

Samedi 24 mars 2007

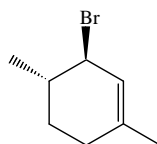
DS n°7

Chimie Organique et Chimie des solutions

Durée : 4 heures

CORRECTION

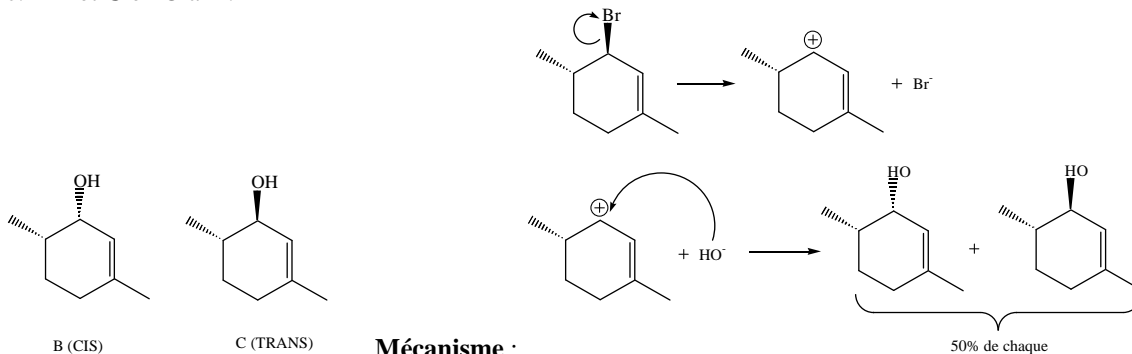
Première Partie



1. a. **A** : (1R, 6S)-1-bromo-3,6-diméthylcyclohex-2-ène :

b. Entre **A** et l'hydroxyde de sodium, il se déroule une S_N1 . En effet, les produits sont des alcools et non des alcènes, la réaction n'est donc pas une β -élimination, mais une **substitution nucléophile** et d'autre part, il est précisé qu'elle est **monomoléculaire**.

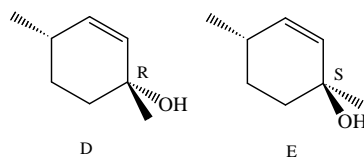
c. **B** et **C** en Cram :



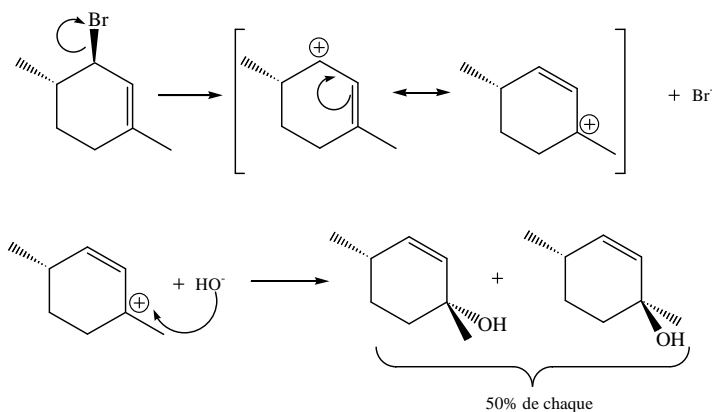
Mécanisme :

Il y a départ du nucléofuge dans la première étape (monomoléculaire et cinétiquement déterminante). Puis attaque équiprobable du nucléophile OH^- de part et d'autre du plan du carbocation.

d. **D** et **E** en Cram :



Mécanisme :

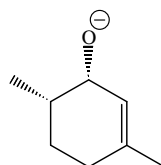


e. [(B, C) ; (D, E)] : **diastéréoisomères** ; [(D, B) ; (E, B) ; (D, C) ; (E, C)] : **isomères de position**.

2.

