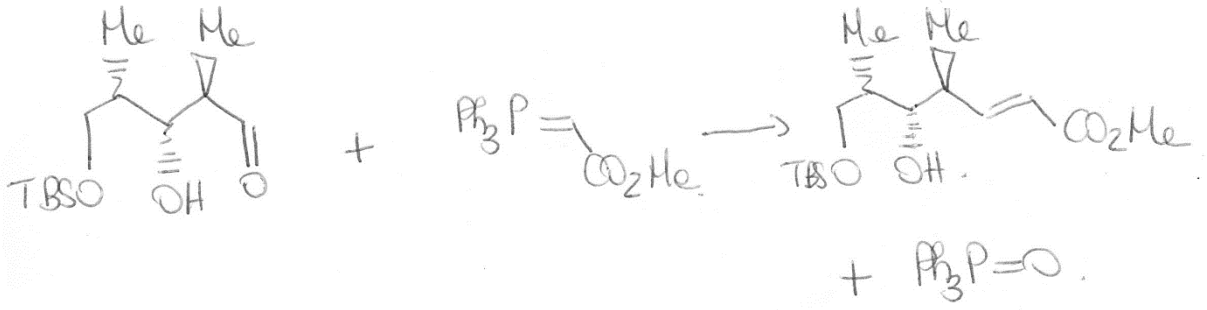
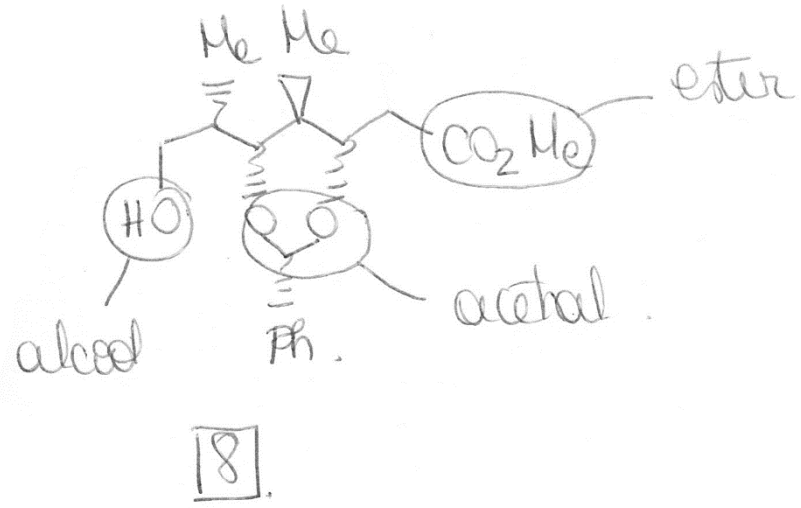
Correction de l'épreuve de chimie de TPC – CCP 2016

1. Synthèse de Hung *et al*.

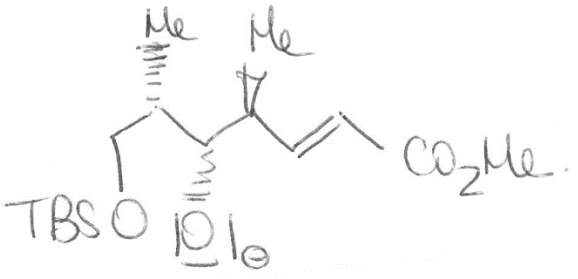
1.1. Equation de la réaction de Wittig :



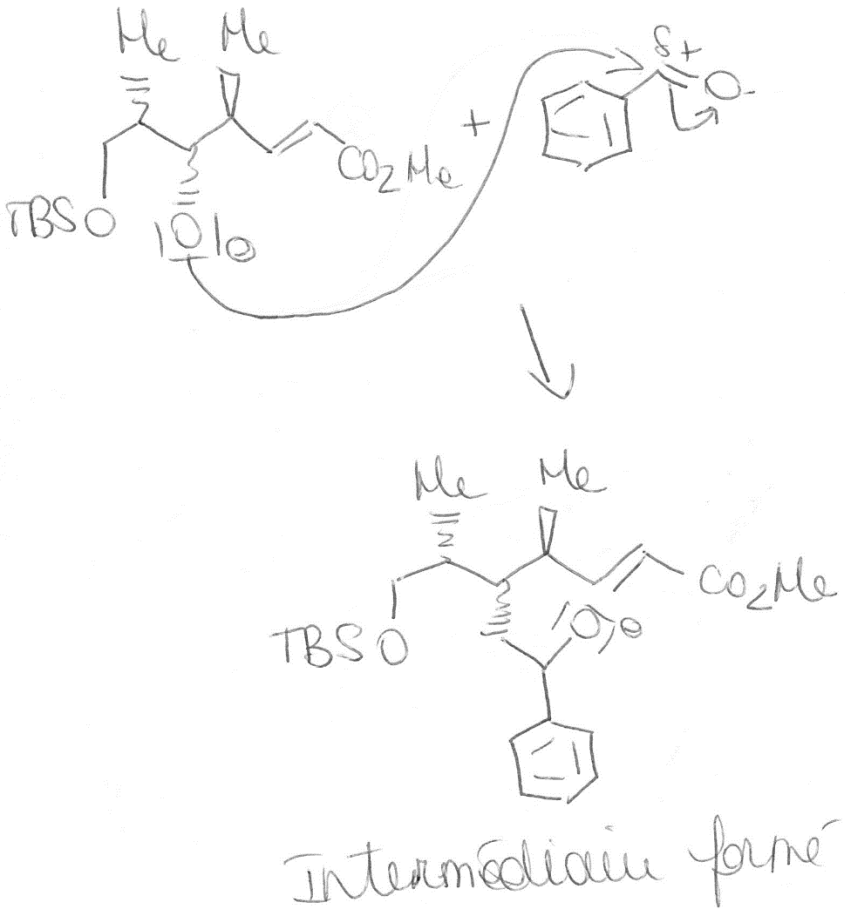
1.2.



1.3. D'après le document 5, KHMDS est une base forte non nucléophile : ce composé va déprotoner le proton le plus acide, soit le H de la fonction alcool du produit **7**, pour former l'alcoolate correspondant :

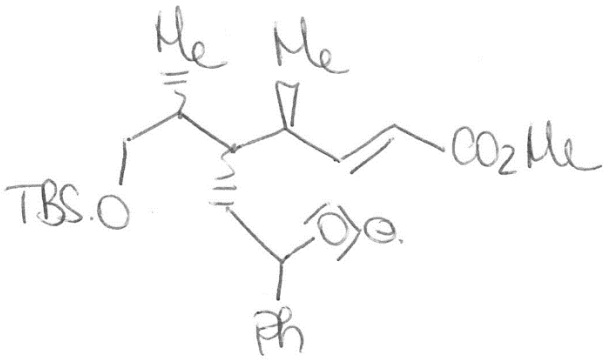


Cet alcoolate exerce un rôle de nucléophile vis-à-vis du benzaldéhyde : le $C^{+\delta}$ du benzaldéhyde subit une addition nucléophile.



1.4. La potasse fait intervenir les ions HO^- : il s'agit d'une base forte <u>mais aussi</u> d'un bon nucléophile. Les ions HO^- pourraient ainsi saponifier la fonction ester.

