

Examen Final

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Date de l'examen: mardi le 20 décembre, 2005

Titre du cours: Chimie des complexes

Heure: 9h30-12h30

Nom du professeur: D. Zargarian

Nombre de pages: 8

ÉCRIVEZ votre nom et code permanent sur chaque feuille.	RÉPONDEZ à toutes les questions.	AUCUNE documentation n'est permise.
--	---	--

1	2	3	4	5	6	7	Total
/8	/8	/8	/8	/10	/36	/22	/100

Bonne Chance...

1. Arrangez les ligands suivants dans les catégories appropriées selon la nature de liaison que chacun entreprendrait avec les métaux de transition. (Par exemple: ligand de type X, L, etc.; donneur purement σ ou $\sigma+\pi$, ou donneur σ + accepteur π , etc.) (8 points)

Br	CH ₃ S
(CH ₃) ₂ C=CH	HC≡CR

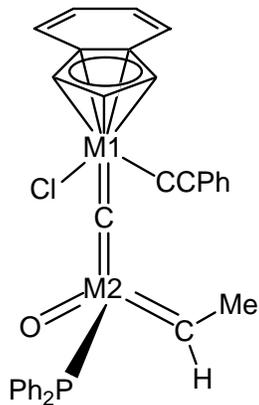
Nom:

Code permanent:

2 de ?

$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	NH_3
$:\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$	$:\text{C}\equiv\text{NPh}$

2. Pour le composé ci-dessous, suggérez des métaux de transition de la troisième rangé pour donner deux fragments à 14 électrons chaque. Pour vous assurer des notes partielles, montrez le décompte d'électrons en détail. (8 points)

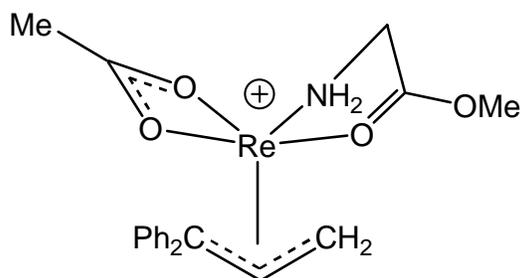
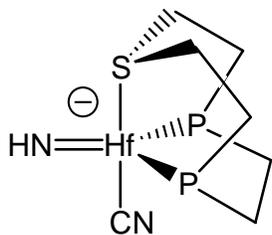


3. Pour les deux composés suivants, déterminez l'état d'oxydation du métal central ainsi que le nombre total d'électrons dans ses orbitales de valence (c'est-à-dire : d^n + électrons provenant des ligands). (8 points)

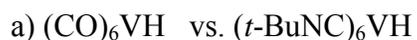
Nom:

Code permanent:

4 de ?



4. Pour les paires de composés hydrures suivants, identifiez celui qui est plus acide. Justifiez brièvement vos réponses. (8 points)



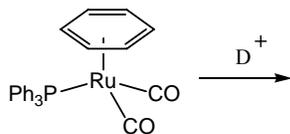
5. Nommez deux types de réactivité importante qu'on observe fréquemment chez les composés hydrures ou alkyles de type $\text{L}_x\text{X}_y\text{MH}$ ou $\text{L}_x\text{X}_y\text{M}(\text{alkyle})$. Donnez un exemple spécifique de chaque type de réactivité et analysez les composés de départ et finaux dans chaque cas en termes de nombre total d'électron et l'état d'oxydation du métal. (10 points)

6. Pour SIX (6) des réactions suivantes,

i) donnez les produits auxquels on devrait s'attendre (5 points pour chaque réaction), et

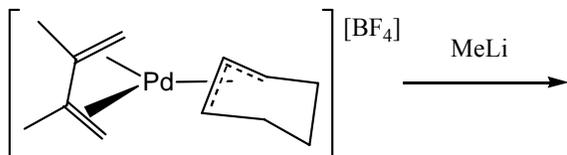
ii) identifiez le(s) type(s) de réaction(s) impliquée(s) (1 point pour chaque cas).

a)



b) $Cp_2Zr(H)Cl + 3\text{-hexene} \rightarrow$

c)

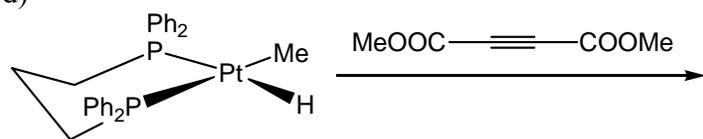


Nom:

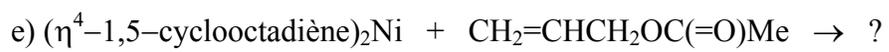
Code permanent:

7 de ?

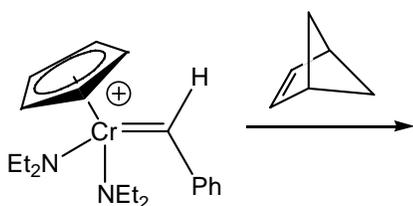
d)



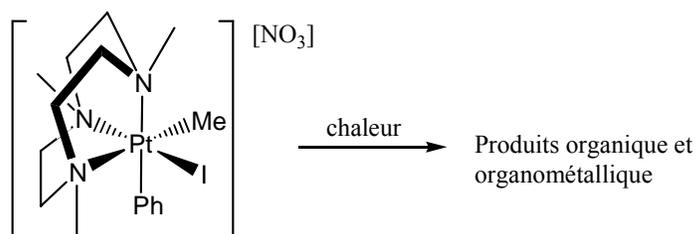
Question 6 (suite) :



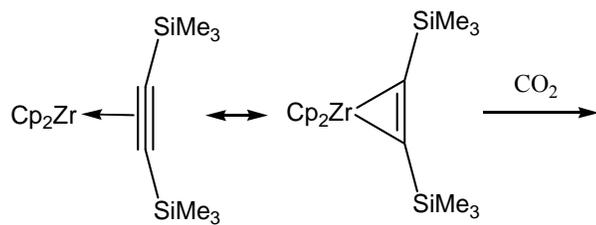
f)



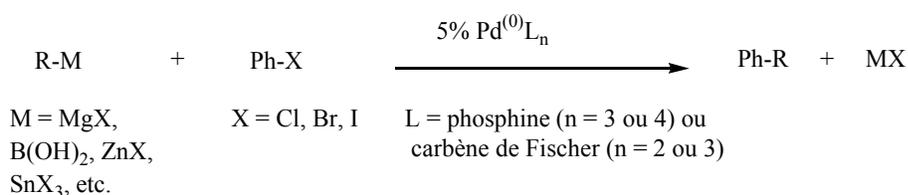
g)



h)



7. La popularité des réactions catalytiques de type « couplage », découvertes depuis plus que 20 ans, est telle qu'elles sont fréquemment utilisées dans divers secteurs de l'industrie chimique et dans les laboratoires de recherche. Essentiellement, ces réactions sont basées sur l'action de composés $L_nPd(0)$ qui catalysent le « couplage » des réactifs de type RM (R = groupements à base de carbone, par exemple alkyles, alcényles, alcynyles, etc.; M = MgX, ZnX, B(OH)₂, SnX₃, etc.; X = halogénures, OR', etc.) et les substrats de type Ar-X (Ar = groupements aryles, alcényles, ou alcynyles, ou même alkyles; X = halogénures ou d'autres groupes de type OSO₂CF₃, silyle, etc.). L'équation suivante illustre un exemple type de réactions de couplage.



En vous basant sur les notions fondamentales de chimie organométallique, répondez aux questions suivantes :

- Proposez un mécanisme vraisemblable pour expliquer comment une réaction de type couplage représentée dans l'équation ci-dessus fonctionne. Le mécanisme que vous proposez devrait montrer clairement toutes les étapes importantes qui mènent aux produits, ainsi que l'étape de régénération du catalyseur. (7)
- Pour chaque intermédiaire apparaissant dans votre mécanisme, donnez l'état d'oxydation du Pd et le nombre d'électrons de l'espèce. (3 points)
- Identifiez les étapes individuelles dans votre mécanisme, par exemple, réaction d'insertion ou de substitution, etc. (3 points)
- D'après vous, quel substrat réagirait plus facilement, Ph-I, Ph-Br, ou Ph-Cl? Pourquoi? (4 points)
- Puisque les composés de Pd(0) sont souvent plus difficiles à manipuler par rapport aux composés de Pd(II), parfois on utilise les composés de type L_2PdX_2 (L = phosphine ou carbène de Fischer; X = CH₃COO) pour catalyser certaines réactions de couplage. Est-ce que vous voyez comment les précurseurs Pd(II) sont convertis en des intermédiaires Pd(0) dans les milieux réactionnelles? (5 points)

Nom:

Code permanent:

11 de ?

Nom:

Code permanent:

12 de ?

Nom:

Code permanent:

13 de ?

Nom:

Code permanent:

14 de ?

Davit Zargarian, CHM3230, Décembre 2005

Nom:

Code permanent:

15 de ?

