Problème II : Préparation de l'équilénine

L'équilénine est une hormone œstrogène extraite de l'urine de jument gravide. Les principales étapes de sa synthèse sont décrites ci-dessous. On étudie dans ce problème certains aspects chimiques ou physico-chimiques liés à quelques étapes de cette synthèse. Chaque flèche peut représenter plusieurs étapes. Celles-ci ne sont pas toutes étudiées dans ce problème.

1- Le passage du naphtalène **A** au composé **B** suppose, entre autres réactions, une nitration d'un des noyaux aromatiques. Le composé aromatique à nitrer sera désigné par ArH. Le mécanisme de la réaction de nitration est le suivant :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_2NO_3^+ + HSO_4^- \qquad (1)$$

$$H_2NO_3^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} H_2O + NO_2^+ \qquad (2)$$

$$NO_2^+ + ArH \xrightarrow{k_3} ArHNO_2^+ \qquad (3)$$

$$ArHNO_2^+ \xrightarrow{k_4} ArNO_2 + H^+ \qquad (4)$$

1.1 La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi-équilibre. Est-il possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à $H_2NO_3^+$? La réponse doit être justifiée.

1.2 Donner la structure de Lewis de l'intermédiaire NO_2^+. Donner le mécanisme de sa formation .

1.3 La vitesse de disparition, en réacteur fermé, du dérivé ArH est définie par $v = -\frac{d[ArH]}{dt}$.

En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+, exprimer cette vitesse v en fonction des concentrations des produits stables et des constantes de vitesse.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

1.4 Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif ?

1.5 Justifier la régiosélectivité de la réaction.

2- La réduction du dérivé nitré en dérivé aminé se fait en milieu acide avec le fer comme réducteur. Après purification, il peut être intéressant de tester l'absence de fer(II) dans le milieu. Un test caractéristique consiste à faire réagir les ions Fe^{2+} avec les ions hexacyanoferrate(III) $Fe(CN)_6^{3-}$; un solide bleu est obtenu.

2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réduction du dérivé nitré par le fer en milieu acide.

2.2 Donner la structure électronique des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Donner la structure électroniques des ions Fe(II) et Fe(III) dans les complexes $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$ dans le cadre de la théorie du champ cristallin, avec l'hypothèse champ fort (cas de l'ion CN^-).

2.3 Comparer la stabilisation de ces deux complexes par le champ cristallin, en admettant que l'écart énergétique entre les deux niveaux des orbitales d, Δ_0, est quasiment le même pour les deux complexes. Dans le solide bleu, ce sont les ions Fe(II) et non les ions Fe(III) qui se trouvent dans un environnement d'ions cyanure. Justifier cette observation.

2.4 Prévoir les propriétés magnétiques de ces complexes.

2.5 Les ions Fe^{2+} et $Fe(CN)_6^{3-}$ réagissent, sans intervention d'autres ions, pour donner le solide bleu. Indiquer la formule de ce solide.

3- Le composé **B**, à température ambiante et pression atmosphérique, est solide. C'est un cristal moléculaire.

3.1 Donner deux autres exemples de cristal moléculaire.

3.2 Quelle est la nature des interactions qui expliquent la cohésion d'un cristal moléculaire ?

3.3 Que peut-on dire de la conductivité d'un tel cristal ?

3.4 Une variété de la glace peut être décrite de la façon suivante : les atomes d'oxygène occupent le sommet d'un cube et le milieu des faces d'un réseau cubique à faces centrées et en plus la moitié des sites tétraédriques (construction sur le modèle du diamant, où les atomes d'oxygène occupent les positions du carbone). La plus courte distance entre les

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

deux atomes d'oxygène est de 276 pm. Représenter la maille élémentaire en ne faisant apparaître que les atomes d'oxygène. Calculer la masse volumique de ce cristal.

4- Le composé **B** est obtenu majoritairement, mais un composé **B'**, également cristallisé, est formé très minoritairement.

4.1 En admettant que **B** et **B'** ne forment pas de composés définis, qu'ils sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide, proposer un schéma (très lisible) donnant l'allure du diagramme binaire liquide-solide isobare correspondant. Indiquer sur ce diagramme la nature des phases et des espèces présentes dans chaque domaine. Préciser la signification des points et des courbes intéressants.

