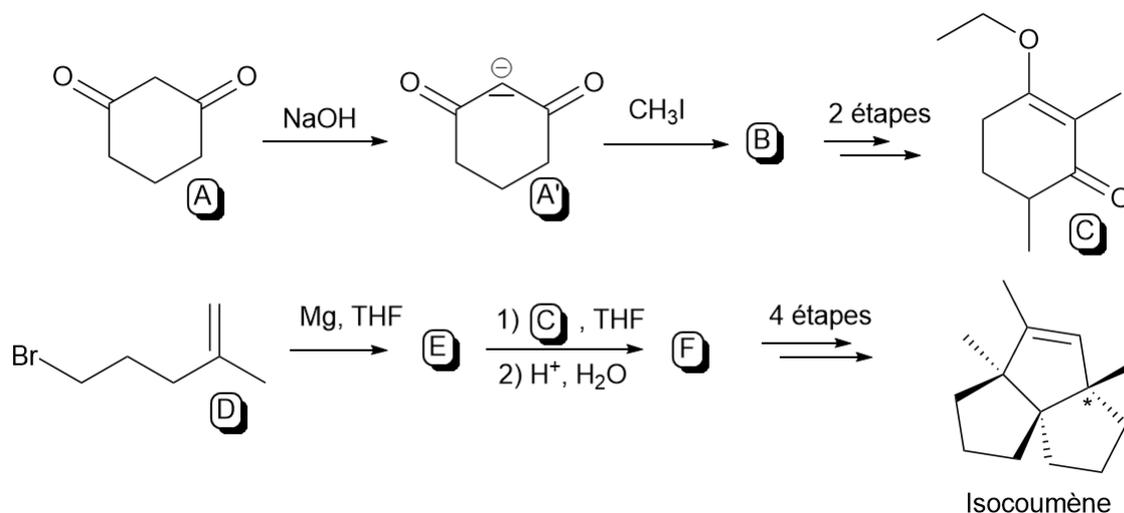


## Devoir surveillé n°5

Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

### I Synthèse de l'isocoumène

L'isocoumène est un sesquiterpène isolé par Zalkow en 1977 à partir d'une plante présente dans le sud des Etats-Unis et qui, ingéré par le bétail, provoque la mort des animaux. Une synthèse totale de cette molécule a été proposée par Pirrung en 1979. On étudie dans cet exercice la synthèse proposée ci-dessous :

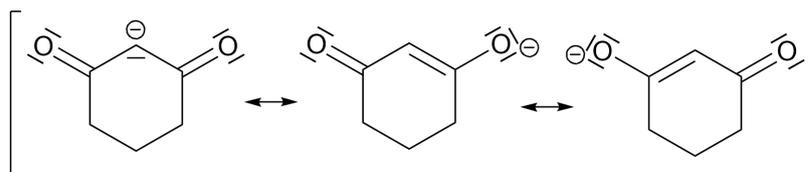


I.1 Donner le nom dans la nomenclature officielle des composés C et D.

C est la 3-ethoxy-2,6-dimethylcyclohex-2-ène. D est le 1-bromo-4-méthylpent-4-ène.

I.2 Justifier la stabilité de l'anion A' obtenu par action de la soude sur A.

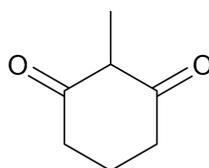
On peut dessiner les formes mésomères suivantes :



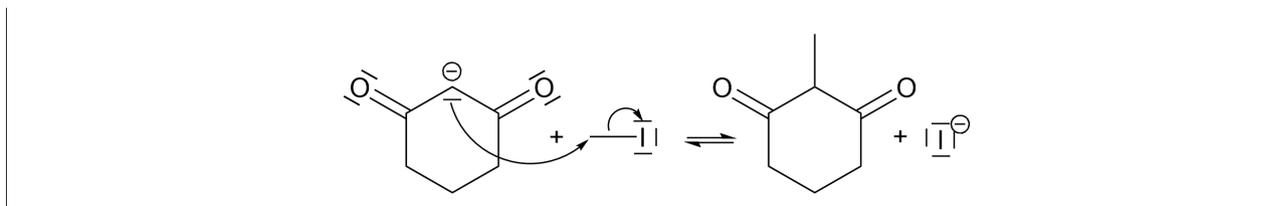
On constate donc que la charge est répartie entre l'atome de carbone et les deux atomes d'oxygène, elle est donc stabilisée.

