CCP 1 2010 : CORRIGE

proposition de correction : Isabelle Romain, Valérie Veissier, Nicolas Clatin

1. Etude de quelques propriétés du mercure.

1.1. Atomistique.

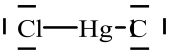
1.1.1. Hg : [Xe] $6s^2$ $5d^{10}$.

Le mercure possède donc deux électrons de valence : les deux électrons 6s, qui sont d'énergie élevée et donc susceptibles de participer à la formation de deux liaisons covalentes.

1.1.2. Le mercure peut perdre un électron de valence pour former Hg^+ ou les deux électrons de valence pour former Hg^{2+} . Hg^+ : [Xe] $6s^1$ $5d^{10}$. Hg^{2+} : [Xe] $6s^0$ $5d^{10}$.

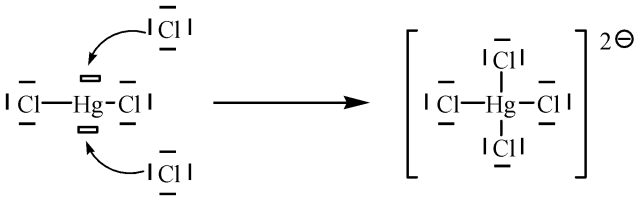
1.1.3. Par analogie avec l'atome d'hydrogène qui ne possède qu'un électron de type s, l'ion mercure (I) peut se dimériser en Hg_2^{2+} , de façon à avoir une structure stable, par formation d'une liaison covalente.

1.2. Chlorure mercurique $HgCl_2$.

1.2.1. La molécule possède 16 électrons de valence : 

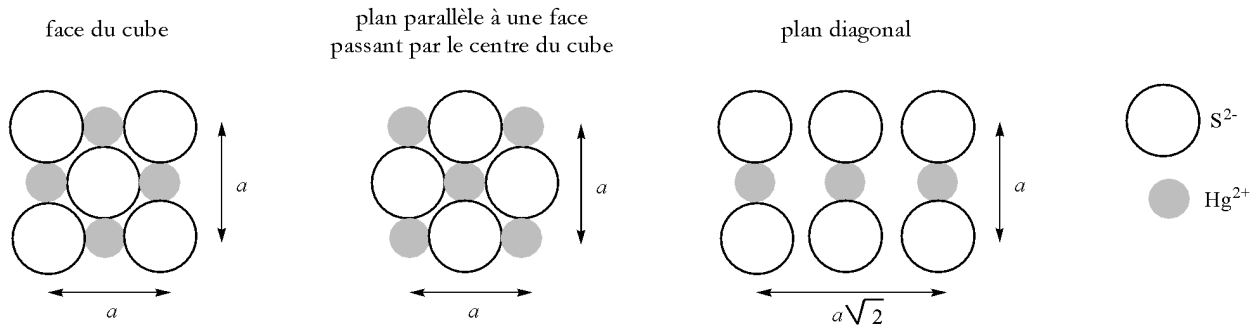
1.2.2. Autour de l'atome central, la géométrie est de type AX_2, ce qui correspond à deux directions de l'espace occupées par des électrons. La molécule est linéaire.

1.2.3. L'atome de mercure possède deux lacunes électroniques (deux OA 6p), et peuvent participer à la formation d'orbitales moléculaires. Avec deux ions chlorure on forme l'ion tétrachloromercurate (II) :



1.3. Etude cristallographique du cinabre HgS.

1.3.1.



1.3.2. On compte 8 ions sulfure aux 8 sommets partagés chacune par 8 mailles, et 6 ions sulfure aux 6 centres de faces partagés chacun par 2 mailles, soit 8/8+6/2 = 4 ions S^{2-} par maille. On compte 12 ions mercurique aux milieux des 12 arêtes, partagés chacun par 4 mailles, et un ion mercurique au centre de la maille, soit 12/4+1 = 4 ions Hg^{2+} par maille. Il y a donc en tout 4 motifs HgS dans la maille cubique F.

La coordinence anion-cation est 6. Le cation central est tangent aux 6 anions aux centres des faces.

1.3.3. Anions et cations sont tangents suivant une arête, soit : $a = 2R_{Hg^{2+}} + 2R_{S^{2-}} = 580$ pm.

La masse volumique est : $\rho = \dfrac{4\,(M_{Hg} + M_S)}{N_A a^3}$ (le calcul numérique donne 7,79 g.cm^{-3}).

1.3.4. La structure NaCl implique la tangence des anions et des cations suivant l'arête de la maille, soit $a = 2R_+ + 2R_-$, sans qu'il y ait tangence des anions suivant la diagonale d'une face, soit : $a\sqrt{2} > 4R_-$. La résolution donne : $R_+ / R_- > \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$.

1.3.5. Numériquement, $R_{Hg^{2+}} / R_{S^{2-}} = 0{,}71$. La structure NaCl est envisageable pour le cinabre. On peut noter que $R_{Hg^{2+}} / R_{S^{2-}} < \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$, ce qui interdit la structure CsCl.

1.4. Etude de la réaction de grillage du cinabre HgS.

1.4.1. L'oxyde de soufre (IV) est le dioxyde de soufre SO_2. L'équation-bilan de la réaction de grillage est donc :

$$HgS_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \rightarrow HgO_{(s)} + SO_{2(g)}$$

1.4.2. La variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour déterminer l'état d'équilibre.

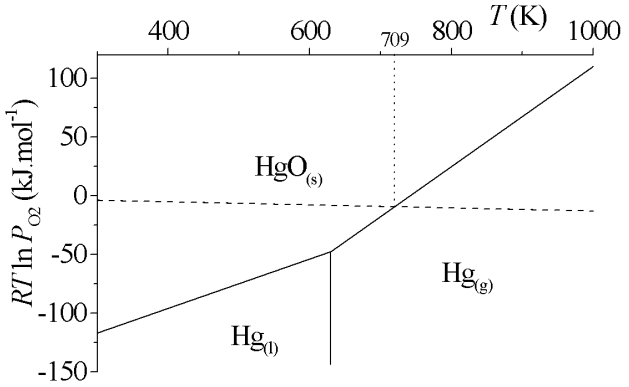
1.4.3. Il y a 4 espèces chimiques dans 3 phases, liées par une seule relation ; la température et la pression sont facteurs d'équilibre, donc v = 4 − 1 + 2 − 3 = 2. L'équilibre est divariant.