4.2 Indiquer, en la justifiant, l'allure d'une courbe de refroidissement d'un mélange initialement liquide, tel que le premier solide à précipiter soit **B**.

5- Le composé **B** est purifié par recristallisation.

5.1 Indiquer par des schémas clairs les diverses étapes et le matériel utilisé lors d'une recristallisation.

5.2 Expliquer, à partir du diagramme établi au § 4.1, comment la mesure du point de fusion sur un banc Kofler permet de distinguer un produit pur d'un produit impur.

6- Une autre application de ces diagrammes binaires liquide-solide est la cryoscopie. Soit un solvant S (le benzène) et un soluté P (le phénol) ? S et P sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide. La phase liquide est considérée comme idéale. La température de fusion du benzène, mesurée sous 1 bar, est de 5,5°C La dissolution de 1g de phénol dans 100 g de benzène abaisse la température de fusion du mélange de 0,548°C.

6.1 Que signifie solution idéale ? Comment s'exprime le potentiel chimique d'un constituant *i* d'une solution idéale en fonction de la fraction molaire x_i ?

6.2 Ecrire l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide en faisant apparaître la fraction molaire en benzène x_S, ainsi que les potentiels chimiques standard à définir.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

6.3 Rappeler la relation donnant $\frac{d\left(\frac{\mu^{\circ}_{i,\varphi}}{T}\right)}{dT}$, $\mu^{\circ}_{i,\varphi}$ est le potentiel chimique standard du constituant *i* dans la phase φ .

6.4 En déduire une relation entre $\ln x_S$, l'enthalpie de fusion du benzène $\Delta_{fus}H^{\circ}_S$ supposée constante, la température de fusion du benzène T_S et la température d'équilibre T.

6.5 La quantité de phénol étant très inférieure à celle du benzène, établir, en justifiant les approximations qui conviennent, la relation : $T_S - T = \quad \Delta T = K_s \cdot x_P$, dans laquelle K_s est une grandeur qui ne contient que des données thermodynamiques propres au solvant ($\Delta_{fus}H^{\circ}_S, T_S$) et x_P la fraction molaire en phénol.

6.6 Déduire des résultats expérimentaux la valeur de K_s.

6.7 Application à la détermination d'une constante d'équilibre.

En solution dans le benzène, l'acide acétique (acide éthanoïque), noté AH, se dimérise partiellement sous forme de $(AH)_2$ selon l'équilibre :

$$2\,AH \quad \rightleftarrows \quad (AH)_2$$

La température de fusion d'une solution de fraction molaire initiale 2.10^{-2} en acide acétique dans le benzène, est de 4,5 °C. On admettra que l'acide acétique n'est pratiquement pas acide dans ce milieu.

6.7.1 Proposer une structure pour le dimère $(AH)_2$. Préciser en particulier la nature des liaisons.

6.7.2 Exprimer les fractions molaires molaires de AH et $(AH)_2$ en fonction de la fraction α d'acide dimérisé (quantité d'acide disparue pour une mole initiale).

6.7.3 En reprenant les calculs effectués aux § 6.4 et 6.5, calculer la valeur de α.

7- Comment passer du composé **B** au composé **C** en précisant les réactifs utilisés ?

8- Le composé **C** réagit avec l'acide nitreux, préparé dans le milieu réactionnel par action d'un acide fort sur le nitrite de sodium, pour donner un cation diazonium.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

8.1 Le diagramme simplifié E = f(pH) de l'azote, ne prenant en compte que les espèces NO, NO_2^- et NO_3^- a l'allure suivante :

8.1.1 Montrer que l'acide nitreux HNO_2 se dismute dans l'eau pour tout pH > 0.

8.1.2 Calculer $E_3^\circ\left(NO_2^- / NO\right)$; $E_4^\circ\left(NO_3^- / NO_2^-\right)$ et $E_5^\circ\left(NO_3^- / NO\right)$.

