DS n°6
CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

Problème n°1 : Étude de la réaction entre le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 (X ENS PC 2018)

Les oxydes NO et NO_2 ne sont pas les seuls oxydes d'azote présents à l'état gazeux. Lorsque ces deux oxydes d'azote sont en présence, il peut se former une liaison entre les deux molécules pour former le trioxyde de diazote N_2O_3. Il s'établit alors l'équilibre suivant :

$NO_{(g)} + NO_{2(g)} = N_2O_{3(g)}$

Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO_2, il existe quatre possibilités. Ces quatre assemblages possibles sont indiqués sur la figure 1. La liaison formée est représentée en gras.

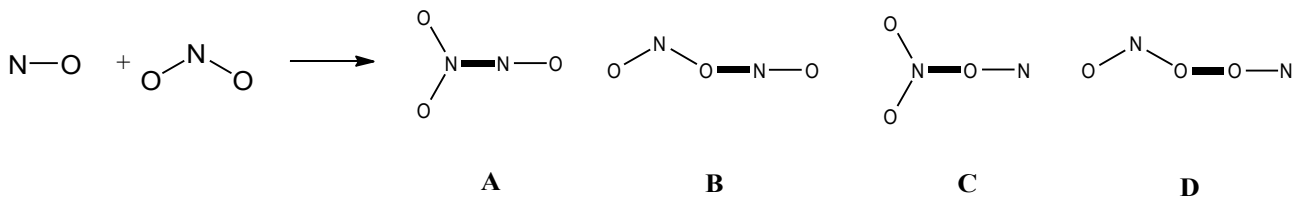


Figure 1 – Différents assemblages possibles lors de la formation d'une liaison entre NO et NO_2.

1. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la Figure 1.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, nous allons utiliser la théorie des orbitales moléculaires (OM).

Le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde d'azote NO_2 est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O_2 et le fragment N. Le diagramme résultant est donné sur la figure 2

2. Préciser l'allure des orbitales du fragment O_2 et des orbitales du fragment N.

3. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.

4. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

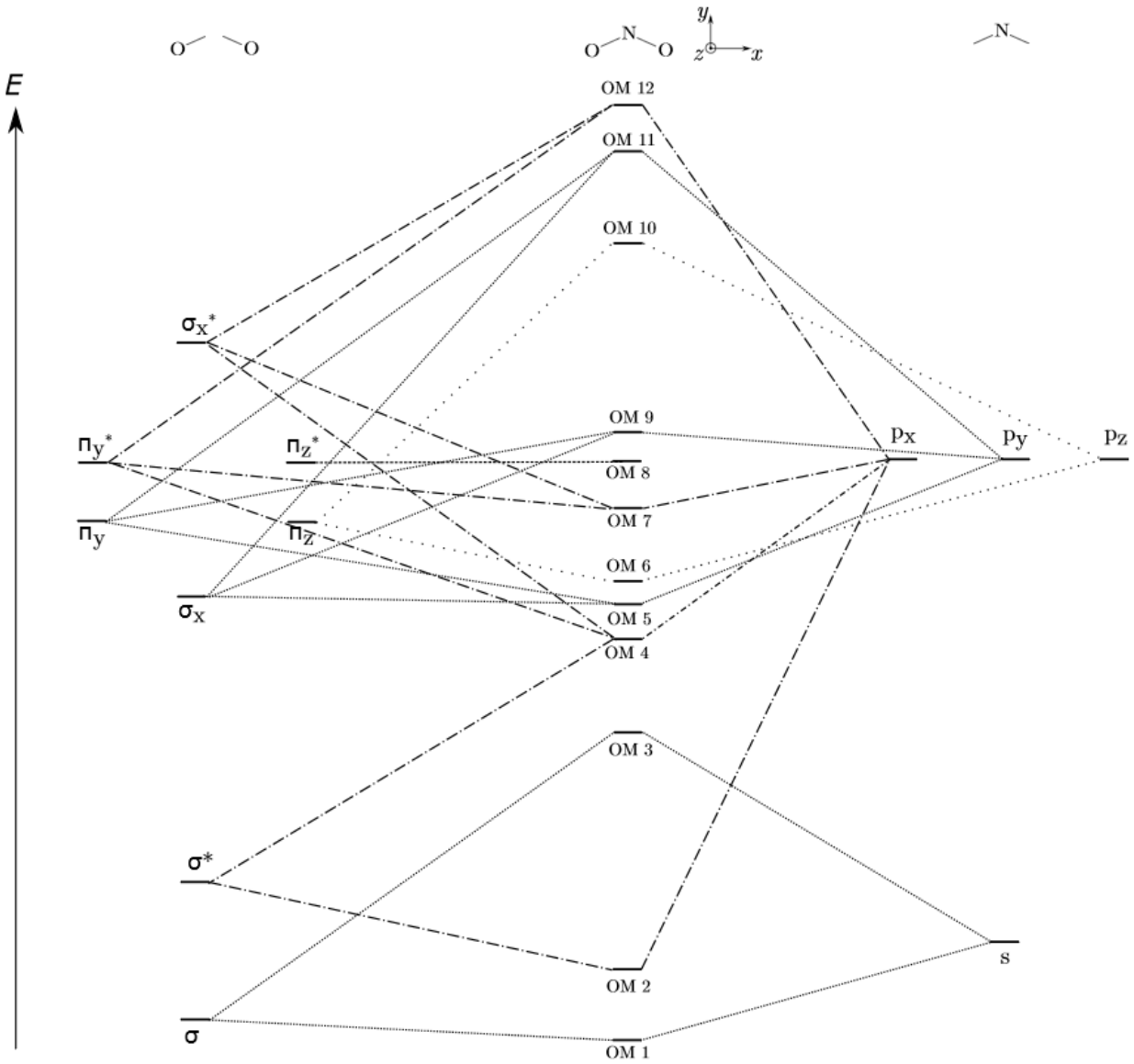
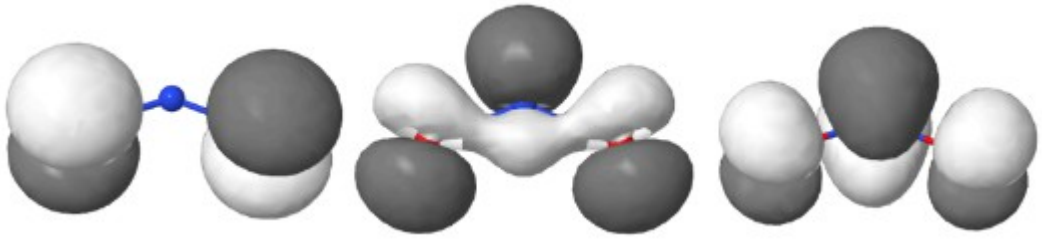


