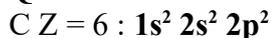


DS n°4 – CORRECTION
CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

Correction Problème n°1 : Orbitales moléculaires du méthane

Q1.



C est sur la **2^e ligne** (n = 2) et sur la **14^e colonne** (2^e colonne du bloc p : 2+10+2).

Q2.

Le méthane est de type **AX₄E₀** donc le modèle VSEPR prévoit une géométrie **tétraédrique**.

L'angle de liaison est de **109,5 °**.

Q3.

L'hydrogène intervient avec son orbitale 1s, le carbone avec ses orbitales de valence 2s et 2p soit 4 orbitales.

Il y a donc $4 \times 1 + 4 = 8$ orbitales atomiques à combiner, ce qui donne 8 orbitales moléculaires.

Q4.

Pour que les orbitales interagissent, il faut :

- qu'elles aient un **recouvrement non nul** ;
- qu'elles soient **proches en énergie**.

Q5.

Orbitale de fragment de H ₄	(xz)	(xy)	Orbitale atomique de C	(xz)	(xy)
φ_1	S	S	2s	S	S
φ_2	S	S	2p _x	S	S
φ_3	A	S	2p _y	A	S
φ_4	S	A	2p _z	S	A

Q6.

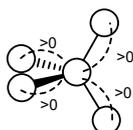
Par symétrie, les interactions potentielles sont :

une interaction à 4 orbitales φ_1 , φ_2 , 2s et 2p_x

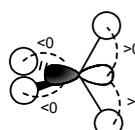
deux interactions à 2 orbitales φ_3 / 2p_y et φ_4 / 2p_z

Q7.

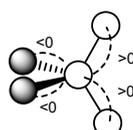
interaction $\varphi_1/2s$: recouvrement non nul :



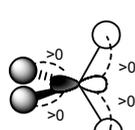
interaction $\varphi_1/2p_x$: recouvrement nul :



interaction $\varphi_2/2s$: recouvrement nul :

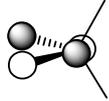
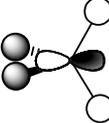
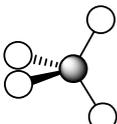
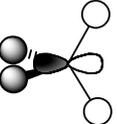
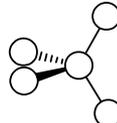


interaction $\varphi_2/2p_x$: recouvrement non nul :



Il y a donc en réalité deux interactions à deux orbitales : **$\varphi_1/2s$ et $\varphi_2/2p_x$** .

Q8. et Q9.

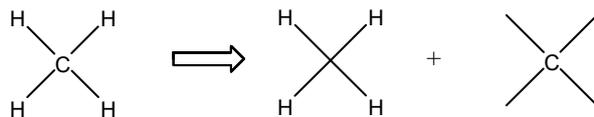
OM	Caractère L/NL/AL	Représentation schématique
2t ₂	AL	
	AL	
	AL	
2a ₁	AL	
1t ₂	L	
	L	
	L	
1a ₁	L	

Q10.

CH₄ a $4+4 \times 1 = 8$ électrons de valence
soit la configuration électronique **1a₁² 1t₂⁶**

Q11.

On va fragmenter CH₄ plan carré en H₄ plan carré et C (au centre du carré).



Les symétries par rapport aux 3 plans sont les suivantes :

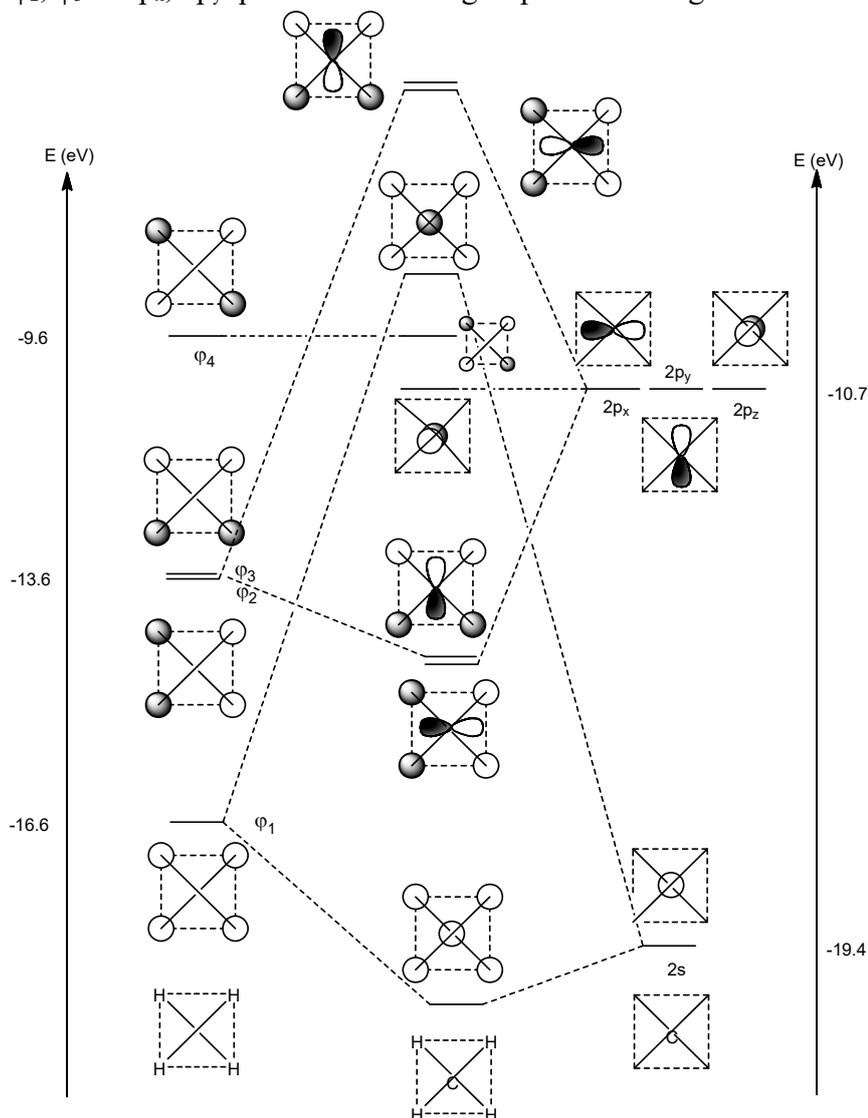
Orbitales de fragment de H ₄	(xy)	(xz)	(yz)	Orbitales de fragment de C	(xy)	(xz)	(yz)
φ_1	S	S	S	2s	S	S	S
φ_2	S	S	A	2p _x	S	S	A
φ_3	S	A	S	2p _y	S	A	S
φ_4	S	A	A	2p _z	A	S	S

On en déduit les interactions : $\varphi_1 / 2s$; $\varphi_2 / 2p_x$; $\varphi_3 / 2p_y$
 φ_4 et p_z n'interagissent pas.

