

# Chapitre 9

## Chimie Organique

### 9.1 Rappels de cours

#### 9.1.1 Généralités

- Notations :

$X$  : atome d'halogène (F, Cl, Br ou I)

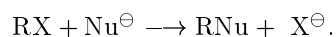
$RCOY$  : dérivé d'acide carboxylique (chlorure d'acide, ester, anhydride d'acide, amide)

$[o]$  : notation générale pour une oxydation

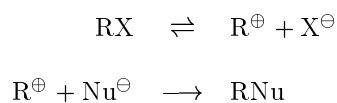
$SE$  : substitution électrophile

$AN$  : addition nucléophile

- Stéréochimie : les notions essentielles sont rappelées dans le problème 9.3.1.
- Substitution nucléophile ( $SN$ ) : l'équation bilan est, dans le cas de l'attaque d'un nucléophile  $Nu^\ominus$  sur un composé halogéné  $RX$  :



$SN_1$  : substitution nucléophile en deux étapes, l'attaque du nucléophile étant équiprobable de part et d'autre du carbocation intermédiaire :



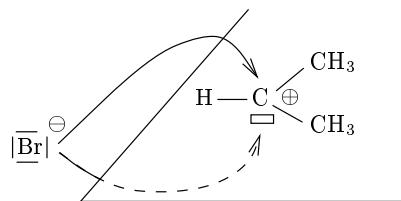


FIG. 9.1 - Deuxième étape de la  $SN_1$  dans le cas de la réaction du propan-2-ol et du bromure d'hydrogène

La loi cinétique est d'ordre 1 :  $v = k[RX]$ .

$SN_2$ : substitution nucléophile en une seule étape. Si l'attaque du nucléophile a lieu sur un carbone asymétrique, il se produit une inversion de WALDEN. La loi cinétique est d'ordre 2 :  $v = k[Nu][RX]$ .

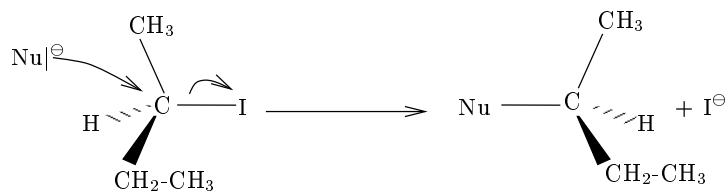
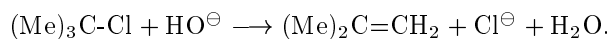


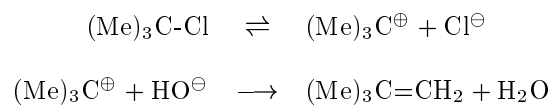
FIG. 9.2 - Mécanisme de la  $SN_2$

- Élimination ( $E$ ) : favorisée par un milieu basique et une température élevée.

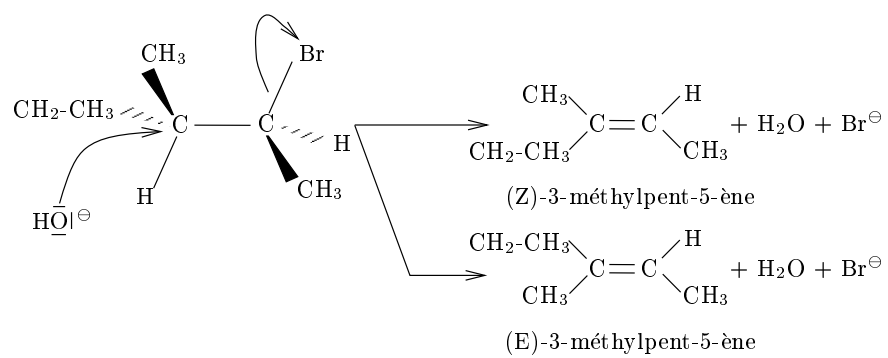
L'équation bilan est, dans le cas de l'attaque du 2-chloro-2-méthylpropane par la soude :



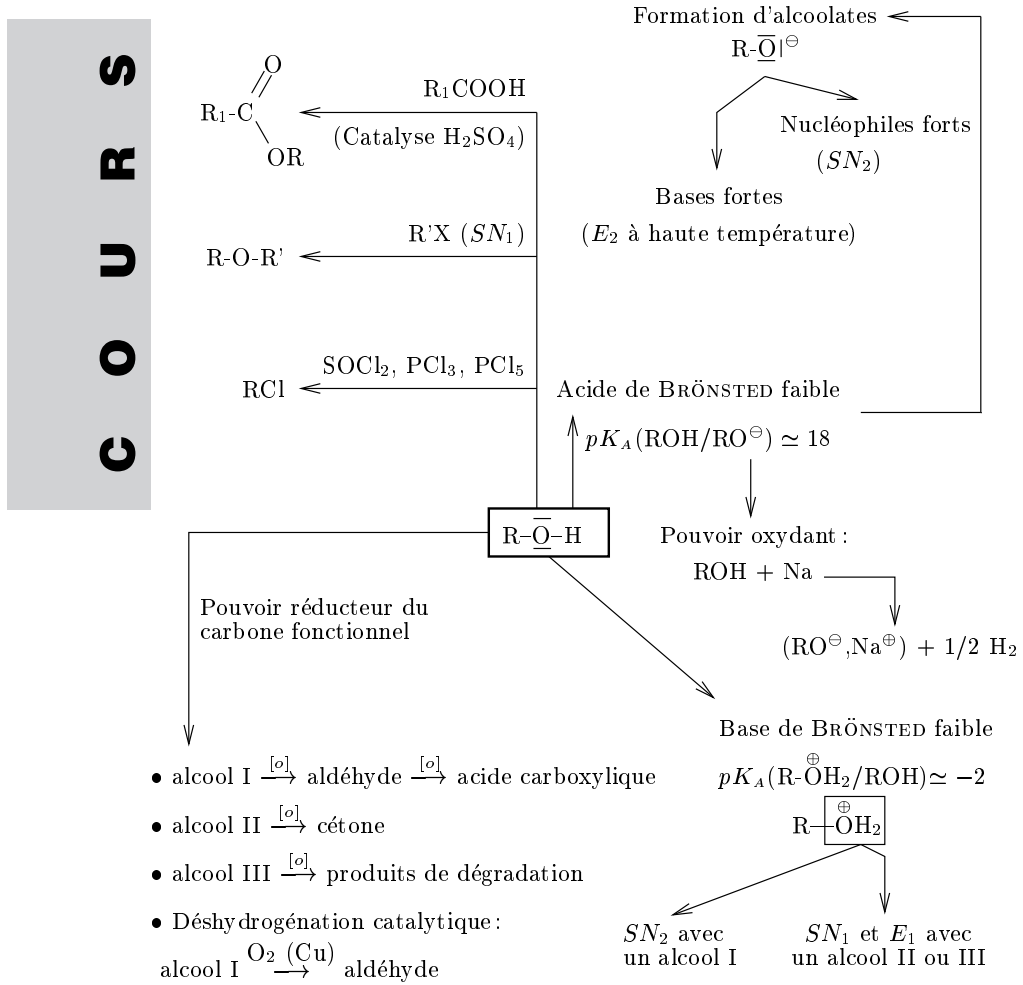
$E_1$  : élimination en deux étapes, avec passage par un carbocation. On obtient généralement l'alcène E :



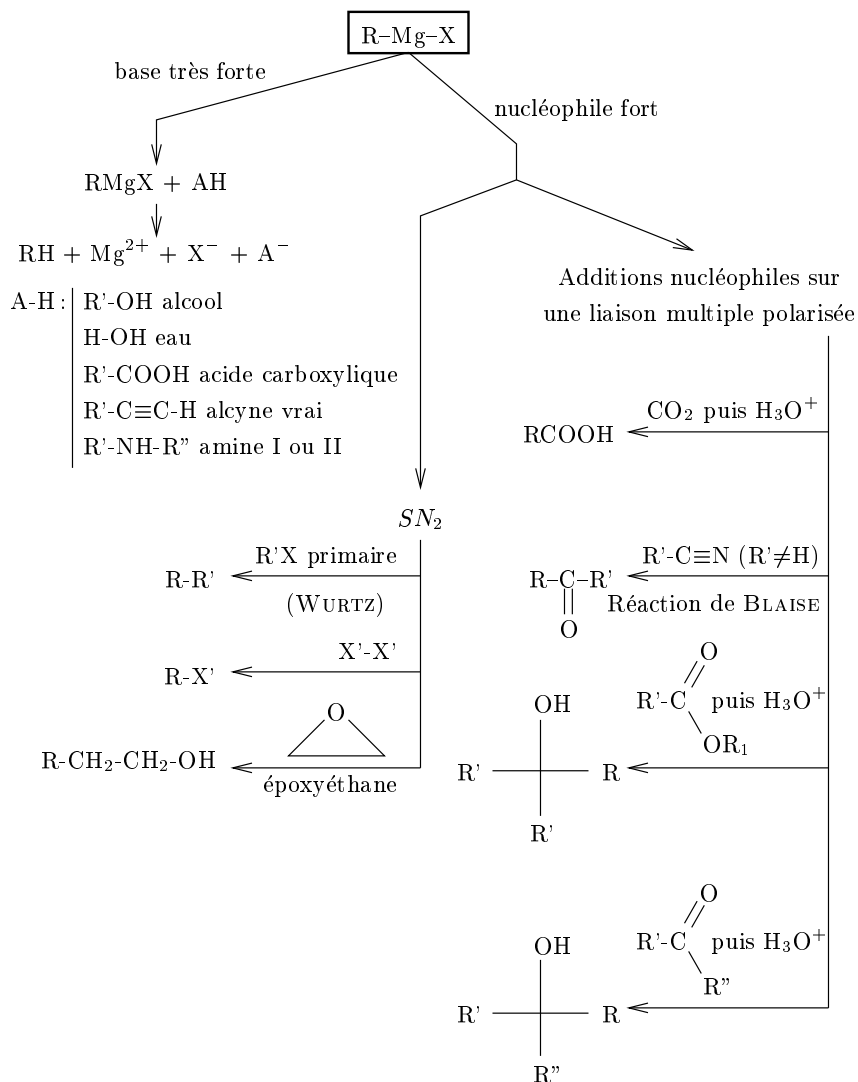
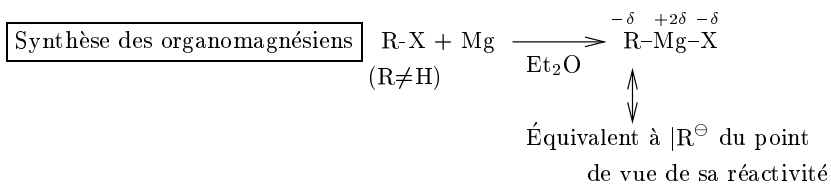
$E_2$  : élimination en une seule étape. En général, on obtient majoritairement le produit le plus substitué (règle de SAYTSEV).

FIG. 9.3 - Mécanisme de la  $E_2$

## 9.1.2 Les alcools

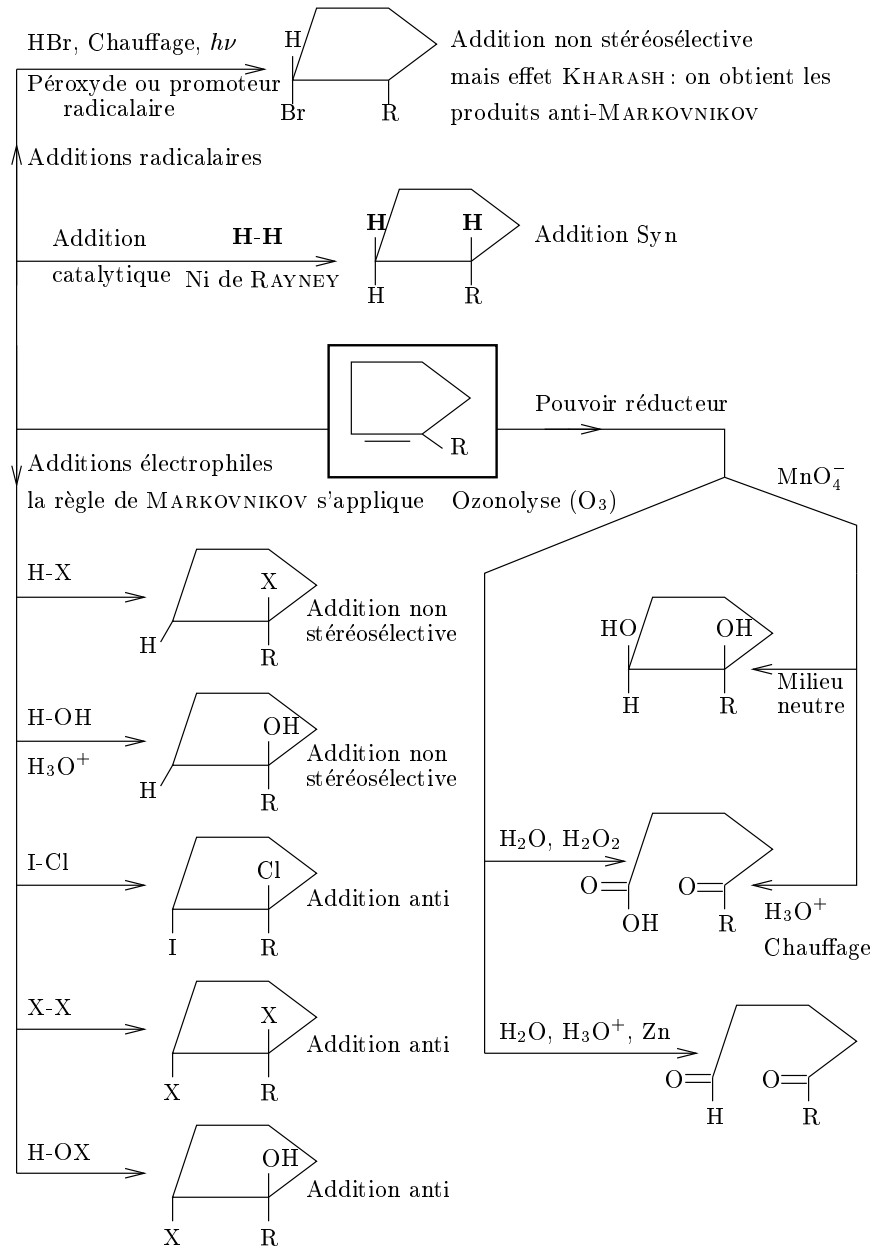


## 9.1.3 Les organomagnésiens

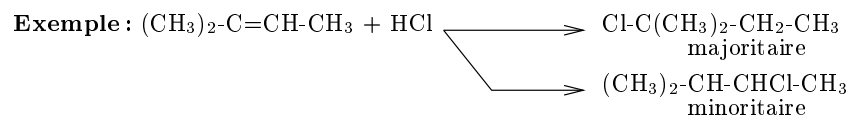


## 9.1.4 Les alcènes

C O U R S



**Règle de MARKOVNIKOV :** par addition électrophile sur un alcène, on obtient le produit résultant du carbocation intermédiaire le plus stable.



