



Thermodynamique
Chimie organique
Oxydo-réduction

1. Synthèse d'un clérodane

Depuis de nombreuses années, les chercheurs développent des méthodes pour lutter contre les insectes ravageurs de cultures. Une de ces méthodes consiste à utiliser les capacités de certaines plantes de se protéger des insectes phytophages en produisant des molécules capables d'inhiber le processus de consommation alimentaire chez l'insecte (= anti-appétence).

L'étude de telles plantes a permis d'isoler des familles de composés présentant ce type d'activité biologique. Ce problème s'intéresse à la synthèse de la dihydroclérodine qui appartient à la famille des clérodanes (figure B1), selon la procédure publiée par l'équipe du professeur De Groot dans *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 9178 – 9188.

Les 4 sous-parties de ce problème sont assez largement indépendantes.

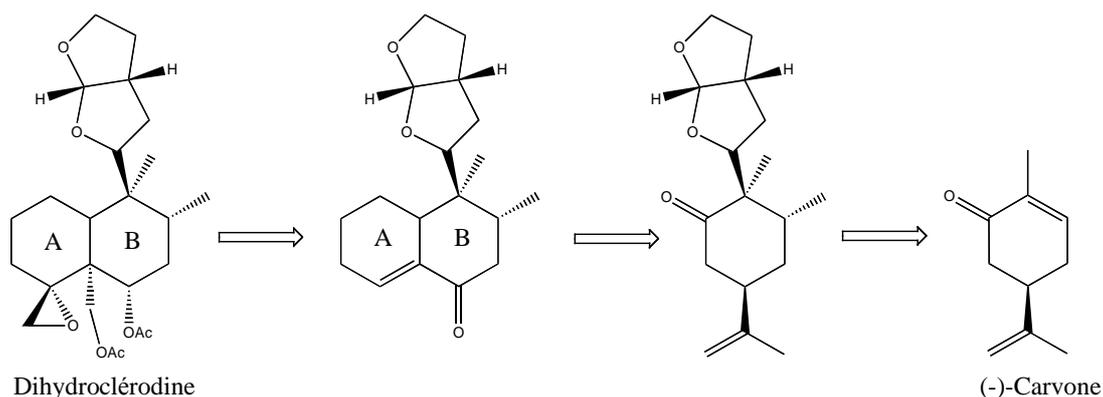
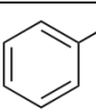


Fig. B1 – Dihydroclérodine et ses précurseurs : analyse rétrosynthétique

Données spectrales

RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques

Protons	δ (ppm)
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$	0,8 – 1,2
$-\text{CH}=\text{CH}-$	1,5 – 2,4
 $\text{CH}-$	2,3 – 2,8
$\text{R}-\text{CO}_2-\text{CH}-$	3,5 – 4,5
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 – 4,2
$\text{RCH}=\text{CHR}'$	4,6 – 7,0
	9,1 – 10,3

Infrarouge : nombre d'onde de vibration

Liaison	σ (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3 200 – 3 600	Intense et large
O-H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester	1 735 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O cétone	1 705 – 1 725	Intense
C=O acide	1 700 – 1 720	Intense
C=O aldéhyde	1 700 – 1 710	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 – 1 650	Faible

I) Synthèse du 2-méthoxyhexahydrofurofurane F

Le 2-méthoxyhexahydrofurofurane est synthétisé en six étapes à partir de l'ester **A**. Le schéma synoptique de l'élaboration de l'acétal **F** est proposé figure B2.