Figure 2 – Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de NO_2.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la figure 2.

Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données sur la figure 3.



OM 8 OM 9 OM 10

Figure 3 – Allure des orbitales moléculaires 8 à 10 de NO_2

5. En utilisant le diagramme de la figure 2, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la figure 3.

La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO.

6. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

7. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires OM du monoxyde d'azote NO. Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

On admettra que la liaison dans la molécule de N_2O_3 se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée.

8. Parmi les isomères du trioxyde de diazote N_2O_3 présentés sur la figure 1, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2.

Pour vérifier si cet isomère prédit par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

9. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N-N à 253 cm^{-1} pour la molécule de N_2O_3. En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la figure 1 et le comparer à celui prédit à la question **8.** par la théorie.

10. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N-O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N-N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N-O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N-O soient légèrement différentes.

Problème n°2 : À propos du procédé Wacker (E3A PC 2018 Partie D)

Le composé **5** est obtenu à partir du composé **6** grâce à une réaction dérivée du procédé Wacker :

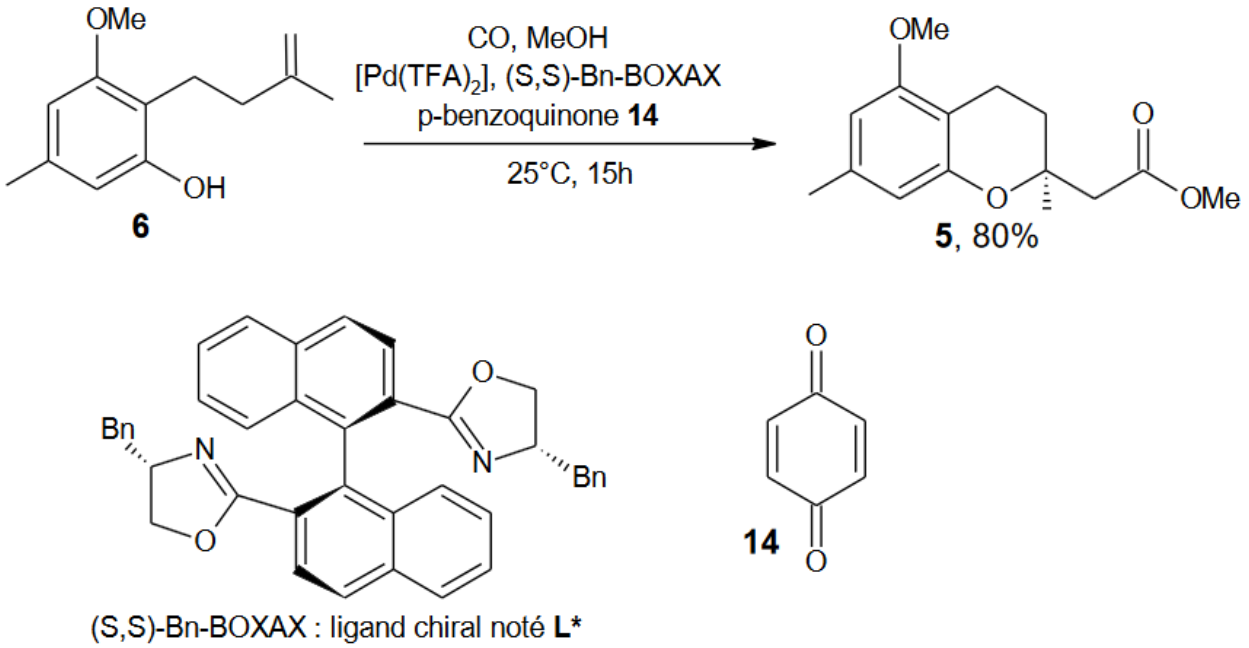


Schéma 3

Dès 1894, F. C. Phillips réalise la réaction stœchiométrique d'oxydation aérobie de l'éthène en éthanal par le chlorure de palladium (II) $PdCl_2$. Cette réaction a été ensuite perfectionnée dans l'industrie par l'ajout de chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ donnant naissance au procédé Wacker décrit par l'équation de réaction :

$C_2H_{4(g)} + ½\ O_{2(g)} = CH_3CHO_{(g)}$ $\Delta_rH°(25°C) = -218\ kJ·mol^{-1}$

Le cycle catalytique rendant compte de la formation de l'éthanal décrit par le groupe de Goddard est représenté sur le schéma 4. En solution aqueuse, $PdCl_2$ est sous la forme de $[PdCl_4]^{2-}$.

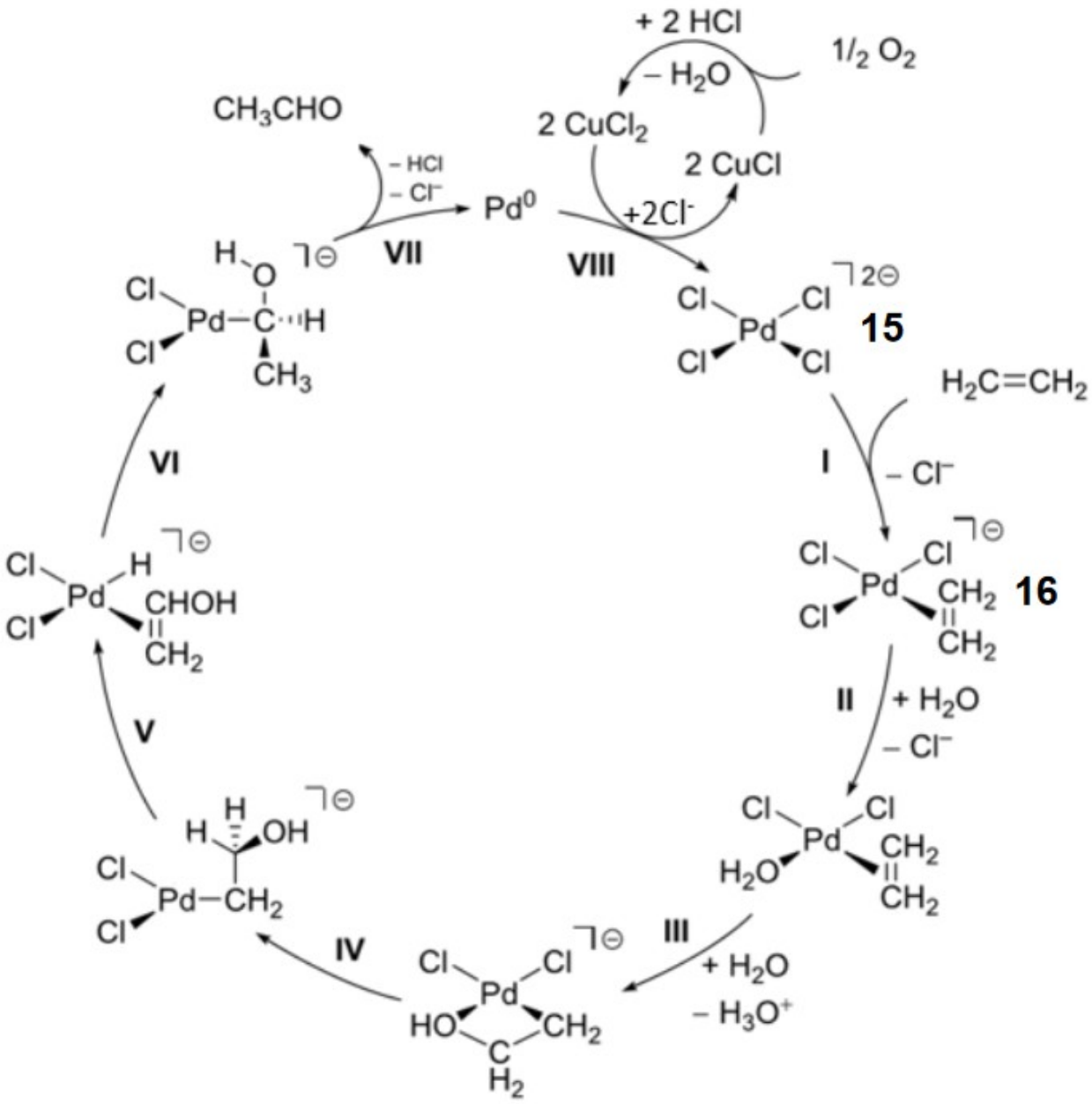


Schéma 4

D1. Indiquer l'intérêt d'introduire du chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ lors de la synthèse industrielle de l'éthanal.

