Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2016, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- 1. Synthèse de Hung et al.
- 2. Chimie verte et 3. synthèse de Smith et al.
- 4.1 Obtention du palladium
- 4.2 Le palladium dans la formation de liaisons C-C

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2016/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TPC

CHIMIE

Jeudi 5 mai : 14 h - 18 h

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

Les calculatrices sont autorisées

*****

Le sujet comporte des parties indépendantes au sein desquelles de nombreuses questions sont indépendantes.

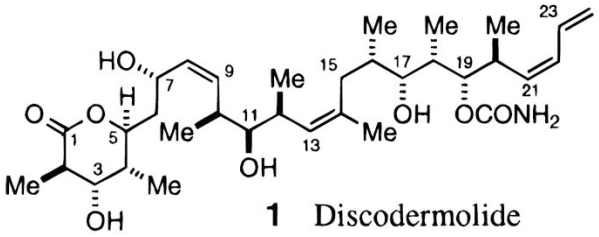
Les données et les documents se trouvent à la fin de sujet.

Les candidats rédigeront en veillant à ne pas modifier la numérotation imposée des questions. Au sein d'une partie, les candidats s'efforceront de répondre aux questions dans l'ordre prescrit. Les réponses seront systématiquement justifiées.

Les candidats attacheront la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Synthèse du Discodermolide

Un numéro thématique de la revue de la Société Chimique de France de 2015 faisait le point sur les avancées récentes de la chimie organique et ses challenges pour le siècle à venir. L'illustration des différents items passe bien entendu par la mise en exergue de quelques exemples significatifs. On se propose d'analyser l'un d'entre eux : la synthèse du discodermolide (composé **1)**, cité par G. Massiot et J. Cossy dans leur article "Synthèse totale de molécules complexes", L'Actualité Chimique, **2015**, *393-394*, 39-47. Les auteurs y insistent sur les méthodes de création de liaisons CC couplées à la formation contrôlée de centres stéréogéniques. Les travaux de Smith *et al*. (J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 8654) et Hung *et al*. (J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 11054) y sont discutés. On s'appuiera sur ces travaux pour illustrer notre propos.



1 Discodermolide

Le discodermolide a été synthétisé en laboratoire pour pallier les insuffisances de sa synthèse naturelle par une éponge marine, aux fins d'en étudier son potentiel comme agent antitumoral. En 39 étapes et 17 purifications issues de la combinaison des deux études précitées, 60 g de produit ont pu être obtenus en 20 mois par 43 chimistes de l'entreprise Novartis. Les essais cliniques ont malheureusement révélé une importante toxicité et le produit ne pourra pas être utilisé comme médicament. Toutefois, les synthèses mises en œuvre ont permis de faire progresser les techniques de la chimie organique.

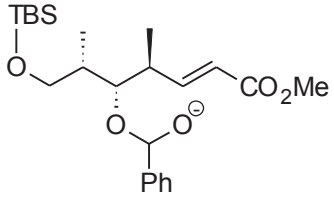
1. Synthèse de Hung *et al.*

On s'intéresse à la synthèse du composé **2** à partir de **5** par Hung *et al*. (**document 1,** page 8 et **document 2,** page 9).

1.1. Après une première oxydation du composé **5** conduisant à un aldéhyde, le composé **7** peut être obtenu par une réaction de Wittig. Donner l'équation de la réaction de Wittig envisagée.

1.2. Identifier les fonctions présentes dans le composé **8**.

Lors de la transformation **7** → **8**, on forme l'intermédiaire ionique ci-dessous :



1.3. Expliquer la formation de cet intermédiaire. On pourra s'aider du **document 5,** page 12.

1.4. Pourquoi ne pourrait-on pas utiliser de la potasse KOH à la place du KHMDS ?

1.5. À l'aide du **document 6**, page 13, justifier la régiosélectivité de la cyclisation conduisant à **8**.

1.6. Expliquer la formation du composé **9** à partir de **8**.

1.7. Justifier qu'on peut modéliser la réactivité de $LiAlH_4$ par celle d'un ion hydrure et proposer un mécanisme pour la transformation de **10** en **2**.

1.8. Pour joindre les synthons **3** et **4b** et former la liaison C_{15}–C_{16} du discodermolide **1**, on pourrait penser à réaliser une C-alkylation, X étant alors un halogène. Donner le mécanisme de cette C-alkylation.

1.9. Montrer à l'aide du **document 6**, page 13, que cette méthode peut poser des problèmes de sélectivité.

Hung *et al*. ont finalement opté pour une C-alkylation en utilisant des outils contraignant la géométrie d'approche des molécules.

1.10. Proposer une autre méthode pour joindre les synthons **3** et **4b** et former la liaison C_{15}–C_{16} du discodermolide **1**. On précisera le substituant X adéquat et on ne se souciera pas des questions de stéréochimie. Si une fonctionnalité perdure sur les atomes C_{15} et C_{16} à l'issue du couplage, on indiquera comment la supprimer.

2. Synthèse organique et chimie verte

Les principes de la chimie verte (**document 3,** page 10) ont commencé à émerger au début des années 1990 mais n'ont été énoncés en tant que tels qu'en 1998, après la synthèse de Hung *et al*. de 1996 (**document 1,** page 8). Les solutions mises en œuvre dans cette synthèse ne sont que partiellement empreintes de ces principes.

2.1. Dans le schéma de synthèse du composé **2** à partir de **5** (**document 2,** page 9), identifier les étapes qui ne répondent pas aux principes de la chimie verte en expliquant clairement pourquoi.

2.2. Évaluer le rendement de la synthèse de **5** à partir de **2**. Commenter, en lien avec les principes de la chimie verte.

