

CHIMIE ORGANIQUE

pour le 20/12/2024

Les parties grisées sont facultatives.

Problème I : étude du complexe de chrome CrO_5

Partie A : études structurales

I.A.1. Préciser, en justifiant, le nombre d'oxydation attribué aux atomes d'hydrogène d'une part et à l'oxygène d'autre part, dans la molécule d'eau .

I.A.2. Représenter le schéma de LEWIS de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . **Indiquer** le nombre d'oxydation des atomes d'oxygène dans cette molécule. **Commenter** l'évolution de la distance oxygène-oxygène entre la molécule de dioxygène et celle de peroxyde d'hydrogène.

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont thermodynamiquement instables et perdent de leur efficacité au cours du temps en raison d'une dismutation.

I.A.3. Écrire l'équation de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

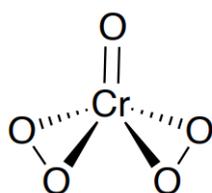
I.A.4. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction. **Commenter**.

I.A.5. Il est généralement conseillé de conserver les solutions de peroxyde d'hydrogène dans un flacon opaque et à basse température. **Justifier** ces conseils de conservation.

I.A.6. Le chrome se situe à la quatrième ligne et la sixième colonne de la classification périodique des éléments. En **déduire** le nombre d'électrons de valence du chrome ainsi que son nombre d'oxydation maximal attendu.

Le traitement d'une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à pH compris entre 2 et 4 a permis d'identifier un complexe de chrome bleu de formule brute CrO_5 , représenté figure I.2.

Figure I.1 : structure de la molécule CrO_5

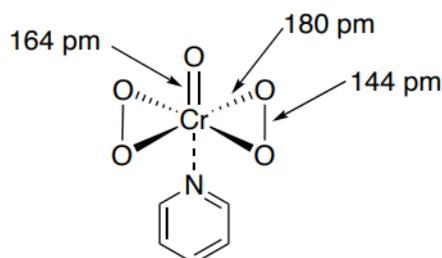


pyramide à base carrée

I.A.7. Indiquer le nombre d'oxydation du chrome dans cette molécule (figure I.1).

Le complexe CrO_5 n'a pas été isolé à l'état solide mais la réaction de CrO_5 avec la pyridine a permis d'isoler le solide moléculaire correspondant $\text{CrO}_5 \cdot \text{pyridine}$. L'analyse de la structure des cristaux par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de ce complexe et les distances atomiques (figure I.2).

Figure I.2 : structure de l'adduit $\text{CrO}_5 \cdot \text{pyridine}$



I.A.8. Commenter les distances oxygène-oxygène et oxygène-chrome de la molécule $\text{CrO}_5 \cdot \text{pyridine}$. L'ordre de grandeur de la différence entre les longueurs de liaisons $\ell_{\text{Cr}=\text{O}}$ et $\ell_{\text{Cr}-\text{O}}$ était-elle attendue?

I.A.9. Le spectre d'absorption des solutions de CrO_5 présente un maximum localisé au voisinage de 580 nm. **Indiquer** la couleur de la solution.

Les solutions de CrO_5 sont obtenues par réaction, en milieu acide, de chromate de potassium K_2CrO_4 avec le peroxyde d'hydrogène. Les études envisagées dans la suite de l'épreuve sont conduites à des concentrations maximales de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en chromate de façon à ne pas prendre en compte la formation de dimères (espèces contenant deux atomes de chrome comme l'ion bichromate).

I.A.10. Proposer un schéma de LEWIS pour l'acide chromique H_2CrO_4 .

Partie B : mesure de la constante de formation de CrO_5 en milieu modérément acide

Une série d'expériences a été conduite à pH variables et fixés, tous supérieurs à 1, en présence de légers excès variables de peroxyde d'hydrogène. La concentration en élément chlore est fixée, dans toutes les expériences, à $8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est le réactif en défaut.