1.4.4. En utilisant les enthalpies standard de formation à 298 K, et en considérant que l'enthalpie de réaction est quasiment indépendante de la température, on trouve : $\Delta_r H^\circ_{1(298\,K)} = -180$ kJ.mol^{-1}, et $\Delta_r H^\circ_{1'(630\,K)} \approx \Delta_r H^\circ_{1'(298\,K)} = -300$ kJ.mol^{-1}.

1.4.5. De même, $\Delta_r S^\circ_{1(298\,K)} = -210$ J.mol^{-1}.K^{-1}, et $\Delta_r S^\circ_{1'(630\,K)} = -410$ J.mol^{-1}.K^{-1}.

1.4.6. On en déduit : $\Delta_r G^\circ_{1(T)} = -180 + 0{,}21\ T$ (kJ.mol^{-1}) et $\Delta_r G^\circ_{1'(T)} = -300 + 0{,}41\ T$ (kJ.mol^{-1})

1.4.7. Le domaine d'existence de l'oxyde est au-dessus de la courbe, et celui du métal en-dessous. La courbe correspond à la coexistence des deux espèces, autrement dit aux lieux des points où l'équilibre est réalisé.



1.4.8. L'affinité chimique du système est : $A = -\Delta_r G^o + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^o}$. A l'équilibre, $A = 0$, ce qui correspond graphiquement à l'intersection entre la courbe représentative de $\Delta_r G^o$ (en traits pleins) et de la fonction $RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^o}$ avec P_{O_2} = 0,2 bar (en tiretés). On lit (ou on calcule) la température d'équilibre : T = 709 K : on obtient du mercure gazeux, et non liquide, à cette température.

1.5. Etude d'un amalgame sodium-mercure.

1.5.1. L'électrode au calomel saturé, de composition : Pt | $Hg_{(\ell)}$ | $Hg_2Cl_{2\,(s)}$ | solution de KCl saturée.

1.5.2. La demi-équation rédox relative à ce couple s'écrit : $Na^+_{(aq)} + Hg_{(\ell)} + e^- = Na(Hg)$.

D'après la formule de Nernst : $E = E^o + 0{,}06 \log \frac{[Na^+]\, a_{Hg_{(\ell)}}}{C^o\, a_{Na(Hg)}} = E^o + 0{,}06 \log \frac{c}{a_2}$, avec c en mol.L^{-1}.

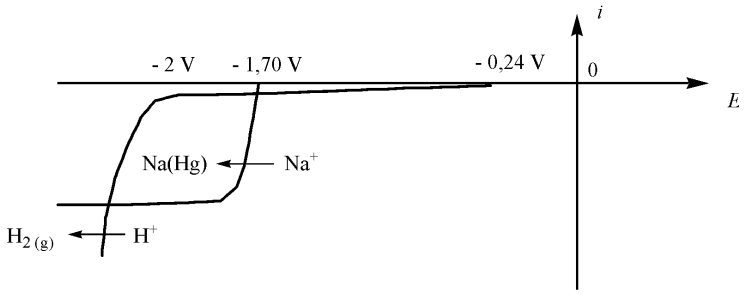
1.5.3. A la cathode, les deux réactions possibles sont :

− la réduction de Na^+ : $Na^+_{(aq)} + Hg_{(\ell)} + e^- \rightarrow Na(Hg)$, pour laquelle E = − 1,70 V si c = 1 mol.L^{-1} ;

− la réduction de l'eau : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)}$, pour laquelle E = − 0,06 pH = − 0,24 V à pH = 4.

Thermodynamiquement, c'est la réduction de l'eau qui est favorisée. On ne dispose pas des données permettant de déterminer la réaction d'oxydation favorisée à l'anode, d'ailleurs non précisée.

1.5.4. La réduction de l'eau sur cathode de mercure présente une surtention importante (− 1,80 V). La réduction de l'eau est observée pour un potentiel d'électrode inférieur à − 0,24 − 1,80 = − 2,04 V. En revanche, le couple Na^+ / Na(Hg) est rapide, et la réduction de Na^+ est observée pour un potentiel inférieur à −1,70 V. En conséquence, la réaction cinétiquement favorisée est la réduction des ions sodium en amalgame de sodium.



1.5.5. Dans une phase α, on a : $G_\alpha = \sum n_{i\alpha}\mu_{i\alpha}$, donc $\mathrm{d}G_\alpha = \sum \mu_{i\alpha}\mathrm{d}n_{i\alpha} + \sum n_{i\alpha}\mathrm{d}\mu_{i\alpha}$. Or, $\mathrm{d}G_\alpha = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum \mu_{i\alpha}\mathrm{d}n_{i\alpha}$, donc par identification : $\sum n_{i\alpha}\mathrm{d}\mu_{i\alpha} = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P = 0$ à T et P constantes.

1.5.6. Pour un mélange idéal : $\mu_i = \mu^*_{i(T,P)} + RT\ln x_i$.

1.5.7. Pour un mélange non idéal, il faut remplacer x_i par l'activité : $\mu_i = \mu^*_{i(T,P)} + RT\ln a_i = \mu^*_{i(T,P)} + RT\ln \gamma_i x_i$.