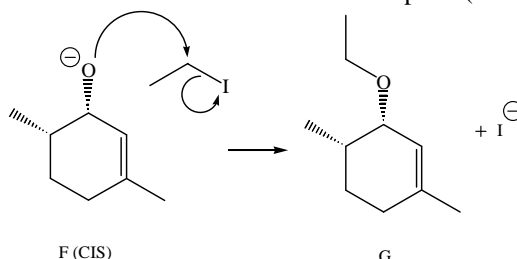
- a. Schématisons B en ROH : $ROH + Na \rightarrow RO^- + Na^+ + \frac{1}{2}H_2$ (oxydoréduction)

F :



F (CIS)

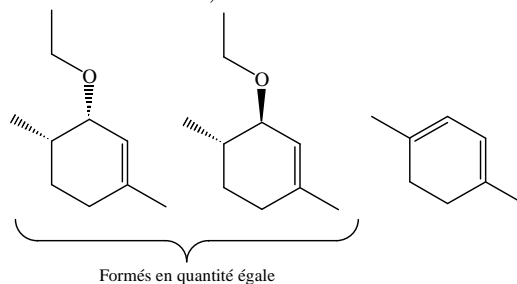
- b. **F** est ensuite mis à réagir avec le iodoéthane. Il se produit une S_N2 . En effet, l'halogénoalcane (iodoéthane) est **primaire** et l'ion alcanolate est un bon nucléophile (chargé) :



F (CIS)

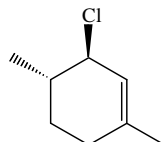
G

- c. En mettant **A** en présence d'ion éthanolate $C_2H_5O^-$, on n'obtiendrait pas exactement le même résultat. En effet, la réaction deviendrait une S_N1 car le carbocation issu de **A** est stabilisé par mésomérie. D'autre part, l'éthanolate étant une base forte, on observerait aussi un alcène, produit par **E1** :



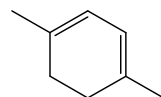
3.

- a. **C** est mis à réagir avec le chlorure de thionyle $SOCl_2$, réactif qui permet de transformer un alcool en chloroalcane correspondant. De plus, les conditions de la réaction sont telles que le carbone qui portait le groupe OH ne change pas de configuration absolue. Produit **H** obtenu :



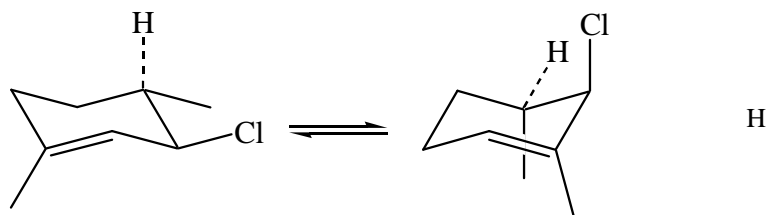
H

- b. **H** est mis à réagir avec une base forte (par exemple l'ion méthanolate), et on obtient alors un diène (i.e. un composé avec **deux** doubles liaisons) **I** :

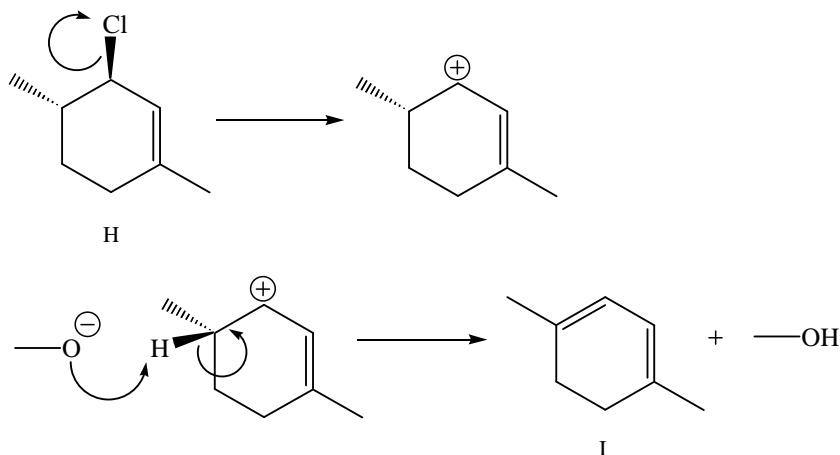


I

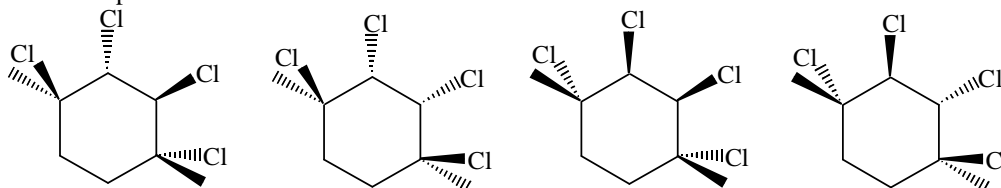
I ne peut **pas** être formé via un mécanisme **E2**, car l'unique hydrogène en β dans H ne se trouve **pas** en position **antipériplanaire** dans les conformères chaise de **H** :



Le mécanisme est donc nécessairement une **E1**.