I.B.1. À l'aide des données, **établir** le diagramme de prédominance des couples acide/base associés à l'acide chromique H_2CrO_4 . **Indiquer** la forme sous laquelle l'acide chromique est trouvée lorsque le pH est fixé à 1,5.

I.B.2. **Écrire** la réaction d'obtention de CrO_5 à partir de l'espèce déterminée à la question précédente, des ions hydronium H_3O^+ , de peroxyde d'hydrogène et d'eau. **Indiquer** si cette réaction est une réaction d'oxydoréduction. **Exprimer** la constante thermodynamique d'équilibre associée à cette transformation, en fonction des activités à l'équilibre des différentes espèces chimiques.

Les solutions sont supposées diluées avec de l'eau liquide comme solvant.

La constante thermodynamique d'équilibre évoquée à la question précédente est déterminée par spectrophotométrie en travaillant à la longueur d'onde de 580 nm, où la seule espèce absorbante est la molécule CrO_5 .

I.B.3. **Rappeler** la loi de BEER-LAMBERT en explicitant les termes intervenant dans cette relation ainsi que leurs unités.

La concentration initiale en élément chrome (au nombre d'oxydation +VI) introduit en solution est notée C_{Cr} et ε^* le coefficient d'absorption molaire apparent défini par :

$$A = \varepsilon^* \ell C_{\text{Cr}}$$

où ℓ est la longueur de la cuve d'étude et A l'absorbance de la solution.

I.B.4. **Dresser** un tableau d'avancement de la réaction considérée. Décrire l'évolution du taux de conversion du chrome initial en CrO_5 lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente.

I.B.5. **Montrer** que le coefficient ε^* tend vers une valeur limite ε_∞ à expliciter, lorsque la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène croît. Montrer la relation suivante :

$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*} = \frac{[\text{CrO}_5]}{[\text{Cr}]}$$

où $[\text{Cr}]$ est la concentration à l'équilibre de l'espèce de chrome déterminée à la question **I.B.1**.

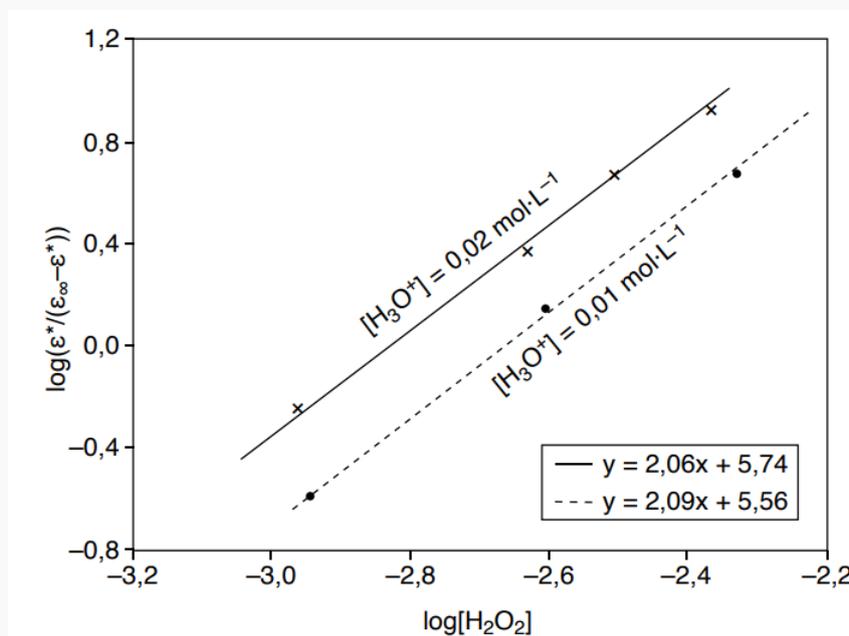
Dans un souci de précision, tenir compte de la différence qui existe entre la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène introduite dans le système notée $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'équilibre notée $[\text{H}_2\text{O}_2]$ est important.

I.B.6. Montrer que :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty} C_{\text{Cr}}$$

La figure I.3 représente le tracé, pour deux séries d'expériences conduites à des pH différents, de $\log\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}\right)$ en fonction de $\log([\text{H}_2\text{O}_2])$.

