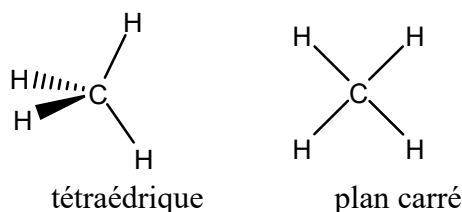


DS n°4
CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

Problème n°1 : Orbitales moléculaires du méthane

On envisage de construire les orbitales moléculaires du méthane, CH_4 , dans deux géométries différentes (tétraédrique et plan carré) afin de vérifier si la théorie des orbitales moléculaires permet de justifier la géométrie du méthane.



La molécule de méthane

Q1. Écrire la configuration électronique du carbone dans son état fondamental et indiquer comment on peut en déduire sa position dans la classification périodique.

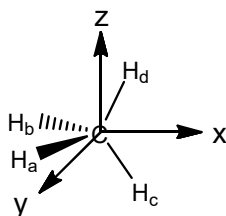
Q2. D'après le modèle VSEPR, indiquer la géométrie attendue pour le méthane et préciser la valeur de l'angle de liaison.

Q3. Justifier le nombre d'orbitales moléculaires attendues pour la molécule de méthane.

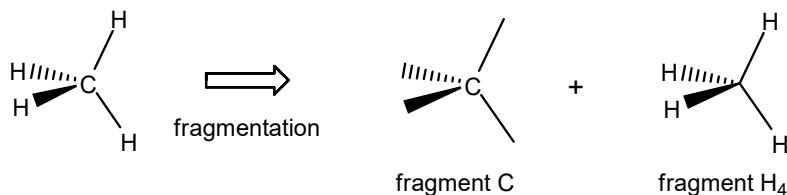
Q4. Rappeler les deux conditions pour que deux orbitales interagissent entre elles.

Étude de la géométrie tétraédrique

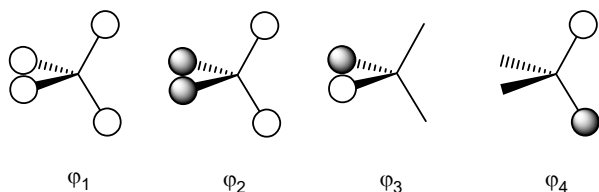
On se propose d'étudier le diagramme d'orbitales moléculaires de la géométrie tétraédrique. Le système de coordonnées choisi ainsi que le mode de fragmentation sont indiqués ci-dessous.



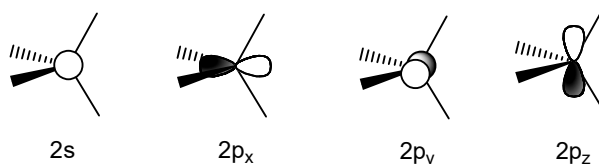
L'origine du repère est prise sur C.
 H_c et H_d sont dans le plan (xz).
 H_a et H_b sont dans le plan (xy).



Les orbitales de fragment du fragment H_4 sont :



Les orbitales atomiques fragment C sont :



Q5. Reproduire et compléter le tableau suivant en indiquant si l'orbitale est symétrique S ou antisymétrique A par rapport au plan étudié.

Orbitale de fragment de H_4	(xz)	(xy)	Orbitale atomique de C	(xz)	(xy)
φ_1			$2s$		
φ_2			$2p_x$		
φ_3			$2p_y$		
φ_4			$2p_z$		

Q6. En déduire les interactions potentielles entre les orbitales de fragment de H_4 et les orbitales atomiques de C.

Q7. Montrer soigneusement que l'interaction à quatre orbitales correspond en réalité à deux interactions à deux orbitales.

Le diagramme d'orbitales moléculaires est donné en annexe **à rendre avec la copie**. Les réponses aux questions **Q8** et **Q9** doivent être apportées directement sur l'annexe.

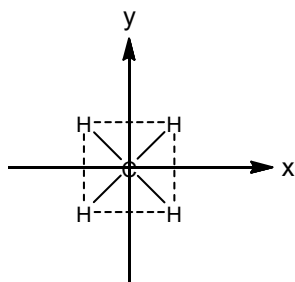
Q8. Représenter schématiquement chaque orbitale moléculaire sans tenir compte d'une éventuelle dissymétrie dans la taille des orbitales atomiques.

Q9. Attribuer le terme liant L, non-liant NL ou anti-liant AL à chaque orbitale moléculaire.

Q10. Donner la configuration électronique de la molécule de CH_4 en géométrie tétraédrique.

Étude de la géométrie plan carré

Q11. À partir des documents suivants, établir le diagramme d'orbitales moléculaires du méthane dans le cas d'une géométrie plan carré et du système d'axes indiqués ci-dessous.



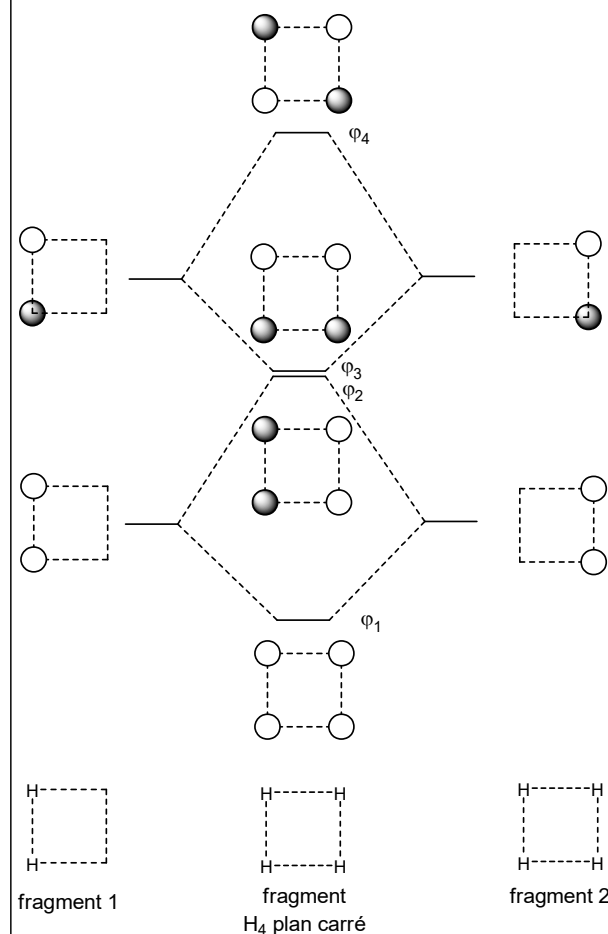
système d'axes (l'axe z est orthogonal au plan de la figure)

