

DS n°6
CONCOURS BLANC
Calculatrice autorisée

Problème n°1 : Liaison hydrogène et liaison halogène (Centrale-Supélec PC 2021 Partie I)

Les caractéristiques et le rôle de la liaison hydrogène sont connus depuis fort longtemps : influence sur les structures (glace, matériaux polymères, protéines...), sur les propriétés physiques (changements d'état, conductivité...), sur la réactivité chimique, notamment dans le vivant.

La liaison halogène est une interaction très analogue à la liaison hydrogène et observée dans des assemblages présentant des motifs du type $C-X \cdots B$, où l'atome d'halogène X qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène ou avec une base de Lewis B. L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. Cet effet, appelé « *polar flattening*¹ », induit un rayon atomique effectif plus petit le long de l'axe de la liaison C–X que dans le plan perpendiculaire à cette direction. Un article récent de Marc Fourmigué sur la liaison hydrogène, publié dans *L'actualité chimique*² comporte une représentation de cet aplatissement polaire reproduite en figure 1, des données expérimentales, une modélisation et diverses applications de cette liaison.

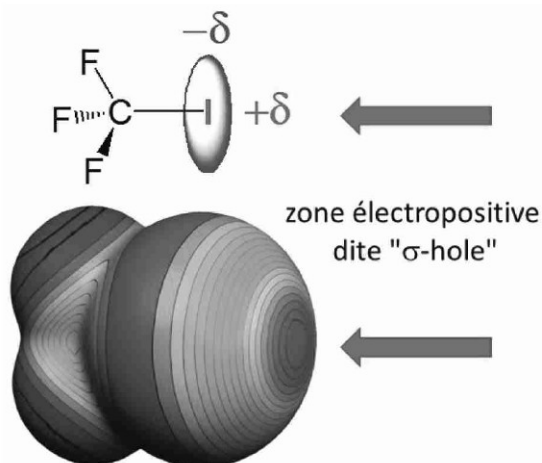


Figure 1 Représentation de la zone électropositive autour d'un atome d'iode

La définition de la liaison halogène adoptée par l'UIPAC³ est la suivante : « A halogen bond occurs when there is evidence⁴ of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity. »

La liaison halogène est aussi efficace que la liaison hydrogène dans la formation des assemblages moléculaires, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire. Par ailleurs, la taille, la polarisabilité et le caractère lipophile des atomes d'halogène ouvrent des développements non rencontrés dans des assemblages à liaison hydrogène.

Ce sujet propose l'étude des principales caractéristiques de la liaison halogène, par comparaison avec la liaison hydrogène, et de leurs applications dans différents domaines.

¹ Aplatissement polaire.

² Marc Fourmigué. La liaison halogène. *L'actualité chimique*. 2018. 426, 11–18.

³ Union internationale de chimie pure et appliquée.

⁴ *evidence* : preuve

I Caractéristiques et applications de la liaison halogène

- I.A Atomes d'halogène et ions halogénure
- I.B Caractéristiques structurales de la liaison halogène
- I.C Aspects énergétiques des liaisons hydrogène et halogène
- I.D Liaison halogène à caractère covalent
- I.E Un donneur-accepteur de liaisons hydrogène et halogène, le fluorure d'hydrogène HF
- I.F Ingénierie cristalline

Les questions nécessitant des prises d'initiative avec élaboration d'une démarche de résolution ou d'analyse d'informations sont indiquées par la présence d'une barre verticale.

Différentes données et formules topologiques de composés organiques sont fournies en fin d'énoncé.

I Caractéristiques et applications de la liaison halogène

I.A – Atomes d'halogène et ions halogénure

- Q1.** Écrire la configuration électronique de valence de l'atome de fluor dans son état fondamental.
- Q2.** Indiquer la position de la famille des halogènes dans la classification périodique en précisant le numéro de leur colonne. Justifier la structure des ions halogénure.
- Q3.** Justifier qualitativement l'évolution du rayon de Van der Waals des halogènes et de la polarisabilité des ions halogénure.

I.B – Caractéristiques structurales de la liaison halogène

Le premier exemple de la synthèse d'un assemblage à liaison halogène remonte au début du XIX^e siècle quand Jean-Jacques Colin, travaillant dans le laboratoire de Joseph Louis Gay-Lussac à Paris, observe la formation d'un assemblage formé à partir d'ammoniac et de diiode. Il faudra cependant attendre un siècle et les travaux de Robert Mulliken⁵ pour avoir une compréhension de l'origine de l'interaction entre ces deux entités.

Les caractéristiques structurales majeures d'une liaison halogène s'observent dans les figures 2 et 3 ; les distances sont déduites des structures cristallines.

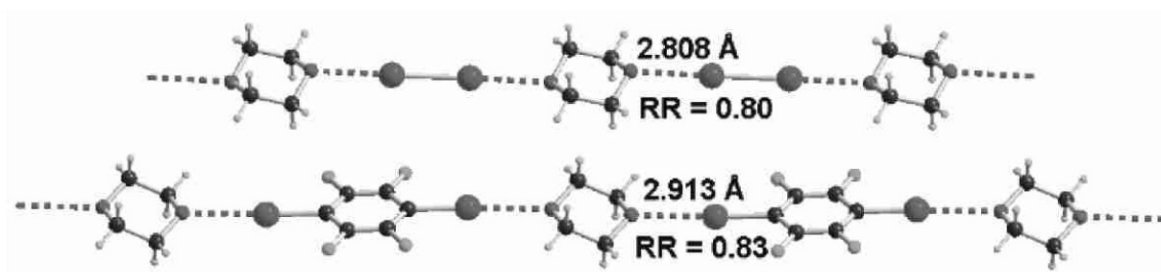


Figure 2 Exemples d'association par liaison halogène, à l'état solide cristallin, entre le dioxane comme accepteur ditopique de liaison halogène et (en haut) le diiode, (en bas) le para-diiodotétrafluorobenzène (PIFB)

⁵ Robert S. Mulliken. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 1950. 72, 1, 600–608.

