DM2 pour le 15/10/2026

Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C sur un même atome de carbone (**Figure 1** structure **A**, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes qui sont des composés formés par un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons $-(C=C)_{n-}$ avec n > 1. Le premier terme des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel $R^1=R^2=R^3=R^4=H$. Ce diène 1,2 peut exister dans deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH_2 sont dans deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la Figure 1.

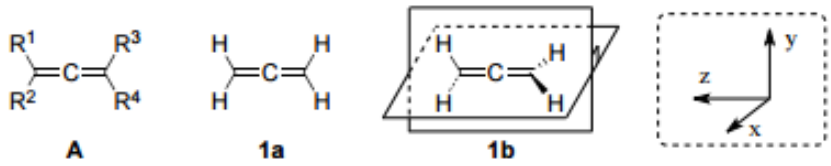


Figure 1 – Structure de l'allène **A** et des configurations possibles **1a** et **1b** du propa-1,2-diène

Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations **1a** ou **1b** de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment $[CH_2\text{----}CH_2]$ – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH_2 dans des plans orthogonaux) en accord avec la Figure 2.

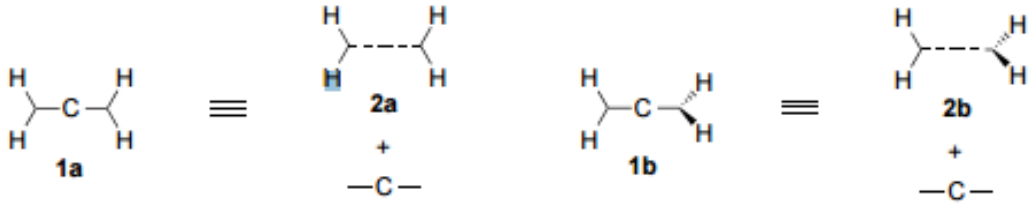


Figure 2 – Construction des configurations **1a** et **1b** par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, dont la construction découle de la Figure 2, sont proposés en Figure 4. Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH_2 les plus basses en énergie représentées sur la Figure 3 avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM *de valence* seront à prendre en compte.

1. Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH_2 en expliquant la démarche ($Z_C = 6$).
2. Donner le caractère liant, antiliant ou non liant des quatre OM représentées en justifiant les réponses. Préciser quelles OM n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.

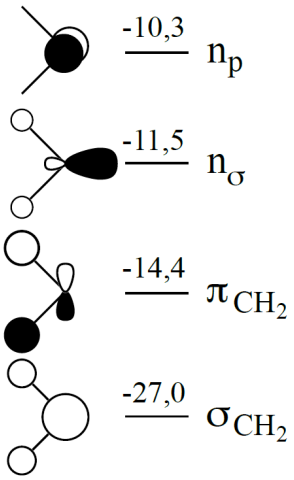


Figure 3 – OM du fragment CH_2

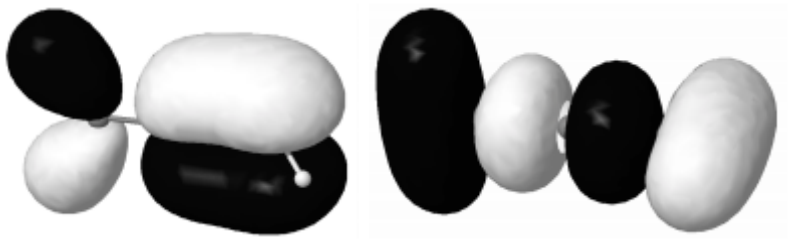
3. Commenter brièvement la structure de l'une des OM de **2a**, au choix, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment CH_2.
4. Dessiner le diagramme d'OA de la couche de valence du carbone (C central de **1a**, OA 2s et 2p), et présenter sous forme de tableau les symétries de chaque OA par rapport aux plans nodaux yz, xz, et xy.

Dans le Tableau 1 sont rassemblées les symétries des OM de la forme **2a** de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans nodaux (S = symétrique, A = antisymétrique).

