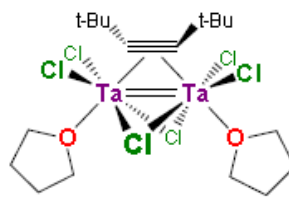


**Chimie Organométallique**  
**Examen – Durée : 2 h**

**Exercice 1)**

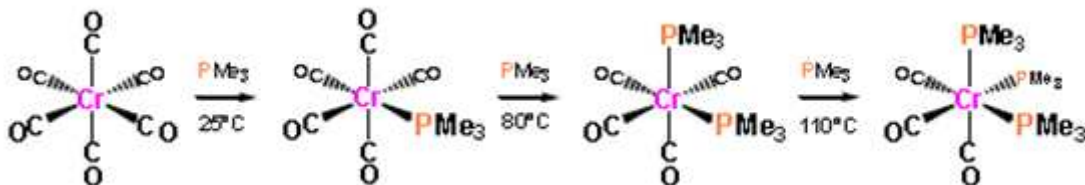
Déterminer l'ensemble des caractéristiques électroniques du complexe homobimétallique représenté ci-dessous (degré d'oxydation du métal, métal  $d^n$ , nombre d'électrons, nombre de valence).



$$Ta-Ta = 2.68 \text{ \AA}$$

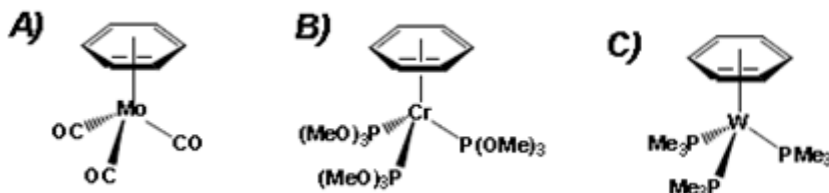
**Exercice 2)**

On considère les réactions de substitution de ligand CO par  $PMe_3$  pour le complexe  $Cr(CO)_6$  ci-dessous. Ces réactions requièrent à chaque étape des températures de plus en plus élevées et des temps de réaction de plus en plus longs. Lorsque le complexe  $Cr(CO)_3(PMe_3)_3$  est formé, il est extrêmement difficile de remplacer un autre ligand CO. Expliquer ce comportement.



**Exercice 3)**

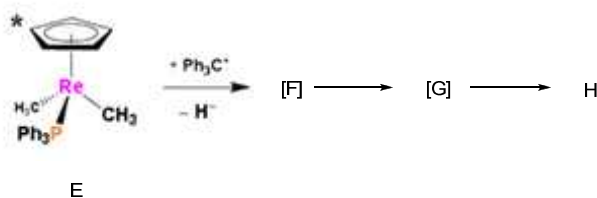
3.1) Parmi les trois complexes suivants, indiquer celui qui possède le ligand arène coordonné le plus fortement. Justifier.



3.2) La réduction du complexe  $[Ru(C_6Me_6)_2]^{2+}$  à deux électrons conduit au complexe  $[Ru(C_6Me_6)_2]$  (**D**). Donner une représentation du complexe **D** ainsi que l'ensemble de ses caractéristiques électroniques. Donner une formulation linéaire correcte de **D**.

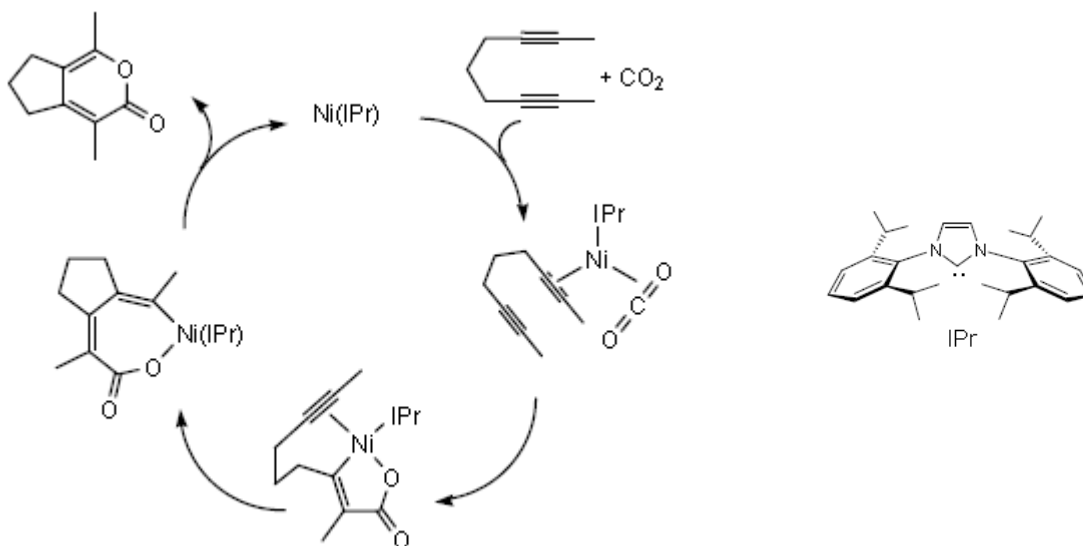
#### Exercice 4)

