

Proposition de corrigé de la composition de Chimie

Agrégation de chimie - Session 2020

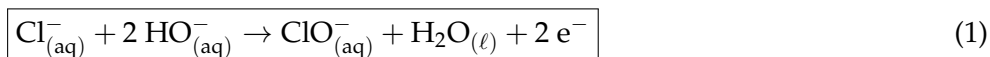
Ce corrigé est proposé par Vincent WIECZNY. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Pour contacter l'auteur, vous pouvez envoyer un mail à vincent.wieczny#gmail.com (avec un @ à la place du #).

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 non transposé.

Électrosynthèse : principe et applications en synthèse organique

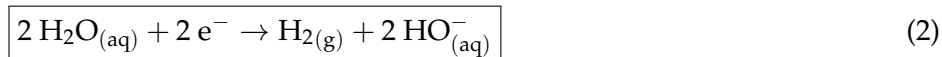
1. Principe de l'électrolyse : synthèse de l'hypochlorite de sodium

1. Les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ sont formés par oxydation des ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ en milieu légèrement basique à l'anode selon la demi-équation d'oxydoréduction



Il convient d'écrire la demi-équation d'oxydoréduction en milieu basique dans la mesure où le sujet précise que l'électrolyse a lieu à $\text{pH} = 8,0$.

2. La cathode est le siège de la réduction de l'eau solvant $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ en dihydrogène gazeux $\text{H}_{2(\text{g})}$ en milieu légèrement basique selon



3. Le taux de conversion X des ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ en ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ est défini par

$$X \equiv \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{sortie}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{sortie,max}}} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{sortie}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{entrée}}} \quad (3)$$

où $[A]_i$ désigne la concentration de l'espèce A en i , c'est-à-dire en entrée ou sortie de l'électrolyseur.

La concentration en ions chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{entrée}}$ en entrée d'électrolyseur se déduit de la concentration massique en chlorure de sodium de l'eau de mer selon

$$[\text{Cl}^-]_{\text{entrée}} = \frac{t_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{30}{35,453 + 22,990} = 5,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (4)$$

La concentration en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_{\text{sortie}}$ en sortie d'électrolyseur, quant à elle, peut être déterminée à partir du débit massique de production d'hypochlorite de sodium $D_{\text{m,NaClO}}$ et du débit volumique D_V via

$$[\text{ClO}^-]_{\text{sortie}} = \frac{D_{\text{m,ClO}^-}}{M_{\text{NaClO}} D_V} = \frac{503}{(22,990 + 35,453 + 15,999) \cdot 3,6 \cdot 10^3} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5)$$

Aussi, il vient

$$X = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{sortie}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{entrée}}} \approx 3,7 \cdot 10^{-3} \approx 0,37 \% \quad (6)$$

Si le taux de conversion de l'électrolyseur est **faible**, il n'est aucunement problématique dans le sens où l'eau de mer est une **ressource abondante**.

4. La tension d'électrolyse U mettant en jeu un courant d'intensité i est définie par

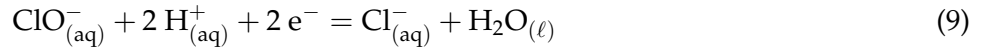
$$U = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} + \eta_a(i) - E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - \eta_c(i) + r \cdot i \quad (7)$$

où $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}$ et $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ désignent les potentiels de NERNST associés aux couples ClO^-/Cl^- et H_2/H^+ , où η_a et η_c désignent les surtensions anodiques et cathodiques et où r correspond à la résistance interne du dispositif d'électrolyse.

Aussi, la tension minimale à appliquer en absence de surtension et pour un courant d'intensité minimale correspond à la différence des potentiels de NERNST dans les conditions de l'électrolyse :

$$U_{\min} = E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} - E_{\text{H}_2/\text{H}^+} \quad (8)$$

Pour l'anode, au couple ClO^-/Cl^- de demi-équation d'oxydoréduction



on associe un potentiel d'électrode $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}$ vérifiant

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-] c^{\circ 2}} \right) \quad (10)$$

$$= E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} - \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \text{pH} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-]} \right) \quad (11)$$

où $E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} - \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \text{pH}$ correspond au potentiel standard apparent du couple ClO^-/Cl^- à $\text{pH} = 8,0$ que l'on peut lire directement sur le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore.

Numériquement, en assimilant la concentration en ions chlorure dans l'électrolyseur à sa concentration en entrée du fait du faible taux de conversion, il vient

$$E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} \approx 1,23 + 0,03 \cdot \log \left(\frac{1,9 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-1}} \right) \approx \mathbf{1,16 \text{ V/ESH}} \quad (12)$$

Dans le cas de la cathode où est impliqué le couple H^+/H_2 selon



le potentiel cathodique est donné par

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c^{\circ 2} p_{\text{H}_2}} \right) = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \text{pH} \quad (14)$$

en considérant $p_{\text{H}_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$, si bien que

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \approx 0,00 - 0,06 \times 8,0 \approx \mathbf{-0,48 \text{ V/ESH}} \quad (15)$$

Ainsi, la tension minimale d'électrolyse vaut

$$U_{\min} \approx 1,16 - (-0,48) \approx \mathbf{1,64 \text{ V}} \quad (16)$$

La tension appliquée expérimentalement est bien supérieure ce qui tend à confirmer les contributions importantes de la résistance de la solution et des surtensions anodique et cathodique à la tension d'électrolyse, notamment pour de telles densités surfaciques de courant.

5. Par définition, le rendement faradique η_{far} quantifie la fraction du courant total i_{tot} (ou de la densité surfacique de courant j_{tot}) ayant contribué à la réaction électrolytique, notée $i_{\text{électrolyse}}$ (ou $j_{\text{électrolyse}}$),

$$\eta_{\text{far}} \equiv \frac{i_{\text{électrolyse}}}{i_{\text{tot}}} \equiv \frac{j_{\text{électrolyse}}}{j_{\text{tot}}} \quad (17)$$

Compte tenu du débit massique de production d'hypochlorite de sodium $D_{m,NaClO}$, il vient

$$j_{\text{électrolyse}} = \frac{i_{\text{électrolyse}}}{\mathcal{A}_{\text{anode}}} = \frac{1}{\mathcal{A}_{\text{anode}}} \frac{dq}{dt} = \frac{\mathcal{F}}{\mathcal{A}_{\text{anode}}} \frac{dn_{e^-}}{dt} = \frac{2\mathcal{F}}{\mathcal{A}_{\text{anode}}} \frac{dn_{NaClO}}{dt} = \frac{2D_{m,NaClO}\mathcal{F}}{M_{NaClO}\mathcal{A}_{\text{anode}}} \quad (18)$$

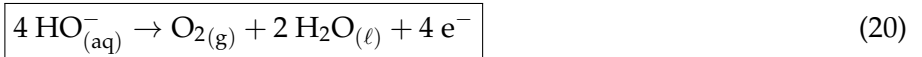
Numériquement,

$$\eta_{\text{far}} = \frac{2D_{m,NaClO}\mathcal{F}}{M_{NaClO}\mathcal{A}_{\text{anode}}j_{\text{tot}}} \approx \frac{2 \times 503/3600 \times 96500}{(22,990 + 35,453 + 15,999) \times 120 \times 3,3} \approx 0,91 \approx 91 \% \quad (19)$$

Bien que la taux de conversion des ions chlorure soit faible, le rendement faradique élevé traduit une **excellente sélectivité du processus** vis-à-vis d'éventuelles réactions parasites.

6. Des réactions parasites pourraient être envisagées dont notamment,

- à l'anode, l'oxydation de l'eau $H_2O_{(\ell)}$ selon

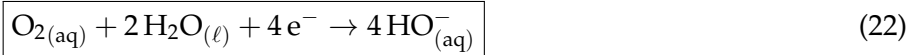


qui pourrait être observé pour un potentiel d'électrode supérieur au potentiel de NERNST

$$E_{O_2/H_2O} \approx E_{O_2/H_2O}^\circ - 0,06 \text{ pH} \approx 0,75 \text{ V/ESH} \quad (21)$$

en prenant $p_{O_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$;

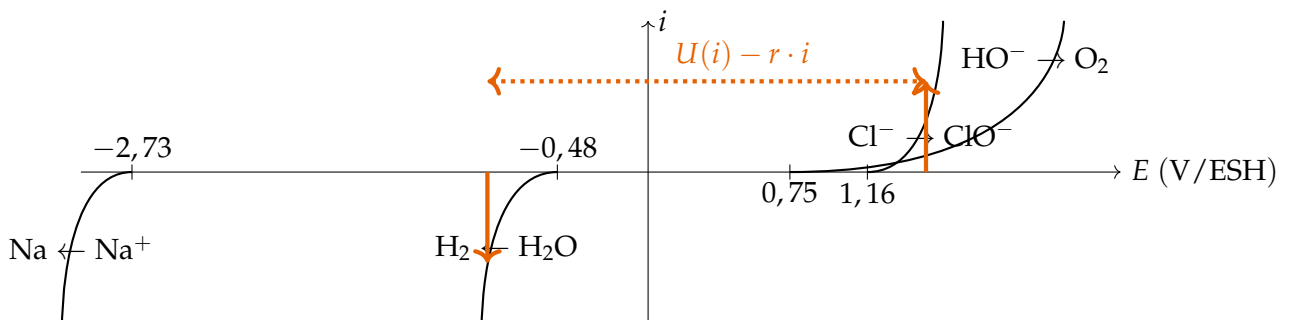
- à la cathode, la réduction du dioxygène dissous $O_{2(aq)}$ selon



pour un potentiel d'électrode inférieur à $E_{O_2/H_2O} \approx 0,75 \text{ V/ESH}$.

