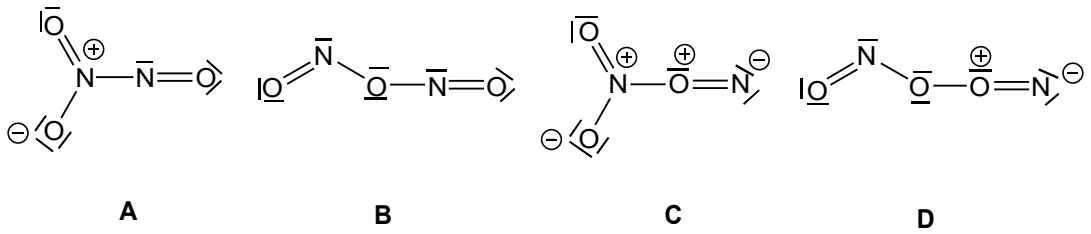
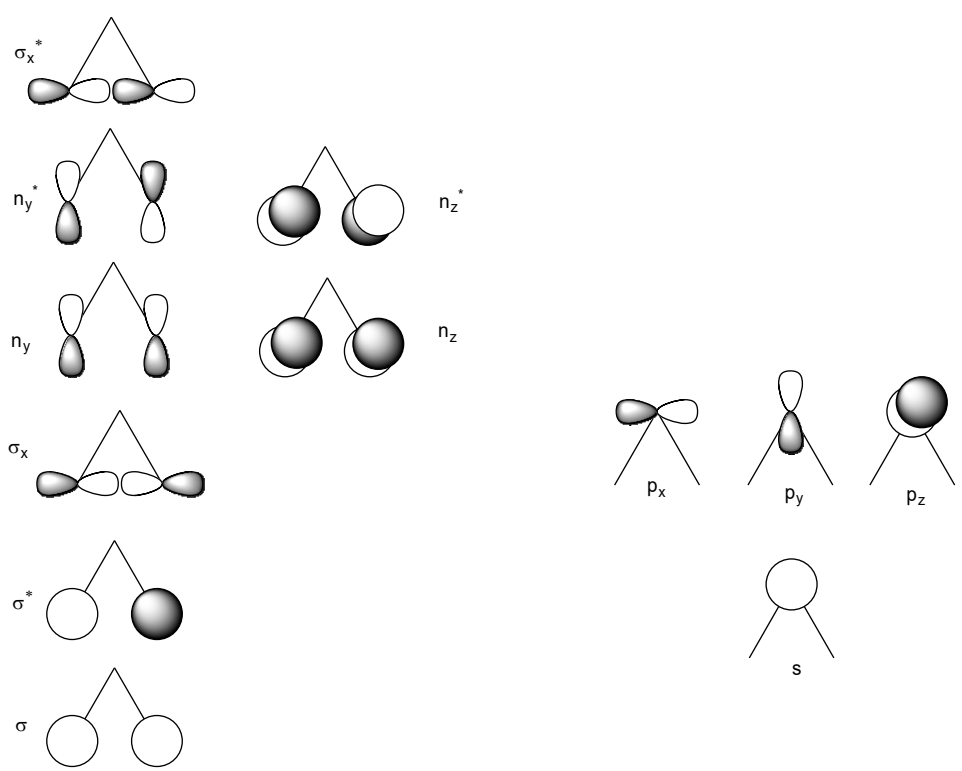
DS n°6 – CORRECTION
CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

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

1.
N_2O_3, nombre d'électrons de valence : 2 × 5 + 3 × 6 = 28 soit 14 doublets
Pour chaque espèce, il y a une forme respectant la règle de l'octet pour chaque atome.



2.



fragment O_2 fragment N

3.

orbitales	σ	σ*	σ_x	n_y	n_z	n_y^*	n_z^*	σ_x^*	s	p_x	p_y	p_z
xOy	S	S	S	S	A	S	A	S	S	S	S	A
yOz	S	A	S	S	S	A	A	A	S	A	S	S

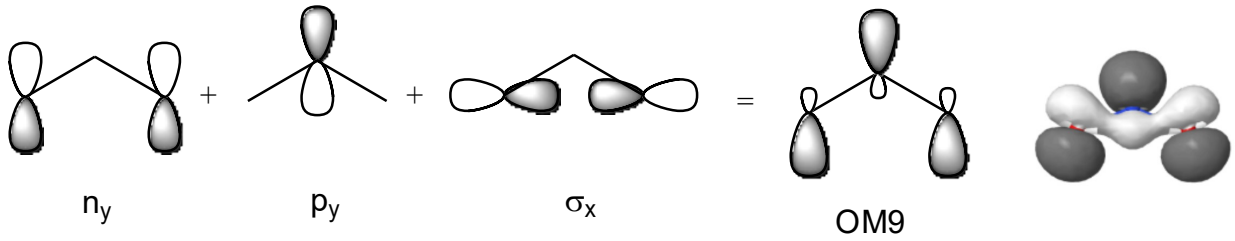
4.
Par des considérations de symétrie, on peut considérer :

- **une interaction à 5 orbitales (S-S) : σ, σ_x, n_y, s et p_y**
- **une interaction à quatre orbitales (S-A) : σ^*, n_y^*, σ_x^* et p_x**
- **une interaction à deux orbitales (A-S) : n_z et p_z**
- **une orbitale non-liante (A-A) : n_z^***

