

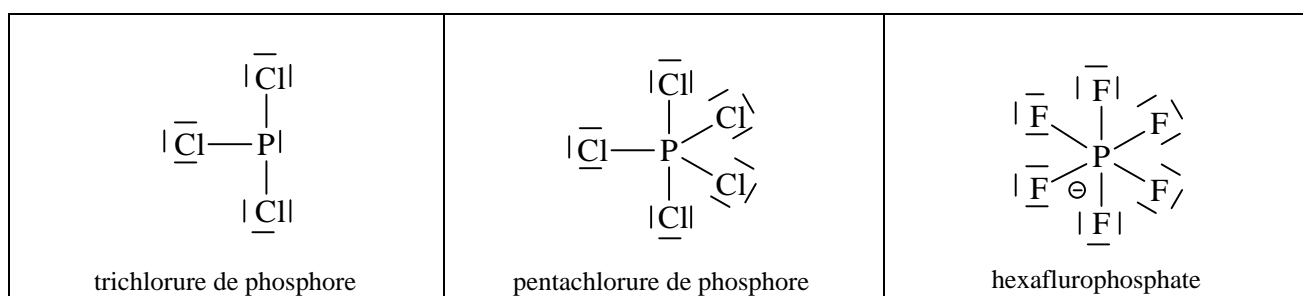


34^{ème} Olympiade Internationale de Chimie

Problème 1 : autour du phosphore

A. Préliminaires

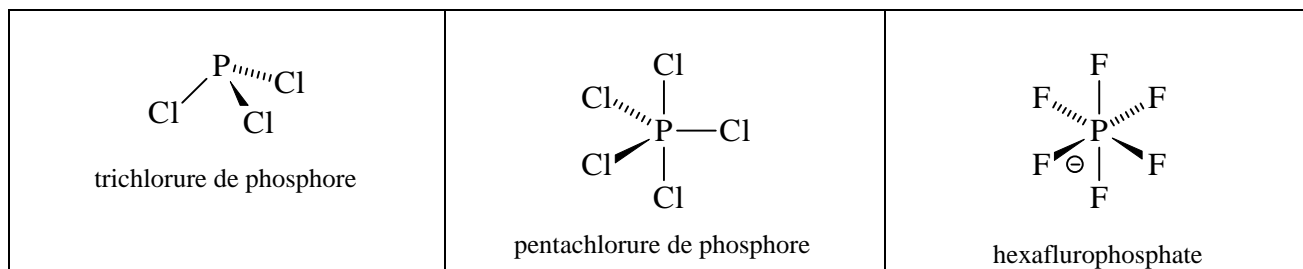
1. Compléter les formules de Lewis des composés phosphorés suivants : trichlorure de phosphore PCl_3 , pentachlorure de phosphore PCl_5 , anion hexafluorophosphate PF_6^- .



2. En utilisant la méthode VSEPR, représenter la structure géométrique des composés précédents. Dénommer le polyèdre de coordination de l'atome de phosphore au sein de chacun de ces composés. Justifier les réponses.

L'environnement électronique de l'atome de phosphore est de type AX_3E dans PCl_3 , AX_5 dans PCl_5 et AX_6 dans PF_6^- .

Le polyèdre de coordination est donc un tétraèdre dans PCl_3 , une bipyramide trigonale dans PCl_5 et un octaèdre dans PF_6^- . La structure géométrique de PCl_3 est une pyramide à base triangulaire dont le phosphore occupe le sommet.

