

M 2 CMPP UFR Sciences et Techniques Mirande
M. KNORR Chimie des clusters organométalliques 2012 /2013

- 1/ Commenter l'arrangement des ligands chloro dans le complexe $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Proposer une explication détaillée. Préciser également le degré d'oxydation du métal, l'ordre de liaison, la configuration électronique (Schéma OM) et les recouvrements des orbitales d (avec dessin).
- 2/ a) Dessiner les structures des quatre isomères possibles du carborane $\text{Et}_2\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_5$ (closo, nido, arachno ?); expliciter la géométrie en utilisant les règles de Wade et Mingos.
- b) Indiquer les analogies entre les liaisons $\mu\text{-H}$ dans le diborane et le système dinucléaire $(\text{OC})_4\text{Cr}-(\mu\text{-H})_2\text{-Cr}(\text{CO})_4^{2-}$. Faire une description qualitative (schéma OM) pour le diborane B_2H_6 .
- 3a/ La réaction du chloroforme avec $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ donne un composé de formule $[\text{Co}_3(\text{CH})(\text{CO})_9]$. Les données RMN et IR indiquent que tous les CO sont terminaux et qu'il y a un groupement CH. Proposez une structure en accord avec les spectres et avec la corrélation entre NEV, NEC et la structure.
- 3b/ Montrer et commenter la relation (isolobalité) entre les composés $[\text{Co}_2(\text{As})_2(\text{CO})_6]$, $[\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$, et le phosphore blanc P_4 : Déterminer les « nombres magiques »
- 3c/ Avec quel composé organique de la famille des alcanes le cluster $\text{Os}_4\text{CO}_{16}$ est structurellement comparable ? Justifier votre réponse en dessinant les molécules et indiquer le nombre magique pour $\text{Os}_4\text{CO}_{16}$
- 4 /Expliciter et commenter le mode de coordination des ligands carbonyles, le nombre magique, le décompte électronique, la géométrie ainsi que le cyclovoltammogramme du cluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4$. Dans quelle région du spectre IR peut-on attendre la vibration $\nu(\text{CO})$?