Examen Final

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Date de l'examen: jeudi le 16 décembre, 2004

Titre du cours: Chimie des complexes

Heure: 13h00-16h00

Nom du professeur: D. Zargarian

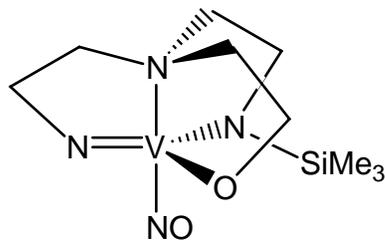
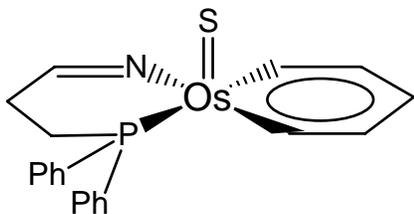
Nombre de pages: 11

ÉCRIVEZ votre nom et code permanent sur chaque feuille.	RÉPONDEZ à toutes les questions.	AUCUNE documentation n'est permise.
--	---	--

1	2	3	4	5	6	7	Total
/10	/9	/36	/10	/10	/15	/16	/106

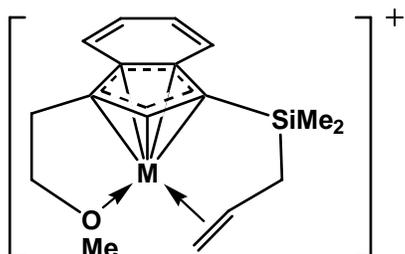
Bonne Chance...

1. Pour UN (1) des composés suivants, déterminez l'état d'oxydation du métal central ainsi que le nombre total d'électrons dans ses orbitales de valence (c'est-à-dire : $d^n +$ électrons provenant des ligands). Développez votre réponse en détail. (10 points)
(Indiquez lequel des deux modèles de calcul, ionique ou covalent, vous utilisez. Le ligand NO dans le composé de V peut-être linéaire ou coudé, selon votre choix.)

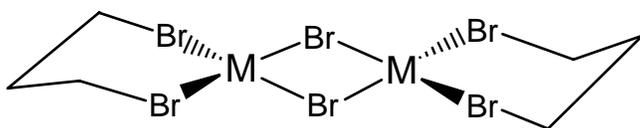


2. Pour TROIS (3) des composés suivants, suggérez un métal de transition de la rangée spécifiée pour donner un composé à 18 électrons. (9 points)

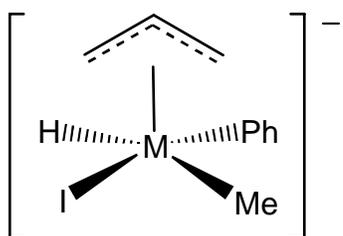
a) (M de la première rangée) :



b) (M de la deuxième rangée) :

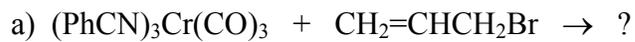


c) (M de la troisième rangée) :

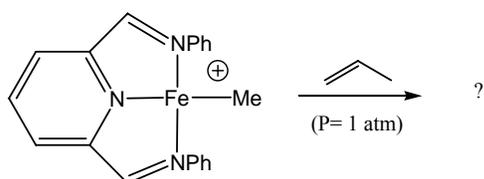


d) (M de la deuxième rangée): $(\text{CO})_2\text{M}(\text{NPh})(\text{S})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{CMe}_2)$

3. Pour SIX (6) des réactions suivantes, i) donnez les produits auxquels on devrait s'attendre, et
ii) identifiez le(s) type(s) de réaction(s) impliquée(s). (36 points)

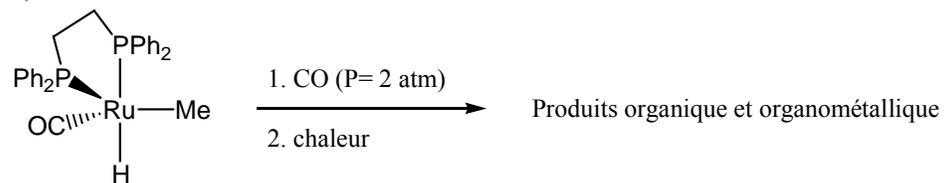


b)

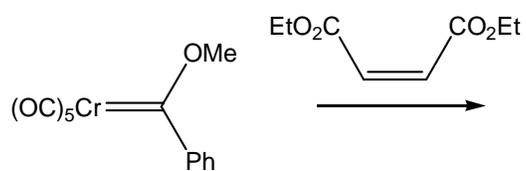


Question 3 (suite) :

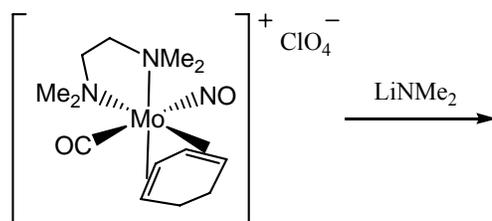
e)



f)

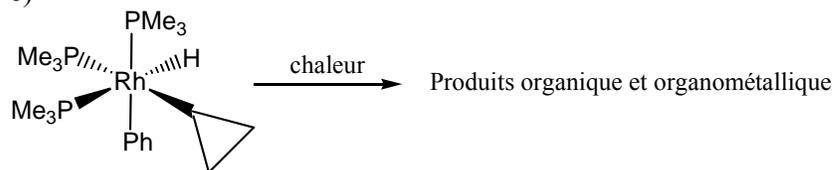


h)



Question 3 (suite) :

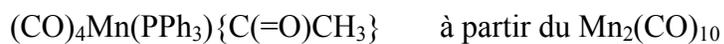
e)



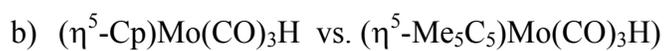
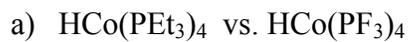
4. Pour UN(1) des composés suivants, suggérez une bonne voie de synthèse à partir du produit de départ suggéré. Votre synthèse ne doit pas requérir plus de trois étapes. (10 points)



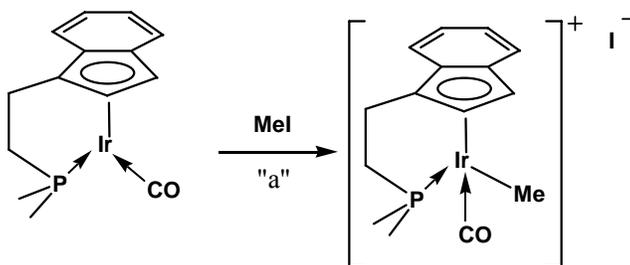
ou



5. Pour les paires de composés hydrures suivants, identifiez celui qui est plus acide. Donnez une justification pour votre choix. (10 points)



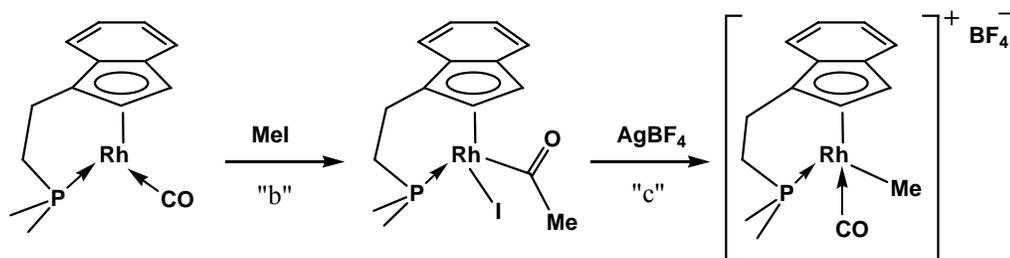
6. Un groupe de chercheurs japonais a rapporté récemment qu'un composé d'Ir comportant un ligand multidentate de type phosphino-indényle réagit avec MeI comme illustré ci-dessous :



(suite à la page suivante)

- a) À quelle catégorie de réactivité appartient la réaction « a »? (2 points) Comment peut-on justifier le fait que l'iodure reste à l'extérieur de la sphère de coordination de l'Ir? (4 points)

- b) En essayant la réaction avec l'analogue du Rh, les chercheurs ont remarqué une réactivité différente, tel qu'illustrée ci-dessous. Aux quelles catégories de réactivité appartiennent les réactions dans l'étape « b »? (2 points)
Pourquoi observe-t-on une réactivité différente dans le cas de l'Ir? (4 points)
Comment peut-on justifier les observations dans l'étape « c »? (3 points)



7. La réaction de Water-Gas-Shift : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

est catalysée par plusieurs composés organométalliques, dont la plupart possède un centre métallique électro-pauvre. Il est communément accepté que le mécanisme de cette réaction catalytique implique l'attaque nucléophile par l'eau sur le CO coordonné.

a) Donnez un schéma pour illustrer en détail le mécanisme de cette réaction, et justifier pourquoi le centre métallique doit être électro-pauvre. (6 points)

(Il suffit de représenter le catalyseur par $[\text{L}_n\text{M}]^+$.)

Question 7 (suite) :

- c) Dans un développement inattendu, un groupe des chercheurs japonais a rapporté en 1978 que le composé $\text{Pt}(\text{P}\{i\text{-Pr}\}_3)_3$ est un excellent pré-catalyseur pour la réaction de Water-Gas-Shift (ci-dessus). Sachant que le centre métallique dans leur composé est plutôt électro-riche, ces chercheurs ont conclu que leur système fonctionne selon une réactivité différente et ils ont proposé un tout nouveau mécanisme. En vous basant sur les notions de base acquises au cours du CHM3230, suggérez un mécanisme raisonnable pour la catalyse de la réaction de Water-Gas-Shift catalysée par $\text{Pt}(\text{P}\{i\text{-Pr}\}_3)_3$. (10 points)

Nom:

Code permanent:

25 de ?

