

DM 7 2024-2025

Chimie Organique -> composés carbonylés, thermo des équilibres

Chimie Organique
ThermodynamiqueExercices 10 et 11 de la feuille d'exercices du cours sur les dérivés carbonylés :
Exercice 2-1 de la feuille d'exercice du cours Evolution – Equilibre – Optimisation**Chimie Organique****Exercice 10**

La séquence réactionnelle proposée pour la synthèse de la coumarine F' est précisée en figure 18.

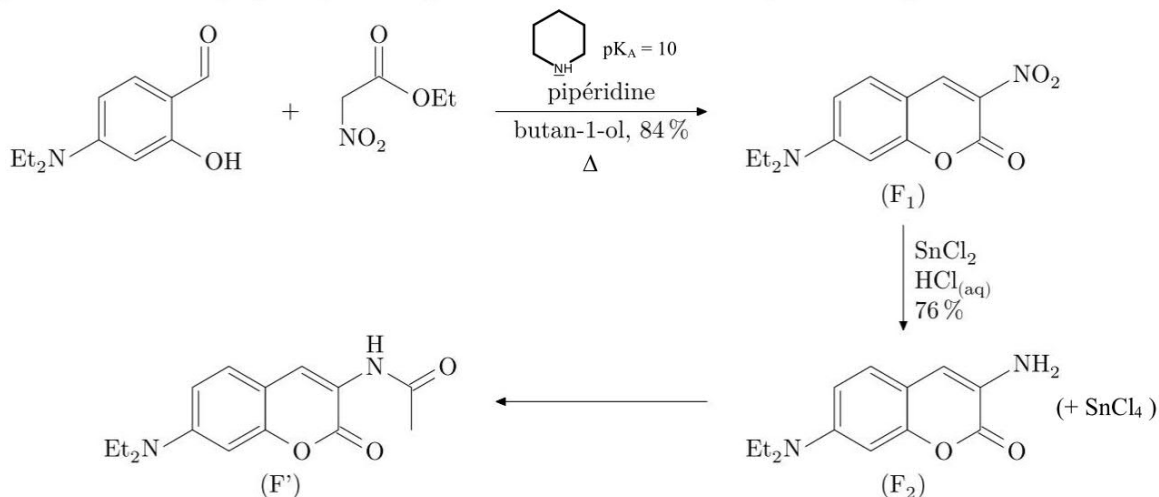
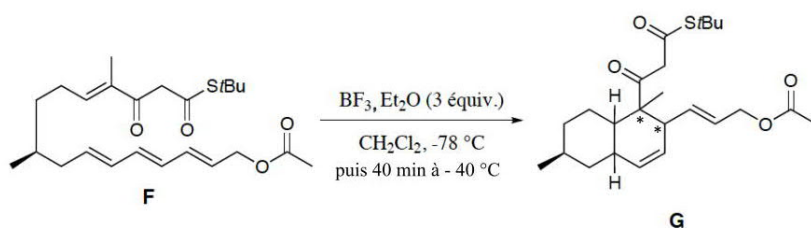


Figure 18

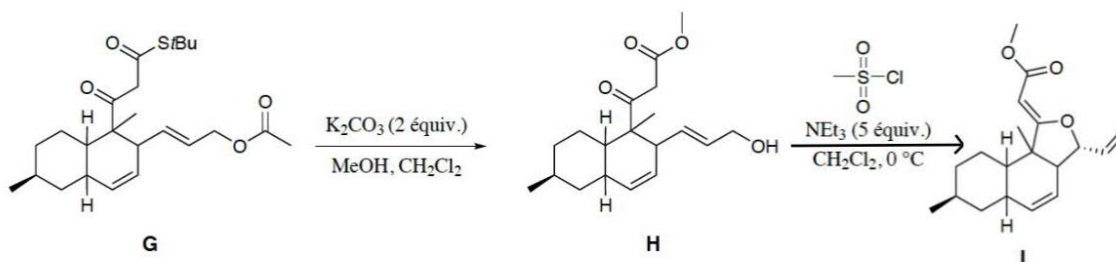
- Q 36.** Le nitroacétate d'éthyle $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$ est un acide faible de valeur de pK_a égale à 5,8. Identifier le proton acide en justifiant.
- Q 38.** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de F_1 .
- Q 39.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de F_1 en F_2 par l'action du chlorure d'étain (II) en milieu acide (suivie d'une neutralisation). De quel type est cette transformation ?