Figure I.3 : influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'équilibre de formation de CrO_5



I.B.7. Déterminer la relation entre $\log\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}\right)$ et $\log([\text{H}_2\text{O}_2])$. Justifier l'effet observé du pH. **Montrer** que ces résultats confirment la stœchiométrie de la réaction. **Donner** deux estimations de la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de formation de CrO_5 .

Les expériences ont été reproduites à différentes températures. Le tracé du logarithme népérien de la constante d'équilibre standard en fonction de l'inverse de la température thermodynamique est une droite d'ordonnée à l'origine $b = -8,7$ et de coefficient directeur $a = 7,6 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$.

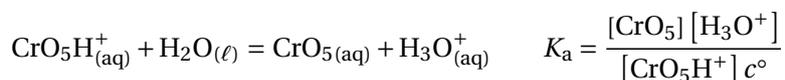
I.B.8. En déduire l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction. Commenter.

Partie C : évolution des solutions acides aqueuses de CrO_5

Les solutions de CrO_5 ne sont pas stables en milieu acide aqueux et il est observé une diminution de l'absorbance à 580 nm, la production de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène. En fin de réaction, tout l'élément chrome est au nombre d'oxydation +III, sous la forme d'ions $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$. La mesure de la quantité de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène produits montre la formation de 1,5 équivalents de dioxygène et 0,5 équivalents de peroxyde d'hydrogène pour un équivalent de CrO_5 .

I.C.1. Écrire l'équation de la réaction observée. Indiquer s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Justifier.

L'étude cinétique de la réaction de CrO_5 a été conduite dans des conditions de dégénérescence de l'ordre vis à vis des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif en défaut est toujours CrO_5 . Les mesures montrent que le comportement du système nécessite de prendre en compte la forme protonée de CrO_5 . La constante d'acidité de CrO_5H^+ est alors introduite :



La concentration totale en CrO_5 protoné ou non est donnée par la relation :

$$[\text{CrO}_5]_{\text{tot}} = [\text{CrO}_5] + [\text{CrO}_5\text{H}^+]$$

Dans les conditions opératoires choisies, la vitesse r de la réaction est de premier ordre apparent :

$$r = -\frac{d[\text{CrO}_5]_{\text{tot}}}{dt}(t) = k_d [\text{CrO}_5]_{\text{tot}}$$

où k_d dépend de la concentration en ions oxonium et des constantes k_1 , k_2 et K_a .

Cette vitesse globale de disparition est la somme des deux vitesses d'évolution de CrO_5 d'une part, de CrO_5H^+ d'autre part. On pose alors :

$$r = -\frac{d[\text{CrO}_5]}{dt} - \frac{d[\text{CrO}_5\text{H}^+]}{dt} = k_1 [\text{CrO}_5][\text{H}_3\text{O}^+] + k_2 [\text{CrO}_5\text{H}^+][\text{H}_3\text{O}^+]$$

I.C.2. Exprimer k_d en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, k_1 , k_2 et K_a .

I.C.3. Expliquer comment vérifier, à partir des mesures de k_d dans différentes conditions opératoires, que cette loi est effectivement suivie si la constante d'acidité K_a est connue. **Expliquer** également comment accéder aux valeurs numériques des constantes de vitesse k_1 et k_2 .

À la température de 20 °C, les valeurs numériques suivantes sont obtenues :

$$k_1 = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad k_2 = 1,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

I.C.4. Calculer le temps de demi-réaction lorsque le pH de la solution vaut 2.