I.3 Proposer une structure pour B et un mécanisme pour la transformation de A en B. Justifier le choix de ce mécanisme.

La structure de B est :

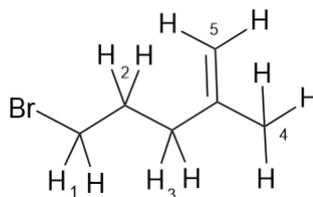


Il est formé par un mécanisme de  $S_N2$  car l'iodométhane est un dérivé halogéné primaire :



I.4 On décrit le spectre RMN de D :  $^1\text{H RMN } \delta$  (ppm) : 1.55 (3H, s), 1.80 (2H, tt,  $J = 7.4, 6.9$  Hz), 1.93 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz), 3.25 (2H, t,  $J = 6.9$  Hz), 4.88-4.98 (2H, s). Attribuer les signaux autant que possible.

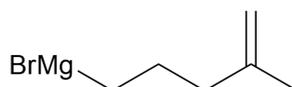
On fait un tableau pour attribuer selon la numérotation suivante :



$\delta$ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1.55	3H	Singulet	H <sub>4</sub> : Pas de couplage et seul groupe pour 3 hydrogènes.
1.80	2H	Triplet détriplé	H <sub>2</sub> : 2H avec 2x2 voisins non équivalents.
1.93	2H	Triplet	H <sub>1</sub> ou H <sub>3</sub> : 2 voisins à chaque fois, il faudrait des tables pour discerner plus précisément.
3.25	2H	Triplet	H <sub>1</sub> ou H <sub>3</sub> : 2 voisins à chaque fois, il faudrait des tables pour discerner plus précisément.
4,88-4,98	2H	Singulet	H <sub>5</sub> : pas de couplage et fortement déblindé.

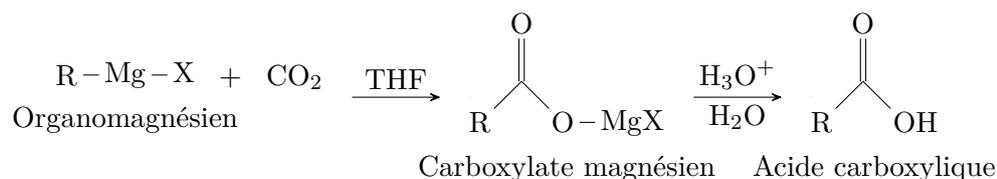
I.5 Donner la structure de E. Préciser et justifier à l'aide d'arguments précis les précautions lors de sa formation.

Il s'agit de former l'organomagnésien :

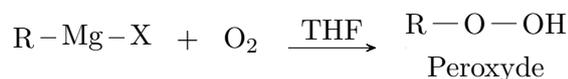


Les précautions sont les suivantes :

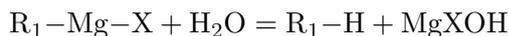
- Il faut se placer à l'abri du  $\text{CO}_2$  pour éviter de faire réagir le dioxyde de carbone selon le bilan ci-dessous. On place alors quand c'est possible le montage sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ).



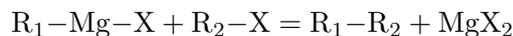
- Idem pour le dioxygène. On obtiendrait un peroxyde ou un alcool selon la température. On aurait la réaction :



- Verrerie sèche et anhydre pour éviter la réaction acido-basique avec de l'eau.

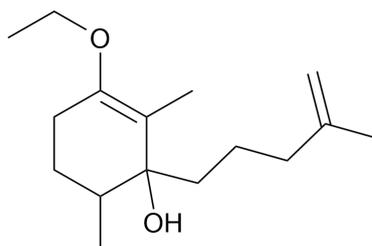


- Ajout goutte à goutte lent de l'halogénoalcane pour éviter le couplage de Würtz. En effet, cela permet à l'halogénoalcane d'être toujours en forte dilution. C'est également pour cela qu'on ne le verse jamais pur lors de l'addition.