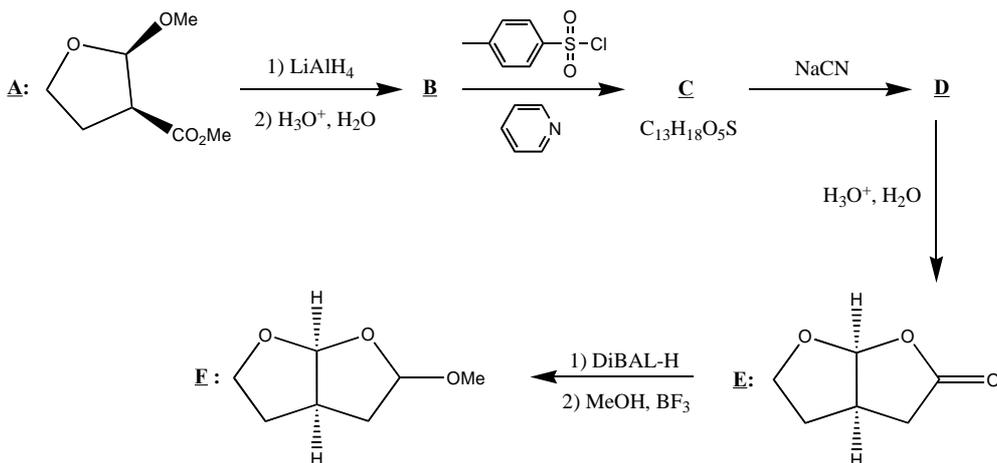


Fig. B2 – Synthèse du composé F

L'ajout de tétrahydrualuminate de lithium (LiAlH_4) à l'ester **A** en solution dans l'éthoxyéthane conduit, après hydrolyse acide, à la formation d'un composé **B** présentant en spectroscopie d'absorption infrarouge une bande large centrée à 3300 cm^{-1} . Ce composé est ensuite placé en solution dans le chloroforme, puis de la pyridine et du chlorure de p-toluènesulfonyle sont ajoutés. Un composé **C** de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ est obtenu. L'ajout au composé **C** de cyanure de sodium fournit **D** qui présente en infrarouge une bande fine centrée à 2200 cm^{-1} . Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit à la formation du composé **E** dont le spectre RMN ^1H est présenté dans le tableau donné plus loin. **E** est réduit dans le toluène par le DiBAL-H. Après une heure de réaction, du méthanol et un acide de Lewis sont ajoutés au mélange réactionnel. Le composé **F** est finalement isolé.

- 1- Donner la structure du composé **B**. On admettra que le cycle de **A** n'est pas affecté par les conditions expérimentales.
- 2- En remarquant l'analogie de structure entre le chlorure de p-toluènesulfonyle et un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme entre le composé **B** et le chlorure de p-toluènesulfonyle. En déduire la structure de **C**.
- 3- Quel est le rôle de la pyridine ? On précise qu'à 298 K, le pK_A du couple pyridinium / pyridine est voisin de 5.
- 4- Donner la formule topologique de **D**.
- 5- À quel type de mécanisme correspond l'action du cyanure de sodium sur le composé **C** ? Justifier votre réponse.
- 6- Quel est l'intérêt de la transformation de **B** en **C** ?

Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit intermédiairement à la formation d'un composé **D'** de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Le spectre infrarouge d'un tel composé présente notamment une bande très large entre 2500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} et une bande fine centrée à 1665 cm^{-1} .

- 7- Montrer que ces données spectroscopiques sont compatibles avec l'hydrolyse du groupe nitrile (R-CN) en acide carboxylique (R-COOH). Indiquer la formule topologique du composé **D'**.
- 8- Proposer un mécanisme de formation de **E** (à partir de **D'**).
- 9- Analyser le spectre RMN de **E** et attribuer chaque signal au(x) noyau(x) qui en est (sont) responsable(s).

Spectre RMN ^1H du composé **E** (t=triplet, d=doublet, m=multiplet):

δ (en ppm)	Multiplicité	Intégration
2,00	td	2
2,65	d	2
3,17	m	1
4,00	t	2
6,10	d	1

- 10- Le DiBAL-H est un réducteur, donneur d'hydrure comme NaBH_4 et LiAlH_4 , de formule brute $(\text{iBu})_2\text{AlH}$. En considérant la formule semi-développée de **F**, proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

II) Formation du composé **I**

La synthèse de la dihydroclérodine s'effectue à partir d'un produit naturel : la (-)-carvone dont la structure est présentée figure B3. L'addition de Me_2CuLi sur la (-)-carvone conduit après hydrolyse à la formation de **G**.

On admettra que l'organométallique Me_2CuLi est assimilable à l'organomagnésien Me-MgBr ou le carbanion Me^- , et s'additionne sur l'ènone selon une addition 1,4.

Le composé **G** est ensuite mis en présence de l'acétal **F** synthétisé préalablement.

