



SESSION DE 1998
Groupes D/S (Ulm) - Physique-Chimie (Lyon)

ÉPREUVE DE CHIMIE

Sujet commun ENS : Ulm et Lyon
DURÉE : 5 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé.

*Cette épreuve comporte deux parties indépendantes intitulées **Synthèse de la 4-déméthoxydaumycinone** et **Chimie du méthyltrioxorhénium**. Les questions 1, 2, 3 et 4 de la première partie sont largement indépendantes ainsi que les questions 1 et 2 de la deuxième partie.*

Première partie

Synthèse de la 4-déméthoxydaumycinone

*La plupart des produits obtenus ou utilisés dans cette partie sont repérés par des numéros ou des lettres. Les numéros des produits dont la formule chimique est donnée en annexe sont soulignés (ex : **(1)**) Pour les interprétations des données IR et RMN, on utilisera les tables fournies en annexe.*

La 4-déméthoxydaumycine (**D**) fait partie de la famille des anthracyclines, qui sont les motifs de base des anthracyclines, aux propriétés anticancéreuses.

La rétrosynthèse de ce produit sera envisagée suivant la rupture matérialisée en pointillés sur le dessin de la molécule (**D**).

1 Combien (**D**) possède-t-elle de carbones asymétriques ? Donner leur configuration absolue.

2 Les réactions péricycliques

Avant d'envisager des voies d'accès à (**D**) à partir de (**AB**), il faut aborder un certain nombre de notions concernant les réactions dites péricycliques.

2-1 Description des systèmes π par la méthode de Hückel

2-1-1 Quelles orbitales atomiques sont mises en jeu dans une liaison π ?

2-1-2 Donner le diagramme énergétique et la représentation schématique des orbitales moléculaires du système π de l'éthylène (éthène).

2-1-3 Quelles sont les hypothèses de base de la méthode de Hückel pour décrire les systèmes π ? Donner le nom et la définition des intégrales α et β .

2-1-4 Cas des polyènes linéaires

Pour un polyène linéaire de formule générale C_nH_{2n+2} , les énergies des orbitales moléculaires Ψ_p ($p \neq 0$), numérotées par ordre d'énergie croissante, sont données par les formules de Coulson :

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos(p\pi/(n+1))$$

Le coefficient c_{pk} de l'orbitale atomique Φ_k dans l'orbitale moléculaire Ψ_p est donné par :

$$c_{pk} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{pk\pi}{n+1}\right)$$

Les indices k sont attribués aux atomes de carbone participant au système n , en progressant d'une extrémité du polyène à l'autre.

2-1-4-1 Montrer que dans le cas du buta-1,3-diène, il y a bien stabilisation du système par conjugaison.

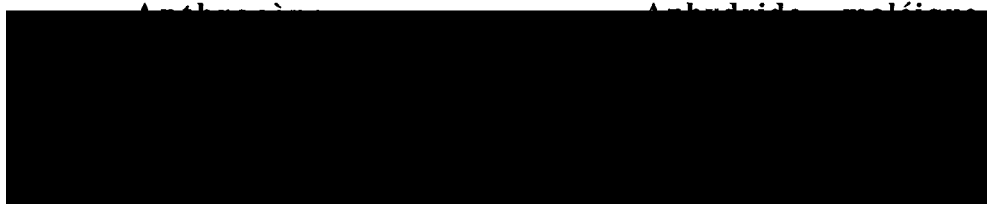
2-1-4-2 Décrire l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HO) du buta-1,3-diène : on donnera son énergie et les coefficients c_{pk} des orbitales atomiques.

2-2 Application aux réactions péricycliques

2-2-1 Donner un exemple de réaction de Diels-Alder.

2-2-2 Quelles interactions orbitales permettent de rendre compte de ce type de réaction ?

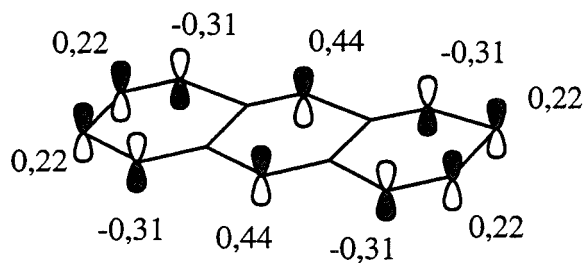
2-2-3 On considère la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique. Soient :



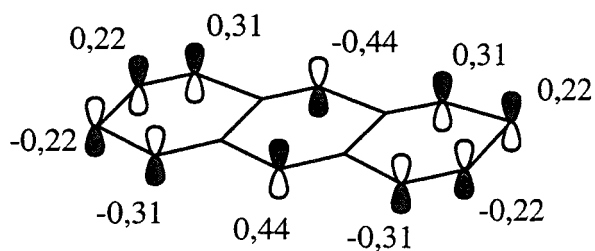
Pour chacune de ces molécules, on donne l'énergie des orbitales HO et BV (orbitale vacante de

plus basse énergie). Sont également donnés sur les schémas les coefficients affectés à chaque orbitale atomique dans l'orbitale moléculaire considérée. Lorsque ces coefficients sont nuls ou très faibles, l'orbitale atomique correspondante n'est pas représentée.

