

ENS, filière PC 2007

Première partie : formation de particules à partir de précurseurs en solution aqueuse

Sujet très calculatoire et dont on peut se demander s'il juge bien les compétences des candidats en chimie. Ce problème ressemble beaucoup à une partie de l'épreuve de sélection française des Olympiades Internationales de Chimie de 2004 : ressemblance trop marquée pour que ce soit fortuit.

Partie AL'eau et les cations en solution aqueuse

A.1. Orbitales moléculaires de l'eau

A.1.1.

Six électrons de valence pour O, un pour chaque H : il y a donc quatre doublets à placer, les quatre niveaux représentés sont donc doublement occupés.

Configuration électronique de la molécule d'eau : $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2$

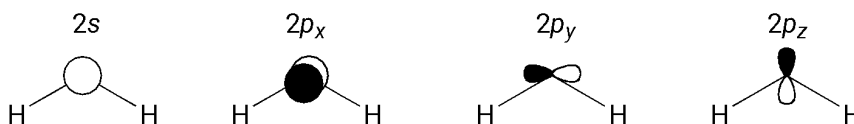
A.1.2.

Quatre OA de valence pour O, une OA de valence pour chaque H : on construit ainsi six OM, il y en a donc deux autres de plus haute énergie que celles représentées.

A.1.3.

Orbitales des fragments O et H, H :

Pour le fragment O :



Pour le fragment H, H :



A.1.4.

Comme les deux atomes H sont beaucoup plus éloignés que dans la molécule H_2 , le recouvrement entre les deux OA $1s$ est beaucoup plus faible, leur interaction est donc réduite et l'écart énergétique entre σ_{H-H} et σ_{H-H}^* faible.

A.1.5.1.

Le recouvrement entre $2p_x(O)$ et σ_{H-H} et σ_{H-H}^* est nul par symétrie, il n'y a donc pas d'interaction entre ces orbitales : l'OM $1b_1$ est donc confondue avec $2p_x(O)$.

A.1.5.2.

Cette OM ne résulte donc ni de la stabilisation, ni de la déstabilisation d'une orbitale de fragment, elle est donc non liante.

A.1.6.1.

La seule OA de l'atome O de symétrie compatible avec $\sigma_{\text{H-H}}^*$, donc seule à pouvoir interagir avec elle, est $2p_y(\text{O})$.

A.1.6.2.

L'énergie de $1b_2$ est inférieure à celles de $2p_y(\text{O})$ et de $\sigma_{\text{H-H}}^*$ (qui est supérieure à celle de $1s(\text{H})$), l'interaction conduisant à $1b_2$ est donc liante.

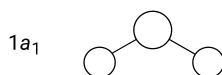
A.1.6.3.



A.1.7.1.

$1a_1$ est le fruit de l'interaction entre $2s(\text{O})$, $2p_z(\text{O})$ et $\sigma_{\text{H-H}}$; comme elle est très basse en énergie, on ne retient que l'interaction $2s(\text{O}) - \sigma_{\text{H-H}}$, l'OA $2p_z(\text{O})$ est supposée d'énergie trop élevée.

A.1.7.2.



A.1.8.1.

L'interaction entre le fragment $\sigma_{\text{H-H}}$ et le fragment $2s(\text{O})$, $2p_z(\text{O})$ dans $2a_1$ est faiblement liant, l'énergie de cette OM est inférieure à celles de $2p_z(\text{O})$ et $1s(\text{H})$, on peut donc la considérer comme faiblement liante ou « non liante ascendant liant »...

A.1.8.2.

Les OM traduisant le caractère base de LEWIS de la molécule d'eau sont les deux plus hautes occupées ($2a_1$ et $2b_1$). Puisque l'énoncé incite à faire un lien entre deux modèles qui n'ont pas grand chose à voir, on peut dire que les électrons peuplant ces deux niveaux pratiquement non liants correspondent aux deux doublets libres de la représentation de LEWIS qui permettent d'interpréter le caractère base de LEWIS de l'eau dans ce modèle.

A.2 Électronégativités et charges partielles dans la molécule d'eau

A.2.1.

Électronégativité : grandeur qui caractérise la faculté d'un atome à attirer un doublet électronique lorsqu'il est lié de façon covalente à un autre atome.

Autres échelles : PAULING, MULLIKEN.

A.2.2.1.

$$EI = E(Z-1) - E(Z)$$

$$AE = E(Z) - E(Z+1)$$

A.2.2.2.

Par un développement limité à l'ordre 2 de E :

$$E(Z+1) = E(Z) + \left(\frac{\partial E}{\partial N_e} \right)_{N_e=Z} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_e^2} \right)_{N_e=Z} \quad (R1)$$

$$E(Z+1) = E(Z) - \chi^* - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial N_e} \right)_{N_e=Z} \quad (R2)$$

D'où :

$$E(Z+1) = E(Z) + \chi^* - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial N_e} \right)_{N_e=Z}$$

De même :

(R3)

Par (R2) + (R3), on déduit :

$$EI + AE = E(Z-1) - E(Z+1) = 2\chi^* \quad (R4),$$

d'où

$$\chi^* = \frac{EI + AE}{2} \quad (R5).$$

A.2.3.1.

« Charge effective d'un noyau » : ne veut rien dire... La charge effective ressentie par un électron dans un noyau correspond à la charge (positive) du noyau diminuée par l'écran (charge négative) imposé par les électrons situés entre celui considéré et le noyau. On utilise en général le modèle de SLATER pour l'évaluer.

A.2.3.2.

L'électronégativité d'ALLRED-ROCHOW décrit un aspect électrostatique : capacité d'un atome isolé à plus ou moins perdre ou capter des électrons.

A.2.4.1.

$$\delta_j = \frac{\chi - \chi_j^*}{k\sqrt{\chi_j^*}}$$

Par l'équation (1) de l'énoncé :

(R6)

On en déduit :

$$\sum_j \delta_j = z = \frac{\chi}{k} \sum_j \frac{1}{\sqrt{\chi_j^*}} - \frac{1}{k} \sum_j \sqrt{\chi_j^*} \quad (R7),$$

$$\chi = \frac{\sum_j \sqrt{\chi_j^*} + kz}{\sum_j \frac{1}{\sqrt{\chi_j^*}}}$$

qui donne immédiatement :

(R8).

A.2.4.2.

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 2\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}{1} + \frac{2}{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*}}}{\frac{1}{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*}} + \frac{2}{\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}}$$

Application de (R8) à H₂O :

(R9).

A.2.4.3.

Dans NaF : $\chi_{\text{Na}} = \chi_{\text{Na}}^* + k\sqrt{\chi_{\text{Na}}^*}\delta_{\text{Na}} = \chi_{\text{F}} = \chi_{\text{F}}^* - k\sqrt{\chi_{\text{F}}^*}\delta_{\text{Na}}$ (R10)

$$k = \frac{\chi_{\text{F}}^* - \chi_{\text{Na}}^*}{\delta_{\text{Na}}(\sqrt{\chi_{\text{Na}}^*} + \sqrt{\chi_{\text{F}}^*})} = 1,36$$

On en déduit :

A.2.4.4.

Par application numérique sur (R9) : $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,49$.

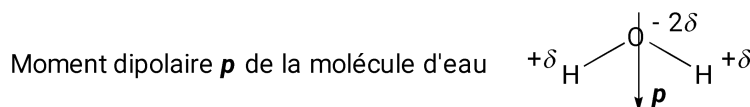
À partir de l'équation (1) de l'énoncé :

$$\delta_{\text{H}} = \frac{\chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{H}}^*}{k\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}} = 0,20 \text{ et } \delta_{\text{O}} = \frac{\chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{O}}^*}{k\sqrt{\chi_{\text{O}}^*}} = -0,40 = -2\delta_{\text{H}}$$

A.2.5.1.

D = Debye, unité de moment dipolaire.

A.2.5.2.



A.2.5.3.

Électrostatiquement, la molécule d'eau revient à :



D'où $p = 2\delta d_{\text{O-H}} \cos\theta$ et $\delta = \frac{p}{2d_{\text{O-H}} \cos\theta} = 5,2 \cdot 10^{-20} \text{ C} = 0,33 |e|$

Le modèle proposé en A.2.4.4. sous-estime nettement δ : il n'est pas parfait et ne tient pas compte des liaisons H intermoléculaires, qui polarisent davantage la molécule.

A.3 Propriétés acido-basiques des cations métalliques en solution aqueuse

Appeler h (nombre stœchiométrique) un « taux d'hydrolyse » n'est vraiment pas adroit !

A.3.1.

$$\chi = \frac{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 2\sqrt{\chi_{\text{H}}^*} + k\delta_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{1}{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*}} + \frac{2}{\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}} \quad (R11)$$

En appliquant la relation (2) de l'énoncé :

$$\frac{\chi}{\chi_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 2\sqrt{\chi_{\text{H}}^*} + k\delta_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 2\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}$$

En divisant par (R9) :

(R12)

Et la vieille (R12) conduit à la relation (4) de l'énoncé :

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 2\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}{k} \left(\frac{\chi}{\chi_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right) \quad (4)$$

A.3.2.

Si $\chi > \chi_{\text{H}_2\text{O}}$, alors $\delta_{\text{H}_2\text{O}} > 0$ d'après (4), la molécule d'eau libère donc plus facilement H^+ et l'eau coordinante est donc plus acide que l'eau solvant.

Comparaison de stabilité idiote : que dire de deux espèces ne comportant pas le même nombre d'atomes ?

A.3.3.1.

Hexaaquatitane (IV)

A.3.3.2.

Par application de la relation (4) de l'énoncé, on trouve : $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51$

A.3.3.3.

La molécule d'eau est donc très fortement polarisée, ce complexe est donc très acide. L'énoncé attend sans doute la réponse « instable dans l'eau » ou encore « acide fort »...

A.3.4.1.

Coordinnence : nombre de plus proches voisins. Ici : nombre de ligands fixés à un cation métallique. Elle dépend des tailles du cation et du ligand, du nombre d'électrons d dans le cation au travers de la règle dite des dix-huit électrons.

A.3.4.2.

Le ligand étant neutre, z est le nombre d'oxydation de l'élément M dans le complexe.

A.3.4.3.

Lorsque z augmente, le complexe est de plus en plus acide et l'équilibre (3) est donc déplacé vers la droite.

A.3.5.1.

Pour le complexe du manganèse, on trouve $h = 0,51$, la forme prédominante est donc $\text{Mn}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^+$.

Pour le complexe du titane, on trouve $h = 2,87$, la forme prédominante est donc $\text{Ti}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3^+$.

Pour le complexe du silicium, on trouve $h = 3,81$, la forme prédominante est donc $\text{Si}(\text{OH})_4$.

A.3.5.2.

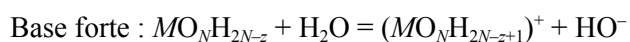
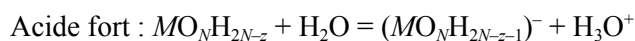
On constate que h augmente quand z augmente (charge plus importante) et N diminue (charge dispersée sur moins de ligands).

A.4 Propriétés acido-basiques d'espèces neutres en solution aqueuse

A.4.1.

Question devinette. $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ devaient être des réponses attendues.

A.4.2.



A.4.3.1.

En écrivant l'égalité de l'électronégativité de la base conjuguée (chargée -1) et de l'eau grâce à la relation (2) de l'énoncé :

$$\chi = \frac{\sqrt{\chi_M^*} + N\sqrt{\chi_O^*} + (2N - z - 1)\sqrt{\chi_H^*} - k}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^*}} + \frac{N}{\sqrt{\chi_O^*}} + \frac{2N - z - 1}{\sqrt{\chi_H^*}}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{R13})$$

Après développement, on obtient l'équation du second degré :

$$\left(\sqrt{\chi_M^*}\right)^2 + \left(N\sqrt{\chi_O^*} + (2N - z - 1)\sqrt{\chi_H^*} - k - \frac{N\chi_{H_2O}}{\sqrt{\chi_O^*}} - \frac{(2N - z - 1)\chi_{H_2O}}{\sqrt{\chi_H^*}} \right) \sqrt{\chi_M^*} - \chi_{H_2O} = 0$$

A.4.3.2.

Dans le cas d'un complexe du type $M(OH)_4$, l'équation du second degré (6) devient simplement $\chi_M^* = \chi_{H_2O} = 2,49$, or $\chi_{Si}^* = 1,74 < 2,49$ donc $Si(OH)_4$ n'est pas un acide fort. En revanche, $\chi_C^* = 2,50 > 2,49$, $C(OH)_4$ (le dihydrate du dioxyde de carbone) serait donc un acide fort.