I.6 Donner la structure du produit F et le mécanisme associé à sa formation depuis C et E.

Il s'agit d'effectuer l'addition de l'organomagnésien E sur la cétone C. On obtient :



Le mécanisme est dans le cours.

I.7 Préciser deux techniques d'analyse simple, autres que la RMN, pour vérifier la formation de F. Préciser les attendus pour chaque technique.

**CCM :** On fait un dépôt du produit et un dépôt du réactif. On observera à la hauteur des taches s'il y a bien eu transformation.

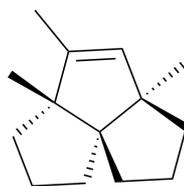
**Spectroscopie IR :** On s'attend à la disparition de la bande autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  associée à la disparition de la fonction cétone. Celle-ci est transformée en un alcool ce qui s'accompagne donc de l'apparition d'une bande large vers  $3100\text{ cm}^{-1}$ .

I.8 Justifier que l'isocoumène ne possède qu'un seul stéréoisomère. Le dessiner. Préciser la relation d'isomérisie avec l'isocoumène.

L'isocoumène possède 3 carbones asymétriques et 1 double liaison. Il a donc en théorie une combinaison de  $2^4 = 16$  possibilités, donc 16 stéréoisomères au maximum. Cependant :

- La double liaison, du fait de la contrainte du cycle, ne pourrait pas être E. Il ne reste alors que 8 stéréoisomères possibles.
- Les deux carbones asymétriques adjacents dans un cycle doivent être du même côté pour des raisons géométriques. Ainsi seules deux isomères sont associés à ces deux carbones, et non quatre. Cela vaut pour les deux paires de carbone adjacent. Il ne reste alors que 2 stéréoisomères possibles.
- Les deux cycles du bas ne peuvent pas être du même côté du plan pour des raisons géométriques. Cela enlève encore un isomère.

On a donc :

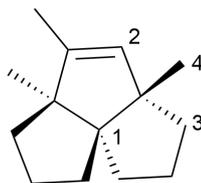


L'isocoumène et l'isomère représentés sont énantiomères car toutes les configurations des carbones

asymétriques ont été inversés tout en conservant la configuration de la double liaison.

I.9 Déterminer la stéréochimie du carbone noté \* sur l'isocoumène.

On applique les règles CIP pour classer les substituants dans l'ordre suivant :

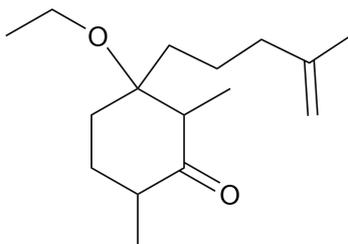


Le substituant le moins prioritaire est vers l'avant et le sens de rotation est le sens horaire donc la configuration est (S).

I.10 Déterminer la configuration absolue de la double liaison.

D'après les règles CIP, les groupes prioritaires sont du même côté donc la double liaison est (Z).

I.11 Lors de l'addition d'un organomagnésien sur  $\alpha$ -ènone, c'est-à-dire une cétone conjuguée à un alcène, on peut observer la formation de différents produits. C'est une problématique qui aurait pu se poser lors de la transformation de C en F. On donne par ailleurs le composé H, qui aurait pu être obtenu à la place de F, après l'hydrolyse acide :

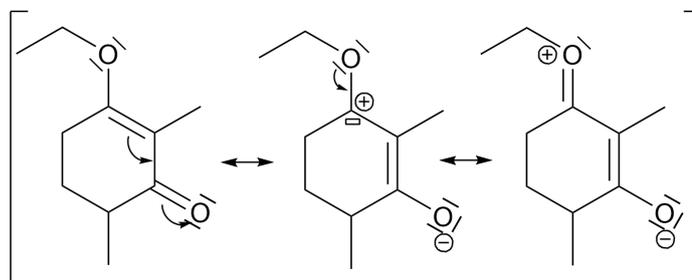


a) Rappeler la réactivité d'un organomagnésien.