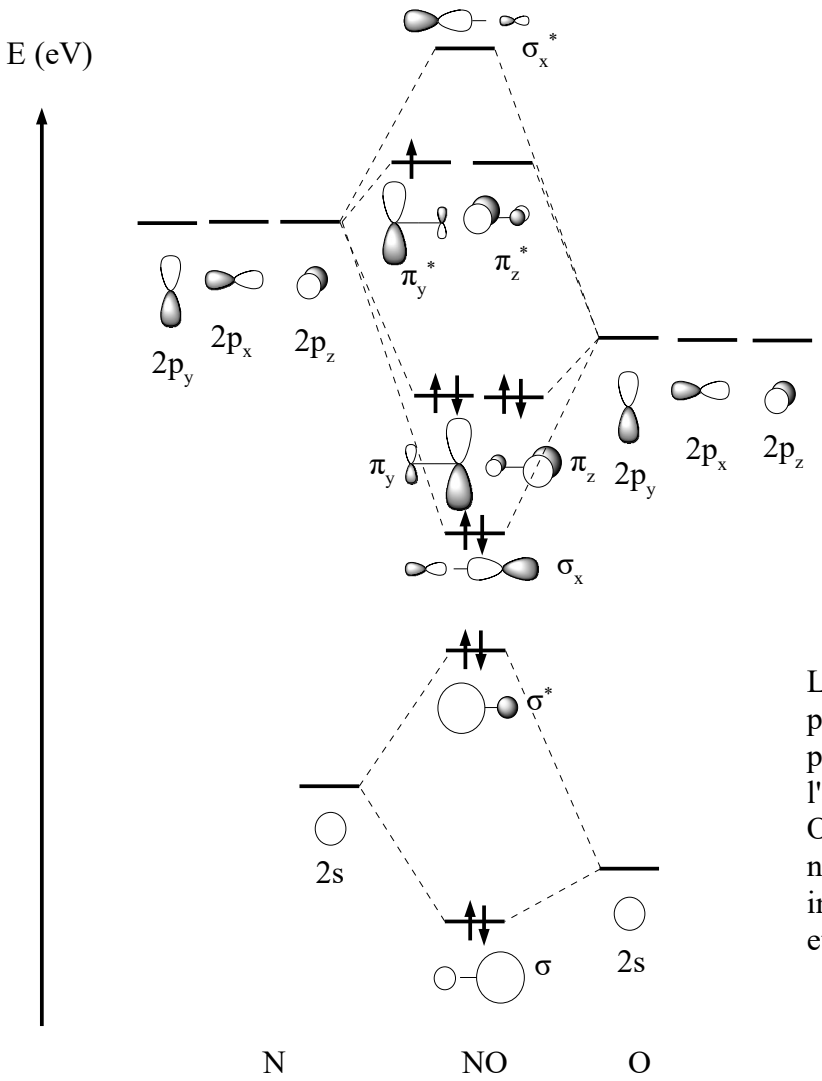
5.
NO_2 : nombre d'électrons de valence : $5 + 2 \times 6 = 17$
configuration électronique : $(OM_1)^2\ (OM_2)^2\ (OM_3)^2\ (OM_4)^2\ (OM_5)^2\ (OM_6)^2\ (OM_7)^2\ (OM_8)^2\ (OM_9)^1$
La SO est l'OM9.

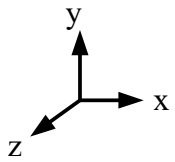
D'après la figure 2, l'OM9 provient de la combinaison des orbitales σ_x, n_y et p_y.
Les orbitales σ et s sont trop basses en énergie. L'interaction à 5 orbitales, se décomposent en une interaction à 3 orbitales et une interaction à 2.

L'interaction est à 3 orbitales.
À l'aide de la représentation de l'OM9, on remarque que l'interaction principale est une interaction liante entre n_y et p_y (ce sont les deux orbitales les plus proches en énergie de OM9).
Les lobes « blancs » sont plus petits que les lobes « noirs », ceci s'interprète par une contribution antiliante de σ_x.



6.



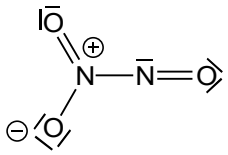


L'oxygène, plus électronégatif, possède des orbitales atomiques plus basses en énergie que l'azote.
On considère un diagramme non corrélé car on néglige les interactions entre les orbitales s et p.

7.
NO : nombre d'électrons de valence : 5 + 6 = 11
d'où le remplissage du diagramme de la question 6.
La SO est l'orbitale π_y^* ou π_z^*.

Ces orbitales présentent une plus forte contribution de l'atome d'azote.
L'électron célibataire a donc une probabilité plus grande d'être sur l'azote.

8.
Dans NO_2, la probabilité de présence de l'électron célibataire est plus importante sur N (OM n°9 coefficient plus important sur N), idem sur NO (voir 7.).
Il se forme donc une liaison N-N dans N_2O_3.
On forme l'isomère A :

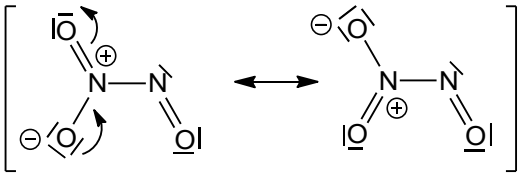


A

9.

Parmi **A**, **B**, **C** et **D**, **seul A possède une liaison N-N visible en IR.**
L'expérience est donc conforme à la prédiction.

10.



A

A présente deux formes mésomères.
Il y a une liaison NO double et deux liaisons NO intermédiaires entre une simple et une double.
La double liaison est plus courte, c'est celle qui vaut 114 pm.
On remarque que **les deux liaisons NO intermédiaires entre une simple et une double ne sont pas équivalentes** dans les deux formes mésomères à cause de la géométrie coudée autour de l'azote. **Ces deux liaisons sont donc légèrement plus grandes et différentes (120 et 122 pm).** Il n'est pas possible de les attribuer.

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

D1.
La première synthèse de Phillips utilise $PdCl_2$ en quantité stœchiométrique pour oxyder l'éthène en éthanal.
La synthèse de Goddard permet, en ajoutant $CuCl_2$, d'introduire $PdCl_2$ en quantité catalytique. En effet, comme le montre le cycle du schéma 4, $CuCl_2$ permet l'oxydation de Pd^0 et $PdCl_4^{2-}$ (Pd+II). **Le palladium +II est alors régénéré.**
Il est intéressant d'utiliser le palladium en quantité catalytique car c'est un **métal rare et cher**.

