

DS de chimie 4 – 4 Février 2022

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

*L'utilisation de la calculatrice est autorisée
Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Premier exercice : Synthèse du chlorure d'or (III)

Le chlorure d'or (III), également appelé chlorure aurique, est l'une des espèces chimiques les plus communes contenant de l'or. Il se présente sous la forme d'un solide rouge $AuCl_3(s)$ ou sous la forme d'un complexe $AuCl_4^-$ en présence d'acide chlorhydrique. Cette espèce chimique est utilisée pour améliorer la conservation des photos argentiques depuis le XIX^e siècle, ou encore comme catalyseur dans certaines réactions organiques où il constitue une alternative non toxique aux sels de mercure.

L'un des principaux moyens d'obtention du chlorure d'or (III) au laboratoire est l'utilisation du complexe $AuCl_4^-(aq)$.

Synthèse au laboratoire

L'or métallique n'est oxydé ni par de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$), ni par une solution aqueuse d'acide nitrique ($H_3O^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$). En revanche, un mélange de ces deux acides, appelé eau régale, permet d'oxyder partiellement l'or en complexe $AuCl_4^-(aq)$.

L'eau régale fut mentionnée pour la première fois dans une œuvre de Pseudo-Geber datée d'environ 1300. Historiquement, elle a été utilisée lors de la Seconde Guerre Mondiale par le chimiste hongrois George de Hevesy qui, voulant éviter le vol par les Nazis du prix Nobel en or de Max von Laue et James Franck, a dissous les deux médailles dans l'eau régale. La solution ainsi obtenue a permis plus tard de récupérer l'or pour refabriquer les deux médailles.

Q1. Justifier quantitativement que l'or métallique ne peut pas être oxydé par une solution d'acide nitrique d'un point de vue thermodynamique. Pour cela, on écrira notamment l'équation de la réaction la plus favorable thermodynamiquement et on calculera sa constante d'équilibre à 298 K.

Q2. Déterminer, à partir des données, le potentiel standard du couple $AuCl_4^-(aq) / Au(s)$ à 298 K. Détailler la démarche. En déduire que l'or métallique ne peut pas être oxydé par de l'acide chlorhydrique, en adoptant la même démarche que précédemment.

Q3. Déduire qualitativement pourquoi l'eau régale peut oxyder l'or d'un point de vue thermodynamique et écrire l'équation de réaction correspondante.

La **figure 2** représente le graphique donnant l'évolution des pourcentages des différents complexes $AuCl_x(HO)_y^-_{(aq)}$ (où les indices x et y sont des entiers positifs ou nuls tels que $x + y = 4$) en fonction du pH, les lettres de **A** à **E** étant relatives à chacun des complexes :

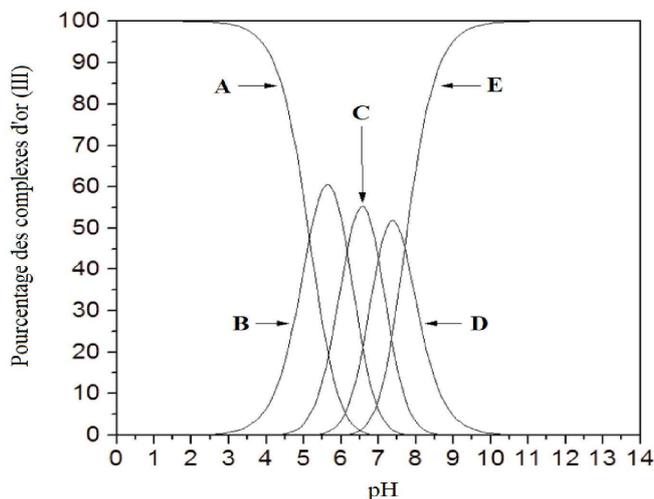


Figure 2

Q4. Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces chimiques **A** à **E** apparaissant sur le graphique de la **figure 2**. Quel intervalle de pH à l'équilibre est compatible avec la prédominance du complexe AuCl_4^- en solution ?

Deuxième exercice

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} forment avec les ions cyanure les ions complexes octaédriques ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Ces complexes trouvent des applications variées :

- les ions ferrocyanure sont utilisés comme additifs alimentaires (E536) antiagglomérants dans le sel de table ; ils sont employés en œnologie pour éliminer les traces de métaux dans les vins blancs et rosés ;
- les ions ferricyanure sont utilisés en photographie argentique comme affaiblisseur de l'image (par oxydation de l'argent métallique) ; ils sont aussi employés pour réaliser la trempe du fer et de l'acier, ainsi qu'en chimie analytique.

Ces complexes sont également connus car ils interviennent dans la synthèse de pigments comme le bleu de Prusse ou bleu de Turnbull. Ces pigments sont en effet obtenus par réaction des ions Fe^{3+} avec les ions ferrocyanure, ou par réaction des ions Fe^{2+} avec les ions ferricyanure. Grâce à ses propriétés complexantes, le bleu de Prusse permet d'éliminer du corps humain le Césium 137 radioactif. Le bleu de Prusse est ainsi utilisé en cas d'accident nucléaire pour traiter les individus contaminés par les radiations. La suite est consacrée à l'étude de la structure électronique et orbitale du complexe ferrocyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Q5- Proposer un schéma de Lewis pour l'ion cyanure.

Orbitales moléculaires des ligands

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure est donné figure 13. Les OM sont numérotées de ① à ⑧. Le système d'axes utilisé est représenté figure 14, Oz est l'axe internucléaire.