Anthracène

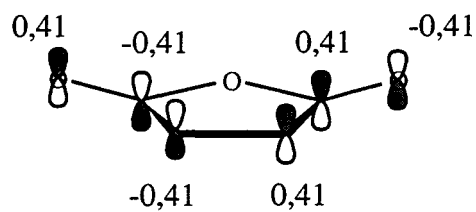


BV $E = \alpha - 0,414 \beta$

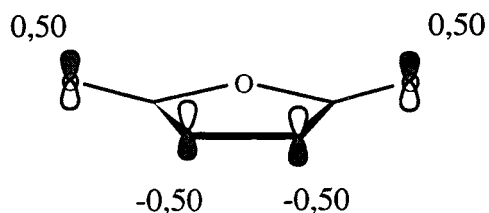


HO $E = \alpha + 0,414 \beta$

Anhydride maléique



BV $E = \alpha$



HO $E = \alpha + \beta$

Tournez la page S.V.P.

2-2-3-1 Quelles orbitales moléculaires interagissent de manière prépondérante ?

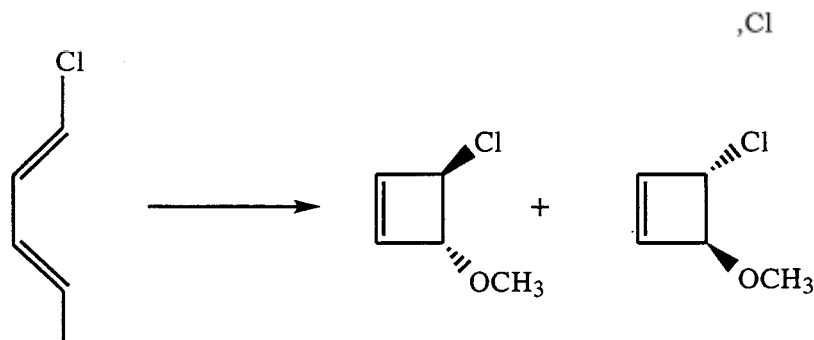
2-2-3-2 Quelle régiosélectivité doit-on attendre dans cette réaction ? Donner la structure du produit final.

2-2-3-3 On constate que pour obtenir 95 % de rendement dans cette réaction en milieu dichlorométhane et à 20° C, il faudrait près de 5000 heures, alors qu'en présence trichlorure d'aluminium, une conversion totale est obtenue en une minute et demi. Comment peut-on expliquer ce résultat ?

2-2-4 On étudie maintenant la réaction de cyclisation thermique du buta-1,3-diène en cyclobutène.

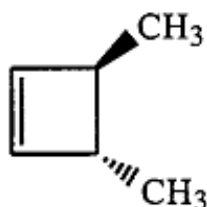
2-2-4-1 En examinant l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du buta-1,3-diène (Cf. 2-1-4-2), montrer quel recouvrement orbitalaire autorise cette réaction.

2-2-4-2 Les produits obtenus lors de la cyclisation thermique du (1E, 3E)-1-chloro-4-méthoxybuta-1,3-diène sont :



Comment peut-on expliquer ce résultat en utilisant la théorie des orbitales frontières ?

2-2-4-3 Sans refaire l'étude théorique mais en imaginant simplement que cette réaction est la réciproque de la précédente, quel(s) produit(s) peut-on attendre dans l'ouverture thermique du (trans)-3,4-diméthylcyclobutène dont la formule développée est :



3 Synthèse d'un homologue du bloc **(AB)** soit **(7)**

3-1 La première étape de cette préparation réside dans la condensation de la benzoquinone **(1)** et

du 2-chlorobuta-1,3-diène.

3-1-1 Donner la structure du produit **(2)** formé. A quel grand type de réaction cette condensation appartient-elle ?

3-1-2 Le produit **(2)** subit dans le milieu un réarrangement en **(3)**. Sachant que **(3)** possède deux protons acides (de pK_a proches de 10), donner sa structure. Pourquoi ce réarrangement est-il favorisé ?

3-1-3 Comment peut-on expliquer l'acidité de ces protons ?

3-2 A partir de **(3)**, on cherche maintenant à atteindre **(4)**.

3-2-1 Proposer une méthode permettant l'obtention des fonctions étheroxydes.

3-2-2 Le passage à la fonction carbonyle peut être décrit comme une réaction d'hydrolyse. En donner l'équation-bilan.

3-3 On effectue maintenant l'expérience suivante :

Un tricol de 1 litre, soigneusement nettoyé et séché est équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome munie d'un tube égalisateur de pression et d'une arrivée de gaz. L'ensemble est purgé sous azote. Dans l'ampoule à brome sont transférés à l'abri de l'air 300 mL d'une solution de bromure d'éthylmagnésium de concentration $0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le tétrahydrofuranne (THF). 200 mL de THF sont placés dans le tricol. L'acétylène (éthyne) est introduit par l'arrivée de gaz de manière à barboter dans le THF. La solution de bromure d'éthylmagnésium est alors ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel.