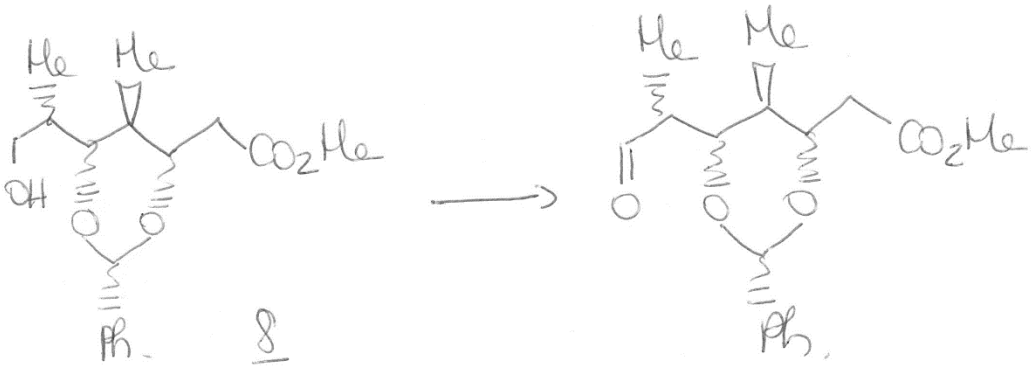
1.5. Nous raisonnons sur l'intermédiaire suivant :



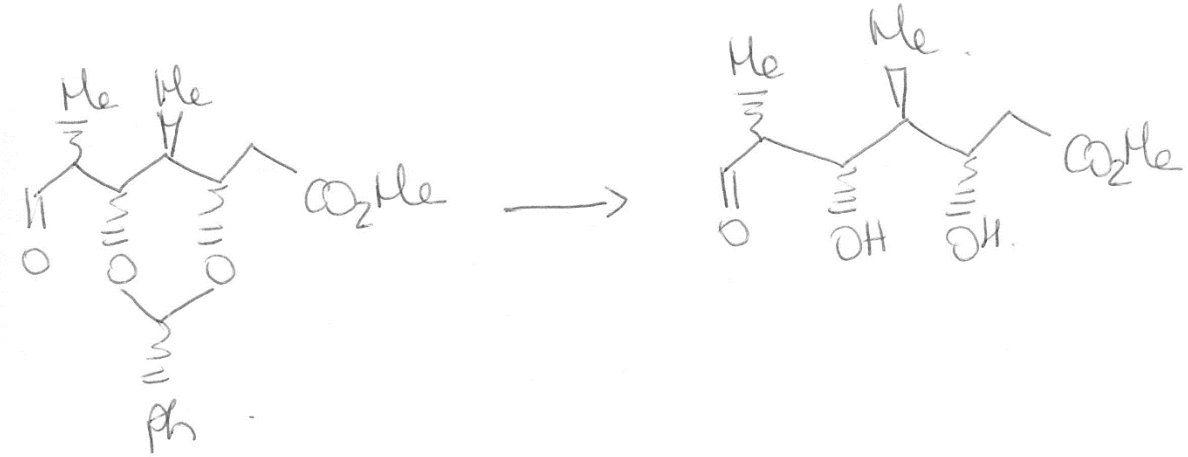
L'oxygène chargé se comporte comme un nucléophile, le carbone attaqué se comporte comme un site électrophile et va donc réagir par sa BV.
Le document 6 donne la taille relative des lobes apparaissant dans la BV d'un ester α,β-insaturé, fonction présente sur notre intermédiaire. Le lobe le plus gros est localisé sur le carbone en position β. Sous contrôle frontalier, la réaction a lieu de

façon à ce que le recouvrement soit maximal entre orbitales frontières. L'oxygène chargé va donc réagir avec le <u>carbone en position β</u> de la fonction ester, ce qui explique la régiosélectivité de la cyclisation.

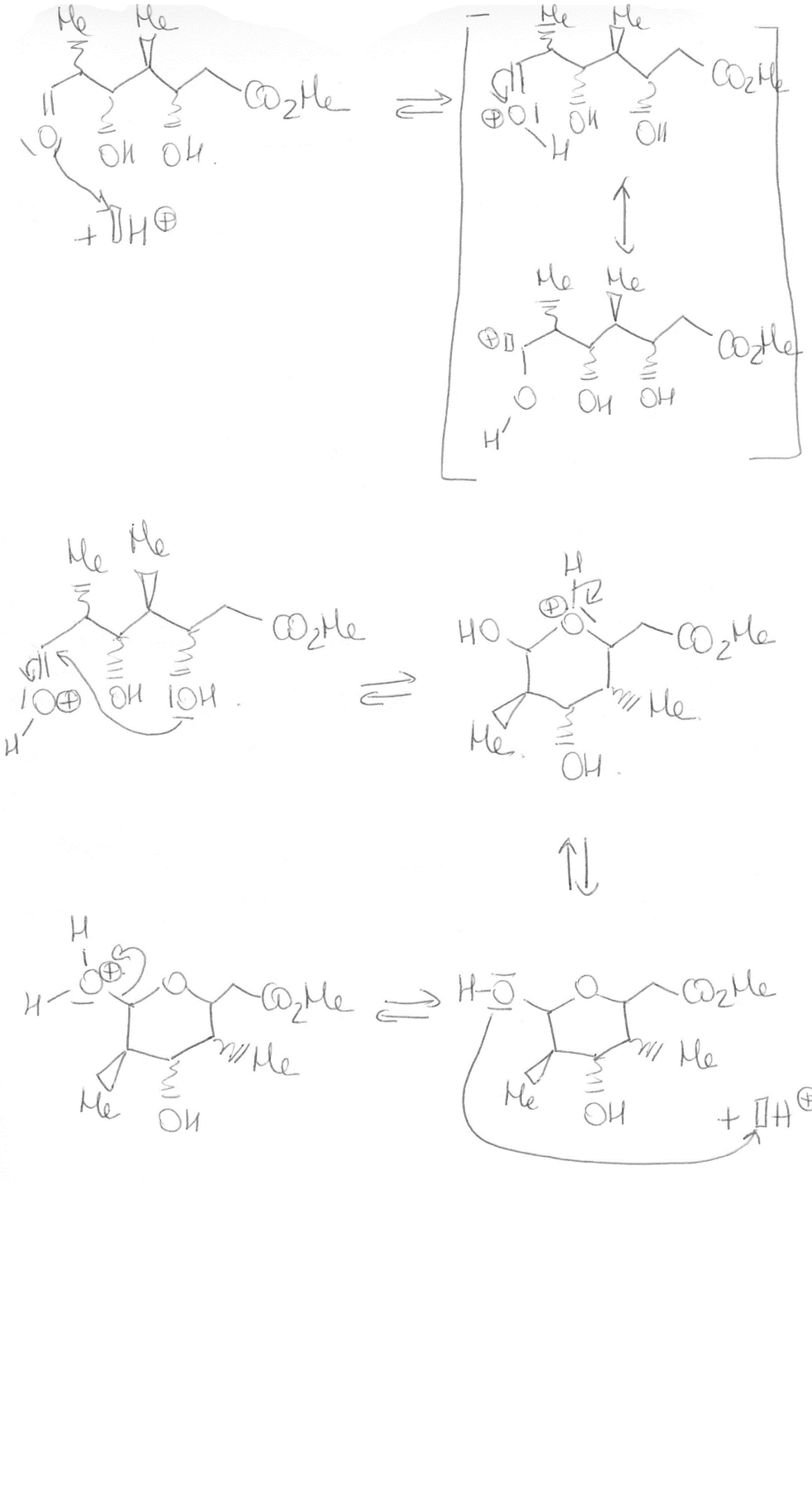
1.6. <u>Première étape</u> : oxydation de la fonction alcool primaire de **<u>8</u>** en aldéhyde, grâce au périodinane de Dess-Martin :