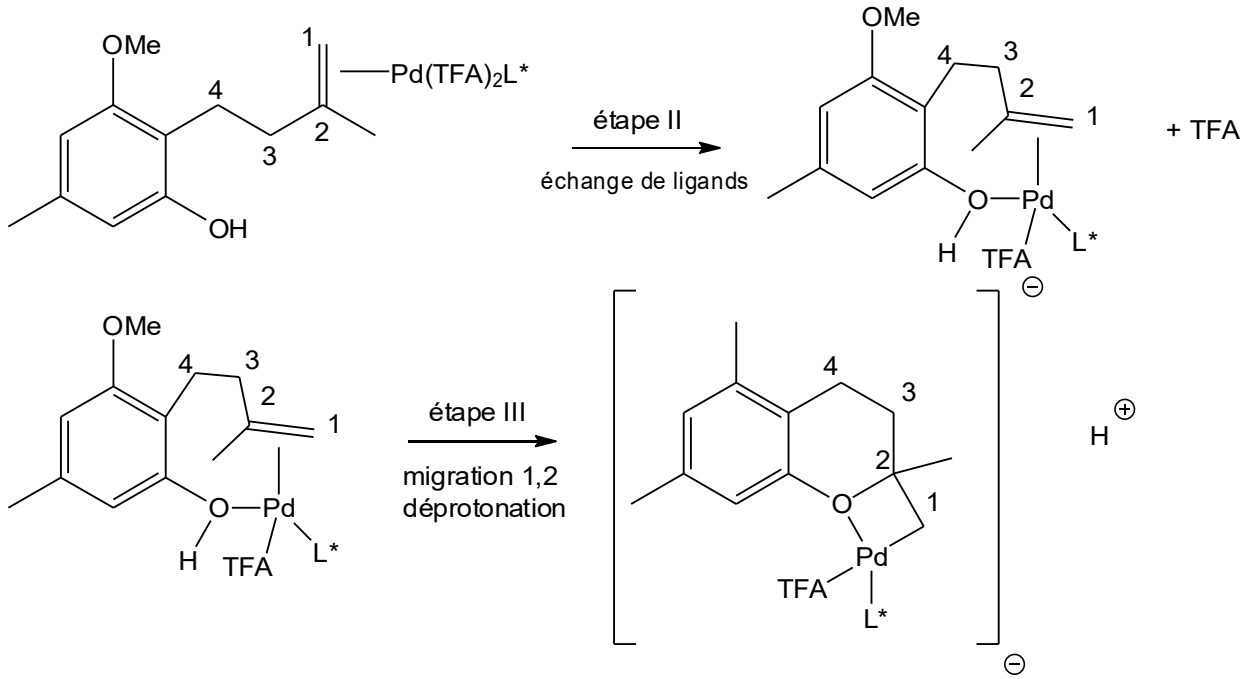
D2.
L'étape VI est un migration 1,2 (ou insertion 1,2)
H se fixe sur CH_2 et Pd sur C.

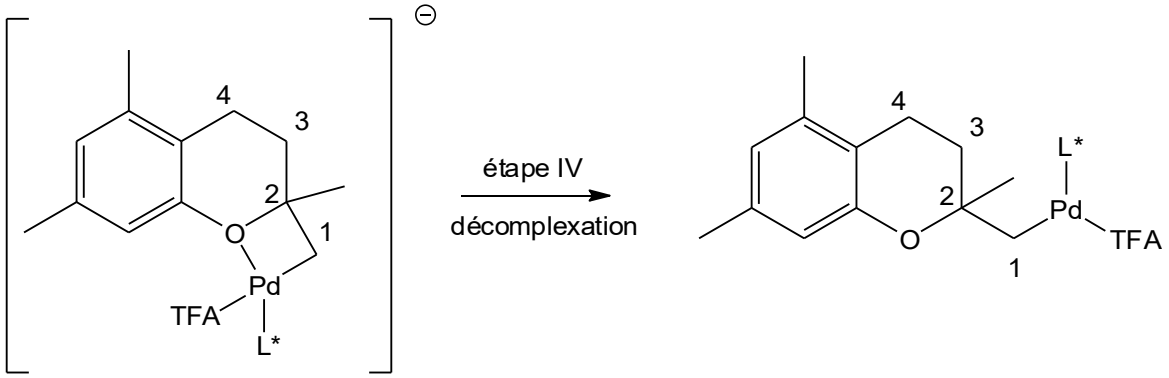
D3.
Lors d'une migration, le nombre d'oxydation ne varie pas, Δno = 0.

$[Pd(Cl)_2H(CH_2{=}CHOH)]^- \rightarrow Pd^{2+} + 2\,Cl^- + H^- + CH2{=}CHOH$ d'où Pd^{+II}
$[Pd(Cl)_2(CH_3CHOH]^- \rightarrow Pd^{2+} + 2\,Cl^- + CH_3CHOH^-$ d'où Pd^{+II}
ceci est confirmé.

D4.
La migration 1,2 peut se faire de manière équiprobable sur les deux faces de la double liaison de **6**.
Dans le cas de cette synthèse, **c'est l'utilisation d'un ligand chiral L* dans le complexe de palladium qui rend la réaction énantiosélective.**
Le complexe étant chiral, l'approche de deux faces de la C=C n'est plus identique, **une des deux approches est plus facile car elle présente moins d'encombrement stérique.**

D5.
On reprend les étapes II, III et IV appliquées à **6**.





Pour se produire, l'étape V nécessite un H sur le carbone portant l'atome O, c'est à dire C_2.
Or il n'y a pas de H sur C_2 donc l'étape V d'élimination non réductrice n'est pas possible.

D6.
$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT.\ln Q = RT.\ln (Q/K°)$

avec $Q = \dfrac{\dfrac{P(CH_3CHO)}{P°}}{\dfrac{P(C_2H_4)}{P°}\left(\dfrac{P(O_2)}{P°}\right)^{\frac{1}{2}}} = \dfrac{n(CH_3CHO)\,n_{tot}^{\frac{1}{2}}}{n(C_2H_4)\,n(O_2)^{\frac{1}{2}}}\left(\dfrac{P°}{P}\right)^{\frac{1}{2}}$

initialement à l'équilibre, Q = K° et $\Delta_r G = 0$
Si on augmente P à température et composition constante, Q diminue.
Q < K° donc $\Delta_r G < 0$
d'après la condition d'évolution spontanée, $\Delta_r G.d\xi < 0$
$\Delta_r G < 0$ implique $d\xi > 0$ c'est à dire une évolution dans le sens direct.

