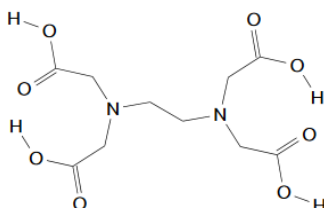


DS n°7
CHIMIE DES SOLUTIONS – CHIMIE ORGANIQUE
Calculatrice non autorisée

Problème n°1 : Dosage complexométrique d'une solution d'ions aluminium (G2E 2015)

De nombreux cations forment des complexes avec la tétrabase (notée Y^{4-}) de l'acide éthylènediamine tétraacétique (H_4Y) représenté ci-dessous.



La complexation est facilitée par un effet chélate du ligand. On peut ainsi doser de nombreux cations, dès lors qu'on dispose d'un moyen de repérage de l'équivalence. Très souvent, on utilise un indicateur coloré qui donne lui aussi des complexes colorés moins stables avec le cation.

On propose ici un dosage des ions aluminium Al^{3+} par l'EDTA. EDTA désigne, dans ce qui suit, une des formes suivantes : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ou Y^{4-} .

Comme la réaction de formation du complexe $[AlY]^-$ est lente, on réalise un dosage indirect utilisant les ions zinc.

Données :

- Constantes d'acidité de H_4Y : $K_{a1} = 10^{-2,0}$; $K_{a2} = 10^{-2,7}$; $K_{a3} = 10^{-6,2}$; $K_{a4} = 10^{-10,3}$
- Constantes de formation des complexes $[AlY]^-$: $\beta_{AlY} = 10^{16,1}$; $[ZnY]^{2-}$: $\beta_{ZnY} = 10^{15,9}$
- Al^{3+} , Zn^{2+} , $[AlY]^-$ et $[ZnY]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

1. Dosage de la solution d'EDTA par une solution titrée d'ions Zn^{2+}

1.1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH.

1.2. L'indicateur coloré utilisé pour le repérage de l'équivalence est l'orangé de xylénol qui forme un complexe violet avec les ions Zn^{2+} .

1.2.1. L'orangé de xylénol est un polyacide. Dans le domaine de pH dans lequel les réactions se déroulent, seules 3 espèces peuvent intervenir : In^+ de couleur rouge, HIn^{3-} jaune et H_2In^{2-} jaune. Le complexe formé avec Zn^{2+} a pour formule $[ZnIn]^{2-}$, il est violet. On donne, le diagramme de prédominance des espèces In^+ , HIn^{3-} , H_2In^{2-} et $[ZnIn]^{2-}$ en fonction du pH et de $pZn = -\log [Zn^{2+}]$. On considère qu'une espèce est prédominante dès lors que sa concentration est supérieure à celle des autres.

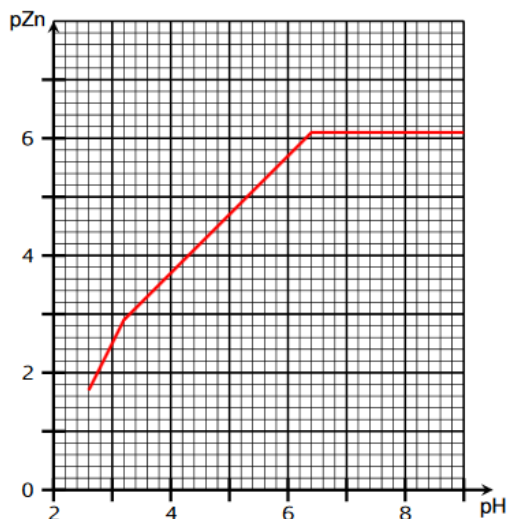


Diagramme de prédominance pour 3 formes de l'orangé de xylénol et son complexe avec les ions Zn^{2+}

Recopier sommairement ce diagramme sur votre copie et le terminer plaçant les frontières verticales manquantes et en attribuant les 4 domaines aux différentes espèces, justifier brièvement.

1.2.2. Déduire du diagramme la valeur de la constante d'acidité du couple HIn^{3-} / In^{4-} .

1.2.3. À l'aide du diagramme, retrouver la valeur de la constante de formation β_{ZnIn} du complexe $[ZnIn]^{2-}$.

1.2.4. Retrouver, par le calcul, la pente du segment compris entre $pH = 3,2$ et $pH = 6,4$.

1.3. Le protocole du dosage de la solution d'ions H_2Y^{2-} par une solution d'ion Zn^{2+} est le suivant.

- Introduire un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} puis un volume d'eau distillée d'environ 110 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine (base notée B, le couple BH^+/B a une constante d'acidité K_a telle que $pK_a = 5,1$).
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{Zn} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 20,1 mL et 19,9 mL.

1.3.1. Donner le matériel utilisé pour les divers prélèvements et ajouts de solutions.

1.3.2. Écrire l'équation de la réaction de dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces. Calculer sa constante de réaction.

1.3.3. Avant l'équivalence, indiquer la couleur de la solution.

1.3.4. Écrire l'équation de la réaction induisant un changement de couleur de la solution à l'équivalence. Préciser la couleur de la solution après l'équivalence. Justifier pourquoi le pH est maintenu à la valeur de 5 lors du dosage. Indiquer s'il convient de relever le volume équivalent au début ou à la fin du virage.

1.3.5. Calculer la concentration de la solution d'EDTA, C_{EDTA} .

2. Dosage de la solution d'ions aluminium

Le protocole du dosage de la solution d'ions Al^{3+} notée S, de concentration C_{Al} , est le suivant.

- Dans un erlenmeyer, introduire successivement une prise d'essai de volume $V_S = 10,0$ mL de la solution S, un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions H_2Y^{2-} de concentration C_{EDTA} déterminée précédemment, puis un volume d'eau distillée d'environ 100 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine.
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On précise que l'orangé de xylénol ne forme pas de complexe avec les ions Al^{3+} .

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 13,4 mL et 13,6 mL.

2.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit avant le dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces.

2.2. Écrire l'équation de la réaction de dosage. Dresser la liste des espèces présentes dans l'erlenmeyer avant puis après le virage de la solution.

2.3. Calculer la concentration C_{Al} de la solution S.

Problème n°2 : Réactivité des complexes de cobalt (CCP TPC 2017)

Le cobalt intervient au sein de la vitamine B12 (figure 1) dont les fonctions semblent multiples au sein de l'organisme. En particulier, le complexe de cobalt de cette vitamine semble catalyser des transferts de groupement alkyle d'une molécule organique à l'autre. L'étude de la cinétique d'échange de ligands autour de complexes de cobalt modèles est donc un enjeu important pour la compréhension du rôle du cobalt dans le monde du vivant. Le document 1, annexe documentaire, regroupe quelques résultats des travaux de E.B. Fleischer, S. Jacobs et L. Mestichelli à ce sujet.

