

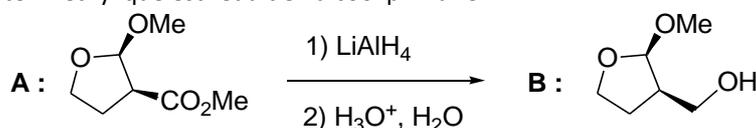


Thermodynamique  
Chimie organique  
Oxydo-réduction

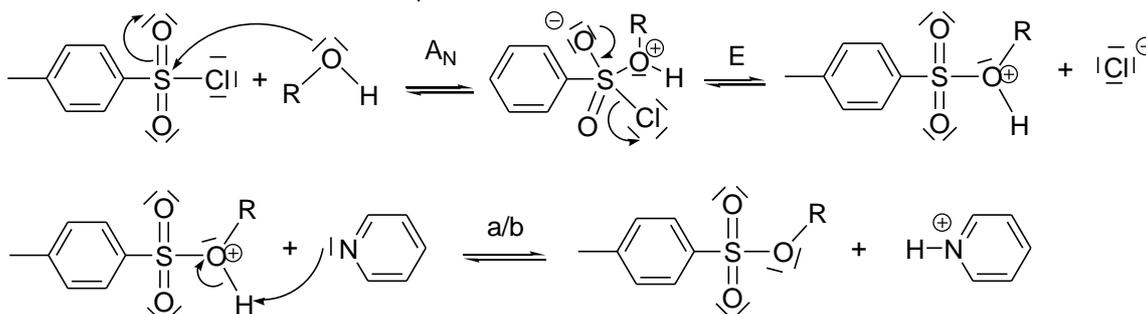
1. Synthèse d'un clérodane

I. Synthèse du 2-méthoxyhexahydrofurofurane F.

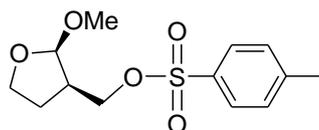
1. Sous l'action de  $\text{LiAlH}_4$ , l'ester méthylique est réduit en alcool primaire :



2. Par analogie avec l'estérification d'un alcool par un chlorure d'acyle, le chlorure d'acide sulfonique transforme l'alcool en ester sulfonique selon le mécanisme d'addition nucléophile suivie d'élimination :

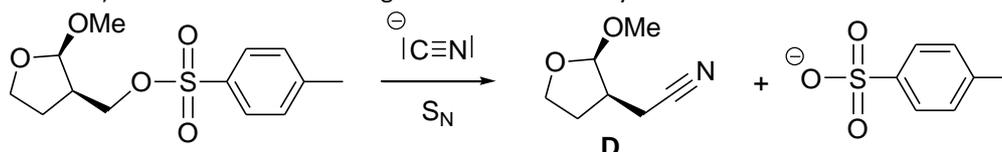


C est un tosylate. Il a pour formule topologique :



3. La pyridine joue le rôle de base : c'est une base plus forte que  $\text{Cl}^-$ , donc dans la dernière étape, c'est elle qui capte le proton, empêchant ainsi un dégagement toxique de  $\text{HCl(g)}$ . Par ailleurs, la pyridine n'est pas assez forte pour déprotoner quantitativement l'alcool ( $K^\circ = 10^{(\text{p}K_{\text{a}}(\text{base}) - \text{p}K_{\text{a}}(\text{acide}))} = 10^{5-18} = 10^{-13}$ ). Il n'est donc pas judicieux de la faire intervenir dès le début du mécanisme.

4. L'ion tosylate (noté  $\text{TsO}^-$ ) est un très bon nucléofuge. L'action des ions cyanure sur C est une  $\text{S}_{\text{N}}$  :



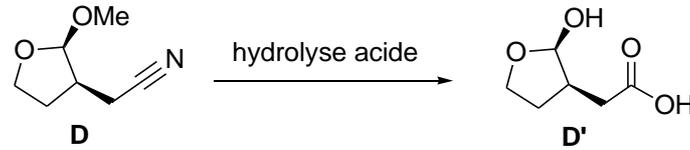
5. Un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}2}$  semble le plus probable car l'accès au site électrophile est très facile dans la mesure où il s'agit d'un dérivé primaire.

6. Le groupe  $\text{HO}^-$  est un très mauvais nucléofuge, contrairement à  $\text{TsO}^-$ . Il est impossible de réaliser une  $\text{S}_{\text{N}}$  directement sur un alcool. La transformation de l'alcool en tosylate permet d'activer l'aptitude nucléofuge du groupe hydroxyle.

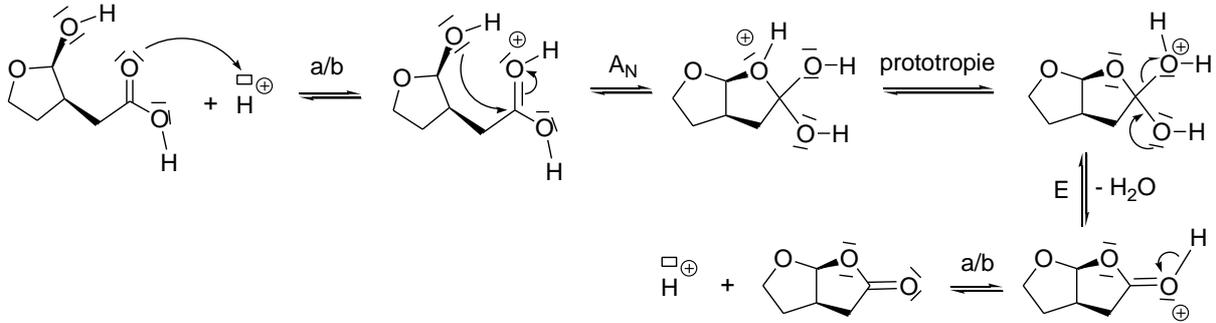
7. L'hydrolyse acide transforme bien le groupe cyanure de **D** en un acide carboxylique dans **D'** (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) car :

- **D'** possède 2 insaturations conformément à la formule brute (un cycle et un liaison double C=O)
- Le spectre infrarouge prouve l'existence d'un groupe acide carboxylique : bande fine à 1665 cm<sup>-1</sup> pour la vibration d'élongation de la liaison C=O et bande large entre 2500 et 3200 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H dans un acide carboxylique.

