

Partie I - Carbocations et réactions de transpositions en chimie organique

Ce problème traite dans son ensemble de certains aspects de la chimie des carbocations : réactivités électrophiles et réactions de transposition par carbocations. Les trois parties ci-dessous sont indépendantes les unes des autres. Il est conseillé d'aborder la partie I.B avant la partie I.C.

I.A - Réactivités électrophiles comparées de quelques carbocations

On se propose dans cette première partie d'étudier les réactivités électrophiles relatives de divers carbocations. Pour ce faire, on sera amené à exploiter les résultats de calculs issus de la méthode de Hückel, ainsi que de la méthode dite "des perturbations" dont le principe sera présenté plus loin.

On appellera ici "système conjugué" un ensemble d'atomes de carbone ayant des orbitales atomiques (OA) 2p se recouvrant latéralement. Dans le cadre de la méthode de Hückel, on notera :

- α l'intégrale coulombienne pour un atome de carbone i :

$$\alpha = \iiint_{\text{espace}} 2p_i \cdot H 2p_i \cdot dV \quad \text{avec } \alpha < 0 \quad \forall i$$

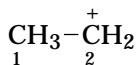
- β l'intégrale de résonance relative à une liaison carbone i - carbone j :

$$\beta = \iiint_{\text{espace}} 2p_i \cdot H 2p_j \cdot dV \quad \text{avec } \beta < 0 \text{ et } i \neq j$$

Tout groupe alkyle sera modélisé par un groupe méthyle $-\text{CH}_3$ qui sera considéré comme un "hétéroatome" à 2 électrons, défini par les paramètres : $\alpha_{\text{Me}} = \alpha + 2\beta$ et $\beta_{\text{CMe}} = 0,7\beta$.

I.A.1) Retrouver à l'aide de la méthode VSEPR la stéréochimie du cation méthyle H_3C^+ . Situer dans l'espace l'orbitale vacante responsable du déficit électronique.

I.A.2) On considère maintenant le cation éthyle



modélisé dans le cadre de la méthode de Hückel par le recouvrement de l'OA ϕ_1 du méthyle (toujours considéré comme un "hétéroatome" à 2 électrons) et celle ϕ_2 du cation $-\text{CH}_2^+$. Pour tenir compte du déficit électronique du carbone chargé C^+ , on se propose d'adopter l'intégrale coulombienne : $\alpha_{\text{C}^+} = \alpha + 1,2\beta$.

- Justifier qualitativement ce choix.
- Dénombrer les électrons π de ce système conjugué.
- Dénombrer les orbitales moléculaires (OM) de symétrie π obtenues par application de la méthode de Hückel à ce cation, en justifiant brièvement la réponse.

Préciser le nombre d'OM occupée(s) par les électrons, ainsi que leur(s) mode(s) d'occupation.

d) Les énergies et les coefficients des OM associées, trouvés pour le cation éthyle, sont reportés dans le tableau ci-dessous :

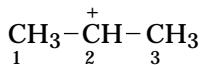
énergies		$\alpha + 2,41\beta$	$\alpha + 0,79\beta$
coefficients	C_1	0,86	0,50
	C_2	0,50	- 0,86

Représenter le diagramme énergétique des OM de symétrie π de ce carbocation, où devront figurer :

- les électrons du système π ;
- une représentation conventionnelle des OM, tenant compte des valeurs absolues et des signes des coefficients C_1 et C_2 .

e) Dans l'approximation des orbitales frontières, comparer les réactivités électrophiles des cations CH_3^+ et CH_3CH_2^+ . En utilisant les résultats des calculs précédents, déterminer le site d'attaque d'un nucléophile sur le cation éthyle.

I.A.3) L'étude du cation isopropyle



peut être réalisée comme ci-dessus par application de la méthode de Hückel, ou par application de la méthode "des perturbations".

a) Établir, avec la méthode de Hückel, le déterminant séculaire.

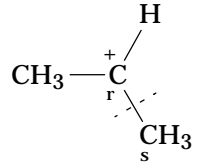
b) Les énergies E_j et les coefficients des OM associées Ψ_j , obtenus par résolution de ce déterminant, sont donnés dans le tableau ci-dessous :

énergies		$\alpha + 2,67\beta$	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 0,53\beta$
coefficients	C_1	0,59	0,71	0,40
	C_2	0,56	0	- 0,83
	C_3	0,59	- 0,71	0,40

où les coefficients C_1 , C_2 , C_3 se rapportent aux différents carbones, comme indiqué ci-dessus.

En déduire la réactivité électrophile du cation isopropyle, comparée à celles des cations méthyle et éthyle, ainsi que le site d'attaque du nucléophile.

c) Dans la méthode "des perturbations", on considère que le cation isopropyle résulte de l'union de deux fragments : un fragment éthyle cationique et un fragment méthyle neutre.



