

PROBLÈME 1**L'acétaldéhyde**

L'acétaldéhyde est un liquide incolore et volatil qui se trouve à faibles doses dans les fleurs et feuilles de nombreuses plantes et dans les fruits mûrs. Il est entre autres utilisé comme intermédiaire en synthèse organique dans la fabrication de colorants, de caoutchoucs, de parfums, de cosmétiques ainsi que dans l'industrie alimentaire. Ce problème s'intéresse à l'acétaldéhyde et à quelques-uns de ses dérivés synthétiques (figure 1) :

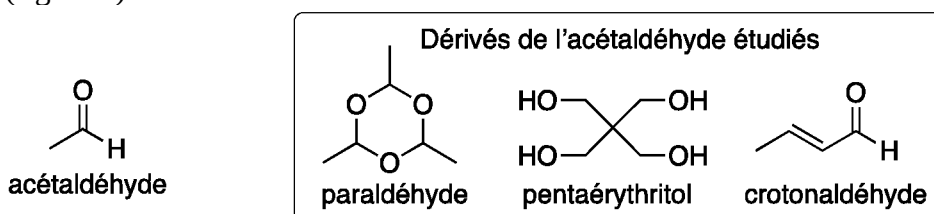


Figure 1 - L'acétaldéhyde et quelques-uns de ses dérivés

Les parties de ce problème sont indépendantes et le candidat est libre de les traiter dans l'ordre qu'il souhaite. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Partie I - L'acétaldéhyde

De nos jours, l'acétaldéhyde produit annuellement dans le monde provient pour plus de 20 % du procédé Hoechst-Wacker (figure 2), à savoir la synthèse de l'aldéhyde à partir de l'éthylène :

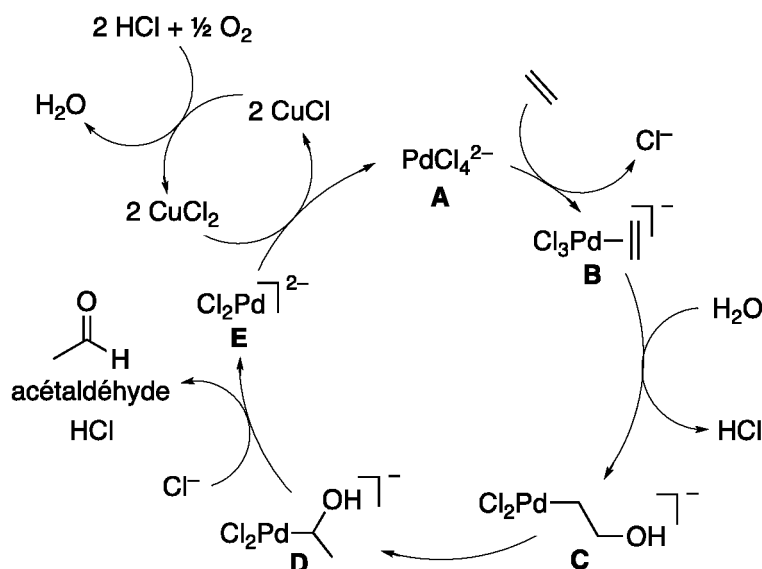


Figure 2 - Description simplifiée du cycle catalytique du procédé Hoechst-Wacker

Q1. Donner le nom de l'acétaldéhyde en nomenclature officielle.

Identifier l'espèce catalytique du procédé Hoechst-Wacker.

Identifier l'étape d'élimination réductrice et préciser le rôle du dichlorure de cuivre (CuCl_2).

Donner le bilan de la formation de l'acétaldéhyde par ce procédé.

À 25 °C, la constante thermodynamique de l'équilibre tautomérique entre l'acétaldéhyde et sa forme énol, l'éthénol, est égale à $3,9 \cdot 10^{-8}$. La formation de l'éthénol à partir de l'acétaldéhyde selon un processus unimoléculaire, via une migration-1,3 d'hydrogène, présente une barrière d'activation trop élevée pour se produire à 25 °C. Des études cinétiques ont cependant montré que des traces d'acides catalysent efficacement la transformation en éthénol (schéma 1).