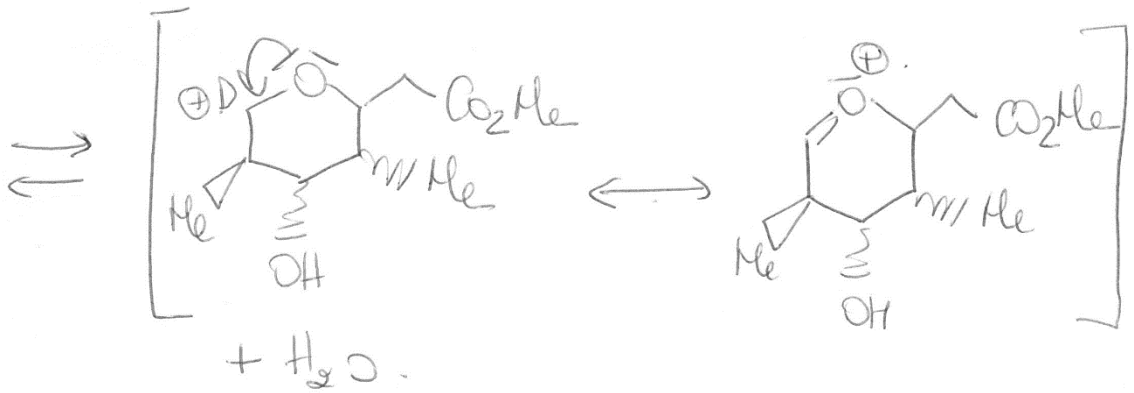


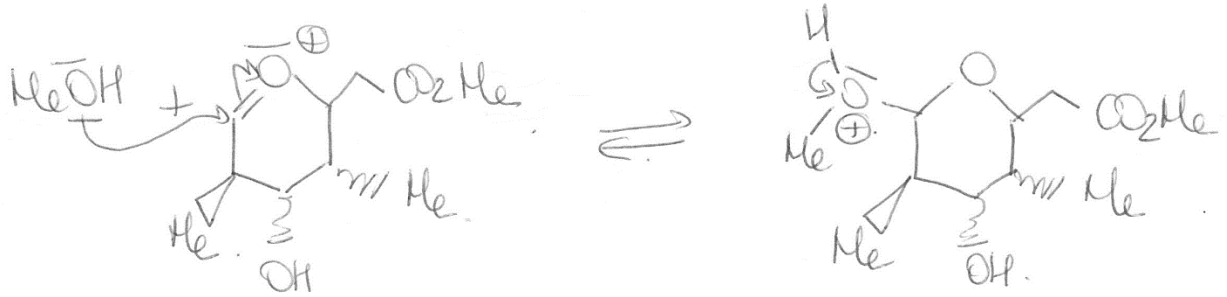
<u>Deuxième étape</u> : déprotection de la fonction acétal dans MeOH en présence d'Amberlyst (qui facilite les échanges de H^+) :

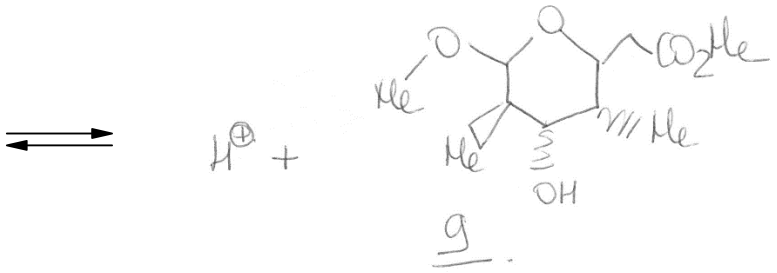


<u>Troisième étape</u> : acétalisation intramoléculaire en milieu acide :