Il est nécessaire de placer les niveaux d'énergies relativement les uns par rapport aux autres et de représenter schématiquement chaque orbitales moléculaires sans tenir compte d'une éventuelle dissymétrie dans la taille des orbitales atomiques.

Cette partie n'est pas guidée, le temps passé sur cette question sera donc valorisé.
Il est nécessaire de justifier le raisonnement.

Document 1 :

Diagramme d'orbitales moléculaires du fragment H_4 plan carré



Document 2 :

Données relatives à l'énergie des orbitales

* Fragments :

OM de H_4 : -16,6 eV, -13,6 eV et -9,6 eV

OA de valence du carbone : -19,4 eV et -10,7 eV

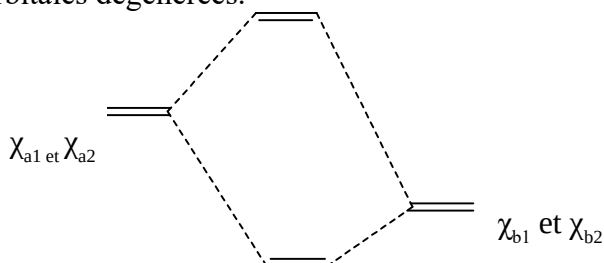
* Molécule résultante CH_4 plan carré

Les OM anti-liantes de CH_4 plan carré ont des énergies supérieures à -9,6 eV.

Document 3 :

Combinaison de niveaux dégénérés

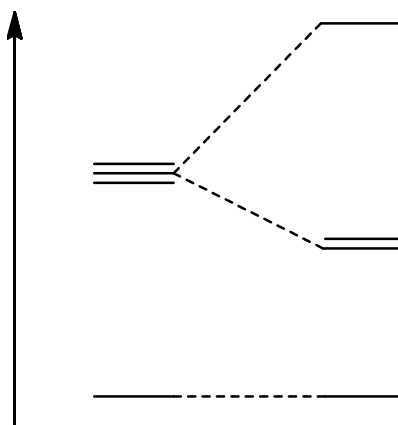
Soient χ_{a1} et χ_{a2} deux orbitales dégénérées du fragment (a) et χ_{b1} et χ_{b2} deux orbitales dégénérées du fragment (b). Les OM construites par interaction de χ_{a1} et χ_{b1} d'une part, χ_{a2} et χ_{b2} d'autre part, forment deux groupes de deux orbitales dégénérées.



Choix d'une géométrie pour CH_4 et confirmation expérimentale

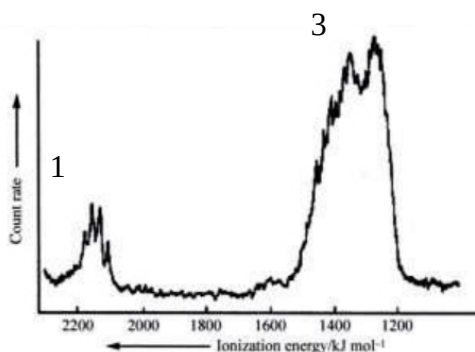
Les théoriciens s'accordent sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale HO permet de prévoir la géométrie de l'édifice. La règle de Walsh stipule que la molécule prendra la géométrie dans laquelle l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HO) sera la plus stabilisée.

Le diagramme suivant compare les énergies des orbitales occupées dans les deux géométries précédemment étudiées (la légende a été enlevée volontairement).



Q12. Indiquer la géométrie prévue par le modèle des orbitales moléculaires et préciser s'il est en accord avec les prévisions du modèle VSEPR.

La spectroscopie photoélectronique est une méthode expérimentale utilisée pour déterminer la structure électronique des atomes et des molécules. Elle permet d'accéder à l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'atome ou la molécule et ainsi de déterminer l'énergie de l'orbitale moléculaire dans laquelle se trouve l'électron. L'aire des pics est proportionnel au nombre d'électrons occupant les orbitales.



Spectre photoélectronique de la molécule CH_4
L'aire des pics est dans un rapport 1:3.

Q13. Expliquer si le spectre photoélectronique est conforme avec la géométrie prévue par la théorie des orbitales moléculaires.

Espèces isoélectroniques du méthane

On étudie des molécules et ions moléculaires isoélectroniques (ayant le même nombre d'électrons de valence) que le méthane et ayant la même géométrie :

l'ion ammonium NH_4^+ , l'ion tétrahydroborate BH_4^- et le silane SiH_4 .

Q14. Indiquer comment sont polarisées les liaisons C–H, N–H, B–H et Si–H.

Q15. Qualifier chaque espèce de « donneur d'ion hydronium » ou de « donneur d'ion hydrure ».

Q16. Représenter le schéma de Lewis de l'ion ammonium et de l'ion tétrahydroborate. Les schémas de Lewis représentent-ils correctement la répartition de la charge dans les deux ions ?