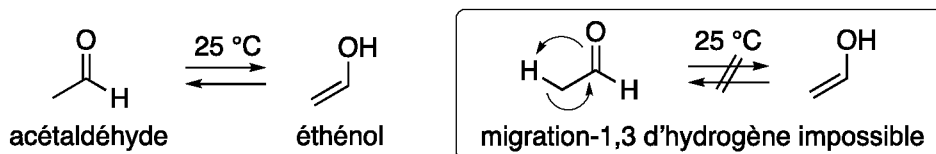


Schéma 1 - Équilibre tautomérique céto-énolique de l'acétaldéhyde

Q2. Calculer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cet équilibre à l'aide des données des enthalpies standard de dissociation de liaison.

Proposer un mécanisme pour la formation de l'éthénol à partir de l'acétaldéhyde en présence d'une quantité catalytique de chlorure d'hydrogène (HCl).

Une autre voie d'obtention de l'acétaldéhyde est l'utilisation du polytéréphtalate d'éthylène (PET) qui est un polymère de la famille des polyesters. C'est le polymère le plus utilisé pour la fabrication de bouteilles en plastique destinées à contenir des eaux gazeuses. Sa photo-oxydation conduit à la formation de l'ester vinylique 1 qui s'hydrolyse en acétaldéhyde au contact d'une eau acide (schéma 2) :

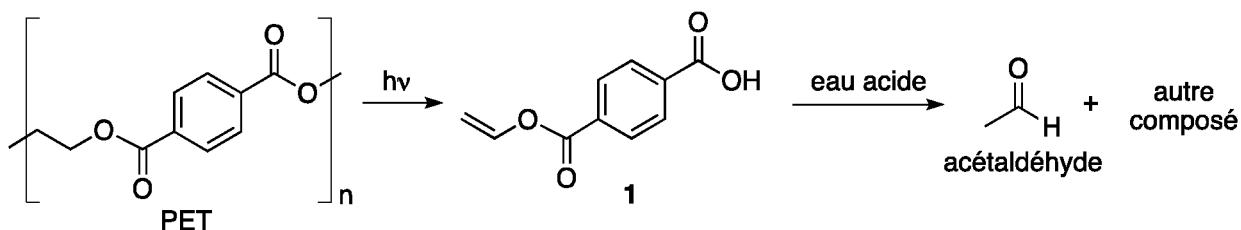


Schéma 2 - Séquence réactionnelle de la dégradation du polytéréphtalate d'éthylène en acétaldéhyde

Q3. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'acétaldéhyde par hydrolyse de l'ester vinylique 1 au contact d'une eau gazeuse de pH 5,5. Représenter l'autre composé formé.

En fait, en solution aqueuse acide, les aldéhydes s'hydratent en diols géminés. L'étude cinétique des équilibres d'hydratation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde à 25 °C dans une solution tamponnée de pH 4,5 ont permis de déterminer les constantes de vitesse données au schéma 3 (Source : A. R. Rendina, J. D. Hermes, W. W. Cleland, Biochemistry, 1984, 23, 5148) :

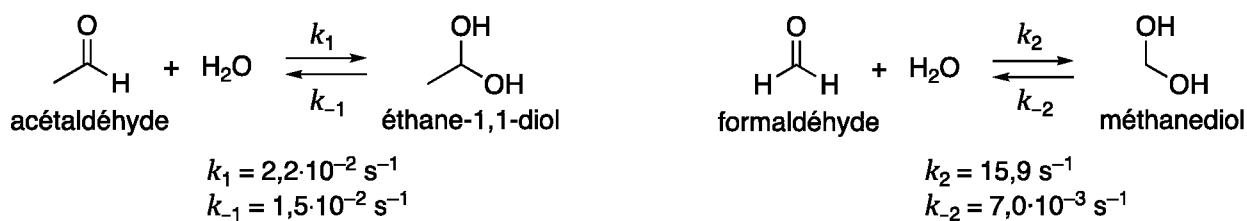


Schéma 3 - Équilibres d'hydratation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde

Q4. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'éthane-1,1-diol à partir de l'acétaldéhyde en milieu acide aqueux.
Proposer une explication au fait d'avoir une constante de vitesse k_2 plus grande que la constante de vitesse k_1 .

