DS n°5
CINÉTIQUE CHIMIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE

Problème n°1 : Le chlorure d'or (CCINP PC 2021)

Structure du chlorure d'or (III)

L'or est un élément chimique de symbole Au ayant pour configuration électronique [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{1}$.

Il s'agit d'un métal très dense présentant un éclat jaune caractéristique, particulièrement ductile et facile à travailler. Sa structure cristallographique à l'état solide est une structure cubique faces centrées.
Le rayon métallique de l'or est de 144 pm. On le trouve généralement aux nombres d'oxydation + I et + III sous forme complexée par des ligands tels que les ions chlorures Cl^- ou les ions cyanures CN^-.

Q1. Déterminer le numéro atomique de l'or ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.

Q2. Indiquer si la configuration électronique de l'or respecte les règles de remplissage électronique et préciser quel nombre d'oxydation de l'or est particulièrement stable. Justifier les réponses.

Q3. Justifier, à l'aide d'un raisonnement quantitatif, que l'or est un métal « très dense ».

La figure 1 représente les diagrammes d'Orbitales Moléculaires (O.M.) de complexes ML_n, dans lesquels les niveaux d'énergies des O.M. obtenues par interaction des orbitales atomiques d d'un élément central métallique M avec n ligands L (n = 4 ou 6) sont représentés en fonction de la géométrie des complexes.

