

DS de chimie 3 – Sujet n° 2
(17 décembre – 2heures)

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Exercice 1 : Chiralité axiale et synthèse asymétrique (centrale 2012)

La chiralité axiale est une chiralité particulière liée à la répartition asymétrique de deux paires de substituants autour d'un « axe de chiralité ». Cette partie est consacrée à l'étude d'un exemple de ce type de chiralité.

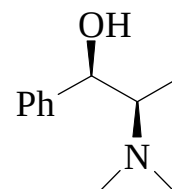


figure 3

Q1. La *N*-méthylpseudoéphédrine réagit avec le potassium métallique pour former un alcoolate de potassium.

- La structure de la *l*-*N*-méthylpseudoéphédrine est donnée **figure 3**. Préciser les descripteurs stéréochimiques (configurations) des atomes asymétriques de cette molécule, en justifiant brièvement la méthode utilisée.
- Le potassium K a pour numéro atomique $Z = 19$. En déduire la configuration électronique de l'atome de potassium dans son état fondamental. À quelle famille d'éléments le potassium appartient-il ? Citer un autre élément de cette famille.
- Écrire l'équation de la réaction entre la *l*-*N*-méthylpseudoéphédrine et le potassium et justifier la nature de la réaction. On notera **B** le produit organique de cette réaction.

Q2. L'espèce chimique **12** réagit avec 2,5 équivalents de **B** dans le tétrahydrofurane *THF* pour conduire très majoritairement, après traitement du mélange réactionnel, à l'alcène **13** (cf **figure 4**).

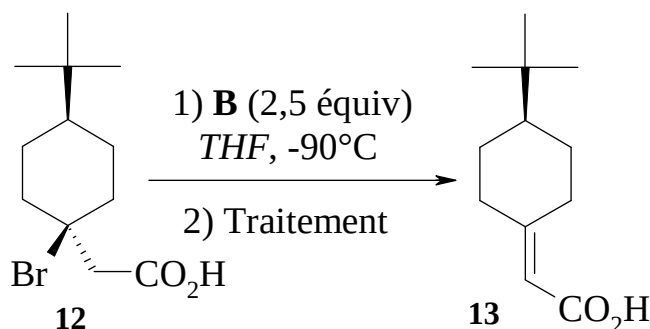


figure 4

- Quel est le type de réaction mis en oeuvre ici ? Justifier brièvement sa régiosélectivité.
- Quel est le rôle de **B**? Pourquoi convient-il d'en utiliser au moins deux équivalents plutôt qu'un seul ? Quel traitement permet d'obtenir finalement la molécule **13** ?
- Qu'aurait-on obtenu comme produit de réaction en remplaçant **B** par de l'éthanolate de potassium ?

Q3. La molécule **12** est-elle chirale ? Si tel est le cas dessiner son énantiomère. Mêmes questions pour la molécule **13**.

Représenter la conformation la plus stable de la molécule **12**.

Exercice 2 : Orbitales moléculaires et réactivité de diverses espèces oxygénées

Données

n°atomique : H : 1 O : 8**Niveaux d'énergie des orbitales atomiques :**

H(1s) = - 13,6 eV ; O(2s) = - 32,4 eV ; O(2p) = - 15,9 eV

Orbitales moléculaires du dioxygèneOn prend l'axe z comme axe de liaison pour la molécule diatomique O₂.**Q4.** Rappeler quelles sont les interactions orbitales à considérer pour établir le diagramme des OM du dioxygène et représenter ce dernier ; on rappelle que dans ce cas il n'y a pas d'interaction s-p.**Bases moléculaires du transport du dioxygène***Chez les mammifères, la myoglobine Mb et l'hémoglobine Hb sont deux protéines qui jouent le rôle de transporteur de dioxygène dans l'organisme.**Nous abordons ici la structure moléculaire du site de fixation du dioxygène, au sein de la myoglobine Mb et de l'hémoglobine Hb. Ce site est similaire dans la protéine monomérique Mb et dans la protéine tétramérique Hb. En absence de dioxygène, la protéine est sous la forme déoxy, le site est constitué d'un cation fer, de degré d'oxydation +2, coordonné par 5 atomes d'azote, appartenant aux ligands portés par la protéine et formant un environnement pyramidal à base carrée. Le fer est situé au centre de la base carrée.***Coordination du dioxygène****Q5.** Indiquer les 3 différents modes de coordination possibles du dioxygène sur le fer du site initialement pentaédrique, pour générer la forme oxy du transporteur de O₂.*La coordination du dioxygène sur le fer suppose l'établissement d'une liaison entre les deux espèces.***Q6.** L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge du complexe oxy permet de caractériser les liaisons Fe-O et O-O. Expliquer brièvement les informations apportées par la spectroscopie IR concernant les liaisons chimiques.**Q7.** Les nombres d'onde d'élongation des deux liaisons observées dans l'oxyhémoglobine sont mesurés à $\nu_1 = 571 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 1107 \text{ cm}^{-1}$