OM (2a)	yz	xz	xy
$\sigma_a^*{}_{CC}$	S	S	A
$\pi_a^*{}_{CC}$	A	S	A
$\pi_{a\ CC}$	A	S	S
$\sigma_{a\ CC}$	S	S	S
$\pi_a^*{}_{CH2}$	S	A	A
$\pi_{a\ CH2}$	S	A	S
$\sigma_a^*{}_{CH2}$	S	S	A
$\sigma_{a\ CH2}$	S	S	S

Tableau 1 – Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée 2a par rapport aux plans nodaux

5. En comparant ces symétries avec celles trouvées à la question 4, retrouver les interactions entre les OM de **2a** et les OA du carbone central du diagramme de la Figure 4. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitalaires qui ont lieu entre les OM *liantes* de type π de **2a** (OM des lignes 3 et 6 du Tableau 1) avec les OA p du carbone.
6. En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b** de la Figure 4, expliquer pourquoi la structure **1b** du propa-1,2-diène est la plus stable.
7. Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros j et k des deux OM *occupées* de **1b** (notées OMj et OMk), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites dans la Figure 5.



OMj OMk

Figure 5 – Représentations obtenues avec Orbimol de deux OM de **1b**

L'OM3 (niveau n°3) de **1b** se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

$$OM3 = -0{,}28C(1)_{2s} + 0{,}42C(1)_{2pz} + 0{,}43C(2)_{2s} - 0{,}28C(3)_{2s} - 0{,}42C(3)_{2pz} - 0{,}27\sum_{i=1}^{4} H(i)_{1s}$$

La notation $C(2)_{2s}$ y représente par exemple l'OA 2s du carbone numéroté 2 (le carbone central).

8. D'après la Figure 4 et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 de **1b** comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.

Le motif allène, quoique singulier, est présent dans la structure de plusieurs molécules naturelles d'origine marine ayant des propriétés thérapeutiques remarquables. Le (–)-aplysiallène représenté en

Figure 6 montre ainsi une activité notable pour le traitement de certaines arythmies cardiaques. Le groupement actif de ce produit naturel est en réalité un motif bromoallène dont la préparation délicate a mobilisé l'imagination des chimistes de synthèse.

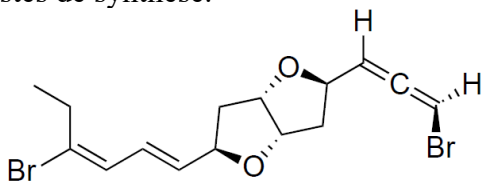


Figure 6 – Structure du (–)-aplysiallène

Pour vérifier à l'issu de la synthèse que le produit obtenu est bien l'allène souhaité, on étudie la zone 6,5 – 5,3 ppm de son spectre de RMN ^{1}H mesuré à 600 MHz dans le deutérochloroforme (**Tableau 2**).

Entrée	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité du signal	Constantes de couplage (Hz)	Intégration
1	6,41	d	J = 11,1	1H
2	6,33	ddd	J = 14,6 ; J = 11,1 ; J = 1,2	1H
3	6,09	dd	J = 6,0 ; J = 2	1H
4	5,61	dd	J = 14,6 ; J = 6,7	1H
5	5,38	dd	J = 6,1 ; J = 6,0	1H

Tableau 2 – Zone 6,5 – 5,3 ppm du spectre RMN ^{1}H du (–)-aplysiallène (d = doublet)

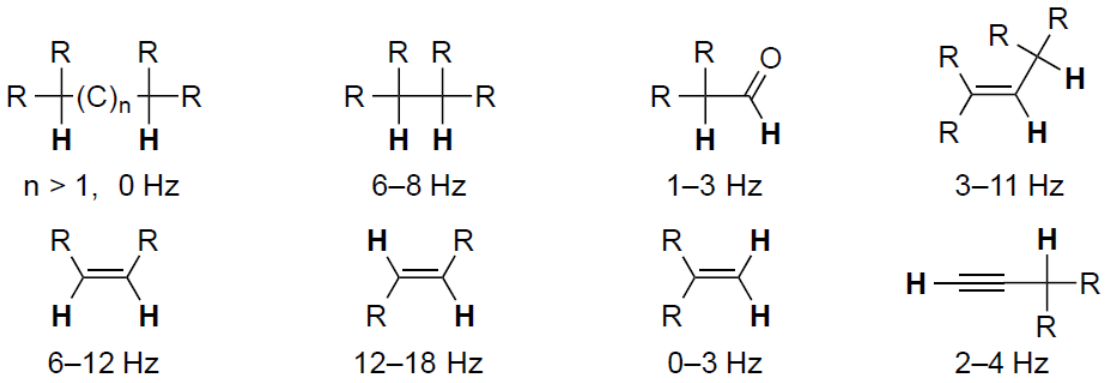
9. En détaillant le raisonnement utilisé, attribuer les différents signaux du **Tableau 2** aux protons du (–)-aplysiallène concernés, puis indiquer entre lesquels de ces protons ont lieu les couplages observés.