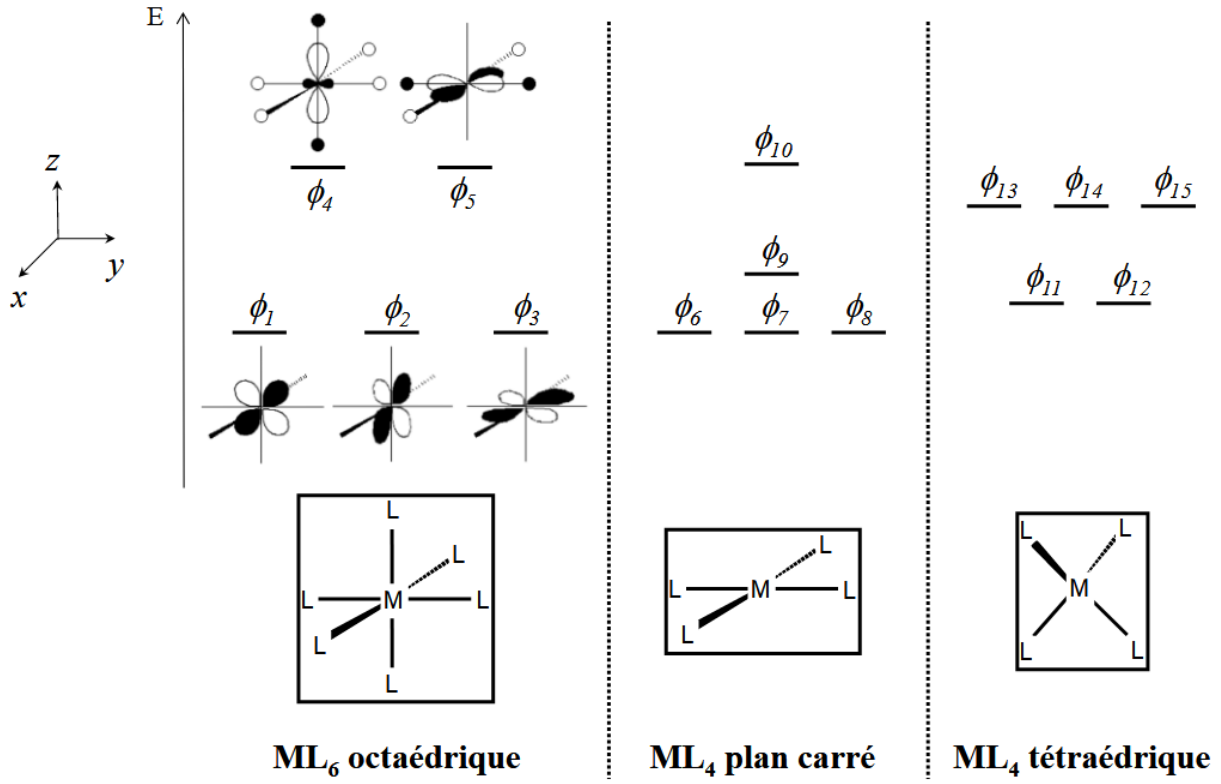


Figure 1

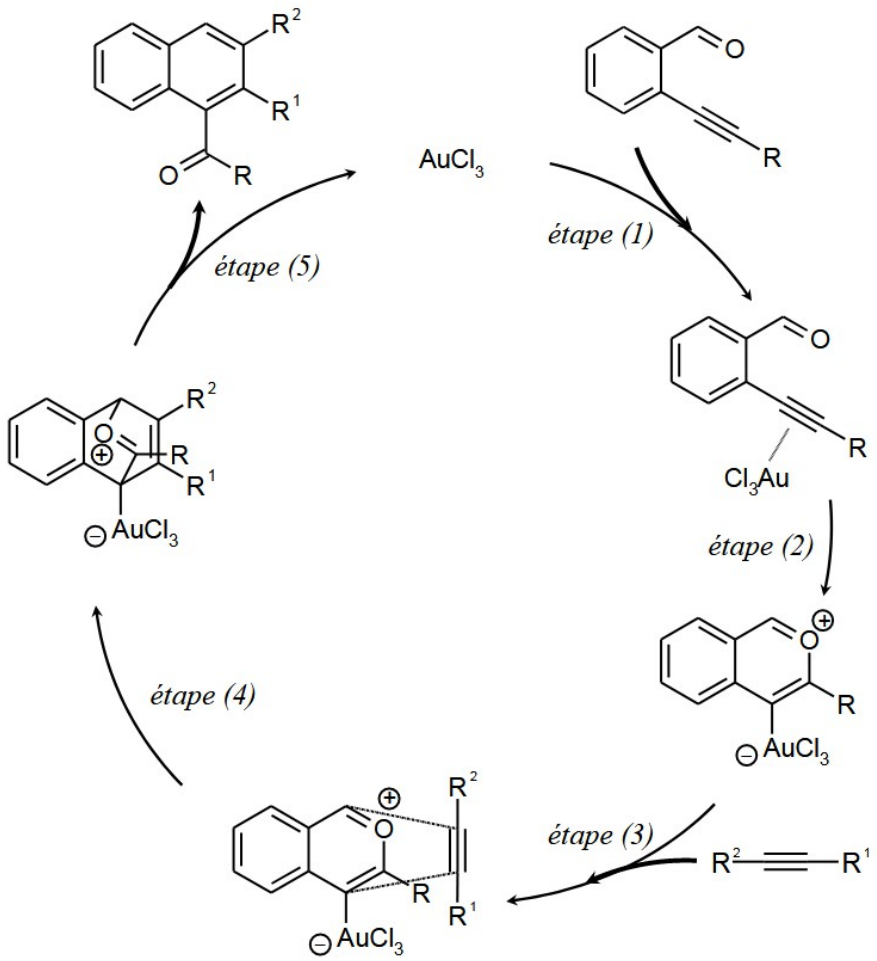
Q4. Identifier et nommer les orbitales du métal figurant dans le diagramme d'orbitales moléculaires Φ_i (i = 1 à 5) du complexe ML_6 octaédrique de la figure 1. Expliquer la levée de dégénérescence des 5 orbitales atomiques d.

Q5. Sachant que la géométrie ML_4 plan carré peut être obtenue à partir de la géométrie ML_6 octaédrique en éloignant à l'infini les deux ligands L situés le long de l'axe z du métal M, interpréter les variations des énergies des O.M. Φ_i (i = 6 à 10) par rapport à celles des O.M. Φ_i (i = 1 à 5) sur la figure 1. Représenter les O.M. Φ_9 et Φ_{10}.

Q6. Expérimentalement, on constate que le complexe d'or (III) $AuCl_4^-$ est diamagnétique (c'est-à-dire qu'il ne possède pas d'électron célibataire dans sa configuration électronique). En déduire la géométrie adoptée par ce complexe à l'aide de la figure 1. Justifier.

<u>Applications du chlorure d'or (III)</u>

Le chlorure d'or (III) sous sa forme $AuCl_3$ peut servir de catalyseur lors de synthèses organiques, telle que la synthèse de cétones aromatiques à partir d'alcynes proposée par Y. Yamamoto en 2002 et dont le cycle catalytique est représenté ci-dessous :



Q7. Écrire l'équation de la réaction décrite par ce cycle catalytique.