On estime alors que la plus basse orbitale vacante (BV) du cation isopropyle est issue de la BV du cation éthyle *perturbée* par l'orbitale du fragment méthyle. L'énergie E'_{BV} de l'orbitale après perturbation est donnée par la formule :

$$E'_{BV} = E_{BV} + \frac{(C_{BVr} \cdot C_{Me s} \cdot \beta_{rs})^2}{E_{BV} - E_{Me}}$$

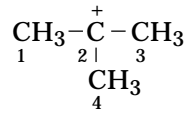
expression dans laquelle :

- la liaison rs est la liaison impliquée dans la fragmentation, et β_{rs} son intégrale de résonance ;
- E_{BV} est l'énergie de la BV du cation éthyle avant perturbation ;
- E_{Me} est l'énergie de l'orbitale du méthyle avant perturbation ;
- C_{BVr} le coefficient de l'orbitale ϕ_r dans la BV du cation éthyle ;
- $C_{Me s}$ le coefficient de l'orbitale ϕ_s dans l'orbitale du méthyle.

i/ Expliquer qualitativement pourquoi il est cohérent de trouver l'écart $E_{BV} - E_{Me}$ au dénominateur du deuxième terme de la formule.

ii/ Montrer que la formule de perturbation ci-dessus permet de retrouver avec une précision satisfaisante l'énergie de la BV du cation isopropyle trouvée par la méthode de Hückel.

I.A.4) On considère maintenant le carbocation *tert*-butyle ci-contre :



a) Compte tenu des résultats fournis précédemment, proposer une modélisation de ce cation dans le cadre de la méthode des perturbations.

b) Appliquer alors la formule de perturbation donnée ci-dessus et déduire la réactivité électrophile du cation *tert*-butyle comparée à celles des carbocations précédents.

c) Conclure en établissant une échelle de réactivité électrophile relative des carbocations en fonction de leurs classes.

I.A.5) On envisage maintenant le cation allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$.

a) L'application de la méthode de Hückel, avec les paramètres standard α et β , au cation allyle, conduit aux énergies et coefficients ci-dessous :

énergies	$\alpha + 1, 41\beta$	α	$\alpha - 1, 41\beta$
----------	-----------------------	----------	-----------------------

coefficients	C_1	0,50	0,71	0,50
	C_2	0,71	0	- 0,71
	C_3	0,50	- 0,71	0,50

Comparer la réactivité électrophile de ce carbocation à celle du carbocation *tert*-butyle. Commenter le résultat.

b) Compte tenu de la délocalisation de la charge positive dans le cation allyle, quelles intégrales coulombiennes pourrait-on proposer pour chacun des trois C de ce cation, qui permettraient d'affiner les résultats de la méthode de Hückel ?

I.B - Transpositions cationiques de Wagner-Meerwein

Les réactions de transposition, très répandues en chimie organique, permettent souvent d'interpréter à l'issue d'une réaction la formation de produits dits "anormaux", c'est-à-dire de produits que l'on n'attendait pas *a priori*.

Dans ces réactions, un atome ou groupe d'atomes migre d'un point à un autre. Dans ce qui suit, on se limitera aux transpositions *intramoléculaires* : le groupe migrant se déplace au sein d'une même molécule.

Les réarrangements de Wagner-Meerwein sont des cas particuliers de *transpositions sigmatropiques*, transpositions dans lesquelles il se produit la migration intramoléculaire d'une liaison σ dans un système conjugué.

I.B.1) Réactions de déshydratation des alcools.

a) Sur l'exemple du 2,3-diméthylbutan-2-ol, rappeler les conditions expérimentales et détailler le mécanisme réactionnel de la déshydratation intramoléculaire des alcools. Qualifier ce mécanisme.

b) Quelle règle, que l'on énoncera, permet de justifier la formation du produit majoritaire ?

c) Dans les mêmes conditions, le 3,3-diméthylbutan-2-ol conduit essentiellement au produit de la question I.B.1-a. Proposer un mécanisme par transposition (réarrangement de Wagner-Meerwein) permettant d'interpréter ce résultat, où l'on précisera clairement :

- la raison de cette transposition, en faisant éventuellement référence aux résultats établis dans le I.A ;
- la nature du groupe migrant (atome, molécule, ion, radical...).

Dire en quoi le réarrangement de Wagner-Meerwein entre bien dans le cadre d'une transposition sigmatropique.

d) Les 1,2-diols (glycols) subissent lors de leur déshydratation un réarrangement semblable connu sous le nom de "transposition pinacolique". Ainsi, le 2,3-

diméthylbutane-2,3-diol (pinacol) conduit à la 3,3-diméthylbutan-2-one (pinacolone). Interpréter en procédant comme à la question I.B.1-c.

