Partie A : Chimie organique (E3A)

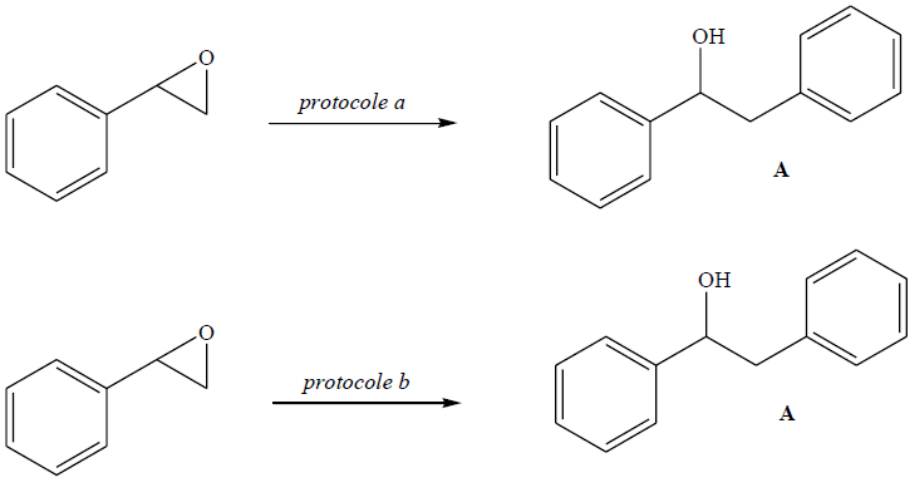
Partie II - Étude en chimie organique

II.1 - Réaction d'un organométallique sur un époxyde

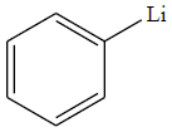
La réaction de composés organométalliques sur un époxyde est une méthode importante pour créer des liaisons C–C. De plus, la nature du métal oriente la régiosélectivité de la réaction sur un époxyde asymétrique. En effet, les organolithiens (RLi) et les organomagnésiens (RMgX) réagissent différemment vis-à-vis d'un époxyde.

On note que X = Cl ou Br et R une chaîne alkyle ou phényle.

Présentation des résultats expérimentaux



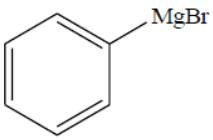
Protocole a *: addition de l'époxyde goutte à goutte sur l'organolithien (phényllithium) dans l'éther diéthylique* $(CH_3\text{-}CH_2)_2O$ *suivie d'un traitement par hydrolyse acide.*



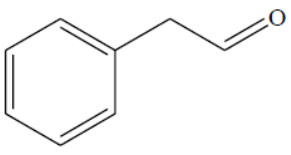
phényllithium

Q28. Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de la molécule **A** en utilisant le protocole a.

Protocole b *: addition de l'organomagnésien (bromure de phénylmagnésium) goutte à goutte sur l'époxyde dans l'éther diéthylique suivie d'un traitement par hydrolyse acide. Dans ces conditions, il se forme du bromure de magnésium* ($MgBr_2$) *qui transforme l'époxyde en un isomère présentant une fonction aldéhyde dont la formule topologique est la suivante :*



bromure de phénylmagnésium



On place 1,34 g de bromobenzène (M = 157 g·mol^{-1}) et 200 mg de magnésium (M = 24,3 g·mol^{-1}) dans 5 mL d'éther diéthylique dans un ballon. À la fin de la synthèse magnésienne et à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, on additionne 500 mg de l'époxyde (M = 120 g·mol^{-1}) dissous dans 5 mL d'éther diéthylique anhydre. Après l'addition, le mélange est chauffé au reflux pendant 10 min, refroidi à température ambiante, puis traité avec 10 mL d'acide sulfurique à 10 %. La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif.
*On obtient une masse m = 646 mg du produit **A** (M = 198 g·mol^{-1}).*

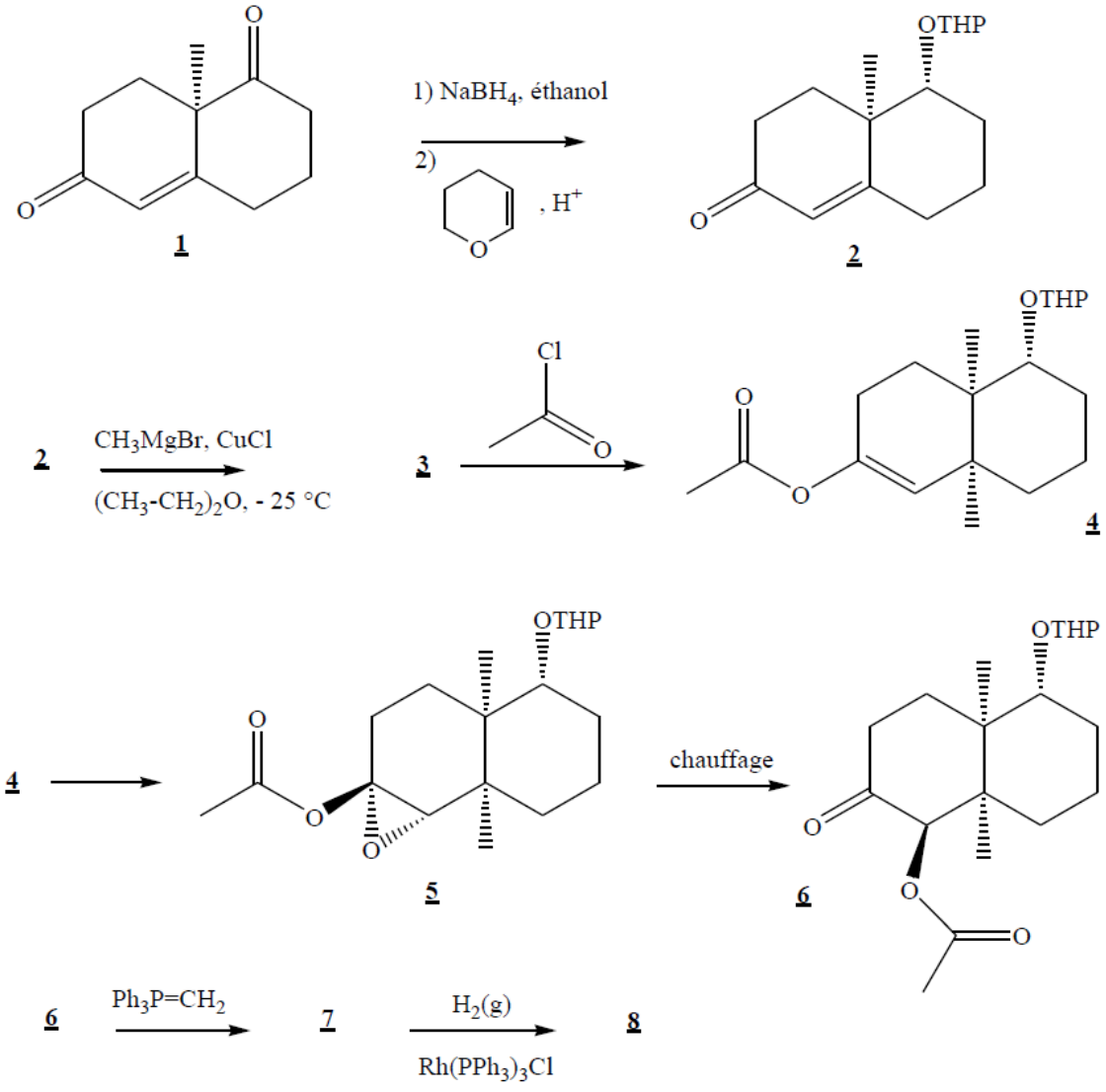
Q29. Faire un schéma annoté du montage de la synthèse.