A.4.3.3.

Qualitativement, quand z augmente, les molécules d'eau sont de plus en plus polarisées, le complexe est de plus en plus acide et le seuil d'électronégativité χ_M^* diminue donc.

Quantitativement : la seule solution positive de l'équation (6) de l'énoncé est :

$$X_1 = \frac{-\lambda_a + \sqrt{\lambda_a^2 + 4\chi_{H_2O}}}{2} \quad (R14)$$

$$2 \frac{dX_1}{d\lambda_a} = -1 + \frac{\lambda_a}{\sqrt{\lambda_a^2 + 4\chi_{H_2O}}} \quad (R15)$$

D'où :

Or $\lambda_a < \sqrt{\lambda_a^2 + 4\chi_{H_2O}}$ donc $\frac{dX_1}{d\lambda_a} < 0$ et puisque λ_a est une fonction croissante de z , on déduit que $\chi_M^* = X_1^2$ diminue quand z augmente.

Partie B Formation de particules à partir de précurseurs en solution aqueuse : étude de la nucléation

B.1 Aspects thermodynamiques de la nucléation

Le préambule n'est pas très clair : n est-il un nombre de particules ou un nombre stœchiométrique ? ΔG_{nuc} est-il une véritable variation d'enthalpie libre ou une enthalpie libre de réaction ?

B.1.1.1.

Formation d'une bulle de savon ? Mesure de l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une lame de liquide dans l'air ?

B.1.1.2.

$$G(P_n(s)) = n\mu_s + \gamma A \quad \text{et} \quad G(nP) = n\mu_L \quad \text{d'où} \quad \Delta G_{nuc} = n(\mu_s - \mu_L) + \gamma A \quad (R16)$$

B.1.1.3.

Par différenciation de l'équation (8) de l'énoncé et par identification avec (9), on obtient la relation (R17) analogue à la relation de GIBBS-DUHEM.

$$\sum_j N_j d\mu_j + A d\gamma = 0 \quad (R17)$$

B.1.2.1.

À l'équilibre thermodynamique, $C_L = C_S$ d'où $\Sigma = 1$.

B.1.2.2.

« On assimilera activités et concentrations » : chaque année, les ENS font peu de cas de l'homogénéité des grandeurs.

Dans une situation d'équilibre avec $C_L = C_S$, $\mu_S = \mu_L$ donne :

$$\mu_S^\circ = \mu_L^\circ + k_B T \ln \frac{C_S}{C^\circ} \quad (R18).$$

Dans une situation hors-équilibre avec $C_L \neq C_S$: $\mu_L = \mu_L^\circ + k_B T \ln \frac{C_L}{C^\circ}$ (R19).

Avec la relation (R18) et $\mu_S = \mu_S^\circ$, on obtient : $\mu_L = \mu_S + k_B T \ln \Sigma$ (R20).

B.1.3.

En utilisant (R16) et (R17), on obtient immédiatement :

$$\Delta G_{nuc} = -nk_B T \ln \Sigma + \gamma A \quad (R21).$$

B1.4.1.

On note v le volume du germe constitué de n précurseurs, en négligeant tout volume interstitiel, et r son rayon :

$$v = nV = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (R22)$$

$$\text{d'où } r = \left(\frac{3nV}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (R23)$$

L'aire du germe est donnée par $A = 4\pi r^2$ (R24),

$$\text{on en déduit la relation demandée : } A = n^{2/3} (36\pi V^2)^{1/3} \quad (R25).$$

B.1.4.2.

La relation (R21) donne $\Delta G_{nuc} = -nk_B T \ln \Sigma + \gamma n^{2/3} (36\pi V^2)^{1/3}$ (R26).

B.1.4.3.

$$\text{Par dérivation de (R26) : } \frac{d\Delta G_{nuc}}{dn} = -k_B T \ln \Sigma + \frac{2}{3} \gamma n^{-1/3} (36\pi V^2)^{1/3} \quad (R27)$$

$$n^* = \frac{36\pi V^2 \left(\frac{2}{3} \gamma \right)^3}{(k_B T \ln \Sigma)^3} \quad (R28).$$

ΔG_{nuc} admet donc un extremum pour $n = n^*$ avec

Pour que n^* soit positif, il faut donc $\Sigma > 1$.

B.1.4.4.

$\frac{d^2 \Delta G_{nuc}}{dn^2} = -\frac{2}{9} \gamma n^{-4/3} (36\pi V^2)^{1/3} < 0$, cet extremum est donc un maximum : à partir de $n > n^*$, la nucléation devient spontanée puisqu'elle s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre.

B.1.5.1.

n^* correspond au maximum de ΔG_{nuc} identifié à la question précédente.

B.1.5.2.

$$n^* = \frac{32\pi V^2 \gamma^3}{3(k_B T \ln \Sigma)^3}$$

Calcul déjà effectué en B.1.4.3., on peut aussi écrire

B.1.5.3.

$r^* = n^* V$ d'où $r^* = \left(\frac{3n^* V}{4\pi} \right)^{1/3}$. En injectant l'expression de n^* , on obtient :

$$r^* = \frac{2\gamma V}{k_B T \ln \Sigma} \quad (R29).$$

B.1.5.4.

On en déduit que r^* est proportionnel à γ : le « coût énergétique » d'augmentation de surface est surtout important à la formation du germe, il est donc logique que r^* augmente avec γ .

De même, quand la sursaturation Σ augmente, il est plus facile de créer le germe donc il est logique que r^* diminue.

B.1.5.5.

Si $r > r^*$, le sens d'évolution spontanée (diminution de G) conduit à l'augmentation de la taille du germe ; si $r < r^*$, l'évolution spontanée correspond à sa dissolution.

B.1.5.6.

	n^*	r^*
$\Sigma = 10$	35	630
$\Sigma = 100$	4	315

Il est donc beaucoup plus facile de former un germe lorsque la sursaturation est élevée.

B.2 Aspects cinétiques de la nucléation

B.2.1.

Facteur préexponentiel ? Vitesse caractéristique ? Vitesse limite ?

B.2.2.

ΔG^* est l'enthalpie libre d'activation : c'est la barrière énergétique à franchir pour former les germes.

B.2.3.

Pour $n = n^*$, l'extremum de ΔG_{nuc} dans la relation (R27) conduit à :

$$n^* k_B T \ln \Sigma = \frac{2}{3} \gamma (n^*)^{2/3} (36\pi V^2)^{1/3} \quad (R30)$$

La relation (R26) donne alors : $\Delta G_{nuc}(n^*) = \Delta G^* = \frac{1}{2} n^* k_B T \ln \Sigma$ (R31)

B.2.4.

L'application de la relation (11) de l'énoncé donne directement :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{n^* \ln \Sigma}{2}\right) \quad (R32)$$

B.2.5.

En injectant l'expression de n^* (équation (10) de l'énoncé), on obtient :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3(k_B T)^3 (\ln \Sigma)^2}\right) \quad (R33)$$

Il n'y a donc pas de relation du type $J = k C_L^a$, donc la réaction n'admet pas d'ordre.

B.2.6.

Indice 1 pour $\Sigma_1 = 10$ et indice 2 pour $\Sigma_2 = 100$. La relation (R33) conduit à :

$$\frac{J_1}{J_2} = \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3(k_B T)^3} \left(\frac{1}{(\ln \Sigma_1)^2} - \frac{1}{(\ln \Sigma_2)^2}\right)\right) \approx 9.10^{-14}.$$

La vitesse est donc très largement plus élevée pour $\Sigma_2 = 100$: la sursaturation doit être élevée pour que la germination soit cinétiquement possible.

B.2.7.

Si on place des germes d'un solide de structure proche, la tension superficielle diminue et, d'après (R33), la vitesse de germination augmente (car n^* diminue).

B.2.8.

Une fois la nucléation démarrée, les germes trop petits éventuellement formés ensuite se redissolvent, et les particules solides sont alors en nombre constant (d'autant que la sursaturation diminue) et croissent à la même vitesse : on obtient ainsi un ensemble homogène de particules de même taille.

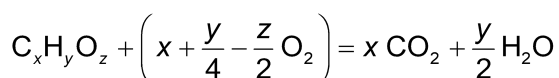
Seconde partie : parfumerie et chimie organique

Sujet très facile pour un prof, délicat par moments pour un étudiant, copier collé éhonté d'une grosse partie du problème d'agrégation de chimie 1994. Vieille chimie qui n'est plus enseignée pour la partie C (oxydations d'alcènes et de cétones)...

Partie C. Détermination de la structure de la civétone

C.1. Analyse quantitative

C.1.1. Soit $C_xH_yO_z$ la formule brute de la civétone. L'équation de combustion s'écrit :



La fraction massique de carbone τ_C dans la molécule a pour valeur ($M(X)$ est la masse molaire de X, $m(\text{éch})$ est la masse d'échantillon) :

$$\tau_C = \frac{m(C)}{m(\text{éch})} = \frac{n(C)}{m(\text{éch})} M(C) = \frac{n(CO_2)}{m(\text{éch})} M(C) = \frac{m(CO_2)}{m(\text{éch})} \frac{M(C)}{M(CO_2)}$$

De même :

$$\tau_H = \frac{m(H)}{m(\text{éch})} = \frac{n(H)}{m(\text{éch})} M(H) = 2 \frac{n(H_2O)}{m(\text{éch})} M(H) = 2 \frac{m(H_2O)}{m(\text{éch})} \frac{M(H)}{M(H_2O)}$$

La fraction massique en oxygène est égale à : $\tau_O = 1 - \tau_C - \tau_H$

□ *Application numérique :* $\tau_C = 0,816 \quad \tau_H = 0,120 \quad \tau_O = 0,064$

Une autre expression de la fraction massique en élément est, en s'intéressant à une mole d'échantillon :

$$\tau_C = \frac{12x}{M(A)} \quad \tau_H = \frac{y}{M(A)} \quad \tau_O = \frac{16z}{M(A)}$$

Ici la masse molaire de A est connue, mais souvent c'est la grandeur la moins précisément déterminée (RUZICKA ne disposait pas de la spectrométrie de masse ☺) et il faut l'éliminer de ces équations. Il vient donc :

$$\frac{x}{z} = \frac{\tau_C}{\tau_O} \frac{16}{12} \quad \frac{y}{z} = \frac{\tau_H}{\tau_O} \frac{16}{1}$$

□ *Application numérique :* $x = 17,0 z \quad y = 30,0 z$

La formule brute de la molécule est donc $(C_{17}H_{30}O)_z$ ce qui donne, sachant que $M(A) = 250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $z = 1$. A est donc de formule $C_{17}H_{30}O$.

C.1.2. L'alcane saturé de même nombre d'atomes de carbone aurait pour formule $C_{17}H_{36}$ donc la civétone possède 3 insaturations.

C.2. Addition de dibrome

C.2.1. La décoloration de la solution de dibrome indique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone, ou d'un cycle aromatique hyperréactif (il y aurait alors formation de HBr...)

C.2.2. Formation d'un ion bromonium et ouverture nucléophile de type bimoléculaire à tendance S_N1 . Voir cours.

C.3. Des questions d'un autre âge...

C.3.1. Le test à la DNPH n'est plus au programme. Sa réussite indique la présence d'un groupe carbonyle d'aldéhyde ou cétone (avec un nom se terminant en *one*, on imagine la suite...)

C.3.2. Le mécanisme (hors programme) est une addition nucléophile suivie d'élimination, via prototropies éventuelles selon le milieu (en milieu acide, activation préalable du groupe carbonyle par protonation et prototropies favorisées). Il est reproduit figure 1.

