

Ce que vous devez savoir et savoir-faire

Sur les atomes :

- Savoir donner la configuration fondamentale d'un atome, d'un anion et d'un cation (il y a encore trop d'erreurs)
- Réactions nucléaires (spontanées, forcées).

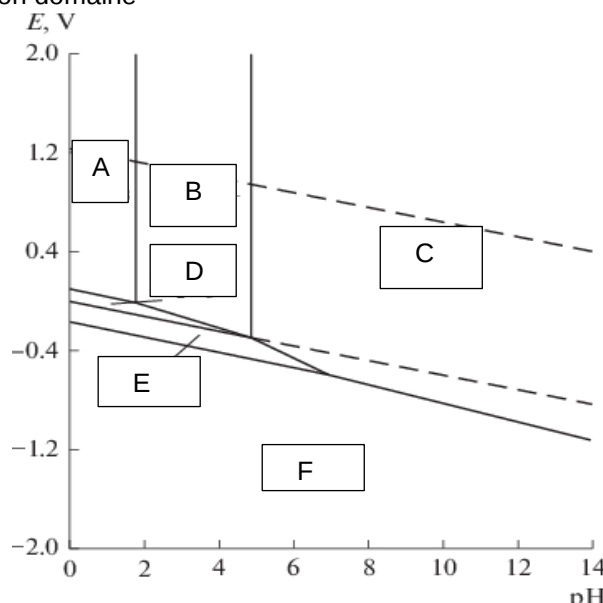
Sur les molécules :

- OM des molécules homonucléaires diatomiques :
 - o Diagrammes décorrélés, corrélés (pourquoi ?)
 - o différencier les OM σ , π , liantes, anti-liantes
- Diagramme d'OM des molécules hétéronucléaires diatomiques :
 - o dissymétrie dans l'allure des OM
- Diagramme d'OM des grosses molécules : méthode des fragments :
 - o identifier les plans de symétrie du système
 - o savoir si les OM sont symétriques ou anti-symétriques p/r aux éléments de symétrie indiqués
 - o Construire le diagramme d'OM
 - o Savoir de quelles OA sont issues les différentes OM
 - o Cas particulier des complexes octaédriques
- Structures de Lewis et moment dipolaire

Ex 0 :

- 1- Donner la configuration du tungstène W ($Z=74$) et son nombre d'électrons de valence
- 2- Indiquer sa place dans la classification périodique ?
- 3- Donner la configuration de W^+ et W^{2+}
- 4- Quels sont ses no extrémaux et les plus stables ?
- 5- On donne le diagramme E-pH du tungstène avec les espèces W, WO_2 , WO_3 , WO_4^{2-} , $W_{12}O_{39}^{6-}$ et W_2O_5

Associer chaque espèce à son domaine



- 6- Combien y-a-t-il de dismutation(s) visible sur ce diagramme, en donner le(s) équation(s)

Ex 1 : Stabilité et métastabilité des composés du chlore

Le chlore est l'élément le plus commun des halogènes. Il s'agit du troisième élément le plus présent dans l'eau de mer. Le chlore est un macro-élément et il est donc indispensable au bon fonctionnement du corps humain. Sous forme de corps simple, le dichlore Cl_2 , il est utilisé comme agent blanchissant ou comme désinfectant. De nombreux composés du chlore sont métastables, c'est-à-dire qu'ils se décomposent au bout d'un certain temps mais ont une durée de vie assez longue pour pouvoir être utilisés. Citons par exemple, les solutions d'hypochlorite de sodium comme biocide, ou le dioxyde de chlore pour le blanchiment du papier.

1. Donner le numéro atomique et la configuration électronique de l'élément chlore à l'état fondamental.

Le chlore est présent à l'état naturel sous trois isotopes dont un, le ^{36}Cl , est métastable avec une demie-vie de 308000 ans. Le ^{36}Cl se désintègre principalement par désintégration β^- (émission d'un électron) à 98,1%, mais aussi par désintégration ϵ (capture d'un électron) à 1,9%. Cet isotope est utilisé dans la datation de sédiments ou de glace en géologie.