Le doc. 2 permet de placer les orbitales en énergie, en particulier les anti-liantes sont plus hautes en énergie que φ_4 .

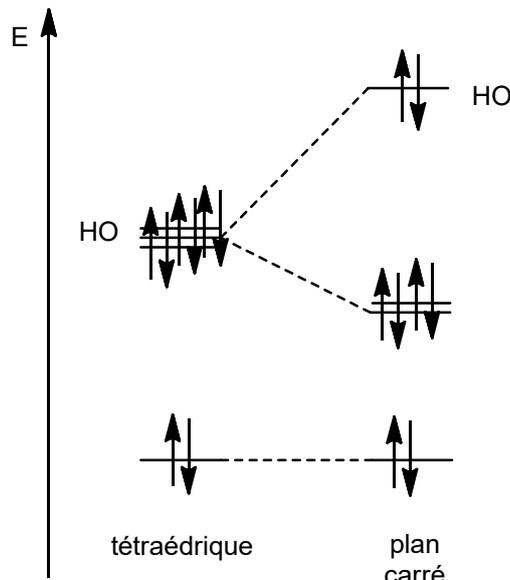
Le doc. 3 concerne les orbitales φ_2 , φ_3 et $2p_x$, $2p_y$ qui donnent deux groupes d'OM dégénérées.

Soit le diagramme d'OM :



Q12.

D'après l'étude précédente, on peut associer les niveaux d'énergie aux deux géométrie :



Le système adopte la géométrie pour laquelle la HO est la plus basse en énergie.

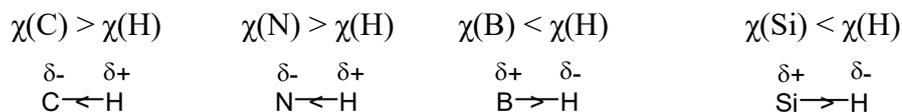
CH₄ est donc de **géométrie tétraédrique ce qui est cohérent avec le modèle VSEPR** (type AX₄E₀ tétraédrique).

Q13.

Le spectre montre qu'il y a **deux niveaux d'énergie** (environ 1300 kJ·mol⁻¹ et 2150 kJ·mol⁻¹), ceci est conforme à la géométrie tétraédrique et non à la géométrie plan carré.

Cela est confirmé par l'aire des pics dans un rapport 1:3, **il y a 2 électrons dans l'orbitale la plus basse en énergie et 6 électrons dans les orbitales dégénérées, soit dans un rapport 1:3.**

Q14.

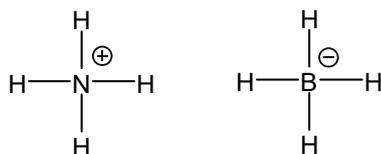


Q15.

CH₄ et NH₄⁺ sont donc des donneurs d'**ion hydronium H⁺**.

BH₄⁻ et SiH₄ sont donc des donneurs d'**ion hydrure H⁻**.

Q16.



Il apparaît une **contradiction sur la répartition de la charge**. Les schémas de Lewis indiquent une charge + ou - sur l'atome N ou B alors que dans la réalité ce sont les hydrogènes qui sont chargés + dans NH₄⁺ et - dans BH₄⁻.

Q17.

Pour CH_4 et NH_4^+ , le calcul montre un excès d'électrons sur C et N (la somme de l'occupation des orbitales sur C et N est supérieure à 4) et **un défaut d'électrons sur H** (occupation inférieure à 1). Ces deux espèces sont donc des **donneurs d'ion hydronium H^+** .

Pour BH_4^- et SiH_4 , le calcul montre un défaut d'électrons sur B et Si (la somme de l'occupation des orbitales sur B et Si est inférieure à 4) et **un excès d'électrons sur H** (occupation supérieure à 1). Ces deux espèces sont donc des **donneurs d'ion hydrure H^-** .

La modèle des orbitales moléculaires est donc **plus général** et ne présente **pas de contradiction**.

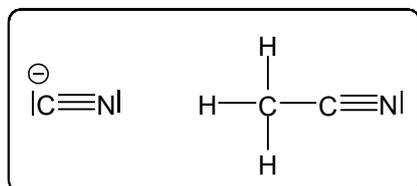
Problème n°2 : De l'ion cyanure au nitrile et à l'isonitrile (d'après Agrégation Externe de Sciences Physiques option Chimie 2022)

Q1.

nombre d'électrons de valence :

$$\text{CN}^- : 4 + 5 + 1 = 10$$

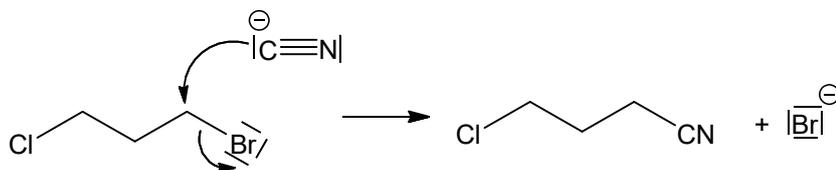
$$\text{CH}_3\text{CN} : 2 \times 4 + 3 \times 1 + 5 = 16$$



Q2.

Il se produit une substitution nucléophile.

Le C portant Br est primaire **peu encombré** et le **carbocation** primaire serait **peu stable**. Le mécanisme est donc de type $\text{S}_{\text{N}}2$.



Q3.

Br est plus gros que Cl donc **plus polarisable**.

Br est donc un meilleur nucléofuge que Cl.

La réaction a donc lieu sur C-Br .

Q4.

N est plus électronégatif que C (car à droite de C).

Les orbitales atomiques de N sont donc plus basses en énergie que celles de C.

Q5.

CN^- a $4 + 5 + 1 = 10$ électrons de valence

configuration électronique : $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

Les orbitales frontières sont :

HO (la plus haute occupée) : 3σ

BV (la plus basse vacante) : 2π

Q6.

On note x l'axe internucléaire.

L'orbitale HO est de type **σ liante**, elle résulte de l'interaction entre les orbitales atomiques $2p_x(\text{C})$ et $2p_x(\text{N})$.