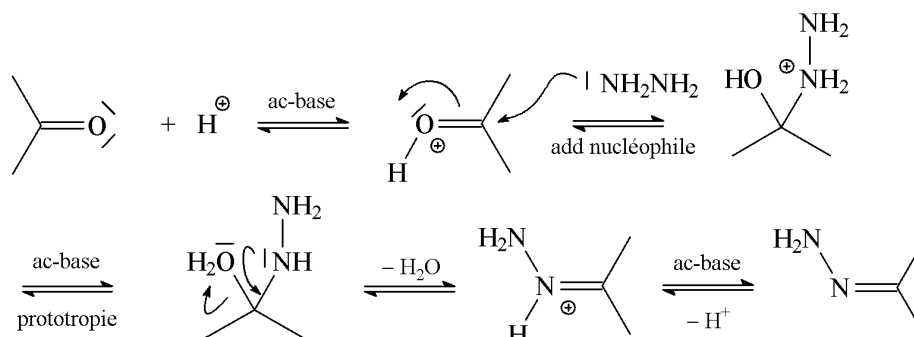


Figure 1 – Mécanisme de formation d'une hydrazone

L'étape cinétiquement déterminante est l'addition nucléophile de l'hydrazine sur le composé carbonyle protoné. On démontre aisément la relation cinétique suivante :

$$r = k \frac{c(N_2H_4)_T \cdot c(PhCOPr)_T}{\left(1 + \frac{K_E}{h}\right) \left(1 + \frac{h}{K_N}\right)}$$

où K_E et K_N représentent les constantes d'acidité des deux couples hydrazinium/hydrazine et cétone protonée/cétone. Les concentrations c_T représentent les concentrations totales des espèces hydrazine et cétone.

La fonction obtenue est une hydrazone substituée.

C.4. Hydrogénation

C.4.1. B ne fixe qu'une mole de dihydrogène par mole donc ne contient qu'une seule double liaison $C = C$.

C.4.2. Le nickel de RANEY est un catalyseur d'hydrogénation. Il s'agit de nickel extrêmement divisé, obtenu par oxydation sélective d'un alliage Al-Ni par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, à chaud. L'aluminium est oxydé en ions tétrahydroxyaluminate, solubles dans l'eau. Il reste alors une « éponge de nickel », pyrophorique et conservée sous l'eau, à l'abri de l'air.

C.4.3. Le mécanisme d'hydrogénation catalytique, en catalyse hétérogène, fait intervenir l'approche des réactifs, l'adsorption (physiorption puis chimisorbtion éventuelle), la transformation dans le site actif, la désorption des produits et l'éloignement de ceux-ci de la surface du catalyseur. Il est reproduit schématiquement figure 2.

L'étape la plus difficile est *a priori* l'adsorption de l'alcène.

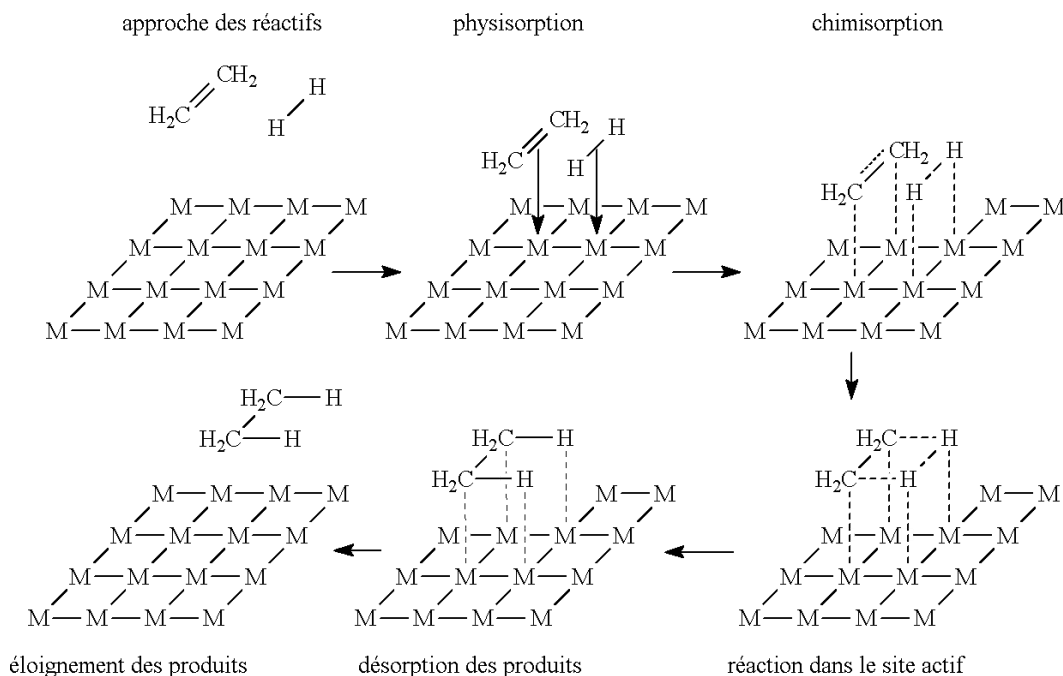
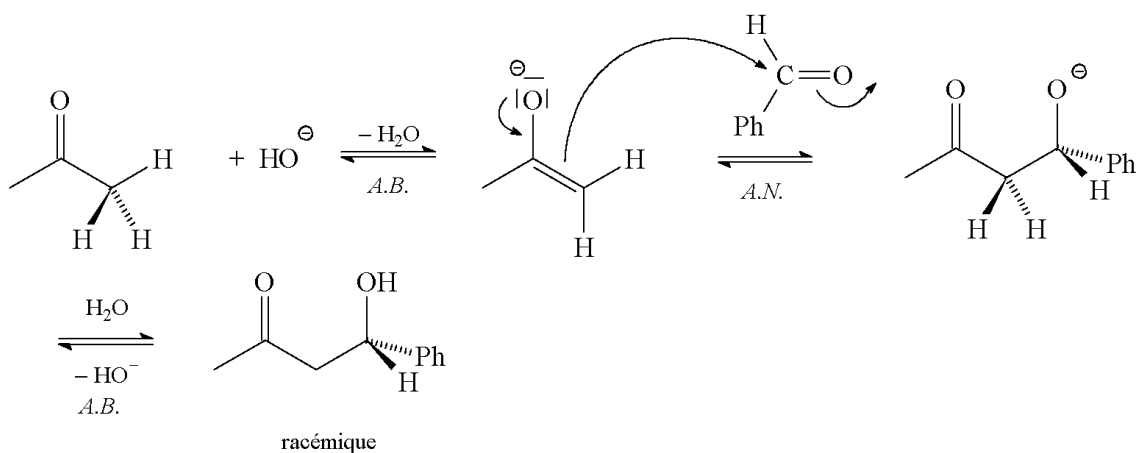


Figure 2 – Mécanisme schématique d'hydrogénation d'un alcène

C.5. Aldolisation croisée

C.5.1. **B** est une cétone énolisable, susceptible de donner une réaction d'aldolisation avec le benzaldéhyde, aldéhyde non énolisable, suivie de crotonisation éventuelle (**on n'en sait rien, malheureusement... puisque C n'est pas donné**). En général, cette manip d'analyse du ^{xix}^{ème} siècle fonctionnait quand la crotonisation était possible dans la foulée...



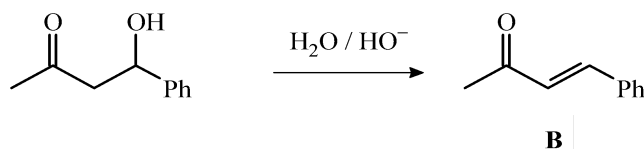


Figure 3 – Mécanisme schématisé de l'aldolisation croisée

C.5.2. **B** se forme par aldolisation croisée, difficile de ne pas l'avoir dit dans la question précédente...

C.5.3. Le mécanisme est une séquence déprotonation partielle – addition nucléophile – prototropie et élimination d'un ion hydroxyde, assistée par le solvant *via* le réseau des liaisons hydrogène (l'ion hydroxyde est un mauvais groupe partant). Il est reproduit schématiquement figure 3 pour la partie aldolisation. Le cétole obtenu en milieu aqueux, s'il possède encore un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en position α du groupe carbonyle se déshydrate en général, dans le cas étudié, par un mécanisme de type E1CB pour conduire au produit **B** à électrons fortement délocalisés donc assez stabilisé.

C.5.4. Le spectre de RMN du benzaldéhyde (référence Sigma-aldrich pour le spectre reproduit figure 4), de meilleure qualité...) fait apparaître :

- un singulet fin ($\delta / \text{ppm} = 9,96$), d'intégration 1H, attribué au noyau de l'atome d'hydrogène du groupe formyle ;
- un doublet de doublets plus ou moins bien résolu, selon l'origine du spectre ($\delta / \text{ppm} = 7,83$), d'intégration 2H, attribué aux noyaux des atomes d'hydrogène H-2C et H-6C, chimiquement équivalents. Chacun d'eux est couplé au noyau H-3C par une constante de couplage $^3J_{23}$ (dont il est impossible de donner la valeur, la fréquence d'enregistrement du spectre n'étant pas donnée ☹) et au noyau H-4C par une constante $^4J_{24}$ plus faible ;
- un triplet de triplets mal résolu, d'intégration 1H ($\delta / \text{ppm} = 7,58$), attribué au noyau de l'atome H-4C. Il est couplé aux deux noyaux H-3C et H-5C, chimiquement équivalents, par une constante $^3J_{34}$ (triplet relativement « large », constante de couplage de l'ordre de 7 Hz) et aux deux noyaux H-2C et H-6C, chimiquement équivalents, par la constante $^4J_{24}$, plus petite ;
- un triplet déformé, d'intégration 2H ($\delta / \text{ppm} = 7,47$), attribué aux noyaux des atomes d'hydrogène H-3C et H-5C. Le noyau de H-3C est couplé au noyau H-2C par la constante de couplage $^3J_{23}$ et au noyau H-4C par une constante $^3J_{34}$ de même ordre de grandeur.

Le groupe carbonyle est déblindant (attracteur), essentiellement en positions 2 (et 6) et 4, ce qui peut être interprété par l'écriture de formules mésomères qui font apparaître sur ces atomes de carbone une lacune électronique ou par un calcul de type HÜCKEL qui fait apparaître des charges partielles positives sur ces atomes.

C.6. Oxydation brutale d'un autre âge

C.6.1. La molécule **B** est oxydée en un diacide terminal par rupture d'une liaison carbone-carbone. Un étudiant d'aujourd'hui est-il censé savoir que les cétones énolisables

s'oxydent par coupure de la liaison entre l'atome de carbone fonctionnel et l'atome adjacent, via l'énol correspondant ? notre ami Ruzicka aurait sans doute dit oui ! ... il y a 80 ans...

Le squelette du produit de rupture est linéaire, d'après la nomenclature. Nous en « déduisons » que **B** est une cétone monocyclique symétrique autour du groupe carbonyle (sinon il y aurait deux types de produits d'oxydation), donc la cycloheptadécaneone [figure 5].

C.6.2. L'équation complète, obtenue par combinaison linéaire des deux demi-équations, est :