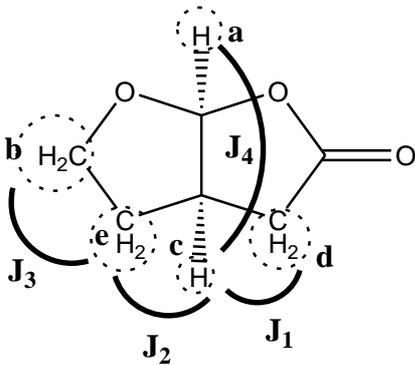
Par ailleurs, le groupe acétal est également hydrolysé en hémiacétal.



8. Le mécanisme de formation de **E** à partir de **D'** est celui d'une estérification :



9.



**H<sub>a</sub>** : signal intégrant pour 1H, le plus déblindé car proche de 2 O, couplé à 1H<sub>c</sub>, donc d'après la règle des n+1 pics, le signal est un doublet ; c'est le signal à 6,10 ppm.

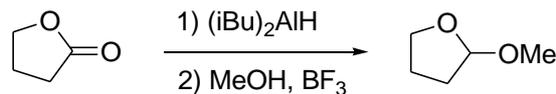
**H<sub>b</sub>** : signal intégrant pour 2H, couplés à 2 H<sub>e</sub> équivalents donc triplet, voisin de 1 O, donc assez déblindé : c'est le signal à 4,00 ppm.

**H<sub>c</sub>** : signal intégrant pour 1H, donc c'est le signal à 3,17 ppm, couplé à 1 H<sub>a</sub>, à 2 H<sub>d</sub> équivalents et à 2 H<sub>e</sub> équivalents, donc multiplet.

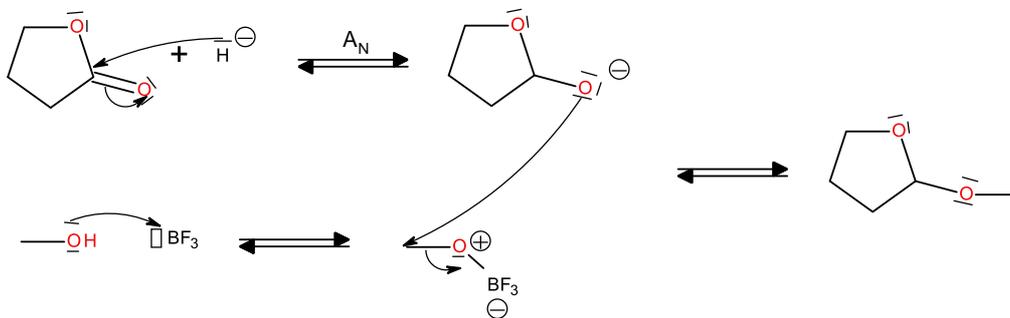
**H<sub>d</sub>** : signal intégrant pour 2H, couplés à 1H<sub>c</sub>, donc doublet : c'est le signal à 2,65 ppm (léger déblindage dû à l'effet -I de -CO<sub>2</sub>R).

**H<sub>e</sub>** : signal intégrant pour 2H, couplé à 2H<sub>b</sub> équivalents et à 1H<sub>c</sub>, donc triplet de doublets : c'est le signal à 2,00 ppm.

10. En se limitant au cycle de droite qui est le seul à subir une transformation, expliquons à l'aide d'un mécanisme la transformation suivante :

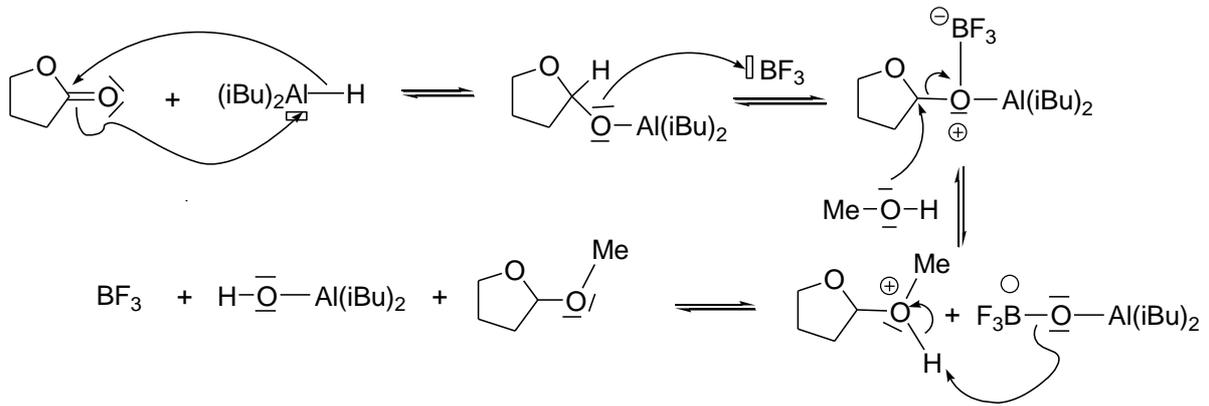


Mécanisme simplifié :



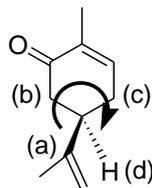
C'est un mécanisme simplifié dans la mesure où l'ion hydrure est indiqué sous forme libre H<sup>-</sup>. BF<sub>3</sub> est un acide de Lewis. Il agit exactement comme le ferait H<sup>+</sup> pour améliorer l'aptitude nucléofuge du groupe hydroxyle -OH.

Un mécanisme plus rigoureux pourrait être :

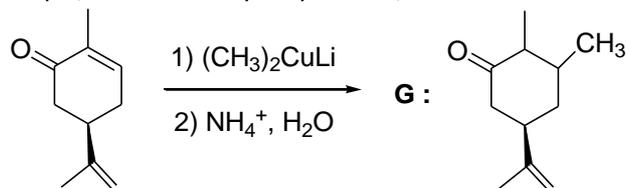


## II. Formation du composé I.

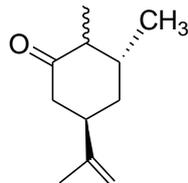
11. L'atome de carbone asymétrique est de configuration (*R*). Le classement selon les règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog doit être indiqué.