Q8. Proposer un mécanisme à l'aide du formalisme des flèches courbes pour l'étape (2).

Q9. Préciser le nom de la réaction à laquelle s'apparente l'étape (4).

Q10. Proposer un mécanisme concerté à l'aide du formalisme des flèches courbes pour l'étape (5) et préciser, en justifiant, si cette étape (5) pourrait ou non être qualifiée d'élimination réductrice.

Données :

Numéros atomiques :

Élément	H	Cl	Xe
Z	1	17	54

Masses molaires atomiques :

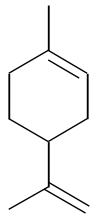
Élément	H	Cl	Au
M ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	35,5	197,0

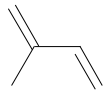
Constante d'Avogadro :
$N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

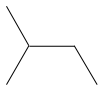
Problème n°2 : La famille des terpènes

A. Étude de la molécule de limonène

Le limonène est un monoterpène, c'est-à-dire qu'il possède un squelette carboné provenant de la condensation de deux molécules d'isoprène.


limonène


isoprène


squelette carboné de l'isoprène

A1. Déterminer la formule brute du limonène et montrer qu'elle est en accord avec la formule brute générale des terpènes $(C_5H_8)_n$ en précisant la valeur de n.

A2. Montrer que la molécule de limonène possède un squelette carboné en accord avec la condensation des n (déterminé en **A1.**) molécules d'isoprène.

A3. Quel est le nom officiel de l'isoprène ?

A4. Combien de stéréoisomères présente la molécule de limonène. Les représenter en plaçant le cycle carboné dans le plan de la feuille et préciser la relation de stéréochimie qui les lie.

Le limonène se trouve dans la peau des oranges et des citrons. On réalise deux solutions de limonène à 0,50 g dans 10 mL de méthanol. Pour la première, le limonène est extrait de peaux d'oranges et pour la seconde, le limonène est extrait de peaux de citrons. On mesure le pouvoir rotatoire des deux solutions avec une cuve de longueur $\ell = 1$ dm, pour la raie D du sodium. On obtient pour la première solution $\alpha_1 = +\ 5{,}30\ °$ et pour la seconde $\alpha_2 = +\ 3{,}45\ °$.

A5. Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ?

A6. Rappeler la loi de Biot en précisant l'unité de chaque terme.

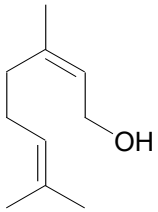
A7. Le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène à 20 °C, pour la raie D du sodium vaut $[\alpha]_D^{20} = +\ 106{,}0\ °.dm^{-1}.mL.g^{-1}$. Combien vaut le pouvoir rotatoire spécifique du (–)-limonène ?

A8. Calculer la composition (exprimée en pourcentage) en (+) et (–)-limonène de chacune des deux solutions précédentes.

A9. Peut-on prévoir qui de l'énantiomère R ou S du limonène est le (+)-limonène ?

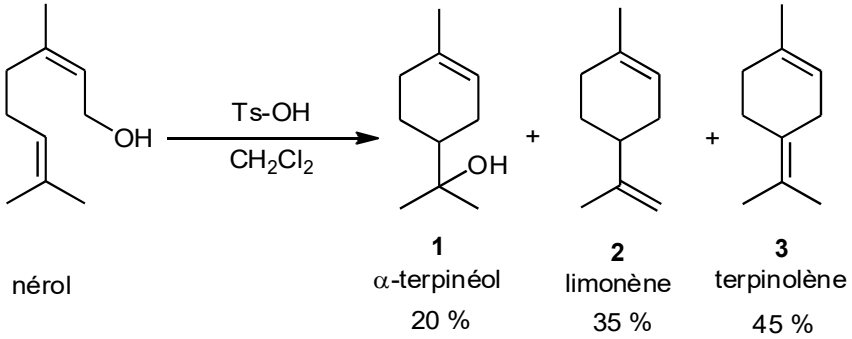
B. Réactivité du nérol

Le nérol est un monoterpène naturel, de formule topologique :



On réalise le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 50 mL, on introduit 200 mg de nérol, 10 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) et 45 mg d'acide paratoluènesulfonique monohydraté (noté TsOH, H_2O). On agite le milieu à température ambiante pendant une heure.
On introduit alors 25 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$).
On place le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter et on extrait la phase organique avec 2 fois 20 mL de diéthyléther (C_2H_5-O-C_2H_5).
Les phases éthérées sont rassemblées, lavées à l'eau, puis séchées et enfin le mélange de produits est séparé du solvant.
On recueille un mélange de trois produits qui sont ensuite séparés.



