

Partie I. Propriétés et utilisation des ions cyanure**I.A. Etude structurale****1. Propriétés atomiques**a. C : $1s^2 2s^2 2p^2$ b. C et N sont sur la même ligne de la classification périodique mais $Z(N) > Z(C)$; l'attraction électron-noyau est donc plus importante pour l'azote que pour le carbone donc N est plus électronégatif que C.**2. Schéma de Lewis**a. $\ominus |C \equiv N|$ où C et N respectent la règle de l'octet.b. $\ominus |C \equiv N| \longleftrightarrow |C = \overset{\ominus}{N}|$ où C ne respecte pas la règle de l'octet. Cette forme limite a donc peu d'importance dans la description de la molécule.**3. Diagramme d'orbitales moléculaires**

a. La structure électronique de la molécule de dioxygène est la suivante :

(orbitales de cœur) $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_p)^2 [(\pi_x)^2 (\pi_y)^2] [(\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1]$

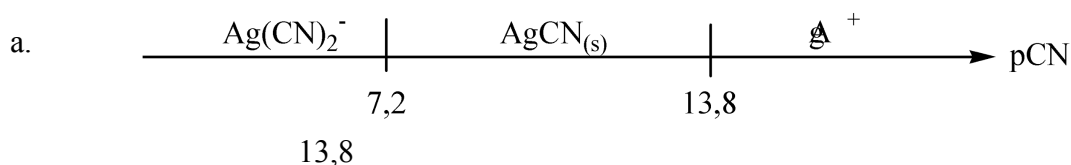
b. La structure électronique de la molécule de diazote est la suivante :

(orbitales de cœur) $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 [(\pi_x)^2 (\pi_y)^2] (\sigma_p)^2$ c. Le diagramme de la molécule C_2 est corrélé dans la mesure où les niveaux d'énergie des OA 2s et 2p sont proches pour les atomes situés avant O dans la classification périodique, il n'est donc pas possible de négliger la contribution des OA 2p dans la formation des OM issus de 2s et inversement.

d. L'azote étant plus électronégatif que le carbone, ses OA sont plus basses en énergie que celles de C.

e. Puisque le diagramme est corrélé pour C_2 et N_2 , il l'est vraisemblablement pour ^-CN . La structure électronique de la molécule de l'ion cyanure est la suivante :(orbitales de cœur) $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 [(\pi_x)^2 (\pi_y)^2] (\sigma_p)^2$ **I.B. Propriétés basiques des ions cyanure. Application en hydrométallurgie****1. Propriétés basiques des ions cyanure**a. L'ion cyanure portant un doublet d'électrons sur C est basique et nucléophile. L'acide conjugué est l'acide cyanhydrique HCN *ie* $H-C \equiv N$, c'est un gaz très toxique.b. Déterminons le pH d'une solution de cyanure de sodium de concentration $c_0 = 0,01M$:RP : $^-CN + H_2O = HCN + HO^-$ de constante $K = K_e/K_a = 10^{-4,8}$ la réaction est donc très limitée**pH** = $(1/2) [pK_e + pK_a + \log c_0] = 10,6$. L'hypothèse de la réaction très limitée est vérifiée ($pH > pK_a + 1$)..c. Le cyanure de sodium dans l'eau pure ne présente pas de propriétés d'oxydo-réduction. Il s'agit donc du couple O_2/H_2O dont le potentiel d'oxydo-réduction à $pH=11$ et $p_{O_2} = 0,2$ bars à $25^\circ C$ s'écrit :

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) - 0,06 pH + 0,015 \log[p_{O_2}/p^\circ] = 0,56 V_{ESH}$$

2. Propriétés complexantes des ions cyanure

b. La solubilité est minimale pour $p_s = 5,1$ et $p_{CN} = 10,4$. En ce point :

$$s = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-] \text{ avec } [Ag^+] = [Ag(CN)_2^-]$$

On a donc : $s = 2 [Ag^+] = 0,5 \cdot 10^{-5,1}$ et $[CN^-] = 10^{-10,6}$ avec $K_s = [Ag^+] [CN^-]$, d'où :

$$pK_s = 16,0$$

c. La droite AB représente la dissolution du précipité par formation du complexe soit :



$$s = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-] \approx [Ag(CN)_2^-] \text{ sur cette partie de courbe}$$

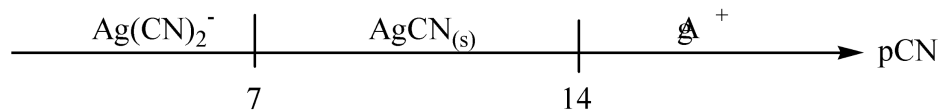
$$p_s \approx -\log [Ag(CN)_2^-] = pK_s - \log \beta + p_{CN} = -5 + p_{CN}$$

ce qui est cohérent avec le diagramme proposé.