3-3-1 A partir de quels réactifs peut-on préparer la solution de bromure d'éthylmagnésium ?

3-3-2 Quelle propriété chimique de l'acétylène est sollicitée dans cette expérience ? Quel est le produit **(5)** obtenu en solution dans le THF ?

3-4 Donner le mécanisme de la réaction qui se produit entre les réactifs **(4)** et **(5)**. Donner la structure de **(6)** obtenu après hydrolyse acide.

3-5 Pour arriver au produit **(7)**, il est nécessaire d'hydrater la triple liaison de **(6)**.

3-5-1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

3-5-2 Par analogie avec le cas des alcènes, proposer un mécanisme pour cette hydratation et justifier la régiochimie obtenue.

3-5-3 Cette hydratation s'effectue en fait en présence d'un sel mercurique (Hg^{2+}) qui se comporte comme un acide de Lewis. Le milieu réactionnel est hydrolysé dans des conditions acides douces en fin d'expérience. Quel rôle peut jouer le sel mercurique dans cette réaction ?

3-6 L'hydroxycétone **(7)** est alors traitée par la (-)- α -méthylbenzylamine dont la formule compacte est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$.

3-6-1 Le carbone asymétrique de la (-)- α -méthylbenzylamine possède la configuration absolue (S). Donner une représentation spatiale de cette molécule.

3-6-2 Lors de la préparation de **(6)** et donc de l'hydroxycétone **(7)**, quel type de stéréoisomères est obtenu ?

3-6-3 Ecrire de manière générale le mécanisme de la réaction entre un dérivé carbonyle et une amine primaire.

3-6-4 Quelle relation de stéréochimie lie les produits obtenus par réaction de **(7)** sur la (-)- α -méthylbenzylamine ?

Tournez la page S.V.P.

3-6-5 Grâce à des recristallisations répétées dans l'acétate d'éthyle deux produits sont séparés. Ils sont ensuite remis séparément en solution dans le THF et hydrolysés par une solution d'acide chlorhydrique à 5%.

3-6-5-1 Quelle propriété physique permet la séparation de deux produits par recristallisation ?

3-6-5-2 Chacun des produits obtenus après hydrolyse possède en spectroscopie Infra-Rouge une bande à 1710 cm^{-1} . Quelle formule peut-on leur attribuer ? Possèdent-ils une activité optique ?

On notera (**7'**) le produit qui possède la configuration absolue (**R**).

Cette voie de synthèse ne permet pas de continuer en hydroxylant (**7'**) pour aller au bloc **(AB)**. Il faut pour cela utiliser des moyens plus sophistiqués que nous n'aborderons pas ici.

4 Condensation de Friedel et Crafts

L'une des voies possibles pour construire la molécule de 4-déméthoxydaumycinone **(D)** est d'effectuer une réaction de Friedel et Crafts entre un analogue du bloc **(AB)** soit (**7'**) et l'anhydride phtalique **(8)**. On rappelle que (**7'**) possède la même formule développée que (**7**) et la configuration absolue (**R**).

4-1 Quel autre réactif est nécessaire pour mener à bien cette réaction ? Quelle propriété doit-il posséder ?

4-2 On notera (**9**) le produit d'arrivée quadricyclique. Donner sa structure.

4-3 Cette cyclisation se produit en deux étapes principales. Quel produit intermédiaire envisagez-vous ? Donner un mécanisme réactionnel pour la première étape.

4-4 La réactivité du cycle B est-elle modifiée après la première étape ? Si oui, comment et pourquoi ?

4-5 Pour terminer cette synthèse, il est alors procédé à la bromation de la position 7 grâce à un agent bromant le *N*-bromosuccinimide. Ce réactif est l'homologue bromé sur l'atome d'azote de la succinimide (**10**). Il est préparé par action du dibrome et d'un équivalent d'hydrogénocarbonate de sodium sur une solution aqueuse de succinimide.

4-5-1 Ecrire l'équation-bilan de formation du *N*-bromosuccinimide.

4-5-2 Donner la structure du produit (**11**) de bromation de (**9**).

4-6 (**11**) est alors porté à reflux dans le méthanol anhydre. Deux produits (**12a**) et (**12 b**) sont formés par substitution nucléophile d'ordre 1 et séparés par chromatographie.

4-6-1 Quelle formule développée peut-on proposer pour (**12a**) et (**12b**) ?

4-6-2 Quelle relation de stéréochimie lie (**12a**) et (**12b**) ?

4-6-3 L'étude par RMN du proton de (**9**), (**12a**) et (**12 b**) montre que le déplacement chimique du proton porté par le groupe OH en position 9 évolue ainsi :

Produit	δ en ppm
(9)	3,8
(12a)	5,04
(12b)	3,86

Proposer une structure pour **(12a)** et **(12 b)**. Justifiez votre réponse.
L'accès à **(D)** nécessite encore l'hydrolyse des fonctions étheroxydes toujours difficile à réaliser.