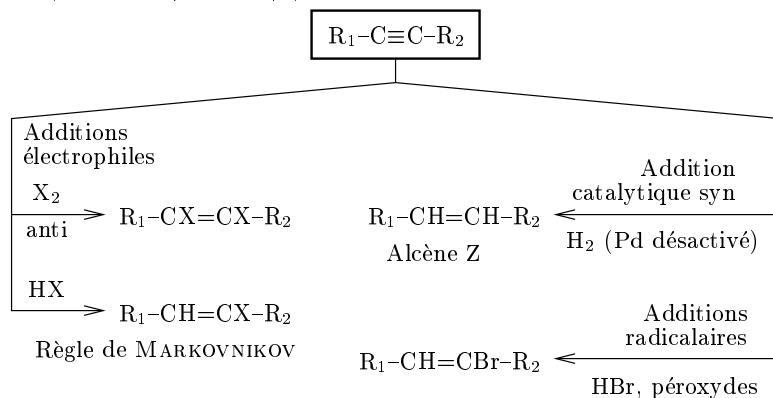
### 9.1.5 Les alcynes

Structure générale :  $R_1-C\equiv C-R_2$

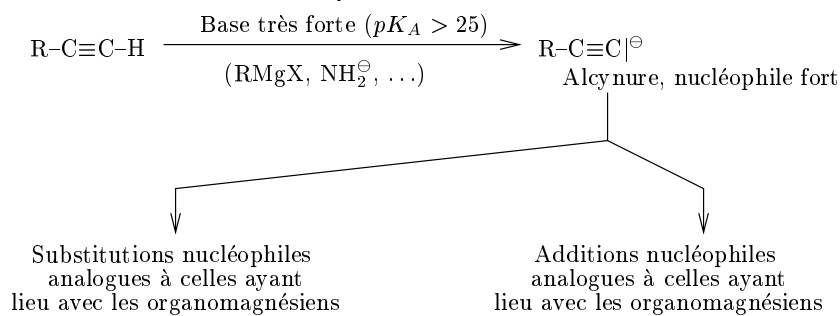
Alcyne vrai :  $R-C\equiv C-H$

La triple liaison carbone-carbone implique que beaucoup de réactions sont analogues à celles qui ont lieu pour les alcènes.

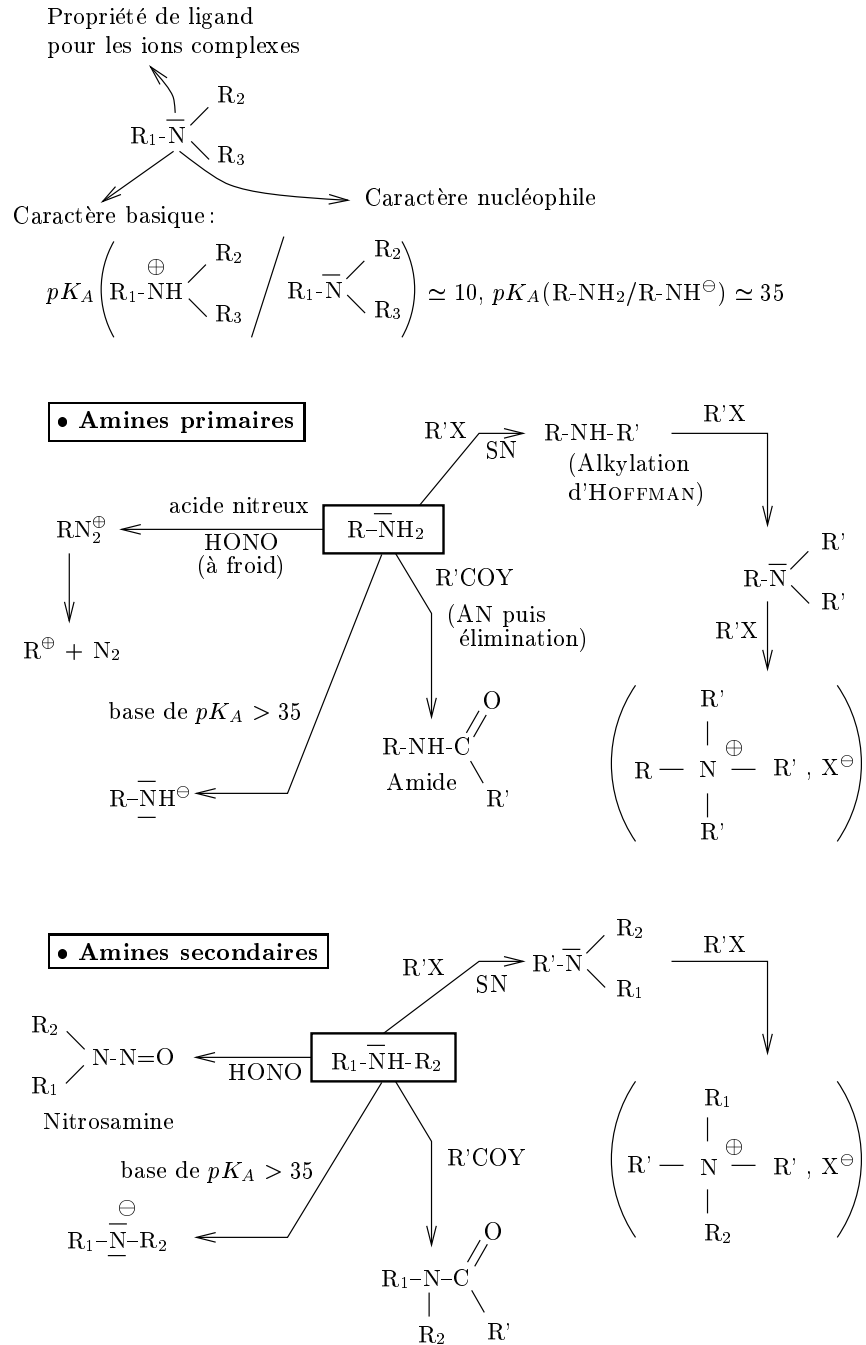
$pK_A(R-C\equiv C-H/R-C\equiv C|^\ominus) \simeq 25$ .



#### RÉACTIONS SPÉCIFIQUES AUX ALCYNES VRAIS :

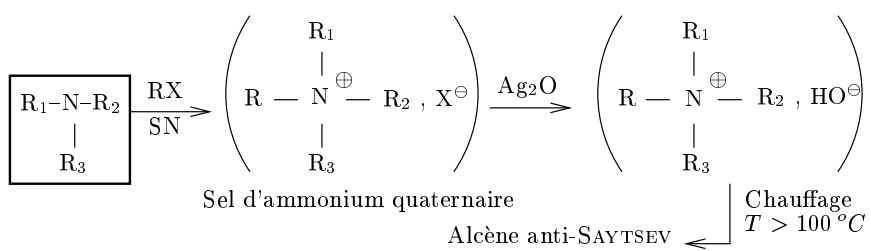


## 9.1.6 Les amines aliphatiques



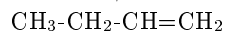


• Amines tertiaires



Exemple :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CH}_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_3$

1)  $\text{Ag}_2\text{O}$   
2) Chauffage

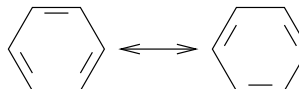


tandis qu'une élimination classique donne :



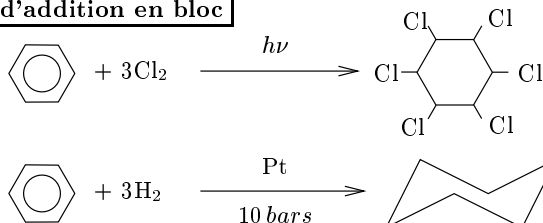
## 9.1.7 Les composés aromatiques

Modèle de KÉKULÉ du benzène :

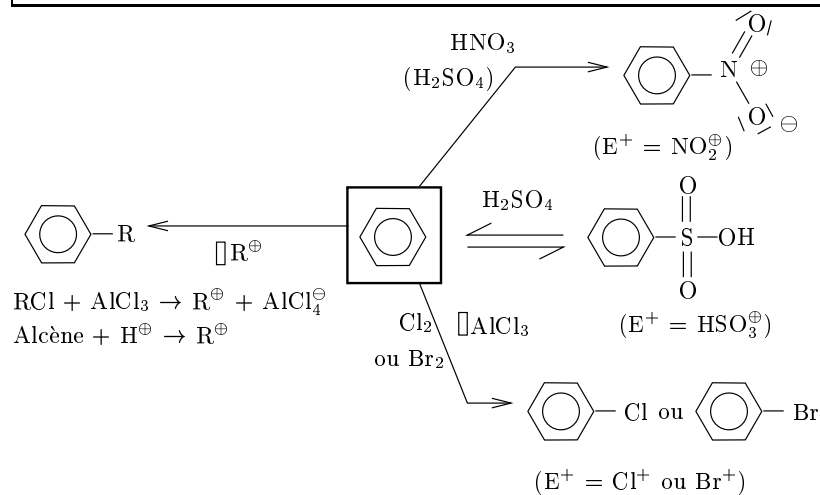


Une molécule cyclique comportant  $4N + 2$  électrons en conjugaison est aromatique

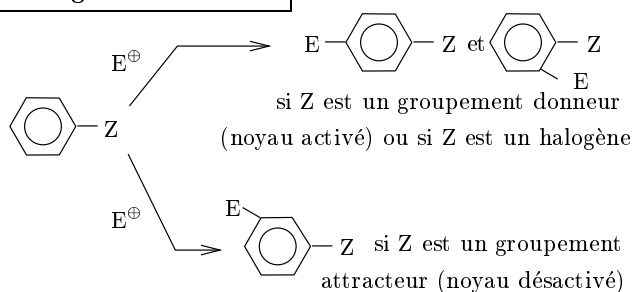
• Réactions d'addition en bloc



• Réactions de substitution électrophile (SE) (électrophile =  $E^+$ )



• Polysubstitution : Règles de Holleman



Groupements ortho-paraorienteurs		Groupements métaorienteurs (Désactivants)
Activants	Désactivants	
<u>-R</u> (alkyle)	-F, -Cl	<u>-NO<sub>2</sub></u> , <u>-N<sup>⊕</sup></u>
<u>-OH</u> , <u>-OR</u> , <u>-OCOR</u>	-Br, -I	-COR, -COOH, -COOR, -CON<
<u>-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub></u> , <u>-NCOR</u>		-CN, -CX, -SO <sub>2</sub> OH, -SO <sub>2</sub> OR, ...

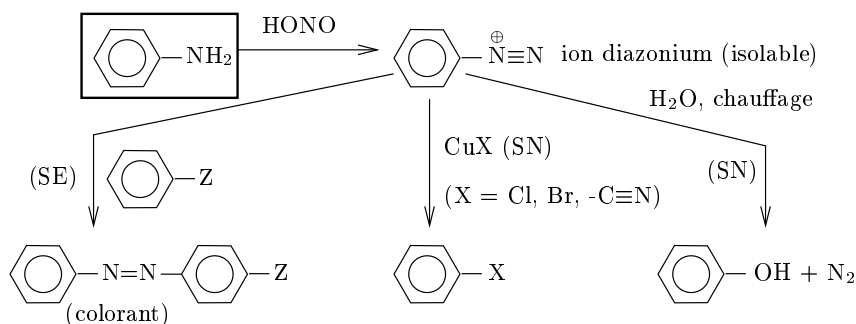
(les activants ou désactivants forts sont soulignés en trait plein, les faibles en trait pointillé)

### • Amines aromatiques

Elles sont moins basiques que les amines aliphatiques :

$$pK_A \left( \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}^{\oplus} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \right) \simeq 5$$

La fonction phényle subit le même type de réaction que le benzène. La fonction amine subit le même type de réaction que les amines aliphatiques, *sauf pour les amines aromatiques primaires vis à vis de l'acide nitreux* :

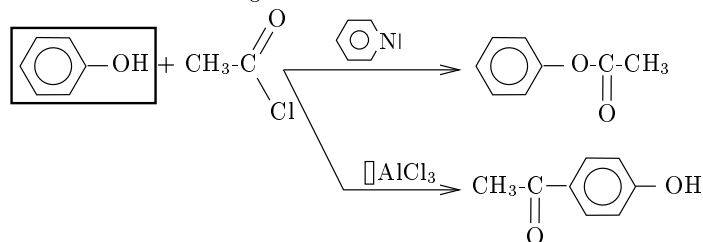


### • Le phénol et ses dérivés

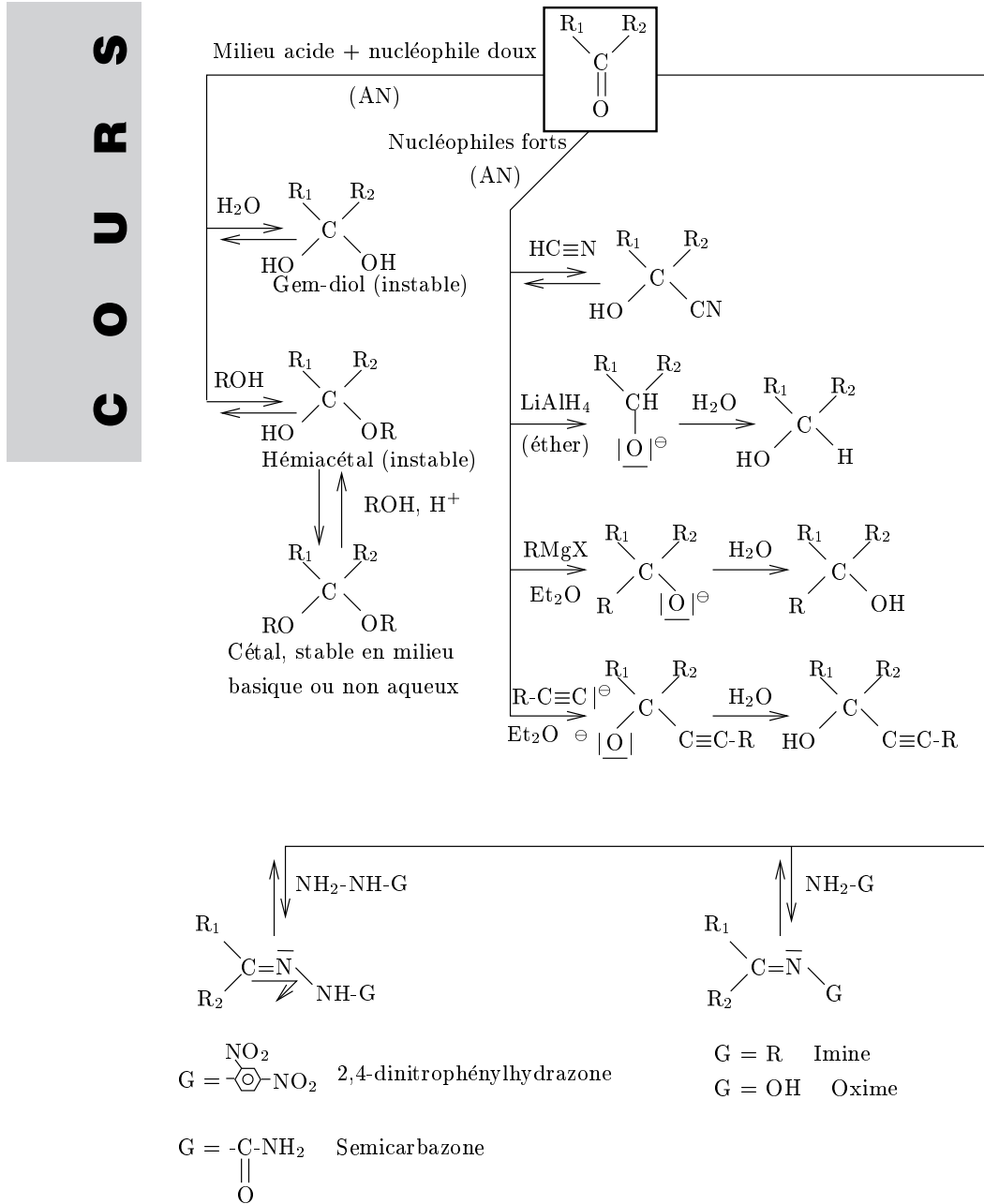
Ils sont plus acides que les alcools :