Ces espèces ont globalement le même diagramme d'orbitales moléculaires.

À l'aide du logiciel *Gaussian*, il est possible de calculer l'occupation électronique de chaque orbitale atomique. Le logiciel n'utilise pas le concept d'électronégativité dans les calculs.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

orbitale atomique X = C, N, B ou Si	CH_4	NH_4^+	BH_4^-	SiH_4
ns(X)	1,23	1,42	1,11	0,87
np _x (X)	1,01	1,23	0,71	0,84
np _y (X)	1,01	1,23	0,71	0,84
np _z (X)	1,01	1,23	0,71	0,84
1s(H ₁)	0,93	0,73	1,19	1,15
1s(H ₂)	0,93	0,73	1,19	1,15
1s(H ₃)	0,93	0,73	1,19	1,15
1s(H ₄)	0,93	0,73	1,19	1,15

Q17. Discuter de la répartition de la charge dans les deux ions et du caractère « donneur d'ion hydronium » ou « donneur d'ion hydrure » de chaque espèce. Conclure.

Données :

élément	H	B	C	N	Si
numéro atomique Z	1	5	6	7	14
électronégativité χ	2,20	2,04	2,55	3,04	1,90

Problème n°2 : De l'ion cyanure au nitrile et à l'isonitrile (d'après Agrégation Externe de Sciences Physiques option Chimie 2022)

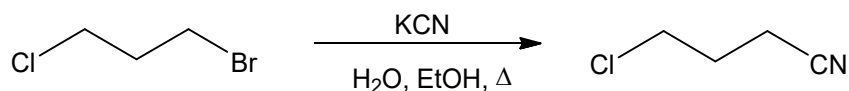
Les isonitriles sont des espèces chimiques organiques de formule générale R–NC. Ces isomères des nitriles R–CN ont été découverts en 1867 mais n'ont été réellement étudiés qu'à partir de 1960.

Ce problème s'intéresse à quelques aspects de la chimie des isonitriles en utilisant des modèles de structure et de réactivité.

L'espèce chimique la plus simple liant le carbone et l'azote est l'ion cyanure CN^- .

Q1. Proposer les schémas de Lewis représentatifs pour l'ion cyanure CN^- et pour l'acétonitrile CH_3CN .

On considère la transformation chimique suivante permettant d'obtenir un nitrile à partir de l'ion cyanure :



Q2. Proposer un mécanisme réactionnel pour modéliser cette transformation à l'échelle microscopique.

Q3. Proposer une explication rendant compte de la sélectivité de cette réaction.

L'ion cyanure possède deux sites nucléophiles, mais c'est le site carboné qui réagit en général avec les électrophiles plutôt que le site azoté. Une interprétation de la réactivité nucléophile de l'ion cyanure peut s'effectuer à l'aide du modèle quantique des orbitales moléculaires (OM) (fig. 1).

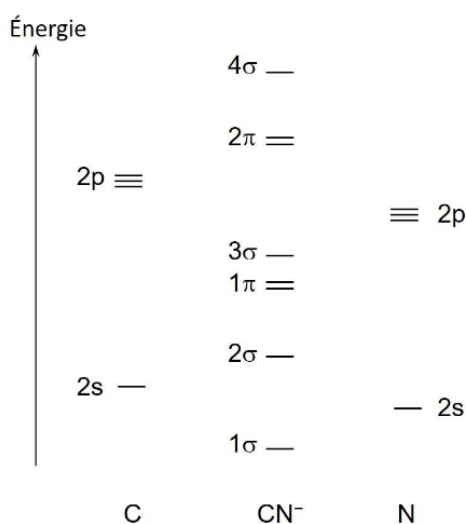


Fig. 1. Diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion cyanure

Q4. Justifier la position relative des orbitales atomiques de valence du carbone et de l'azote.

Q5. Donner la configuration électronique de l'ion cyanure CN^- . Indiquer les orbitales frontières de l'ion cyanure.

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'ion cyanure est schématisée ci-dessous (fig. 2). Les valeurs numériques indiquées sont les valeurs des charges nettes des atomes (Mulliken).

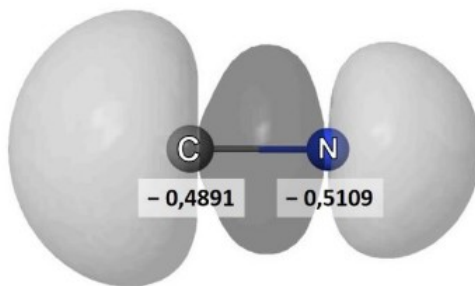


Fig. 2. Orbitale moléculaire HO de l'ion cyanure (d'après Orbimol v4.1).

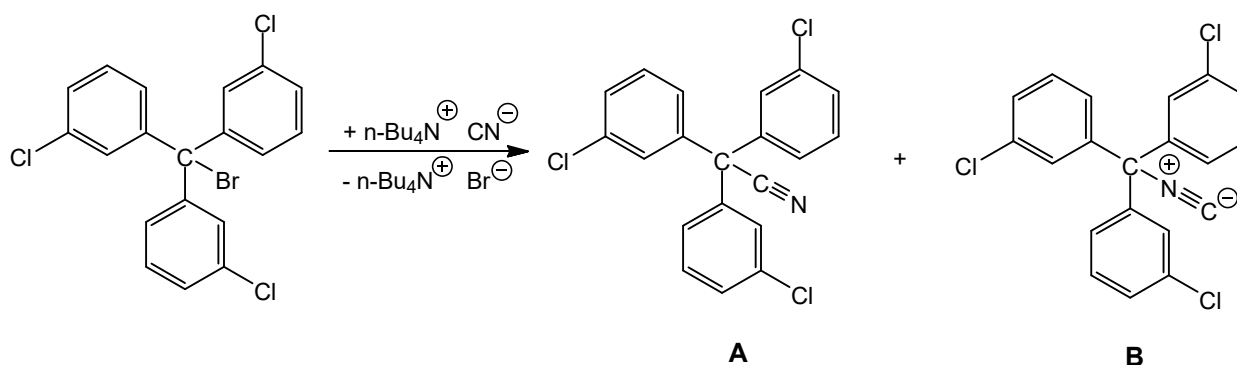
Q6. Expliquer l'allure de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'ion cyanure et indiquer les interactions orbitales à l'origine de celle-ci.