Données spectroscopiques

Tables de spectroscopie RMN ^{1}H

Substituant	–C=C–**H**	CH_2=C=CH_2	BrCH=C=CH_2	–C**H**–C=C–	–C**H**–O– (cycle à 5)
Déplacement chimique	4,5 – 7,0	4,6	CH = 5,9 CH_2 = 4,8	2,4 – 2,9	3,5 – 4,9

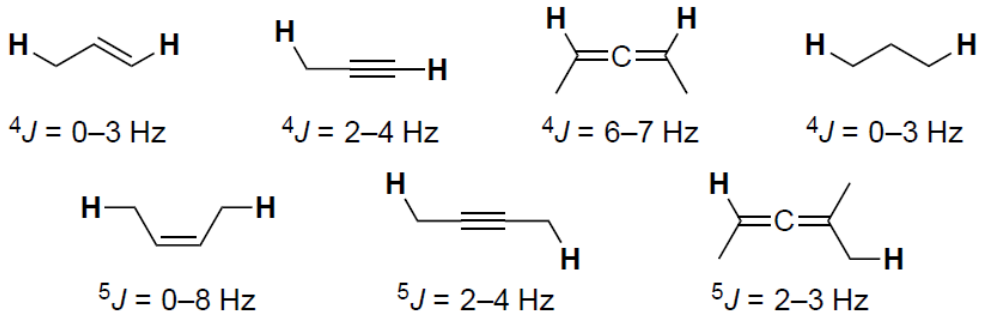
Déplacements chimiques en RMN du proton (en ppm)



Constantes de couplage typiques en RMN du proton

Le couplage proton-proton au-delà de trois liaisons est généralement trop petit pour être détecté (< 1 Hz). Cependant, il existe un certain nombre de situations où ce couplage est présent. Sa valeur peut alors

fournir des informations utiles sur la structure du composé étudié. Les couplages passant par des motifs comportant des liaisons de type π sont les exemples les plus courants de couplages ^{4}J. On peut citer notamment les couplages allyliques, propargyliques ou encore alléniques. Les couplages sur quatre liaisons dans des systèmes ne comportant que des carbones saturés ou des hétéroatomes sont plus rares et ne sont généralement observés que dans le cas d'un alignement favorable de la chaîne H–C–C–C–H (« couplage en W »). Des couplages plus longs (^{5}J et plus) sont aussi parfois observés, particulièrement dans le cas des éthynes et des allènes.