<u>Explication de la formation des trois produits **1**, **2** et **3**</u>

B1. Donner la formule topologique du carbocation non cyclique **A** qui se forme par action de Ts-OH (acide soluble en milieu organique) sur le nérol et proposer un mécanisme pour cette formation.

B2. Expliquer pourquoi le carbocation **A** évolue vers la formation d'un carbocation cyclique **B** et proposer un mécanisme pour le passage de **A** à **B**.

B3. À partir de **B**, proposer des mécanismes de formation des composés **1**, **2** et **3**.

B4. À quelles familles de réactions appartiennent respectivement ces trois réactions.

B5. Justifier que l'on obtienne plus de terpinolène que de limonène.

<u>Questions expérimentales</u>

B6. Quel est le rôle de l'ajout de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée ? L'illustrer par une équation bilan.

B7. Pourquoi faut-il extraire deux fois avec 20 mL d'éther plutôt qu'une seule fois avec 40 mL ?

B8. Quel est le rôle du lavage de la phase éthérée à l'eau ?

B9. En quoi consiste le séchage de la phase éthérée ?

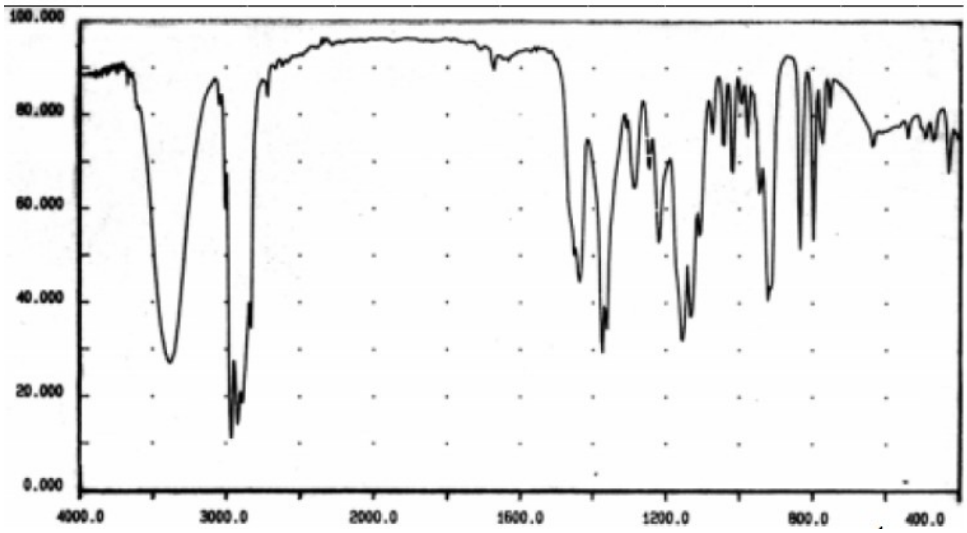
B10. Quel appareil utilise-t-on pour séparer le mélange final du solvant ?

Amélioration de la sélectivité

La synthèse précédente est très peu sélective.
On reprend le même protocole expérimental en remplaçant le dichlorométhane (CH_2Cl_2) par le nitrométhane (CH_3-NO_2). On isole alors 175 mg d'un unique produit, noté **D**.

Le spectre R.M.N. de **D** montre, entre autres, les signaux suivants :
δ = 1,15 ppm (singulet, 6 H) ; δ = 1,65 ppm (singulet, 3 H) ; δ = 5,40 ppm (signal mal résolu, 1 H).

Le spectre infra-rouge de **D** est donné ci-après :



Spectre infra-rouge de **D** (transmittance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}))

B11. Donner une formule de Lewis du nitrométhane et au besoin indiquer les différentes formules mésomères.

B12. Identifier **D** parmi les composés **1**, **2** ou **3**, à l'aide des spectres infrarouge et R.M.N. et des tableaux fournis dans les données. En particulier, attribuer les trois signaux R.M.N et expliquer pourquoi le signal à 5,40 ppm est complexe.

