

PCSI 2021/2022

option PC

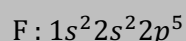
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

Liaison hydrogène et liaison halogène

I) Caractéristiques et applications de la liaison halogène

Atomes d'halogène et ions halogénure

1) Configuration électronique du fluor ($Z = 9$) :



2) Comme il n'existe qu'un isotope naturel du fluor, la masse molaire de cet élément est égale à la masse molaire de cet isotope. On trouve dans les données : $M(\text{F}) = 19,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Or on sait que pour un isotope de nombre de masse A , la masse molaire vaut $M = (A \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; on en déduit immédiatement que $A = 19$. Un atome de fluor possède donc 19 nucléons dans son noyau, d'où :

Le noyau d'un atome de fluor est composé de :
 $Z = 9$ protons et $N = A - Z = 10$ neutrons.

3) La couche électronique la plus élevée à contenir des électrons est la couche $n = 2$ (orbitales $2s$ et $2p$). Le fluor est donc dans la **deuxième période** (ligne) de la classification.

La configuration électronique se termine par p^5 : le fluor est donc dans la **5^{ème} colonne du bloc p** .

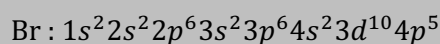
Le bloc p étant précédé du bloc s (colonnes n°1 et 2) et du bloc d (10 colonnes numérotées 3 à 12), il occupe les 6 colonnes numérotées de 13 à 18. La 5^{ème} colonne du bloc p est donc la colonne n°17.

Le fluor est situé (période 2 ; colonne 17) dans le tableau périodique des éléments.

4) Les électrons de valence du fluor sont $2s^2$ et $2p^5$ car ils sont dans les OA de la couche la plus élevée $n = 2$. Le fluor possède donc 7 électrons de valence, et il en est de même pour tous les halogènes, car ils font partie d'une même colonne :

Les halogènes ont 7 électrons de valence.

Le brome étant le troisième halogène, on déduit que sa configuration électronique se termine par $4p^5$ (puisque le fluor, situé deux périodes au-dessus, se termine par $2p^5$). On se rappelle également que, dans l'ordre de remplissage des OA, les OA $3d$ se remplissent après les OA $4s$, d'où la configuration :



Comme pour le fluor, les électrons de valence sont ceux des OA de la couche $n = 4$, la plus élevée, soit les électrons $4s^2$ et $4p^5$. Il n'y en a pas d'autre car les OA de toutes les couches inférieures sont

complètes.

Le numéro atomique du brome s'obtient en comptant les électrons de la configuration électronique de l'atome neutre, on trouve :

$$Z = 35$$

5) Les halogènes étant situés très à droite dans la classification périodique, ils ont une **électronégativité relativement élevée**. Ils tendent donc à capter des électrons provenant d'atomes moins électronégatifs qu'eux.

Ce faisant, ils peuvent compléter leurs OA $4p$. Il leur faut pour cela **un seul électron**, puisqu'ils acquièrent alors la configuration électronique d'un gaz noble (fin en np^6) qui est particulièrement stable.

Les halogènes donnent donc couramment des ions halogénure X^- .

6) La polarisabilité est un paramètre caractérisant **l'aptitude qu'a le nuage électronique d'une entité à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur**.

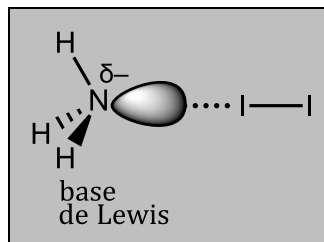
Plus on descend dans la colonne des halogènes, **plus la taille de l'ion halogénure augmente** ; les électrons de valence occupent en effet des OA de n plus élevé. On constate ce phénomène dans le tableau « rayon de Van der Waals » des atomes X ; l'évolution est similaire pour les ions X^- .