Partie II - Le paralaldéhyde

Le paralaldéhyde est un somnifère et sédatif efficace. Utilisé autrefois pour endormir les patients en hôpital psychiatrique et en gériatrie, il reste de nos jours employé dans le traitement de l'épilepsie. Le paralaldéhyde est obtenu par condensation de l'acétaldéhyde en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 25 °C via l'intermédiaire 2 (schéma 4) :

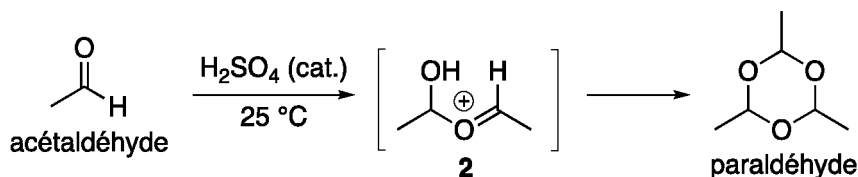


Schéma 4 - Séquence réactionnelle de la synthèse du paralaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde

Q5 Indiquer le nombre de molécules d'acétaldéhyde qui sont incorporées dans une molécule de paralaldéhyde.

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du paralaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde en présence d'acide.

Q6 Représenter tous les stéréoisomères de configuration du paralaldéhyde.

Indiquer si ces stéréoisomères sont chiraux et préciser la (les) relation(s) de stéréoisomérisie qui les lie(nt).

Partie III - Le pentaérythritol et ses dérivés

Le pentaérythritol est un intermédiaire dans la synthèse d'explosifs, de plastiques, de peintures et de cosmétiques. Il peut être obtenu par réaction de l'acétaldéhyde avec le formaldéhyde en milieu alcalin aqueux (Source : H. B. J. Schurink, Organic Syntheses, 1925, 4, 53). La réaction procède via la formation successive des intermédiaires 3 et 4 et du pentaérythrose (schéma 5) :

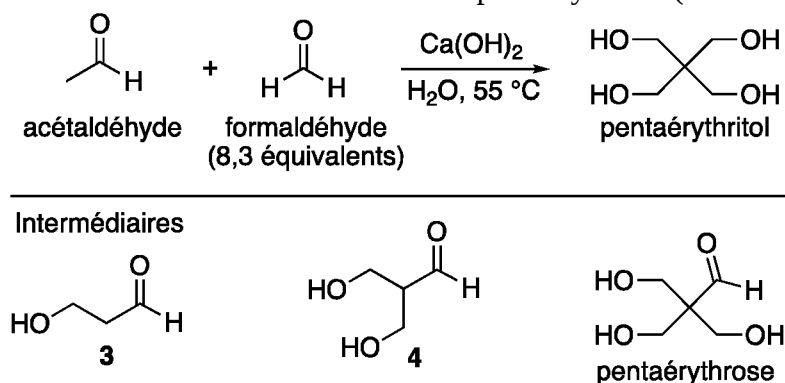


Schéma 5 - Synthèse du pentaérythritol à partir de l'acétaldéhyde

Q7. Représenter les deux formes limites de résonance de l'espèce chimique obtenue par réaction de l'acétaldéhyde avec l'ion hydroxyde (HO^-) et identifier la forme la plus contributive à la réalité. Proposer un mécanisme rendant compte de la formation de l'intermédiaire 3 en milieu basique aqueux. Nommer cette réaction.