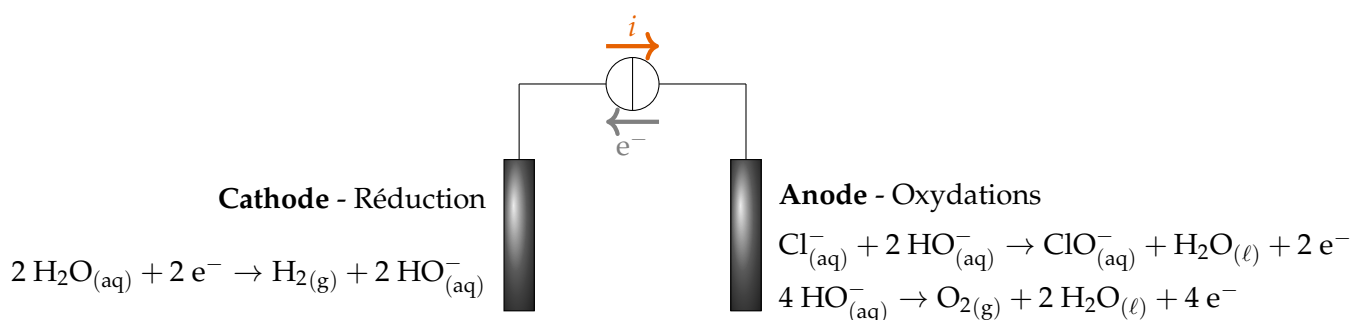
La réduction des ions sodium $Na_{(aq)}^+$ à la cathode **n'est pas observable thermodynamiquement** dans la mesure où le solvant sera réduit pour des potentiels d'électrode plus élevés, c'est-à-dire moins marqués : en effet $E_{Na^+/Na} \ll E_{H^+/H_2}$. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec le fait que le sodium métallique $Na_{(s)}$ réagisse spontanément avec l'eau. Quant à l'oxydation de l'eau $H_2O_{(\ell)}$, elle devrait intervenir à des potentiels d'oxydation inférieurs aux potentiels d'oxydation des ions chlorure $Cl_{(aq)}^-$. Néanmoins, force est de constater que l'électrolyse est sélective envers les ions $Cl_{(aq)}^-$ avec un rendement faradique $\eta_{\text{far}} = 91 \%$, ce qui ne peut s'expliquer que par des **surtensions anodiques importantes** pour le couple O_2/H_2O dans les conditions d'électrolyses mises en jeu.

7. L'allure des courbes intensité-potential associées aux couples intervenant dans la réaction d'électrolyse et aux couples parasites éventuels est donnée ci-après. Les potentiels d'équilibre de chaque couple, donné par la relation de NERNST est indiqué sur chaque portion de courbe intensité-potential.



On repère la tension d'électrolyse $U(i) - r \cdot i$ pour qu'un courant d'intensité i circule avec i vérifiant $i = i_a = -i_c = -(i_{c,ClO^-/Cl^-} + i_{c,O_2/HO^-})$

Le fonctionnement de la cellule d'électrolyse peut être schématisé comme suit :

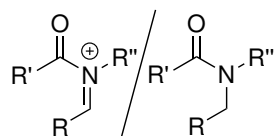


En absence d'information supplémentaire, tous les couples – en dehors du couple O_2/HO^- – sont considérés comme rapides. En revanche, le couple O_2/HO^- est lent pour être cohérent avec la bonne sélectivité, d'origine cinétique, de l'électrolyse.

2. Utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique

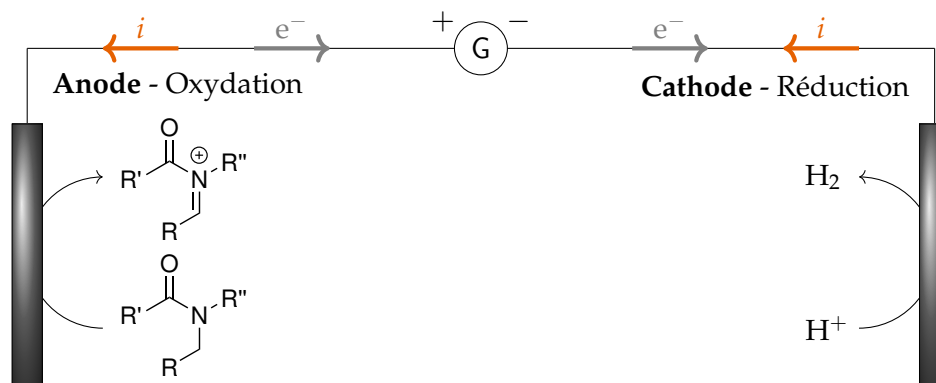
A. Présentation de l'électrosynthèse organique

8. Dans le cas de l'oxydation de SHONO, les couples d'oxydoréduction impliqués sont
- à l'**anode**, le couple **iminium/amide**



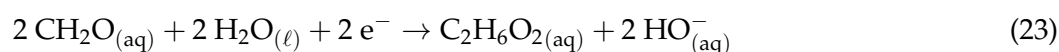
- à la **cathode**, le couple H^+/H_2 .

Le dispositif électrolytique est schématisé ci-après.



Dans le cas présent, avoir recours à une cellule non divisée agitée permet un maintien du pH du milieu réactionnel, qui contrôle la formation de l'ion iminium. Un risque aurait été de voir l'ion iminium formé à l'anode immédiatement réduit à la cathode. Pour autant, ce risque est limité dans la mesure où l'ion iminium réagit spontanément avec le méthanol pour former le N,O-(a)cétal, *a priori* inerte électrochimiquement de ces conditions d'électrolyse.

9. La réaction électrochimique de synthèse de l'éthylène glycol, de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, correspond à une réduction du méthanal, de formule brute CH_2O en milieu basique à la **cathode**, selon



À nouveau, il s'agissait de remarquer que la réaction avait lieu en milieu basique et écrire la demi-équation d'oxydoréduction en conséquence.

10. La synthèse d'un organomagnésien mixte à partir d'un halogénoalcane constitue un cas d'école de l'inversion de polarité, aussi appelée *Umpolung* : l'atome de carbone en α de l'atome d'halogène, initialement électrophile dans l'halogénoalcane, devient nucléophile au sein de l'organomagnésien mixte, conformément à la répartition des charges partielles



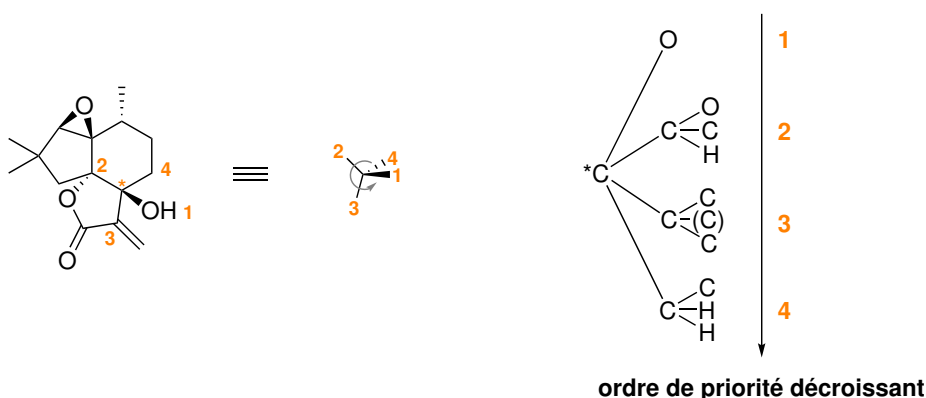
On appelle *inversion de polarité* ou *Umpolung* toute modification chimique qui a pour but d'inverser la réactivité d'une fonction chimique. En dehors de la comparaison entre les halogénoalcane et leurs organomagnésiens mixtes respectifs, on peut aussi intégrer les exemples de la condensation benzoïque et des dithianes pour fonctionnaliser un aldéhyde.

11. En supposant une réactivité ionique ou radicalaire, la synthèse de l'éthylène glycol à partir du formaldéhyde repose nécessairement sur une inversion de polarité ou *Umpolung*. Le formaldéhyde présente une réactivité électrophile au niveau de l'atome de carbone. Or, la liaison C – C au sein de l'éthylène glycol est issue du couplage de deux molécules de formaldéhyde. Force est donc d'admettre l'**addition d'un intermédiaire de synthèse nucléophile**, issu du formaldéhyde initialement électrophile, sur le **formaldéhyde électrophile**. La réduction du formaldéhyde à la cathode a généré un intermédiaire nucléophile, de réactivité opposée au formaldéhyde qui lui a donné naissance, appuyant l'*Umpolung* évoqué.

B. L'électrosynthèse en synthèse totale - Synthèse de l'alliacol A

B1. Synthèse de l'alliacol A racémique

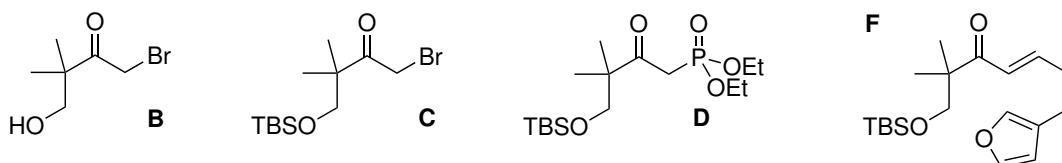
12. Le descripteur stéréochimique du centre stéréogène (*) du (+)-alliacol A se déduit des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG, qui permet de classer les substituants du centre stéréogène par ordre de priorité.



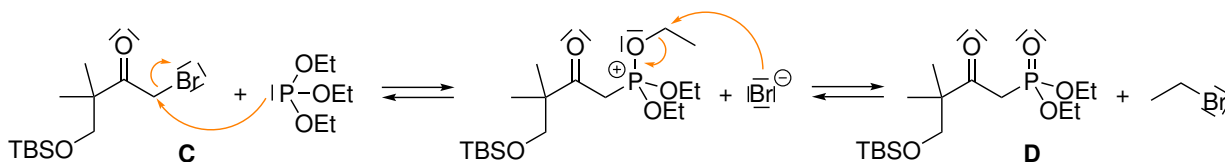
En regardant le long de l'axe défini par le centre stéréogène et le groupement minoritaire, on détermine que le centre stéréogène (*) est de **descripteur stéréochimique (S)** dans la mesure où l'on tourne dans le sens trigonométrique pour relier les groupements par ordre de priorité.