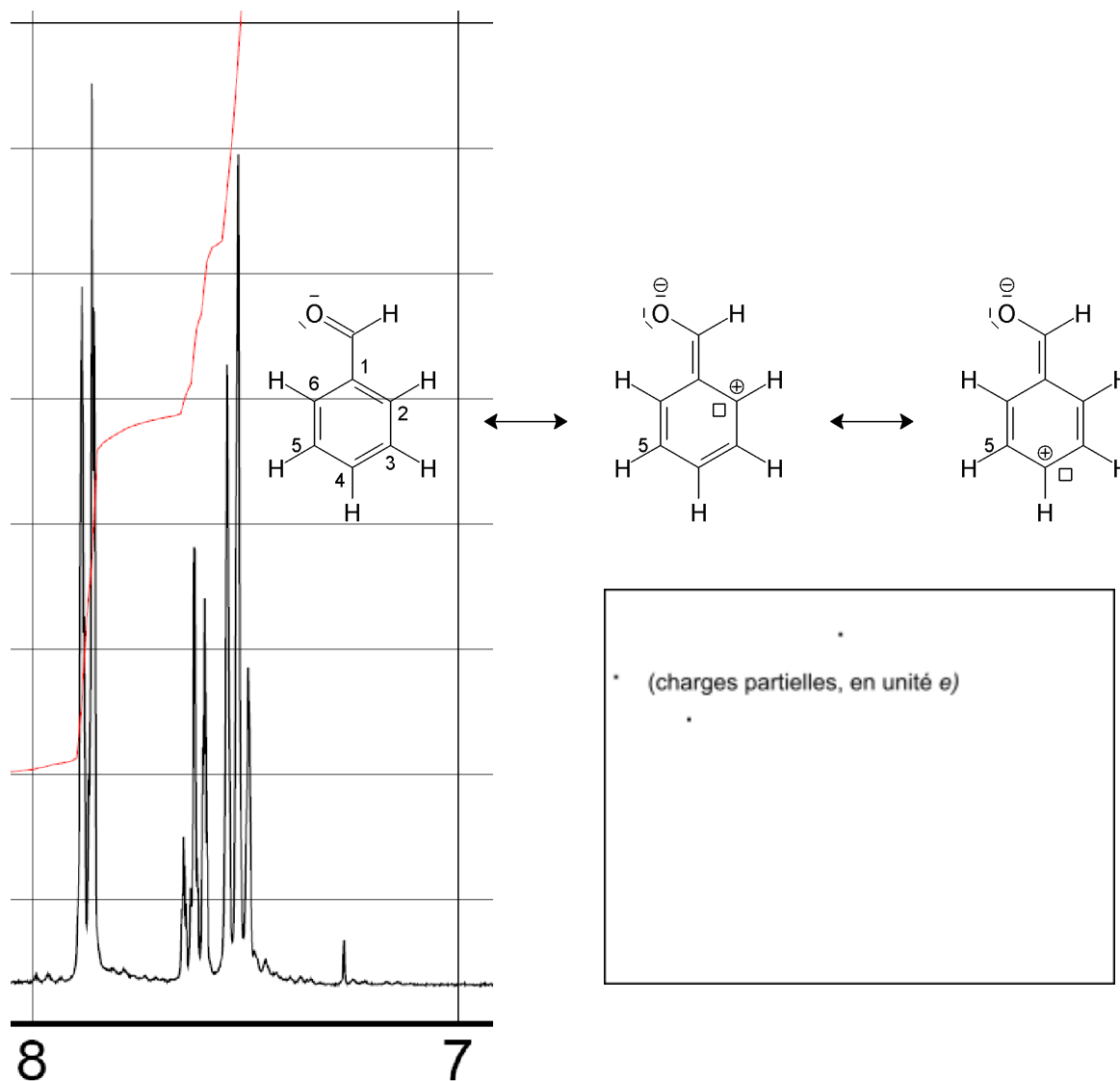
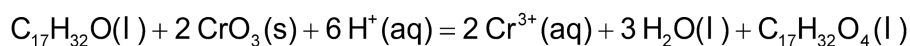


Figure 4 – Spectre de RMN du benzaldéhyde

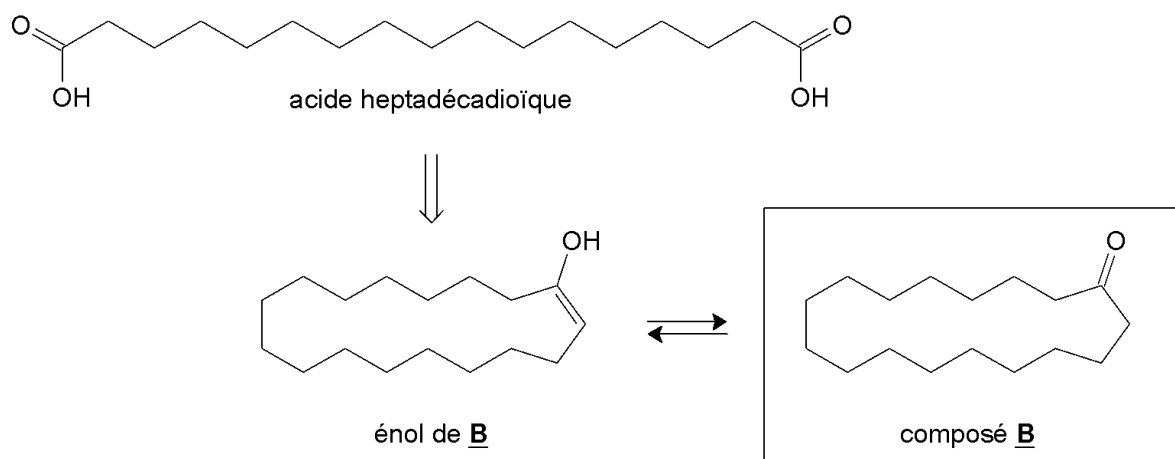


Figure 5 – structure du composé B

C.7. Oxydation brutale d'un autre âge (*bis repetita placent*)

C.7.1. La réduction de CLEMMENSEN n'est pas au programme. Le seul réactif, à ma connaissance, est le zinc amalgamé en suspension dans l'acide chlorhydrique concentré.

C.7.2. La coupure oxydante par les ions permanganate ou l'acide nitrique fumant des alcènes ou des cétones n'est pas au programme. L'oxydation de E se traduit par la coupure oxydante de la double liaison $C=C$ présente dans A. Par analyse rétrosynthétique, nous remontons figure 6 à la structure de E à partir des produits d'oxydation, puis à celle de A.

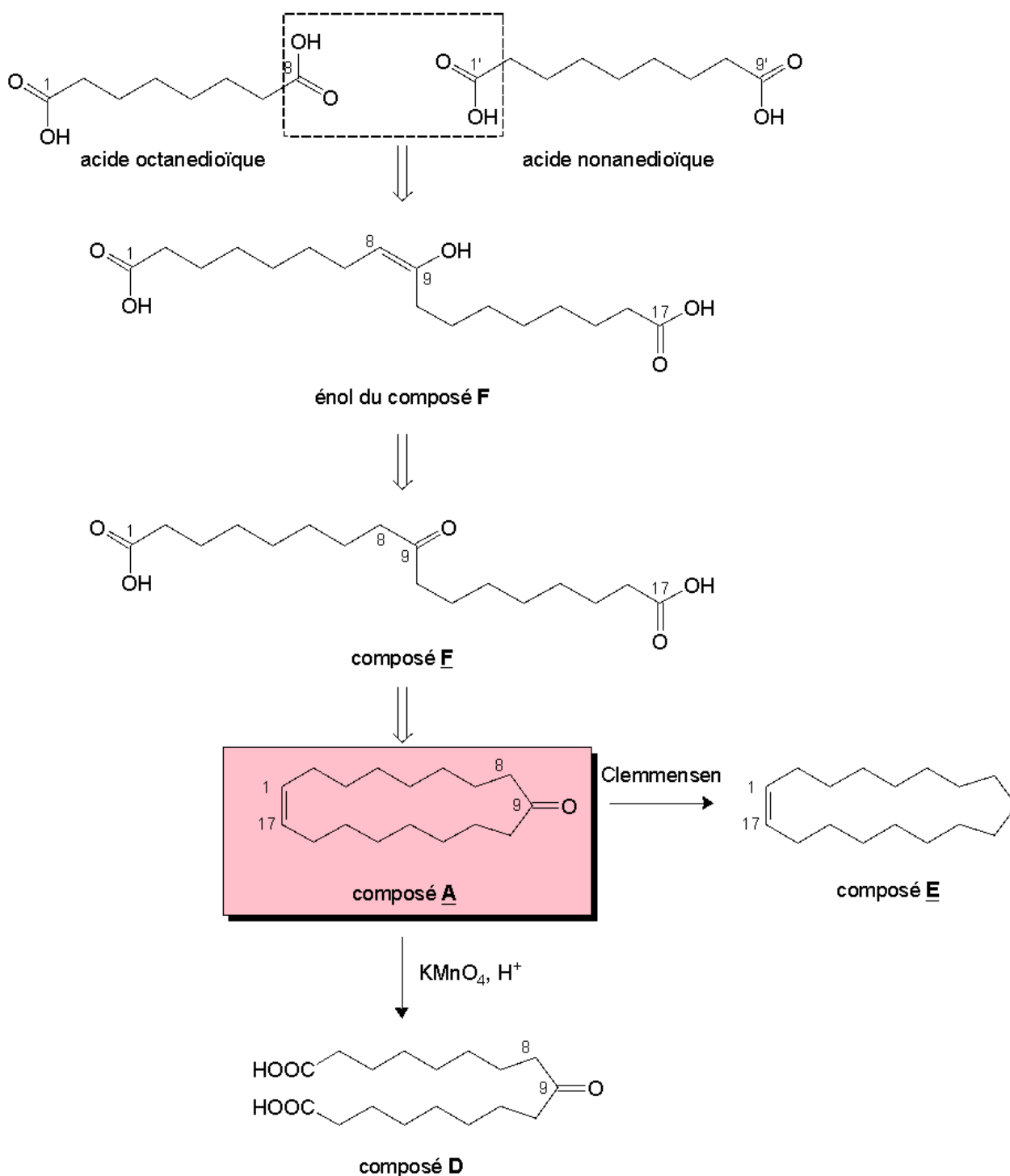


Figure 6 – Structure de la civétone **A** et de ses dérivés

La seule structure possible de l'énol associé à **F** est représentée sur la figure 6. En effet, si le groupe OH avait été positionné sur l'atome de carbone 8, ce qui aurait conduit au groupe oxo en position 8 pour **F**, ce dernier aurait pu donner deux énols différents donc 4 produits d'oxydation.

Une fois l'énol dessiné, le reste est simple. À condition de connaître de la vieille chimie, fort respectable au demeurant, mais qui n'est plus enseignée...

La structure de **E** est aisée à obtenir ; celle de **D** s'en déduit, toujours avec des connaissances qui ne sont pas au programme.

Partie D Synthèse de la muscone

D.1. Stéréochimie de base

D.1.1. Le (+) indique que, dans des conditions données (qui ne le sont pas ☹) les molécules de citronellal dévient le plan de polarisation d'une onde plane rectilignement polarisée dans le sens positif, *id est* sont *dextrogyres*.

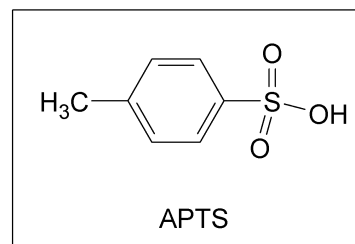
D.1.2. La molécule est chirale car non superposable à son image spéculaire. Elle ne possède en effet qu'un seul atome de carbone asymétrique.

D.1.3. L'atome de carbone asymétrique est 3C, en respectant la numérotation systématique. Le descripteur stéréochimique (configuration absolue) est (R).

D.1.4. Le nom systématique du (+)-citronellal est le (3R)-3,7-diméthyl-6-énoal.

D.2. Acétalisation

D.2.1. L'acide paratoluènesulfonique ou 4-méthylbenzène-sulfonique est représenté ci-contre.



D.2.2. L'acide chlorhydrique est déjà la solution aqueuse... de chlorure d'hydrogène !

Il n'y a que peu de risques à remplacer l'APTS par l'acide chlorhydrique, sauf à avoir un rendement nul... En effet, la transformation produit de l'eau et, pour qu'elle soit totale, il faut se placer hors équilibre thermodynamique donc éliminer l'eau formée au fur et à mesure de sa formation ! L'acide chlorhydrique ne s'additionne pas sur la double liaison $C=C$, pas plus qu'il ne peut y avoir épimérisation de l'atome de carbone asymétrique.

D.2.3. Le mécanisme de l'acétalisation est classique : activation du carbonyle par protonation, addition nucléophile, prototropie, élimination d'eau, cyclisation par addition nucléophile intramoléculaire et réaction acide base. Il est détaillé figure 7.

D.2.4. Voir schéma précédent, R désignant la chaîne aliphatique ramifiée.

NOTE : en général, pour assurer un bon rendement à la transformation du composé carbonyle en cétal, il convient d'éliminer l'eau au fur et à mesure de son obtention, par exemple par distillation hétéroazéotropique à l'aide d'un appareillage de DEAN-STARK.

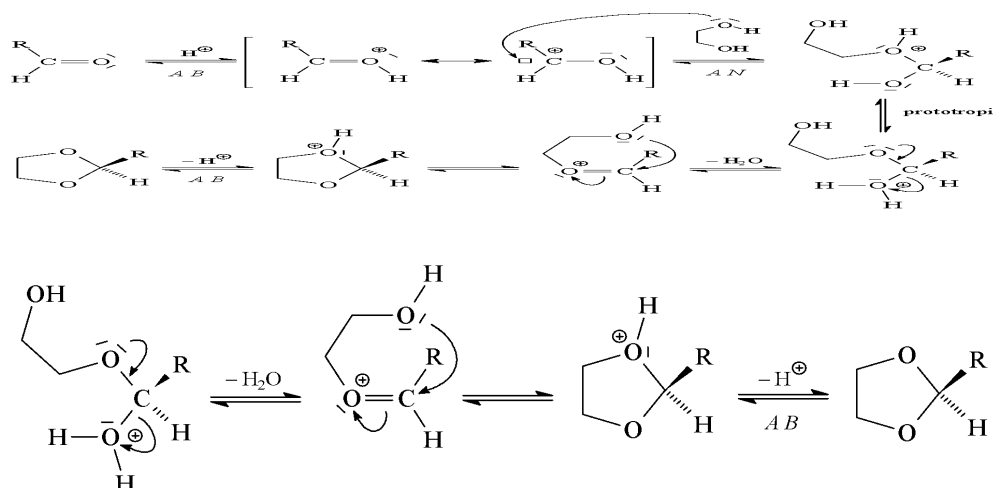


Figure 7 – Mécanisme schématique de l'acétalisation

D.3. Ozonolyse oxydante

D.3.1. « La » formule de LEWIS de l'ozone est représentée figure 8. Il est bien connu que l'ozone ne peut être décrite par une seule formule, étant une molécule à électrons délocalisés ! La formule mésomère de gauche fait apparaître le caractère électrophile de la molécule d'ozone, responsable de l'addition électrophile de ce composé sur un alcène.