Q30. Justifier le choix du solvant de la synthèse. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

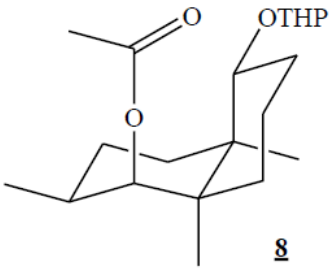
Q31. Déterminer le rendement de la réaction.

II.2 - Synthèse de la (±) seychellène

La (-)-seychellène est un composé minoritaire dans l'huile essentielle de Patchouli.
La synthèse décrite ci-après permet l'obtention d'un mélange racémique de la seychellène.

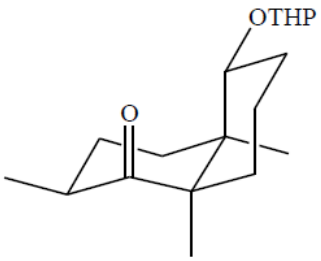


La molécule **8** peut aussi être représentée à l'aide de la représentation suivante :

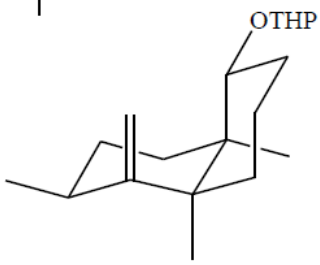


8

8 —KOH, chauffage→ **9** → **10**

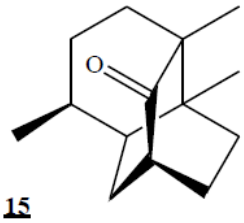


10 —1) CH_3MgBr, $(CH_3\text{-}CH_2)_2O$; 2) H_2O, H^+→ **11** —$SOCl_2$, pyridine→

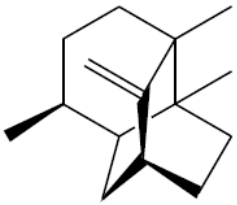


12

12 —1) BH_3, THF ; 2) H_2O_2, NaOH→ **13** —TsCl, pyridine→ **14** → suite de réactions non décrites → **15**

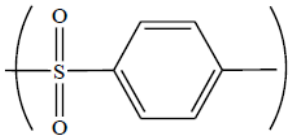


15 —1) CH_3MgBr, éther ; 2) H_2O, H^+→ **16** —$SOCl_2$, pyridine→

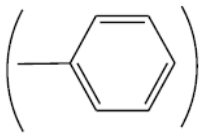


Seychellène

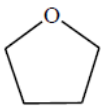
-Ts : tosyle



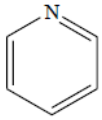
- Ph : phényle



THF: tétrahydrofurane

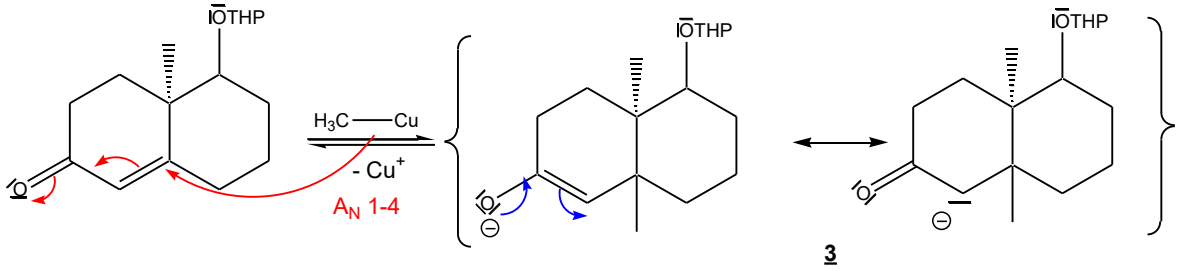


pyridine



Indications non fournies dans l'énoncé original :

Pour Q34, on pourra s'aider du début de mécanisme suivant :



3

Pour Q35, ne pas répondre à la seconde question.

Pour Q36, utiliser le document 0.

Pour Q38, il y a une erreur d'énoncé : lire rhodium au lieu de ruthénium.

Pour Q39, la réaction s'appelle une saponification et le mécanisme se déroule en 3 étapes successives : A_N de l'ion HO^- sur le carbone de la fonction ester, puis E, puis a/b.