Un catalyseur acide est ajouté. On observe la formation du composé **H**. Ce composé est ensuite transformé en **I** à l'aide d'une suite de réactions non étudiées ici.

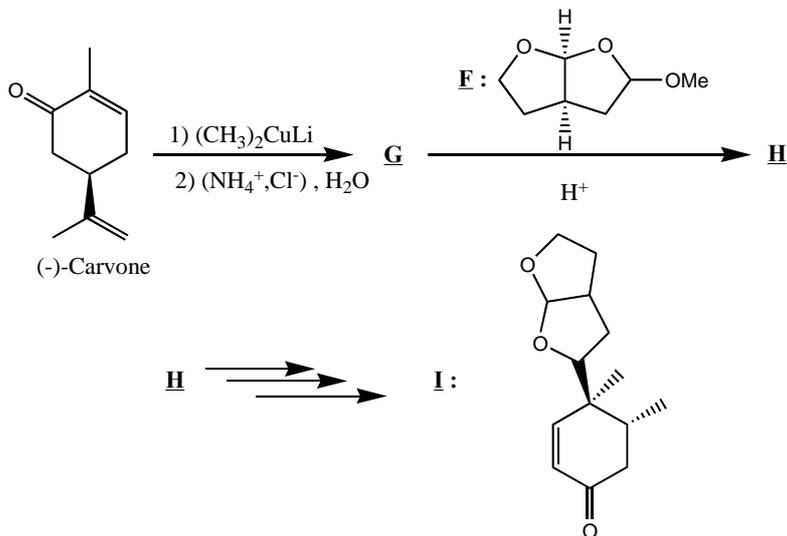


Fig. B3 – Synthèse du composé **I**

- 11- En justifiant la réponse, donner le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique de la (-)-carvone.
- 12- Donner la structure de **G**.
- 13- La réaction de formation de **G** est stéréosélective. Expliquer l'origine de cette sélectivité et dessiner le stéréoisomère majoritaire.
- 14- Proposer un mécanisme pour la réaction de **G** avec **F** en milieu acide sachant que :
- En milieu acide, **F** capte un proton pour donner du méthanol et un intermédiaire réactionnel cationique **F'**.
 - C'est la forme énol de **G** qui s'additionne sur **F'**.

III) Formation des cycles A et B (figure B1)

Sous atmosphère inerte, le 5-bromopent-1-ène est placé en solution dans l'éthoxyéthane anhydre. Cette solution est ajoutée lentement à une solution d'éthoxyéthane contenant des copeaux de magnésium. L'espèce formée est notée **J**. **J** est additionné au composé **I**. Après hydrolyse acide modérée (NH_4Cl) le composé **K** est isolé. Ce composé subit ensuite une oxydation de Lemieux-Johnson ce qui permet d'obtenir le composé **L**. Ce composé est ensuite placé en solution dans le toluène en présence d'une base. On obtient le composé **M**, de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$, qui présente en infrarouge une bande intense centrée à 1692 cm^{-1} ainsi qu'une bande faible centrée à 1621 cm^{-1} .

- 15- Justifier les précautions prises pour la préparation de l'organomagnésien: "atmosphère inerte", solvant "anhydre", ajout "lent" sur le magnésium.

Pour appréhender la régiosélectivité observée pour la formation du composé **K**, on peut utiliser la théorie des orbitales frontalières en supposant que la réaction est sous contrôle orbitalaire. La molécule **I** est modélisée par la pent-3-èn-2-one.

La méthode de Hückel simple permet de calculer les caractéristiques des orbitales issues de recouvrements π . Ces orbitales sont occupées par 8 électrons. La numérotation utilisée pour les atomes de carbone est celle de la nomenclature.

Niv d'énergie	- 17,1 eV	- 16,6 eV	- 14,9 eV	-13,2 eV	- 9,75 eV	- 7,00 eV
C ₂	0,436	-0,133	0,358	-0,068	-0,563	0,584
C ₃	0,262	0,074	0,304	-0,624	-0,203	-0,633
C ₄	0,201	0,299	0,114	-0,477	0,664	0,431
O	0,304	-0,107	0,646	0,535	0,375	-0,224

- 16- Sur quel atome de la pent-3-èn-2-one un nucléophile s'additionne-t-il préférentiellement ? Conclure quant à la régiosélectivité de la réaction donnant **K**.
- 17- Donner la structure des composés **K**, **L** et **M**.
- 18- Proposer en milieu acide, un mécanisme permettant d'expliquer la formation de **M**.
- 19- Commenter le spectre infrarouge de **M**.