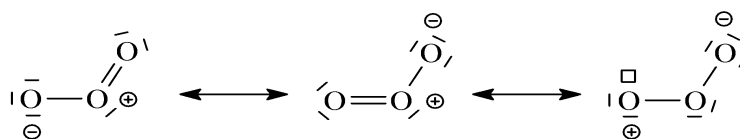


Figure 8 – Structure électronique de l'ozone

D.3.2. Le mécanisme de l'ozonolyse n'est pas au programme... Le rôle de l'hydrolyse oxydante de l'ozonide intermédiairement obtenu est, dans un premier temps, de permettre la rupture des liaisons (hydrolyse). Il se forme deux composés carbonylés, ici de la propanone et un aldéhyde, accompagnés de peroxyde d'hydrogène. Comme celui-ci n'est jamais en quantité suffisante pour oxyder totalement l'aldéhyde (le peroxyde d'hydrogène, en solution aqueuse, se dismute en eau et dioxygène plus ou moins vite) en acide carboxylique, on ajoute dans le milieu du peroxyde d'hydrogène en excès, de manière à rendre l'aldéhyde limitant dans l'oxydation.

D.3.3. Le bilan de la transformation est indiqué figure 9. Il se forme finalement l'acide carboxylique **3**.

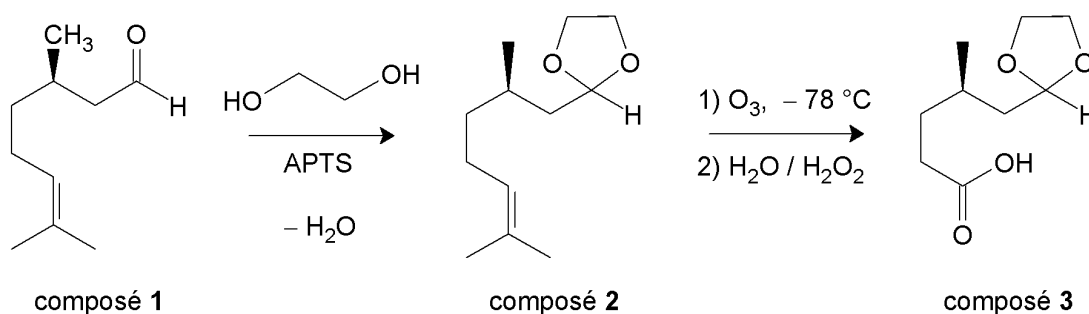


Figure 9 – Ozonolyse du composé **2**

D.3.4. Le sous-produit obtenu est la propanone, comme indiqué précédemment.

D.4. Diazométhane et estérification

D.4.1. Les formules mésomères sont représentées figure 10. Celle qui représente le mieux la réactivité du diazométhane, composé nucléophile et basique, est celle de gauche où le doublet est porté par l'atome de carbone.

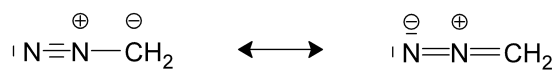


Figure 10 – Structure électronique du diazométhane

D.4.2. La première étape a pour équation :
 $\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{C}^- - \text{N}_2^+ \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}_3\text{C} - \text{N}_2^+$

La suite est une simple substitution nucléophile bimoléculaire : l'atome de carbone est peu encombré, le groupe partant est excellent (diazote). Le gaz dégagé est bien entendu N_2 . Le mécanisme schématisé est présenté figure 11.

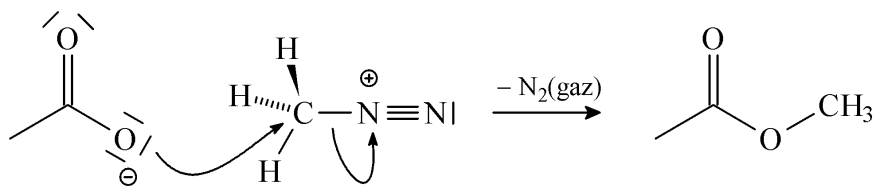


Figure 11 – Mécanisme schématisé de l'action du diazométhane

D.4.3. La structure moléculaire du composé 4 est représentée figure 12.

D.5. Passage au chlorure d'acyle

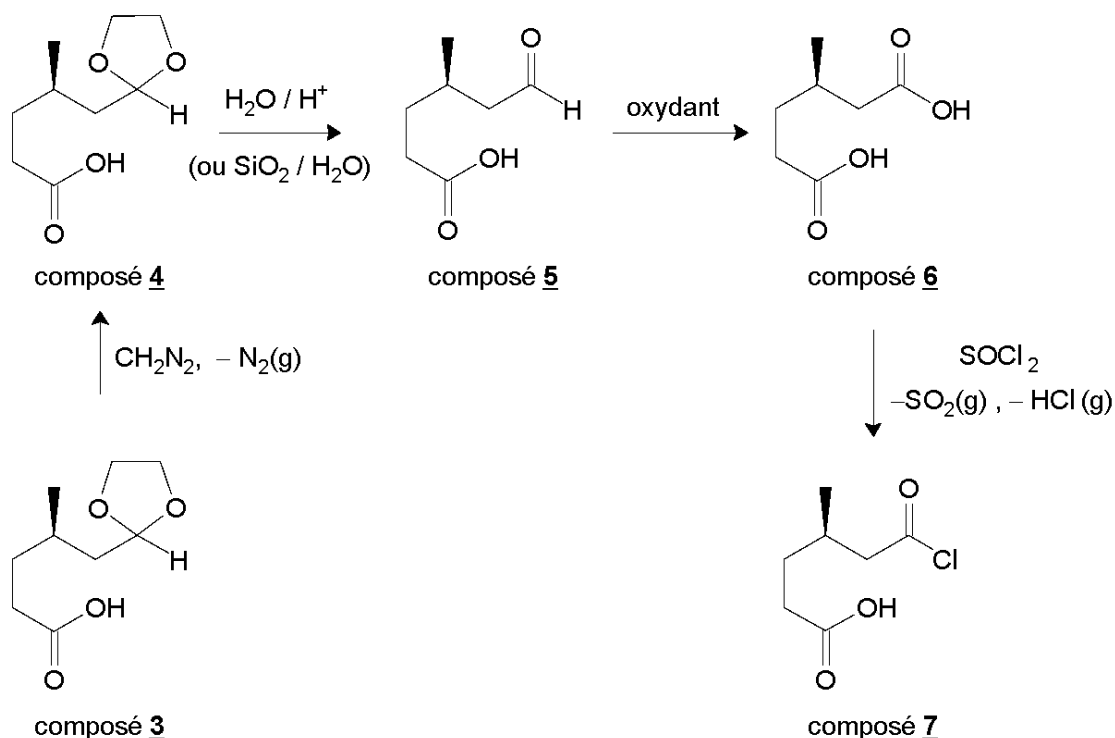


Figure 12 – Structure des composés 4 à 7

D.5.1. L'hydrolyse ménagée de la molécule 4 permet de déprotéger le groupe formyle CHO. L'oxydation de ce groupe conduit à un groupe carboxyle COOH, transformé en groupe chloroformyle COCℳ par le chlorure de thionyle. Les structures moléculaires sont présentées figure 12.

D.5.2. L'équation de réaction est :



D.5.3. La formation de deux composés gazeux, insolubles dans le milieu réactionnel, place le système en transformation chimique hors équilibre thermodynamique, donc la transformation est totale.

D.6. En route pour un magnésien

D.6.1. Les formules sont représentées figure 13.

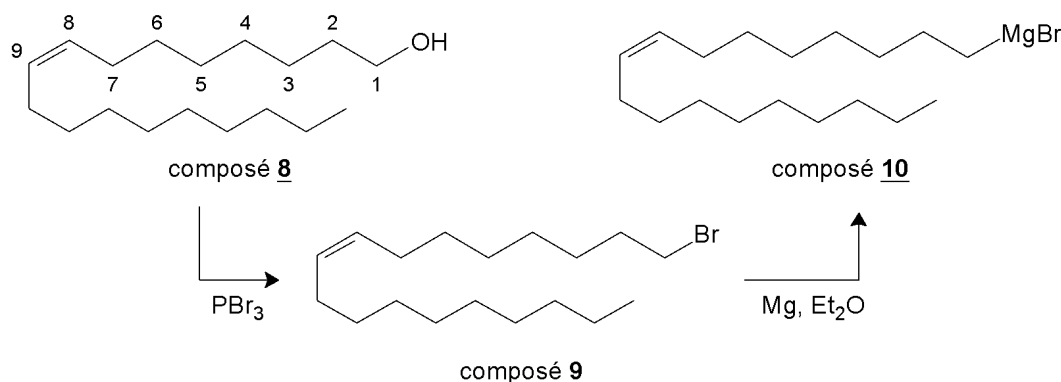


Figure 13 – Structures moléculaires des composés 8, 9 et 10

D.6.2. L'équation schématisée de formation de 10 est : $\text{R}-\text{Br} + \text{Mg(s)} = \text{R}-\text{MgBr}$

D.6.3. Le montage est dessiné figure 14, avec une photo issue de l'excellent cours de notre collègue (et ami...) Gérard DUPUIS (www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/accueil.htm), du lycée Faidherbe (Lille).

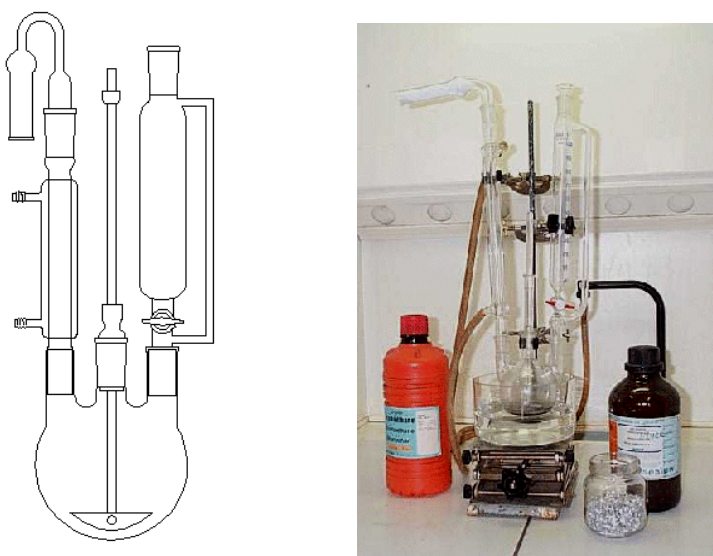
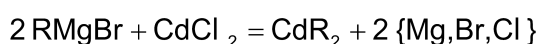


Figure 14 – Dispositif de synthèse d'un organomagnésien

Si la transformation ne démarre pas, il convient d'abord de tiédir le contenu du réacteur, puis d'ajouter un peu de diiode ou de dibromo-1,2-éthane.

D.7. Organocadmiens

D.7.1. Bien entendu, tout élève de prépa sait ce qu'est une transmétallation d'un organomagnésien avec le chlorure de zinc... L'équation de la transformation est introuvable si l'étudiant ne connaît pas la structure du cadmien (espérons que les correcteurs ont accepté RCdBr ...) :



D.7.2. Question... qui utilise encore, de nos jours, des organocadmiens ?

Les organocadmien ont une réactivité adoucie par rapport aux organomagnésien, ce qui permet une réaction sélective avec un chlorure d'acyle, conduisant à une cétone, sans addition nucléophile sur un autre groupe carbonyle d'ester ou de cétone.