5 Synthèse de la 4-déméthoxydaumycinone faisant intervenir des réactions péricycliques

Pour cette voie de synthèse le bloc **(AB)** est préparé dans son intégralité par une méthode non étudiée dans ce problème.

5-1 La première étape permet le passage de **(AB)** à la forme quinone **(13)**. Le réactif utilisé est le nitrate d'ammonium et de cérium $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$. De quel type de réaction s'agit-il ? Proposer une équation-bilan en supposant que les groupes méthyles sont retrouvés sous forme de méthanol et le cérium sous forme Ce^{3+} .

5-2 Une première possibilité est de faire réagir sur **(13)** le benzocyclobutène **(14)**.

5-2-1 En supposant que **(14)** subit une ouverture telle que celle décrite en 2-2-4-3, quelle réaction peut se produire entre **(13)** et **(14)** ? Donner la structure du produit issu de cette réaction.

5-2-2 Pour quelle raison choisit-on de prendre dans le benzocyclobutène **(14)** les substituants en position *trans* ?

5-2-3 En milieu acide, ce produit se réarrange en éliminant deux équivalents d'acide acétique pour donner **(15)** dont la formule brute est $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$ et dont le spectre RMN simplifié est décrit dans le tableau suivant.

5-2-3-1 En utilisant ces données, proposer une structure pour **(15)**. On s'attachera en particulier à attribuer les signaux obtenus aux différents protons de la molécule ou du moins aux grands types de protons présents dans la molécule. Pour simplifier, les différents protons pourront être désignés par la lettre donnée dans la première colonne du tableau et les attributions seront directement reportées sur un dessin de la molécule **(15)**.

5-2-3-2 Justifier le fait que les deux protons dont les signaux sont situés à 2,79 et 3,04 ppm ne sont pas équivalents.

Tournez la page S.V.P.

Spectre RMN de **(15)** dans CDCl_3

	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité du pic*	Proportion relative**
a	2,10-2,28	multiplet	2H
b	2,38	singulet	3H
c	2,79	doublet; $J = 18\text{Hz}$	1H
d	3,04	doublet; $J = 18\text{Hz}$	1H
e	3,77***	singulet	1H
f	3,87***	singulet	1H
g	5,20-5,29	multiplet	1H
h	7,63-7,73	multiplet	2H
i	7,94-8,12	multiplet	2H
j	8,59	singulet	1H
k	8,68	singulet	1H

* On note J les constantes de couplage.

** Donnée par la courbe d'intégration

*** Ces protons sont échangeables dans D_2O .

5-3 Après l'obtention de **(15)**, il est clair qu'un certain nombre d'étapes sont encore nécessaires pour atteindre **(D)**. La deuxième possibilité est alors de faire réagir la benzocyclobutènedione **(16)** sur le bloc **(AB)**. Quel intermédiaire réactionnel peut-on proposer ? Quel est le produit obtenu ?

LUC 862 J. 1930-B
ANNEXES

Structure de molécules intervenant dans la synthèse de la 4 - deméthoxydaumycinone



Quelques déplacements chimiques caractéristiques en RMN du proton

Structure (le H concerné est donné en gras)	δ (enppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}^i$	0
RO H (solution diluée)	0,5
CH ₃ R	0,6 à 1,4
CH ₂ RR'	1,2 à 1,4
CH RR'R''	1,4 à 1,6
CH ₃ CXRR'	1 à 2
CH ₃ CR=CR'R''	1,6 à 1,9
CH ₃ CR=O	1,8 à 2,6
CH ₃ -O-	3,2 à 4
RO H	3 à 5,1
Ar H	6 à 9,5

R, R'et R''représentent des groupes aliphatiques

X = Cl, Br, I, OH, OR

Ar est un cycle aromatique

Groupes fonctionnels donnant lieu à une absorption en spectroscopie Infra-Rouge dans le domaine 1550 à 1800 cm⁻¹.

Fonction	Nombre d'onde (cm⁻¹)
Alcène	1575 à 1675
Cycle aromatique	1550 à 1650
Acide carboxylique	1650 à 1700
ester	1700 à 1750
aldéhyde	1650 à 1740
cétone	1650 à 1740
Anhydride d'acide	1700 à 1850
amide	1550 à 1700
amine	1550 à 1630

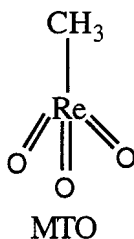
Deuxième partie

Chimie du méthyltrioxorhénium

Les candidats pourront trouver en annexe une classification périodique ainsi que certaines caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés et les potentiels normaux de certains couples rédox.

1 Epoxydation des alcènes catalysée par le méthyltrioxorhénium (MTO)

Dans la plupart des cas, la réaction d'époxydation des alcènes nécessite l'intervention d'un catalyseur, le plus souvent à base d'un métal de transition. On se propose d'étudier ici la réaction d'époxydation des alcènes par l'eau oxygénée en présence de MTO. Le MTO, représenté ci-dessous, est un catalyseur de nombreuses réactions organiques, y compris au niveau industriel.