Examen Final

Département de Chimie Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Date de l'examen: jeudi le 15 avril, 2004

Titre du cours: Chimie des complexes

Heure: 9h30-12h30

Nom du professeur: D. Zargarian

Nombre de pages: 13

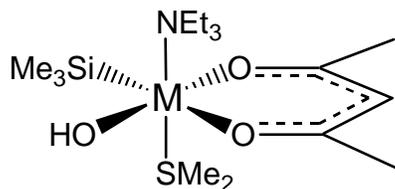
ÉCRIVEZ votre nom et code permanent sur chaque feuille.	RÉPONDEZ à toutes les questions.	AUCUNE documentation n'est permise.
--	---	--

1	2	3	4	5	6	7	Total
/9	/20	/20	/6	/12	/18	/15	/100

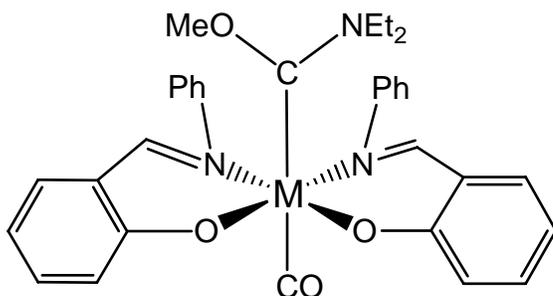
Bonne Chance...

1. Pour TROIS (3) des composés suivants, suggérez un métal de transition de la rangée spécifiée pour donner un composé à 18 électrons. (9 points)

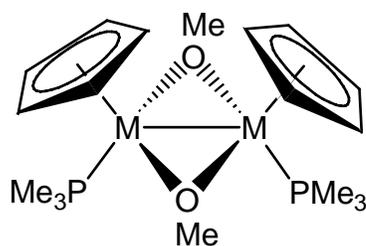
b) (M de la première rangée) :



b) (M de la deuxième rangée) :



c) (M de la troisième rangée) :



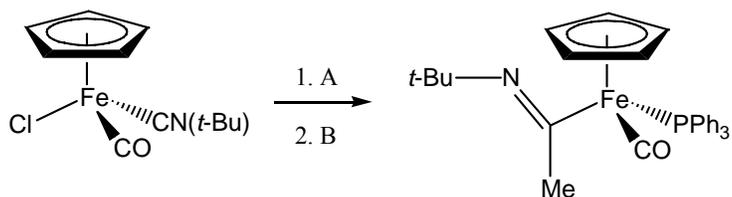
d) (M de la première rangée): $[\text{CpM}(\text{NO})(\text{CNPh})(\text{CN})]^-$

2. Pour QUATRE (4) des transformations suivantes :

i) donnez le(s) réactif(s) requis pour effectuer la(les) transformation(s) indiquée(s), et

ii) identifiez le(s) type(s) de réaction(s) impliquée(s). (20 points)

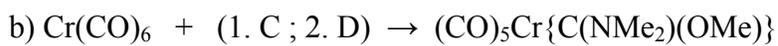
a)



A = ?

B = ?

Types de réactions = ?

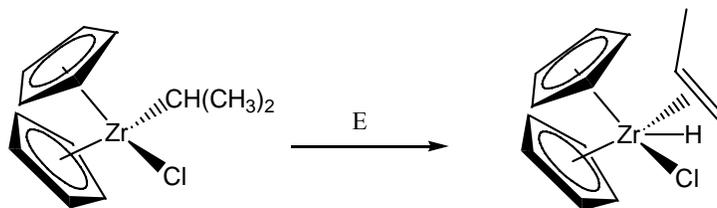


C = ?

D = ?

Types de réactions = ?

c)

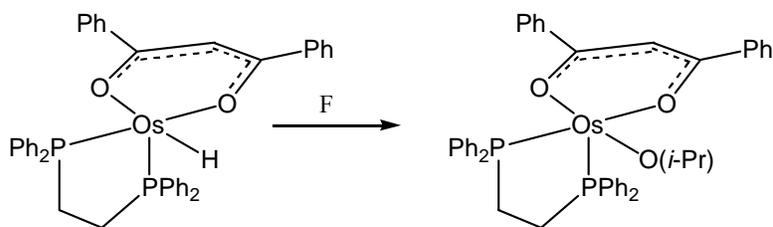


E = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

Question 2 (suite) :

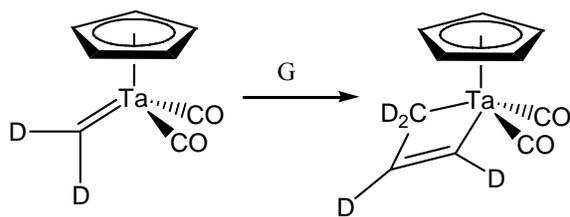
d)



F = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

e)



G = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

3. Pour QUATRE (4) des réactions suivantes,

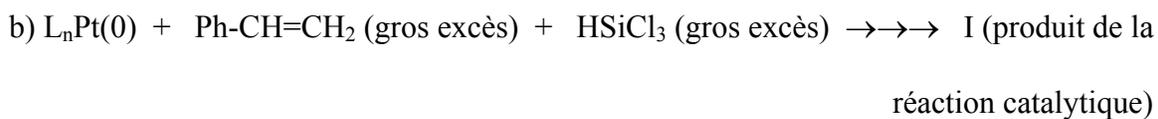
i) donnez les produits auxquels on devrait s'attendre, et

ii) identifiez le(s) type(s) de réaction(s) impliquée(s). (20 points)



H = ?

Type(s) de réaction(s) = ?



I = ?

Types de réactions = ?



J = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

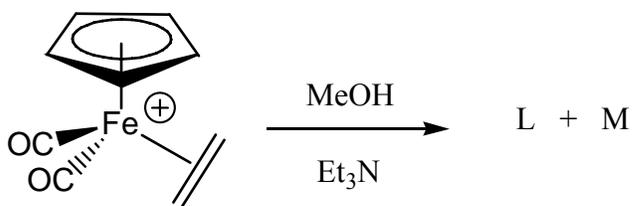
Question 3 (suite) :



K = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

e)

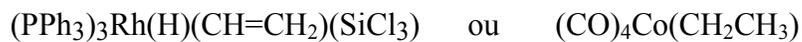


L = ? (composé organométallique)

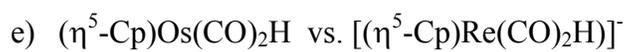
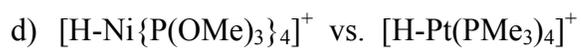
Type(se) de réaction(s) = ?

M = ?

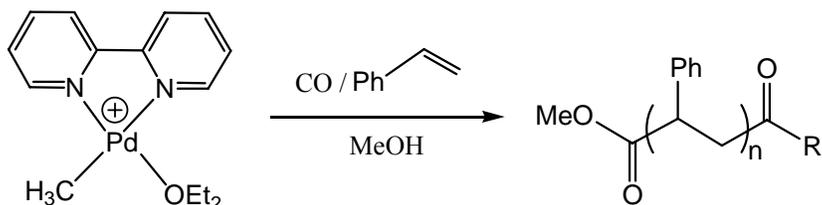
4. Pour UN (1) des composés suivants, suggérez une bonne voie de synthèse qui ne requière plus de deux réactions de suite et qui implique des produits de départ communs. (6 points)



5. Pour les paires de composés hydrures suivants, identifiez celui qui est plus acide. Donnez une justification pour votre choix. (12 points)



6. Nous avons discuté en classe de la co-polymérisation de l'éthylène et du CO pour produire du polycétone avec une alternance parfaite des unités CO et $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. La co-polymérisation analogue du CO et de la styrène (au lieu de l'éthylène) est catalysée par certains composés cationiques du Pd, comme illustrée ci-bas.



a) Discutez du mécanisme de ce procédé en détaillant les étapes de l'initiation, de la propagation et de la termination. (9 points)

Question 6 (suite) :

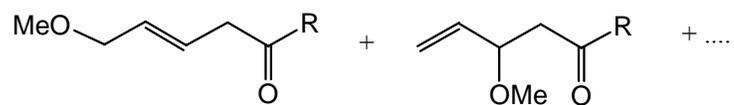
- c) Illustrez comment la co-polymérisation se répète après chaque étape de termination. (2 points)

- c) Pourquoi ce type de co-polymérisation est-elle parfaitement alternante? (2 points)

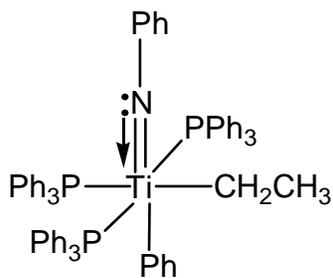
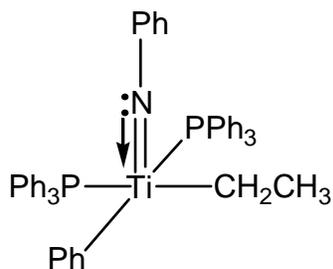
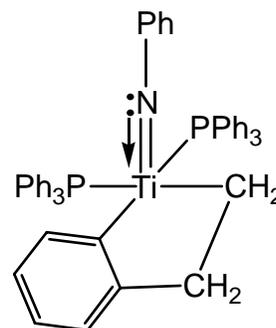
Question 6 (suite) :

d) Quand on remplace la styrène par la butadiène, on obtient plusieurs produits inattendus, dont deux sont donnés ci-bas. Justifiez la formation de ces sous-produits.

