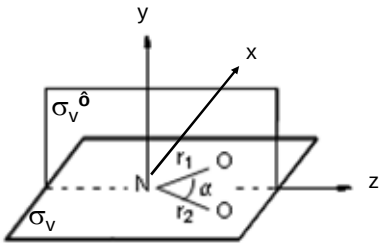
4 – IDENTIFICATION DES COMPOSES INORGANIQUES

1. L'ion libre nitrite NO_2^- appartient au groupe de symétrie C_{2v}. Les bandes observées en IR et en Raman sont :

	ν **(cm^{-1})**	**activité**
NO_2^-	1560	IR + Raman
	1350	IR + Raman
	610	IR + Raman



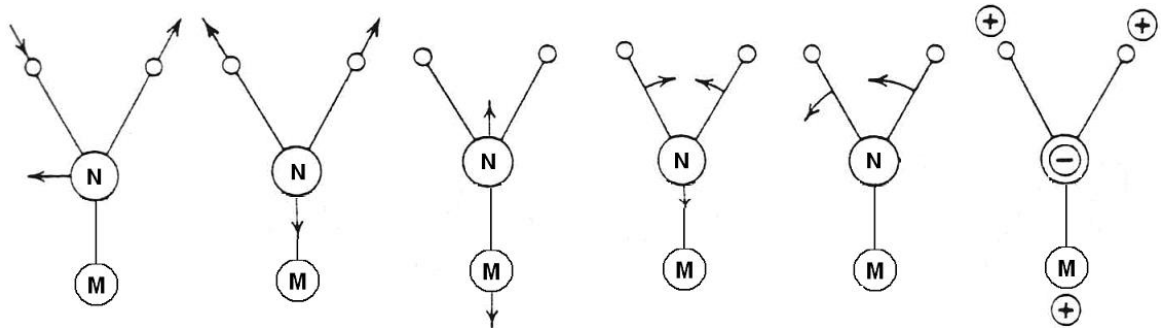
a. Déterminer, en écrivant les matrices de transformations correspondantes, les caractères des représentations réductibles Γ_r et Γ_α.

b. A quoi correspondent ces représentations réductibles ? Les décomposer en représentations irréductibles. Quel est l'avantage d'utiliser les coordonnées internes ?

c. Donner une représentation des modes vibrationnels en précisant leur type (élongation ou déformation), leur symétrie, leur activité en infrarouge et Raman. Attribuer les nombres d'onde.

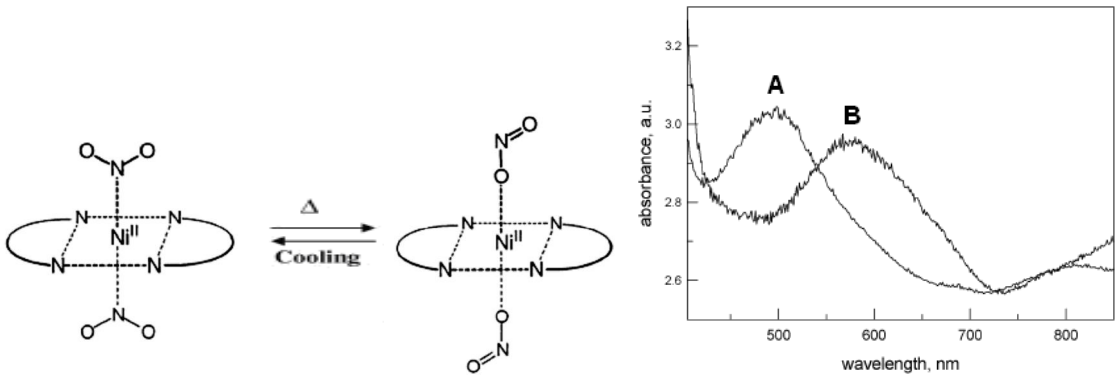
d. L'ion nitrite NO_2^- peut se lier à un métal M^{n+} de différentes façons. S'il se lie par l'azote, on a un complexe **nitro** de symétrie C_{2v}. S'il se lie par un oxygène, c'est un complexe **nitrito** de symétrie C_s. Le complexe nitrito présente cinq bandes en infrarouge: 1450, 1200, 830, 350, 300 cm^{-1}. Le complexe nitro, six bandes : 1370, 1330, 830, 657, 390, 300 cm^{-1}.