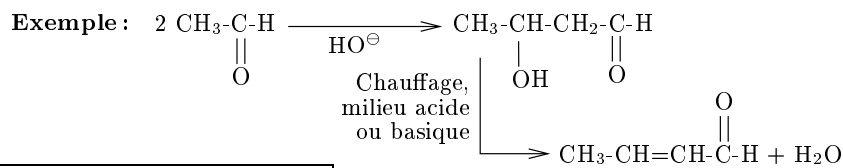
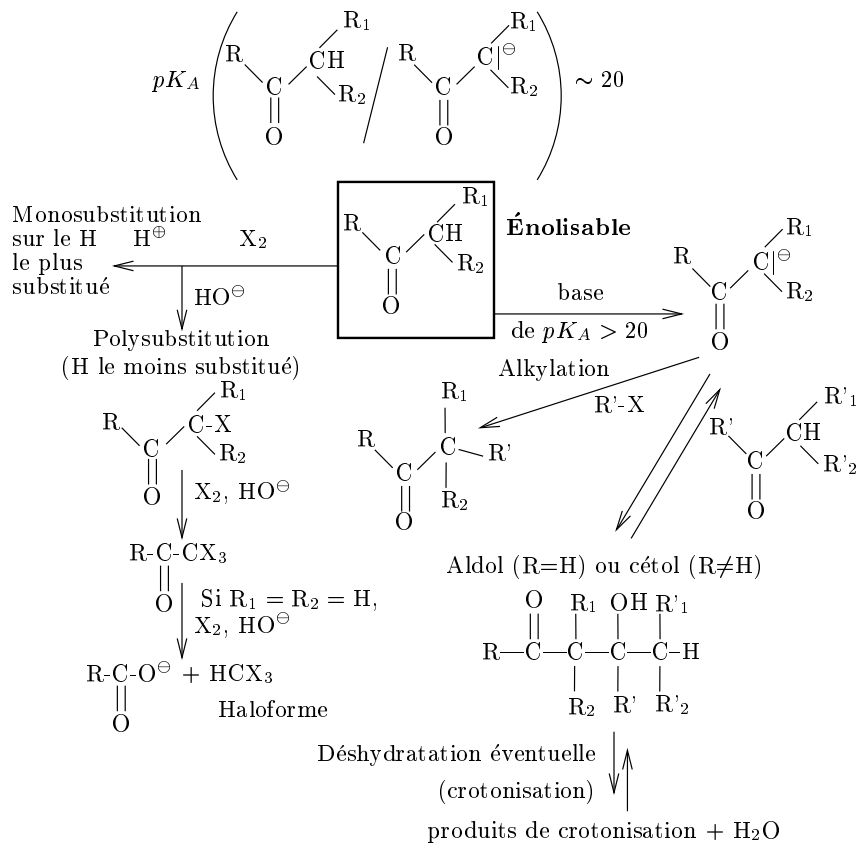
$$pK_A \left( \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^{\ominus} \right) \simeq 10$$

Réactions analogues à celles du benzène et des alcools :

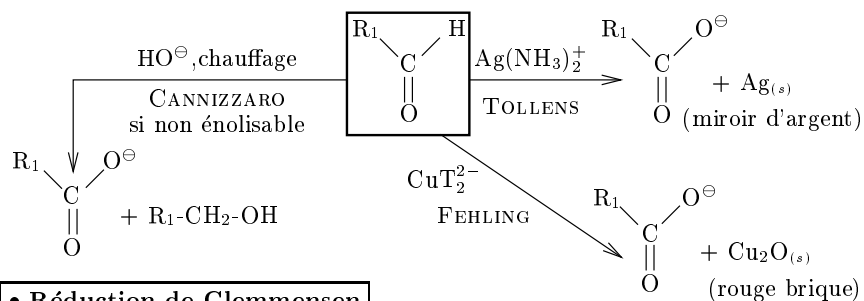


## 9.1.8 Les aldéhydes et les cétones

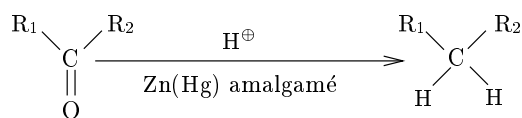




### • Oxydation des aldéhydes

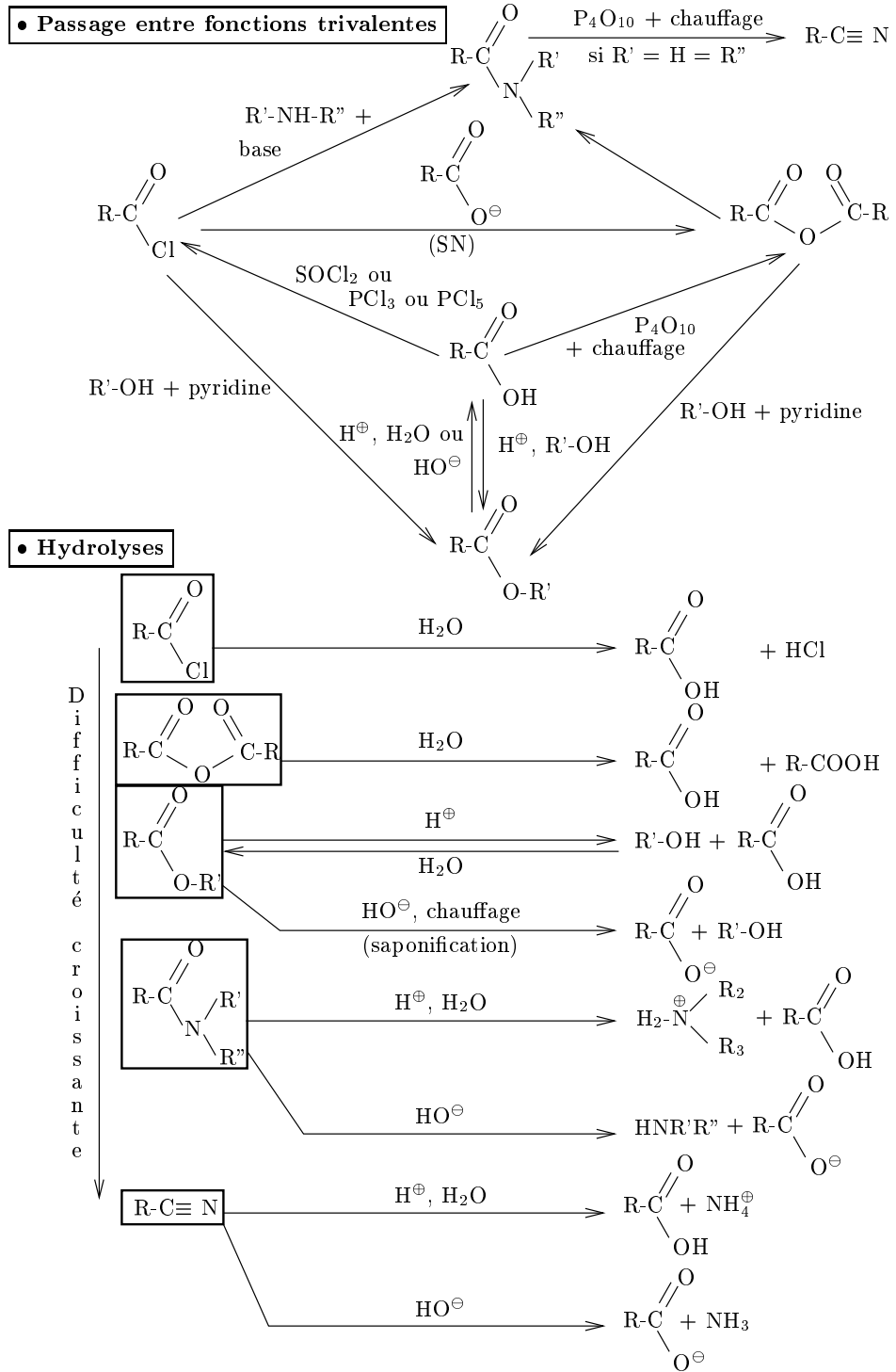


### • Réduction de Clemmensen



## 9.1.9 Les acides carboxyliques et leurs dérivés

C O U R S



• Action d'un organomagnésien ou réduction
--

	Après réaction avec $R_1\text{-Mg-X}$ puis $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ on obtient	Après réaction avec $\text{LiAlH}_4$ puis $\text{H}_2\text{O}$ on obtient
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{R}_1\text{H}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{Cl} \end{matrix}$	$\text{R}_1-\text{C}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ // \\ \text{HO} \end{matrix} + \text{Cl}^-$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{R} \end{matrix}$	$\text{R}_1-\text{C}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ // \\ \text{HO} \end{matrix} + \text{R}-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{R}' \end{matrix}$	$\text{R}_1-\text{C}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ // \\ \text{HO} \end{matrix} + \text{R}'-\text{OH}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{matrix}\begin{matrix} \text{R}' \\ / \\ \text{R}'' \end{matrix}$	Pas simple: dépend de R, R' et R''	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{R}' \\ / \\ \text{R}'' \end{matrix}$
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{R}_1 \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

## 9.2 Exercices

### 9.2.1 Nombre d'insaturations d'une molécule et isomères de constitution

Durée 15 min.

Soit  $n_i$  le nombre d'insaturations d'une molécule.  $n_i$  est un entier défini de la façon suivante: il est nécessaire d'ajouter  $2n_i$  atomes d'hydrogène à la formule brute de la molécule pour obtenir une molécule complètement saturée,

c'est-à-dire ne possédant ni cycle, ni liaisons multiples.

1. Établir l'expression de  $n_i$  pour des molécules de formule brute  $C_xH_y$ ,  $C_xH_yO_z$ ,  $C_xH_yO_zN_t$ , et  $C_xH_yO_zN_tX_u$  où X désigne un atome d'halogène.
2. En déduire les formules semi-développées et les noms des isomères ayant pour formule brute  $C_3H_5Cl$ .

## Solution

1. Soit une molécule ayant pour formule brute  $C_xH_y$ . L'alcane correspondant, qui est la molécule complètement saturée ayant le même nombre d'atomes de carbone, a pour formule  $C_xH_{(2x+2)}$ . Par conséquent :

$$n_i = \frac{2x + 2 - y}{2}.$$

La présence d'atomes d'oxygène ne modifie pas le degré d'insaturation. En effet, lorsqu'on remplace un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène, il faut encore ajouter un atome d'hydrogène pour saturer la molécule. Ainsi, pour une molécule de formule brute  $C_xH_yO_z$ , on a aussi

$$n_i = \frac{2x + 2 - y}{2}.$$

Pour une molécule de formule brute  $C_xH_yO_zN_t$ , la molécule saturée correspondante aura  $t$  atomes d'hydrogène supplémentaires : pour chaque atome d'azote ajouté il faut ajouter un atome d'hydrogène pour saturer la molécule. D'où :

$$n_i = \frac{2x + 2 + t - y}{2}.$$

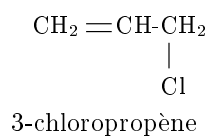
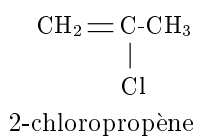
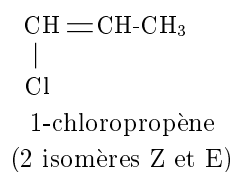
Enfin, pour une molécule de formule brute  $C_xH_yO_zN_tX_u$  comportant des atomes d'halogène, on a :

$$n_i = \frac{2x + 2 + t - y - u}{2}$$

puisqu'un atome d'halogène peut remplacer un atome d'hydrogène pour saturer la molécule.

2. Pour une molécule de formule brute  $C_3H_5Cl$ , le nombre d'insaturations est  $n_i = 1$  en utilisant les expressions précédentes. Les isomères de cette molécule ont donc une insaturation, qui peut être un cycle ou une double liaison :



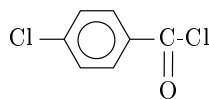


### 9.2.2 Protocole expérimental d'une synthèse organique

*D'après un examen de chimie organique de l'Université d'Évry  
Durée 1 h 15*

Sans document

D est le chlorure de parachlorobenzoyle :



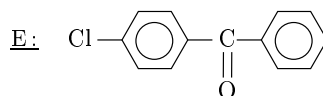
À 120 grammes de benzène sec sont additionnés 44 grammes de D, puis 30 grammes de chlorure d'aluminium anhydre sont ajoutés par petites fractions. Après trois heures de chauffage à reflux, la solution refroidie est versée dans un mélange de 200 grammes de glace pilée et 100 millilitres d'acide chlorhydrique concentré. La phase benzénique est séparée, lavée avec successivement 50 millilitres d'hydroxyde de sodium à 5%, 100 millilitres d'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation de la phase benzénique, un produit E est isolé :

1. Donner le nom et la formule semi-développée de E.
2. Écrire la réaction.
3. Que signifie « chauffage à reflux » ?
4. Pourquoi ajoute-t-on de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique ?
5. Pourquoi lave-t-on la phase benzénique avec de l'hydroxyde de sodium à 5% ?
6. Sachant que le rendement de la réaction est de 80%, calculer le poids de produit E recueilli.