2. Donner les deux équations de désintégrations nucléaires correspondantes.

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux ions simplement chargés et doublement chargés de la molécule de dichlore Cl_2 et à leurs stabilités. On considère donc les cations Cl_2^+ et Cl_2^{2+} ainsi que les anions Cl_2^- et Cl_2^{2-} en phase gaz. Les données sur ces différents composés sont données en Annexe.

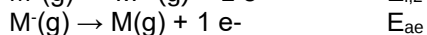
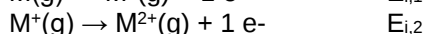
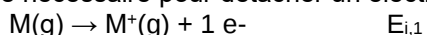
3. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique Cl_2 . On précisera l'allure des orbitales et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On placera de manière qualitative, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes par rapport aux orbitales moléculaires formées.

4. Calculer l'indice de liaison de la molécule de dichlore ainsi que de ses quatre ions.

5. Justifier que le dianion n'est pas stable et écrire l'équation de la réaction qui se déroule spontanément.

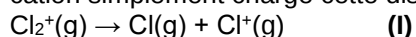
6. Commenter la différence de longueur de liaison observée entre l'ion Cl_2^+ et la molécule Cl_2 .

L'énergie de première ionisation $E_{i,1}$ correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron en phase gaz à une espèce neutre alors que l'énergie de deuxième ionisation $E_{i,2}$ correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron en phase gaz à un cation simplement chargé. L'affinité électronique E_{ae} correspond à l'énergie nécessaire pour détacher un électron en phase gaz d'un anion simplement chargé.

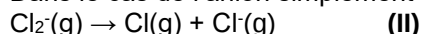


7. Justifier, à l'aide du diagramme d'orbitales moléculaires, que l'énergie de première ionisation de l'atome Cl soit plus grande que celle de la molécule de Cl_2 .

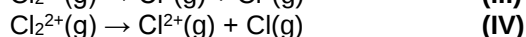
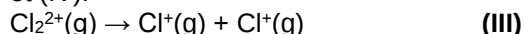
Nous allons maintenant étudier la stabilité des différents ions par rapport à la dissociation. Dans le cas du cation simplement chargé cette dissociation se déroule selon la réaction (I).



Dans le cas de l'anion simplement chargé cette dissociation se déroule selon la réaction (II).



Dans le cas du cation doublement chargé, cette dissociation peut se dérouler de deux manières différentes (III) et (IV).



8. Montrer à l'aide d'un cycle thermodynamique que l'anion simplement chargé est plus stable énergétiquement que son état dissocié.

On montre de même que le cation simplement chargé est plus stable énergétiquement que son état dissocié.

9. Montrer à l'aide d'un cycle thermodynamique que le cation doublement chargé est moins stable énergétiquement que l'un de ses états dissociés.

Le cation doublement chargé Cl_2^{2+} est donc métastable en phase gaz puisqu'il est possible de l'observer mais qu'il se dissocie au bout d'un certain temps vers un état thermodynamiquement plus stable.

10. Justifier que cette métastabilité est incohérente avec l'indice de liaison du dication et proposer une ou plusieurs raisons au fait que l'indice de liaison ne puisse expliquer la métastabilité du dication.

• Longueurs de liaisons ClCl en phase gazeuse : dans Cl_2 $l=198.8 \text{ pm}$; dans Cl_2^+ $l= 189.2 \text{ pm}$

• Énergies d'ionisation :

Espèce	Cl	Cl_2
$E_{i,1} \text{ (eV)}$	12,97	11,48
$E_{i,2} \text{ (eV)}$	23,81	19,82
$E_{ae} \text{ (eV)}$	3,61	2,38

• Énergie de dissociation du dichlore Cl_2 : 2,51 eV.

Ex 2

On étudie le cycle catalytique postulé pour la réaction de Tsuji-Trost représenté figure 4.

13- Donner, en justifiant le raisonnement, le nom des étapes 1, 2 et 4 du cycle catalytique de la figure 4, dans lequel L est un ligand neutre.

