

I. Acide oxalique

I.A. Electrosynthèses autour du dioxyde de carbone

I.A.1. Nombres d'oxydation du carbone

I.A.1.a) Structure électronique du carbone à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^2$

Les électrons indiqués en gras correspondent aux électrons de valence : il y en a 4. Le carbone peut donc avoir un **NO maximal de + IV**, comme dans le **dioxyde de carbone CO_2** par exemple, ou l'**ion carbonate CO_3^{2-}** .

I.A.1.b)

				NO(C)
	+ II	+ III		+ IV
	Ion	Ion		Dioxyde de
	méthanoate	oxalate		carbone
Ion méthanoate HCO_2^- :	$NO(H) + NO(C) + 2 NO(O) = -1$			$\rightarrow NO(C) = + II$
Ion oxalate $C_2O_4^{2-}$:	$2 NO(C) + 4 NO(O) = -2$			$\rightarrow NO(C) = + III$

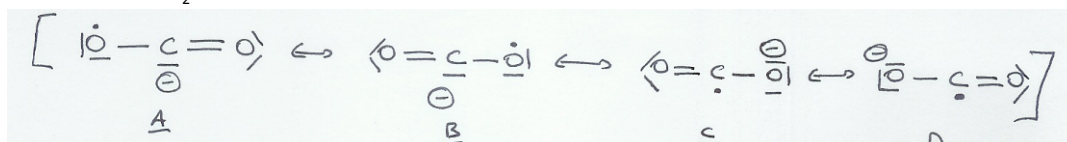
Les deux couples qui interviennent lors de l'électrosynthèse sont :

- H^+/H_2 : $2 H^+ + 2 e^- = H_2$
- $C_2O_4^{2-}/HCO_2^-$: $C_2O_4^{2-} + 2 H^+ + 2 e^- = 2 HCO_2^-$

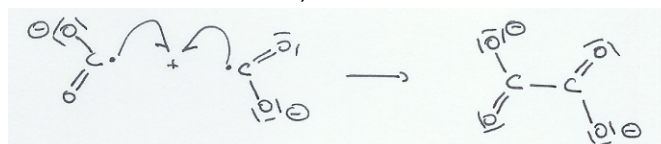
I.A.2. Electrosynthèse d'un sel d'oxalate à partir de dioxyde de carbone

I.A.2.a) Réduction du CO_2 par gain d'un seul électron : $CO_2 + e^- = CO_2^-$ (noté (I))

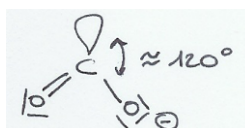
I.A.2.b) Formules de Lewis de CO_2^- : Nombre d'électrons de valence : $4 + 2 \times 6 + 1 = 17 \rightarrow 8$ doublets et 1 électron célibataire



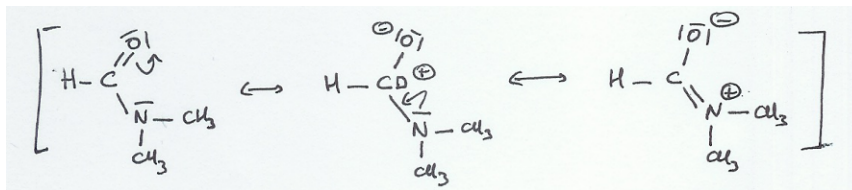
Les formules C et D sont plus probables car c'est l'atome le plus électronégatif (O) qui porte la charge négative. Dans ces deux formules, on observe que l'atome de carbone est porteur d'un électron célibataire. L'association de deux radicaux permet, par formation d'une liaison covalente, aux atomes de carbone de vérifier l'octet selon :



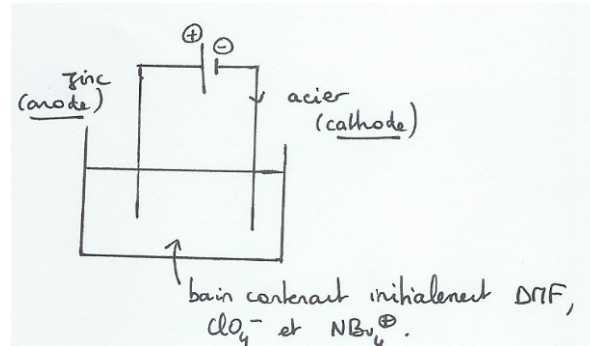
Au niveau de la géométrie de cet ion-radical, la théorie VEPSR prévoit une géométrie coudée ($AX_2E_{1/2}$ ou AX_2E_1 selon la formule mésomère considérée) : les angles entre les doublets sont proches de 120° .



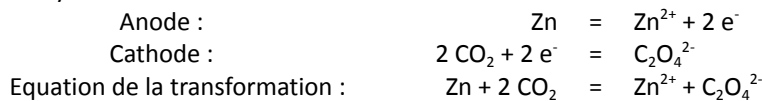
I.A.2.c) Formules de Lewis du DMF : la dernière traduit bien la polarité de la molécule (séparation des charges positive et négative).



I.A.2.d) Schéma de la cellule d'électrolyse : la solution électrolytique est constituée du solvant polaire (DMF) dans lequel est dissous le sel (NBu_4^+ , ClO_4^-). On y fait barboter du CO_2 (non représenté ici).



L'**anode** est l'électrode de **zinc**, métal oxydé en Zn^{2+} . La **cathode** est l'électrode d'**acier** où se déroule la réduction du dioxyde de carbone :

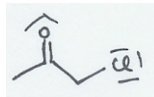


I.A.2.e) L'électrolyte sert à assurer la **conduction du courant** en solution (par migration d'ions).