La dernière étape de la formation du pentaérythritol à partir de l'acétaldéhyde correspond à une réaction de Cannizzaro croisée entre le pentaérythrose et le formaldéhyde (schéma 6) :

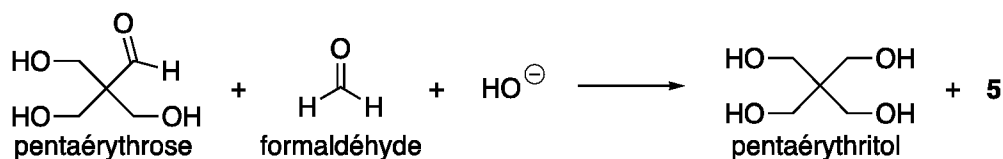


Schéma 6 - Réaction de Cannizzaro croisée entre le pentaérythrose et le formaldéhyde

La réaction de Cannizzaro a été initialement décrite avec le benzaldéhyde. Des expériences menées avec DO^- ont mis en évidence un mécanisme comportant trois étapes élémentaires (schéma 7) :

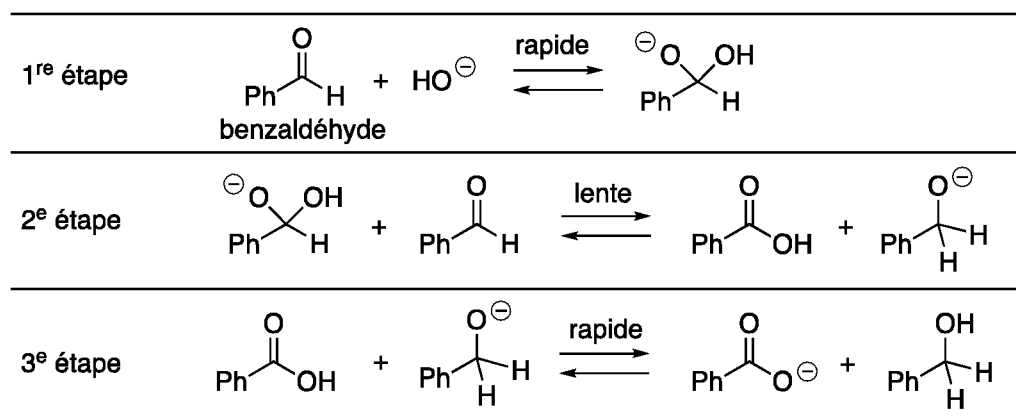


Schéma 7 - Réaction de Cannizzaro avec le benzaldéhyde (Ph = phényle = $-\text{C}_6\text{H}_5$)

Q8. Écrire l'équation de la réaction de Cannizzaro avec le benzaldéhyde. Expliquer pourquoi cette réaction est décrite comme une dismutation du benzaldéhyde.

Q9. À l'aide du formalisme des flèches courbes, représenter les transferts électroniques mis en jeu dans la deuxième étape du mécanisme. Justifier par le calcul que la troisième étape élémentaire est quantitative.

Q10. Identifier le composé 5 qui accompagne la formation du pentaérythritol lors de la réaction de Cannizzaro croisée entre le pentaérythrose et le formaldéhyde (schéma 6).

Q11. Justifier pourquoi la formation du méthanol (CH_3OH) est également observée au cours de la réaction.

Les dérivés du pentaérythritol ont de nombreuses applications dans l'industrie. Le tétraacrylate de pentaérythritol (PETA) est par exemple utilisé pour la production de polymères et de résines époxy, et le tétranitrate de pentaérythritol (PETN) est l'un des explosifs les plus puissants connus à l'heure actuelle (schéma 8) :

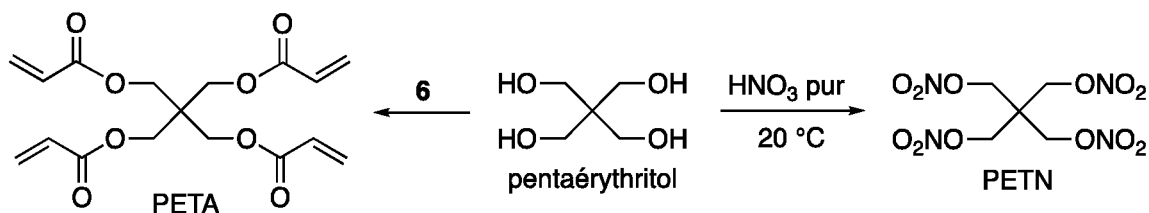


Schéma 8 - Séquence réactionnelle de la synthèse du tétraacrylate de pentaérythritol et du tétranitrate de pentaérythritol

Q12. Proposer un réactif 6 et des conditions opératoires permettant d'obtenir le tétraacrylate de pentaérythritol (PETA) avec un bon rendement à partir du pentaérythritol.