2.3. Les auteurs des différentes synthèses ont préféré utiliser des réactions stéréosélectives plutôt que la mise en place d'étapes de séparations de stéréoisomères. Cette démarche est-elle toujours en accord avec les principes de la chimie verte ? La réponse sera succinctement argumentée.

3. Synthèse de Smith *et al.*

La synthèse de Smith *et al*. (**document 4,** page 11), comme celle de Hung *et al*. propose de partir d'un composé simple, nommé en anglais « (+)-3-hydroxy methylpropionate methyl ester » dans la publication originale, à partir duquel on forme un Précurseur Commun **PC** (en anglais **C**ommon **P**recursor).

3.1. Donner pour le (+)-3-hydroxy methylpropionate methyl ester, le nom français recommandé par l'IUPAC.

3.2. Indiquer, en justifiant clairement, la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique du (+)-3-hydroxy methylpropionate methyl ester.

3.3. Quelle est la signification physique du signe (+) précédent le nom ? On pourra s'appuyer sur un schéma.

3.4. Expliquer l'intérêt de placer le groupement PMB dès la première étape de modification de l'ester.

3.5. Identifier la nature de la transformation **11** → **12**.

La transformation de **12** en **15** (ou en **16**) s'apparente à une aldolisation en milieu basique. Le composé à base de bore, acide de Lewis, permet d'accroître la stéréosélectivité.

3.6. Donner l'équation de la réaction d'aldolisation du propanal en milieu basique. On pourrait penser à chauffer pour accélérer la réaction : pourquoi ne faut-il pas le faire ?

3.7. Donner le mécanisme de la réaction d'aldolisation du propanal en milieu basique.

3.8. La réaction d'aldolisation du propanal est-elle stéréosélective ? Représenter les différents stéréoisomères de configuration possible pour le produit, donner leurs proportions relatives et indiquer les relations d'isomérie entre eux.

3.9. Lors de la transformation **12** → **16**, justifier qu'un des stéréoisomères de configuration soit obtenu majoritairement.

Les principes de la chimie verte suggèrent l'utilisation de procédés catalytiques. Ces méthodes ont été largement développées pour la formation de liaisons C–C à l'aide de complexes métalliques, notamment à base de métaux platinoïdes : platine et palladium en particulier. On va s'intéresser par la suite à la chimie qui s'est construite autour de ce dernier.

4. Le palladium

4.1. Obtention du palladium

Le palladium représente aujourd'hui un enjeu majeur de la chimie du fait de son implication dans de nombreux procédés catalytiques ou de son utilisation en bijouterie. Il n'y a pas à proprement parler de mines de palladium : on le trouve associé au nickel, au cuivre, au platine et à l'or dans des mines d'Afrique du Sud, du Montana (USA) de l'Ontario (Canada) ou de Russie. Sa valeur est considérable, voisine de 700 USD l'once (L'once d'or avoisine actuellement les 1 100 USD mais a été en très forte augmentation ces dix dernières années).

On s'intéresse à quelques grandes étapes (**document 7,** page 14) qui vont permettre d'obtenir du palladium métallique ou sous forme de complexes pour la catalyse de formation de liaisons C–C.

4.1.1. La surface des oxydes et sulfures métalliques présente un enchainement bidimensionnel d'ions métalliques M^{n+} et d'ions oxydes O^{2-} ou sulfures S^{2-}. L'amylxanthate de potassium peut se lier aux ions métalliques de surface comme un ligand au sein d'un complexe. Expliquer l'origine de l'hydrophobie résultante de l'ajout de l'amylxanthate de potassium.

4.1.2. Justifier l'hydrophilie de la carboxyméthylcellulose.

4.1.3. À l'aide des diagrammes potentiel-pH des différents métaux (**document 8,** page 15), expliquer le phénomène de lixiviation acide et justifier la séparation présentée dans le **document 7**. On admettra que l'or est sous forme métallique à l'issue de cette lixiviation.

4.1.4. En présence des ions chlorure de l'eau régale, il n'est pas pertinent de considérer le couple redox Au^{3+}/Au, pourquoi ?

4.1.5. Quelle espèce présente dans l'eau régale peut expliquer l'oxydation de l'or et donc sa dissolution ? Écrire l'équation de la réaction et évaluer sa constante thermodynamique d'équilibre.

4.1.6. Des processus analogues permettent la dissolution du platine et du palladium. Sous quelle forme trouve-t-on le platine à l'issue de la dissolution dans l'eau régale ?

4.1.7. Évaluer le produit de solubilité de l'hexachloroplatinate d'ammonium $(NH_4)_2PtCl_6$ à 20 °C. Quelle quantité de chlore d'ammonium faut-il ajouter à un litre de solution de $PtCl_6^{2-}$ de concentration 0,1 $mol.L^{-1}$ pour obtenir la précipitation de 99 % du platine ?

4.1.8. Après élimination des différents métaux, on isole le palladium : donner l'équation de la réaction redox conduisant au $Pd_{(s)}$ par réaction avec l'hydrazine en milieu acide.

4.1.9. Le palladium métallique cristallise selon une structure cubique à faces centrées. Donner une représentation en perspective de la maille conventionnelle.

4.1.10. Évaluer le paramètre de maille du palladium métallique et en déduire le rayon de l'atome de palladium au sein du métal.

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

Le palladium métallique peut être ensuite transformé pour diverses applications. La chimie organique en fait usage, notamment via les couplages comme celui de Negishi (utilisé par Smith *et al*. pour la synthèse du discodermolide). Une étape importante des réactions de couplage est l'addition oxydante d'un halogénoalcane sur un complexe PdL_2 ou PdL_3, où L représente une phosphine comme la triphénylphosphine PPh_3 ou la tricyclohexylphosphine PCy_3.