D2. Nommer l'étape élémentaire **VI**.

D3. Déterminer la variation du nombre d'oxydation du palladium au cours de l'étape **VI**.

Lors de la synthèse du composé **5**, le catalyseur subit une réaction d'oxypalladation selon des étapes analogues aux étapes élémentaires **III** et **IV** présentées dans le cycle catalytique (schéma 4). Le bilan de l'oxypalladation est décrit par le schéma 5.

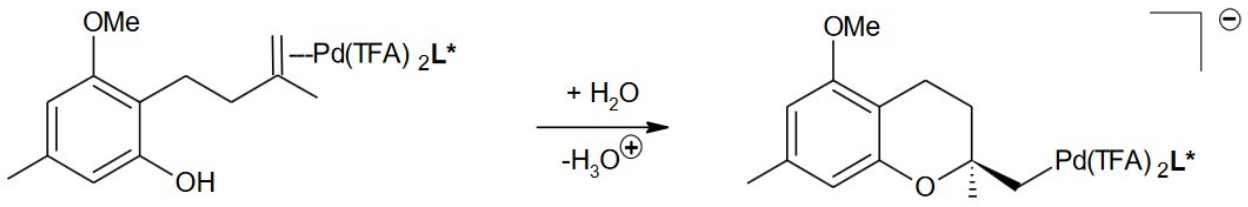


Schéma 5

D4. Justifier la formation d'un intermédiaire énantiopur à l'issue de l'oxypalladation alors que le composé **6** est achiral.

D5. Expliquer pourquoi la réaction d'oxypalladation ne peut pas être suivie d'une étape de β-élimination d'hydrure (aussi appelée extrusion ou élimination non réductrice) analogue à l'étape élémentaire **V**.

Document 6 – À propos de la synthèse industrielle de l'éthanal

Le procédé Wacker de production de l'éthanal $CH_3CHO_{(g)}$ à partir de l'éthène $C_2H_{4(g)}$ et du dioxygène $O_{2(g)}$ fut développé dans ses deux versions, l'une catalytique, l'autre stœchiométrique :

● la première, moins coûteuse en investissement puisque réalisée dans un réacteur unique, nécessite l'emploi de dioxygène pur, avec les problèmes de sécurité que pose son mélange avec l'éthène. L'oxydation s'effectue entre 120°C et 130°C sous 3 à 4 bar.

● la seconde, plus coûteuse en investissement, nécessite de résoudre le problème du pompage d'une suspension de métal et de sels dans une solution saline très corrosive ; elle permet, par contre d'utiliser l'air comme oxydant ; sa sélectivité est comparable à celle du procédé catalytique.

D6. Pour justifier le choix d'une pression supérieure à la pression atmosphérique, montrer qu'une élévation de la pression contribue à optimiser la synthèse.

D7. Discuter du choix de la température.

D8. Prévoir s'il est préférable d'un point de vue thermodynamique d'utiliser de l'air ou du dioxygène pur.

Le complexe de Zeise **16** qui intervient dans le cycle catalytique a été synthétisé dès 1830. Il présente une importance historique dans le domaine de la chimie organométallique puisqu'il s'agit d'un des premiers complexes connus où un alcène joue le rôle de ligand. On cherche à comprendre pourquoi la longueur de la liaison carbone-carbone est de 133,7 pm dans l'éthène libre alors qu'elle est de 137,5 pm dans le complexe de Zeise.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du fragment CH_2 coudé est obtenu à partir des orbitales atomiques 1s de l'hydrogène (Z = 1) et 2s et 2p du carbone (Z = 6) (figure 2). E désigne l'énergie de ces orbitales moléculaires.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène est obtenu par l'interaction de deux fragments CH_2 coudés coplanaires (figure 3). Le problème de la construction des orbitales moléculaires est simplifié en ne retenant que les interactions entre orbitales de fragment de même énergie.