On remarque que le diagramme de CN^- est corrélé à cause de la position de l'orbitale 3σ au-dessus des orbitales 1π . Il y a donc aussi une contribution des orbitales $2s(\text{C})$ et $2s(\text{N})$. À la vue de la HO, la contribution de $2s(\text{C})$ est conséquente d'où la déformation de l'orbitale $2p_x$.

La HO résulte donc de l'interaction entre les orbitales atomiques $2p_x(\text{C})$, $2p_x(\text{N})$ et $2s(\text{C})$.

Q7.

La **nucléophilie** s'explique par l'orbitale **HO**.

On remarque que l'orbitale est plus développée sur C que sur N. Sous contrôle orbitalaire, le recouvrement sera meilleur avec le carbone.

Le carbone est le site nucléophile sous contrôle orbitalaire.

On remarque que l'atome N est légèrement plus chargé négativement que l'atome C. Sous contrôle de charge, l'interaction électrostatique sera meilleure avec l'azote.

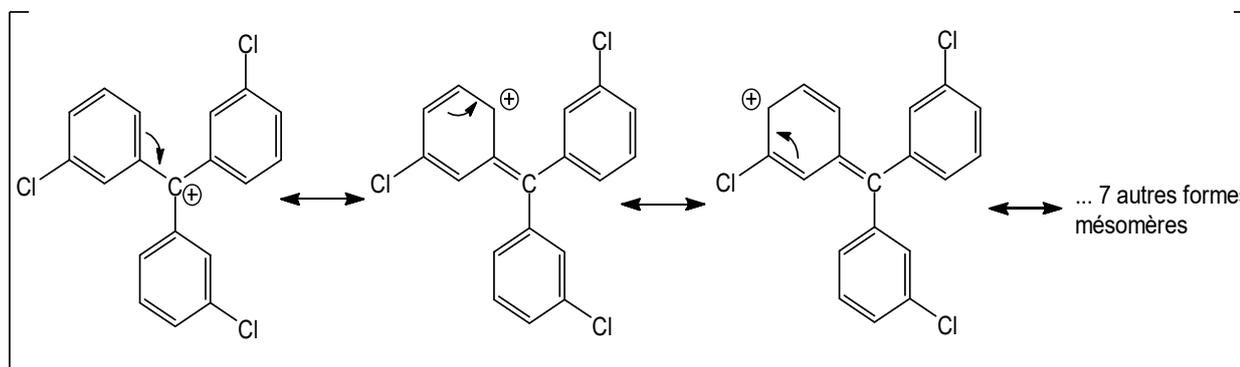
L'azote est le site nucléophile sous contrôle de charge.

Le mécanisme S_N1 passe intermédiairement par un carbocation. **L'attaque du nucléophile se déroule alors sur le carbocation.** On peut donc raisonnablement penser que cette étape sera sous **contrôle de charge** et donc qu'en cas de mécanisme S_N1 le site nucléophile sera l'atome d'azote.

L'hypothèse (H) est donc plausible.

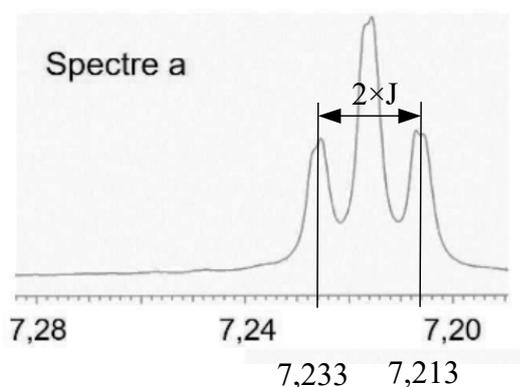
Q8.

Le carbocation formé est très stable car la charge + est délocalisable sur les trois cycles aromatiques :



Le mécanisme S_N1 est donc très favorisé. ×

Q9.



$$2 \times J = \Delta\delta \times \nu_0 = (7,233 - 7,213) \times 200$$

$$J = 2 \text{ Hz}$$

Le calcul identique sur le spectre b donne aussi $J = 2 \text{ Hz}$.

Le signal triplet des molécules A et B a une constante de couplage $J = 2 \text{ Hz}$.

Q10.

Les trois cycles sont équivalents.
A comme B ne présentent que 4 H différents.
On raisonne sur A et sur un seul des cycles.

La « grande » constante de couplage étant de 2 Hz, cela exclut H₂, H₃ et H₄.
En effet, ils font tous les trois des couplages ³J entre eux compris entre 6 et 10 Hz.

Le signal correspond donc à H₁.

H₁ couple avec H₂ et H₄ avec une constante de 2 Hz d'où le triplet, mais aussi avec H₃ avec une constante inférieure à 1 Hz, d'où le dédoublement du triplet.

Q11.

H₁ dans B a un déplacement chimique légèrement plus grand que H₁ dans A.
Ce déblindage est dû à la plus grande proximité de l'atome d'azote (électronégatif) de H₁ dans B que dans A.

Q12.

On note x_A et x_B les fractions molaires de A et B dans le mélange :

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A/x_B = 3,61/1,00$$

$$x_B \times (3,61 + 1) = 1$$

$$x_B = 0,22$$

$$x_A = 1 - x_B = 0,78$$

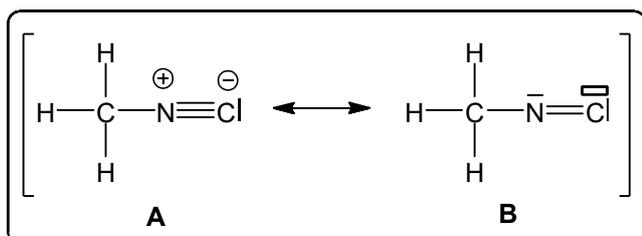
Le résidu de la synthèse contient donc 78 % de A et 22 % de B.

A est donc majoritaire et il correspond à l'attaque du site C nucléophile.
L'hypothèse (H) n'est donc pas validée.

Q13.

nombre d'électrons de valence :

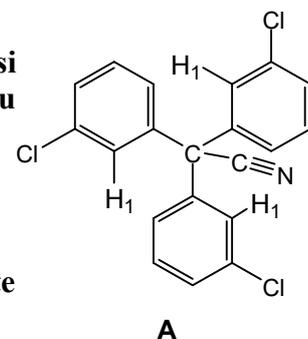
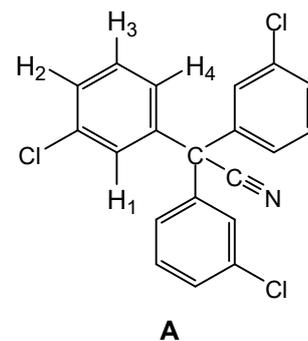
$$\text{CH}_3\text{NC} : 2 \times 4 + 3 \times 1 + 5 = 16$$



Q14.