Problème II : Synthèse organique

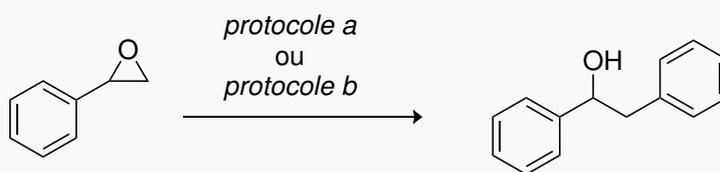
Partie A : Réaction d'un organométallique sur un époxyde

La réaction de composés organométalliques sur un époxyde est une méthode importante pour créer des liaisons C–C. De plus, la nature du métal oriente la régiosélectivité de la réaction sur un époxyde asymétrique. En effet, les organolithiens (RLi) et les organomagnésiens (RMgX) réagissent différemment vis-à-vis d'un époxyde.

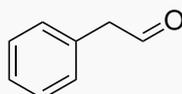
On note que X = Cl ou Br et R une chaîne alkyle ou phényle.

Des résultats expérimentaux sont donnés dans les documents ci-après.

Document II.1 : description des protocoles pour l'ouverture de l'époxyde



- **Protocole a** : addition de l'époxyde goutte à goutte sur l'organolithien (phényllithium, Ph–Li) dans l'éther diéthylique (Et₂O) suivie d'un traitement par hydrolyse acide.
- **Protocole b** : addition de l'organomagnésien (bromure de phénylmagnésium) goutte à goutte sur l'époxyde dans l'éther diéthylique suivie d'un traitement par hydrolyse acide. Dans ces conditions, il se forme du bromure de magnésium (MgBr) qui transforme l'époxyde en un isomère présentant une fonction aldéhyde dont la formule topologique est la suivante :



On place 1,34 g de bromobenzène ($M = 157 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 200 mg de magnésium ($M = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 mL d'éther diéthylique dans un ballon. À la fin de la synthèse magnésienne et à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, on additionne 500 mg de l'époxyde ($M = 120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dissous dans 5 mL d'éther diéthylique anhydre. Après l'addition, le mélange est chauffé au reflux pendant 10 min, refroidi à température ambiante, puis traité avec 10 mL d'acide sulfurique à 10 %. La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif.

Une masse $m = 646 \text{ mg}$ du produit A ($M = 198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est obtenue.

II.A.1. Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de A par le protocole a.

II.A.2. Réaliser un schéma annoté du montage de la synthèse.

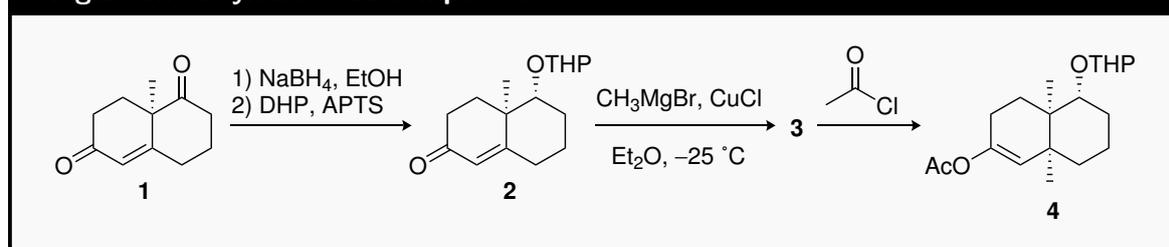
II.A.3. **Justifier** le choix du solvant de la synthèse. Préciser le rôle de l'acide sulfurique.

II.A.4. **Déterminer** le rendement de la réaction.

Partie B : Synthèse de la (\pm) seychellène

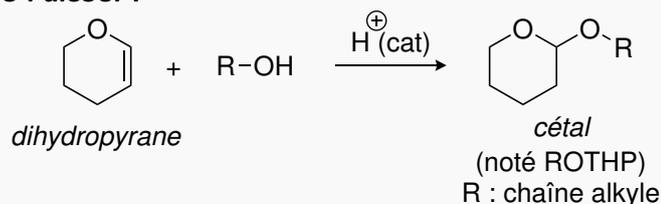
La (-)-seychellène est un composé minoritaire dans l'huile essentielle de Patchouli. La synthèse décrite ci-après permet l'obtention d'un racémique de la seychellène.

