

Devoir en temps limité 7-22 mars 2014 :

**Diagrammes E-pH, Electrolyse Spectroscopies Chimie organiques**

**1) METHODES DE TITRAGE**

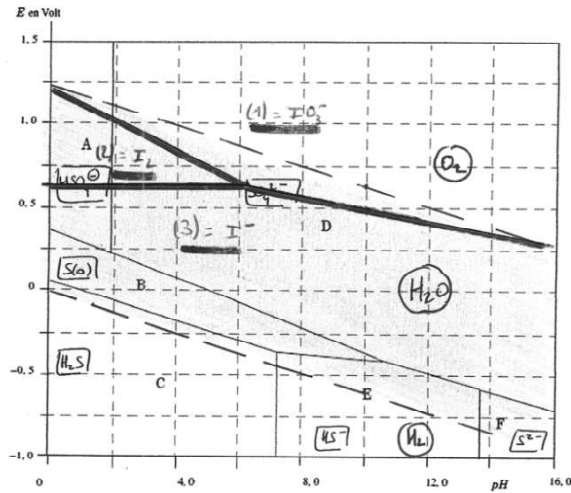
I. Titrage des ions sulfure.

I-1 - Diagramme E-pH du soufre.

NO(S)	Especes
+VI	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0	S(s)
-II	H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>

Argument 1 : à pH donné, les espèces sont rangés par NO(S) croissant quand E augmente

Argument 2 : dans 1 couple A/B, le domaine de stabilité de la base est à droite de la frontière, celui de l'acide, à gauche.

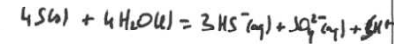
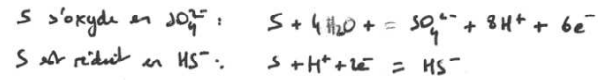


3) Couple D/F:  $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$   
 Relation de Nernst:  $E = E^0 + \frac{0,06}{8} \log \frac{[SO_4^{2-}][CH^+]^8}{[S^{2-}]}$   
 ⇒  $\text{Pente} = -0,06 \text{ V. (unité de pH)}^{-1}$

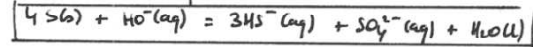
En gris, domaine de stabilité de l'eau.

1) unité de la pente :  $\frac{\text{unité de l'ordonnée}}{\text{unité de l'abscisse}}$

**2) Dismutation du soufre en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HS<sup>-</sup>**

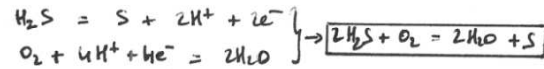


soit en milieu basique (pH > pH dismutation)



le soufre se dissout.

d) les domaines de stabilité de H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub> sont disjoints: les espèces réagissent ensemble



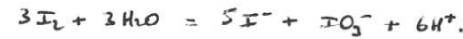
I-2 Diagramme E-pH de l'iode.

a) méthode identique à celle décrite en I-1-a.

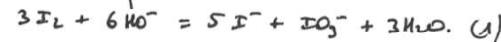
b) Voir page précédente.

I-3) Titrage des ions sulfure.

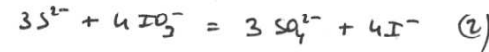
a) 1<sup>ère</sup> étape = dismutation du diiode



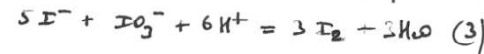
↳ milieu basique:



2<sup>ème</sup> étape: réaction totale entre S<sup>2-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup> en excès (domaines disjoints).



3<sup>ème</sup> étape: médianisation de IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et I<sup>-</sup> en milieu acide (domaines disjoints).



4<sup>ème</sup> étape: titrage par ions SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> du diiode formé.



b) A l'équivalence du titrage final,

$n_{I_2 \text{ dosé}} = \frac{n_{SO_3^{2-} \text{ versé}}}{2} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

S(s) est un domaine qui se termine par 1 "coût". L'ajout de soude augmente le pH au-delà des limites du domaine d'existence de S(s): il réagit avec lui-même.

pH limite du domaine d'existence de S(s) est environ 10.

S(s) est responsable du trouble.

C'est nécessairement IO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui est en excès car on veut titrer (donc détruire totalement) les ions sulfure.