8.1.3 Indiquer, en reproduisant le diagramme sur votre copie, les domaines de prépondérance des espèces.

8.2 Comment est-il possible d'obtenir le composé **D** à partir du composé **C** ?

9- Proposer une synthèse du composé **E** à partir du composé **D**, passant par un organomagnésien mixte et utilisant un réactif bien choisi. Donner le nom de ce réactif.

10- Le composé **F** est transformé en chlorure d'acide correspondant **F'**. Quel réactif peut-on utiliser ? Ecrire l'équation-bilan. Quel catalyseur faut-il employer pour passer de **F'** au composé **G** ? Proposer un mécanisme pour cette dernière réaction.

11- Le composé **F'** est modélisé par la formule schématisée ci-après où la numérotation des atomes, différente de celle proposée habituellement, a été choisie pour des raisons de commodité :

L'intégrale $\iiint \varphi_i \hat{H} \varphi_j dV$ est notée $\left\langle \varphi_i \middle| H \middle| \varphi_j \right\rangle$.

L'intégrale $\iiint \varphi_i \varphi_j dV$ est notée $\left\langle \varphi_i \middle| \varphi_j \right\rangle$.

Le méthyle est considéré comme un hétéroatome à 2 électrons, l'orbitale atomique correspondante est notée φ_{Me} ou $\varphi_{1,2}$. Elle a la symétrie convenable pour donner un recouvrement avec l'orbitale atomique $2p_z$ du carbone 6, notée φ_6 (l'axe z'Oz étant perpendiculaire au plan de la molécule). L'atome d'oxygène possède également une orbitale atomique de symétrie $2p_z$, notée φ_1.

Les intégrales suivantes ont les valeurs indiquées :

$$\left\langle \varphi_{Me} \middle| H \middle| \varphi_{Me} \right\rangle = \alpha + 2\beta \; ; \left\langle \varphi_{Me} \middle| H \middle| \varphi_6 \right\rangle = 0{,}7\,\beta \; ;$$

$$\left\langle \varphi_1 \middle| H \middle| \varphi_1 \right\rangle = \alpha + 2\beta \; ; \left\langle \varphi_1 \middle| H \middle| \varphi_2 \right\rangle = 0{,}8\,\beta$$

11.1 Rappeler les significations de α et de β en théorie de Hückel.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

11.2 Rappeler les approximations de la théorie de Hückel.

11.3 Chaque orbitale moléculaire Ψ_k est développée sur la base des orbitales atomiques φ_i selon la réaction : $\Psi_k = \sum_{i=}^{12} C_{k,i} \cdot \varphi_i$.

Le déterminant séculaire calculé selon la méthode de Hückel en posant $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ est alors :

$$Dét = \begin{vmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{2,1} & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{2,11} & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & a_{5,5} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{6,12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x+2 \end{vmatrix}$$

Calculer les coefficients $a_{1,1}$, $a_{1,2}$, $a_{2,11}$, $a_{5,5}$ et $a_{6,12}$.

11.4 Les coefficients $C_{k,i}$ sont donnés avec les énergies des orbitales moléculaires associées dans le tableau ci-dessous :

Energie	$\alpha + 2{,}54\ \beta$	$\alpha + 2{,}38\ \beta$	$\alpha + 2{,}00\ \beta$	$\alpha + 1{,}48\ \beta$	$\alpha + 1{,}19\ \beta$	$\alpha + 0{,}90\ \beta$	$\alpha + 0{,}53\ \beta$	$\alpha - 0{,}67\beta$	$\alpha - 1{,}03\ \beta$	$\alpha - 1{,}33\ \beta$	$\alpha - 1{,}66\ \beta$	$\alpha - 2{,}32\ \beta$
$C_{k,1}$	0,51	-0,60	0,38	0,28	0,14	-0,28	0,14	-0,07	-0,11	-0,03	-0,07	0,04
$C_{k,2}$	0,34	-0,28	0,00	-0,18	-0,15	0,39	-0,26	0,24	0,40	0,15	0,24	-0,25
$C_{k,3}$	0,22	-0,11	-0,10	-0,39	0,16	0,48	0,19	0,30	-0,36	0,19	0,30	0,23
$C_{k,4}$	0,21	0,03	-0,20	-0,40	0,34	0,04	0,36	-0,45	-0,03	-0,41	-0,45	-0,29
$C_{k,5}$	0,31	0,17	-0,31	-0,20	0,24	-0,44	0,00	0,00	0,39	0,34	0,00	0,45
$C_{k,6}$	0,29	0,32	0,00	0,07	0,34	-0,13	-0,39	0,42	0,06	-0,39	0,42	-0,31
$C_{k,7}$	0,16	0,18	-0,10	0,38	0,36	0,26	-0,34	-0,20	-0,44	0,11	-0,20	0,23
$C_{k,8}$	0,13	0,10	-0,20	0,49	0,09	0,37	0,21	-0,29	0,40	0,23	-0,29	-0,22