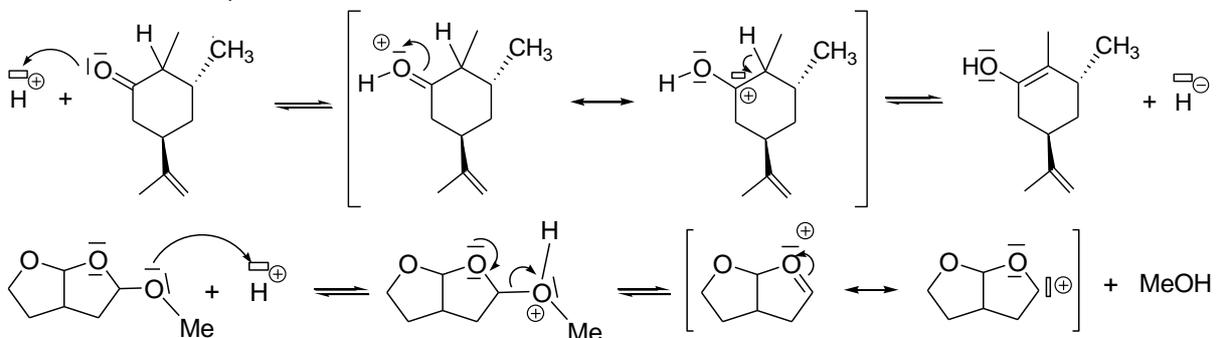
12. Par addition 1,4 de l'organométallique, suivie d'une hydrolyse acide, on a :



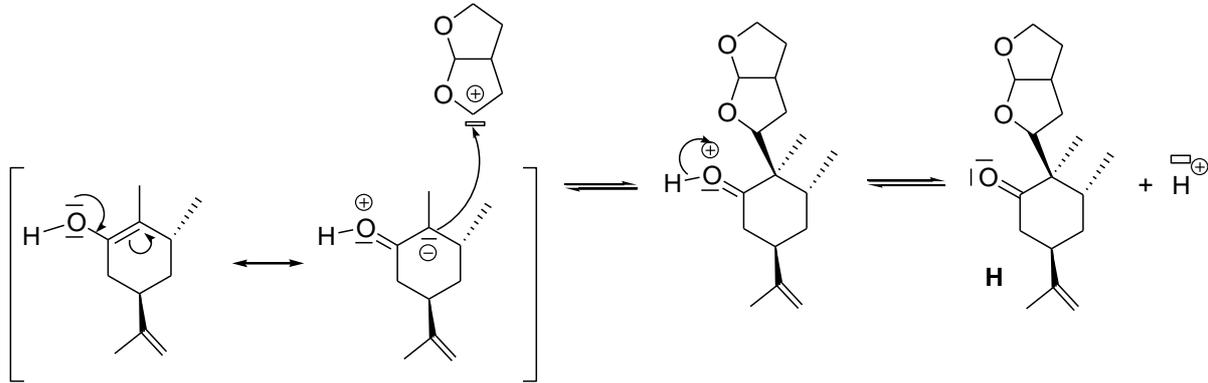
13. Le nucléophile « CH<sub>3</sub><sup>-</sup> » s'additionne préférentiellement par la face la moins encombrée de l' $\alpha$ -énone qui est localement plane en raison de la conjugaison, *ie* la face arrière, d'où la stéréosélectivité. « Le » stéréoisomère majoritaire est donc :



14. En milieu acide, le nucléophile est l'énol tautomère de la cétone **G** :



La réaction entre ce nucléophile et cet électrophile conduit, après déprotonation, à H :



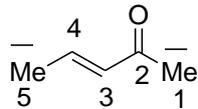
### III. Formation des cycles A et B.

15. Précautions lors de la préparation d'un organomagnésien :

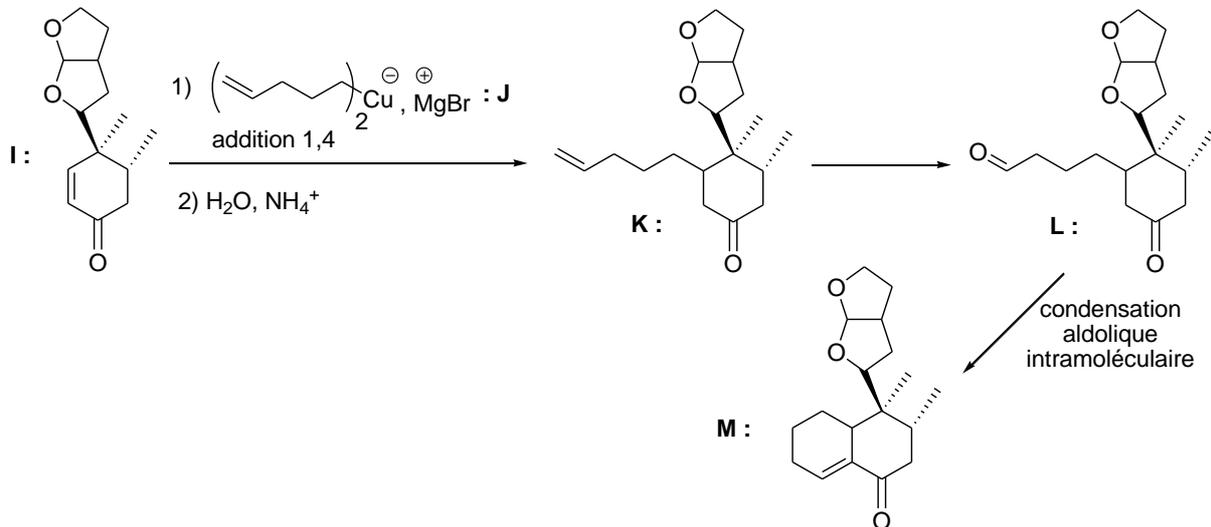
- Atmosphère inerte pour éviter la réaction de l'organomagnésien avec la vapeur d'eau, le dioxygène O<sub>2</sub> ou encore le dioxyde de carbone de CO<sub>2</sub>.
- Solvant anhydre pour éviter la destruction de l'organomagnésien (base très forte) avec l'eau par réaction acido-basique :  $R-MgX + H-OH \rightarrow RH + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$
- Ajout lent sur le magnésium pour éviter que la réaction ne s'emballe (elle est exothermique) et limiter la réaction de Würtz en empêchant que RX ne soit présent en excès avec RMgX :  $RX + RMgX \rightarrow R-R + MgX_2$ .