Le site nucléophile carboné de l'ion cyanure est le site nucléophile qui réagit préférentiellement avec les électrophiles, comme dans les substitutions nucléophiles par exemple. On fait l'hypothèse (H) que des conditions expérimentales (nature des réactifs, solvant, etc.) favorisant un mécanisme SN_1 par rapport à un mécanisme SN_2 , conduiraient à une réaction préférentielle avec le site nucléophile azoté.

Q7. À l'aide du modèle orbitalaire, discuter de la réactivité relative des deux sites nucléophiles de l'ion cyanure ainsi que de l'hypothèse (H) effectuée.

Pour valider cette hypothèse, une série d'expériences est réalisée, dont celle décrite ci-après.

À une solution de cyanure de tétra-*n*-butylammonium dans l'acétonitrile CH_3CN anhydre, on ajoute une solution de bromo-tris(3-chlorophényl)méthane dans le benzène anhydre. Après une heure d'agitation à 20 °C, les solvants sont évaporés et le résidu est extrait. La transformation est schématisée ci-dessous :



Q8. Expliquer pourquoi la structure du bromo-tris(3-chlorophényl)méthane est compatible avec un mécanisme réactionnel du type SN_1 .

Les extraits des spectres de RMN ^1H du nitrile **A**, de l'isonitrile **B**, et du produit obtenu lors de cette synthèse sont donnés ci-après (fig. 3).

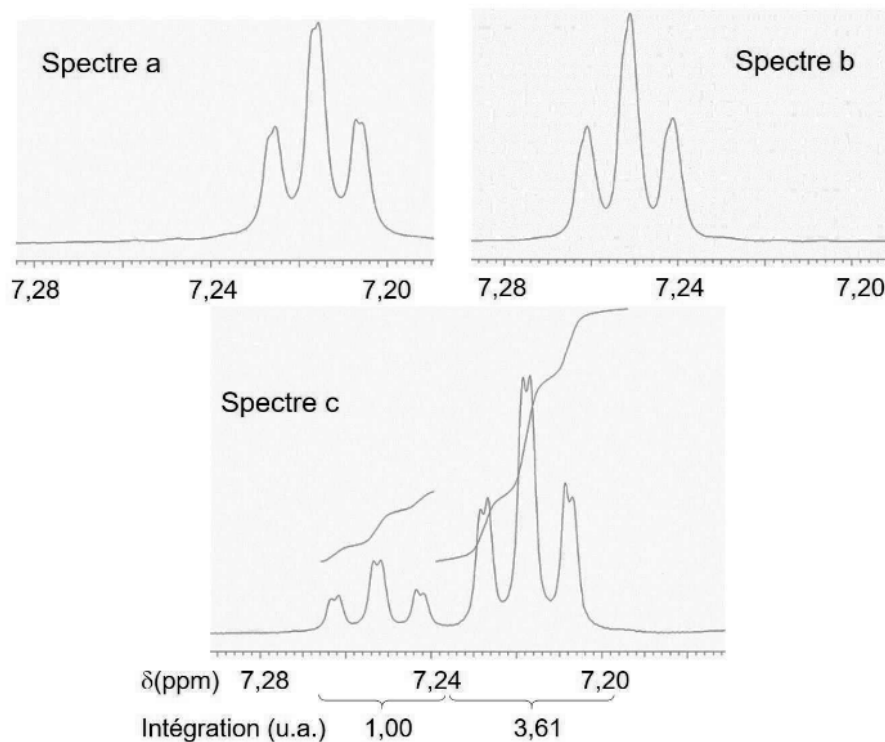


Fig. 3. Extraits des spectres de RMN ^1H ($\nu_0 = 200$ MHz, C_6D_6) du nitrile **A** (spectre a), de l'isonitrile **B** (spectre b) et du résidu obtenu lors de la synthèse (spectre c)

On rappelle que la constante de couplage J (en Hz) est reliée à la différence de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en ppm) par la formule : $J = \Delta\delta \times \nu_0$ où ν_0 est la fréquence de l'appareil (en MHz).

Les signaux étudiés sont de type triplet légèrement dédoublés.

Q9. Calculer la constante de couplage responsable de la structure triplet dans les spectres a et b.

Q10. À l'aide des valeurs des constantes de couplage (voir données), effectuer l'attribution du signal. Expliquer clairement sa multiplicité (triplet légèrement dédoublé).

Q11. Expliquer la différence de valeur du déplacement chimique entre le nitrile **A** et l'isonitrile **B**.

Q12. À l'aide des spectres de RMN ^1H précédents, déterminer le pourcentage d'isonitrile **B** dans le produit obtenu. Conclure sur l'hypothèse (H) effectuée.

Dans la suite de cette partie, on s'intéresse à la réactivité comparée des isonitriles et des nitriles.

Q13. Donner deux schémas de Lewis représentatifs de la structure du méthylisonitrile de formule CH_3NC .

Q14. En déduire pourquoi l'atome de carbone du groupe isonitrile peut être considéré à la fois comme un site nucléophile et un site électrophile, à l'origine de la réactivité ambivalente des isonitriles.