**Données :**  $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

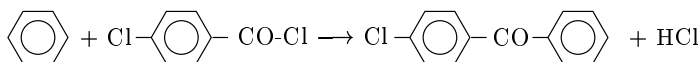
## Solution

1. La réaction entre le composé D et le benzène est une acylation de FRIEDEL ET CRAFTS. Le composé E est la 4-chlorobenzophénone, dont la formule semi-développée est :

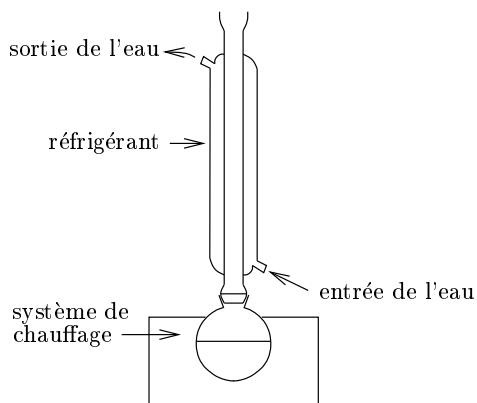


**Remarque :** D réagit de façon majoritaire sur le benzène car celui-ci est en très large excès (voir les applications numériques de la question 6.). De plus, malgré les effets d'orientation cumulés du chlore (ortho-para orienteur) et du groupement acyle (méta orienteur), la réaction de D sur lui-même est plus difficile à cause de la gêne stérique. Cette réaction est d'autant plus difficile que les groupements chlore et acyle sont tous les deux désactivants, ce qui signifie que la réaction de D sur lui-même est cinétiquement défavorisée.

2. La réaction d'acylation de FRIEDEL ET CRAFTS est catalysée par le chlorure d'aluminium  $AlCl_3$ . L'équation bilan est :

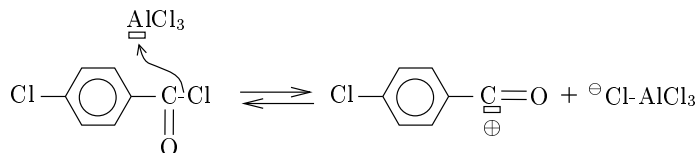


3. Le « chauffage à reflux » permet de maintenir la température du milieu réactionnel constante (la température dans le ballon est la température du solvant, ici le benzène) sans que les réactifs ou les produits s'évaporent : on utilise pour cela une colonne de verre munie d'un réfrigérant, qui permet de condenser les vapeurs s'échappant du milieu réactionnel :

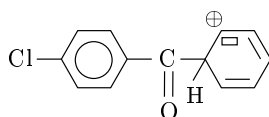


4. Le mécanisme de la réaction d'acylation de FRIEDEL ET CRAFTS est :

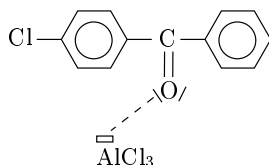
1. le chlorure d'aluminium réagit avec D pour former un électrophile :



2. l'électrophile réagit avec le benzène pour former le produit E via un intermédiaire de WHELAND :

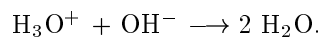


Toutefois, le chlorure d'aluminium peut complexer la cétone E :



Il est donc nécessaire d'effectuer une hydrolyse acide du milieu réactionnel afin de détruire le complexe et de régénérer la cétone E, car le chlorure d'aluminium va passer dans la phase aqueuse.

5. La phase benzénique, qui contient le produit E, est lavée avec de la soude à 5% afin d'éliminer les résidus d'acide chlorhydrique par transfert de phase, selon la réaction :



6. Soit  $n$  le nombre de moles de benzène et  $n_D$  le nombre de moles de D avant la réaction :

$$n \simeq 1,53 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_D \simeq 0,25 \text{ mol}.$$

D est donc le réactif limitant de la synthèse.

Le rendement de la réaction permet de déterminer le nombre de moles de E ( $n_E \simeq 0,20 \text{ mol}$ ) et la masse de produit E recueilli :

$$m_E \simeq 43,3 \text{ g}.$$

**Remarque :** on additionne, pour effectuer la synthèse, des quantités sensiblement égales de D et de catalyseur ( $n_{\text{AlCl}_3} \simeq 0,22 \text{ mol}$ ) car celui-ci complexe le produit E de la réaction, au fur et à mesure de sa formation.

## 9.3 Problèmes

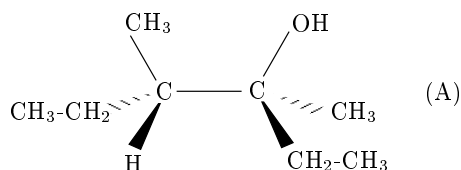
### 9.3.1 Stéréochimie; effets inductifs et mésomères: lien avec la réactivité

*D'après un examen de l'université Joseph Fourier, Grenoble  
Durée 1 h 30*

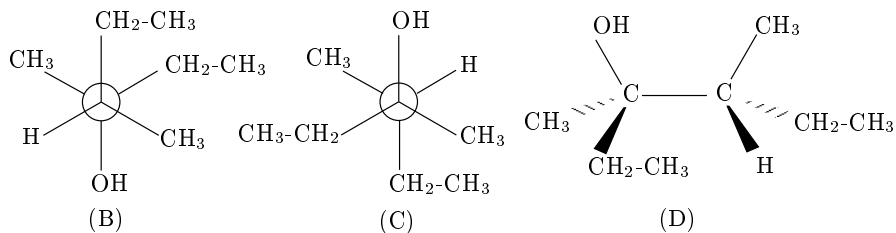
#### I.

- Définir ce qu'est une molécule chirale.
- Donner la définition d'un carbone asymétrique.  
Quelle propriété caractéristique présente une molécule contenant un et un seul carbone asymétrique?
- Représenter les configurations R et S du butan-2-ol.
- Représenter en projection de NEWMANN les stéréoisomères de l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque HOOC-CHOH-CHOH-COOH et indiquer ceux qui sont optiquement actifs.  
On donne les numéros atomiques: H (Z=1), C (Z=6) et O (Z=8).

II. On considère le 3,4-diméthylhexan-3-ol de configuration A suivante:



- Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre la configuration A et chacune des configurations B, C et D ci-dessous?



- Quelle relation existe-t-il entre les configurations B et C?
- Le nombre des stéréoisomères serait-il le même que dans le cas du 3,4-diméthylhexan-3-ol si l'on avait envisagé:
  - le 3,4-diméthylhex-1-èn-3-ol?

b) le 4-éthyl-3,4-diméthylhexan-3-ol?

c) le 3,4-diméthylhept-5-èn-3-ol?

Dans chaque cas, justifiez votre réponse.

### III.

1. Définir de manière précise et concise ce qu'est :

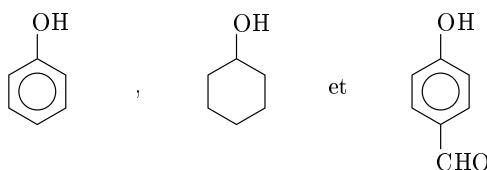
- l'effet inductif.
- l'effet mésomère.

2. Comparer l'acidité des composés suivants en justifiant votre réponse :

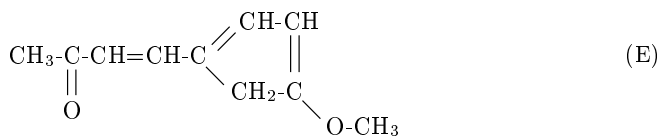
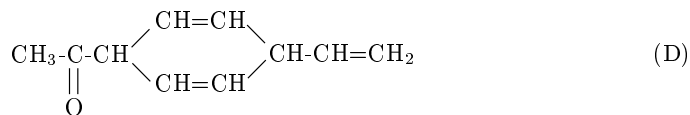
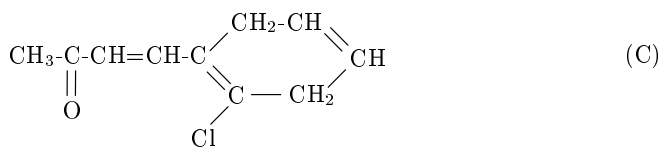
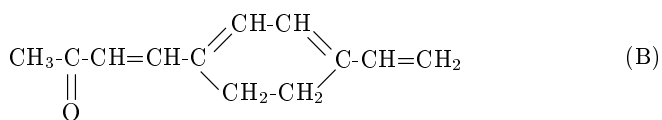
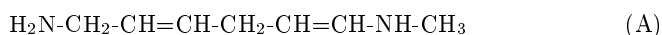
a)  $\text{HCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,

b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  et  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

3. Même question pour :



IV. On considère les molécules suivantes :



Pour chacune d'elles, préciser s'il y a effet mésomère et si oui indiquer le déplacement des électrons permettant d'obtenir la forme limite dans laquelle les deux charges sont le plus éloignées possible.

## Solution

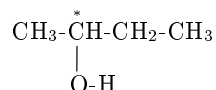
**I.1.** Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (les deux énantiomères ne sont pas superposables). D'un point de vue physique, ceci implique que la molécule a une activité optique et a donc un pouvoir rotatoire spécifique non nul.

Un atome de carbone est dit asymétrique s'il est hybridé  $sp^3$  et s'il comporte quatre substituants tous différents. On le note généralement  $C^*$ .

Une molécule comportant un seul carbone asymétrique a la propriété d'être chirale et a donc un pouvoir rotatoire spécifique non nul.

**Remarque :** une molécule comportant plusieurs carbones asymétriques n'est pas forcément chirale, comme nous le verrons à la question I.3..

**I.2.** La molécule de butan-2-ol a pour formule semi-développée :

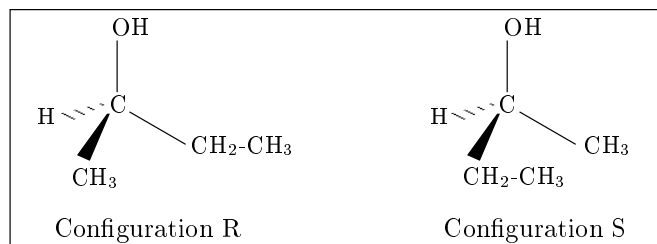


## PROBLÈMES

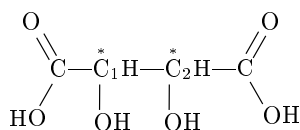
Le butan-2-ol comporte un carbone asymétrique. Les configurations R et S de la molécule se déterminent en utilisant les règles de CAHN-INGOLD-PRÉLOG qui permettent de classer les différents substituants d'un carbone asymétrique :



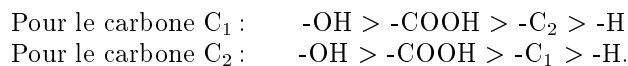
ce qui permet de donner les représentations de CRAM des deux configurations du butan-2-ol :



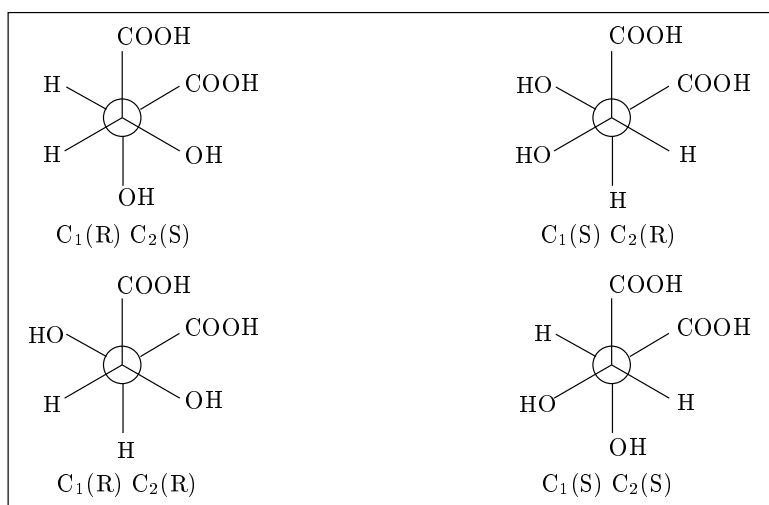
**I.3.** L'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque comporte deux carbones asymétriques que l'on note  $C_1$  et  $C_2$  :



On applique ici aussi les règles de CAHN-INGOLD-PRÉLOG afin de déterminer la configuration des deux carbones asymétriques :



Les différents stéréoisomères de cette molécule sont, en projection de NEWMANN selon la liaison  $C_1-C_2$  :



Les configurations  $C_1(\text{R}) C_2(\text{S})$  ou  $C_1(\text{S}) C_2(\text{R})$  représentent un composé érythro, tandis que les configurations  $C_1(\text{R}) C_2(\text{S})$  ou  $C_1(\text{S}) C_2(\text{R})$  représentent un composé thréo.

La molécule d'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque, dans les configurations  $C_1(\text{R}) C_2(\text{S})$  ou  $C_1(\text{S}) C_2(\text{R})$ , possède un plan de symétrie au niveau de la liaison  $C_1-C_2$  car les substituants des deux carbones asymétriques sont identiques. Il s'agit donc d'un composé achiral optiquement inactif.

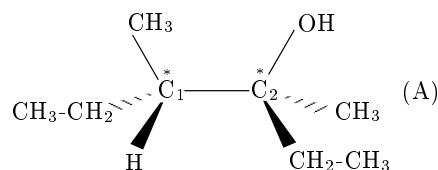
Les deux composés  $C_1(\text{R}) C_2(\text{S})$  et  $C_1(\text{S}) C_2(\text{R})$  sont donc les représentations de NEWMANN d'un seul et même stéréoisomère non dédoublable en deux énantiomères différents : on l'appelle composé méso. N'étant pas dédoublable, il est optiquement inactif.

Le composé thréo est dédoublable en deux énantiomères  $C_1(\text{R}) C_2(\text{R})$  et  $C_1(\text{S}) C_2(\text{S})$  non superposables. Il s'agit donc d'un composé chiral optiquement actif.

En résumé

les stéréoisomères  $C_1(R) C_2(S)$  et  $C_1(S) C_2(R)$ , qui sont identiques, sont optiquement inactifs (composé méso non dédoublable) et les stéréoisomères  $C_1(R) C_2(R)$  et  $C_1(S) C_2(S)$  sont optiquement actifs (composé thréo dédoublable).

**II.1. et II.2.** La molécule de 3,4-diméthylhexan-3-ol possède deux carbones asymétriques qui seront notés, comme précédemment  $C_1$  et  $C_2$  :



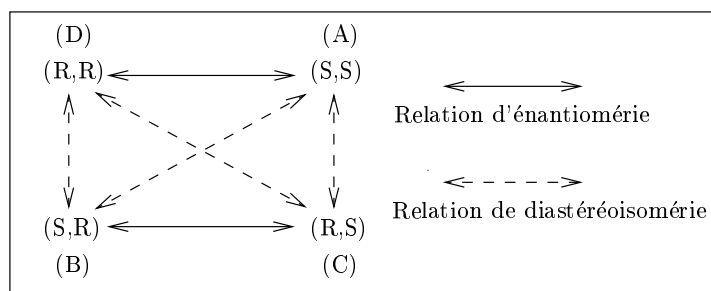
Elle possède 4 stéréoisomères, puisqu'on ne peut pas avoir de composé méso, les groupements portés par les carbones  $C_1$  et  $C_2$  étant tous différents. Les règles de CAHN-INGOLD-PRÉLOG permettent de déterminer la configuration des deux carbones asymétriques :

Pour le carbone  $C_1$  :  $-C_2 > -CH_2-CH_3 > -CH_3 > -H$   
 Pour le carbone  $C_2$  :  $-OH > -C_1 > -CH_2-CH_3 > -CH_3$

ce qui conduit, pour chacun des stéréoisomères du 3,4-diméthylhexan-3-ol, à :

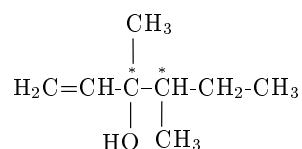
Molécule (A) :  $C_1(S) C_2(S)$   
 Molécule (B) :  $C_1(S) C_2(R)$   
 Molécule (C) :  $C_1(R) C_2(S)$   
 Molécule (D) :  $C_1(R) C_2(R)$

Les relations entre ces différentes configurations peuvent être résumées par l'organigramme :



**II.3.a)** Le 3,4-diméthylhex-1-èn-3-ol a pour formule semi-développée :

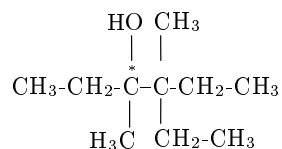




Cette molécule comporte deux carbones asymétriques, ce qui donne  $2^2 = 4$  stéréoisomères puisqu'il ne peut pas y avoir de composé méso. La molécule comporte de plus une fonction alcène. Les groupements portés par l'un des deux atomes de carbone de cette fonction étant identiques, on n'a pas d'isomérisation Z-E.