Au **point M** : $[Ag^+] = [Ag(CN)_2^-] = \beta [Ag^+] [CN^-]^2$ d'où **$p_{CN} = 21/2 = 10,5$**

$$s = 2[Ag^+] = K_s/[CN^-] \text{ soit } p_s = 5$$

3.a. Avec la convention choisie, on a :

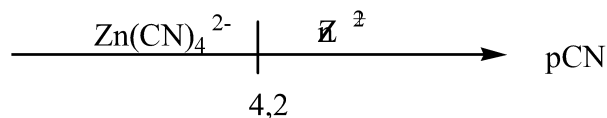


Le **tracé** s'effectue **par continuité** à partir du couple **Ag^+/Ag** pour lequel **$E = 0,68 V_{ESH}$**

Pour le couple **$AgCN/Ag$** on a autant de CN^- échangés que d'électrons d'où une pente de **$0,06 V/ \text{unité de } p_{CN}$**

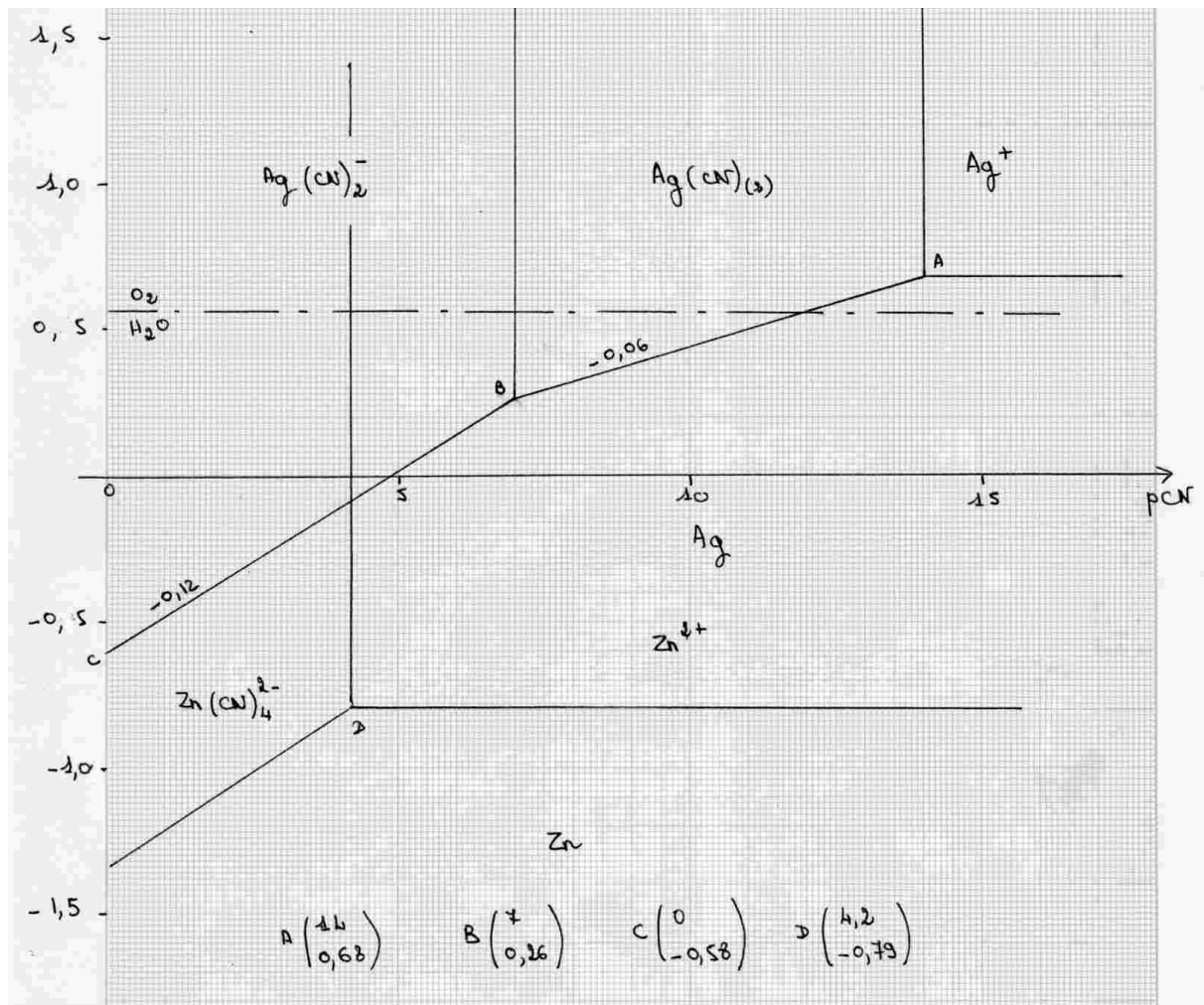
Pour le couple **$Ag(CN)_2^-/Ag$** on a deux fois plus de CN^- échangés que d'électrons d'où une pente de **$0,12 V/ \text{unité de } p_{CN}$**