D'après (3),  $n_{I_2 \text{ formé}} = 2 n_{IO_3^- \text{ excédentaire}} = n_{I_2 \text{ dosé}}$

or  $n_{IO_3^- \text{ formé par (1)}} = n_{IO_3^- \text{ excédentaire}} + n_{IO_3^- \text{ ayant réagi en (2) avec } S^{2-}}$

$$\frac{n_{I_2 \text{ introduit}}}{3} = \frac{n_{I_2 \text{ dosé}}}{3} + \frac{4}{3} n_{S^{2-}}$$

or  $n_{I_2 \text{ introduit}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow n_{S^{2-}} = \frac{1}{4} (n_{I_2 \text{ intro}} - n_{I_2 \text{ dosé}})$   
 $n_{S^{2-}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

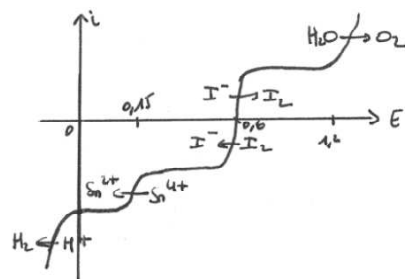
Cette quantité d'ions sulfure était dans 20 ml de la solution

$$\Rightarrow [S^{2-}] = \frac{n_{S^{2-}}}{V_{\text{sol}}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [S^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

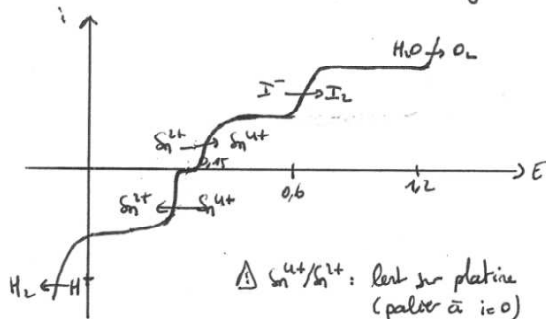
## II - Titrage de ions $Sn^{2+}$ par potentiométrie.

### II.1 - Étude de courbes intensité-potentiel.

(a) La courbe enregistrée présente plusieurs vagues correspondant à des oxydations ou réductions.



(b) Sans  $I_2$ , il y a disparition de la vague d'oxydation de  $I_2$ , mais avec  $Sn^{2+}$ , on voit apparaître 1 oxydant de  $Sn^{2+}$ .



△  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$ : lent sur platine (palier à  $i=0$ )

Des tableaux d'avancement peuvent aider à retrouver ces relations. Il faut en revanche bien identifier les réactifs limitants par chaque étape:

(1):  $I_2$  (3):  $IO_3^-$   
(2):  $S^{2-}$  (4):  $I_2$

C'est la qté du réactif limitant qui fixe celle du produit d'une réaction totale.

△ Vérifier que l'on retrouve l'ordre de grandeur indiqué de l'exercice.

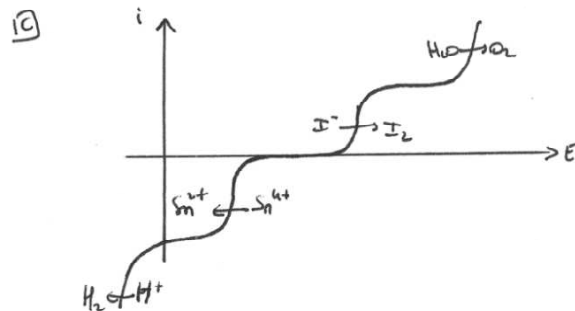
L'intensité mesurée correspond à la somme des intensités relatives aux vagues dues à chaque couple.

Attribution faite de façon grossière à partir des valeurs de potentiels standard.

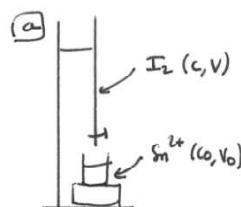
Si la solution n'était pas des mélanges, on observerait des vagues indépendantes (sauf pour le cas du sulfate).

On remarquera les paliers de diffusion apparaissant lorsqu'il y a une électrode active et 1 soluté.

Rq: l'exercice laisse à penser que l'oxydant de  $H_2O$  n'est pas à considérer: bizarre... qd la solution est l'eau. (3)

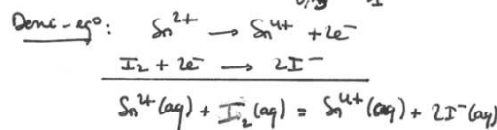
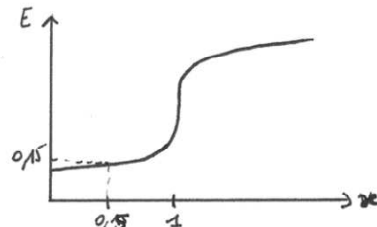


### II.2 - Titrage par suivi potentiométrique (à courant nul)



$I_2$  n'est pas oxydant.