Ci-après sont schématisés les diagrammes d'orbitales moléculaires, limités aux orbitales frontalières, pour un isonitrile R-NC et un nitrile R-CN (fig. 4). On note HO l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et BV l'orbitale moléculaire la plus basse vacante

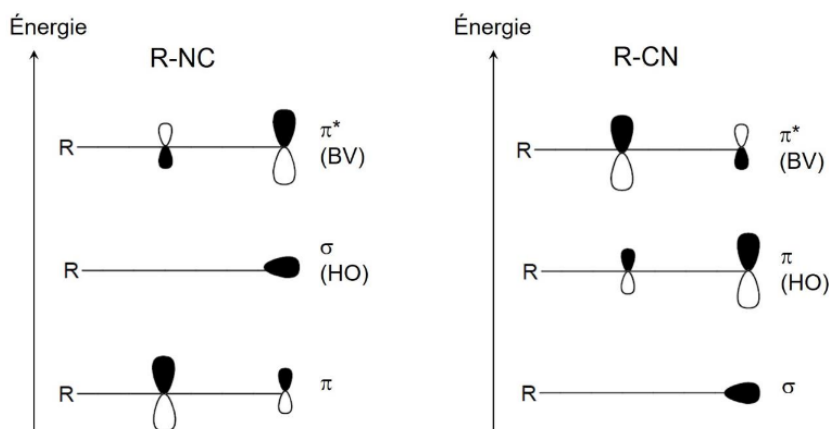


Fig. 4. Orbitales frontalières schématisées pour un isonitrile et un nitrile

Q15. Comparer la réactivité d'un isonitrile à celle d'un nitrile, vis-à-vis d'un réactif nucléophile et vis-à-vis d'un réactif électrophile.

Données :

Numéro atomique :

$$Z(\text{H}) = 1 ; Z(\text{C}) = 6 ; Z(\text{N}) = 7$$

Constante de couplage en RMN ^1H

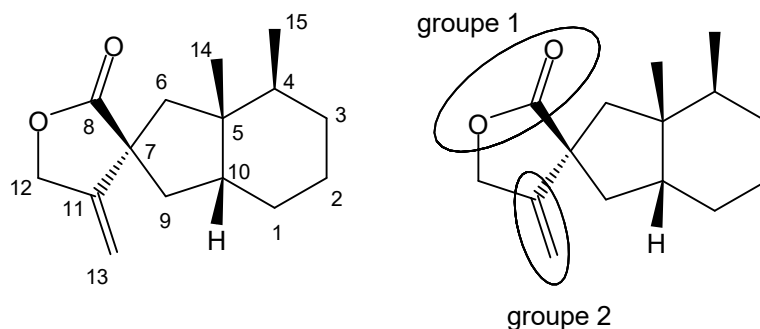
Structure			
J (Hz)	6 à 10	1 à 3	0 à 1

Problème n°3 : Étude d'une synthèse de la (+)-bakkenolide A (d'après Mines-Ponts PC 2014)

Isolée pour la première fois en 1968 de la rhubarbe des tourbières (*Petasites japonicus*), la (+)- bakkenolide A, est une substance qui possède des propriétés antitumorales et insecticides. Dans ce problème, on se propose d'étudier une partie de la synthèse totale de cette molécule (Carneiro et al., *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2877-2882).

A. Structure de la molécule de (+)-bakkenolide A

La formule de la (+)-bakkenolide A est la suivante :



A1. Donner la formule brute de la (+)-bakkenolide A, en déduire le nombre d'insaturations de la molécule et vérifier la cohérence avec la formule topologique de la molécule.

A2. Indiquer les noms des groupes fonctionnels entourés.

A3. Indiquer les numéros des carbones asymétriques de la molécule, en déduire le nombre de stéréoisomères de configuration.

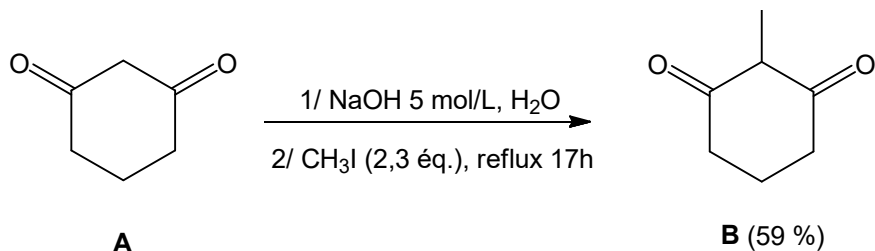
A4. Indiquer ce que signifie le symbole (+) dans (+)-bakkenolide A. Expliquer la propriété optique qui en découle.

A5. Écrire la formule topologique de la (–)-bakkenolide A.

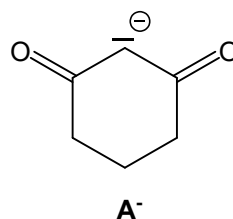
A6. Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique *R* ou *S* des atomes de carbone 5 et 7 de la molécule de (+)-bakkenolide A.

B. Étude de la synthèse

La molécule de départ de la synthèse est la cyclohexane-1,3-dione **A** qui est ajoutée à une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. On ajoute ensuite 2,3 équivalents d'iodométhane à cette solution, ce qui signifie qu'on introduit dans le milieu réactionnel $n(\text{CH}_3\text{I}) = 2,3.n_{\text{initial}}(\text{A})$.