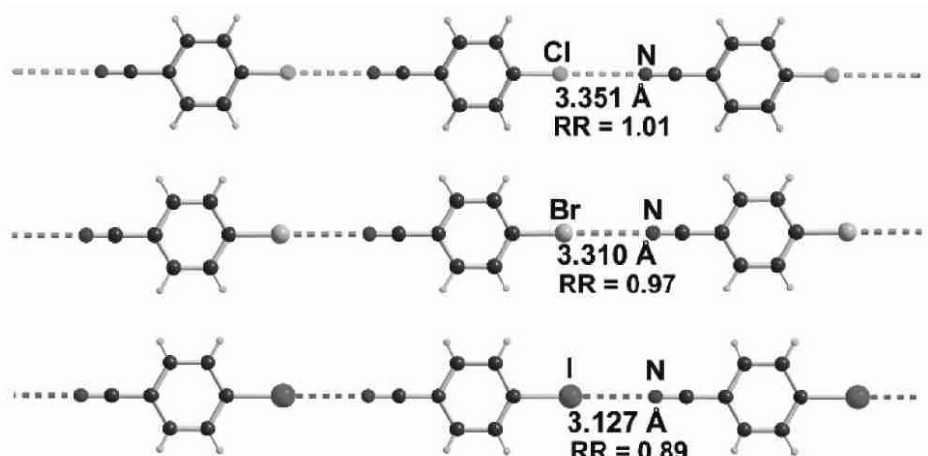


Figure 3 Évolution de la liaison halogène et du rapport de réduction dans les para-halobenzonitriles cristallisés

La directionnalité de la liaison halogène est analogue à celle de la liaison hydrogène, quoique plus marquée. Un rapprochement des atomes X et Y engagés dans la liaison halogène est aussi observé, ce qui se traduit par une distance $d_{X...Y}$ plus faible que la somme des rayons de Van der Waals ($r_X + r_Y$). Ceci est quantifié par le rapport de réduction noté RR et défini par le quotient :

$$RR = \frac{d_{X...Y}}{r_X + r_Y}$$

Ce rapport permet des comparaisons entre assemblages impliquant des atomes différents.

Q4. Justifier le caractère d'accepteur de liaison halogène de la molécule d'ammoniac.

Q5. Le dioxane est qualifié d'accepteur ditopique de liaison halogène. Proposer une définition du qualificatif « ditopique » attribué à cette entité.

Q6. Préciser l'agencement géométrique des atomes participant à une liaison halogène. Comparer le pouvoir donneur des différents atomes d'halogène et proposer une interprétation en termes de polarité et/ou de polarisabilité.

I.C – Aspects énergétiques des liaisons hydrogène et halogène

I.C.1) Liaison hydrogène dans la glace

On souhaite étudier les caractéristiques structurales et énergétiques de la liaison hydrogène dans la glace, de structure de type diamant. Dans cette structure, les atomes d'oxygène des molécules d'eau occupent un réseau cubique à faces centrées et la moitié des sites tétraédriques de ce réseau (1 sur 2 en alternance).

Q7. Représenter, dans l'espace, l'environnement proche d'une molécule d'eau et indiquer la coordinence des molécules d'eau dans cette structure de type diamant. Mettre en évidence sur ce schéma, pour la molécule d'eau représentée, les liaisons hydrogène associées.

Q8. Déterminer la valeur de la longueur d'une liaison hydrogène dans la glace et la comparer à celle de la liaison covalente O–H. Commenter.

Q9. Évaluer l'énergie de dissociation d'une liaison hydrogène dans la glace et la comparer à l'enthalpie de dissociation de la liaison covalente O–H. Préciser les approximations effectuées.

Q10. Déterminer le pourcentage moyen de liaisons hydrogène dissociées lors de la fusion de la glace.

I.C.2) Énergie de la liaison halogène

Le tableau 1 regroupe l'énergie d'interaction, notée E_X , entre deux molécules associées sous forme dimère par liaison halogène.

molécule	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₂ FCl	CH ₂ FBr
E_X (kJ·mol ⁻¹)	1,03	2,48	2,16	3,13

Tableau 1 Énergie d'interaction entre dimères associés par liaison halogène

Q11. Représenter un de ces dimères. Indiquer si les valeurs des énergies d'interaction sont conformes aux précédentes observations expérimentales sur les liaisons halogène. Proposer une interprétation pour rendre compte du rôle du fluor.

I.D – Liaison halogène à caractère covalent

La formation d'une liaison halogène peut prendre un caractère covalent ; ceci est illustré par l'exemple de l'anion triiodure I₃⁻ dont on peut modéliser la formation par l'établissement d'une liaison halogène entre une molécule de diiode et un anion iodure.

Les orbitales frontalières de l'anion triiodure peuvent être modélisées à partir de l'interaction entre des orbitales de fragment : une orbitale p du fragment de l'anion iodure et des orbitales σ et σ^* du fragment I₂ étiré. L'article de *L'actualité chimique* propose le schéma reproduit en figure 4 pour rendre compte de cette interaction.