Par ailleurs, on dispose des nombres d'onde d'élongation des liaisons O-O, pour les dérivés suivants du dioxygène :

composés	O ₂	KO ₂	H ₂ O ₂
$\nu(\text{O-O})$ en cm^{-1}	1560	1100-1150	740-900

Q7a. Pour ces trois composés, indiquer les degrés d'oxydation formels des oxygène.**Q7b.** Prévoir, en la justifiant, l'évolution de la distance O-O au sein de ces trois composés.**Q7c.** Attribuer les deux bandes ν_1 et ν_2 observées avec oxy-Hb.**Q7d.** Préciser la nature du ligand O₂ coordonné au fer, dans la protéine. Vous indiquerez les degrés d'oxydation formels du fer et des oxygène, et vous proposerez les différentes géométries possibles pour le complexe formé.**Structure électronique de l'oxyhémoglobine***Dans la suite, on considère que le ligand comportant deux atomes d'oxygène, se fixant sur le fer est l'anion O₂⁻.***Q8.** Calculer l'ordre de liaison correspondant au ligand libre. Prévoir ses propriétés magnétiques.**Q9.** Le ligand à 2 oxygènes interagit avec le fer, dans la forme oxy-Hb. Le motif Fe-O-O n'est pas linéaire, mais coudé avec un angle de l'ordre de 105°. Avec quelle(s) orbitale(s) 3d du métal, l'orbitale la plus haute occupée du ligand interagit-elle ? Justifier votre réponse, en vous aidant d'un schéma.

Exercice 3 :

Les orbitales frontalières de l'anion triiodure peuvent être modélisées à partir de l'interaction entre des orbitales de fragment : une orbitale p du fragment de l'anion iodure et des orbitales σ et σ^* du fragment I_2 étiré. L'article de *L'actualité chimique* propose le schéma reproduit en figure 4 pour rendre compte de cette interaction.

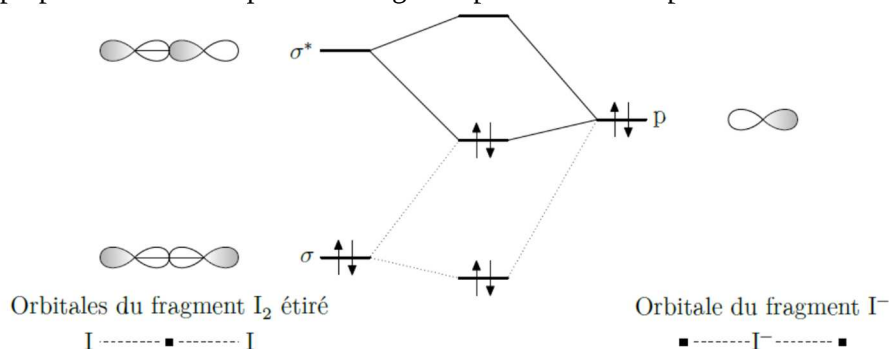


Figure 4 Interaction entre les orbitales de fragment considérées pour l'anion triiodure

La figure 5 produite à l'aide d'OrbiMol précise les orbitales frontalières pour l'anion triiodure.



Figure 5 Orbitales frontalières de l'anion triiodure

Q 10. Représenter le schéma de Lewis de l'anion triiodure I_3^- . Proposer une interprétation à la structure linéaire de l'anion triiodure.

Q 11. Effectuer une analyse critique des résultats obtenus pour la modélisation et présentés dans les deux sources d'informations. On pourra notamment discuter :

- de la nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ;
- du caractère « σ » de ces orbitales ;
- du diagramme d'interaction entre l'OA p de l'ion iodure et les orbitales σ et σ^* de la molécule de diiode ;
- de la cohérence entre l'article de *L'actualité chimique* et le site OrbiMol.

Q 12. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'allongement de la distance entre deux atomes d'iode lorsqu'on passe de la molécule de diiode (267 pm) à l'ion triiodure (293 pm).

Exercice 4 :

Le 3-sulfolène est obtenu en faisant réagir du butadiène avec du dioxyde de soufre. On propose dans cette partie d'étudier les aspects cinétiques et thermodynamiques de cette réaction.