Exemples de couplages proton-proton lointains : constantes ^{4}J et ^{5}J

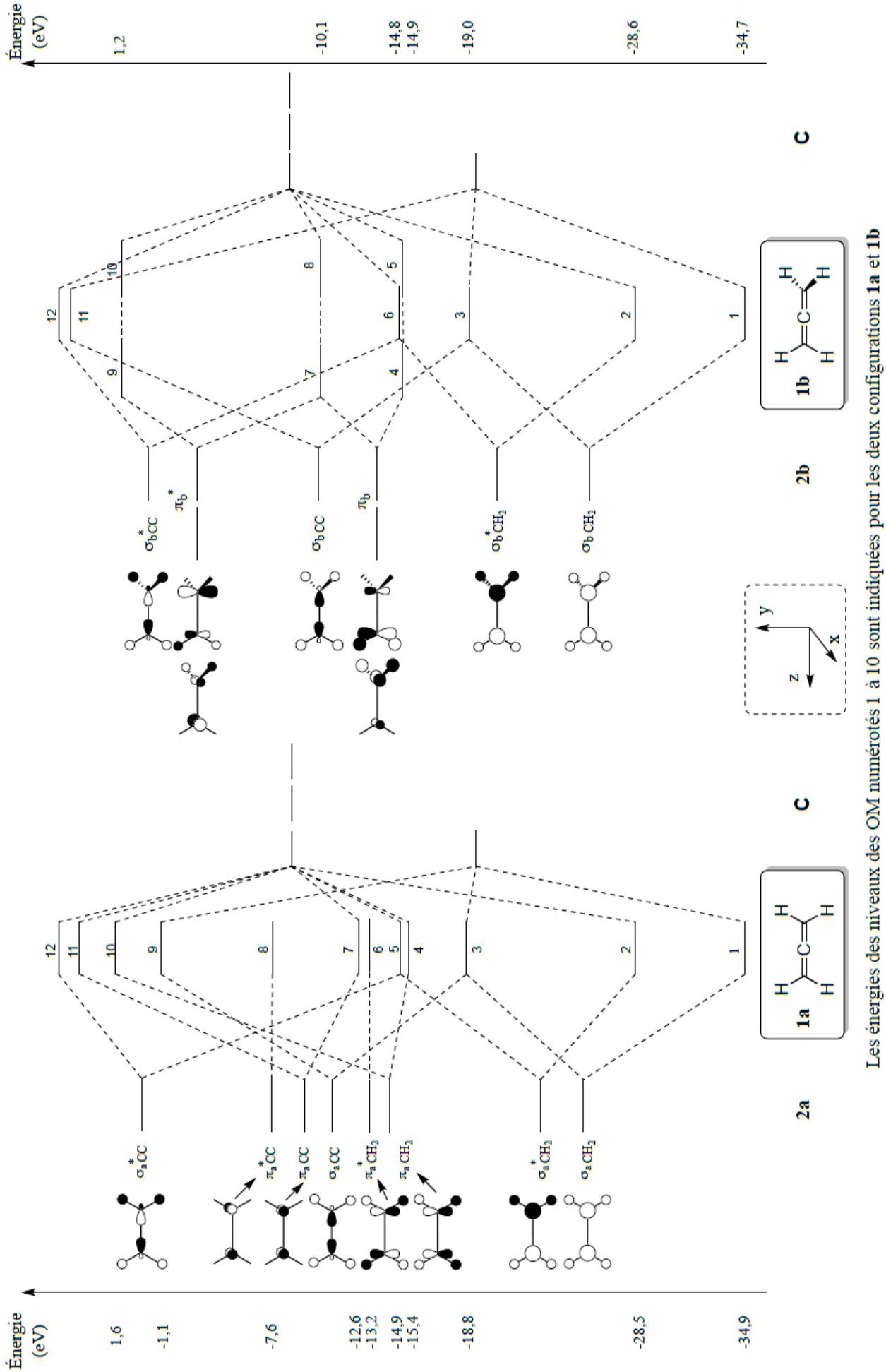
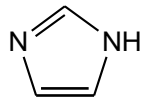


Figure 4 – Diagrammes de construction des douze premiers niveaux d'énergie des OM de 1a et 1b

PROBLEME 2 *Etude de complexes des ions argent Ag^+ et nickel Ni^{2+}*

A. Etude du ligand imidazole

La formule développée de l'imidazole que l'on notera L est donnée ci-contre :



1. Donner des formules mésomères de l'imidazole.
2. L'imidazole est une monobase faible dans l'eau. Expliquer pourquoi et donner la structure de son acide conjugué.
3. En tant que ligand, par quel atome l'imidazole se fixe-t-il à un cation métallique ?

L'imidazole peut être utilisé pour la fabrication de solutions tampon. On trouve sur le site d'AAT Bioquest, les instructions suivantes pour obtenir une solution tampon de pH 7,0 :

- préparer 800 mL d'eau distillée dans un récipient approprié
- ajouter 3,404 g d'imidazole et 886 mg de HCl
- compléter à 1 L avec de l'eau distillée

4. Quel est le rôle d'une solution tampon ?
5. Vérifier que les instructions données permettent d'obtenir une solution de pH souhaité.

B. Les complexes argent - imidazole

En solution aqueuse, l'imidazole forme des complexes avec de nombreux cations métalliques. Ces complexes servent de modèles pour l'étude de la complexation en milieu biologique entre des métaux et des molécules possédant des groupements de type imidazole, comme des motifs histidine. On s'intéresse ici à la complexation des ions argent Ag par l'imidazole.

L'imidazole, noté L, forme avec l'ion Ag^+ deux complexes, l'un à un ligand, noté $[AgL]^+$ et l'autre à deux ligands, noté $[AgL_2]^+$. On donne les courbes de distribution sur la figure 1.