L'ion nitrite lié par l'azote possède les modes vibrationnels suivants :



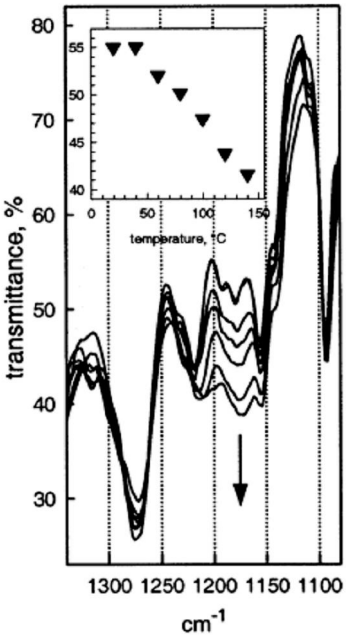
Retrouver la symétrie de ces modes et attribuer les bandes.

e. Le complexe de nickel $[Ni^{II}(dimethylethylenediamine)_2)(NO_2)_2]$ change de couleur réversiblement en fonction de la température. Reconnaître les spectres d'absorption des composés nitro et nitrito.



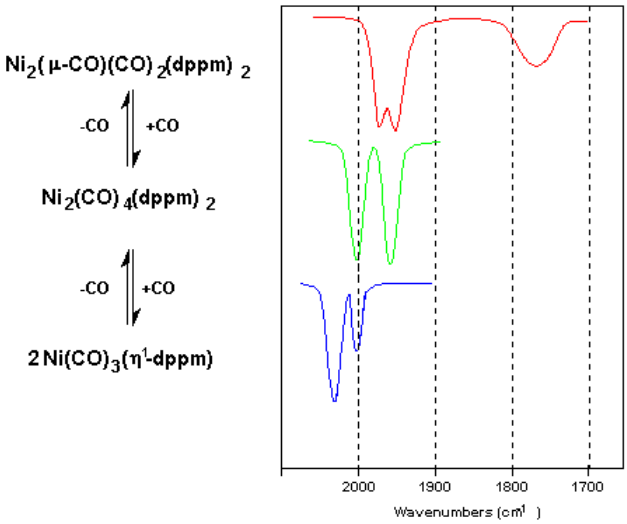
Nitro (Rouge-Rose) **Nitrito** (Bleu)

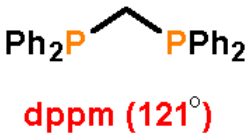
f. La figure suivante montre l'évolution du spectre IR quand la température augmente (en insert, la transmittance de la bande à 1170 cm^{-1}). Pourquoi cette évolution peut-elle être associée à la conversion du nitro en nitrite ?

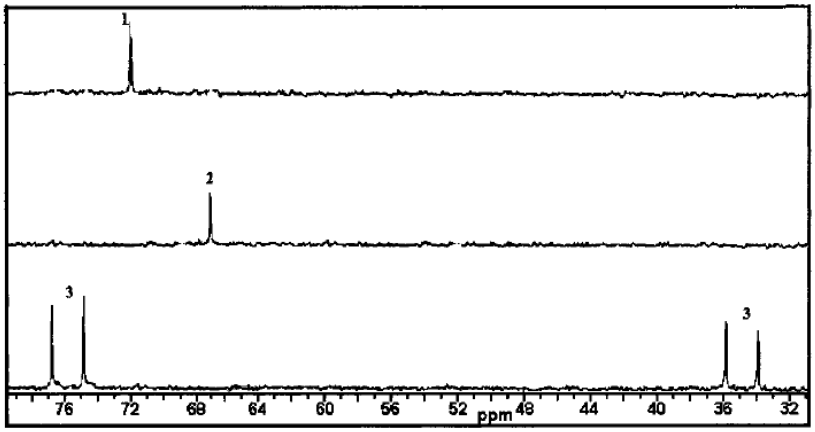


2. Le complexe $Ni_2(\mu\text{-}CO)(CO)_2(dppm)_2$ (**1**) montre que, sous atmosphère de monoxyde de carbone, il évolue en équilibre avec deux autres complexes $Ni_2(CO)_4(dppm)_2$ (**2**) et $Ni(CO)_3(\square^1\text{-}ddpm)$ (**3**). On donne les spectres IR et RMN ^{31}P ($CDCl_3$) des trois complexes. Par ailleurs, la RMN ^{13}C de (**1**) montre un triplet à 200 ppm et un quintuplet à 243 ppm (J = 7Hz) alors que celle de (**2**) ne montre plus qu'un triplet à 196 ppm.

En utilisant ces données et la règle des 16/18 e-, donner la structure des trois complexes en équilibre.