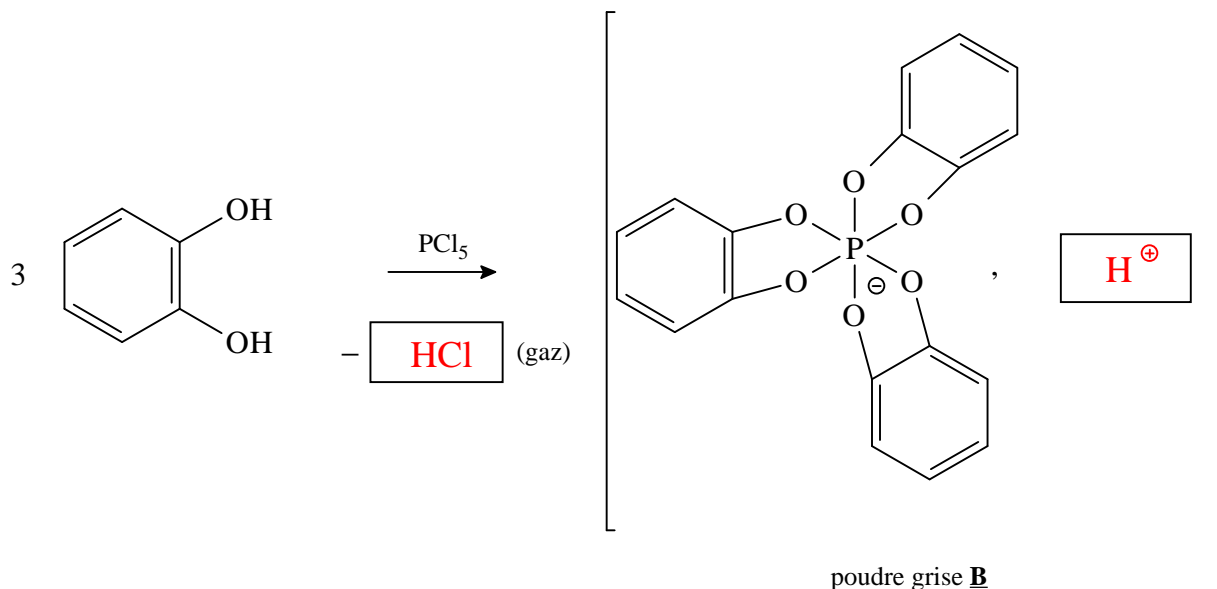


3. De tels composés peuvent-ils exister en remplaçant le phosphore par l'azote ? Justifier la réponse.

Seul NCl_3 peut exister. L'azote ne peut dépasser la règle de l'octet (pas d'orbitales d disponibles) donc les espèces « hypervalentes » n'existent pas.

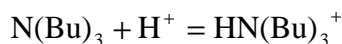
B. Synthèse d'anions phosphate chiraux

4. Compléter le schéma de la première étape en indiquant la nature du gaz dégagé et la nature du cation associé à l'ion tris(benzènediolato)phosphate dans la poudre grise **B**.



5. Quelle est la nature de la transformation qui a lieu dans la seconde étape ?

C'est une réaction acide-base entre l'amine notée $N(\text{Bu})_3$ et les ions hydrogène :

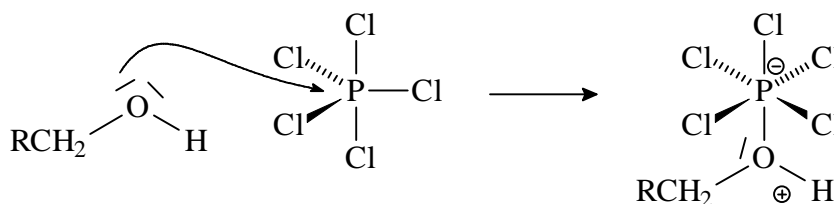


6. Lors du traitement d'un alcool aliphatique RCH_2OH par PCl_5 dans les conditions expérimentales précédentes, il se forme le composé chloré RCH_2Cl et de l'oxychlorure de phosphore OPCl_3 . Dans cette réaction, de l'alcool et de PCl_5 , quel est le nucléophile ?