L'ion hydroxyde déprotonne l'espèce **A** pour donner l'anion A^- suivant :



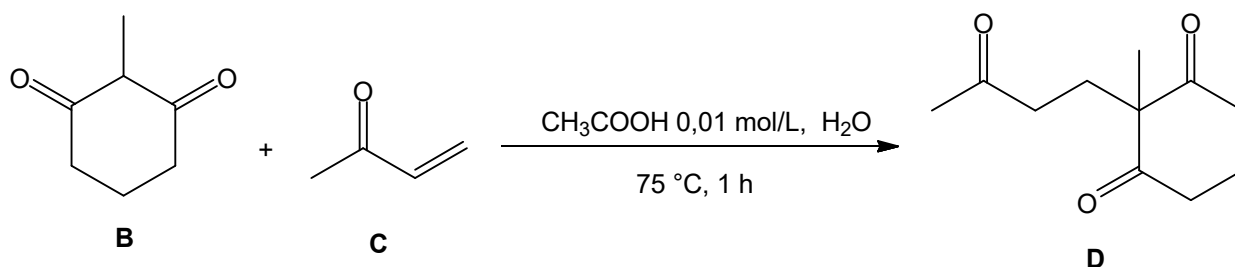
B1. Expliquer la remarquable stabilité de A^- .

B2. Justifier si le mécanisme le plus plausible pour l'étape 2 est-il de type $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$. Écrire alors le mécanisme de formation de **B** à partir de A^- .

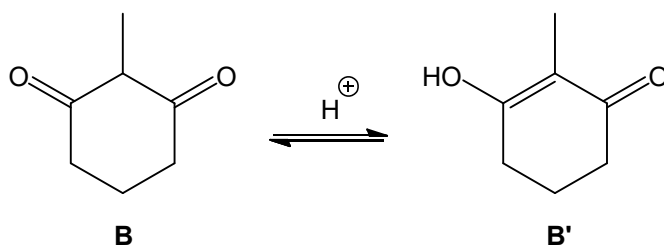
Un autre produit **B**₁, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ se forme aussi légèrement lors de cette réaction.

B3. Proposer une structure pour **B**₁. Pourquoi ajoute-t-on alors un excès d'iodométhane par rapport à la dione **A** ? Pourquoi le produit **B** est-il majoritaire ?

Le composé **B** est ensuite mis en milieu acide en présence de but-3-ène-2-one **C** : on observe la formation du composé **D** :



Dans les conditions de cette réaction, en milieu acide, la dione **B** s'isomérise rapidement pour donner la 3-hydroxy-2-méthylcyclohex-2-ène-1-one **B'** selon la réaction suivante :



À l'équilibre chimique entre **B** et **B'**, le produit **B'** est majoritaire dans l'eau ($K^{\circ}_1(298\text{ K}) = 20$) et minoritaire dans le dichlorométhane ($K^{\circ}_2(298\text{ K}) = 0,5$).

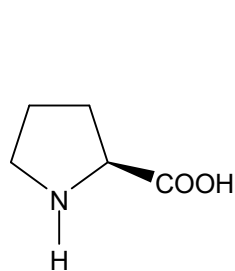
B4. Proposer une explication à cette observation.

En milieu acide, la but-3-èn-2-one **C** peut être protonée.

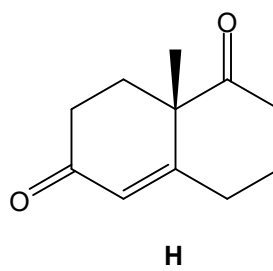
B5. Montrer que l'acide conjugué de **C**, noté CH^+ , possède deux sites électrophiles que l'on précisera.

B6. Dédurre des questions précédentes un mécanisme en deux étapes qui rende compte de la formation de la trione **D** à partir des composés **B'** et **C** en milieu acide (on ne cherchera pas à justifier la régiosélectivité de cette réaction).

Le composé **D** est mis à réagir dans du DMSO anhydre en présence de *S*-proline en quantité catalytique. On obtient le composé **H** (cétone de Wieland-Miesher) avec un rendement de 57 %.

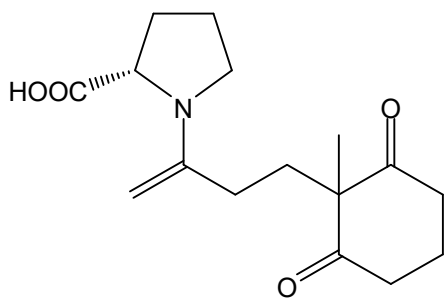


S-proline

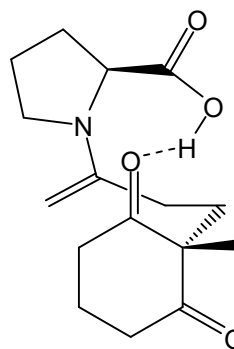


cétone de Wieland-Miesher

Pour expliquer la formation préférentielle de **H**, des études ont montré que la *S*-proline et le composé **D** réagissent pour former le composé **E** dont la formule et la conformation privilégiée sont données ci-dessous :

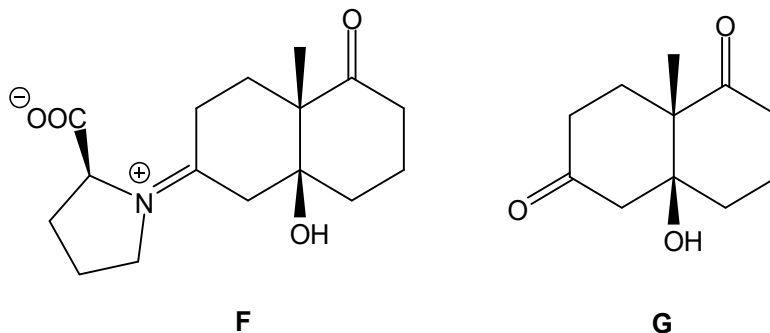


E



conformation privilégiée de **E**

Lorsque le composé **E** est dans sa conformation privilégiée, il peut réagir de manière intramoléculaire pour donner le composé **F**, représenté ci-dessous. Ensuite, **F** se décompose pour donner **G**, représenté ci-dessous, et de la *S*-proline. Enfin, **G** subit une déshydratation intramoléculaire pour donner quantitativement **H**.