Un organomagnésien est basique et nucléophile.

b) Justifier que C possède deux sites pouvant conduire à une addition par l'organomagnésien et les préciser.

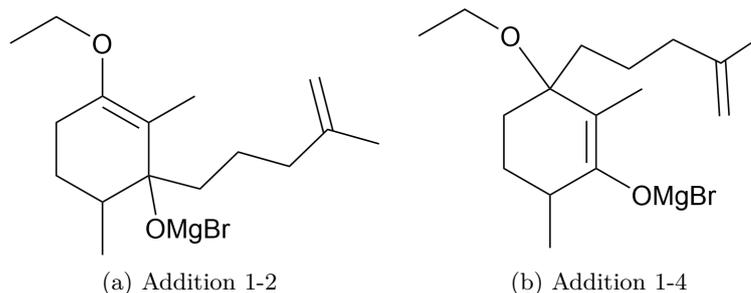
Comme mentionné dans l'énoncé, la cétone est conjuguée à un alcène. On peut donc dessiner les formes mésomères :



L'oxygène, même chargé positivement ne sera jamais électrophile. Ces formes mésomères font donc apparaître un électrophile sur le carbone possédant partiellement un caractère de carbocation. De plus, le carbone fonctionnel d'un carbonyle est électrophile.

c) En déduire les deux produits possibles lors de l'addition de E sur C, sans considérer d'hydrolyse acide.

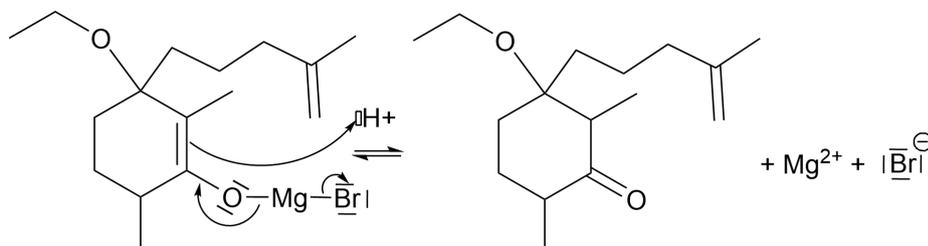
On peut obtenir les deux produits :



d) Préciser la sélectivité observée dans la séquence proposée.

Dans un cas on fait l'addition sur la cétone, dans un autre on fait l'addition sur l'alcène. Il s'agit donc de chimiosélectivité.

e) Un des deux produits F ou G peut se transformer en H lors de l'hydrolyse acide. Déterminer lequel et préciser le mécanisme.

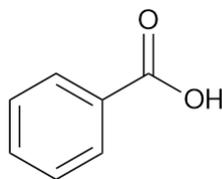


## II Etude de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque, ou acide 1-phenylméthanoïque, est un acide faible noté AH et de masse molaire  $M = 122,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sa base conjuguée, l'ion benzoate, est notée  $A^-$  et ils forment un couple de pKa égal à 5. On indique de plus que le produit de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, noté  $K_s$ , vaut  $10^{-1,5}$ .

II.1 Donner la représentation topologique de l'acide benzoïque ainsi que sa formule brute.

La représentation topologique est :