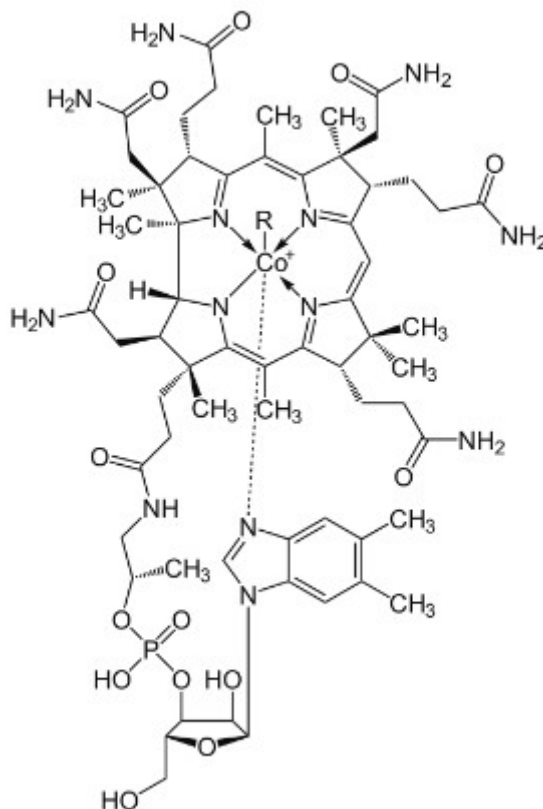


Figure 1 - Vitamine B12 (R = CH₃, CN, OH ou 5'-déoxyadénosyl)
Source : Wikipedia

Q1. Par analogie avec la chimie organique, nommer le mécanisme I et le mécanisme II proposés (document 1).

Q2. En faisant des hypothèses sur la réactivité des intermédiaires de réaction, établir la loi de vitesse de la réaction (1) d'échange de ligands selon le mécanisme I puis celle selon le mécanisme II.

Q3. Commenter les valeurs de la concentration initiale en ligand L dans les conditions expérimentales envisagées par Fleischer et al.

Q4. Montrer que les mesures de k_{obs} sont incompatibles avec le mécanisme I.

On admet que le mécanisme II permet une description acceptable des résultats expérimentaux.

Q5. Par une confrontation entre l'expérience et l'étude asymptotique de la loi de vitesse du mécanisme II, évaluer k_1 .

En catalyse organométallique par les complexes de métaux de transition, les réactions d'échange de ligands sont cruciales. La réaction d'hydroformylation (document 2, annexe documentaire) fait intervenir ce type d'étape parmi d'autres.

Q6. Donner l'équation de la réaction d'hydroformylation.

Q7. Identifier le catalyseur de cette réaction.

Q8. Donner les produits des étapes d'insertion 1,1 et 1,2 apparaissant sur le cycle proposé dans le document 2.

Q9. L'étape 6 peut être envisagée par un mécanisme en deux sous-étapes : addition oxydante de H_2 suivie d'une élimination réductrice. Proposer une formule de l'intermédiaire réactionnel et donner le nombre d'oxydation du cobalt dans cet intermédiaire en justifiant clairement la réponse.

Q10. Le mécanisme de la réaction d'hydroformylation fait apparaître une séquence d'échange de ligands : identifier cette séquence. Suit-elle un mécanisme de type I ou II ?

La réaction d'insertion 1,1 est possible car le ligand CO est activé par sa coordination.

Q11. Par des analyses de polarité et/ou de formule de Lewis, indiquer si la molécule de CO entrant dans l'étape 4 se comporte en nucléophile ou en électrophile vis-à-vis du complexe issu de l'insertion 1,2. De même, indiquer si le ligand CO impliqué dans l'étape 5 (insertion 1,1) joue un rôle de nucléophile ou d'électrophile. Conclure sur le rôle de la coordination de CO en termes de réactivité.

Q12. Le ligand CO est π -accepteur. Expliquer cette propriété à l'aide du document 5, annexe documentaire, page 5.

Q13. En quoi la rétrodonation permet-elle d'expliquer la réactivité de CO coordonné ?

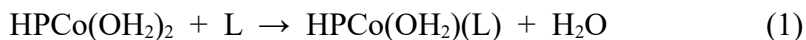
Données :

numéro atomique : $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$; $Z(Co) = 27$

électronégativité : $\chi(H) = 2,1$; $\chi(C) = 2,5$; $\chi(Co) = 1,8$

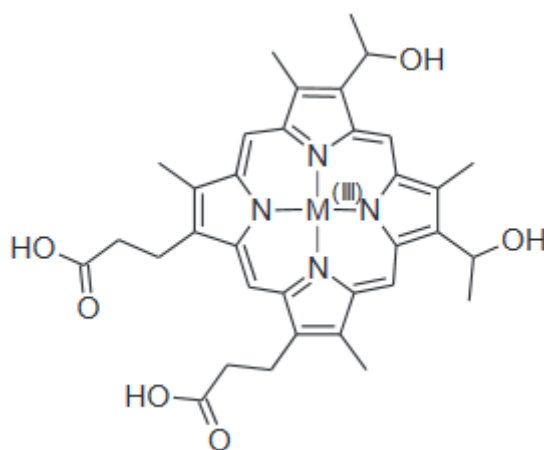
Document 1 - Cinétique d'échange de ligands

On étudie la cinétique de la réaction ci-dessous



où HPCo est un complexe de Co(III) par de l'hématoporphyrine (voir structure ci-dessous où M représente le cobalt) et L est un ion thiocyanate SCN^- .

Le complexe $\text{HPCo}(\text{OH}_2)(\text{L})$ évolue ensuite très rapidement vers $\text{HPCo}(\text{L})_2$ sans effet notable sur la cinétique de la réaction étudiée.



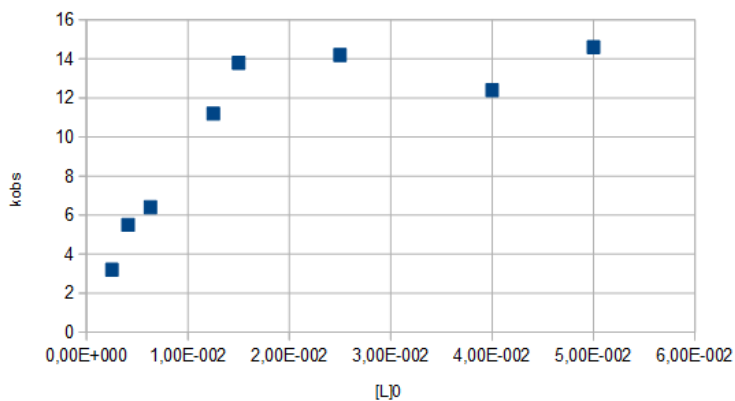
Les expériences sont menées à 25°C dans une solution aqueuse tamponnée à pH = 7,2 avec une concentration initiale de $\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2$ de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une concentration initiale de L (notée $[\text{L}]_0$) comprise entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le suivi est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible. On observe une loi de vitesse de la forme suivante :

$$v = k_{\text{obs}} \cdot [\text{HPCo}(\text{OH}_2)_2]$$

avec v, vitesse globale de la réaction.

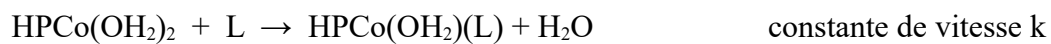
On donne ci-dessous les valeurs de k_{obs} en fonction de $[\text{L}]_0$:

| $[\text{L}]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | k_{obs} (s^{-1}) |
|---|--------------------------------------|
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 3,2 |
| $4,1 \cdot 10^{-3}$ | 5,5 |
| $6,3 \cdot 10^{-3}$ | 6,4 |
| $1,25 \cdot 10^{-2}$ | 11,2 |
| $1,50 \cdot 10^{-2}$ | 13,8 |
| $2,50 \cdot 10^{-2}$ | 14,2 |
| $4,00 \cdot 10^{-2}$ | 12,4 |
| $5,00 \cdot 10^{-2}$ | 14,6 |



Deux mécanismes sont envisagés pour cette réaction.