1-1 Préparation des réactifs

1-1-1 Synthèse de CH_3ReO_3

CH_3ReO_3 peut être obtenu par réaction entre le dirhénium heptoxyde Re_2O_7 et le tétraméthylétain $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ selon l'équation-bilan :



1-1-1-1 Quel est le degré d'oxydation du rhénium dans l'espèce Re_2O_7 ? Sachant qu'il n'y a pas de modification du degré d'oxydation au cours de la réaction, préciser la charge formelle du ligand " CH_3 " dans le MTO.

1-1-1-2 Justifier le caractère acide de Lewis du MTO en comptant le nombre total d'électrons autour du métal.

1-1-1-3 Le protocole expérimental précédent est amélioré par réaction préalable entre un équivalent de Re_2O_7 et un équivalent, de l'anhydride de l'acide trifluoroacétique $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, suivie de l'addition de deux équivalents de tétraméthylétain. Le MTO formé est alors séparé du sous-produit de réaction $\text{Sn}\{\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3\}(\text{CH}_3)_3$ par sublimation. Écrire les équations chimiques

correspondant aux deux étapes puis l'équation-bilan de cette synthèse. Quelle amélioration ce protocole apporte-t-il par rapport au précédent ?

1-1-1-4 La pureté du MTO peut être contrôlée par spectroscopie infra-rouge (IR). Le tableau suivant regroupe les principales bandes d'absorption du MTO, de CD_3ReO_3 ainsi que celles de Re_2O_7 .

IR	Nombre d'onde (cm^{-1})								
MTO	2989	2900	1374	1364	998	959	740	572	325
CD_3ReO_3	2243	2104	1286	1262	998	957	570	519	326
Re_2O_7						909	818		

Classer les différentes bandes observées selon le ligand qu'elles font intervenir (une attribution précise n'est pas demandée).

1-1-2 Préparation des solutions d'eau oxygénée

1-1-2-1 Pourquoi les solutions d'eau oxygénée doivent-elles être utilisées sitôt préparées ?

1-1-2-2 Leur concentration est déterminée par dosage iodométrique. Quel est le type de dosage ici mis en jeu ? Ecrire les équations correspondantes et décrire sa réalisation expérimentale.

1-2 Schéma cinétique

L'eau oxygénée réagit sur le MTO pour donner les espèces $[(\text{CH}_3)\text{ReO}_2(\text{O}_2)]$ (A) et $[(\text{CH}_3)\text{ReO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (B), représentées sur le schéma ci-après. Ce sont ces espèces qui sont responsables de l'activité catalytique observée lors de l'époxydation des alcènes par H_2O_2 en présence de MTO. Le schéma cinétique complet à prendre en compte est alors représenté ci-dessous :



1-2-1 Le ligand " O_2 " présent dans les espèces A et B est caractérisé par une distance

O-O de 145 pm et un nombre d'onde de vibration de 872 cm^{-1} . Selon les complexes, le ligand "O₂" est décrit sous l'une ou l'autre des deux formes ioniques O₂⁻ (ligand superoxo) ou O₂²⁻ (ligand peroxy). Déduire des données du tableau suivant la description la plus appropriée pour le ligand "O₂" des espèces A et B.

	"O ₂ "	O ₂ ⁻	O ₂ ²⁻
d(O-O) (pm)	112	128	149
σ(O-O) (cm ⁻¹)	1858	1145	842

En vous aidant du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène, commentez l'évolution des valeurs de d(O-O) et σ(O-O) du tableau précédent.

1-2-2 Donner l'expression générale de la vitesse de formation de l'époxyde, v, en fonction des concentrations en A, B et en alcène, soient [A], [B] et [alcène] respectivement (l'expression détaillée n'est pas demandée).

1-2-3 Quelle approximation pourrait être utilisée pour exprimer v en fonction des concentrations en MTO, H₂O₂ et alcène ?

1-2-4 Dans quelles conditions expérimentales doit-on se placer pour réduire la loi de vitesse à $v = k_4[\text{Re}]_t[\text{alcène}]$, où [Re]_t représente la concentration totale en rhénium, $[\text{Re}]_t = [\text{MTO}] + [\text{A}] + [\text{B}]$? Quelle hypothèse doivent alors vérifier les constantes de vitesse k₃ et k₄ ?

1-3 Détermination expérimentale d'une constante de vitesse

La réaction d'époxydation d'une solution 0,1 mol L⁻¹ de (E)-oct-4-ène dans le méthanol deutéré CD₃OD est suivie par RMN du proton. La concentration initiale en MTO est de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ et celle en eau oxygénée de 0,5 mol L⁻¹.

1-3-1 On suit en fait par RMN l'évolution de l'intensité du signal du (E)-oct-4-ène situé à 5,4 ppm. Ecrire la formule développée de l'alcène et proposer une

attribution pour ce signal.