1.5.8. Pour l'amalgame de sodium à T et P constantes, la relation de Gibbs-Duhem s'écrit : $n_1\mathrm{d}\mu_1 + n_2\mathrm{d}\mu_2 = 0$. En divisant par le nombre de moles total, on obtient : $x_1\mathrm{d}\mu_1 + x_2\mathrm{d}\mu_2 = 0$. Or :

$$\mathrm{d}\mu_2 = \mathrm{d}(\mu_2^* + RT\ln a_2) = RT\,\mathrm{d}\ln a_2 = RT\,(\mathrm{d}\ln x_2 + 36\,\mathrm{d}x_2) = RT\left(\frac{1}{x_2} + 36\right)\mathrm{d}x_2 \Rightarrow x_2\mathrm{d}\mu_2 = RT\,(1+36x_2)\,\mathrm{d}x_2$$

D'autre part, $x_2 = 1 - x_1$ soit $\mathrm{d}\,x_2 = -\,\mathrm{d}\,x_1$, et $\mathrm{d}\mu_1 = \mathrm{d}(\mu_1^* + RT\ln a_1) = RT\,\mathrm{d}\ln a_1$. En remplaçant, on obtient :

$$x_1 RT\,\mathrm{d}\ln a_1 - RT\left[1+36\,(1-x_1)\right]\mathrm{d}x_1 = 0 \Rightarrow \mathrm{d}\ln a_1 = \frac{37-36x_1}{x_1}\,\mathrm{d}x_1 = 37\,\frac{\mathrm{d}x_1}{x_1} - 36\,\mathrm{d}x_1$$

1.5.9. Par intégration, on en déduit : $\ln a_1 = 37\ln x_1 - 36\,x_1 + \lambda$, où λ est une constante. Or lorsque $x_1 \to 1$, le mercure se rapproche d'une phase liquide pure, et $a_1 \to 1$. On doit donc avoir $-36\,x_1 + \lambda \xrightarrow[x_1 \to 1]{} 0$, soit λ = 36. En définitive :

$$\ln a_1 = 37\ln x_1 - 36\,x_1 + 36$$

1.6. Solubilité de l'oxyde mercurique HgO dans l'eau.

Il manque les valeurs de K_1 et K_2. Dans G. Charlot, on trouve : $K_1 = 10^{-21,9}$. Par raccordement des branches du diagramme de solubilité (question 1.6.3) et connaissant K_3, on détermine et $K_2 = 10^{-3,05}$, valeur qui parait bien étonnante. Toujours dans Charlot, on trouve $10^{-14,9}$ pour la constante de l'équilibre $\mathrm{HgO + H_2O + HO^- = Hg(OH)_3^-}$ (qui est $\mathrm{HHgO_2^-}$ hydraté), mais alors il n'y a plus raccordement dans le diagramme de solubilité …

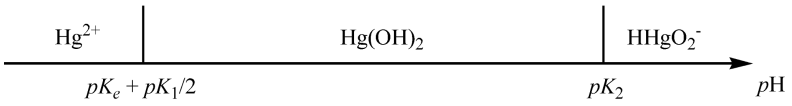
1.6.1. L'ion Hg^{2+} prédomine sur $Hg(OH)_2$ si :

$$\frac{[\mathrm{Hg^{2+}}]}{[\mathrm{Hg(OH)_2}]} > 1 \Rightarrow \frac{K_1}{[\mathrm{HO^-}]^2} > 1 \Rightarrow [\mathrm{H_3O^+}]^2 > \frac{K_e^2}{K_1} \Rightarrow p\mathrm{H} < pK_e - \frac{pK_1}{2}$$

L'ion $HHgO_2^-$ prédomine sur $Hg(OH)_2$ si :

$$\frac{[HHgO_2^-]}{[Hg(OH)_2]} > 1 \Rightarrow \frac{K_2}{[H_3O^+]} > 1 \Rightarrow [H_3O^+] < K_2 \Rightarrow pH > pK_2$$

D'où le diagramme de prédominance :



1.6.2. Il faut prendre en compte toutes les espèces dissoutes du mercure : $s = [Hg^{2+}] + [Hg(OH)_2] + [HHgO_2^-]$.

1.6.3. On pose $h = [H_3O^+]$.

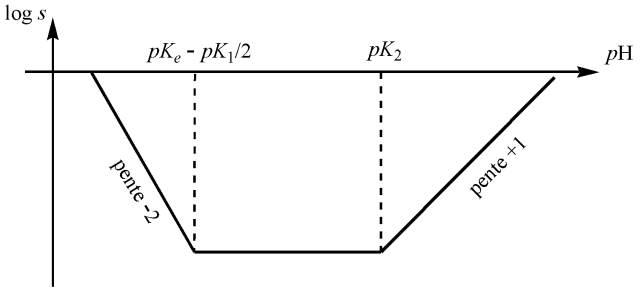
A *p*H petit, l'espèce prédominante est Hg^{2+}. Alors $s \approx [Hg^{2+}] = h^2 / K_3$ et

$$\log s = pK_3 - 2pH = 2{,}3 - 2pH \text{ (pente : } -2).$$

A *p*H intermédiaire, $Hg(OH)_2$ prédomine, et $s \approx [Hg(OH)_2] = \frac{[Hg^{2+}][HO^-]^2}{K_1} = \frac{K_e^2}{K_1 K_3}$ (pente nulle).