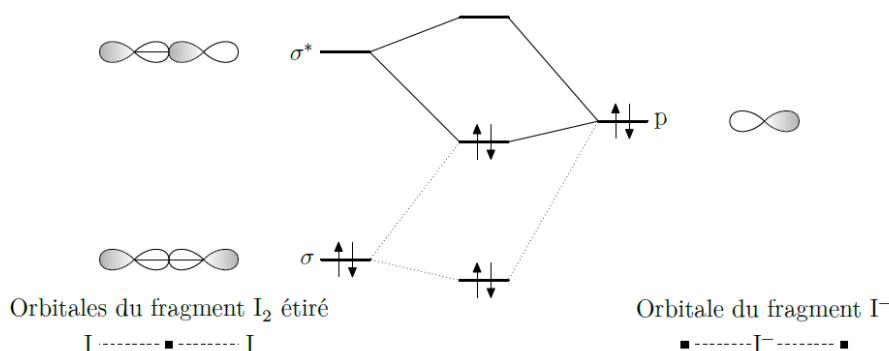


Figure 4 Interaction entre les orbitales de fragment considérées pour l'anion triiodure

La figure 5 produite à l'aide d'OrbiMol⁶ précise les orbitales frontalières pour l'anion triiodure.



Figure 5 Orbitales frontalières de l'anion triiodure

⁶ <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

I.D.1) Étude structurale de l'anion triiodure

Q12. Représenter le schéma de Lewis de l'anion triiodure I_3^- . Proposer une interprétation à la structure linéaire de l'anion triiodure.

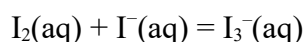
Q13. Effectuer une analyse critique des résultats obtenus pour la modélisation et présentés dans les deux sources d'informations. On pourra notamment discuter :

- de la nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ;
- du caractère « σ » de ces orbitales ;
- du diagramme d'interaction entre l'OA p de l'ion iodure et les orbitales σ et σ^* de la molécule de diiode ;
- de la cohérence entre l'article de *L'actualité chimique* et le site OrbiMol.

Q14. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'allongement de la distance entre deux atomes d'iode lorsqu'on passe de la molécule de diiode (267 pm) à l'ion triiodure (293 pm).

I.D.2) Application de la liaison halogène à l'accroissement de solubilité

La solubilité du diiode est relativement faible dans l'eau : $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 298 K. Pour accroître cette solubilité, le diiode peut être dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, $K^+(\text{aq}) + I^-(\text{aq})$. Le diiode réagit avec les ions iodure pour former des anions triiodure, transformation modélisée par la réaction d'équation



dont la constante d'équilibre K° vaut $4,6 \times 10^2$ à 298 K.

Q15. Déterminer la solubilité du diiode dans une solution aqueuse contenant initialement de l'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Commenter.

I.E – Un donneur-accepteur de liaisons hydrogène et halogène, le fluorure d'hydrogène HF

I.E.1) Équilibre en phase gazeuse

En phase gazeuse, le fluorure d'hydrogène HF existe en partie sous forme d'assemblage supramoléculaire, noté $(HF)_n$. L'étude porte sur l'évolution d'un système dans un récipient fermé ne renfermant initialement que l'assemblage $(HF)_n$. La dissociation de cet assemblage est modélisée par la réaction d'équation $(HF)_n = n \text{ HF}$.

La mesure, à une température de 298 K et à la pression $P = 1 \text{ bar}$, de la densité du mélange réactionnel gazeux conduit aux résultats suivants

- valeur initiale de la densité : $d_i = 4,14$;
- valeur finale de la densité : $d_f = 2,07$.

Q16. Évaluer la masse molaire de l'air. Établir la relation entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la masse molaire de l'air dans le cadre du modèle des gaz parfaits.

Q17. Dédurre de ces résultats la valeur du nombre n de molécules de fluorure d'hydrogène HF dans l'assemblage $(HF)_n$.

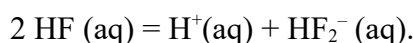
Q18. Déterminer la valeur du taux de dissociation de l'assemblage $(HF)_n$ sous 1 bar et à 298 K et de la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de cet édifice à cette température.

Q19. Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation sous 1 bar si on augmente la température. Justifier précisément.

Q20. Indiquer le sens de variation de ce taux de dissociation à 298 K si on augmente la pression. Justifier précisément.

I.E.2) Équilibre en solution aqueuse

En solution aqueuse, l'acide fluorhydrique est un acide faible. Par ailleurs, il est susceptible d'interagir avec l'ion fluorure pour former l'ion HF_2^- . Il est donc à la fois donneur et accepteur d'ions fluorure, cette propriété est modélisée par la réaction d'équation :



Un diagramme de prédominance des espèces fluorées est représenté figure 6. La grandeur C représente la concentration totale en élément fluor (C est exprimée en mol.L^{-1}). Sur une frontière séparant deux domaines, la concentration en élément fluor est la même pour chacune des deux espèces.