La première étape de la synthèse du tétranitrate de pentaérythritol (PETN) conduit à la formation du composé 8 via l'intermédiaire [7] (schéma 9) :

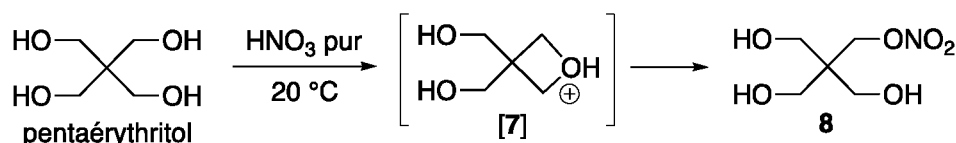


Schéma 9 - Séquence réactionnelle de la première étape de la synthèse du tétranitrate de pentaérythritol

Q13. Écrire le schéma de Lewis de l'acide nitrique (HNO_3).

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du composé 8 à partir du pentaérythritol en présence d'acide nitrique (HNO_3) pur.

Le pentaérythritol est également utilisé pour la synthèse d'un relaxant musculaire, le loprodiol (2,2-bis(chlorométhyl)propane-1,3-diol). La synthèse de ce composé à partir du pentaérythritol nécessite quatre étapes qui sont décrites dans le schéma 10 (Source : H. Rapoport, Journal of the American Chemical Society, 1946, 68, 341) :

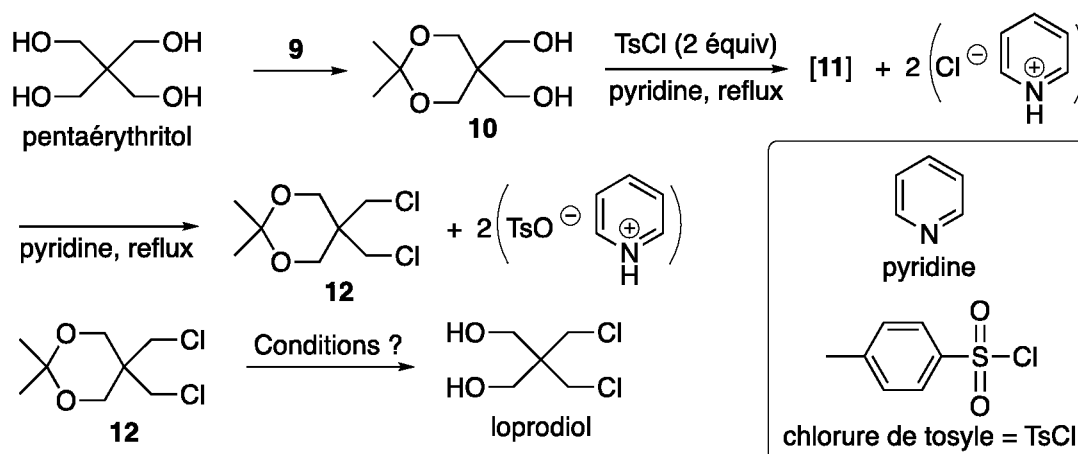


Schéma 10 - Séquence réactionnelle de la synthèse du loprodiol à partir du pentaérythritol

Q14. Proposer un réactif 9 et des conditions pour la transformation du pentaérythritol en espèce chimique 10. Donner le nom du groupe fonctionnel créé.

La réaction du composé 10 avec deux équivalents de chlorure de tosyloxy (TsCl) au reflux de la pyridine donne un intermédiaire [11] qui est instable dans les conditions opératoires et conduit spontanément au dérivé dichloré 12.