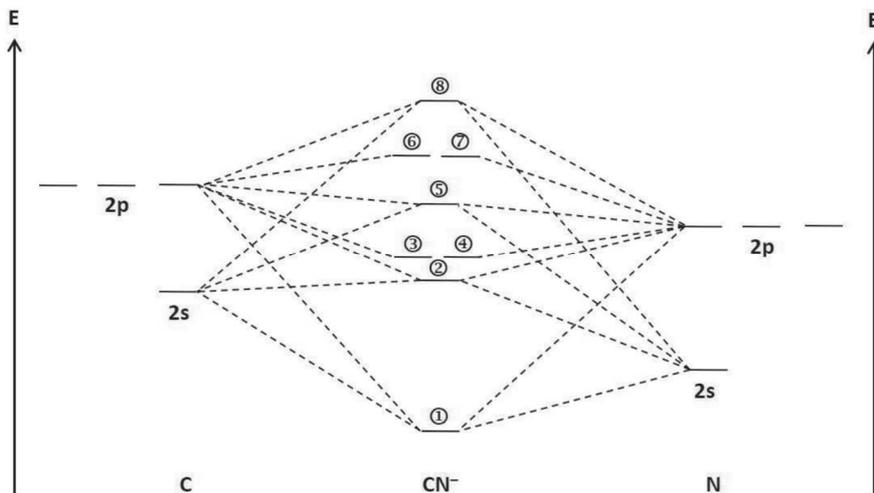


Figure 13 : diagramme d'OM de l'ion cyanure

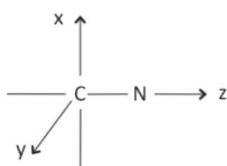


Figure 14 : système d'axes utilisé pour la description des orbitales de l'ion cyanure

Le contour d'isodensité de l'OM (5) est représenté figure 15.

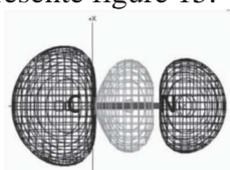


Figure 15 : contour d'isodensité de l'OM(5) issu de la base de données OrbiMol

On donne figure 16 les contours d'isodensité des OM (1) à (4) et (6) à (8) de l'ion cyanure

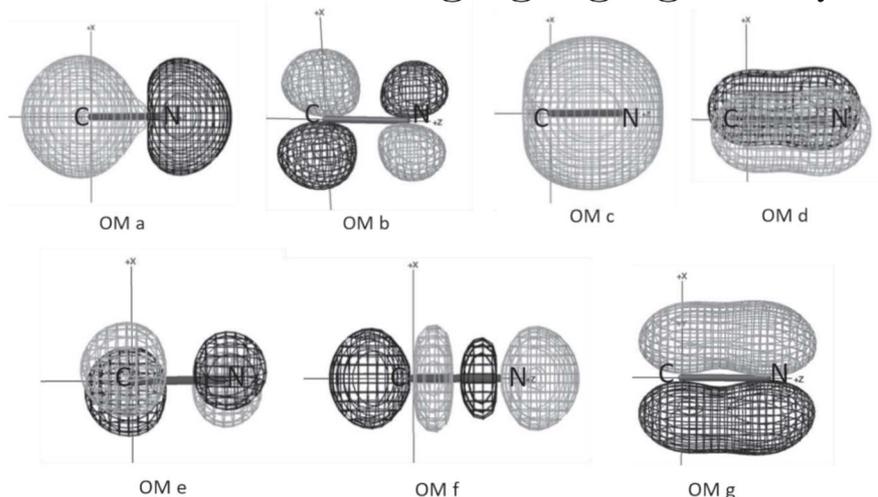


Figure 16 : contours d'isodensité d'OM de l'ion cyanure issus de la base de données OrbiMol

Q6- Attribuer ces courbes d'isodensité aux OM (1) à (4) et (6) à (8) correspondantes.

Q7- Identifier les orbitales frontalières de l'ion cyanure.

Q8- On constate expérimentalement que dans le complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, le fer est lié à l'atome de carbone du ligand cyanure. Comment interpréter cette observation dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires ? Dans le cadre du modèle de Lewis ?

Orbitales moléculaires du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion ferrocyanure, on utilise la méthode des fragments. La représentation des différentes orbitales de fragment tient compte de la position des ligands par rapport au système d'axes représenté figure 17.

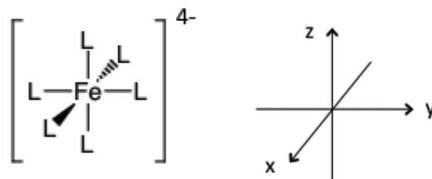


Figure 17 : système d'axes utilisé pour la description des orbitales du complexe

On envisage deux fragments

- Le premier fragment correspond à l'ion central métallique Fe^{2+} , placé au centre du système d'axes. Les orbitales à considérer sont les orbitales atomiques des sous-couches 3d, 4s et 4p.

- Le second fragment correspond à l'ensemble des six ligands CN^- disposés aux sommets d'un octaèdre.

Dans un premier temps, seules les interactions σ entre métal et ligands sont prises en compte, ce qui revient à étudier un complexe que l'on notera $[\text{FeL}_6]^{4-}$ où L^- est un ligand uniquement σ -donneur. On admet que les orbitales du second fragment qu'il faut considérer sont celles représentées figure 18.

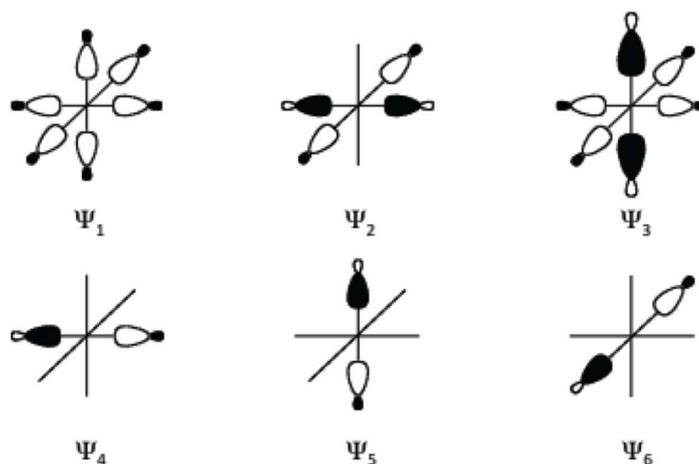


Figure 18 : représentation des orbitales du second fragment à considérer dans le cas de ligands L^- uniquement σ -donneurs

Le diagramme d'OM du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$ où L^- est un ligand σ -donneur est donné figure 19 (document réponse à rendre avec la copie).

Q9- Relier, sur le diagramme de la figure 19, fournie sur le document réponse à rendre avec la copie, chaque OM ou groupe d'OM du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$ aux orbitales de fragment dont il est issu.

Q10- Représenter conventionnellement une orbitale moléculaire 1eg et une orbitale moléculaire 2eg.

Q11- Quels sont les niveaux qui correspondent aux orbitales du « bloc d » au sein du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$?

En plus de leur caractère σ -donneur, les ions cyanure manifestent aussi un effet π -accepteur.

Q12- Expliquer cet effet π -accepteur en indiquant quelles sont les orbitales d du métal et les orbitales moléculaires de l'ion cyanure impliquées.