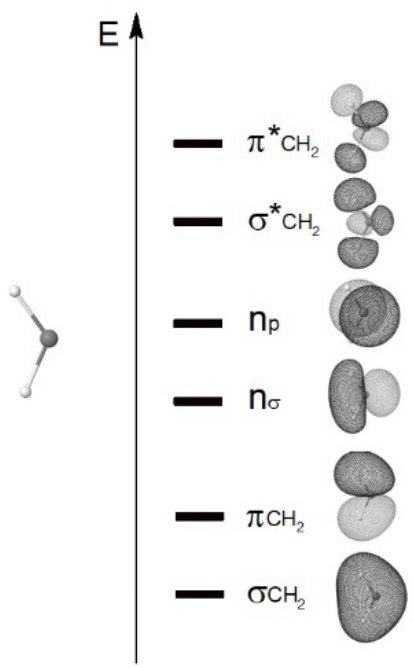


Figure 2

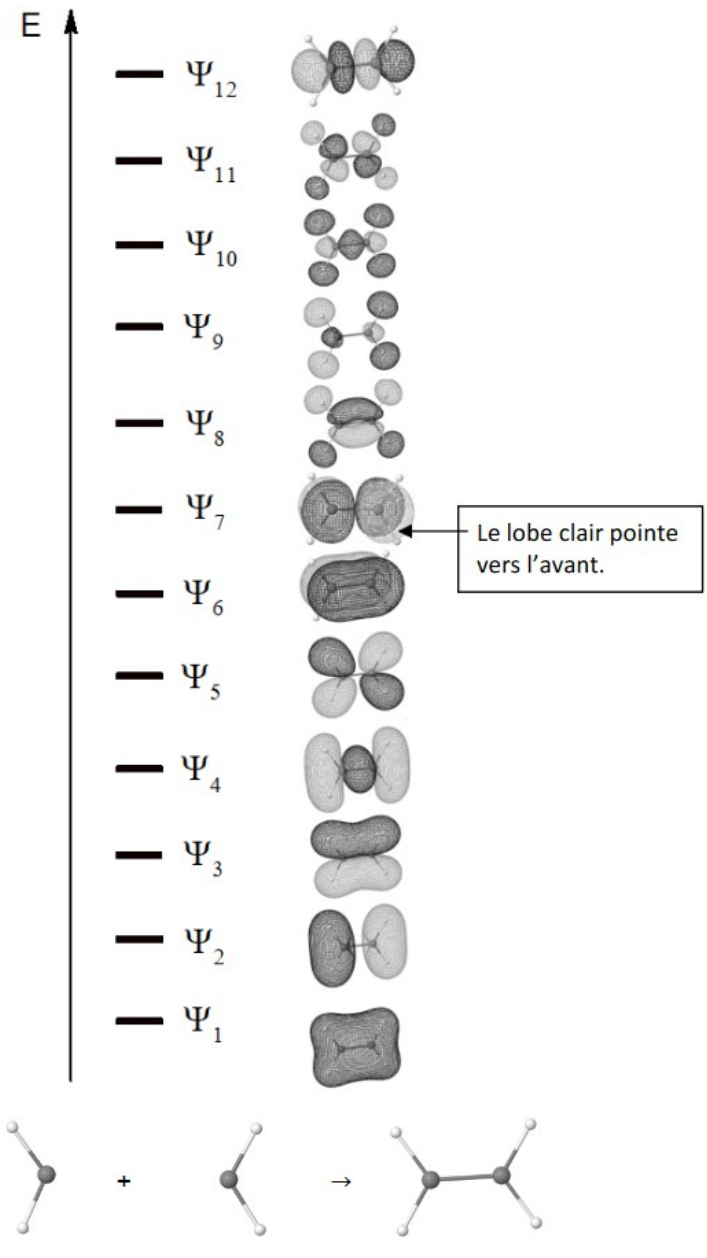


Figure 3

D9. Compléter le tableau ci-dessous en associant les orbitales moléculaires Ψ_1 à Ψ_{12} de l'éthène aux orbitales des fragments CH_2 coudés dont elles sont issues :

Orbitales des fragments CH_2	σ_{CH2}	π_{CH2}	n_σ	n_p	σ^*_{CH2}	π^*_{CH2}
Orbitale liante de l'éthène						
Orbitale antiliante de l'éthène						

D10. Indiquer la configuration électronique fondamentale de l'éthène et identifier l'orbitale haute occupée (HO) et l'orbitale basse vacante (BV).

Dans le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène, la liaison σ formée entre les deux atomes de carbone est convenablement décrite par l'orbitale Ψ_4 tandis que la liaison π est décrite par l'orbitale Ψ_6. Une propriété importante de la molécule d'éthène est l'existence d'une barrière énergétique de rotation importante autour de l'axe de la liaison carbone- carbone (schéma 6).

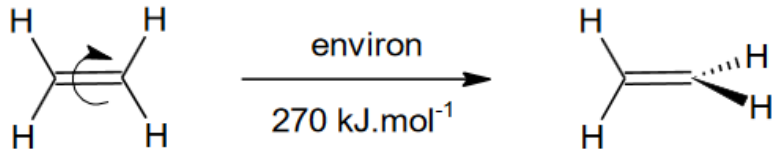


Schéma 6

D11. Justifier la planéité de la molécule d'éthène.

On appelle « bloc d » l'ensemble des cinq orbitales moléculaires qui sont principalement développées sur les orbitales d du métal M.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du bloc d d'un complexe ML_3 en « T » peut être construit à partir de celui du complexe ML_4 de géométrie plan carré en éloignant à l'infini un des quatre ligands L et en prévoyant l'évolution des recouvrements liants ou antiliants.

D12. Compléter la figure 4 en ajoutant les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires du bloc d du complexe ML_3 en « T ».