On a montré qu'une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens direct donc contribue à optimiser le système.

D7.
$\Delta_r H° < 0$
D'après la loi de Van t'Hoff, $d(\ln K°)/dT = \Delta_r H° /(RT^2)$
Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut augmenter K°.
Comme K° est une fonction décroissante de T car $\Delta_r H° < 0$, il faut diminuer la température.
D'un point de vue thermodynamique, il faut travailler à basse température.

Or la réaction se déroule à 120-130°C. **Ce choix de température est un compromis entre la thermodynamique et la cinétique.**
On chauffe tout de même afin d'augmenter la vitesse de réaction.

D8.

$$Q = \frac{n(CH_3CHO)\,n_{tot}^{\frac{1}{2}}}{n(C_2H_4)\,n(O_2)^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{P°}{P}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Partant d'un état d'équilibre sans gaz inerte (O_2 pur), Q = K°.
Si on ajoute un gaz inerte comme N_2 (utilisation de l'air), ntot augmente donc Q augmente.
Q > K° donc $\Delta_r G > 0$
d'après la condition d'évolution spontanée, $\Delta_r G.d\xi < 0$
$\Delta_r G > 0$ implique $d\xi < 0$ c'est à dire une évolution dans le sens indirect.
D'un point de vue thermodynamique, il est préférable d'utiliser du dioxygène pur et non de l'air.

D9.
L'énoncé précise qu'on ne considère que des interactions à 2 orbitales (entre celles qui ont même énergie).

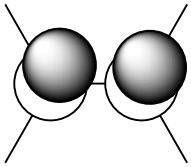
Orbitales des fragments CH_2	σ_{CH2}	π_{CH2}	n_σ	n_p	σ^*_{CH2}	π^*_{CH2}
Orbitale liante de l'éthène	Ψ_1	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_6	Ψ_{10}	Ψ_8
Orbitale antiliante de l'éthène	Ψ_2	Ψ_5	Ψ_9	Ψ_7	Ψ_{12}	Ψ_{11}

D10.
Nombre d'électrons de valence : $4 \times 1 + 2 \times 4 = 12$
d'où la configuration électronique de l'éthène : $(\Psi_1)^2\ (\Psi_2)^2\ (\Psi_3)^2\ (\Psi_4)^2\ (\Psi_5)^2\ (\Psi_6)^2$

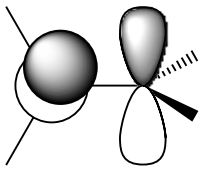
L'orbitale HO est Ψ_6, l'orbitale BV est Ψ_7.

D11.
On remarque que le recouvrement des orbitales n_σ donnant Ψ_4 n'est pas affecté par la géométrie des deux CH_2, ils peuvent être identiques ou dans des plans orthogonaux.

En revanche, afin de maximiser le recouvrement entre les orbitales n_p, il faut que les deux plans contenant CH_2 soient identiques. S'ils sont orthogonaux, le recouvrement sera nul et il n'y aura pas de d'interaction et donc de stabilisation (à hauteur de 270 $kJ \cdot mol^{-1}$).



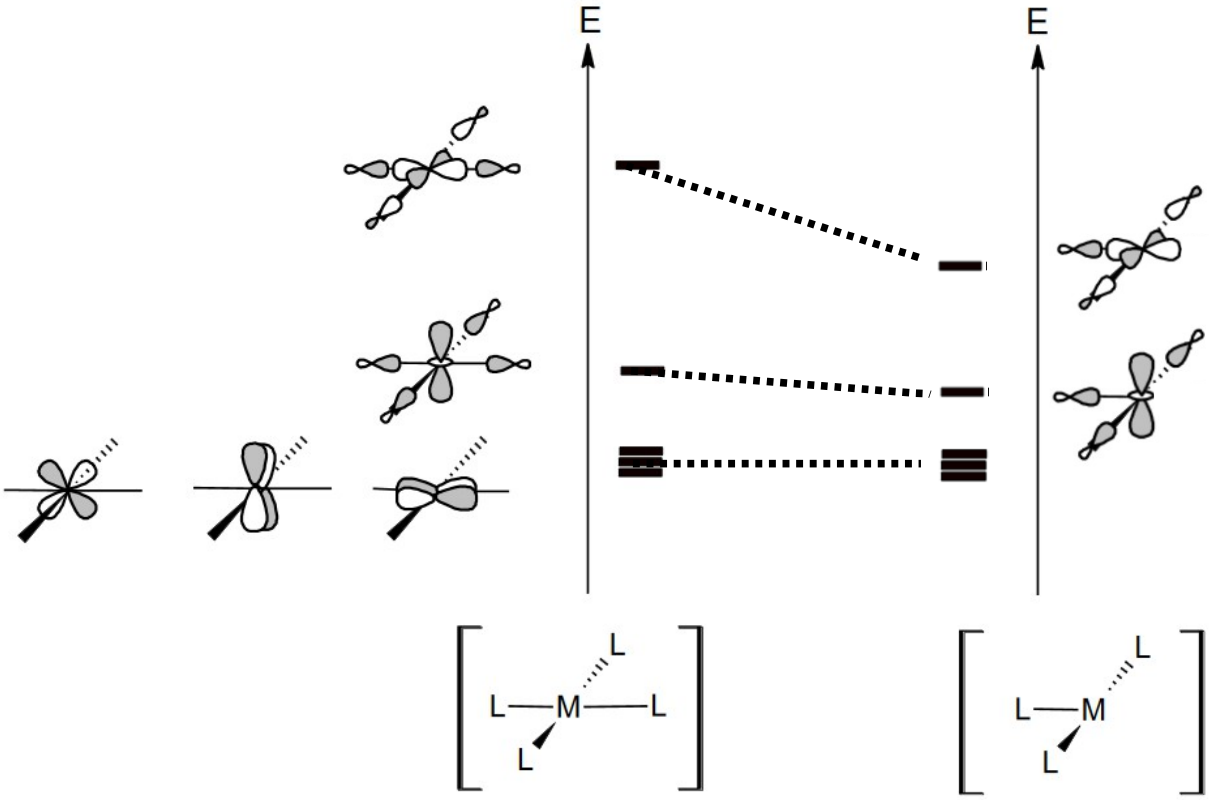
plans identiques
recouvrement non nul
interaction



plans orthogonaux
recouvrement nul
pas d'interaction

D12.