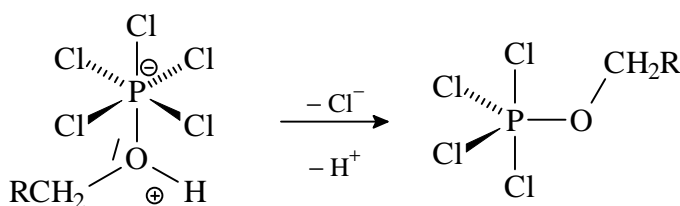
PCl_5 est l'électrophile et l'alcool le nucléophile (le premier ne possède pas de doublet non liant sur l'atome de phosphore et il se crée une liaison $\text{P}-\text{O}$).

7. Proposer alors un mécanisme pour la réaction de passage de l'alcool au composé chloré, sachant qu'il se forme intermédiairement un composé dont la structure est analogue à celle de l'anion tris(benzènediolato)phosphate.

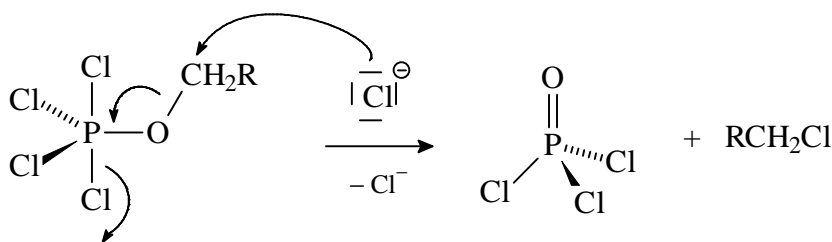
Première étape : addition nucléophile de l'alcool sur le pentachlorure de phosphore, qui peut accepter un doublet d'électrons



Deuxième étape : perte d'un ion hydrogène et d'un ion chlorure (non synchrones)



Troisième étape : substitution nucléophile sur l'atome de carbone qui possède maintenant un bon groupe partant



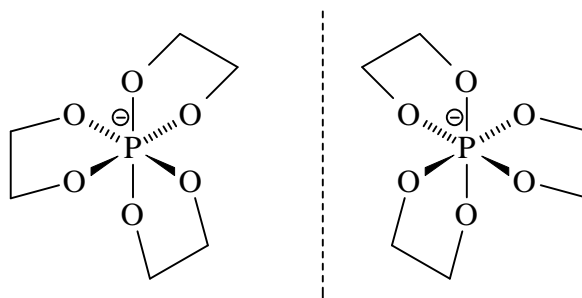
Le départ de l'ion chlorure n'est peut-être pas synchrone de la formation du composé chloré.

8. Expliquer pourquoi il est impossible, dans les conditions opératoires utilisées, d'observer la transformation de l'anion tris(benzènediolato)phosphate en 1,2-dichlorobenzène.

Une rupture de la liaison C–O est impossible dans ce composé car ni une S_N1 ni une S_N2 ne sont possibles sur un phénol même activé (attaque dorsale et inversion pyramidale de Walden impossibles ; formation d'un cation de type Ph^+ impossible car ce cation devrait avoir une structure digonale locale, inenvisageable à cause de la tension de cycle).

9. Montrer, en le représentant dans l'espace, que l'anion tris(benzènediolato)phosphate est chiral. On pourra utiliser la représentation simplifiée présentée figure 1.

Les deux structures possibles sont images spéculaires, non superposables. L'anion est chiral.



structures tridimensionnelles de l'anion

10. Justifier la formation des deux énantiomères de l'anion en proportions identiques, lors de la synthèse exposée au début de cette partie. Quel est le nom d'un tel mélange ?

Il s'agit d'un mélange racémique. Partant de produits achiraux, il est impossible sauf dédoublement spontané à l'état solide d'un conglomérat, d'obtenir un produit globalement chiral. Chaque structure formée étant chirale, on les obtient en proportions égales, ce qui donne un composé racémique et globalement achiral.

11. Quel est le principe de la méthode permettant de séparer les deux énantiomères de l'anion tris(benzènediolato)phosphate ? En quoi la cinchonidine naturelle peut-elle être utile ?

