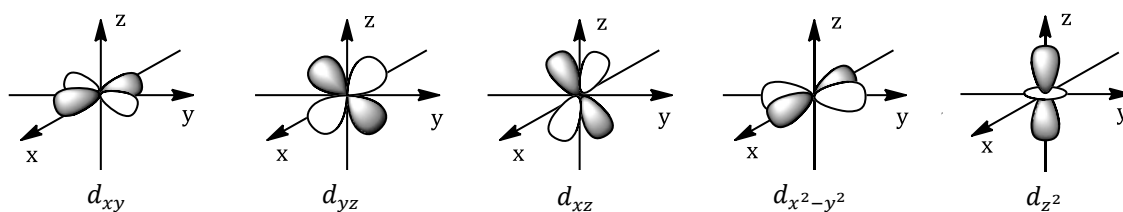




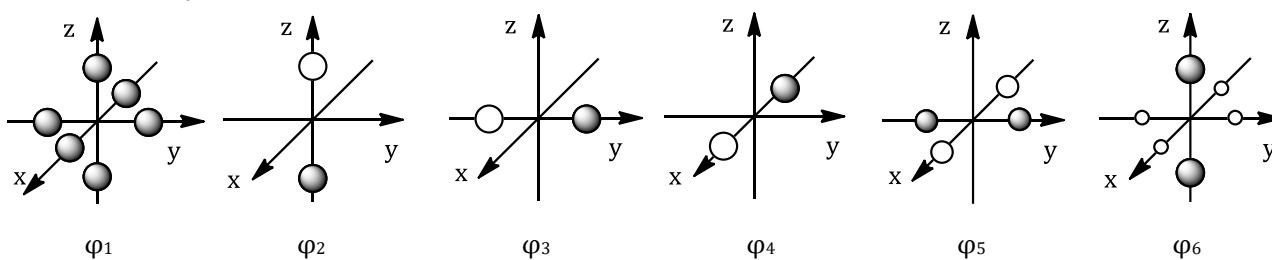
C42/C43 - OM des complexes et activité catalytique

Données numériques : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ $c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Représentation des orbitales d

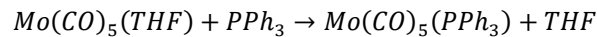


OM de l'édifice H_6

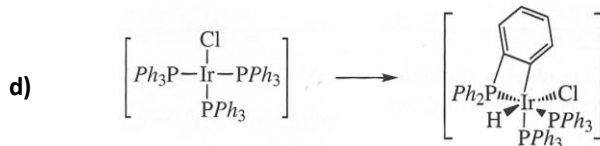
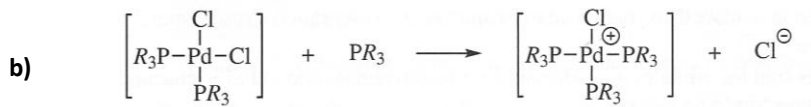
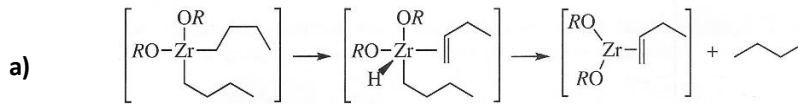


1. Étapes élémentaires d'un cycle (*)

1. Écrire l'équation d'une désinsertion dans le complexe $L_nM - CH_2 - CH_2 - R$.
2. Écrire l'équation de réaction de l'A.O. de H_2 sur $RhCl(PPh_3)_3$.
3. Identifier le type de processus ayant lieu lors de la transformation d'équation :

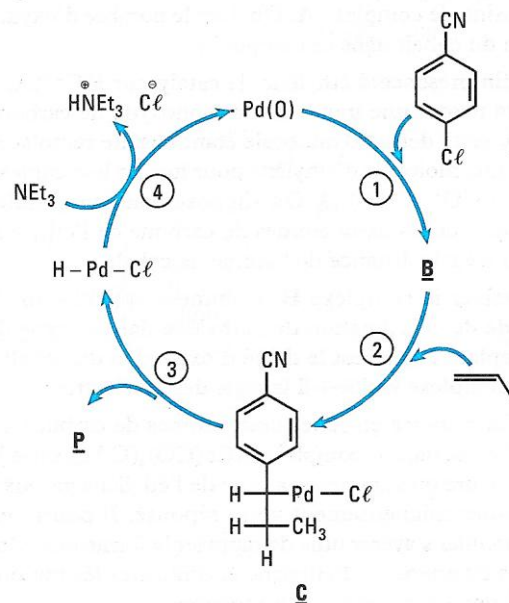


4. Dans chacune des transformations suivantes, identifier la nature du processus élémentaire et indiquer la variation du nombre d'oxydation du centre métallique.