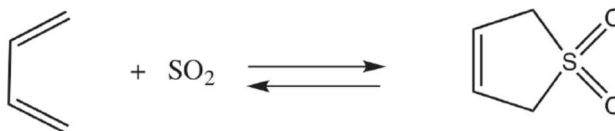


Figure 8

On trouve dans la littérature scientifique diverses études portant sur des réactions analogues à cette réaction. Des résultats expérimentaux relatifs à une réaction analogue utilisant un composé avec un « motif butadiène » (composé **A**) sont présentés ci-dessous.

Un composé avec un motif « butadiène » (composé **A**) réagissant avec du dioxyde de soufre peut conduire aux deux composés suivants :

- un composé de type « sulfolène » (composé **B**) issu d'une réaction dite « chélotropique » entre le motif butadiène et le dioxyde de soufre,
- un composé de type « sultine » (composé **C**) issu d'une cycloaddition entre le dioxyde de soufre et le motif butadiène.

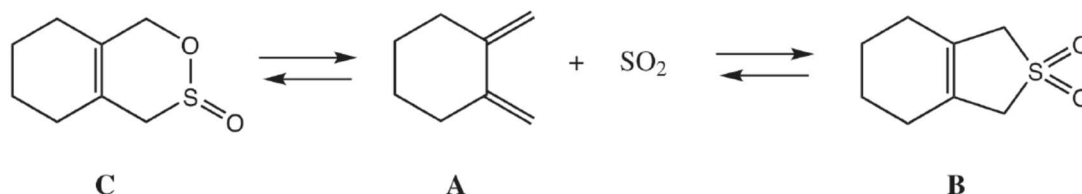


Figure 9

Monnat *et al.* ont étudié l'influence de la température sur la composition de milieu réactionnel en fin de réaction. On trouve dans leur article l'information suivante :

150 mg de dioxyde de soufre et 40 mg de composé **A** sont dissous dans 0,3 mL d'un mélange de CD_2Cl_2 et de CFCl_3 en proportion 4 : 1. L'ensemble est placé à -75°C . Au bout de 8 h, une analyse RMN montre que les composés **B** et **C** sont présents avec un rapport **B** : **C** égal à 4 : 96. Lorsque ce mélange est réchauffé à -40°C , le composé **C** est converti en **B** qui reste donc le seul composé présent dans le milieu réactionnel.

T. Fernandez *et al.* ont suivi par RMN l'évolution temporelle du milieu réactionnel en travaillant à une température fixée à 261 K. Ils ont obtenu les résultats donnés figure 10.

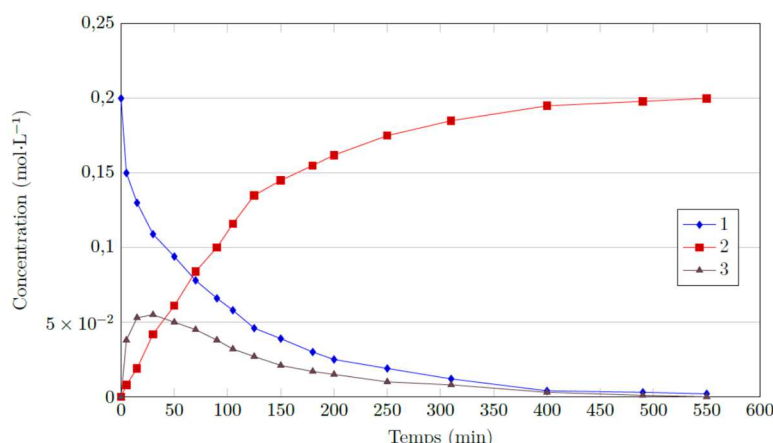


Figure 10

Q13. Déterminer quel produit est majoritaire sous contrôle cinétique et quel produit est majoritaire sous contrôle thermodynamique.

Q 14. Attribuer les courbes d'évolution temporelle (figure 10) aux composés **A**, **B** et **C**.

On émet l'hypothèse que la réaction conduisant au composé **B** suit un mécanisme concerté en une seule étape. Pour tester cette hypothèse une étude orbitale puis une étude cinétique sont menées.

Étude orbitale

Le tableau A du document réponse donne les orbitales frontalières du butadiène (modélisant le composé **A**), dans sa conformation s-cis, ainsi que leur énergie.

L'ensemble des orbitales moléculaires du dioxyde de soufre est donné dans le tableau B du document réponse. Pour chaque atome, seules les orbitales de valence ont été prises en compte. Les orbitales moléculaires sont présentées en colonnes. Elles contiennent les coefficients des orbitales atomiques à partir desquelles elles sont construites, conformément à l'approche CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques). Le calcul a été réalisé en positionnant le dioxyde de soufre dans le plan (Oxyz).