- **Les 3 orbitales dégénérées portés exclusivement par M ne sont pas affectées par l'éloignement de L.**
- L'orbitale légèrement antiliante formée par **d_{z2}(M) et p(L) va être légèrement stabilisée** car moins antiliante lors de l'éloignement le L.
- L'orbitale antiliante formée par **d_{x2-y2}(M) et p(L) va être assez stabilisée** lors de l'éloignement de L, par le perte d'un fort recouvrement antiliant.

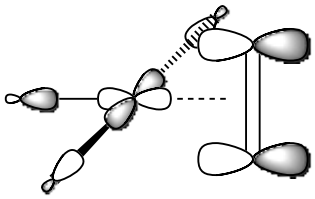


D13.

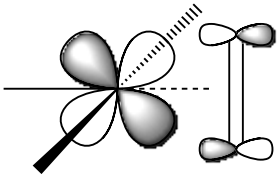
Il faut placer 8 (ML_3) + 2 (éthène) soit 10 électrons.

Les orbitales peuplées sont donc Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4 et Φ_5.

Φ_1 : interaction liante avec une plus forte contribution de l'éthène



Φ_2 : interaction liante avec une plus forte contribution de ML_3



L'orbitale Φ_2 occupée présente un **caractère antiliant pour la liaison C=C**. Ceci explique que la **liaison C=C de l'éthène complexé est légèrement plus longue** que celle de l'éthène non complexé.

D14.

On remarque que l'orbitale du bloc d de type d_{xy} (en prenant le plan xy comme plan de $[PdCl_4]^{2-}$), n'a pas exclusivement une contribution de l'orbitale d_{xy} du métal. Les orbitales p_x et p_y des ligands chlorures interviennent.

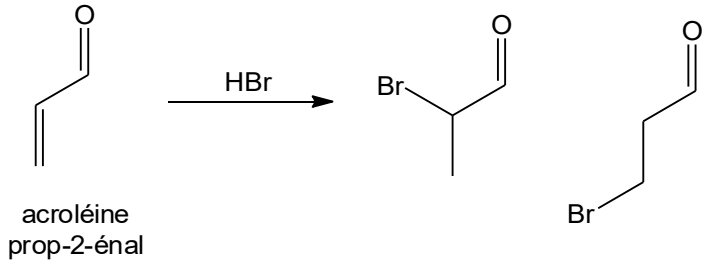
Or dans la construction des orbitales du complexe de Zeise (figure 5), on n'a pas considéré les orbitales p des ligands chlorures.

Le ligand chlorure a été considéré comme un ligand uniquement σ sigma donneur, alors qu'il est aussi π accepteur.

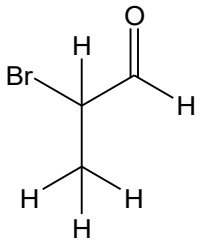
Correction Problème n°3 : Synthèse d'un terpène

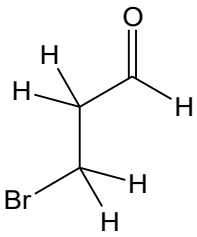
A1.
L'absorption à 1740 cm^{-1} est caractéristique d'**une double liaison C=O**.

A2.



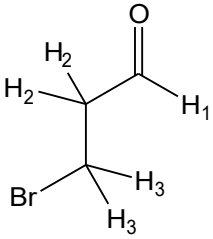
A3.





Pour les deux isomères, on doit obtenir 3 signaux : 1H, 1H, 3H 1H, 2H, 2H

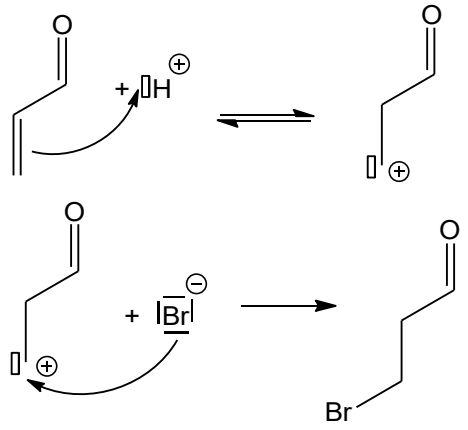
L'intégration du spectre RMN 1H obtenu n'est compatible qu'avec :



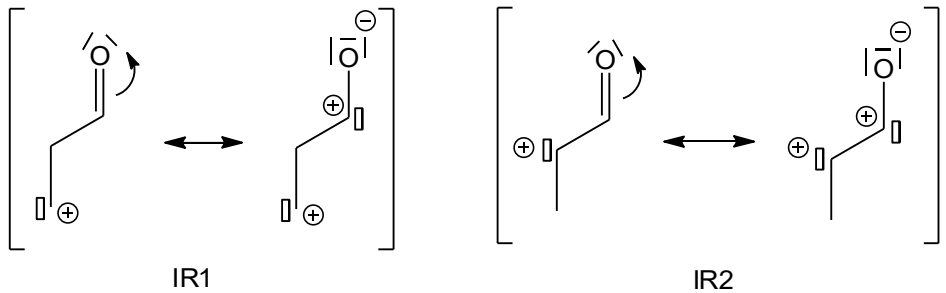
A

<u>Structure fine :</u>
- triplet à 9,5 ppm : H_1 (H d'aldéhyde), triplet car couplage avec 2 H_2 (J_{12} faible)
- triplet à 2,3 ppm : H_3 (déblindé par Br), triplet car couplage avec 2 H_2 (J_{32} fort)
- doublet de triplets à 1,7 ppm : H_2, le couplage avec 2 H_3 (J_{32} élevé) donne un triplet qui est dédoublé par le couplage avec 1 H_1 (J_{21} faible).