2. Réaction de Heck (*)

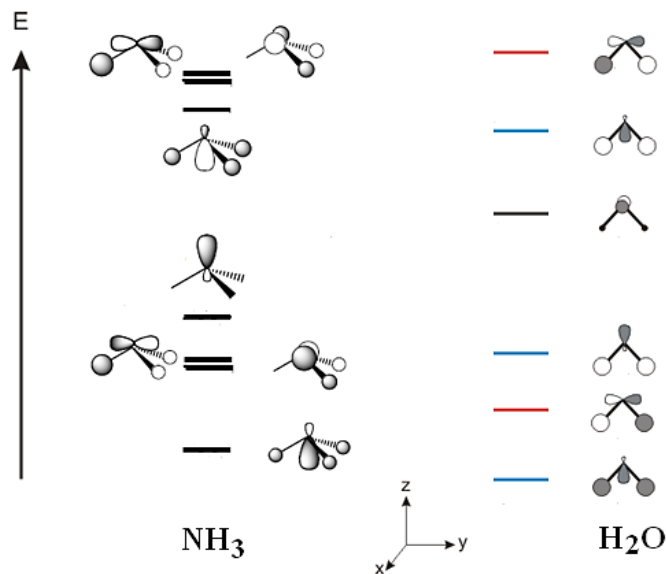
La réaction de Heck permet de coupler un alcène et un halogénobenzène. Le cycle catalytique est le suivant :



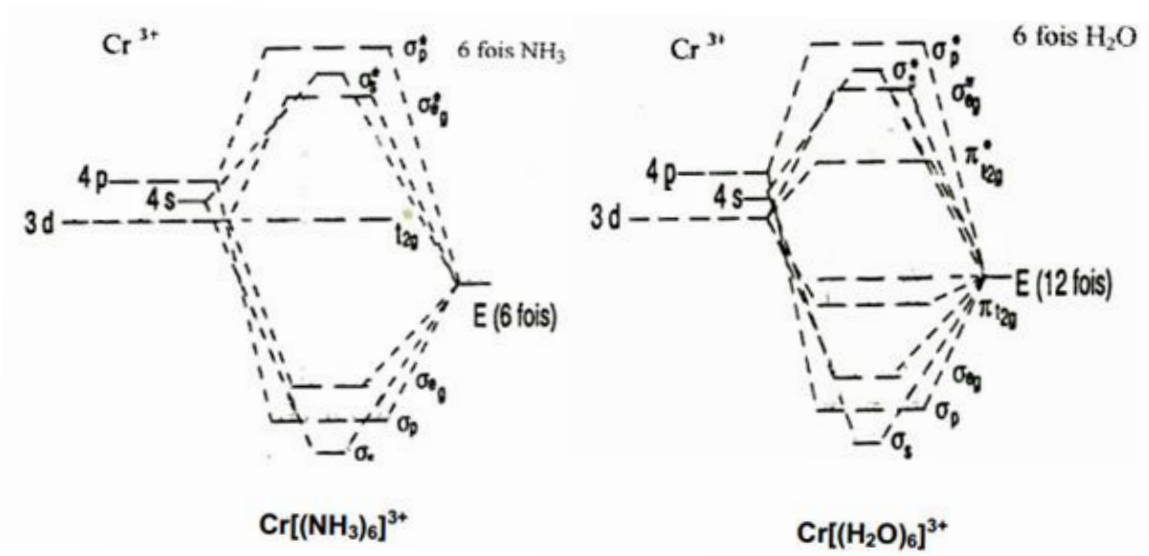
1. Écrire l'équation de réaction modélisée par ce cycle catalytique. Déterminer la structure de l'espèce chimique **P**.
2. Préciser la nature des différentes étapes élémentaires intervenant dans ce cycle.
3. Déterminer la structure de l'intermédiaire **B**.

5. Ligands H₂O et NH₃

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des ligands NH₃ et H₂O sont reproduits ci-dessous.