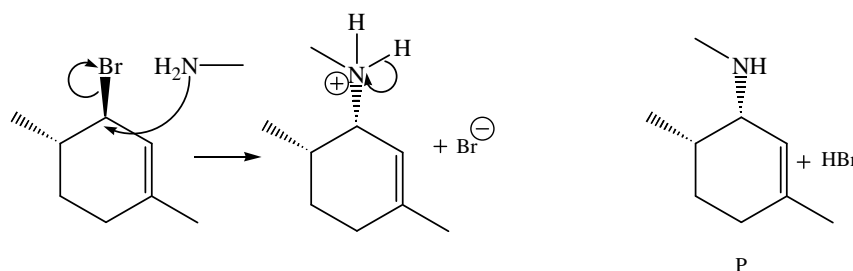


c. **I** est mis à réagir avec le dichlore et on obtient le composé tétrachloré **J**. La dihalogénéation est **diastéréospécifique** : on n'obtient que les quatre stéréoisomères trans, car les chlores se greffent de part et d'autre du plan de l'alcène lors de la réaction :



4. Le composé **A** est mis en présence d'un excès de méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. La réaction est bimoléculaire. On obtient le composé **P**.

a. La réaction peut être une **S_N2** ou une **E2** car la méthylamine est à la fois **basique et nucléophile**. MAIS, comme pour le composé **H**, la E2 est impossible car l'hydrogène en position β n'est jamais en position antipériplanaire. La réaction est donc une **S_N2** et **P** est :



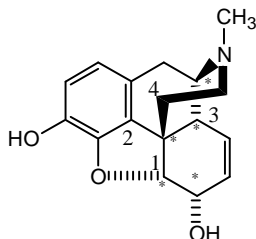
(Il y a inversion relative de configuration, ou inversion de Walden, lors d'une **S_N2**.)

b. On introduit un **excès** de méthylamine, car une amine est basique et va réagir avec le bromure d'hydrogène formé au cours de la réaction pour former du bromure de méthylammonium, non nucléophile. Pour la **S_N2** puisse avoir lieu sans être limitée par la quantité de nucléophile, il est donc nécessaire d'en introduire au moins deux équivalents.

Deuxième Partie : Synthèse de la morphine

1. La morphine est chirale car non superposable à son image dans un miroir plan.

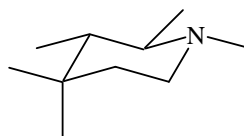
On recense **5** atomes de carbone asymétriques dans la morphine, marqués d'une étoile sur le schéma. (Mais leurs configurations ne sont pas toutes indépendantes du fait de la présence des cycles, il y a donc **moins** de 5^2 stéréoisomères possibles.)



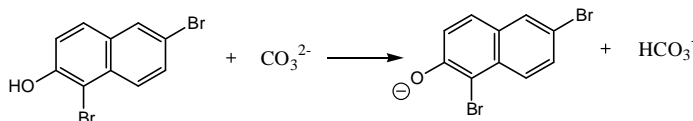
2. L'ordre de priorité selon les règles CIP est : C(4) < C(3) < C(2) < C(1)

La configuration absolue est : **S**

3. Une synthèse énantiosélective conduit **majoritairement** à l'un des deux énantiomères du composé chiral cible. Ce type de synthèse est préférable pour les produits à activité biologique car ceux-ci sont souvent chiraux et seul l'un des énantiomères est biologiquement actif.
4. La conformation privilégiée est de type **chaise**. Le groupe méthyle est de préférence en position **équatoriale** afin de minimiser les répulsions 1,3-diaxiales :