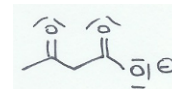
I.A.3. Electrosynthèse à partir de chloropropanone et de dioxyde de carbone

I.A.3.a) Formules topologiques des composés organiques :

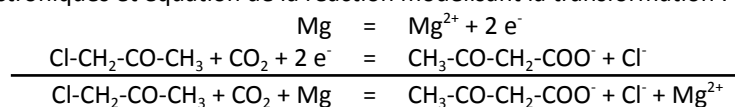
1-chloropropan-2-one :



Ion 3-oxobutanoate :



Demi-équations électroniques et équation de la réaction modélisant la transformation :



I.A.3.b) Le rendement supérieur à 99 % autorise à considérer que la totalité du réactif limitant, ici la chloropropanone ($n_0 = 10 \text{ mmol}$) a été totalement consommée.

Pour un équivalent de chloropropanone, 2 équivalents d'électrons sont transférés : ainsi, la quantité d'électricité transférée s'exprime par : (F : constante de Faraday, charge d'une mole d'électron : $F = N_A \cdot e$)

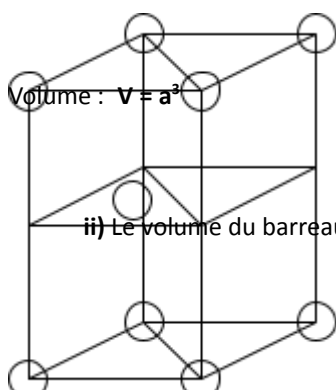
$$Q = n_{\text{e-transférés}} F = 2 n_0 F = I \cdot \Delta t$$

En négligeant la base du cylindre, on obtient l'intensité par la formule :

$$I = j \cdot S = j \pi D h \quad (D : \text{diamètre et } h : \text{hauteur du cylindre})$$

La durée d'électrolyse est donc donnée par : $\Delta t = \rightarrow \text{AN : } \underline{\underline{\Delta t = 5,1 \cdot 10^3 \text{ s} \approx 1 \text{ h } 25 \text{ min}}}$

I.A.3.c) i) Maille hexagonale compacte conventionnelle :



Population de la maille : 2 motifs

Volume molaire : $V_m = N_A$

$$\text{AN : } \underline{\underline{V_m = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

ii) Le volume du barreau peut être calculé de deux façons :

$$V = n V_m = \pi h, \text{ ce qui donne : } \underline{\underline{n = \alpha D^2}}$$

La dérivée logarithmique de l'expression donne $\frac{dS}{dD} = 2$ et en supposant les variations suffisamment petites, on arrive à l'expression de la variation relative du diamètre :

$$\frac{dS}{S} = 2 \frac{dD}{D} \rightarrow \Delta n : \approx 0,06 \text{ soit } 6 \% \text{ de variation.}$$

Δn s'identifie à n_0 : la consommation de n_0 moles de chloropropanone s'accompagne de la consommation de la même quantité de magnésium.

Autre méthode :

On néglige la base du barreau de magnésium devant la surface du côté. La surface de magnésium qui subit une dissolution est la surface latérale immergée, c'est-à-dire : $S = 2\pi h = \pi D h$ (h hauteur immergée $h = 10$ cm).

On suppose que la disparition du magnésium est suffisamment faible pour que cette surface ne soit pas modifiée au cours de l'électrolyse. Le volume de magnésium disparu est donc : $V = \pi D h x$ avec x épaisseur de magnésium disparu.

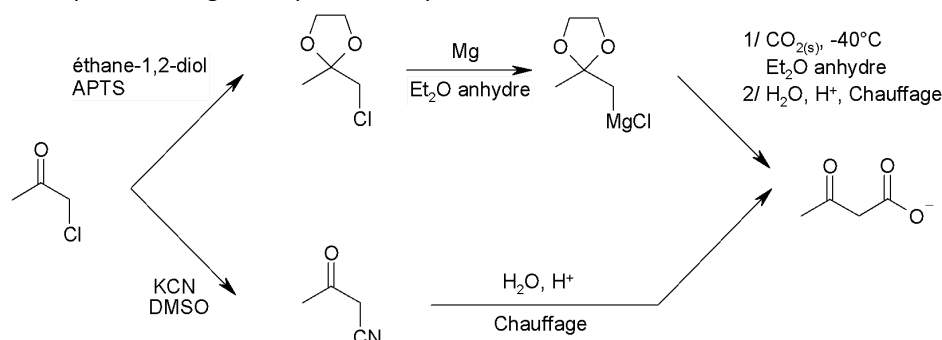
Ce volume correspond à 10 mmoles de magnésium (stoechiométrie 1:1 d'après I.A.3.a).

Donc, $V = n V_m = \pi D h x$.

On en déduit que : $x = 1,1 \cdot 10^{-2}$ cm.

La variation relative de l'épaisseur du cylindre est donc : $\frac{x}{D} = 0,06 = 6 \%$.

I.A.3.d) Deux voies sont a priori envisageables pour cette synthèse :



La protection par acétalisation de la fonction cétone est nécessaire car le réactif de Grignard s'additionnerait sur celle-ci. Cette protection est ôtée lors de l'hydrolyse acide finale à condition de chauffer.

I.B. Solutions aqueuses d'acide oxalique

I.B.1. Titrage d'une solution aqueuse d'acide oxalique par une solution aqueuse de soude

I.B.1.a) En pH-métrie, l'électrode de verre est l'électrode indicatrice. L'électrode au calomel saturée peut être utilisée comme électrode de référence.

I.B.1.b) L'acide oxalique peut céder deux protons à la soude selon :



On peut considérer que ces deux réactions ont lieu simultanément puisque le rapport des constantes d'équilibre est inférieur à 10^4 . Ainsi, à l'équivalence, les deux acidités ont été titrées et on a :

$$\begin{aligned} n_{\text{soude versée}} &= 2 n_{\text{acide initial}} \\ C_{\text{soude}} V &= 2 C_A V_A \rightarrow C_A = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

I.B.1.c) Pour calculer le pH initial, il faut commencer par calculer la concentration en acide dans la solution initiale obtenue par dilution de la solution à la concentration C_A . Ainsi, $C_A' = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'acide oxalique est un diacide qui sera noté H_2A . Si on néglige la seconde acidité, la réaction prépondérante dans la solution est :



Il semble opportun de considérer la première acidité comme forte puisque :

- L'acide est initialement assez dilué
- Sa constante d'acidité est assez grande ($\text{p}K_{A1}$ petit).