B7. Montrer que dans la molécule **E**, l'atome d'azote est conjugué avec la double liaison de l'alcène, indiquer alors les deux sites nucléophiles de **E**.

B8. Indiquer ce qui assure la conformation privilégiée de **E**. Recopier la conformation privilégiée et compléter par des flèches de déplacements électroniques pour expliquer le mécanisme concerté en une étape du passage de **E** à **F**.

G se déshydrate facilement en milieu acide.

B9. Représenter les deux alcènes que l'on pourrait a priori obtenir. Justifier quel alcène (nommé **H**) est obtenu majoritairement.

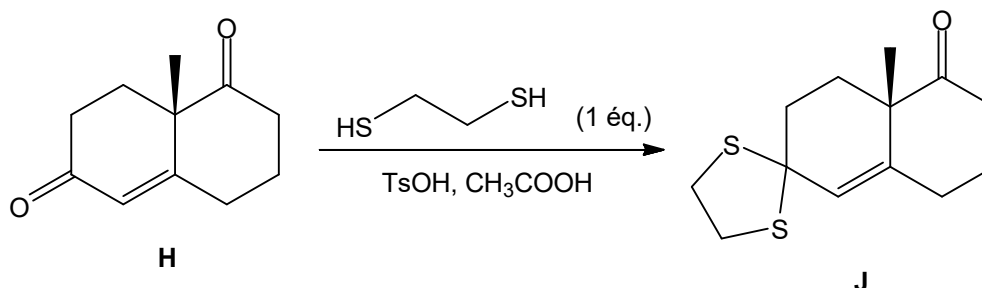
B10. Écrire, en justifiant le choix, le mécanisme réactionnel du passage de **G** à **H**.

B11. Écrire l'équation-bilan de formation de **H** à partir de **G** et indiquer les conditions expérimentales pour réaliser cette déshydratation de manière rapide et quantitative.

B12. Représenter le **stéréoisomère** minoritaire **H'** formé à partir de **D** en même temps que **H**. Préciser la relation d'isomérisie qu'il existe entre **H** et **H'**. Qualifier le passage de **D** à **H** en terme de sélectivité. Indiquer comment obtenir majoritairement **H'** à partir de **D** ?

B13. Le spectre infrarouge de **H** présente deux bandes d'absorption fortes à 1670 cm^{-1} et à 1740 cm^{-1} . À quelles liaisons peut-on attribuer ces bandes d'absorption ? Comment expliquer la différence observée entre les valeurs de ces deux nombres d'onde ?

Un mélange équimolaire d'éthane-1,2-dithiol ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$) et de **H** en solution dans l'acide acétique est mis à réagir en présence d'acide paratoluènesulfonique TsOH. On obtient le composé **J** avec un rendement de 99 %. On précise que la formation du dithiocétal cyclique **J** est analogue à la réaction entre **H** et l'éthane-1,2-diol ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$).

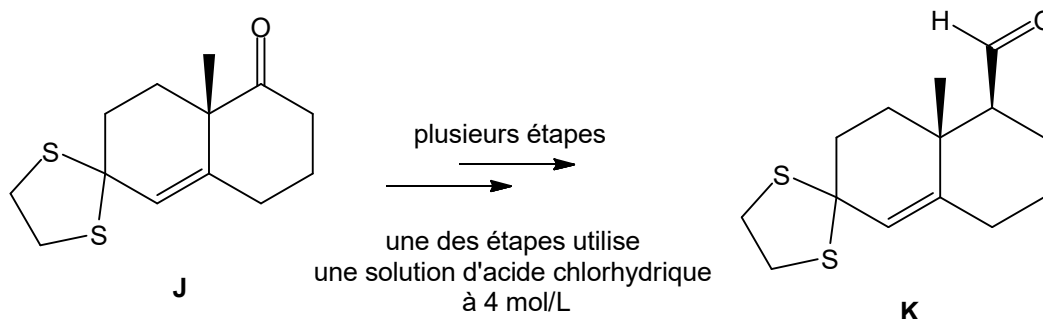


B14. Donner la formule topologique de l'acide paratoluènesulfonique TsOH et préciser son rôle dans la formation de **J**.

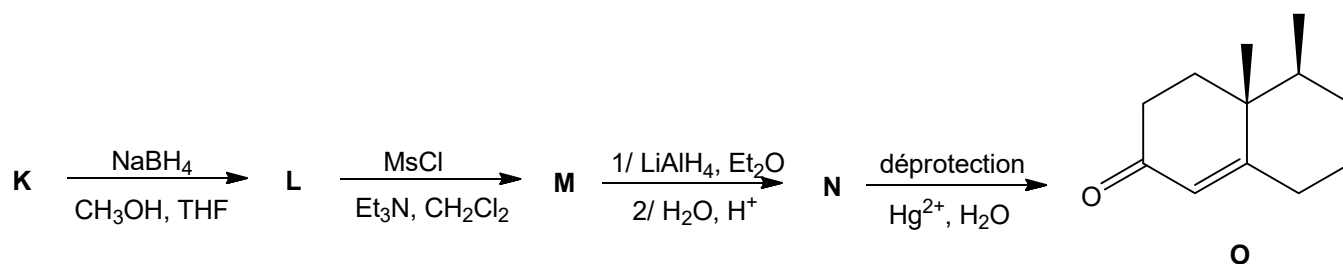
B15. On protège ici un seul des deux groupements carbonyle : qualifier cette réaction en terme de sélectivité.

B16. Écrire le mécanisme de formation de **J**.

J est ensuite transformé en **K** par des réactions non étudiées. Néanmoins une des étapes utilise une solution d'acide chlorhydrique (H^+ ; Cl^-) concentrée ($4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



La suite de la synthèse est la suivante :



B17. Représenter le composé **L** et écrire le mécanisme du passage de **K** à **L**. Indiquer le type de réaction subit par **K**.