Q15. Représenter l'intermédiaire [11] et expliquer l'utilité de sa formation. Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation $[11] \rightarrow 12$. Proposer des conditions opératoires pour la transformation $12 \rightarrow$ loprodiol.

Partie IV - Le crotonaldéhyde

Le crotonaldéhyde est un intermédiaire très important en synthèse organique. Il est naturellement présent dans certains produits alimentaires tels que l'huile de soja. Il est produit industriellement en deux étapes (Source : R. P. Schulz, J. Blumenstein, C. Kohlpaintner, Crotonaldehyde and Crotonic Acid in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim : Wiley-VCH, 2011) : une étape d'aldolisation de l'acétaldéhyde sur lui-même

en milieu basique, suivie d'une étape de crotonisation en milieu acide du 3-hydroxybutanal formé. La deuxième étape de la réaction a lieu sous contrôle thermodynamique et donne le crotonaldéhyde sous la forme d'un isomère très majoritaire (schéma 11) :

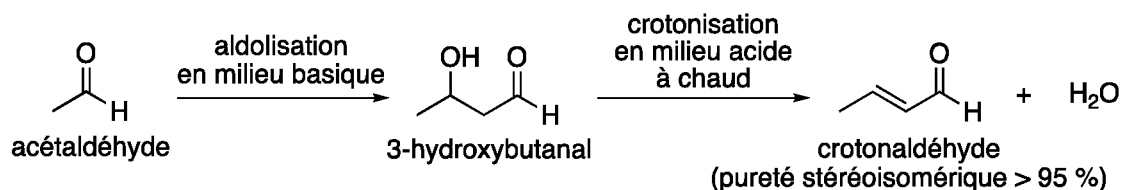


Schéma 11 - Séquence réactionnelle de la synthèse industrielle du crotonaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde

Q16. Indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration possibles du 3-hydroxybutanal. Préciser la (les) relations de stéréoisomérisie qui les lie(nt). Représenter le (3R)-hydroxybutanal.

Q17. Attribuer le descripteur stéréochimique E ou Z à la double liaison carbone-carbone de l'isomère majoritaire du crotonaldéhyde obtenu. Justifier pourquoi cet isomère est formé majoritairement sous contrôle thermodynamique.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du crotonaldéhyde pur réalisé à 60 MHz présente les signaux rapportés dans le tableau 1 (Source : D. E. MacGreer, B. D. Page, Canadian Journal of Chemistry, 1969, 47, 866) :

Déplacements chimiques δ (ppm)	Intégrations	Multiplicités	Constantes de couplage J (Hz)
9,40	1 H	d	$^3J = 7,6$
6,85	1 H	qd	$^3J = 15,4$ et $6,7$
5,99	1 H	qdd	$^3J = 15,4$ et $7,6$; $^4J = 1,5$
1,93	3 H	dd	$^3J = 6,7$; $^4J = 1,5$
d = doublet, q = quadruplet			

Tableau 1 – Données RMN ^1H du crotonaldéhyde

Q18. Attribuer chacun des signaux à un ou des atome(s) d'hydrogène caractéristique(s). On utilisera la notation de la figure 3.

Montrer que les constantes de couplage permettent de confirmer le descripteur stéréochimique E ou Z de l'isomère majoritaire du crotonaldéhyde.

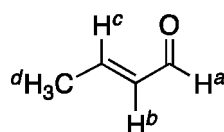


Figure 3 - Affectation des atomes d'hydrogène du crotonaldéhyde

Le spectre infrarouge (IR) du crotonaldéhyde présente, entre autres, les bandes d'absorption rapportées dans le tableau 2 (Source : https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_4170-30-3_IR2.htm) :

Nombres d'onde (cm^{-1})	Intensités
2 808	moyenne
2 727	moyenne
1 699	forte
1 629	moyenne

Tableau 2 – Données IR du crotonaldéhyde

Q19. Proposer une attribution pour ces bandes.