La résolution d'un mélange racémique repose sur l'établissement temporaire d'une relation de diastéréoisomérisation entre les éléments du mélange. Pour cela on peut par exemple fabriquer un sel comportant l'anion chiral et un cation chiral énantiomériquement pur, comme le cation cinchonidinium. Les deux sels sont diastéréoisomères et leurs solubilités dans un solvant donné (ici l'acétate d'éthyle) sont différentes. La séparation est aisée par filtration puis recristallisation du sel le moins soluble. Ensuite on redissout le sel ionique et on procède à l'échange de cations (sur résine échangeuse d'ions avec des ions hydrogène, par exemple, puis action de la tributylamine sur l'éluat).

12. Comment est-il possible de rendre compte de la plus forte acidité du 3,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,2-diol ($pK_A = 6,6$) par rapport au benzène-1,2-diol ($pK_A = 10,9$) ?

La base conjuguée du 3,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,2-diol a une charge négative plus dispersée que celle des ions benzènediolate, par suite de l'effet inductif attracteur des atomes de chlore portés par le cycle. Elle est donc plus stable que l'ion benzène-1,2-diolate et, par conséquent, l'acide correspondant est plus fort.

C. Étude cinétique de la racémisation de l'ion tris(benzènediolato)phosphate

Étude cinétique

13. Quelle relation lie $[\alpha]_X$ et $[\alpha]_Y$?

X et Y sont énantiomères et ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés dans des conditions de mesure identiques :

$$[\alpha]_X = -[\alpha]_Y$$

14. Quelles sont les valeurs limites de x et de y ?

Le mélange final est racémique (α tend vers 0 quand t tend vers l'infini) donc $x_\infty = y_\infty = 1/2$

15. Exprimer α en fonction de L , $[\alpha]_X$, c_X et c_Y .

Compte tenu de la relation de Biot nous avons :

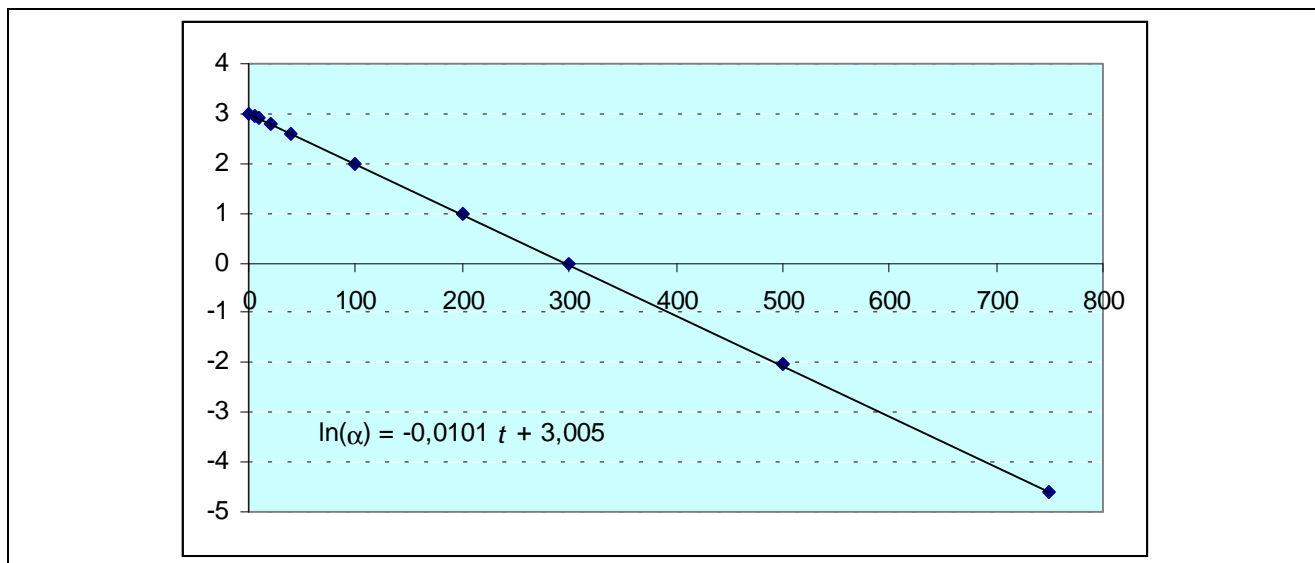
$$\alpha = L \cdot [\alpha]_X \cdot (c_X - c_Y)$$