B13. Définir la notion de sélectivité pour une réaction chimique.

L'eau et le nitrométhane sont miscibles ce qui n'est pas le cas pour l'eau et le dichlorométhane.

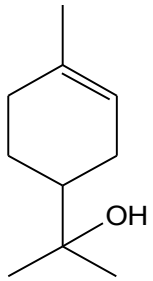
B14. Le justifier.

B15. À l'aide de cette information, justifier l'obtention du seul produit **D** avec le nitrométhane comme solvant alors qu'avec le dichlorométhane comme solvant, on obtient un mélange des composés **1**, **2** et **3**.

B16. Calculer le rendement d'obtention de **D**.

C. Le terpinéol

Le terpinéol est une molécule naturelle extraite de l'essence naturelle de pin. Il est utilisé dans l'industrie de la parfumerie pour son agréable odeur de lilas. On s'intéresse ici à la structure, aux propriétés chimiques et à la synthèse du terpinéol.



terpinéol

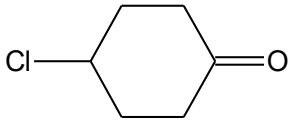
Étude structurale du terpinéol

C1. Quel est le seul atome de carbone asymétrique du terpinéol ?

C2. Représenter la représentation de Cram de la molécule de terpinéol dans sa configuration R (le cycle sera représenté plan).

C3. Représenter les deux conformations chaise du (R)-terpinéol et préciser en le justifiant la conformation la plus stable.

Réactivité de la molécule **A**



A

C4. Donner le nom officiel de **A**.

On cherche à comprendre la réactivité de la molécule **A**. Pour cela on détermine les orbitales moléculaires de **A** à l'aide du logiciel Jimp2.

C5. Calculer le nombre d'orbitales moléculaires de la molécule **A**, obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques de valence.

C6. Ces orbitales étant numérotées par énergie croissante, indiquer les numéros des orbitales frontières.

Trois orbitales moléculaires sont représentées en annexe.

C7. Indiquer la réactivité qui peut être associée à chacune d'entre elles.

A est mis en présence d'un organomagnésien tel que CH_3-Mg-Br.

C8. Représenter les deux produits qui peuvent potentiellement être obtenus en précisant le type de réaction mis en jeu. Expérimentalement, un seul produit est formé, prévoir lequel.

Synthèse du terpinéol

Cette synthèse part de la molécule **A**.
On effectue dans un premier temps la protection de la fonction cétone en acétal **B** par réaction avec l'éthane-1,2-diol. Puis, on réalise la synthèse du composé **C** en ajoutant **B** sur du magnésium en copeaux dans l'éther anhydre. L'action de **C** sur de la neige carbonique ($CO_{2(s)}$) à basse température dans l'éther anhydre puis hydrolyse acide conduit à **D**. Il suffit alors de déprotéger **D** pour obtenir **E** de formule brute $C_7H_{10}O_3$.

C9. Donner la formule topologique de **B**, puis écrire l'équation-bilan de formation de **B** à partir de **A**.

C10. Préciser les conditions expérimentales pour que cette réaction s'effectue d'une part rapidement et d'une part avec un bon rendement. Schématiser et légender le montage expérimental.

C11. Écrire le mécanisme de formation de **B** à partir de **A**.

C12. Donner les formules topologiques de **C**, **D** et **E**.

C13. Écrire l'équation bilan du passage de **B** à **C**.

C14. Quel chimiste a découvert les organomagnésiens ?

C15. Justifier le choix du solvant et le représenter en formule topologique. Pourquoi doit-il être anhydre ? Comment parvient-on, en pratique, à débarrasser l'éther de toute trace d'eau ? Illustrer ces deux aspects par une équation bilan.

C16. Mise à part, l'élimination de toutes traces d'eau, quelles précautions faut-il prendre lors de cette synthèse.

C17. Écrire le mécanisme de l'addition de **C** sur la neige carbonique.

C18. Expliquer l'intérêt de la protection de la fonction carbonyle de **A**.

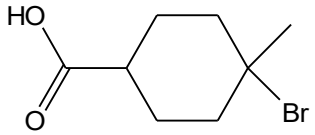
Le composé **E** est traité par un excès d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre. On observe un dégagement gazeux lors d'une réaction parasite de celle, principale, que l'on souhaite effectuer. Lorsque la réaction principale est terminée, on acidifie prudemment par une solution aqueuse diluée de sulfate d'ammonium. On isole après extraction un composé **F** dont le spectre infrarouge prouve une fonction acide carboxylique et une fonction alcool.