Mécanisme I :



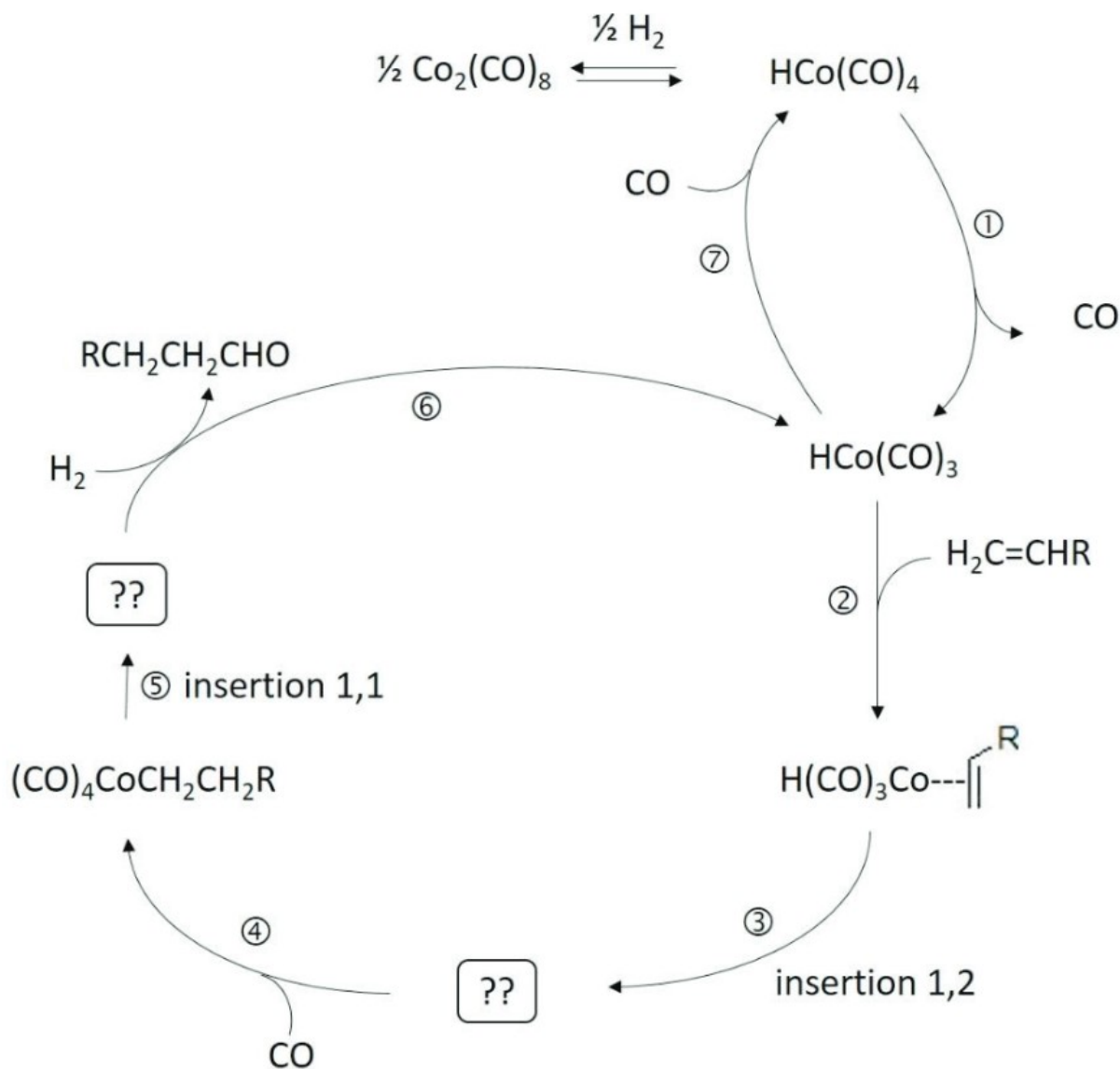
Mécanisme II :



Source : E.B. Fleischer, S. Jacobs, L. Mesticelli, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90 (10), pp 2527–2531.

Document 2 – Hydroformylation : cycle catalytique

Plusieurs cycles catalytiques ont été proposés pour la réaction d'hydroformylation. On en reproduit un ci-dessous, ne faisant intervenir que des complexes de cobalt au nombre d'oxydation +I (excepté $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, où le cobalt est au nombre d'oxydation 0):



Source : J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Chimie inorganique, Ed. DeBoeck 1996 & D. Astruc, Chimie organométallique, Ed. EDP Sciences, 2000.

Document 3 – Orbitales moléculaires

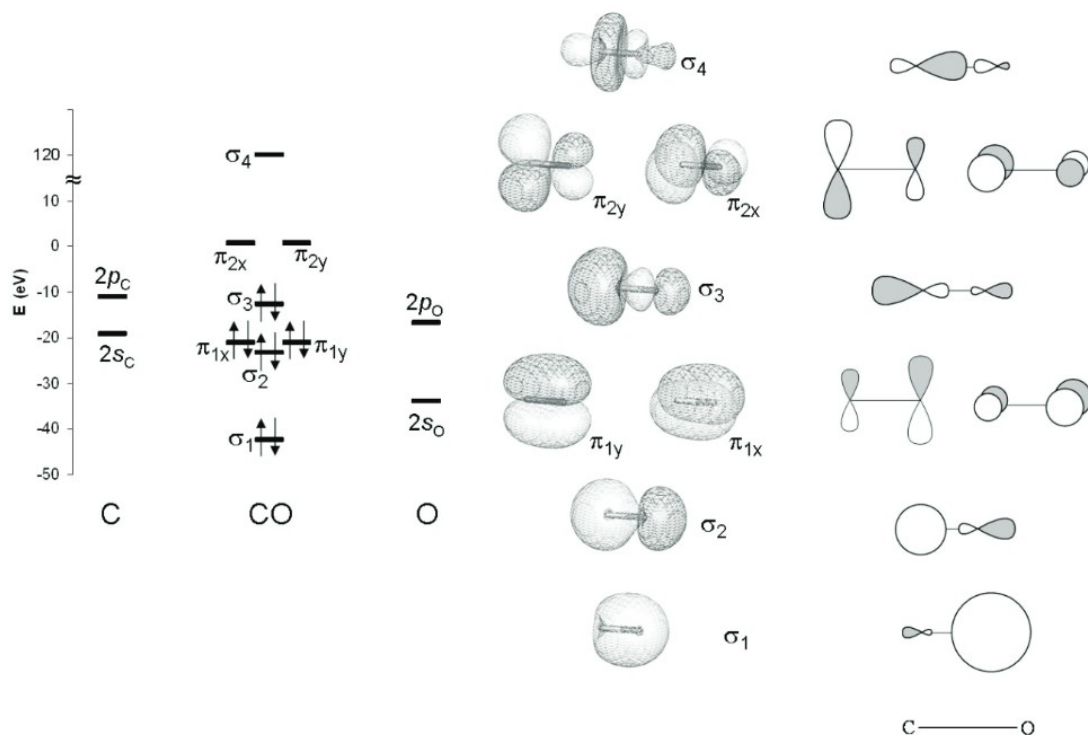
Énergies des orbitales atomiques de l'atome de cobalt Co :