L'addition d'un équivalent de  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  sur le complexe **E** conduit au complexe hydrure de rhénium **H**. Donner les structures des complexes **[F]**, **[G]** et **H** ainsi que l'ensemble des caractéristiques électroniques des complexes **E**, **[F]**, **[G]** et **H**. Nommer les réactions fondamentales impliquées lors des étapes  $\text{F} \rightarrow [\text{G}]$  et  $[\text{G}] \rightarrow \text{H}$ .



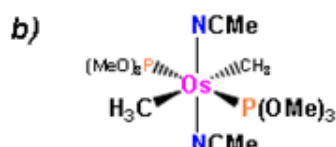
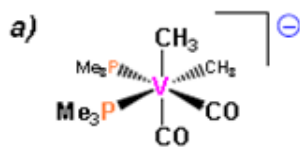
#### Exercice 5)

Nommer la ou les réactions fondamentales impliquées à chaque étape dans le cycle catalytique représenté ci-dessous.



#### Exercice 6)

Parmi les trois complexes suivants, indiquer celui qui donnera le plus facilement une élimination réductrice d'éthane. Justifier.



### Exercice 7)

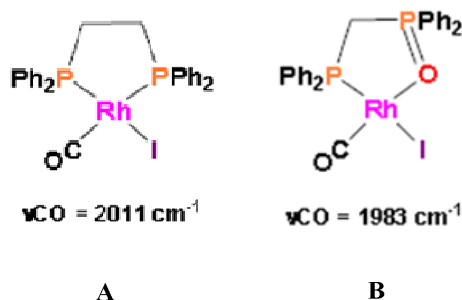
Parmi les paires de complexes suivants, indiquer celui qui donnera le plus facilement une addition oxydante avec le réactif reporté ci-contre. Justifier brièvement dans chaque cas votre choix. (dppe= diphenylphosphinoéthane, dmpe = diméthylphosphinoéthane)

- a) H<sub>2</sub>: RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou RhI(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- b) CH<sub>3</sub>Br: [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> ou [V(NR)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>
- c) SiH<sub>4</sub>: Cp<sub>2</sub>Re(CH<sub>3</sub>) ou (η<sup>5</sup>-indenyl)RuCl(dppe)
- d) Br<sub>2</sub>: [Cr(CH<sub>3</sub>)(N≡CMe)(dppe)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ou W(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>
- f) H<sub>2</sub>: Fe(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> ou MnCl(dppe)<sub>2</sub>
- g) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I: Pd(dmpe)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou Cp<sub>2</sub>TaO(CH<sub>3</sub>)

### Exercice 8)

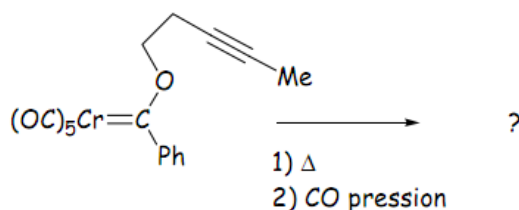
Les deux complexes **A** et **B** représentés ci-dessous donnent des fréquences d'adsorption IR ν<sub>CO</sub> = 2011 cm<sup>-1</sup> et 1983 cm<sup>-1</sup>. Dans un premier temps, ces valeurs vous paraissent-elle logiques ? Justifier brièvement votre réponse.

En vous aidant d'un diagramme d'orbitale moléculaire simple (ne considérer que P=O - Rh- CO), pouvez vous rendre compte de la faible fréquence d'adsorption IR ν<sub>CO</sub> observée pour le complexe B par rapport au complexe A.



### Exercice 9)

Le carbène suivant subit une réaction de Dötz. Quelle est la structure du produit final et donner le mécanisme.



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