C19. Quelle est la nature du dégagement gazeux observé ? Écrire le mécanisme de cette réaction parasite.

C20. Donner la formule topologique de **F**.

C21. Comment le spectre infrarouge prouve-t-il la présence d'une fonction acide carboxylique et d'une fonction alcool ?

Le traitement de **F** par HBr concentré conduit à **G**.



G

C22. Quelle type de réaction est effectuée lors du passage de **F** à **G** ? Proposer en le justifiant un mécanisme limite pour cette réaction.

Le composé **G** est ensuite chauffé à reflux dans la potasse alcoolique concentrée (KOH dans l'éthanol). Il se forme de manière majoritaire un composé anionique **H** de forumule brute $C_8H_{11}O_2^-$. Après acidification du mélange réactionnel, on isole **I** de formule brute $C_8H_{12}O_2$.

C23. Donner les formules topologiques de **H** et **I**.

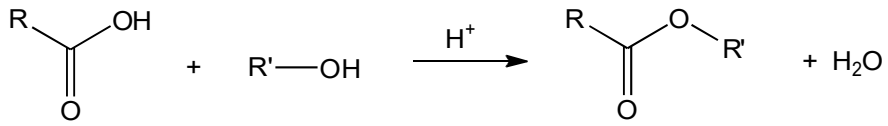
La vitesse de formation **H** dépend de la concentration en ion OH^-.

C24. Quel mécanisme limite est en accord avec l'étude cinétique ? L'écrire sans tenir compte d'une éventuelle contrainte stéréochimique lors de ce mécanisme.

Il se forme, en même temps que **H**, un composé **H'** conduisant à **I'** très minoritaire.

C25. Identifier **H'** et **I'** ? Pourquoi **I'** est-il minoritaire ?

L'action de l'éthanol en présence de traces d'acide fort sur le composé **I** donne **J** selon une estérification de bilan général :



C26. Donner la formule topologique de **J**.

Le traitement de **J** par deux équivalents d'un organomagnésien dans l'éther anhydre, suivi d'une hydrolyse en milieu faiblement acide, donne le terpinéol.

C27. Proposer un organomagnésien permettant le passage de **J** au terpinéol.

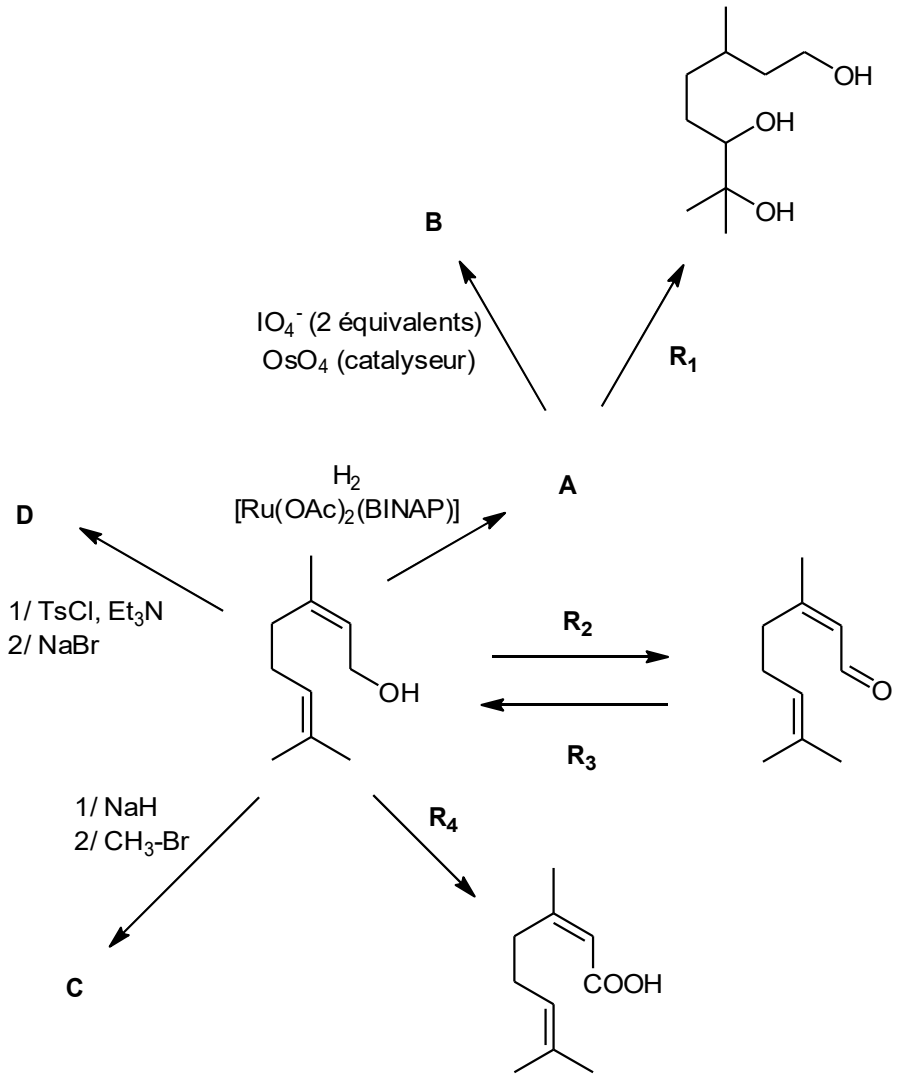
D. Le nérol comme point de départ de synthèses