$$E(3d) = -7,54 \text{ eV}$$

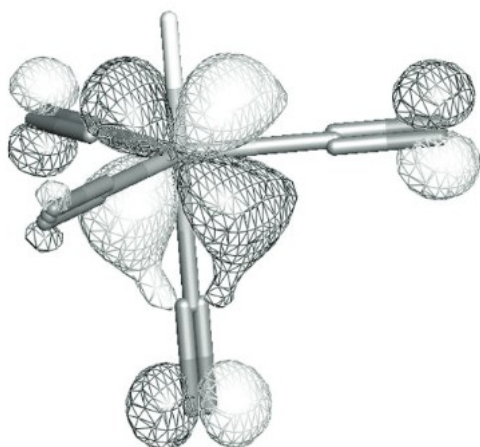
$$E(4s) = -3,15 \text{ eV}$$

$$E(4p) = 3,19 \text{ eV}$$

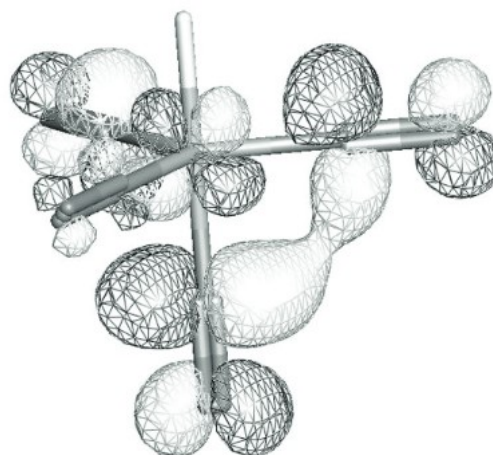
Ligand carbonyle :



Exemples d'orbitales faisant intervenir π_2 de CO et une orbitale 3d du cobalt dans $\text{HCo}(\text{CO})_4$:



Orbitale liante métal-ligand occupée



Orbitale antiliante métal-ligand vacante

Calculs : Jimp2 - Hall, M. B.; Fenske, R. F. Inorg. Chem. 1972, 11, 768-779. Bursten, B. E.; Jensen, J. R.; Fenske, R. F. J. Chem. Phys. 1978, 68, 3320. Manson, J.; Webster, C. E.; Pérez, L. M.; Hall, M. B. <http://www.chem.tamu.edu/jimp2/index.html>

Problème n°3 : L'acétaldéhyde (CCINP PC 2025)

L'acétaldéhyde est un liquide incolore et volatil qui se trouve à faibles doses dans les fleurs et feuilles de nombreuses plantes et dans les fruits mûrs. Il est entre autres utilisé comme intermédiaire en synthèse organique dans la fabrication de colorants, de caoutchoucs, de parfums, de cosmétiques ainsi que dans l'industrie alimentaire. Ce problème s'intéresse à l'acétaldéhyde et à quelques-uns de ses dérivés synthétiques (**figure 1**) :

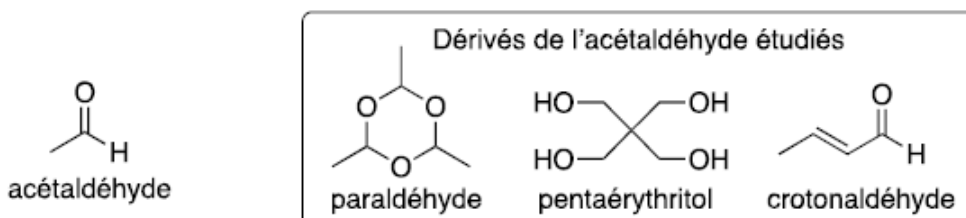


Figure 1 - L'acétaldéhyde et quelques-uns de ses dérivés

Les parties de ce problème sont indépendantes et le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Partie I - L'acétaldéhyde

De nos jours, l'acétaldéhyde produit annuellement dans le monde provient pour plus de 20 % du procédé Hoechst-Wacker (**figure 2**), à savoir la synthèse de l'aldéhyde à partir de l'éthylène :

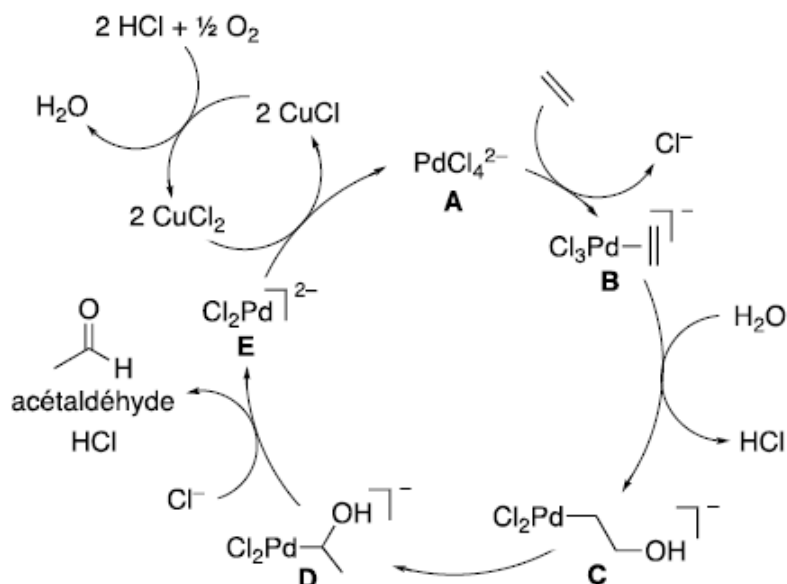


Figure 2 - Description simplifiée du cycle catalytique du procédé Hoechst-Wacker

- Q1.** Donner le nom de l'acétaldéhyde en nomenclature officielle.
 Identifier l'espèce catalytique du procédé Hoechst-Wacker.
 Identifier l'étape d'élimination réductrice et préciser le rôle du dichlorure de cuivre (CuCl₂).
 Donner le bilan de la formation de l'acétaldéhyde par ce procédé.

À 25 °C, la constante thermodynamique de l'équilibre tautomérique entre l'acétaldéhyde et sa forme énol, l'éthénol, est égale à $3,9 \cdot 10^{-8}$. La formation de l'éthénol à partir de l'acétaldéhyde selon un processus unimoléculaire, via une migration-1,3 d'hydrogène, présente une barrière d'activation trop élevée pour se produire à 25 °C. Des études cinétiques ont cependant montré que des traces d'acides catalysent efficacement la transformation en éthénol (**schéma 1**).

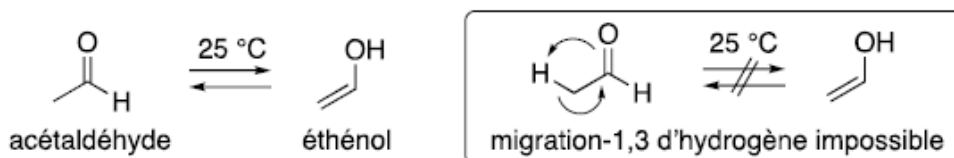


Schéma 1 - Équilibre tautomérique cétone-énolique de l'acétaldéhyde

Q2. Calculer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cet équilibre à l'aide des données des enthalpies standard de dissociation de liaison. Proposer un mécanisme pour la formation de l'éthénol à partir de l'acétaldéhyde en présence d'une quantité catalytique de chlorure d'hydrogène (HCl).