A *p*H grand, l'espèce prédominante est $HHgO_2^-$ et $s \approx [HHgO_2^-] = \frac{K_2[Hg(OH)_2]}{[H_3O^+]} = \frac{K_2 K_e^2}{K_1 K_3 h}$, soit :

$$\log s = pK_3 + pK_1 - pK_2 - 2pK_e + pH \text{ (pente : +1).}$$

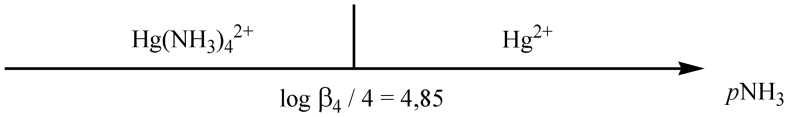


D'une façon générale, l'expression de la solubilité en fonction de *h* est :

$$s = [Hg^{2+}] \times \left(1 + \frac{K_e^2}{K_1 h^2} + \frac{K_2 K_e^2}{K_1 h^3}\right) = \frac{h^2}{K_3} \times \left(1 + \frac{K_e^2}{K_1 h^2} + \frac{K_2 K_e^2}{K_1 h^3}\right) = \frac{h^2}{K_3} + \frac{K_e^2}{K_1 K_3} + \frac{K_2 K_e^2}{K_1 K_3 h}$$

1.6.4. L'ion $Hg(NH_3)_4^{2+}$ prédomine sur Hg^{2+} si :

$$\frac{[Hg(NH)_4^{2+}]}{[Hg^{2+}]} > 1 \Rightarrow \beta_4 [NH_3]^4 > 1 \Rightarrow \log \beta_4 + 4 \log [NH_3] > 0 \Rightarrow pNH_3 < \frac{\log \beta_4}{4} = 4{,}85$$



1.6.5. Le complexe avec l'ammoniac étant très stable, on peut supposer qu'il est l'espèce dissoute majoritaire du mercure. L'équation-bilan est alors :

$$HgO_{(s)} + 4NH_3 + H_2O \rightleftarrows Hg(NH_3)_4^{2+} + 2HO^-$$

Sa constante d'équilibre vaut : $K = \beta_4 K_e^2 / K_3 = 10^{-6,3}$.

1.6.7. D'après la réaction précédente, HgO libère des ions hydroxyde en présence d'ammoniac. Il y a donc augmentation du *p*H.

1.7. Etude du diagramme potentiel-*p*H du mercure.

1.7.1. $Hg_{(\ell)}$: 0 ; Hg_2^{2+} : +I ; Hg^{2+} : +II.

1.7.2. Domaines de prédominance : Hg^{2+} domaine **A** et Hg_2^{2+} domaine **C**.

Domaines d'existence : $HgO_{(s)}$ domaine **B** et $Hg_{(\ell)}$ domaine **D**.

1.7.3. Le domaine d'immunité est **D** (existence du métal au degré 0). Les domaines de corrosion sont **A** et **C** (dissolution du métal sous forme d'ions). Le domaine **B** correspond à la passivation (formation d'une couche d'oxyde solide et éventuellement protectrice du métal).
Le mercure métallique a un domaine largement commun avec celui de l'eau (situé entre les deux courbes pointillées) ; $Hg_{(\ell)}$ est donc thermodynamiquement stable dans l'eau désaérée. En revanche, à aucun *p*H son domaine d'existence n'a de partie commune avec celui de $O_{2(g)}$; le mercure métallique n'est donc thermodynamiquement pas stable dans l'eau aérée, dans laquelle il est oxydé.

1.7.4. La frontière **A**/**C** correspond au couple rédox Hg^{2+} / Hg_2^{2+} de demi-équation rédox : $2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$ et de potentiel :

$$E = E^\circ_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]} = 0,92 + 0,03\log\frac{(5.10^{-3})^2}{5.10^{-3}}$$

$$= 0,92 + 0,03 \log 5 - 0,06 = 0,88 \text{ V}$$

La frontière **A**/**B** correspond au couple acido-basique Hg^{2+} / $HgO_{(s)}$ de demi-équation acido-basique : $Hg^{2+} + 3H_2O = HgO_{(s)} + 2H_3O^+$ et de constante d'équilibre :

$$K_3 = \frac{[H_3O^+]^2 a_{HgO}}{[Hg^{2+}]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{10^{-1} K_3}$$

$$= 10^{-1,65} \text{ soit } pH = 1,65$$

Pour **B**/**C**, le couple rédox est $HgO_{(s)}$ / Hg_2^{2+} de demi-équation rédox : $2HgO_{(s)} + 4H^+ + 2e^- = Hg_2^{2+} + 2H_2O$. D'après la formule de Nernst, la pente est égale à − 0,12 V :

$$E = E^\circ_{HgO/Hg_2^{2+}} + \frac{0,06}{2}\log\frac{a_{HgO}^2[H^+]^4}{[Hg_2^{2+}]} = E^\circ_{HgO/Hg_2^{2+}} + 0,03\log\frac{1}{[Hg_2^{2+}]} - 0,12\,pH$$

1.7.5. Au-delà de *p*H = 3, l'ion Hg_2^{2+} n'est plus stable en solution aqueuse. Il se dismute en HgO et Hg^{2+}. L'équation de la réaction s'obtient par combinaison des demi-équations rédox des couples Hg^{2+} / Hg_2^{2+} et Hg^{2+} / $HgO_{(s)}$:

$$Hg_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows HgO_{(s)} + Hg_{(\ell)} + 2H^+ \qquad \text{ou} \qquad Hg_2^{2+} + 2HO^- \rightleftarrows HgO_{(s)} + Hg_{(\ell)} + H_2O$$

1.7.6. On acidifie la solution pour plusieurs raisons : d'une part éviter la précipitation de l'oxyde de mercure $HgO_{(s)}$, d'autre part, les ions du mercure sont plus oxydants à *p*H faible, or dans la réaction, ils oxydent le cuivre.