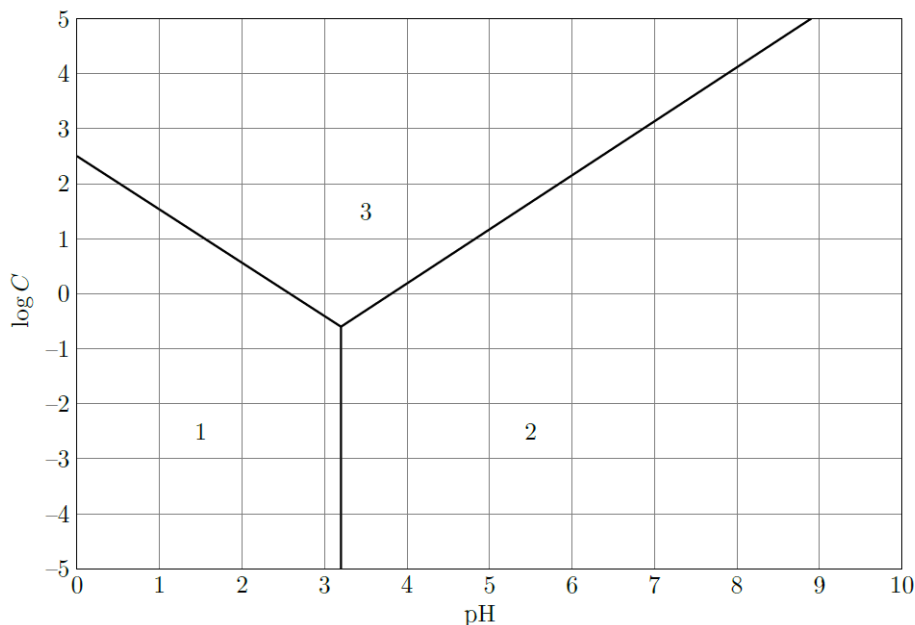


Figure 6 Diagramme de prédominance des espèces fluorées en solution aqueuse à 298 K

Q21. Déterminer graphiquement le $\text{p}K_a$ du couple HF/F^- en explicitant la méthode suivie.

Q22. Déterminer, à partir de ce diagramme, la constante d'équilibre de la réaction modélisant les propriétés de donneur et d'accepteur d'ions fluorure de l'acide fluorhydrique.

Q23. Retrouver par un raisonnement théorique, l'équation de la frontière entre les domaines 2 et 3.

I.F – Ingénierie cristalline

L'ingénierie cristalline décrit les différentes approches qui permettent d'anticiper et/ou de rationaliser l'organisation structurale de composés, en vue d'une application donnée.

I.F.1) Structure cristalline des halogénures d'ammonium

On étudie une structure cristalline dont une maille est représentée figure 7 : un ion est situé au centre d'un cube dont les sommets sont occupés par le contre ion.

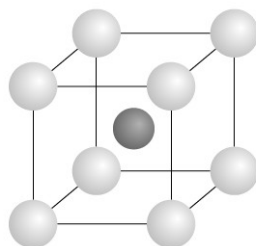


Figure 7 Schéma de la maille de la structure cristalline étudiée

Q24. Montrer que la cristallisation d'un solide ionique selon cette structure est possible si le rapport des rayons ioniques r_+/r_- ou r_-/r_+ , selon les tailles relatives des anions et des cations, est supérieur à une valeur limite à déterminer.

Q25. Établir si le chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-) et le fluorure d'ammonium (NH_4^+ , F^-) peuvent cristalliser selon cette structure.

Q26. Proposer une interprétation de l'apparente « anomalie » observée dans la structure du fluorure d'ammonium au sein de laquelle chaque ion est entouré de quatre contre-ions.

I.F.2) Matériaux polymères

Dans des composés associés par liaison halogène, on peut distinguer des structures étendues en chaînes (1D), mais aussi des structures bi- ou tridimensionnelles (2D, 3D). Les structures polymères (1D) sont observées, soit dans un composé homomère, possédant à la fois une fonction donneur et une fonction accepteur de liaison halogène (cas a), soit dans des composés hétéromères associant un donneur ditopique et un accepteur ditopique (cas b). Des réseaux anioniques sont par ailleurs obtenus avec les ions halogénure comme accepteur.

Q27. Pour chacun des exemples suivants, préciser si la structure polymère est 1D, 2D ou 3D ; la réponse pourra s'appuyer sur un schéma structural :

- *para*-halobenzonitrile (abréviation PHBN) ;
- pyrazine + 1,2,4,5-tétraiododifluorobenzène (abréviation TIFB) ;
- ion iodure + CBr_4 .

Données

Densité de la glace à 0 °C	$d = 0,92$
Longueur de la liaison covalente O–H	$\ell_{\text{OH}} = 96 \text{ pm}$
Enthalpie de dissociation de la liaison covalente O–H	$D_{\text{OH}} = 459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard de fusion de l'eau	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie standard d'ébullition de l'eau	$\Delta_{\text{éb}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Numéros atomiques, masses molaires et électronégativité de Pauling

	H	B	C	N	O	F	Al	Si	Cl
Z	1	5	6	7	8	9	13	14	17
M (g·mol ⁻¹)	1,0	10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	27,0	28,1	35,5
χ_p	2,20	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	1,61	1,90	3,16

Rayon de Van der Waals

Atome	O	F	Cl	Br	I
r_X (pm)	152	155	180	190	198

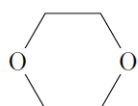
Polarisabilité des ions halogénure

Ion halogénure	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Polarisabilité α (10 ⁻³⁰ m ³)	13	46	60	89

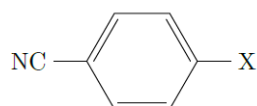
Rayon ionique

Ion	Ammonium	Chlorure	Fluorure
Rayon ionique (pm)	148	181	136

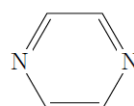
Formules topologiques de quelques composés organiques