En supposant que le mécanisme de la réaction entre le composé **A** et le dioxyde de soufre soit concerté en une seule étape, l'étude orbitale permet de proposer la structure de la figure 11 pour l'état de transition de la réaction chélotropique. La figure 12 présente deux exemples afin de visualiser les propriétés stéréochimiques de cette réaction.

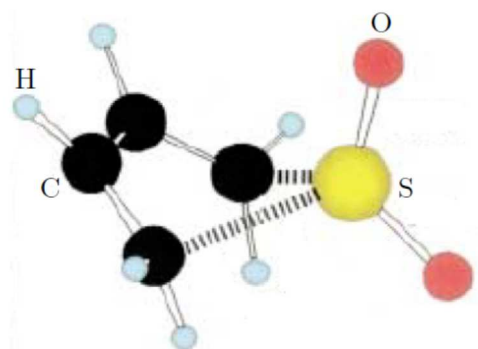


Figure 11

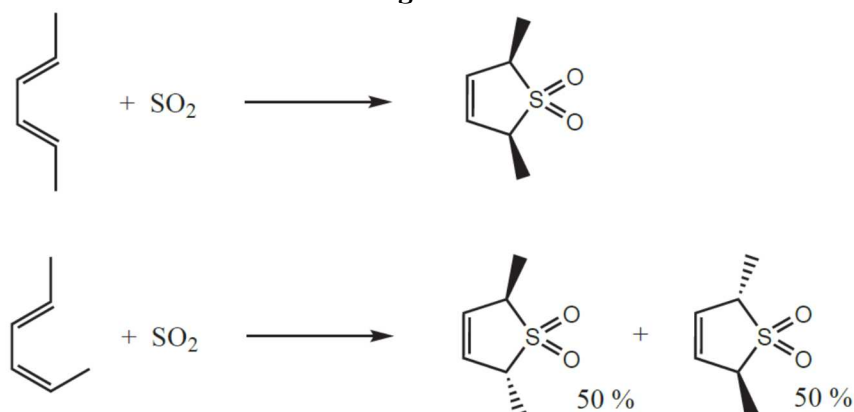


Figure 12

Q 15. Déterminer la géométrie du dioxyde de soufre en utilisant le modèle de la VSEPR.

Q 16. Justifier le nombre d'orbitales moléculaires du dioxyde de soufre présentées dans le tableau B.

Q 17. Identifier, en justifiant, puis représenter l'orbitale du dioxyde de soufre permettant d'expliquer sa réactivité avec le butadiène.

Les orbitales moléculaires du dioxyde de soufre peuvent être obtenues en étudiant le recouvrement entre le fragment « S » et le fragment « O₂ allongé ».

Q 18. Déterminer à partir de quelles orbitales de fragment l'orbitale identifiée à la question Q17 a été construite. Préciser son caractère liant, non-liant ou antiliant d'une part et σ ou π d'autre part.

Q 19. Expliquer par des arguments orbitaux pourquoi, dans l'état de transition proposé figure 11, le plan du dioxyde de soufre est perpendiculaire au plan du butadiène.

Q 20. À l'aide des exemples de réactions fournis figure 12, déterminer si l'étude orbitale, ayant conduit à proposer l'état de transition représenté figure 11, permet de valider ou d'écarter l'hypothèse selon laquelle la réaction suit un mécanisme concerté en une seule étape.

Étude cinétique

On admet que les réactions de formation du sulfolène et de la sultine admettent un ordre. On définit :

— k_{chel} la constante de vitesse de la réaction chélotropique conduisant au sulfolène (composé **B**) ;

— k_{cyclo} la constante de vitesse de la réaction de cycloaddition conduisant à la sultine (composé **C**).

On définit la loi de vitesse de la réaction chélotropique comme la vitesse de formation du composé **B** :

$$v = \frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = k_{\text{chel}}[\mathbf{A}]^{\alpha}[\text{SO}_2]^{\beta}.$$

Une étude par RMN est conduite à 261 K dans des conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport au dioxyde de soufre, ce qui amène à définir une constante de vitesse apparente k_{obs} . Les résultats montrent que l'ordre partiel par rapport au diène **A** vaut $\alpha = 1$.

En reproduisant l'expérience avec des concentrations initiales différentes en dioxyde de soufre et toujours en se plaçant dans des conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport au dioxyde de soufre, on obtient les résultats présentés dans le tableau 1.