Dans ce cas, la valeur du pH est donnée par : $\text{pH} = -\log C_A' = 3,0$ ce qui semble cohérent avec la courbe fournie.

Il faut vérifier les hypothèses formulées :

- Première acidité forte : valable si $[\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-]$, c'est-à-dire $\text{pH} > \text{p}K_{A1} + 1 = 2,2$: VALABLE
- Seconde acidité négligeable : valable si $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$, soit $\text{pH} > \text{p}K_{A2} - 1 = 3,2$: VALABLE

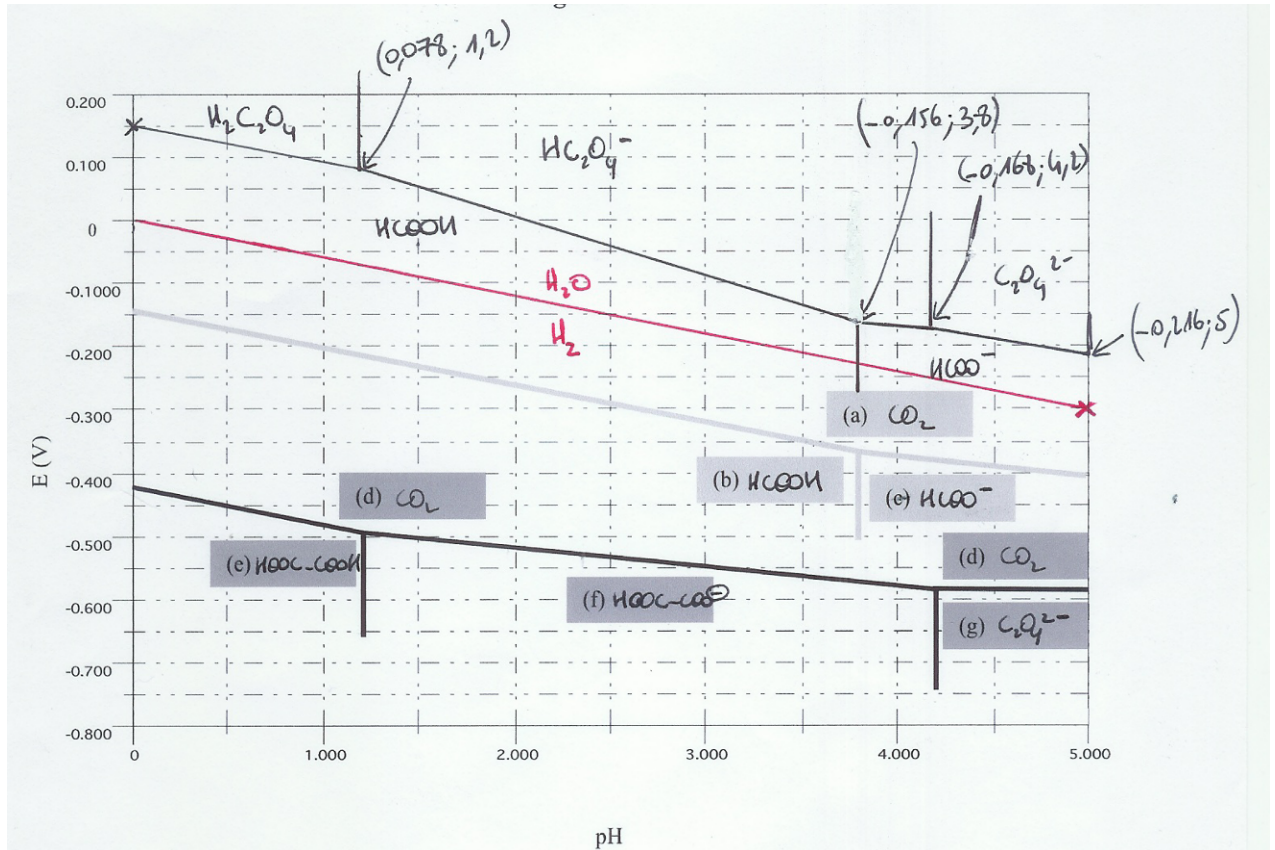
A ce pH, l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable.

I.B.1.d) On ne note pas de point d'inflexion initial parce que l'acide oxalique s'est comporté comme un acide fort.

I.B.2. Stabilité des solutions aqueuses d'acide oxalique à 25 °C.

I.B.2.a) Au niveau d'une frontière non verticale, on trouve l'oxydant au-dessus et le réducteur en-dessous. L'acide oxalique et l'acide formique ont des valeurs de pK_A que l'on retrouve au niveau des différentes frontières verticales : les domaines de pH élevé correspondent aux domaines de prédominance des formes basiques (et inversement, pH faibles, espèces acides).

On en déduit en considérant les deux couples : $CO_2/HCOOH$ et $CO_2/HOOC-COOH$:

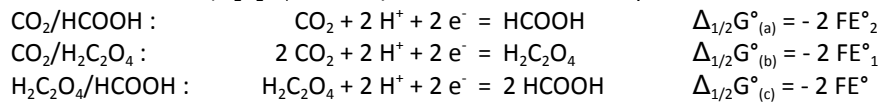


I.B.2.b) i) Demi-équation électronique du couple $H_2C_2O_{4(aq)}/HCOOH_{(aq)}$: $H_2C_2O_4 + 2 H^+ + 2 e^- = 2 HCOOH$

Expression du potentiel à l'aide de la relation de Nernst à 25 °C :

$$E = E^\circ(H_2C_2O_4/HCOOH) + \log = E^\circ(H_2C_2O_4/HCOOH) + 0,03 \log - 0,06 \text{ pH}$$

Détermination de $E^\circ(H_2C_2O_4/HCOOH)$: utilisation des enthalpies libres standard associées aux demi-équations :



L'équation (c) s'exprime comme combinaison linéaire de (a) et (b) : $(c) = 2 (a) - (b) \rightarrow \Delta_{1/2}G^\circ_{(c)} = 2 \Delta_{1/2}G^\circ_{(a)} - \Delta_{1/2}G^\circ_{(b)}$.

