

PC\* 2021/2022  
Bellevue

Correction du DS de Chimie 4 - 4 Février  
Sujet 1 – CCINP

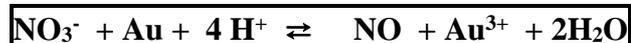
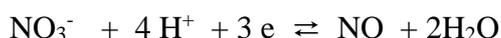
**Premier exercice : Synthèse du chlorure d'or (III) - CCINP, PC, 2021**

**Q1.** Une solution aqueuse d'acide nitrique contient deux oxydants potentiels :  $H^+$  et  $NO_3^-$ . Par ailleurs l'oxydation de l'or n'est thermodynamiquement favorisée que si elle est réalisée par un oxydant tel que  $E^\circ(Ox) > E^\circ(Au)$ .

$$\text{Or } E^\circ(H^+ / H_2) < E^\circ(NO_3^- / NO) < E^\circ(Au^{3+} / Au)$$

Cela suffirait à répondre à la question ....s'il n'y avait pas la deuxième partie.

La réaction la plus favorable est celle impliquant l'**oxydant le plus fort** (potentiel le plus grand) :  $NO_3^-$

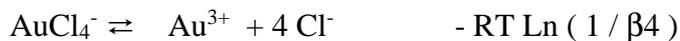
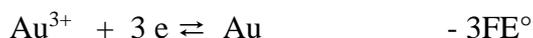


La constante d'équilibre de cette réaction redox vérifie, à  $25^\circ C$ ,

$$\mathbf{0,06 \log K^\circ = 3 (E^\circ_{NO_3} - E^\circ_{Au})} \quad \text{soit} \quad \boxed{K^\circ = 10^{-27}} : \text{réaction tres peu favorisée !}$$

**Q2.** A partir de l'unicité du potentiel  $E(AuCl_4^- / Au) = E(Au^{3+} / Au)$

Ou



$$- 3FE^{\circ\prime} = - 3FE^\circ + RT \ln(\beta_4)$$

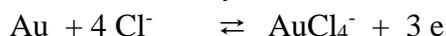
Soit à  $25^\circ C$

$$\boxed{E(AuCl_4^- / Au) = E(Au^{3+} / Au) - 0,02 \log(\beta_4)}$$

$$\text{A.N. } E(AuCl_4^- / Au) = \mathbf{0,9 V}$$

Pour une solution d'acide chlorhydrique, le seul oxydant est  $H^+$ , et dans cette solution on peut envisager la complexation de l'or par les ions chlorure.

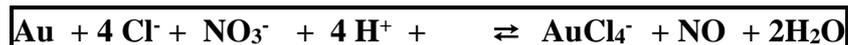
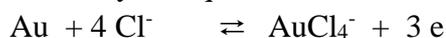
La réaction d'oxydation de l'or s'écrirait :



Or  $E^\circ(H^+ / H_2) < E^\circ(AuCl_4^- / Au)$  : l'oxydation n'est pas thermodynamiquement favorisée :  $\log K^\circ = -90$

**Q3.** Dans l'eau régale, on trouve les ions chlorure permettant de complexer l'or au degré d'oxydation + III et l'oxydant  $NO_3^-$ .

Par ailleurs, on a  $E^\circ(NO_3^- / NO) > E^\circ(AuCl_4^- / Au)$  : cette fois ci la réaction d'oxydation est thermodynamiquement favorisée.