Au cours d'un travail de thèse pour l'obtention du grade de docteur à l'Université de l'Illinois en 2011, B. P. Carrow a étudié la cinétique de cette réaction d'addition oxydante. On trouvera quelques éléments de ce travail dans le **document 9,** page 16.

4.2.1. Donner l'équation de la réaction d'addition oxydante de l'iodobenzène Ph–I sur le complexe PdL_3.

4.2.2. Donner l'expression de la loi de vitesse pour le mécanisme $\boxed{\text{A}}$, pris en compte à partir de PdL_3. On pourra effectuer des hypothèses qui seront explicitées.

4.2.3. Identifier le mécanisme le plus probable d'après les résultats expérimentaux. On explicitera le raisonnement.

Le complexe PdL_2 semble jouer un rôle central dans les mécanismes de couplage conduisant à la formation de C–C. Pour expliquer sa réactivité, la compréhension de sa structure électronique a fait l'objet de modélisations diverses.

4.2.4. La configuration électronique du palladium dans son état fondamentale est [Kr] $4d^{10}$. En déduire la position du palladium dans la classification périodique en expliquant le raisonnement.

4.2.5. La configuration électronique ne respecte pas les règles de remplissage classiques : indiquer quelle règle n'est pas respectée. On en proposera un énoncé.

4.2.6. Les phosphines utilisées dans les complexes envisagés sont des ligands σ-donneurs et π-accepteurs. Définir ces deux propriétés.

On va négliger le caractère π-accepteur (faible) des phosphines et considérer un complexe PdL_2 de géométrie linéaire autour du palladium. Chaque ligand est modélisé par une seule orbitale occupée par deux électrons. Le diagramme d'orbitales moléculaires qualitatif de ce complexe modèle, obtenu par interaction du fragment L_2 avec le Pd, est donné **figure 1** ci-après :

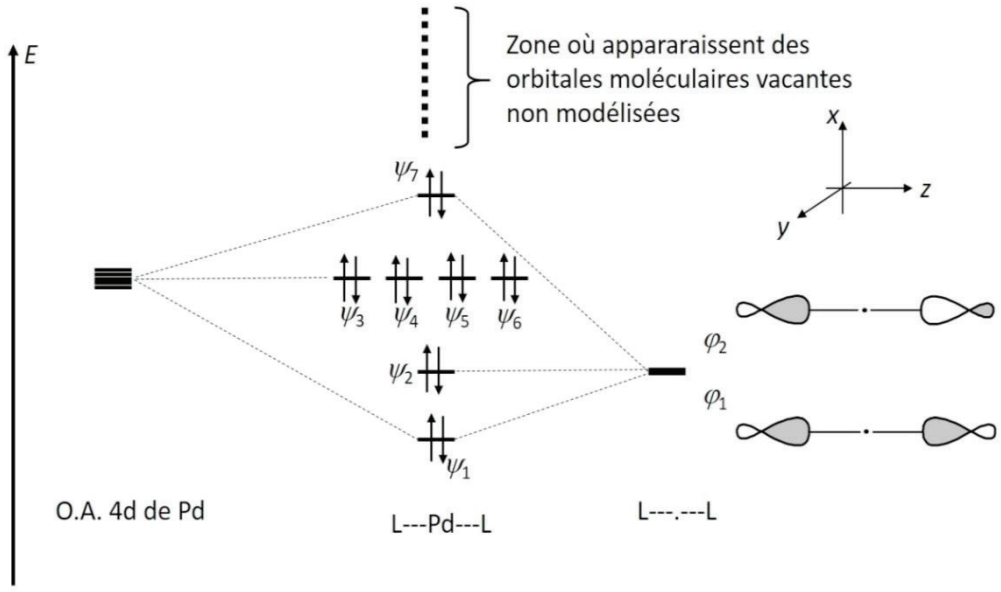


Figure 1

4.2.7. Expliquer pourquoi les orbitales du fragment L_2 ne peuvent pas interagir avec l'orbitale $4d_{xz}$ du palladium.

4.2.8. Justifier la dégénérescence des orbitales ψ_3 à ψ_6.

4.2.9. Donner une schématisation de l'orbitale ψ_7 issue de l'interaction de $4d_{z^2}$ avec φ_1.

4.2.10. Lors de l'addition oxydante d'un composé R–X sur PdL_2, le complexe perd des électrons au profit de R et de X. Quelle orbitale du complexe est-elle la plus susceptible de fournir ces électrons dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières ?

4.2.11. Pour des raisons de recouvrement, l'interaction de R–X se fait avec l'orbitale du complexe localisée majoritairement sur d_{xy} , selon l'orientation portée dans la **figure 2** : l'approximation des orbitales frontalières est-elle valable dans ce cas ? Justifier cette interaction préférentielle à l'aide du **document 6,** page 13.