Q20. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du crotonaldéhyde à partir du 3-hydroxybutanal en présence d'une quantité catalytique d'acide éthanóïque. Identifier la force motrice de cette réaction.

La crotonisation du 3-hydroxybutanal peut également être réalisée en milieu basique à chaud pour donner le même isomère majoritaire du crotonaldéhyde. Cette réaction est réalisée au laboratoire.

Q21. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du crotonaldéhyde à partir du 3-hydroxybutanal avec une solution aqueuse à 5 % de soude (NaOH).

Le crotonaldéhyde est utilisé, entre autres, dans la synthèse du 3-méthoxybutanol, liquide à faible viscosité, utilisé comme solvant dans les revêtements et les peintures.

La synthèse industrielle de ce composé comprend deux étapes décrites au schéma 12 (Source : R. P. Schulz, J. Blumenstein, C. Kohlpaintner, Crotonaldehyde and crotonic acid in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim : Wiley-VCH, 2011) :

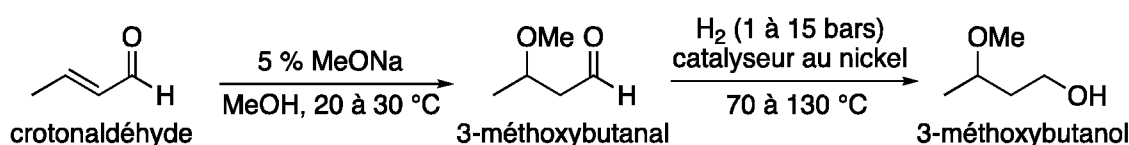


Schéma 12 - Séquence réactionnelle de la synthèse industrielle du 3-méthoxybutanol à partir du crotonaldéhyde

Le crotonaldéhyde a une réactivité similaire à l'acroléine ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$). Une représentation des orbitales moléculaires frontalières (OF1 à OF4) et une partie de la répartition des charges partielles de l'acroléine et de l'ion méthanolate (MeO^-) sont données à la figure 4 (Source : P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F-75005 Paris, France).

Q22. Identifier le(s) site(s) électrophile(s) de l'acroléine.

Représenter le produit qui serait obtenu si la réaction avec le crotonaldéhyde était sous contrôle de charges.

Q23 Identifier les deux orbitales frontalières (OF) de l'acroléine et de l'ion méthanolate (CH_3O^-). Interpréter la formation du 3-méthoxybutanal à partir du crotonaldéhyde sous contrôle frontalier ou orbitalaire.

Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du 3-méthoxybutanal à partir du crotonaldéhyde et d'une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH). Donner le nom de la réaction mise en jeu.