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

$C_{k,9}$	0,16	0,07	-0,31	0,35	-0,25	0,07	0,45	0,39	0,03	-0,43	0,39	0,29
$C_{k,10}$	0,28	0,06	-0,41	0,03	-0,39	-0,30	0,02	0,03	-0,43	0,33	0,03	-0,45
$C_{k,11}$	0,25	-0,09	-0,20	-0,10	-0,45	0,09	-0,44	-0,41	0,02	-0,36	-0,41	0,30
$C_{k,12}$	0,38	0,59	0,59	-0,10	-0,29	0,08	0,18	-0,11	-0,01	0,08	-0,11	0,05

11.4.1 Sur quel(s) site(s) de la molécule F' devrait se faire une substitution électrophile aromatique sous contrôle cinétique ? Justifier la réponse.

11.4.2 Comment expliquer alors l'obtention du composé G ?

12- Obtention du composé **J**.

12.1 Justifier la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone du cycle lié au groupe $-CO_2C_2H_5$ du composé **I**.

12.2 Proposer une synthèse pour l'obtention du composé **J**.

13- Le composé **J** est transformé en composé **K** par une réaction de Wittig. Indiquer la suite de réactions à effectuer en partant de **J** et du 2-chloroacétate d'éthyle $Cl\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5$.
Quelle particularité possède le spectre RMN du composé **K** que ne possède pas celui du composé **J** ?

14- Le composé **L** est cyclisé en composé **M** en milieu basique. Proposer un mécanisme pour cette cyclisation.

15- Proposer une méthode pour remplacer dans le composé **M** le groupe - $CO_2C_2H_5$ par un hydrogène.

16- Combien de stéréoisomères possède l'équilénine ?

Données :

- Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$: H = 1 ; C = 12 ; O = 16
- Numéro atomique du fer : Z = 26