B2. Synthèse asymétrique de l'alliacol A

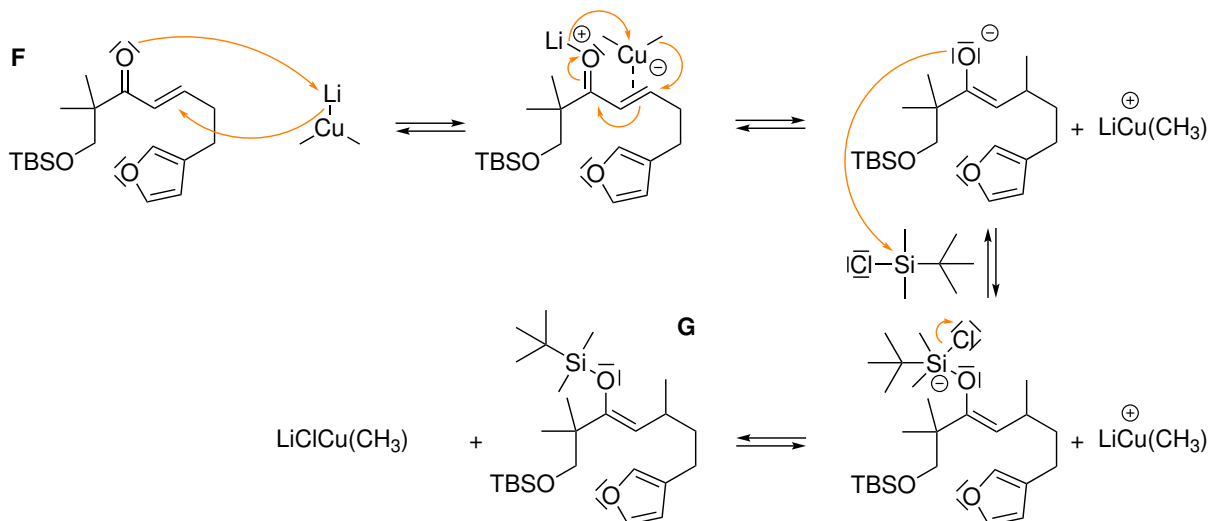
13. Les structures des composés **B**, **C**, **D** et **F** sont données ci-après.



14. La transformation de **C** met en jeu la réaction de MICHAELIS-ARBUZOV pour synthétiser le phosphonate **D**.



15. La transformation de F en G correspond à une addition 1,4 dite de MICHAEL de l'organocuprate $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ sur l' α -énone F.



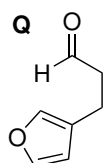
La transformation de F en G est **régiosélective** et **non stéréosélective**. La régiosélectivité de la réaction découle du caractère mou de l'organocuprate vis-à-vis de l' α -énone justifiant une addition préférentielle en 1,4 plutôt qu'en 1,2. L'absence de sélectivité de la réaction, quant à elle, est issue du fait que le substrat et le réactif sont achiraux : l'addition peut donc s'effectuer équiprobablement de part et d'autre de la double liaison carbone-carbone.

Il convient de distinguer différents types d'organocuprates :

- les organocuprates de GILMAN de stœchiométrie R_2CuLi , formés à partir d'iodure de cuivre CuI et de l'organolithien équivalent RLi ;
- les organocuprates de NORMANT de stœchiométrie R_2CuMgX , issues de la réaction entre un halogénure de cuivre CuX et l'organomagnésien équivalent RMgX . On notera que R est souvent une chaîne insaturée ;
- les organocuprates dits d'ordre supérieur, présentant plus de deux substituants carbonés, dont par exemple l'organocuprate de stœchiométrie $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, formés à partir du cyanure de cuivre CuCN et de l'organolithien correspondant RLi .

Quelle que soit la nature de l'organocuprate, la structure moléculaire de l'espèce en question n'est pas parfaitement connue, c'est pourquoi on considèrera toujours l'espèce équivalente R_2CuLi pour expliciter un mécanisme. En particulier, il a été montré qu'en solution l'organocuprate $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ existait sous la forme R_2Cu^- et Li_2CN^+ , ce qui justifie l'approche proposée. Qui plus est, l'introduction d'un chlorure de silyle comme dans l'énoncé est un activateur cinétique en accroissant l'électrophile de l' α -énone.

16. Le composé P est oxydé en aldéhyde Q de structure

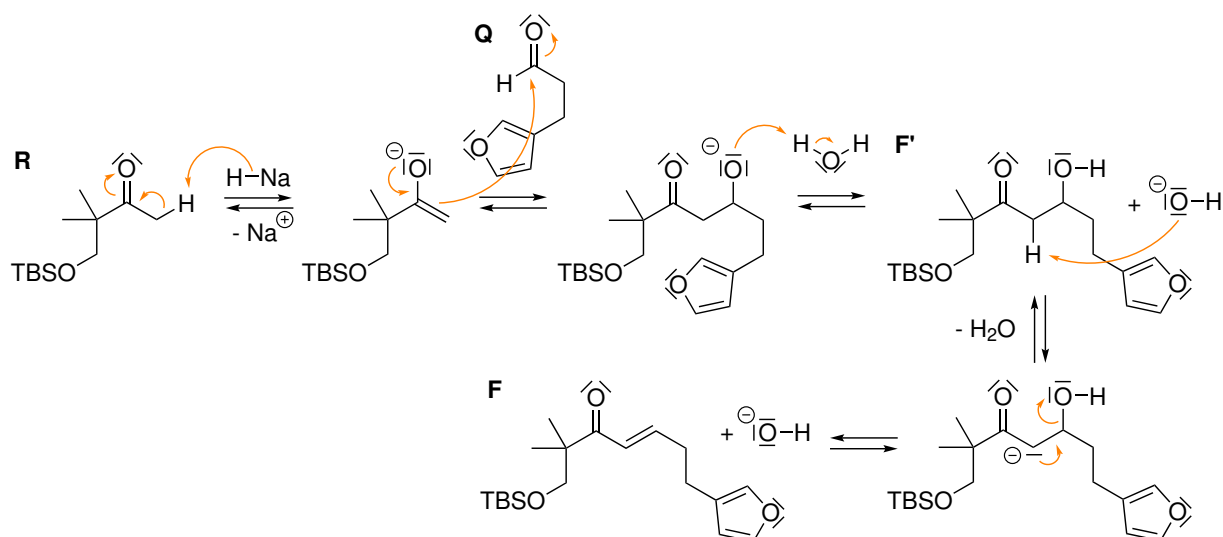


Le périodinate de DESS-MARTIN (DMP) est un oxydant doux permettant une oxydation ménagée de l'alcool primaire en aldéhyde, sans aller jusqu'à l'acide carboxylique. Par rapport à des oxydations à base de dérivés chromés ou soufrés, le périodinate de DESS-MARTIN permet des oxydations dans des conditions

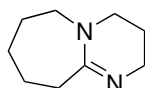
plus douces en termes de pH et de température, avec des rendements accrus et une chimiosélectivité élevée vis-à-vis d'autres groupes caractéristiques.

17. La réaction entre **Q** et **R** n'est autre qu'un aldolisation-crotonation avec la présence des deux espèces, l' α -énone **F** et l'aldol **F'**. Pour déprotoner la cétone **R**, on peut proposer une base forte telle que le diisopropylamidure de lithium (LDA) ou l'hydrure de sodium (NaH). Si l'aldéhyde n'est pas énolisable, il convient néanmoins d'éviter l'autocondensation de la cétone **R**. De fait, on peut proposer un ajout au goutte-à-goutte d'une solution contenant la cétone **R** au sein du milieu réactionnel contenant la base et l'aldéhyde **Q** : la concentration en aldéhyde étant plus importante que la concentration de la cétone dans le milieu réactionnel, la condensation croisée sera privilégiée.

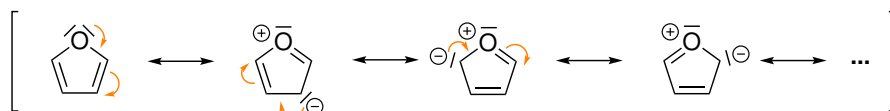
Le mécanisme de la réaction avec recours à l'hydrure de sodium est proposé ci-après.



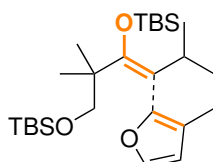
18. Pour passer de l'aldol **F'** à l' α -énone **F**, il faut se placer dans des conditions de crotonisation, c'est-à-dire **en milieu basique** et **à chaud**. Pour autant, la base en question doit être peu nucléophile pour éviter toute addition sur le centre électrophile de l'aldol : le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène, abrégé en **DBU** et dont la structure est rappelée ci-dessous, est un bon candidat.



19. Le cycle furanique présent dans la structure du composé **G** est aromatique au sens de HÜCKEL. Le cycle furanique présente en effet une structure plane impliquant six électrons π – issus de deux doubles liaisons carbone-carbone et d'un des doublets non liants de l'oxygène – délocalisés sur l'ensemble du cycle. L'énergie de résonance (donnée en annexe) du furane était un argument supplémentaire pour appuyer le caractère aromatique du cycle du composé **G**.

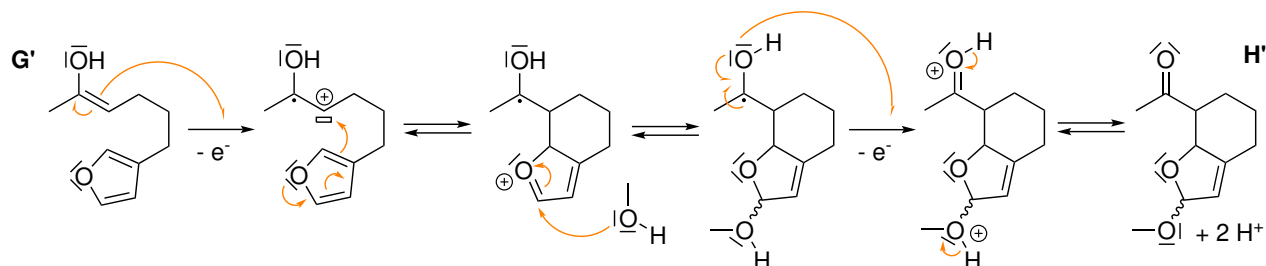


20. L'électrocyclisation aboutit à la formation d'une liaison carbone-carbone représentée en traits pointillés sur la structure du composé **G**.