⇒ Son introduction dans le milieu augmente le potentiel de la solution.



À l'équivalence,  $n_{Sn^{4+}} \text{ à doser} = n_{I_2 \text{ versé}}$

$$\text{ici: } c_0 V_0 = c V_{eq}$$

l'équivalence correspond donc à  $x=1$  ( $V=V_{eq}$ ).

À la demi-équivalence,  $x=0,5$ : la moitié de  $Sn^{2+}$  a été transformée en  $Sn^{4+} \Rightarrow n_{Sn^{4+}} = n_{Sn^{2+}} = \frac{n_{Sn^{2+}} \text{ initial}}{2}$   
 $\Rightarrow [Sn^{4+}] = [Sn^{2+}] = \frac{c_0 V_0}{2 V_{\text{tot}}}$

$$\text{or } E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + 0,03 \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0$$

$$E(x=0,5) = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,15V$$

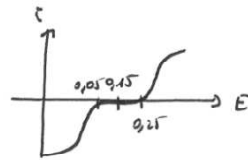
En TP, on réalise des suivis potentiométriques à courant nul. Le potentiomètre est un millivoltmètre: sa résistance d'entrée est si grande que les courants traversant les électrodes peuvent être considérés comme négligeables.

③ Avant l'équivalence, le potentiel n'est pas éloigné de la valeur calculée à la question précédente.

D'après les courbes  $i-E$ , il n'y a pas unicité de potentiel par  $[i=0]$  et E compris entre 0,05V et 0,25V

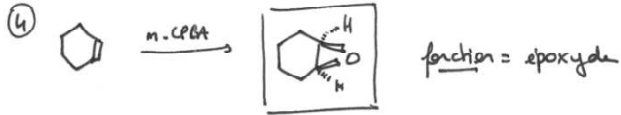
potentiométrie à courant nul (E produ de E° calculé)

⇒ stabilisation impossible

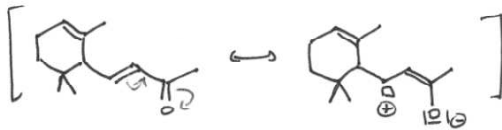


(zoom sur courbe du [E] pris q'avant l'équivalence le bécher contient  $[Fe^{2+}, Fe^{3+} \text{ et } I^-]$ .  $[I_2]$  limitant est équivalente)

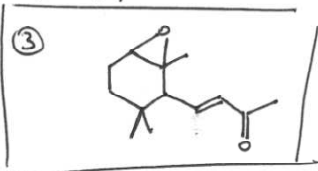
2- SPECTROSCOPIES (CCP 2010)



⑤ L'ionone agit comme nucléophile : la double liaison la + réactive et la plus riche en  $e^-$ .

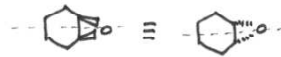


la double liaison non délocalisée et enrichie par le groupe -CH<sub>3</sub> donneur est la plus riche en  $e^-$  : c'est elle qui réagira préférentiellement :



Bande	Attribution (allongation)
2960 cm <sup>-1</sup>	C-H
1680 cm <sup>-1</sup>	C=O conjugué
1630 cm <sup>-1</sup>	C=C conjugué
1220 cm <sup>-1</sup>	C-O ester cyclisé

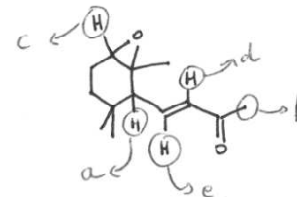
⚠ pas d'énantiomère car le composé obtenu est achiral par suite de l'existence d'un plan de symétrie interne (approche du O par dessus conduirait ici au m produit)



l'autre double liaison participant à 1 système conjugué voit ses  $e^- \pi$  délocalisés, donc moins présents sur le site de la double liaison.

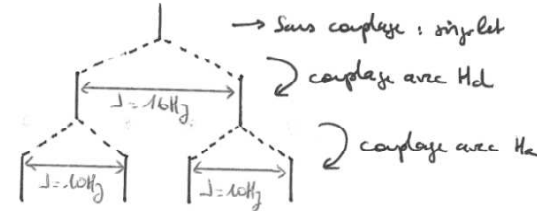
	$\delta$	Int	Multiplicité
a	2,1	1	Doublet (J=10Hz)
b	2,2	3	triplet
c	3,6	1	Triplet
d	6,0	1	Doublet (J=16Hz)
e	6,7	1	

tris diastériés = parties par C=C



H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub> ne sont pas couplés : les constantes de couplage sont différentes.