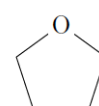
dioxane



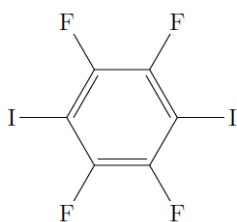
para-halobenzonitrile



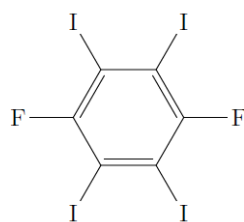
pyrazine



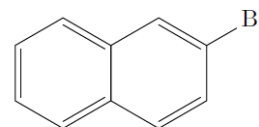
tétrahydrofurane (THF)



PIFB

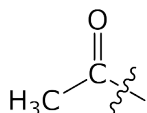


TIFB



2-bromonaphtane

L'abréviation Ac désigne le groupe acétyle :

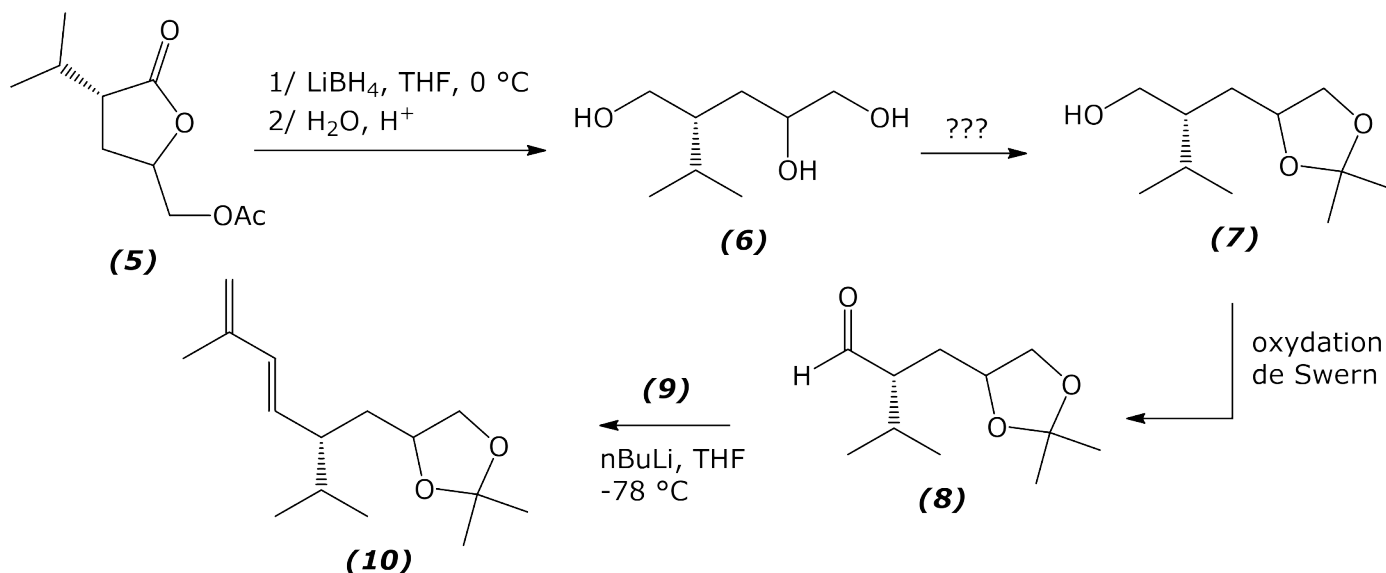


B1. Le tétraoxyde d'osmium OsO_4 réalise une dihydroxylation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Donner la formule topologique des stéréoisomères du composé **(3)** obtenus. Nommer la relation de stéréoisomérisie qu'ils possèdent entre eux.

B2. Quelle(s) fonction(s) possède le composé **(4)** ?

C – Formation du composé (10)

Le composé **(10)** est préparé en quatre étapes selon la séquence réactionnelle suivante :



C1. Quel type de réaction réalise-t-on avec LiBH_4 ?

C2. Écrire le mécanisme de l'étape 1 du passage de **(5)** à **(6)** affectant le cycle. Combien d'équivalent de LiBH_4 faut-il introduire au minimum pour réaliser le passage de **(5)** à **(6)**.

C3. Proposer un réactif et des conditions opératoires pour réaliser la transformation **(6)** \rightarrow **(7)**. Quel est le nom donné à cette réaction ?

C4. Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de **(7)** à partir de **(6)**.

C5. Le composé **(7)** est oxydé dans des conditions douces (Swern) pour donner l'aldéhyde **(8)**. Donner la formule topologique du produit que l'on obtiendrait si on utilisait un oxydant fort ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par exemple) pour cette étape.

C6. Le réactif **(9)** est préparé par action du phosphite de triéthyle ($\text{P}(\text{OEt})_3$) sur le 3-chloro-2-méthylprop-1-ène. À l'aide de la formule topologique de $\text{P}(\text{OEt})_3$, justifier la nucléophilie du phosphite de triéthyle. En déduire la formule topologique du cation **(9)** obtenu par une réaction de substitution nucléophile. Écrire le mécanisme de formation de **(9)** en justifiant la nature du mécanisme limite.