16. Montrer que le pouvoir rotatoire de la solution peut se mettre sous la forme $\alpha = \alpha_0 \exp[-k_{\text{obs}} \cdot t]$. Donner la valeur numérique de k_{obs} dans l'unité choisie.

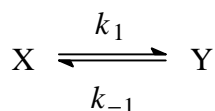
Il faut tracer la courbe $\ln \alpha(t) = f(t)$. Elle est représentée ci-après et on constate qu'il s'agit d'une droite.

Le pouvoir rotatoire de la solution décroît donc selon une loi exponentielle : $\alpha = \alpha_0 \exp[-k_{\text{obs}} \cdot t]$

La constante de vitesse k_{obs} est l'opposé du coefficient directeur de cette droite : $k_{\text{obs}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$



17. Le modèle cinétique le plus simple pour cette transformation peut s'écrire :



Montrer que $k_1 = k_{-1}$

Quand la durée de réaction tend vers l'infini, les concentrations des espèces ne varient plus. Par ailleurs, les valeurs limites des concentrations en X et Y sont égales. On en déduit la relation :

$$\lim \frac{dc_X}{dt} = 0 = k_{-1}(c_Y)_\infty - k_1(c_X)_\infty \quad \text{soit } k_1 = k_{-1}$$

18. Exprimer les dérivées temporelles de c_X et c_Y en fonction de k_1 , c_X et c_Y . En déduire l'expression de α en fonction du temps et vérifier la cohérence du modèle cinétique avec les résultats expérimentaux. Quelle est l'expression de k_{obs} ?

$$\text{On a les relations : } \frac{dc_X}{dt} = k_1(c_Y - c_X) \quad \frac{dc_Y}{dt} = k_1(c_X - c_Y)$$

$$\text{Ceci entraîne la relation suivante : } \frac{d(c_X - c_Y)}{dt} = -2k_1(c_X - c_Y)$$

Le pouvoir rotatoire est proportionnel à la différence des concentrations, nous obtenons donc l'équation différentielle en α sous la forme :

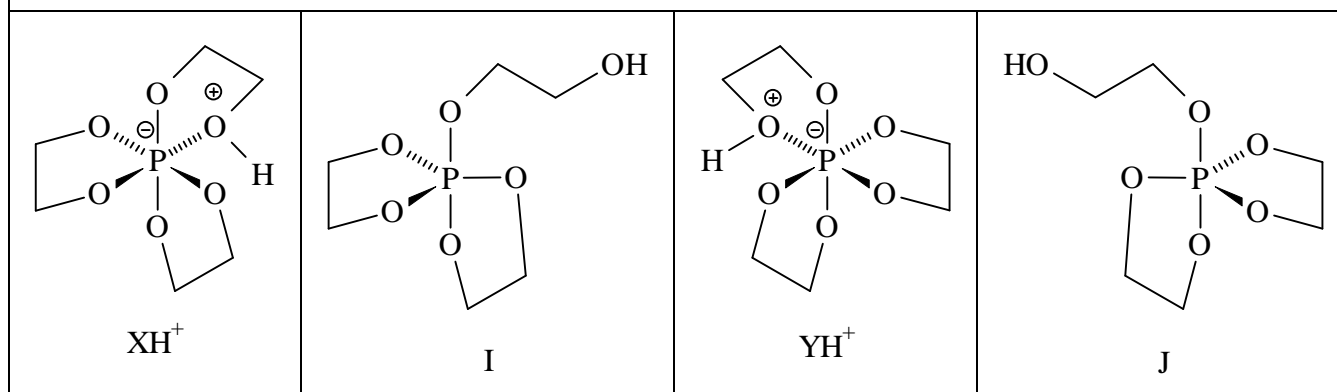
$$\frac{d\alpha}{dt} = -2k_1\alpha \quad \text{soit } \alpha = \alpha_0 \exp(-2k_1t)$$