**Q4.** Lorsque le pH augmente, la concentration en ions hydroxyde augmente. Aussi au fur et à mesure que le pH augmente, les espèces prédominantes voient la quantité de ligand HO<sup>-</sup> augmenter :

Courbe	A	B	C	D	E
espèce	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AuCl <sub>3</sub> (HO) <sup>-</sup>	AuCl <sub>2</sub> (HO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AuCl(HO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Au(HO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>

La prédominance de l'espèce AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> se traduit par [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] > aux concentrations des autres espèces. En termes de pourcentage, on peut considérer que cette condition est remplie pour % ≈ 100%, on lit alors sur la courbe **pH < 4**

### Deuxième exercice

**Q5.** Pour l'ion cyanure, on compte 4 + 5 + 1 = 10 électrons de valence, soit 5 doublets à répartir de façon à satisfaire la règle de l'octet :



**Q6.** Les traits pointillés tracés sur la figure 13 montrent qu'il y a interaction s-p. En d'autres termes, on doit envisager une interaction entre 4 OA qui sont les 2s et les 2pz pour chaque atome. Cette interaction conduit à 4 OM de type σ (recouvrement axial selon l'axe internucléaire Oz) dont 2 sont liantes et deux sont anti-liantes : il s'agit des orbitales ①, ②, ⑤ et ⑧.

Par ailleurs, on doit envisager une interaction entre les deux orbitales 2px et entre les deux orbitales 2py : ces interactions conduisent à des orbitales de type π : deux liantes et deux antiliantes.

D'autre part le recouvrement axial n'est observé que pour les OM a, c, f. Pour les OM a et f, le recouvrement se fait en opposition de phase : ce sont des OM antiliantes et l'OM f fait apparaître la contribution des OA 2pz.

Le recouvrement de type π concerne les OM b, d, e, g et pour les OM b et e, le recouvrement se fait en opposition de phase.

En conclusion, on a la correspondance suivante :

①	②	③	④	⑥	⑦	⑧
c	a	d ou g	d ou g	b ou e	b ou e	f

**Q7.** La répartition des 10 électrons de valence sur les OM conduit à



**Q8.** Les ligands sont à priori des espèces nucléophiles qui apportent les électrons nécessaires à la liaison avec l'entité métallique.

▪ Aussi, dans *le cadre du modèle des orbitales moléculaires*, l'interaction permettant d'interpréter la formation du complexe implique la HO de l'ion cyanure. Conformément à la figure 15, cette orbitale est plus développée sur le carbone que sur l'azote. Par conséquent, le recouvrement orbitalaire sera maximal pour une liaison Fer – Carbone.

▪ Dans le *cadre du modèle de Lewis*, l'atome de carbone porte une charge formelle négative, ce qui signifie une densité électronique plus importante autour du carbone qui favorisera la liaison avec le fer.

**Orbitales moléculaires du complexe  $Fe(CN)_6^{4-}$**

**Q9.** Pour répondre à cette question, il faut déterminer quelles sont les interactions possibles entre les orbitales des deux fragments.

A titre de rappels, deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement est non nul et si leur écart d'énergie est faible.

Cf cours : En se basant sur l'argument de recouvrement non nul, on établit que

Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  ne donnent lieu à aucune interaction

**Les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  ne peuvent interagir respectivement qu'avec  $\psi_6$ ,  $\psi_4$  et  $\psi_5$**   
**L'orbitale  $s$  ne peut interagir qu'avec  $\psi_1$**   
**Les orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  ne peuvent interagir respectivement qu'avec  $\psi_3$ ,  $\psi_2$ .**