Q13- À l'aide d'un schéma, expliquer la conséquence de l'interaction évoquée dans la question Q29 sur les orbitales du « bloc d » du complexe.

Q14- Comparer l'éclatement du bloc d dans le cas du complexe $[\text{FeL}_6]^{4-}$ où L^- est un ligand uniquement σ -donneur à l'éclatement dans le cas de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Indiquer, en justifiant la réponse, si le ligand CN^- conduit plutôt à des complexes à champ fort ou à champ faible.

Q15- La bande d'absorption infrarouge de la liaison C – N dans l'ion CN^- libre est située à $2\,250\text{ cm}^{-1}$, alors qu'elle est située à $2\,044\text{ cm}^{-1}$ dans $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Proposer une interprétation de cette observation.

Le spectre UV-visible d'une solution aqueuse contenant des ions ferrocyanure montre une bande d'absorption dont le maximum est situé à $\lambda = 322\text{ nm}$.

Q16- À quelle transition peut on faire correspondre la bande à $\lambda = 322\text{ nm}$? Estimer la valeur (exprimée en cm^{-1}) de l'éclatement du champ cristallin Δo dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Commenter la valeur de Δo trouvée précédemment, en lien avec la nature du ligand et avec l'énergie d'appariement $P = 19\,150\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'ion Fe^{2+} .

Données :

Élément	H	C	N	Cl	Xe	Au
Numéro atomique ,Z	1	6	7	17	54	
Masse molaire atomique (gmol^{-1})	1,0	12,0	14,0	35,5		197,0

Constante de formation globale de AuCl_4^- (aq) à 298 K : $\beta_4 = 10^{30}$

Potentiels standard (supposés indépendants de la température)

Couple	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}_{(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$	$\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}$
E° (V)	0	0,96	1,36	1,50

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

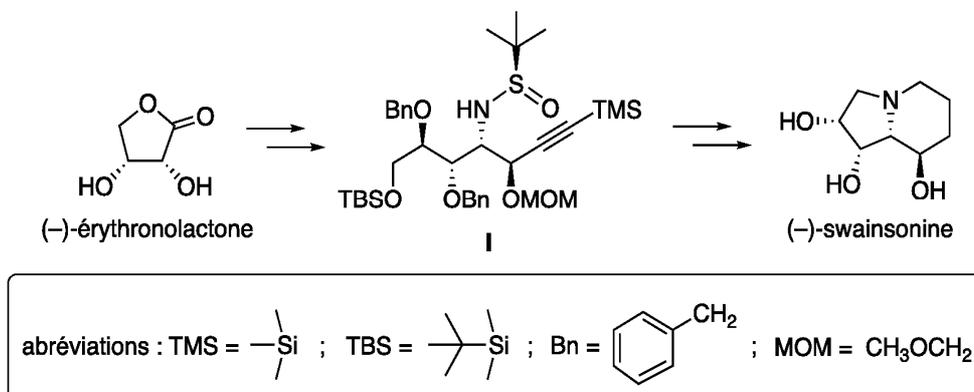
Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19}\text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$

À 298 K : $RT \ln(10)/F = 0,06\text{ V}$

Troisième partie : Synthèse asymétrique de la (-)-swainsonine

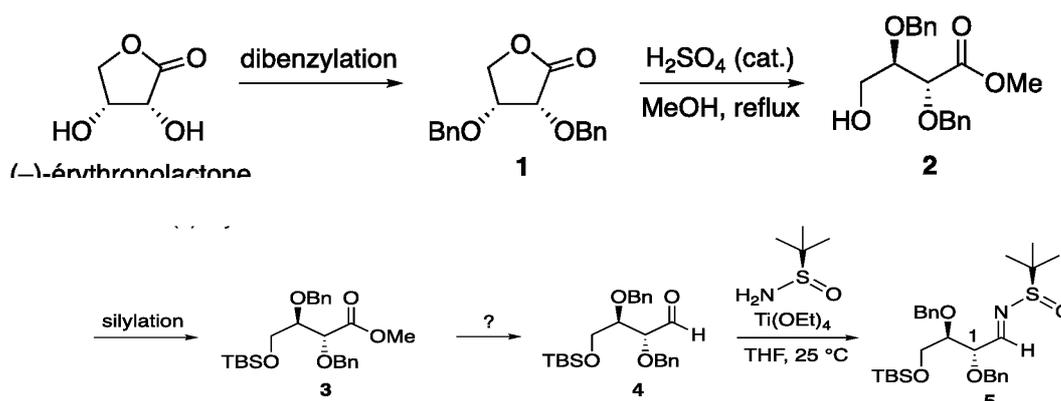
La (-)-swainsonine est un alcaloïde toxique présent dans plusieurs espèces de plantes à fleurs de l'ouest de l'Australie et du sud des États-Unis d'Amérique qui sont responsables de l'intoxication des bétails. De nombreux groupes de recherche à travers le monde ont mis au point des synthèses de cette molécule afin d'étudier sa bioactivité. Ce problème s'intéresse à la synthèse asymétrique de la (-)-swainsonine à partir de la (-)-érythronolactone commerciale *via* l'intermédiaire **1** (*Organic Letters* **2011**, *13*, 6452) :



Les deux parties de ce problème sont indépendantes et le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Partie I - Synthèse de l'intermédiaire **1**I.1 - Synthèse de la *N*-*tert*-butylsulfinylimine **5**

La synthèse de l'intermédiaire **1** nécessite la préparation de la *N*-*tert*-butylsulfinylimine **5** qui peut être obtenue à partir de la (-)-érythronolactone par la séquence réactionnelle suivante :



III1. Reproduire la (-)-érythronolactone et entourer les groupes caractéristiques. Indiquer le nom des familles fonctionnelles correspondantes.