Une autre voie d'obtention de l'acétaldéhyde est l'utilisation du polytéréphtalate d'éthylène (PET) qui est un polymère de la famille des polyesters. C'est le polymère le plus utilisé pour la fabrication de bouteilles en plastique destinées à contenir des eaux gazeuses. Sa photo-oxydation conduit à la formation de l'ester vinylique **1** qui s'hydrolyse en acétaldéhyde au contact d'une eau acide (**schéma 2**) :

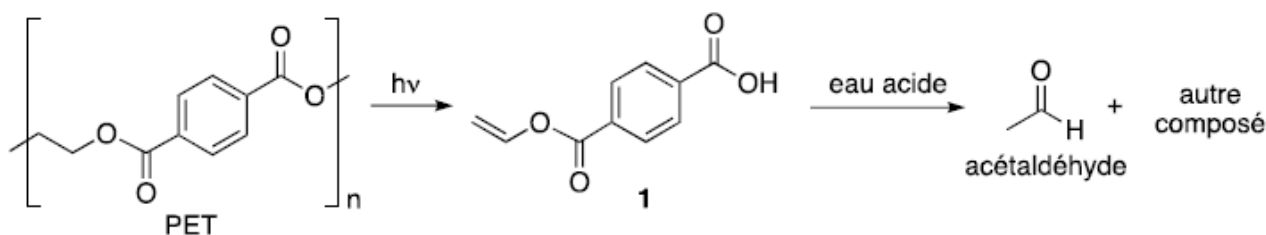


Schéma 2 - Séquence réactionnelle de la dégradation du polytéréphtalate d'éthylène en acétaldéhyde

Q3. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'acétaldéhyde par hydrolyse de l'ester vinylique **1** au contact d'une eau gazeuse de pH 5,5. Représenter l'autre composé formé.

En fait, en solution aqueuse acide, les aldéhydes s'hydratent en diols géminés. L'étude cinétique des équilibres d'hydratation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde à 25 °C dans une solution tamponnée de pH 4,5 ont permis de déterminer les constantes de vitesse données au **schéma 3** (Source : A. R. Rendina, J. D. Hermes, W. W. Cleland, *Biochemistry*, **1984**, 23, 5148) :

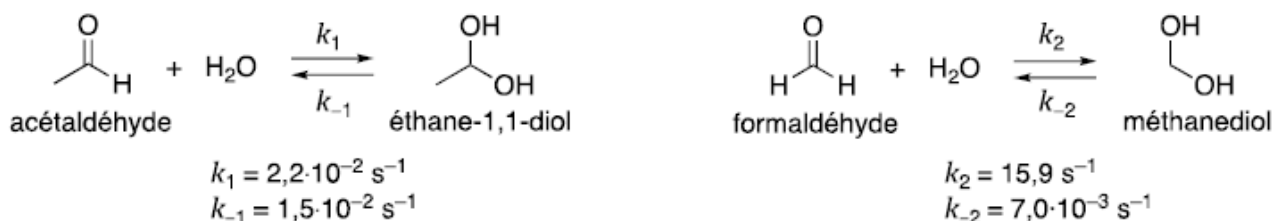


Schéma 3 - Équilibres d'hydratation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde

Q4. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'éthane-1,1-diol à partir de l'acétaldéhyde en milieu acide aqueux. Proposer une explication au fait d'avoir une constante de vitesse k_2 plus grande que la constante de vitesse k_1 .

Partie II - Le paralaldéhyde

Le paralaldéhyde est un somnifère et sédatif efficace. Utilisé autrefois pour endormir les patients en hôpital psychiatrique et en gériatrie, il reste de nos jours employé dans le traitement de l'épilepsie. Le paralaldéhyde est obtenu par condensation de l'acétaldéhyde en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 25 °C *via* l'intermédiaire **2** (schéma 4) :

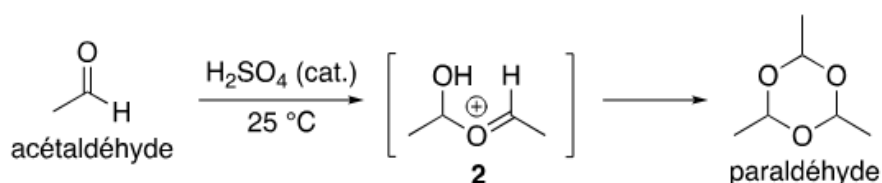


Schéma 4 - Séquence réactionnelle de la synthèse du paralaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde

Q5. Indiquer le nombre de molécules d'acétaldéhyde qui sont incorporées dans une molécule de paralaldéhyde.

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du paralaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde en présence d'acide.

Q6. Représenter tous les stéréoisomères de configuration du paralaldéhyde.

Indiquer si ces stéréoisomères sont chiraux et préciser la (les) relation(s) de stéréoisomérisation qui les lie(nt).

Partie III - Le pentaérythritol et ses dérivés

Le pentaérythritol est un intermédiaire dans la synthèse d'explosifs, de plastiques, de peintures et de cosmétiques. Il peut être obtenu par réaction de l'acétaldéhyde avec le formaldéhyde en milieu alcalin aqueux (Source : H. B. J. Schurink, *Organic Syntheses*, 1925, 4, 53). La réaction procède *via* la formation successive des intermédiaires **3** et **4** et du pentaérythrose (schéma 5) :

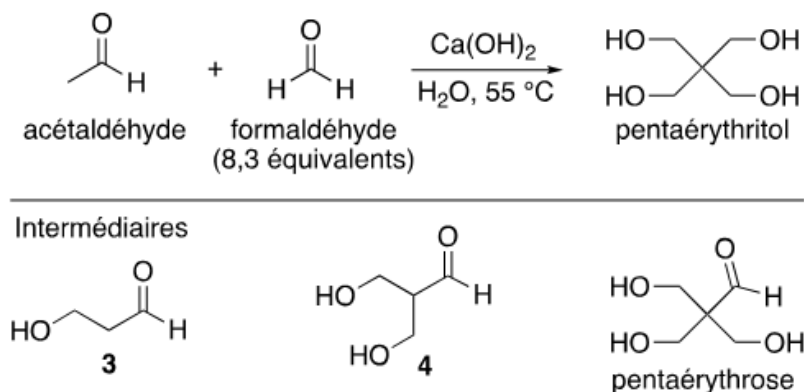


Schéma 5 - Synthèse du pentaérythritol à partir de l'acétaldéhyde

Q7. Représenter les deux formes limites de résonance de l'espèce chimique obtenue par réaction de l'acétaldéhyde avec l'ion hydroxyde (HO^-) et identifier la forme la plus contributive à la réalité. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'intermédiaire **3** en milieu basique aqueux. Nommer cette réaction.