IV) Fonctionnalisation de **M** et synthèse de la dihydroclérodine

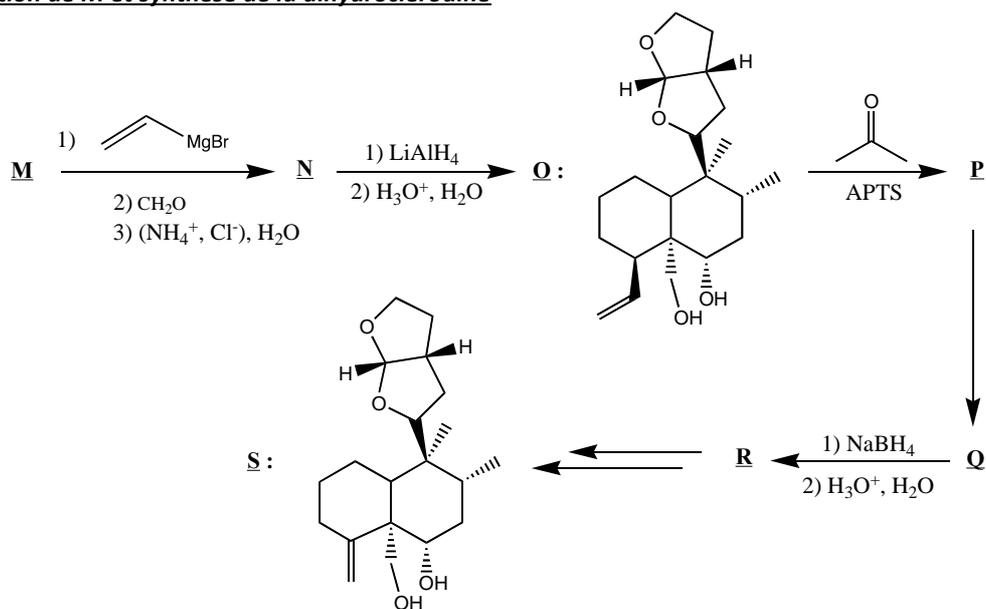


Fig. B4 – Synthèse du composé **S**

M est mis en présence de $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{MgBr}$. L'intermédiaire anionique formé est piégé par du méthanal ce qui permet la formation, après hydrolyse acide, de **N**. **N** est ensuite traité par le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4). Le diol **Q** formé après hydrolyse acide réagit avec la propanone en milieu acide (APTS) pour conduire au composé **P**. Par réaction de Lemieux-Johnson **P** conduit à la formation de **Q** qui réagit avec le borohydrure de sodium (NaBH_4) dans le méthanol pour conduire, après hydrolyse acide modérée, à **R**. Ce composé est ensuite transformé en **S** à l'aide d'une suite de réactions non étudiées ici.

S est ensuite traité par un excès d'anhydride éthanoïque en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) en quantité catalytique et de pyridine. Le composé **T** formé est ensuite transformé en dihydroclérodine.

- 20- Donner la structure des composés **N** et **P**.
- 21- Indiquer les conditions opératoires précises permettant d'obtenir le composé **P** avec un bon rendement.
- 22- Donner la structure des composés **Q** et **R**.
- 23- En décrivant les inconvénients éventuels, proposer une méthode pour transformer le composé **R** en composé **S**.
- 24- Donner la structure de **T**.
- 25- Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **T**.
- 26- Quel réactif proposeriez-vous pour réaliser la dernière étape transformant **T** en dihydroclérodine ?

2. Métallurgie du vanadium



Mine à ciel ouvert (Arkansas, USA)



Minerai de patronite (Pérou)



Vanadium métallique

Le vanadium est extrait de la patronite, minerai contenant du sulfure de vanadium VS_4 mais également des sulfures de fer et de nickel. Après des opérations d'enrichissement par flottation, le minerai est grillé afin d'isoler le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 (ou oxyde de vanadium V), puis une réduction permet d'obtenir le vanadium métallique.