La forme mésomère A fait apparaître un **doublet non-liant sur C et une charge -** d'où la réactivité **nucléophile** de C.

La forme mésomère B fait apparaître une **lacune** sur C d'où la réactivité **électrophile** de C.



Q15.

Vis à vis d'un réactif nucléophile

L'isonitrile et le nitrile (électrophiles) interviennent par leur BV.

La BV de l'**isonitrile** est plus développée sur C : **site C électrophile**.

La BV du **nitrile** est plus développée sur C : **site C électrophile**.

Vis à vis d'un réactif électrophile

L'isonitrile et le nitrile (nucléophiles) interviennent par leur HO.

La HO de l'**isonitrile** est plus développée sur C : **site C nucléophile**.

La HO du **nitrile** est plus développée sur N : **site N nucléophile**.

On retrouve bien le caractère ambivalent de l'atome C des isonitriles.

Correction Problème n°3 : Étude d'une synthèse de la (+)-bakkenolide A

A1.

formule brute $C_{15}H_{22}O_2$

nombre d'insaturation $n = (2 \times 15 + 2 - 22)/2 = 5$

Il y a **5 insaturations**.

Ceci est cohérent avec la présence de **2 doubles liaisons et de 3 cycles**.

A2.

groupe 1 : **ester**

groupe 2 : **alcène**

A3.

Les carbones asymétriques sont : **4, 5, 7, 10**.

Le double liaison C=C ne présente pas de stéréochimie.

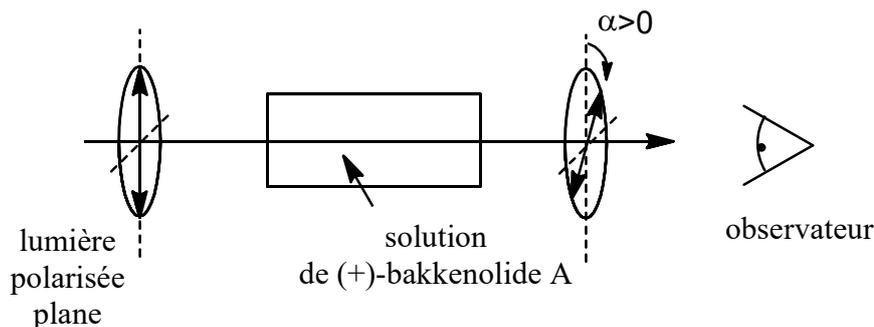
Il n'y a pas de plan de symétrie, ni pont qui lierait la stéréochimie de deux C*.

Donc il y a $2^4 = 16$ **stéréoisomères de configuration**.

A4.

(+) signifie **dextrogyre**.

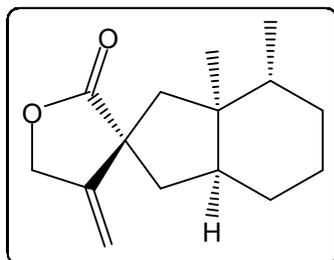
Cette molécule fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement dans le sens horaire pour un observateur la voyant arriver.



A5.

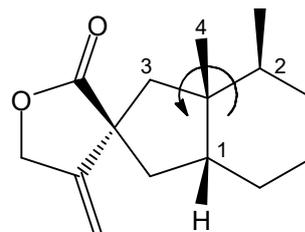
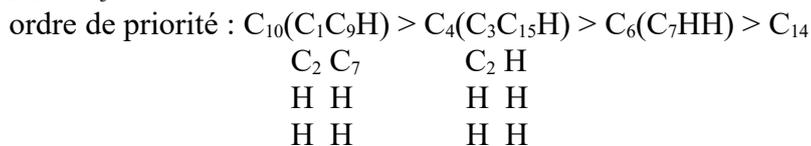
La (-)-bakkenolide A est l'**énantiomère** de la (+)-bakkenolide A (ils ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés).

Il faut échanger les 4 carbones asymétriques.



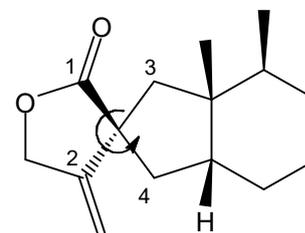
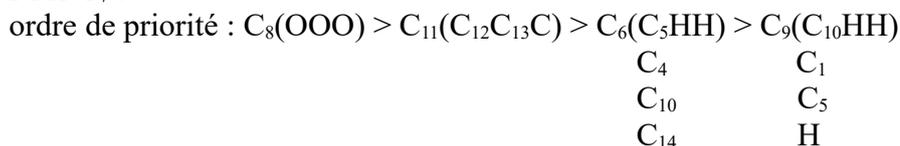
A6.

Pour C₅ :



4 en avant

Pour C₇ :



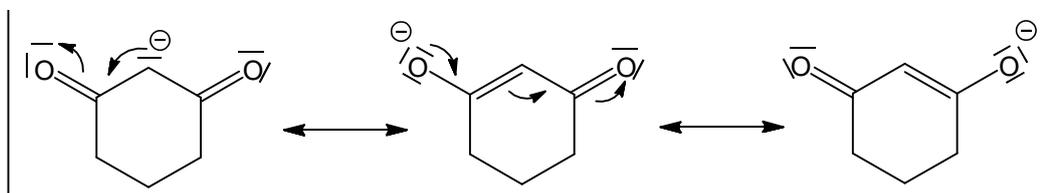
4 en avant

soit **5R**

soit **7R**

B1.

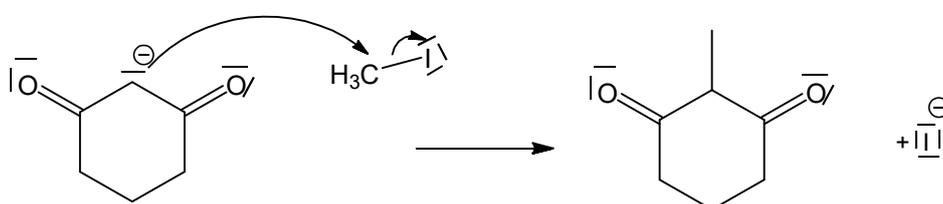
A⁻ est particulièrement stable car la charge - est délocalisée sur la molécule.



B2.