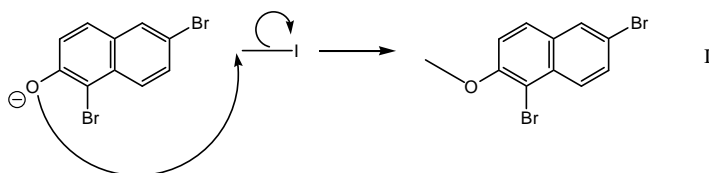


5. Le carbonate de potassium déprotone la fonction phénol :

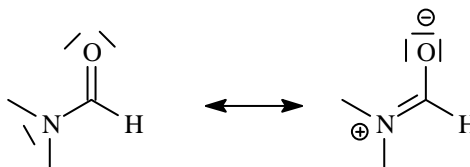


$$K^\circ > \frac{K_{a(\text{Phénol} / \text{Phénolate})}}{K_{a(\text{Carbonate} / \text{Hydrogénocarbonate})}} = 10^{-10+10.3} \approx 2 \quad \text{Donc la réaction est } \mathbf{avancée}. \quad (\text{Les données sont insuffisantes pour affirmer qu'elle soit totale.})$$

6. Le phénolate, riche en électrons, est le **nucléophile** et le carbone fonctionnel de l'iodométhane, porteur d'une charge partielle positive est l'**électrophile**. Le phénolate réalise une substitution nucléophile de type S_N2 sur l'iodométhane, car c'est un halogénoalcane **primaire possédant un bon groupe partant**.



7. Le DMF a pour structure :

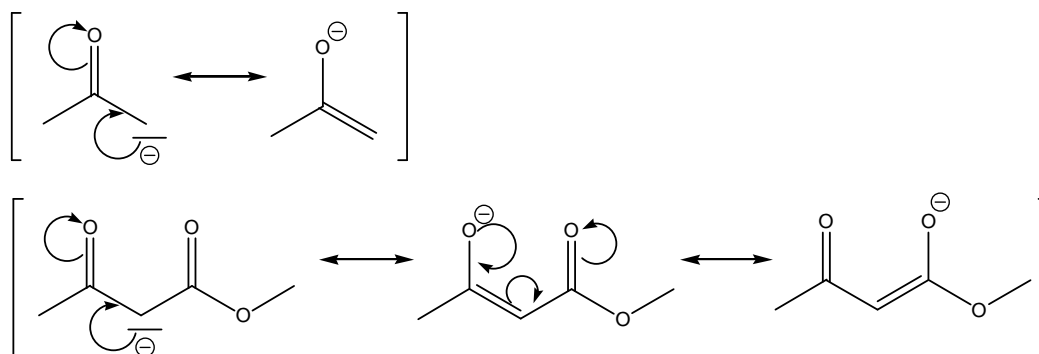


Cette molécule est fortement polaire (séparation de charges dans la forme mésomère de droite). De plus, la partie négative du dipôle est peu encombrée donc peut s'organiser autour des cations par interaction ion-dipôle. En revanche, la partie positive du dipôle est plus encombrée et, ainsi, les anions sont moins bien solvatés. Ce solvant est en outre un solvant polaire non protogène, qui ne peut en outre donner de liaison hydrogène souvent associées à une bonne solvation des anions.

8. L'éthanol est un solvant **polaire et protique**. D'après la question précédente, on sait que l'anion phénolate est moins bien solvaté, donc moins stabilisé dans le DMF que dans l'éthanol. Il est donc plus nucléophile dans le DMF. L'état de transition, également globalement anionique, est donc lui-aussi moins solvaté dans le DMF que dans le méthanol mais la solvation est moins intense (donc moins stabilisatrice) que celle du phénolate car la charge négative est dispersée sur un plus grand volume.

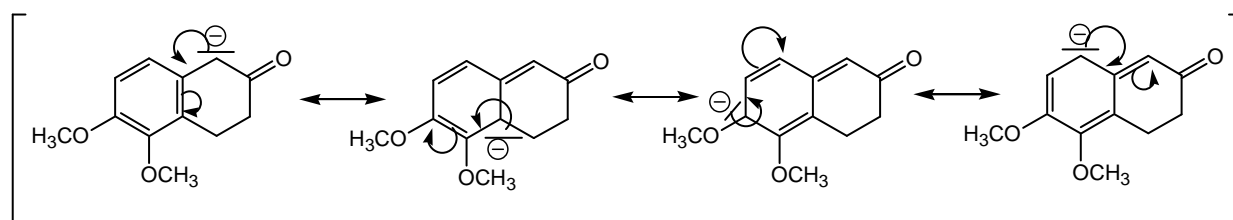
L'énergie d'activation de la réaction est donc plus faible dans le DMF que dans l'éthanol, la réaction est plus facile dans le DMF que dans l'éthanol.

9.