On obtient alors : $E^\circ = 2 E^\circ_2 - E^\circ_1 = 0,09 \text{ V}$.

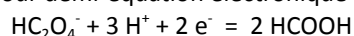
Utilisation de la convention aux frontières : ici il y a égalités des concentrations en élément carbone à la frontière ce qui se traduit par les deux équations :

$$\rightarrow [H_2C_2O_4] = \text{et } [HCOOH] =$$

L'équation de potentiel à la frontière devient donc :

$$E = E^\circ(H_2C_2O_4/HCOOH) + 0,03 \log - 0,06 \text{ pH} = 0,09 + 0,03 \log (100) - 0,06 \text{ pH} \rightarrow E = 0,15 - 0,06 \text{ pH (en V)}$$

ii) Entre $\text{pH} = 1,2$ et $\text{pH} = 3,8$, c'est le couple $HC_2O_4^-/HCOOH$ qui intervient puisqu'on est au-dessus de $pK_{A1} = 1,2$ et en-dessous de $pK_A = 3,8$. Ce couple a pour demi-équation électronique :



L'écriture de la relation de Nernst permet de retrouver une pente : $- \times 3 = - 0,09 \text{ V par unité de pH}$.

iii) Par la même méthode que précédemment, dans le domaine [3,8 ; 4,2], c'est le couple $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{HCOO}^-$ qui est mis en jeu. La demi-équation électronique fait apparaître 2 électrons et 1 H^+ : la pente est de - 0,03 V par unité de pH.

Entre 4,2 et 5, le couple $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{HCOO}^-$ sera associé à la pente - 0,06 V par unité de pH (2 e^- et 2 H^+).

Le tracé par continuité s'obtient en traçant la première droite $E = 0,15 - 0,06 \text{ pH}$. On utilise pour cela les limites du domaine de validité de pH (0 $\rightarrow$ 1,2). En 0, E vaut 0,15 V et en 1,2, il vaut 0,078 V.

Le tracé du segment suivant, pour le domaine 1,2-3,8, suit une méthode analogue. Le point ($E = 0,078$, $\text{pH} = 1,2$) appartient à ce segment. Il suffit de déterminer le point correspondant à $\text{pH} = 3,8$. La pente valant - 0,09 V par unité de pH, le potentiel correspondant à ce point est obtenu en faisant : $0,078 - 0,09 \times (3,8 - 1,2) = -0,156 \text{ V}$.

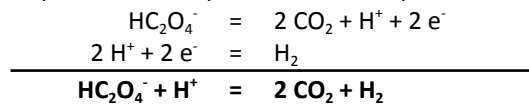
Le diagramme complet a été donné précédemment (les oxydants sont placés au-dessus des frontières).

I.B.2.C) i) On choisit d'écrire le couple de l'eau sous la forme H^+/H_2 , vu le domaine de pH acide choisi. Sa demi-équation électronique est $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$.

Le potentiel donné par la relation de Nernst est $E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log$.

La convention de tracé indique que les pressions partielles sont prises égales à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ pour le tracé. Cette frontière a donc pour équation $E = - 0,06 \text{ pH}$ (en volts).

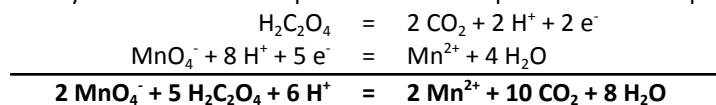
A $\text{pH} = 3$, on constate que les domaines de stabilité de l'eau et de l'ion HC_2O_4^- (domaine f) sont disjoints. Leur réaction, favorisée sur le plan thermodynamique, s'obtient à partir des demi-équations électroniques.



ii) La réaction n'est pas observée car elle est sans doute **très lente**. Ces solutions sont dites **métastables**.

I.B.3. Titrage d'une solution aqueuse d'acide oxalique par une solution aqueuse de permanganate de potassium.

I.B.3.a) Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Son équation s'obtient à partir des demi-équations électroniques :



Pour déterminer sa constante d'équilibre, on peut utiliser l'unicité du potentiel en solution ou l'enthalpie libre standard de réaction comme ci-dessous.

L'équation de la réaction est obtenue par combinaison linéaire des deux demi-équations :

$$(3) = 5 \times (1) + 2 \times (2) \rightarrow \Delta_r G^\circ_{(3)} = 5 \Delta_{1/2} G^\circ_{(1)} + 2 \Delta_{1/2} G^\circ_{(2)} \rightarrow -RT \ln K^\circ = 5 \times 2 F E_1^\circ + 2 \times (-5 F E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}))$$

$$\log K^\circ = 333 \rightarrow K^\circ = 10^{333}$$

Cette réaction quantitative convient donc a priori pour servir de support au titrage. L'équivalence sera facilement repérée par la persistance de la coloration violette des ions permanganate. En effet, ces ions sont limitants avant l'équivalence et deviennent excédentaires après celle-ci.

I.B.3.b) A l'équivalence, les réactifs ayant été introduits dans les proportions stœchiométriques, on peut écrire :

$$\begin{array}{l} = \rightarrow 5 C V_{\text{eq}} = 2 C_A V_A \\ V_{\text{eq}} = \rightarrow V_{\text{eq}} = : \underline{V_{\text{eq}} = 15,5 \text{ mL}} \end{array}$$

I.B.3.c) Pour faire un suivi potentiométrique de ce titrage, on peut utiliser :

- comme électrode de référence : une électrode au calomel saturée
- comme électrode indicatrice : une électrode de platine (toutes les espèces présentes sont des solutés)

I.B.3.d) Les ions permanganate ne sont pas consommés instantanément du fait de la relative **lenteur de la réaction**.