Les diagrammes d'OM des complexes [Cr(NH₃)₆]³⁺ et [Cr(H₂O)₆]³⁺ sont reproduits ci-dessous.

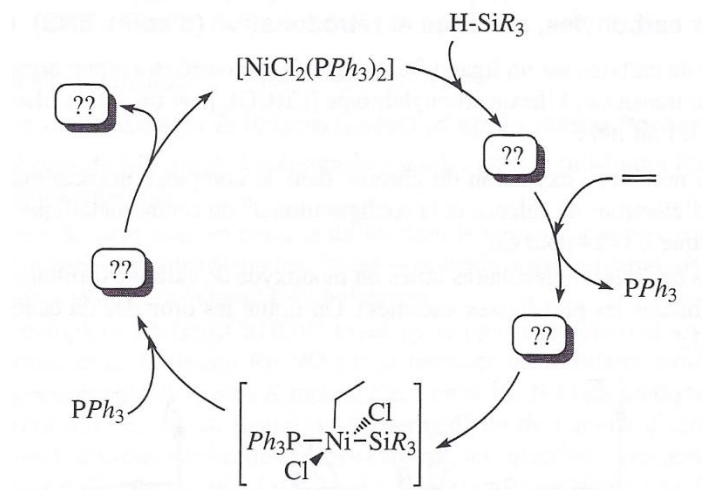


1. Identifier les orbitales associées aux propriétés σ -donneur de ces ligands.
2. Identifier les orbitales moléculaires de ces ligands qui pourraient potentiellement générer des recouvrements latéraux avec les OA du centre métallique.
3. Identifier dans les diagrammes d'OM des complexes les OM liantes, anti-liantes et non liantes.
4. En analysant les diagrammes d'OM des complexes, conclure aux effets π de ces ligands.
5. Peupler les diagrammes avec les électrons de valence des deux complexes ($Z_{Cr} = 24$).
6. Identifier les OM du bloc d des complexes. Proposer une explication à la différence observée entre les valeurs des champs Δ_o : pour NH₃, $\Delta_o = 21600 \text{ cm}^{-1}$ et pour H₂O, $\Delta_o = 17400 \text{ cm}^{-1}$.
7. Peut-on a priori distinguer des solutions de ces deux complexes à l'œil nu ?

6. Hydrosilylation des dérivés éthyléniques (*)

Le cycle catalytique de la réaction d'hydrosilylation des alcènes catalysée par $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ est partiellement reproduit ci-après. Le numéro atomique du nickel est égal à $Z = 28$.

- Déterminer le nombre d'oxydation du nickel dans le catalyseur. En déduire le nombre d'électrons de valence pour ce complexe.
- Représenter les intermédiaires réactionnels symbolisés par des points d'interrogation.
- Proposer un nom pour chacune des étapes du cycle catalytique.
- Indiquer la variation du nombre d'oxydation du centre métallique pour chaque étape.
- Écrire l'équation de réaction de la transformation chimique catalysée.



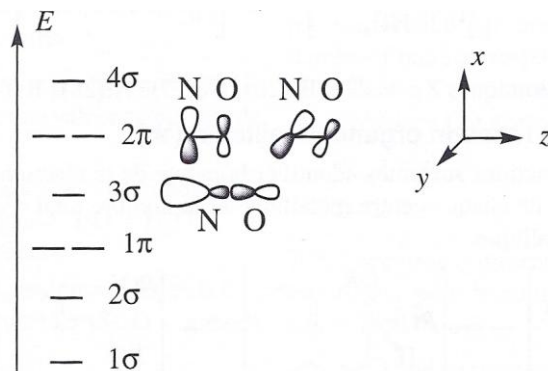
On s'intéresse à la structure électronique du catalyseur $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

- En s'appuyant sur les orbitales fournies au début du TD, représenter les orbitales moléculaires constituant le bloc d d'un complexe octaédrique à interactions purement σ . On se limitera au cas du complexe MH_6 .
- Les OM du bloc d d'un complexe plan-carré peuvent être obtenues en éloignant deux ligands diamétralement opposés. En éloignant les deux atomes d'hydrogène positionnés sur l'axe des z , déterminer les niveaux d'énergie au sein du bloc d d'un complexe plan-carré à interactions purement σ .
- Commenter le nombre d'électrons de valence dans le catalyseur en lien avec l'organisation du bloc d d'un complexe plan-carré.
- Comparer le nombre d'électrons de valence dans le catalyseur et dans le premier complexe intermédiaire du cycle. Justifier la possibilité de réalisation de la première étape du cycle.