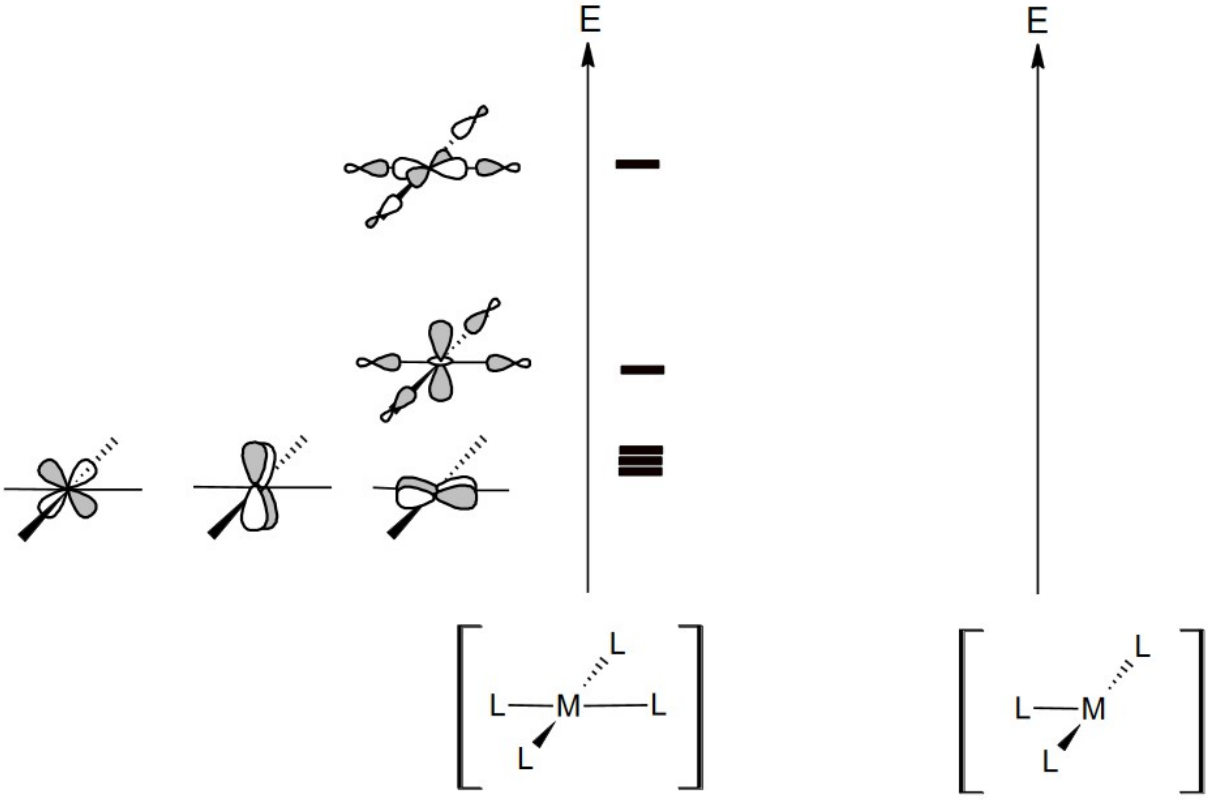


Figure 4

Le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant au bloc d du complexe de Zeise **16** peut être construit par l'interaction des orbitales du bloc d du complexe ML_3 avec les orbitales haute occupée et basse vacante de l'éthène (figure 5). Dans le cas du complexe de Zeise **16**, les orbitales du bloc d du fragment ML_3 sont peuplées de 8 électrons alors que l'orbitale haute occupée de l'éthène est peuplée de 2 électrons.