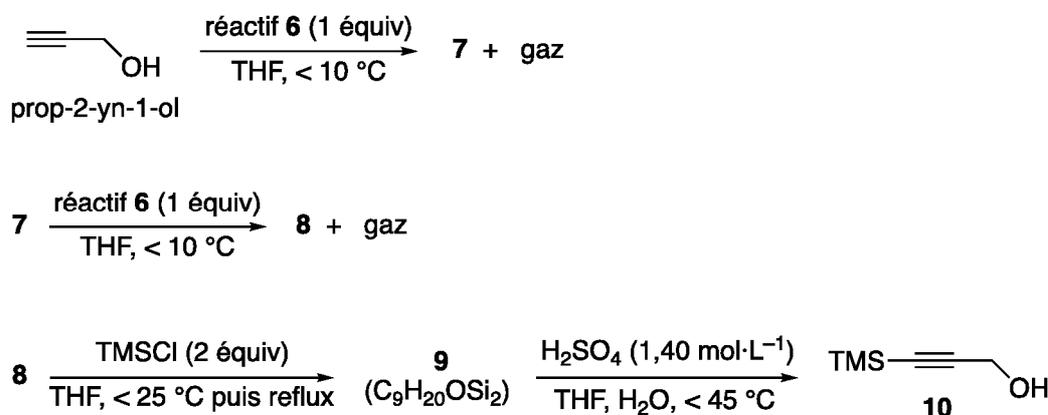
III2. Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation **1** → **2**.

III3. Proposer des conditions opératoires pour la transformation **3** → **4**.

III4. Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* de l'atome de carbone asymétrique d'indice de position 1 noté sur la structure de l'espèce **5**. Justifier la réponse.

I.2 - Synthèse du 3-triméthylsilylprop-2-yn-1-ol **10**

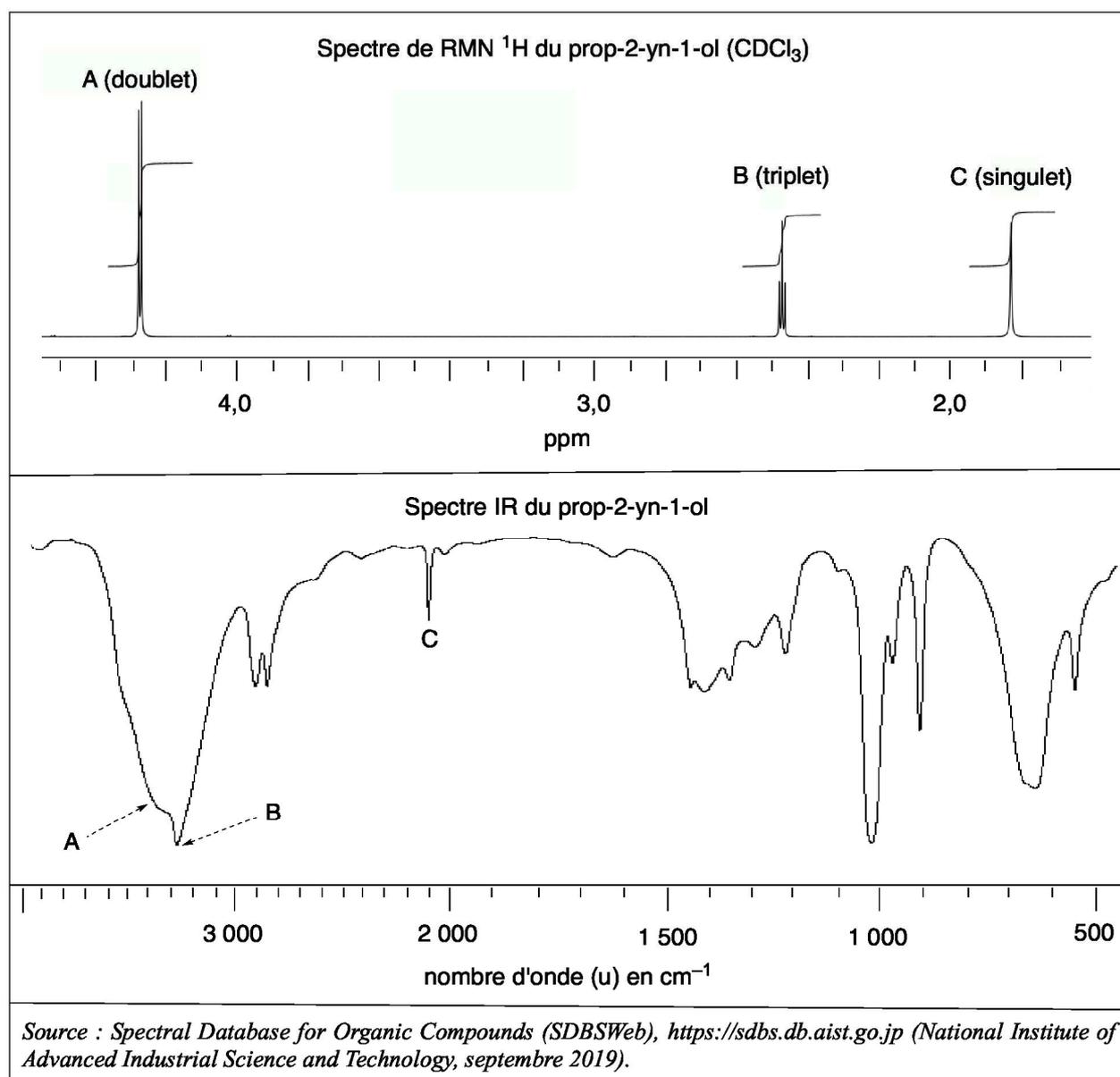
La synthèse de l'intermédiaire **1** nécessite également la préparation de l'espèce **10** à partir du prop-2-yn-1-ol commercial selon la séquence réactionnelle suivante :



Le protocole de la synthèse du 3-triméthylsilylprop-2-yn-1-ol **10** est donné ci-après.

Sous atmosphère inerte, 48,7 g (2,0 mol) de copeaux de magnésium et 1 L de tétrahydrofurane anhydre sont introduits dans un ballon tricol de 3 L équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée isobare, d'un réfrigérant (tous passés à l'étuve pendant une nuit) et d'un thermomètre. À la suspension ainsi obtenue, 149,5 mL de bromoéthane (2,0 mol) sont additionnés goutte-à-goutte sur une période de 3 h en maintenant la température inférieure à 50 °C. À la fin de l'addition, la solution, de couleur gris-vert, est chauffée à 50 °C pendant 1 h, puis refroidie à 5 °C avec un bain de glace. La solution obtenue est dosée en retour par le diiode (I₂) permettant de calculer un rendement de 73 %. En maintenant la température inférieure à 10 °C, 41,6 mL (0,72 mol) de prop-2-yn-1-ol dans 42 mL de tétrahydrofurane anhydre sont additionnés goutte-à-goutte en 2 h à la solution précédente. L'ampoule d'addition est rincée avec 25 mL de tétrahydrofurane anhydre, puis le milieu est agité toute la nuit. La solution résultante est refroidie à 5 °C avec un bain de glace et 184 mL (1,45 mol) de chlorotriméthylsilane (TMSCl) sont introduits dans l'ampoule de coulée et additionnés goutte-à-goutte sur 1 h en maintenant la température inférieure à 25 °C. À la fin de l'addition, le milieu est chauffé à reflux pendant 2 h.