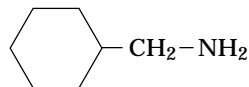
I.B.2) On s'intéresse maintenant à la nitrosation des amines primaires *non aromatiques*, réaction qui conduit à des mélanges de produits. *Les conditions expérimentales et le mécanisme réactionnel sont semblables à ceux de la diazotation des amines primaires aromatiques.*

a) Quel acide minéral est utilisé dans cette réaction ? Le nommer, écrire sa formule de Lewis et donner sa géométrie. Que dire de sa stabilité ?

b) Décrire de façon concise le mode opératoire mis en oeuvre pour réaliser cette réaction. On précisera notamment la nature du solvant et des solutés et on justifiera le domaine de température choisi.

c) Écrire le mécanisme réactionnel conduisant à l'ion qui joue le rôle de réactif nitrosant. Donner le nom de cet ion, ainsi que sa formule de Lewis en précisant les éventuels doublets non liants ou lacunes électroniques.

d) On considère la nitrosation de la cyclohexylméthylamine (ou cyclohexylméthanamine) de formule :



Écrire le mécanisme réactionnel en plusieurs étapes conduisant à l'ion alkyldiazonium.

Établir les formes mésomères de cet ion avec le même soin qu'au I.B.2-c.

e) Contrairement à l'ion phényldiazonium, l'ion alkyldiazonium conduit spontanément à un carbocation par perte d'azote. Pour quelle raison ?

f) En plus du cyclohexylméthanol et du méthylèncyclohexane, on trouve du cycloheptanol et du cycloheptène en grande quantité dans le milieu. Interpréter cette observation à l'aide d'une transposition sigmatropique (réarrangement de Demyanov) faisant clairement apparaître les déplacements de doublets. Quel peut être alors l'intérêt de cette évolution en synthèse ?

I.C - Transpositions concertées

Divers travaux conduisent à admettre que certains ions diazonium peuvent évoluer spontanément par transposition concertée, conduisant directement sans intermédiaire au *carbocation privilégié*. On se propose dans cette partie d'étudier la stéréochimie d'une telle transposition sur l'exemple du 2-aminocyclohexanol.

I.C.1) On considère le trans-2-aminocyclohexanol (composé A).

a) Représenter en perspective les deux conformations chaises en équilibre de A, en précisant les positions axiale ou équatoriale des deux substituants du cycle.

b) En fait, l'une des deux conformations est quasi exclusive ; laquelle et pourquoi ?

I.C.2) La nitrosation de A conduit exclusivement au cyclopentylméthanal (composé B).

a) Proposer, en formules semi-développées planes, une évolution concertée de l'ion diazonium issu de la nitrosation de A, impliquant une transposition intramoléculaire, et conduisant au composé B.

b) Exploiter la représentation de Newman suivant la liaison C_1-C_2 du cycle (C_2 en avant) pour représenter la structure spatiale de l'ion diazonium issu de la nitrosation de A.

c) Dédurre à l'aide de cette représentation une règle stéréochimique précisant la position obligée du groupe migrant dans la transposition.

I.C.3) Montrer à l'aide d'une démarche analogue que la même réaction réalisée sur le cis-2-aminocyclohexanol conduit à un mélange de cyclopentylméthanal B et de cyclohexanone C.

Partie II - Étude thermodynamique du mélange nitrate d'éthylammonium-eau

On considère, à 298 K, les mélanges binaires : eau (noté 1) et nitrate d'éthylammonium (noté 2). Les résultats expérimentaux permettent de mettre en place les expressions analytiques des coefficients d'activité des deux constituants.

II.A - Préparation du nitrate d'éthylammonium

Après un dosage préalable des solutions aqueuses d'éthylamine et d'acide nitrique, on ajoute à la solution aqueuse d'éthylamine, refroidie dans un bain de glace, la quantité d'acide nitrique juste nécessaire pour obtenir du nitrate d'éthylammonium. La solution saline obtenue est concentrée à l'évaporateur rotatif à 60 °C pendant 3 heures et l'eau de la solution concentrée est éliminée sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique P_4O_{10} . Le point de fusion a été trouvé égal à 14 °C.

II.A.1) Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique correspondant à la formation de 2. Pourquoi faut-il refroidir le mélange réactionnel ?

II.A.2) Justifier le rôle de P_4O_{10} .