⑦ le H<sub>e</sub> donne 1 signal complexe (couplage ATX). Il est couplé avec avec 1 H<sub>a</sub> (J=10Hz) et 1 H<sub>d</sub> (J=16Hz)



⇒ obtenir d'un doublet de doublets.

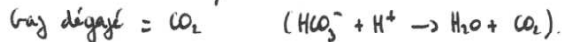
⑧ CCP : migration à vitesses différents de composés déposés sur une phase stationnaire (plaque) entraînés par 1 phase mobile (éluant) les forces intermoléculaires d'interactions différents établis par les composés avec chacune des 2 phases expliquent les différences de vitesse de migration

- Protocole :
- 1) saturer la vve en éluant.
  - 2) Dipôles de diamètres étroits
  - 3) migration
  - 4) Révélation (UV ou chimique)
  - 5) Exploitation (calcul rapports frontaux)

⑨ le dichlorométhane, solvant organique, permet de récupérer les traces du composé ③ précipités au sein de l'acide solide.

10) L'hydrogencarbonate de sodium est une base : il réagit avec l'acide méthylchlorobenzoïque pour obtenir la forme basique  $R-COO^-$  hydrosoluble.

→ diminution des traces de cet acide de la phase organiq.



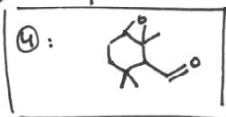
11) Evaporateur rotatif -

12) Equation de la réaction: ② + MCPBA → ③ +

QI	0,100	0,110	0	0
QF	0,100-24	0,11-24	24	24
Qmax	0	0,010	0,100	0,100

Rendement  $p = \frac{24}{24} = \frac{0,085}{0,100} = 85\%$

13) Coupure oxydante de la double liaison C=C par ozonolyse en présence d'un réducteur:

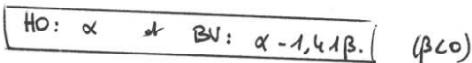


14) Formules mésomères de  $O_3$ :



trianionie courée dérivée de l'environnement bicyclal plan.

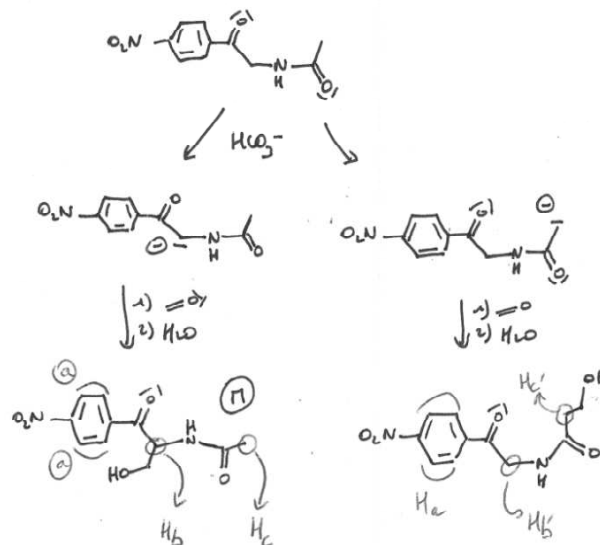
15) La flèche de formules mésomères prouve la délocalisation de 2 doublets = 4 électrons  $\pi$ .



16) L'écart énergétique HO-BV est minimisé par le couple HO de l'opère et BV de l'éthère.

### 3- SPECTROSCOPIES (E3A-2012)

$HCO_3^-$  sert à déprotéger le composé en  $\alpha$  d'un carbonyle (2 sites possibles). L'indicateur s'additionne ensuite au méthanal.



	$\delta$	Nbr	Mult.
a	8,4	4	Aromatique
b	4,8	1	Triplet
c	1,9	3	Singlet

	$\delta$	Nbr	Mult.
a'	8,3	4	Aromatique
b'	4,5	2	Singlet
c'	2,4	2	Triplet

Rq: le signal de H porté par le C au pied de OH donne le signal à plus haut  $\delta$  que le signal c ou c' car la proximité directe de O amène à fort effet de déblindage.