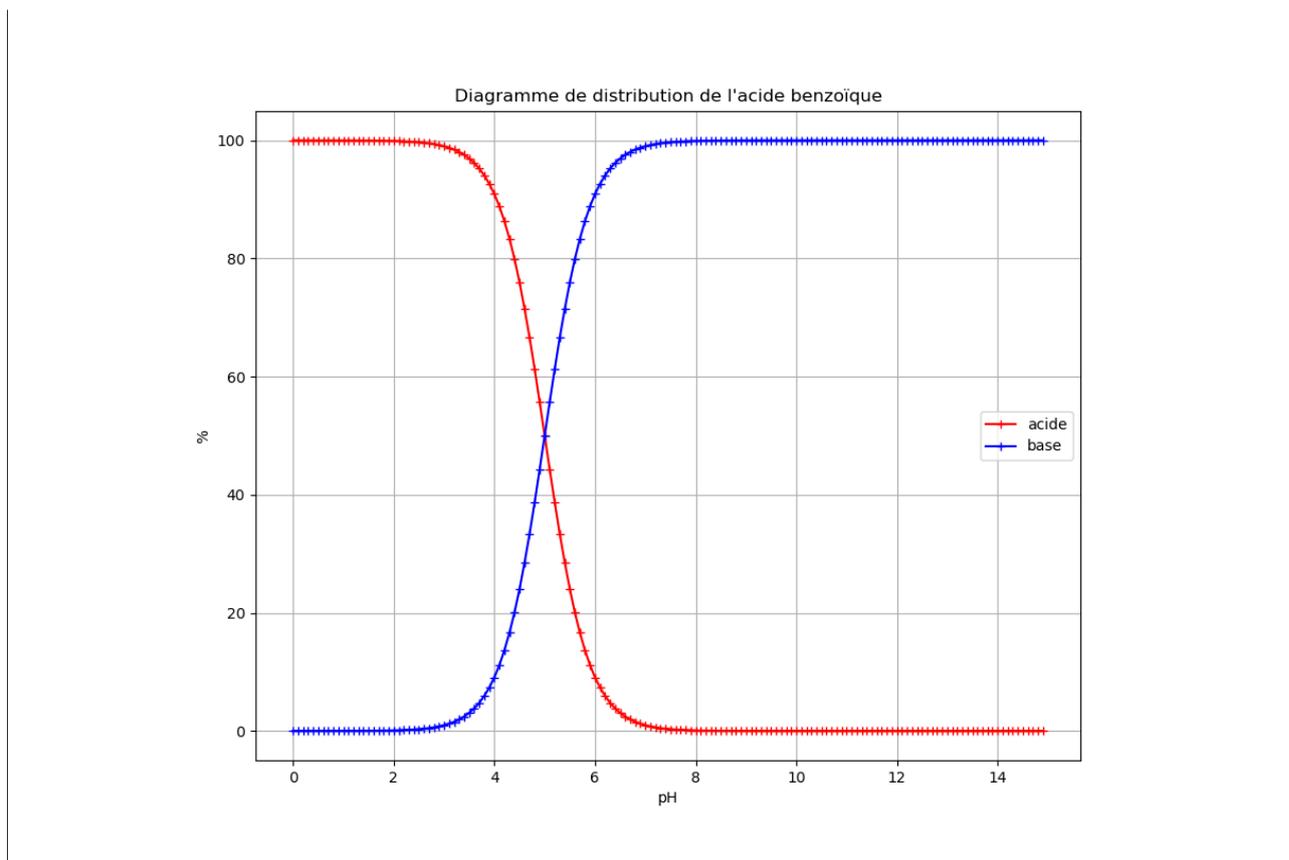


La formule brute est C<sub>7</sub>O<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

### II.1 Etude des propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque

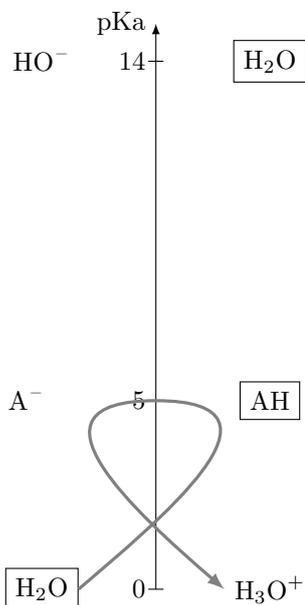
II.2 Dessiner l'allure du diagramme de distribution associé à l'acide benzoïque et à l'ion benzoate.