Le 3,4-diméthylhex-1-èn-3-ol possède 4 stéréoisomères.

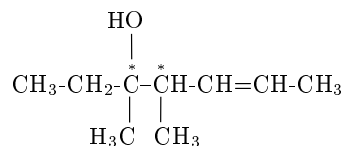
**II.3.b)** Le 4-éthyl-3,4-diméthylhexan-3-ol a pour formule semi-développée :



Cette molécule ne comporte qu'un carbone asymétrique, ce qui donne 2 stéréoisomères.

Le 4-éthyl-3,4-diméthylhexan-3-ol possède 2 stéréoisomères.

**II.3.c)** Le 3,4-diméthylhept-5-èn-3-ol a pour formule semi-développée :



Cette molécule comporte deux carbones asymétriques, ce qui fournit  $2^2 = 4$  stéréoisomères en l'absence de composé méso. De plus, la fonction alcène donne une isomérisation Z-E, d'où  $4 \times 2 = 8$  stéréoisomères.

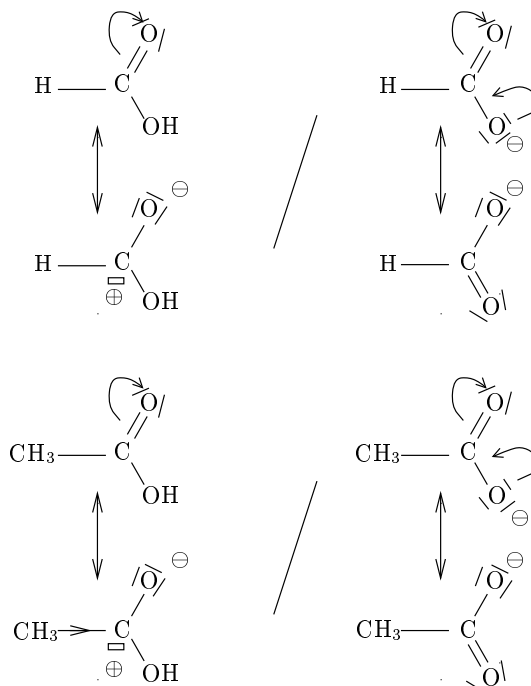
Le 3,4-diméthylhept-5-èn-3-ol possède 8 stéréoisomères.

**III.1.** L'effet inductif est la capacité d'un atome à attirer ou à repousser les électrons de la liaison simple  $\sigma$  dans laquelle il entre en jeu. Ceci se traduit par la déformation du nuage électronique de la liaison considérée. Si l'atome est électroattracteur, c'est-à-dire plus électronégatif que l'autre atome participant à la liaison chimique, il a un effet inductif -I et s'il est électrodonneur, il a un effet inductif +I.

L'effet mésomère est la délocalisation des électrons d'une insaturation sous l'effet d'une conjugaison entre des électrons de type p ou n (doublet non liant),

de type  $\sigma$  et de type  $\pi$ . Un atome ou un groupement pouvant fournir un doublet retenant en jeu dans la conjugaison est appelé mésomère donneur (effet +M). Si l'atome, ou le groupement, peut au contraire attirer un doublet, il est appelé mésomère attracteur (effet -M).

**III.2.a)** Étudions les conjugaisons éventuelles stabilisant les formes acides et basiques de chacun des composés :



**PROBLÈMES**

La base de BRÖNSTED de chaque acide subit une conjugaison qui a pour effet de la stabiliser. L'effet est le même pour les deux espèces.

Les acides subissent le même type de conjugaison. Cependant, l'acide éthanoïque est stabilisé par effet +I du groupement méthyle, par rapport à l'acide méthanoïque. On en conclut :

$$pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^\ominus) < pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^\ominus)$$

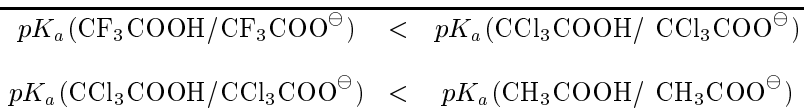
**Remarque :** les valeurs tabulées de ces deux  $pK_a$  sont :

$$\begin{aligned} pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^\ominus) &= 3,8 \\ pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^\ominus) &= 4,7. \end{aligned}$$

**III.2.b)** Ici, le couple (acide éthanoïque/ion éthanoate) sert de référence pour la comparaison des  $pK_A$ . Le raisonnement est le même qu'à la question

précédente, car les différentes espèces sont stabilisées par mésomérie de façon analogue.

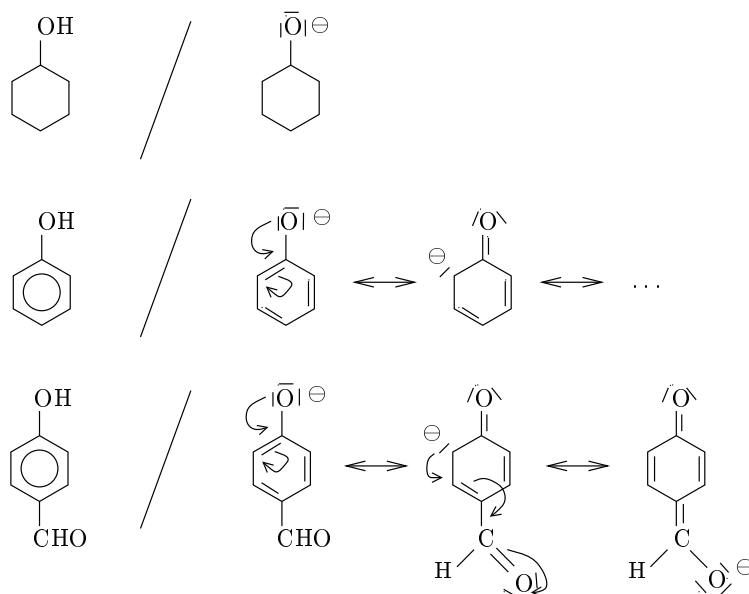
La différence provient de l'effet -I des atomes de chlore et de fluor, qui stabilise les formes basiques. Le pouvoir inductif -I du fluor étant plus important que celui du chlore, on en déduit :



**Remarque :** les valeurs tabulées des  $pK_a$  sont :

$$\begin{aligned} pK_a(\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COO}^\ominus) &= 0,2 \\ pK_a(\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{CCl}_3\text{COO}^\ominus) &= 0,5 \\ pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^\ominus) &= 4,7. \end{aligned}$$

**III.3.** Parmi les trois composés proposés, la référence sera le couple (cyclohexanol/ion cyclohexanolate) qui n'est stabilisé ni par effet mésomère, ni par effet inductif. Les formes acides des différents couples ne subissent pas de stabilisation particulière, toutes les formes mésomères envisageables faisant apparaître une charge positive et une charge négative. Il suffit donc d'étudier l'éventuelle stabilisation des formes basiques des différents couples.



L'ion phénolate est stabilisé par conjugaison, grâce à la présence du noyau benzénique qui délocalise la charge négative sur l'ensemble de la molécule. La stabilisation est encore plus grande pour la base de BRÖNSTED du 3-hydroxybenzaldéhyde car la conjugaison met alors en jeu le groupement aldéhyde. On en conclut :

$$pK_a(\text{HOC}-\langle \text{O} \rangle\text{-OH}/\text{HOC}-\langle \text{O} \rangle\text{-O}^\ominus) < pK_a(\langle \text{O} \rangle\text{-OH}/\langle \text{O} \rangle\text{-O}^\ominus)$$

$$pK_a(\langle \text{O} \rangle\text{-OH}/\langle \text{O} \rangle\text{-O}^\ominus) < pK_a(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\ominus)$$

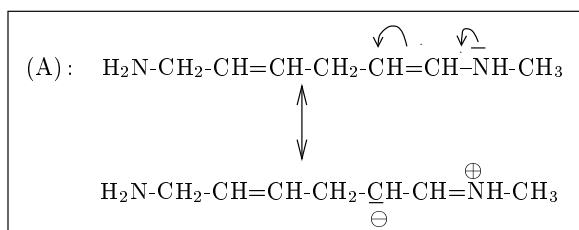
**Remarque :** les valeurs tabulées des  $pK_a$  sont :

$$pK_a(\text{HOC}-\langle \text{O} \rangle\text{-OH}/\text{HOC}-\langle \text{O} \rangle\text{-O}^\ominus) = 7,7$$

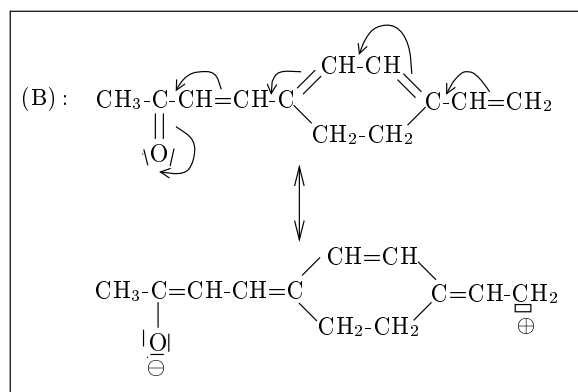
$$pK_a(\langle \text{O} \rangle\text{-OH}/\langle \text{O} \rangle\text{-O}^\ominus) = 9,9$$

$$pK_a(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^\ominus) = 18$$

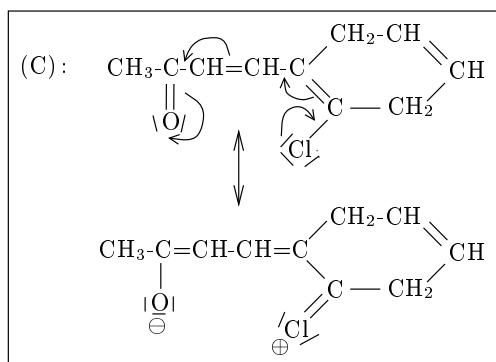
IV. La molécule (A) subit un effet mésomère par le caractère +M du groupement NH qui entre en jeu dans une conjugaison  $\pi\sigma\pi$  (ou  $\pi\sigma\pi$ ) ; la forme limite dans laquelle les deux charges sont le plus éloignées est :



La molécule (B) subit un effet mésomère par le caractère -M du groupement cétone qui entre en jeu dans une conjugaison  $\pi\sigma\pi$  :

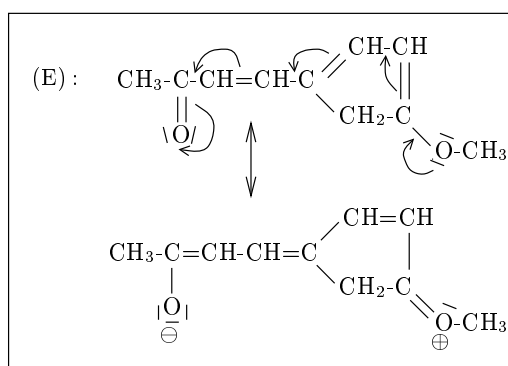


La molécule (C) est conjuguée par les caractères -M du groupement cétone et +M de l'atome de chlore :



La molécule (D) n'est pas conjuguée. Elle ne subit donc pas d'effet mésomère.

La molécule (E) est conjuguée à cause du caractère -M du groupement cétone et du caractère +M du groupement étheroxyde :



### 9.3.2 Synthèses organiques ; équilibre de dissociation de l'eau ; diagramme potentiel-pH du chlore.

*Université Joseph Fourier, Grenoble  
Durée 2 h.*

Les parties I et II doivent être rédigées sur des copies séparées.

#### I. CHIMIE ORGANIQUE

Un composé carbonyle A, qui comporte un carbone asymétrique, donne de l'iodoforme  $\text{CHI}_3$  par action de  $\text{I}_2$  en milieu basique. La réaction du composé A avec les ions hydruure fournit, après hydrolyse, un alcool B qui a deux carbones asymétriques.

L'alcool B est déshydraté en milieu acide en un alcène C comportant l'isomérisation Z-E. L'alcène C par action de l'ozone  $O_3$ , puis de l'eau en milieu acide et réducteur mène à un aldéhyde D et à une cétone E.

L'alcool F est formé par condensation du bromure d'éthylmagnésium  $CH_3-CH_2-Mg-Br$  sur l'aldéhyde D, suivie d'une hydrolyse. L'oxydation de cet alcool F permet d'obtenir la cétone E.

- Déterminer les formules des composés A à F et écrire toutes les réactions correspondantes. Expliquer uniquement le mécanisme de formation de l'iodoforme en milieu basique sur la cétone A.
- À partir des deux composés carbonyles D et E, en disposant de tous les réactifs minéraux nécessaires, proposer une suite de réactions permettant de synthétiser le composé carbonyle A.

## II. CHIMIE MINÉRALE

### DONNÉES :

- $\Delta_f G^0_{H_2O}(T) = -240\,000 + 6,95T + 12,9T \log_{10} T$  ( $J.mol^{-1}$ ),  
T, température en Kelvin;
- $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ;
- $M_H = 1 g.mol^{-1}$       $M_O = 16 g.mol^{-1}$ ;
- $E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06 pH$  (V)     ( $P_{O_2} = 1 bar$ )
- $E_{H^+/H_2} = -0,06 pH$  (V)     ( $P_{H_2} = 1 bar$ )
- $E^0_{ClOH/Cl_2} = 1,63 V$
- $E^0_{Cl_2/Cl^-} = 1,36 V$ ;
- $pK(ClOH/ClO^-) = 7,5$ ;
- on prendra  $2,3 RT/\mathcal{F} = 0,06 V$ .

- Étude de la dissociation de l'eau.