7. Modélisation de la liaison ruthénium – monoxyde d'azote (**)

Le monoxyde d'azote NO forme des complexes stables avec le ruthénium Ru. Cet exercice consiste en une étude simplifiée de la liaison métal-ligand.

- Proposer des schémas de Lewis pour rendre compte de la structure électronique de la molécule de monoxyde d'azote NO.
- Peupler le diagramme d'OM de NO reproduit à la page suivante.
- Le ruthénium se situe juste en dessous du fer dont le numéro atomique est $Z = 26$ dans la classification périodique des éléments. Positionner le ruthénium dans le tableau périodique (période, colonne). Indiquer le numéro atomique du ruthénium et sa configuration électronique.



L'étude concerne le complexe $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$ (avec *py* : ligand pyridine). Le but est de rendre de la capacité du monoxyde d'azote à se lier au ruthénium.

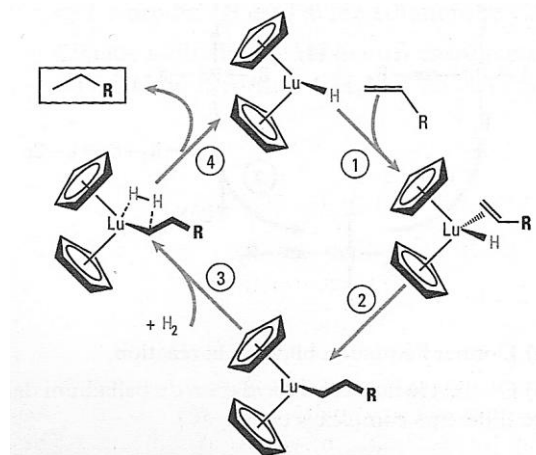
Une analyse par spectroscopie de rayons X montre que dans la liaison Ru-NO, les atomes Ru-N-O sont alignés et dans cet ordre. Les orbitales responsables de la réactivité de NO sont les trois orbitales moléculaires des niveaux 3σ et 2π . Pour le ruthénium, on se limite ici à considérer les orbitales *d*. Pour des questions pratiques, la liaison Ru-NO est orientée le long de l'axe *z*.

4. Identifier les orbitales *d* pouvant interagir avec chacune des orbitales des niveaux 3σ et 2π du ligand NO.
5. Proposer un diagramme d'orbitales moléculaires simplifié pour l'interaction Ru-NO. On admettra que le niveau d'énergie des orbitales *d* est situé entre les deux niveaux d'énergie des orbitales 3σ et 2π .
6. Qualifier les différents types d'interaction σ ou π .
7. Conclure sur les transferts d'électrons entre le métal et NO. Indiquer si la liaison NO est renforcée ou affaiblie par l'interaction avec le ruthénium.

8. Hydrogénation des alcènes par un complexe de lutétium (**)

Le lutétium ($Z = 71$) forme avec l'anion cyclopentadiényle C_5H_5^- des complexes très actifs pour l'hydrogénation des alcènes. Un cycle catalytique est représenté sur la figure ci-contre.

1. Écrire l'équation de réaction de la transformation.
2. Identifier le type de chacune des étapes et déterminer la variation du nombre d'oxydation du centre métallique au cours de chacune d'entre elles.
3. Représenter l'anion cyclopentadiényle. Les atomes de carbone y sont-ils équivalents ?
4. On nomme hapticité le nombre d'atomes du ligand liés au centre métallique. Celle-ci vaut 5 dans le cas de la liaison entre l'anion cyclopentadiényle et le lutétium. Représenter le mode de coordination de ce ligand sur le centre métallique.



9. Réactions de couplage (**)

Compléter les schémas de synthèse A et B en déterminant notamment la structure des espèces chimiques intermédiaires. Pour ce faire, les cycles catalytiques des réactions de couplage de Suzuki et de Sonogashira seront étudiés.