La dernière étape de la formation du pentaérythritol à partir de l'acétaldéhyde correspond à une réaction de Cannizzaro croisée entre le pentaérythrose et le formaldéhyde (**schéma 6**) :

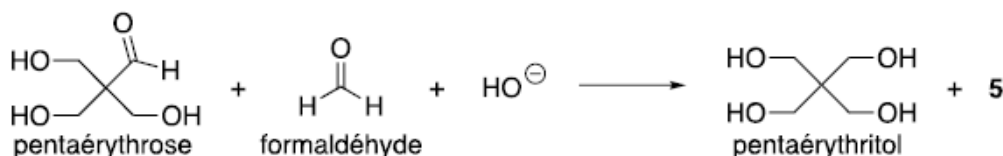


Schéma 6 - Réaction de Cannizzaro croisée entre le pentaérythrose et le formaldéhyde

La réaction de Cannizzaro a été initialement décrite avec le benzaldéhyde. Des expériences menées avec DO^- ont mis en évidence un mécanisme comportant trois étapes élémentaires (**schéma 7**) :

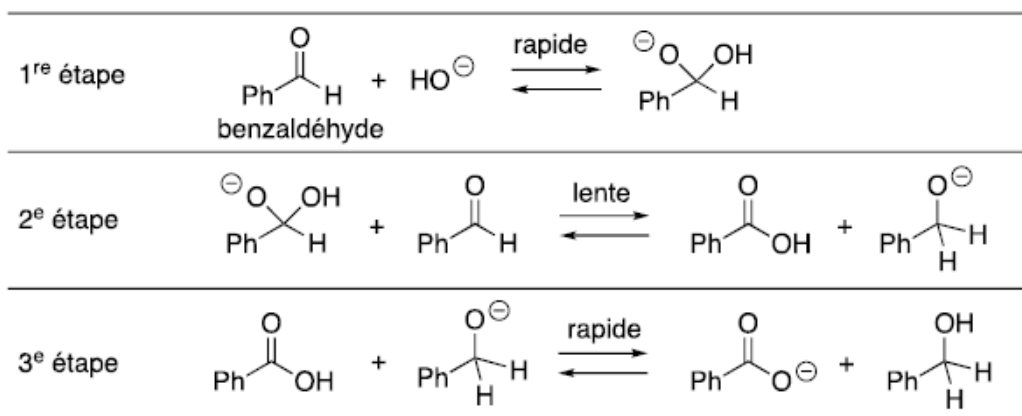


Schéma 7 - Réaction de Cannizzaro avec le benzaldéhyde (Ph = phényle = $-\text{C}_6\text{H}_5$)

Q8. Écrire l'équation de la réaction de Cannizzaro avec le benzaldéhyde. Expliquer pourquoi cette réaction est décrite comme une dismutation du benzaldéhyde.

Q9. À l'aide du formalisme des flèches courbes, représenter les transferts électroniques mis en jeu dans la deuxième étape du mécanisme. Justifier par le calcul que la troisième étape élémentaire est quantitative.

Q10. Identifier le composé **5** qui accompagne la formation du pentaérythritol lors de la réaction de Cannizzaro croisée entre le pentaérythrose et le formaldéhyde (**schéma 6**).

Q11. Justifier pourquoi la formation du méthanol (CH_3OH) est également observée au cours de la réaction.

Les dérivés du pentaérythritol ont de nombreuses applications dans l'industrie. Le tétraacrylate de pentaérythritol (PETA) est par exemple utilisé pour la production de polymères et de résines époxy, et le tétranitrate de pentaérythritol (PETN) est l'un des explosifs les plus puissants connus à l'heure actuelle (**schéma 8**) :

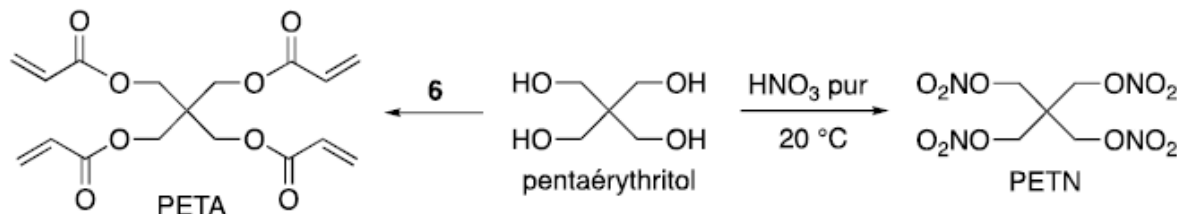


Schéma 8 - Séquence réactionnelle de la synthèse du tétraacrylate de pentaérythritol et du tétranitrate de pentaérythritol

Q12. Proposer un réactif **6** et des conditions opératoires permettant d'obtenir le tétraacrylate de pentaérythritol (PETA) avec un bon rendement à partir du pentaérythritol.

La première étape de la synthèse du tétranitrate de pentaérythritol (PETN) conduit à la formation du composé **8** via l'intermédiaire **[7]** (**schéma 9**) :

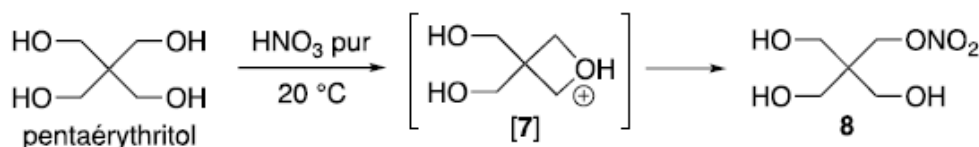


Schéma 9 - Séquence réactionnelle de la première étape de la synthèse du tétranitrate de pentaérythritol

Q13. Écrire le schéma de Lewis de l'acide nitrique (HNO_3).

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du composé **8** à partir du pentaérythritol en présence d'acide nitrique (HNO_3) pur.

Le pentaérythritol est également utilisé pour la synthèse d'un relaxant musculaire, le loprodiol (2,2-bis(chlorométhyl)propane-1,3-diol). La synthèse de ce composé à partir du pentaérythritol nécessite quatre étapes qui sont décrites dans le **schéma 10** (Source : H. Rapoport, *Journal of the American Chemical Society*, **1946**, 68, 341) :

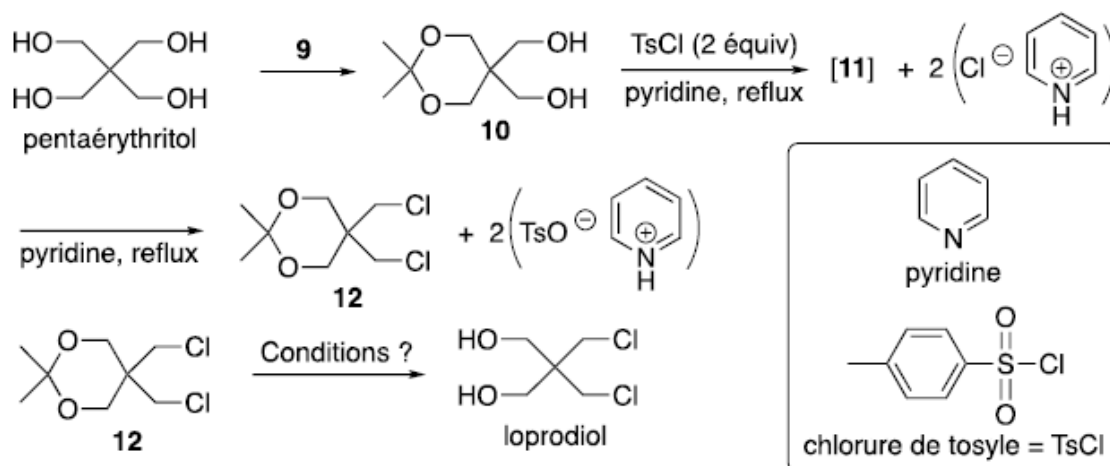


Schéma 10 - Séquence réactionnelle de la synthèse du loprodiol à partir du pentaérythritol

Q14. Proposer un réactif **9** et des conditions pour la transformation du pentaérythritol en espèce chimique **10**.
Donner le nom du groupe fonctionnel créé.