Or plus l'ion X^- est gros, plus les électrons de valence sont éloignés de leur noyau, et donc moins sensibles à l'attraction de celui-ci. Ils sont donc davantage sensibles aux effets d'un champ extérieur :

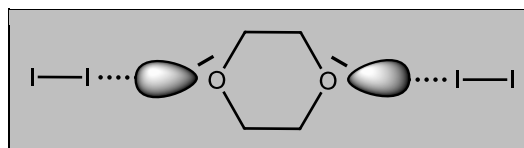
La polarisabilité augmente selon : $\alpha(F^-) < \alpha(Cl^-) < \alpha(Br^-) < \alpha(I^-)$

Caractéristiques structurales de la liaison halogène

7) Comme indiqué dans le document en première page de l'énoncé, la liaison halogène s'établit entre la zone électropositive de l'atome d'halogène X d'une molécule et une base de Lewis B . L'ammoniac, de formule NH_3 est une **base de Lewis**, puisqu'elle possède un **doublet non liant sur l'atome d'azote, polarisé négativement**. C'est donc un accepteur de liaison halogène :



8) Le dioxane possède deux atomes d'oxygène, qui sont des sites basiques au sens de Lewis, sur les atomes opposés de son cycle. Il peut donc accepter **simultanément deux** liaisons halogène, comme on le voit sur les exemples de la figure 2, d'où la qualification d'accepteur ditopique :



9) Les atomes participant à une liaisons halogène se retrouvent **alignés**, cela permet au doublet non liant de la base de Lewis de se lier à la zone électropositive de l'atome d'halogène qui, comme le montre le schéma de la première page, est situé dans l'axe de la liaison covalente de la molécule donneuse.

Le rapport de réduction RR semble être un critère pertinent pour évaluer l'intensité d'une liaison halogène. En effet, plus il est inférieur à 1 plus les atomes impliqués se rapprochent de manière

atypique, ce qui traduit une liaison halogène plus intense.

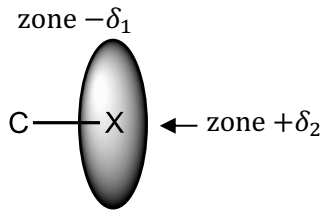
Dans les exemples fournis, on constate qu'à chaque fois que le donneur est un atome d'iode, le rapport RR est inférieur à 0,90 (RR vaut 0,80 ou 0,83 avec le dioxane, figure 2, et RR vaut 0,89 avec un nitrile). Dans la figure 3, on constate qu'en passant à l'atome de brome, puis à l'atome de chlore, le RR augmente à 0,97 puis 1,01. La liaison halogène semble donc plus faible avec Br qu'avec I, et quasi inexistante avec Cl. On peut supposer que le fluor n'est pas du tout concerné par la liaison halogène.

En conclusion :

Pouvoir donneur de liaison halogène : I > Br > Cl > F

Interprétation :

D'après le schéma fourni, on voit que la liaison halogène est due à la dissymétrie du nuage électronique de l'atome d'halogène, qui permet à une zone positive d'apparaître :



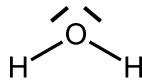
On peut penser que plus l'atome X est polarisable, plus son nuage électronique est déformable et donc susceptible de faire apparaître une telle zone positive. Cela permettrait d'expliquer le **pouvoir donneur de l'halogène, croissant avec la polarisabilité**.

On peut aussi remarquer que plus l'halogène est électro-négatif, plus il est globalement chargé négativement, donc plus δ_1 est élevée et δ_2 faible, affaiblissant en conséquence la liaison halogène. Il est donc ainsi cohérent que les atomes d'halogène les plus électro-négatifs (en haut de colonne) soit de moins bons donneurs de liaison halogène.

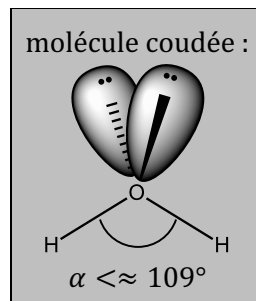
Aspects énergétiques des liaisons hydrogène et halogène

a) Liaison hydrogène dans la glace

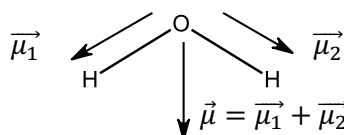
10) Structure de Lewis de l'eau :