La constante k_{obs} a pour expression : $k_{\text{obs}} = 2k_1$

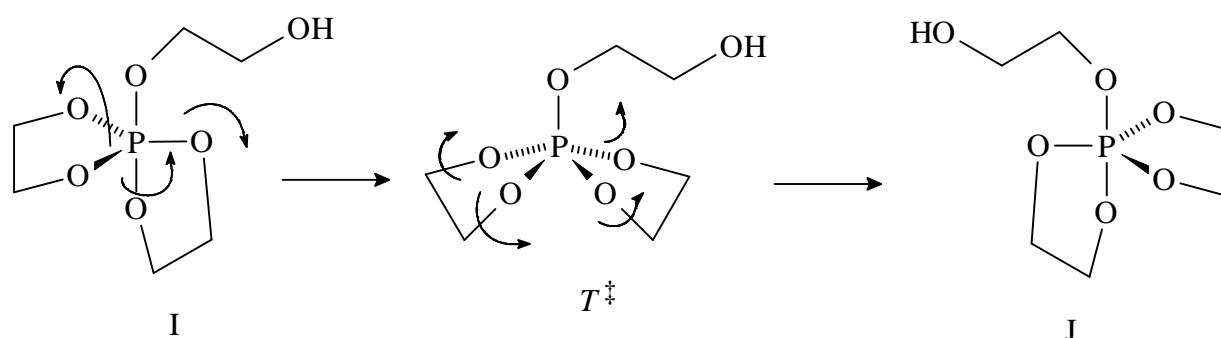
Étude mécanistique

19. Dessiner avec soin les structures tridimensionnelles de tous les composés et de T^\ddagger , en adoptant la représentation simplifiée de la figure 1. Quelle est la relation stéréochimique entre **I** et **J** ?

Il est plus simple de dessiner J à partir de la structure de YH^+ que de celle de I...



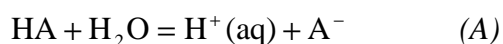
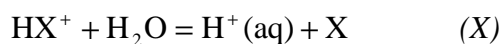
Le mécanisme de la pseudo-rotation de Berry peut être représenté comme suit :



Les deux intermédiaires I et J sont énantiomères.

20. Exprimer la constante K_1° en fonction des constantes d'acidité des couples HX^+/X et HA/A^- .

L'équation (1) est combinaison linéaire des deux équations : (1) = (A) - (X)



On en déduit que : $\ln K_1^\circ = \ln K_{(A)} - \ln K_{(X)}$ *soit* $K_1^\circ = \frac{K_{(A)}}{K_{(X)}}$

21. Justifier les relations $k_3 = k_{-3}$, $k_2 = k_4$ et $k_{-2} = k_{-4}$.

Les équations (2) et (4) traduisent le passage de deux espèces énantiomères HX^+ et HY^+ à deux espèces énantiomères I et J, respectivement, par l'intermédiaire d'un réactif achiral HA. Celui-ci ne différencie pas deux énantiomères donc les processus sont tout à fait équivalents et $k_2 = k_4$

De même, I et J sont énantiomères et la transformation de I en J se fait à la même vitesse que la transformation de J en I, par l'intermédiaire d'un état de transition achiral T^\ddagger . Donc $k_3 = k_{-3}$

Enfin, l'égalité $k_{-2} = k_{-4}$ résulte du même raisonnement que l'égalité $k_2 = k_4$

22. Exprimer la vitesse de disparition de HX^+ et la vitesse d'apparition de HY^+ en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en HX^+ , HY^+ , I et J.