(5 points)



7. Donnez une discussion des phénomènes de stabilité cinétique versus stabilité thermodynamique chez les composés métaux-alkyles. Illustrez votre réponse en analysant les différences en stabilité cinétique/thermodynamique pour les composés suivants ($L_n\text{Ti-CH}_2\text{R}$). (15 points)

**A****B****C**

Nom:

Code permanent:

36 de ?

Question 7 (suite) :

Examen Final

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Date de l'examen: Mercredi le 16 avril, 2003

Titre du cours: Chimie des complexes

Heure: 13h30-16h30

Nom du professeur: D. Zargarian

Nombre de pages: 17

ÉCRIVEZ votre nom et code permanent sur chaque feuille.	RÉPONDEZ à toutes les questions.	AUCUNE documentation n'est permise.
--	---	--

1	2	3	4	5	6	7	8	Total
/15	/15	/15	/5	/15	/15	/10	/15	/105

Bonne Chance...

1. Pour les composés suivants donnez l'état d'oxydation (é. o.) et le nombre total d'électrons (n. t. é) dans la couche de valence du métal. (15 points)

	Composé	é. o.	n. t. é.
a			
b			
c			
d			
e			

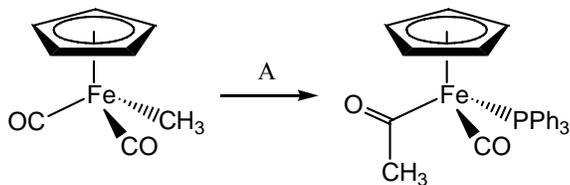
2. Pour trois (3) des transformations suivantes :

i) donnez le(s) réactif(s) requis pour effectuer la(les) transformation(s) indiquée(s),

et

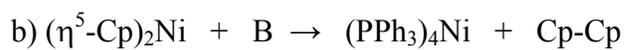
ii) identifiez le(s) type(s) de réaction(s) impliquée(s). (15 points)

a)



A = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

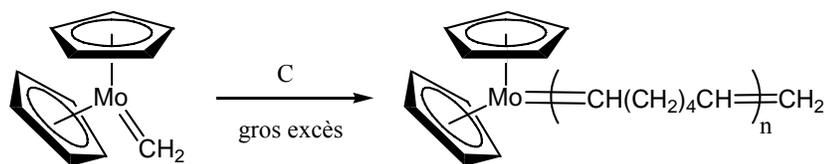


B = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

Question 2 (suite) :

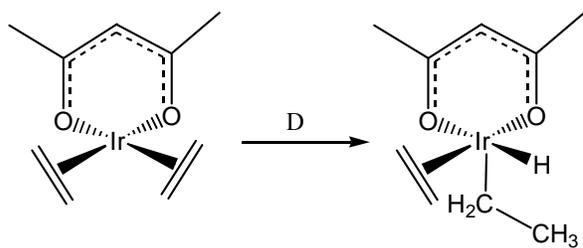
c)



C = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

d)

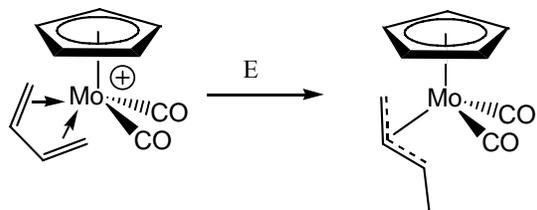


D = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

Question 2 (suite) :

e)



E = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

3. Pour trois (3) des réactions suivantes,

i) donnez les produits auxquels on devrait s'attendre,

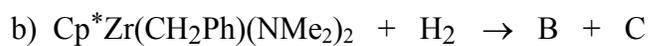
et

ii) identifiez le(s) type(s) de réaction(s) impliquée(s). (15 points)



A = ?

Type(s) de réaction(s) = ?



B = ?

C = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

Nom:

Code permanent:

43 de ?

Question 3 (suite) :



D = ?

Type(s) de réaction(s) = ?



E = ?

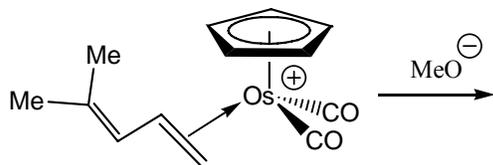
F = ?

G = ?

Type(s) de réaction(s) = ?

Question 3 (suite) :

e)



"H"

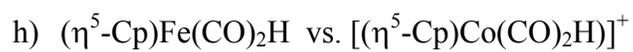
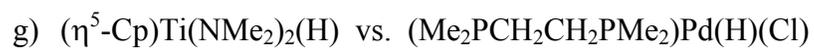
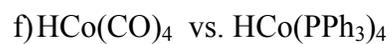
H = ?

Type(se) de réaction(s) = ?

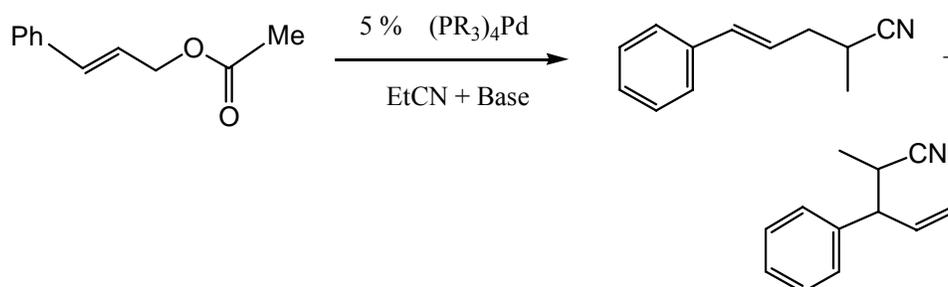
4. Suggérez une bonne voie de synthèse pour un (1) des composés suivants. (5 points)



5. Pour les paires de composés hydrures suivants, identifiez celui qui est plus acide. Donnez une justification courte pour votre choix. (15 points)



6. Nous avons discuté en classe des transformations de composés allyliques à l'aide de complexes de palladium. La réaction suivante représente un cas type. Donnez une description détaillée de cette réaction en répondant aux questions suivantes (15 points):



- Quelle sont les étapes majeures dans ce type de réaction? Donnez les intermédiaires impliqués et identifiez les types de réactions.
- Quel est le rôle du base?
- Expliquez la raison pour laquelle deux produits (régio-isomères) se forment.
- Illustrez comment le catalyseur est régénéré.

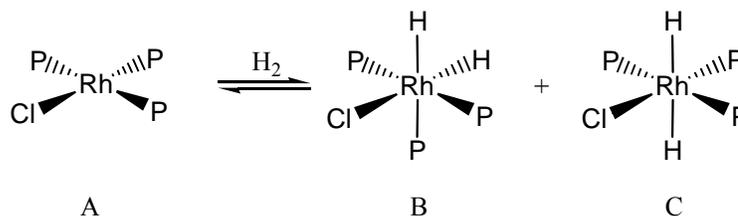
Nom:

Code permanent:

48 de ?

Question 6 (suite) :

7. Les composés A (ci-bas; $P = PR_3$) sont de bons catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation des oléfines. Afin d'étudier le mécanisme de cette réaction, on a fait réagir un échantillon du composé A avec H_2 . Selon les principes de base, on peut s'attendre à la réaction suivante.



Le spectre RMN $^{31}P\{^1H\}$ de l'échantillon étudié démontre trois séries de pics à des multiplicités (patron de couplage) très semblables. Donnez l'allure (approximatif) du spectre et expliquez (brièvement) l'origine des multiplicités. Quelle expérience simple RMN pourrait nous aider à attribuer les trois séries de pics aux composés A, B et C? (10 points)

(^{31}P et ^{103}Rh ont spin $1/2$; $^1J_{Rh-P} > ^2J_{P-P}$)

Nom:

Code permanent:

50 de ?

Question 7 (suite) :

8. Donnez une description détaillée de composés carbènes de types Fischer et Schrock. Illustrez votre description à l'aide d'exemples spécifiques pour chaque type de composé et leurs synthèses. Discutez de la nature électronique de ces composés et de leurs réactivités.
(15 points)

Nom:

Code permanent:

52 de ?

Question 8 (suite) :

Examen Final

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Date de l'examen: Mercredi le 24 avril, 2002

Titre du cours: Chimie des complexes

Heure: 8h30-11h30

Nom du professeur: D. Zargarian

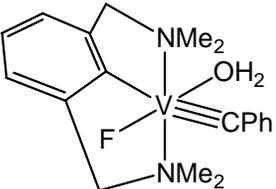
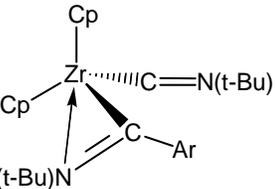
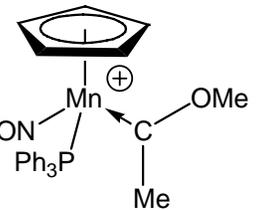
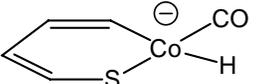
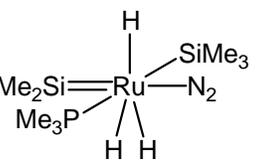
Nombre de pages: 10

ÉCRIVEZ votre nom et code permanent sur chaque feuille.	RÉPONDEZ à toutes les questions.	AUCUNE documentation n'est permise.
--	---	--

1	2	3	4	5	6	Total
/15	/24	/24	/7	/15	/15	/100

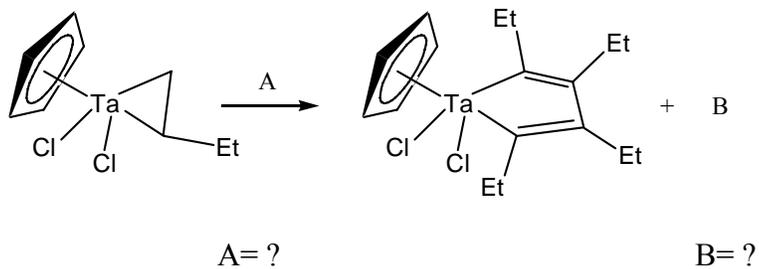
Bonne Chance...

