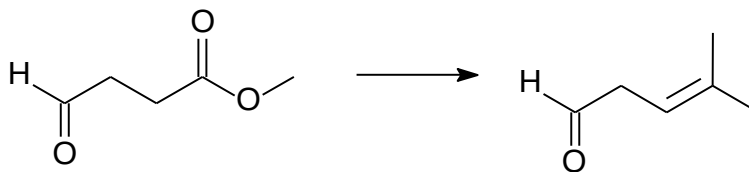


Cours

Réaction des organomagnésiens sur les esters.

Question ouverte

Proposer des réactions en précisant les conditions opératoires et les précautions à prendre pour effectuer la transformation suivante :



Exercice

1. Donner les 3 règles de remplissage des électrons dans un atome.
2. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène et de l'atome d'azote en précisant quels sont les électrons de valence.
3. Donner le diagramme orbitalaire de NO et précisant les hypothèses faites. On donnera une représentation des différentes orbitales.
4. En réalité le diagramme d'orbitales moléculaires de NO est un diagramme corrélé. On appelle Φ_1 , Φ_2 , ..., Φ_8 , les orbitales moléculaires de NO. Il y a deux couples d'orbitales dégénérées. Préciser les orbitales atomiques qui ont interagit pour donner ces OM.

On donne la constante de force de la liaison NO dans différentes entités :

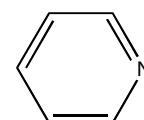
	NO	NO ⁺	NO ⁻
k (N.m ⁻¹)	1492	2330	733

5. Comment évolue la longueur de cette liaison entre ces différentes dans ces différentes entités ?

[La suite est un extrait de l'épreuve PC Mines-Ponts 2008 qui pourrait correspondre en partie à ce qui a été posé, « il y avait NO, NO⁺, NO⁻ et la pyridine comme ligands et Ru comme centre métallique. Il y avait un long paragraphe à lire».]

Le monoxyde d'azote forme des complexes stables avec le ruthénium Ru, dont on propose ici une étude simplifiée.

6. Le ruthénium se situe juste en dessous du fer dont le numéro atomique est Z=26 dans la classification périodique des éléments. Situer le ruthénium par ses numéros de ligne et de colonne. Indiquer le numéro atomique du ruthénium.
7. Le ruthénium forme avec la pyridine (notée py) et l'ion chlorure un complexe de formule [Ru(py)₄Cl₂]. La formule de la pyridine est rappelée ci-contre. Comment expliquer la formation de liaison entre le ruthénium et la pyridine ? Donner le degré d'oxydation du ruthénium dans le complexe.



Pyridine

Quelques opérations conduisent ensuite à la formation du complexe [Ru(py)₄Cl(NO)]⁺ dans lequel le ligand NO remplace l'un des ligands chlorure. Une analyse par spectroscopie de rayons X montre que

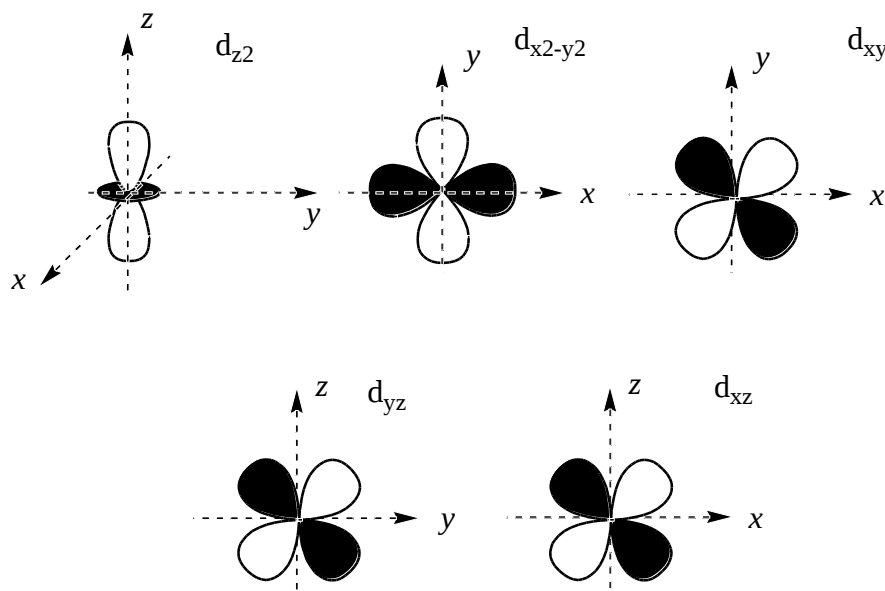
l'unité Ru-N-O est pratiquement linéaire, l'atome de ruthénium est lié au ligand par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

8. Proposer une structure de Lewis de l'unité Ru-N-O rendant compte de cette géométrie d'après la méthode VSEPR. L'unité NO est chargée dans cet édifice. Quel transfert d'électron est mis en évidence ?

[Aucune indication si la suite faisait partie de la planche CCP. Vu les nouveaux programmes les OA d ne seraient malheureusement peut être pas données et la rédaction serait peut être moins guidée...]

9. On donne pour le complexe $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$ les données structurales suivantes : la distance Ru-NO vaut 176 pm tandis que la distance Ru-py vaut 211 pm. Corréler ce résultat avec la structure de Lewis proposée à la question précédente.

On cherche à expliquer la formation de la liaison Ru-NO par la méthode des orbitales moléculaires. On retient pour le monoxyde d'azote, dans cette approche simple, les orbitales correspondant aux deux derniers niveaux d'énergie occupés (un total de trois orbitales moléculaires). On retient pour le ruthénium les orbitales d correspondant aux électrons de valence. La forme et le nom des orbitales d sont rappelés ci-après. La liaison Ru-NO est orientée le long de l'axe z.



10. Quelles sont les orbitales d conduisant à un recouvrement non nul avec chacune des orbitales retenues sur le ligand NO ?
11. Proposer un diagramme d'orbitales moléculaires simplifié pour l'entité Ru-NO à partir des orbitales d du ruthénium et des orbitales retenues sur le ligand NO. Procéder au remplissage des niveaux d'énergie de l'édifice Ru-NO. On considérera que le niveau d'énergie des orbitales d est situé entre les deux niveaux d'énergie considérés pour NO.
12. Conclusion : interpréter le transfert d'électron de la question 8.