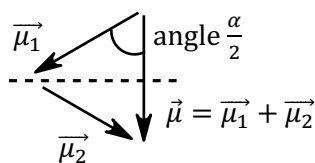
Le type VSEPR est donc **AX₂E₂**, qui *dérive* du polyèdre de coordination $n = 4$, c'est-à-dire le tétraèdre. La molécule est donc **coudée**, avec un angle $\widehat{\text{H}\text{O}\text{H}}$ mesurant un peu moins de 109° , en raison du caractère plus répulsif des doublets non liants par rapport aux doublets liants (l'angle expérimental mesure $104,5^\circ$) :



11) Le vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule d'eau est la somme des vecteurs moment dipolaire $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ de chaque liaison O-H :



Les vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ étant dirigés selon les liaisons O-H correspondantes, ils forment entre eux l'angle $\alpha = 104,5^\circ$, ce qui donne la construction :



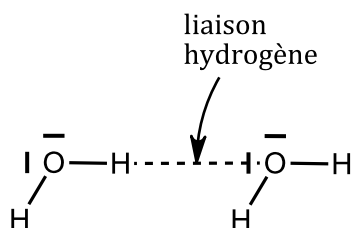
On trouve donc :

$$\mu = 2 \times \mu_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

On en déduit la norme du moment dipolaire d'une liaison O-H :

$$\mu_1 = \frac{\mu}{2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = 1,52 \text{ D}$$

12) La liaison covalente et la liaison hydrogène étant alignées, le schéma est le suivant :



La distance $d = 276 \text{ pm}$ entre les deux atomes d'oxygène est donc la somme de la longueur de la liaison covalente $\ell_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$, que l'on trouve dans les données, et de la longueur de la liaison hydrogène ℓ , d'où :

$$\ell = d - \ell_{\text{OH}} = 180 \text{ pm}$$

13) L'énergie d'une liaison hydrogène provenant d'une liaison O-H dans le donneur associé à un atome O dans l'accepteur est d'environ $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

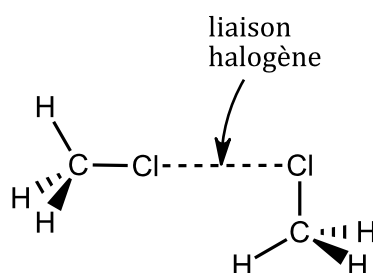
On trouve dans les données une enthalpie de dissociation de la liaison covalente O-H : $459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cela correspond au transfert thermique à apporter pour rompre une mole de liaisons dans un système maintenu à pression constante).

La liaison hydrogène est environ 20 fois plus faible que la liaison covalente. Lorsque l'eau se sublime (c'est-à-dire passe l'état solide de glace à l'état gazeux), ce sont donc ces liaisons hydrogène qui sont rompues : les molécules se séparent ainsi les unes des autres. Les liaisons covalentes ne sont pas affectées.

b) Énergie de la liaison halogène

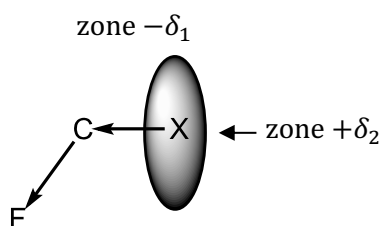
14) Comme on a pu le lire précédemment, et comme on le voit sur les figures 2 et 3, la liaison halogène est directionnelle, c'est-à-dire que la liaison covalente C-X et la liaison halogène tendent à s'aligner, de la même manière que pour la liaison hydrogène.

L'association doit se faire entre la zone positive de X dans C-X avec la zone négative de X dans l'autre molécule, qui est latérale, donc probablement ainsi :



En comparant les valeurs de E_X entre les colonnes 1 et 2 d'une part, et entre les colonnes 3 et 4 d'autre part, on constate dans les deux cas que **la liaison halogène est bien plus intense entre atomes de brome qu'entre atomes de chlore**. Ceci est conforme aux conclusions qu'on avait tirées de l'analyse des RR à la question 9.

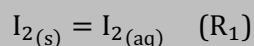
15) Le fluor étant très électronégatif, il exerce un **effet inductif attracteur**, c'est-à-dire qu'il appauvrit globalement l'atome d'halogène voisin en densité électronique. Cela doit se ressentir notamment en **accentuant la charge de la zone positive δ_2** :



La zone positive étant plus localisée, l'effet γ est sans doute relativement plus important que sur la zone négative δ_1 , d'où l'augmentation nette de l'intensité de la liaison halogène.