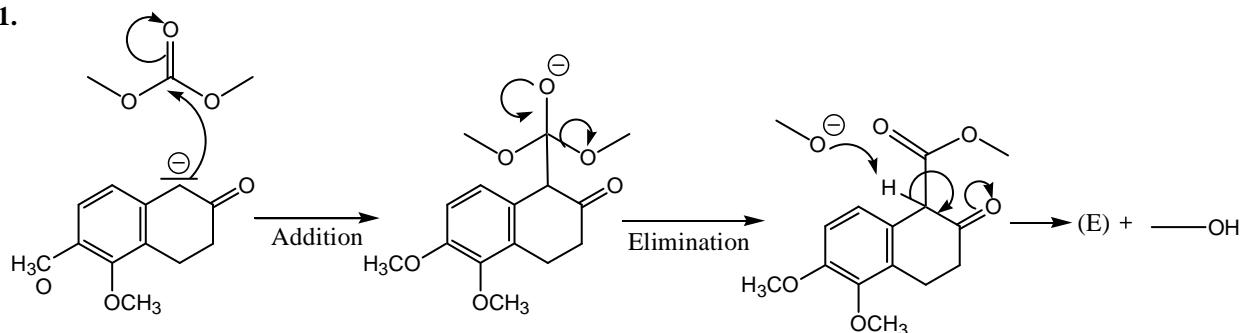


L'énolate de la propanone possède deux formes mésomères tandis que celui du 3-oxobutanoate d'éthyle en possède trois, ce dernier est donc plus stable. C'est donc une base plus faible, ce qui rend le H en α de deux groupes C=O plus acide que le H en α d'un seul groupe C=O, d'où un pKa plus faible (12 contre 20).

10. La réaction entre le méthanolate et (D) est une réaction acido-basique. Il y a déprotonation partielle (c'est-à-dire non totale) en position α du groupe carbonyle, pour conduire à l'énolate. On choisit la position la plus proche du groupe benzénique, car l'énolate sera alors stabilisé par mésomérie :

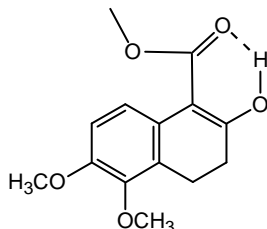


11.

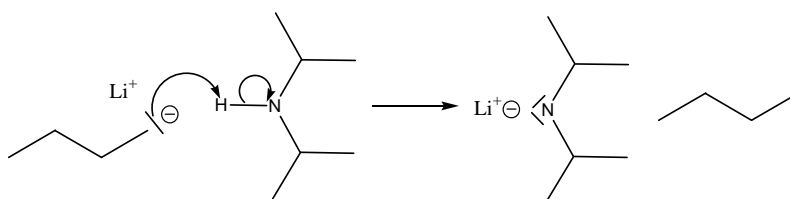


L'énolate formé est nucléophile et il va s'additionner sur le carbone fonctionnel du carbonate de diméthyle, fortement électrophile, car lié à trois atomes d'oxygène fortement électronégatifs. Une élimination d'ion éthanolate s'ensuit et ce dernier déprotone le composé (**F**) précédemment obtenu pour conduire à l'énolate (**E**), base conjuguée commune de (**F**) et de son tautomère dicarbonylé. Cette étape est fortement déplacée dans le sens direct.

12.

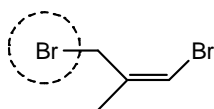


13. C'est encore une réaction acido-basique :



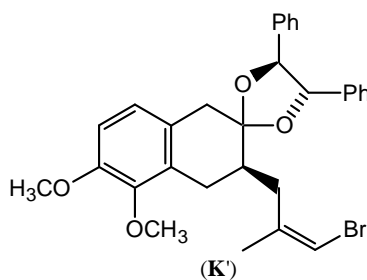
Il se dégage du **butane**.

14. Une **substitution nucléophile**. L'atome de brome porté par un carbone aliphatique primaire est le nucléofuge.

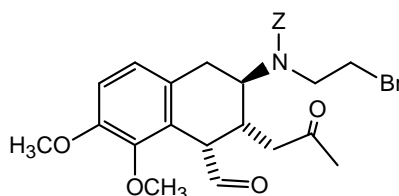


15. En présence de LiOH, l'ester est **saponifié**, c'est-à-dire transformé en ion carboxylate et en alcool.

16. **K'** est un diastéréoisomère de **K** :



17. **M** :



Troisième Partie : Séparation des éléments des terres rares

1. Étude de l'extraction du cation métallique M^{3+} par un agent d'extraction chélatant HR

1.1.a. On parle de système par échange d'ions dans la mesure où les ions $M^{3+}_{(aq)}$ sont remplacés par les ions $H^+_{(aq)}$ en phase aqueuse.