II. Thermodynamique de quelques réactions de dissociation d'acides dans l'eau

II.A. Grandeurs thermodynamiques associées aux réactions

II.A.1) $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_A = -8,314 \times 298 \times \ln(10^{-0,65}) = \underline{3,7 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \rightarrow T \Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ \rightarrow T \Delta_r S^\circ = 6,3 - 3,7 = \underline{2,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}$ et $\Delta_r S^\circ = \underline{8,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$

II.A.2) A partir des expressions précédentes :

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_A = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -2,3 RT \log K_A = 2,3 RT \text{ p}K_A \rightarrow \text{p}K_A =$

Pour l'acide acétique CH_3COOH comme pour l'acide 2-chloroacétique ClCH_2COOH , $|T \Delta_r S^\circ| > |\Delta_r H^\circ|$. Le **terme entropique a une contribution prépondérante** dans le calcul des $\text{p}K_A$ des couples de ces deux acides.

II.B. Influence de la température

II.B.1) La loi de Van't Hoff : = indique que plus la valeur absolue de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est grande, plus les variations de la constante d'acidité K_A avec la température seront importantes. C'est donc l'**acide trichloroacétique** qui a le $\text{p}K_A$ le plus dépendant de T.

$d \ln K_A = d (\ln 10 \times \log K_A) = -2,3 dpK_A = dT$

$dpK_A = -dT$

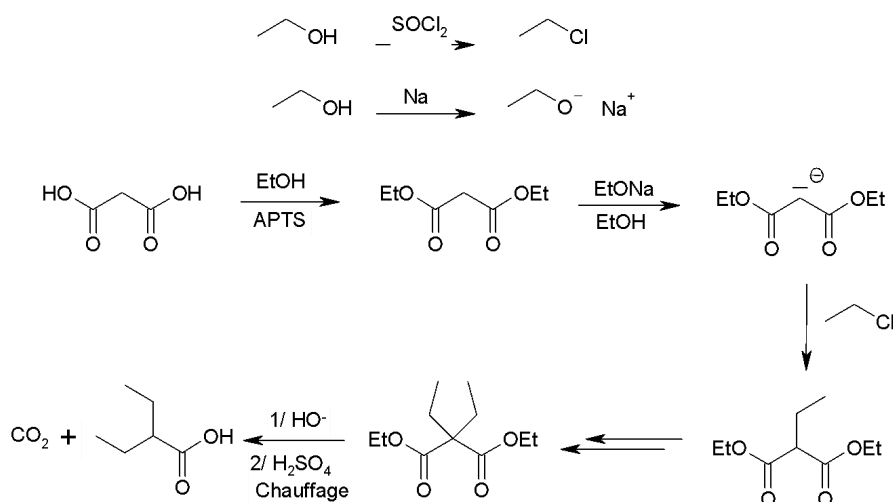
Après intégration entre T_1 et $T_2 = T_1 + 1^\circ\text{C}$, en supposant $\Delta_r H^\circ$ constant sur ce domaine de température, on obtient :

$\text{p}K_A(T_2) - \text{p}K_A(T_1) = -$

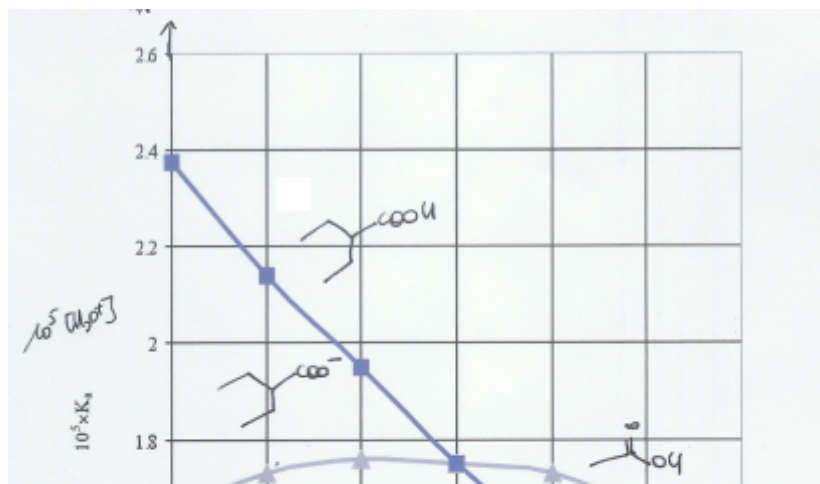
$\Delta \text{p}K_A = -$ car T_1 et T_2 sont proches $\rightarrow \text{AN} : \Delta \text{p}K_A = -x \rightarrow \underline{\Delta \text{p}K_A = -0,004}$

La variation de 1°C de la température entraîne une variation importante de la valeur du $\text{p}K_A$ au niveau de la troisième décimale. On se contentera donc d'exprimer le $\text{p}K_A$ avec **deux décimales** quand la température est donnée à 1°C près.

II.B.2) La mention de l'acide propanedioïque dans la liste des réactifs invite à envisager une synthèse malonique. La préparation préalable d'un dérivé halogéné et d'un alcoolate à partir de l'éthanol sont nécessaires. Deux alkylations du malonate d'éthyle sont nécessaires : on procède donc en répétant la substitution nucléophile de l'énolate sur le dérivé halogéné.



II.B.3) Le passage par l'affinité est peu intéressant. La réponse est obtenue beaucoup plus simplement en plaçant en **ordonnée $10^5 h$** ($h = [\text{H}_3\text{O}^+]$). Ainsi, quand on se déplace de bas en haut sur le diagramme, on rencontre des zones de plus en plus acides. (Pour une démonstration utilisant l'affinité, se reporter au cours sur les diagrammes d'Ellingham). Sur la courbe déjà placée, on a $h = K_A$ ce qui revient à $\text{pH} = \text{p}K_A$: on a alors autant de forme acide que de forme basique. Le domaine de prédominance de la forme acide se situe donc au-dessus de cette frontière et celui de la forme basique en dessous.