3.b. Pour le système du zinc :

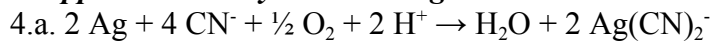


Le **tracé** s'effectue **par continuité** à partir du couple **Zn^{2+}/Zn** pour lequel **$E = -0,79 V_{ESH}$**

Pour le couple **$Zn(CN)_4^{2-}/Zn$** on a deux fois plus de CN^- échangés que d'électrons d'où une pente de **$0,12 V/ \text{unité de } p_{CN}$**



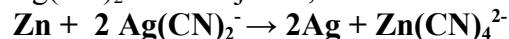
4. Application en hydroméallurgie



Dans la mesure où on travaille à pH = 11, on a en milieu basique :

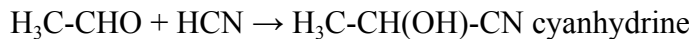


4.b. Les domaines de Zn et $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ sont disjoints, on a donc une **cémentation**:



I.C. Propriétés nucléophiles des ions cyanure. Formation de cyanhydrines

1. Bilan réactionnel



2. Etude qualitative du mécanisme

Evidemment si on sait son cours, on sait que le mécanisme est le B... maintenant il faut le prouver !

a. mécanisme A : $v = k_A [\text{CN}^-][\text{RR}'\text{COH}^+] = k_A K [\text{CN}^-][\text{RR}'\text{CO}][\text{H}^+] = k_A K K_A [\text{HCN}][\text{RR}'\text{CO}]$

mécanisme B : $v = v_B = k_B [\text{CN}^-][\text{RR}'\text{CO}] = k_B K_a [\text{HCN}][\text{RR}'\text{CO}] / [\text{H}^+]$

mécanisme C : $v = k_C [\text{HCN}][\text{RR}'\text{CO}]$

b. L'étude qualitative permet d'éliminer l'intervention directe de HCN donc le mécanisme C.

On peut aussi éliminer directement le mécanisme A, puisque l'ajout d'acide chlorhydrique n'accélère pas la réaction, ce qui paraît contraire à une loi de vitesse proportionnelle à $[\text{H}^+]$.

3. Etude quantitative de la cinétique réactionnelle

Dans ce qui suit, on pose $c_0 = 0,1\text{M}$

Raisonnement rapide :

Les expériences 2 et 3 donnent l'ordre global. Puisque les réactions sont en proportions stoechiométriques, on est ramené à une cinétique d'ordre $\alpha + \beta$. Le temps de demi-réaction

variant en proportion inverse de c_o , on a : $\alpha + \beta = 2$. La comparaison de 4 et 5 (dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN) où $t_{1/2}$ est indépendant de c_o donne $\beta = 1$. D'où $\alpha = 1$.

Comparaison des expériences 1 et 4:

Expérience 1 : $[\text{HCN}] = 2c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o/10 \ll 2c_o$

Expérience 4 : $[\text{HCN}] = c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o/20 \ll c_o$

Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN, donc $v = k'_{\text{app}} [\text{HCN}]$.

Avec $k'_{\text{app}} = k_{\text{app}} [\text{RCHO}]$

Le temps de demi-réaction double entre les expériences 1 et 4 alors que les concentrations sont divisées par deux, ce qui est en accord avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à HCN :

$$t_{1/2} (\text{expérience 1}) = \ln 2 / k'_{\text{app}} = \ln 2 / 2c_o k_{\text{app}}$$

$$t_{1/2} (\text{expérience 4}) = \ln 2 / k'_{\text{app}} = \ln 2 / c_o k_{\text{app}} = 2 t_{1/2} (\text{expérience 1})$$

Comparaison des expériences 4 et 5:

Expérience 5 : $[\text{HCN}] = c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o/100 \ll c_o$

Expérience 4 : $[\text{HCN}] = c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o/20 \ll c_o$

Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN, donc $v = k'_{\text{app}} [\text{HCN}]$