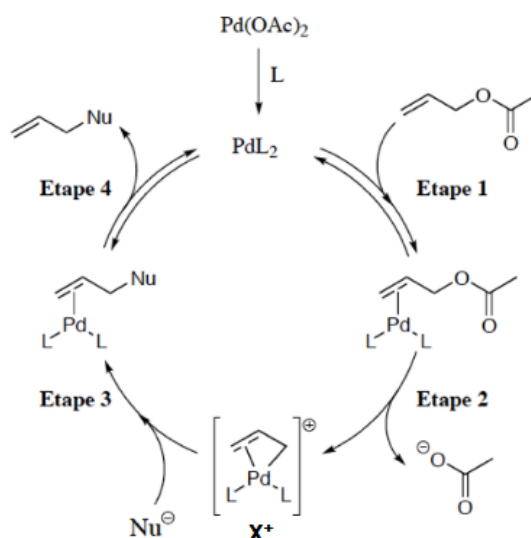


Figure 4 – Cycle catalytique postulé pour la réaction de Tsuji-Trost.

Le complexe η^3 -allyle du palladium X^+ est composé formellement d'un complexe de palladium chargé positivement et d'un ligand allylure (prop-2-én-1-ure). Ce complexe X^+ présente une réactivité électrophile que nous allons essayer d'expliquer en étudiant son diagramme d'orbitales moléculaires (O.M.).

Le diagramme des O.M. du complexe X^+ est construit par interaction entre les orbitales du fragment PdL_2^{2+} – où l'angle (L-Pd-L) est égal à 90° – et celles du fragment allylure $C_3H_5^-$.

On suppose que ces deux fragments appartiennent à des plans perpendiculaires entre eux. L'atome de palladium et les deux ligands L appartiennent au plan (xOz), tandis que les trois atomes de carbone numérotés 1 à 3 du fragment allylure appartiennent à un plan parallèle au plan (yOz). On suppose aussi que les atomes de carbone 1 et 3 du fragment allylure appartiennent au plan (xOz). Le diagramme d'interactions simplifié entre les O.M. des deux fragments est donné figure 5. Seules les O.M. pouvant interagir sont représentées.

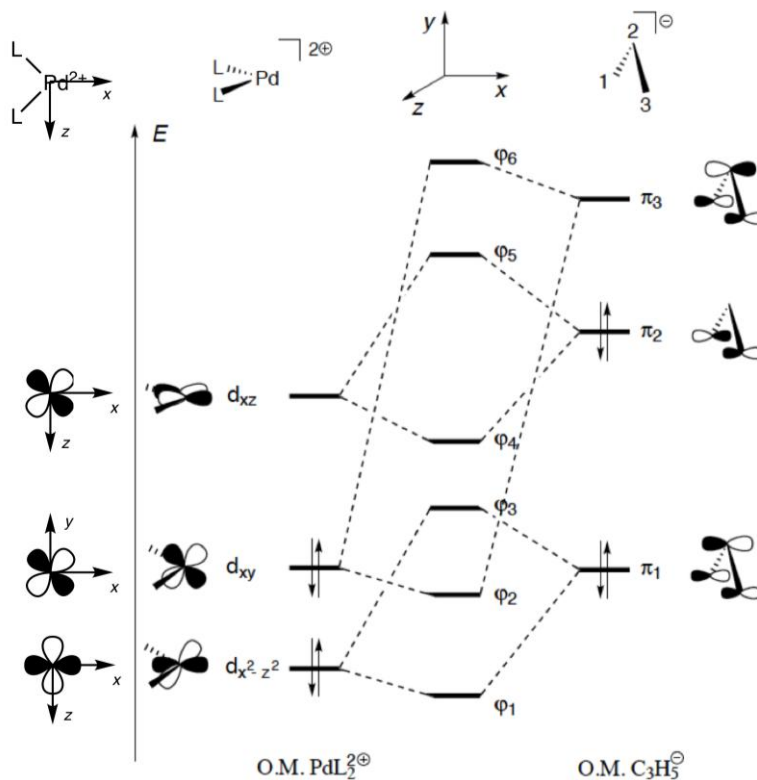


Figure 5 – Diagramme simplifié d'O.M. du complexe X^+ . Les O.M. du complexe PdL_2^{2+} sont indiquées en vis à vis pour plus de clarté.