NDLR – il y a évidemment mieux et plus moderne, par exemple les amides de WEINREB. Voir un exemple dans le cours de Gérard DUPUIS.

D.7.3. La structure moléculaire du composé **12** est dessinée figure 15. La réaction avec le cadmien a conduit à une cétone, sans toucher au groupe carbométhoxy.

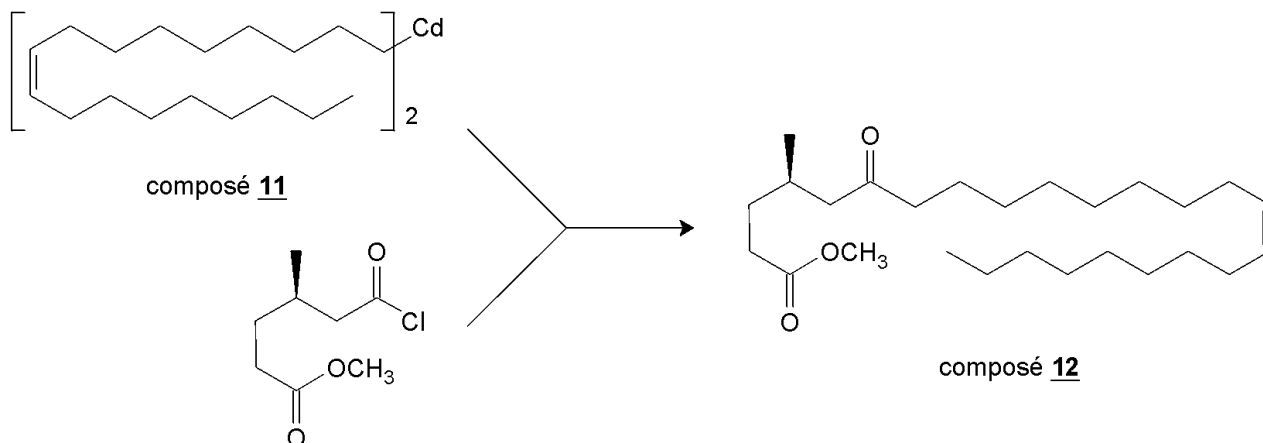


Figure 15 – Structure de la cétone **12**

D.8. Ozonolyse, le retour

D.8.1. Cela ne gêne pas l'ENS de continuer à parler « d'ozonolyse en milieu réducteur ». Chacun sait qu'il s'agit d'une ozonation (oxydation) suivie d'un traitement réducteur de l'ozonide (qui n'est pas une hydrolyse).

Les structures demandées sont dessinées figure 16. Le composé **13** est, entre autres, un aldéhyde, **14** est un acide et **15** un ester méthylique.

D.8.2. Le diméthylsulfure $S(CH_3)_2$ est couramment employé pour réduire l'ozonide en composés carbonylés. Il est désormais souvent remplacé par le triphénylphosphane Ph_3P , composé solide qui a l'immense avantage de ne pas dégager cette inoubliable odeur de très très vieux chou fleur...

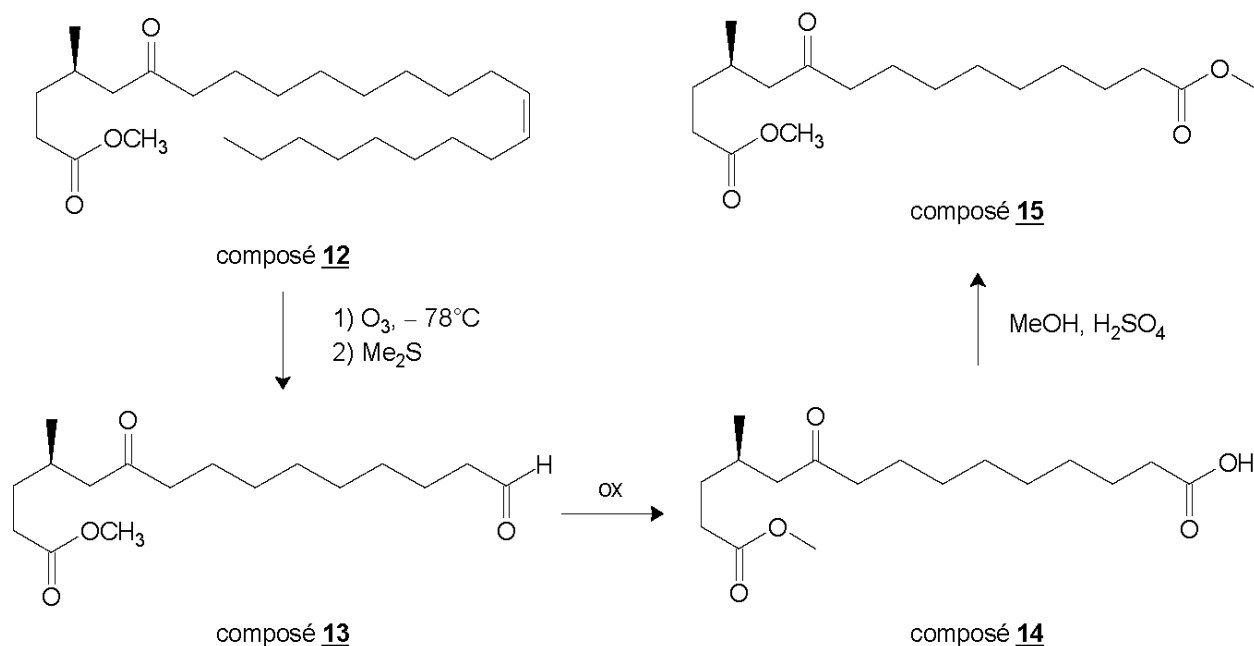


Figure 16 – Structures moléculaires des composés **13**, **14** et **15**

D.8.3. Le mécanisme de l'estérification de FISCHER est présenté figure 17. Il comprend une activation acide du groupe carbonyle, améliorant son caractère électrophile, puis une addition nucléophile suivie de prototropie (amélioration de l'aptitude nucléofuge du groupe initialement hydroxy), une élimination d'eau et une réaction acide-base.

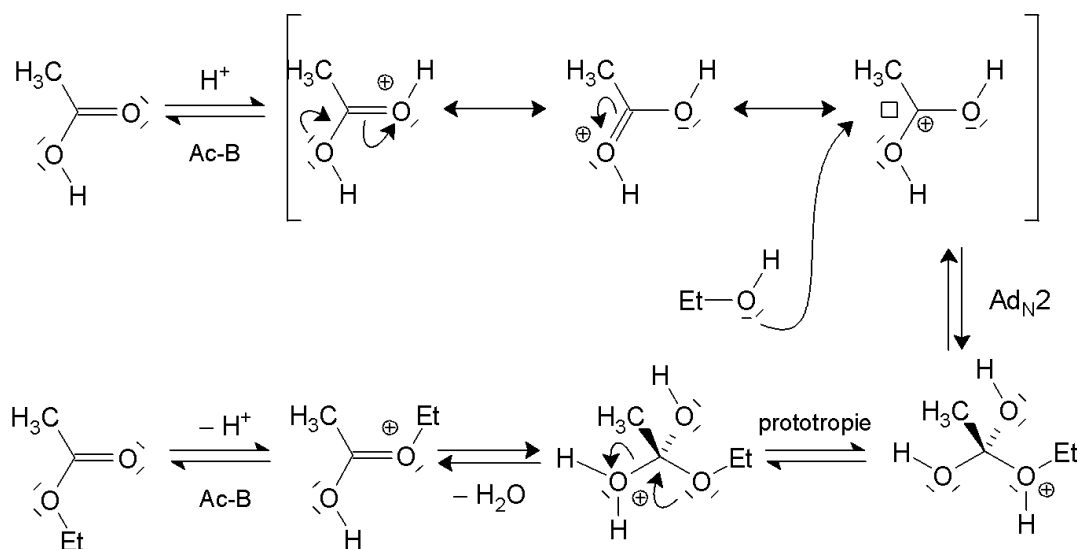


Figure 17 – Mécanisme schématique de l'estérification de FISCHER

D.9. Macrocyclisation de Bouveault et Locquin

D.9.1. Laissons nous guider par l'énoncé pour écrire les structures moléculaires de **16** et **17**. La formation de **16** est la protection du groupe carbonyle cétonique sous forme de dioxolane (dioxacyclopentane) et **17** est évidemment « une » cétone (puisque l'énoncé nous l'indique...) α -hydroxylée, voir figure 18.

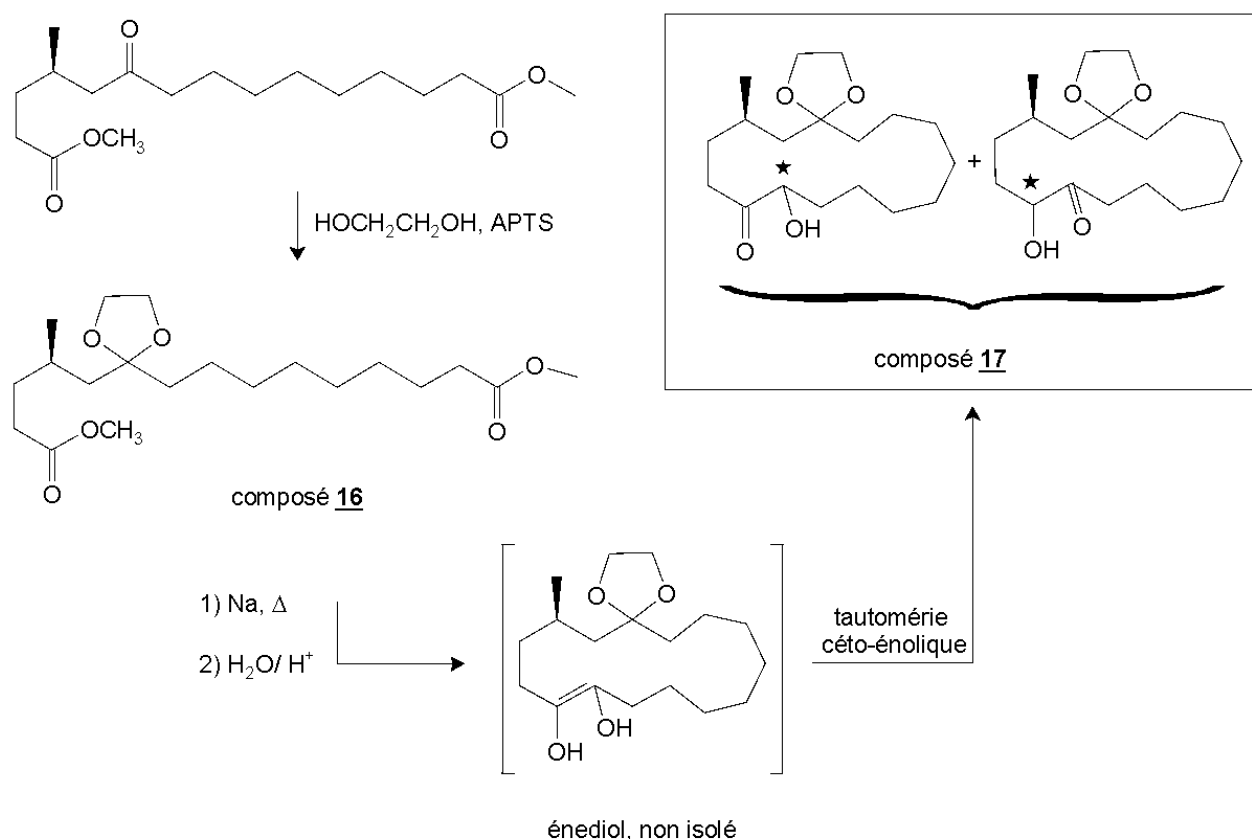


Figure 18 – Structures moléculaires des composés **16** et **17**

D.9.2. Il se forme un nouvel atome de carbone asymétrique dans la transformation, donc le produit **17** existe sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères, épimères au niveau de l'atome créé. En outre, l'enediol obtenu après hydrolyse acide de l'enediolate peut donner deux α -hydroxycétone, ce qui fait que le produit **17** est en fait un mélange infâme de deux isomères de position, chacun d'eux étant un mélange de diastéréoisomères.

D.9.3. La cyclisation est une transformation intramoléculaire et doit être réalisée en milieu suffisamment dilué pour que la transformation intermoléculaire soit moins rapide que l'intramoléculaire. En effet, pour la transformation intermoléculaire, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration en réactif **16** alors qu'elle n'est proportionnelle qu'à la concentration, pour l'intramoléculaire.