Exercice 11Figure 2 – Schéma synoptique de la synthèse de la décaline **G**.

E est transformé en F par une séquence réactionnelle non étudiée ici. Ce composé est converti, en présence de trifluoroborane, en solution dans l'éthoxyéthane, en un seul composé bicyclique G. Cette réaction intramoléculaire, stéréosélective, permet de créer en une seule étape quatre centres stéréogènes. Les stéréodescripteurs des centres stéréogènes marqués d'une étoile sont tous les deux (R).

8- Compléter la structure de la molécule **G** en indiquant la position (par rapport au plan moyen de **G**) des substituants présents sur les centres stéréogènes contrôlés au cours de l'étape de cyclisation. On justifiera soigneusement le raisonnement utilisé pour expliquer les positions proposées.

Les auteurs forment alors un cycle à 5 atomes à l'aide d'une réaction de substitution allylique.



L'ester **G** est traité par du carbonate de potassium dans un mélange de méthanol et de dichlorométhane pour conduire après hydrolyse au cétoester **H**. L'analyse RMN du proton du produit **H** dans le chloroforme deutéré à température ambiante indique qu'il existe sous deux formes dans ces conditions. En plus des pics attendus pour la forme majoritaire (95 %) du cétoester **H**, on relève dans le spectre RMN obtenu deux signaux supplémentaires, un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 12,3 ppm, et un singulet intégrant pour un proton à δ égal à 5,12 ppm.

10- Comment s'appellent les deux formes dont il est question pour le cétoester **H** ? Dessiner la structure de la forme minoritaire du composé **H**, puis attribuer les protons aux pics supplémentaires observés dans le spectre RMN du proton.

Le cétoester **H** est solubilisé dans le dichlorométhane. À la solution obtenue sont successivement ajoutés de la triéthylamine et le chlorure de l'acide méthanesulfonique. On suppose qu'il se forme transitoirement dans le mélange réactionnel un composé, noté **II**, qui réagit in situ pour conduire à l'ester tricyclique **I**.

11- Quel composé est habituellement préparé par action du chlorure de l'acide méthanesulfonique sur un alcool, et quel est son intérêt ? Proposer alors une structure pour l'intermédiaire réactionnel **II**.

12- Proposer un mécanisme schématisé pour la transformation de **II** en **I**.

Thermodynamique

Exercice 2-1

Synthèse du méthanol

Le méthanol peut être synthétisé de la façon suivante: $\text{CO}_{\text{gaz}} + 2 \text{H}_2_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{\text{gaz}}$

- Calculer la valeur de la constante $K^\circ(593\text{K})$. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre pour chaque gaz sachant que l'on réalise cet équilibre dans une enceinte fermée, sous une pression constante de 1 bar, à partir d'un mélange stœchiométrique de CO et H_2 . Quelle est la fraction molaire en méthanol à l'équilibre ?
- À quelle pression P_1 (totale) devrait-on réaliser cet équilibre (à T), à partir d'un mélange stœchiométrique de CO et H_2 , pour obtenir une fraction molaire en méthanol de 0,20 ?
- Sous une pression de 1 bar, à quelle température T_1 faudrait-il réaliser la synthèse pour obtenir cette même fraction molaire de 0,20 pour le méthanol.
- Quelle fraction molaire de méthanol obtiendrait-on en travaillant un mélange stœchiométrique à T_1 , sous P_1 ?

Données:

	CO	CH_3OH	H_2
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	-110,5	-201	
$S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	197,7	236,0	130,0