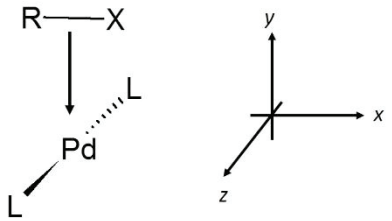


Figure 2 - Géométrie d'approche d'un halogéno-alcane R–X sur un complexe PdL_2

Données

Masses molaires :

H : 1,00 g.mol^{-1} ; Li : 6,94 g.mol^{-1} ; C : 12,01 g.mol^{-1} ; N : 14,00 g.mol^{-1} ;

O : 16,00 g.mol^{-1} ; Cl : 35,45 g.mol^{-1} ; Pd : 106,42 g.mol^{-1} ; Pt : 195,08 g.mol^{-1} ;

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}

Électronégativités :

$\chi_{Al} = 1{,}5$; $\chi_H = 2{,}1$

Masse volumique du Pd(s) : $\rho = 12{,}02.10^3$ kg.m^{-3}

Potentiels standard référencés sur l'électrode standard à hydrogène à 25°C :

$E°(Au^{3+}/Au) = 1{,}50$ V $E°(NO_3^-/NO_{2(g)}) = 1{,}80$ V

$E°(O_{2(g)}/H_2O) = 1{,}23$ V $E°(Cl_{2(g)}/Cl^-) = 1{,}36$ V

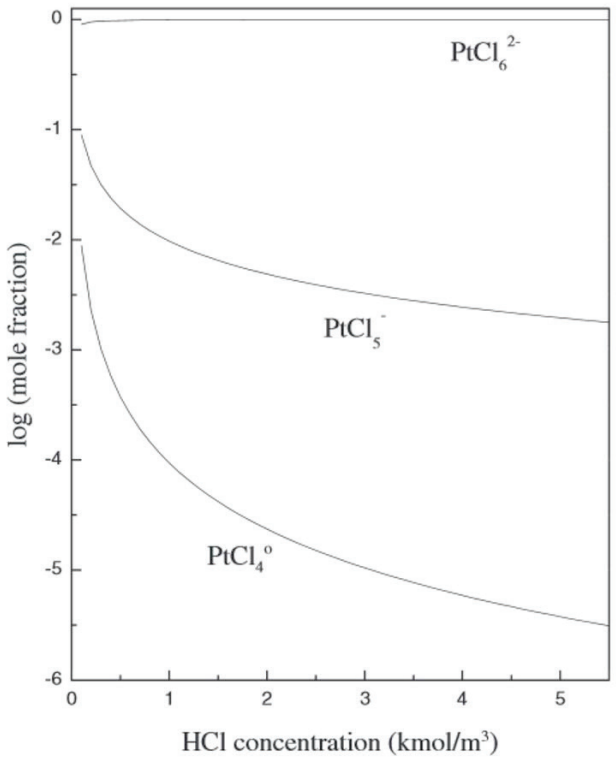
$E°(H^+/H_{2(g)}) = 0{,}00$ V $E°(N_2/N_2H_5^+) = -0{,}23$ V

Approximation : $\frac{RT}{F} ln10 \approx 0{,}06$ V à 25 °C

Complexes :

Constante de formation de $AuCl_4^-$: $\log(\beta_4) = 30$

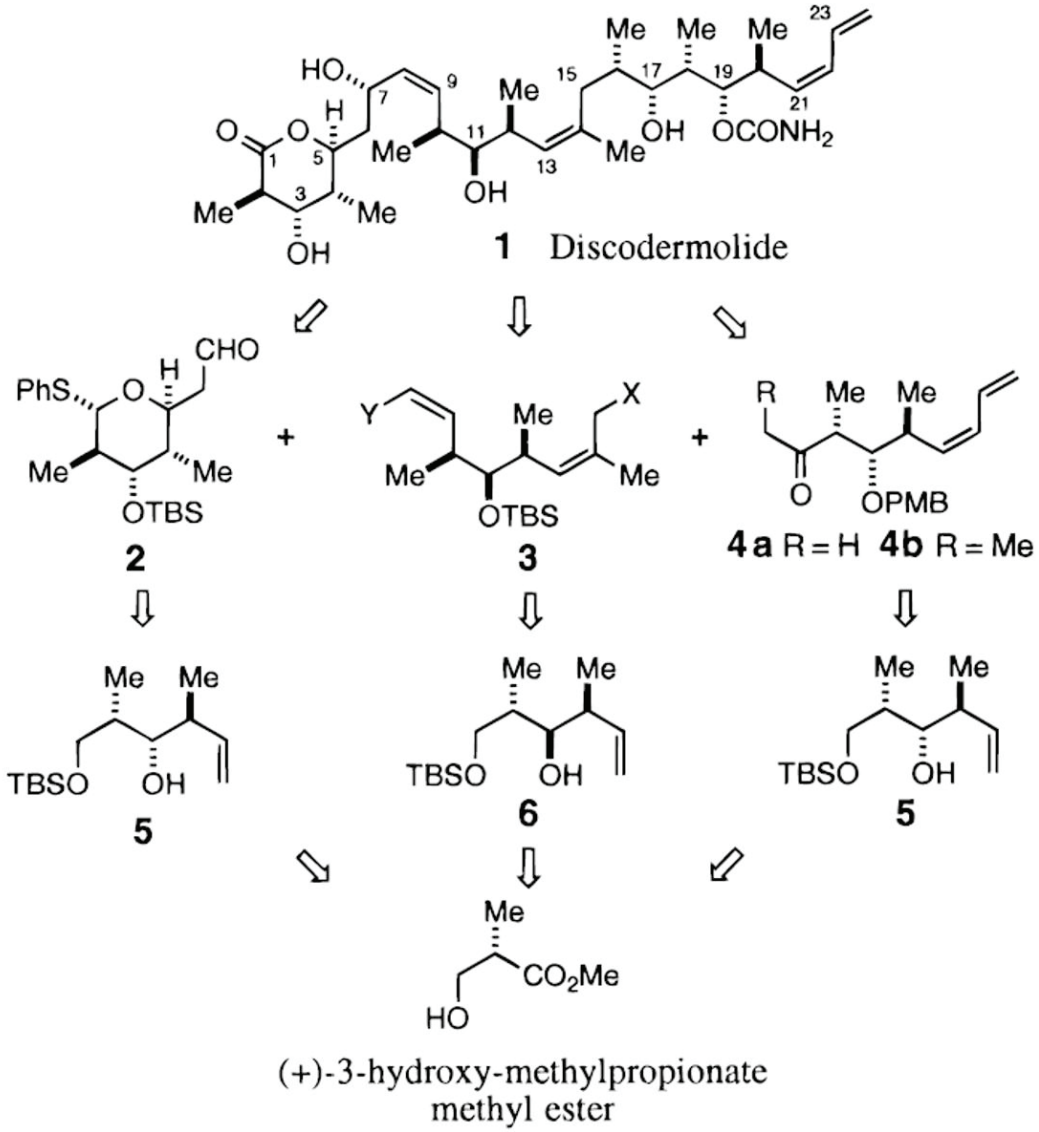
Logarithme de la fraction molaire en complexe de platine en fonction de la concentration en acide chlorhydrique (d'après Lee *et al*. Mat. Trans. *49*, **2008**, 2823) :