$[\text{SO}_2]_0$ (mol.L ⁻¹)	4,68	9,55	12,64	15,16
$10^3 k_{obs}$ (min ⁻¹)	18,53	70,90	110,7	174,9

Tableau 1

Q 21. À l'aide des résultats expérimentaux, déterminer l'ordre partiel par rapport au dioxyde de soufre ainsi que la valeur de k_{chel} .

Q 22. Déterminer si l'étude cinétique permet de valider ou d'écarter l'hypothèse selon laquelle la réaction suit un mécanisme concerté en une seule étape.

La constante de vitesse de la réaction de cycloaddition vaut $k_{cyclo} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{min}^{-1}$ à 261 K. Le tableau 2 fournit les données thermodynamiques correspondant à la formation de **B** ou de **C** à partir de **A** et du dioxyde de soufre.

	Formation de B	Formation de C
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-58,6	-33,5
$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-184	-151

Tableau 2

Q 23. Montrer que les résultats cinétiques et thermodynamiques précédents sont en accord avec les observations expérimentales de Monnat *et al.* et de Fernandez *et al.* présentées page 4.

Le 3-sulfolène, « donneur » de butadiène

La réaction entre le 3-sulfolène (composé **2**) et le fumarate de diméthyle (composé **1**) conduit au composé **3** (figure B). La réaction est conduite à 105 °C.

Q 24. Montrer qu'à cette température le 3-sulfolène se comporte comme un « donneur » de butadiène.

Q 25. Donner la structure du composé **3** en précisant la stéréochimie de chaque stéréoisomère obtenu et la relation entre ses stéréoisomères. La détermination des stéréodescripteurs n'est pas attendue.

Données sur les orbitales du butadiène et du dioxyde de soufre

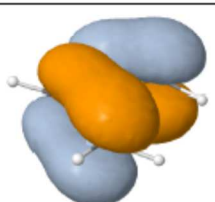
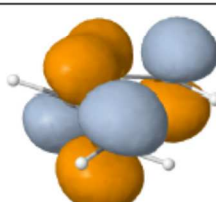
	HO	BV
Énergie (eV)	-9,22	0,67
		

Tableau A Orbitales frontalières du butadiène

Numéro OM		1	2	3	4	5	6
Énergie (eV)		-37,92	-37,04	-19,88	-17,22	-16,80	-16,26
Soufre	3s	0,00000	0,31270	0,63352	0,00000	0,00000	-0,30320
	3p _x	0,40929	0,00000	0,00000	0,00000	-0,46388	0,00000
	3p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,65481	0,00000	0,00000
	3p _z	0,00000	0,26170	0,11524	0,00000	0,00000	0,53902
Oxygène	2s	0,62607	0,62078	-0,31038	0,00000	0,28468	-0,07190
	2p _x	-0,11866	-0,16800	-0,41246	0,00000	0,30325	-0,28791
	2p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,53443	0,00000	0,00000
	2p _z	-0,10100	-0,05717	-0,16195	0,00000	0,46841	0,46979
Oxygène	2s	-0,62607	0,62078	-0,31038	0,00000	-0,28468	-0,07190
	2p _x	-0,11866	0,16800	0,41246	0,00000	0,30325	0,28791
	2p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,53443	0,00000	0,00000
	2p _z	0,10100	-0,05717	-0,16195	0,00000	-0,46841	0,46979
Numéro OM		7	8	9	10	11	12
Énergie (eV)		-12,97	-12,50	-10,10	-1,03	1,64	2,40
Soufre	3s	0,00000	0,00000	0,51398	0,00000	0,38048	0,00000
	3p _x	-0,06446	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,78303
	3p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,75580	0,00000	0,00000
	3p _z	0,00000	0,00000	-0,46052	0,00000	0,64468	0,00000
Oxygène	2s	0,05773	0,00000	0,04150	0,00000	-0,10676	-0,15384
	2p _x	0,55789	0,00000	0,10302	0,00000	0,45623	0,28761
	2p _y	0,00000	0,70711	0,00000	-0,46302	0,00000	0,00000
	2p _z	-0,42819	0,00000	0,49954	0,00000	0,01620	0,29504
Oxygène	2s	-0,05773	0,00000	0,04150	0,00000	-0,10676	0,15384
	2p _x	0,55789	0,00000	-0,10302	0,00000	-0,45623	0,28761
	2p _y	0,00000	-0,70711	0,00000	-0,46302	0,00000	0,00000
	2p _z	0,42819	0,00000	0,49954	0,00000	0,01620	-0,29504

Tableau B Orbitales moléculaires (OM) du dioxyde de soufre

.....FIN.....