En identifiant les sites réactifs impliquant la formation d'une telle liaison, il apparaît qu'il s'agit de **sites riches en électrons** : l'éther d'énol silylé est un équivalent d'énolate justifiant le caractère d'une telle fonction, tandis que le furane, bien qu'aromatique, reste enrichi en électrons. En l'état, aucune réaction entre les deux sites n'est envisageable, c'est pourquoi il est fait appel à l'électrosynthèse pour **activer un site par Umpolung** afin d'en inverser la réactivité et favoriser la formation de la liaison.

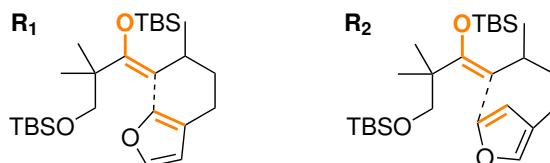
21. Un mécanisme potentiel pour expliquer le passage de **G'** à **H'** est proposé ci-après.



Conformément aux données de l'énoncé, deux oxydations à un électron sont mises en jeu puisque l'électrosynthèse est arrêtée dès que 2 équivalents d'électrons ont été injectés. La première oxydation aboutit un radical cation au niveau de l'éther d'énol silylé : un site électrophile est ainsi généré par *Umpolung*. Le méthanol permet d'activer la nucléophilie du cycle furanique pour former la liaison cyclisante avant d'oxyder à nouveau la structure.

Le cas des déprotonations ont été volontairement omis dans la mesure où elles sont assurées par l'intermédiaire de la 2,6-lutidine pour former de l'ion 2,6-lutidinium, dont le proton capturé H^+ est réduit en dihydrogène H_2 à la cathode.

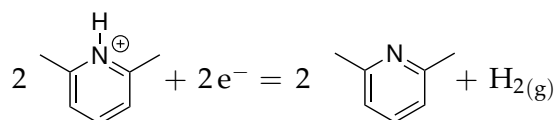
22. La cyclisation mise en jeu est régiosélective dans la mesure où elle privilégie la réactivité d'un site du groupement furane, selon l'approche **R₁**, au détriment du site équivalent via l'approche **R₂**.



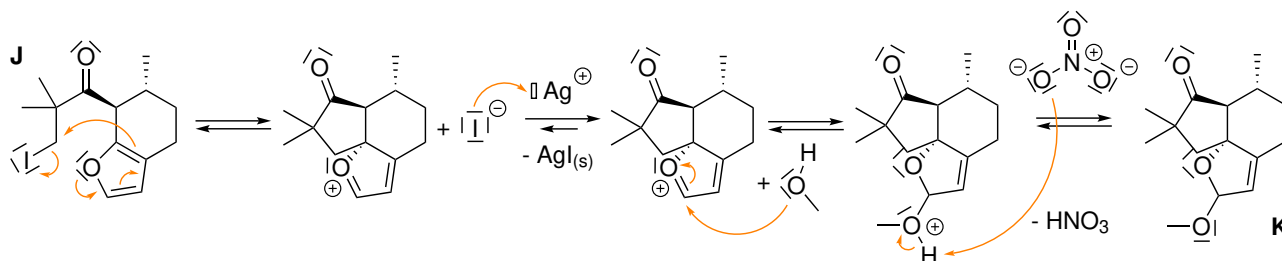
Plusieurs arguments peuvent être avancés pour justifier la régiosélectivité observée :

- dans la mesure où le groupement furane réagit en tant que nucléophile, l'alcène le plus nucléophile correspond à l'alcène le plus enrichi en électrons via l'effet inductif donneur de la chaîne alkyle justifiant la régiosélectivité **R₁** ;
- la régiosélectivité **R₁** aboutit à la formation d'un cycle à six centres contrairement à la régiosélectivité **R₂** qui aboutit à un cycle à sept centres ; or la cyclisation des cycles à six centres est favorisée thermodynamiquement et cinétiquement devant les cycles des autres tailles.

23. À la cathode, a lieu la réduction des ions hydrogène H^+ , présents sous forme d'ions 2,6-lutidinium en milieu organique, en dihydrogène $H_{2(g)}$, selon



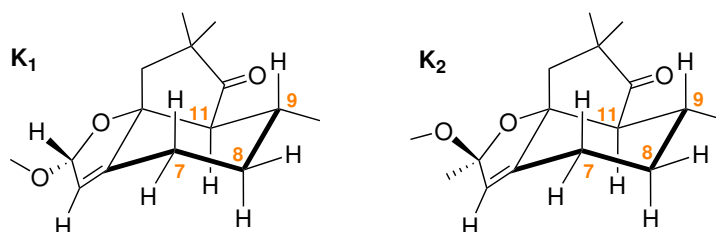
24. Le passage de **J** à **K** met en jeu une cyclisation intramoléculaire par élimination d'un ion iodure, dont la précipitation avec les ions argent en solution sert de force motrice de la réaction et permet de déplacer l'équilibre en faveur des produits. Le mécanisme réactionnel impliqué est représenté ci-après.



25. Si le cycle furanique est bien aromatique au sens de HÜCKEL, son aromaticité est faible comme en témoigne sa faible énergie de résonance par rapport aux autres cycles analogues tels que le thiophène ou encore le pyrrole. Il en résulte de fait une stabilité moindre et donc une réactivité accrue, c'est pourquoi la transformation de **J** vers **K** avec perte d'aromaticité est envisageable.

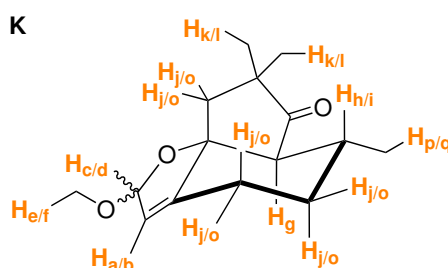
On notera néanmoins que, pour que le passage de **J** vers **K** ait lieu, la transformation en tant que telle est couplée à une réaction de précipitation de $\text{AgI}_{(s)}$, très exergonique afin que la transformation totale soit favorisée thermodynamiquement.

26. La représentation de la conformation stable des diastéréoisomères **K₁** et **K₂** est donnée ci-après :



L'énoncé fait référence à une numérotation fournie sur la représentation du composé **K**. En pratique, la numérotation en question est absente ; néanmoins il était possible d'identifier les substituants des sites 9 et 11 nécessairement en *trans*, dont il fait référence en question 27.

27. L'attribution des signaux de RMN, identifiés de **a** à **q**, est proposée ci-après.



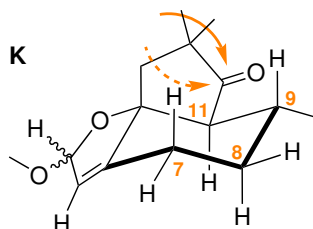
L'étude de la topicité des noyaux d'hydrogène au sein des structures diastéréoisomères **K₁** et **K₂** met en évidence des noyaux non équivalents du fait d'un environnement différent pour des raisons stéréochimiques. En particulier, le noyau d'hydrogène alcénique présente un déplacement chimique différent, **a** et **b**, selon qu'il appartient à l'espèce **K₁** ou **K₂**. Les intégrations, respectivement de 0,24 et 0,76 pour **H_a** et **H_b**, permettent ainsi de conclure aux proportions relatives de **K₁** et **K₂**, sans que **K₁** et **K₂** soient clairement identifiés :

$$\frac{n_{\mathbf{K}_1}}{n_{\mathbf{K}_2}} = \frac{I_{\mathbf{H}_a}}{I_{\mathbf{H}_b}} = \frac{0,24}{0,76} \quad \text{ou} \quad \frac{n_{\mathbf{K}_1}}{n_{\mathbf{K}_2}} = \frac{I_{\mathbf{H}_b}}{I_{\mathbf{H}_a}} = \frac{0,76}{0,24} \quad (24)$$

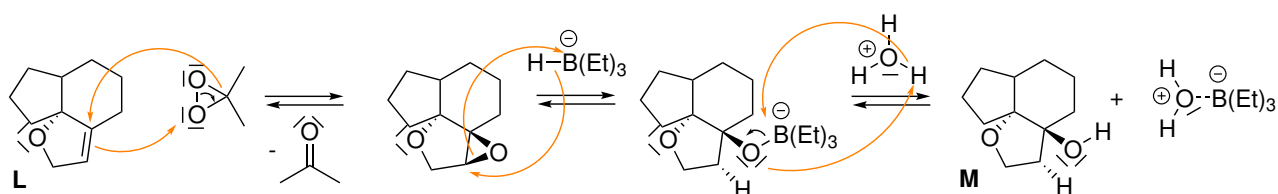
Quant à la stéréosélectivité de l'étape d'électrocyclisation, l'analyse des couplages entre les noyaux d'hydrogène **H_g** et **H_{h/i}** permet de mettre en évidence une relation *trans* des substituants des atomes de carbone 9-11. Les noyaux d'hydrogène en question couple selon une constante $^3J = 14 \text{ Hz}$ qui, d'après la courbe de KARPLUS, ne peut correspondre qu'à un angle dièdre Φ de l'ordre de 0° ou de 180° . Or, un angle dièdre de 0° ne peut être atteint au sein d'une conformation chaise cyclohexanique, si bien que les noyaux

d'hydrogène sont donc en position relative *trans*, de même que les autres substituants, justifiant ainsi la stéréochimie de l'électrocyclisation.