1.7.7. Pour le couple Cu^{2+} / $Cu_{(s)}$, de demi-équation rédox $Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$, et en gardant les conventions de tracé du diagramme, le potentiel est :

$$E = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log 5.10^{-3} = 0,34 - 0,09 + 0,03 \log 5 = 0,27 \text{ V}$$

Le domaine d'existence de $Cu_{(s)}$ se trouve donc en-dessous d'une droite horizontale d'équation E = 0,27 V. Ce domaine est disjoint de ceux des ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+} à tout *p*H. Les réactions d'oxydation du cuivre par les deux ions du mercure sont donc thermodynamiquement favorables. En se rappelant qu'il se forme un amalgame, les équations-bilan sont :

$$Hg^{2+} + 2Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + Cu(Hg)$$

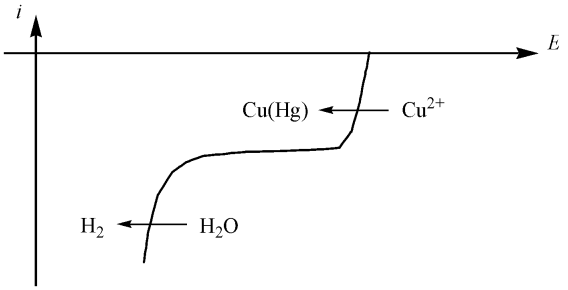
$$Hg_2^{2+} + 3Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+} + 2Cu(Hg)$$

1.8. Réaction d'électrolyse sur électrode de mercure.

1.8.1. Les espèces acido-basiques de l'acide sulfurique étant électro-inactives, la seule espèce oxydable dans le milieu réactionnel est l'eau : $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$.
La courbe correspondante ne présente pas de palier de diffusion, car l'eau étant le solvant est en quantité illimité et en permanence présente au contact de l'anode.

1.8.2. De même, la seule espèce réductible est l'eau : $2H^+ + 2e^- = H_2$.. La courbe **CD** ne présentant pas de palier pour la même raison que précédemment.

1.8.3. En présence d'ions Cu^{2+}, les deux espèces réductibles sont Cu^{2+} et l'eau. L'ion Cu^{2+} est réduit plus facilement car il est meilleur oxdant que l'eau. En conséquence, on observe d'abord la réduction de cet ion. Comme il est en quantité limitée, on observe un palier de diffusion, dû au fait que la réaction (donc les échanges d'électrons) ne peut pas se faire plus vite que les ions n'arrivent à l'électrode ; le courant est donc limité par le phénomène de diffusion.
Pour des potentiels plus bas, la réduction de l'eau devient également possible, et on superpose à la courbe de réduction de Cu^{2+} celle de H_2O.



2. Etude d'une synthèse d'un intermédiaire clé

2.1. Etude stéréochimique de la forskoline 1

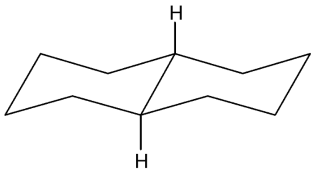
2.1.1. La forskoline 1 possède 8 carbones asymétriques.

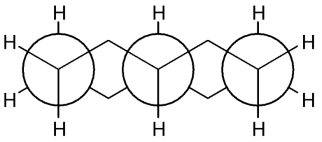
2.1.2. C_1 : $OH > C_{10} > CH_2 > H$ C_1 est S

C_{10} : $C_9 > C_1 > C_5 > CH_3$ C_{10} est R

C_5 : $C_6 > C_{10} > C_4 > H$ C_5 est S

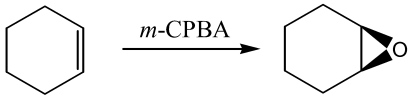
2.1.3.





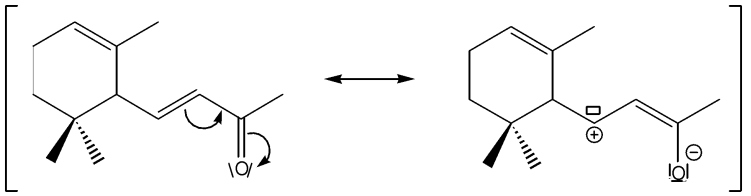
2.2. Transformation de l'α-ionone 2 et analyse d'un protocole expérimentale

2.2.1.

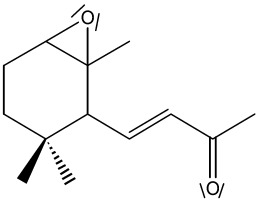


La fonction formée est un époxyde.

2.2.2. En tant qu' électrophile, le m-CPBA agit sur la double liaison la plus nucléophile, c'est à dire sur la double liaison non conjuguée. L'écriture des formes mésomères montre un appauvrissement du caractère nucléophile de la double liaison conjuguée :



d'où **3** :



2.2.3. Spectre IR : σ = 2960 cm^{-1} : liaisons C-H

σ = 1680 cm^{-1} : liaison C=O conjuguée

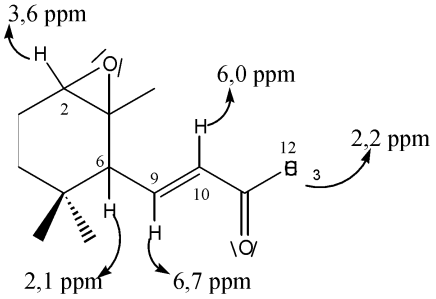
σ = 1630 cm^{-1} : liaison C=C

σ = 1220 cm^{-1} : liaison C-O-C

Spectre RMN :

δ = 2,1 ppm : 1H : $\underline{H}$-C_6 : doublet car $\underline{H}$-C_6 est couplé à un H : $\underline{H}$-C_9

δ = 2,2 ppm : 3H : $C_{12}\underline{H}_3$: singulet car ces 3H n'ont pas de H voisins

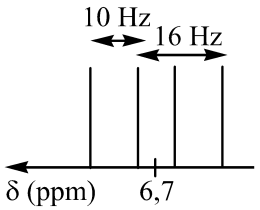


δ = 3,6 ppm : 1H : $\underline{H}$-C_2 : triplet car $\underline{H}$-C_2 est couplé à 2 H : $\underline{H_2}$-C_3

δ = 6,0 ppm : 1H : $\underline{H}$-C_{10} : doublet car $\underline{H}$-C_{10} est couplé à un H : $\underline{H}$-C_9

δ = 6,7 ppm : 1H : $\underline{H}$-C_9

2.2.4. Le signal à δ = 6,7 ppm est un doublet dédoublé avec $J(H_6\text{-}H_9)$ = 10 Hz et $J(H_{10}\text{-}H_9)$ = 16 Hz.