Avec $k'_{\text{app}} = k_{\text{app}} [\text{RCHO}]$

Le temps de demi-réaction est le même entre les expériences 5 et 4, ce qui est en accord avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à HCN :

$$t_{1/2} (\text{expérience 5}) = \ln 2 / k'_{\text{app}} = \ln 2 / c_o k_{\text{app}}$$

$$t_{1/2} (\text{expérience 4}) = \ln 2 / k'_{\text{app}} = \ln 2 / c_o k_{\text{app}} = t_{1/2} (\text{expérience 5})$$

Comparaison des expériences 4 et 2:

Expérience 2 : $[\text{HCN}] = c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o$

Expérience 4 : $[\text{HCN}] = c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o/20 \ll c_o$

Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à HCN pour l'expérience 4, donc $v = k'_{\text{app}} [\text{HCN}]$

Avec $k'_{\text{app}} = k_{\text{app}} [\text{RCHO}]$ pour cette expérience

$$t_{1/2} (\text{expérience 2}) = \ln 2 / k'_{\text{app}} = \ln 2 / c_o k_{\text{app}}$$

$$t_{1/2} (\text{expérience 4}) = \ln 2 / k'_{\text{app}} = \ln 2 / c_o k_{\text{app}} = (\ln 2) t_{1/2} (\text{expérience 2}) = 0,69 t_{1/2} (\text{expérience 2})$$

Conclusion provisoire : ordre 1 par rapport à HCN

Comparaison des expériences 3 et 2:

Expérience 2 : $[\text{HCN}] = c_o$ et $[\text{RCHO}] = c_o$

Expérience 3 : $[\text{HCN}] = c_o/2$ et $[\text{RCHO}] = c_o/2$

Le temps de demi-réaction double entre les expériences 2 et 3 alors que les concentrations sont divisées par deux. On a un ordre 1 par rapport à HCN mais aussi un ordre 1 par rapport à RCHO.

$$\text{En conclusion : } v = k_{\text{app}} [\text{HCN}] [\text{RCHO}]$$

Avec les expériences 2 ou 3, on a $k_{\text{app}} = 1/(t_{1/2} c_o) = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

b. Voir expressions de la vitesse déjà données. Les trois mécanismes sont en accord avec la loi de vitesse proposée. Seul le mécanisme (B) fait apparaître un véritable k_{app} qui dépend de $[\text{H}^+]$. Une étude en fonction du pH devrait donc permettre de conclure.

c. Quand le pH augmente, $[\text{H}^+]$ diminue et k_{app} augmente ce qui est en accord avec le mécanisme (B) où $k_{\text{app}} = k_B K_a / [\text{H}^+]$.

En traçant k_{app} en fonction de $1/[\text{H}^+]$, on obtient effectivement une droite. Par régression linéaire, on obtient la pente : $k_B K_a = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

d. Réécriture du mécanisme avec les mouvements électroniques : « recopie le mot pomme de terre et discute-en avec ton voisin. ».

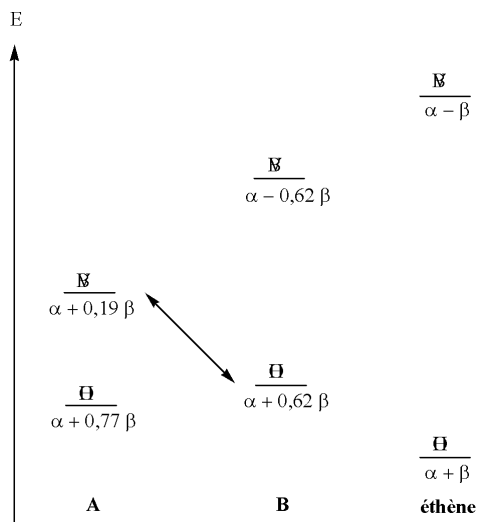
PARTIE II : synthèse partielle du cholestérol

II.A.1) Le cholestérol possède 8 carbones asymétriques.

II.A.2) La formule plane correspond donc à 2^8 stéréoisomères.

II.B.1) A possède 14 électrons π délocalisés. Sa HO est donc l'OM n° 7 et sa BV l'OM n° 8.

II.B.2)

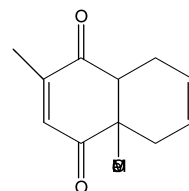


L'interaction prédominante s'exerce entre la HO de B et la BV de A, l'écart énergétique entre ces deux orbitales frontières étant le plus faible.

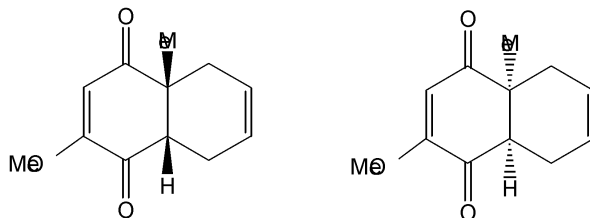
L'écart énergétique entre la HO de B et la BV de A est plus faible que l'écart énergétique entre la HO de B et la BV de l'éthène. A réagit donc plus vite que l'éthène avec B.