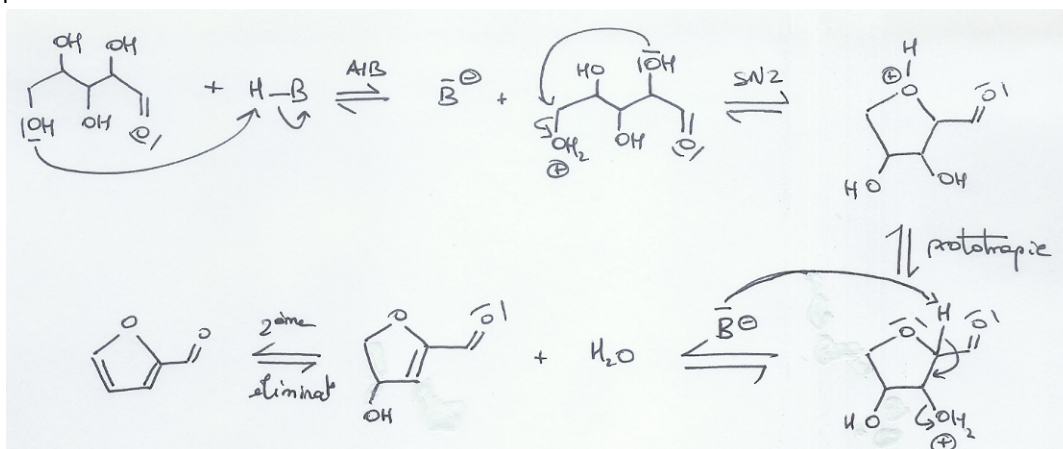
les constantes et par conséquent, que $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ -$

ntes. Leur dérivée respective par rapport à T est

- bonne nucléophilie de l'ion cyanure, en particulier à cause de la charge négative portée par C.

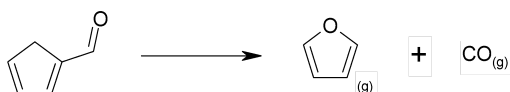
III.B.3.a) Les aldopentoses possèdent 3 atomes de carbones asymétriques, mais aucun élément de symétrie interne. La formule proposée peut correspondre à $2^3 = 8$ **stéréoisomères de configuration différents**.

III.B.3.b) On peut proposer le mécanisme suivant pour expliquer la formation du furfural à partir d'un aldopentose. BH représente le catalyseur acide. La dernière élimination, analogue à la première, n'est pas écrite par souci de simplification.



III.B.3.c) L'abaissement du nombre d'onde de la bande d'élongation de la liaison C=O peut s'expliquer par un affaiblissement de cette liaison du fait de sa **conjugaison avec la double liaison C=C**.

III.B.3.d) La transformation est modélisée par l'équation :



Le principe de Le Châtelier assure qu'une diminution de la pression, tout en maintenant la température constante, sur un système initialement à l'équilibre, entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens de l'augmentation de la quantité de gaz.

Il vaut donc mieux **travailler ici à basse pression** puisque les composés obtenus sont gazeux.

III.B.3.e) Formules de Lewis possibles pour le monoxyde de carbone (10 électrons de valence → 5 doublets) :



La seconde est a priori moins probable en raison du non-respect de la règle de l'octet.

III.C. Quelques utilisations classiques du furane

III.C.1. Synthèse du tétrahydrofurane

III.C.1.a) L'hydrogénation de l'éthène nécessite, outre le dihydrogène, :

- un **catalyseur métallique** comme le nickel
- des conditions à température ambiante et pression proches de 1 atm.

L'hydrogénation du furane nécessite des **conditions plus dures** car il faut vaincre l'aromaticité de ce dernier. On travaille donc sous pression forte et à température élevée.

III.C.1.b) Le THF est intéressant en synthèse magnésienne car c'est un solvant **aprotique** (pas de réaction acide-base avec l'organomagnésien), **polaire** et c'est une **base de Lewis** (stabilisation de l'organomagnésien).

III.C.1.c) Sa moindre grande volatilité implique une température d'ébullition plus grande. L'utilisation du THF permet donc de **travailler à température plus élevée** et ainsi d'améliorer la cinétique des réactions.

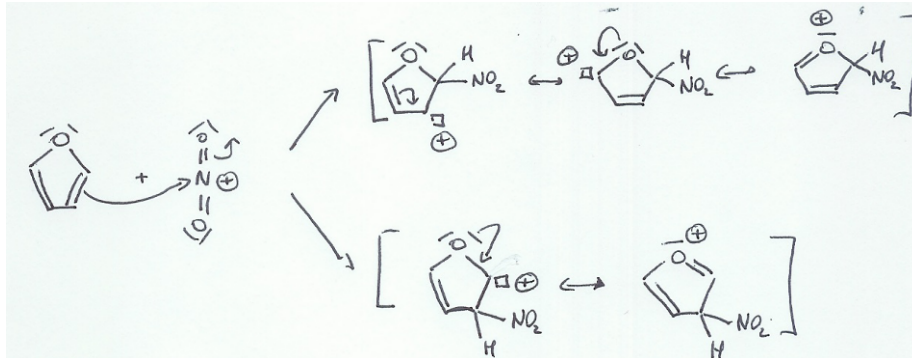
III.C.2. Etude de la nitration du furane

III.C.2.a) Le furane est un composé aromatique. Il peut subir une nitration par S_EAr au même titre que le benzène. La polynitration n'est pas à craindre puisque le groupe nitro $-NO_2$ est **fortement désactivant** (effet attracteur mésomère et inductif). On peut donc proposer comme produits de mononitration :