La réaction du composé **10** avec deux équivalents de chlorure de tosyloxy (TsCl) au reflux de la pyridine donne un intermédiaire [**11**] qui est instable dans les conditions opératoires et conduit spontanément au dérivé dichloré **12**.

Q15. Représenter l'intermédiaire [**11**] et expliquer l'utilité de sa formation.
Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation [**11**] → **12**.
Proposer des conditions opératoires pour la transformation **12** → Ioprodiol.

Partie IV - Le crotonaldéhyde

Le crotonaldéhyde est un intermédiaire très important en synthèse organique. Il est naturellement présent dans certains produits alimentaires tels que l'huile de soja. Il est produit industriellement en deux étapes (Source : R. P. Schulz, J. Blumenstein, C. Kohlpaintner, Crotonaldehyde and Crotonic Acid in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim : Wiley-VCH, 2011) : une étape d'aldolisation de l'acétaldéhyde sur lui-même en milieu basique, suivie d'une étape de crotonisation en milieu acide du 3-hydroxybutanal formé. La deuxième étape de la réaction a lieu sous contrôle thermodynamique et donne le crotonaldéhyde sous la forme d'un isomère très majoritaire (**schéma 11**) :

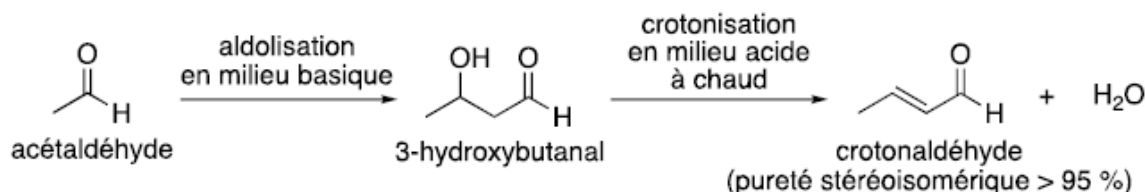


Schéma 11 - Séquence réactionnelle de la synthèse industrielle du crotonaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde

Q16. Indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration possibles du 3-hydroxybutanal. Préciser la (les) relations de stéréoisomérisie qui les lie(nt).
Représenter le (3*R*)-hydroxybutanal.

Q17. Attribuer le descripteur stéréochimique *E* ou *Z* à la double liaison carbone-carbone de l'isomère majoritaire du crotonaldéhyde obtenu.
Justifier pourquoi cet isomère est formé majoritairement sous contrôle thermodynamique.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) du crotonaldéhyde pur réalisé à 60 MHz présente les signaux rapportés dans le **tableau 1** (Source : D. E. MacGreer, B. D. Page, *Canadian Journal of Chemistry*, **1969**, 47, 866) :

| Déplacements chimiques δ (ppm) | Intégrations | Multiplicités | Constantes de couplage <i>J</i> (Hz) |
|---------------------------------------|--------------|---------------|---|
| 9,40 | 1 H | d | ³ <i>J</i> = 7,6 |
| 6,85 | 1 H | qd | ³ <i>J</i> = 15,4 et 6,7 |
| 5,99 | 1 H | qdd | ³ <i>J</i> = 15,4 et 7,6 ; ⁴ <i>J</i> = 1,5 |
| 1,93 | 3 H | dd | ³ <i>J</i> = 6,7 ; ⁴ <i>J</i> = 1,5 |
| d = doublet, q = quadruplet | | | |

Tableau 1 – Données RMN ¹H du crotonaldéhyde

Q18. Attribuer chacun des signaux à un ou des atome(s) d'hydrogène caractéristique(s). On utilisera la notation de la **figure 3**.

Montrer que les constantes de couplage permettent de confirmer le descripteur stéréochimique *E* ou *Z* de l'isomère majoritaire du crotonaldéhyde.

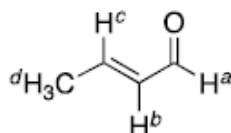


Figure 3 - Affectation des atomes d'hydrogène du crotonaldéhyde

Le spectre infrarouge (IR) du crotonaldéhyde présente, entre autres, les bandes d'absorption rapportées dans le **tableau 2** (Source : https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_4170-30-3_IR2.htm) :

| Nombres d'onde (cm ⁻¹) | Intensités |
|------------------------------------|------------|
| 2 808 | moyenne |
| 2 727 | moyenne |
| 1 699 | forte |
| 1 629 | moyenne |

Tableau 2 – Données IR du crotonaldéhyde

Q19. Proposer une attribution pour ces bandes.

Q20. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du crotonaldéhyde à partir du 3-hydroxybutanal en présence d'une quantité catalytique d'acide éthanoïque. Identifier la force motrice de cette réaction.

La crotonisation du 3-hydroxybutanal peut également être réalisée en milieu basique à chaud pour donner le même isomère majoritaire du crotonaldéhyde. Cette réaction est réalisée au laboratoire.

Q21. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du crotonaldéhyde à partir du 3-hydroxybutanal avec une solution aqueuse à 5 % de soude (NaOH).

Le crotonaldéhyde est utilisé, entre autres, dans la synthèse du 3-méthoxybutanol, liquide à faible viscosité, utilisé comme solvant dans les revêtements et les peintures. La synthèse industrielle de ce composé comprend deux étapes décrites au **schéma 12** (Source : R. P. Schulz, J. Blumenstein, C. Kohlpaintner, Crotonaldehyde and crotonic acid in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim : Wiley-VCH, 2011) :

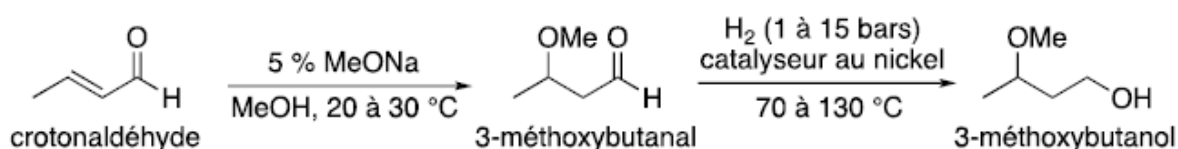


Schéma 12 - Séquence réactionnelle de la synthèse industrielle du 3-méthoxybutanol à partir du crotonaldéhyde

Le crotonaldéhyde a une réactivité similaire à l'acroléine (CH₂=CHCHO). Une représentation des orbitales moléculaires frontalières (OF₁ à OF₄) et une partie de la répartition des charges partielles de l'acroléine et de l'ion méthanolate (MeO⁻) sont données à la **figure 4** (Source : P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F-75005 Paris, France).

Q22. Identifier le(s) site(s) électrophile(s) de l'acroléine.