Le diagramme de distribution de l'acide benzoïque est :



II.3 Déterminer le pH d'une solution d'acide benzoïque initialement à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On peut dresser le diagramme des pKa :



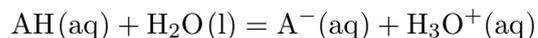
On a donc à l'état final :

Espèce	AH	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
C (mmol · L <sup>-1</sup> )	9,69	0,311	0,311

On peut calculer le pH selon l'une ou l'autre des formules :

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 3,5$$

La RP est donc :



Il s'agit de l'équilibre de contrôle. La constante vaut  $K^o = 10^{-5,0}$ . On résout donc la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)C_o}$$

On obtient grâce à la résolution à la calculatrice :

$$x_f = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = pK_{a1} + \log \left( \frac{[AH^-]}{[AH_2]} \right) = 3,5$$

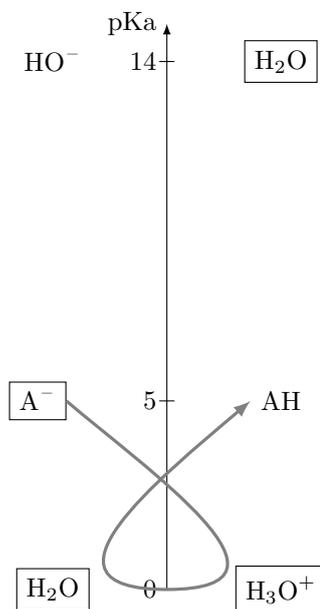
II.4 Déterminer le pH d'un mélange de 30 mL de benzoate de sodium à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de 40 mL d'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de 30 mL d'eau.

L'acide chlorhydrique est un acide fort. Il se dissocie donc totalement en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , base indifférente dans l'eau. On calcule les concentrations initiales après le mélange et donc la dilution :

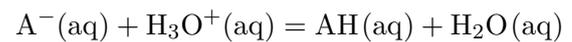
$$[A^-] = \frac{V_1 C_1}{V_{tot}} = \frac{30 \times 0,05}{100} = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{V_2 C_2}{V_{tot}} = \frac{40 \times 0,01}{100} = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut dresser le diagramme des pKa :



La RP est donc :

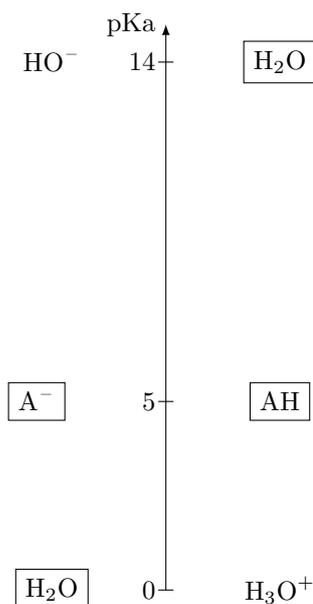


La constante vaut  $K^o = 10^9$ , il s'agit d'une RP quantitative.

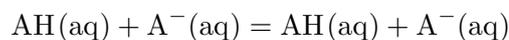
On a donc à l'état final :

Espèce	AH	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
C (mol · L <sup>-1</sup> )	0,004	0,011	0

On peut alors dresser le nouveau diagramme des pKa :



La RP est donc :



Il s'agit de l'équilibre de contrôle qui ne modifie pas la composition du milieu. On valide donc le bilan précédent comme état final.

On a donc à l'état final :

Espèce	AH	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
C (mol · L <sup>-1</sup> )	0,004	0,011	0

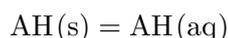
On peut calculer le pH :

$$pH = pK_{a1} + \log \left( \frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{AH}]_f} \right) = 5,4$$

## II.2 Etude de la solubilité

II.5 Ecrire l'équation bilan de la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.

La réaction est :



II.6 On introduit 10,0 mg d'acide benzoïque dans de 500 mL d'eau pure. Déterminer l'état final.

On suppose que la solution à l'état final est saturée. Il y a donc équilibre et on peut écrire :

$$K_s = \frac{[\text{AH}]_f}{C^o}$$

Et donc :

$$[\text{AH}]_f = K_s C^o = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc faire le bilan en quantité de matière :

$$n_{\text{AH},f} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On peut donc calculer la quantité restante de solide :

$$n_{S,f} = n_o - n_{\text{AH},f} = \frac{m_o}{M} - n_{\text{AH},f} = -7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Cela ne se peut. L'hypothèse d'une solution saturée est fautive. Il y a dissolution totale et rupture d'équilibre. On obtient donc finalement :

$$[\text{AH}]_f = \frac{n_o}{V} = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.7 On étudie la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau.