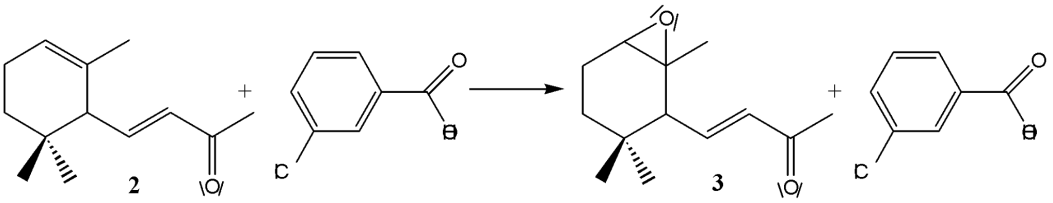
2.2.5. La CCM permet la séparation de composés grâce à leurs différences de vitesse de migration sur une couche de silice ou d'alumine. Les produits à chromatographier sont déposés à l'aide d'un capillaire sur une plaque de silice (phase stationnaire). La plaque est ensuite déposée dans une cuve à élution contenant l'éluant (phase mobile). Après élution, la plaque est développée à la lumière UV, au diiode ou à l'aide d'un oxydant... Chaque produit peut alors être caractérisé par son rapport frontal.

2.2.6. Le lavage du solide au dichlorométhane permet de récupérer le composé 3 emprisonné dans le solide.

2.2.7. Le lavage des phases organiques permet d'éliminer les restes d'acide *méta*-chlorobenzoïque. Le dioxyde de carbone est susceptible de se former selon :

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2, H_2O$$

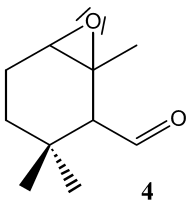
2.2.8.



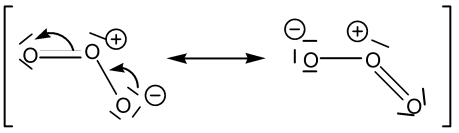
$$\text{Rendement} = \frac{\text{quantité de 3 formée}}{\text{quantité de 3 formée si la réaction était totale}} \times 100 = \frac{0,085}{0,1} \times 100 = 85\,\%$$

2.3. Action de l'ozone sur 3 et formation de 6

2.3.1.



2.3.2.



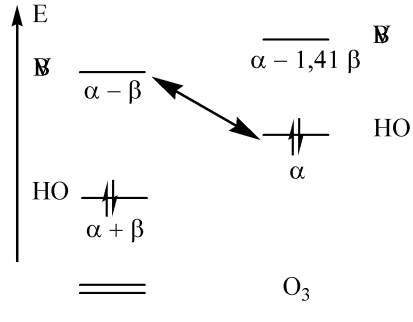
L 'ozone est coudée (géométrie AX_2E en VSEPR).

2.3.3. L'ozone possède quatre électrons π délocalisés. β étant négatif, on en déduit que :

l'énergie de la HO vaut α.

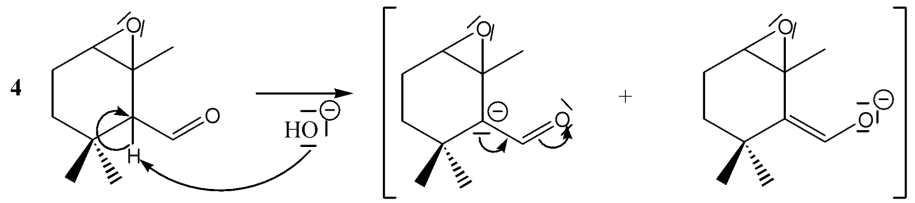
l'énergie de la BV vaut $\alpha - 1,41\ \beta$.

2.3.4.

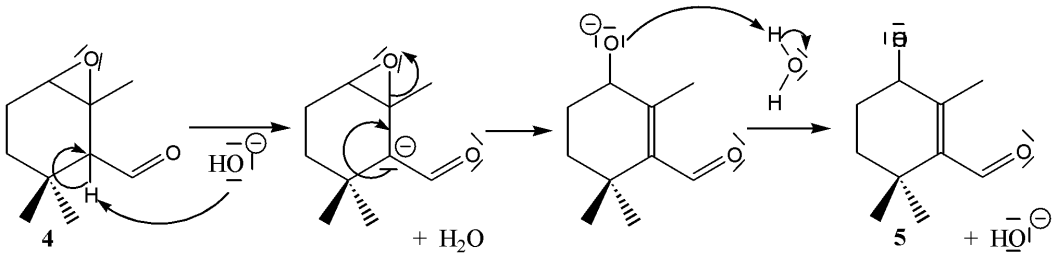


L'interaction principale à prendre en compte est celle qui s'exerce entre le couple HO-BV le plus proche en énergie, soit entre la BV de **3** et la HO de l'ozone.