16. La pent-3-én-2-one joue le rôle d'électrophile. C'est son orbitale frontalière BV qu'il faut considérer. En occupant les 4 orbitales les plus basses en énergie (avec 8 électrons), on identifie que la BV est l'orbitale d'énergie -9,75 eV.

Cette orbitale est majoritairement développée sur l'atome de carbone C4, d'où une addition majoritaire de l'organomagnésien sur ce site sous contrôle frontalier.



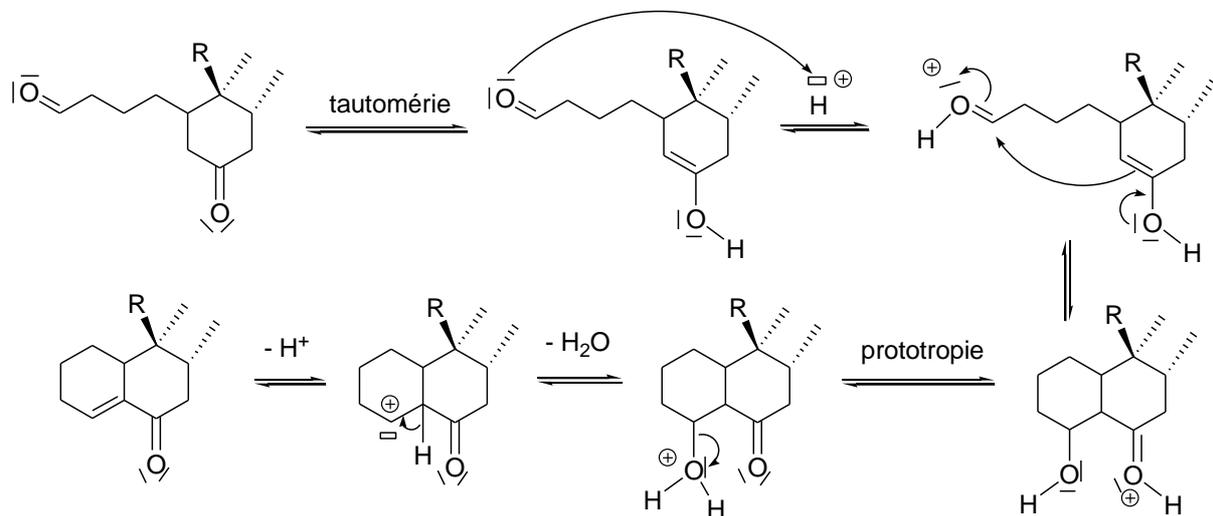
17.



M a bien pour formule brute C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (6 insaturations).

18. Le mécanisme de la condensation aldolique en catalyse acide n'est pas au programme, mais on peut raisonner par analogie avec celui en catalyse basique. L'énoolate est alors remplacé par l'énol et le carbonyle par sa forme protonée. La crotonisation se fait plutôt selon un mécanisme E1 car le carbocation formé est secondaire car la E1cb nécessite un milieu basique.

Des points ont été attribués pour des mécanismes corrects en milieu basique.