Pour Q42, la première étape permet de transformer un alcène en alcool, la fonction alcool étant portée par l'atome de carbone le moins encombré.

Q32. Donner le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule **1** en justifiant la réponse à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Q33. À l'aide du **document 1** entre autres, calculer la variation du nombre d'oxydation du carbone fonctionnel modifié entre les molécules **1** et **2**. En déduire le rôle du tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$) lors de cette réaction en justifiant la réponse.

Q34. Dans ces conditions, l'organocuivreux CH_3Cu se forme et réagit sur la molécule **2** par une addition (1,4). Sachant que la molécule **3** est un énolate, proposer un mécanisme expliquant la synthèse des molécules **3** et **4**. Quelle est la fonction créée lors de la synthèse de la molécule **4** ?

Q35. Quelle est la fonction créée dans la molécule **5** ? Proposer un réactif permettant la synthèse de la molécule **5** à partir de **4**.

Q36. Donner la représentation de la molécule **7** et le nom de la réaction **6** → **7**.

Q37. À l'aide du **document 2**, justifier la représentation de la molécule **8**.

Q38. Calculer le nombre d'oxydation du ruthénium dans chaque complexe (numérotés de **1** à **4**) présent dans le cycle catalytique du **document 2** et préciser la nature de chacune des étapes du cycle : **1** → **2** ; **2** → **3** ; **3** → **4** ; **4** → **1**.

Q39. Proposer un mécanisme de la réaction **8** → **9**.

Q40. Proposer un réactif permettant de réaliser la réaction **9** → **10**.

Q41. Donner la représentation de la molécule **11**.

Q42. Donner les représentations des molécules **13** et **14**.

Q43. Donner la représentation de la molécule **16**.

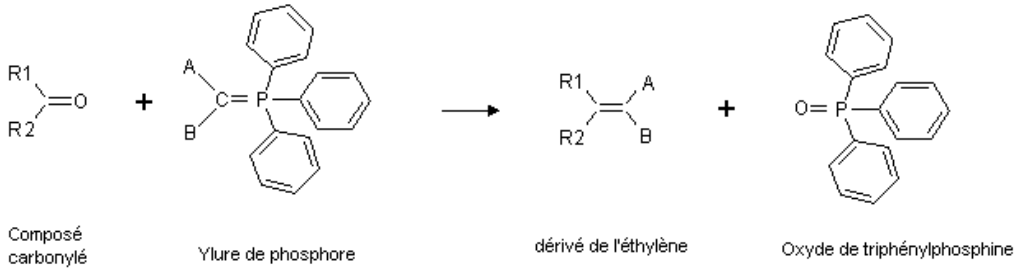
Q44. On obtient un mélange racémique de la seychellène. Après avoir rappelé la définition d'un mélange racémique, décrire une technique expérimentale permettant d'effectuer le dédoublement d'un racémique.

Document 0 : réaction de Wittig

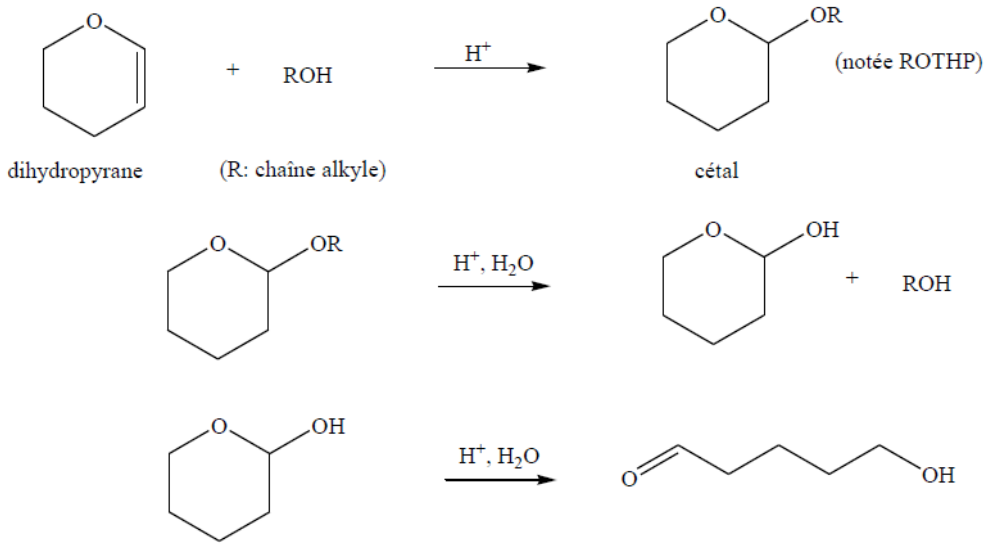
La réaction de Wittig est un cas particulier des additions nucléophiles. Il s'agit de l'addition d'un ylure de phosphore (phosphorane) (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes et cétones) pour former des composés éthyléniques (éthylène substitué).

Georg Wittig a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour la découverte de cette nouvelle méthode de synthèse d'alcènes.

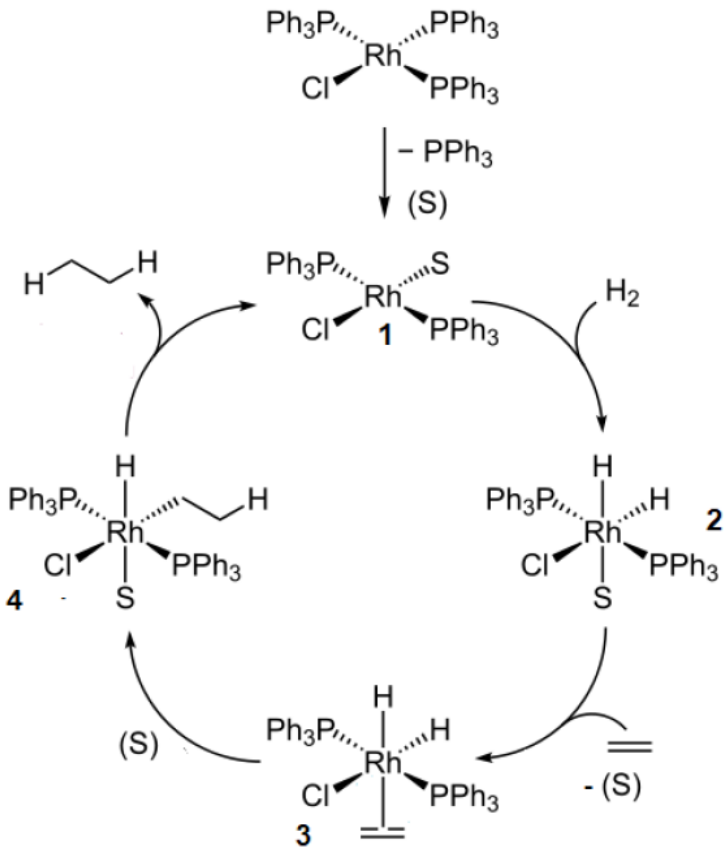
Exemple :