Les chimistes utilisent souvent des molécules naturelles comme point de départ de synthèses. L'intérêt est d'avoir une molécule très disponible et déjà assez fonctionnalisée.

Donner sans justification les réactifs $\mathbf{R_1}$, $\mathbf{R_2}$, $\mathbf{R_3}$ et $\mathbf{R_4}$ ainsi que les produits **A**, **B**, **C** et **D**.

Utiliser les termes suivant (une seule fois) pour qualifier les réactions :
oxydation ménagée, oxydation non ménagée, réduction, dihydroxylation, réaction de Lemieux Johnson, réaction de Williamson

Le complexe à base de ruthénium $[Ru(OAc)_2(BINAP)]$ permet d'hydrogéner sélectivement les alcènes allyliques (CH_2=CH-CH_2-OH).



Données :

Numéros atomiques :

Élément	H	C	N	O	Cl
Z	1	6	7	8	17

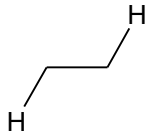
Masses molaires :

Élément	H	C	O
M ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	16,0

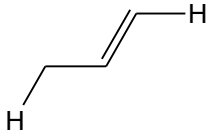
Domaines de déplacements chimiques de quelques espèces de protons
(δ est exprimé en ppm par rapport au tétraméthylsilane $(CH_3)_4Si$ pris comme référence).
R désigne un radical aliphatique saturé.

Types d'atomes d'hydrogène (en gras)	Domaine de déplacements chimiques (δ/ppm)
$RC\mathbf{H}_3$ (alkyle primaire)	0,8 à 1,0
$C\mathbf{H}_3$-CR_2-OH	1,1 à 1,3
$R_2C\mathbf{H}_2$ (alkyle secondaire)	1,2 à 1,4
$R_3C\mathbf{H}$ (alkyle tertiaire)	1,4 à 1,7
R_2C=CR-$C\mathbf{H}_3$ (H en position allylique)	1,6 à 1,9
$RC\mathbf{H}_2OH$	3,3 à 3,9
R_2C=$C\mathbf{H}_2$ (alcène terminal)	4,6 à 5,0
R_2C=C**H**R	5,2 à 5,7
RO**H**	0,5 à 5,0

Couplages visibles en RMN ^1H



couplage ^3J



couplage ^4J

Table de nombres d'onde de quelques groupes fonctionnels

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	alcane	2800 – 3000	forte
=C-H	alcène	3000 – 3100	moyenne
≡C-H	alcyne	3300	moyenne
C-C	alcane	1000 – 1250	forte
C=C	alcène	1625 – 1685	moyenne
C≡C	alcyne	2100 – 2250	faible
C-O	alcool, éther, acide	1050 – 1450	forte
C=O	carbonyle, acide carboxylique et dérivés	1700 – 1750	forte
O-H	alcool libre	3580 – 3670	fine et forte
O-H	alcool lié	3200 – 3400	large et forte