D.10. Réduction du groupe carbonyle

D.10.1. Chacun sait (l'ENS feint de l'ignorer, du moins dans cette question...) que la stoechiométrie 1/4 n'est que théorique, puisque le 3^{ème} et, surtout, le 4^{ème} atome d'hydrogène de l'ion AlH_4^- sont transférés au groupe carbonyle bien plus difficilement que les deux premiers. La stoechiométrie expérimentale est plutôt 1/2 ou même 1/1.

Le composé **18**, obtenu après hydrolyse acide, est le diol correspondant aux deux produits **17**. Heureusement, chacun d'eux donne le même produit, sous forme – quand même – d'un mélange infâme de 4 diastéréoisomères. La structure moléculaire est dessinée figure 20.

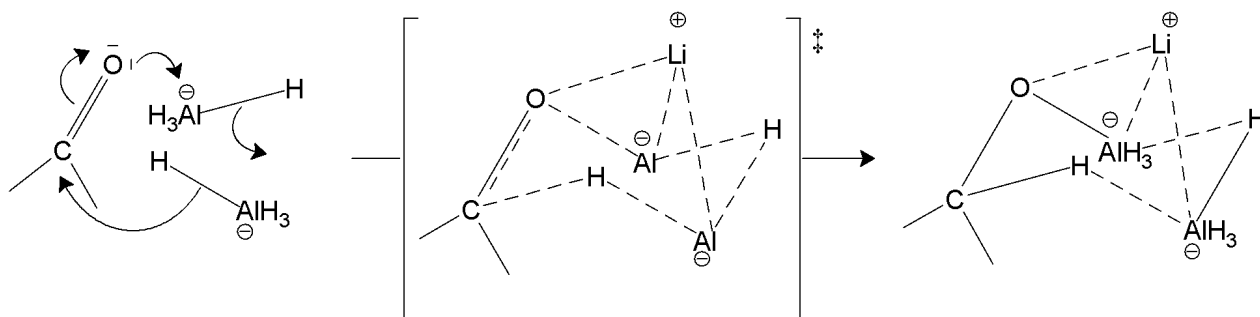


Figure 19 – Mécanisme schématisé de réduction d'un composé carbonyle

D.10.2. Le mécanisme de réduction fait intervenir un transfert d'ion hydruure vers le carbonyle, selon un mécanisme d'addition nucléophile bimoléculaire. Un état de transition cyclique à 6 centres, non tendu, peut être proposé, permettant grâce un second ion AlH_4^- d'assurer les transferts d'électrons [figure 19]. L'état de transition est organisé autour de l'ion lithium, dont le caractère électrophile permet une activation du groupe carbonyle (la complexation de l'ion lithium par un éther-couronne fait disparaître la réactivité de LiAlH_4^-).

D.10.3. L'utilisation de l'éthanol comme solvant est formellement exclue, sous peine d'inflammation du milieu réactionnel... En effet, l'hydruure est trop basique pour ne pas réagir avec ce solvant, avec production de dihydrogène et explosion garantie...

NDLR. Actuellement, il serait évidemment fait usage de tétrahydroborate de sodium NaBH_4 (et non tétrahydruro, à ce propos...), moins réactif mais encore très actif dans la réduction d'un carbonyle, en solution dans l'éthanol cette fois. Signalons aussi que le borohydrure de lithium, en solution dans le THF ou l'éthoxyéthane, réduit les esters et même certains amides... la chimie c'est pas simple !

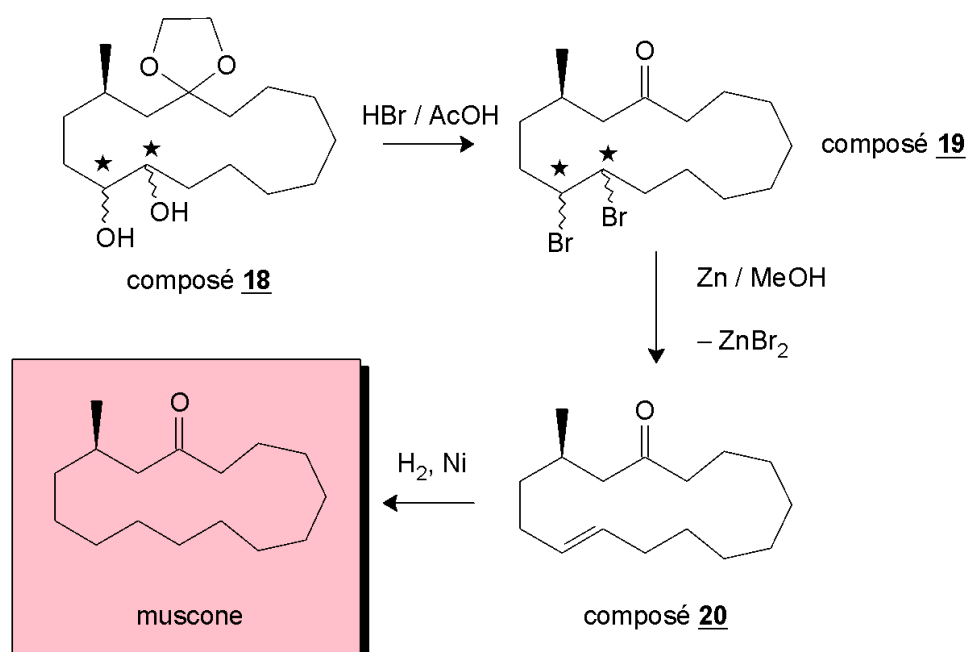


Figure 20 – Structure des composés **19**, **20** et de la muscone

D.11. Ouf, on arrive au bout...

D.11.1. Questions devinette...mais on peut trouver avec de l'intuition. L'action de la solution de bromure d'hydrogène conduit à la fois à la substitution des deux groupes OH par des

atomes de brome et, compte tenu de la formule du produit **19**, à l'hydrolyse du dioxolane. Le traitement par le zinc est une réduction qui conduit à la formation d'un alcène **20**, qui est hydrogéné en muscone. Les structures moléculaires sont représentées sur la figure 20.

Partie E Synthèse de l'ambre gris

Cette partie reprend une série des questions des deux parties précédentes... en donnant les réponses ! On a vraiment l'impression d'une dernière partie rajoutée à la dernière minute, par un auteur différent qui n'aurait pas pris soin de lire les parties C et D !!!! Des questions devinette, obscures pour le moins...

E.1. Ozonolyse, le retour (bis)

Merci à l'auteur d'indiquer la formation de l'ester grâce au diazométhane ! On a déjà donné... Idem pour l'ozonolyse, avec en plus du zinc comme réducteur de l'ozonide, comme du temps de mon grand-père ☺.

En plus, pour savoir quelles sont la ou les liaisons qui subissent la coupure oxydante, bonjour... il faut compter les atomes pour arriver au décompte donné pour 8'

Les structures des composés sont indiquées figure 21.

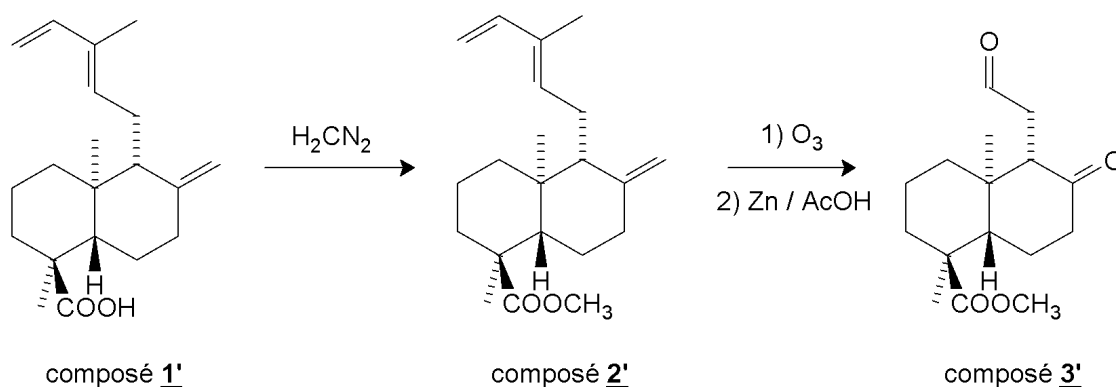


Figure 21 – Structure des composés **2'**, **3'**

E.2. Acétalisation, le retour (bis)

E.2.1. On a déjà donné... La seule difficulté est de savoir si l'acétalisation est régiosélective. Comme nous savons que les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones, en priant bien on peut espérer que seul le groupe formyle a réagi... La structure de **4'** est dessinée figure 22.

Bien sûr, un taupin normalement constitué connaît la structure de l'acide camphorsulfonique...

E.2.2. Le rôle du montage de Dean-Stark est de placer le système hors équilibre (voir question D2). Je ne comprends pas la suite de la question (conditions nécessaires pour utiliser un tel dispositif... faut-il comprendre que l'eau ne doit pas être miscible au solvant de la transformation ? c'est évident puisque le solvant est choisi pour cela, en étant évidemment moins dense que l'eau...).

E.3. Du nouveau, la réaction de Wittig

E.3.1. On rappelle au(x) poseur(s) du sujet que furane ne prend qu'un seul n... depuis déjà plusieurs années.

La formule du composé **5'** est dessinée figure 22.

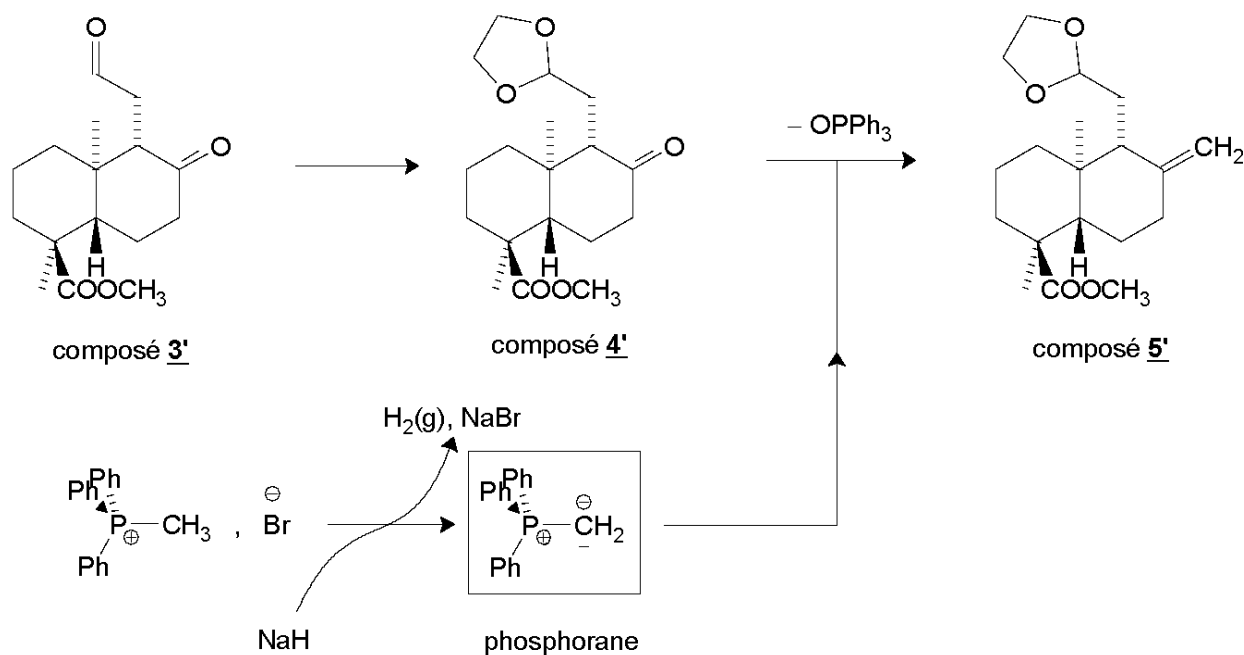


Figure 22 – Structure des produits **4'**, **5'** et du phosphorane

E.3.2. WITTIG passera par ci, WITTIG passera par là...