Document 1 - Protection de la fonction alcool



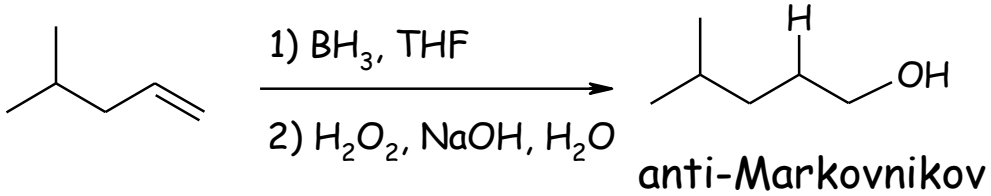
Document 2 - Cycle catalytique de l'hydrogénation



(S) : solvant

Document 3 : hydroboration puis hydrolyse oxydante d'un alcène

Le but de cette transformation est d'obtenir un alcool primaire (appelé produit anti-Markovnikov ci-dessous) à partir d'un alcène terminal :



anti-Markovnikov

Partie B : Chimie organique (Centrale)

IV.A – Schéma général de la synthèse

En 1970, Meyer et Hanzmann ont isolé, à partir de la soie d'un papillon de nuit *Hyalophora cecropia*, un mélange d'hormones juvéniles, hormones contrôlant le développement post-embryonnaire des insectes. En 1971, la configuration des centres stéréogènes du groupe caractéristique époxy de l'hormone juvénile Cécropia a été clairement identifiée[1].

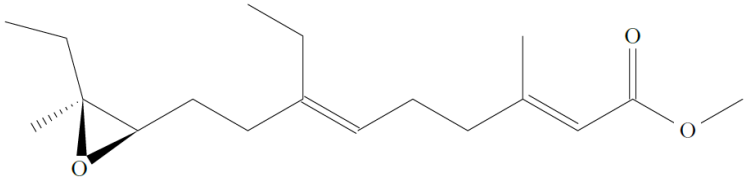


Figure 8 Hormone juvénile Cécropia

En 1973, Faulkner et Peterson ont proposé une synthèse stéréosélective de l'hormone juvénile Cécropia[2].
Leur stratégie de synthèse a consisté à construire 3 unités (**A**, **B**, **C**) à 6 atomes de carbone dans le squelette carboné et à les assembler tout en contrôlant la stéréochimie des centres stéréogènes.

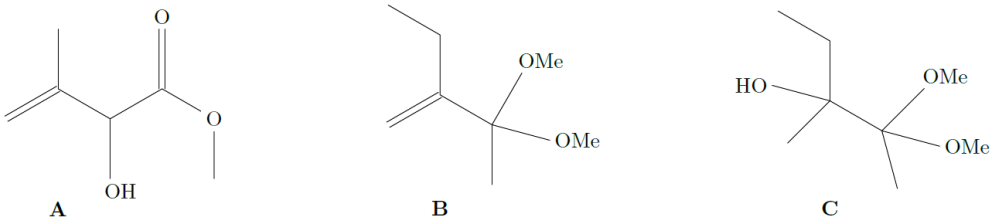


Figure 9 Unités **A**, **B** et **C**

IV.A.1) Donner les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes de l'hormone juvénile Cécropia.
IV.A.2) Repérer sur la molécule de l'hormone juvénile Cécropia, les parties de la molécule provenant des unités **A**, **B** et **C**.

***IV.B – Synthèse de l'unité* A**

Le produit de départ est un dérivé du MMA, la méthacroléine **1** (figure 10).

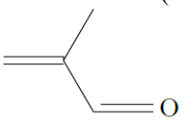


Figure 10 Méthacroléine **1**

Le protocole de synthèse de l'unité **A** mis en oeuvre est le suivant.

- Du cyanure de sodium NaCN (40 g) et du diéthyléther anhydre (500 mL) sont placés dans un tricol de 1 L sur lequel sont adaptés un réfrigérant et deux ampoules de coulée.
- De l'acide éthanoïque (48 mL) et de la méthacroléine fraîchement distillée (33,0 g) sont ajoutés séparément, mais simultanément, sous vive agitation durant 30 minutes.
- La température du milieu réactionnel est maintenue à 20 °C avec un bain d'eau. Le milieu réactionnel est agité toute la nuit, puis filtré sous vide pour éliminer l'éthanoate de sodium.
- Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. On récupère le composé **2**.

Le spectre IR du composé **2** comporte une large bande à 3440 cm^{-1} et une fine bande à 2250 cm^{-1}. Le spectre RMN du proton du composé **2** présente un singulet à 1,67 ppm intégrant pour 3H, un singulet large à 4,25 ppm intégrant pour 1H, un multiplet à 4,83 ppm mal résolu intégrant pour 2H, un singulet à 5,10 ppm intégrant pour 1H.

- Le composé **2** est ensuite dissous dans du méthanol sec (250 mL). Du chlorure d'hydrogène sec est mis à buller dans la solution durant 15 minutes.
- La solution est ensuite portée à reflux durant 6 heures, refroidie et versée dans une solution froide de chlorure d'ammonium.
- Le mélange est extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées pour être séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite. On obtient 27,4 g de l'unité **A** (température d'ébullition 114–116 °C sous 25 mbar).