On obtient immédiatement les deux expressions demandées :

$$-\frac{dc(\text{HX}^+)}{dt} = k_2 \cdot c(\text{HX}^+) - k_{-2} \cdot c(\text{I}) \quad \frac{dc(\text{HY}^+)}{dt} = -k_2 \cdot c(\text{HY}^+) + k_{-2} \cdot c(\text{J})$$

23. En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire à I et J, donner l'expression des concentrations de ces deux espèces en fonction des concentrations de HX^+ et HY^+ .

Le principe de l'état quasi-stationnaire appliqué aux intermédiaires exprime que leur vitesse d'apparition est égale à leur vitesse de disparition :

$$k_2 \cdot c(\text{HX}^+) + k_{-3} \cdot c(\text{J}) = (k_{-2} + k_3) \cdot c(\text{I}) \quad k_4 \cdot c(\text{HY}^+) + k_3 \cdot c(\text{I}) = (k_{-4} + k_{-3}) \cdot c(\text{J})$$

Avec les relations précédemment démontrées nous obtenons les deux équations :

$$k_2 \cdot c(\text{HX}^+) + k_3 \cdot c(\text{J}) = (k_{-2} + k_3) \cdot c(\text{I}) \quad k_2 \cdot c(\text{HY}^+) + k_3 \cdot c(\text{I}) = (k_{-2} + k_3) \cdot c(\text{J})$$

La résolution de ce système d'équations fournit les expressions des concentrations de I et de J sous la forme :

$$c(\text{I}) = \frac{k_2}{k_{-2}(k_{-2} + 2k_3)} [(k_3 + k_{-2}) \cdot c(\text{HX}^+) + k_3 \cdot c(\text{HY}^+)]$$

$$c(\text{J}) = \frac{k_2}{k_{-2}(k_{-2} + 2k_3)} [(k_3 + k_{-2}) \cdot c(\text{HY}^+) + k_3 \cdot c(\text{HX}^+)]$$

24. En déduire les expressions de la vitesse de disparition de HX^+ et de la vitesse d'apparition de HY^+ en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en HX^+ et HY^+ .

La vitesse de disparition de HX^+ s'écrit :

$$-\frac{dc(\text{HX}^+)}{dt} = k_2 \cdot c(\text{HX}^+) - k_{-2} \cdot c(\text{I})$$

En remplaçant la concentration de I par l'expression précédente il vient tous calculs faits :

$$-\frac{dc(\text{HX}^+)}{dt} = \frac{k_3 k_2}{(k_{-2} + 2k_3)} \cdot [c(\text{HX}^+) - c(\text{HY}^+)] \quad \frac{dc(\text{HY}^+)}{dt} = \frac{k_3 k_2}{(k_{-2} + 2k_3)} \cdot [c(\text{HX}^+) - c(\text{HY}^+)]$$

25. Le milieu est tamponné, ainsi les concentrations en ions hydrogène, A^- et HA peuvent être considérées comme constantes. En déduire les expressions de la vitesse de disparition de X et de la vitesse d'apparition de Y.

De ces hypothèses et de l'écriture de la relation d'équilibre acido-basique : $K_1^o = \frac{c(A^-) \cdot c(HX^+)}{c(AH) \cdot c(X)}$

on déduit :

$$-\frac{dc(X)}{dt} = -K_1^o \frac{c(A^-)}{c(AH)} \frac{dc(HX^+)}{dt}$$

On peut alors exprimer la vitesse de disparition de X sous la forme :

$$-\frac{dc(X)}{dt} = \frac{k_3 k_2}{(k_{-2} + 2k_3)} \cdot [c(X) - c(Y)]$$

De même nous obtenons : $\frac{dc(Y)}{dt} = \frac{k_3 k_2}{(k_{-2} + 2k_3)} \cdot [c(X) - c(Y)]$