Représenter le produit qui serait obtenu si la réaction avec le crotonaldéhyde était sous contrôle de charges.

Q23. Identifier les deux orbitales frontalières (OF) de l'acroléine et de l'ion méthanolate (CH_3O^-). Interpréter la formation du 3-méthoxybutanal à partir du crotonaldéhyde sous contrôle frontalier ou orbitalaire.

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du 3-méthoxybutanal à partir du crotonaldéhyde et d'une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH). Donner le nom de la réaction mise en jeu.

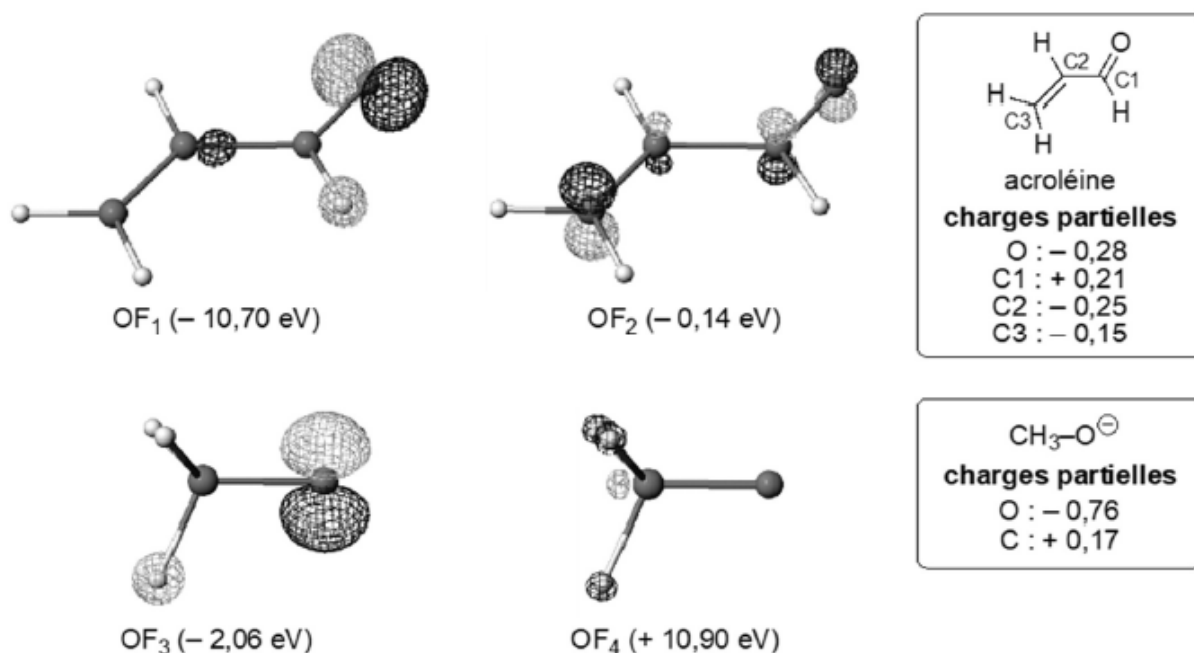


Figure 4 - Surface d'iso-densité des orbitales frontalières et charges partielles de l'acroléine et de l'ion méthanolate

Q24. Proposer d'autres conditions opératoires qui permettraient d'obtenir le 3-méthoxybutanol à partir du crotonaldéhyde au laboratoire.

Le crotonaldéhyde est également utilisé dans la synthèse de la pent-3-èn-2-one qui est un agent aromatisant (**schéma 13**) :

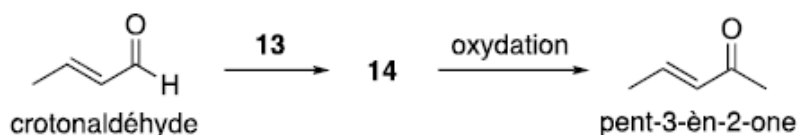


Schéma 13 - Séquence réactionnelle de la synthèse de la pent-3-èn-2-one à partir du crotonaldéhyde

Q25. Représenter l'intermédiaire **14** qui conduit à la pent-3-èn-2-one par oxydation.

Proposer un réactif **13** et des conditions opératoires pour obtenir l'intermédiaire **14** à partir du crotonaldéhyde.

Données relatives au problème 3

Numéros atomiques

| Éléments | H | C | N | O |
|----------|---|---|---|---|
| Z | 1 | 6 | 7 | 8 |

Enthalpies standard de dissociation de liaison

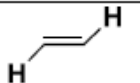
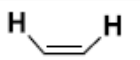
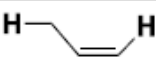
| Liaisons | C–C | O–H | C–H | C–O | C=C | C=O |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Énergie (kJ·mol ⁻¹) | 360 | 355 | 395 | 460 | 630 | 735 |

Sources : a) <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>.
b) G. da Silva, C.-H. Kim, J. W. Bozzelli, *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110*, 7925.
c) G. da Silva, J. W. Bozzelli, *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110*, 13058.

Données RMN ¹H

Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage ³J des atomes d'hydrogène éthyléniques et ⁴J celles des atomes d'hydrogène allyliques.

| Atomes d'hydrogène | δ (ppm) |
|--------------------|------------|
| C=C–CH | 1,6 – 2,3 |
| –CH–O– | 3,5 – 4,8 |
| C=C–H | 4,6 – 7,0 |
| CHO (aldéhyde) | 9,1 – 10,3 |

| Structures | J (Hz) |
|---|--------------------------|
|  | ³ J = 12 – 18 |
|  | ³ J = 5 – 12 |
|  | ⁴ J = 1 – 3 |

Source : E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd Edition, 1989.

Données infrarouge

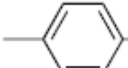
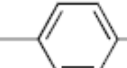
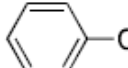
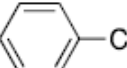
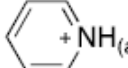
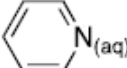
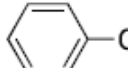
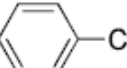
Gamme de nombre d'ondes de quelques liaisons caractéristiques.

| Liaisons | σ (cm ⁻¹) | Intensités |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| O=C–H | 2 695 – 2 830 | moyenne (deux bandes) |
| C=O (aldéhyde) | 1 720 – 1 740 | forte |
| C=O (aldéhyde conjugué) | 1 660 – 1 705 | forte |
| C=C (alcène) | 1 645 – 1 675 | moyenne |
| C=C (alcène conjugué) | 1 620 – 1 650 | moyenne |

Source : E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd Edition, 1989.

Constantes d'acidité à 25 °C

(supposées indépendantes de la température ; les valeurs < 0 et > 14 sont obtenues par extrapolation).

| Couples | pK _a |
|--|-----------------|
| HCl / Cl ⁻ | - 5,9 |
|  SO ₃ H /  SO ₃ ⁻ | - 2,8 |
| H ₃ O ⁺ / H ₂ O | 0 |
|  CO ₂ H _(aq) /  CO ₂ ⁻ _(aq) | 4,2 |
|  ⁺ NH _(aq) /  N _(aq) | 5,2 |
| CH ₃ CHO / ⁻ CH ₂ CHO | 13,6 |
| H ₂ O / HO ⁻ | 14 |
|  CH ₂ OH /  CH ₂ O ⁻ | 15,4 |