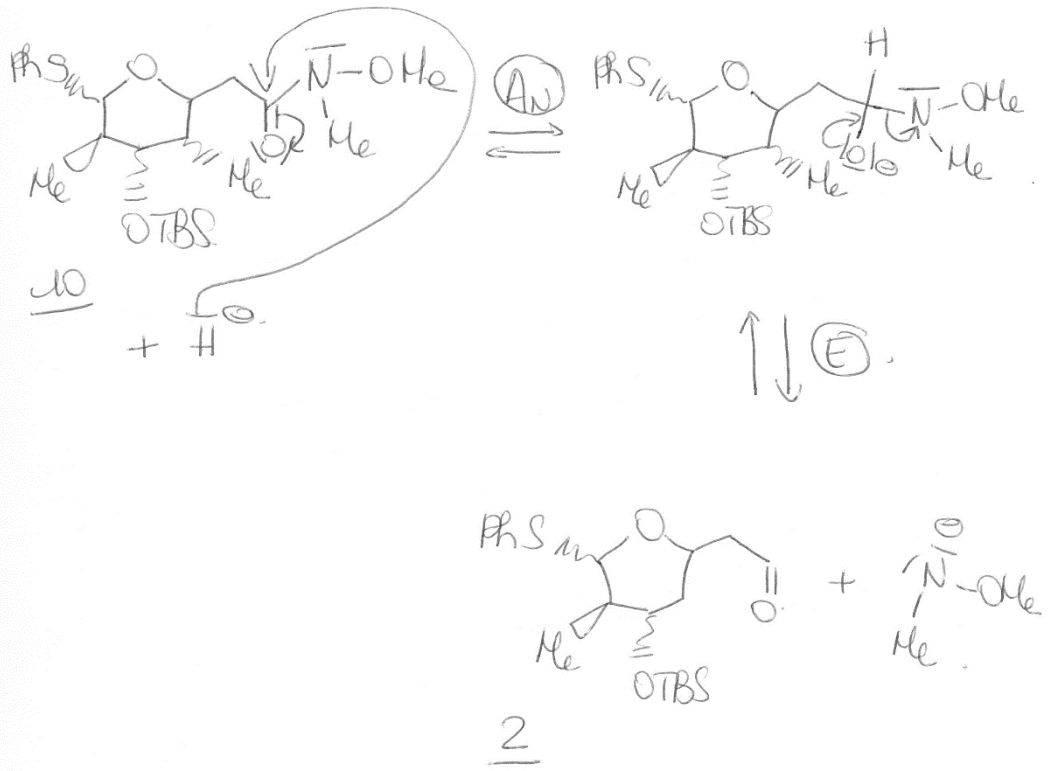




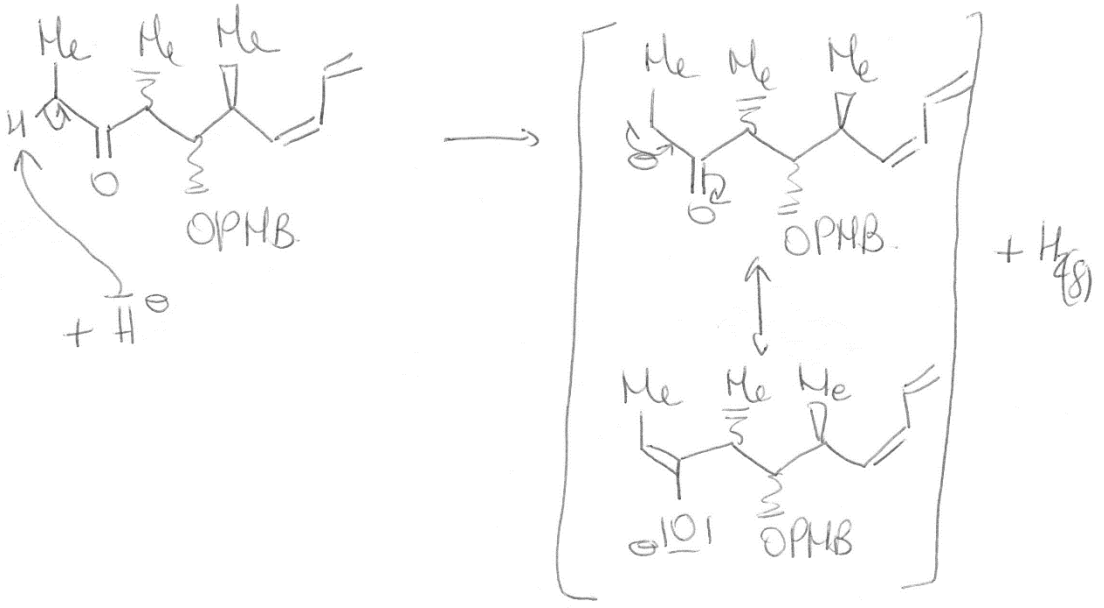




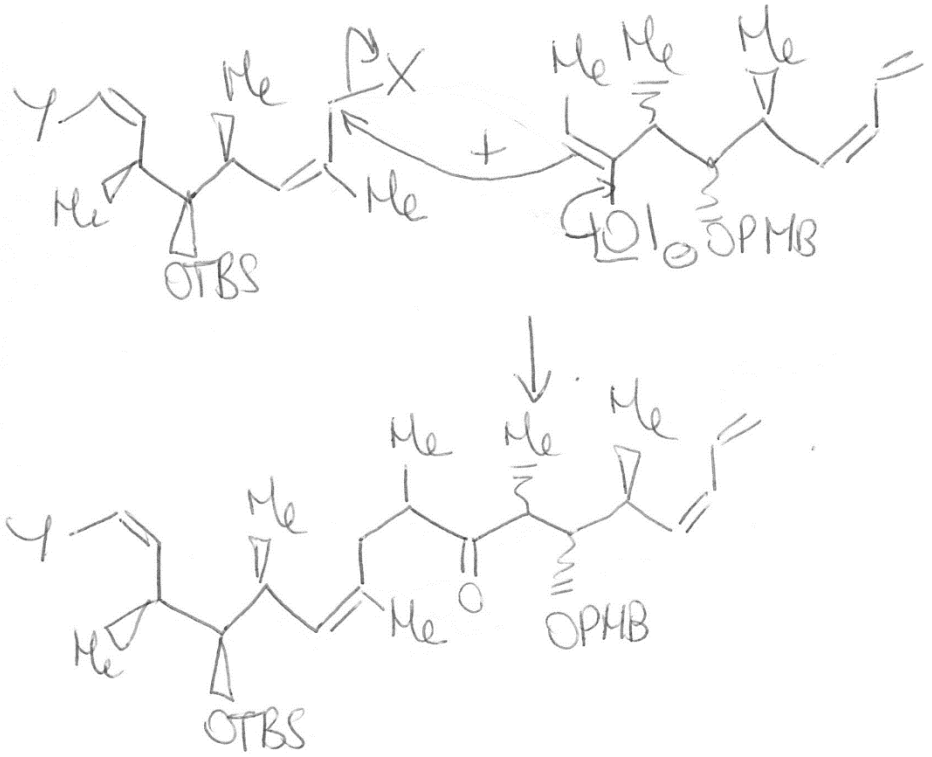
1.7. D'après les données de l'énoncé : $\chi_H > \chi_{Al}$. L'hydrogène étant plus électronégatif que l'aluminium, $LiAlH_4$ est une source d'ions hydrure H^-, permettant de réduire la fonction carbonyle ou ester en alcool, ou de réaliser des additions nucléophiles de H^- sur un site électrophile. La stœchiométrie de la réaction est d'un équivalent molaire de $LiAlH_4$ pour 4 équivalents molaires de site électrophile, soit <u>un ion hydrure par site électrophile</u>. Nous modéliserons donc $LiAlH_4$ par un ion hydrure dans le mécanisme suivant :



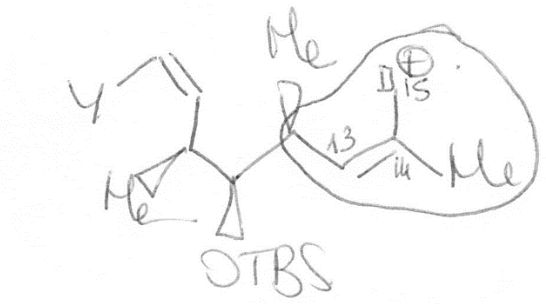
1.8. Le composé **4b** est déprotoné en Cα par une base forte (type KH par exemple) :



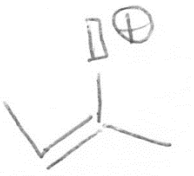
Il y a ensuite une substitution nucléophile de l'énolate formé sur le dérivé halogéné :



1.9. Concernant la substitution nucléophile précédente, le mécanisme n'est sans doute pas S_N2 (réactifs encombrés). On peut donc envisager le passage par un carbocation intermédiaire :



Le document 6 nous donne les orbitales frontières du carbocation modélisant la partie terminale entourée ci-dessous, soit :



Lors de l'addition nucléophile de l'énolate, le carbocation réagit par sa BV en tant qu'électrophile. On constate que 2 sites présentent des <u>lobes quasiment équivalents</u> sur notre carbocation intermédiaire : <u>C_{15} et C_{13}</u>, ce qui pose un problème de <u>régiosélectivité.</u>

1.10. ????????????

2. Synthèse organique et chimie verte

2.1. L'utilisation de HF (**7** → **8**) ne répond pas au principe 3 de la chimie verte car ce composé est extrêmement toxique. De même que l'utilisation de méthanol (**8** → **9**), ce composé étant lui aussi toxique.
L'utilisation de $LiAlH_4$ (**10** → **2**) ne répond pas au principe 12, car ce composé est hautement inflammable.

2.2. Evaluation du rendement de la synthèse de **2** :

$$rdt = \frac{86}{100} \times \frac{73}{100} \times \frac{83}{100} \times \frac{80}{100} \times \frac{99}{100} \times \frac{87}{100} \times \frac{88}{100} \times \frac{88}{100}$$

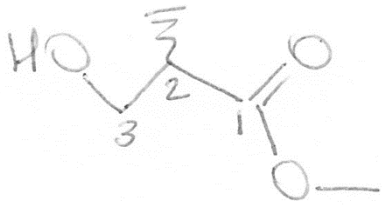
$$\boxed{rdt = 28\ \%}$$

Un rendement de 28 % n'est pas vraiment optimal en termes de chimie verte pour une synthèse en 5 étapes.

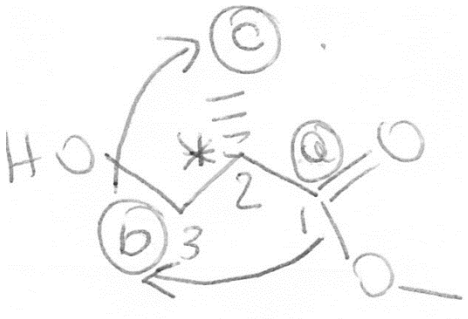
2.3. Cette démarche est a priori en accord avec le principe 2 de la chimie verte, qui demande de limiter les séparations et purifications. Mais les réactions stéréosélectives envisagées doivent aussi avoir de bons rendements (économie de ressources et limitation de dépenses énergétiques), et minimiser l'utilisation de groupes protecteurs.