Schéma de synthèse A

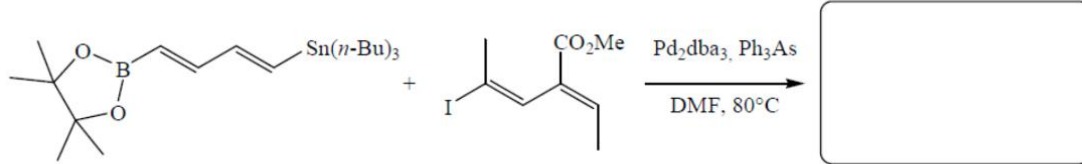
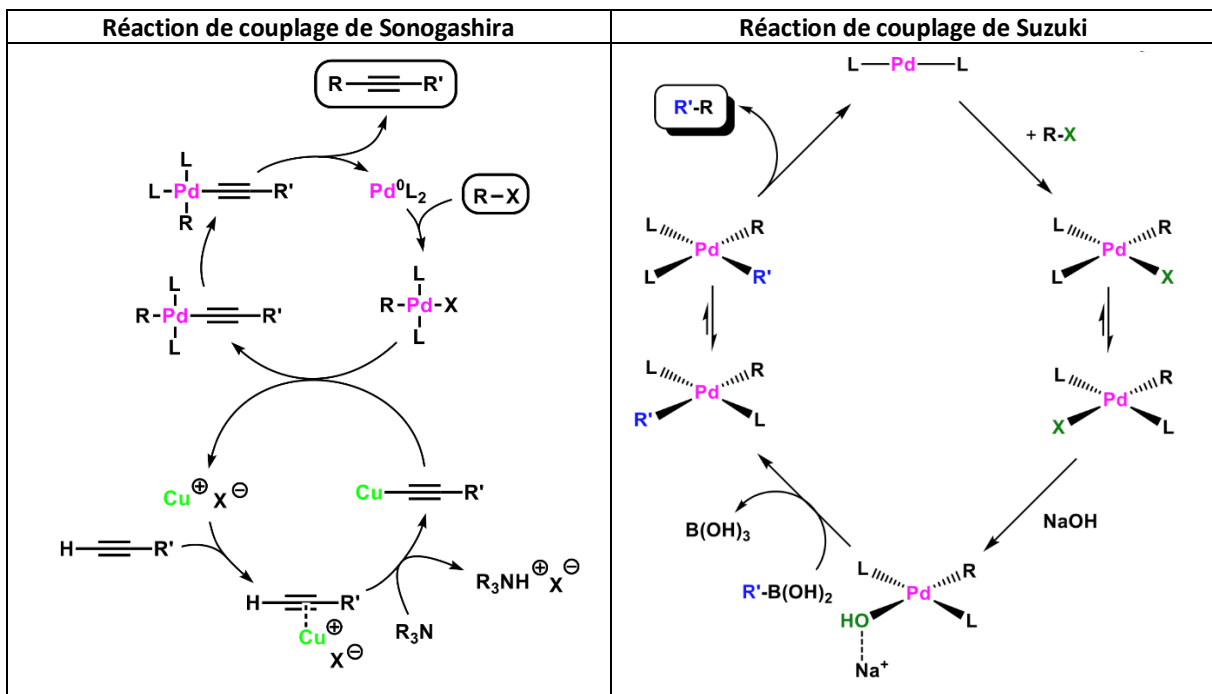
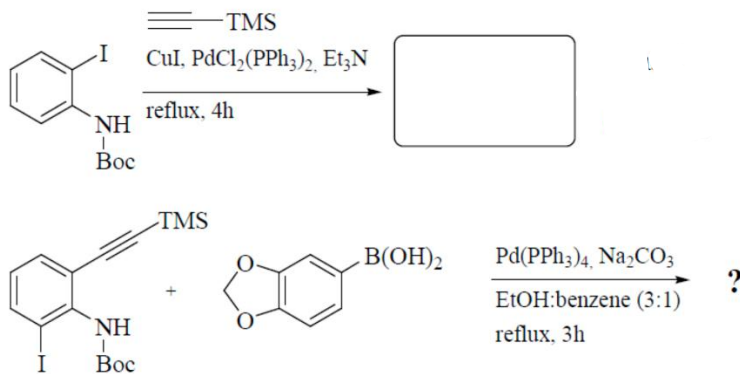
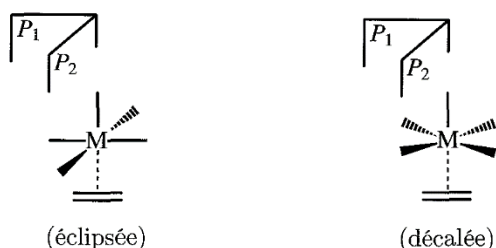