1-3-2 Les intensités relatives I/I₀ ainsi déterminées sont reportées dans le tableau

ci-après. En supposant que les conditions de la question 1-2-4 sont vérifiées, en déduire la valeur de k₄.

t (s)	316	632	816	1211	1474	1789
I/I ₀	0,674	0,454	0,361	0,220	0,158	0,107

1-3-3 L'identification des produits de réaction par RMN du proton indique la présence simultanée de l'époxyde et du diol correspondant. Rappeler le mécanisme d'hydrolyse d'un époxyde en milieu acide en précisant la configuration de l'époxyde et du diol.

Tournez la page S.V.P.

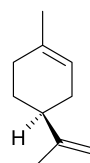
1-4 Influence de la nature de l'alcène et du solvant sur la vitesse de la réaction d'époxydation - Mécanisme de l'étape (4)

Le tableau suivant rassemble les valeurs des constantes de vitesse k_4 déterminées expérimentalement pour une série d'alcènes et dans deux types de solvants, le méthanol deutéré ou un mélange acétonitrile/eau.

k_4 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	CD ₃ OH	CH ₃ CN / H ₂ O
2,3-diméthylbut-2-ène	1,33	8,93
2-méthylpent-2-ène	0,26	3,92
2-méthylpent-1-ène	0,06	0,55
(E)-oct-4-ène	?	0,25
oct-1-ène	0,012	0,098
3,3-diméthylbut-1-ène	0,009	-
hex-5-én-2-one	-	0,066
hex-4-én-3-one	-	0,004
1-chloro-2-méthylpropène	0,02	-

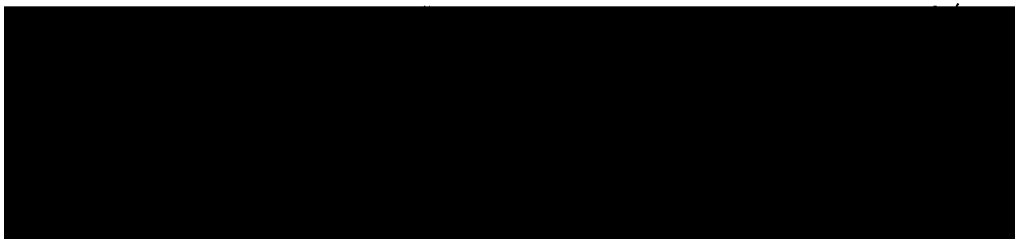
1-4-1 Analyser soigneusement l'influence des substituants sur la vitesse de réaction des alcènes en les classant en différentes catégories.

1-4-2 Application : la mono-époxydation du limonène conduit à deux produits distincts. La constante de vitesse de disparition du limonène est de 0,235 L mol⁻¹ s⁻¹. Le rapport des concentrations des deux époxydes formés, déterminé en début de réaction pour minimiser l'influence du double époxyde et celle des divers diols possibles, est de 1,9. Représenter chacun des deux époxydes (sans préciser leur stéréochimie) et estimer pour chacun d'eux la valeur de la constante de vitesse de formation.



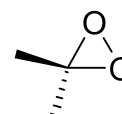
1-4-3 Que suggère l'influence du solvant sur la nature de l'état de transition de l'étape (4) ?

1-4-4 Deux structures différentes peuvent être envisagées pour cet état de transition. Elles sont représentées sur la figure ci-dessous. La première est caractérisée par une attaque directe de la double liaison par un des atomes d'oxygène du ligand. La deuxième suppose une interaction préalable entre le centre métallique et la double liaison conduisant à une espèce cyclique.



D'autre part, on remarque expérimentalement que :

- l'addition d'eau ou d'un solvant coordonnant au milieu réactionnel accélère la réaction,
- il existe une corrélation linéaire entre les constantes de vitesse d'époxydation de divers alcènes par B d'une part, et par le diméthylldioxyrane d'autre part.



Quel est, d'après les observations expérimentales précédentes, l'état de transition le plus probable ? Développez les étapes de votre raisonnement.

1-4-5 Quelle expérience suggérez-vous pour établir la provenance (MTO, H_2O_2 ou H_2O) de l'atome d'oxygène transféré sur la double liaison ?

2 Structure électronique du poly-MTO

Dans certaines conditions de concentration, les solutions aqueuses de MR) laissent déposer un précipité doré de formule $\{\text{H}_{0,5}[(\text{CH}_3)_{0,92}\text{ReO}_3]\}_N$. Nous simplifierons le problème à l'étude du polymère $\{\text{H}_{0,5}[(\text{CH}_3)\text{ReO}_3]\}_N$, non déficient en groupes méthyles et que par commodité nous désignerons sous le terme de poly-MTO.

2-1 Structure cristalline du poly-MTO

Le poly-MTO présente une structure cristalline dérivée de celle de l'oxyde ReO_3 .

2-1-1 ReO_3 cristallise dans un système cubique. Représenter la maille correspondante sachant que les atomes de Re occupent les sommets de la maille et les atomes d'oxygène les milieux des arêtes. Donner le nombre d'atomes de rhénium et d'oxygène par maille ainsi que leur coordinence.