Figure II.4 : synthèse du composé 4

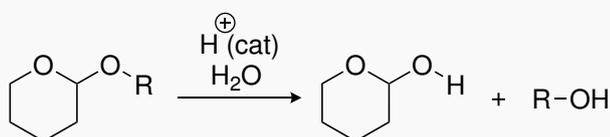


Document II.2 : utilisation du dihydropyrane pour la protection des alcools

- **Protection de l'alcool :**



- **Déprotection de l'alcool :**



II.B.1. **Indiquer** le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule 1 en justifiant la réponse.

II.B.2. **Représenter** le schéma de LEWIS de l'ion BH₄⁻. Justifier que cet ion est assimilable à un ion hydrure. En **déduire** la (ou les) réactivité(s) du tétrahydruroborate de sodium NaBH₄.

II.B.3. **Calculer** la variation du nombre d'oxydation du carbone fonctionnel modifié entre les molécules 1 et 2. En **déduire** le rôle du tétrahydruroborate de sodium (NaBH₄) lors de cette réaction en justifiant la réponse.

II.B.4. En milieu acide, le dihydropyrane se protone. **Indiquer**, en justifiant, le site préférentiel de protonation du DHP.

II.B.5. **Proposer** un mécanisme pour la formation de 2 à partir de 1 en modélisant NaBH₄ par

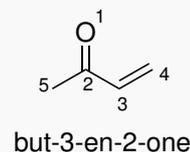
l'ion H^- pour la première étape, puis en posant éventuellement « R » la zone du cycle non réactive lors de cette étape. **Expliciter**, par la même occasion, le groupement THP de **2** en donnant la structure entière de cette molécule.

Lors de l'étape **2** \rightarrow **3**, l'organocuvreux CH_3Cu se forme et réagit sur la molécule **2** par une addition nucléophile. Le document II.3 présente les orbitales frontalières de la méthylvinylcétone (but-3-én-2-one). Au vu de la structure similaire (enchaînement cétone et double liaison $C=C$), on propose d'étudier les orbitales frontalières de la méthylvinylcétone et d'émettre l'hypothèse que les conclusions à tirer de l'étude de ces orbitales sont valables pour le composé **2**.

Document II.3 : Orbitales frontalières de la méthylvinylcétone

Les orbitales frontalières de la méthylvinylcétone (but-3-én-2-one) sont obtenues par la méthode de HÜCKEL simple via le système π de la molécule. Les coefficients $C_{i,j}$ correspondent à l'orbitale atomique 2p centrée sur l'atome j dans l'orbitale moléculaire Ψ_j . Les coefficients α et β sont négatifs.

OM Ψ_i	\mathcal{E}_i	$C_{i,1}$	$C_{i,2}$	$C_{i,3}$	$C_{i,4}$	$C_{i,5}$
Ψ_3	$\alpha + 1,000\beta$	0,58	0,00	-0,58	-0,58	0,000
Ψ_4	$\alpha - 0,413\beta$	0,39	-0,55	-0,27	0,67	0,16

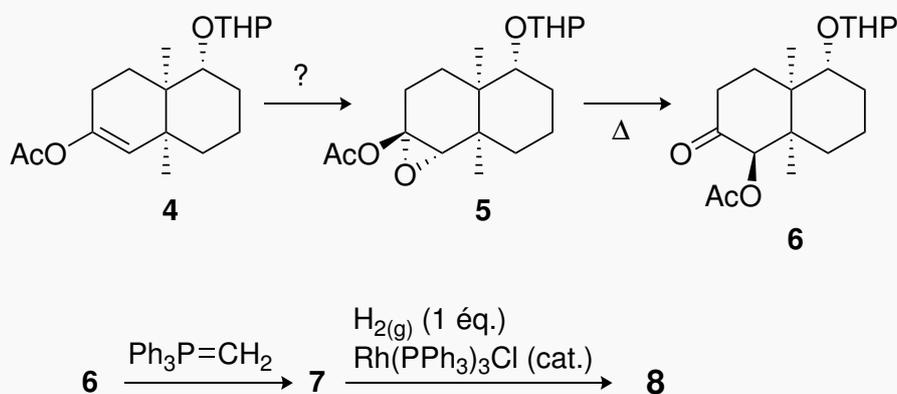


II.B.6. Sachant que la molécule **3** est anionique, **proposer** un mécanisme expliquant la synthèse des molécules **3** et **4**. **Nommer** la fonction créée lors de la synthèse de la molécule **4**.