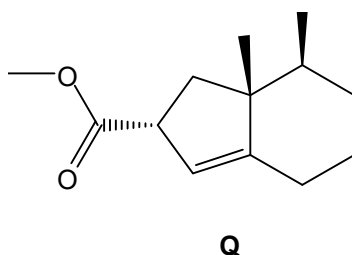
B18. Quel réactif désigne-t-on par MsCl ? Représenter le composé **M**. Quel est l'intérêt de cette étape ?

B19. En déduire la structure du composé **N**, sachant que LiAlH_4 se comporte comme un excellent donneur d'hydrure nucléophile H^- .

Le passage de **N** à **O**, qui correspond à la déprotection du groupement carbonyle, est réalisé en milieu aqueux neutre en présence d'ions mercurique Hg^{2+} .

B20. Rappeler les conditions de déprotection d'une fonction acétal. Expliquer les deux problèmes qui auraient été rencontrés si on avait souhaité protéger le groupement carbonyle de **H** avec de l'éthane-1,2-diol, les autres étapes étant identiques.

L'énone cyclique **O** subit ensuite une contraction de cycle en une étape, non étudiée ici, pour donner le composé **Q**.



On enregistre le spectre RMN du proton ^1H du composé **Q** dans CDCl_3 (fréquence de l'appareil 300 MHz). On relève, entre autres, les signaux suivants :

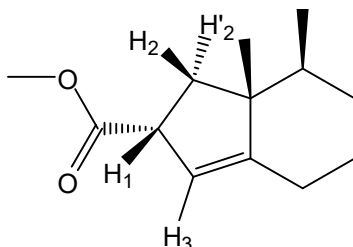
δ / ppm	multiplicité	intégration	constantes de couplage / Hz
0,85	doublet	3 H	$^3J = 6,6$
0,91	singulet	3 H	—
1,87	doublet de doublets	1 H	$^2J = 12,8$ et $^3J = 9,0$
2,04	doublet de doublets	1 H	$^2J = 12,8$ et $^3J = 8,1$
3,69	singulet	3 H	—

Remarque : une constante de couplage 2J désigne un couplage entre protons géminés, c'est à dire portés par le même atome de carbone (ils sont situés à deux liaisons covalentes de distance l'un de l'autre). Les couplages 3J sont des couplages habituels (atomes H sur deux atomes de carbone voisins, donc H distants de 3 liaisons covalentes l'un de l'autre).

B21. Attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène correspondants, en justifiant la multiplicité (voir données de RMN en fin de sujet).

On considère le proton H_1 (figure ci-dessous).

On suppose que $^3J(\text{H}_1-\text{H}_2) = ^3J(\text{H}_1-\text{H}'_2) > ^3J(\text{H}_1-\text{H}_3)$

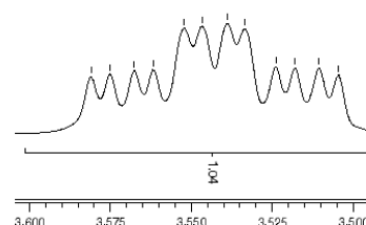


B22. Quelle est l'allure du signal attendu pour ce proton ?



En réalité le signal correspondant au proton H_1 a l'allure suivante :

déplacement chimique en ppm



Le léger dédoublement du signal attendu est dû à un couplage supplémentaire de type NOE. En spectroscopie RMN ^1H , l'effet Overhauser nucléaire (dit NOE Nuclear Overhauser Effect) décrit un couplage entre deux spins **à travers l'espace** et non pas à travers les liaisons chimiques comme les couplage de type 3J . Cette interaction est limitée à environ 500 à 600 pm.

B23. Indiquer avec quel hydrogène supplémentaire H_1 peut coupler en considérant l'environnement tridimensionnel du proton H_1 .

La suite de la synthèse, non précisée ici, conduit ensuite à la (+)-bakkenolide A en 8 étapes.

Données :

Déplacement chimiques des protons

Type de proton		δ (en ppm)
Alkyle	R- CH ₃	0,8 – 1,0
Alkyle	R- CH ₂ -C-C=C	1,8 – 2,1
Ester	R-COO- CH ₃	3,7

L'atome d'hydrogène concerné est indiqué en caractère gras.

Annexe (à rendre avec la copie)

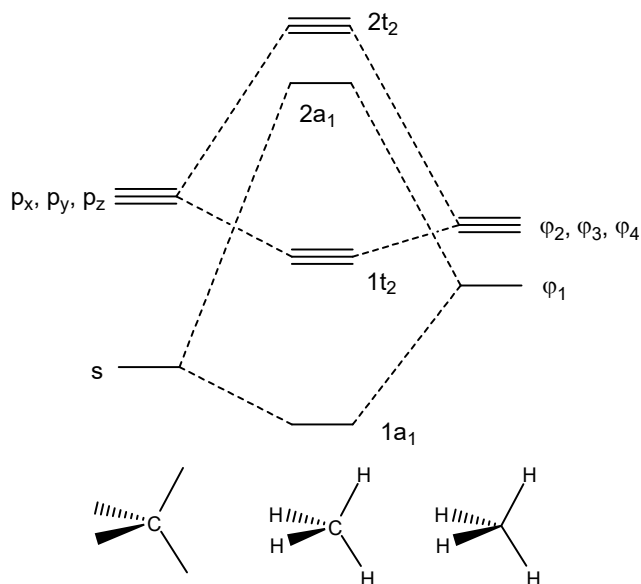


Diagramme d'orbitales moléculaires de CH₄ tétraédrique

OM	Caractère liant L, non-liant NL ou antiliant AL	Représentation schématique
2t ₂		
2a ₁		
1t ₂		
1a ₁		