- 14- Quel(s) est(sont) le(s) plan(s) de symétrie du système. Indiquer dans un tableau la nature symétrique (S) et antisymétrique (A) de chaque OM de fragment. En conclure sur les interactions potentielles.
- 15- Selon ce diagramme, quelles interactions permettent d'expliquer la formation du complexe η^3 -allyle du palladium ?
- 16- À partir du même diagramme d'O.M. justifier la réactivité du ligand allylure complexé illustrée à l'étape 3 du cycle catalytique (cf. figure 4).
- 17- Discuter la régiosélectivité observée lors de l'étape 3 (cf. figure 4).

Ex 3 : MP 2024 :

La suite de la synthèse de l'aigialomycine D consiste en une réaction de Diels-Alder entre la triple liaison carbone-carbone du composé **12**, précédemment décrit (Schéma 4), avec le diène **15**. Le produit intermédiairement formé **16** (non isolé) subit, dans les mêmes conditions, une réaction de rétro-Diels-Alder pour conduire au composé **17** où les groupements triméthylsilyles (TMS) ont été ôtés lors du traitement de la réaction (Schéma 7 et Document 1 page 3).

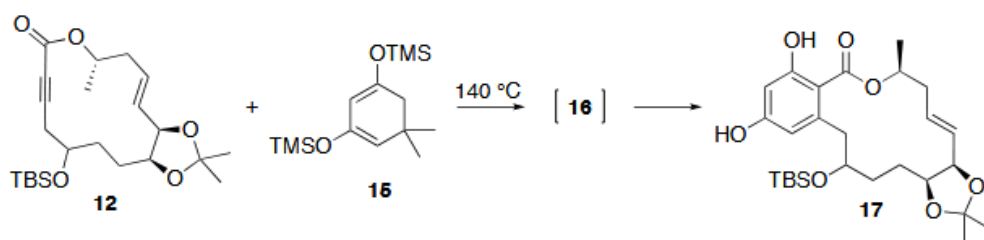


Schéma 7. Formation du composé **17** via des réactions de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder.

Q15- Donner la structure du composé intermédiaire **16** formé et justifier la régiosélectivité de la réaction à l'aide des données du Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des orbitales frontalières de molécules modèles des réactifs **12** et **15**.

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (-10,7 eV)	0,50	-0,05	-0,63	-0,49	0,30	0,10	-0,09
BV (0,1 eV)	0,38	-0,55	-0,22	0,66	-0,19	0,16	-0,06

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
HO (-8,1 eV)	-0,23	0,43	0,39	-0,33	-0,59	0,17	-0,18	0,24
BV (0,6 eV)	0,16	-0,62	0,33	0,37	-0,55	-0,09	0,16	0,14

Q16- Donner la structure du composé organique, possédant quatre atomes de carbone, formé lors de la réaction de rétro-Diels-Alder.

Le diène impliqué dans la réaction de Diels-Alder, le 5,5-diméthyl-1,3-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène **15**, a été préparé en quelques étapes à partir du composé commercial **18** (Schéma 8).

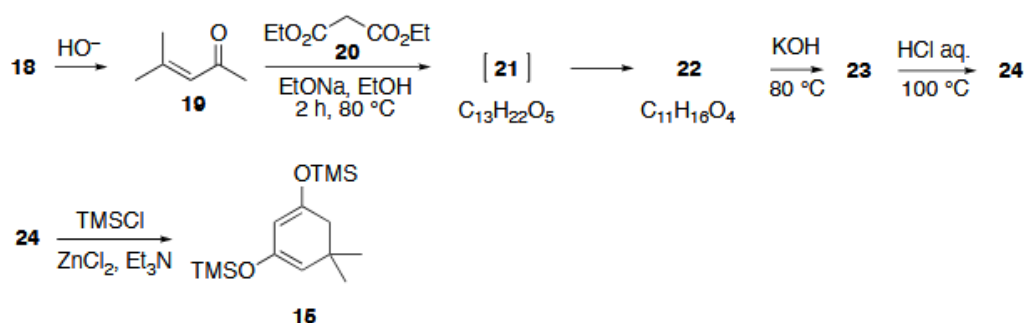


Schéma 8. Synthèse du 5,5-diméthyl-1,3-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène **15**.