ANNEXE à compléter et à rendre avec la copie

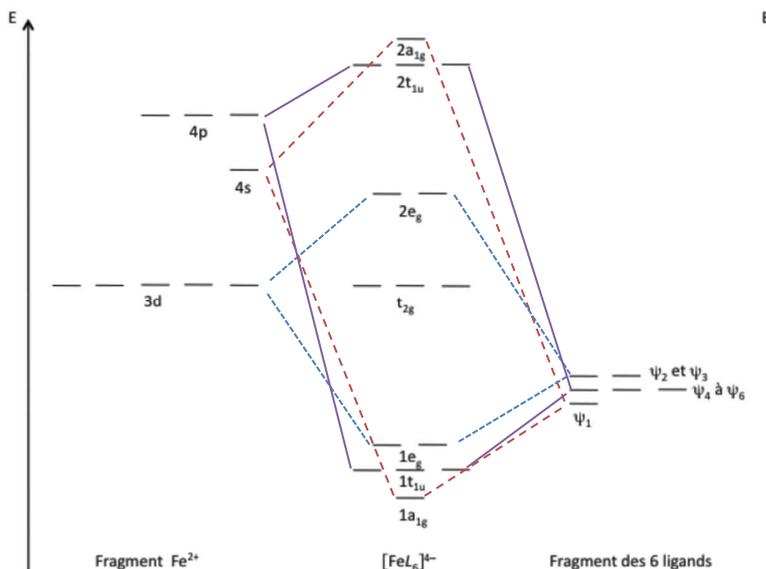


Figure 19 : diagramme d'orbitales moléculaires du complexe  $[FeL_6]^{4-}$  où  $L^-$  est un ligand  $\sigma$ -donneur

**Q10.** Représentation conventionnelle : elle fait apparaître les orbitales de fragments dont est issue l'orbitale

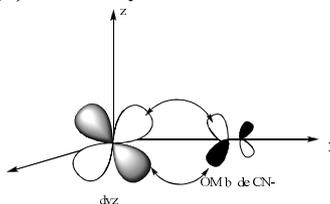
1 eg liante / recouvrement en phase	2 eg antiliante / recouvrement en opposition de phase

**Q11.** Le bloc d désigne les OM du complexe issues des orbitales atomiques d et principalement développées sur le fer :  $t_{2g}, e_g$

**Q12.** Le caractère  $\pi$ -accepteur suppose que le ligand présente une orbitale pouvant donner lieu à un recouvrement de type  $\pi$ , cette orbitale doit par ailleurs être vacante et avoir une énergie supérieure à celle des orbitales d.

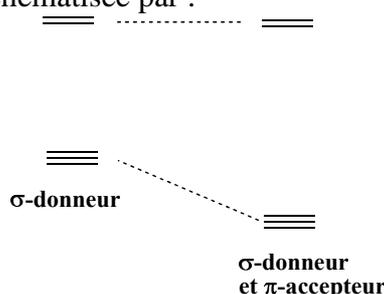
Pour l'ion cyanure, ce sont les OM ⑥ et ⑦ (BV) qui remplissent ces conditions.

Elles interagissent avec les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .



**Q13.** Ces nouvelles interactions vont impliquer la BV des 6 ligands cyanure et les trois orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Ainsi ces dernières orbitales ne sont plus non liantes, elles participent à la construction de nouvelles orbitales : 3 liantes stabilisées et principalement développées sur le métal, 3 anti liantes résultant déstabilisées et principalement développées sur les ligands.

L'évolution du bloc d peut alors être schématisée par :



**Q14.** Conformément à la réponse précédente, l'éclatement – qui s'identifie à  $\Delta_o$  – est plus grand pour le complexe  $Fe(CN)_6^{4-}$ .

Une autre façon de le dire est «  $CN^-$  ligand à champs fort », les complexes correspondront à des nombres de spin faible.

Pour le fer, on a 6 électrons à répartir sur les OM du bloc d : ils se situent tous sur le niveau  $t_{2g}$  et on a état singulet ( $S = 0$ )

**Q15.** L'affaiblissement de la force entre C et N peut s'interpréter précisément par le caractère accepteur : le transfert d'électrons du fer vers les ligands cyanure contribue à peupler la BV.

**Q16.** La bande à 332 nm est attribuable à une transition du niveau  $t_{2g}$  vers le niveau  $e_g$ . La relation fondamentale des interactions matière -rayonnement s'écrit alors

$$h\nu = \Delta_o$$

$$\text{Soit } hc/\lambda = \Delta_o$$

Exprimer l'éclatement en  $cm^{-1}$  revient à ne considérer que  $1/\lambda$  :  $1/332 \cdot 10^{-7} = \boxed{30120 \text{ cm}^{-1}}$

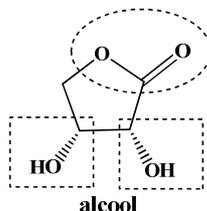
On observe  $\Delta_o > P$ , ce qui est compatible avec « champs fort »