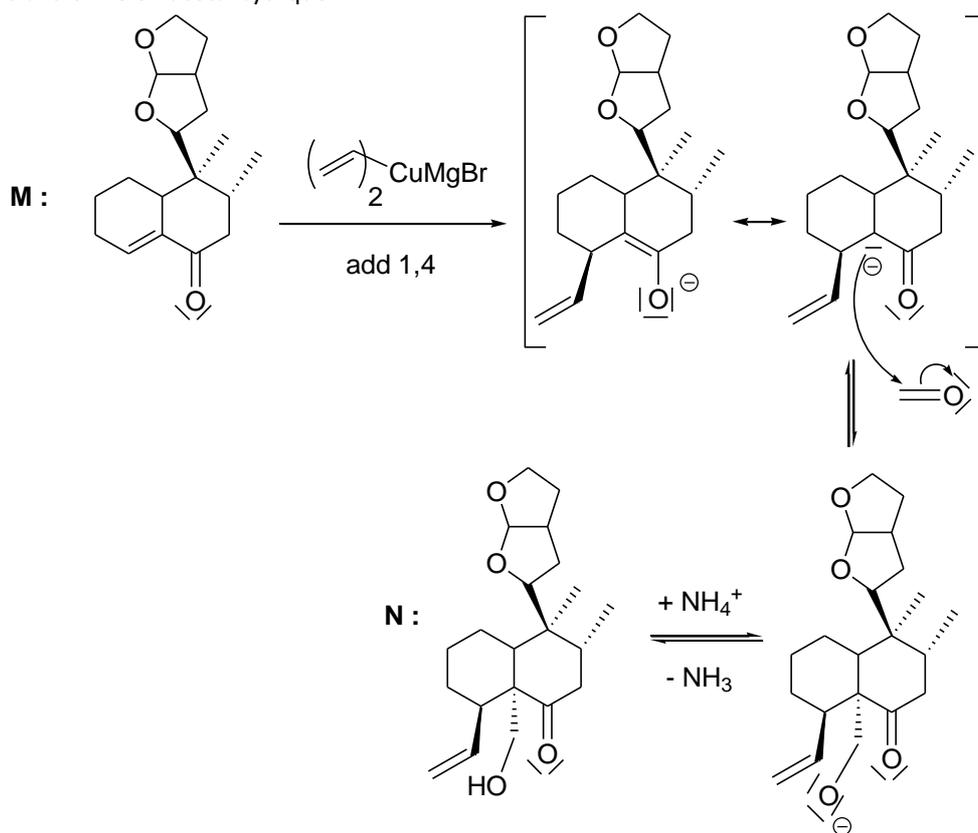


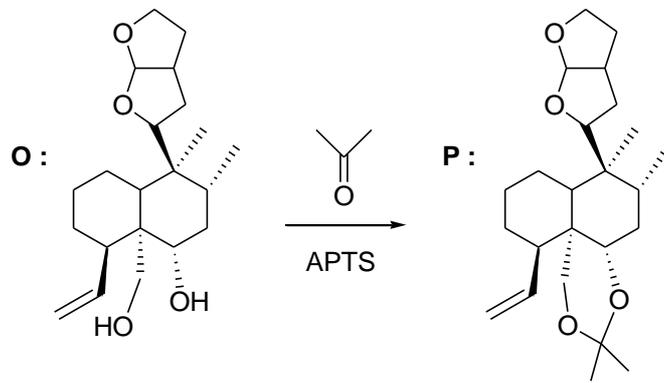
19. Les données IR de **M** correspondent bien à la présence d'une  $\alpha$ -énone :

- $1692\text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de C=O conjuguée
- $1621\text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de C=C conjuguée.

#### IV. Fonctionnalisation de **M** et synthèse de la dihydroclérodine.

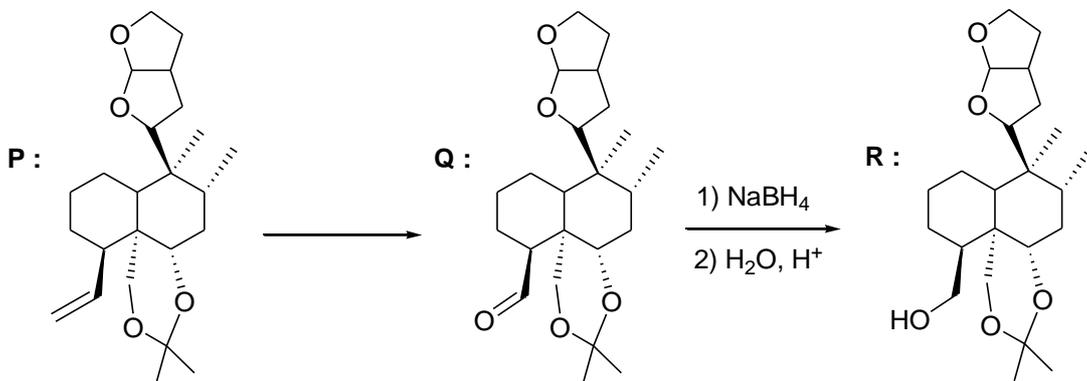
20. Par addition 1,4 de l'organocuprate sur **M**, on obtient un ion énolate qui s'additionne ensuite sur le méthanal. Après hydrolyse acide, on obtient un cétole. Traité par  $\text{LiAlH}_4$ , la double liaison C=O est réduite en alcool. Par action de la propanone en catalyse acide, le diol **O** est transformé en acétal cyclique.





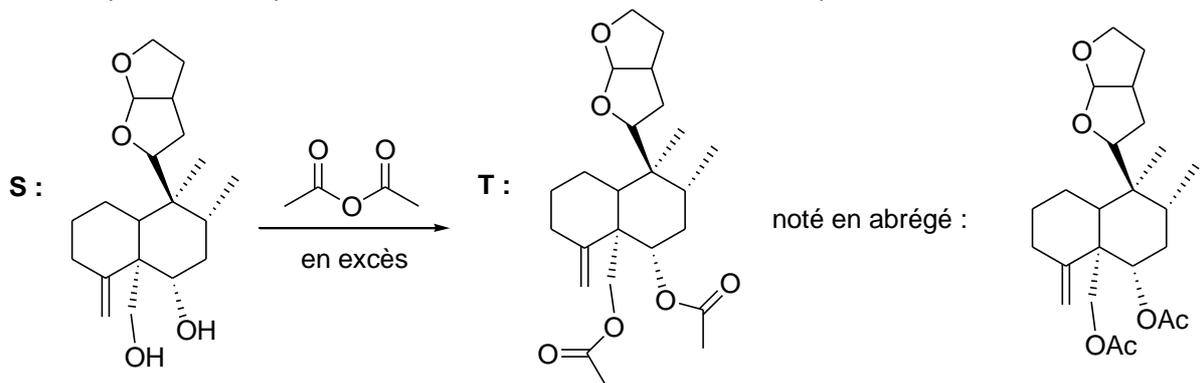
21. Pour avoir un bon rendement, il faut éliminer l'eau formée à l'aide d'un Dean-Stark et de cyclohexane utilisé comme solvant (non miscible à l'eau et moins dense que l'eau), afin de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'acétal (distillation hétéroazéotropique).

22. On coupe la liaison double C=C par une oxydation de Lemieux-Johnson, puis réduction de l'aldéhyde par NaBH<sub>4</sub>, suivie d'une hydrolyse acide.

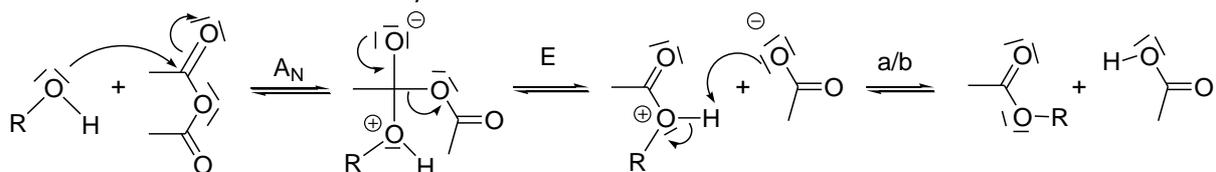


23. Pour transformer R en S, il faut déshydrater l'alcool primaire en alcène par chauffage en milieu acide et hydrolyser l'acétal du bas par action de l'eau en milieu acide à chaud afin de reformer un diol.  
Inconvénient : il faut arriver à ne pas hydrolyser l'acétal du haut.