1.1.b. Comme on considère qu'en phase aqueuse, M est uniquement sous forme $M^{3+}_{(aq)}$ tandis qu'il est presque exclusivement sous forme $MR_{3(org)}$ en phase organique, on a :

$$D_M = \frac{[M_{(org)}]_{tot}}{[M_{(aq)}]_{tot}} = \frac{[MR_{3(org)}]}{[M^{3+}_{(aq)}]} = K_{ex} \cdot \left(\frac{[HR_{(org)}]}{[H^+_{(aq)}]} \right)^3$$

Interprétation : on constate qu'une augmentation du pH entraîne une augmentation de D_M , donc une augmentation de la concentration en M en phase organique. Autrement dit, une augmentation du pH améliore le rendement de l'extraction.

1.1.c Pour permettre la formation d'un chélate, HR doit posséder au moins deux doublets libres. Pour présenter une faible affinité pour les milieux aqueux mais une grande affinité pour les phases organiques, HR doit être **peu polaire** et **aprotique** (il ne doit pas assurer la formation de liaisons hydrogène). (*Remarque : Pour simplifier la compréhension de ces phénomènes, on peut utiliser la règle empirique selon laquelle « les semblables dissolvent les semblables ».*)

1.2.a. Comme HR est en large excès, sa concentration à l'équilibre est quasiment égale à sa concentration initiale, d'où :

$$D_M = K_{ex} \cdot \left(\frac{[HR_{(org)}]}{[H^+_{(aq)}]} \right)^3 \approx K_{ex} \cdot \left(\frac{C_{HR}}{[H^+_{(aq)}]} \right)^3$$

Soit : $\log(D_M) = \log(K_{ex}) + 3 \cdot \log(C_{HR}) + 3 \cdot pH$

D'autre part, comme on se place dans le cas particulier où $V_{org} = V_{aq}$:

$$\rho_M = \frac{n_{MR_{3(org)}}}{n_{M^{3+}_{(aq)}} + n_{MR_{3(org)}}} \times 100 = \frac{[MR_{3(org)}]V_{(org)}}{[M^{3+}_{(aq)}]V_{(aq)} + [MR_{3(org)}]V_{(org)}} \times 100 = \frac{[MR_{3(org)}]}{[M^{3+}_{(aq)}] + [MR_{3(org)}]} \times 100$$

Et donc :
$$\rho_M = \frac{1}{1 + \frac{[M^{3+}_{(aq)}]}{[MR_{3(org)}]}} \times 100 = \frac{1}{1 + \frac{1}{D_M}} \times 100 \text{ CQFD}$$

Soit : $\rho_M = \frac{K_{ex} \cdot C_{HR}^3}{K_{ex} \cdot C_{HR}^3 + 10^{-3pH}} \times 100$

1.2.b. D'après la question précédente, on a
$$D_M = \frac{\rho_M}{100 - \rho_M}$$

Par ailleurs,
$$pH = \frac{1}{3} \cdot pK_{ex} + pC_{HR} - \frac{1}{3} pD_M$$

D'où les valeurs :

ρ_M	D_M	$pH \approx$
1	1/99	$\frac{1}{3} \cdot pK_{ex} + pC_{HR} - \frac{2}{3}$
99	99	$\frac{1}{3} \cdot pK_{ex} + pC_{HR} + \frac{2}{3}$

L'intervalle de pH recherché vaut donc environ $4/3$, soit 1.3.

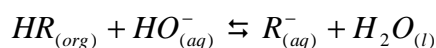
1.2.c. Pour la demi-extraction, $\rho_M = 50$, $D_M = 1$ et
$$pH = \frac{1}{3} \cdot pK_{ex} + pC_{HR}$$

Le pH pour la demi-extraction est d'autant plus faible que K_{ex} et C_{HR} sont **grands**.