À température élevée, l'eau est légèrement dissociée, selon



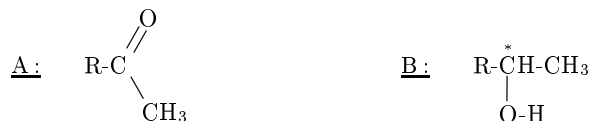
- Calculer la variance de l'équilibre (1).  
En déduire les paramètres dont dépend le coefficient de dissociation de la vapeur d'eau,  $\alpha$ .
- On pose  $K_{(1)}$  la constante d'équilibre de la réaction (1). Établir la relation  $K_{(1)} = f(T)$ , puis à T donnée, la relation  $K_{(1)}(T) = f(\alpha, P, P^0)$ , P pression totale et  $P^0$  pression de l'état standard.
- Calculer  $K_{(1)}$ , puis  $\alpha$  à 1973 K et  $P = 0,1 bar$ .

2. Étude de quelques propriétés du chlore en solution aqueuse.
- Écrire les équilibres d'oxydoréduction de l'eau et tracer le diagramme  $E(pH)$  correspondant.
  - On considère les degrés d'oxydation 0, -1 et +1 du chlore ( $Cl_2$ ,  $Cl^-$  et  $ClOH$  (ou  $ClO^-$  selon le  $pH$ )) et on veut tracer le diagramme  $E(pH)$  correspondant. On fixe la concentration des espèces dissoutes à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P_{Cl_2} = 1 \text{ bar}$ .
    - Donner les domaines de  $pH$  de prédominance respectifs de  $ClOH$  et  $ClO^-$ .
    - « Écrire » les équilibres rédox des couples ( $Cl_2/Cl^-$ ) et ( $ClOH/Cl_2$ ) et les relations  $E(pH)$ . Donner, compte tenu des hypothèses faites, la zone de prédominance du chlore en fonction du  $pH$ .
    - Construire le diagramme  $E(pH)$  du chlore.
  - On maintient une pression de chlore d'un bar au-dessus d'un bécher contenant initialement de l'eau pure. Lorsque l'équilibre est atteint, on constate que la solution est acide. Écrire l'équilibre puis calculer la concentration des différentes espèces dans la solution (sauf celle du chlore  $Cl_2$ ).

## Solution

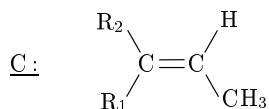
### I. CHIMIE ORGANIQUE

I.1. Le composé A réagit positivement au test à l'iodoforme. Ce test est caractéristique des méthyl-cétones. Ainsi, le composé A comporte une fonction cétone dont l'une des deux ramifications est un groupement méthyle. De plus, la réduction de A par les ions hydrure donne un alcool B comportant deux carbones asymétriques. Les composés A et B ont donc pour formule semi-développée



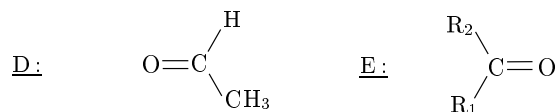
où la chaîne R comporte un carbone asymétrique.

La déshydratation de l'alcool B en milieu acide conduit à l'alcène C le plus substitué (règle de SAYTZEV), que l'on peut écrire

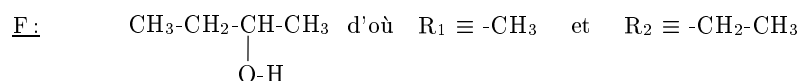


les chaînes  $R_1$  et  $R_2$  n'étant pour le moment pas connues.

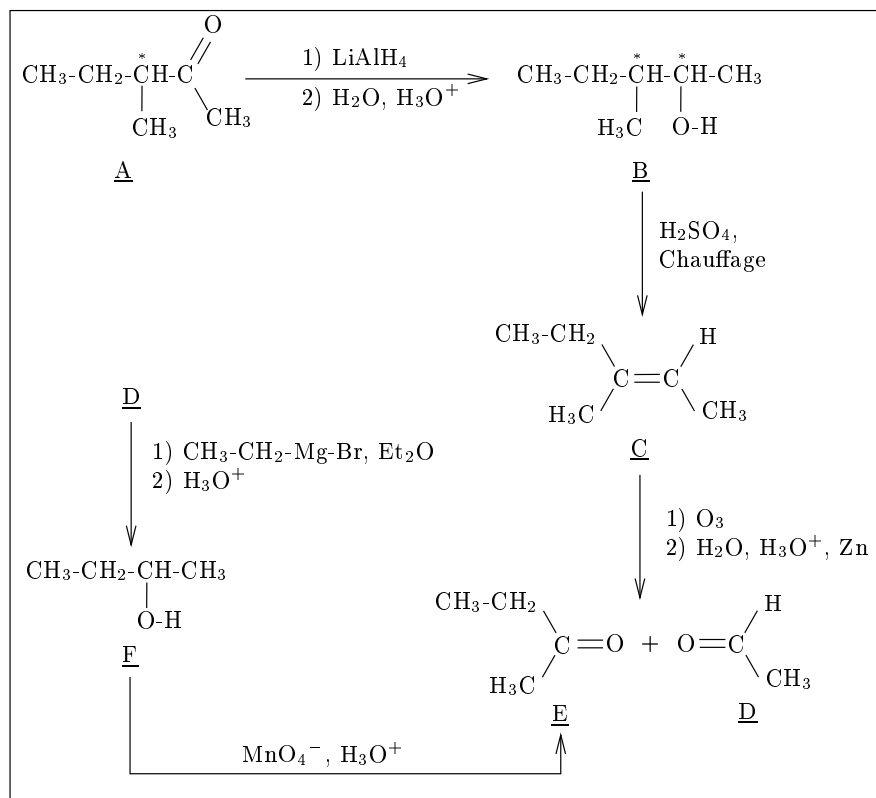
L'ozonolyse de l'alcène C, en milieu non oxydant, conduit à un aldéhyde D et à une cétone E :



La réaction du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthanal D donne un alcool F qui, par oxydation, grâce au permanganate de potassium en milieu acide par exemple, conduit à la cétone E. Cette suite réactionnelle permet de déterminer les deux chaînes carbonées  $R_1$  et  $R_2$  :

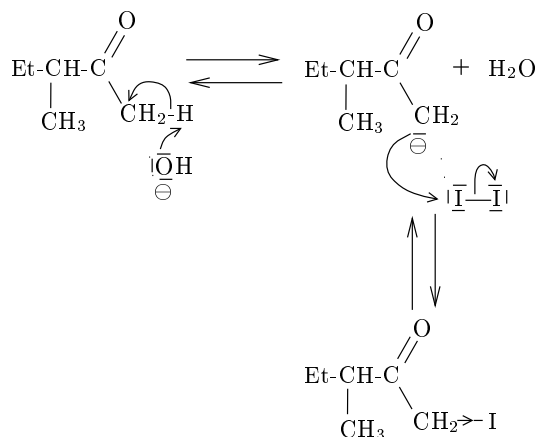


On détermine alors de façon univoque l'ensemble des composés rencontrés. On peut résumer les différentes réactions proposées de la manière suivante :

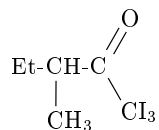




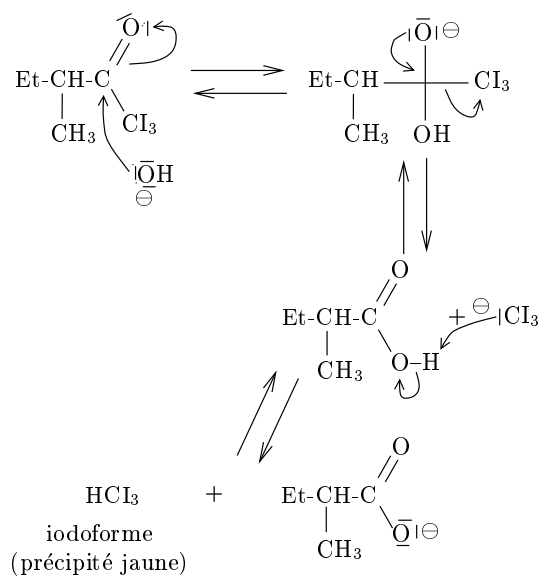
Le mécanisme de formation de l'iodoforme comporte plusieurs étapes: en milieu basique, on a tout d'abord formation d'un énolate qui réagit ensuite avec le diiode pour former une espèce encore plus réactive que la cétone initiale:



On arrive ainsi, par un mécanisme analogue à celui présenté ci-dessus, à:

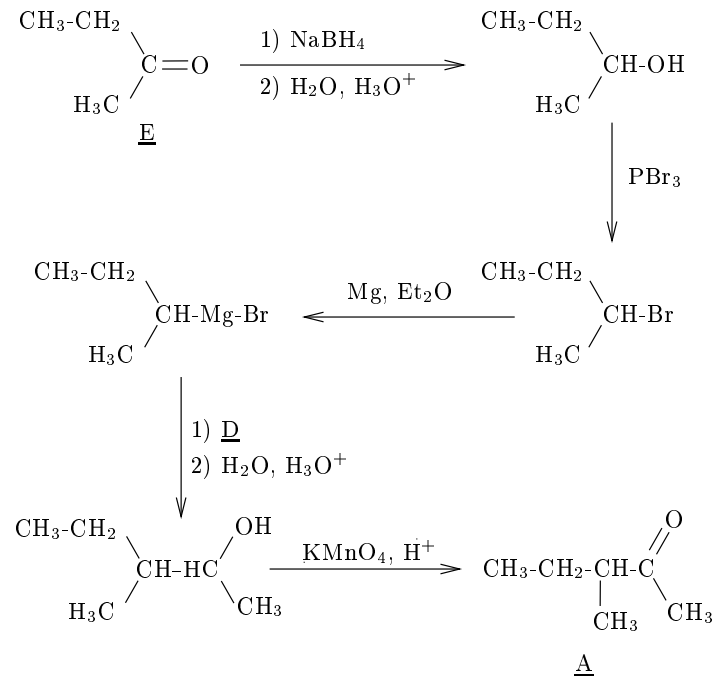


qui, en milieu basique, donne de l'iodoforme:



La décoloration de la solution (due à la disparition du diiode) et la formation d'un précipité jaune d'iodoforme sont caractéristiques de la réaction d'une méthyl-cétone avec le diiode.

**I.2.** On peut envisager l'obtention du composé A à partir des composés D et E via une synthèse magnésienne :



## PROBLÈMES

### II. CHIMIE MINÉRALE

**II.1.a)** La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs « libres » du système considéré, c'est-à-dire le nombre de paramètres que l'expérimentateur peut fixer de façon indépendante. Nous allons tout d'abord démontrer la formule donnant la variance d'un système. Pour cela, considérons un système à l'équilibre comportant  $n$  constituants répartis dans  $\varphi$  phases. L'opérateur extérieur impose au système  $r$  relations. Soit  $X$  le nombre de paramètres intensifs du système et  $Y$  le nombre de relations entre ces paramètres. La variance  $v$  s'écrit  $v = X - Y$ . Or,

- les paramètres intensifs sont la pression, la température et la fraction molaire  $x_i^\beta$  de chaque constituant  $i$  dans chaque phase  $\beta$ :  $X = 2 + n\varphi$ ;
- le système se trouvant à l'équilibre, les relations entre les variables intensives sont :

- pour chaque phase  $\beta$ :  $\sum_i x_i^\beta = 1$ ;

- pour chaque constituant  $i$  : égalité des potentiels chimiques entre les  $\varphi$  phases ;
- les  $r$  relations imposées par l'opérateur (par exemple le nombre d'équilibres chimiques indépendants).

On en déduit  $Y = \varphi + n(\varphi - 1) + r$ , ce qui conduit à l'expression de la variance du système :

$$v = n - r + 2 - \varphi$$

Dans le cas de l'équilibre de dissociation de l'eau, le nombre de constituants est  $n = 3$ . Le nombre de phases est  $\varphi = 1$  puisqu'à température élevée, tous les constituants sont à l'état gazeux. Enfin,  $r = 1$  car on suppose qu'on a équilibre entre l'eau, le dihydrogène et le dioxygène. En utilisant la relation ci-dessus, on en déduit que

la variance du système est égale à 3, ce qui signifie que le coefficient de dissociation de la vapeur d'eau dépend de la pression totale du système, de sa température et des proportions initiales en dioxygène, en dihydrogène et en vapeur d'eau.

**Remarque :** puisque l'on étudie la réaction de dissociation de l'eau, on peut considérer que l'état initial du système est celui pour lequel il n'y a que de la vapeur d'eau pure, ce qui donne une relation supplémentaire entre les constituants ( $P_{\text{H}_2} = 2P_{\text{O}_2}$ ). La variance du système vaut alors  $v = 2$  et le coefficient de dissociation ne dépend plus que de la température et de la pression totale du système.

**II.1.b)** La constante  $K_{(1)}$  de l'équilibre est reliée aux données du problème par les expressions

$$\begin{cases} K_{(1)}(T) &= \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) \\ \Delta_r G^0 &= \Delta_f G^0(\text{H}_2) + 1/2\Delta_f G^0(\text{O}_2) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \end{cases}$$

où  $\Delta_r G^0$  est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction (1).

La dernière relation se réduit à

$$\Delta_r G^0 = -\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})$$

car le dihydrogène et le dioxygène sont des corps purs simples dans leur état standard pour la réaction considérée à haute température. On a donc :

$$K_{(1)}(T) = \exp\left(\frac{\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})}{RT}\right)$$

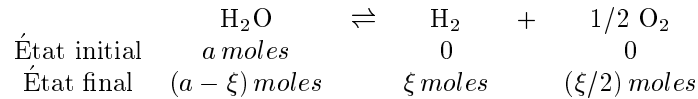
La constante de l'équilibre de dissociation s'exprime aussi en fonction des pressions partielles de chaque constituant :

$$K_{(1)}(T) = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} (P^0)^{1/2}}$$

où  $P^0 = 1 \text{ bar}$  est la pression de l'état standard. La pression totale étant égale à  $P$ , en supposant les gaz parfaits, on a la relation  $P_i = x_i P$  pour chaque constituant  $i$  du système. On peut écrire

$$K_{(1)}(T) = \frac{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \left( \frac{P}{P^0} \right)^{1/2}.$$

Le coefficient de dissociation  $\alpha$  de la vapeur d'eau peut être défini à partir de l'avancement  $\xi$  de la réaction :



car on part de la vapeur d'eau pure.

On a alors  $\alpha = \xi/a$ , ce qui permet d'écrire les fractions molaires et la constante  $K_{(1)}$  sous la forme

$$x_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha}, \quad x_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha}, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha}$$

$$K_{(1)}(T) = \frac{\alpha^{3/2}}{(2 + \alpha)^{1/2} (1 - \alpha)} \left( \frac{P}{P^0} \right)^{1/2}.$$

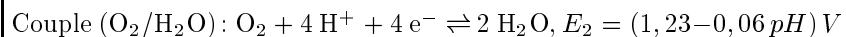
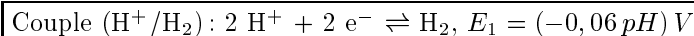
**II.1.c) Application Numérique :**  $K_{(1)}(1973 \text{ K}) \simeq 1,7 \cdot 10^{-4}$ .