24. En excès d'anhydride éthanoïque, les deux fonctions alcool de S sont estérifiées pour donner T :



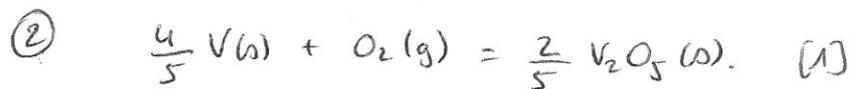
25. Mécanisme de l'estérification avec un anhydride :



26. Pour transformer T en dihydroclérodine, il faut oxyder la double liaison C=C en époxyde à l'aide d'un peracide, par exemple le MCPBA (acide *métachloroperoxybenzoïque*).

## 2 - METALLURGIE DU VANADIUM.

① Sur un intervalle de  $T$  où aucun des constituants intervenant dans l'équation de  $R^0$  ne change d'état, on considère  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  indépendants de  $T$ .



③ loi de Hess:  $\Delta_r H_1^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = -620 \text{ kJ mol}^{-1}$

Définition:  $\Delta_r S_1^0 = \sum_i \nu_i S_{mi}^0 = -176 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta_r G_1^0(T) = -620 + 0,176 T \quad (\text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

④ Calcul de la variance:

$K = 5 = T, P, x_V^g, x_{V_2O_5}^g, x_{O_2}^g$

$\gamma = 4$ : Relation de Gibbs-Duhem:  $K^0(T) = \dots = \frac{P^0}{x_{O_2}^g \cdot P}$

À sein de chacune des 3 phases:  $x_i = 1$ .

$$\Rightarrow \nu = 1 \text{ DGL}$$

Fixer la valeur d'un paramètre intensif revient à fixer totalement la composition du système à l'équilibre.

Fixer la valeur de 2 paramètres intensifs empêche l'établissement de cet équilibre chimique.

⑤  $\Delta_r H_1^0 < 0$ : la transformation est exothermique

D'après la relation de Van't Hoff:  $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{1}{K^0} \frac{dK^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\Rightarrow \frac{dK^0}{dT} = \frac{K^0}{RT^2} \cdot \frac{\Delta_r H_1^0}{\ominus} < 0 \Rightarrow K^0 \text{ diminue quand } T \text{ augmente.}$$

Si le système atteint l'équilibre chimique, augmenter  $T$  revient à diminuer  $K^0$ .

Equilibre:  $K^0 = Q_r$   $\xrightarrow[T \uparrow]{\text{Perturbation}}$   $K^0' < Q_r$

Évolue ds le sens d'obtention de V.

⊗  $Q = \frac{P^0}{x_{O_2}^g \cdot P}$ : Si P diminue,  $Q_r \uparrow$ .

Equilibre:  $K^0 = Q_r$   $\xrightarrow[P \downarrow]{\text{Perturbation}}$   $K^0 < Q_r'$ : Obtenir de vanadium.

Conditions idéales pour obtenir V: haute  $T^0$  et basse pression.

la démonstration avec  $Q_r = K^0$  initialement et analyse de l'influence de la modification d'un paramètre intensif et indispensable.

⑥ Exprimer  $Q_r$  en faisant apparaître  $V$ , maintenu constant.

$$Q_r = \frac{p^0}{x_{O_2}^g \cdot P} = \frac{p^0}{\left(\frac{n_{O_2}}{n_{grg}}\right) \left(\frac{n_{grg} RT}{V}\right)} = \frac{p^0 V}{n_{O_2} RT}$$

L'ajout de diazote, à  $T$  et  $V$  fixés, ne modifie ni  $Q_r$ , ni  $K^0$ . Travailler en présence de diazote ne change rien à ce système physico-chimique

⑦ Détermination de  $K_1^0(298K)$ :

$$K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = 3,8 \cdot 10^{39} \quad (!!!)$$

$$\Rightarrow \text{A l'équilibre chimique, } K^0 = Q_r \Rightarrow \underline{P_{O_2 \text{ eq}} = 2,6 \cdot 10^{-100} \text{ bar.}}$$

L'air ambiant est assimilable aux conditions suivantes:

$$T \sim 298K \text{ et } P_{\text{air}} \sim 1 \text{ bar} \Rightarrow P_{O_2} \sim 0,2 \text{ bar} \quad (x_{O_2}^g \sim 0,20)$$

Utilisation de l'affinité chimique.

$$A = RT \ln\left(\frac{K^0}{Q_r}\right) = RT \ln\left(\frac{Q_{\text{req}}}{Q_r}\right) = RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2 \text{ req}}}\right) > 0$$

↑  
 $K^0 = Q_{\text{req}}$

Le système évolue naturellement vers la formation d'oxyde de vanadium:  $V_2O_5$  est la forme stable à 298K

⑧ Pour former du vanadium, il faudrait avoir  $A < 0$ .

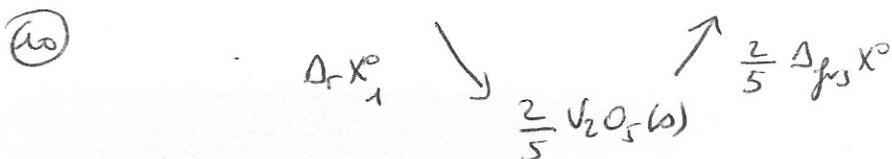
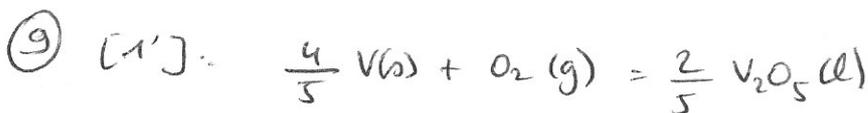
$$A = RT \ln K^0 - RT \ln Q_r$$

$$= -\Delta_r G^0 - RT \ln\left(\frac{1}{0,2}\right) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} Q_r = \frac{P^0}{P_{O_2}}$$

$$A = +620 \cdot 10^3 - 176T - 13,4T = 620 \cdot 10^3 - 189T$$

$A < 0$  impliquerait d'avoir  $T > 3280K$ .