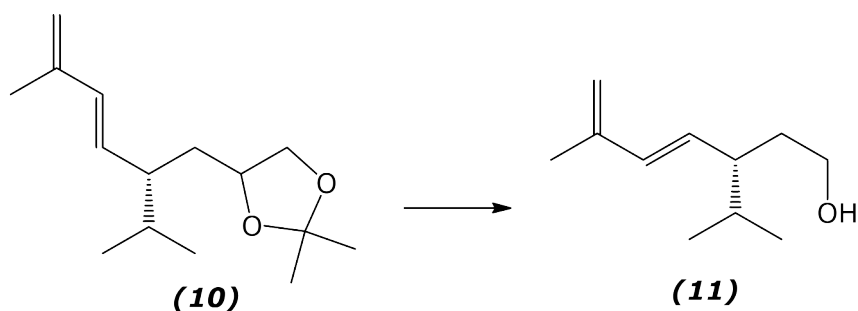
C7. Cette réaction nécessite un chauffage à reflux assez long (9 jours). Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?

Le mécanisme d'obtention de **(10)** n'est pas étudié.

C8. Déterminer la configuration de la double liaison C=C non terminale du composé **(10)**. La réaction ne forme que ce stéréoisomère de **(10)**, comment qualifie-t-on une telle réaction ?

C9. Quel est le rôle et l'utilité de l'étape **(6)** → **(7)** ?

Le composé **(10)** est ensuite transformé en composé **(11)** selon une séquence réactionnelle qui ne sera pas étudiée :



D – Formation du composé (12)

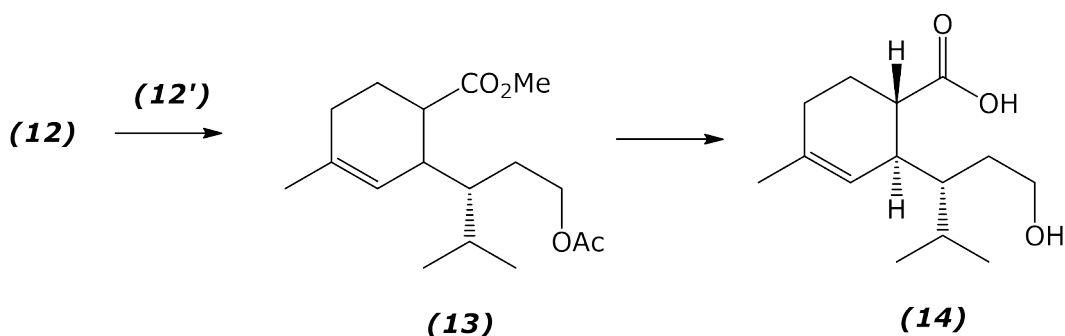
Le composé **(11)** est traité par de l'anhydride éthanoïque, à 0 °C, en présence de triéthylamine Et₃N. Après différents lavages, extractions, on isole le composé **(12)**.

D1. Donner la formule topologique du composé **(12)**.

D2. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de **(12)**. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

E – Formation du composé (14)

Le composé **(14)** est préparé en trois étapes selon la séquence réactionnelle suivante :



E1. Dans l'étape (**12**) → (**13**) on réalise une réaction de Diels-Alder entre (**12**) et (**12'**). Le spectre RMN ¹H du composé (**12'**), de formule brute C₄H₆O₂, réalisé dans CDCl₃ donne plusieurs massifs regroupés dans le tableau suivant :

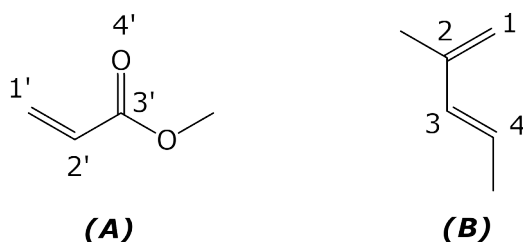
signal	déplacement chimique	intégration	allure du signal	Couplages
a	3,76 ppm	3H	singulet	
b	5,83 ppm	1H	doublet de doublets	1,5 Hz ; 10,6 Hz
c	6,14 ppm	1H	doublet de doublets	10,6 Hz ; 17,4 Hz
d	6,40 ppm	1H	doublet de doublets	1,5 Hz ; 17,4 Hz

Le spectre infrarouge de (**12'**) possède, entre autres bandes, les bandes caractéristiques suivantes : 1636 cm⁻¹ et 1732 cm⁻¹.

Donner la formule topologique de (**12'**). Attribuer à chaque signal RMN le (ou les) proton(s) correspondant de (**12'**) en prenant soin de justifier la multiplicité des signaux. Interpréter les données infrarouges.

E2. La réaction forme un régioisomère de (**13**) minoritaire. Donner sa formule topologique.

Pour comprendre la régiosélectivité observée, on se propose d'étudier la réaction entre l'acrylate de méthyle (**A**) et le 2-méthylpenta-1,3-diène (**B**). Pour chaque molécule, on donne l'énergie des orbitales frontières (la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV)) ainsi que les coefficients relatifs aux orbitales atomiques pour chaque atome numéroté *i*, obtenus par la méthode de Hückel simple.



(A)		énergie	atome 1'	atome 2'	atome 3'	atome 4'
	BV	$\alpha - 0,44\beta$	0,67	-0,29	-0,54	0,38
	HO	$\alpha + \beta$	-0,58	-0,58	0	0,58
(B)		énergie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4
	BV	$\alpha - 0,71\beta$	0,55	-0,39	-0,34	0,63
	HO	$\alpha + 0,48\beta$	0,65	0,31	-0,40	-0,52

Les paramètres α et β intervenant dans les expressions des énergies sont négatifs.