3. Synthèse de Smith *et al.*

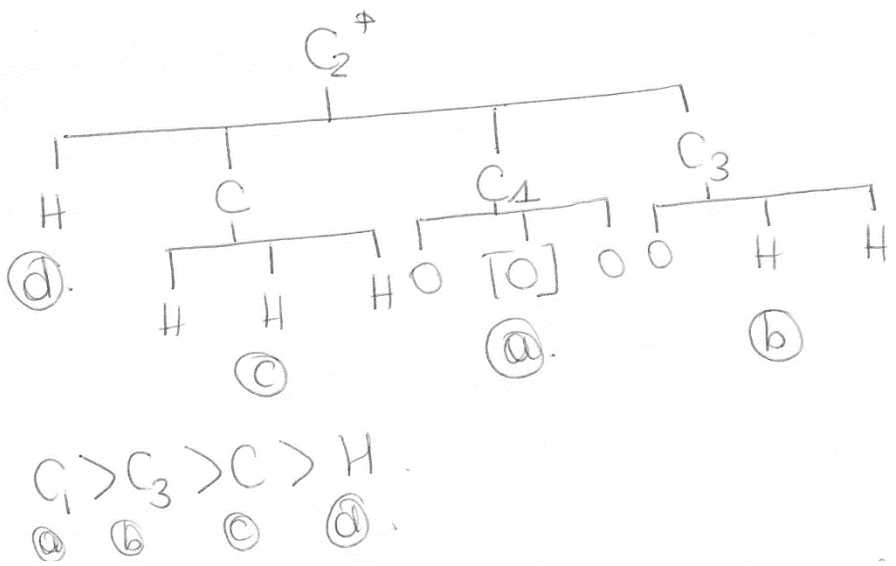
3.1. Le (+)-3-hydroxy-2-méthylpropanoate de méthyle :



3.2. Le carbone asymétrique C* est le carbone C_2.



On classe ses substituants d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog (on classe les substituants au rang 1 par numéro atomique décroissant ; s'il y a égalité au rang 1, on compare les substituants au rang 2…)

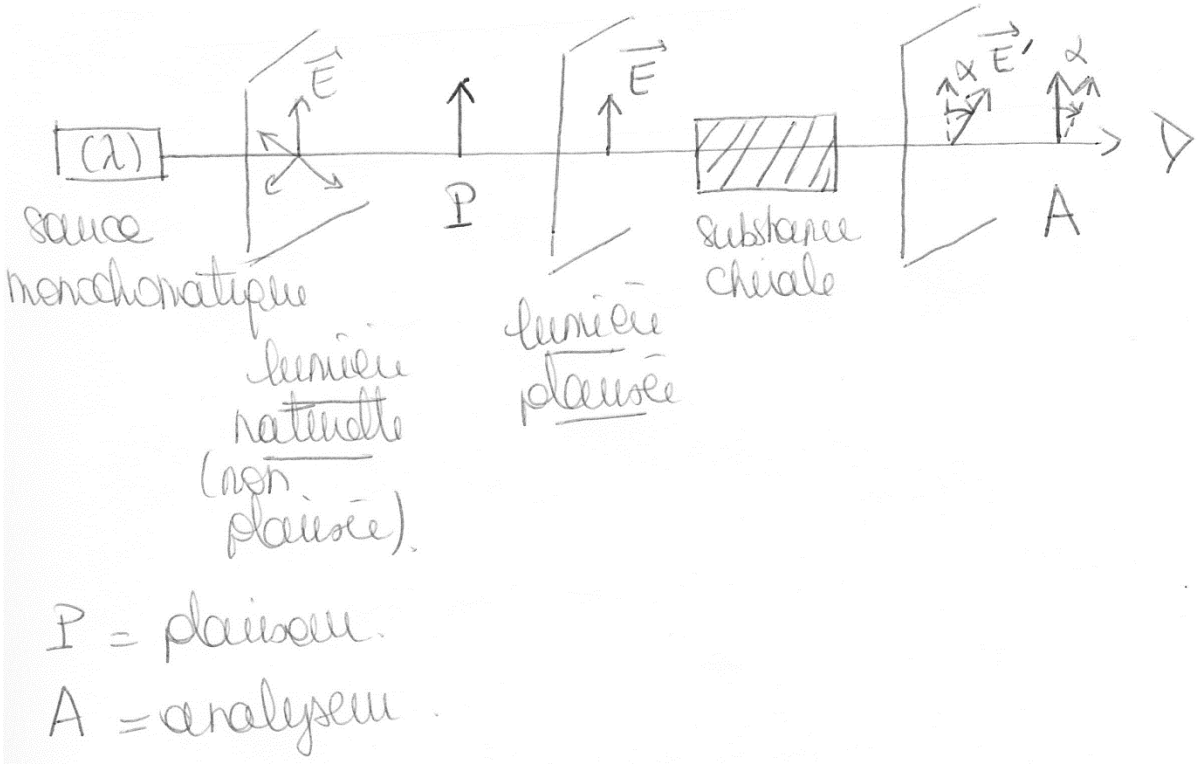


$C_1 > C_3 > C > H$

a b c d

La séquence a,b,c est décrite dans le sens horaire, mais le groupement de plus faible priorité (H) est du côté de l'observateur, donc la <u>configuration de C_2 est (S)</u>.

3.3. Cet ester comporte un carbone asymétrique, c'est donc une substance chirale : elle est <u>optiquement active</u> (elle dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement). Le (+) indique que cette déviation s'effectue dans le sens horaire : la substance est dite « dextrogyre ». On peut mesurer la déviation α à l'aide d'un <u>polarimètre de Laurent</u> :



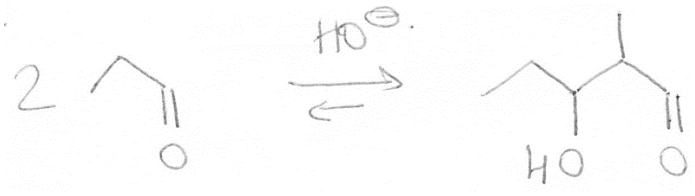
3.4. Si la fonction alcool n'était pas protégée dans une première étape, l'utilisation de $LiAlH_4$ réduirait la fonction ester en alcool et on obtiendrait :



Les deux fonctions alcool sont ici indifférenciées donc on ne pourra plus par la suite privilégier un site plutôt qu'un autre. Pour conserver deux sites différenciés, il faut commencer par <u>protéger la fonction alcool</u>.

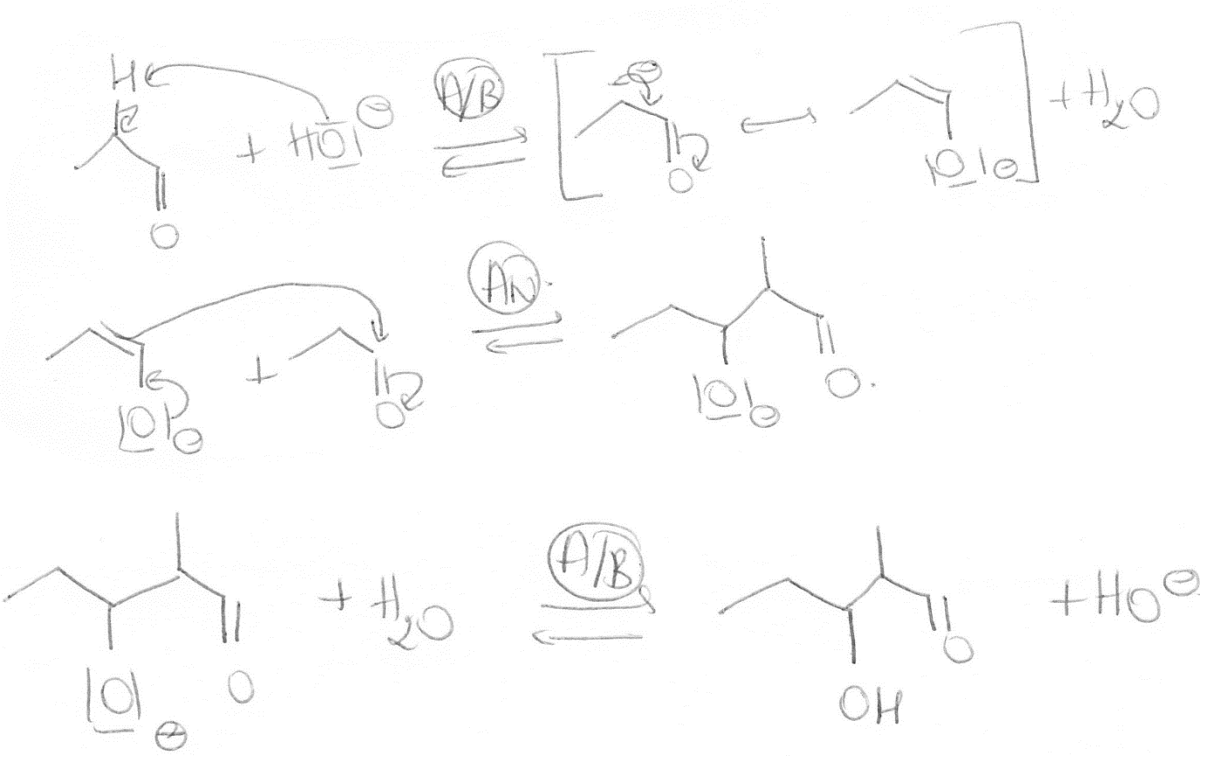
3.5. Pour passer de **<u>11</u>** à **<u>12</u>**, on réalise une <u>oxydation</u> de la fonction alcool primaire en aldéhyde.