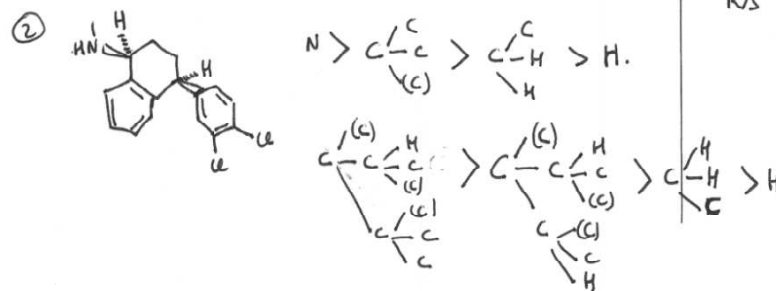
Expl:  $-CH_2-OR$   
 $\uparrow$   $\delta \sim 3$  à 4 ppm.

### 4- SYNTHÈSE D'ANTI-DEPRESSEURS

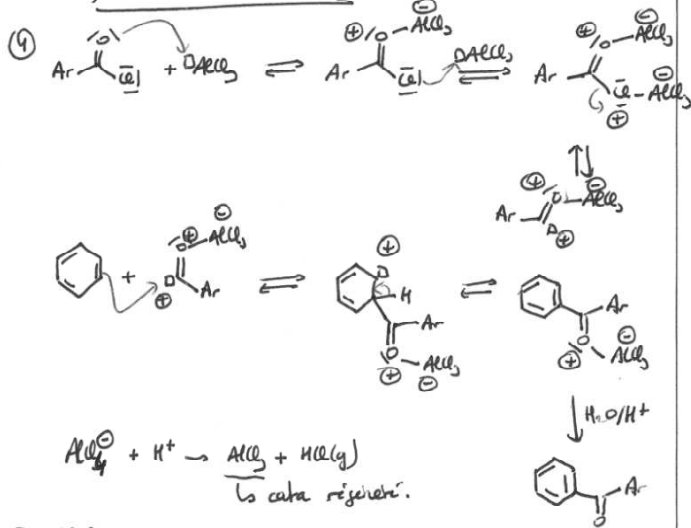
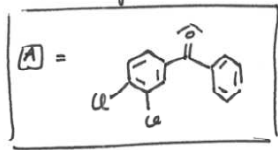
I/ Synthèse de la substrate.

① 2 C\* et aucun élément de symétrie  $\Rightarrow$  4 stéréoisomères de configuration

$4 = 2 \times 2$  (2 possibilités indépendantes R/S R/S par chape C\*)

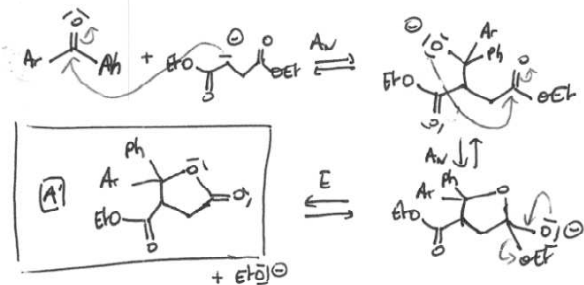
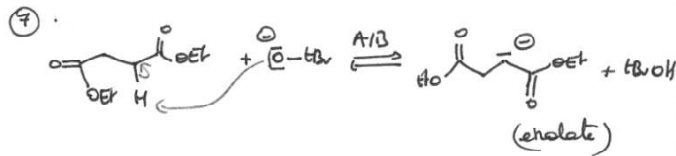


③ Acylation de Friedel-Crafts.  
 Montage à reflux.



⑤  $AlCl_3$  se lie au groupe carbonyle  
 → un excès est nécessaire car il en reste  
 insuffisamment pour assurer le départ de  $Cl^-$ .

⑥ l'hydrolyse acide permet d'hydrolyser le complexe entre  
 O et Al → obtention de la cétone libre de l'aluminium



⚠ la mica a été écrit ici  
 un peu différemment par  
 rapport au cas où  
 d'illustrer le fait qu'un acide  
 de Lewis se fixe d'ordinaire  
 sur le groupe carbonyle.  
 Il faut donc compenser la  
 quantité d' $AlCl_3$  qui est  
 perdue par un excès de  
 pour permettre le départ  
 de l'atome de chlorure.

