

## CCP PC 2015

On s'intéresse, dans la fin de ce problème, à la construction simplifiée des orbitales moléculaires du carbène  $\text{CH}_2$  et des orbitales moléculaires frontalières du carbène métallique, noté  $\text{M}=\text{CH}_2$ , où  $\text{M}$  est un métal de transition du bloc  $d$ . Le but de cette étude est de comprendre pourquoi une cycloaddition [2+2] entre un alcène et un carbène métallique est possible.

A la figure 5.2 sont représentés le diagramme des orbitales moléculaires du carbène  $\text{CH}_2$  ainsi que les orbitales moléculaires frontalières BV (Basse Vacante) de l'éthène et HO (Haute Occupée), notée  $\Phi_2$ , du carbène métallique  $\text{M}=\text{CH}_2$ .

Les orbitales moléculaires frontalières  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$  (BV du carbène métallique  $\text{M}=\text{CH}_2$ ) sont construites sans tenir compte de la présence des autres ligands portés par le métal  $\text{M}$  dans un souci de simplification. On retient, pour cette construction simplifiée des orbitales  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$ , les orbitales frontalières du ligand  $\text{CH}_2$  et les orbitales  $d$  du métal  $\text{M}$ . On suppose que le niveau d'énergie des orbitales  $d$  du métal  $\text{M}$  est situé entre les deux niveaux d'énergie des orbitales frontalières du carbène  $\text{CH}_2$ .

On adopte impérativement le repère orthonormé représenté à la figure 5.2.

- B2.7** Représenter sur un diagramme d'énergie les orbitales moléculaires du dihydrogène  $\text{H}_2$ . Préciser, en le justifiant, le type ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) et le caractère liant ou anti-liant de ces orbitales moléculaires.
- B2.8** Quelles sont les orbitales atomiques de valence du carbone pouvant interagir avec chacune des orbitales moléculaires du fragment  $\text{H}_2$  ?
- B2.9** Ecrire la configuration électronique du carbène  $\text{CH}_2$  dans son état fondamental. En déduire les orbitales frontalières HO et BV du carbène.
- B2.10** Quelle orbitale  $d$  du métal conduit à un recouvrement non nul avec la HO retenue pour le ligand  $\text{CH}_2$  dans la construction des orbitales moléculaires frontalières  $\Phi_2$  et  $\Phi_3$  ? Même question pour la BV retenue pour le ligand  $\text{CH}_2$ .
- B2.11** Proposer une représentation conventionnelle de l'orbitale moléculaire frontalière  $\Phi_3$  (BV du carbène métallique  $\text{M}=\text{CH}_2$ ). On suppose que cette orbitale est construite à partir des mêmes orbitales ayant servi à la construction de  $\Phi_2$ .
- B2.12** Proposer une schématisation du recouvrement entre les orbitales moléculaires frontalières HO (carbène métallique) - BV (éthène) interprétant la cycloaddition [2+2] entre l'éthène et le carbène métallique  $\text{M}=\text{CH}_2$ .

## Document 5 - Réaction de métathèse et diagramme d'orbitales moléculaires

Le mécanisme supposé de la réaction de métathèse consiste en une suite de cycloadditions et de rétro-cycloadditions [2+2], renversables, mettant en jeu un carbène métallique noté  $M=CH_2$  pour simplifier et deux alcènes  $R_1CH=CH_2$  et  $R_2CH=CH_2$ . Il y a alors formation de métallacyclobutanes  $M_1$  et  $M_3$  (cycle à 3 atomes de carbone et 1 atome métallique M) :