1. Pour les composés suivants donnez l'état d'oxydation (é. o.) et le nombre total d'électrons (n. t. é) dans la couche de valence du métal. (15 points)

Composé	é. o.	n. t. é.
a 		
b 		
c 		
d 		
e 		

2. Pour quatre (4) des réactions suivantes, donnez le(s) réactif(s) requis pour effectuer la transformation indiquée et, le cas échéant, le(s) produit(s) non-identifié(s). (24 points)

a)



b) $\text{MoBr}_6 + \text{“C”} \rightarrow (\text{une espèce instable}) \rightarrow \text{“D”} + \{(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{C-CH}_2\}_4\text{Mo=CH}\{\text{C}(\text{SiEt}_3)_3\}$

C = ?

D = ?

c) $(\text{CO})_5\text{Mn-I} + (1. \text{“E”}; 2. \text{“F”}) \rightarrow (\text{CO})_4(\text{I})\text{Mn}\{\text{C}(\text{OMe})(\text{SEt})\}$

E = ?

F = ?



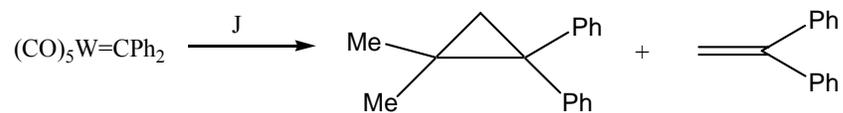
G= ?



H= ?

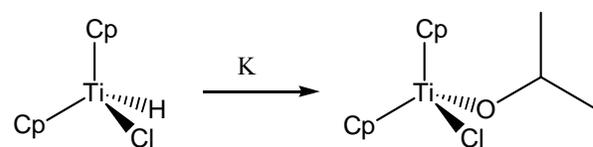
I= ?

f)



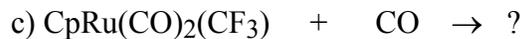
J= ?

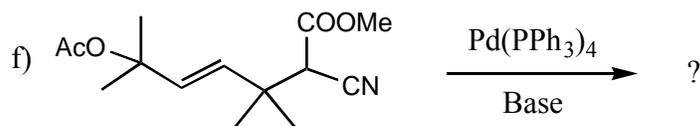
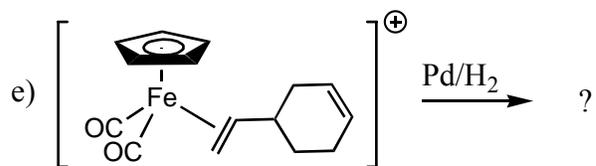
g)



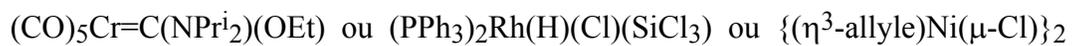
K= ?

3. Pour quatre (4) des réactions suivantes, donnez les produits auxquels on devrait s'attendre. (24 points)

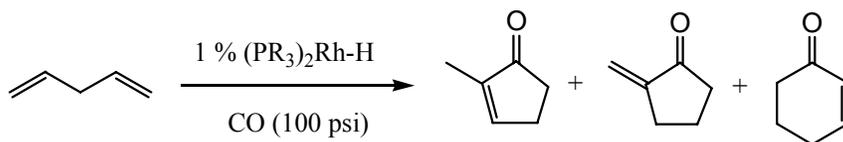




4. Suggérez une bonne voie de synthèse pour un (1) des composés suivants. (7 points)



- 5) Le composé $\{P(i\text{-Pr})_3\}_2\text{Rh-H}$ catalyse la conversion des diènes en des cétones cycliques sous une atmosphère du CO (100 psi).



Proposez un mécanisme raisonnable pour la transformation catalytique. Votre mécanisme doit démontrer clairement la formation de chaque produit indiqué ci-dessus. Toutes les étapes invoquées dans votre mécanisme (y inclus celle pour la régénération du catalyseur) doivent être identifiées par le type de réaction. (15 points)

Nom:

Code permanent:

60 de ?

5 (suite)

6. Répondez à une des questions suivantes (6a ou 6b). (15 points)

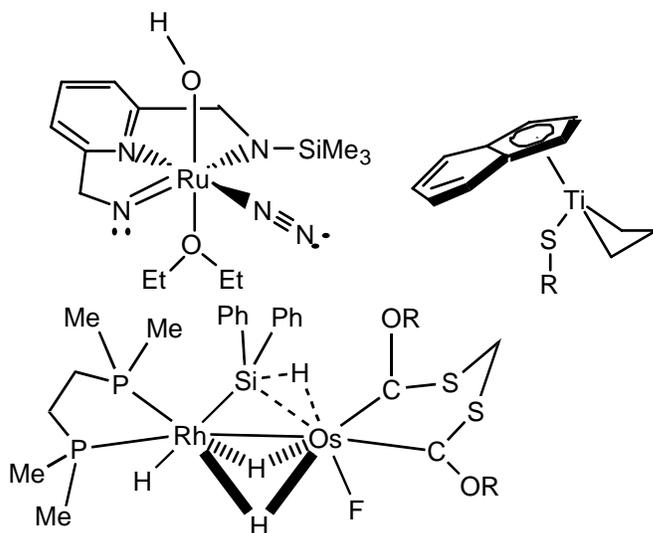
6a) Donnez une description détaillée de composés carbènes de types Fischer et Schrock. Illustrez votre description à l'aide d'exemples spécifiques pour chaque type de composé et leurs synthèses, et discutez de la nature électronique de ces composés et de leurs réactivités.

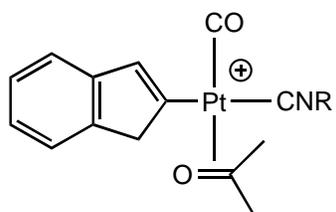
6b) Donnez trois exemples de réactions de substitution de ligands et discutez des facteurs qui influencent la vitesse et le mécanisme de ce type de réaction.

Examen Final
(Version condensée !)
Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230	Date de l'examen: Vendredi, le 30 avril 1999	
Titre du cours: Chimie des complexes	Heure: 9h00-14h00	
Nom du professeur: D. Zargarian	Nombre de pages: 9	
ÉCRIVEZ votre nom et code permanent sur chaque feuille.	RÉPONDEZ à toutes les questions.	AUCUNE documentation n'est permise.

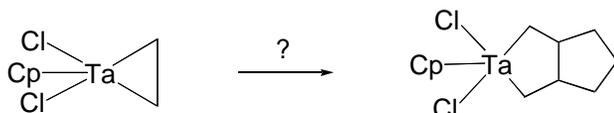
1. Pour les composés suivants donnez l'état d'oxydation (é. o.), la configuration électronique (d^n), le nombre total d'électrons (n. t. é) dans la couche de valence **de chaque métal**, ainsi que le nombre total d'électrons (N) dans l'ensemble du composé (pour les dimères). (15 points)



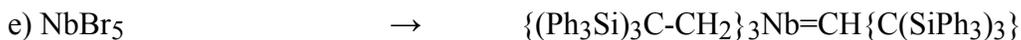
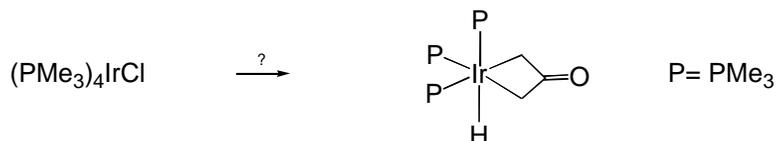


2. Répondez à cinq (5) des questions suivantes en donnant le (les) réactif(s) requis pour effectuer la transformation indiquée. (15 points)

a)

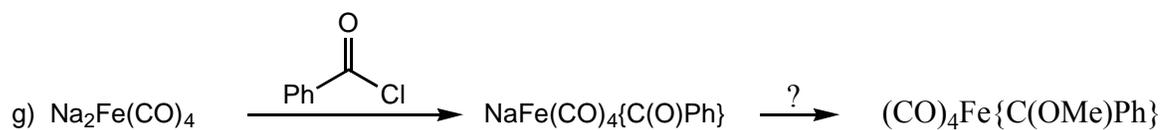
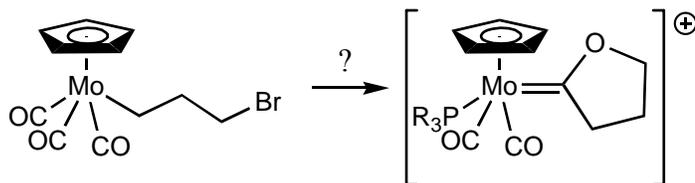


b)

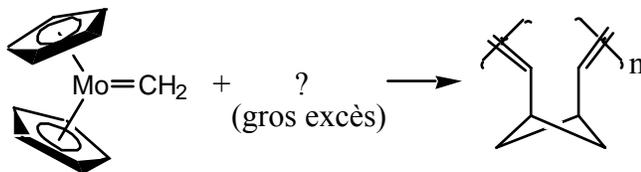


Question 2 (suite) :