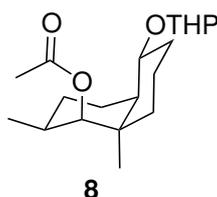
II.B.7. À l'aide du document II.3 et en assimilant la réactivité de **2** à celle de la méthylvinylcétone (but-3-én-2-one), **proposer** une explication quant à la régiosélectivité de l'addition de l'organocuvreux sur **2** donnant le produit **4**. L'étape est supposée sous contrôle orbitalaire.

La suite de la synthèse est menée selon la séquence réactionnelle représentée figure II.5.

Figure II.5 : synthèse du composé **8**



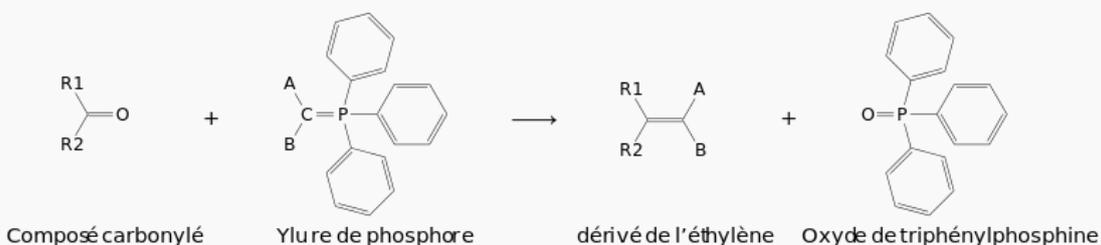
La molécule **8** peut aussi être représentée comme suit :



Document II.4 : la réaction de Wittig

La réaction de WITTIG est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un **ylure de phosphore** (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

Georg WITTIG a reçu en 1979 le prix NOBEL de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.



Cette réaction est ainsi très utilisée en synthèse organique pour former des dérivés éthyléniques peu substitués, difficile à former par des réactions d'élimination, qui forment majoritairement les composés les plus substitués.