Schéma de synthèse B



10. Géométrie d'un complexe à ligand éthène (***)

- Rappeler la structure du bloc d d'un complexe octaédrique ML_6 (L : ligand σ -donneur seul assimilé à H). En déduire le bloc d d'un complexe ML_5 de géométrie pyramide à base carrée par éloignement d'un ligand.
- Un complexe $ML_5(C_2H_4)$ peut adopter la conformation dans laquelle la liaison CC éclipse les liaisons ML adjacentes ou la conformation décalée.

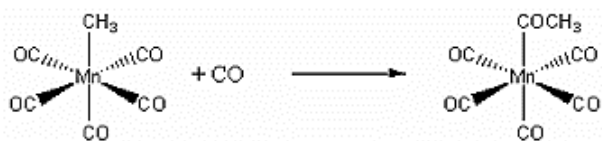


Montrer, par un raisonnement orbitalaire d'interaction entre les 4 orbitales les plus basses de ML_5 et les OF de l'éthène, que la géométrie éclipsée est favorisée dans un complexe d^6 à champ fort.

(Une réponse autonome à cette question n'est pas attendue, l'exercice a été inclus dans la feuille de TD pour son aspect culturel. À l'oral comme à l'écrit, le raisonnement serait balisé par l'énoncé ou par l'examineur).

11. Mécanisme réactionnel d'une insertion (***)

Le mécanisme d'une carbonylation dans un complexe du manganèse ($Z = 25$) peut a priori se dérouler selon deux mécanismes : par insertion de CO dans la liaison $Mn-CH_3$ ou par migration de CH_3 sur le ligand CO.

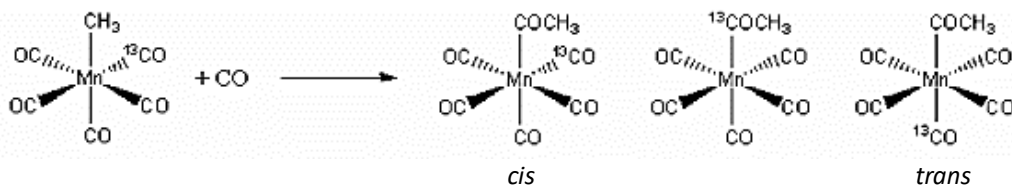


Des expériences ont été menées pour trancher entre ces deux mécanismes réactionnels.

Expérience 1 : le complexe $Mn(CO)_5(CH_3)$ est mis en présence de CO enrichi en carbone 13 (^{13}CO) pendant 15 h. L'analyse du mélange en fin de réaction indique la présence d'un unique produit dans lequel le ligand ^{13}CO est en *cis* du ligand $COCH_3$.

Expérience 2 : le complexe *trans*- $(CH_3)Mn(CO)_4(^{13}CO)$ conduit à la formation de complexes ne comportant pas le ligand $^{13}COCH_3$.

Expérience 3 : la réaction de carbonylation du complexe enrichi *cis*- $(CH_3)Mn(CO)_4(^{13}CO)$ en présence de CO non marqué conduit à la formation de trois produits : le complexe *cis*, le complexe $^{13}COCH_3$ et le complexe *trans* dans les proportions 2/1/1.



- Déterminer le nombre d'électrons de valence et le nombre d'oxydation de Mn dans le complexe $Mn(CO)_5(CH_3)$.
- Montrer que ces études permettent d'éliminer l'hypothèse d'un mécanisme intermoléculaire, c'est-à-dire que seuls les mécanismes intramoléculaires d'insertion et de migration sont envisageables.
- Montrer à l'aide des résultats expérimentaux que seuls les ligands en position adjacente au CH_3 peuvent réagir.
- Quel que soit le mécanisme envisagé, il se forme un intermédiaire pentacoordiné de géométrie pyramidale à base carrée. Représenter la structure de cet intermédiaire.
- À partir des résultats expérimentaux, peut-on prévoir si les intermédiaires pentacoordinés peuvent s'isomériser avant de réagir avec CO ?
- Dans le cadre de l'expérience 3, indiquer les produits obtenus et leurs proportions dans le cas d'une insertion puis dans le cas d'une migration. Conclure.