

Devoir surveillé 5 – 19 janvier 2013 :

## Chimie organique Thermodynamique

---

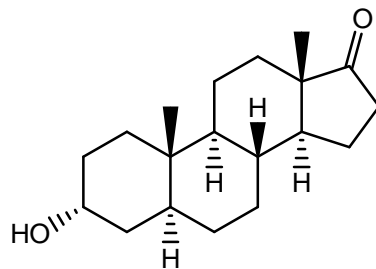
Consignes :

- ✓ Rédiger les différents problèmes sur des copies différentes
- ✓ **Encadrer les formules littérales, souligner les résultats numériques** pour qu'ils soient pris en compte.
- ✓ Écrire les résultats numériques avec un nombre de chiffres significatifs adapté et **l'unité correcte**.
- ✓ **Justifier brièvement** les réponses. Préférer donner des mots clés plutôt que des phrases sans fin.

### 1. Synthèse de l'androstérone

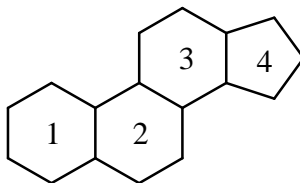
---

Ce problème a été conçu d'après la synthèse de cette hormone réalisée par K. Fukumoto, en 1986 (*J.Chem Soc. Pl*, 1986, 117).

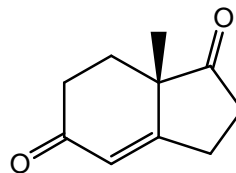


Formule topologique de l'androstérone

Cette synthèse utilise l'intermédiaire **A** qui contient déjà les cycles 3 et 4 du squelette de ce stéroïde (voir ci-après).



Squelette stéroïdien



Intermédiaire A

1. Établir la configuration des atomes de carbone asymétriques du cycle 1 de l'androstérone. Expliquer le raisonnement.

**Synthèse de l'intermédiaire A**

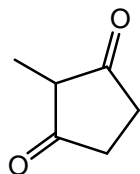
On utilise un composé **B** de formule  $C_6H_{10}O_2$  dont le spectre de RMN du proton présente les signaux suivants :

- un triplet à 1,1 ppm ( $J = 6$  Hz), d'intensité relative 3
- un quadruplet à 2,5 ppm ( $J = 6$  Hz) d'intensité relative 2
- un multiplet mal résolu, d'intensité relative 4, vers 2,75 ppm
- un singulet d'intensité relative 1 à 9,6 ppm

**B** ne présente pas d'absorption infrarouge significative au-dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , et possède entre autres, une bande d'absorption anormalement large et intense à  $1750\text{ cm}^{-1}$  et une bande vers  $2750\text{ cm}^{-1}$ .

- Déterminer la formule développée de **B**, en indiquant le raisonnement complet, et en interprétant toutes les données spectroscopiques fournies relatives à **B** (des données de RMN  $^1\text{H}$  et d'infrarouge sont fournies à la fin de l'énoncé).
- Proposer une réaction qui permet de former la 3-hydroxy-2-méthylcyclopentanone **C** à partir de **B**. Indiquer les conditions expérimentales et le mécanisme de cette réaction.

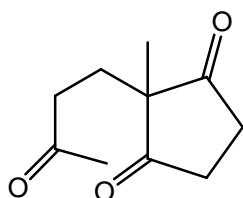
**C** réagit avec le trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  en présence de pyridine pour donner **D**.



Composé **D**

- Donner le nom de **D**.
- De quel type de réaction s'agit-il ?
- Le composé **D** présente une tautomérie. Qu'est-ce qu'une tautomérie ? Représenter le tautomère de **D**. Pourquoi ce tautomère est-il présent en quantité non négligeable ?

Le composé **D** réagit avec une  $\alpha$ -énone **E**, la but-3-èn-one. Il se forme la trione **F**.

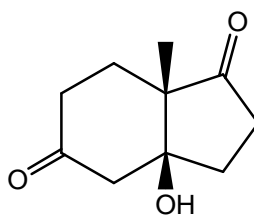
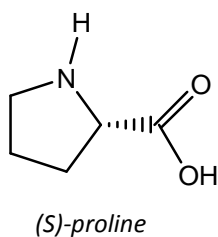


Composé **F**

Pour rendre compte de cette réaction, on étudie les orbitales frontières des réactifs, la réaction étant sous contrôle orbitalaire. Le tableau situé à la fin de l'énoncé donne les orbitales frontières des réactifs. **D** et son tautomère ont été représentés par leur squelette.