## Troisième partie : Synthèse asymétrique de la (-) swainsonine

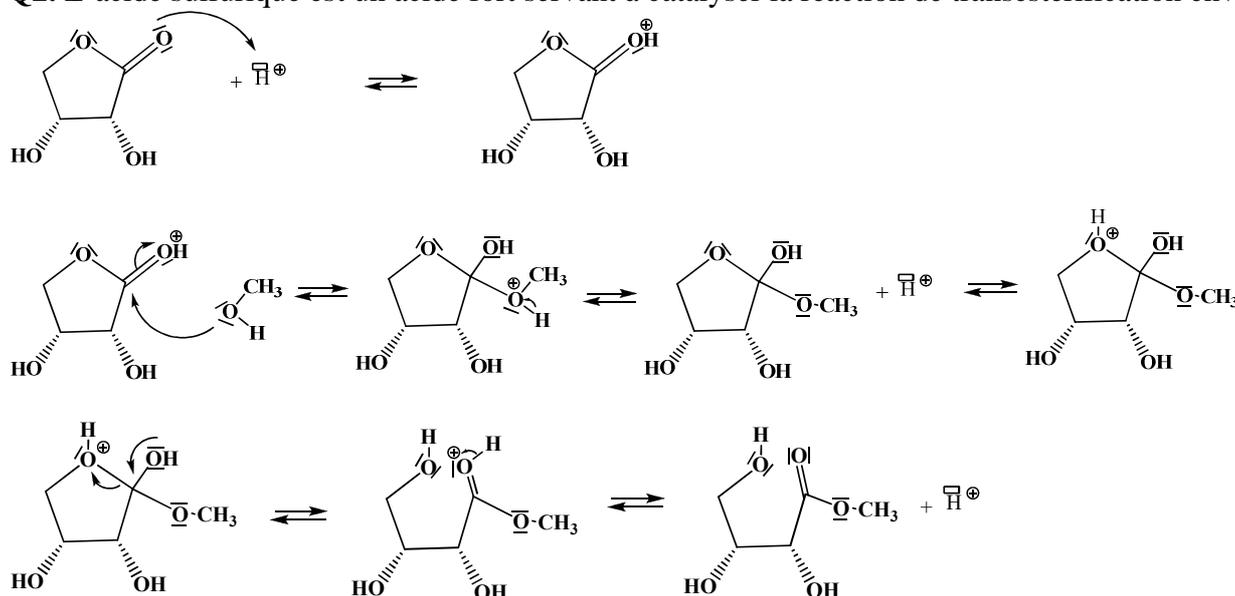
CCINP, PC, 2021

## Partie I- Synthèse de l'intermédiaire 1

Q1. On observe trois fonctions : une fonction lactone ( ester cyclique) et deux fonctions alcool :  
lactone ou ester cyclique



Q2. L'acide sulfurique est un acide fort servant à catalyser la réaction de transestérification envisagée .



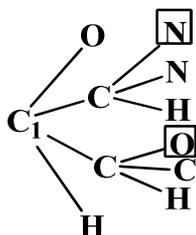
Q3. Il s'agit de réduire un ester en aldéhyde . La méthode la plus efficace procède en deux étapes

1) Réduction totale de l'ester en alcool primaire par  $\text{LiAlH}_4$

2) Oxydation ménagée de l'alcool en aldéhyde en utilisant un oxydant à base de chrome en milieu non aqueux .

Exemple de catalyseur : PCC.

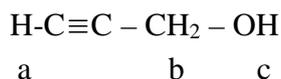
Q4. La justification de la réponse suppose de déterminer le classement des 4 substituants selon les règles CIP ( basées essentiellement sur le numéro atomique )



Le classement s'écrit  $\text{OBn} > -\text{COBn} > -\text{C}=\text{N} > \text{H}$

**Configuration S**

Q5. On considère le composé de formule :



Il présente 3 groupes de protons magnétiquement équivalents ( a , b et c) en accord avec l'observation de 3 signaux .