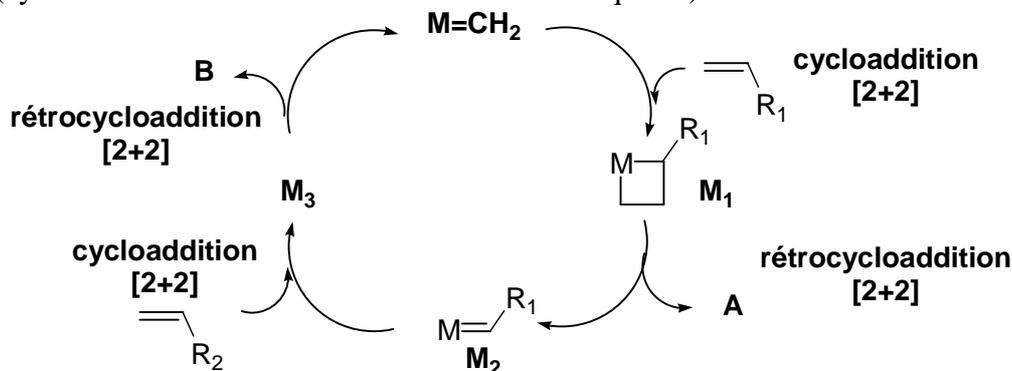


Figure 5.1 - Mécanisme supposé de la réaction de métathèse

Les orbitales moléculaires frontalières BV (Basse Vacante) de l'éthène et HO (Haute Occupée) du carbène métallique sont représentées à la **figure 5.2**. Ces molécules sont représentées dans le plan (yz). Pour la construction des orbitales moléculaires du carbène  $CH_2$ , on suppose que l'atome de carbone est placé au centre d'un repère orthonormé, les atomes d'hydrogène dans le plan (yz), le plan (xz) étant bissecteur. Les orbitales moléculaires du carbène  $CH_2$  sont obtenues par la méthode des fragments : interaction du fragment C avec le fragment  $H_2$ .

Pour la construction des orbitales moléculaires frontalières HO (Haute Occupée) notée  $\Phi_2$  et BV (Basse Vacante) notée  $\Phi_3$  du carbène métallique  $M=CH_2$ , seules les orbitales atomiques  $d$  du métal M et les orbitales moléculaires frontalières du carbène  $CH_2$  sont retenues. On ne tient pas compte dans cette construction simplifiée de la présence des autres ligands portés par le métal M. On suppose que le niveau d'énergie des orbitales  $d$  du métal M est situé entre les deux niveaux d'énergie des orbitales frontalières du carbène  $CH_2$ .

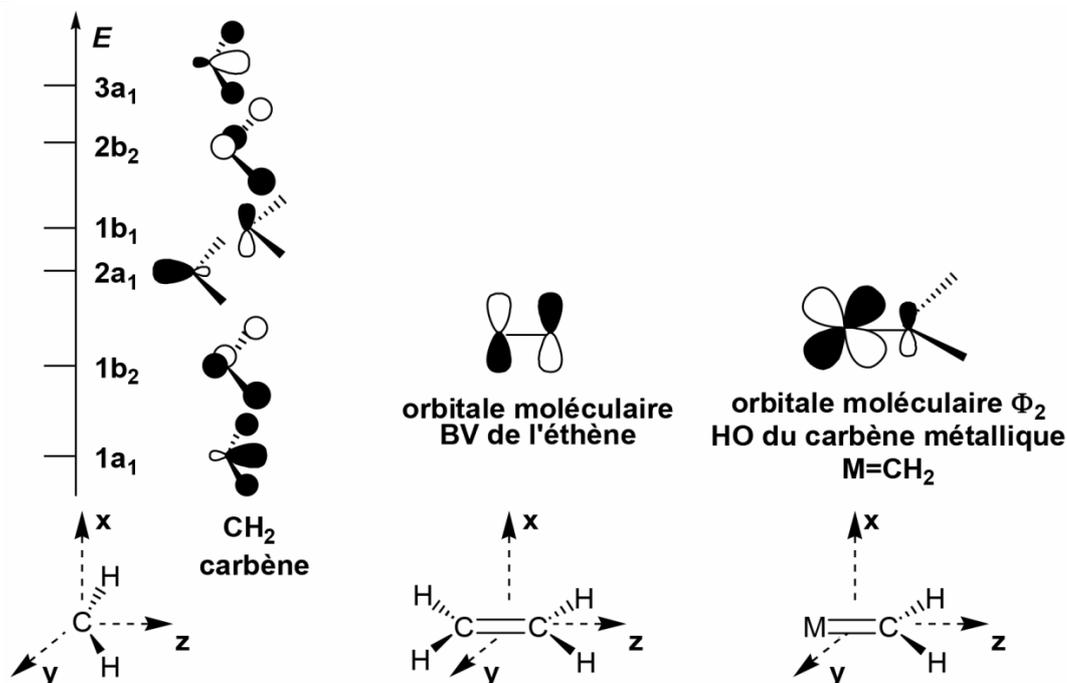


Figure 5.2 - Diagrammes des OM du carbène et représentation des OM frontalières BV de l'éthène et HO du carbène métallique  $M=CH_2$