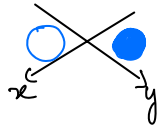
Les plans p_1 et p_2 ne permettent pas de qualifier au moyen des termes symétrique ou anti-symétrique les propriétés de symétrie des OA d_{xy} et d_{xz} .

En revanche, un schéma d'interaction suffit à prouver que ces OA ne sont pas orthogonaux à la π^* .

Vue de dessus, la d_{xy} et la d_{xz} donnent le schéma suivant.



La π^* de l'éthène donnerait elle une situation du type suivant.



Le recouvrement entre les OA d_{xy} et d_{xz} est donc non nul.

En réalité, les recouvrements π^* sont identiques dans les 2 géométries (ce que l'on acceptera sans démonstration).

Passons à la suite de l'étude, celle impliquant l'OA π de l'éthène.

p_1	S	S	S
p_2	S	S	S

↑ ↑ ↑
Interactions possibles

Tout se passe comme si une interaction $4e^-$ déstabilisante (d_{xy} avec π) s'ajoutait à une interaction à $2e^-$ stabilisante.

Cette situation déstabilisante n'est pas rencontrée par la géométrie éclipsée. Cet argument pourrait expliquer la prévalence de la géométrie éclipsée, contrairement aux prévisions fondées sur des arguments stériques.

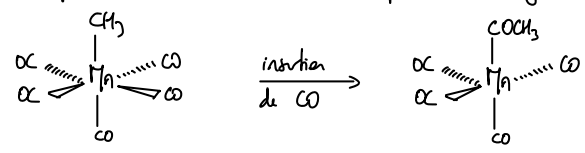
M. MECANISME REACTIONNEL D'UNE INSERTION

① Complexe non chargé et le sel ligand anionique est $CH_3^- \Rightarrow [NO(Mn) = +I]$.
 $Mn: [Ar] 4s^1 3d^5 \Rightarrow Mn^+: [Ar] 4s^0 3d^5$ (6 e de valence)
 donc **18 p** le complexe 6 + 6x2.

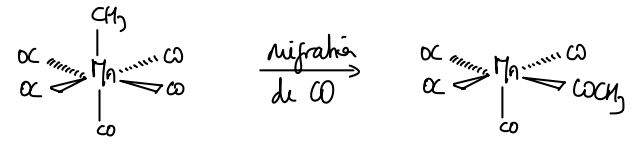
② Si le mécanisme était intermédiaire, on aurait présence des complexes avec le ligand $^{13}COCH_3$ parmi les produits.

③ Lorsque le ligand ^{13}CO est à l'opposé du ligand "CH₃" on ne note aucune insertion (pas de $^{13}COCH_3$ dans la sphère de coordination du métal) (expérience 2)
 Mais si le ligand marqué ^{13}CO est en cis par rapport à CH₃, on obtient des complexes avec $^{13}COCH_3$.

④ Si le ligand CO s'insère entre le métal et CH₃, avec réarrangement des positions relatives en cis par le ligand s'insérant.



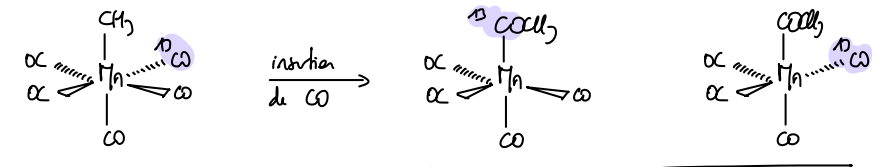
Si CH₃ migre sur CO, il migre vers un des ligands CO en cis.



Les 2 complexes pentacoordinés représentés sont équivalents : il suffit d'opérer 1 rotation de ces complexes pour faire coïncider leurs représentations.
 (Dans les 2 structures, 3 ligands CO et 1 ligand COCH₃ du plan carré et 1 ligand CO dans la direction perpendiculaire)

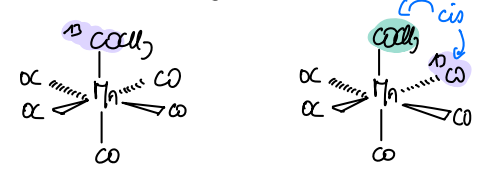
⑤ L'expérience 1 montre que l'isomérisation des complexes pentacoordinés n'a pas lieu. Sinon, on obtiendrait des complexes trans dans le mélange final.

⑥ 1^{ère} hypothèse : insertion de l'un des CO en cis de CH₃.

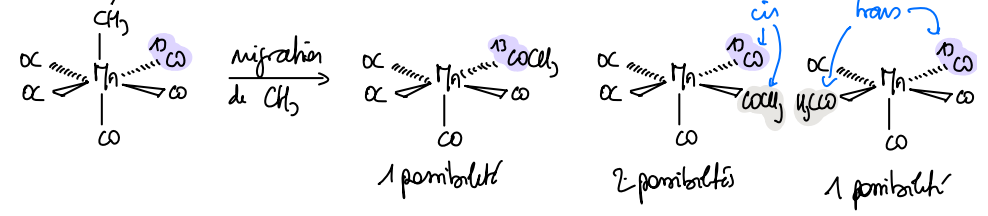


rapport 1 par 3 avant fixation de CO par redoublement 1 complexe octaédrique

↓ fixation CO.



2^{ème} hypothèse : migration de CH₃ vers l'un des CO en cis.



Mécanisme validé

↓ fixation CO