Application de la liaison halogène à l'accroissement de la solubilité

16) Le diiode est un solide moléculaire. Son équation de dissolution simple dans l'eau est donc :



Pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre, on se place dans une situation d'équilibre, c'est-à-dire une **solution saturée** : cristaux de diiode solide en présence d'une solution pour laquelle la concentration $[I_{2(aq)}]_{eq} = s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans ce cas, la loi de Guldberg et Waage est applicable :

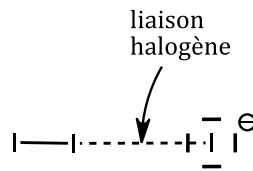
$$K^{\circ}_1 = Q_{1eq} = \frac{[I_{2(aq)}]_{eq}}{c^{\circ}} = \frac{s}{c^{\circ}}$$

$$K^{\circ}_1 = 1,36 \cdot 10^{-3}$$

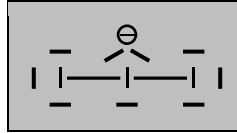
Le diiode est une molécule apolaire, n'ayant pas d'affinité particulière pour l'eau, qui est polaire ; pour incorporer du diiode, les molécules d'eau doivent se séparer alors qu'elles sont liées par liaison hydrogène, ce qui n'est pas favorable. Le diiode est hydrophobe.

En revanche, un solide ionique comme KI est très soluble dans l'eau sous forme d'ions K^+ et I^- , car ces ions sont fortement solvatés par l'eau (interactions ion-dipôle) et car l'eau est un solvant de permittivité relative très élevée $\epsilon \approx 80$, ce qui signifie que les ions s'y séparent facilement.

17) Les ions I^- jouent le rôle de base de Lewis et s'associent avec la zone positive d'une molécule de I_2 :



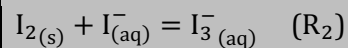
18) Structure de Lewis de I_3^- :



19) Comme $K^\circ \gg 1$, on s'attend à ce que la réaction R soit **quantitative**, c'est-à-dire quasi-totale à l'équilibre. Si les ions $I_{(aq)}^-$ sont en excès, ce sont donc les molécules $I_{2(aq)}$ qui devraient se retrouver en **concentration négligeable** devant celles de $I_{(aq)}^-$ et de $I_{3(aq)}^-$ une fois l'équilibre atteint.

Pour modéliser la dissolution de $I_{2(s)}$ dans une solution contenant un excès d'ions $I_{(aq)}^-$, il est alors pertinent d'utiliser une seule équation en **additionnant les équations des réactions R_1 et R**, ce qui permet de ne plus faire apparaître $I_{2(aq)}$ que l'on prévoit négligeable.

On obtient la réaction de dissolution :



Comme $R_2 = R_1 + R$, on en déduit :

$$K_2^\circ = K_1^\circ \times K^\circ = 0,63$$

20) On réalise un bilan de matière en raisonnant avec la réaction de dissolution R_2 . On note x_{eq} l'avancement volumique à l'équilibre :

	$I_{2(s)}$	$I_{(aq)}^-$	$I_{3(aq)}^-$
apporté	excès	C	0
équilibre (solution saturée)	présent	$C - x_{eq}$	x_{eq}

(concentrations dans la solution)

À l'équilibre, la loi de Guldberg et Waage donne :

$$K_2^\circ = Q_{2eq} = \frac{x_{eq}}{C - x_{eq}}$$

On en tire :

$$x_{eq} = \frac{K_2^\circ}{1 + K_2^\circ} C = 0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve donc à l'équilibre :

$$[I_{3(aq)}^-]_{eq} = x_{eq} = 0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[I_{(aq)}^-]_{eq} = C - x_{eq} = 0,31 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Validation de l'hypothèse : comme la loi de Guldberg et Waage est applicable à toutes les réactions à l'équilibre dans un système, elle est toujours valable pour la réaction R_1 . On a donc toujours dans cette solution : $[I_{2(aq)}]_{eq} = K_1^\circ \cdot c^\circ = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette concentration est bien négligeable devant $[I_{3(aq)}^-]_{eq}$ et devant $[I_{(aq)}^-]_{eq}$. On avait donc bien raison de ne considérer que la réaction R_2 dans le bilan

de matière.