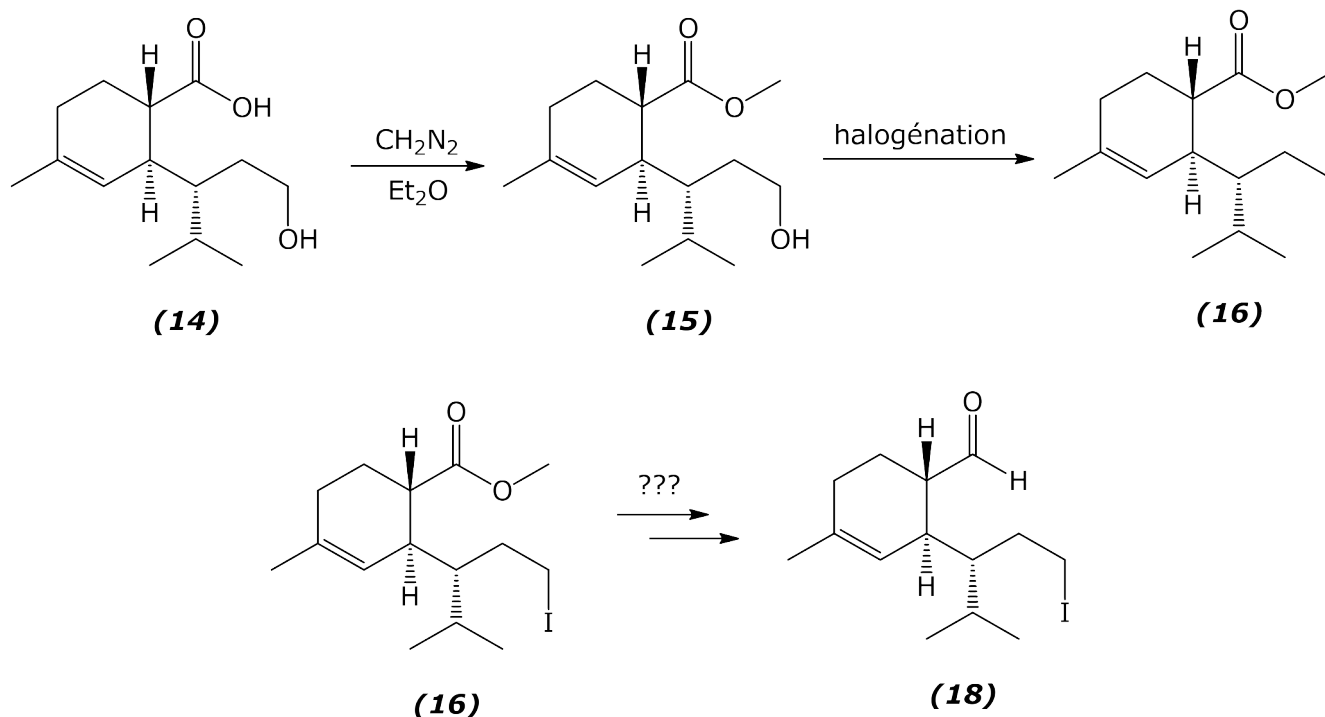
E3. Donner les deux produits régioisomères obtenus par réaction de Diels-Alder entre le composé (**A**) et le composé (**B**).

E4. Quelle est l'interaction orbitalaire la plus favorable ? Justifier.

E5. Un des produits est majoritaire, préciser lequel et expliquer la régiosélectivité de la réaction.

F – Formation du composé (18)

Le composé (14) subit la suite de transformations suivante :



F1. Donner le schéma de Lewis de la molécule de diazométhane CH_2N_2 .

F2. Quel est le proton le plus acide de la molécule (14) ? La première étape de cette réaction est une réaction acide base entre (14) et le diazométhane : écrire l'équation de la réaction.

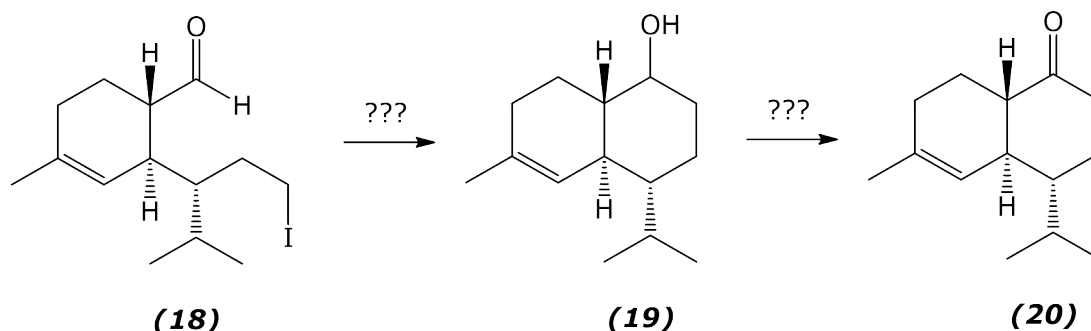
F3. Proposer un mécanisme pour la formation de (15) sachant que l'on observe un dégagement gazeux lors de la réaction. Quel est ce gaz formé ?

F4. Proposer une explication pour avoir utilisé le diazométhane pour effectuer le passage de (14) à (15) plutôt que des conditions plus classiques comme un chauffage au reflux du méthanol en milieu acide.

F5. Proposer des conditions pour effectuer l'halogénération.

F6. Proposer une suite réactionnelle pour synthétiser (18) à partir de (16).

