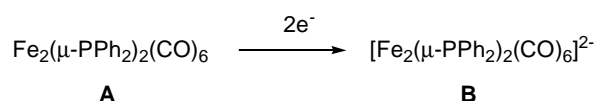


Lundi 25 Mars 2013

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

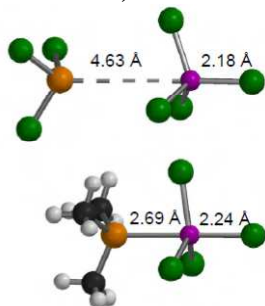
**Exercice 1)**

On considère la réaction suivante :



Déterminer l'ensemble des caractéristiques électroniques des complexes A et B (degré d'oxydation du métal, métal d<sup>n</sup>, nombre d'électrons, nombre de valence).

**Exercice 2)**



La structure des complexes  $\text{TiCl}_4(\text{PCl}_3)$  et  $\text{TiCl}_4(\text{PMe})_3$  est représentée ci-contre.

Comparer les longueurs de liaisons observées dans ces deux complexes, et expliquer les différences en vous basant sur des concepts simples (nature de liaison, basicité du ligand, ...).

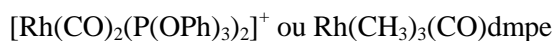
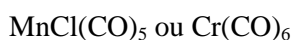
**Exercice 3)**

Les longueurs de liaison C-C observées pour le butadiène « libre » et dans le complexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$  sont très différentes. Il vous est demandé de rendre compte de ces différences structurales en discutant de la nature des liaisons dans le complexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ .



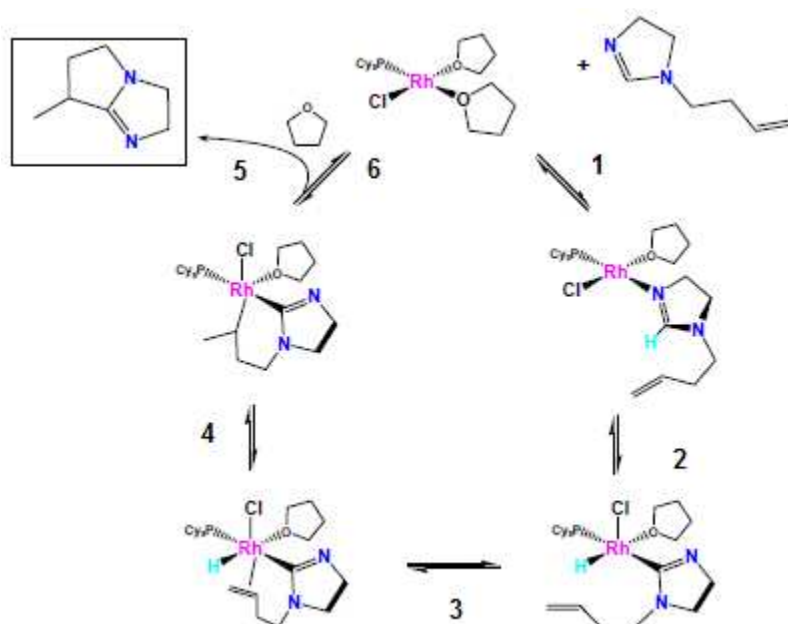
**Exercice 4)**

Parmi les paires de complexes suivants, indiquer celui qui présente la fréquence d'absorption IR  $\nu_{\text{CO}}$  la plus élevée. Justifier brièvement dans chaque cas votre choix:



### Exercice 5)

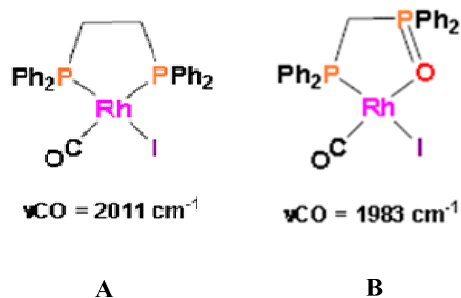
Nommer les réactions fondamentales 1-6 impliquées dans le cycle catalytique représenté ci-dessous :



### Exercice 6)

Les deux complexes **A** et **B** représentés ci-dessous donnent des fréquences d'adsorption IR  $\nu_{\text{CO}} = 2011 \text{ cm}^{-1}$  et  $1983 \text{ cm}^{-1}$ . Dans un premier temps, ces valeurs vous paraissent-elle logiques ? Justifier brièvement votre réponse.

En vous aidant d'une représentation des orbitales moléculaires impliquées dans l'enchaînement de liaisons (P=O - Rh- CO), pouvez vous rendre compte de la faible fréquence d'adsorption IR  $\nu_{\text{CO}}$  observée pour le complexe B par rapport au complexe A.



### Exercice 7 (bioorganométallique) (~ 6 points)

- 1) According to which criteria living systems have chosen certain metal ions instead of others? Why certain metal ions were preferred to others in biological systems?
- 2) Transition metal compounds are used for both therapy and imaging purposes. Describe the main advantages and disadvantages of the possible Medical and Nuclear Imaging Techniques

*\*Note : dmpe = diméthylphosphino éthane*

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