- A l'aide de ce tableau, indiquer les orbitales frontières qui ont la meilleure interaction, justifier.
- Quel est l'électrophile, quel est le nucléophile ? Pourquoi ?
- Justifier la régiosélectivité de la réaction. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

La tricétone **F** et de la (*S*)-proline sont agitées pendant 20 h dans du solvant diméthylformamide sous atmosphère d'argon. Le composé **G** est obtenu quantitativement.



Composé **G**

- Quel est le type de réaction réalisée lors de la formation de **G** ? Quel produit aurait-on vraisemblablement obtenu si la (*S*)-proline avait été remplacée par son énantiomère ?

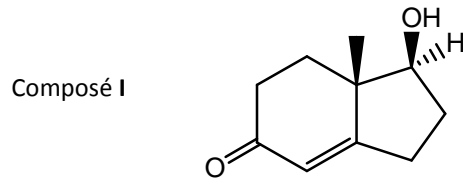
**G** est traité par de l'acide paratoluènesulfonique (APTS) et donne l'intermédiaire **A**

- Donner le mécanisme de la réaction. Justifier sa régiosélectivité.

### Construction des cycles A et C

12. Le 3-bromopropanal est traité par l'éthane-1,2-diol, en milieu acide, et le produit **H** est obtenu. Donner la formule du composé **H**. Donner le mécanisme de la réaction.

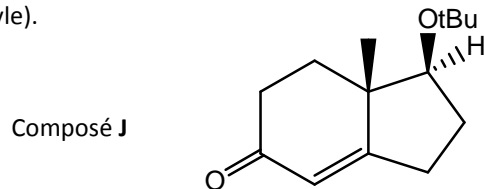
**A** est dissous dans l'éthanol à  $-10^{\circ}\text{C}$ , et une solution de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) dans l'éthanol est ajoutée, lentement de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas  $-5^{\circ}\text{C}$ . La quantité de **A** utilisée (en nombre de moles) est égale à 4 fois celle du borohydrure de sodium. Le mélange réactionnel est traité à  $-10^{\circ}\text{C}$  par de l'acide chlorhydrique à  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , de façon à ramener le pH entre 5 et 7. On isole alors le composé **I**.



13. Donner le mécanisme de la réaction de formation de **I**. (On ne demande pas de justifier la stéréochimie de la réaction).

14. Pourquoi l'autre carbonyle n'a-t-il pas réagi ? Que pourrait-il se passer si la réaction était effectuée à température ordinaire ?

On fait réagir **I** avec du méthylpropène en présence d'acide dans du dichlorométhane. Le composé **J** est obtenu (<sup>t</sup>Bu représente le groupement tertibutyle).



15. Proposer un mécanisme plausible pour cette réaction.

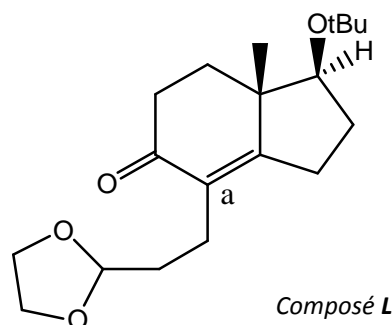
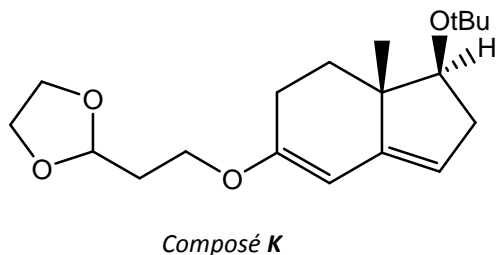
A une suspension de 900 mg d'hydruure de sodium  $\text{NaH}$  on ajoute goutte à goutte 4,8 g de **J**. Le mélange réactionnel est agité pendant 3,5 h à température ordinaire jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. A ce moment, une solution de 4,5 g de **H** est ajoutée goutte à goutte, et la solution est agitée pendant 14 h.