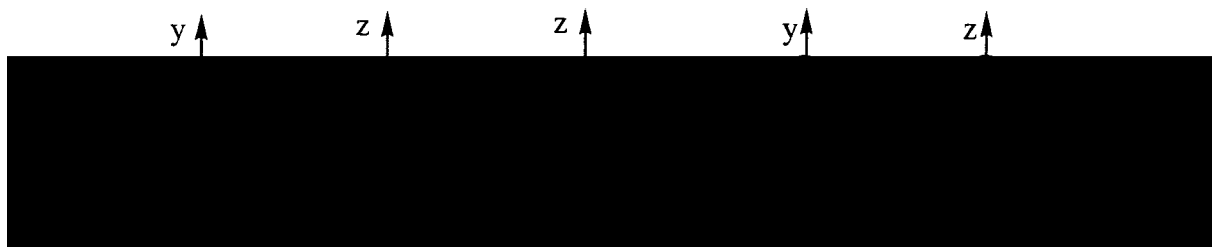
2-1-2 Proposer une structure pour le poly-MTO sachant qu'il présente des propriétés lubrifiantes analogues à celle du carbone graphite et que les atomes de rhénium conservent la coordinence observée dans ReO_3 . Pour cette question, il sera fait abstraction des atomes d'hydrogène.

2-1-3 Les spectres IR du poly-MTO et de ReO_3 sont caractérisés par une bande d'absorption à 913 cm^{-1} qui n'existe pas dans le MTO. A quel type d'atomes peut-elle être associée ?

Tournez la page S.V.P.

2-2 Structure électronique de ReO_3

Cette partie repose sur l'étude des interactions orbitales entre les orbitales atomiques (OA) d des centres métalliques, considérés sous leur forme cationique, et les OA p des ligands considérés sous leur forme anionique O^{2-} . La forme des orbitales d (fonction d'onde angulaire) est rappelée ci-dessous :



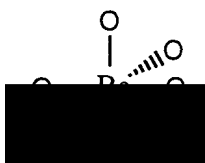
2-2-1 On se limite d'abord à un seul cation rhénium et un seul ligand O^{2-} placés arbitrairement selon l'axe (Oz).

2-2-1-1 Pour chaque OA p du ligand rechercher l'OA d du métal avec laquelle un recouvrement orbitalaire est possible. Préciser dans chaque cas s'il s'agit d'un recouvrement axial de symétrie σ ou d'un recouvrement latéral de symétrie π . 2-2-1-2 Sur le diagramme d'énergie ci-dessous, sont indiquées les énergies relatives des OA d et p, ainsi que celle des orbitales moléculaires (OM) formées par les recouvrements étudiés à la question précédente. Chaque OM résulte de la combinaison linéaire d'une OA d et d'une OA p. Pour autant, les contributions respectives des deux OA à l'OM ne sont pas identiques. L'OA d'énergie la plus proche de celle de l'OM formée sera celle de contribution prépondérante. S'il s'agit de l'OA d, on dira que l'OM a un caractère métallique (d) ; au contraire, s'il s'agit de l'OA p, on dira que l'OM a un caractère ligand (p).



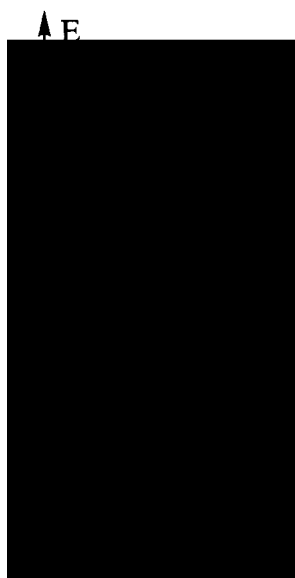
Reproduisez ce diagramme sur votre copie en précisant la répartition électronique et le caractère, liant, non liant ou antiliant, de chacune des OM ainsi que son caractère métallique ou ligand. Représenter schématiquement chaque OM en faisant apparaître la contribution des différentes OA mises en jeu.

2-2-2 On se place maintenant dans le cas d'un atome de rhénium entouré de six ligands O^{2-} , selon un environnement octaédrique :



Il est également possible, quoique plus compliqué, de construire le diagramme d'énergie des OM d'un tel complexe. Comme dans la question précédente, il existe un groupe d'OM à caractère ligand (p) et des OM à caractère métallique. Ces dernières se divisent en deux groupes. On désignera par le symbole d_1 le groupe d'énergie la plus basse et par d_2 celui d'énergie la plus élevée. En vous aidant de ce que vous connaissez de l'éclatement des orbitales d dans le modèle du champ cristallin, indiquer quelles sont les orbitales d intervenant respectivement dans chaque groupe. Représenter sur un diagramme d'énergie la position des groupes d_1 et d_2 par rapport au groupe des OA d de départ. Préciser le caractère liant ou antiliant des groupes d_1 , d_2 et p.