Ce métal est principalement utilisé dans la préparation d'aciers.

Ce problème a pour but d'étudier la dernière étape du procédé métallurgique : l'obtention du vanadium métallique à partir du pentaoxyde de vanadium. Des données numériques figurent à la fin du problème. Les solides sont tous non miscibles.

I- Etude de l'équilibre entre V_2O_5 et V en dessous de 963 K.

1. Enoncer l'approximation d'Ellingham. On considèrera cette approximation valable dans la suite du problème.
2. Ajuster l'équation de réaction, notée [1], de l'oxydation du vanadium solide en pentaoxyde de vanadium solide par le dioxygène gazeux. L'équation sera donnée avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène du côté des réactifs.
3. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction [1] $\Delta_r G^{\circ}_1(T)$ pour $298 < T < 963$ K.
4. Combien de paramètres intensifs peuvent être contrôlés indépendamment par un opérateur pour que le système atteigne l'état d'équilibre chimique ? Commenter.
5. Proposer (en justifiant) des conditions de température et de pression permettant d'optimiser l'obtention du vanadium métallique.
6. En supposant que la transformation se déroule dans une enceinte thermostatée et de volume constant, est-il préférable de travailler en présence ou absence de diazote ?
7. Calculer la pression partielle du dioxygène à l'équilibre à 298 K. En déduire la forme sous laquelle se trouve le vanadium, V ou V_2O_5 , à l'air ambiant (le candidat est amené à choisir des valeurs pertinentes pour modéliser l'air ambiant).
8. Montrer qu'il est impossible de produire du vanadium liquide à partir du pentaoxyde de vanadium par simple chauffage, pour $T < 963$ K, sous une pression partielle de dioxygène égale à 0,2 bar ?

II- Elargissement de l'intervalle de température

9. En tenant compte des états physiques des constituants, écrire l'équation [1'] d'oxydation du vanadium pour $963 < T < 2163$ K.
10. En vous aidant d'un cycle, établir la relation entre les enthalpies standard de réaction, $\Delta_r H^{\circ}_1$ et $\Delta_r H^{\circ}_{1'}$, et l'enthalpie standard de fusion de V_2O_5 . En déduire la valeur de $\Delta_r H^{\circ}_{1'}$. Par analogie, déterminer la valeur de $\Delta_r S^{\circ}_{1'}$.
11. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction [1'], $\Delta_r G^{\circ}_{1'}(T)$, pour $963 < T < 2163$ K

12. Montrer qu'il est impossible de produire du vanadium liquide à partir du pentaoxyde de vanadium par simple chauffage, entre 963 et 2163 K, sous une pression partielle de dioxygène égale à 0,2 bar ?

Le pentaoxyde de vanadium se décomposant au-dessus de 2023 K, il est impossible de produire du vanadium par chauffage de son oxyde. L'emploi d'un réducteur est donc envisagé pour effectuer cette transformation.

III- Réduction par le calcium.

La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham des couples d'oxydo-réduction V_2O_5/V (tracé (a)) et CaO/Ca (tracé (b)).

L'ordonnée est l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ pour l'équation d'oxydation du métal en son oxyde, ajustée avec un nombre stoechiométrique égal à 1 pour le dioxygène du côté des réactifs.

Pour le vanadium, les portions de droite (a) représentent $\Delta_r G^\circ_1(T)$ pour $T < 963$ K et $\Delta_r G^\circ_2(T)$ pour $T > 963$ K.

Pour le calcium, les équations des portions de droite et les équations de réaction [2] et [2'] associées sont :

- pour $T < 1115$ K : équation [2] : $2 Ca(s) + O_2(g) = 2 CaO(s) \rightarrow \Delta_r G_2^\circ(T) = - 1270 + 0,212.T (kJ.mol^{-1})$
- pour $T > 1115$ K : équation [2'] : $2 Ca(l) + O_2(g) = 2 CaO(s) \rightarrow \Delta_r G_2'^\circ(T) = - 1287 + 0,227.T (kJ.mol^{-1})$.