Par une S_N1 on formerait CH₃⁺, ce carbocation n'est pas du tout stable car nulaire. De plus, CH₃I est peu encombré sur C. Pour ces deux raisons le mécanisme est de type S_N2.

Mécanisme :

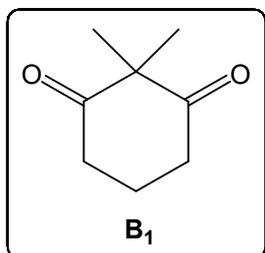


B3.

B : C₇H₁₀O₂

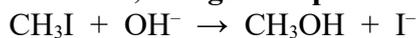
B₁ : C₈H₁₂O₂

Il y a un gain d'un C. Cela correspond à une seconde méthylation toujours sur le même carbone car sur B il reste un 2° H acide.



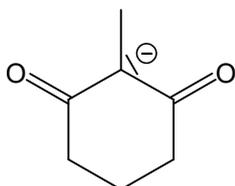
Cela peut paraître contradictoire d'ajouter un excès de CH_3I alors que l'on souhaite faire qu'une seule méthylation.

En réalité, **une grande partie de l'iodométhane est détruit par réaction avec l'excès de NaOH** selon :



Il faut donc introduire CH_3I en excès.

B est majoritaire devant **B₁** car **la seconde méthylation est beaucoup plus difficile** (donc lente). En effet, le nucléophile est désormais **encombré** (par le $-\text{CH}_3$) et a du mal à attaquer CH_3I .

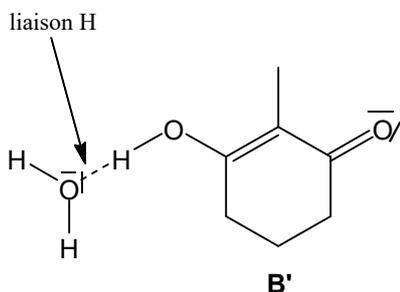


B4.

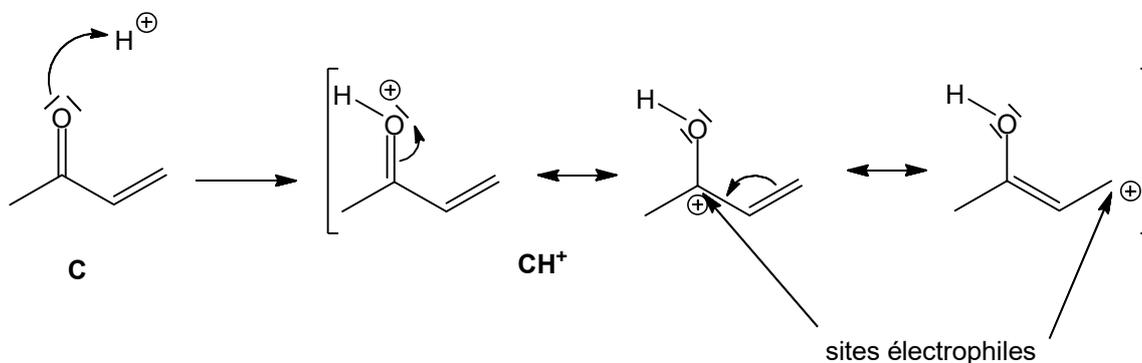
B' (protique) est majoritaire dans l'eau (protique) car **stabilisé par solvation**.

B' peut réaliser une **liaison H** avec l'eau par sa fonction alcool (**B** est aprotique et les liaisons H réalisées par les fonctions carbonyles sont beaucoup moins fortes).

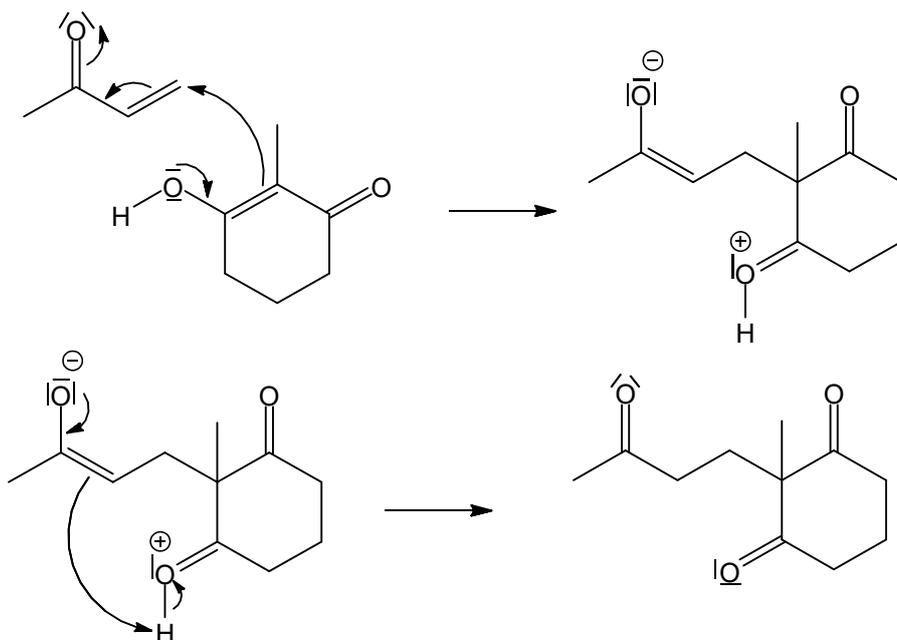
Ceci n'est pas possible dans le dichlorométhane (aprotique)



B5.

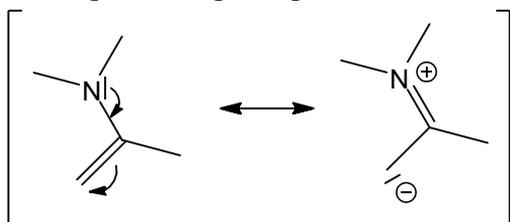


B6.



B7.

On ne représente que la partie utile de **E** :

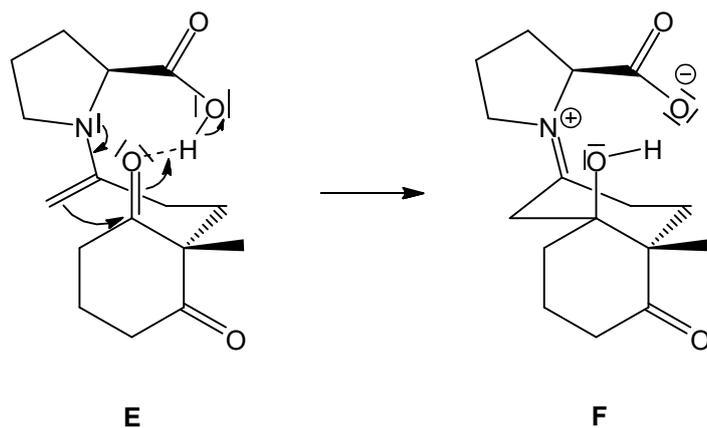


Les deux sites nucléophiles sont donc l'atome N et le C terminal de la double liaison.