A4.
Le mécanisme est analogue à celui de l'hydratation acide. Addition électrophile de H^+ sur C=C formant un carbocation, puis attaque du nucléophile, ici Br^-.



A5.
Il peut se former deux carbocations suivant la régiosélectivité de l'attaque de H^+ :



IR1 est un carbocation primaire et IR2 secondaire. Les effets inductifs donneurs stabilisent plus IR2.
Le groupe C=O présente un effet mésomère attracteur. **La proximité des deux charges + est déstabilisante dans IR2.**
Comme les effets mésomères sont plus importants que les effets inductifs, on peut conclure que IR2 est davantage déstabilisé que IR1.
D'après le postulat de Hammond, c'est le chemin réactionnel passant par le carbocation le plus stable, ici IR1, qui est favorisé car plus rapide.
Il se forme donc **A**.

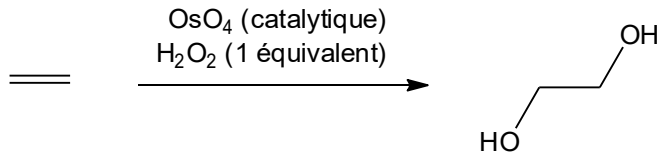
A6.
Les liaisons π de la double liaison C=C correspond à un recouvrement latéral. **C'est l'orbitale HO-1 qui en rend compte.**

A7.
Si le contrôle est orbitalaire, l'alcène, nucléophile, intervient par l'orbitale occupée HO-1.
L'électrophile H^+ intervient par sa BV, 1s vide.
L'attaque de H^+ se fait en optimisant le recouvrement. Cependant comme le montre la représentation de HO-1, les contributions des orbitales atomiques 2p des deux carbones sont similaires. **Il n'y a donc pas de site d'attaque privilégié**.
Sous contrôle orbitalaire, la réaction est donc peu régiosélective.

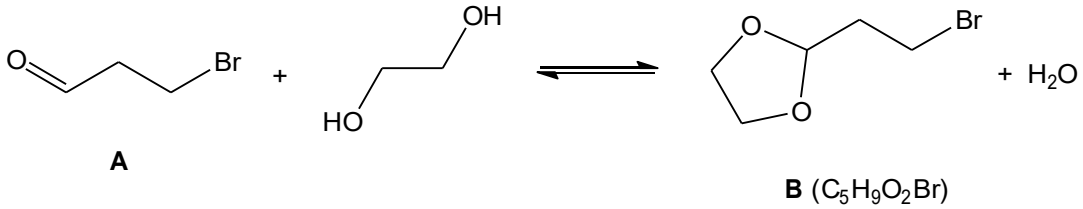
Si le contrôle est de charge, la répartition des charges de Mulliken montre que le C lié à CO est beaucoup plus nucléophile (chargé -0,25 contre -0,15 pour l'autre C). H^+ attaque donc le C lié à CO ce qui mène au carbocation IR1 et par la suite à **A**.

Cette réaction est donc sous contrôle de charge.

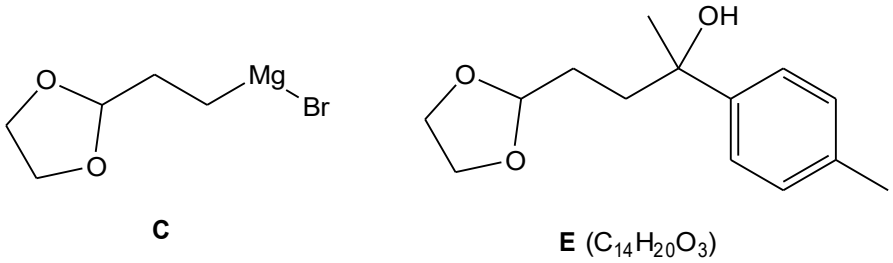
B1.



B2.

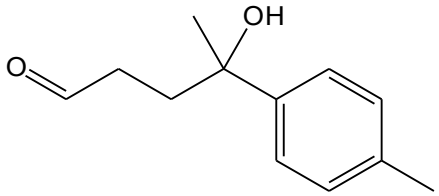


C1.

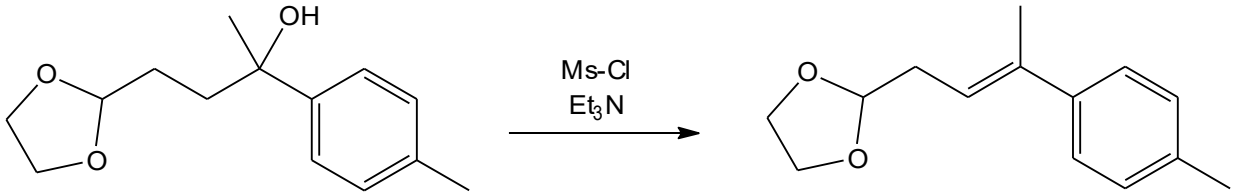


C2.
Une hydrolyse acide est dite prudente si le milieu n'est pas trop acide.
H_2SO_4 est un acide fort, NH_4^+ un acide faible.
L'hydrolyse prudente doit donc être réalisée avec la solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl).

Si les conditions sont trop acides, on risque d'**hydrolyser l'acétal** et obtenir :

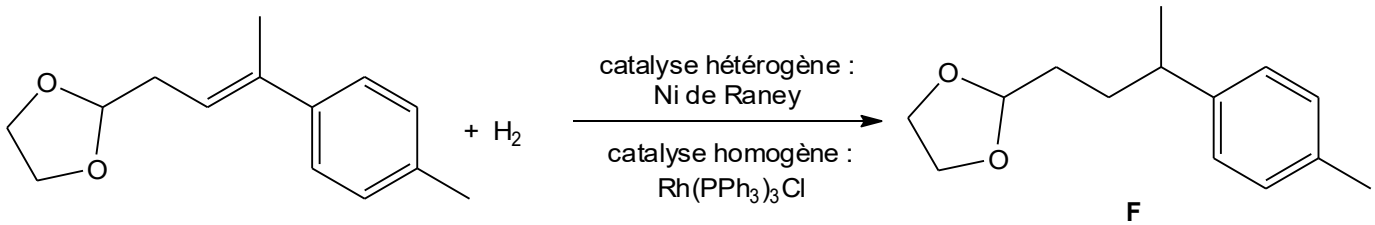


D1.
On réalise une **déshydratation** pour former un alcène. Elle ne peut pas être réalisée en milieu acide sous peine d'hydrolyser l'acétal. Elle est donc effectuée en milieu basique via un mésylate qui active le caractère nucléofuge de OH, la triéthylamine jouant le rôle de base.
D'après la règle de Saytzev, on obtient l'alcène le plus stable, ici le plus substitué.