La suspension est ensuite refroidie à 20 °C et 800 mL d'acide sulfurique aqueux (1,40 mol·L⁻¹) sont additionnés avec précaution en 45 min de façon à maintenir la température en dessous de 45 °C. Après 5 min d'agitation, la solution résultante est refroidie à température ambiante, puis 600 mL de diéthyléther sont ajoutés. Les deux phases sont agitées puis transférées dans une ampoule à décanter de 4 L et séparées. La phase aqueuse est extraite deux fois avec 400 mL de diéthyléther. Les phases organiques sont regroupées, puis lavées deux fois avec 1 L d'eau et une fois avec 800 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de magnésium anhydre et concentrées à l'évaporateur rotatif. Le résidu jaune-brun obtenu est purifié par distillation sous vide pour conduire à 86 g de 3-triméthylsilylprop-2-yn-1-ol **10** sous forme de liquide incolore.



Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 400 MHz du prop-2-yn-1-ol dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) présente trois signaux A, B et C. Le signal C disparaît lorsqu'une goutte d'eau lourde (D_2O) est ajoutée.

III5. Pour chacun de ces signaux indiquer le nombre d'atomes d'hydrogène. Attribuer chacun de ces signaux à un ou des atomes d'hydrogène du prop-2-yn-1-ol. Écrire la réaction responsable de la disparition du signal C par ajout d'eau lourde.

III6. Proposer une attribution pour les trois bandes d'absorption A, B et C indiquées sur le spectre infrarouge (IR) du prop-2-yn-1-ol.

Dans le protocole de synthèse mis en œuvre, le réactif **6** est formé *in situ* avant de réagir avec le prop-2-yn-1-ol.

III7. Représenter le réactif **6**.

III8. Justifier les conditions opératoires soulignées dans le protocole de la synthèse du composé **10** en écrivant notamment les équations des réactions secondaires à éviter.

III9. Représenter les structures des intermédiaires **7** et **8** en les justifiant à l'aide des données thermodynamiques fournies. Identifier le gaz qui accompagne la formation de ces intermédiaires.

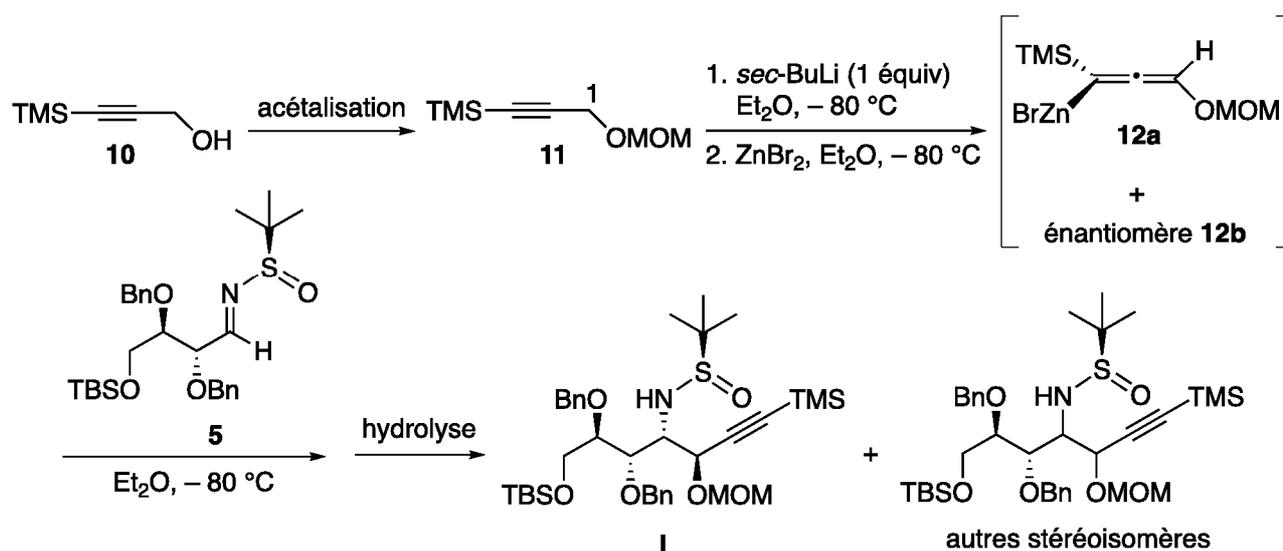
III10. Déterminer le sens de la polarisation de la liaison silicium-chlore.

Proposer une structure pour l'espèce **9** sachant que le chlorotriméthylsilane (TMSCl) réagit en tant qu'électrophile dans la transformation **8** → **9**.

III11. Expliquer le rôle de l'extraction et des lavages dans le protocole de synthèse du 3-triméthylsilylprop-2-yn-1-ol **10**.

I.3 - Obtention de l'intermédiaire I

La réaction de la *N-tert*-butylsulfinylimine **5** avec le mélange d'allénylzincs **12a** et **12b** issu de l'espèce **11** permet finalement d'accéder majoritairement à l'intermédiaire **I** :