Conclusion :

La solubilité du diiode dans une solution $C_{KI} = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est de $0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On obtient alors une solution saturée contenant :

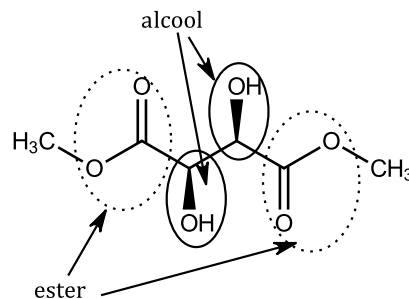
$$\begin{aligned} [I_{3(aq)}^-]_{eq} &= 0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [I_{(aq)}^-]_{eq} = 0,31 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; \\ [I_{2(aq)}]_{eq} &= 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; [K_{(aq)}^+] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

II) Liaison hydrogène et organocatalyse en synthèse organique

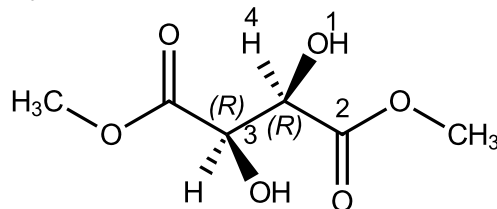
Préparation des catalyseurs TADDOL

21) La molécule **2** comporte :

- deux groupes hydroxyle OH : fonctions **alcool** ;
- deux groupes caractéristiques COOR : fonctions **ester**.



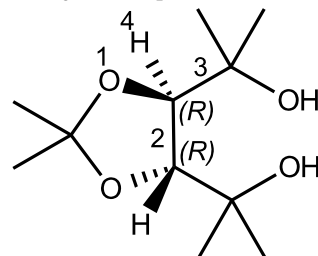
Pour nommer cette molécule, il faut préciser le stéréodescripteur de chacun de ses atomes asymétriques (on n'indique les priorités que pour les groupes de l'atome asymétrique de droite ; pour l'autre, les groupes sont les mêmes).



Cette molécule est donc le :

(2R,3R)-2,3-dihydroxybutanedioate de méthyle

22) Les stéréodescripteurs des atomes asymétriques du TADDOL **4** sont tous les deux *R* :



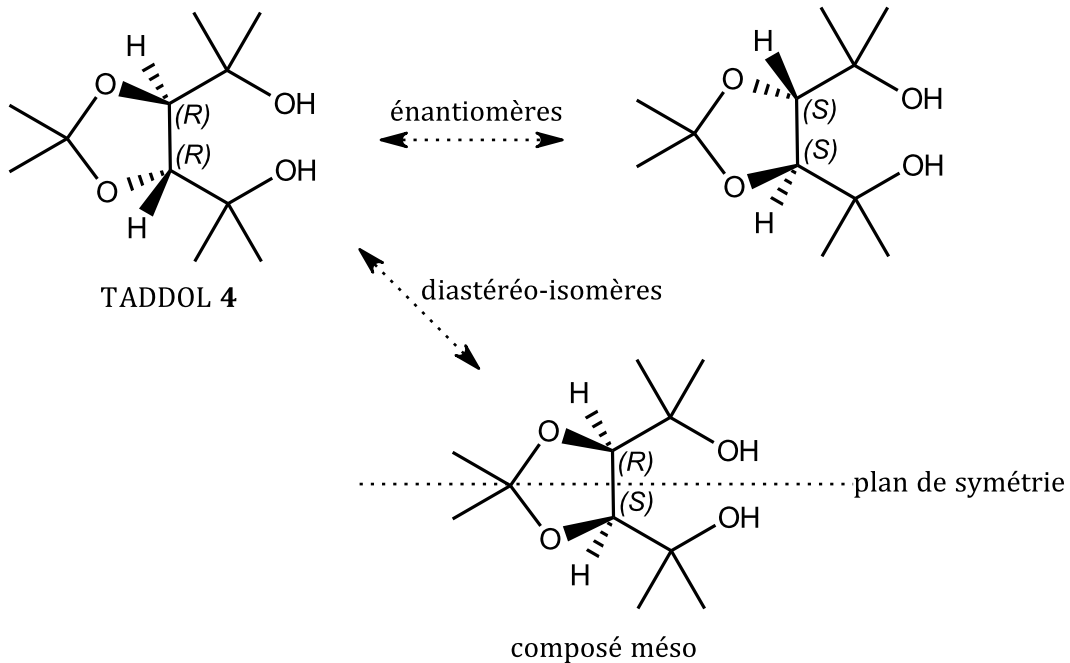
Par conséquent, son image dans un miroir possède deux stéréodescripteurs *S* : c'est donc nécessairement une molécule différente.