26. Relier ces résultats à ceux de la question 18. Le mécanisme proposé rend-il compte des résultats expérimentaux ?

Les résultats sont cohérents. On trouve : $k_{\text{obs}} = 2k_1 = \frac{k_3 k_2}{(k_{-2} + 2k_3)}$

D. Utilisation de l'anion trisphate en résonance magnétique nucléaire

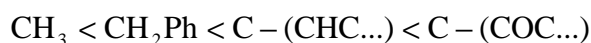
27. Considérons le bromure de tétralkylphosphonium (composé **E**) représenté ci-après [figure 3]. Quelles sont les multiplicités attendues pour les noyaux d'hydrogène appartenant aux deux groupes méthyle ? Justifier la réponse.

Le groupe méthyle du groupe méthoxy possède 3 atomes d'hydrogènes équivalents, trop éloignés de tout atome d'hydrogène ou de phosphore pour qu'un couplage scalaire soit observable. On observe donc un singulet.

Le groupe méthyle lié à l'atome de phosphore présente 3 atomes d'hydrogène équivalents, couplés à l'atome de phosphore par une constante $^3J_{\text{H-P}}$. Les autres atomes d'hydrogène sont trop éloignés de tout atome d'hydrogène pour qu'un couplage scalaire soit observable. On observe donc un doublet.

28. Quelle est le descripteur stéréochimique (*R* ou *S*) qui caractérise l'atome de phosphore dans le composé **E** ?

L'ordre de priorité autour de l'atome de phosphore est le suivant :



*Le descripteur stéréochimique est donc *R*.*

29. Considérons le composé **E'**, énantiomère de **E**. Combien de signaux observe-t-on *a priori* sur le spectre RMN ^1H du mélange équimolaire de **E** et **E'** pour les groupes méthyle ? Justifier la réponse.

Dans deux énantiomères, les signaux des atomes identiques donnent le même signal au même déplacement chimique. Le spectre RMN du mélange racémique est donc identique à celui de chaque énantiomère. On observe donc un singulet pour les groupes méthoxy et un doublet pour les groupes méthyle liés à l'atome de phosphore.

30. De même, combien de signaux observe-t-on sur le spectre RMN ^{31}P pour les atomes de phosphore du même mélange ?

L'atome de phosphore possède dans les deux énantiomères des environnements énantiomères. Le champ local est donc le même et chaque énantiomère donne un seul signal. Ce signal est un doublet (couplage P-H).

31. Dans de l'hexadeutérobenzène C_6D_6 (solvant), on introduit une petite quantité du mélange équimolaire de **E** et **E'** solides. On observe que les solides ne se dissolvent pas. Lorsqu'un équivalent molaire du composé {anion trisphate énantiomériquement pur, cation tributylammonium} est ajouté, on observe que le milieu devient homogène. Que peut-on en déduire ?

Il se forme un nouveau composé, résultant d'un échange d'anions autour du phosphore (l'ion bromure est remplacé par un ion trisphate).

NB : ces composés sont des paires d'ions intime car le benzène est un solvant apolaire (c'est pourquoi il a peu d'affinité pour un couple cation phosphonium – ion bromure) et peu dissociant.

32. Le spectre RMN ^1H de la solution précédente est enregistré à une fréquence de 600 MHz. Les signaux des noyaux d'hydrogène des groupes méthyle sont représentés ci-après [figure 4]. Comment peut-on rendre compte de la forme de ces massifs ?

Les deux paires d'ions {anion trisphate, ion phosphonium (R)} et {anion trisphate, ion phosphonium (S)} sont diastéréoisomères. Ainsi les environnements locaux des atomes de phosphore ne sont plus les mêmes pour les deux ions phosphonium et les déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène sont différents. On observe donc deux singulets et deux doublets.