- a) Dans un premier temps, on néglige les propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque. Déterminer sa solubilité, notée  $s$ , dans de l'eau pure.

On considère une solution saturée en acide benzoïque. On peut donc affirmer que le système est à l'équilibre et on peut appliquer la loi d'action des masses. On a donc :

$$K_s = \frac{[\text{AH}]_f}{C^o}$$

De plus on a par définition :

$$s = [\text{AH}] = K_s C^o = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- b) Déterminer à nouveau la solubilité, notée  $s'$ , de l'acide benzoïque dans de l'eau pure mais en prenant en compte cette fois les propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque.

On considère toujours une solution saturée en acide benzoïque. Dans ce cas, AH est en équilibre avec  $\text{A}^-$ . On a donc :

$$s' = [\text{AH}]_f + [\text{A}^-]_f$$

On a de plus deux équilibres donc deux lois d'action des masses :

$$K_s = \frac{[\text{AH}]_f}{C^o}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f C^o}$$

Comme l'eau est initialement pure, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_o \simeq 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et donc :

$$[\text{A}^-]_f \simeq [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

Ainsi :

$$[\text{A}^-]_f = \sqrt{K_a [\text{AH}]_f C^o}$$

On a donc finalement :

$$s' = K_s C^o + \sqrt{K_a K_s C^o} = 3,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- c) Commenter les deux valeurs précédentes.

Les deux valeurs sont très proches. En effet, si on calcule le pH après dissolution :

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log([\text{A}^-]) = -\log(\sqrt{K_a K_s C^o}) = 3,25$$

A ce pH, la forme majoritaire est bien l'acide AH et donc la solubilité n'a que peu varié.

- d) Déterminer la solubilité de l'acide benzoïque en fonction du pH.

On considère une solution saturée. Les équilibres sont alors établis et on a :

$$K_s = \frac{[\text{AH}]_f}{C^o}$$

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]C^o}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} s' &= [AH]_f + [A^-]_f \\ &= [AH]_f \left( 1 + \frac{[A^-]_f}{[AH]_f} \right) \\ &= K_s C^o \left( 1 + \frac{K_a C^o}{[H_3O^+]_f} \right) \\ &= K_s C^o \left( 1 + C^o 10^{pH - pK_a} \right) \end{aligned}$$

II.8 On considère 1,0 L d'une solution d'ion benzoate à  $0,352 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On y ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique suffisamment concentré pour négliger les variations de volumes. Déterminer le pH de précipitation de l'acide benzoïque.

On considère le système où le 1er grain de précipité est apparu. Il y a donc équilibre et on peut écrire :

$$K_s = \frac{[AH]_f}{C^o}$$

On a de plus l'équilibre acido-basique :

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]C^o} = \frac{(C_o - C^o K_s) [H_3O^+]_f}{K_s C^{o2}}$$

On en déduit :

$$[H_3O^+]_f = \frac{K_a K_s C^{o2}}{(C_o - C^o K_s)} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

$$pH = 6,0$$

II.9 Déterminer la quantité d'acide benzoïque ayant précipité lorsque le pH atteint 1,0.

Pour  $pH = 1$ , la quantité d'ion benzoate en solution est négligeable. De plus, la solution est saturée donc on a :

$$K_s = [AH]_f C^o$$

On peut donc calculer la quantité de solide s'étant formée :

$$n_{solide} = n_o - V_o [AH]_f = 0,352 - 0,316 = 0,036 \text{ mol}$$

### II.3 Etude du partage de l'acide benzoïque

On considère le partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le dichlorométhane. Ce phénomène est modélisé par la réaction :



II.10 Commenter la valeur de la constante de partage à l'aide d'arguments précis sur les interactions intermoléculaires.