16. Quels sont les hydrogènes labiles du composé **J** ? Quelle est la nature du dégagement gazeux observé ?

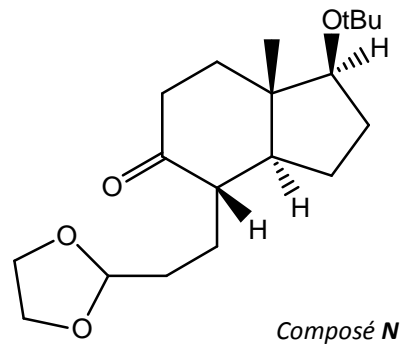
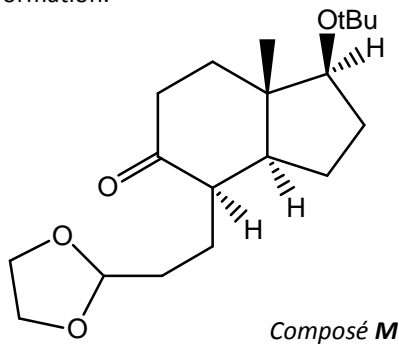
Le milieu réactionnel précédent est acidifié par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. On obtient une huile après extraction et séchage. Celle-ci est placée dans une colonne contenant du gel de silice. Une première élution avec un mélange hexane-acétate d'éthyle (proportions 9:1) permet d'obtenir 1,2 g du composé **K**. Une deuxième élution avec un mélange hexane-acétate d'éthyle (proportions 7:3) permet d'obtenir 4,5 g du composé **L** (voir formules de **K** et **L** ci-après).

17. Donner, en cinq lignes maximum, le principe de la chromatographie. Indiquer, dans cette explication, la signification des termes, élution, éluant.

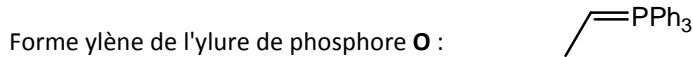
18. Quel est l'ion énolate formé préférentiellement ? Justifier. A l'aide de formules mésomères, montrer les différents centres nucléophiles de cet ion énolate préférentiel.



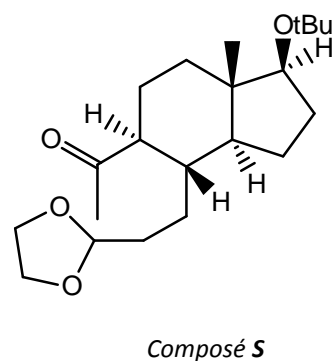
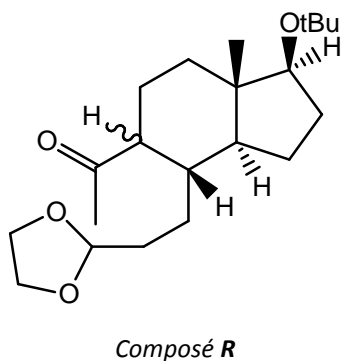
19. Expliquer la formation de **K**.
20. Quel est le composé intermédiaire **L'** qui se forme lorsque le carbone « a » est centre réactionnel ? L'action du chlorure d'ammonium permet de « replacer » la double liaison carbone-carbone sur le carbone « a ». Indiquer comment.
21. Calculer les rendements pour la formation de **K** et de **L**. (Le composé **J** est en léger défaut).  
On donne :  $M(J)/M(K) = M(J)/M(L) \approx 20,7$
22. Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la transformation de **L** en **M**. Discuter la stéréochimie de cette transformation.



23. **M** est isomérisé en **N** par l'action du méthanolate de sodium MeONa dans le méthanol. Détailler le mécanisme de cette isomérisation.
24. On fait réagir l'ylure de phosphore **O** sur **N**. Quel est le composé **P** obtenu ? De quel type de réaction s'agit-il ?

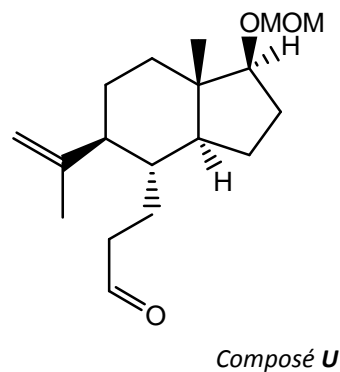
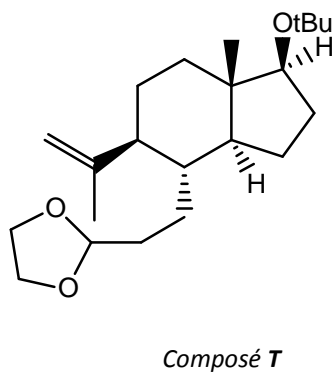


25. Le composé **P** est mis en réaction avec l'hydrure de bore  $BH_3$ , puis traité avec le peroxyde d'hydrogène en milieu basique. Quel est le produit **Q** obtenu ? Justifier la régiosélectivité de la réaction.
26. **Q** est transformé en **R**, puis en **S**. Proposer une méthode pour réaliser ces transformations.