28. La réduction de la fonction cétone cyclique est assurée par diisobutrylaluminat de lithium DIBAL-H, dont l'addition de l'hydrure est sous contrôle cinétique. L'approche de l'hydrure a lieu hors du plan moyen de la double-liaison carbone-oxygène, selon un angle dit de BÜRGI-DUNITZ. Aussi, deux faces d'approche, représentées en orange, sont envisageables ; néanmoins, l'approche par la face avant, en pointillés, est moins probable que l'approche par la face arrière, en trait plein, du fait de l'encombrement stérique dû à la concavité de système bicyclique. Il en résulte donc l'obtention majoritaire du diastéréoisomère majoritaire **L**.

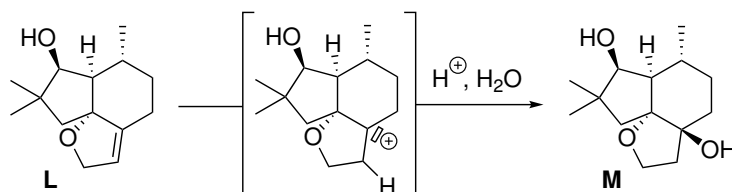


29. La transformation de **L** en **K** suit le mécanisme réactionnel ci-après. Le première transformation mise en jeu correspond à une époxydation stéréosélective, qui a lieu du côté convexe – le plus accessible – du système bicyclique. La seconde aboutit à l'ouverture de l'époxyde par un donneur d'hydrure encombré permettant de contrôler la sélectivité du site d'addition au niveau de l'époxyde. Une hydrolyse acide mène enfin au composé **K**.



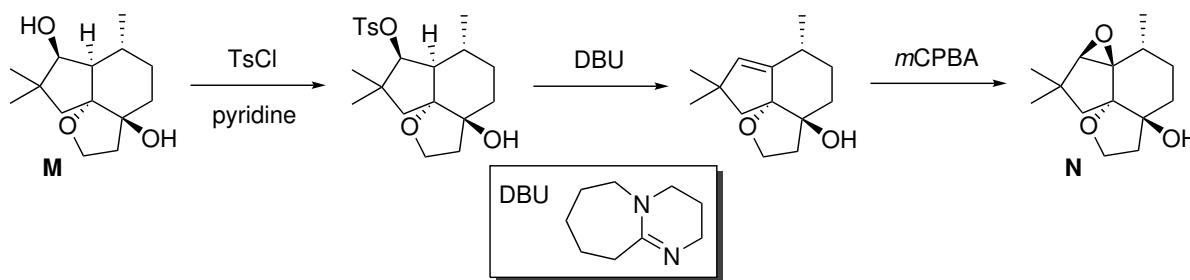
Si les transformations mises en jeu sont très conventionnelles, restent que les conditions opératoires avaient de quoi perturber les candidats, qui plus est lorsqu'elles ne sont partielles : l'hydrolyse de l'hydrure de bore en milieu acide n'était pas précisée pour la seconde étape. En ce qui concerne la première étape, le diméthyl-dioxirane est en fait généré *in situ* à partir d'acétone et d'oxone, en milieu biphasique organique-aqueux tamponné, en présence d'un éther-couronne qui sert d'agent de transfert de phase.

30. L'hydratation en milieu acide de l'alcène **L** aurait également abouti majoritairement à l'alcool **M**. La régiosélectivité de la réaction d'hydratation est en effet contrôlée par la formation du carbocation en tant qu'étape cinétiquement déterminante : le carbocation le plus stable étant le carbocation tertiaire, le régioisomère obtenu correspond donc bien au composé **M**. Pour autant, il convient de signaler que la stéréosélectivité de l'hydratation risque d'être moins marquée que par la voie synthétique retenue par les auteurs : si la face convexe reste privilégiée, l'accessibilité de la molécule d'eau, du fait de sa petite taille moléculaire, reste peu différenciée selon les faces.



31. La séquence réactionnelle représentée ci-après permet d'envisager la transformation de **M** en **N** avec des sélectivités contrôlées. Une première étape consiste à déshydrater le composé **M** via une tosylation préalable, de sorte à accroître le caractère nucléofuge de l'alcool. Si l'alcool à tosyler est moins encombré que ne l'est l'autre site réactif vis-à-vis du chlorure de tosyloyle, il conviendra néanmoins de travailler avec un équivalent de chlorure de tosyloyle et sur des temps longs pour assurer une meilleure sélectivité. En ce qui

concerne l'élimination en tant que telle, le recours à une base faible et encombrée – comme le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène) – permet d'éviter tout risque de compétition vis-à-vis de la substitution nucléophile au niveau du site fonctionnel du groupement tosylate. Enfin, l'époxydation est menée en présence de acide métachloroperbenzoïque et permet d'obtenir sélectivement le stéréoisomère recherchée du fait de l'encombrement du groupement méthyle sur la face arrière et de l'effet orienteur du groupement hydroxyle en faveur d'une époxydation par la face avant.



32. L'alliacol obtenu à l'issue de la synthèse mise en œuvre l'est sous forme racémique, dans la mesure où toutes les stéréosélectivités mises en jeu ne reposent que sur la stéréochimie du substrat. Or, comme l'étape transformant F en G – qui est l'étape à l'origine de l'introduction des premiers centres stéréogènes au sein de la structure – n'est pas stéréosélective, toutes les transformations successives mènent nécessairement, à chaque étape, à un mélange racémique.

Pour trouver l'étape à l'origine de l'obtention d'un racémate, il fallait se laisser guider par la suite du sujet qui aborde la transformation de F en G* avec une approche stéréosélective.

B3. Synthèse asymétrique de l'alliacol A

33. Pour rendre l'étape F → G stéréosélective, les auteurs s'appuient sur une stéréosélectivité assurée par la stéréochimie du réactif, le S(-)-monophos, qui contrairement à la voie de synthèse racémique, permet de dissymétriser les chemins réactionnels menant aux deux énantiomères G afin d'en former un préférentiellement.
34. Les auteurs ont caractérisé le milieu réactionnel par polarimétrie afin de déterminer l'excès énantiomérique du produit. La polarimétrie consiste à caractériser l'activité optique d'un échantillon par l'intermédiaire de son pouvoir rotatoire α , qui correspond la déviation du plan de polarisation d'une lumière monochromatique polarisée rectilignement après passage dans l'échantillon.

Dans le cas présent, en supposant que l'alliacol naturel ne contienne que le (+)-alliacol A, on en déduit que le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-alliacol A vaut $[\alpha_{(+)}]_D^{20} = +10,2^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$. Par définition, l'excès énantiomérique ee peut s'écrire

$$ee = \frac{|c_+ - c_-|}{c_+ + c_-} = \frac{c_- - c_+}{c_{\text{tot}}} \quad \text{avec} \quad c_{\text{tot}} = c_+ + c_- \quad (25)$$

où c_+ et c_- désignent la concentration massique respectivement en (+) et (-)-alliacol A. On pourra noter que $c_- > c_+$ dans la mesure où le pouvoir rotatoire α de l'échantillon est négative, traduisant une prédominance de la forme lévogyre. Or, d'après la loi de BIOT,

$$\alpha = [\alpha_{(+)}]_D^{20} \ell (c_+ - c_-) \quad (26)$$

En introduisant l'excès énantiomérique ee, il vient

$$ee = -\frac{\alpha}{[\alpha_{(+)}]_D^{20} \ell c_{\text{tot}}} = -\frac{-9,6}{10,2 \times 1,0 \times 1,000} = 0,94 \quad (27)$$

Ainsi, le recours à la transformation asymétrique F → G permet d'aboutir à un excès énantiomérique ee = 94 % en faveur du (-)-alliacol A.

Les notations $[\alpha]_D^{20}$ des publications et de l'énoncé sont trompeuses. Si elles semblent indiquer qu'il s'agit d'un pouvoir rotatoire spécifique propre à une espèce chirale donnée, ce n'est pas toujours la cas : ainsi, la notation $[\alpha]_D^{20} = -9,6^\circ$ correspond en fait à la grandeur $\alpha/\ell c_{\text{tot}}$, qui est bien homogène à un pouvoir rotatoire spécifique sans en décrire la réalité.

35. Dans la mesure où l'approche proposée par les auteurs mène majoritairement au (-)-alliacol A et que la stéréosélectivité des composés intermédiaires ne dépend que de la stéréochimie du composé G, il est nécessaire de synthétiser l'énantiomère du composé G*. Le recours à l'énantiomère du réactif utilisé, c'est-à-dire le R(-)-monophos, devrait permettre d'inverser la stéréosélectivité observée et ainsi aboutir au bon stéréoisomère de G*, qui mènera ensuite au (+)-alliacol A.

3. Procédé industriel d'électrosynthèse organique : synthèse de l'adiponitrile

A. Hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile en adiponitrile (procédé Monsanto)

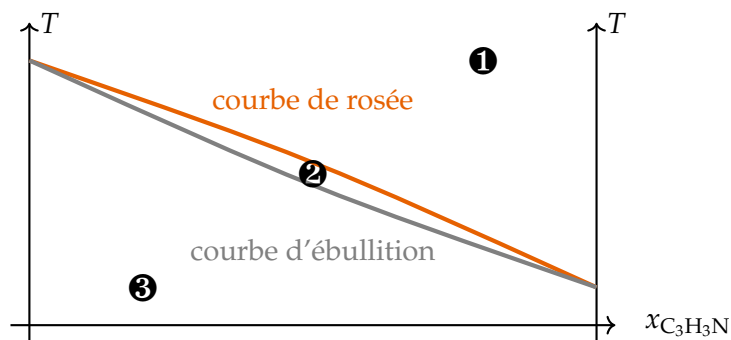
A1. Purification préalable de l'acrylonitrile

36. Un mélange de deux composés A et B est dit idéal si le potentiel chimique d'une espèce i ($i = A$ ou B) vérifie

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (28)$$

avec x_i la fraction molaire du composé i . D'un point de vue microscopique, ce résultat traduit le fait que les interactions entre entités A, entre entités B et entre entités A et B sont identiques.