II.B.3) Si on exclut la réaction avec les groupes carbonyles, la régiosélectivité observée est bien celle attendue : les coefficients des C_5 et C_6 sont légèrement plus importants que ceux des C_2 et C_3 . Le recouvrement avec la HO de B est plus important sur ces atomes.

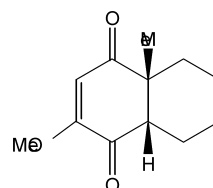
Les différences entre les coefficients étant faibles, on forme aussi C' :



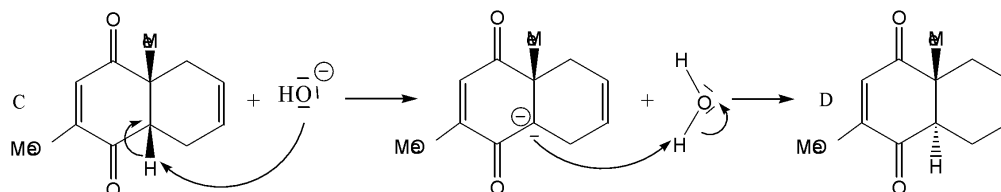
II.B.4) La réaction de Diels-Alder étant syn-stéréospécifique par rapport au diène et au diénophile, on obtient deux énantiomères :



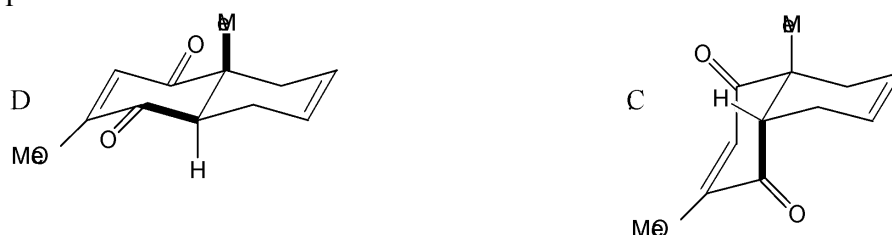
II.B.5) Le stéréoisomère de C qui s'isomérisé est :



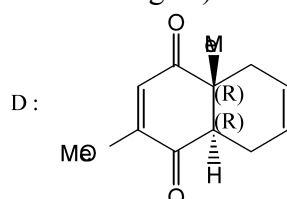
Mécanisme :



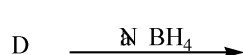
Cette isomérisation est favorisée thermodynamiquement car l'isomère D obtenu est plus stable que C :



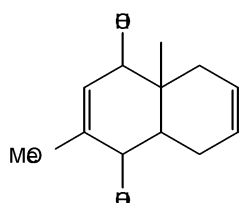
C est déstabilisé par la présence d'un nombre plus important d'interactions gauche entre les deux cycles dues en particulier à la liaison représentée en gras dans C. Le groupe méthyle atténue la différence de stabilité entre C et D car il est à l'origine d'une interaction gauche supplémentaire dans D (représentée en gras).