B8.

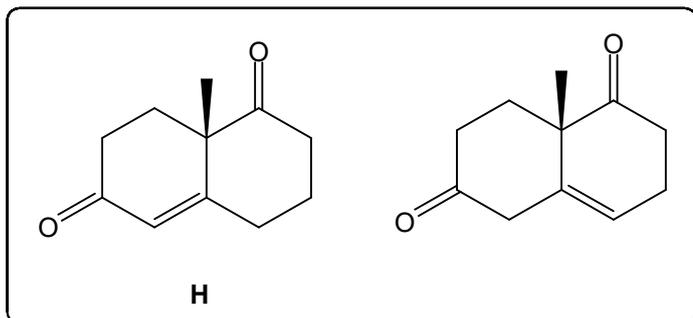
La conformation privilégiée de **E** est due à la **liaison H intramoléculaire** (en pointillé) entre le H de la fonction acide carboxylique et le O de la fonction carbonyle.

On réalise une addition nucléophile sur la fonction carbonyle, la molécule est pré-organisée pour réaliser la cyclisation et d'après la question précédente, le carbone terminal de l'alcène est nucléophile :



B9.

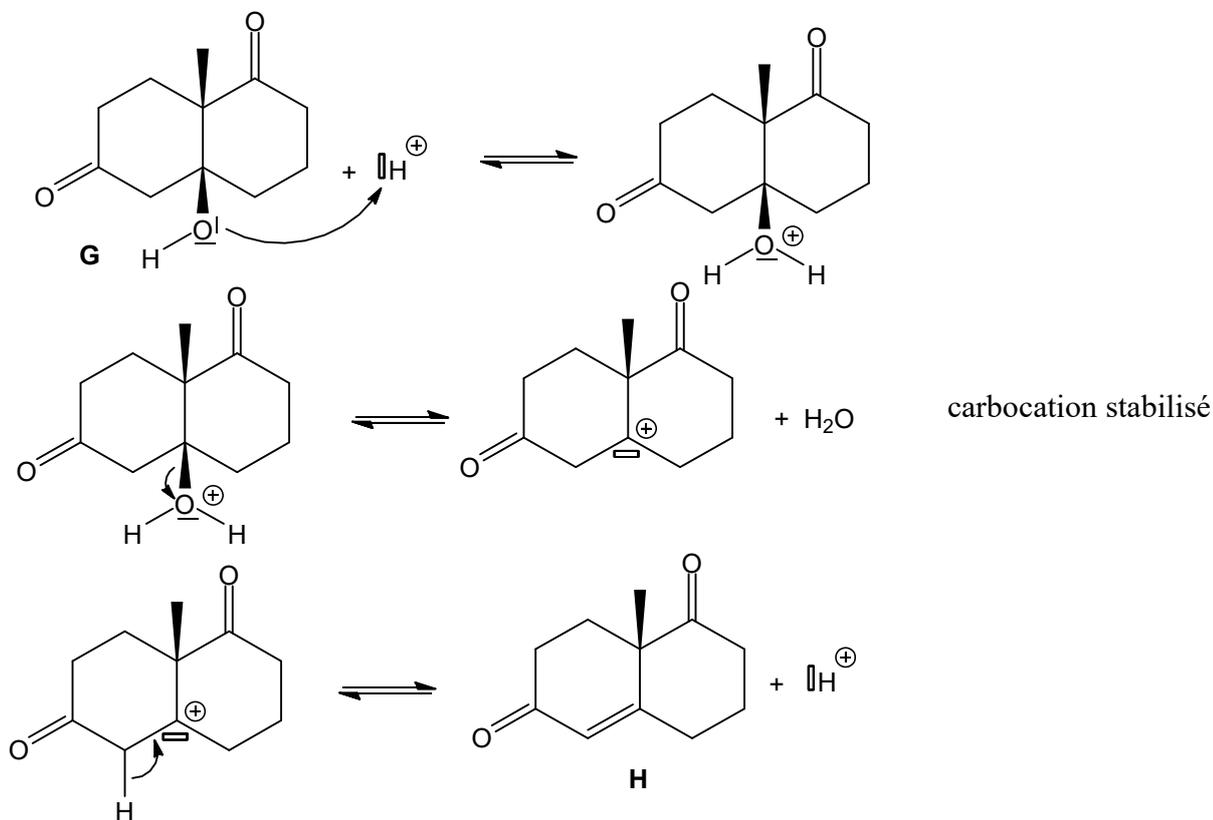
On réalise une élimination de l'alcool en alcène. Il y a deux types de H en β de OH. On peut obtenir :



D'après la règle de Zaitsev, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable.
C'est H car la double liaison C=C est alors conjuguée avec la double liaison C=O.

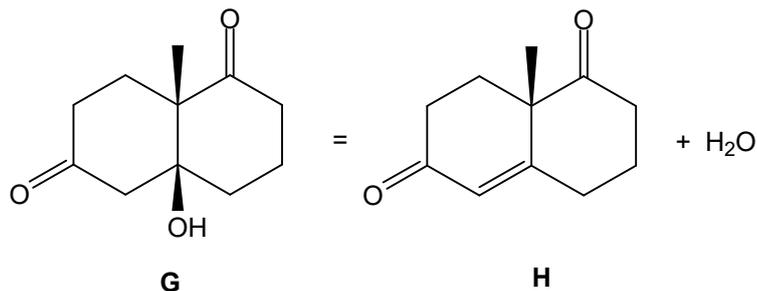
B10.

Le mécanisme est de type E_1 car on peut former un **carbocation tertiaire stabilisé** par effet inductif donneur des 3 chaînes alkyles.



B11.

Équation bilan :



Pour que la réaction soit **rapide** (aspect cinétique) :

- on utilise un **catalyseur acide** (H^+ fournit APTS) ;
- on **chauffe**.