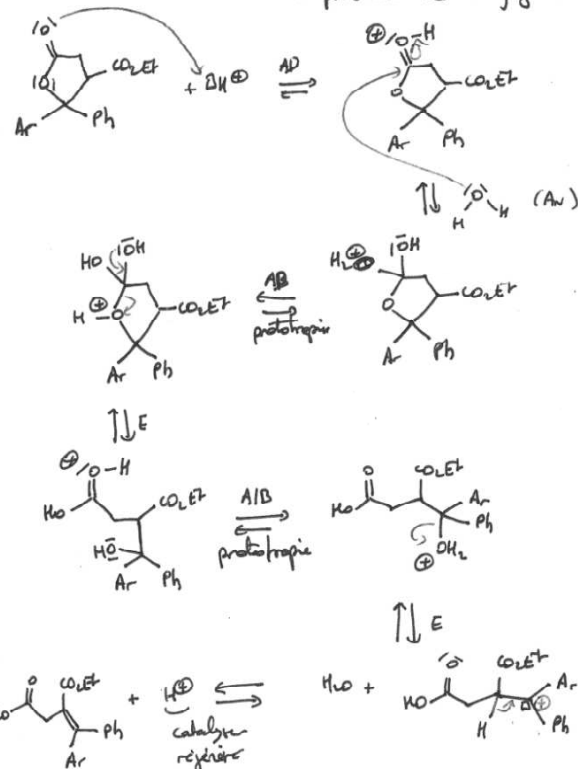
(Analogie à l'hydrolyse finale  
 en synthèse magnésienne qui  
 enlève le magnésium)

⚠ addition d'un nucléophile  
 sur un ester : même Ar + E  
 (et surtout pas de  $Sn$ )

Rq: cycles à 4 atomes très rares  
 car peu stables (troués  
 de cycle trop importants)

⑧

⑧ Réaction en 2 temps: - hydrolyse acide de l'ester  
 - élimination (déshydratation) de l'alcool  
 d'arabitol + favorable que le composé  
 B présente 1 conjugué

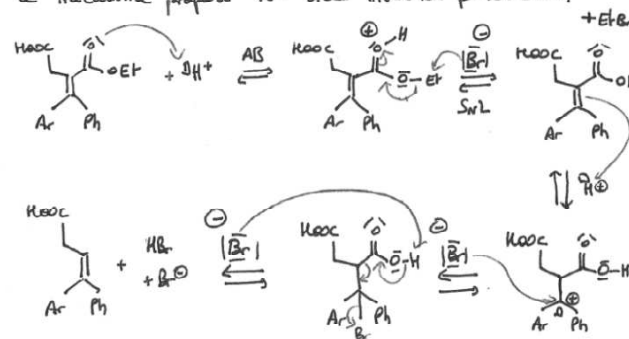


⚠ Pour à activer la  
 fonction ester avant  
 de lui ajouter un  
 nucléophile moyen comme  
 l'eau.

l'élimination de l'alcool selon  
 le mécanisme E1 est  
 envisageable grâce à la  
 carbocation stabilisée  
 (car possédant 2 cycles  
 aromatiques → délocalisation)

⑨ Il y a 1 décarboxylation: dégagement de  $CO_2$ .

⚠ question hors programme!  
 le mécanisme proposé est une invention personnelle:



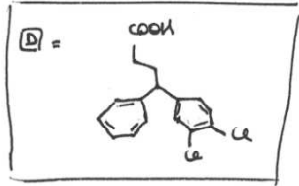
⚠ hors-programme  
 et question trop peu aidée.  
 (je n'en suis rendu compte  
 trop tard).

Analogie avec synthèse malerigier,  
 la décarboxylation nécessite de  
 former préalablement 1 acide  
 carboxylique.

carbocation stabilisé par  
 délocalisation car au pied de  
 2 cycles aromatiques.

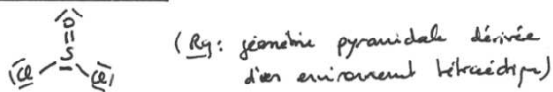
⑩

10) Hydrogénation de la double liaison :

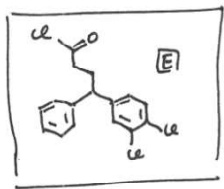
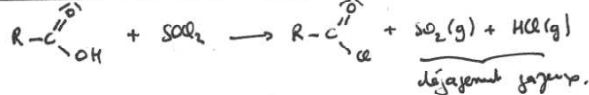


11) Ici, la réaction n'est pas stéréosélective : elle se forme qu'un seul carbone asymétrique  $\Rightarrow$  2 composés : R et S  
 Les 2 faces de la double liaison sont également accessibles il y a équiprobabilité des approches  
 $\Rightarrow$  autant de R que de S  $\Rightarrow$  pas de sélection.

12) Nb de valence :  $6 + 6 + 2 \times 7 = 26 \Rightarrow 13$  doublets

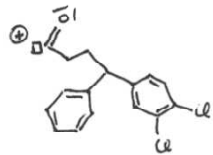


Formation d'un chlorure d'acyle :



13) -  $CS_2$  ( $s = C = s$ ) est apolaire  $\Rightarrow$  doit bien solubiliser la molécule E.