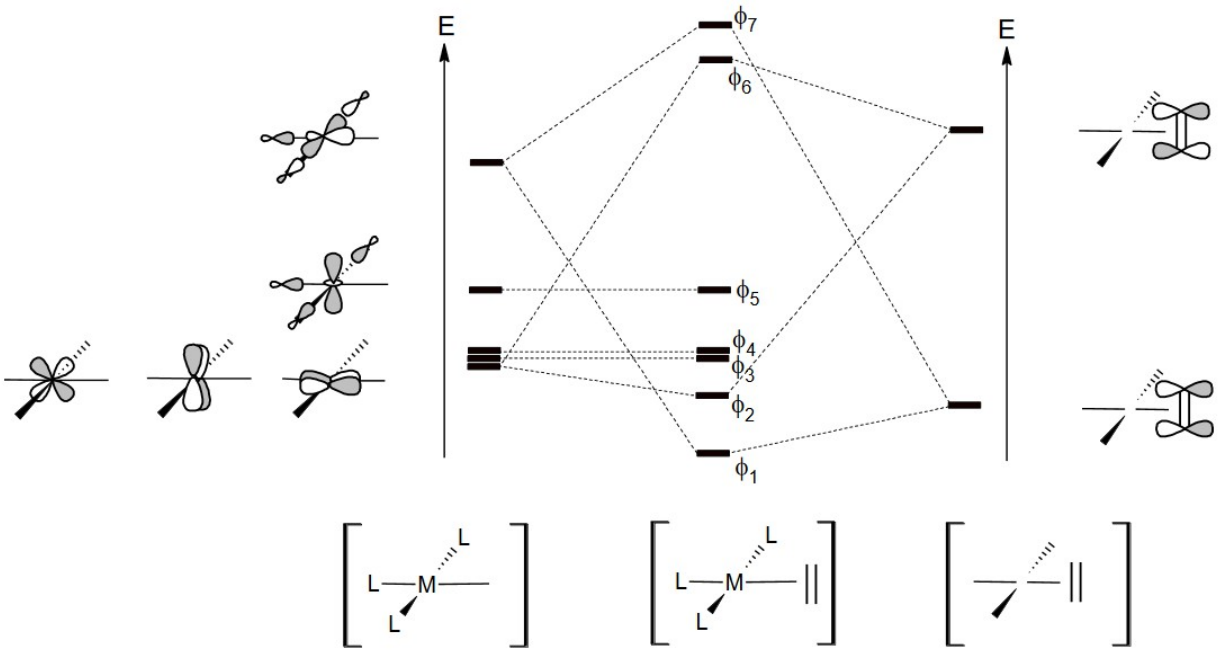


Figure 5

D13. Parmi les orbitales ϕ_1 à ϕ_7, indiquer celles qui sont peuplées puis représenter les orbitales ϕ_1 et ϕ_2. Expliquer soigneusement pourquoi la liaison carbone-carbone est plus courte dans l'éthène libre que dans le complexe de Zeise **16**.

Une orbitale du bloc d du complexe $[PdCl_4]^{2-}$ **15** est représentée ci-dessous (figure 6) :

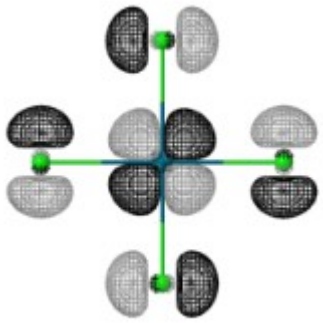
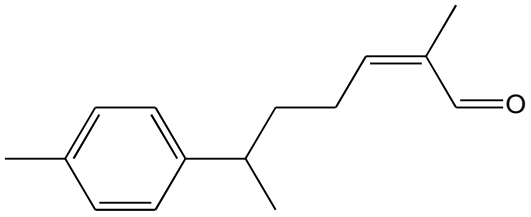


Figure 6

D14. Indiquer quelle propriété du ligand Cl a été négligée lors de la construction des orbitales du bloc d du complexe de Zeise **16**.

Problème n°3 : Synthèse d'un terpène

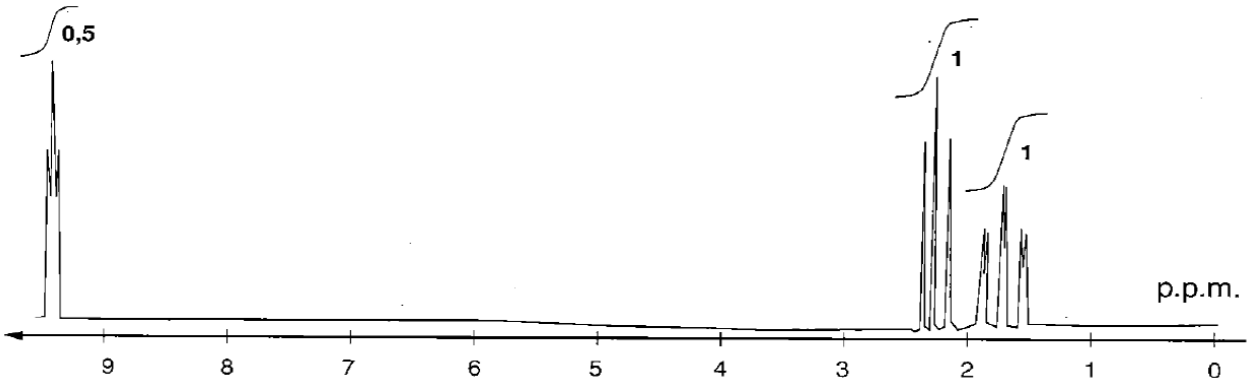
Les terpénoïdes forment une classe de substances naturelles organiques qui constitue l'une des bases des industries des parfums, des arômes, des colorants alimentaires... De plus ils possèdent parfois des propriétés physiologiques puissantes et spécifiques : vitamines, hormones ou phéromones...
L'objet de ce problème est de synthétiser le sesquiterpène **J** de formule :



J

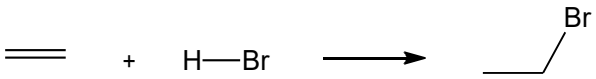
A. Étude de la régiosélectivité d'une addition électrophile

À l'obscurité, l'addition électrophile d'acide bromydrique, Hbr, sur l'acroléine (ou prop-2-énal) conduit au composé **A** de formule brute C_3H_5BrO.
Le spectre infrarouge de **A** présente une bande intense à 1740 cm^{-1} ; son spectre RMN ^1H est le suivant :



Document 1 : Addition électrophile de l'acide bromhydrique HBr sur les alcènes

HBr réagit sur l'éthène selon le bilan :



Le mécanisme est une addition électrophile analogue à l'hydratation acide des alcènes.