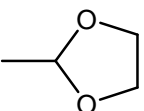


Le trait ondulé indique que la stéréochimie de la liaison n'est pas connue.

27. **S** est transformé en **T**. Proposer une méthode pour réaliser cette transformation.



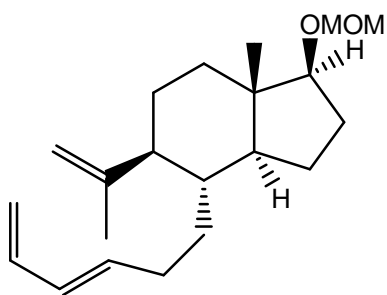
Après plusieurs étapes le composé **U** est obtenu. MOM représente le groupe méthoxyméthyle ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ )

28. A quoi a servi la présence du groupe  ? Comment le transforme-t-on habituellement en dérivé carbonylé ?

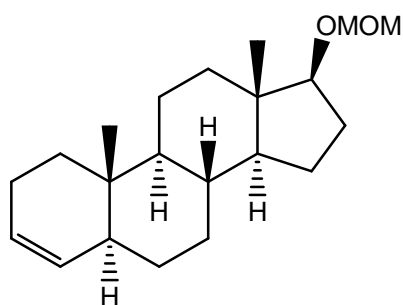
Le 3-bromopropène est mis en réaction avec du magnésium dans de l'éther anhydre. Le composé **U** est alors introduit dans le mélange réactionnel. On isole après hydrolyse acide le composé **V**.

29. Donner la formule topologique du composé **V**. Donner le mécanisme de réaction.

30. Une série de réactions permet la déshydratation de **V** en **W**. Pourquoi la déshydratation réalisée classiquement en milieu acide n'est-elle pas possible ici ?



Composé **W**



Composé **X**

31. Le composé **X** ainsi que l'un de ses stéréoisomères est obtenu en chauffant **W** dans le toluène anhydre à 220°C pendant 100 h sous atmosphère d'argon. A quel type de réaction a-t-on affaire ? Écrire un mécanisme rendant compte de cette transformation.

Une séquence de cinq réactions non étudiée ici permet ensuite d'obtenir le produit désiré.

#### Données spectroscopiques

- Tables de RMN du proton

Type de proton	Déplacement chimique (ppm)
R-CH <sub>3</sub>	0,8-1,0
R-CH <sub>2</sub> -R'	1,2-1,4
Ar-CH <sub>3</sub>	2,2-2,5
R-CO-CH <sub>2</sub> -R'	2,4-2,7
RO-CH <sub>2</sub> -R'	3,3-3,9
R-COOH	9,5-14
RCHO	9,0-10,0
R-CH <sub>2</sub> -COOR'	2,0-3,0

- Tables de données IR

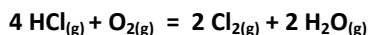
Groupe fonctionnel	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Groupe fonctionnel	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
Alcanes ν(C-H)	2850–2960	Aldéhydes ν(C=O)	1720–1740
Alcools ν(O-H)	3600 libre	Aldéhydes ν(C-H)	2700–2800
Alcools ν(O-H)	3300–3550 lié	Cétones ν(C=O)	1710–1730
Acides ν(O-H)	3000 large	Acides ν(C=O)	1740–1800

- Données orbitales

Composé	Type d'orbitale frontière	Énergie	Coefficients des OA dans les orbitales moléculaires
<b>D</b>	BV	$\alpha - 0,87 \beta$	
<b>D</b>	HO	$\alpha + 1,35 \beta$	
Tautomère de <b>D</b>	BV	$\alpha - 0,61 \beta$	
Tautomère de <b>D</b>	HO	$\alpha + 0,62 \beta$	
<b>E</b>	BV	$\alpha - 0,41 \beta$	
<b>E</b>	HO	$\alpha + 1,00 \beta$	

## 2. Equilibre de Deacon

Une partie du chlorure d'hydrogène, HCl, sous-produit des réactions de chloration des composés organiques, peut être récupérée puis transformée en dichlore par la réaction de Deacon :



### Données :

- Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Enthalpies standard de formation et Capacités thermiques molaires standard isobares, indépendantes de la température :

Composé (i)	HCl <sub>(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	Cl <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H_i^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	- 90			- 240	
$C_{p,i}^\circ \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	29,1	29,4			29,1

