

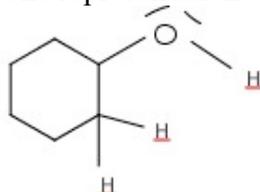
## A - Déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène

Réaction :



La synthèse est réalisée en présence d'acide phosphorique, qui permet d'apporter le **catalyseur  $H^+$** .

Une représentation un peu plus détaillée du cyclohexanol est présentée ci dessous.



1) Quelle est la formule brute du cyclohexanol ?



2) Dans la molécule de cyclohexanol, identifier le site donneur (*justifier*)

**C'est l'atome d'oxygène O. Deux justifications acceptées :**

- **il est plus électronégatif que les éléments d'atomes auxquels il est lié (C et H), les liaisons se polarisent avec zone riche en électrons («  $-\delta$  ») sur O.**
- **il est porteur de doublets non-liants.**

3) Positionner à coté de cette molécule le catalyseur et indiquer par une flèche courbe sa fixation par le cyclohexanol. On obtient l'intermédiaire A.

**Voir plus bas...**

4) Expliquer pourquoi, sur la structure A obtenue, la charge positive initialement portée par le catalyseur  $H^+$ , se retrouve maintenant sur l'oxygène.

**Le doublet d'électron qui a servi à fixer  $H^+$  était initialement un doublet non liant sur O, les deux électrons appartenant à l'atome d'O. Ce doublet devient une liaison O-H, les électrons sont maintenant répartis : un qui appartient à H (le H en a gagné un, il perd donc sa charge +, qui est neutralisée par l'apport de charge - de l'électron apporté) et un qui appartient à O : au bilan l'atome O en a perdu un et se retrouve avec une charge globale valant «  $1+$  » (une charge élémentaire positive résultant du départ d'une charge élémentaire négative d'une structure initialement neutre)**

5) Présenter à l'aide d'une flèche courbe le décrochage d'une molécule d'eau à partir de A. On obtient l'intermédiaire B.

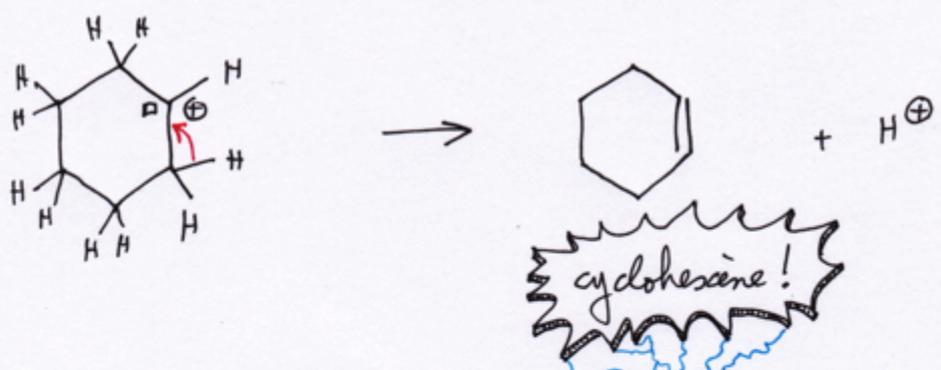
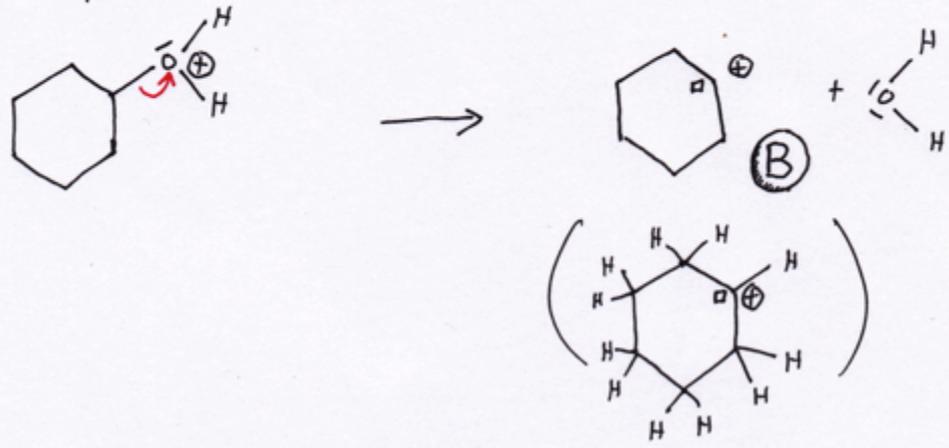
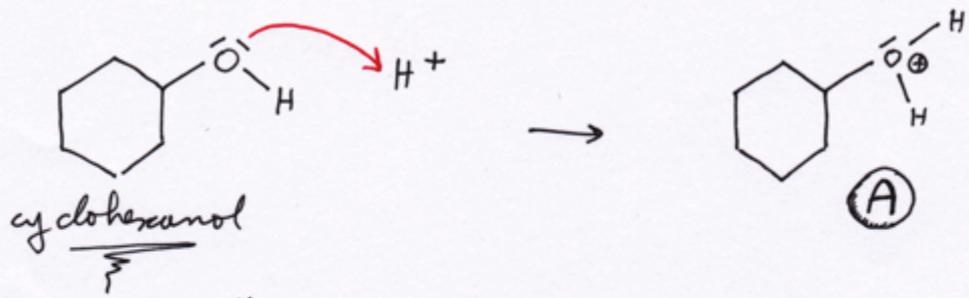
**Voir plus bas...**

6) Présenter à l'aide d'une flèche courbe la transformation permettant de passer de B au cyclohexène.