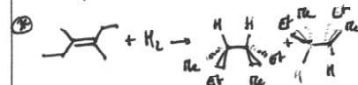
- Il y a une SETA :  $AlCl_3$  sert à former l'ion acylium par départ de  $Cl^-$  sur le chlorure d'acyle



- Pourrait réagir avec les 2 cycles mais le cycle portant les atomes de chlore est désactivé par rapport au cycle de droite activé par chaine carbonée.

14) il faut prendre du recul par rapport au cours. La stéréosélectivité n'est pas une propriété générale mais il faut la questionner dans chaque situation :

1)  $\nearrow + H_2 \rightarrow \text{—}$  : formation d'un seul stéréoisomère  $\Rightarrow$  pas de stéréosélectivité possible

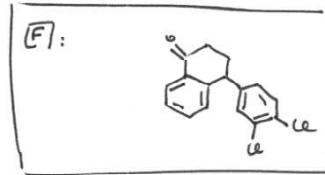


stéréosélective car on forme  $2C^*$   $\Rightarrow$  4 configurations possibles mais seuls 2 sont obtenus.

2) le chlorure de thionyle  $SOCl_2$  est un agent chlorant : il remplace  $-OH$  par  $-Cl$ , aussi bien pour les alcools que pour les acides carboxyliques.

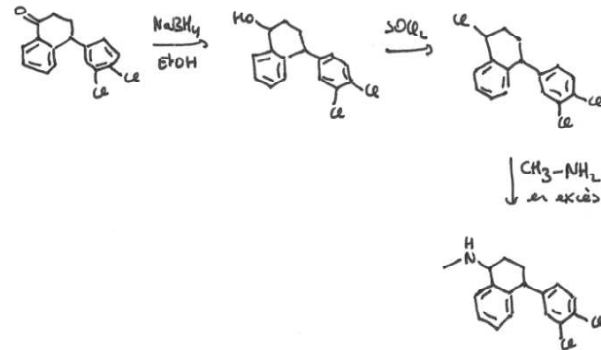
- Enfin, le groupe carboné porté par le cycle du gauche oriente le nouveau groupe en position ortho ou para

conduit à  $\swarrow$   
 1 cycle à 6 atomes  
 $\searrow$   
 cycle à 8 atomes  $\Rightarrow$  instable



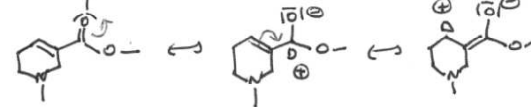
14) Pour rester dans les limites du programme, on peut proposer dans le sens anti-chronologique

1) introduire l'azote par Su d'1 amine ou 1 dérivé halogéné  
 2) obtenir le dérivé halogéné à partir d'1 alcool  
 3) former l'alcool par réduction de la cétone.

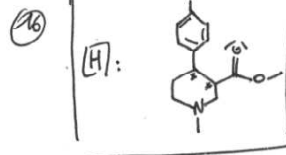


Synthèse de la paroxétine.

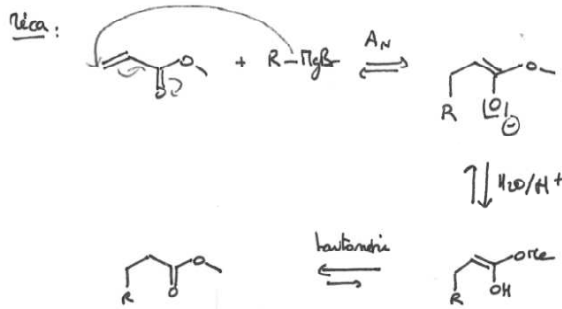
15)  $G$  est l'équivalent d'une  $\alpha$ -cétone :



2 sites électrophiles : - C fonctionnel de l'ester  
 - C portant la bromine totale  
 3<sup>es</sup> forme résonnante.



De façon générale, les cycles à 5 et 6 atomes sont les plus fréquemment rencontrés car les plus stables.



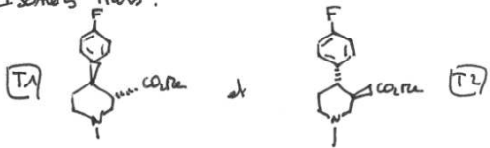
(17) la réaction forme 2 C\* repérés par \* sur le schéma précédent. le motif  $\alpha$ -chaine étant plan, il y a équiprobabilité d'approche par les 2 faces (car elles sont d'encombrement équivalent)  $\Rightarrow$  tous sont obtenus  $\Rightarrow$  il y a 4 stéréoisomères de conf.