2.3.5. L'hydrogène le plus acide de 4 est celui qui est porté par le carbone en α de la fonction –CHO. La base conjuguée de **4** est stabilisée par délocalisation du doublet non liant selon :



Mécanisme de formation de **5** :

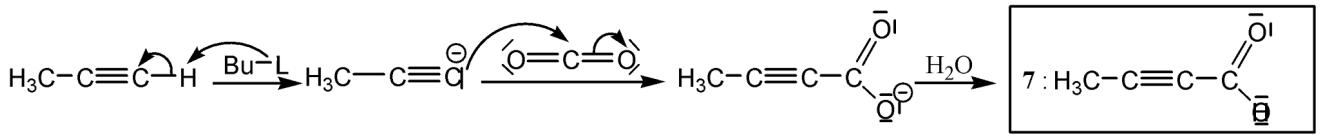


2.3.6. Pour transformer **5** en **6**, on peut réaliser une réaction de Wittig avec $Ph_3P{=}CH_2$.

2.4. Transformation du propyne

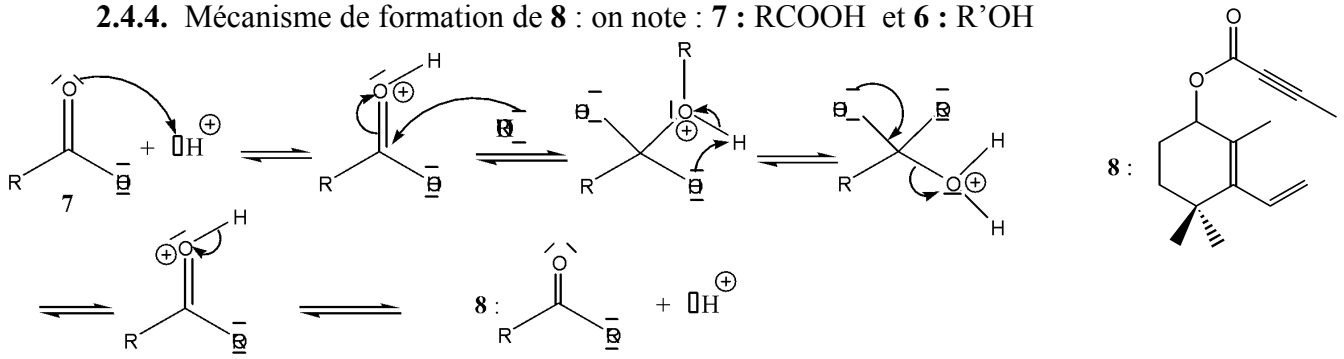
2.4.1. $CH_3C{\equiv}CH + BuLi \rightarrow CH_3C{\equiv}CLi + BuH$

2.4.2.



2.4.3. La solution de butyllithium doit être manipulée dans des conditions aprotiques donc en particulier anhydres.

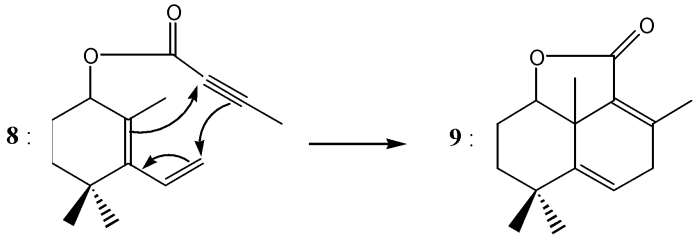
2.4.4. Mécanisme de formation de **8** : on note : **7 :** RCOOH et **6 :** R'OH



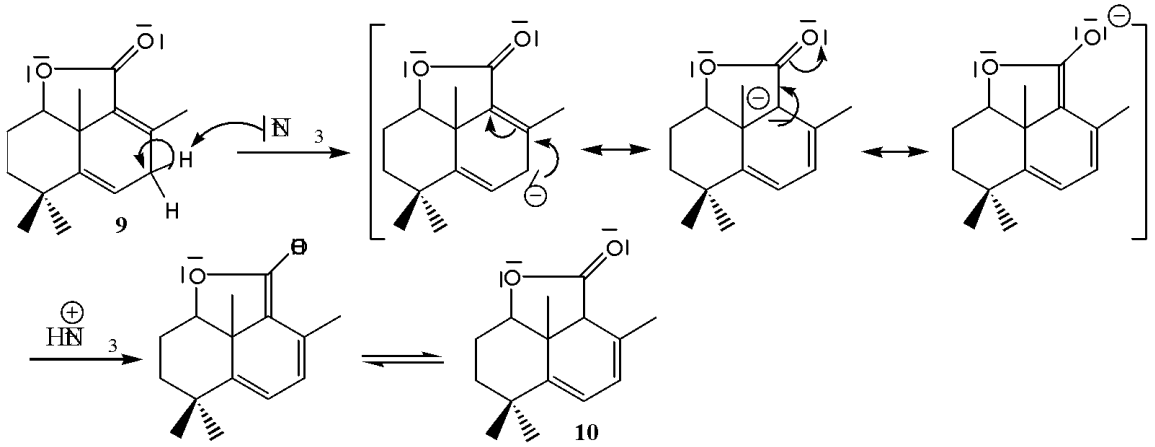
2.4.5. L'APTS est un acide fort. Il apporte les protons nécessaires à l'estérification. On l'introduit pur ce qui évite l'introduction d'eau dans le milieu réactionnel, défavorable à l'équilibre.

2.4.6. La formation du cyclohexa-1,4-diène est apparentée à la réaction de Diels-Alder.

2.4.7.



2.4.8.