II.C.1)
NaBH₄

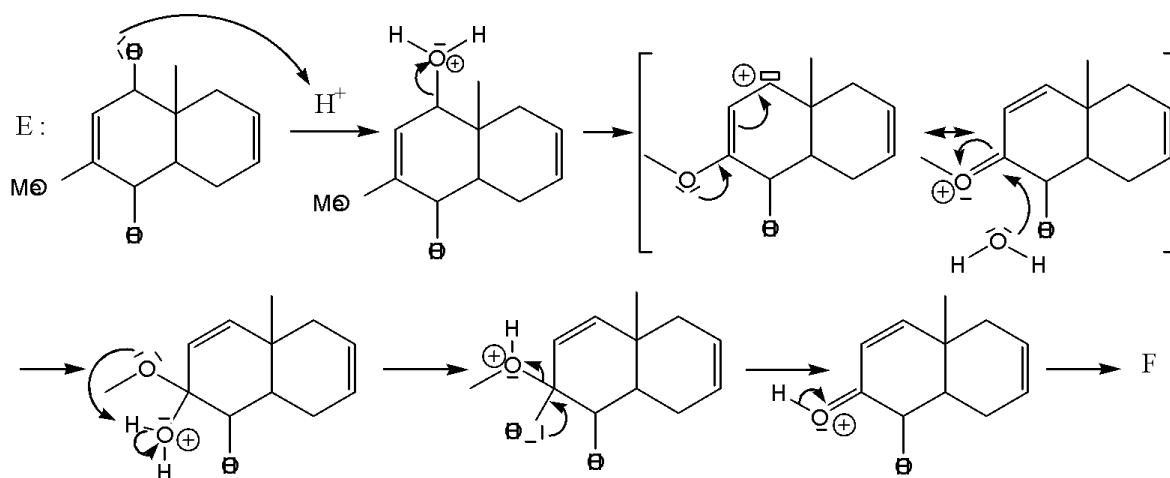


E

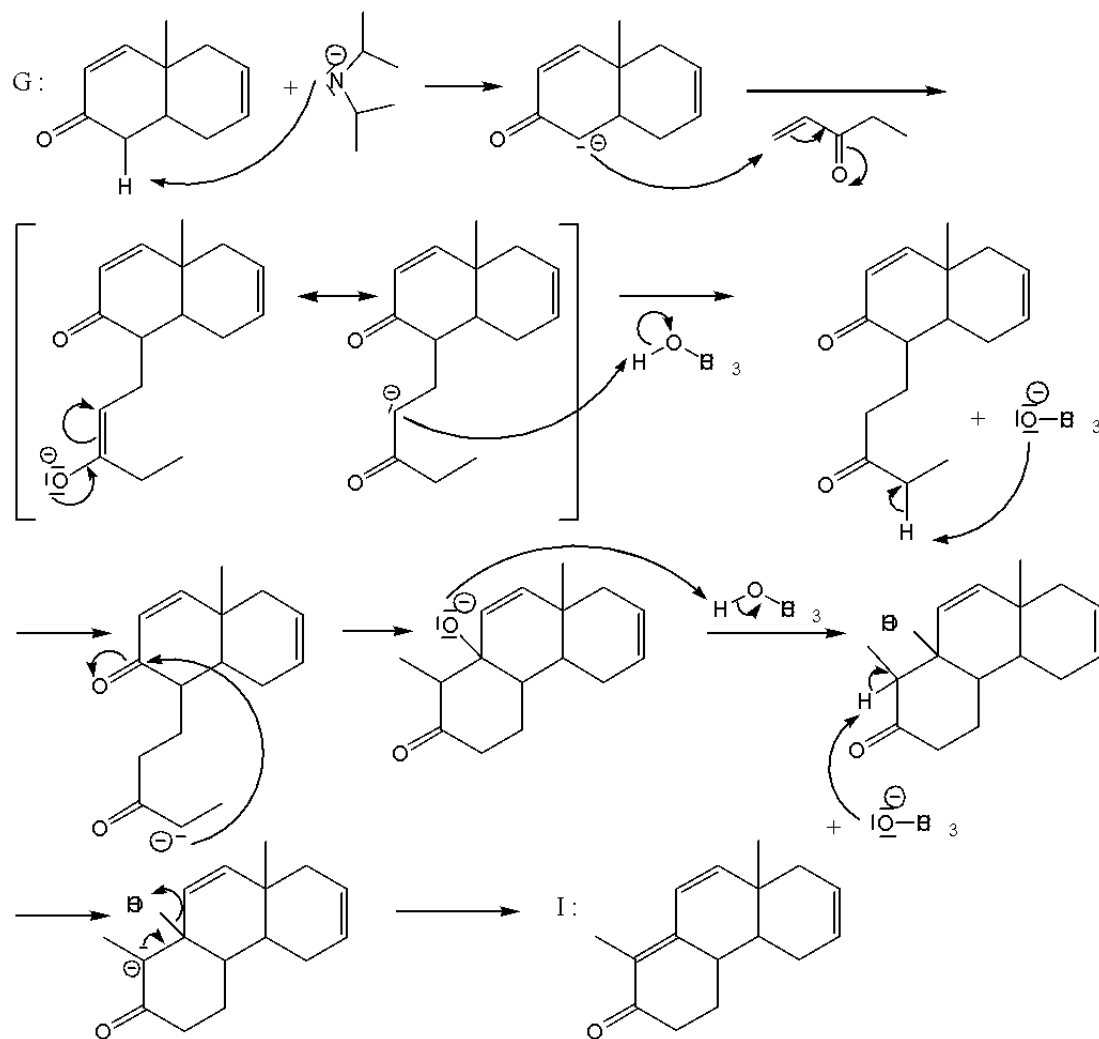


Pour une mole de D, 0,5 mole de sont consommées.