L'oxyde de mésityle **19** (4-méthylpent-3-én-2-one) est obtenu par condensation d'un précurseur organique à trois atomes de carbone **18** en milieu basique. Il est ensuite traité par le malonate de diéthyle **20** en présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol pour conduire à un produit intermédiaire **21** de formule brute $C_{13}H_{22}O_5$ qui cyclise rapidement en **22**, de formule brute $C_{11}H_{16}O_4$. Le composé **22** est ensuite chauffé au reflux en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium pour conduire au composé **23** qui subit une décarboxylation (perte d'une molécule de dioxyde de carbone) en milieu acide à chaud pour former le composé **24**. Une dernière étape permet de former le diène **15** attendu.

Q17- Donner la structure du composé organique **18** (à trois atomes de carbone) précurseur de l'oxyde de mésityle **19**. A quel type de réaction correspond cette transformation ?

Q18- Donner la structure de l'intermédiaire **21** formé par condensation, sous contrôle orbitalaire, du diester malonique **20** sur l'oxyde de mésityle **19**. Expliquer la régiosélectivité de la formation de ce composé à l'aide des données du Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des orbitales frontalières du composé **19**.

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (-9,9 eV)	0,52	-0,10	-0,66	-0,42	0,24	0,24	0,06
BV (0,1 eV)	-0,37	0,56	0,16	-0,66	0,18	0,18	-0,15

Q19- Donner la structure du composé cyclique **22** ainsi que le mécanisme de sa formation, sachant que l'intermédiaire **21** (non isolé) et le produit **22** sont obtenus dans les mêmes conditions.

Les données spectroscopiques de RMN 1H du composé **22** sont les suivantes :

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 4,22 (q, $J = 8,0$ Hz, 2H), 3,63 (s, 2H), 2,89 (s, 1H), 2,32 (s, 2H), 1,21 (t, $J = 8,0$ Hz, 3H), 0,99 (s, 6H).

(s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet)

Q20- Attribuer les signaux relevés sur le spectre de RMN 1H du composé **22**.

Q21- Quelles bandes caractéristiques peut-on attendre en spectroscopie infrarouge pour ce composé **22** ?

Q22- Donner les structures des composés **23** et **24**.

Ex 4 : CCINP 2025

Le crotonaldéhyde est utilisé, entre autres, dans la synthèse du 3-méthoxybutanol, liquide à faible viscosité, utilisé comme solvant dans les revêtements et les peintures. La synthèse industrielle de ce composé comprend deux étapes décrites au **schéma 12** (Source : R. P. Schulz, J. Blumenstein, C. Kohlpaintner, Crotonaldéhyde and crotonic acid in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim : Wiley-VCH, 2011) :

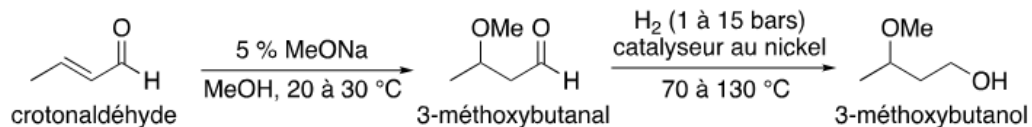


Schéma 12 - Séquence réactionnelle de la synthèse industrielle du 3-méthoxybutanol à partir du crotonaldéhyde

Le crotonaldéhyde a une réactivité similaire à l'acroléine ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$). Une représentation des orbitales moléculaires frontalières (OF_1 à OF_4) et une partie de la répartition des charges partielles de l'acroléine et de l'ion méthanolate (MeO^-) sont données à la **figure 4** (Source : P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F-75005 Paris, France).

Q22. Identifier le(s) site(s) électrophile(s) de l'acroléine.

Représenter le produit qui serait obtenu si la réaction avec le crotonaldéhyde était sous contrôle de charges.

Q23. Identifier les deux orbitales frontalières (OF) de l'acroléine et de l'ion méthanolate (CH_3O^-). Interpréter la formation du 3-méthoxybutanol à partir du crotonaldéhyde sous contrôle frontalier ou orbitalaire.

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du 3-méthoxybutanol à partir du crotonaldéhyde et d'une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH). Donner le nom de la réaction mise en jeu.