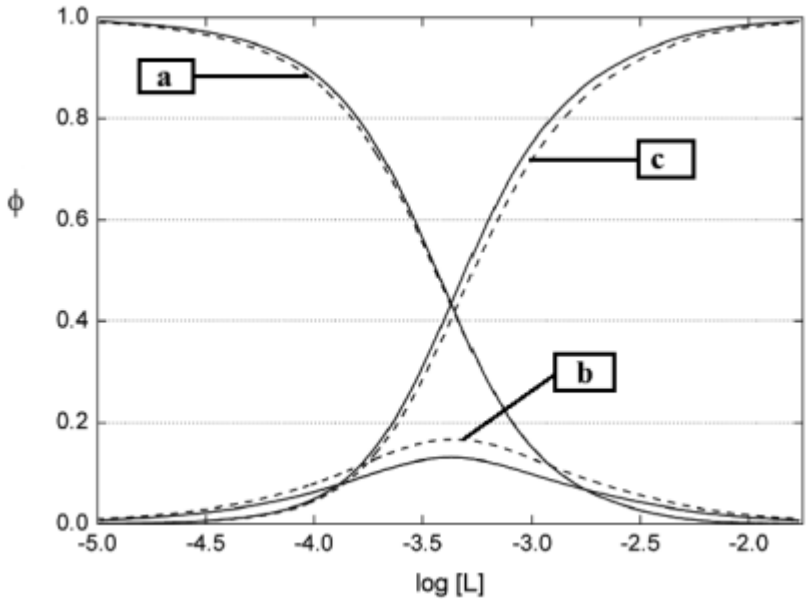


Figure 1 - Courbes de distribution pour les complexes des ions argent (I) avec l'imidazole (en pointillés) à 298,15 K (les courbes en trait plein correspondent aux complexes des ions argent (I) avec l'histidine, non étudiées); Φ représente la fraction molaire de l'espèce concernée tandis que [L] représente la concentration en quantité de matière en ligand libre

6. Attribuer les courbes **a**, **b** et **c** aux espèces chimiques concernées en justifiant.
7. Commenter la stabilité de l'espèce chimique intermédiaire (espèce **b**). Écrire une équation pour la réaction, notée **(0)**, qui permet d'illustrer votre réponse.

8. A l'aide de la figure 1, déterminer les constantes de formation successives K_{f1} et K_{f2} définies selon :

$Ag^+ + L = [AgL]^+$ K_{f1}
$[AgL]^+ + L = [AgL_2]^+$ K_{f2}

9. En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction **(0)**. Commenter. Le résultat est-il en accord avec le diagramme de prédominance des complexes de l'argent, qui sera tracé en fonction de pL = - log[L] ?
10. Déterminer la valeur de la constante de formation globale β_2 du complexe à deux ligands, à 25°C, puis à 20°C, associée à la réaction suivante :

$$Ag^+ + 2\ L \rightleftharpoons [AgL_2]^+ \quad (\mathbf{3})$$

C. Les complexes du nickel

I. Complexes simples

L'ion chlorure Cl^- forme avec l'ion nickel le complexe $NiCl^+$ dont on donne la constante de dissociation Kd :

$$NiCl^+ = Ni^{2+} + Cl^- \quad Kd = 10^{0,5}$$

11. Nommer ce complexe.
12. Tracer sur un axe gradué en pCl les domaines de prédominance des deux espèces impliquées dans la formation de ce complexe.

On introduit dans un récipient :
- 5 mL d'une solution de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$ à 0,11 mol.L^{-1}
- 50 mL d'une solution de chlorure de potassium à 1,1 mol.L^{-1}

13. Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. Commenter le résultat.

L'imidazole, noté L, forme avec l'ion nickel quatre complexes successifs, dont on donne les constantes de formation globales β_n :

NiL^{2+}	NiL_2^{2+}	NiL_3^{2+}	NiL_4^{2+}
$\log \beta_1 = 3,4$	$\log \beta_2 = 6,1$	$\log \beta_3 = 8,4$	$\log \beta_4 = 10,1$

Les constantes β_n sont les constantes des équilibres : $Ni^{2+} + n\ L = NiL_n^{2+}$

14. Tracer sur un axe gradué en pL les domaines de prédominance des espèces impliquées dans la formation de ces complexes.

On introduit dans un bécher :
- 10 mL d'une solution de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$ à 0,15 mol.L^{-1}
- 50 mL d'une solution d'imidazole à 1 mol.L^{-1}

15. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre. Justifier.

II. Complexes mixtes

Des expériences réalisées en présence de quantités variables d'ions chlorures et d'imidazole ont permis d'établir un diagramme de prédominance dont les lignes principales sont reportées sur la figure 2.