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

- **Données thermodynamiques à 298 K :**

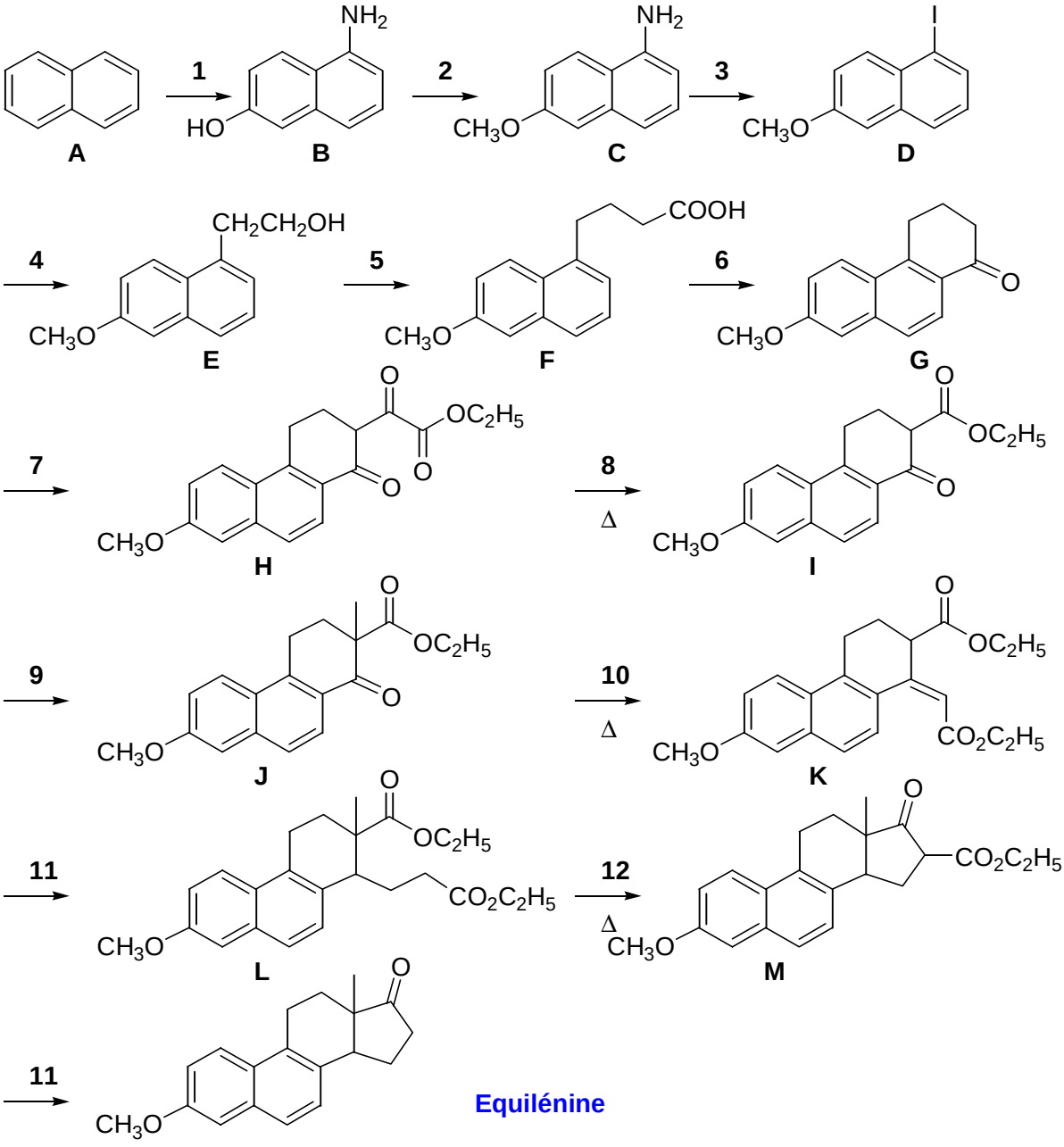
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot mol^{-1}$

Potentiels rédox standard :

$E_1^\circ(HNO_2 / NO) = 0{,}99\ V$; $E_2^\circ(NO_3^- / HNO_2) = 0{,}94\ V$;

$pK_A(HNO_2 / NO_2^-) = 3;2$



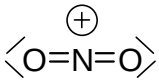
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

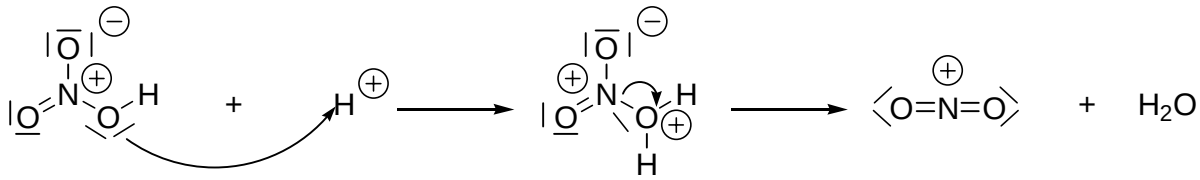
Correction :

1.1 Il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à $H_2NO_3^+$ si cette espèce se forme au cours d'étapes lentes et est consommées au cours d'étapes rapides, auquel cas, elle ne peut pas s'accumuler dans le milieu, sa concentration reste donc très faible devant celle des autres réactifs et produits et sa variation de concentration est quasi-nulle sauf au temps t = 0, où il y a formation de l'intermédiaire de réaction. Dans le cas présent, $H_2NO_3^+$ est formé au cours d'un équilibre rapide et consommé au cours du processus (2) inversable. Il n'est donc pas possible de lui appliquer l'A.E.Q.S..