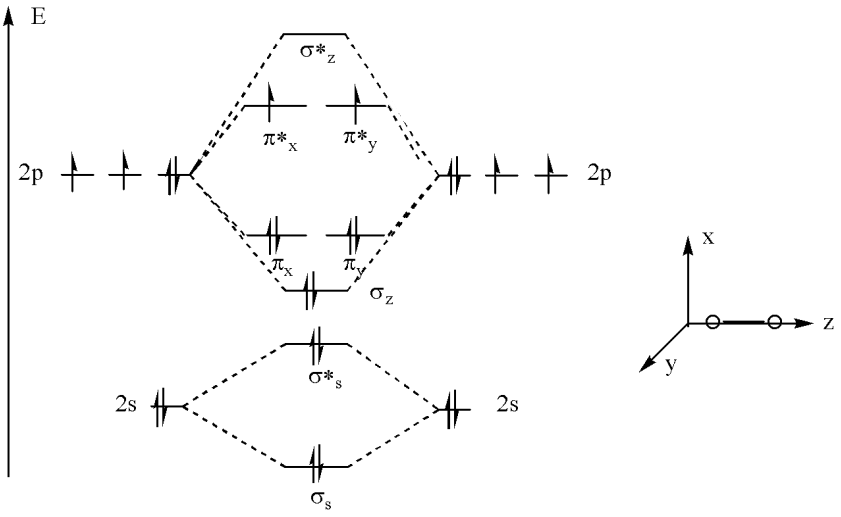


9 **10**

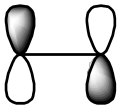
2.5. Réactivité du dioxygène singulet

2.5.1.

2.5.2.



2.5.3. Configuration possible pour O_2 singulet : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_z^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_y^{*2}$.

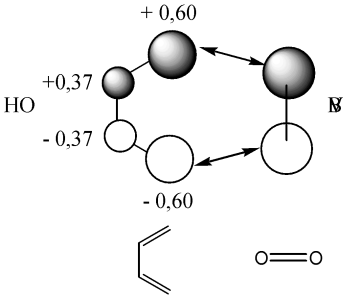


Sa BV est alors l'OM π_x^*, de représentation :

2.5.4. L'indice de liaison est le même pour le dioxygène singulet et le dioxygène triplet :

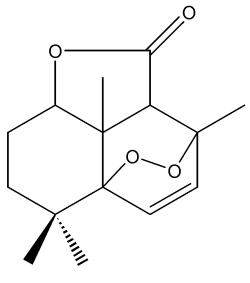
I.L. = $\frac{1}{2}$ (nb d'électrons liants – nb d'électrons anti-liants) = $\frac{1}{2}$ (8 – 4) = 2

2.5.5. La formation de **11** s'explique par l'interaction entre la HO du butadiène et la BV du dioxygène singulet, selon les recouvrements en phase représentés ci-contre :



2.5.6.

12 :



2.6. Action d'un amalgame aluminium-mercure

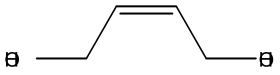
2.6.1. Spectre IR : σ = 3200 - 3400 cm^{-1} : liaison O-H

σ = 2960 cm^{-1} : liaisons C-H

σ = 1630 cm^{-1} : liaison C=C

Spectre RMN : d'où la structure de **13**

δ = 1,8 ppm : 2H équivalents, singulet large : O-H

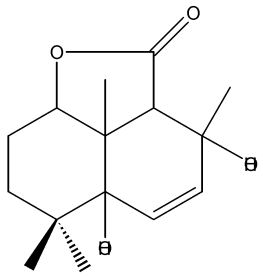


δ = 4,2 ppm : 4H équivalents, doublet : $-CH_2-CH-$

δ = 5,9 ppm : 2H équivalents, triplet : $-CH_2-CH-$, H éthylénique

2.6.2.

14 :

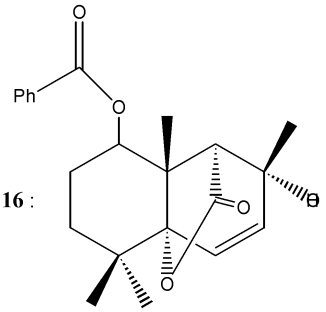


2.6.3. La formation de **15** à partir de **14** est une transestérification intramoléculaire.

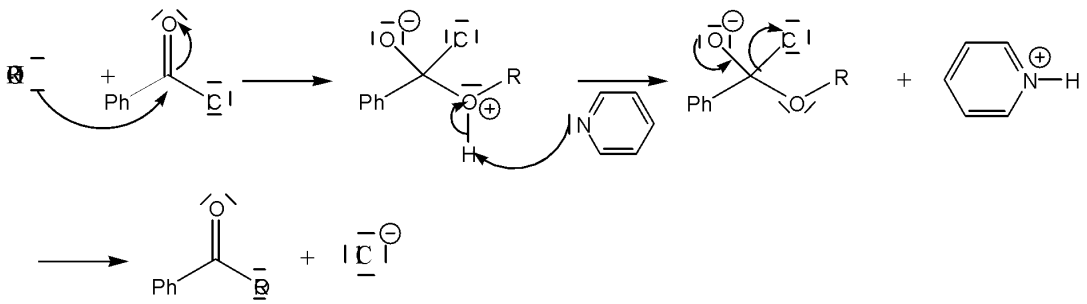
2.6.4. Il s'agir de la formation d'un ester selon : ROH + PhCOCl $\rightarrow$ ROCOPh + HCl. La fonction transformée est donc une fonction alcool. La réaction est chimiosélective car la fonction alcool secondaire est plus nucléophile donc plus réactive que la fonction alcool tertiaire.

2.6.5. On en déduit la structure de 16 :

16 :



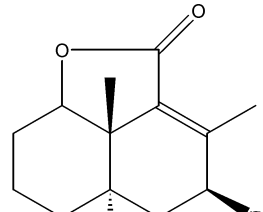
Mécanisme de formation de **16** à partir de **15** : on note **15** : ROH



2.7. Fin de synthèse de l'intermédiaire clé

2.7.1.

18 :



2.7.2. La transformation de **18** en **19** est une acétalisation :