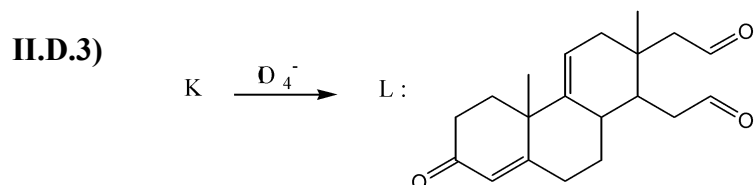
II.C.2)



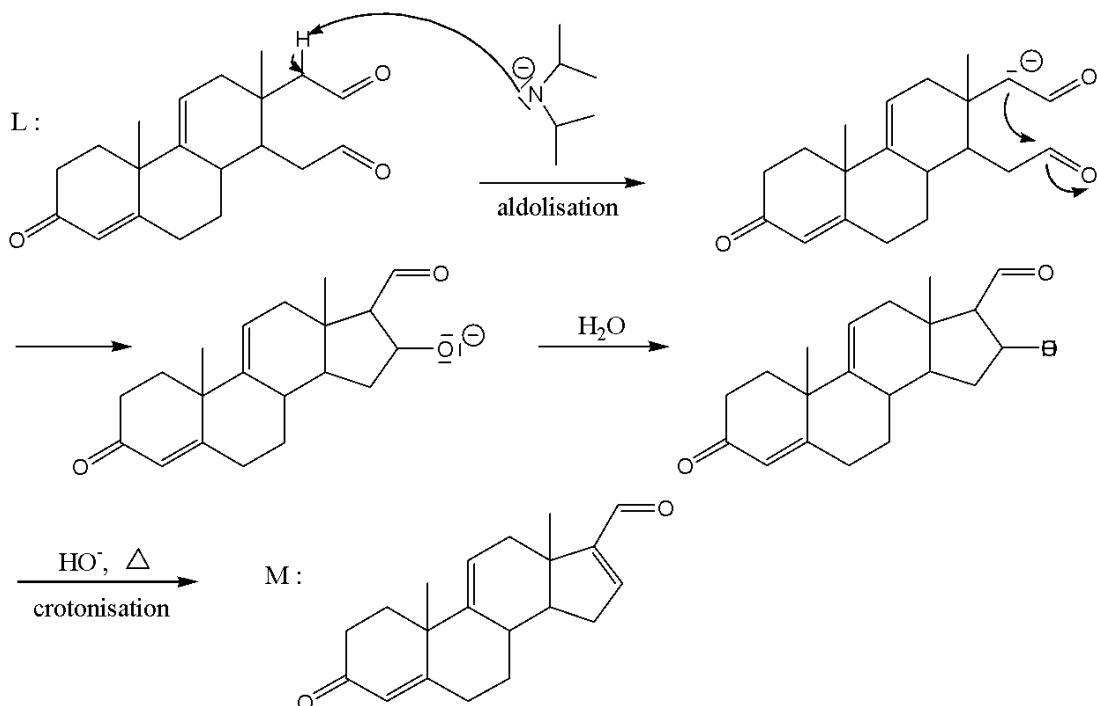
II.D.1) Le méthanol permet l'isomérisation de l'énolate et favorise l'aldolisation intramoléculaire, formant un cycle à 6 plus stable que le cycle à 4.



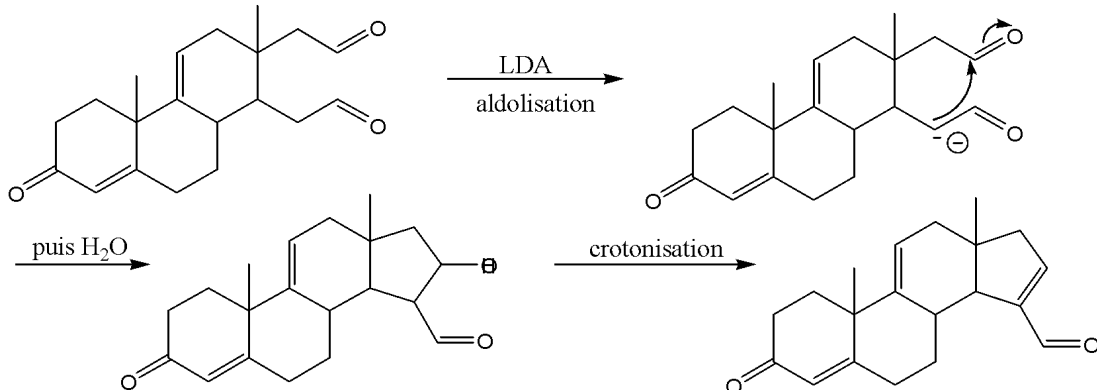
II.D.2) Le passage de I à J peut être réalisé avec une solution acide diluée de permanganate de potassium ou avec le tétraoxyde d'osmium.



II.E.1) Pour passer de L à M, on réalise une aldolisation intramoléculaire (LDA suivi d'une hydrolyse en milieu acide) puis une crotonisation (en chauffant l'aldol en présence de soude).