1.2 L'azote, N, a 5 électrons de valence, l'oxygène 6, soit au total 17 – 1 électrons soit 8 doublets à répartir sur chacun des atomes de telle sorte qu'il vérifie la règle de l'octet (élément de la seconde période), écrire un maximum de liaison et faire apparaître un minimum de charges. Les charges doivent être en accord avec l'électronégativité, l'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, ce dernier ne porte pas de charge positive.



Le mécanisme de sa formation est le suivant :



1.3 La vitesse de réaction, d'équation bilan :

$$ArH + HNO_3 \rightleftarrows ArNO_2 + H_2O$$

s'exprime à partir :

$$\frac{d[ArH]}{dt} = -v_3 = -k_3 \cdot [ArH] \cdot [NO_2^+] \; ; \; \frac{d[HNO_3]}{dt} = -v_1 + v_{-1} \; ; \; \frac{d[ArNO_2]}{dt} = v_4 \; ; \; \frac{d[H_2O]}{dt} = v_2 - v_{-2}$$

On admet qu'il est possible d'appliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire NO_2^+ :

$$\frac{d[NO_2^+]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_3 \approx 0$$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

$$\text{soit } k_2\cdot[H_2NO_3^+]-k_{-2}\cdot[H_2O]\cdot[NO_2^+]-k_3\cdot[ArH]\cdot[NO_2^+]\approx 0$$

$$[NO_2^+]\approx\frac{k_2\cdot[H_2NO_3^+]}{k_{-2}\cdot[H_2O]+k_3\cdot[ArH]}$$

$$\text{soit } v\approx\frac{k_2\cdot k_3\cdot[H_2NO_3^+]\cdot[ArH]}{k_{-2}\cdot[H_2O]+k_3\cdot[ArH]}$$

$$\text{et avec } K_1=\frac{[H_2NO_3^+]\cdot[HSO_4^-]}{[HNO_3]\cdot[H_2SO_4]}$$

$$v\approx K_1\cdot k_2\cdot k_3\cdot\frac{[HNO_3]\cdot[H_2SO_4]\cdot[ArH]}{(k_{-2}\cdot[H_2O]+k_3\cdot[ArH])\cdot[HSO_4^-]}$$

1.4 Dans le cas d'un dérivé aromatique très réactif, $v_3 >> v_{-2}$ soit $k_3\cdot[ArH]>>k_{-2}\cdot[H_2O]$, d'où :

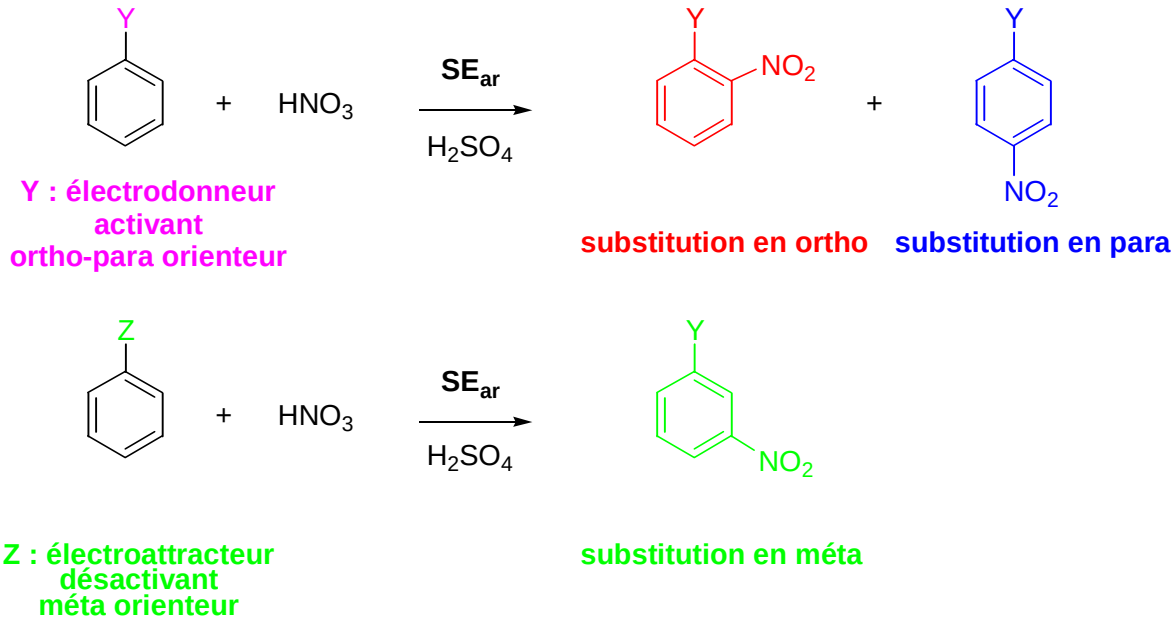
$$v\approx K_1\cdot k_2\cdot\frac{[HNO_3]\cdot[H_2SO_4]}{[HSO_4^-]}$$