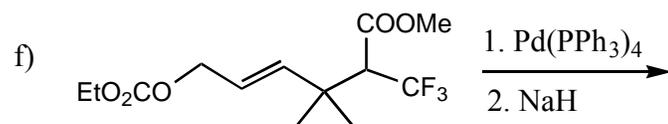
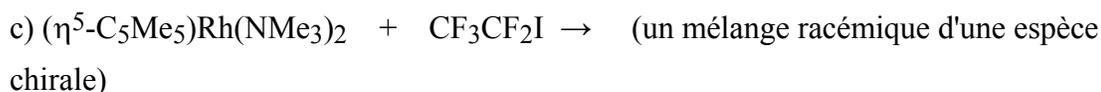
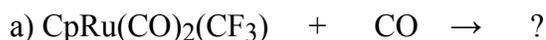
f)



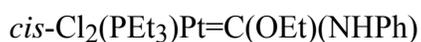
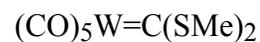
h)



3. Donnez les produits auxquels on devrait s'attendre pour cinq (5) des réactions suivantes. (15 points)

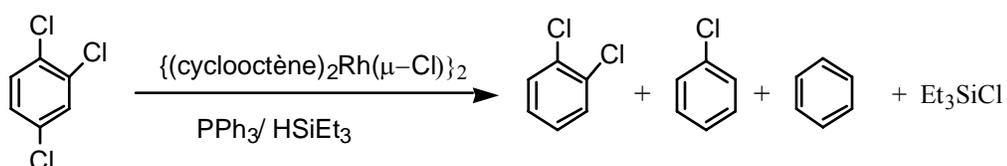


4. Suggérez une bonne voie de synthèse pour trois (3) des composés suivants. (9 points)



5) Les complexes Cp_2Co et $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ sont souvent utilisés dans des réactions rédox. Comment peut-on expliquer la réactivité de ces composés? Donnez les demi-réactions rédox pour chaque complexe (p.e., $\text{A} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}$; $\text{B} \rightarrow \text{D} + \text{e}^-$) et indiquez lequel est l'oxydant et lequel le réducteur. (5 points)

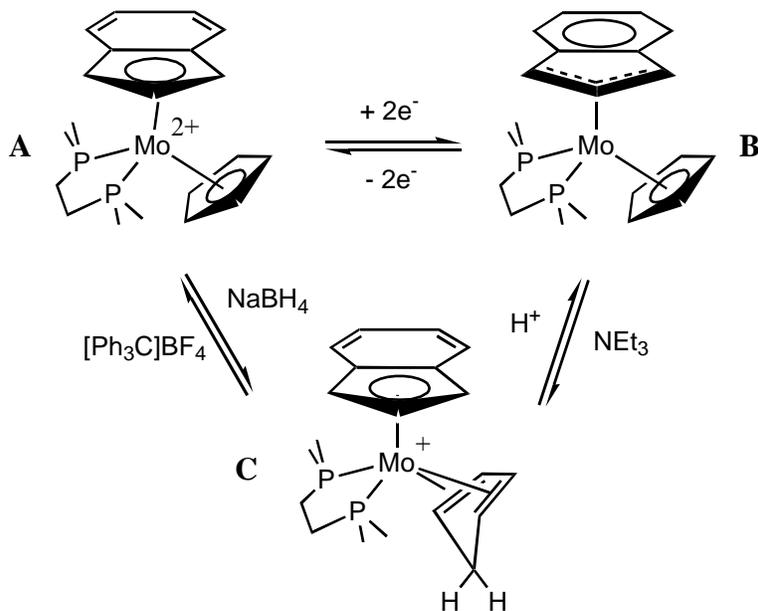
6. Une équipe de chercheurs espagnols ont découvert que le mélange $\{(\text{cyclooctène})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (quant. catal.) / 6 PPh_3 (3 PPh_3 par Rh) / HSiEt_3 (en excès) catalyse la déchlorination des polychloroarènes (voir équation). Ils ont trouvé aussi que le catalyseur de Wilkinson, $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$, peut remplacer $[(\text{alcène})_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2 / 6 \text{PPh}_3$.



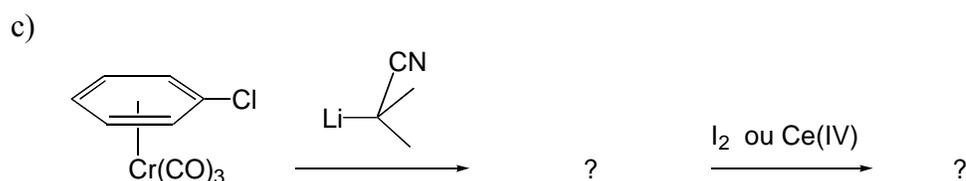
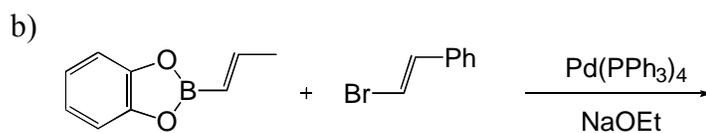
(Esteruelas et al., Organometallics, 1999, 18, 1110)

- Proposez un mécanisme vraisemblable pour cette transformation; montrez clairement l'étape qui régénère l'espèce catalytique active. (10 points)
- Nommez le type de réaction impliqué dans toutes les étapes fondamentales de votre mécanisme. (5 points)

7. Le schéma suivant résume les changements de l'hapticité des ligands indényle (Ind) et cyclopentadiényle (Cp) dans les espèces $[(\text{Ind})\text{CpMo}(\text{dmpe})]^{n+}$. Donnez des justifications détaillées pour expliquer pourquoi c'est l'hapticité de l'Ind qui change ($\eta^5 \rightleftharpoons \eta^3$) lors des réactions rédox ($\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$), tandis que c'est le Cp qui se transforme ($\eta^5 \rightleftharpoons \eta^4$) lors de l'ajout ou de l'enlèvement d'un H^-/H^+ ($\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{C}$, $\mathbf{C} \rightleftharpoons \mathbf{B}$). (10 points)



8) Les questions suivantes ont été tirées des conférences de vos camarades en CHM 6221. Répondez aux questions en donnant les produits des réactions. (6 points)



9. Répondez à une des questions suivantes (9a, 9b ou 9c). (20 points)

9a) Donnez une description détaillée de composés carbènes de types Fischer et Schrock. Illustrez votre description à l'aide d'exemples spécifiques pour chaque type de composé et leurs synthèses, et discutez de la nature électronique de ces composés et de leurs réactivités.

9b) Donnez trois exemples de réactions de substitution de ligands et discutez des facteurs qui influencent la vitesse et le mécanisme de ce type de réaction.

9c) Donnez trois exemples de réactions d'insertion et discutez des facteurs qui influencent ce type de réaction.

Examen Final

(Version condensée !)

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Nom du professeur: D. Zargarian

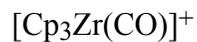
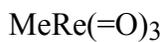
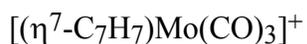
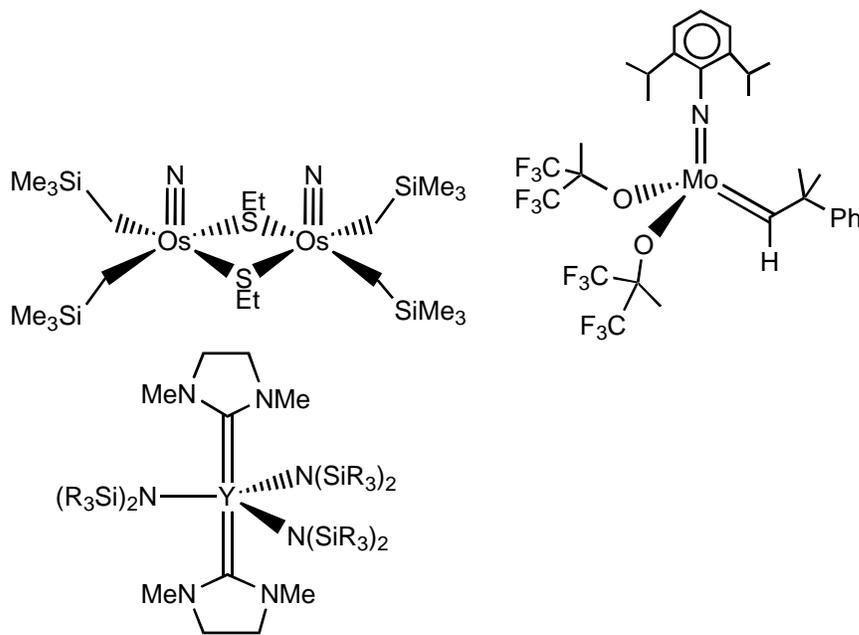
Titre du cours: Chimie des complexes

Salle: G-1015

Date de l'examen: vendredi, le 1^e mai 1998

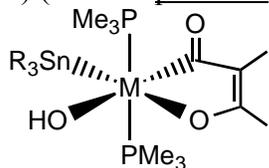
Heure: 13h00-17h00

1. Pour 4 (quatre) des composés suivants, donnez l'état d'oxydation de chaque métal ainsi que le nombre total d'électrons dans l'ensemble du composé. (8 points)