2-2-3 L'oxyde tridimensionnel ReO_3 est obtenu par association d'octaèdres du type précédent par mise en commun de sommets. Soit N le nombre d'atomes de rhénium dans le solide. D'un point de vue énergétique, les OM des N groupes d_1 vont se combiner pour donner une bande d'énergie, notée bande d_1 , de même pour les OM des N groupes d_2 et p. La structure électronique de l'oxyde peut ainsi, en première approximation, être décrite à partir de trois bandes : p, d_1 et d_2 . On supposera qu'il n'y a pas de recouvrement entre bandes. Quel est le nombre de niveaux énergétiques dans chacune des bandes ? Reproduire le diagramme d'énergie ci-dessous et indiquer le nombre d'électrons dans chacune des bandes. Quelles sont les bandes de valence et de conduction ? ReO_3 est-il un solide conducteur, isolant ou semi-conducteur? Justifiez votre réponse.

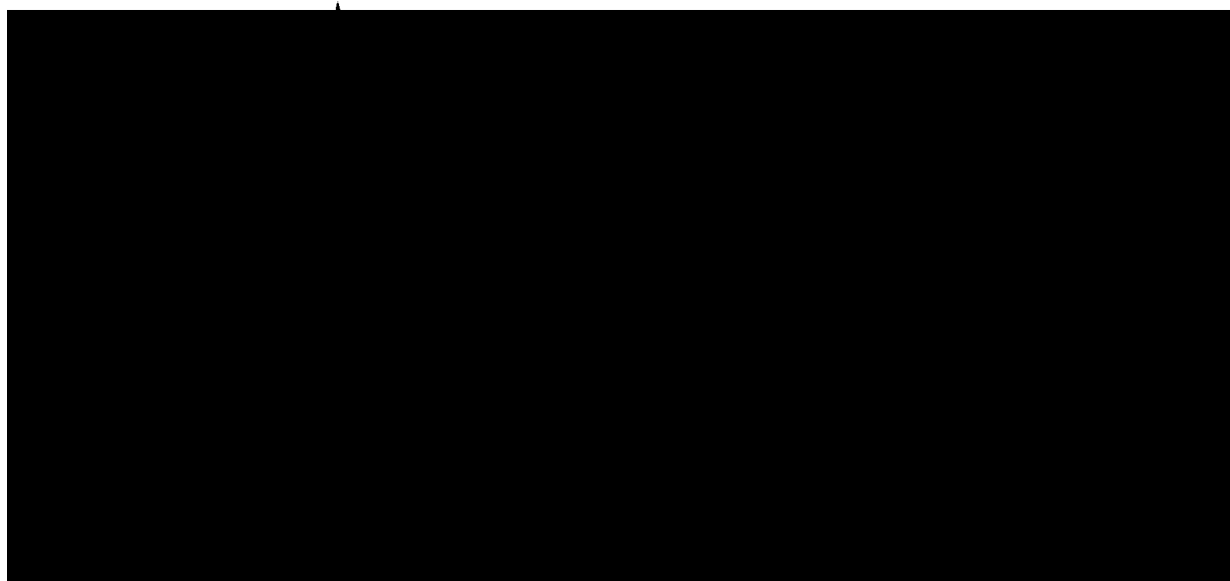


2-2-4 Rappeler le degré d'oxydation du rhénium dans le polymère hypothétique $[(CH_3)ReO_3]_N$ et en déduire quelles seraient ses propriétés électriques.

Tournez la page S.V.P.

2-3 Structure électronique du poly-MTO

2-3-1 Le poly-MTO $\{H_{0.5}[(CH_3)ReO_3]_N\}$ est caractérisé par une conductivité de $1,67 \cdot 10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Celle de ReO_3 est de $10^5 \Omega^{-1}cm^{-1}$. L'origine de la conductivité du poly-MTO est à rechercher dans la présence des atomes d'hydrogène, en interaction avec certains des ligands O^{2-} . Le diagramme d'énergie du système modèle $H[(CH_3)ReO_3]_N$, représenté ci-dessous, met en évidence l'interaction de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène avec une orbitale p d'un oxygène. Combien dénombrez-vous de niveaux d'énergie dans la bande notée p' ? Montrer qu'il suffit d'indiquer la répartition électronique sur le diagramme d'énergie pour rendre compte des propriétés électriques observées.



2-3-2 D'après les données de spectroscopie IR (Cf questions 1-1-1-4 et 2-1-3) la force de la liaison rhénium-oxygène terminal est plus faible pour le poly-MTO par rapport au MTO. Les constantes de force ont ainsi été respectivement évaluées à $7,34 N cm^{-1}$ et $8,15 N cm^{-1}$. Justifier ce résultat.

Place du rhénium dans la classification périodique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Caractéristiques physico-chimiques de quelques solvants

	Température d'ébullition (°C)	densité	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique
Acétonitrile	82	0,78	3,51	36,2
Eau	100	1	1,85	78,5
méthanol	64	0,79	1,65	32,6

Potentiels normaux

$$E^{\circ}(\text{I}_3^- / \text{I}_2) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$$