1.5 La réaction de nitration du benzène ou d'un composé aromatique est une réaction de substitution électrophile aromatique. Cette réaction conduit préférentiellement au produit issu de l'intermédiaire de réaction le plus stable (contrôle cinétique) car l'étape cinétiquement déterminante est celle faisant intervenir la formation de l'intermédiaire de Wheland. Lorsque le substituant porté par le benzène est donneur d'électrons (inductif ou mésomère donneur), la substitution électrophile aromatique a lieu essentiellement en ortho et para (en para préférentiellment par raison d'encombrement stérique). Le substituant est alors dit ortho-para orienteur et activant car la vitesse de la réaction est plus grande que celle mettant en jeu le benzène.

Au contraire, lorsque le substituant porté par le benzène est attracteur d'électrons (inductif ou mésomère attracteur), la substitution électrophile aromatique a lieu essentiellement en méta. Le substituant est alors dit méta orienteur et désactivant car la vitesse de la réaction est plus petie que celle mettant en jeu le benzène.

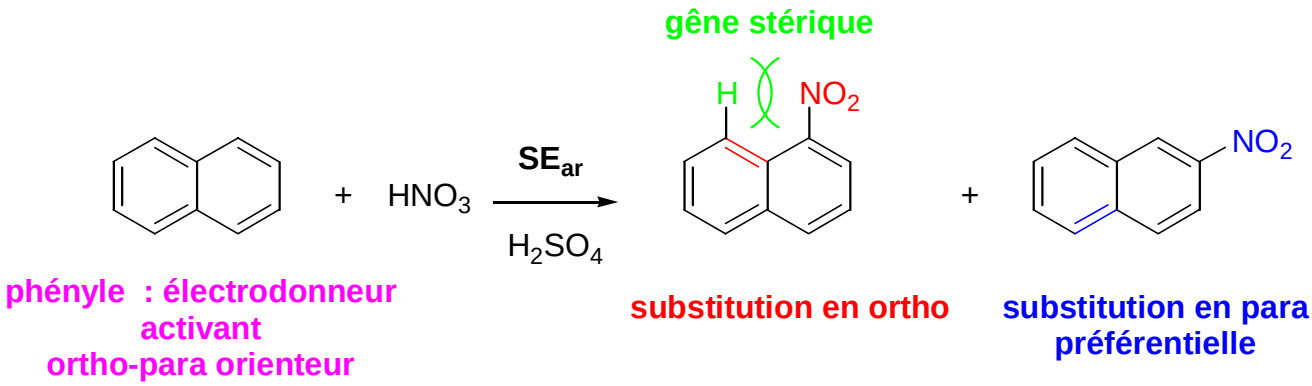
 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.



Activation et orientation d'une substitution électrophile aromatique sur un dérivé du benzène

Dans le cas du naphtalène, le substituant porté par le benzène est un cycle aromatique phényle, inductif et mésomère donneur. Ce substituant est donc activant et ortho-para orienteur :