[1] Proc Natl Acad Sci U S A. 1971 Sep; 68(9): 2312–2315
[2] Faulkner D. J., Peterson R. M., J. Am. Chem. Soc. **1973**, 95, 553

Le spectre IR de l'unité **A** comporte une large bande à 3500 cm^{-1} et une bande intense à 1735 cm^{-1}. Le spectre RMN du proton de **A** présente un singulet à 1,42 ppm intégrant pour 3H, un singulet à 3,40 ppm intégrant pour 3H, un singulet à 4,05 ppm intégrant pour 1H, un singulet large à 4,30 ppm intégrant pour 1H et un multiplet mal résolu à 4,66 ppm intégrant pour 2H.
IV.B.1) Proposer une structure pour le composé **2** compatible avec les données spectroscopiques fournies.
IV.B.2) Dans les données figurent des informations sur quelques orbitales moléculaires de la méthacroléine. La réaction conduisant à la formation du composé **2** à partir de la méthacroléine est-elle sous contrôle frontalier ?
IV.B.3) La formation du composé **2** n'est possible que si la méthacroléine est fraîchement distillée. On observe en effet la formation de dimère au cours du temps. Proposer une structure pour le dimère et justifier le rôle de la distillation préalable de la méthacroléine.
Indication non fournie dans l'énoncé original : c'est une réaction de Diels-Alder qui conduit au dimère. Les 5/2 connaissent cette réaction.
IV.B.4) Pourquoi la distillation du résidu contenant l'unité **A** a-t-elle été réalisée sous pression réduite ?
IV.B.5) Attribuer les signaux observés en spectroscopie IR et RMN du proton pour le composé **A**.

IV.C – Synthèse de l'unité C

L'unité **C** est obtenue à partir du 3-méthylpent-1-yn-3-ol en solution dans le méthanol sec placé en présence d'acide trifluoroéthanoïque et d'oxyde mercurique. Afin de contrôler la stéréochimie du groupe caractéristique époxy lors de la synthèse de l'hormone, il est nécessaire de travailler avec du 3-méthylpent-1-yn-3-ol optiquement pur. Pour cela, une résolution racémique du 3-méthylpent-1-yn-3-ol a été mise en oeuvre.
− *Première étape*
Le mélange racémique du 3-méthylpent-1-yn-3-ol (82,0 g, 0,835 mol), la pyridine (1,65 mol) et l'anhydride phtalique (0,878 mol) sont chauffés sous agitation durant 7 heures à 90 °C. La solution refroidie est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 3 $mol.L^{-1}$. Une extraction est ensuite réalisée avec de l'éther et on traite ensuite par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée (2 × 100 mL).
La phase aqueuse est lentement acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 3 $mol.L^{-1}$ et est extraite par du chloroforme (trichlorométhane). La phase organique est séchée et évaporée pour conduire à un solide dont la recristallisation dans le benzène conduit à des cristaux incolores (température de fusion 94–96 °C). On isole ainsi le composé **3** obtenu avec un rendement de 27%.
− *Deuxième étape*
Le composé **3** (0,22 mol) et la brucine (0,22 mol) sont dissous à chaud dans une solution propanone/méthanol (20 : 1) et on procède à six cristallisations fractionnées successives. Les cristaux issus de la troisième cristallisation ont une température de fusion comprise entre 109 °C et 130 °C, ceux de la cinquième cristallisation ont une température de fusion comprise entre 115 °C et 135 °C et ceux de la sixième recristallisation ont une température de fusion comprise entre 135 °C et 150 °C.

− *Troisième étape*
Le sel de brucine ainsi recueilli est décomposé par traitement à l'acide chlorhydrique dilué. Le composé **3** résolu est extrait par le diéthyléther. Après recristallisation, on obtient le (S)-(+)-**3**.
− *Quatrième étape*
Le (S)-(+)-**3** (16,3 mmol) est dissous dans une solution d'hydroxyde de potassium (K^+, OH^-) à 10 $mol.L^{-1}$ et agité durant 30 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite versé dans le diéthyléther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et distillée pour conduire au (S)-(+)-3-méthylpent-1-yn-3-ol.
Ce protocole permet, à l'aide d'étapes complémentaires, de récupérer aussi le (R)-(-)-3-méthylpent-1-yn-3-ol.

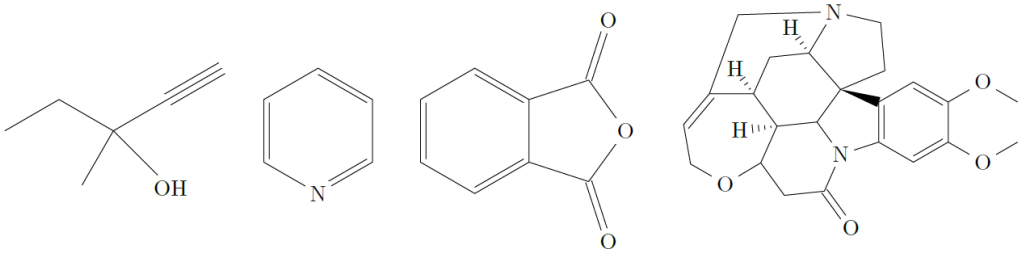


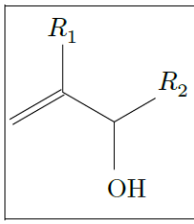
Figure 11 Réactifs mis en jeu dans les différentes étapes de la synthèse de l'unité **C**

IV.C.1) Donner une représentation topologique du composé **3** obtenu lors de la première étape.
Indication non fournie dans l'énoncé original : c'est une estérification.
~~**IV.C.2)** Quel est le rôle, dans la première étape, de l'acidification du milieu réactionnel par l'acide chlorhydrique à 3 $mol.L^{-1}$?~~
IV.C.3) Pourquoi, dans la première étape, l'ajout de la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium constitue-t-il une extraction ?
IV.C.4) Quel est le rôle de l'acidification, par l'acide chlorhydrique à 3 $mol.L^{-1}$, de la phase aqueuse obtenue après extraction dans la première étape ? Pourquoi l'ajout de l'acide chlorhydrique doit-il se faire lentement ?
IV.C.5) Justifier la formation d'un sel de brucine lors de la deuxième étape.