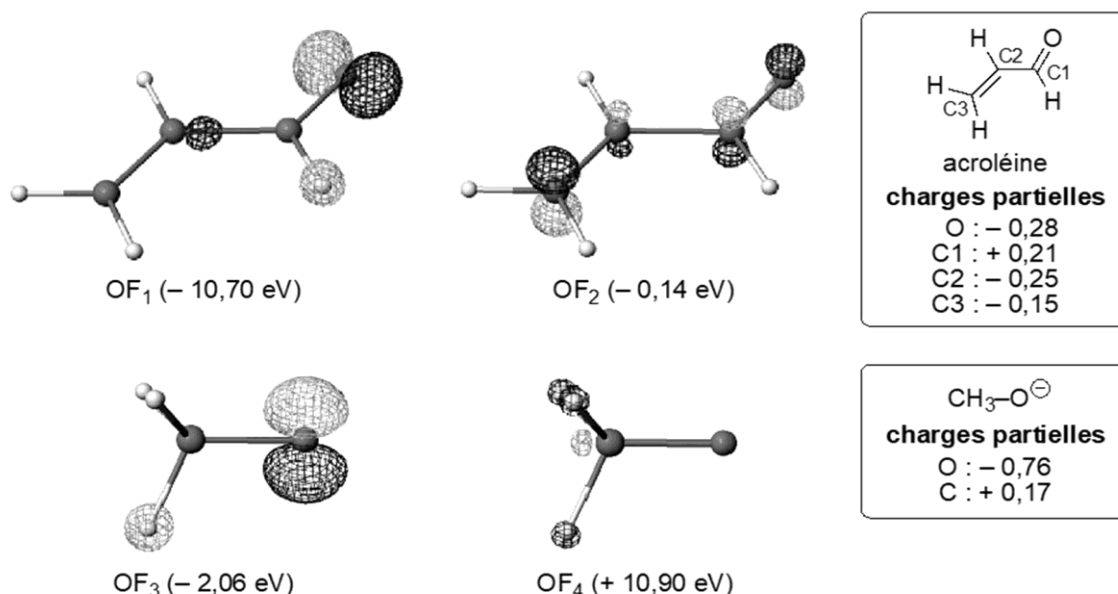


Figure 4 - Surface d'iso-densité des orbitales frontalières et charges partielles de l'acroléine et de l'ion méthanolate .

Q24. Proposer d'autres conditions opératoires qui permettraient d'obtenir le 3-méthoxybutanol à partir du 3-méthoxybutanal au laboratoire.

Le crotonaldéhyde est également utilisé dans la synthèse de la pent-3-èn-2-one qui est un agent aromatisant (schéma 13) :

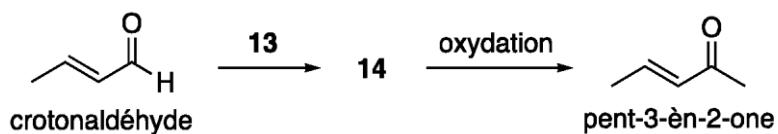


Schéma 13 - Séquence réactionnelle de la synthèse de la pent-3-èn-2-one à partir du crotonaldéhyde

Q25. Représenter l'intermédiaire 14 qui conduit à la pent-3-èn-2-one par oxydation. Proposer un réactif 13 et des conditions opératoires pour obtenir l'intermédiaire 14 à partir du crotonaldéhyde.

Données relatives au problème 1

Numéros atomiques

Éléments	H	C	N	O
Z	1	6	7	8

Enthalpies standard de dissociation de liaison

Liaisons	C–C	O–H	C–H	C–O	C=C	C=O
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	360	355	395	460	630	735

Sources : a) <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>.

b) G. da Silva, C.-H. Kim, J. W. Bozzelli, Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110, 7925.

c) G. da Silva, J. W. Bozzelli, Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110, 13058.

Données RMN 1H : Gamme de déplacements chimiques de quelques atomes d'hydrogène caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage ³J des atomes d'hydrogène éthyléniques et ⁴J celles des atomes d'hydrogène allyliques.

Atomes d'hydrogène	δ (ppm)
C=C–CH	1,6 – 2,3
–CH–O–	3,5 – 4,8
C=C–H	4,6 – 7,0
CHO (aldéhyde)	9,1 – 10,3

Structures	J (Hz)
	³ J = 12 – 18
	³ J = 5 – 12
	⁴ J = 1 – 3

Données infrarouge : Gamme de nombre d'ondes de quelques liaisons caractéristiques.

Liaisons	σ (cm ⁻¹)	Intensités
O=C–H	2 695 – 2 830	moyenne (deux bandes)
C=O (aldéhyde)	1 720 – 1 740	forte
C=O (aldéhyde conjugué)	1 660 – 1 705	forte
C=C (alcène)	1 645 – 1 675	moyenne
C=C (alcène conjugué)	1 620 – 1 650	moyenne

Source : E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, 2nd Edition, 1989

Constantes d'acidité à 25 °C

(supposées indépendantes de la température ; les valeurs < 0 et > 14 sont obtenues par extrapolation).

Couples	pK _a
HCl / Cl ⁻	- 5,9
	- 2,8
H ₃ O ⁺ / H ₂ O	0
	4,2
	5,2
CH ₃ CHO / ⁻ CH ₂ CHO	13,6
H ₂ O / HO ⁻	14
	15,4