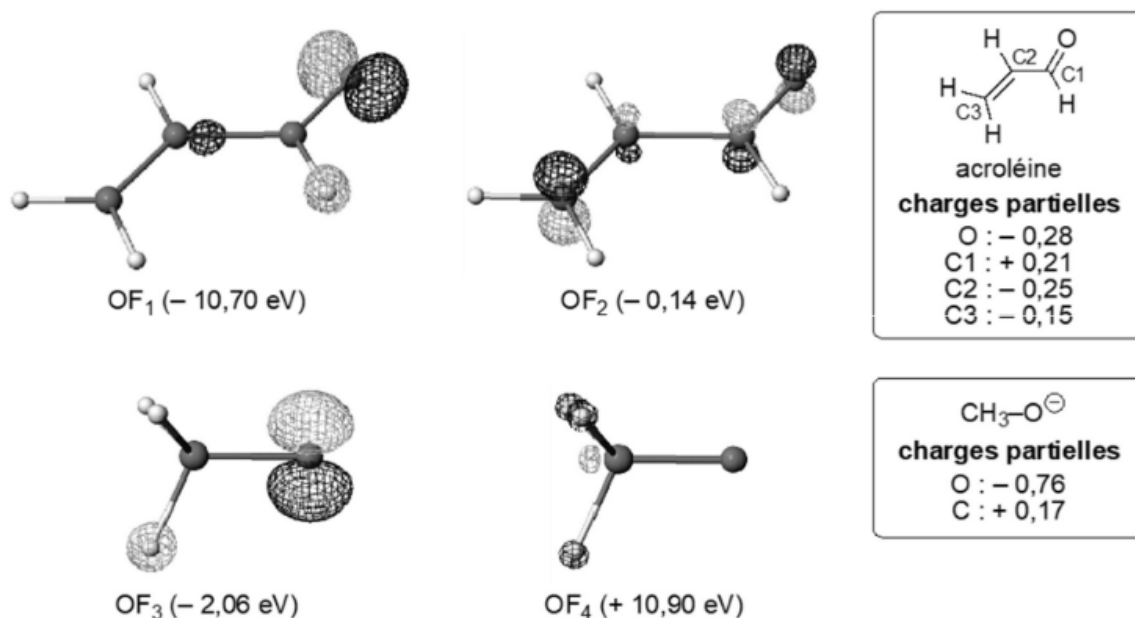


Figure 4 - Surface d'iso-densité des orbitales frontalières et charges partielles de l'acroléine et de l'ion méthanolate

Q24. Proposer d'autres conditions opératoires qui permettraient d'obtenir le 3-méthoxybutanol à partir du 3-méthoxybutanal au laboratoire.

Le crotonaldéhyde est également utilisé dans la synthèse de la pent-3-èn-2-one qui est un agent aromatisant (**schéma 13**) :

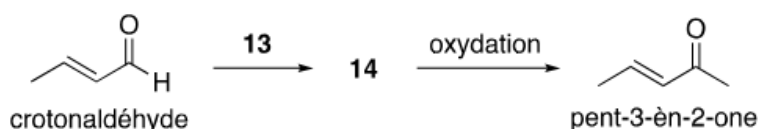


Schéma 13 - Séquence réactionnelle de la synthèse de la pent-3-èn-2-one à partir du crotonaldéhyde

Q25. Représenter l'intermédiaire **14** qui conduit à la pent-3-èn-2-one par oxydation. Proposer un réactif **13** et des conditions opératoires pour obtenir l'intermédiaire **14** à partir du crotonaldéhyde.

EX 5 : ENS 2024

1.5 La deuxième étape clé de la synthèse : une cyclisation stéréosélective oxydante d'un cycle furanique

Afin de compléter cette synthèse totale, le composé **25** est oxydé par de l'oxygène singulet (généré par irradiation de dioxygène avec une lampe au tungstène en présence de bleu de méthylène) selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 11.