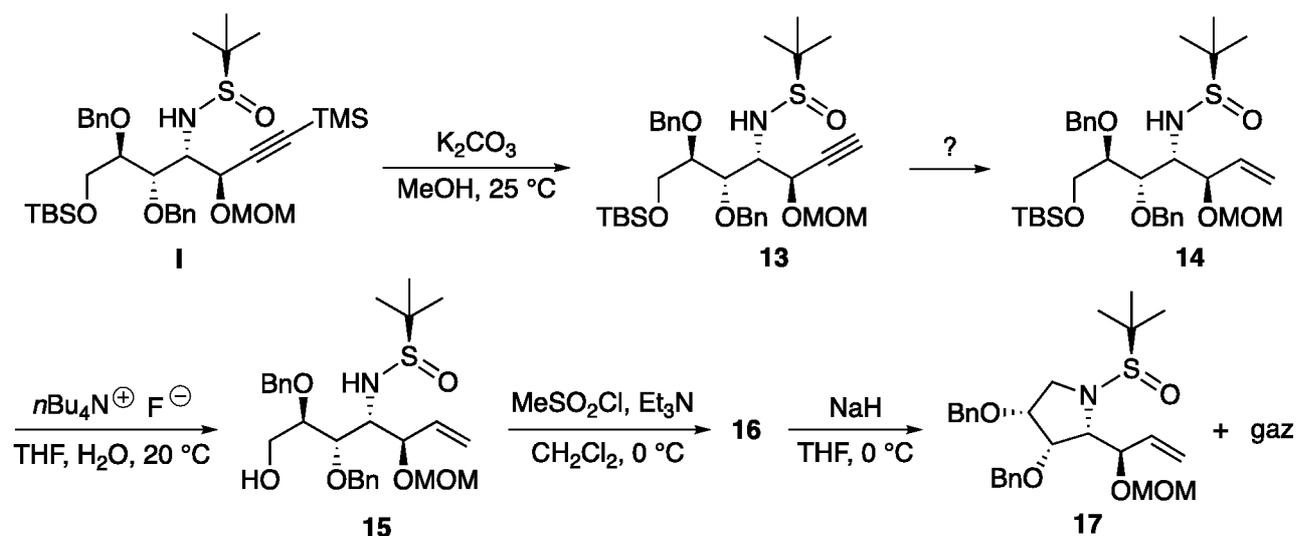
III12. La déprotonation de l'espèce **11** avec un équivalent de *sec*-butyllithium a lieu en position propargylique (atome de carbone d'indice de position 1 noté sur la structure de l'espèce **11**). Justifier pourquoi les atomes d'hydrogène portés par cet atome de carbone sont les plus acides.

III13. Montrer que l'allénylzinc **12a** est chiral. Déterminer les proportions de **12a** et **12b** sachant que le mélange obtenu n'a pas d'activité optique.

III14. La réaction du mélange des énantiomères **12a** et **12b** avec la *N-tert*-butylsulfinylimine **5** conduit majoritairement à la formation de l'espèce **I**. Combien d'autres stéréoisomères sont formés lors de cette réaction ? Quelle(s) relation(s) d'isomérisme les lie(nt). Justifier les réponses.

Partie II - Accès à la (-)-swainsonine

L'intermédiaire **1** est tout d'abord transformé en espèce cyclique **17** selon la séquence réactionnelle suivante :



Dans la première étape, la position acétylénique de l'intermédiaire **1** est désilylée par le méthanolate de potassium (MeOK), obtenu par réaction du carbonate de potassium (K_2CO_3) avec le méthanol (MeOH).

III15. Écrire la réaction acide-base entre le méthanol et le carbonate de potassium. À l'aide des valeurs de pK_a des couples acide-base associés, justifier pourquoi cette réaction est *a priori* très peu avancée.

Expérimentalement, 100 mL d'une solution de méthanolate de potassium, de concentration environ égale à $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sont préparés en mettant à réagir 9,50 g de carbonate de potassium avec 100 mL de méthanol pendant 6 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La réaction s'accompagne de la formation de 6,88 g d'hydrogénocarbonate de potassium solide ($KHCO_3$) inerte dans ces conditions et qui est séparé par filtration.

III16. Montrer qu'après 6 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la réaction entre le méthanol et le carbonate de potassium est totale.

III17. Proposer une explication en s'appuyant sur les différences de solubilité des espèces dans le méthanol.

III18. Proposer des conditions opératoires pour réaliser la transformation **13** \rightarrow **14**.

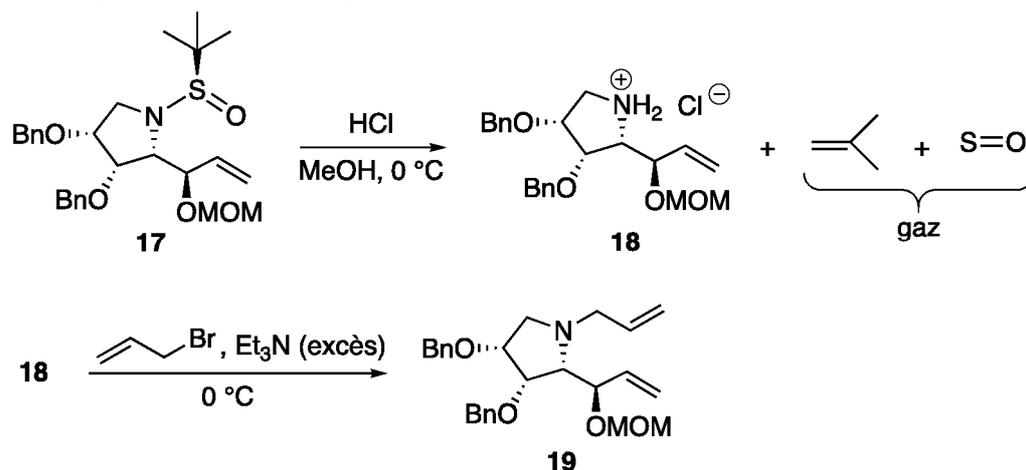
Lors de la transformation **14** \rightarrow **15**, il y a création d'une liaison silicium-fluor très forte. Proposer un mécanisme d'addition-élimination (A-E) faisant intervenir un atome de silicium hypervalent pour rendre compte de la formation du produit désilylé **15**.

III19. Donner une représentation spatiale topologique du produit **16** obtenu par réaction de l'espèce **15** avec le chlorure de méthanesulfonyle, nommé aussi chlorure de mésyle ($MeSO_2Cl$), en présence de triéthylamine (Et_3N).

Expliquer l'intérêt de la transformation **15** \rightarrow **16**.

III20. Indiquer le gaz se dégageant lors de la transformation **16** \rightarrow **17**. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'espèce **17**.