- Constante d'équilibre de la réaction de Deacon à 500 K :  $K^\circ = 14,4\cdot 10^4$

1. Pour optimiser le rendement de cet équilibre, on peut étudier l'influence de différents facteurs du point de vue thermodynamique.
  - a) Calculer à 500 K l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^\circ$  et l'entropie standard de la réaction  $\Delta_r S^\circ$ .
  - b) Prévoir l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.
  - c) Prévoir l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur cet équilibre en justifiant qualitativement.
  - d) On envisage d'opérer en faisant réagir de l'air (mélange idéal de gaz parfaits contenant 20 % de O<sub>2(g)</sub> et 80 % de N<sub>2(g)</sub>) sur le chlorure d'hydrogène, la température et la pression étant maintenues constantes.
    - i. Exprimer le quotient  $Q_r$  de la réaction en fonction du nombre de moles des constituants, du nombre de moles total, de la pression totale et de la pression standard.
    - ii. A partir d'un état d'équilibre, on ajoute du diazote N<sub>2(g)</sub>, gaz inerte. Dans quel sens varie alors le quotient  $Q_r$  ?
    - iii. En déduire le signe de l'affinité chimique  $A$  et conclure sur le sens de déplacement de l'équilibre de Deacon.

2. On considère un mélange initial contenant le catalyseur solide et les composés suivants :

0,4 mol de HCl<sub>(g)</sub>

0,1 mol de O<sub>2(g)</sub>

0,4 mol de N<sub>2(g)</sub>, gaz inerte dans cet équilibre

Ce mélange est placé dans une enceinte adiabatique et maintenue à pression constante  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ . La température varie pendant la réaction. On note  $T_i$  la température initiale des réactifs,  $T_f$  la température finale du système à l'équilibre et  $\Delta T = T_f - T_i$  la variation de température. On cherche la valeur qu'il faut choisir pour la température initiale  $T_i$  afin que le rendement de la réaction à l'équilibre final soit de 60 %.

- a) Déterminer, dans l'état d'équilibre final à la température  $T_f$ , le nombre de moles de chaque constituant, sachant que le rendement en dichlore doit être de 60%.
- b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  à la température finale  $T_f$ .
- c) On note  $K^\circ(T_0)$  la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  à  $T_0 = 500 \text{ K}$  et  $K^\circ(T_f)$  la valeur de la constante d'équilibre à  $T_f$ . Donner la relation entre  $K^\circ(T_0)$ ,  $K^\circ(T_f)$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $R$ ,  $T_0$  et  $T_f$ . En déduire la valeur de  $T_f$ .

- d) Que vaut la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du mélange entre l'état initial et l'état final ? Justifier.
- e) On peut décomposer la transformation en deux étapes fictives :
- ( $\alpha$ ) variation de température du système de la température initiale  $T_i$  jusqu'à la température finale  $T_f$ , la composition restant celle de l'état initial ;
- ( $\beta$ ) réaction chimique à la température constante  $T_f$  jusqu'à un rendement de 60%.
- Exprimer les variations d'enthalpie  $\Delta H(\alpha)$  et  $\Delta H(\beta)$  correspondant à ces deux étapes.
  - En déduire la variation de température  $\Delta T$  et la valeur de la température initiale.
  - Pourquoi a-t-on le droit de décomposer la transformation réelle en étapes fictives ?

### 3. Carbonate de calcium

---

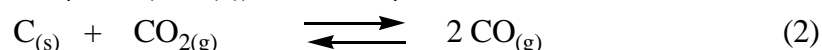
On considère l'équilibre hétérogène suivant (noté (1)), entre le carbonate de calcium, l'oxyde de calcium et le dioxyde de carbone :



À 1093 K, la constante d'équilibre vaut 0,2 ; à 1373 K, elle vaut 10,2.