2C\* et absence de plan de symétrie ou de C<sub>2</sub> entre les configurations  $\Rightarrow 2 \times 2 = 4$  stéréo. conf.

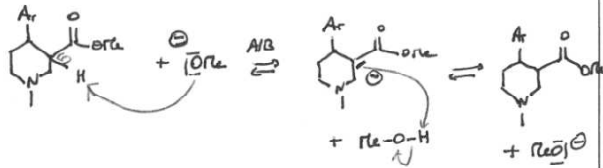
(18) Méthanolate: base très forte (corrosif)  $\rightarrow$  gants blouse lunettes.  
Benzène: volatil et cancérigène  $\rightarrow$  hotte

Trans  $\rightarrow$  les 2 groupements posés sur le cycle pointent ds ds directions opposés: l'un vers le dessus et l'autre vers le dessous

(19) Isomères trans:



(20) Existence d'1 H acide en présence du groupe ester. le solvant (méthanol) est protique: il permet la reprotonation après la déprotonation.

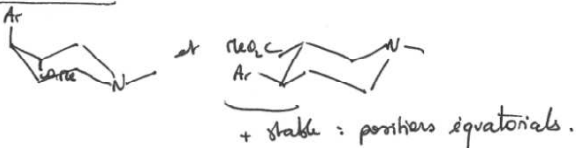


Intérêt: le tps long de R- permet l'établissement d'équilibres  $\Rightarrow$  contrôle therm  $\Rightarrow$  évolue du système vers l'obtention des composés les + stables

ici trans, car moins de contraintes stériques qu'au composé cis.

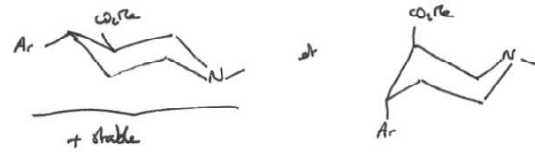
(21) Isomères trans plus stables que cis (contrôle therm de la sélectivité)

(22) Chaires par T1:

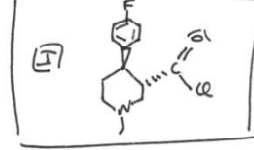


La position du méthyle sur N ne compte pas: cet atome présente 1 phénomène d'inversion avec 1 fréquence importante.

Chaires par T2:



(23) Il y a hydrolyse de l'ester. Cette réaction étant limitée, on déplace l'équilibre en éliminant 1 produit du milieu  $\Rightarrow$  déplacement d'équilibre.



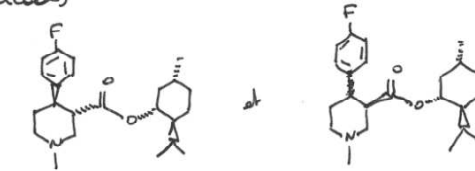
Il résulte de l'action de S<sub>OLV</sub> sur l'acide carboxylique obtenu.

$\Delta$  lors de l'intervention, 1 groupe pointant vers le haut de la 1<sup>ère</sup> chaire, pointé encore vers le haut de la seconde. Or restant, le caractère axial ou équatorial de la liaison a changé.

c'est le produit le + volatil qui est a priori distillé. vraisemblablement le méthanol (issu de l'estr) car de faible poids moléculaire par rapport à l'estr.

(24) (-) signifie lévogyre.

(25) il y a stérification entre le chlore d'acyle et le méthol (alcool)

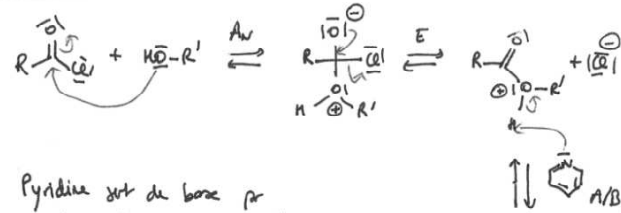


Ce sont 2 diastéréoisomères

Il n'est pas utile de raconter ici la signification de lévogyre sauf si cela est demandé.

une partie seulement des configurations des carbones change d'1 composé à l'autre.

(26) Réa stérifiante



Pyridine sert de base pour déprotoner le composé et obtenir l'ester.

On évite aussi de former HCl, gaz toxique

$\Delta$  Pas d'activation électrophile avec 1 chlore d'acyle déjà très électrophile.

(27) les 2 composés du liquide sont diastéréoisomères, ils n'ont pas les m<sup>ê</sup>mes propriétés physiques, en particulier la même température de fusion.