Afin de calculer  $\alpha$ , on utilise le caractère très limité de la réaction de dissociation, ce qui signifie que  $\alpha \ll 1$ . Ainsi :

$$K_{(1)} \simeq \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}} \left( \frac{P}{P^0} \right)^{1/2} \iff \alpha \simeq \left[ \frac{\sqrt{2} K_{(1)}}{\sqrt{P/P^0}} \right]^{2/3}.$$

Par conséquent,  $\alpha \simeq 8,33 \cdot 10^{-3}$ . On a bien  $\alpha \ll 1$ , ce qui est conforme à l'hypothèse qui a été faite.

**II.2.a)**



Le diagramme  $E(\text{pH})$  de l'eau est donc :

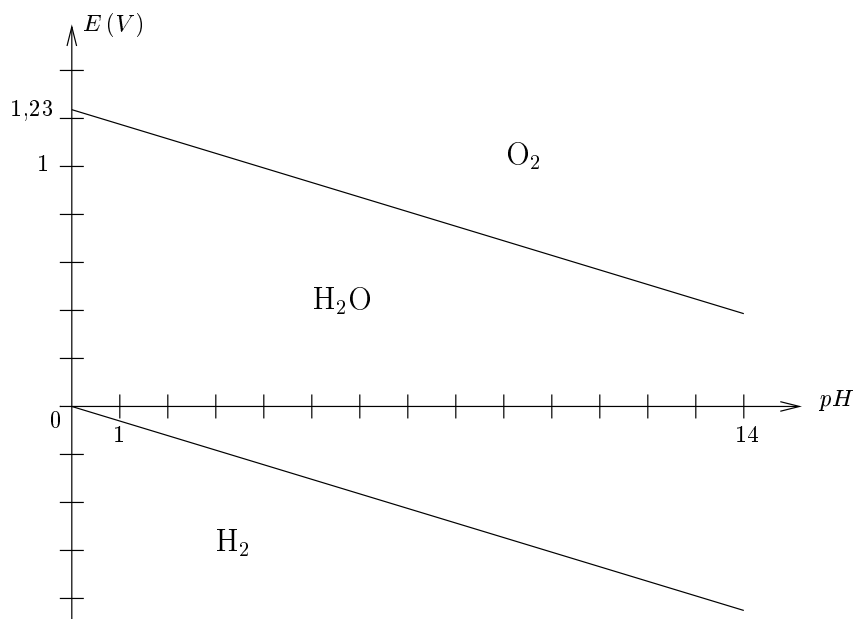
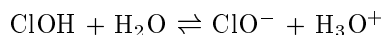
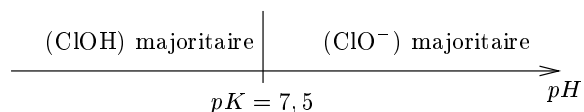


FIG. 9.4 - Diagramme potentiel-pH de l'eau (les pressions sont fixées à 1 bar).

**II.2.b)α.** Considérons l'équilibre acido-basique de l'acide hypochloreux et de sa base conjuguée, l'ion hypochlorite :



La forme acide domine si l'on a  $[\text{HClO}] \gg [\text{ClO}^-]$ , ce qui se traduit au niveau de la constante de l'équilibre acide-base par  $\text{pH} < \text{p}K - 1$ . Pour le tracé de diagrammes potentiel-pH, on peut se contenter de l'inégalité stricte  $\text{pH} < \text{p}K$  :



**II.2.b)β.** Pour le couple  $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , on a :



la relation  $E(\text{pH})$  étant :

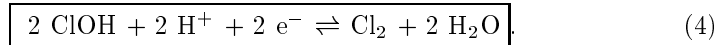
$$E_3 = \underbrace{E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0}_{E_3^0} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_0 [\text{Cl}^-]^2} \right).$$

On se place dans les conditions standard ( $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar} = P_0$  et  $[\text{Cl}^-] =$

1 mol.L<sup>-1</sup>), d'où :

$$E_3 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ V}$$

Pour le couple (ClOH/Cl<sub>2</sub>), on a :



La relation  $E(\text{pH})$  est :

$$E_4 = \underbrace{E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2}^0}_{E_4^0} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{ClOH}]^2 P_0}{P_{\text{Cl}_2}} \right)$$

Puisque  $[\text{ClOH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , il vient :

$$E_4 = E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2}^0 - 0,06 \text{ pH} = 1,63 - 0,06 \text{ pH}$$

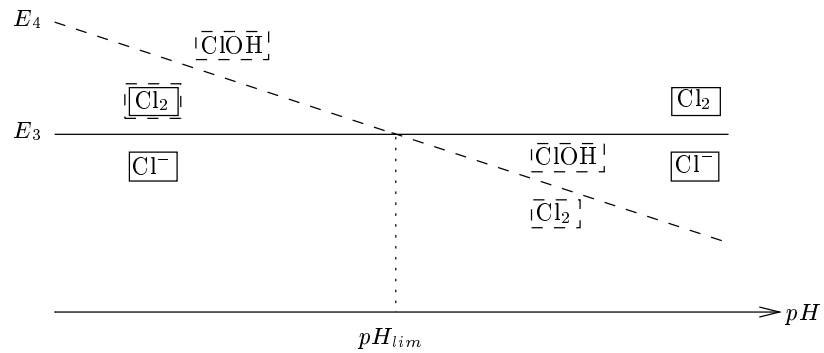


FIG. 9.5 - Évolution des potentiels  $E_3$  et  $E_4$  en fonction du  $\text{pH}$

Le dichlore est une espèce stable si  $E_4 \geq E_3$ , ce qui fixe un  $\text{pH}$  limite pour son existence :

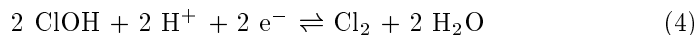
$$\text{pH}_{\text{lim}} = 4,5$$

**II.2.b) $\gamma$ .** D'après les questions précédentes, plusieurs situations se présentent lorsque l'on fait varier le  $\text{pH}$  de la solution :

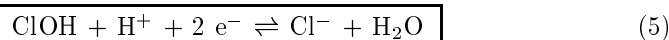
- $\text{pH} \leq 4,5$ , il faut considérer les couples  $(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  et  $(\text{ClOH}/\text{Cl}_2)$  ;
- $4,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$ , il faut considérer le couple  $(\text{ClOH}/\text{Cl}^-)$  ;
- $7,5 \leq \text{pH} \leq 14$ , il faut considérer le couple  $(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2)$ .

La première partie du diagramme ( $\text{pH} \leq 4,5$ ) a déjà été étudiée dans la question II.2.b) $\beta$ .

Pour  $4,5 \leq pH \leq 7,5$ , on est en présence des couples rédox (3) et (4)



qui conduisent à l'équilibre (5) pour le couple  $(\text{ClOH}/\text{Cl}^-)$  :



dont le potentiel s'exprime par la relation

$$E_5 = \underbrace{E_{\text{ClOH}/\text{Cl}^-}^0}_{E_5^0} - 0,03 pH.$$

Le potentiel standard  $E_5^0$  s'exprime en fonction de  $E_3^0$  et de  $E_4^0$  en utilisant, par exemple, les enthalpies standard de réactions et la relation  $\Delta_r G^0 = -n\mathcal{F}E^0$  pour  $n$  électrons échangés dans la demi-équation rédox considérée ( $\mathcal{F}$  est la constante de FARADAY) :

$$-2\mathcal{F}E_5^0 = 2\Delta_r G_5^0 = \Delta_r G_3^0 + \Delta_r G_4^0 = -2\mathcal{F}E_3^0 - 2\mathcal{F}E_4^0$$

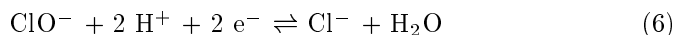
d'où

$$E_5^0 = \frac{E_3^0 + E_4^0}{2} = 1,50 \text{ V}.$$

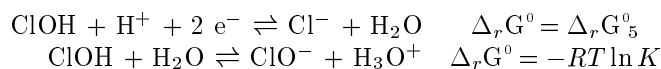
L'évolution du potentiel avec le pH, pour le couple  $(\text{ClOH}/\text{Cl}^-)$  s'écrit :

$$\boxed{E_5 = (1,50 - 0,03 pH) \text{ V}} \quad (4,5 \leq pH \leq 7,5).$$

Pour  $7,5 \leq pH \leq 14$ , il faut considérer l'équilibre :



que l'on déduit de



Le potentiel standard  $E_6^0$  du couple  $(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$  peut être calculé de façon analogue à  $E_5^0$  :

$$-2\mathcal{F}E_6^0 = \Delta_r G_6^0 = \Delta_r G_5^0 - \Delta_r G^0 = -2\mathcal{F}E_5^0 + RT \ln K$$

d'où

$$E_6^0 = E_5^0 + 0,03pK = 1,72 \text{ V}.$$

On a finalement, pour  $7,5 \leq pH \leq 14$  :

$$\boxed{E_6 = (1,72 - 0,06 pH) \text{ V}}.$$

**Remarque :** on peut vérifier que le potentiel est continu à chaque frontière.

Le diagramme potentiel- $pH$  du chlore est :

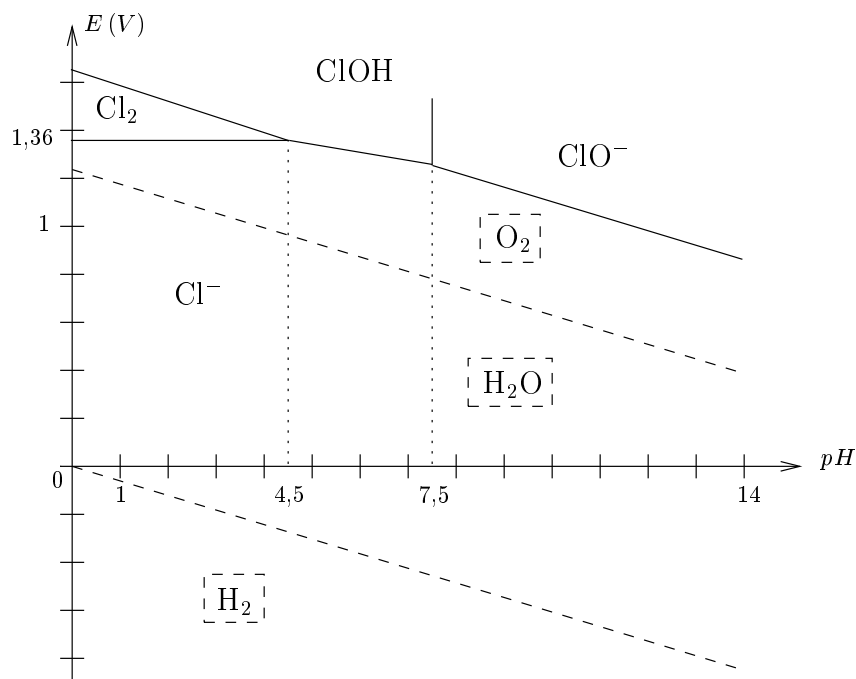
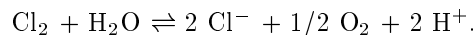


FIG. 9.6 - Diagrammes potentiel- $pH$  de l'élément chlore et de l'eau (les concentrations sont fixées à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et les pressions à 1 bar).

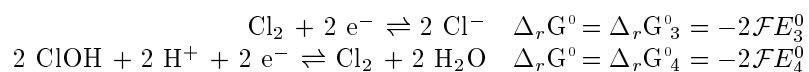
## PROBLÈMES

La superposition du diagramme de l'eau permet de conclure que seul l'ion chlorure est stable en solution aqueuse.

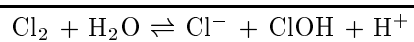
En pratique, les autres espèces (le dichlore, l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite) sont métastables dans l'eau car la cinétique des réactions d'oxydoréduction avec l'eau est lente. Par exemple, dans le cas du dichlore, la réaction avec l'eau est :



**II.2.c)** Le dichlore se dissout dans l'eau pure, et se dismute conformément à la conclusion de la question précédente. La réaction de dismutation dans l'eau (initialement,  $pH = 7$ ) se déduit des demi équations rédox (3) et (4) :



d'où





ce qui signifie que la solution devient acide. On a, en partant de l'eau pure,  $[Cl^-] = [ClOH] = [H^+]$  puisque la solution est acide ( $pH < 7$  d'où  $[ClOH] \gg [ClO^-]$ ). La constante  $K'$  de cet équilibre de dismutation est telle que :

$$-RT \ln K' = \Delta_r G^0 = \frac{[-\Delta_r G_4^0 + \Delta_r G_3^0]}{2},$$

$$pK' = \frac{E_3^0 - E_4^0}{0,06} = 4,5.$$

On en déduit, d'après la relation :

$$K' = [Cl^-] [ClOH] [H^+] \left( \frac{P_0}{P_{Cl_2}} \right) \simeq [H^+]^3$$

que

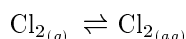
$$\boxed{pH = 1,5}$$

Les hypothèses que nous avons faites sont correctes puisqu'on se trouve dans le domaine de prédominance de l'acide hypochloreux (voir la question **II.2.b**) $\alpha$ ).

On peut alors déterminer la concentration de toutes les espèces présentes dans la solution :

$$\left\{ \begin{array}{l} [Cl^-] = 10^{-1,5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [ClOH] = 10^{-1,5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [ClO^-] = K = 10^{-7,5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [H^+] = 10^{-1,5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [OH^-] = 10^{-12,5} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

**Remarque :** en toute rigueur, il faudrait considérer le dichlore sous les deux formes  $Cl_{2(g)}$  et  $Cl_{2(aq)}$  et tenir compte de l'équilibre de dissolution du dichlore dans l'eau

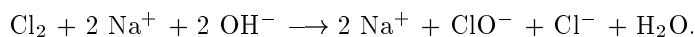


qui donne une relation entre la pression de dichlore et sa concentration en solution aqueuse.

**Complément :** le barbotage du dichlore dans l'eau conduit à la formation de l'eau de chlore. L'eau de chlore se trouve dans un état métastable et se conserve à l'abri de la lumière car la cinétique des réactions avec l'eau est lente.

Une des propriétés des composés chlorés étudiés dans ce problème est leur potentiel d'oxydoréduction élevé, qui en fait des oxydants puissants pouvant être utilisés comme désinfectants : attaque et destruction des parasites, mais aussi des cellules environnantes (le principal constituant de l'eau de Dakin, utilisée pour le lavage des plaies, est l'ion hypochlorite), comme agent de décoloration ou comme oxydant des métaux, y compris les métaux nobles (or et platine).

L'eau de chlore est aussi à la base d'une des méthodes de fabrication de l'eau de Javel, par réaction avec la soude :



L'eau de Javel est ainsi constituée de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Son caractère d'oxydant puissant se manifeste par le potentiel du couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ . On comprend aussi pourquoi il ne faut pas mélanger de l'acide avec l'eau de Javel: il se produirait un dégagement de dichlore gazeux particulièrement nocif.

### 9.3.3 Synthèse de la spectaline

Université de Versailles-Saint Quentin-en-Yvelines

Durée: 2 h.