**Voir plus bas...**

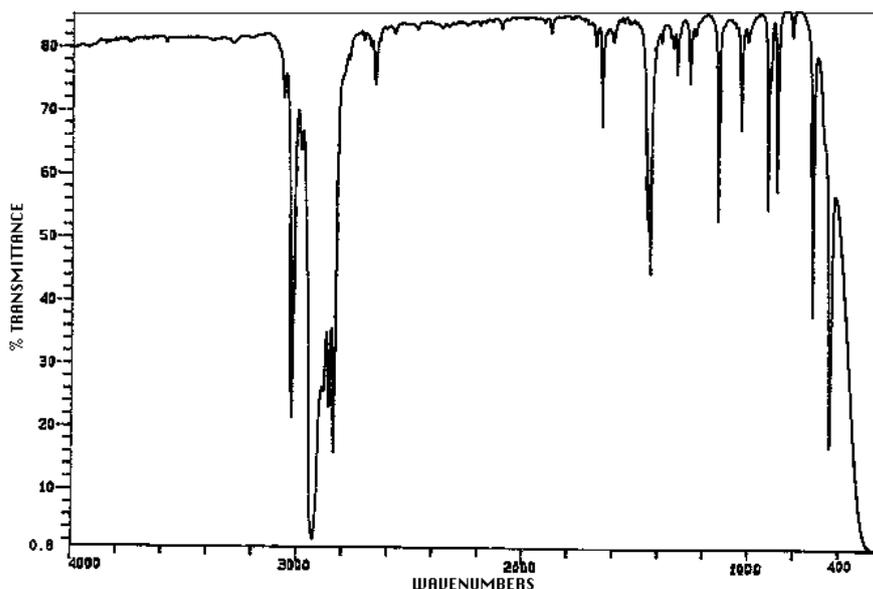
7) Expliquer pourquoi  $H^+$  joue bien le rôle de catalyseur.

**Le  $H^+$  aide, facilite la réaction, la rend plus rapide (mais elle est possible sans lui), parce qu'en se fixant sur le groupe OH il fragilise une partie de la structure et rend le départ de  $H_2O$  facile. C'est bien un catalyseur, parce qu'il n'est pas consommé, il est restitué tel quel à la dernière étape du mécanisme. Il n'a donc pas sa place dans l'équation globale de la réaction, dans le bilan.**



A l'issue de la synthèse (réaction, lavages, purifications), le produit obtenu est analysé grâce à des techniques spectroscopiques.

8) On réalise d'abord un spectre IR :



a) Expliquer pourquoi le produit obtenu ne contient plus de cyclohexanol

**Parce qu'il n'y a pas de signaux caractéristiques de la fonction alcool, en particulier le signal caractéristique de la vibration de la liaison OH vers 3200-3400  $\text{cm}^{-1}$  (lié) ou vers 3600  $\text{cm}^{-1}$ .**

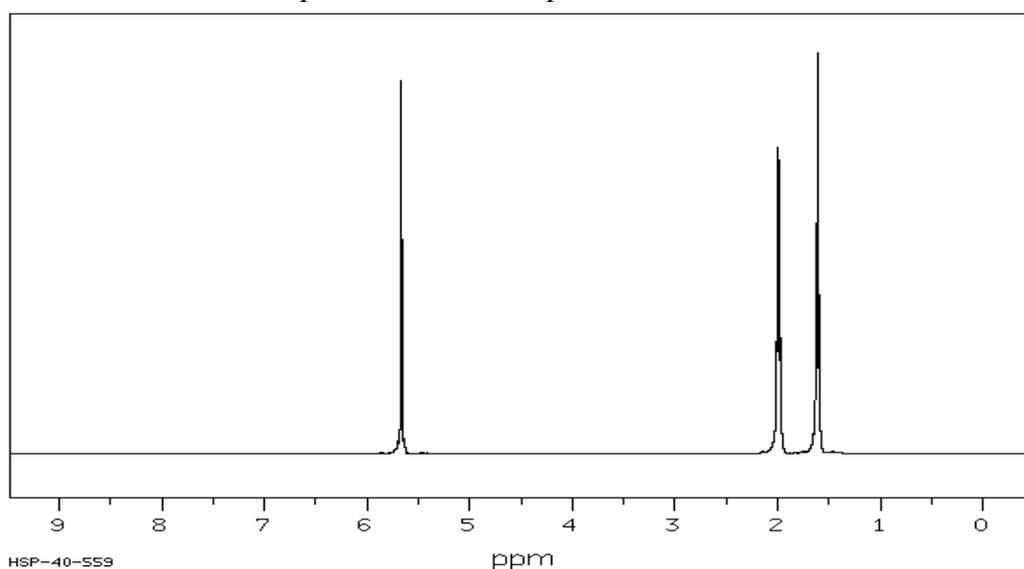
b) Proposer deux signaux sur le spectre indiquant la présence d'un groupe alcène avec des H fixés sur la double liaison C=C (qui pourrait donc correspondre au cyclohexène)