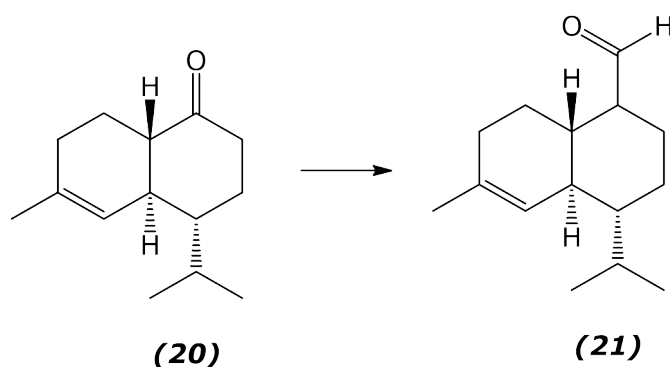
G – Formation du composé (20)



G1. À partir du composé (18) comme seul réactif organique, proposer une séquence réactionnelle (réactifs, solvants, conditions opératoires) permettant l'obtention du composé (19).

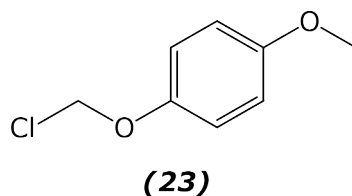
G2. Proposer un réactif permettant le passage de (19) à (20). Quel type de réaction réalise-t-on ?

Après plusieurs réactions, non étudiées ici, le composé (20) est transformé en composé (21) :



H – Formation du composé (24)

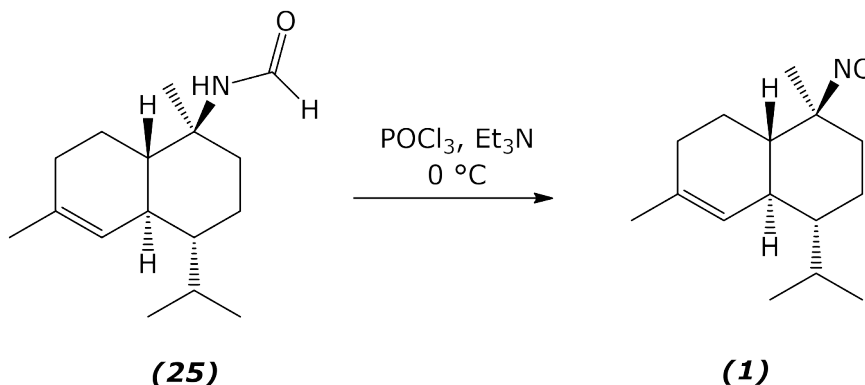
H1. L'action du tert-butanolate de potassium (tBuOK) sur le composé (21) mène à un anion (22). Donner la formule topologique de cet anion et justifier sa stabilité.



H2. On ajoute à l'anion (22) le composé (23) dont la formule est donnée ci-dessus. On isole alors le composé (24). Donner la formule topologique de (24).

I – Obtention du (+)-10-isocyano-4-cadinène

Après quatre étapes non détaillées, on obtient le composé **(25)** de formule brute $C_{16}H_{27}NO$ qui subit une déshydratation pour donner le sesquiterpène **(1)** recherché de formule brute $C_{16}H_{25}N$:



Le protocole opératoire est donné ci-dessous :

« 6,3 mg du composé **(25)** sont dissous dans 2,5 mL de dichlorométhane, et l'ensemble est refroidi à $0\text{ }^\circ C$ sous atmosphère inerte. Un excès de $POCl_3$ et de Et_3N est ajouté au mélange réactionnel qui est agité 30 minutes. L'agitation est poursuivie 1 heure à température ambiante, puis le mélange est refroidi avec de l'eau froide et extrait à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution de chlorure de sodium à 10 %, puis séchées. Après extraction du solvant à l'évaporateur rotatif, la purification de **(1)** par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle 99 : éthanol 1) donne 5,5 mg de **(1)** qui se présente sous l'aspect d'une huile incolore de pouvoir rotatoire spécifique $[a]_D = +59,8\text{ }^\circ \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot mL$. »

I1. Écrire l'équation bilan de cette étape.

I2. Calculer le rendement de cette étape.

I3. Quel réactif peut-on utiliser pour sécher la phase organique ?

Données :

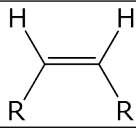
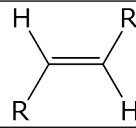
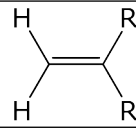
éléments	H	C	N	O	Cl	P
numéro atomique Z	1	6	7	8	17	15
masse molaire M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	31,0

Données spectroscopiques

RMN ¹H : ordre de grandeur des déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène

$\text{CH}_3\text{-C} : 0,9 - 1,1$	$\text{C-CH}_2\text{-C} : 1,2 - 2,7$	$\text{C-CH}_2\text{-COOR} : 2,4$
$\text{-CH-O-COR} : 4,8$	$\text{-CH-COOR} : 2,7$	$\text{CH}_3\text{-O-COR} : 3,7$
$\text{CH}_3\text{-COOR} : 2,0$	$\text{-C=CH}_2 : 5,3$	$\text{-C=CH-CO} : 5,9$

RMN ¹H : ordre de grandeur des couplages (J en Hz) de quelques types d'hydrogène

		
6 – 14 Hz	13 – 18 Hz	1 – 3 Hz

IR : ordre de grandeur des nombres d'ondes en cm⁻¹ de quelques liaisons

C=O ester	C=O cétone	C=C	C _{trig} -H	C _{tétra} -H	C-O
1700–1740	1650–1730	1625–1685	3300–3310	2800–3000	1050–1450