A1. Quelle est la liaison responsable de l'absorption IR indiquée ?

A2. À partir du document 1, représenter les deux isomères de position qui peuvent être obtenus par action de HBr sur l'acroléine.

A3. À l'aide du spectre RMN ^1H, identifier l'isomère de position **A**. Justifier clairement la structure fine de chaque signal.

A4. Proposer un mécanisme pour la formation de **A**.

A5. Justifier la formation majoritaire du composé **A** à l'aide des effets inductif et/ou mésomère.

A6. On se place désormais dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires OM. À l'aide du document n°2, préciser l'orbitale moléculaire modélisant la liaison π de la fonction alcène de l'acroléine.

A7. À l'aide du document n°2, discuter de la nature du contrôle de l'additon de HBr sur l'acroléine menant majoritairement à **A**.

B. Obtention d'un dioxolane

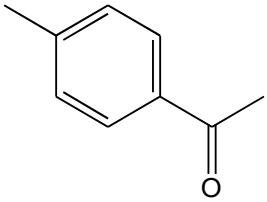
À basse température (5-10°C), l'action en milieu acide d'éthane-1,2-diol sur **A** conduit au dioxolane **B** de formule brute $C_5H_9BrO_2$.

B1. Indiquer une méthode permettant de préparer l'éthane-1,2-diol à partir de l'éthylène en précisant les conditions opératoires.

B2. Représenter **B** et écrire l'équation bilan de sa formation.

C. Synthèse magnésienne

On prépare **C** l'organomagnésien dérivé de **B** puis on ajoute la 4-méthylacétophénone **D**. Après réaction et hydrolyse acide prudente, on obtient **E** de formule brute $C_{14}H_{20}O_3$.



D

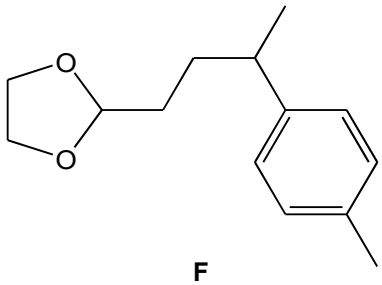
C1. Représenter les composés **C** et **E**.

C2. Parmi les deux conditions suivantes d'hydrolyse acide :
- solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4
- solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl

préciser et justifier laquelle permet de réaliser une hydrolyse acide prudente. Indiquer pourquoi il faut réaliser une hydrolyse acide prudente.

D. Obtention du composé G

On souhaite passer du composé **E** au composé **F** de formule :



F

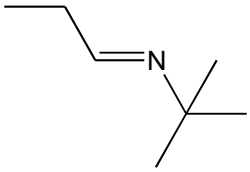
D1. Proposer un schéma de synthèse en plusieurs étapes pour passer de **E** à **F** en précisant les conditions opératoires de chaque étape et le(s) produit(s) intermédiaire(s).

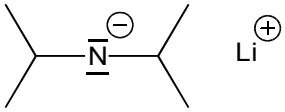
On réalise ensuite une hydrolyse en milieu acide de **F** qui donne **G**.

D2. Représenter **G**.

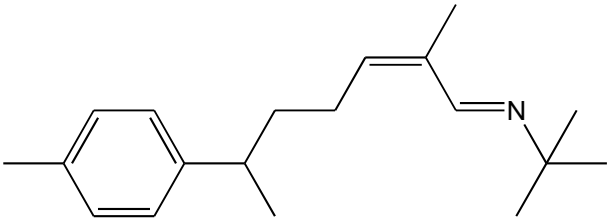
E. Obtention du terpène

On ajoute lentement en présence de diiospropylamidure de lithium LDA, le composé **G** à une solution de N-tert-butylpropanimine (imine dérivée du propanal) de formule :

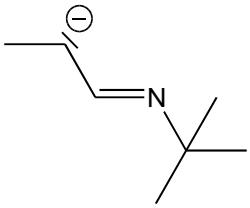


On rappelle la formule du LDA : 

Le mélange est agité pendant 14 h à température ambiante.
On obtient alors le produit **I** de formule :



La N-tert-butylpropanimine réagit avec le LDA pour former l'anion :



E1. Écrire le mécanisme d'obtention de cet anion et justifier sa formation relativement aisée.

Cet anion s'additionne ensuite sur **G** pour donner **H** de formule brute $C_{18}H_{29}NO$. Le spectre infrarouge de **H** présente une large bande autour de 3500 cm^{-1}.

E2. Quelle fonction présente dans **H** est ainsi mise en évidence ?

E3. Représenter **H** et proposer un mécanisme de formation de **H**.

H subit dans la foulée de sa formation une déshydratation pour former **I** selon un mécanisme de β-élimination que l'on ne détaillera pas.

E4. Écrire l'équation bilan de formation de **I**.

E5. Représenter un isomère de **I** susceptible de se former et justifier la formation majoritaire de **I**.

L'hydrolyse en milieu acide de **I** donne le terpène **J**.

E6. Proposer un mécanisme de formation de **J**.