Solubilité à 20 °C de $(NH_4)_2PtCl_6$: s = 4,99 g.L^{-1}

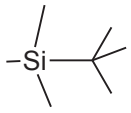
Document 1 - Extrait 1 de l'article de Hung *et al.*

Schéma rétrosynthétique



–Me = $–CH_3$ –Ph = $–C_6H_5$

–TBS (tertiobutyldiméthylsilyl) :

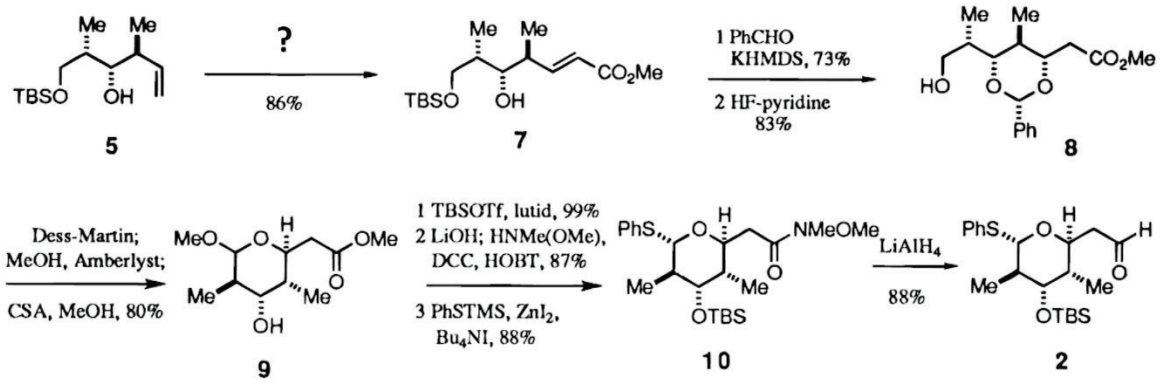


–PMB (paraméthoxybenzyl) = *p*-$MeOC_6H_4CH_6–$

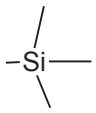
Source : J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 11054

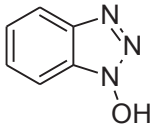
Document 2 - Extrait 2 de l'article de Hung *et al.*

Schéma de synthèse du composé 2



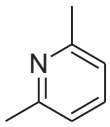
–Me = $–CH_3$ –Bu = $–C_4H_9$ –Ph = $–C_6H_5$ –Tf = $–SO_2-CF_3$

–TMS (triméthylsilyl) : 

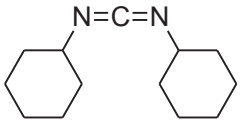
HOBT : 



pyridine



lutid (2,6-lutidine)



DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)

Source : J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 11054

Document 3 - Les douze principes de la chimie verte (Énoncé historique de 1998)

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.

2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.

3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.

5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.

6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.

7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75 % de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.

8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.

9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).