3.6. <u>Aldolisation du propanal</u> :

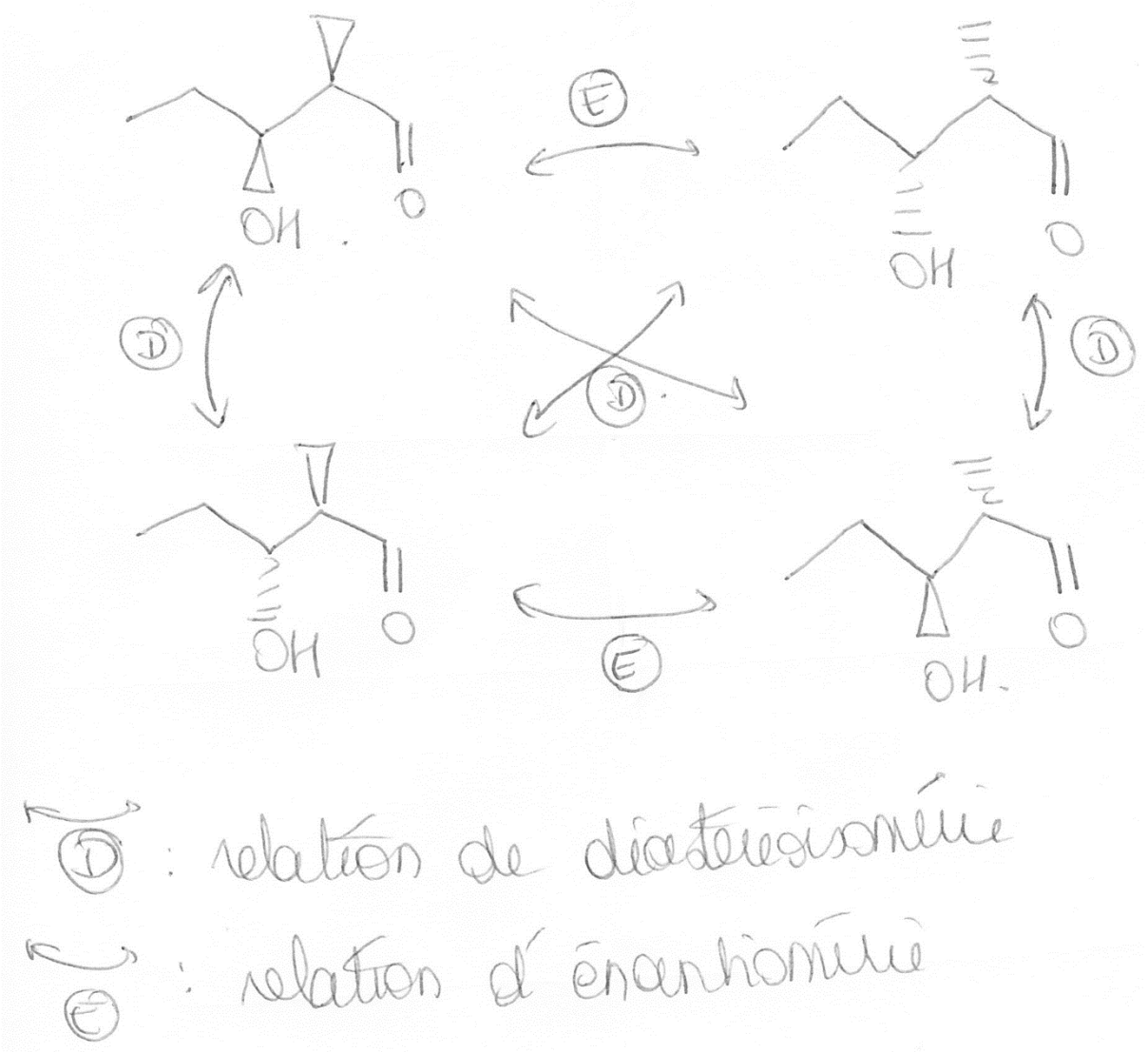


Le chauffage favoriserait la crotonisation, qu'on souhaite éviter.

3.7. <u>Mécanisme d'aldolisation du propanal</u> :



3.8. Les différents stéréoisomères de configuration possibles pour le produit sont :



Il n'y a pas de groupement contraignant la géométrie d'approche des réactifs dans le mécanisme donc les 4 stéréoisomères sont formés dans les mêmes proportions (25% de chaque). La réaction d'aldolisation du propanal n'est pas stéréosélective.

3.9. Il s'agit aussi d'une réaction d'aldolisation mais l'énolate comporte un cycle à 5 centres dont l'une des faces est encombrée par un groupement benzyle (Bn), ce qui va contraindre la géométrie d'approche des réactifs et orienter la réaction vers la formation préférentielle d'un des stéréoisomères.

4. Le palladium

4.1. Obtention du palladium

4.1.1. L'amylxanthate de potassium est une espèce amphiphile, possédant une « tête » hydrophile qui se lie aux cations métalliques du minerai. Il reste alors en surface la chaîne carbonée apolaire, qui est donc hydrophobe.

4.1.2. La carboxyméthylcellulose possède des liaisons C-O polarisées, ainsi que de atomes d'oxygène susceptibles d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Elle est par conséquent hydrophile.

4.1.3. La lixiviation consiste en une dissolution (ici en milieu acide) des oxydes (ou sulfures) métalliques. En effet, d'après le diagramme potentiel-pH

présenté au document 8, les formes oxydées du nickel et du cuivre sont ioniques à pH faible, tandis que le palladium et le platine sont toujours sous forme d'oxydes solides. Une filtration permet alors d'isoler Pt, Pd et Au (sous forme solide) de la solution contenant des ions Cu^{2+} et Ni^{2+}.

4.1.4. En présence d'ions chlorure, les ions Au^{3+} sont complexés selon la réaction d'équation :

$$Au^{3+} + 4\ Cl^- \rightleftarrows AuCl_4^- \text{ de constante d'équilibre } \beta_4 = 10^{30} >> 1.$$

Cette réaction étant quantitative, il faut considérer le couple $AuCl_4^-/Au$ et non Au^{3+}/Au.