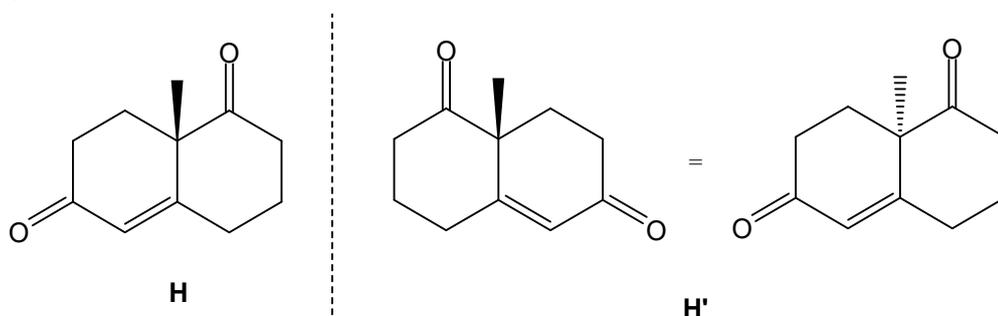
Pour que la réaction soit **quantitative** (aspect thermodynamique) :

- **on retire l'eau au fur et à mesure de sa formation** (à l'aide d'un montage Dean-Stark par exemple).

B12.

Le passage de **D** à **H** a créé un carbone asymétrique.

Il y a aussi formation minoritaire de **H'**.



H et **H'** sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables, **H** et **H'** sont **énantiomères**.

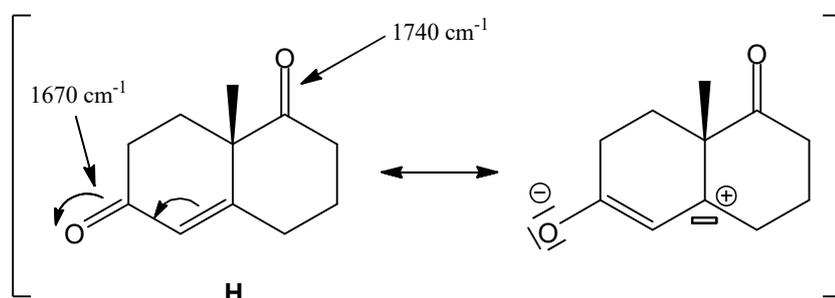
La réaction forme **H** majoritairement, elle est **énantiosélective**.

En utilisant la R-proline, on aurait obtenu H' majoritairement. En effet, on serait passé par les mêmes étapes mais l'ensemble des intermédiaires auraient été remplacés par leur énantiomère.

B13.

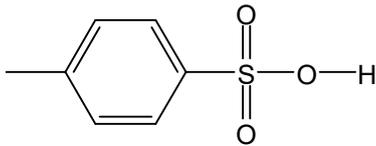
Les bandes IR vers 1700 cm^{-1} sont caractéristiques de la **double liaison C=O**.

Une des doubles liaisons C=O de **H** est **conjuguée avec C=C**, elle est donc affaiblie car elle possède un caractère de simple liaison, son nombre d'onde est donc plus faible d'où l'attribution :



B14.

L'APTS a pour formule :



C'est un acide organique qui fournit H^+ . Il protonne l'oxygène de la fonction carbonyle afin de **rendre le C meilleur électrophile**.

C'est un **catalyseur** car régénéré en fin de mécanisme.

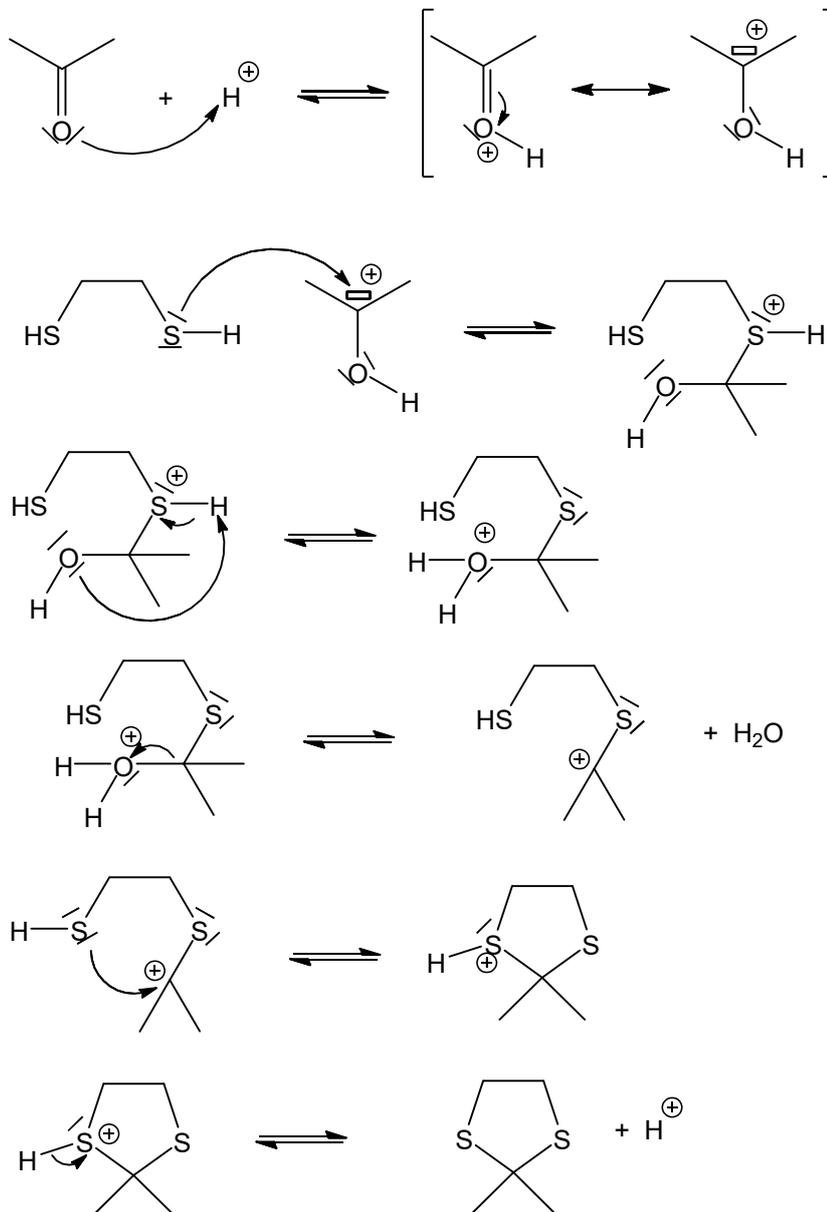
B15.

Les deux réponses suivantes sont possibles :

- Cette réaction est **chimiosélective** si on considère la cétone et la cétone conjuguée comme deux fonctions différentes.
- Elle est **régiosélective** si on considère uniquement la fonction $C=O$.