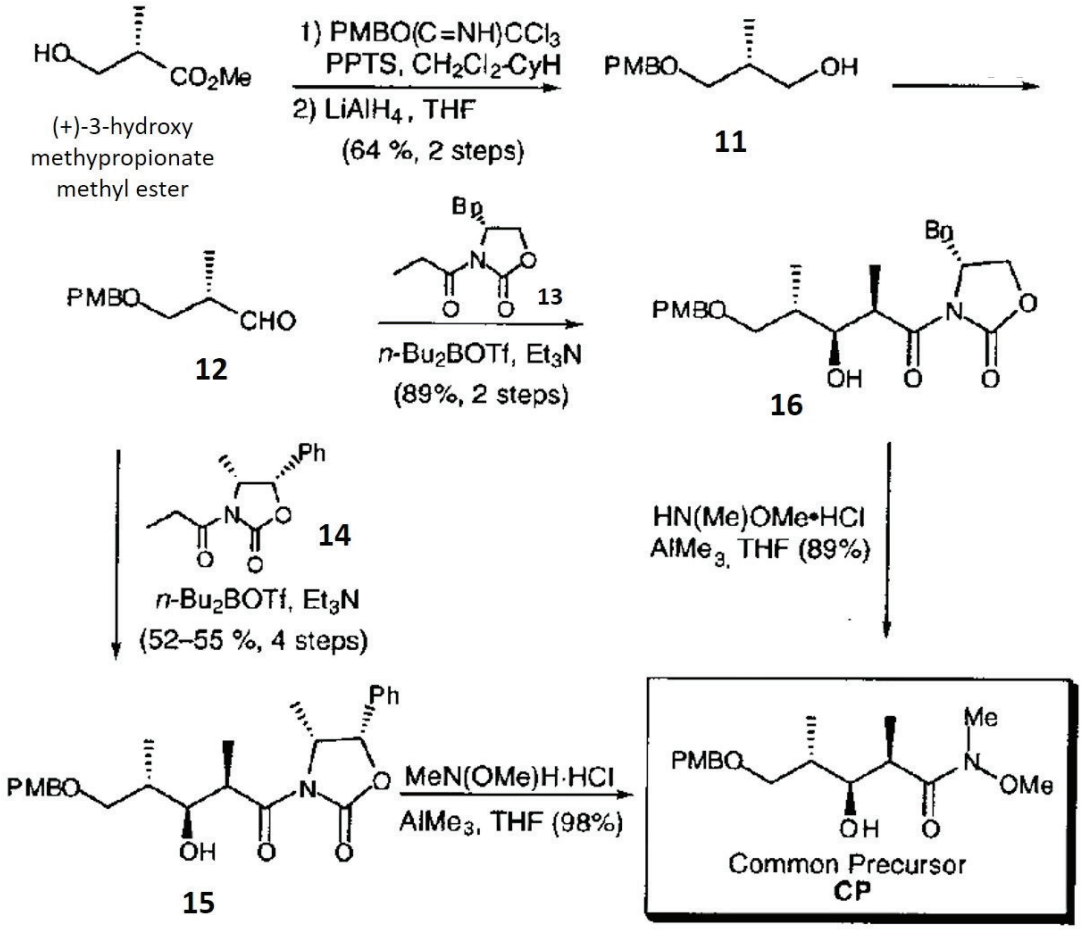
10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.

11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).

12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

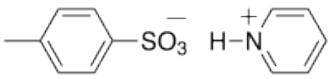
Source : http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf ; consultation du 28/10/2015

Document 4 - Extraits de l'article de Smith *et al.*



–Me = $-CH_3$ –Et = $-C_2H_5$ –Bu = $-C_4H_9$ –Tf = $-SO_2-CF_3$

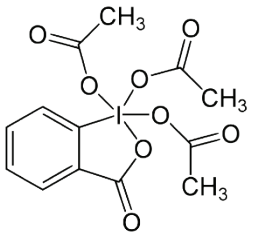
–Cy (cyclohexyl) = $-C_6H_{11}$ –Ph = $-C_6H_5$ –Bn = $-CH_2-C_6H_5$

–PMB (paraméthoxybenzyl) = *p*-$MeOC_6H_4CH_6-$ PPTS : 

Source : J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 8654

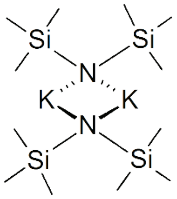
Document 5 - Quelques réactifs utiles en chimie organique

Le **periodinane de Dess-Martin**, de formule brute $C_{13}H_{13}O_8I$, est un réactif de chimie organique qui sert à oxyder les alcools primaires et secondaires en aldéhydes ou cétones. Ce periodinane a plusieurs avantages par rapport à une oxydation avec des agents à base de chrome ou de DMSO, tels que des conditions opératoires douces (température ambiante et pH neutre), des temps de réaction plus brefs, des rendements plus élevés, des protocoles plus simples ainsi qu'une haute chimiosélectivité et un temps de conservation prolongé. Le periodinane doit son nom aux chimistes américains Daniel Benjamin Dess et James Cullen Martin qui l'ont développé en 1983.

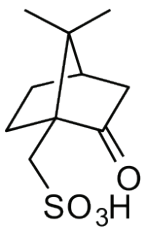


L'**Amberlyst®** est une résine produite exclusivement par Rohm and Haas utilisée en laboratoire de chimie organique. Son principal intérêt est sa facilité à échanger des protons H^+. Ainsi, on peut s'en servir comme un catalyseur acide. Sa prédisposition à l'échange de protons rend son utilisation délicate : en effet, si l'on rapproche un objet chargé électriquement, la résine aura tendance à "s'échapper" dans la direction opposée. Cette résine apparaît sous forme de petits grains ronds de couleur brune.

Le bis(trimethylsilyl)amidure de potassium (**KHMDS**, Potassium(**K**) **H**exa**M**ethyl**D**i**S**ilazide), de formule $((CH_3)_3Si)_2NK$, est une base forte non nucléophile de pK_a voisin de 26.



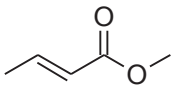
L'acide camphresulfonique (**CSA**, CamphorSulfonic Acid) est un composé organosoufré. Comme la plupart des acides sulfoniques, c'est un acide relativement fort, solide incolore à température ambiante. Il est soluble dans l'eau et dans une grande variété de solvants organiques.