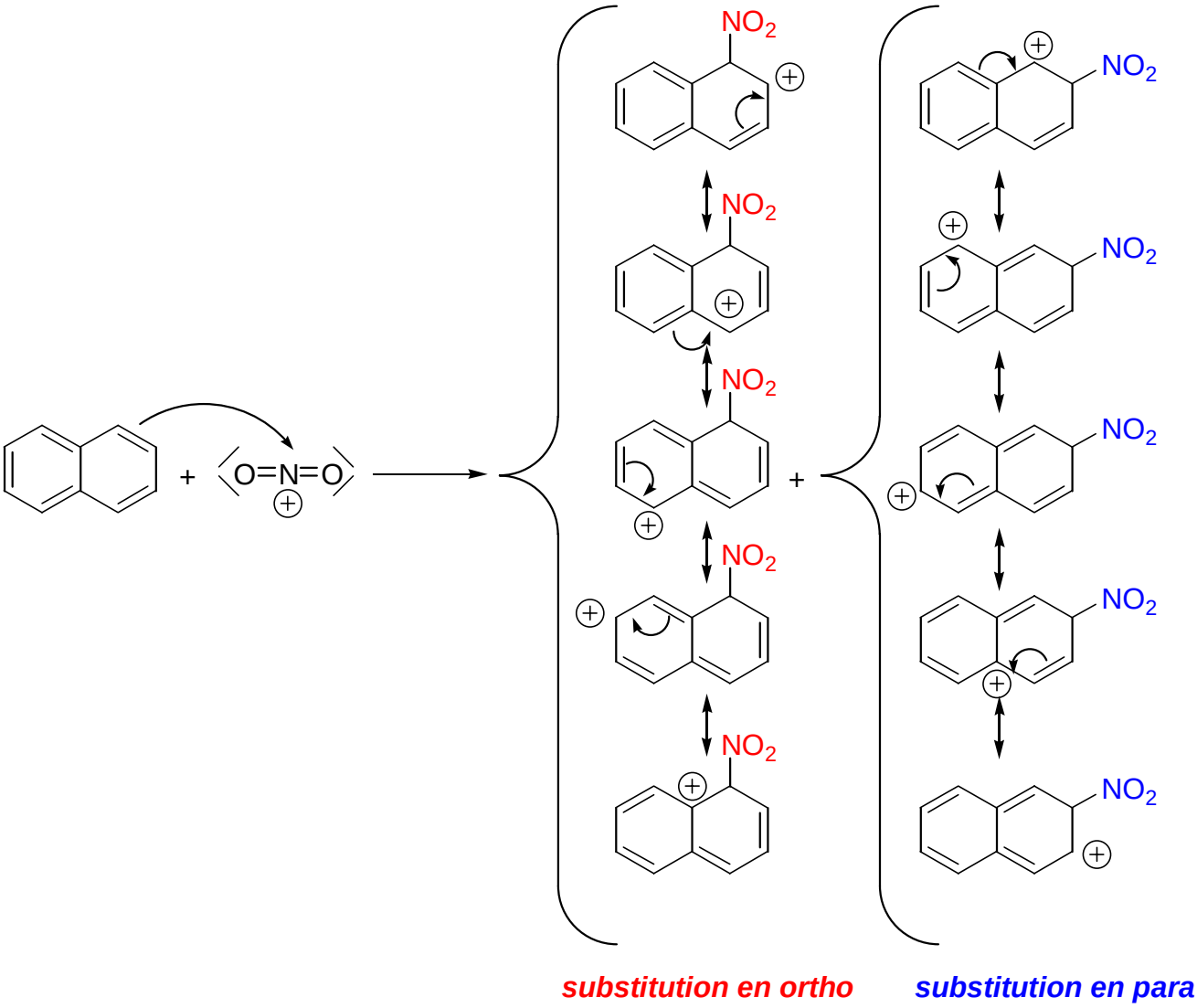


Nitration du naphtalène

En effet, l'intermédiaire de Wheland obtenu est fortement stabilisé par mésomérie :

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.



Hybrides de résonance de l'intermédiaire de Wheland

2.1- Le dérivé nitré est réduit en amine primaire en présence de fer comme réducteur et en milieu acide, selon l'équation-bilan suivante :

$$R - NO_2 \quad + \quad 3\,Fe \quad + \quad 7\,H^+ \rightarrow \quad R - NH_3^+ \quad + \quad 3\,Fe^{2+} \quad + \quad 2\,H_2O$$

2.2- La structure électronique des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est :

$$Fe^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0 \quad \text{ou} \quad [Ar]3d^6$$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.