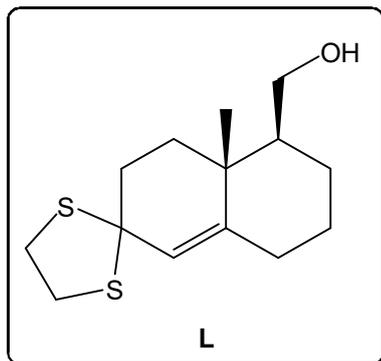
B16.

On simplifie **H** en prenant la propanone et par analogie avec l'acétalisation :



B17.

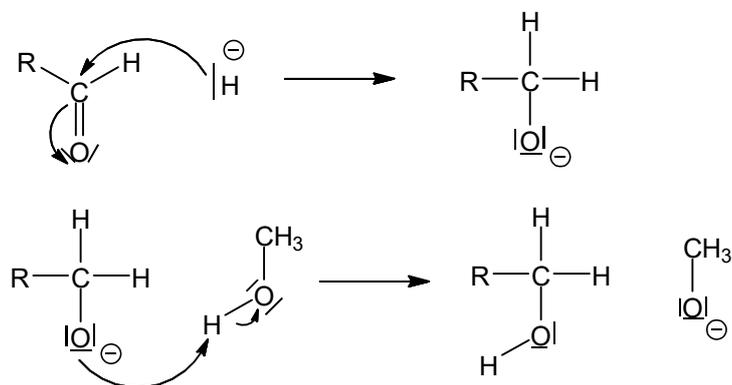
On réalise la **réduction** de la fonction carbonyle en alcool pour obtenir :



Mécanisme :

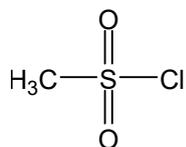
On simplifie la molécule **K**.

BH_4^- est un donneur d'hydrure H^- .

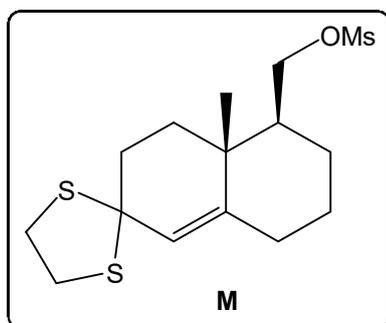


B18.

Ms-Cl est le chlorure de mésyle :



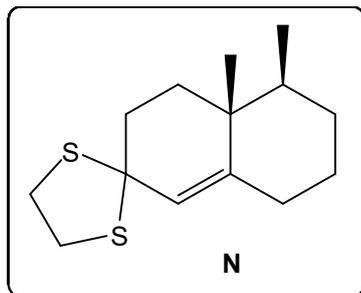
On obtient :



-OMs contrairement à -OH est un **excellent nucléofuge**.

B19.

On réalise une substitution nucléophile avec H^- comme nucléophile pour obtenir :



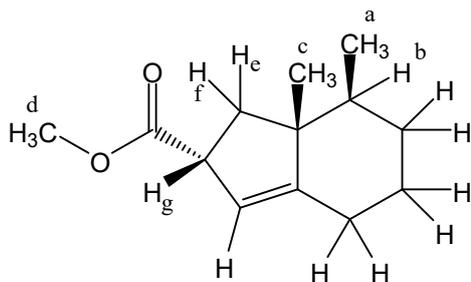
B20.

Pour déprotéger un acétal, on réalise une **hydrolyse en milieu acide (H_2SO_4)**.

Avec l'éthane-1,2-diol :

- D'une part, il aurait été **difficile de ne protéger qu'une seule des deux fonctions $\text{C}=\text{O}$** car l'éthane-1,2-diol n'est pas chimiosélectif ;
- D'autre part, la fonction acétal est hydrolysée en milieu acide. Lors du passage de **J** à **K** une des étapes se déroule en **milieu aqueux avec HCl à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** . Ces conditions aurait **déprotégé la fonction acétal** pour redonner la cétone. Ceci est à éviter car à l'étape suivante, cette cétone aurait, elle aussi, été **réduite par NaBH_4** .

B21.



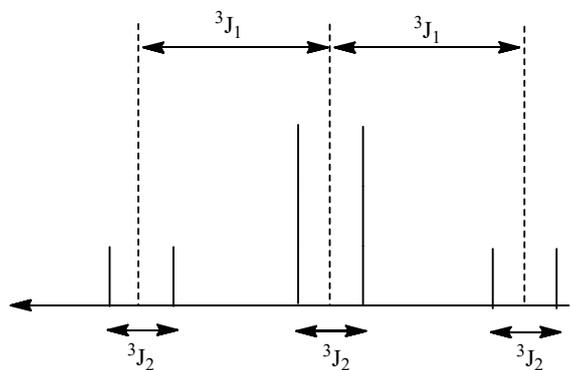
On commence par attribuer les signaux d'intégration 3H qui correspondent à des $-\text{CH}_3$. Le $-\text{CH}_3$ de l'ester est déblindé, on utilise le couplage pour différencier les deux autres. Seuls les protons H_e et H_f n'ont que deux voisins.

H_a :	0,85 ppm	3H	doublet, couplage avec 1 H_b
H_c :	0,91 ppm	3H	singulet (pas de voisins)
H_d :	3,69 ppm (ester)	3H	singulet (pas de voisins)
H_e :	1,87 ppm	1H	doublet de doublets, couplage avec 1 H_f (^2J) et 1 H_g (^3J)
H_f :	2,04 ppm	1H	doublet de doublets, couplage avec 1 H_c (^2J) et 1 H_g (^3J)

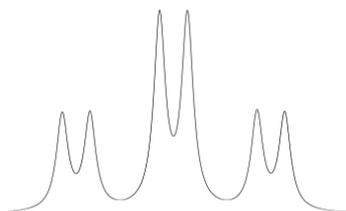
B22.

H_1 couple avec H_2 et H'_2 (constante J égale) donc donne un triplet, puis avec H_3 (constante plus faible) ce qui dédouble le triplet.

On obtient un **triplet de doublets**.



$${}^3J_1 = {}^3J(H_1-H_2) = {}^3J(H_1-H'_2)$$
$${}^3J_2 = {}^3J(H_1-H_3)$$



L'intensité relative des pics est 1:1:2:2:1:1.

B23.

H_1 est proche d'un des trois H du groupe méthyle, il réalise alors un quatrième couplage de type NOE ce qui dédouble tous les signaux.