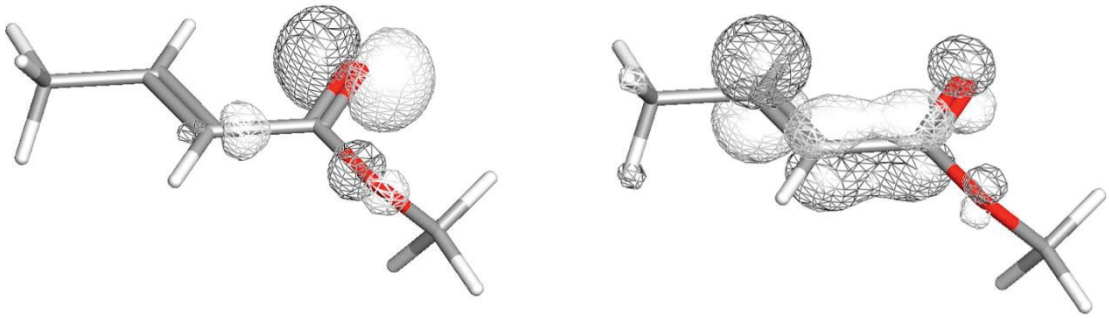


Source : https://fr.wikipedia.org et https://en.wikipedia.org ; consultation du 28/10/2015

Document 6 - Orbitales frontalières de quelques molécules

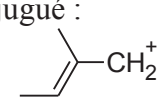
Orbitales frontalières d'un ester α,β-insaturé :

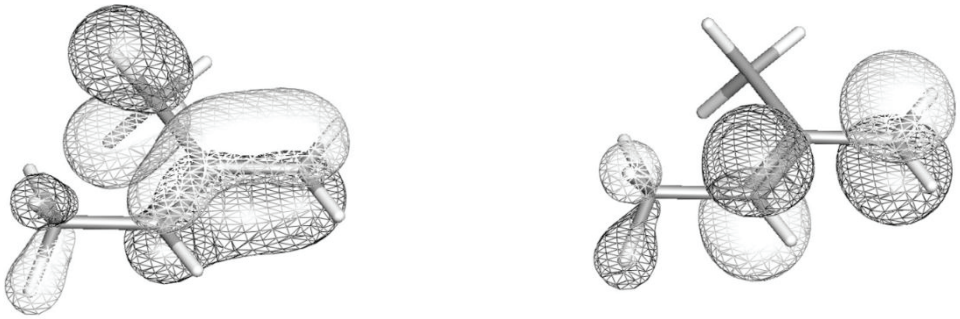




HO BV

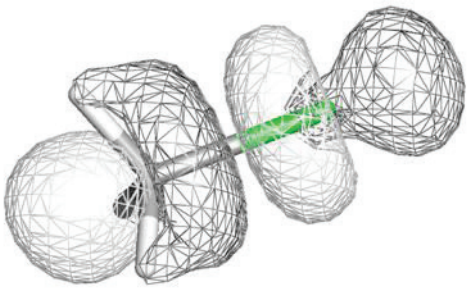
Orbitales frontalières d'un carbocation conjugué :





HO BV

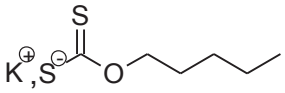
Orbitale BV du chlorométhane :



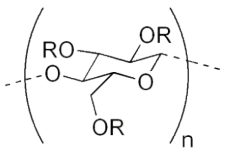
Calculs Jimp2 - Hall, M. B.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768-779. Bursten, B. E.; Jensen, J. R.; Fenske, R. F. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3320. Manson, J.; Webster, C. E.; Pérez, L. M.; Hall, M. B. http://www.chem.tamu.edu/jimp2/index.html

Document 7 - Palladium : du minerai au métal

Une fois extrait du sol ou du sous-sol, le minerai est séparé de la gangue par un procédé physico-chimique : la flottation. Elle consiste à placer le minerai et sa gangue dans une solution aqueuse avec des additifs : l'amylxanthate de potassium et la carboxyméthylcellulose. Le premier se fixe sur le minerai, le rendant hydrophobe et le deuxième se fixe sur la gangue la rendant hydrophile. Une insufflation d'air permet de faire flotter la partie hydrophobe et de récupérer un minerai contenant des métaux M – Fe, Ni, Cu, Pt, Pd et Au principalement – à divers degrés d'oxydation sous forme d'oxydes M_aO_b ou de sulfures M_cS_d, ainsi que de la silice SiO_2.