II.B - Mesure des pressions de vapeur des mélanges de 1 et de 2 à 298 K

Les pressions de vapeur mesurées, en mm Hg, à l'aide d'une jauge de précision des différents mélanges de fraction molaire x_2 en 2, sont reportées dans le tableau suivant :

x_2	0,0247	0,111	0,147	0,220	0,330	0,500	0,648	0,801	0,942
P	22,73	19,85	18,88	16,75	13,99	9,78	6,63	3,50	1,02

La pression de vapeur saturante de l'eau P_1^* a été déterminée à 298 K et trouvée égale à 23,75 mm Hg ; les mesures réalisées avec le sel pur 2 conduisent à une pression de vapeur saturante inférieure à 0,04 mm Hg. Il est donc légitime de considérer que la pression de vapeur mesurée au-dessus des mélanges étudiés correspond à celle de l'eau.

II.B.1) Calculer pour chaque mesure du tableau, l'activité a_1 de l'eau référée à l'eau pure. En déduire les valeurs numériques du coefficient d'activité γ_1 de l'eau, référé à l'eau pure. On dressera un tableau de valeurs dans lequel a_1 et γ_1 seront donnés avec trois chiffres significatifs.

II.B.2) Montrer que, compte tenu de l'incertitude inhérente aux valeurs des coefficients d'activité de l'eau, particulièrement pour les mélanges les plus riches en sel, la variation de $\ln \gamma_1$ avec la fraction molaire x_2 du sel dans le mélange est sensiblement linéaire. On montrera que les points expérimentaux pour $0,3 < x_2 \leq 0,9$ se placent convenablement sur une droite, passant par l'origine, dont on donnera l'équation.

II.C - Exploitation des résultats expérimentaux

II.C.1) On note \bar{V}_1 et \bar{V}_2 les volumes molaires partiels de 1 et 2. Rappeler leur définition en fonction du volume V du mélange.

II.C.2) Il a été proposé que le volume molaire partiel \bar{V}_1 de l'eau, dans les mélanges salins de fraction molaire x_2 supérieure à 0,05, soit décrit au moyen de la relation empirique :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + (V_1^\infty - V_1^*)x_2$$

dans laquelle V_1^* et V_1^∞ sont respectivement le volume molaire de l'eau pure et le volume molaire partiel de l'eau infiniment diluée dans le sel.

a) Montrer que l'expression du potentiel chimique μ_1 de l'eau, référé à l'eau pure, permet d'établir la relation ci-dessous :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + RT \left(\frac{\partial}{\partial P} \ln \gamma_1 \right)_{T, n_1, n_2}$$

b) Démontrer que $\Delta_{\text{dil}} G_1$, enthalpie libre de dilution de l'eau, à dilution infinie dans le sel pur, peut être déterminée par la relation :

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \ln \gamma_1 \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial}{\partial P} \Delta_{\text{dil}} G_1 \right)_{T, n_1, n_2}$$

dans laquelle $\Delta_{\text{dil}} G_1 = \mu_1^\infty - \mu_1^*$; où μ_1^* est le potentiel chimique de l'eau pure et μ_1^∞ celui de l'eau infiniment diluée dans le sel.

c) Intégrer la relation précédente. De quelles variables dépend la constante d'intégration ? On admet **désormais** que la constante d'intégration est suffisamment petite pour être prise égale à zéro dans l'intervalle étudié

$0,3 < x_2 \leq 0,9$. Calculer alors la valeur expérimentale de l'enthalpie libre de dilution $\Delta_{\text{dil}}G_1$ à 298 K.

d) En déduire que la pression de vapeur P_1 de l'eau peut être calculée par l'expression :

$$P_1 = P_1^* (1 - x_2) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{dil}}G_1 \cdot x_2}{RT}\right)$$

Vérifier que les valeurs de P_1 calculées au moyen de l'équation précédente sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales du tableau, dans la gamme de composition étudiée.

Conclure sur la validité de la relation proposée au début du II.C.2.

II.C.3) Comportement du sel dans le mélange.

a) Démontrer pour un mélange binaire de 1 et 2, à T et P constants, la relation de Gibbs-Duhem entre les quantités de matière n_i et les potentiels μ_i des espèces i .

b) Montrer alors que le potentiel chimique du sel 2 peut, à T et P fixées, s'exprimer comme suit :

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT\left(1 - \frac{\Delta_{\text{dil}}G_1}{RT}\right) \ln x_2 - \Delta_{\text{dil}}G_1 \cdot (1 - x_2)$$

en notant μ_2^* le potentiel chimique du sel pur.

c) En déduire l'expression du coefficient d'activité du sel, référé au corps pur. Vérifier, à l'aide d'une représentation graphique judicieusement choisie, que le sel ne présente un comportement quasi idéal que pour x_2 supérieur à 0,80.

••• FIN •••