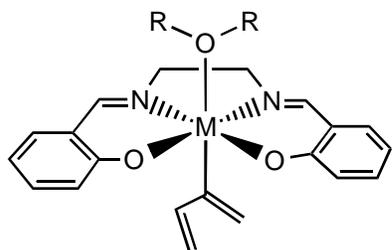
2. Les composés suivants sont électroniquement saturés (18 électrons). Pour 4 (quatre) de ces composés, identifiez le métal de transition et son état d'oxydation. (8 points)

a) (M de la première rangée)

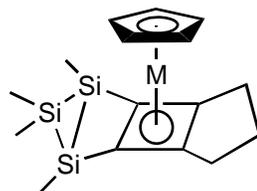


Question 2 (suite) :

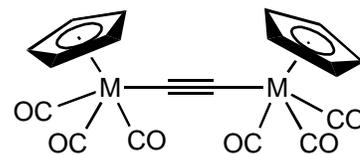
b) (M de la première rangée)
rangée)



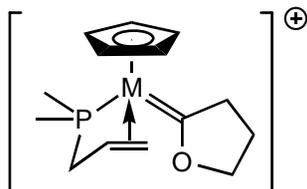
c) (M de la première rangée)



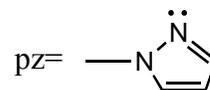
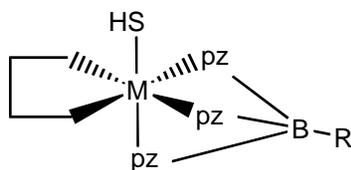
d) (M de la troisième



e) (M de la deuxième rangée)

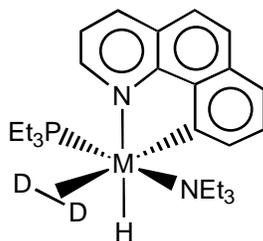


f) (M de la troisième rangée)

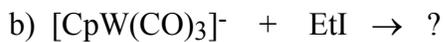


g) (M de la troisième rangée): $\text{CpM}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CN})$

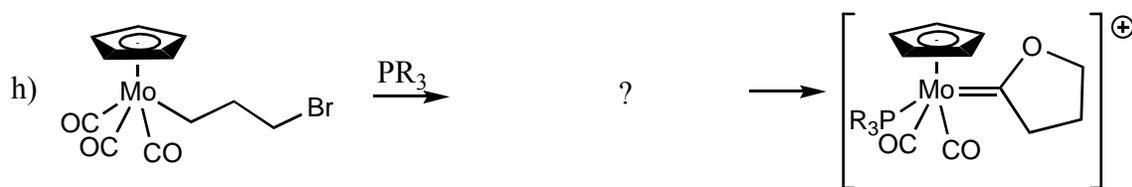
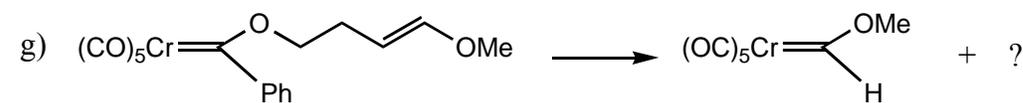
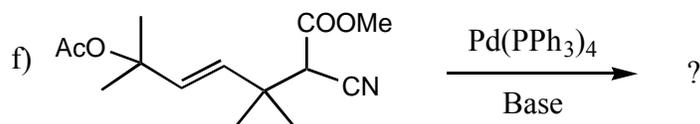
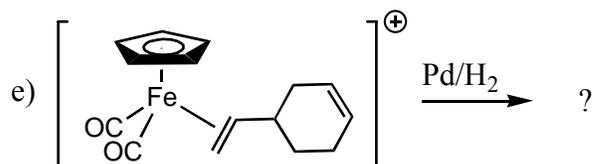
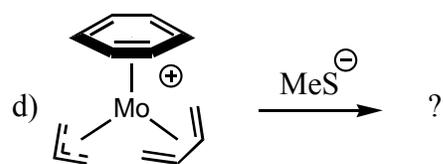
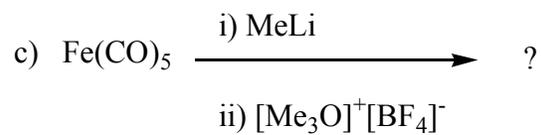
h) (M de la troisième rangée)



3. Pour 8 (huit) des réactions suivantes, donnez les produits auxquels on devrait s'attendre. (24 points)



Question 3 (suite) :





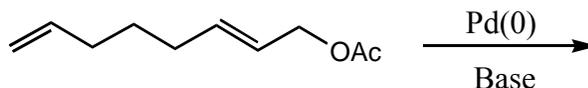
4. Répondez à une des deux questions suivantes (4a ou 4b). (10 points)

4a) Certains composés Pd(0) sont très utiles dans le couplage de divers substrats organiques. Quels sont les produits finaux de la réaction suivante? Expliquez le mécanisme en identifiant le type de réactivité observé à chaque étape du mécanisme, y incluant l'étape de la régénération de l'espèce catalytique. (NB: $\text{PdX}_2 + \text{NEt}_3 =$

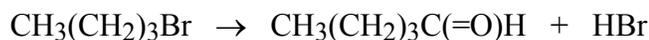
$\text{Pd}(0) + \dots$)



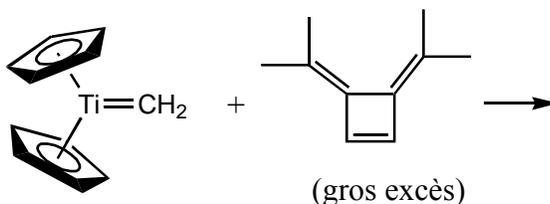
4b) Certains composés Pd(0) catalysent la cyclisation de divers substrats organiques. Quels sont les produits finaux de la réaction suivante? Expliquez le mécanisme en identifiant le type de réactivité observé à chaque étape du mécanisme, y incluant l'étape de la régénération de l'espèce catalytique. Quel est le rôle de la base dans ce système?



5. La transformation suivante est catalysée par $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$ sous une atmosphère de H_2/CO . Proposez un cycle catalytique pour expliquer la formation de chaque produit. Identifiez la réaction fondamentale ayant lieu à chaque étape du cycle proposé. (10 points)



6. La réaction catalytique suivante mène à la formation d'un polymère par ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization). Donnez la structure du polymère résultant. (10 points)



7. Répondez à une des questions suivantes (7a ou 7b). (10 points)

7a) Comment varie la force de la liaison Fe-P dans le composé $[(\eta^4\text{-butadiène})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NEt}_3)\text{-}(\text{P}\{\text{OMe}\}_3)]^{n+}$ selon la charge totale ($n=0$ ou 1)? Expliquez.

7b) Lequel des deux composés *mer*- et *fac*-(PEt_3) $_3\text{Mo}(\text{CO})_6$ est le produit plus vraisemblable de la réaction du $\text{Mo}(\text{CO})_6$ avec PEt_3 ? Justifiez votre réponse.

8. Les études cinétiques de la réaction $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{MoL}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons (\text{CO})_5\text{MoL} + \text{L}$ (L = phosphine) ont démontré que la vitesse de la dissociation du L dépend des substituants des phosphines: $k=0.0032$ (PPh_3), 0.000013 (PMePh_2), 0.000001 (PMe_2Ph). Quels sont les facteurs responsables pour cette observation? Est-ce qu'on prévoit le même comportement pour l'isomère *trans*? Justifiez vos réponses. (10 points)

9. Répondez à une des questions suivantes (9a ou 9b). (10 points)

9a) Donnez deux exemples de réactions de substitution de ligands et discutez les facteurs qui influencent ce type de réaction.

9b) Donnez deux exemples de réactions d'insertion et discutez les facteurs qui influencent ce type de réaction.

Examen Final

Département de Chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Sigle du cours: CHM 3230

Nom du professeur: D. Zargarian

Titre du cours: Chimie des complexes

Salle: G-1015

Date de l'examen: vendredi, le 1^e mai 1998Heure: 13h00-17h00

* Abréviations:

M= métal

L= ligand

[M]= fragment métallique

X= halogénure ou d'autres anions

R = groupe alkyle ou H

Ph= phényle, C₆H₅Ar= aryle, C₆R₅ Δ = chaleurNuc⁻ = NucléophileCp = η^5 -C₅H₅Cp* = η^5 -C₅Me₅tmeda= Me₂N-CH₂CH₂-NMe₂dmpe = Me₂P-CH₂CH₂-PMe₂dppe= Ph₂P-CH₂CH₂-PPh₂

COD = 1,5-cyclooctadiène

py= pyridine, C₅H₅N

Nom:

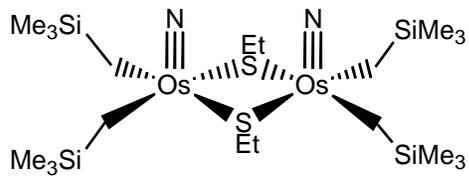
Code permanent:

74 / 8

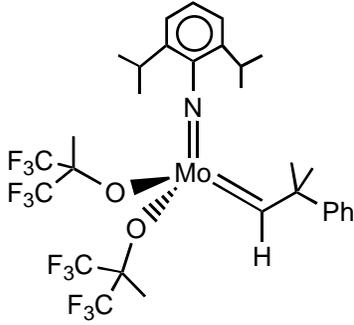
Bonne Chance....