#### Données :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
  - T désigne la température absolue
  - $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1,00.10^5 \text{ Pa}$
  - Masses molaires atomiques (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) : Ca : 40,1 ; C : 12 ; O : 16 ; H : 1 ; Cl : 35,5 ; Mg : 24
- Définir la variance d'un système siège d'un équilibre.
  - Calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1).
  - On admet que les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle de température choisi. Calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction de (1).
  - En partant d'un état d'équilibre établi à 820 °C, indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre (1) dans le cas d'une augmentation de température.
  - Calculer la température pour laquelle la pression en dioxyde de carbone à l'équilibre chimique vaut 1,0 bar à l'équilibre.
  - Dans un récipient initialement vide de volume  $V_1 = 41,5 \text{ L}$ , maintenu à 820 °C, on introduit 0,25 g de carbonate de calcium solide. Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état d'équilibre.
  - On considère maintenant l'équilibre (noté (2)) entre le dioxyde de carbone, le carbone et le monoxyde de carbone :

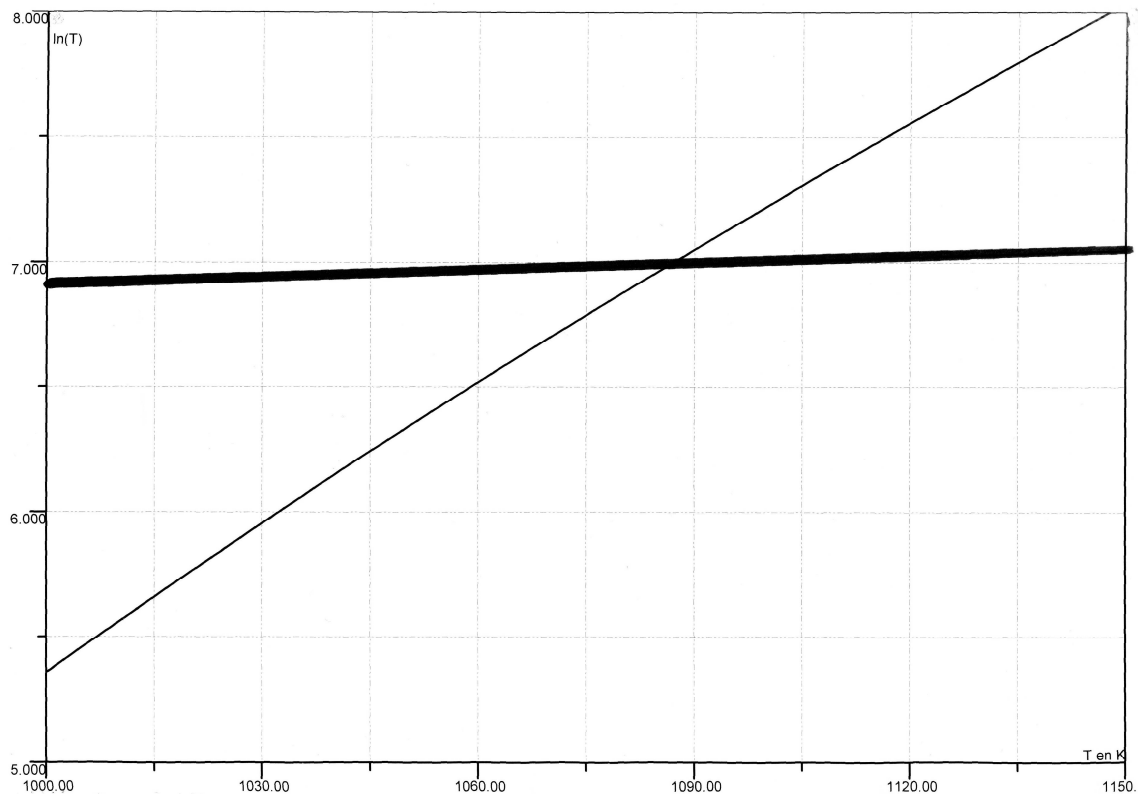


La constante d'équilibre de (2) est liée à la température par la relation :  $\ln K_2 = \frac{-20544}{T} + 21,0$

Dans un récipient initialement vide de volume  $V_2 = 22,4 \text{ L}$ , on introduit 1 mol de dioxyde de carbone et un excès de carbone solide. L'objectif est de déterminer graphiquement la température pour laquelle on obtient un mélange à l'équilibre contenant, en quantité de matière, deux fois plus de monoxyde de carbone que de dioxyde de carbone. Sur le



graphe ci-après, en épais est tracée la courbe représentant les variations de  $\ln(T)$  en fonction de  $T$ . Donner l'équation de l'autre courbe, tracée en trait fin, telle que l'abscisse de leur point d'intersection soit la température cherchée.



- 8- On considère maintenant les deux équilibres (1) et (2) réalisés simultanément. Dans un récipient initialement vide, à  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de volume  $V_2 = 22,4\text{ L}$  on introduit, au même instant, 1 mol de carbonate de calcium solide et 1 mol de carbone solide. Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état d'équilibre.