37. Allure du diagramme binaire théorique liquide/gaz du mélange acétonitrile (C_2H_3N) / acrylonitrile (C_3H_3N)



On dénombre trois domaines différents, numérotés de ① à ③, correspondant respectivement à

- ① une unique phase liquide composée de $C_2H_3N_{(l)}$ et $C_3H_3N_{(l)}$;
- ② deux phases, dont une phase liquide composée de $C_2H_3N_{(l)}$ et $C_3H_3N_{(l)}$ et une phase gazeuse de $C_2H_3N_{(g)}$ et $C_3H_3N_{(g)}$;
- ③ une unique phase gazeuse composée de $C_2H_3N_{(g)}$ et $C_3H_3N_{(g)}$.

Les températures d'ébullition de l'acétonitrile et de l'acrylonitrile sont très proches, avec respectivement $T_{\text{éb}, C_2H_3N} = 355^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}, C_3H_3N} = 351^\circ\text{C}$. Dans la mesure où il est difficile de contrôler avec une telle précision la température en tête de colonne de distillation, il est fort à parier que la phase recondensée à l'issue de la distillation intègre néanmoins une fraction non négligeable d'acétonitrile, bien que plus faible qu'initialement dans le bouillant. Une telle distillation n'est donc que partiellement efficace.

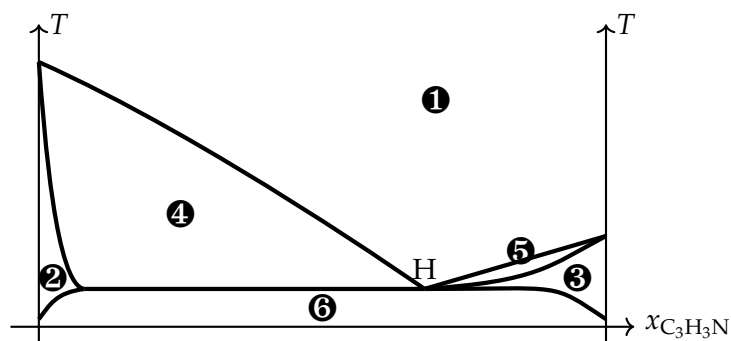
38. Un mélange acrylonitrile/eau de fraction molaire globale $X_{C_3H_3N} = 0,9$ présente respectivement des fractions massiques globales en acrylonitrile $W_{C_3H_3N}$ et en eau W_{H_2O} vérifiant

$$W_{C_3H_3N} = \frac{X_{C_3H_3N} M_{C_3H_3N}}{X_{C_3H_3N} M_{C_3H_3N} + X_{H_2O} M_{H_2O}} = 0,953 \quad \text{et} \quad W_{H_2O} = 1 - W_{C_3H_3N} = 0,047 \quad (29)$$

À 20°C , le mélange acrylonitrile/eau de composition globale $X_{C_3H_3N} = 0,9$ est à l'état liquide d'après le diagramme binaire liquide/gaz. Or, la solubilité de l'eau dans l'acrylonitrile à 20°C vérifie graphiquement

$w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sol}} = 3,2 \%$. Avec une composition massique globale de $W_{\text{H}_2\text{O}} = 0,047 = 4,7 \%$, le mélange présente nécessairement deux phases liquide, une phase liquide d'acrylonitrile saturée en eau ainsi qu'une phase liquide d'eau saturée en acrylonitrile.

39. Allure complète du diagramme binaire liquide/gaz acrylonitrile ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)/eau (H_2O) avec miscibilité partielle à l'état liquide

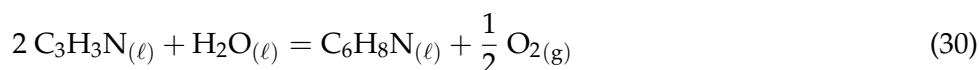


La composition en termes de phases des domaines ① à ⑥ est précisée dans ce qui suit :

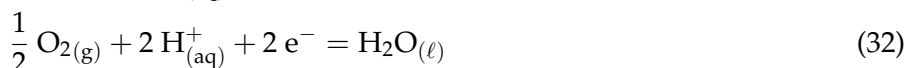
- ① une unique phase gazeuse composée d'acrylonitrile et d'eau ;
 - ② une unique phase liquide composée majoritairement d'eau dans laquelle l'acrylonitrile est soluble ;
 - ③ une unique phase liquide composée majoritairement d'acrylonitrile dans laquelle l'eau est soluble ;
 - ④ deux phases, dont une phase gazeuse de composition ① et une phase liquide de composition ② ;
 - ⑤ deux phases, dont une phase gazeuse de composition ① et une phase liquide de composition ③ ;
 - ⑥ deux phases liquides non miscibles, c'est-à-dire une phase liquide d'acrylonitrile saturée en eau et une phase d'eau saturée en acrylonitrile.
40. Par lecture graphique, un mélange équimolaire eau/acrylonitrile débute son ébullition à la température $T = 345 \text{ K}$. À cette température, deux phases sont en présence : une phase vapeur à la composition de l'hétéroazéotrope H, c'est-à-dire $x_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}}^{\text{vap}, \text{H}} = 0,68$ ainsi qu'une phase liquide d'eau saturée en acrylonitrile de fraction molaire en acrylonitrile $x_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}}^{\ell, \text{sat}} = 0,03$.

A2. Étude thermodynamique et cinétique de l'hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile au laboratoire

41. En négligeant la contribution du tampon phosphate et du sel d'ammonium quaternaire, le milieu électrolytique initial peut être vu comme un mélange binaire d'eau et d'acrylonitrile. On se ramène donc à l'étude précédente qui avait conclu, en première approximation, qu'un mélange binaire eau/acrylonitrile entre en ébullition à partir de $T = 345 \text{ K}$. Pour maintenir l'intégrité de l'électrolyte, il est donc nécessaire de mener l'électrolyse en-deçà de la température seuil $T = 345 \text{ K}$.
42. Une émulsion est un mélange hétérogène de deux composés liquides non miscibles, dont l'un est dispersé sous forme de gouttelettes de l'eau. Dans le cas présent, l'émulsion initiale se compose de gouttelettes d'acrylonitrile dispersée en solution aqueuse et dont la stabilité est accrue par le recours à un sel d'ammonium quaternaire, qui présente une affinité à la fois avec la phase aqueuse et la phase organique.
43. L'électrolyse pour la synthèse de l'adiponitrile $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{(\ell)}$ est modélisée par l'équation de réaction



issue des demi-équations d'oxydo-réduction



et d'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ vérifiant

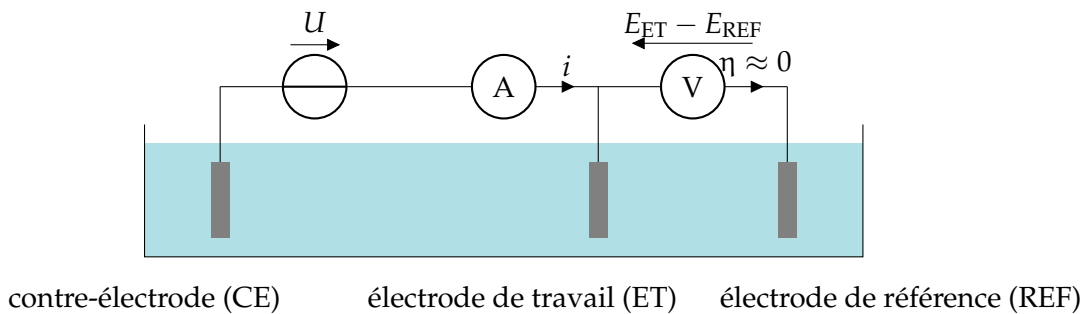
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{adiponitrile}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2 \Delta_f G^\circ(\text{acrylonitrile}) = 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (33)$$

D'après la thermodynamique électrochimique, l'enthalpie libre standard de la réaction d'électrolyse $\Delta_r G^\circ$ est liée à la tension thermodynamique standard d'électrolyse e° selon $\Delta_r G^\circ = n\mathcal{F}e^\circ$ avec n le nombre d'électrons échangés. En négligeant les effets cinétiques de surtension aux électrodes et de chute ohmique, on en déduit que la tension minimale d'électrolyse U_{\min} peut être approchée par la tension thermodynamique standard d'électrolyse, dans la mesure où les espèces considérées sont en phases condensées donc proches de leur état standard. Ainsi,

$$U_{\min} \approx e^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ}{2\mathcal{F}} = 0,56 \text{ V} \quad (34)$$

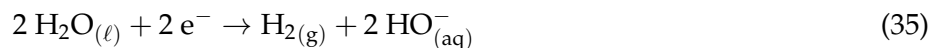
En-deçà de la tension minimale $U_{\min} = 0,56 \text{ V}$, l'électrolyse de l'acrylonitrile en adiponitrile n'est pas favorisée thermodynamiquement.

44. Une représentation simplifiée du montage à trois électrodes permettant le tracé des courbes intensité/potentiel est donnée ci-après.



Le recours à trois électrodes s'impose pour permettre à la fois la mesure du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence $E_{ET} - E_{REF}$ ainsi que la mesure du courant i circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode : en effet, seul un très faible courant ne peut circuler entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, au risque d'en modifier la composition et donc le potentiel de référence. En pratique, tout se passe comme s'il existait une boucle de rétroaction entre la tension U appliquée et la tension $E_{ET} - E_{REF}$ recherchée. Dès que la consigne $E_{ET} - E_{REF}$ est atteinte, on acquiert le courant i .

45. L'électrode de cadmium est le siège de la réduction de l'eau en milieu basique (pH = 8) selon la demi-équation électrochimique suivante :



Encore une fois, il fallait de remarquer que la réaction avait lieu en milieu basique et écrire la demi-équation en conséquence.