IV.C.6) Justifier le protocole mis en oeuvre lors de la troisième étape.
IV.C.7) Nommer la transformation mise en jeu lors de la quatrième étape et en donner le mécanisme réactionnel. *Indication non fournie dans l'énoncé original : c'est une saponification. Le mécanisme contient 3 étapes : addition nucléophile, élimination, réaction acidobasique.*

IV.C.8) Décrire le principe de la résolution racémique et l'illustrer sur l'exemple de la résolution du 3-méthylpent-1-yn-3-ol.
IV.C.9) Quelles étapes complémentaires permettraient de récupérer le (R)-(-)-3-méthylpent-1-yn-3-ol ?

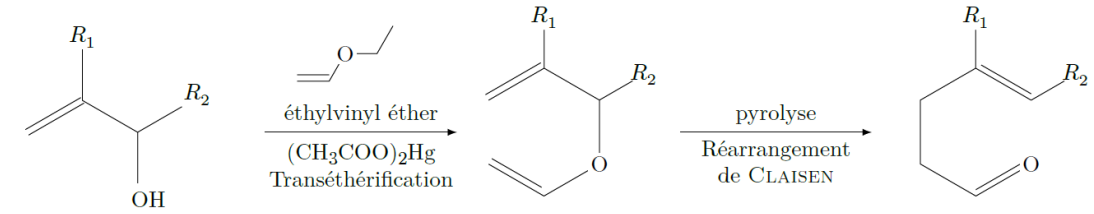
IV.D – Réarrangement de Claisen
L'assemblage des unités **A**, **B** et **C** a été mené à bien via deux réarrangements de Claisen au cours desquels les deux double liaisons C=C des carbones C-2 et C-6 de l'hormone juvénile Cécropia ont été formées. Il était essentiel de contrôler, lors de ces étapes, la configuration de la double liaison C=C. Faulkner et Peterson ont donc cherché les facteurs qui déterminent la stéréochimie du réarrangement de Claisen. Pour cela, ils ont réalisé, à partir de différents alcools vinyliques disubstitués notés **4a**, **4b** et **4c**, des synthèses mettant en jeu des réarrangements de Claisen.



Alcool vinylique disubstitué	R_1	R_2
4a	CH_3	CH_2CH_3
4b	CH_3	$CH(CH_3)_2$
4c	CH_2CH_3	CH_2CH_3

Tableau 2

Ces alcools ont été traités par l'éthylvinyl éther en présence d'acétate de mercure pour conduire, par transéthérification, aux allylvinyl éthers **5a**, **5b** et **5c**. Le réarrangement de Claisen, effectué par pyrolyse en tube scellé, des allylvinyl éthers a conduit à un mélange de deux stéréoisomères des aldéhydes γ-δ-insaturés **6a**, **6b** et **6c**.
Le schéma général des synthèses est représenté figure 12.
L'étape de pyrolyse a été suivie par RMN du proton et la proportion des deux stéréoisomères Z et E des aldéhydes γ-δ-insaturés **6a**, **6b** et **6c** a été déterminée par chromatographie en phase gaz. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.
IV.D.1) Proposer une synthèse de l'alcool vinylique **4a** à partir du MMA.
IV.D.2) Proposer un mécanisme réactionnel pour le réarrangement de Claisen (passage de **5** à **6**). *Indication non fournie dans l'énoncé original : c'est une transposition, complètement hors-programme.*
IV.D.3) Expliquer pourquoi la spectroscopie RMN du proton permet le suivi du réarrangement de Claisen.



4a, **4b**, **4c**
alcool vinylique disubstitué

5a, **5b**, **5c**
allylvinyl éther

6a, **6b**, **6c**
aldéhyde γ-δ-insaturé

Figure 12 Synthèse d'aldéhydes γ-δ-insaturés à partir d'alcools vinyliques disubstitués

Alcool	Transformation	Température (°C)	Rapport Z : E
4a	**5a-6a**	110	10 : 90
4a	**5a-6a**	205	14 : 86
4b	**5b-6b**	110	7 : 93
4c	**5c-6c**	110	10 : 90

Tableau 3

IV.E – Synthèse de l'hormone juvénile Cécropia

L'assemblage des unités **A** et **B** se fait à 110 °C dans le toluène en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS). La catalyse acide permet la formation in situ, à partir de l'unité **B**, de l'éther vinylique **7**. La transéthérification de l'éther vinylique **7** sur l'unité **A** permet la formation d'un nouvel éther vinylique **8** dont le réarrangement de Claisen conduit au cétoester **9**. Le cétoester **9** est aussitôt traité par le tétrahydroborate de sodium dans le méthanol à 0 °C pour conduire au composé **10**.

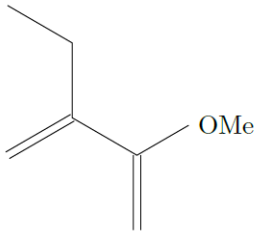


Figure 15 Éther vinylique **7**

IV.E.1) Donner une représentation topologique des composés **8**, **9** et **10**.

L'assemblage de l'unité **C**, dont le centre stéréogène est de configuration S, au composé **10** se fait de la même manière. Le composé **10** et l'unité **C** sont placés à 110 °C dans le toluène en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS) pour former l'éther vinylique **11** dont le réarrangement de Claisen conduit au composé **12**. Le composé **12** est aussitôt traité par le tétrahydroborate de sodium dans le méthanol à 0 °C pour conduire à un mélange de stéréoisomères **13**. Les stéréoisomères sont séparés ; le traitement du stéréoisomère de configuration (10S, 11S) par un équivalent de chlorure de tosyle (TsCl) dans la pyridine conduit à un mélange **14**. Le traitement de **14** par le méthanolate de sodium dans le méthanol conduit, entre autre, à l'hormone juvénile Cécropia.