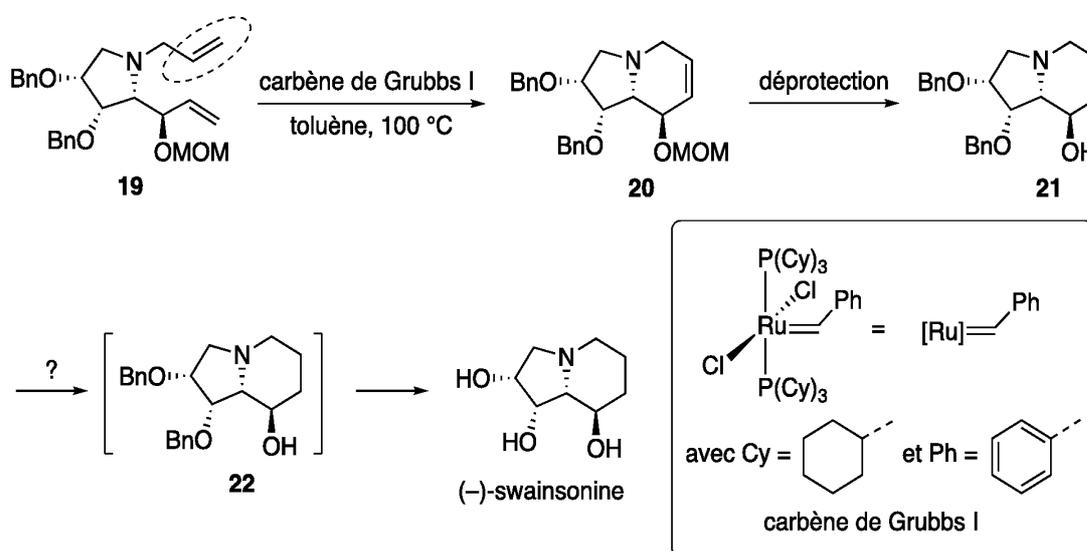
La synthèse se poursuit avec la séquence de réactions suivante :



III21. En milieu acide, l'atome d'azote de l'espèce **17** est protoné. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du chlorure d'alkylammonium **18** à partir de l'espèce **17** en milieu acide.

III22. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation de l'espèce **19** par réaction du chlorure d'alkylammonium **18** avec le bromure d'allyle (CH₂=CHCH₂Br) en présence d'un excès de triéthylamine (Et₃N).

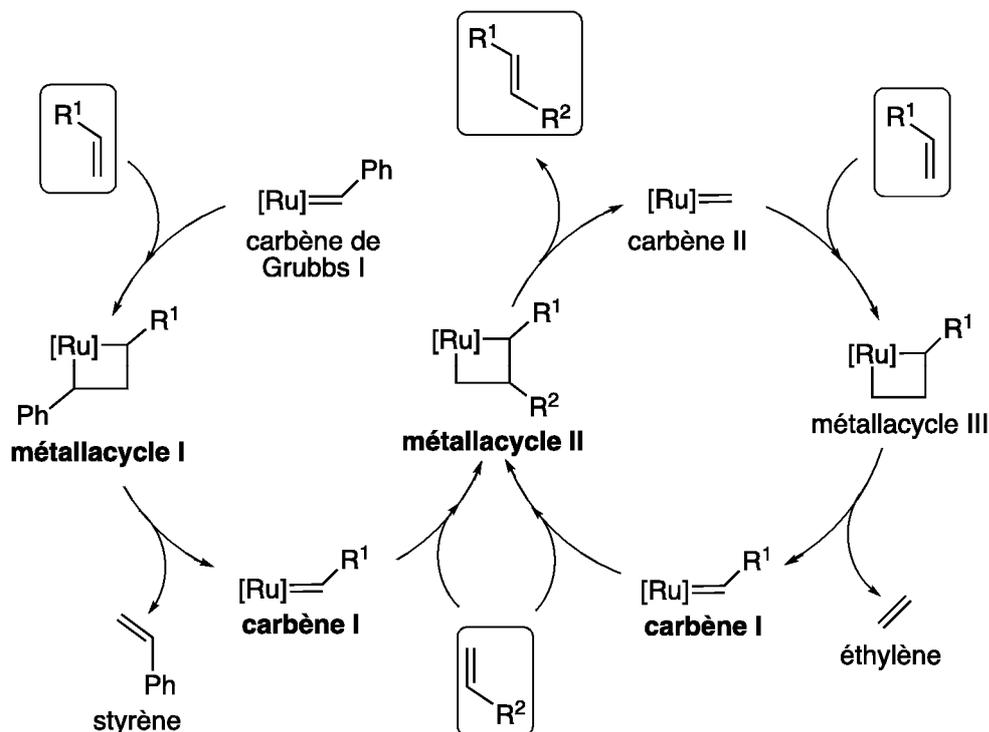
La (-)-swainsonine est ensuite obtenue en deux étapes selon une séquence réactionnelle représentée ci-dessous et impliquant la formation de l'espèce bicyclique **20** via une métathèse d'alcènes catalysée par le carbène de Grubbs I :



La métathèse est une réaction dans laquelle des fragments entre molécules organiques s'intervertissent. Dans le cadre de la métathèse des alcènes, les fragments échangés correspondent à des groupements alkylidène :



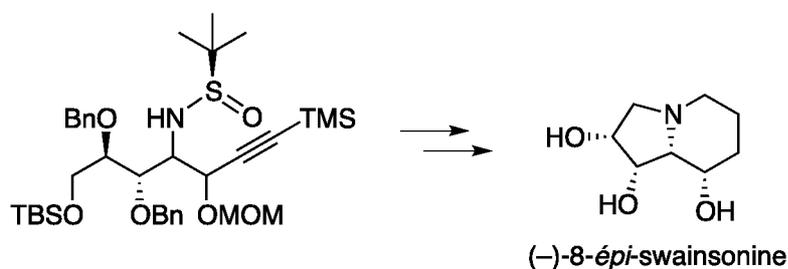
Les catalyseurs de métathèse des alcènes sont en général des carbènes de métaux de transition comme le nickel, le tungstène et le ruthénium. Avec le carbène de Grubbs I, le mécanisme met en jeu le cycle catalytique suivant :



III23. En considérant que la double liaison carbone-carbone entourée sur l'espèce **19** est la plus réactive vis-à-vis du carbène de Grubbs I, donner une représentation plane topologique des **métallacycles I et II** et du **carbène I** du cycle catalytique de la métathèse des alcènes conduisant à l'espèce bicyclique **20**.

III24. Proposer des conditions opératoires pour la transformation **21** → **22**. Dans ces conditions, les fonctions alcool sont libérées pour conduire à la (-)-swainsonine.