46. Par définition, la surtension $\eta(i)$ correspond à l'écart de potentiel entre le potentiel $E(i)$ expérimental permettant d'observer un courant i donné et le potentiel thermodynamique d'équilibre $E_{\text{éq}}$, soit $\eta(i) = E(i) - E_{\text{éq}}$. Le potentiel thermodynamique d'équilibre est déterminé par le couple H^+/H_2 si bien que, à pH = 8, on ait $E_{\text{éq}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} = -0,48 \text{ V/ESH} = -0,72 \text{ V/ECS}$. En considérant une densité de courant seuil $j_0 = -0,01 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, on peut déterminer graphiquement les surtensions seuils avec et sans tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBA)

$$E(j_0)_{\text{sans TBA}} = -2,13 \text{ V/ECS} \quad \text{soit} \quad \eta(j_0)_{\text{sans TBA}} = -1,41 \text{ V} \quad (36)$$

$$E(j_0)_{\text{avec TBA}} = -2,29 \text{ V/ECS} \quad \text{soit} \quad \eta(j_0)_{\text{avec TBA}} = -1,57 \text{ V} \quad (37)$$

47. La surtension η est une mesure de la cinétique de transfert électronique à l'électrode : plus $|\eta|$ est élevée, pour une valeur donnée de courant i_0 , plus le transfert électronique est lent. L'adsorption de l'ion tétrabutylammonium à la surface de l'électrode de cadmium peut ainsi agir en tant qu'inhibiteur du transfert

électronique entre l'eau et le métal : il est probable, par exemple, que le transfert électronique par effet tunnel s'effectue sur une distance moyenne plus grande en présence d'ions ammonium quaternaire. De fait, la surtension de réduction de l'eau est plus élevée en présence d'ions tétrabutylammonium.

48. Les courbes intensité-potential acquis sur l'électrode de plomb mettent bien en évidence la réduction de l'acrylonitrile puisque i est négatif. Quelle que soit la concentration étudiée, les courbes intensité-potential tendent vers un palier de courant aux bas potentiels, traduisant la mise en place d'un régime stationnaire diffusif au voisinage de l'électrode. Ce comportement est notamment caractéristique des ultramicroélectrodes, à l'image de l'électrode de plomb utilisée dans la présente étude.
49. La tracé de courant cathodique $-i(E = -2,0 \text{ V/ECS})$ en fonction de la concentration $[\text{AN}]_\infty$ en acrylonitrile en solution met en évidence une dépendance linéaire entre les deux paramètres expérimentaux, selon

$$-i = \underbrace{k_{\text{AN}} [\text{AN}]_\infty}_{-i_{\text{AN}}} - i_{\text{res}} \quad \text{avec} \quad k_{\text{AN}} = 0,0075 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \quad \text{et} \quad i_{\text{res}} = -0,116 \mu\text{A} \quad (38)$$

Le courant résiduel i_{res} mesuré peut être *a priori* attribué au courant de réduction de l'eau sur l'électrode de plomb. La dépendance en concentration en acrylonitrile du courant de réduction i_{AN} découle de la limitation du courant de réduction par la diffusion au voisinage de l'électrode, qui peut être appréhendée par le modèle convecto-diffusif de NERNST. En considérant une électrode plane de rayon r , d'aire \mathcal{A} et de couche de diffusion d'épaisseur $\delta \sim r$, le courant i_{AN} de réduction de l'acrylonitrile vérifie en effet

$$i_{\text{AN}} = -2 \mathcal{F} \mathcal{A} D_{\text{AN}} \frac{[\text{AN}]_\infty - [\text{AN}]_0}{\delta} \quad (39)$$

avec $[\text{AN}]_\infty$ et $[\text{AN}]_0$, la concentration en acrylonitrile respectivement en solution et à l'électrode, et D_{AN} , le coefficient de diffusion de l'acrylonitrile. En se plaçant à un potentiel suffisamment bas pour s'assurer que la concentration en acrylonitrile à l'électrode $[\text{AN}]_0$ soit nulle – par exemple à $E = -2,0 \text{ V/ECS}$ –, le courant de réduction i_{AN} se simplifie alors

$$i_{\text{AN}} = -2 \mathcal{F} \mathcal{A} D_{\text{AN}} \frac{[\text{AN}]_\infty}{\delta} \quad (40)$$

On met ainsi en évidence la relation de proportionnalité entre le courant i_{AN} mesuré et la concentration en solution en acrylonitrile $[\text{AN}]_\infty$, conformément à ce qui est observé expérimentalement au courant résiduel i_{res} près.

50. Par définition du rendement faradique η_{far} pour $[\text{AN}]_\infty = 304 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $E = -2,0 \text{ V/ECS}$, il vient

$$\eta_{\text{far}} = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{total}}} = \frac{i_{\text{AN}}}{i_{\text{total}}} = \frac{-k_{\text{AN}} [\text{AN}]_\infty}{-k_{\text{AN}} [\text{AN}]_\infty + i_{\text{res}}} \approx 0,95 = 95\% \quad (41)$$

Mener une électrolyse dans de telles conditions expérimentales s'avèrerait particulièrement efficace du point de vue du rendement faradique.

A3. Étude de l'hydrodimérisation en continu dans une cellule industrielle

51. Un système continu présente une fonctionnement en régime permanent dès lors que tous les paramètres du système (concentrations, volume, débits molaires et volumiques *et caetera*) sont stationnaires, c'est-à-dire indépendants du temps.
52. Avoir recours à un électrolyte support revient à introduire des espèces ioniques électroinactives en solution à des concentrations bien supérieures à celles des espèces électroactives. Ce procédé permet de minimiser le transport des espèces électroactives en solution par migration sous l'effet du champ électrique, puisqu'assuré principalement par l'électrolyte support lui-même. Ainsi, le transport des espèces électroactives est alors assuré uniquement par diffusion.

53. En considérant que les phénomènes de diffusion ne sont observés que radialement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de diffusion entre les tranches de fluide, le flux surfacique $\vec{j}_{AN}(z)$ vérifie la première loi de FICK

$$\vec{j}_{AN}(z) = -D_{AN} \overrightarrow{\text{grad}} c_{AN}(z) = -D_{AN} \frac{dc_{AN}(z)}{dx} \vec{e}_x \quad (42)$$

En supposant constant le gradient de concentration dans la couche de diffusion et sachant que la concentration en acrylonitrile à l'électrode est nulle, il vient

$$\vec{j}_{AN}(z) = -\frac{D_{AN}}{\delta} c_{AN}(z) \vec{e}_x = \boxed{-k_m c_{AN}(z) \vec{e}_x} \quad (43)$$

54. On considère une section infinitésimale de réacteur entre z et $z + dz$ pendant la durée dt . On note d^2n_{AN} la variation de quantité de matière d'acrylonitrile dans la section infinitésimale de réacteur d'épaisseur dz pendant la durée dt . Ainsi, d^2n_{AN} peut être approché

— soit en raisonnant sur la consommation d'acrylonitrile par la réaction électrochimique ayant lieu sur une électrode de surface $dA = \ell dz$ pendant dt via

$$d^2n_{AN} = -|j_{AN}(z)| dA dt = -k_m \ell c_{AN}(z) dz dt \quad (44)$$

— soit en raisonnant sur les flux entrant en z et sortant en $z + dz$ dans la tranche pendant dt via

$$d^2n_{AN} = Q [c_{AN}(z + dz) - c_{AN}(z)] dt = Q \frac{dc_{AN}(z)}{dz} dz dt \quad (45)$$

Ainsi, il vient

$$\boxed{\frac{dc_{AN}(z)}{dz} = -\frac{k_m \ell}{Q} c_{AN}(z)} \quad (46)$$

55. Le taux de conversion X_S de l'acrylonitrile en sortie de réacteur quantifie la proportion d'acrylonitrile transformée à l'issue de la traversée du réacteur. Ainsi, on pose naturellement

$$\boxed{X_S = \frac{c_{AN}(z=0) - c_{AN}(z=L)}{c_{AN}(z=0)}} \quad (47)$$

de sorte que X_S soit égal à 1 si tout l'acrylonitrile a été transformé en sortie de réacteur.

56. D'après l'équation différentielle vérifiée par $c_{AN}(z)$, il vient

$$c_{AN}(z) = c_{AN}(z=0) e^{-\kappa z} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{k_m \ell}{Q} \quad (48)$$

si bien que le taux de conversion X_S vérifie

$$X_S = \frac{c_{AN}(z=0) (1 - e^{-\kappa L})}{c_{AN}(z=0)} = 1 - e^{-\kappa L} \quad (49)$$

On en déduit donc, en remarquant que $A = L \ell$,

$$\boxed{\tau = \frac{V}{Q} = -\frac{V}{A k_m} \ln(1 - X_S)} \quad (50)$$

57. D'après l'équation (50), le temps de passage peut être estimé numériquement pour différents taux de conversion. En particulier,

→ pour $X_S = 10\%$, $\tau = 2,1 \text{ s}$;

→ pour $X_S = 90\%$, $\tau = 46 \text{ s}$.

58. Le réacteur parfaitement agité est un modèle de réacteur reposant sur les hypothèses suivantes :
- le réacteur est supposé parfaitement agité, ce qui signifie qu'à tout instant la composition est identique en tout point du réacteur ainsi qu'en sortie de réacteur ;
 - la température est homogène à l'échelle du réacteur ;
 - les débits volumiques et massiques sont constants.
59. On considère un réacteur parfaitement agité présentant des caractéristiques géométriques identiques au réacteur piston étudiée précédemment. Ainsi, la vitesse molaire de consommation de l'acrylonitrile v_{AN} (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) peut alors s'exprimer

$$v_{AN} = j_{AN} \mathcal{A} = k_m \mathcal{A} c_{AN}^{\text{sortie}} \quad \text{avec} \quad k_m = \frac{D_{AN}}{\delta} \quad (51)$$

où c_{AN}^{sortie} désigne la concentration en acrylonitrile en sortie de réacteur, identique à la concentration dans le réacteur. En introduisant les débits molaires respectivement d'entrée $F_{AN}^{\text{entrée}}$ et de sortie F_{AN}^{sortie} en acrylonitrile, il vient

$$F_{AN}^{\text{entrée}} - F_{AN}^{\text{sortie}} = v_{AN} \quad (52)$$

$$Q (c_{AN}^{\text{entrée}} - c_{AN}^{\text{sortie}}) = k_m \mathcal{A} c_{AN}^{\text{sortie}} \quad (53)$$

soit encore

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{V}{\mathcal{A} k_m} \frac{c_{AN}^{\text{entrée}} - c_{AN}^{\text{sortie}}}{c_{AN}^{\text{sortie}}} \quad (54)$$

Finalement, en introduisant le taux de conversion X_S ,

$$\tau = \frac{V}{\mathcal{A} k_m} \frac{X_S}{1 - X_S} \quad (55)$$

On peut donc estimer numériquement les temps de passage pour un réacteur parfaitement agité continu équivalent pour différents taux de conversion. En particulier,

→ pour $X_S = 10\%$, $\tau = 2,2 \text{ s}$;

→ pour $X_S = 90\%$, $\tau = 180 \text{ s}$.