E.3.3. En général, les réactions de WITTIG ont un bon rendement, parce que c'est comme cela... **je n'ai pas de réponse...**

E.3.4. L'hydrure de sodium est une base dont l'acide conjugué, le dihydrogène, est gazeux. Ainsi le système n'est jamais en équilibre (le dihydrogène n'est pas soluble, en général, dans le milieu) et la transformation est totale et épuise l'acide introduit. Ainsi le bromure de méthyltriphenylphosphonium est totalement déprotoné par l'hydrure de sodium, en solution dans le THF. Il se forme le phosphorane correspondant dont la meilleure structure, comme le prouvent tant les résultats expérimentaux que les calculs théoriques, est la forme dipolaire et non la forme neutre avec la double liaison phosphore-carbone [figure 22].

E.4. Déprotection et réduction d'un carbonyle, *bis repetita placent...*

E.4.1. **On a déjà donné...** La déprotection du groupe carbonyle conduit à la régénération du groupe formyle. La réduction du groupe carbonyle conduit à l'alcool primaire correspondant. Les structures sont représentées figure 23.

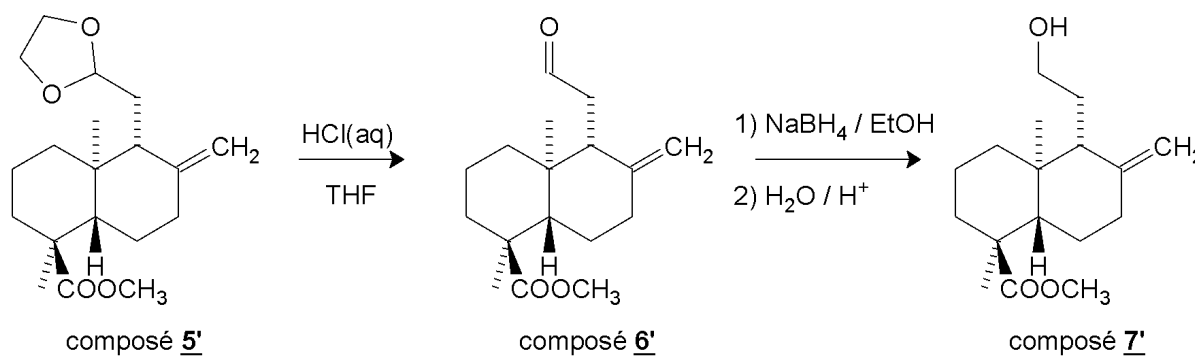


Figure 23 – Structure des produits **6'** et **7'**

E.4.2. Après le tétrahydroaluminate, le tétra**hydro**borate (et non tétrahydruroborate). La réduction du groupe carbonyle se déroule dans l'éthanol, avec un transfert d'hydruure vers le groupe carbonyle. Une molécule d'éthanol participe à l'état de transition, ce qui permet la formation *in situ* de l'alcool, avant l'hydrolyse qui ne sert qu'à détruire l'excès de borohydrure (là encore, la stoechiométrie théorique 1/4 n'est jamais respectée, c'est plutôt 1/1 !). Le mécanisme schématisé est présenté figure 24.

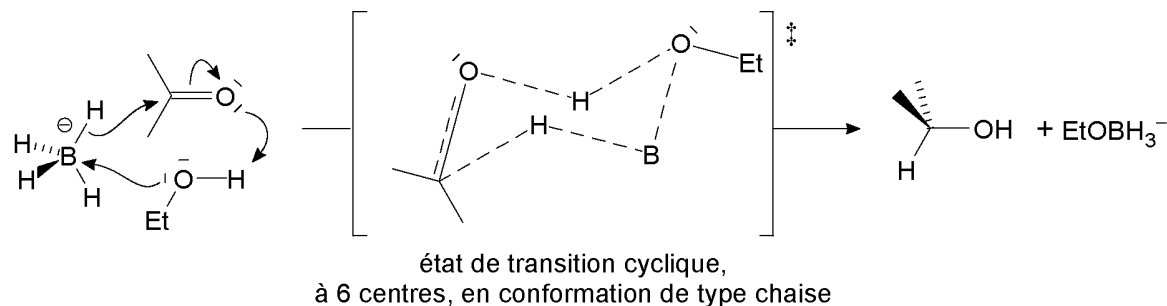


Figure 24 – Mécanisme schématisé de la réduction d'un groupe carbonyle

E.5. Époxydation

E.5.1. La formule de **8'**, époxyde, est dessinée figure 25. L'attaque électrophile de l'oxydant se déroule du côté le plus dégagé de la molécule, conduisant majoritairement (du moins on peut le supposer...) à la structure représentée.

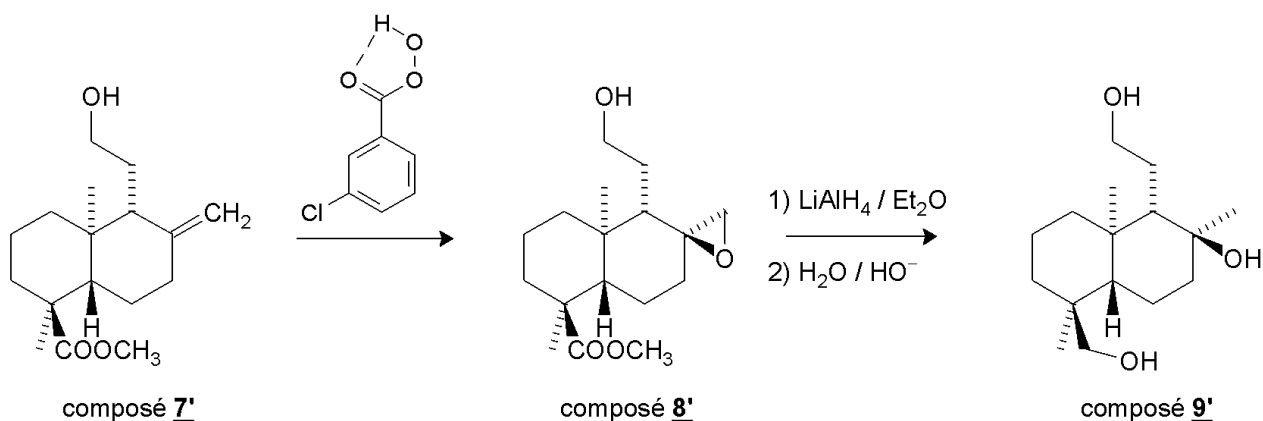


Figure 25 – Structure des produits **8'** et **9'**

E.5.2. Le lavage de la phase organique avec une solution d'ions sulfite permet d'éliminer l'excès de peroxyacide. En effet, les ions sulfite réduisent les molécules de peroxyacide en excès en ions 3-chlorobenzoate, solubles dans l'eau (la phase aqueuse oxydante est aussi basique...).

E.6. Réduction d'un carbonyle, *ter...*

On a déjà donné... mais c'est vrai que maintenant, c'est un ester qui subit la réduction. À moins que ce soit l'époxyde, ou les deux groupes ? c'est la devinette absolue...

Au vu de la suite des questions (et de la structure de l'ambre gris, trouvée sur Internet... à ceci près que ce que l'on fabrique ici n'est que l'un des composants de l'ambre gris, l'ambrox®...), il est nécessaire que les deux groupes soient réduits et le composé obtenu est un triol représenté figure 25. La réduction de l'époxyde se déroule par ouverture nucléophile de type bimoléculaire, du côté le plus dégagé du cycle oxacyclopropanique.

E.7. Et revoici les tosylates...

E.7.1. Il se forme un ditosylate, diester sulfonique analogue à un diester issu d'acide carboxylique. La formule moléculaire du composé est représentée figure 26. La régiosélectivité s'explique par le caractère plus nucléophile d'un alcool primaire vis-à-vis d'un alcool tertiaire, du fait du plus faible encombrement de l'atome d'oxygène.

E.7.2. La pyridine sert de base pour déprotoner l'ester protoné. Peut-être a-t-elle aussi un rôle de catalyseur nucléophile, comme dans l'acylation des alcools.

E.7.3. Le mécanisme est analogue à celui de l'acylation des alcools : addition nucléophile de l'alcool sur le groupe chlorosulfonyle, élimination d'un ion chlorure et déprotonation.

E.8. Cyclisation

Il s'agit de la formation d'un éther oxyde, en présence de pyridine. Cette base ne peut déprotoner l'alcool tertiaire, donc c'est l'atome d'oxygène du groupe hydroxy tertiaire qui joue le rôle de nucléophile (il faut y croire...). La pyridine déprotone l'éther protoné. Le mécanisme est du type S_N2 car le groupe partant est porté par un atome de carbone primaire.

E.9. L'ambre gris (mon œil... c'est l'Ambrox® !)

La molécule est représentée figure 26. Le tosylate est en fait traité par le tétrahydroaluminate de lithium suivie de l'hydrolyse du milieu (une étape...). Une substitution nucléophile bimoléculaire peut être proposée, comme mécanisme simplifié pour cette transformation.

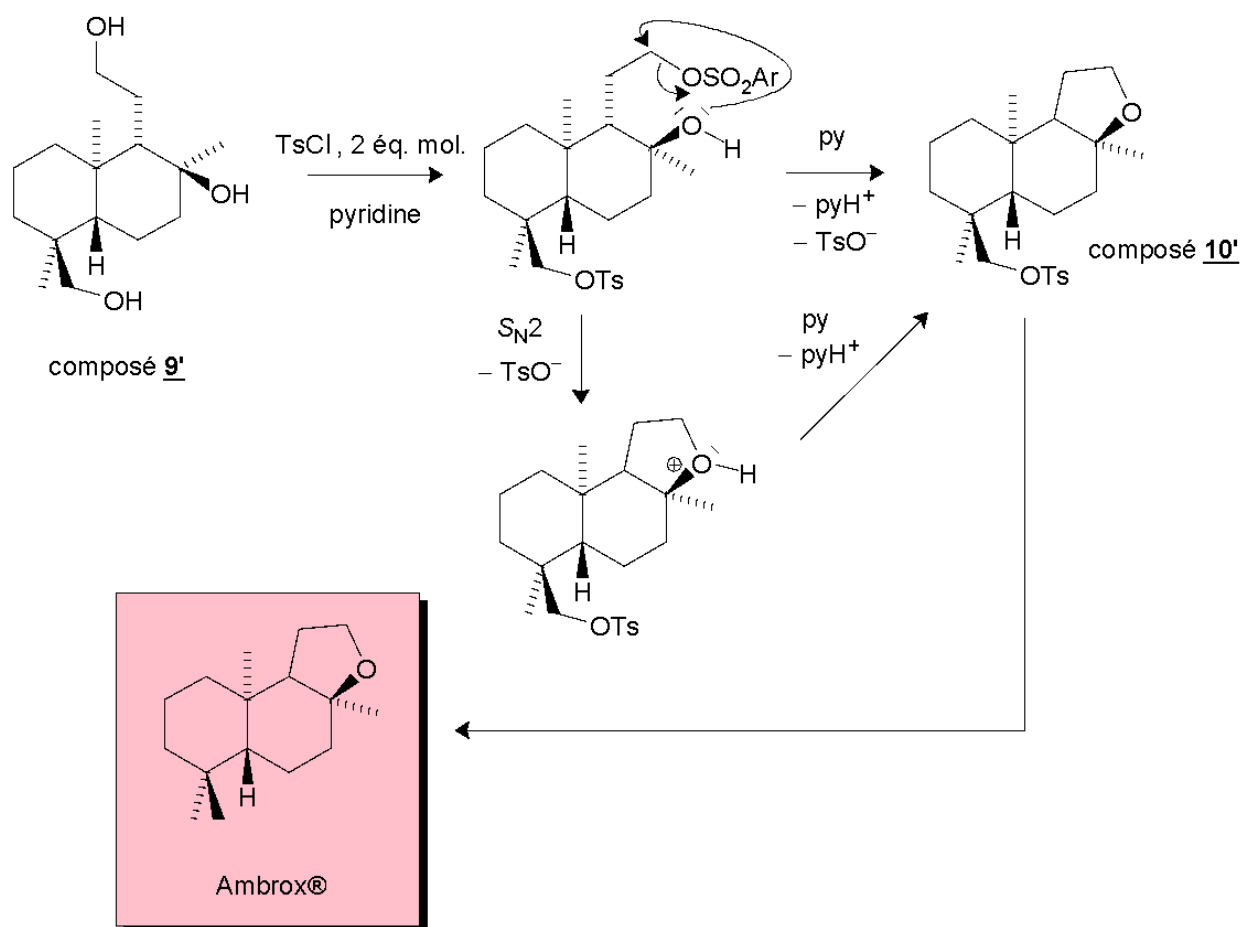


Figure 26 – Structure des derniers composés