L'absence de couplage à travers l'oxygène conduit à un singulet pour le proton c : le signal C (singulet) est alors attribuable à ce proton .

Conformément aux indications , les protons H<sub>b</sub> et H<sub>a</sub> sont couplés et compte tenu de la règle des n+1 raies , le signal associé à H<sub>a</sub> doit être un triplet , celui associé aux protons H<sub>b</sub> est un doublet .

En conclusion **signal A :H<sub>b</sub> (2H)      signal B : proton H<sub>a</sub> ( 1H)      signal C : proton H<sub>c</sub> (1H)**

La réalisation du spectre RMN<sup>1</sup>H en présence d'eau lourde permet de repérer le signal associé à un H labile comme ceux des groupes hydroxyle : il se produit un échange isotopique



Q6.En se référant aux tables IR , les bandes A , B et C sont des bandes de vibration d'élongation pour les liaisons suivantes



► Un signal IR doit être associé à une liaison

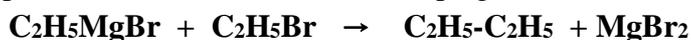
Q7. Le réactif 6 est l'organomagnésien mixte de formule  $\boxed{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}}$

Q8 .Il s'agit de la question classique relative aux précautions expérimentales à respecter pour optimiser la préparation d'un organomagnésien .

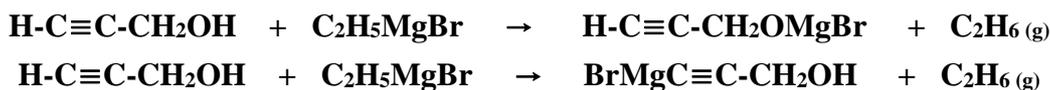
▪ Conditions anhydres + « passés à l'étuve » : on évite ainsi la présence de la moindre trace d'eau qui détruirait l'organomagnésien selon la réaction acide -base :



▪ Addition goutte à goutte : on s'assure ainsi que le dérivé bromé se trouve en défaut par rapport à l'organomagnésien , ce qui permet d'éviter la réaction de couplage de Wurtz :



Q9. Le composé 7 résulte d'une réaction acide base . A priori deux bilans sont envisageables



Or pK<sub>a</sub> ( H-C≡C-CH<sub>2</sub>OH/ H-C≡C-CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> )=13,6 < pK<sub>a</sub> (RC≡CH / RC≡C<sup>-</sup>) = 23 : le proton à caractère le plus acide est celui du groupe hydroxyle , il réagira préférentiellement .



Le gaz formé est l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$

Q10. En se basant sur les valeurs d'électronégativité, la liaison est polarisée selon  $\delta^+ \quad \delta^-$   
 $\text{Si} \text{---} \text{Cl}$   
 D'où **9**  $\text{TMSC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OTMS}$  ( $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{OSi}_2$ )

Q11. L'étape d'extraction se produit lors de l'addition des 60 mL d'éther : elle permet d'entraîner le composé 10 (possiblement présente en phase aqueuse) en phase organique.

Le lavage à l'eau de la phase organique permet d'éliminer les résidus de  $\text{TMSCl}$

Le lavage à  $\text{NaCl}$ , encore désigné par relargage, permet de refaire passer les traces éventuelles d'alcool en phase organique.

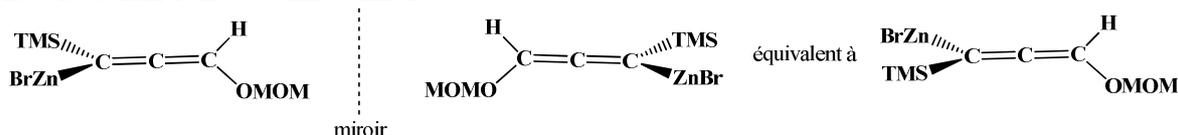
### 1.3 Obtention de l'intermédiaire 1

Q12. On considère la base conjuguée :  $\text{TMS}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{OC}_2\text{H}_5$

Elle présente les formes mésomères suivantes, ce qui a pour effet de la stabiliser ; cette stabilisation est à l'origine du caractère acide.