60. Qu'il s'agisse de faibles ou de forts taux de conversion X_S , le réacteur piston s'avère être toujours une meilleure option que ne l'est le réacteur parfaitement agité, puisque les temps de passage y sont plus courts. Plus le taux de conversion recherché est important, plus le recours au réacteur piston est avantageux : il serait en effet nécessaire d'accroître l'aire \mathcal{A} de l'électrode à volume de réacteur V constant pour atteindre des temps de passage comparable avec un réacteur parfaitement agité, ce qui ne serait pas sans contrainte.

B. Autre voie de synthèse de l'adiponitrile : l'hydrocyanation du butadiène (procédé DuPont)

61. La première étape de l'hydrocyanation du butadiène C_4H_6 en pent-3-ènenitrile C_5H_7N peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



Au cours de la transformation, le complexe NiL_4 est un pré-catalyseur, tandis que le complexe NiL_3 joue le rôle de catalyseur.

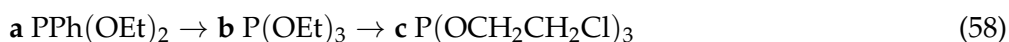
62. La modification du groupement méthyle de la position *mé*ta à la position *ortho* accroît fortement l'encombrement autour de l'atome de phosphore. De fait, le complexe NiL_4 avec $L = P(O - o - \text{tolyl})_3$ est donc moins stable que ne l'est le complexe équivalent avec $L = P(O - m - \text{tolyl})_3$ du fait de la gêne stérique. En raisonnant sur la dissociation, il apparaît donc que la dissociation du complexe NiL_4 est donc thermodynamiquement plus favorable avec le ligand avec $L = P(O - o - \text{tolyl})_3$ qu'elle ne l'est avec le ligand $L = P(O - m - \text{tolyl})_3$.

63. La fréquence de vibration d'une liaison ν – ou de manière équivalente son nombre d'onde σ – est liée à la force de la liaison par la loi de HOOKE

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (57)$$

où k désigne la constante de raideur du ressort modélisant le force de la liaison, μ la masse réduite de la liaison et c la célérité de lumière dans le vide. Ainsi, plus une liaison chimique est forte (k grand), plus la fréquence de vibration ν ie le nombre d'onde de vibration σ est élevée.

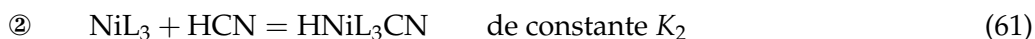
Ainsi, l'analyse des nombres d'onde de la liaison CN permet de mettre en évidence un renforcement de la liaison CN selon l'ordre des ligands notés **a**, **b** et **c** établi ci-après :



De fait, on en déduit que la liaison métal-CN est de plus en plus forte à mesure que l'on se déplace dans la classification des ligands suivante :



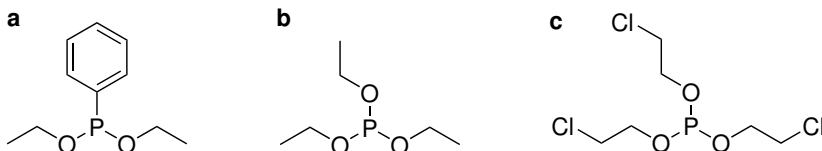
64. Les équations des réactions ① et ② ont été explicitée avec leur constante d'équilibre ci-après :



si bien que l'équation bilan $\text{HCN} + \text{NiL}_4 = \text{HNiL}_3\text{CN} + \text{L}$ de constante d'équilibre K puisse être vue comme la somme des équations ① et ②. On en déduit donc nécessairement

$$K = K_1 K_2 \quad (62)$$

65. La structure des trois ligands en question, notés **a**, **b** et **c**, est représentée ci-après.

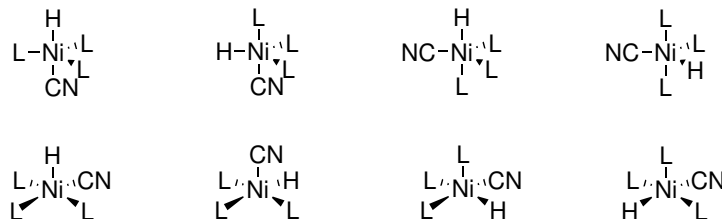


L'encombrement de l'atome de phosphore est sensiblement identique sur les ligands **a**, **b** et **c** avec quasi exclusivement des chaînes alcoxyles linéaires, dont la flexibilité permet de limiter la gêne stérique au sein de la sphère de coordination du complexe NiL_4 . Ainsi, les propriétés de dissociation du complexe NiL_4 en NiL_3 sont sensiblement comparables ce qui se traduit par des constantes d'équilibre K_1 proches.

66. Dans la mesure où les constantes K_1 sont sensiblement identiques pour les ligands **a**, **b** et **c**, on en déduit de la lecture des constantes d'équilibre K que $K_{2,\mathbf{a}} > K_{2,\mathbf{b}} > K_{2,\mathbf{c}}$: la réaction d'addition oxydante du cyanure d'hydrogène HCN sur NiL_3 est thermodynamiquement plus favorisée pour le ligand **a** que pour **b** ou encore **c**. Ce résultat est à mettre en parallèle avec la force de la liaison métal-(CN) étudiée précédemment. Plus la liaison métal-(CN) est forte, plus le complexe NiL_3 est stable et plus sa formation est thermodynamiquement favorable, ce qu'on observe d'ailleurs en comparant l'évolution des constantes K_2 avec les nombres d'onde σ_{CN} .
67. Dans le cas des ligands $\text{P(OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl)}_3$ et $\text{P(O-}o\text{-tolyl)}_3$, les nombres d'onde de la liaison CN sont sensiblement identiques, si bien que la stabilisation du complexe HNiL_3CN est comparable. On peut donc supposer que leurs constantes d'équilibre K_2 respectives sont proches pour les deux ligands. L'écart entre les constantes K reposent donc principalement sur la différence entre leurs constantes K_1 respectives, avec $K_{1,\mathbf{c}} < K_{1,\text{P(O-}o\text{-tolyl)}_3}$. Ce résultat est cohérent avec le fait que la dissociation du complexe NiL_4 est *a priori* plus favorable pour le ligand $\text{P(O-}o\text{-tolyl)}_3$ que pour $\text{P(OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl)}_3$, compte tenu des contraintes stériques explicitées précédemment.

68. Le ligand $P(O - o - tolyl)_3$ est associé une constante d'équilibre élevée puisque $K \gg 1$, traduisant une formation du catalyseur et une addition oxydante thermodynamiquement favorisée à partir du pré-catalyseur NiL_4 , contrairement aux autres ligands étudiés dont les constantes K vérifient $K \ll 1$. À ce titre, il constitue donc un ligand à privilégier industriellement pour accroître l'efficacité de la dissociation du pré-catalyseur et de l'addition oxydante au sein du cycle catalytique.

69. Les différentes structures envisageables pour le complexe $HNiL_3CN$, selon que l'on considère une géométrie bipyramidale à base triangulaire ou une géométrie pyramidale à base carrée, sont données ci-après.



70. Le spectre 1H du noyau d'hydrogène issu de l'addition oxydante présente un quadruplet à basse température, traduisant un couplage scalaire entre le noyau 1H et trois noyaux ^{31}P équivalents. Or, parmi toutes les structures envisagées pour le complexe $HNiL_3CN$, seule la première structure bipyramidale à base triangulaire présente des noyaux ^{31}P chimiquement équivalents. On en déduit donc la structure du complexe $HNiL_3CN$, représentée ci-après :



71. La modification du spectre RMN 1H est due à la dissociation du complexe $HNiL_3CN$ en $HNiL_2CN + L$. La dissociation est cinétiquement bloquée à $T = -41\text{ }^\circ C$, ce qui permet d'observer la signature de la structure $HNiL_3CN$. En revanche, la cinétique de dissociation est d'autant plus grande que la température est élevée. Comme les énergies d'activation de dissociation et de formation sont du même ordre de grandeur, un équilibre se met donc en place entre $HNiL_3CN$ et $HNiL_2CN + L$. Le spectre RMN résultant est donc le reflet de la cinétique d'équilibre entre les deux complexes. Plus le temps caractéristique de passage d'un complexe à l'autre est grand devant le temps caractéristique d'acquisition en RMN est grand, plus il est aisé de dissocier les signatures de deux complexes. À l'inverse, plus le temps caractéristique de passage d'un complexe à l'autre est faible, plus les signaux fusionnent jusqu'à atteindre la coalescence – ici vers $T = 0\text{ }^\circ C$ – puis un signal unique et fin comme à $T = 20\text{ }^\circ$.

72. L'énergie d'activation E_a de la dissociation du complexe $HNiL_3CN$ selon $HNiL_3CN = HNiL_2CN + L$ peut être déduite des constantes de vitesse k estimées numériquement par simulation des spectres RMN 1H à différentes températures T . D'après la relation d'ARRHÉNIUS,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{ou encore} \quad k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (63)$$

on en déduit que le tracé de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet d'accéder à l'énergie d'activation E_a .

Graphiquement, le tracé de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une série de points raisonnablement alignés sur une droite de régression de coefficient de corrélation $R^2 = 0,9994$ vérifiant numériquement

$$\ln k = a \frac{1}{T} + b \quad \text{avec} \quad a = -8,3 \cdot 10^3 \text{ K} \quad \text{et} \quad b = 37 \quad (64)$$

On accède donc à l'énergie d'activation E_a à partir de a puisque

$$E_a = -aR = 69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (65)$$