1. Pour 4 (cinq) des composés suivants, donnez l'état d'oxydation de chaque métal ainsi que le nombre total d'électrons dans l'ensemble du composé. (8 points)

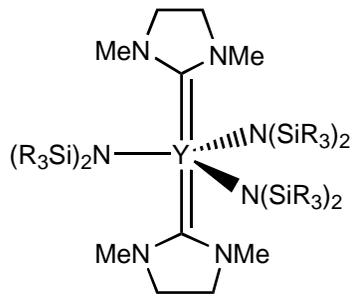
a)



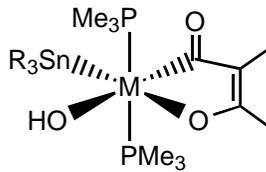
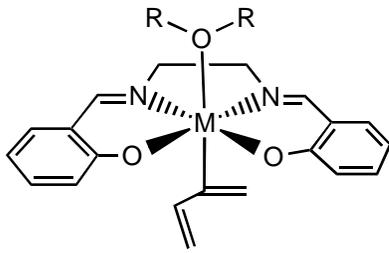
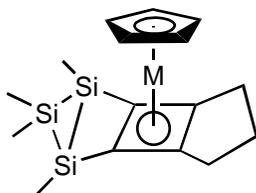
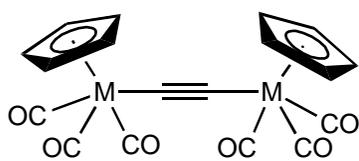
b)

c) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ d) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})_3]^+$ e) $((t\text{-BuO})_3\text{Si-O})_4\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_2$ f) $\text{MeRe}(\text{=O})_3$ g) $[\text{Cp}_3\text{Zr}(\text{CO})]^+$

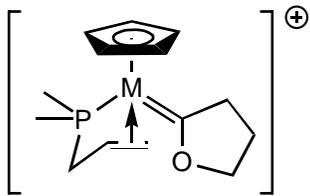
1h) (suite)



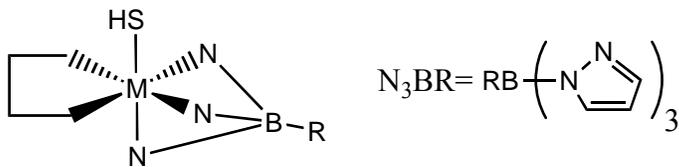
2. Les composés suivants sont électroniquement saturés (18 électrons). Pour 4 (quatre) de ces composés identifiez le métal de transition et son état d'oxydation. (8 points)

a) (M de la première rangée)b) (M de la première rangée)c) (M de la première rangée)d) (M de la troisième rangée)

e) (M de la deuxième rangée)

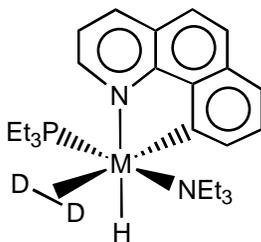


f) (M de la troisième rangée)

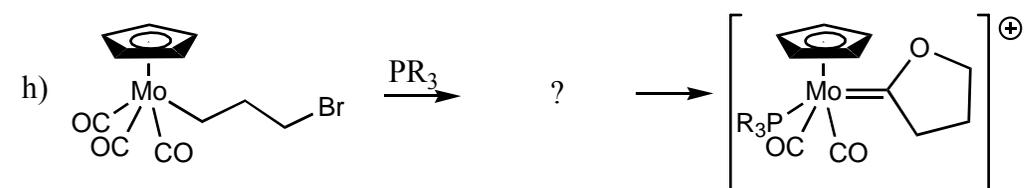
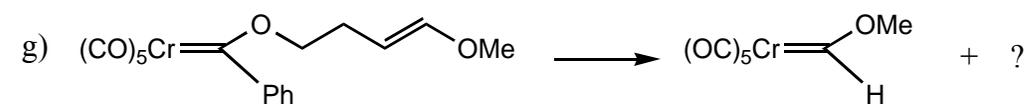
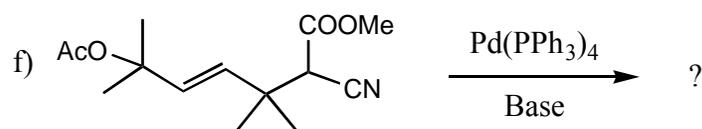
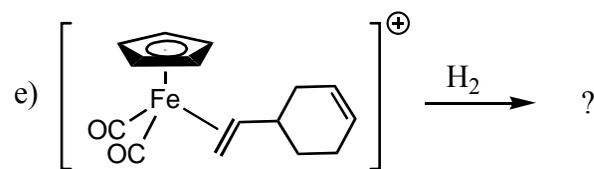
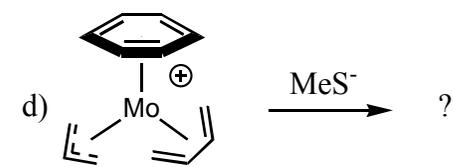
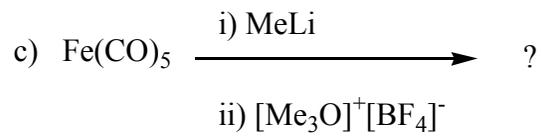
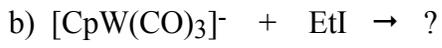
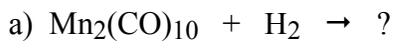


g) (M de la troisième rangée): $\text{CpM}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CN})$

h) (M de la troisième rangée)



3) Pour 7 (sept) des réactions suivantes, donnez les produits auxquels on devrait s'attendre. (21 points)

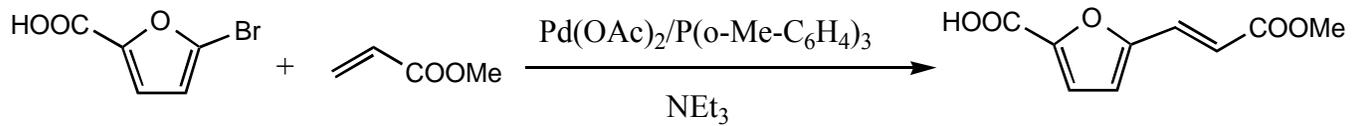


4. Répondez à une des deux questions suivantes (4a ou 4b). (10 points)

4a) Certains composés Pd(0) sont très utiles dans le couplage de divers substrats organiques.

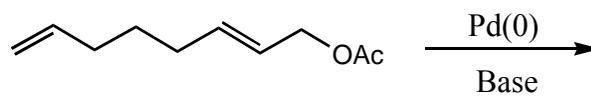
Expliquez le mécanisme de la réaction suivante et identifiez le type de réactivité observé à chaque étape du mécanisme, y incluant l'étape de la régénération de l'espèce catalytique.

(NB: $\text{PdX}_2 + \text{NEt}_3 = \text{Pd}(0) + \dots$)

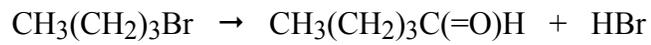


4b) Certains composés Pd(0) catalysent la cyclisation de divers substrats organiques. Expliquez

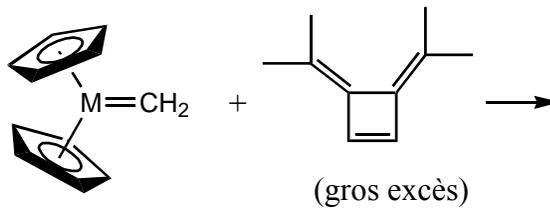
le mécanisme de la réaction catalytique suivante en identifiant les produits de chaque étape dans le cycle catalytique ainsi que les produits finaux. Quel est le rôle du base dans ce système?



5. La transformation suivante est catalysée par $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$ sous une atmosphère de H_2/CO . Proposez un cycle catalytique pour expliquer la formation de chaque produit. Identifiez la réaction fondamentale ayant lieu à chaque étape du cycle proposé. (10 points)



6. La réaction catalytique suivante mène à la formation d'un polymère par ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization). Donnez la structure du polymère résultant. (10 points)



7. Répondez à une des questions suivantes (7a ou 7b). (5 points)

7a) Comment varie la force de la liaison Fe-P dans le composé $[(\eta^4\text{-butadiène})\text{Fe}(\text{CO})(\text{NEt}_3)\text{-}(\text{P}\{\text{OMe}\}_3)]^{n+}$ selon la charge totale ($n= 0$ ou 1)? Expliquez.

7b) Lequel des deux composés *mer*- et *fac*- $(\text{PEt}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_6$ est le produit plus vraisemblable de la réaction du $\text{Mo}(\text{CO})_6$ avec PEt_3 ? Justifiez votre réponse.

8. Les études cinétiques de la réaction $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{MoL}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons (\text{CO})_5\text{MoL} + \text{L}$ (L= phosphine) ont démontré que la vitesse de la dissociation du L dépend des substituants des phosphines: $k= 0.0032$ (PPh_3), 0.000013 (PMePh_2), 0.000001 (PMe_2Ph). Quels sont les facteurs responsables pour cette observation. Est-ce qu'on prévoit le même comportement pour l'isomère *trans*? Justifiez vos réponses. (10 points)

9. Répondez à une des questions suivantes (9a ou 9b).

9a. Donnez une description détaillée de composés carbènes de types Fischer et Schrock. Illustrez votre description à l'aide des exemples spécifiques pour chaque type de composé et leurs synthèses, et discutez la nature électronique de ces composés et leurs réactivités.

9a. Mettez les composés $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$ et $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ en ordre *vis à vis* la longueur de la liaison M-CO (la plus courte, moyenne, la plus longue). Quel est l'ordre du $\nu(\text{CO})$ pour ces composés? Justifiez vos réponses brièvement. (6 points)