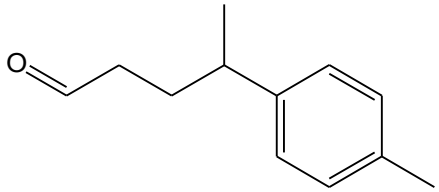
E

On réalise ensuite une **hydrogénation** en catalyse homogène ou hétérogène.



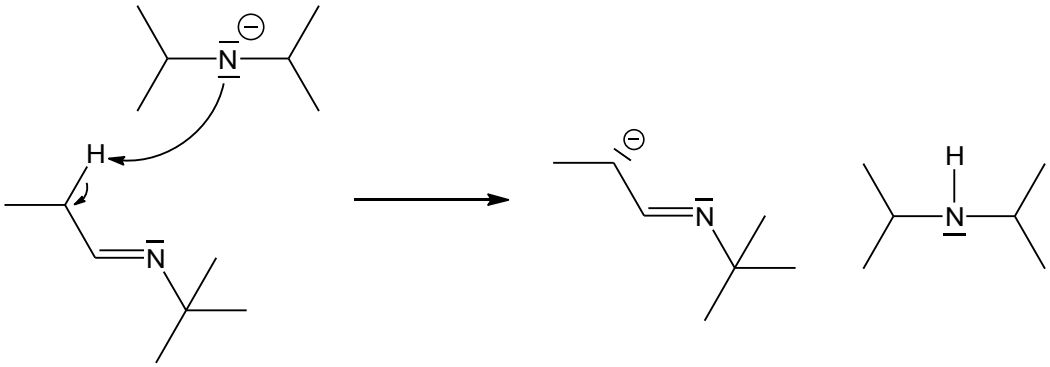
F

D2.
On hydrolyse l'acétal pour obtenir **G**.

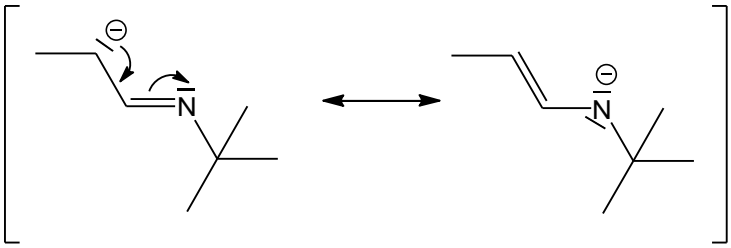


G

E1.
Réaction de type acide-base :

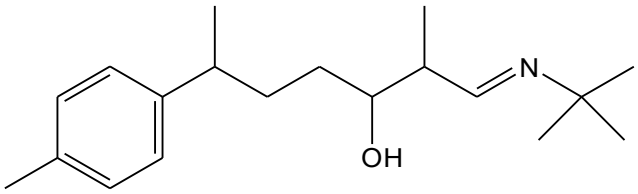


L'anion obtenu est stabilisé par délocalisation de la charge -. Ceci explique sa formation aisée.



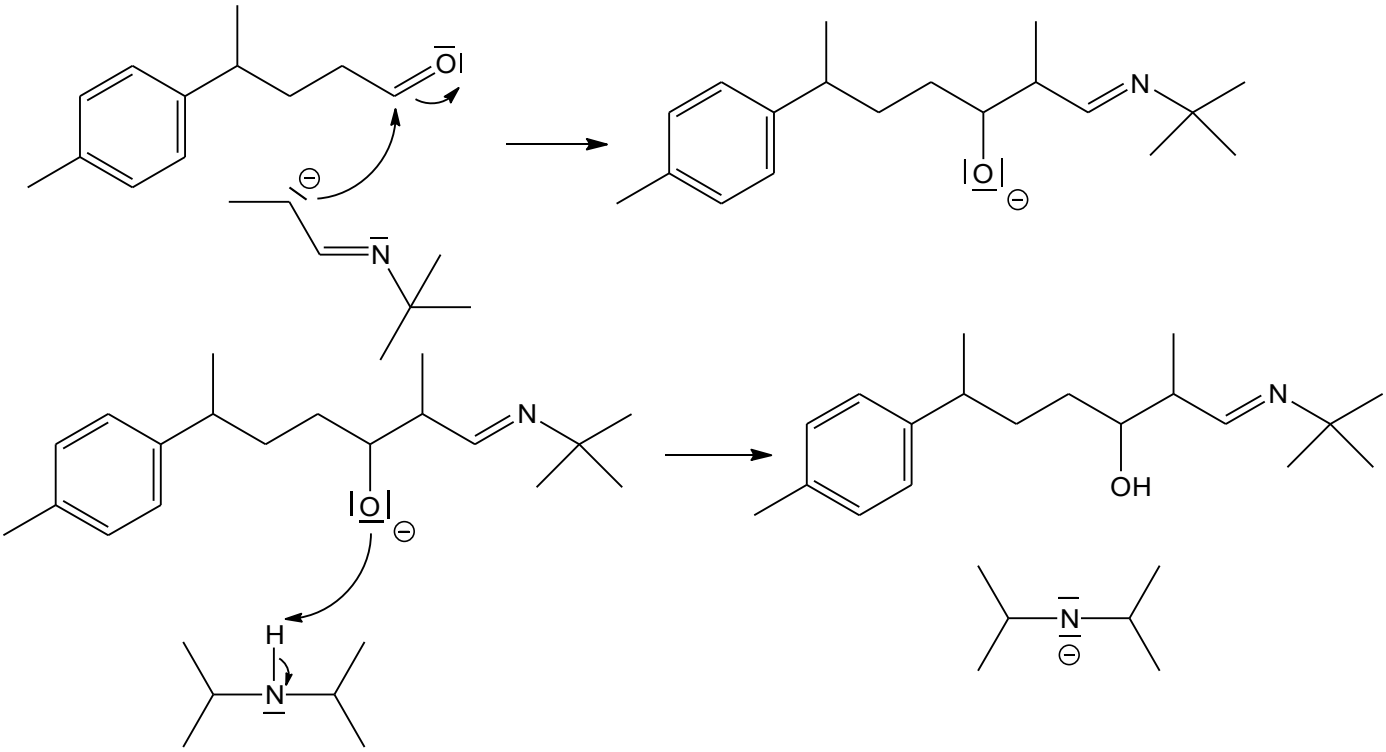
E2.
La bande large autour de 3500 cm^{-1} est caractéristique de la **liaison O-H.**