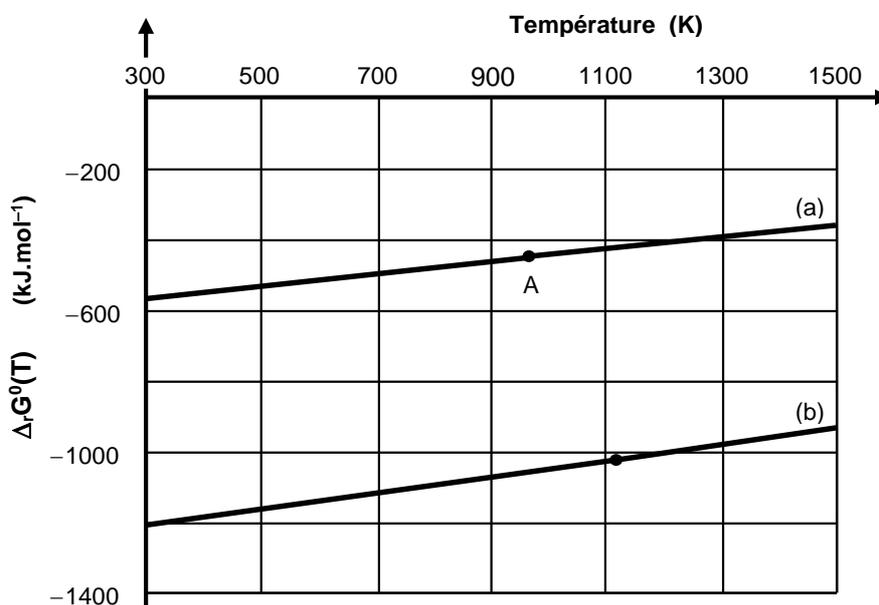


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham des couples V_2O_5/V , courbe(a) et CaO/Ca , courbe(b).

L'équation (*) de la réduction du pentaoxyde de vanadium par le calcium s'écrit (l'état physique des constituants n'est pas précisé car il dépend de la température de travail) :



13. Montrer que ce type de diagrammes permet d'accéder, par simple lecture graphique, à la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction (*).

14. En déduire le caractère favorable ou défavorable de la transformation d'équation (*) entre 300 et 1500 K.

15. A 300 K, que vaut le quotient de réaction associé à (*) ? Conclure sur le sens d'évolution de la transformation d'équation (*).

Industriellement, la production de vanadium pur à 99,5 % consiste à réduire du pentaoxyde de vanadium V_2O_5 par le calcium à 1223 K.

16. Commenter le choix des industriels en matière de rendement et de cinétique.

Données numériques

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Espèce	V _(s)	V ₂ O _{5(s)}	O _{2(g)}	Ca _(s)	CaO _(s)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	- 1550,6	0	0	- 634,9
Entropie molaire standard S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28,9	131,0	205,2	41,6	38,1
Température de fusion (K)	2163	963		1115	2853
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	21,5	64,5		8,5	59,0
Entropie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}} S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	9,94	67,0		7,62	20,7

3. Oxydo-réduction : métallurgie de l'or

Extrait de la classification périodique

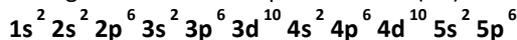
(symboles des éléments avec numéro atomique)

Rb 37	Sr 38		Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86

Lanthanides

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Configuration électronique du xénon (Xe) :



Potentiels standard d'oxydation (25 °C, pH = 0) (en V par rapport à l'électrode normale à hydrogène)

$\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+$	1,40
Au^+ / Au	1,69
$[\text{AuBr}_4]^- / [\text{AuBr}_2]^-$	0,80
$[\text{AuBr}_2]^- / \text{Au}$	0,93
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76