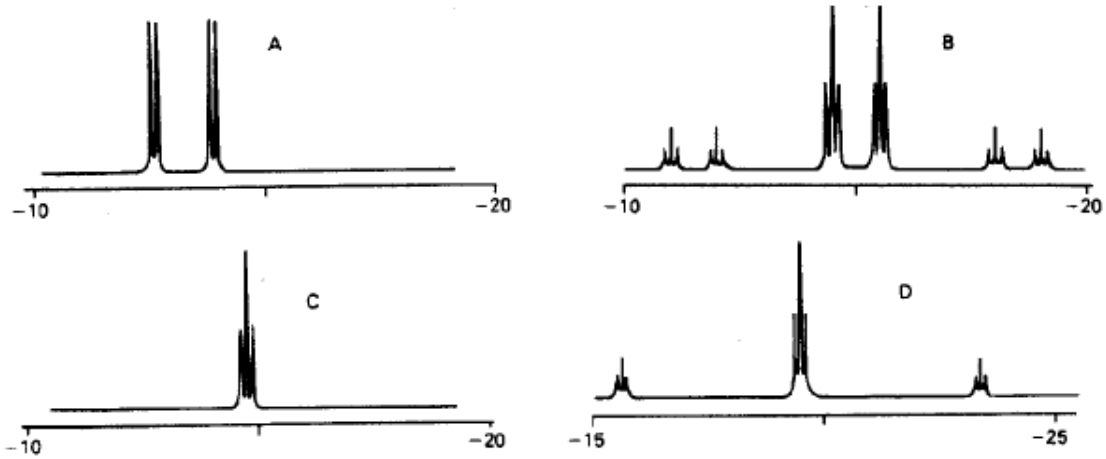


3. Attribuer les spectres RMN ^{1}H (100 MHz) aux complexes :

a. *trans*-$PtHBr(PEt_3)_2$
b. $PdH(CN)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)$
c. $[PtH(PEt_3)_3]ClO_4$
d. *trans*-$PdHCl(PEt_3)_2$

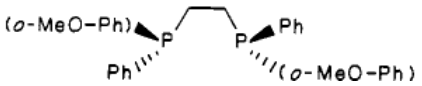
Pour les deux complexes de platine, estimer la valeur de $^{1}J(^{1}H,^{195}Pt)$.

^{31}P (I = ½, 100 %); ^{195}Pt (I = ½, 33.8%); ^{106}Pd (I = 0, 100%);

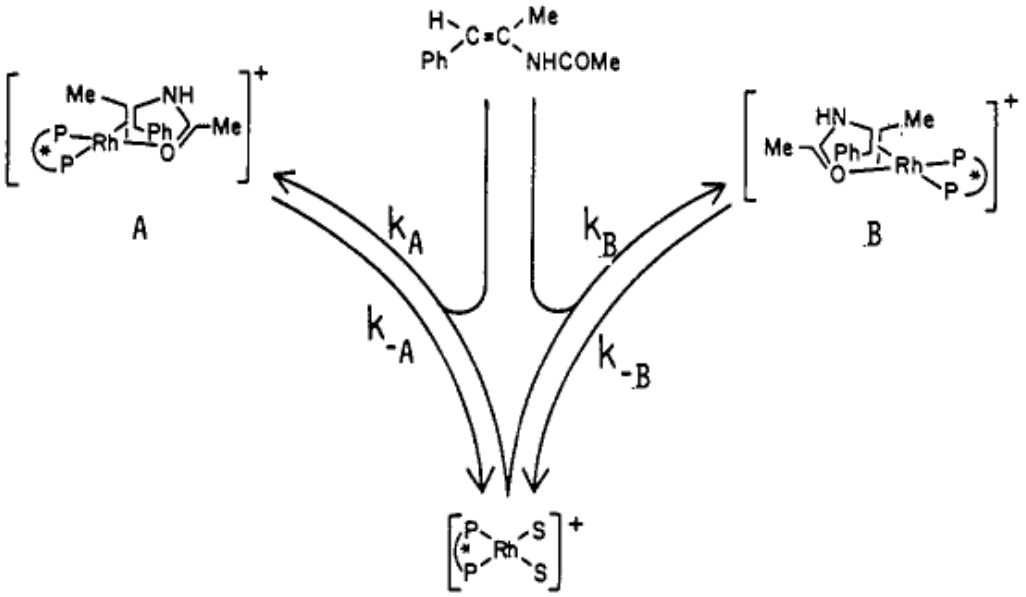


4. En 1970, Knowles développe un catalyseur de rhodium porteur de ligands phosphine chiraux pour une réaction d'hydrogénation d'une double liaison C=C. Lorsque la phosphine est chirale, la catalyse devient stéréosélective. Cette réactivité est induite à la première étape du cycle de catalyse.