E3.

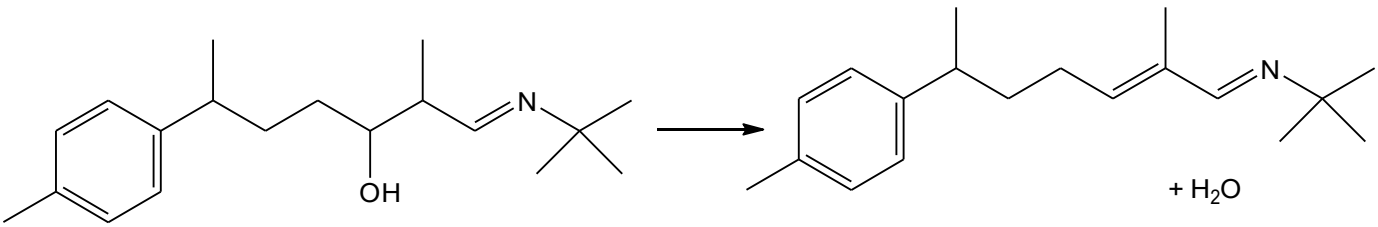


H

mécanisme :

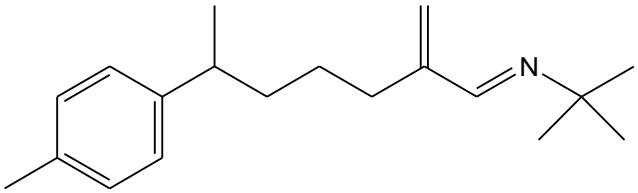


E4.



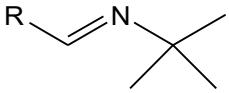
I

E5.
L'élimination peut aussi former :



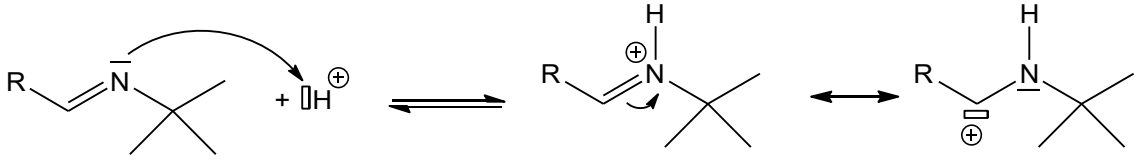
Les deux alcènes sont conjugués avec C=N, mais **I est plus substitué** (tri plutôt que di), ce qui explique sa formation majoritaire d'après la règle de Saytzev.

E6.
On simplifie **I** :

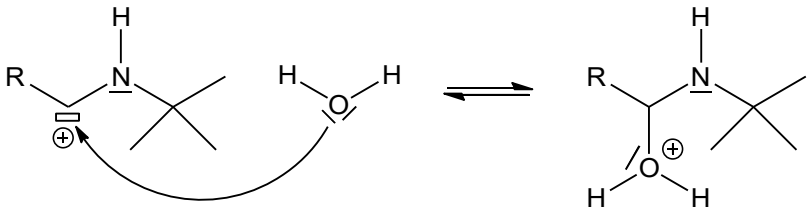


I

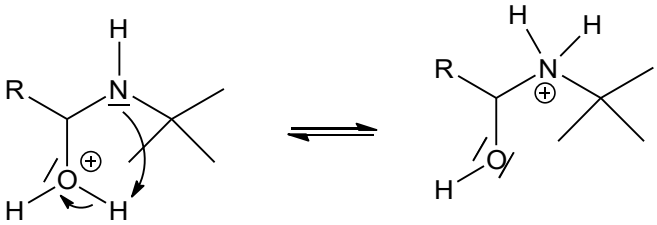
activation de l'électrophilie du carbone de la fonction C=N



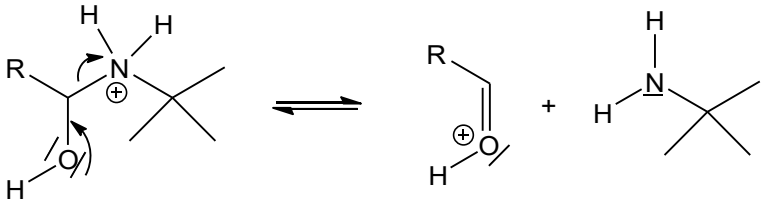
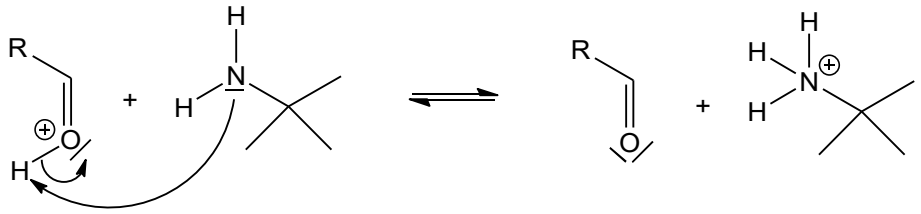
addition nucléophile de H_2O



échange de H^+ afin d'activer le caractère nucléofuge de l'amine



élimination



déprotonation