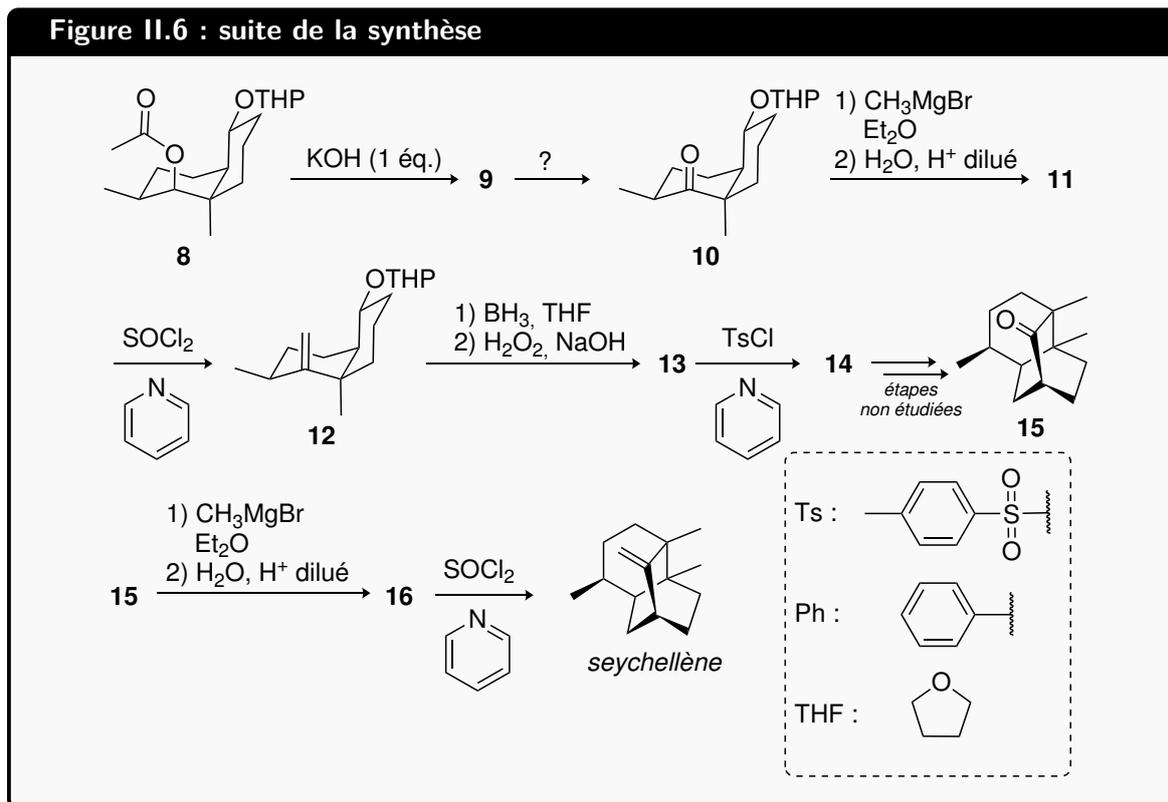
Elle a de plus un très bon rendement, qu'on peut expliquer thermodynamiquement par la formation de l'oxyde de triphénylphosphine qui possède une liaison P=O très forte (de l'ordre de $535 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

II.B.8. Nommer la fonction créée dans la molécule **5**. **Proposer** un réactif permettant la synthèse de la molécule **5** à partir de **4**.

II.B.9. Donner la représentation de la molécule **7** en s'aidant du document II.4.

II.B.10. Indiquer le nom ainsi que l'équation de réaction ajustée de l'étape **7** \rightarrow **8**. **Préciser** le type de catalyse utilisée.

Figure II.6 : suite de la synthèse



II.B.11. Proposer un mécanisme de la réaction 8 \rightarrow 9.

II.B.12. Préciser le type de réaction dont il s'agit lors de l'étape 9 \rightarrow 10.

II.B.13. Représenter la molécule 11. Indiquer un mécanisme pour sa formation.

II.B.14. Représenter les molécules 13 et 14. Justifier en quoi l'introduction de chlorure de tosylé en présence de pyridine permet l'activation d'un atome à préciser de la molécule 13. Indiquer le rôle que joue la pyridine dans cette étape.

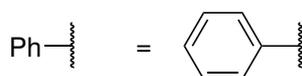
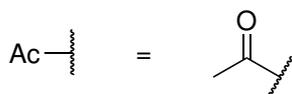
II.B.15. Représenter la molécule 16.

II.B.16. Un racémique de la seychellène est obtenu. Après avoir rappelé la définition d'un racémique, décrire une technique expérimentale permettant d'effectuer le dédoublement d'un racémique.

Fin de l'énoncé

Données

- Abréviations en chimie organique :



- Constantes d'acidité à 298 K :

couple	$\text{H}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}/\text{HCrO}_{4(\text{aq})}^-$	$\text{HCrO}_{4(\text{aq})}^-/\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$	$\text{CrO}_5\text{h}^+_{(\text{aq})}/\text{CrO}_{5(\text{aq})}$
$\text{p}K_a$	-0,8	5,9	8

- Numéros atomiques :

élément	H	O	Cr
Z	1	8	24

- Longueurs de liaisons :

Longueur de la liaison O–O dans O_2 : $\ell_{\text{O}=\text{O}} = 121 \text{ pm}$

Longueur de la liaison O–O dans H_2O_2 : $\ell_{\text{O}-\text{O}} = 147 \text{ pm}$

- Potentiels rédox standard à 298 K :

couple	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° / V	0,69	1,77

- Cercle chromatique :