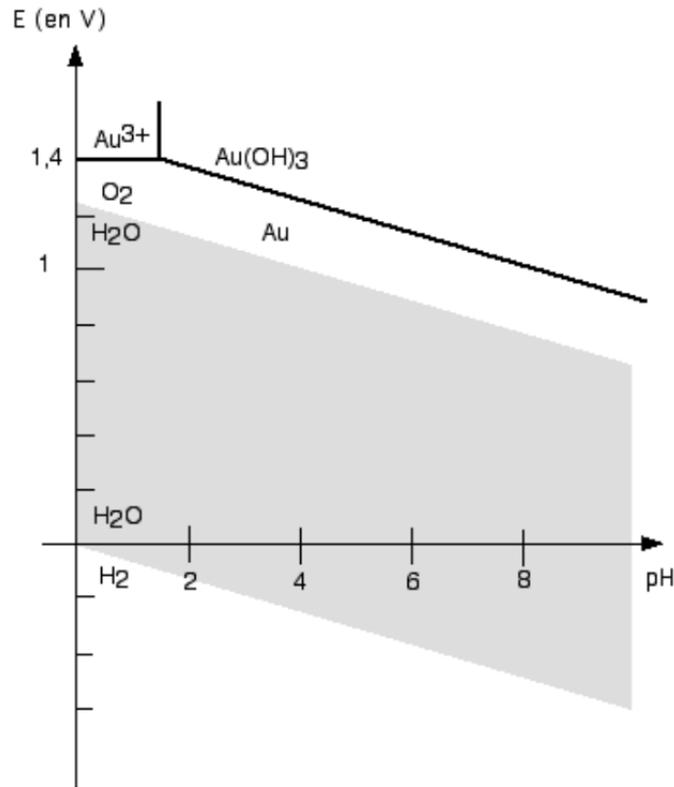
1. Ecrire la configuration électronique à l'état fondamental de **Au** telle que prévue par la règle de Klechkowski.
2. La configuration fondamentale réelle diffère de celle prévue. Quelle est cette configuration ? Proposer une explication.
3. Quel cation peut-on s'attendre à rencontrer d'après la configuration électronique ? Ecrire sa configuration électronique.

Contrairement à la majorité des éléments métalliques courants qui se trouvent à l'état naturel sous forme d'oxydes ou de sels, **Au** se trouve dans la nature à l'état d'oxydation **0**, ce qui lui confère la dénomination de "métal noble". Les minerais contiennent généralement un faible taux de **Au**, qui est mélangé à d'autres métaux tels que l'argent (**Ag**).

4. Quelle donnée illustre le caractère "noble" de **Au** ?
5. A l'aide des données, montrer que l'ion Au^+ est instable. Ecrire l'équation de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre.

Une des préoccupations dans le processus d'extraction de **Au** est d'oxyder ce dernier sous une forme soluble. Cette opération est réalisée en présence d'un complexant. Après solubilisation et séparation des différents éléments, l'espèce **Au** sous forme complexée est réduite par un autre métal tel que le zinc. On se propose d'étudier l'effet d'un ligand sur le diagramme potentiel-pH de **Au** en phase aqueuse. On se place à 25 °C.

Le diagramme potentiel-pH de **Au** est reproduit ci-dessous. La concentration totale de **Au** sous forme d'espèces solubles dans l'eau est de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ au niveau d'une frontière.



6. Déduire de ce diagramme la valeur du potentiel standard du couple $\text{Au}^{3+} / \text{Au}$. Cette valeur est-elle compatible avec les données ?
7. Est-il possible d'oxyder **Au(0)** par l'eau ou le dioxygène ?

Les ions halogénure, notamment les ions bromure (Br^-), peuvent jouer le rôle de ligand vis-à-vis de **Au**.

8. Montrer que la constante d'équilibre de la réaction d'obtention du complexe : $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{Br}^-(\text{aq}) = [\text{AuBr}_4]^{-}(\text{aq})$ a pour valeur : $K^\circ = 10^{33}$.
9. Dans une solution d'ion Au^{3+} à la concentration apportée de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'ions bromure à la concentration apportée de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, comparer les ordres de grandeur des concentrations à l'équilibre chimique du complexe et de l'ion Au^{3+} .
10. En présence d'ions bromure, le couple à considérer pour l'or est $[\text{AuBr}_4]^{-}/\text{Au}$, au lieu de Au^{3+}/Au . Peut-on dans ces conditions oxyder **Au** par le dioxygène ? Si oui, écrire la(les) réaction(s) correspondante(s).

L'or métallique solide est ensuite obtenu par ajout d'une poudre de zinc.

11. *Pour le fun* : En considérant les systèmes $[\text{AuBr}_4]^{-}/\text{Au}$ et $[\text{ZnBr}_4]^{2-}/\text{Zn}$ rapides, proposer un jeu de courbes courant-potentiel cohérent avec l'obtention d'or solide suite à l'introduction de zinc.