Le TADDOL 4 est chiral.

Comme les deux atomes asymétriques du TADDOL portent les mêmes substituants, si l'un d'eux est de

configuration R et l'autre S, alors il apparaît un plan de symétrie dans la molécule : c'est un composé méso, achiral.

Le TADDOL **4** possède donc **deux** stéréo-isomères : son énantiomère, de descripteurs (S,S) et le composé méso (R,S), qui lui est diastéréo-isomère :



23) On sait que le magnésium est un élément alcalino-terreux, donc possédant **deux électrons de valence** et beaucoup moins électronégatif que les atomes d'oxygène et de brome auxquels il est lié ; il se retrouve donc sous forme **d'ion Mg^{2+}** ; le brome étant un halogène, il complète son OA 4p de valence avec un électron pour donner **l'ion bromure Br^-** .

Dans ROMgBr, les liaisons sont fortement ioniques ; on peut modéliser ce composé comme l'association des ions RO^- , Mg^{2+} , Br^- .

Le THF a une permittivité relative bien plus faible que celle de l'eau, ce qui signifie que les ions s'y attirent bien plus fortement. En conséquence, ils restent accolés les uns aux autres pour former l'entité notée ROMgBr. Dans l'eau, les ions se sépareraient et se disperseraient dans le solvant pour donner des entités chimiques indépendantes.

24) NH_4Cl est la formule brute d'un solide ionique, constitué **d'ions chlorure Cl^-** (le chlore est un halogène, la justification est identique à celle de l'ion bromure à la question précédente) et **d'ions ammonium NH_4^+** .

L'eau étant un solvant très dissociant pour les ions, ces deux ions s'y trouvent sous forme de deux espèces chimiques indépendantes : $Cl^-_{(aq)}$ et $NH_4^+_{(aq)}$.

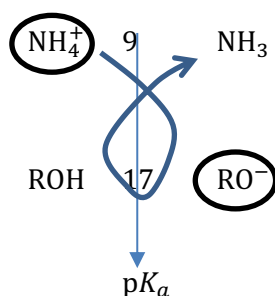
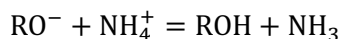
L'ion ammonium est l'acide conjugué de l'ammoniac NH_3 :

$$pK_a(NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}) \approx 9$$

25) Lorsqu'on agite le mélange M et la solution aqueuse contenant les ions NH_4^+ , deux phénomènes ont lieu :

a) les ions des structures ROMgBr se dissocient sous l'effet de l'eau ; les ions Mg^{2+} et Br^- passent en phase aqueuse ;

b) les fonctions alcoolate RO^- , qui sont des bases très fortes ($pK_a(ROH/RO^-) \approx 17$) sont protonnées par les ions ammonium, ce qui permet d'obtenir les alcools correspondants, selon :



Les alcoolates du mélange M sont alors transformés en TADDOL et en méthanol.

L'ammoniac et le méthanol, qui sont des petites molécules fortement hydrophiles car donneuses et acceptrices de liaisons hydrogène, passent en phase aqueuse ; en revanche, le TADDOL, qui possède une large partie hydrophobe, est davantage soluble dans le THF.