Il est impossible d'obtenir du vanadium solide par chauffage de l'oxyde de vanadium en dessous de 963K.



⚠ Conversion de  $KJ \cdot mol^{-1}$  en  $J \cdot mol^{-1}$ .

la loi de Hess permet d'écrire que, par toute grandeur extensive X,

$$\Delta_r X_{-1}^{\circ} = \Delta_r X_1^{\circ} + \frac{2}{5} \Delta_{\text{fus}} X^{\circ}(\text{V}_2\text{O}_5)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta_r H_{-1}^{\circ} = \Delta_r H_1^{\circ} + \frac{2}{5} \Delta_{\text{fus}} H^{\circ}(\text{V}_2\text{O}_5) = -594 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_{-1}^{\circ} = \Delta_r S_1^{\circ} + \frac{2}{5} \Delta_{\text{fus}} S^{\circ}(\text{V}_2\text{O}_5) = -149 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

(11)  $\Delta_r G_{-1}^{\circ} = \Delta_r H_{-1}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{-1}^{\circ} = -594 + 0,149 T$  (en kJ.mol<sup>-1</sup>)

(12) De la même façon qu'à la question 8, il faudrait  $\Delta < 0$  ce qui n'est possible que si  $T > 3658 \text{ K}$ .

(13) (x) = [2] - [1]  $\xrightarrow{\text{loi de Hess}}$   $\Delta_r G_{(x)}^{\circ} = \underbrace{\Delta_r G_2^{\circ}}_{\substack{\text{ordonnée} \\ \text{sur courbe (b)}}} - \underbrace{\Delta_r G_1^{\circ}}_{\substack{\text{ordonnée} \\ \text{sur courbe (a)}}$ .

→ en comparant les pentes des 2 droites, on peut connaître le signe de  $\Delta_r G^{\circ}$ .

(14) la courbe (a) est au dessus de la courbe (b).

$$\Delta_r G_1^{\circ} > \Delta_r G_2^{\circ} \Rightarrow \Delta_r G_{(x)}^{\circ} < 0 \Rightarrow K^{\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(x)}^{\circ}}{RT}\right) > 1$$

A ce niveau, il n'est pas fait de différence entre [1] et [1'] (ou [2] et [2']).

la transformation de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en V, en présence de calcium, est favorable ( $K^{\circ}_x > 1$ ) sur tout l'intervalle de température.

(15) A 300K, tous les constituants de l'équation sont solides purs (non miscibles).

$$Q_r = \frac{(a_{\text{CaO}})^2 (a_{\text{V}})^{4/5}}{(a_{\text{Ca}})^2 (a_{\text{V}_2\text{O}_5})^{2/5}} = 1.$$

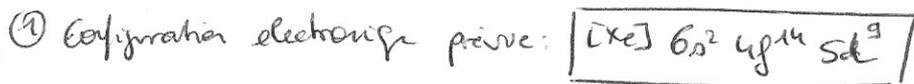
$$\Delta A = RT \ln K^{\circ} - \underbrace{RT \ln Q_r}_{=0} = RT \ln K^{\circ} = -\Delta_r G_{(x)}^{\circ} > 0.$$

la réaction se déroule ds le sens direct: on obtient bien du vanadium solide par ce procédé.

(16) A 1223 K, la réaction reste favorable ( $\Delta_r G_{(x)}^{\circ} < 0 \Rightarrow K^{\circ}_x > 1$ ).

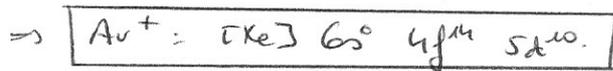
L'intérêt est que la vitesse de réaction est plus élevée qu'à 300K.

### 3- OXYDOREDUCTION : METALLURGIE DE L'OR.



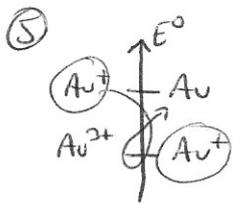
stabilisation par remplissage total de la sous-couche 5d.

③ on peut s'attendre à former facilement  $Au^+$  par arrachement d' $1 e^-$  sur la couche la plus externe (6s).



④ L'or est un métal très peu réducteur comme le montre la valeur élevée du potentiel standard du couple  $Au^+/Au$

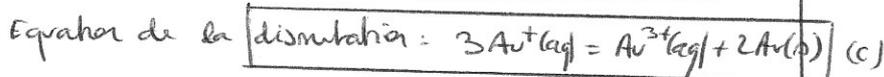
$E^0$  élevée  $\Rightarrow$  oxydant fort mais réducteur faible.



la réaction de  $Au^+$  avec lui-même est favorable



$\gamma$  direct  $\Rightarrow K^0 > 1$  ( $R^0$  favorable)

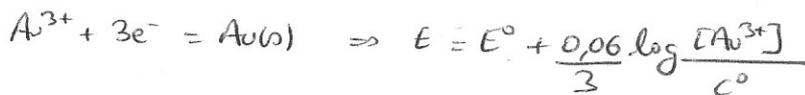


(c) = 2(a) + (b)  $\Rightarrow$  loi de Hess:  $\Delta_{12}G_c^0 = 2\Delta_{12}G_a^0 + \Delta_{12}G_b^0$

$\frac{RT}{F} \ln K^0 = 0,06V$   $\left\{ \begin{array}{l} -RT \ln K^0 = -2FE_a^0 + 2FE_b^0 \\ -0,06 \log K^0 = 2(E_a^0 - E_b^0) \end{array} \right.$

$\Rightarrow \log K^0 = \frac{E_b^0 - E_a^0}{0,03} = 9,7 \Rightarrow K^0 = 10^{9,7}$

⑥ A la frontière entre les domaines de stabilité de  $Au^{3+}$  et  $Au$ ,

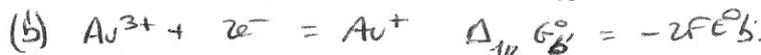
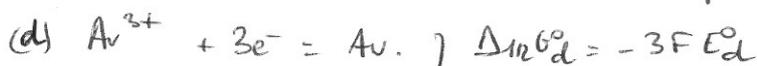


$\Rightarrow E_{\text{frontier}} = E^0 + 0,02 \log \frac{[Au^{3+}]_{\text{frontier}}}{c^0} = E^0 + 0,02 \log (10^{-5})$

$\Rightarrow 1,40 = E^0 - 0,10 \Rightarrow E^0(Au^{3+}/Au) = 1,50 V$

$\Delta$  Piège: l'ordonnée à l'origine d'une frontière n'est pas nécessairement le potentiel standard du couple.