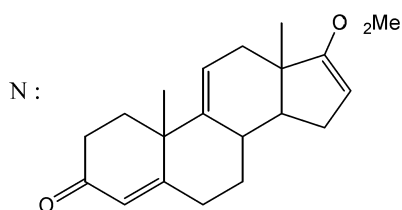


Autre composé formé :



II.E.2)

a)
de



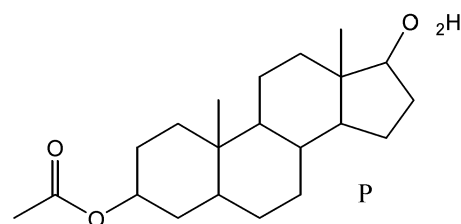
Il n'est pas possible d'utiliser le permanganate potassium car il oxyderait les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.

b) Pour passer de N à O, il faut réduire les doubles liaisons par du dihydrogène sur catalyseur au palladium.

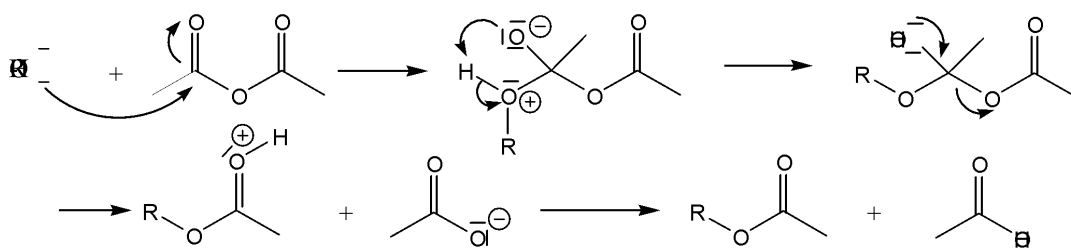
II.F.1) Les réactions observées sont :

1. réduction du groupe carbonyle en alcool
2. hydrolyse de l'ester en acide carboxylique
3. acylation de l'alcool

NaBH_4 réduit la fonction cétone et non l'ester, d'où son utilisation.



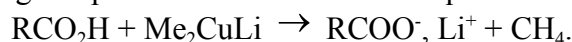
Etape 3 :



II.F.2)

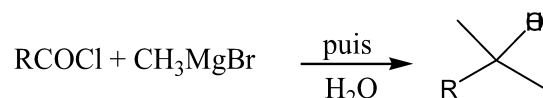
a) L'action de SOCl_2 sur P conduit à un chlorure d'acyle : $\text{RCO}_2\text{H} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{RCOCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$.

Le diméthylcuprate réagirait par une réaction acido-basique avec P :



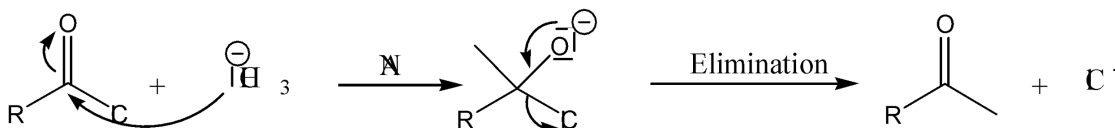
b) SOCl_2 donne de très bons rendements (meilleurs que PCl_3) et les sous produits (SO_2 et HCl) sont facilement éliminés.

Le diméthylcuprate réagit sélectivement avec le chlorure d'acyle (pas de réaction avec l'ester) et conduit à la formation d'une cétone qui ne réagit pas avec le cuprate. Le magnésien réagit avec les esters et son action sur le chlorure d'acide aurait conduit à l'alcool tertiaire selon :



A -78°C , la chimiosélectivité du cuprate est plus marquée (pas de réaction avec la cétone ou l'ester).

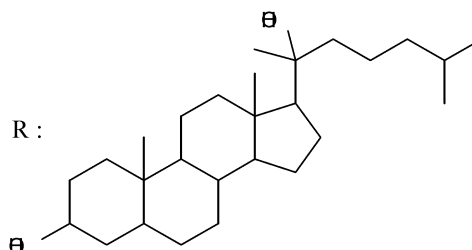
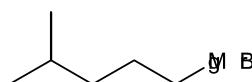
c) Mécanisme d'addition – élimination :



d) L'hydrolyse doit être prudente pour ne pas hydrolyser la fonction ester. On peut utiliser une solution aqueuse de chlorure d'ammonium.

II.F.3)

a) Magnésien utilisé :



b) R peut être purifié par chromatographie sur colonne.

c) L'estérification $\text{M} \rightarrow \text{N}$ permet de ne réduire que la cétone ??

L'acylation évite la réaction de la fonction alcool avec SOCl_2 : $\text{ROH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{RCl}$