En conclusion, à l'issue de cette étape de « quenching » ou « hydrolyse acide », on obtient deux phases :

- une phase organique, contenant majoritairement le TADDOL ;
- une phase aqueuse, contenant majoritairement les ions Mg^{2+} , Br^- , NH_4^+ , Cl^- , le méthanol CH_3OH et l'ammoniac NH_3 .

26) À la question précédente, on a indiqué dans quelle phase se trouvait majoritairement chaque espèce chimique. Mais il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'équilibres de partage entre deux phases ; une quantité minoritaire de chaque espèce se trouve donc nécessairement en équilibre dans l'autre phase.

Ainsi, quand on a isolé la phase aqueuse après la décantation, on souhaite **recupérer la petite quantité de TADDOL qui s'y trouve**. C'est pourquoi on extrait la phase aqueuse avec de l'éther, solvant organique dans lequel le TADDOL est très soluble.

On extrait trois fois avec 50 mL d'éther plutôt qu'une fois avec 150 mL **pour améliorer l'efficacité de l'extraction**.

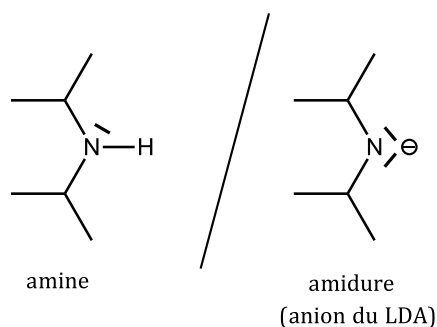
27) « Sécher sur Na_2SO_4 » signifie que l'on souhaite se débarrasser de la petite quantité d'eau qui se trouve dissoute dans la phase organique, ce qui est nécessaire pour purifier cette dernière avant d'évaporer le solvant.

Pour cela, on place la phase organique dans un erlenmeyer, on introduit une spatule de Na_2SO_4 , et on agite en tournant l'erlenmeyer. Si la poudre de Na_2SO_4 prend en masse et colle aux parois, c'est qu'elle absorbe de l'eau. On en ajoute alors une autre spatule, on agite à nouveau... jusqu'à ce que la poudre reste en fine suspension dans la phase organique, ce qui signifie qu'il n'y a plus d'eau à absorber. On peut alors filtrer sur plissé, dans un ballon adapté à l'évaporateur rotatif, pour l'étape suivante.

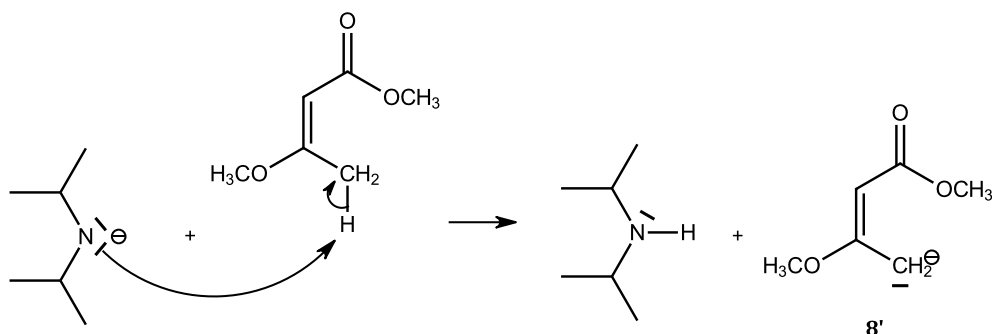
« On concentre sous vide » signifie qu'on place la solution précédente dans un **évaporateur rotatif** : on allume alors une pompe à vide qui réduit fortement la pression dans le montage, on met le ballon en rotation et on le descend dans un bain marie. Cela a pour effet de provoquer l'évaporation rapide et régulière du solvant. Le solide (TADDOL) peut alors se déposer en fine couche sur les parois du ballon.