Cela se comprend qualitativement :

- Plus K_{ex} est grand, plus $MR_{3(org)}$ est stable et moins il faut ajouter d'ions $H_{(aq)}^+$ pour déplacer l'équilibre $3HR_{(org)} + M_{(aq)}^{3+} \rightleftharpoons MR_{3(org)} + 3H_{(aq)}^+$ dans le sens direct ;
- Plus C_{HR} est grand, et plus l'équilibre $3HR_{(org)} + M_{(aq)}^{3+} \rightleftharpoons MR_{3(org)} + 3H_{(aq)}^+$ est déplacé dans le sens direct.

1.3.a. Il suffit de se placer à un pH suffisamment basique pour transformer HR , peu soluble en phase aqueuse, en R^- qui peut établir des liaisons hydrogène avec l'eau. La réaction qui se produit s'écrit :



1.3.b. L'énoncé stipule que l'agent d'extraction n'est soluble en phase organique que sous forme HR ; on a donc :

$$D_{HR} = \frac{[HR_{(org)}]}{[HR_{(aq)}] + [R_{(aq)}^-]} = \frac{[HR_{(org)}]}{[HR_{(aq)}] \cdot \left(1 + \frac{K_A \cdot c^0}{h} \right)} \Rightarrow \boxed{D_{HR} = \frac{D_{HR}^0}{1 + \frac{K_A \cdot c^0}{h}}}$$

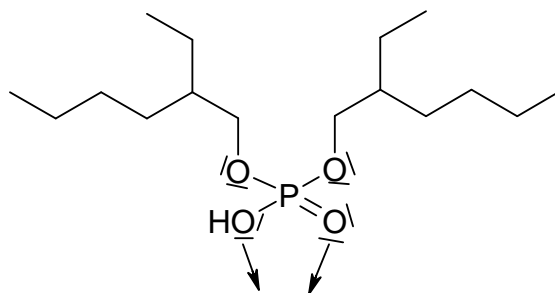
On vérifie que D_{HR} augmente lorsque le pH diminue. HR est donc d'autant plus abondant en phase organique que le pH est petit.

1.3.c. Industriellement, il faut donc un compromis :

- Le pH doit être suffisamment élevé pour que M passe en phase organique ;
- Le pH doit être suffisamment faible pour que HR soit en proportion notable en phase organique.

2. Séparation de deux ions lanthanides Sm^{3+} et Eu^{3+}

2.1. Les deux sites susceptibles de fixer l'ion M^{3+} sont les atomes d'oxygène porteurs de doublets (délocalisés), non liés aux groupes alkyles.



Ce ligand bidentate remplit les conditions du **1.1.3.** : en particulier, il ne peut pas établir de liaisons hydrogène et les longues chaînes carbonées contribuent à le rendre hydrophobe.

2.2.a. On a vu que $D_M = K_{ex} \cdot \left(\frac{C_{HR}}{[H^+_{(aq)}]} \right)^3$; on a donc $\boxed{\frac{D_{Eu}}{D_{Sm}} = \frac{K_{Eu}}{K_{Sm}} = 2,0}$

2.2.b. D'après la question 1.2.3., $pH_{1/2} = \frac{1}{3} \cdot pK_{ex} + pC_{HR}$. On a donc :

$$\boxed{\Delta pH_{1/2} = \frac{1}{3} \cdot |pK_{Eu} - pK_{Sm}|}$$

$$\boxed{\Delta pH_{1/2} = 0,1}$$

Cette valeur est très faible, l'extraction sera faiblement sélective.

2.3.

Soient $c_{Sm^{3+}}^0$ et $c_{Eu^{3+}}^0$ les concentrations initiales respectives en ions Sm^{3+} ou en ions Eu^{3+} en phase aqueuse. On a $c_{Sm^{3+}}^0 = c_{Eu^{3+}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Soit C_{HR}^0 la concentration initiale de HR en phase organique. On a $C_{HR}^0 = 1,0 \cdot 10^0 \text{ mol.L}^{-1}$

On vérifie que HR est en large excès par rapport à Sm^{3+} et Eu^{3+} . On considèrera donc sa concentration constante.