L'acide benzoïque possède une partie organique peu polaire (le cycle aromatique) et une partie polaire, la fonction acide carboxylique. Cette dernière partie peut donc établir des interactions de type London, Keesom, Debye et des liaisons hydrogènes avec l'eau. Le cycle aromatique en revanche interagit peu avec l'eau. La solubilité dans l'eau doit donc être nuancée car la partie apolaire ne parvient pas à interagir avec l'eau. Les interactions avec le dichlorométhane seront de type London, Debye et Keesom. La solubilité dans le dichlorométhane est sans doute plutôt

bonne. Ainsi, l'acide benzoïque est partagé entre les deux solvants, avec une préférence pour le dichlorométhane comme le montre la constante de partage.

II.11 On extrait 50,0 mL d'une solution d'acide benzoïque dans l'eau à  $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par 15,0 mL de dichlorométhane.

a) Déterminer la concentration finale dans les deux phases.

Une fois l'équilibre atteint, on peut écrire :

$$K_p = \frac{[\text{AH}]_{org,f}}{[\text{AH}]_{aq,f}}$$

On a de plus :

$$n_o = C_o V_{aq} = n_{org,f} + n_{aq,f}$$

Et donc :

$$\begin{aligned} n_{org,f} &= n_o - n_{aq,f} \\ &= C_o V_{aq} - [\text{AH}]_{aq,f} V_{aq} \\ &= V_{aq} \left( C_o - \frac{[\text{AH}]_{org,f}}{K_p} \right) \\ &= V_{aq} \left( C_o - \frac{n_{org,f}}{V_{org} K_p} \right) \\ &= \frac{C_o V_{aq} V_{org} K_p}{V_{aq} + V_{org} K_p} \\ &= 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Donc :

$$[\text{AH}]_{org,f} = \frac{n_{org,f}}{V_{org}} = 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut également calculer :

$$n_{aq,f} = n_o - n_{org,f} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Et donc :

$$[\text{AH}]_{aq,f} = \frac{n_{aq,f}}{V_{aq}} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) En déduire le rendement d'extraction.

On a par définition :

$$r = \frac{n_{org,f}}{n_o} = 91,4\%$$

II.12 On extrait 50,0 mL d'une solution d'acide benzoïque dans l'eau à  $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par trois fois 5,00 mL de dichlorométhane.

a) Déterminer la concentration en phase aqueuse après la première extraction et en déduire la quantité extraite d'acide benzoïque.

On a toujours :

$$n_{org,1} = \frac{C_o V_{aq} V_{org} K_p}{V_{aq} + V_{org} K_p} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Et donc :

$$C_1 = [\text{AH}]_{aq,1} = \frac{n_{aq,1}}{V_{aq}} = \frac{n_o - n_{org,1}}{V_{aq}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Déterminer la concentration en phase aqueuse après la deuxième extraction et en déduire la quantité extraite d'acide benzoïque.

On peut appliquer la formule de la question précédente mais avec une concentration initiale  $C_1$  en phase aqueuse. On a donc :

$$n_{org,2} = \frac{C_1 V_{aq} V_{org} K_p}{V_{aq} + V_{org} K_p} = 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Et donc :

$$C_2 = [\text{AH}]_{aq,2} = \frac{n_{aq,2}}{V_{aq}} = \frac{n_1 - n_{org,2}}{V_{aq}} = 4,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- c) Déterminer la concentration en phase aqueuse après la troisième extraction et en déduire la quantité extraite d'acide benzoïque.

A nouveau, on peut appliquer la formule de la question précédente mais avec une concentration initiale  $C_2$  en phase aqueuse. On a donc :

$$n_{org,3} = \frac{C_2 V_{aq} V_{org} K_p}{V_{aq} + V_{org} K_p} = 1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Et donc :

$$C_3 = [\text{AH}]_{aq,3} = \frac{n_{aq,3}}{V_{aq}} = \frac{n_2 - n_{org,3}}{V_{aq}} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- d) En déduire le rendement global sur l'extraction triple effectuée.

On a :

$$r' = \frac{n_{org,1} + n_{org,2} + n_{org,3}}{n_o} = 0,990$$

### II.13 Comparer les deux valeurs de rendement et commenter.

On constate que  $r < r'$ . C'est cohérent, une extraction multiple est plus efficace qu'une extraction simple.

FIN DE L'ÉNONCÉ