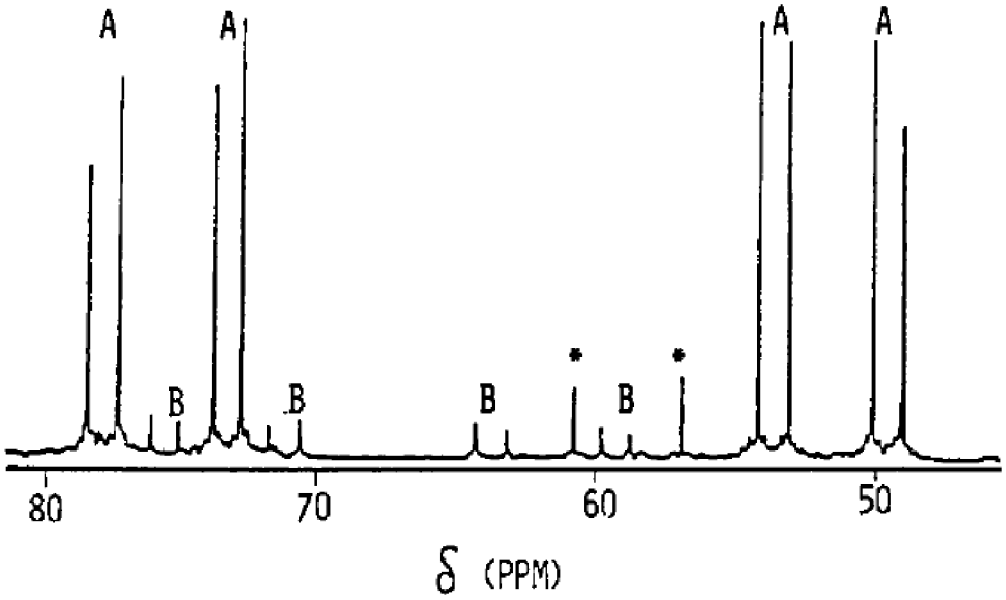
a. Expliquez pourquoi la phosphine ci-dessous est chirale.



b. Dans la première étape du cycle, le réactif peut se fixer de deux façons différentes conduisant ainsi à deux complexes **A** et **B**. Indiquez quelle relation existe entre **A** et **B**.



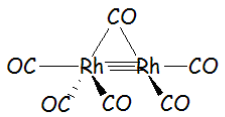
c. On a suivi cette étape par RMN ^{31}P découplée ^{1}H. Analysez ce spectre. Quelle information vous donne-t-il ? (^{31}P : I = ½ ; ^{103}Rh : I = ½)



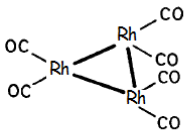
5. Quand $RhCl_3.3H_2O$ est chauffé à 1000°C dans un courant de monoxyde de carbone, de longues aiguilles rouges se subliment sur le tube. L'analyse du composé **A** ainsi formé donne la formule empirique $RhCl(CO)_2$.

- ✓ Une solution benzénique de **A** (0.1g) est mise en réaction avec $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$. On observe un dégagement de monoxyde de carbone et 0.470g d'un solide jaune clair **B** précipite. Des analyses montrent que le surnageant ne contient pas de rhodium.
  Seul le spectre IR de **A** montre des bandes dans la région de 2000 cm^{-1}. La RMN ^{31}P de **B** montre seulement un doublet. Une étude de conductivité sur des solutions de **B** dans le nitrobenzène montre qu'il s'agit d'un électrolyte 1:1.
- ✓ Une solution de **B** (0.5g) dans le chloroforme réagit complètement avec 5.35 ml d'une solution 0.1M de diiode et donne un composé **C** orange qui est aussi un électrolyte 1:1 et qui présente un doublet sur son spectre RMN ^{31}P.
- ✓ Le traitement de A avec du cyclopentadiènyle de sodium dans le tétrahydrofurane et une photolyse UV de la solution conduisent, après purification, à un composé **D** de formule empirique $Rh_2C_{13}H_{10}O_3$. Son spectre infrarouge montre deux bandes à 1989 et 1841 cm^{-1}.
  A haute température, son spectre RMN ^{13}C découplé ^{1}H présente deux signaux carbonyles : un triplet et un doublet avec des intensités relatives 1:2. A basse température, on n'observe qu'un seul triplet.
- ✓ Quand une solution de A dans l'hexane mise sous atmosphère de CO est traitée avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$, un composé brun **E**, de formule empirique RhC_3O_3, se forme.
  A 50°C, son spectre RMN ^{13}C présente un doublet mais à -80°C le spectre contient un triplet et trois doublets ; l'intensité relative des signaux est 1:[1 :1 :1].

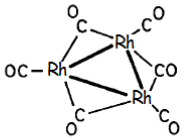
Identifier les composés **A** à **D**, sachant qu'ils sont tous diamagnétiques. Identifier **E** parmi les structures suivantes :



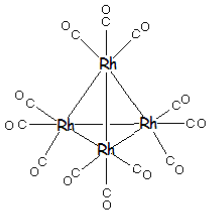
1



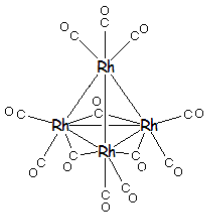
2



3



4



5