Q12. Il s'agit d'un exemple de chiralité sans atome de carbone asymétrique : chiralité allénique. On revient à la définition du terme chiral ...



**Le composé 12a n'est pas superposable à son image dans un miroir : il est chiral.**

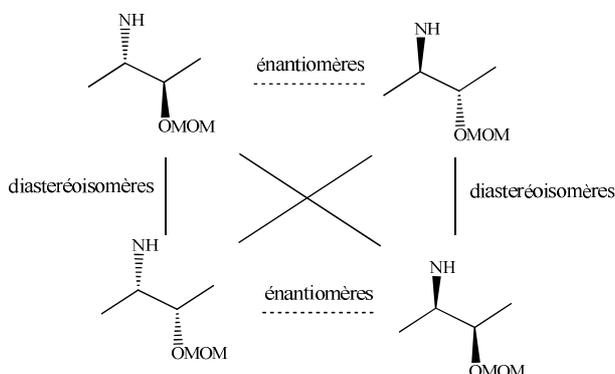
Q13. Deux énantiomères ont un pouvoir rotatoire spécifique opposé et d'après la loi de Biot le pouvoir rotatoire est une grandeur additive s'exprimant selon  $\alpha = \sum [\alpha]_i l C_i$ .

Soit pour le mélange 12a et 12b :  $\alpha = [\alpha]_a l C_a - [\alpha]_a l C_b$ .

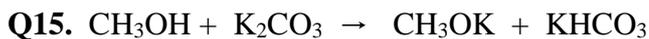
Ainsi  $\alpha = 0$  équivaut à  $C_a = C_b$ , en d'autres termes on a un mélange équimolaire de 12a et 12b, c'est-à-dire un mélange racémique.

Q14. La formation du composé 1 s'accompagne de la création de 2 atomes de carbone stéréogènes avec des substituants différents : 4 stéréoisomères de configuration peuvent être envisagés.

En les notant de façon simplifiée, on obtient :



## Partie II- Accès à la (-) swainsonine



$$K^\circ = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O})}{K_a(\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3)} = \frac{10^{-15,5}}{10^{-10,3}} = 10^{-5,2} \ll 1 \quad : \quad \text{réaction très peu favorisée}$$

Q16. On évalue les quantités de matière :

réactifs	produit
$n(\text{CH}_3\text{OK}) = 0,7 * 0,1 = 0,07 \text{ mol}$	$n(\text{KHCO}_3) = 6,88 / 100,1 = 0,0687 \text{ mol}$
$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 9,5 / 138,2 = 0,069 \text{ mol}$	

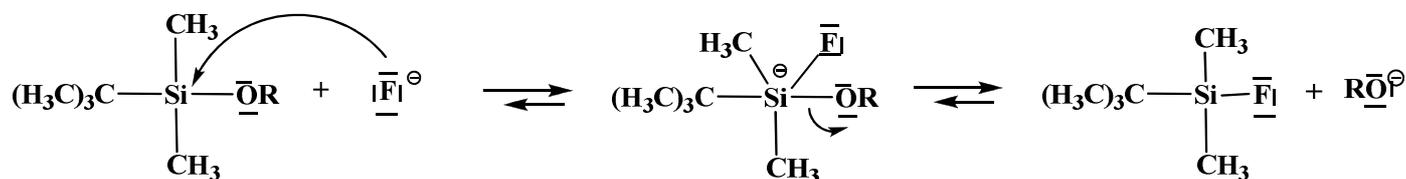
$n(\text{produit}) = n(\text{réactif limitant})$  : **la réaction est quantitative**

Q17.  $\text{KHCO}_3$  n'est pas soluble dans le méthanol alors que les réactifs oui : au fur et à mesure de sa formation  $\text{KHCO}_3$  est « éliminé » du milieu réactionnel, ce qui a pour effet de déplacer la réaction dans le sens de formation de  $\text{KHCO}_3$ .