Réaction stéréosélective catalysée par le TADDOL

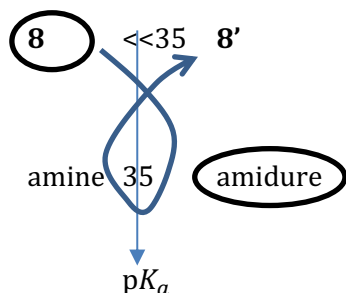
28) Un atome d'azote porteur d'une charge négative est un ion **amidure**. Son acide conjugué est une **amine**. Ici, le couple est :



29) L'échange de protons se produit selon :

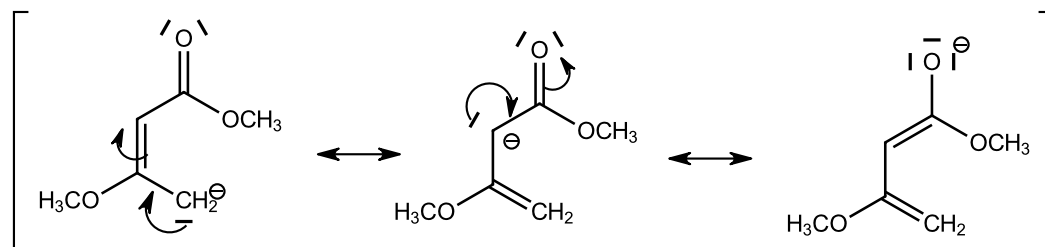


30) La réaction précédente étant quantitative, on en déduit que **l'ion amidure est une base nettement plus forte que 8'**, autrement dit que le pK_a du couple **8/8'** est inférieur à celui du couple amine/amidure (35) d'au moins plusieurs unités.



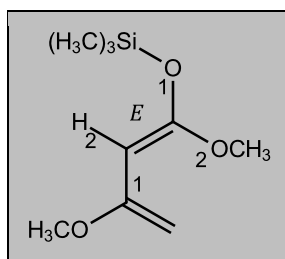
31) Sur la formule de **8'** écrite précédemment, on voit un atome de carbone porteur d'un doublet non liant et d'une charge négative, c'est-à-dire un carbanion.

Mais on constate que ce doublet non liant est **conjugué** avec les deux doublets pi des liaisons doubles voisines, ce qui permet à la charge négative d'être **délocalisée**, ce dont on rend compte grâce aux trois formules mésomères suivantes :

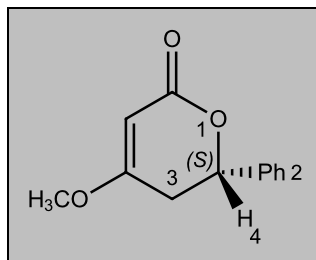


Dans la troisième formule, c'est un atome d'oxygène qui porte la charge négative ; cette formule doit donc être assez représentative. La délocalisation est efficace : **8'** est fortement stabilisé par mésomérie, ce qui peut interpréter la valeur particulièrement basse du pK_a .

32) Les groupes prioritaires sont situés en *trans* de la liaison double : le descripteur est donc *E* :



33) L'isomère de 7 dont l'atome asymétrique a le stéréodescripteur *S* est :



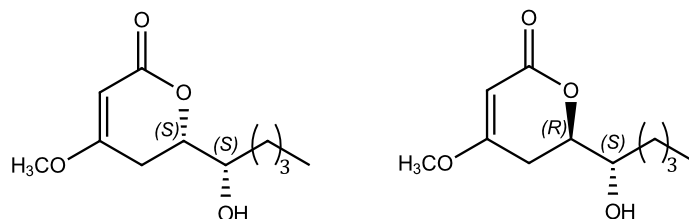
Obtention de la (-)-pestalotine et d'un de ses analogues non naturels

34) Le (-) signifie que la molécule est **lévogyre**, le (+) qu'elle est **dextrogyre**. Ces termes signifient qu'une solution qui les contient a un **pouvoir rotatoire** respectivement négatif et positif.

Le pouvoir rotatoire d'une solution se mesure avec un **polarimètre** (de Laurent).

35) En comparant ces deux molécules, on constate que la configuration de l'atome asymétrique du cycle est inversée : les deux molécules sont donc de configurations différentes.

Cependant, ces molécules ne sont pas énantiomères, sinon les **deux** atomes asymétriques auraient leur configuration inversée, ce qui n'est pas le cas de l'atome contenu dans la branche latérale.



La (-)-pestalotine et la (+)-epipestalotine sont diastéréo-isomères.