Amylxanthate de potassium

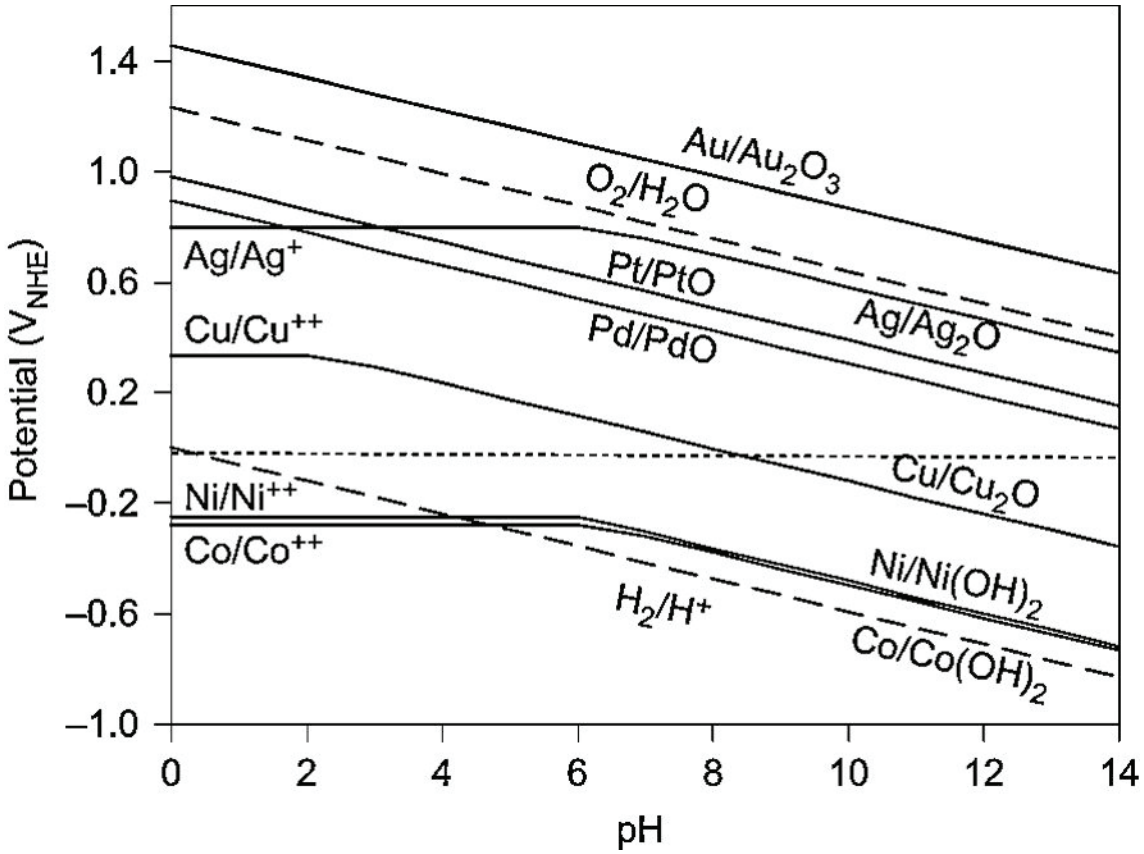


R = H ou CH_2CO_2H
carboxyméthylcellulose

Le minerai après flottation est fondu entre 1 300 °C et 1 600 °C en deux liquides non miscibles, l'un contenant la silice et les oxydes de fer et l'autre, plus dense, contenant Cu, Ni, Pt, Pd et Au. Ce dernier est récupéré, refroidi jusqu'à l'état solide et soumis à l'action d'acide sulfurique en milieu aqueux de façon à éliminer Cu et Ni (on parle de lixiviation acide). Le solide restant, contenant Pt, Pd et Au est soumis à de l'eau régale (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) : les métaux sont dissous sous forme de Pt(IV), Pd(II), et Au(III). L'or est extrait par un solvant adapté. Le platine est éliminé par ajout de chlorure d'ammonium entraînant la précipitation de $(NH_4)_2PtCl_6$. Le palladium reste en solution et doit être purifié. Il est précipité sous forme de $Pd(NH_3)_2Cl_2$ par ajout d'ammoniac. Le solide est isolé puis redissous par de l'ammoniac en excès en solution aqueuse. Le palladium métallique est ensuite obtenu par réduction grâce à de l'acide méthanoïque. On peut aussi obtenir le palladium métallique par réduction du solide par l'hydrazine N_2H_4 en milieu acide.

Sources :
http://www.palladiumcoins.com
http://viatienen.be/college/new/downloads1011/lln/PS%20Fedichem/elem_fr.cfm-IDE=Pd.htm
Consultations du 28/10/2015

Document 8 - Diagramme potentiel-pH de quelques métaux



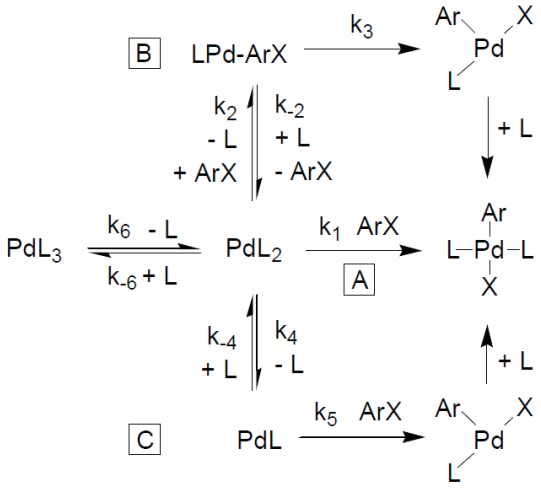
V_{NHE} : potentiel, en volts, référencé sur l'électrode standard à hydrogène

Source : A. Holewinski *et al.* Nature Chemistry 6, **2014**, 828–834

Document 9 - Cinétique d'une addition oxydante

On effectue un suivi cinétique de la réaction d'addition oxydante de l'iodobenzène (noté ArX) sur $Pd(PCy_3)_3$ (noté PdL_3) par RMN ^{31}P. Les résultats permettent d'identifier un ordre 1 pour PdL_3, un ordre 1 pour l'iodobenzène. En présence d'une grande quantité de ligand, on mesure un ordre –1 pour le ligand L. En faible quantité de ligand, on mesure un ordre 0 pour le ligand L.

Les différents mécanismes envisageables sont représentés ci-dessous :



Le traitement mathématique de ces mécanismes permet l'établissement de trois expressions possibles pour la loi de vitesse, toutes de la forme $v = k_{obs}[PdL_3]$ où v représente la vitesse globale de la réaction.

Dans le cas A : voir question **4.2.2.**

Dans le cas B :

$$k_{obs} = \frac{k_6 k_2 k_3 [\mathrm{ArX}]}{k_2 k_3 [\mathrm{ArX}] + k_3 k_{-6} [\mathrm{L}] + k_{-6} k_{-2} [\mathrm{L}]^2}$$

Dans le cas C :

$$k_{obs} = \frac{k_6 k_4 k_5 [\mathrm{ArX}]}{k_4 k_5 [\mathrm{ArX}] + k_4 k_{-6} [\mathrm{ArX}][\mathrm{L}] + k_{-6} k_{-4} [\mathrm{L}]^2}$$

Source : B. P. Carrow, thèse de doctorat, Université de l'Illinois, 2011.

Fin de l'énoncé

IMPRIMERIE NATIONALE – 16 1236 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tpc