III.C.2.b) Dans le cas d'un contrôle orbitalaire, l'électrophile NO_2^+ réagit préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans l'expression de la HO du nucléophile (le furane ici). Les atomes de carbones 2 et 5 sont donc les sites préférentiels de la substitution : **le second composé est donc majoritaire**

III.C.2.c) La réaction de nitration est effectuée sous contrôle cinétique : le produit majoritaire est le produit le plus vite formé. L'étape déterminant la vitesse étant la formation de l'intermédiaire de Wheland, il convient de regarder celui qui est le plus vite formé, c'est-à-dire le plus stable, cette transformation étant endothermique :



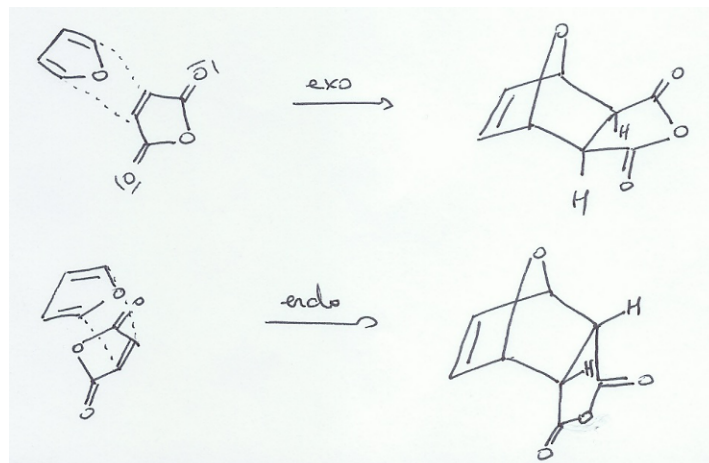
Le premier intermédiaire est plus stabilisé par mésomérie : il devrait donc être formé plus rapidement. Il conduira au produit majoritaire, correspondant à la fixation du groupement nitro en alpha de l'oxygène. **On retrouve donc le même résultat qu'avec la théorie des OF.**

III.C.3. Le furane et la réaction de Diels-Alder

III.C.3.a) On peut proposer plusieurs arguments pour justifier le caractère de diène du furane dans la réaction de Diels-Alder :

- il est bloqué dans une **conformation s-cis**
- il est **faiblement aromatique**
- l'**oxygène donneur d'électrons (effet +M)** enrichit le diène et élève le niveau de sa HO.

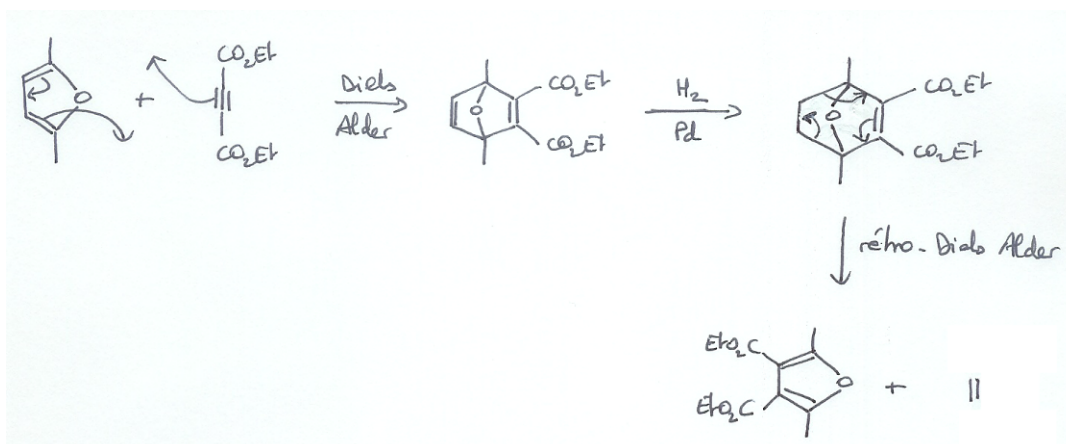
III.C.3.b) i) Produits *endo* et *exo* :



ii) Ces deux produits sont **achiraux** par suite de l'existence d'un plan de symétrie interne. Ils sont **diastéréoisomères** (non superposables et non images dans un miroir).

iii) On en déduit que **la réaction de Diels-Alder est renversable**. En effet, le produit **endo** est obtenu après de courts temps de réaction : c'est le **produit cinétique**. Si on attend plus longtemps, c'est le produit **exo** qui prédomine : c'est le produit le plus stable, aussi appelé **produit thermodynamique**.

III.C.3.c) La première étape consiste en une réaction de Diels-Alder. La dernière étape est une rétro Diels-Alder. Plusieurs arguments peuvent être invoqués pour justifier la sélectivité de l'hydrogénation. La double liaison de droite n'est pas touchée car plus encombrée et moins riche en électrons. La conjugaison avec les groupes carboxyles la stabilise également.



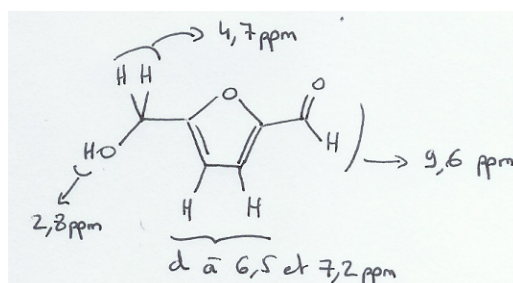
III.D. Synthèse de polyesters furaniques

III.D.1.a) La disparition du signal à 2,8 ppm est le signe d'un **échange de l'hydrogène** avec le composé protique deutéré. Cet hydrogène se retrouve alors remplacé par un atome de deutérium.

III.D.1.b) Des traces de CH_2Cl_2 sont encore présentes dans CD_2Cl_2 par suite d'une **purification imparfaite**.