Les complexes y figurant sont :

NiL^{2+}	NiL_2^{2+}	NiL_3^{2+}	NiL_4^{2+}	
$NiCl^+$	$NiLCl^+$	NiL_3Cl^+	NiL_2Cl_2	NiL_4Cl_2

16. Déterminer sur le diagramme les domaines de Ni^{2+}, $NiCl^+$ et des quatre complexes NiL_n^{2+}.

On donne la constante K°' : $NiL^{2+} + Cl^- = NiLCl^+$ $\quad$ K°' = $10^{-0,2}$

17. En déduire la constante $\beta_{1,1}$ associée à l'équation : $Ni^{2+} + L + Cl^- = NiLCl^+$

18. Donner l'équation de la droite log[Cl^-] = f(pL) qui sépare les domaines de Ni^{2+} et $NiLCl^+$.

19. Identifier le domaine de prédominance de $NiLCl^+$ puis tous les autres. Justifier précisément et dresser un tableau récapitulatif de ces domaines.

20. Déterminer, à partir du diagramme, la valeur de la constante K°'' associée au bilan :

$$NiL_4Cl_2 = NiL_2Cl_2 + 2\ L$$

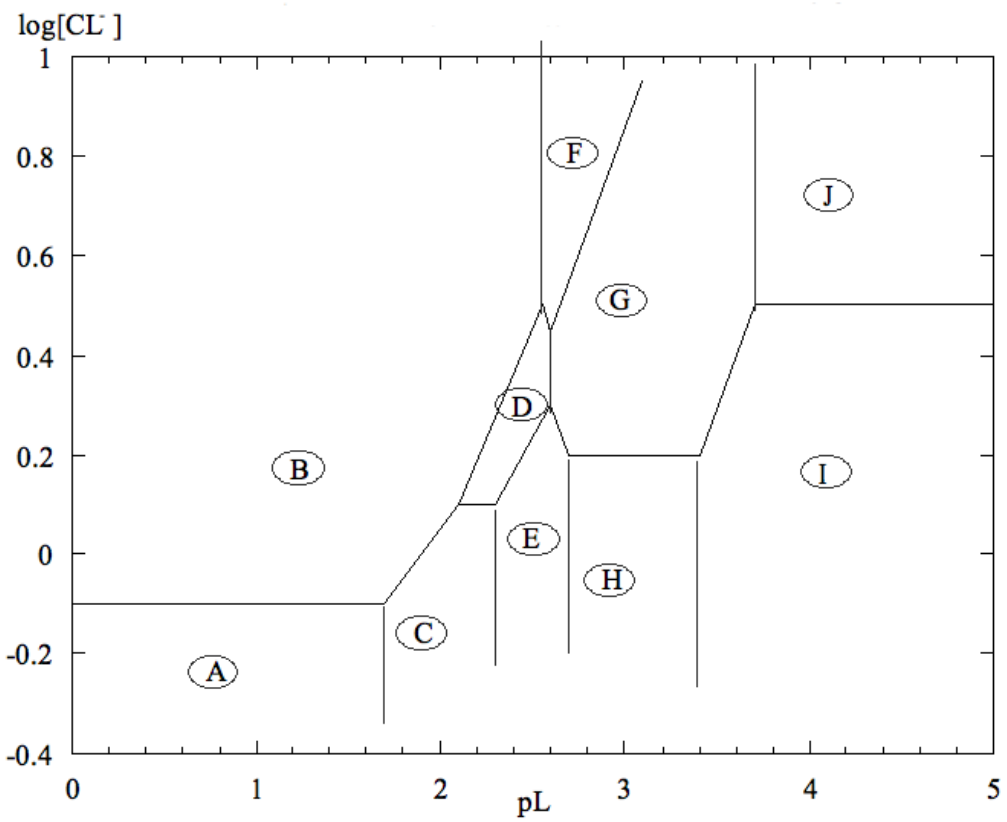


Figure 2 – Diagramme de prédominance des différents complexes

Données

Constantes d'acidité : Imidazole : LH^+/L : pKa = 7,0
CH_3COOH/CH_3COO^- : pKa = 4,8
NH_4^+/NH_3 : pKa = 9,2

Masses molaires en $g.mol^{-1}$: H : 1,01 ; Cl : 35,45 ; imidazole : 68,08