III25. Indiquer le stéréoisomère, obtenu lors de la réaction du mélange des énantiomères **12a** et **12b** avec la *N*-*tert*-butylsulfonylimine **5**, permettant de synthétiser la (-)-8-*épi*-swainsonine, représentée ci-après, à l'aide de la même stratégie de synthèse.



Données relatives au problème 1

Données RMN ^1H

Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques*

Atomes d'hydrogène	δ (ppm)
O-H	1,0 – 6,0
C \equiv C-H	2,0 – 2,5
-CH-O-	3,5 – 4,8

Données IR

Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques*

Liaisons	ν (cm^{-1})	Intensité
O-H (alcool)	3 200 – 3 650	Intense et large
C-H (alcyne)	3 250 – 3 300	Intense
C-H (alcane)	2 840 – 2 960	Moyenne
C \equiv C	2 000 – 2 260	Faible

*Source : E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition (1989)*

Numéros atomiques

Élément	H	C	N	O
Z	1	6	7	8

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	O	K
M (gmol^{-1})	1,0	12,0	16,0	39,1

Electronégativités de Pauling Cl : 3,2 Si : 1,9

Solubilités dans le méthanol à 25 °C

KHCO₃ : 0 mmol/100 mL K₂CO₃ : 22,5 mmol/100 mL MeOK : 86,7 mmol/100 mLMasse volumique du méthanol : 0,792 kg·L⁻¹

Constantes d'acidité

(supposées indépendantes de la température ; les valeurs > 14 sont extrapolées)

Couple	pK _a
CO ₂ , H ₂ O (H ₂ CO ₃ (aq))/HCO ₃ ⁻ (aq)	6,4
HCO ₃ ⁻ (aq)/CO ₃ ²⁻ (aq)	10,3
Et ₃ NH ⁺ (aq)/Et ₃ N (aq)	10,6
R ¹ R ² NH ₂ ⁺ (aq)/R ¹ R ² NH (aq)	~ 11
HC \equiv CCH ₂ OH/HC \equiv CCH ₂ O ⁻	13,6
MeOH/MeO ⁻	15,5
RC=CH/RC=C ⁻	~ 23
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{R}^1\text{S} \qquad \text{NH} / \text{R}^1\text{S} \qquad \text{N}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{R}^2 \qquad \qquad \text{R}^2 \end{array}$	~ 25
H ₂ /H ⁻	35
R ¹ R ² NH/R ¹ R ² N ⁻	~ 36
CH ₃ CH ₃ /CH ₃ CH ₂ ⁻	50

ANNEXE à compléter et à rendre avec la copie

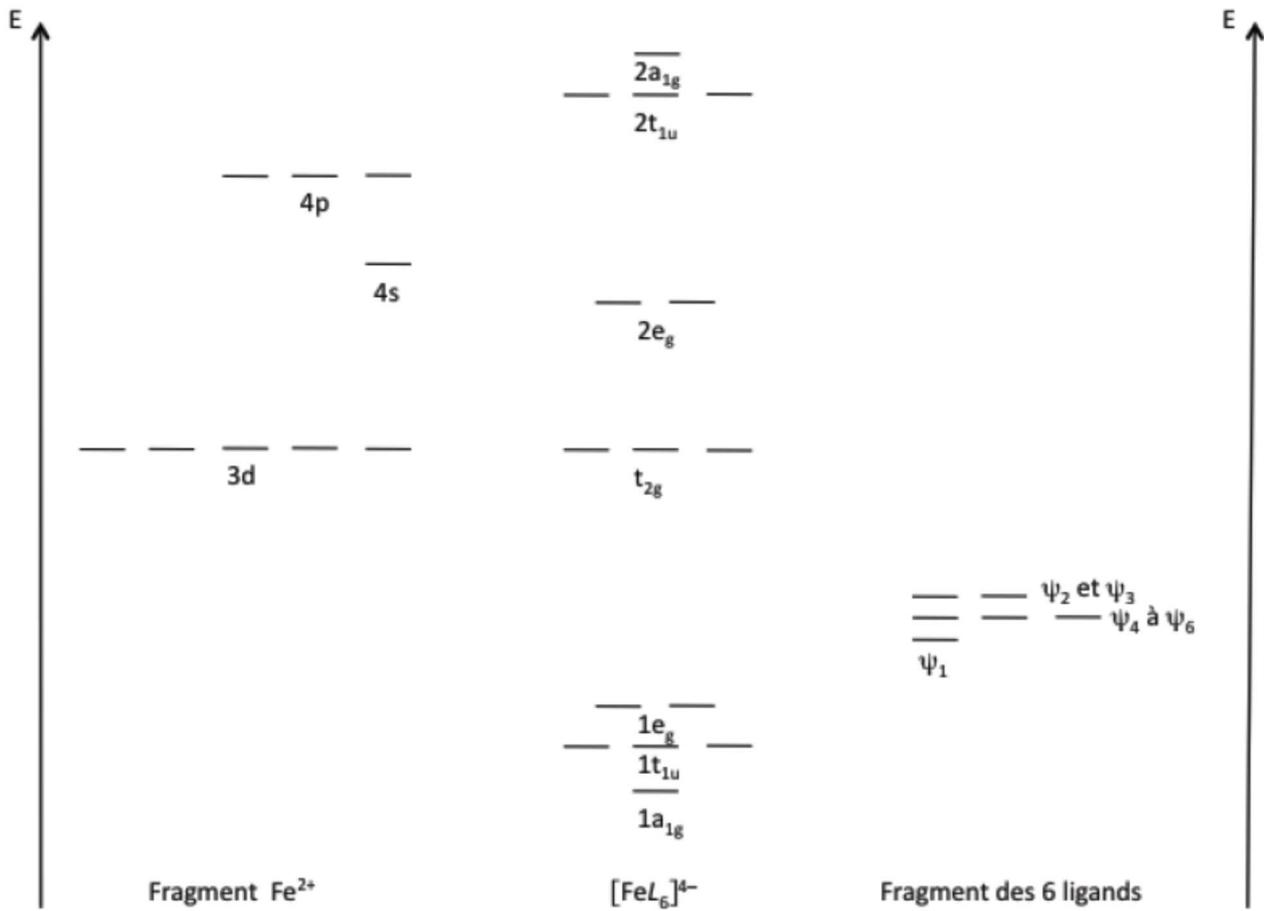


Figure 19 : diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[FeL_6]^{4-}$ où L^- est un ligand σ -donneur