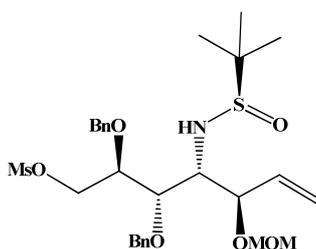
Q18. On réalise une hydrogénation avec une catalyse hétérogène. Pour éviter la réduction de la double liaison en simple, il faut utiliser un **catalyseur désactivé**.

$\text{H}_2$ , Pd désactivé (Pd de Lindlar par exemple)

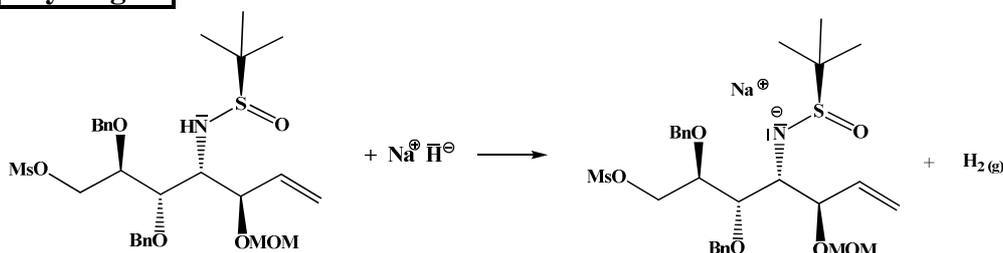
Q19. En se limitant aux parties réactives, le mécanisme s'écrit :



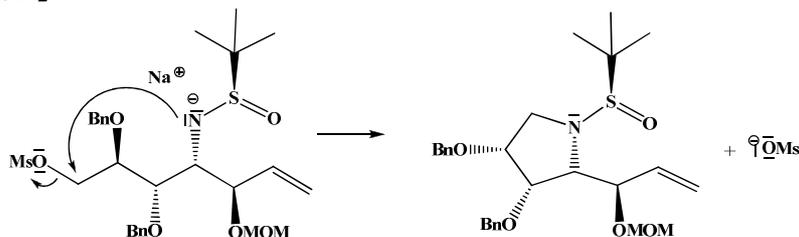
Q19. On procède à une nouvelle activation électrophile de l'alcool :



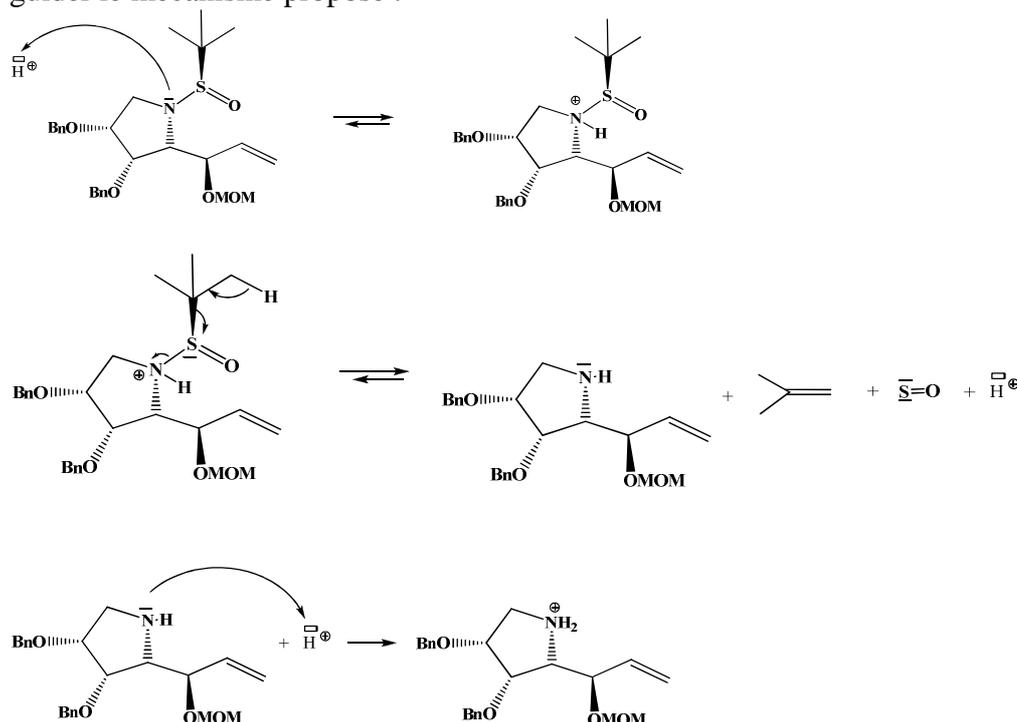
Q20. Par réaction acide-base entre  $\text{NaH}$  et le groupe amine, on forme un ion amidure, nucléophile potentiel et du **dihydrogène**.