Ce potentiel standard n'est pas donné: il faut le calculer:



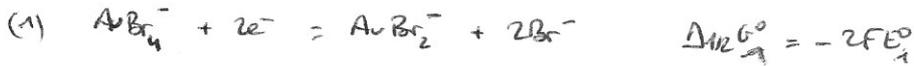
(d) = (a) + (b)  $\Rightarrow \Delta_{12}G_d^0 = \Delta_{12}G_a^0 + \Delta_{12}G_b^0$  (loi de Hess)

$\Rightarrow E^0(Au^{3+}/Au) = \frac{1}{3}(E_a^0 + 2E_b^0) \Rightarrow E^0 = 1,50V \Rightarrow$  cohérent

⑦ le domaine d'existence de l'or métallique a une partie commune avec les domaines de stabilité de l'eau et de dioxygène.

Les espèces cohabitent sans réagir entre elles.

⑧ On procède par combinaison d'équations de réaction:



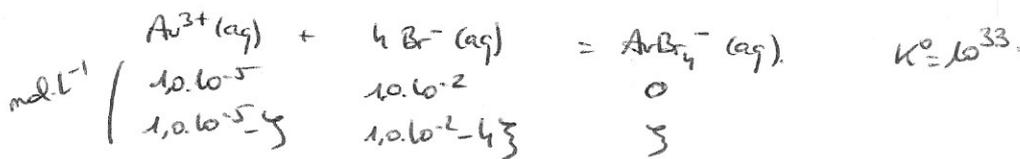
$$(4) = (3) - (1) - (2) \Rightarrow -RT \ln K^\circ = -3FE_3^\circ + 2FE_1^\circ + FE_2^\circ$$

$$\log K^\circ = \frac{1}{0,06} (3E_3^\circ - 2E_1^\circ - E_2^\circ)$$

$$\boxed{\log K^\circ = 32,8}$$

la formation du complexe est très favorable. ( $K^\circ = 10^{32,8} \gg 1$ )

⑨ Tableau d'avancement:



L'état final est en équilibre chimique car aucune phase condensée n'est consommée.

$$K^\circ = \text{Qrf.}$$

Par ailleurs, la constante est tellement grande que l'on peut faire l'hypothèse d'une transformation très avancée.

$$\Rightarrow \sum_f \approx \sum_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Br}^-]_f \approx 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\boxed{[\text{AuBr}_4^-]_f \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Pour trouver  $[\text{Au}^{3+}]_f$ , utilisons la relation  $K^\circ = \text{Qrf.}$

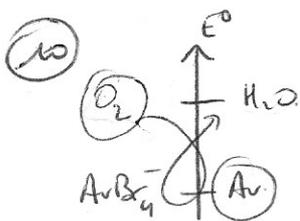
$$10^{33} = \frac{(a_{\text{AuBr}_4^-})}{(a_{\text{Au}^{3+}})(a_{\text{Br}^-})^4} = \frac{[\text{AuBr}_4^-](c^\circ)^4}{[\text{Au}^{3+}][\text{Br}^-]^4} = \frac{10^{-5} (c^\circ)^4}{[\text{Au}^{3+}]_f \cdot (10^{-2})^4}$$

$$\Rightarrow \boxed{[\text{Au}^{3+}]_f \approx 1,0 \cdot 10^{-30} \text{ mol.L}^{-1}}$$

la complexation est tellement efficace qu'elle fait disparaître toute trace d'ions  $\text{Au}^{3+}$ . Ils sont tous complexés.

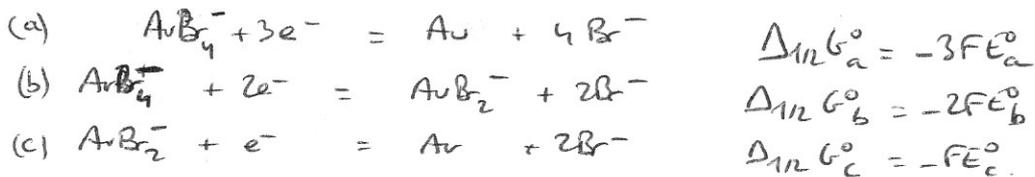
$$1 \text{ mole} = 6 \cdot 10^{23} \text{ ions Au}^{3+}$$

$\Rightarrow 10^{-30} \text{ mol}$  implique qu'il n'y a plus, dans 1 litre, d'ions  $\text{Au}^{3+}$  libres.



Processus favorable

De nouveau, il a fallu calculer un potentiel standard par combinaison d'équations de réaction.



(a) = (b) + (c)  $\implies$   $\Delta_{1/2} G_a^\circ = \Delta_{1/2} G_b^\circ + \Delta_{1/2} G_c^\circ$   
 Hens  $-3FE_a^\circ = -2FE_b^\circ - FE_c^\circ$   
 $E_a^\circ = \frac{1}{3}(2E_b^\circ + E_c^\circ) = 0,84\text{V}$

Au final, en présence d'ions  $\text{Br}^-$ , le dioxygène parvient à oxyder l'or : celui-ci est dissous sous forme  $\text{AuBr}_4^-$ .

(A la question 7), il avait été montré que le dioxygène ne pouvait oxyder l'or  $\implies$  c'est la présence des ions  $\text{Br}^-$  qui permet de diminuer  $E^\circ(\text{Au(III)}/\text{Au(0)})$  et ainsi de rendre l'or + réducteur  $\implies$  + facile à oxyder).

(11) On obtient alors l'or par ajout de zinc  $\implies$  il se produit une réaction spontanée.