Les calculatrices alpha-numériques sont strictement interdites.

La synthèse de la spectaline M a été réalisée en plusieurs étapes. Chacune de ces dernières fait l'objet d'un exercice indépendant que vous devez traiter.

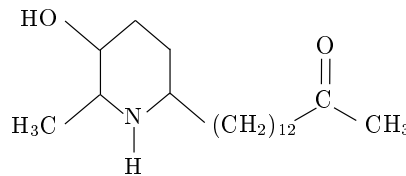
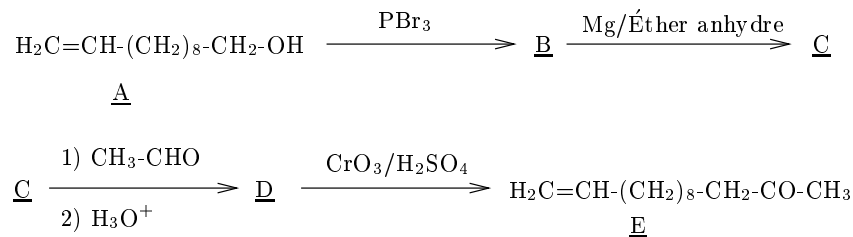


FIG. 9.7 - *Spectaline M*

#### Exercice I

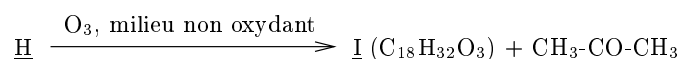
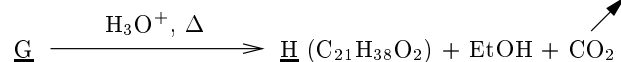
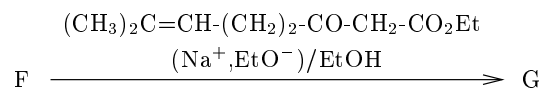
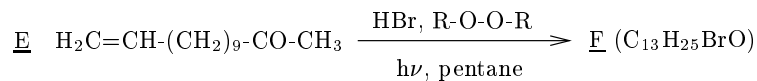


PROBLÈMES

1. Donner le nom systématique de A ainsi que les formules des composés B, C et D.
2. Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser comme solvant réactionnel de l'éther anhydre lors de la préparation de C? Quel produit organique se forme en milieu non anhydre? Écrire l'équation de la réaction.
3. Indiquer les valeurs approximatives des bandes d'absorption IR des vibrations de valence caractéristiques du composé E.

**Exercice II**

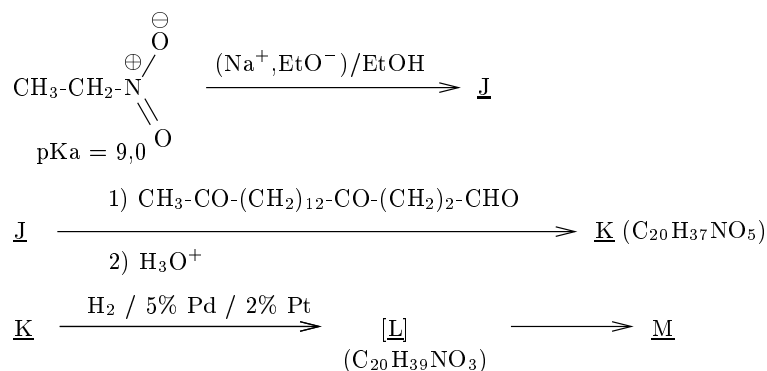
Le composé E ci-dessus est transformé en composé I :



Le produit I, insoluble dans une solution aqueuse diluée de soude, présente, entre autres bandes caractéristiques, des bandes d'absorption IR vers  $2780 \text{ cm}^{-1}$  et  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , et en RMN  $^1\text{H}$ , un pic vers 9,8 ppm.

1. Rappeler les trois étapes fondamentales du processus d'addition radicalaire de HBr en présence de peroxyde R-O-O-R. Quel est l'intermédiaire réactionnel qui conduit à F? Quel isomère F' de F aurait-on obtenu par addition ionique de HBr?
2. Donner les formules des composés F, G, H et I.
3. Préciser les données spectroscopiques IR et de RMN  $^1\text{H}$  caractéristiques du composé I.

**Exercice III** La spectraline M a été obtenue ainsi :



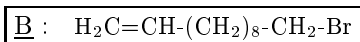
1. À quel type de réaction doit-on rattacher l'obtention de J? Écrire les formules mésomères limites de J.

2. Donner la formule de K.
3. Quelles valeurs caractéristiques des vibrations IR est-on en droit d'attendre pour le composé réduit [L] non encore cyclisé ? Quelle vibration est susceptible d'être dédoublée ?
4. En réalité, [L] ne peut être isolé. Proposer un processus réactionnel pour la réaction [L]  $\rightarrow$  M.
5. Dessiner l'isomère (2R)(3S)(6R) de la spectaline. Justifier la configuration R ou S de chaque atome de carbone asymétrique. Combien la spectaline peut-elle au maximum posséder d'isomères ?

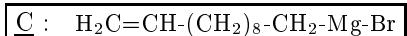
## Solution

I.1. Le composé A est le undéc-10-èn-1-ol.

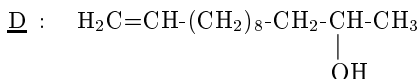
Par l'intermédiaire d'une substitution nucléophile, on obtient :



qui permet de synthétiser l'organomagnésien C

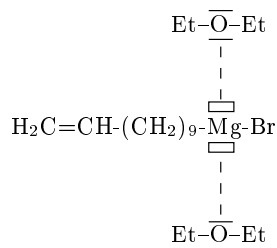


Ce dernier, en réagissant avec l'éthanal, donne :

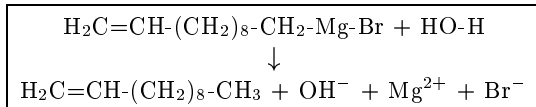


## PROBLÈMES

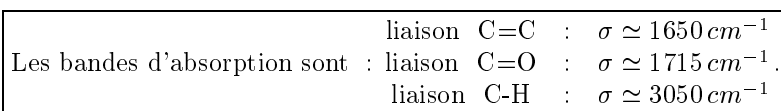
I.2. Un organomagnésien de la forme R-Mg-Br est équivalent, du point de vue de sa réactivité, à un carbanion  $\text{R}^{\ominus}$  dont la constante d'acidité est  $\text{pK}_a(\text{RH}/\text{R}^{\ominus}) > 50$ . La synthèse de l'organomagnésien doit donc avoir lieu en milieu anhydre, c'est-à-dire en l'absence de composés possédant des propriétés acido-basiques de BRÖNSTED. À ce titre, l'éther anhydre  $\text{Et}_2\text{O}$  convient parfaitement pour une synthèse magnésienne. De plus, l'éther anhydre facilite la réaction de synthèse car c'est une base de LEWIS qui stabilise l'organomagnésien par complexation :



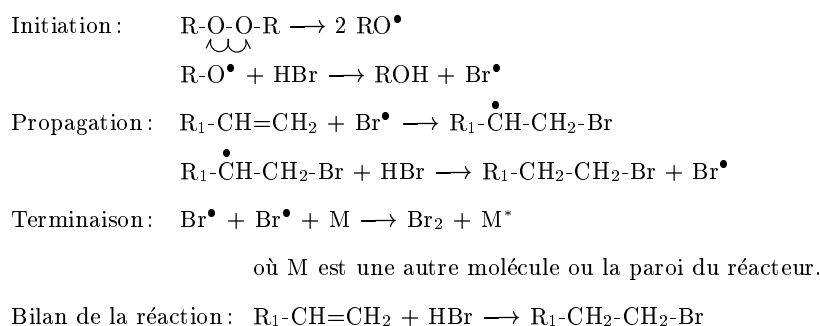
Dans le cas d'un milieu non anhydre, il se produit une réaction acide-base avec l'eau :



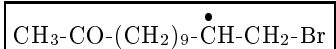
**I.3.** E est le produit de l'oxydation de l'alcool D par l'oxydant  $\text{CrO}_4^{2\ominus}$  (couple  $(\text{CrO}_4^{2\ominus}/\text{Cr}^{3\oplus})$ ), car en milieu acide, l'oxyde de chrome VI est sous la forme d'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (de façon majoritaire) et d'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2\ominus}$ . Le composé E présente les bandes d'absorption IR caractéristiques des liaisons C=O, C=C et C-H pour un carbone d'un groupement alcène.



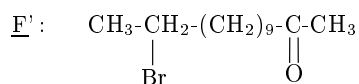
**II.1.** Les trois étapes fondamentales du processus d'addition radicalaire de HBr en présence de peroxyde sont, pour un alcène de la forme  $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}_2$  (dans l'exercice,  $\text{R}_1 = -(\text{CH}_2)_9-\text{CO}-\text{CH}_3$ ) :



L'addition radicalaire a lieu avec le passage par le radical le plus substitué (effet Kharash) ce qui conduit au produit anti-Markovnikov. L'intermédiaire réactionnel conduisant à F est, d'après le schéma réactionnel précédent :

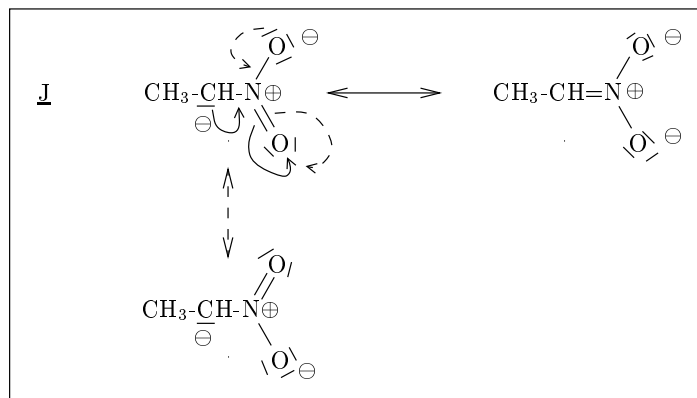


Par addition ionique de HBr, on serait passé par l'intermédiaire d'un carbocation. Le composé F' aurait été le produit obtenu à partir du carbocation le plus stable (règle de Markovnikov). L'isomère F' de F est donc :

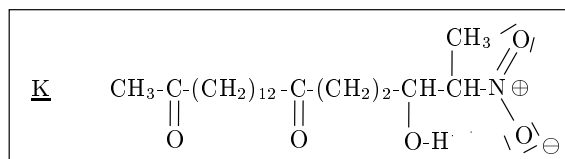




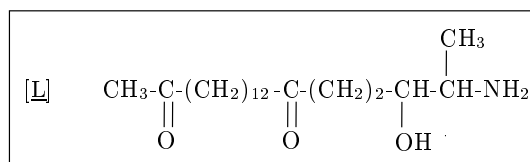
( $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2/\text{CH}_3\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2\text{NO}_2) = 9$ ). Le composé **J**, qui est conjugué par effet mésomère, est :



**III.2.** Le carbanion **J** réagit sur la fonction aldéhyde du composé proposé selon une attaque nucléophile classique, qui conduit, après hydrolyse acide, au composé **K** de formule semi-développée :



**III.3.** Le composé **L**, obtenu par hydrogénation catalytique de **K**, a pour formule semi-développée :

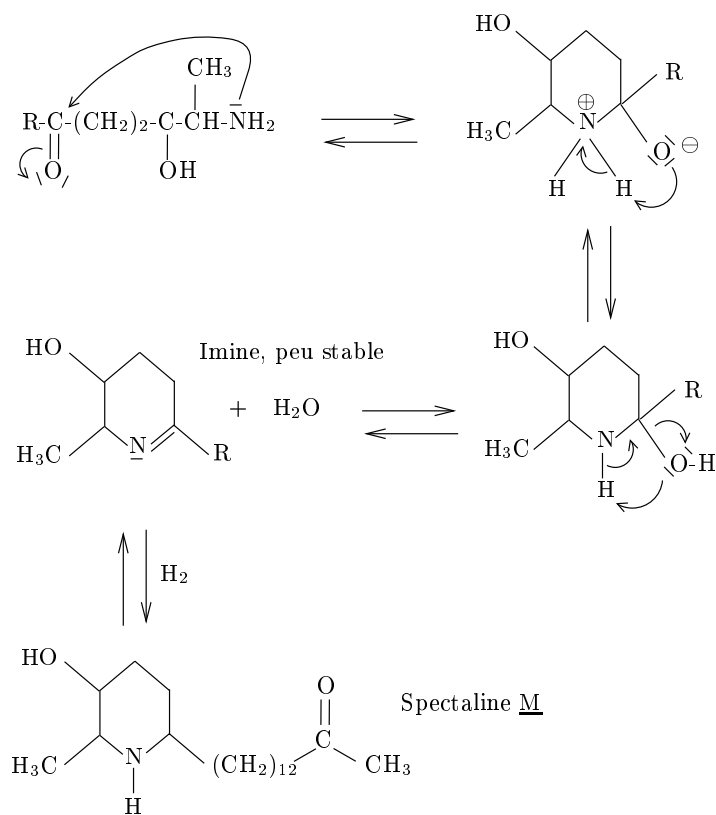


Les vibrations IR que l'on peut attendre pour le composé **L** non encore cyclisé sont caractéristiques des liaisons C=O des fonctions carbonyles, C-O de la fonction alcool et N-H de la fonction amine :

Les bandes d'absorption sont :	liaison C-O	: $\sigma \simeq 1200 \text{ cm}^{-1}$
	liaison C=O	: $\sigma \simeq 1715 \text{ cm}^{-1}$
	liaison N-H	: $\sigma \simeq 3400 \text{ cm}^{-1}$

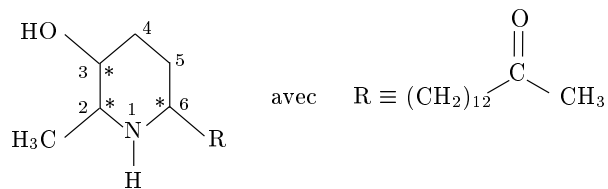
La vibration IR de la fonction amine du composé **L** non encore cyclisé est double (amine primaire). En revanche, le composé **L** cyclisé (amine secondaire) ne présente plus qu'un seul pic non dédoublé.

**III.4.** La réaction  $[L] \rightarrow M$  s'effectue en deux étapes: la réaction d'une amine primaire sur une cétone avec formation d'un cycle à six carbones très stable, puis l'hydrogénation de l'imine cyclique obtenue ( $R = -(CH_2)_{12}-CO-CH_3$ ):



## PROBLÈMES

**III.5.** La spectaline M comporte 3 carbones asymétriques numérotés 2, 3 et 6:

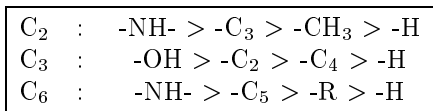


La spectaline a  $2^3 = 8$  isomères.

Appliquons les règles de CAHN-INGOLD-PRELOG pour trouver la configuration



absolue du carbone asymétrique considéré:



L'isomère (2R)(3S)(6R) de la spectaline est donc :