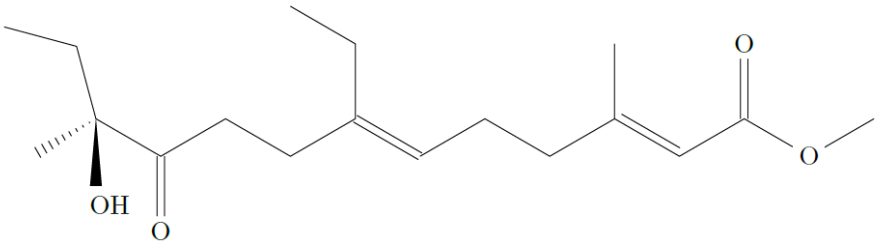


Figure 16 Composé **12**

IV.E.2) Donner une représentation topologique spatiale du composé **11**.

IV.E.3) Donner une représentation topologique spatiale des stéréoisomères **13** et indiquer la relation de stéréoisomérie qui les lie.

IV.E.4) Donner le mécanisme réactionnel de la formation de l'hormone juvénile Cécropia à partir d'un des composés du mélange **14**.

IV.E.5) Justifier le fait que l'hormone juvénile Cécropia ne puisse pas être obtenue exclusivement.

Données

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	7	8	16	17	56
Symbole	H	C	N	O	S	Cl	Ba
Masse molaire atomique ($g{\cdot}mol^{-1}$)	1,01	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	137

Grandeurs thermodynamiques (à 298 K)
Constante des gaz parfaits : R = 8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

	Masse molaire ($g{\cdot}mol^{-1}$)	Température d'ébullition (°C sous 1 bar)	$\Delta_f H^\circ$ ($kJ{\cdot}mol^{-1}$)
2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile (ℓ)	85		−120
2-hydroxy-2-méthylpropanamide (ℓ)	103		−470
MMA	100	100,5	
H_2O (ℓ)	18	100,0	−290
CH_3OH	32	65,0	
H_2SO_4	98		
$(NH_4)_2SO_4$	132		

Eau et solutions aqueuses

Solubilité du sulfate d'ammonium à 10 °C	73 g dans 100 g d'eau
Produit de solubilité du sulfate de baryum à 298 K	$pK_s(BaSO_4) = 10$
Solubilité du chlorure de baryum à 298 K	$360\ g{\cdot}L^{-1}$
Solubilité du dioxyde de carbone gazeux à 298 K	$0{,}04\ mol{\cdot}L^{-1}$
Enthalpie standard de dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium à 298 K	$11{,}1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
Capacité massique thermique des solutions aqueuses de sulfate d'ammonium à 298 K	$3{,}0\ kJ{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$
Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C	$2{,}26 \times 10^3\ kJ{\cdot}kg^{-1}$

Constantes d'acidité (à 298 K)

	$CO_2(aq)/HCO_3^-(aq)$	$HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)$	ion pyridinium (aq)/pyridine (aq)	$RCO_2H(aq)/RCO_2^-(aq)$
pK_a	6,3	10,2	5,2	4 à 5

	$R_3NH^+(aq)/R_3N(aq)$	$NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$	$H_2SO_4(aq)/HSO_4^-(aq)$	$HSO_4^-(aq)/SO_4^{2-}(aq)$
pK_a	9 à 10	9,2	acidité forte	1,9

Données spectroscopiques
Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques liaisons

Liaison	OH (alcool)	C ≡ N	C = O (ester)	C = O (aldéhyde conjugué)	C = C
ν (cm^{-1})	3200-3600	2240-2260	1700-1740	1680-1690	1640-1690
	forte - large	moyen	fort	fort	moyen

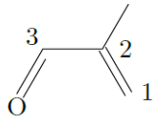
RMN 1H : déplacement chimique de quelques protons (proton correspondant noté en gras)

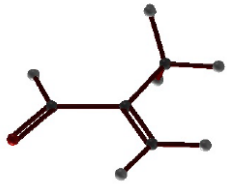
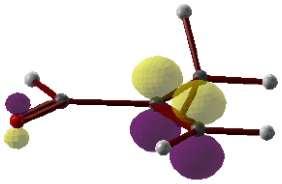
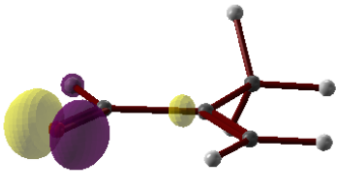
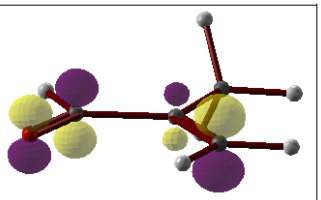
$C = C - \mathbf{H}$	$-CH_2 - \mathbf{OH}$	$N \equiv C - \mathbf{CH}$	$O = C - \mathbf{CH}$	$C = C - C - \mathbf{H}$
4,6 - 8,0 ppm	0,5 - 5,5 ppm	2,2 - 3,0 ppm	2,0 - 4,0 ppm	1,3 - 2,0 ppm

$-\mathbf{CH} - OH$	$C(\text{tétra}) - \mathbf{H}$	$O = C - \mathbf{H}$ (aldéhyde)	$O = C - O - \mathbf{CH}$ (ester)
3,2 - 5,0 ppm	1,4 - 1,8 ppm	9,0 - 10,0 ppm	3,3 - 4,1 ppm

Quelques orbitales moléculaires de la méthacroléine

La géométrie de la molécule dans les différentes représentations d'OM est celle représentée sur la structure en haut de la colonne gauche du tableau. Pour chacun des atomes de carbone C1, C2, C3 (numérotation ci-contre) et pour l'atome d'oxygène, on donne ΣC_i^2 la somme des carrés des coefficients des différentes orbitales atomiques (de l'atome considéré) dans l'orbitale moléculaire i étudiée.