4.1.5. Dans l'eau régale, l'or peut être oxydé par les ions nitrates NO_3^-. Ecrivons les demi-équations électroniques mises en jeu :

$Au(s) + 4\ Cl^-(aq) = AuCl_4^-(aq) + 3e^-$

$NO_3^-(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- = NO_2(g) + H_2O(\ell)$ **x 3**

Bilan : $Au(s) + 4\ Cl^-(aq) + 3\ NO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq) \rightleftarrows AuCl_4^-(aq) + 3\ NO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$

Déterminons la constante d'équilibre associée à cette réaction, notée K°. On définit :

(1) $Au^{3+} + 3\ e^- = Au$ $\Delta_r G°_1 = -3FE°_{Au^{3+}/Au}$ $\Delta_r G°_1 = -3FE°_{Au^{3+}/Au}$

(2) $Au^{3+} + 4\ Cl^- = AuCl_4^-$ $\Delta_r G°_2 = -RT \ln \beta_4 = -RT \ln 10 \log \beta_4$

$\Delta_r G°_2 = -RT \ln \beta_4 = -RT \ln 10 \log \beta_4$

(3) $NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2 + H_2O$ $\Delta_r G°_3 = -FE°_{NO_3^-/NO_2}$

$\Delta_r G°_3 = -FE°_{NO_3^-/NO_2}$

Notons (4) le bilan donné précédemment. On a alors : (4) = (2) – (1) + 3x(3)

$\Leftrightarrow \Delta_r G°_4 = \Delta_r G°_2 - \Delta_r G°_1 + 3\Delta_r G°_3$ $\Delta_r G°_4 = \Delta_r G°_2 - \Delta_r G°_1 + 3\Delta_r G°_3$

$\Leftrightarrow -\ln 10\ RT \log K° = -RT \ln 10 \log \beta_4 + 3F(E°_{Au^{3+}/Au} - E°_{NO_3^-/NO_2})$

$-\ln 10\ RT \log K° = -RT \ln 10 \log \beta_4 + 3F(E°_{Au^{3+}/Au} - E°_{NO_3^-/NO_2})$

$\Leftrightarrow K° = \beta_4 \times 10^{\frac{3F(E°_{NO_3^-/NO_2} - E°_{Au^{3+}/Au})}{RT \ln 10}}$ $K° = \beta_4 \times 10^{\frac{3F(E°_{NO_3^-/NO_2} - E°_{Au^{3+}/Au})}{RT \ln 10}}$

On se place à 25°C, on a alors $\frac{RT \ln 10}{F} = 0{,}06\ V$ $\frac{RT \ln 10}{F} = 0{,}06\ V$.

Application numérique : $K° = 10^{45}$.

Cette réaction est quantitative.

4.1.6. D'après le graphique représentant l'évolution de la fraction molaire en complexe de platine, le platine est présent sous forme de complexe $PtCl_6^{2-}$ en milieu chlorhydrique concentré.

4.1.7. Ecrivons l'équation de dissolution de l'hexachloroplatinate d'ammonium, en supposant que la solution est saturée et dressons le tableau d'avancement correspondant :

En mol.L^{-1}	$(NH_4)_2PtCl_6$(s)	⇄	$PtCl_6^{2-}$(aq)	+	2 NH_4^+(aq)
Etat initial	Excès		0		0
Etat d'équilibre	Excès		s		2s

Le produit de solubilité K_s à 20°C s'écrit :

$$K_s = \frac{[PtCl_6^{2-}]_{éq}[NH_4^+]_{éq}^2}{(c^o)^3} \text{ avec } c^o = 1 \text{ mol. L}^{-1}$$

Donc : $K_s = \frac{s(2s)^2}{(c^o)^3} = \frac{4s^3}{(c^o)^3}$ $K_s = \frac{s(2s)^2}{(c^o)^3} = \frac{4s^3}{(c^o)^3}$

avec $s = \frac{4,99}{M((NH_4)_2PtCl_6)} \text{ en mol. L}^{-1}$ $s = \frac{4,99}{M((NH_4)_2PtCl_6)} \text{ en mol. L}^{-1}$

Application numérique : $K_s = 5,69\times10^{-6}$.

On note n_0 la quantité initiale de $PtCl_6^{2-}$ dans le litre de solution (n_0 = 0,1 mol), n la quantité de chlorure d'ammonium à ajouter et ξ l'avancement molaire de la réaction de formation du précipité.

En mol	$PtCl_6^{2-}$(aq)	+	2 NH_4^+(aq)	⇄	$(NH_4)_2PtCl_6$(s)
Etat initial	n_0		n		0
Etat d'équilibre	n_0 - ξ		n – 2ξ		ξ

D'après l'énoncé, on cherche à précipiter 99% du platine, donc $\xi = 0,99n_0$.

On a alors : $K_s = \left(\frac{n_0-\xi}{V}\right)\left(\frac{n-2\xi}{V}\right)^2$ $K_s = \left(\frac{n_0-\xi}{V}\right)\left(\frac{n-2\xi}{V}\right)^2$ avec V = 1L.

$$\Leftrightarrow K_s = \left(\frac{0,01n_0}{V}\right)\left(\frac{n-2\times0,99n_0}{V}\right)^2$$

$$\Leftrightarrow n = V\sqrt{\frac{K_sV}{0,01n_0}} + 2\times0,99n_0$$

Application numérique : n = 0,27 mol.

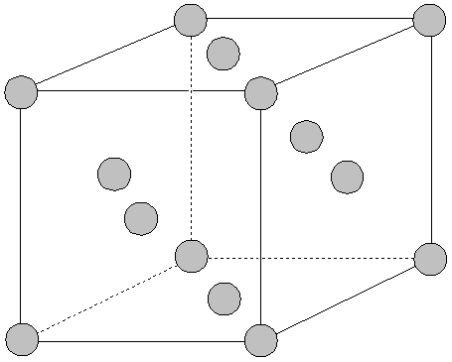
4.1.8. Ecrivons les demi-équations électroniques mises en jeu :

$N_2/N_2H_5^+$: $N_2H_5^+ = N_2 + 5\ H^+ + 4\ e^-$

Pd^{2+}/Pd : $Pd^{2+} + 2e^- = Pd$ **(x2)**

Bilan : $N_2H_5^+ + 2\ Pd^{2+} \rightleftarrows N_2 + 5\ H^+ + 2\ Pd$

4.1.9. Maille conventionnelle de la structure cubique à faces centrées :



(http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/CHIM/Jumber/METAUX/les_metaux_fichiers/metaux.htm)

4.1.10. Soit a le paramètre de maille de Pd(s). Le volume de la maille est : $V= a^3$.
De plus, la population de la maille vaut :

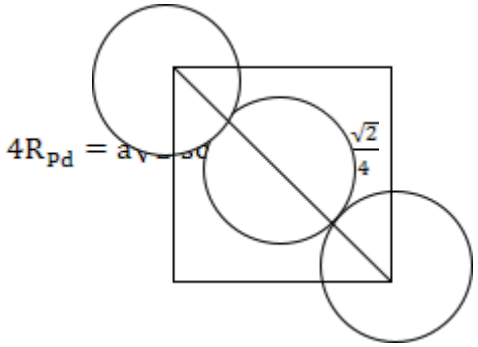
$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ (8 motifs situés aux sommets, partagé entre 8 mailles, et 6 motifs situés au centre des faces, communs à 2 mailles).

Alors la masse volumique s'écrit : $\rho = \frac{NM(Pd)}{N_a a^3} = \frac{4M(Pd)}{N_a a^3}$ $\rho = \frac{NM(Pd)}{N_a a^3} = \frac{4M(Pd)}{N_a a^3}$

$\Leftrightarrow a = \left(\frac{4M(Pd)}{N_a \rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ $a = \left(\frac{4M(Pd)}{N_a \rho}\right)^{\frac{1}{3}}$

Application numérique : $a = 3{,}889 \times 10^{-10}$ m.