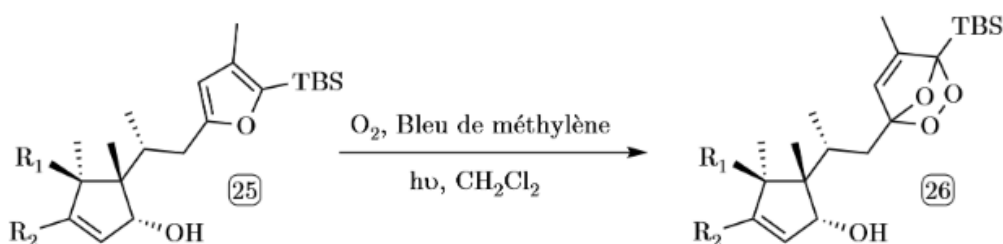


FIGURE 11: Cyclisation oxydante du cycle furanique

Q. 37. À quelle réaction du programme s'apparente la transformation **25** → **26** ?

Q. 38. Donner le diagramme complet des orbitales moléculaires du dioxygène avec la représentation schématisée de chacune de ses orbitales.

On modélise la réactivité du composé **25** par celle du furane, l'hétérocycle oxygéné à 5 chaînons sans substituants. Ses orbitales moléculaires haute occupée (HO) et basse vacante (BV) ainsi que leurs énergies sont proposées en FIGURE 12.



HO du furane, $E_{\text{HO}} = -9,31 \text{ eV}$ BV du furane, $E_{\text{BV}} = 0,72 \text{ eV}$

FIGURE 12: Représentation et énergie des orbitales frontières du furane

On indique de plus que l'énergie des SOMO du dioxygène (les orbitales occupées par un électron célibataire) et de sa BV sont $E_{\text{SOMO}} = -12,7 \text{ eV}$ et $E_{\text{BV}} = 4,2 \text{ eV}$.

Q. 39. Montrer qu'une interaction orbitale est géométriquement possible entre une orbitale moléculaire (OM) du composé **25** modélisé par le furane et l'une de celles du dioxygène. Indiquer combien d'électrons sont mis en jeu puis justifier que l'interaction est énergétiquement favorable.

Q. 40. Afin de favoriser d'autant plus cette interaction, on irradie le milieu réactionnel avec une lampe au tungstène dont la longueur d'onde est sélectionnée autour de 650 nm. Indiquer si cette lumière permet la promotion d'un électron d'une OM occupée vers une OM vacante.

Q. 41. Sachant que c'est le dioxygène qui absorbe cette lumière, indiquer la nouvelle configuration électronique excitée dans laquelle se trouve le dioxygène après absorption. Expliquer pourquoi l'interaction avec la molécule **25**, toujours modélisée, par le furane est alors favorisée.

Q. 42. Quel pourrait-être le rôle du bleu de méthylène ?

Le composé **26** est ensuite traité par de l'acide 2-chloroéthanoïque modélisé par un ion H_3O^+ . Ce traitement permet l'ouverture du bicycle oxygéné et la formation de l'intermédiaire **27** qui évolue ensuite spontanément vers la forme spiroacétal du composé **28**. Le schéma réactionnel est présenté en FIGURE 13.

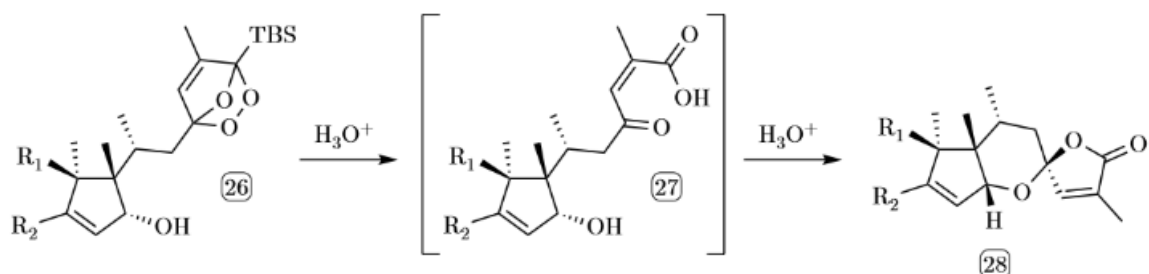


FIGURE 13: Formation du motif spirocyclique

Q. 43. (*) Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **28** à partir de l'intermédiaire **27**.

Données :

Un oxygène singulet est 1 oxygène de spin total nul, donc avec tous ses e- appariés.

Célérité de la lumière dans le vide :

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Constante de Planck

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$