			
Énergie	$-10{,}5$ eV	$-10{,}2$ eV (HO)	$-0{,}3$ eV (BV)
$\sum C_i^2$ sur C_1	0,43	0,01	0,36
$\sum C_i^2$ sur C_2	0,38	0,14	0,18
$\sum C_i^2$ sur C_3	0,00	0,06	0,27
$\sum C_i^2$ sur O	0,08	0,67	0,18

Oxydants couramment utilisés en chimie organique

Oxydants	Conditions d'utilisation
$CrO_3(s)$, H_2SO_4	Oxydation d'alcools simples non fonctionnalisés, suroxydation possible
Complexe trioxyde de chrome-pyridine	Oxydation ménagée d'alcools (sans suroxydation), composé sensible aux acides forts
Chlorochromate de pyridinium	Oxydation des alcools allyliques en aldéhydes correspondant, oxydation des alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques suivant les conditions

Réactivité relative des agents réducteurs donneur d'hydrure

	Chlorure d'acyle	Aldéhyde ou cétone	Ester	Ion carboxylate
$LiAlH_4$	alcool	alcool	alcool	alcool
$LiAlH(OtBu)_3$	aldéhyde	alcool	alcool	
$NaBH_4$		alcool		
DIBAL		alcool	aldéhyde	alcool

Partie C – Cinétique

Présentation générale

Les réactions de substitution de ligands revêtent une importance particulière dans la synthèse de complexes de coordination porteurs de propriétés optiques ou magnétiques. La stabilité thermodynamique ou l'inertie cinétique de ces complexes sont des prérequis nécessaires afin d'assurer leur intégrité sur le long terme en vue d'applications technologiques. La compréhension de la cinétique de réactions d'échange de ligands et de leur mécanisme a motivé les chimistes du XXème siècle et a participé aux fondations du domaine de la chimie de coordination depuis les travaux d'Alfred Werner sur les complexes de cobalt(III).

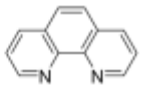
Abréviation	Nom	Formule
Phen	1,10-Phénantroline	

TABLEAU 2 – Abréviation

Partie I - Cinétique d'hydrolyse d'un complexe de fer : $[Fe(Phen)_3]^{2+}$

On s'intéresse à la réaction d'hydrolyse d'un complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ **(figure 6)**, c'est-à-dire à la substitution totale des ligands bidentes Phen par des ligands monodentes aqua (H_2O) en solution aqueuse d'acide fort HCl de concentration 2 mol·L^{-1}. Le complexe de couleur orange caractéristique présente une forte bande d'absorption dans le visible (**figure 7**). En fin de réaction, le complexe de Fe(II) hydrolysé présente dans le visible des bandes mille fois moins intenses que celles du complexe de départ. On considérera donc que seul le complexe de départ $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ absorbe dans le visible. La cinétique de dégradation du complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en solution aqueuse de HCl est suivie par spectroscopie d'absorption, en mesurant au cours du temps l'absorbance d'une solution initiale de $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ à une concentration de $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}, dans une cuve de 1,0 cm de longueur. On admet que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'étude.



FIGURE 6 - Complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$

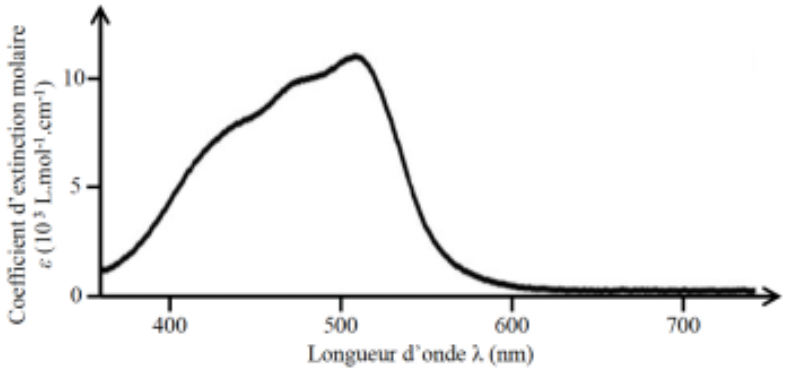


FIGURE 7 - Spectre d'absorption du complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ dans l'eau

t (min)	3	6	9	12	15	18	21	24
Absorbance A	0,93	0,80	0,72	0,65	0,58	0,51	0,46	0,41

TABLEAU 3 - Données de suivi spectrophotométrique de la cinétique de décomposition du complexe en solution aqueuse acide à 40 °C

Q1. À quelle longueur d'onde est-il judicieux d'enregistrer l'absorbance de la solution ? Justifier.

Q2. Donner l'équation bilan de la réaction de substitution de ligands étudiée (sans tenir compte des étapes mécanistiques impliquant H^+).

On suppose que la vitesse volumique de cette réaction de substitution de ligands s'écrit :

$$v = k.[H_2O]^{\alpha}.[H^+]^{\beta}.[[Fe(Phen)_3]^{2+}]^{\gamma} \quad (1)$$

Q3. En absence d'acide, la réaction est cinétiquement bloquée. Quel est le rôle de l'acide introduit ?

Q4. En tenant compte des conditions expérimentales, simplifier la loi de vitesse (1) en faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app}.

Q5. Établir l'équation donnant la concentration en complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en fonction du temps, en supposant un ordre apparent de réaction de 1.

Q6. En modélisant les données du **tableau 3** à l'aide d'une équation établie à la question précédente, vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$. En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente.

On donne dans le **tableau 4** les constantes de vitesse apparentes déterminées pour des milieux réactionnels thermostatées à 25°C, 30°C et 35°C. On rappelle T(K) = 273 + T(°C)

T (°C)	25	30	35	40
k_{app} (s^{-1})	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	**Q38**

TABLEAU 4 - Constantes de vitesse apparentes déterminées pour la réaction d'hydrolyse du complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ à 25°C, 30°C et 35°C

Q7. Calculer l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du complexe en milieu acide.

$R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$