De plus, dans le cadre du modèle des sphères dures, les atomes de Pd sont en contact le long de la diagonale d'une face de la maille :



Alors : $4R_{Pd} = a\sqrt{2}$ soit $R_{Pd} = a\frac{\sqrt{2}}{4}$

Application numérique : $R_{Pd} = 1{,}375 \times 10^{-10}$ m = 137,5 pm.

4.2. Le palladium dans la formation de la liaison C-C

4.2.1. Equation de la réaction d'addition oxydante de l'iodobenzène PhI sur PdL_3 :
$PdL_3 + PhI = PdL_2PhI + L$

4.2.2. Réécrivons le mécanisme A :

$PdL_3 \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} PdL_2 + L$

$PdL_2 + ArX \xrightarrow{k_1} PdL_2ArX$

Soit v la vitesse de la réaction. Par définition :

$$v = \frac{d[PdL_2ArX]}{dt}$$

Chaque acte élémentaire suit la loi de Van't Hoff, on peut donc écrire : $v = k_1[PdL_2][ArX]$ $v = k_1[PdL_2][ArX]$.

PdL_2 est un intermédiaire réactionnel que l'on suppose très réactif (il est consommé plus rapidement qu'il n'est formé). On suppose alors qu'on peut lui appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire. On a donc :

$$\frac{d[PdL_2]}{dt} = 0 = k_6[PdL_3] - k_{-6}[PdL_2][L] - k_1[PdL_2][ArX]$$

$$\Leftrightarrow [PdL_2] = \frac{k_6[ArX]}{k_{-6}[L] + k_1[ArX]}$$

$$\Leftrightarrow v = \frac{k_1 k_6[ArX]}{k_{-6}[L] + k_1[ArX]}\,[PdL_3]$$

k_{obs}

4.2.3. Etudions l'expression de v pour les cas limites [L] très faible et [L] très élevée :

- [L] très faible
  - Cas A : $v \approx k_6[PdL_3]$ $v \approx k_6[PdL_3]$: réaction d'ordre 1 en PdL_3, 0 en ArX et 0 en L
  - Cas B : $v \approx k_6[PdL_3]$ $v \approx k_6[PdL_3]$: réaction d'ordre 1 en PdL_3, 0 en ArX et 0 en L
  - Cas C : $v \approx k_6[PdL_3]$ $v \approx k_6[PdL_3]$: réaction d'ordre 1 en PdL_3, 0 en ArX et 0 en L
- [L] très élevée
  - Cas A : $v \approx \frac{k_1 k_6[ArX][PdL_3]}{k_{-6}[L]}$ $v \approx \frac{k_1 k_6[ArX][PdL_3]}{k_{-6}[L]}$: réaction d'ordre 1 en PdL_3, 1 en ArX et -1 en L
  - Cas B : $v \approx \frac{k_2 k_3 k_6[ArX][PdL_3]}{k_{-2}k_{-6}[L]^2}$ $v \approx \frac{k_2 k_3 k_6[ArX][PdL_3]}{k_{-2}k_{-6}[L]^2}$: réaction d'ordre 1 en PdL_3, 1 en ArX et -2 en L
  - Cas C : $v \approx \frac{k_4 k_5 k_6[ArX][PdL_3]}{k_{-4}k_{-6}[L]^2}$ $v \approx \frac{k_4 k_5 k_6[ArX][PdL_3]}{k_{-4}k_{-6}[L]^2}$: réaction d'ordre 1 en PdL_3, 1 en ArX et -2 en L

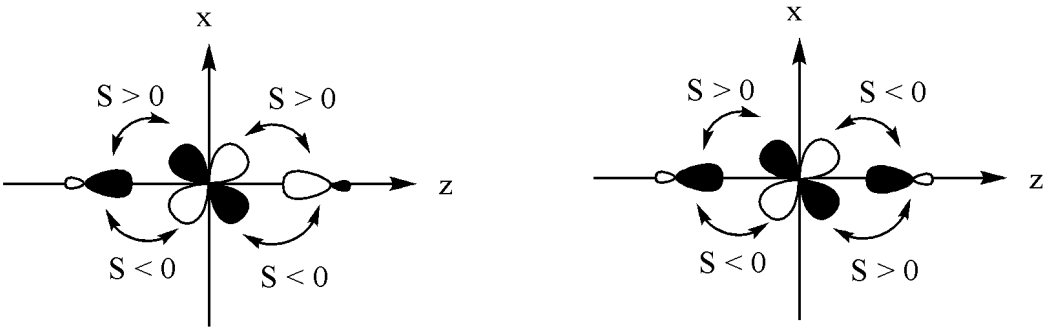
Or l'énoncé nous indique qu'en présence d'une grande quantité de ligand, on mesure un ordre -1 pour L (et un ordre 0 pour une faible quantité de L). Le mécanisme A semble donc le plus probable.

4.2.4. Le remplissage d'une sous-couche électronique de type nd se fait sur la ligne (n+1). Par conséquent, le palladium se situe sur la 5ème période de la classification périodique. Par ailleurs, il possède 10 électrons de plus que le gaz noble précédent (Kr) donc il se situe sur la 10ème colonne de la classification périodique.

4.2.5. Le palladium ne respecte pas la règle de Klechkowski, qui peut s'énoncer ainsi : l'énergie E(n,ℓ) des sous-couches est une fonction croissante de n+ℓ et, pour une même valeur de n+ℓ, une fonction croissante de n. Le remplissage des sous-couches se fait par énergie croissante.

4.2.6. Dans le cas d'un ligand σ-donneur, la liaison métal-ligand met en jeu une orbitale occupée du ligand se recouvrant axialement avec une orbitale atomique (OA) d du métal. Dans le cas d'un ligand π-accepteur, la liaison métal-ligand met en jeu une orbitale vacante du ligand se recouvrant latéralement avec une OA d du métal.

4.2.7. Le recouvrement entre les orbitales de L_2 et la $4d_{xy}$ du palladium est nul, ces orbitales ne présentant pas la même symétrie :



recouvrement globalement nul

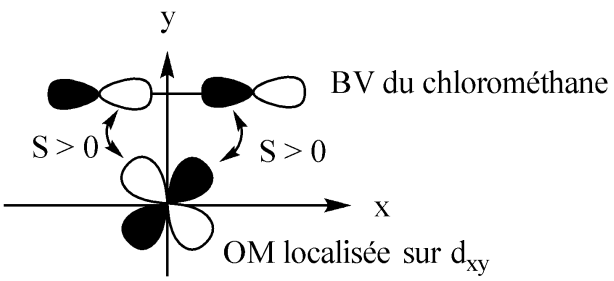
4.2.8. De même que pour l'OA $4d_{xz}$, les OA $4d_{yz}$, $4d_{xy}$ et $4d_{x^2-y^2}$ ont un recouvrement nul avec les orbitales du fragment L_2 (car ne possèdent pas les mêmes symétries). Elles forment par conséquent un bloc de 4 orbitales non liantes dégénérées, de même énergie que la sous-couche 4d de départ du palladium.

4.2.9. Orbitale Ψ_7 :



4.2.10. Dans le cadre de l'approximation des orbitales frontières, les électrons sont cédés par l'orbitale la plus haute occupée (HO) du complexe, soit l'orbitale Ψ_7 représentée dans la question précédente.

4.2.11. L'orbitale du complexe mise en jeu, localisée sur d_{xy}, ne correspond pas à la HO : l'approximation des OF n'est donc pas valable dans ce cas. L'approche représentée ici permet un recouvrement favorable entre la BV de RX et l'orbitale occupée localisée sur d_{xy} du complexe. Schématisons ce recouvrement dans le cas du chlorométhane, en utilisant sa BV (orbitale la plus basse vacante) donnée au document 6 :


y
BV du chlorométhane
S > 0
S > 0
x
OM localisée sur d_{xy}