III.D.1.c) Attribution des signaux RMN :

- l'hydrogène aldéhydique est très fortement déblindé à 9,6 ppm
- l'hydrogène du groupe hydroxyle $-\text{OH}$, labile, s'échange avec le solvant deutéré
- les deux signaux restants correspondent aux H portés directement par le cycle aromatique



III.D.1.d) Les deux signaux à 6,5 et 7,2 ppm sont couplés car ils sont **voisins et non isochrones** (environnements différents).

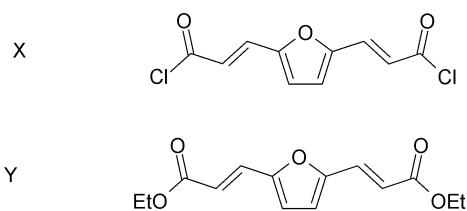
III.D.1.e) Ces déplacements chimiques élevés viennent confirmer le **caractère aromatique** de ce composé dérivé du furane.

III.D.2) Pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde, on peut réaliser une oxydation avec le **réactif de Sarrett** (CrO_3 -pyridine) par exemple. On peut aussi utiliser le PCC ou l'oxydation de Swern.

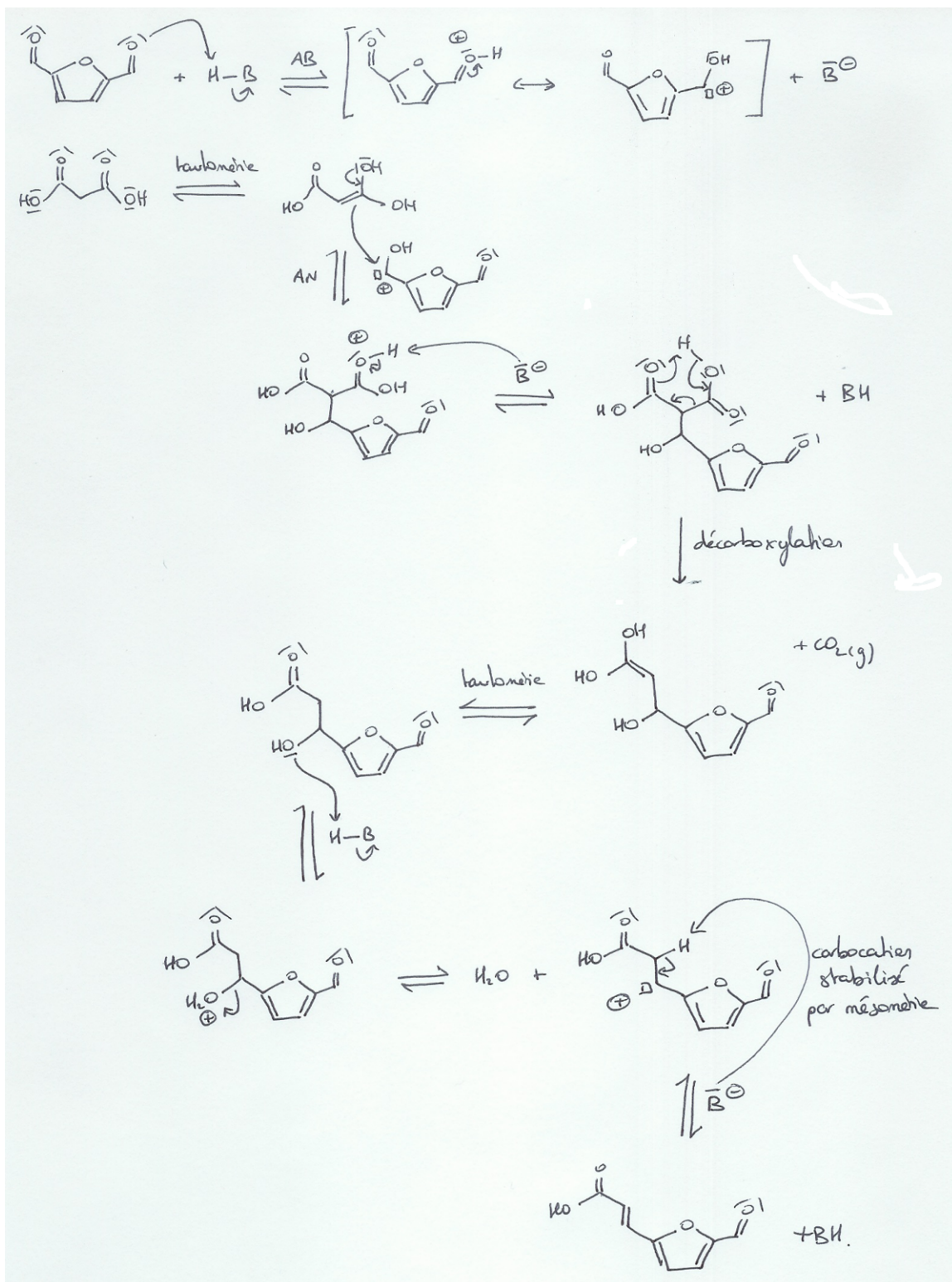
III.D.3.a) Le mécanisme n'est ici illustré que sur une seule des deux fonctions aldéhydes. L'acidité du milieu n'est pas évidente mais avec 2 fonctions acides carboxyliques pour 1,2 équivalents de pyridine, on peut la supposer (voir page suivante). On peut aussi sans doute proposer un mécanisme en conditions basiques, comme cela est plus souvent rencontré dans le programme.

III.D.3.b) La recristallisation consiste à purifier un solide contenant des impuretés en le solubilisant dans un solvant chaud puis en reformant les cristaux en laissant la température diminuer. Le composé à purifier doit posséder un **gradient de solubilité avec la température** dans ce solvant.

III.D.4.a) X est obtenu par remplacement des groupes $-OH$ par des atomes de chlore. Y est le produit de l'estérification du chlorure d'acyle X par l'éthanol.



Mécanisme de la question III.D.3.a)



III.D.5)