A l'équilibre thermodynamique, les concentrations sont données dans le tableau :

$[HR_{(org)}]$	$[M^{3+}_{(aq)}]$	$[MR_{3(org)}]$	$[H^+_{(aq)}]$
$\approx C_{HR}$	$c_{M^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m}{100} \right)$	$\frac{c_{M^{3+}}^0 \cdot \rho_m}{100}$	h

D'après les valeurs de l'énoncé, $h = C_{HR} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

On a donc
$$K_{ex} = \frac{\rho_m}{(100 - \rho_m)} \cdot \frac{h^3}{C_{HR}^3} = \frac{\rho_m}{(100 - \rho_m)}$$

Ainsi $\boxed{\rho_m^{Eu} = \frac{20}{21} \times 100}$ et $\boxed{\rho_m^{Sm} = \frac{10}{11} \times 100}$

Soit, à l'équilibre thermodynamique :

	$[Eu^{3+}_{(aq)}]$	$[Sm^{3+}_{(aq)}]$	$[EuR_{3(org)}]$	$[SmR_{3(org)}]$
Concentration	$c_{Eu^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Eu}}{100}\right)$	$c_{Sm^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Sm}}{100}\right)$	$\frac{c_{Eu^{3+}}^0 \cdot \rho_m^{Eu}}{100}$	$\frac{c_{Sm^{3+}}^0 \cdot \rho_m^{Sm}}{100}$
Quantité de matière	$n_{Eu^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Eu}}{100}\right)$	$n_{Sm^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Sm}}{100}\right)$	$\frac{n_{Eu^{3+}}^0 \cdot \rho_m^{Eu}}{100}$	$\frac{n_{Sm^{3+}}^0 \cdot \rho_m^{Sm}}{100}$
Application numérique	$4,8 \cdot 10^{-7}$ mol	$9,1 \cdot 10^{-7}$ mol	$9,5 \cdot 10^{-6}$ mol	$9,1 \cdot 10^{-6}$ mol

2.4.a et 2.4.b

D'après le tableau précédent, pour un élément M donné, le pourcentage qui reste en phase organique est égal à ρ_m^M tandis que le pourcentage qui passe en phase aqueuse vaut $100 - \rho_m^M$.

On obtient à l'issue de l'extraction :

	$[Eu^{3+}_{(aq)}]$	$[Sm^{3+}_{(aq)}]$	$[EuR_{3(org)}]$	$[SmR_{3(org)}]$
Concentration	$c_{Eu^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Eu}}{100}\right) \cdot \frac{\rho_m^{Eu}}{100}$	$c_{Sm^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Sm}}{100}\right) \cdot \frac{\rho_m^{Sm}}{100}$	$c_{Eu^{3+}}^0 \cdot \left(\frac{\rho_m^{Eu}}{100}\right)^2$	$c_{Sm^{3+}}^0 \cdot \left(\frac{\rho_m^{Sm}}{100}\right)^2$
Quantité de matière	$n_{Eu^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Eu}}{100}\right) \cdot \frac{\rho_m^{Eu}}{100}$	$n_{Sm^{3+}}^0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_m^{Sm}}{100}\right) \cdot \frac{\rho_m^{Sm}}{100}$	$n_{Eu^{3+}}^0 \cdot \left(\frac{\rho_m^{Eu}}{100}\right)^2$	$n_{Sm^{3+}}^0 \cdot \left(\frac{\rho_m^{Sm}}{100}\right)^2$
Application numérique	$4,5 \cdot 10^{-7}$ mol	$8,3 \cdot 10^{-7}$ mol	$9,1 \cdot 10^{-6}$ mol	$8,3 \cdot 10^{-6}$ mol

2.4.c. La phase organique s'appauvrit en chacun des deux lanthanides après lavage en phase aqueuse acide, mais davantage en samarium. Le procédé suppose une cascade d'opérations d'extractions en phase organique et aqueuse (extraction « fractionnée »).

Quatrième Partie : Complexation des ions cuivre(II) par l'ammoniac

1)



2)

$$pK_{d1} = 5,8 ; pK_{d2} = 5$$

3)

	$V(NH_3) = 1,5 \text{ mL}$		$V(NH_3) = 3 \text{ mL}$	
	pNH_3 ou %	$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	pNH_3 ou %	$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$
NH_3	5,5	$3,2 \cdot 10^{-6}$	4,35	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Cu^+	28 %	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1 %	$3,8 \cdot 10^{-4}$
$[CuNH_3]^+$	54 %	$2,3 \cdot 10^{-2}$	19 %	$7,3 \cdot 10^{-3}$
$[Cu(NH_3)_2]^+$	18 %	$7,8 \cdot 10^{-3}$	80 %	$3,1 \cdot 10^{-2}$