Il se produit ensuite une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire pour laquelle le mécanisme le plus vraisemblable est  $S_N2$ .



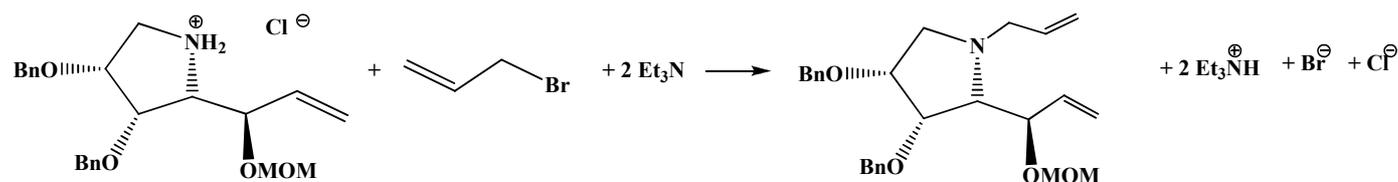
**Q21.** Après la protonation de l'azote suggérée par l'énoncé, c'est la formule des produits obtenus qui doit guider le mécanisme proposé.



**Q22.** La formation du composé **19** nécessite d'utiliser le composé **18** en tant que nucléophile azoté : aussi il faut d'abord le neutraliser, c'est le rôle de la base  $Et_3N$  ( $-NH_2^+ + Et_3N \rightarrow -NH + Et_3NH^+$ )

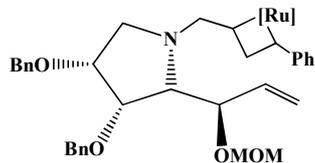
Ensuite on peut observer une réaction de substitution sur le bromure allylique et un deuxième équivalent de base est nécessaire pour déprotoner l'azote.

La base  $Et_3N$  doit donc apparaître dans l'équation bilan demandée :

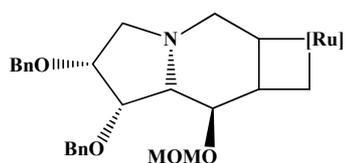


► Vérifier la conservation des éléments et de la charge.

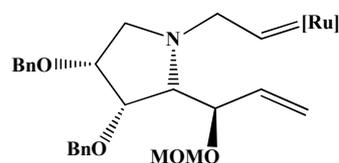
**Q23.** Conformément au cycle catalytique proposé, on a :



Métallocycle I



Métallocycle II



carbène I

**Q24.** Il s'agit de réduire la double liaison en simple liaison : la méthode usuelle est une hydrogénation nécessitant une catalyse ; on privilégie la catalyse homogène . L'hydrogénation en catalyse hétérogène pourrait déprotéger les éthers benzyliques .

**Réactif : H<sub>2</sub>      Catalyseur : RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

**Q25.** Il faut modifier la configuration de l'atome de carbone portant le groupe OMOM :