**Il faut donc chercher deux signaux :**

- **un signal caractéristique de la vibration de la double liaison C=C, c'est le petit signal vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ .**
- **Un signal caractéristique de la vibration de la liaison C-H du C doublement lié, c'est le pic vers 3000  $\text{cm}^{-1}$ , mais au-dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$ .**

**Remarque : le signal vers 1450  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas caractéristique des alcènes, il représente la déformation de tous les groupes  $\text{CH}_2$  du reste de la chaîne.**

9) On réalise ensuite un spectre de RMN du proton :



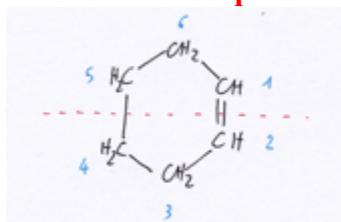
Sur ce spectre, tous les signaux sont des multiplets (mais cela se voit mal) :

- le signal à 5,7 ppm est un triplet concernant 2 H équivalents ;
- le signal à 2 ppm est un quadruplet concernant 4 H équivalents ;
- le signal à 1,6 ppm est un triplet concernant 4 H équivalents.

On rappelle que des protons équivalents ne se couplent pas entre eux (qu'ils soient portés par le même C ou par des C voisins)

- Présenter la formule semi-développée du cyclohexène
- Sur cette formule présentez les différents groupes de protons (H) équivalents. Comparez au nombre de signaux sur le spectre et conclure.
- Attribuez à chaque groupe un signal sur le spectre en justifiant à chaque fois :
  - le déplacement chimique (pourquoi le signal est plus ou moins déblindé)
  - la multiplicité (nombre de pics) du signal.

**L'ensemble des questions de RMN a été noté globalement sur 5 points.**



**Il y a un plan de symétrie (ligne pointillée horizontale) dans cette molécule qui met bien en évidence les groupes de H équivalents :**

- les H portés par les C 1 et 2 sont équivalents (groupe 1, de 2 H) ;
- les H portés par les C 4 et 5 sont équivalents (groupe 2, de 4 H) ;
- les H portés par les C 3 et 6 sont équivalents (groupe 3, de 4 H) ;

**Le signal des H du groupe 1 est le plus déblindé (et, de toutes façons, c'est le seul signal de 2 H), vers 5,7 ppm.**

**Pour les couplages et la multiplicité du signal, prenons le H du C1 (le raisonnement sera le même avec le H du C2, puisque la molécule est symétrique) : il ne se couple pas avec le H du C2 car ce sont deux H équivalents ; il se couple deux fois avec les deux H du C6 ; deux couplages pour cet H, son signal est un (2+1) triplet.**

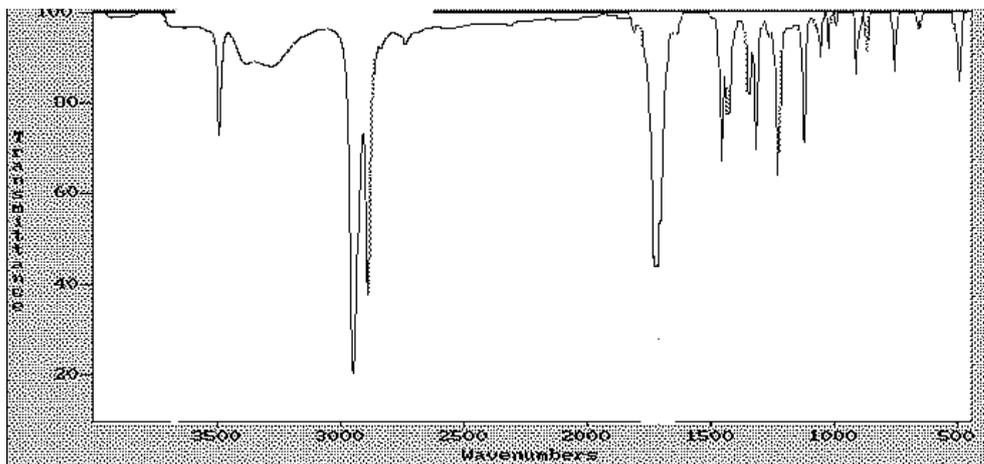
**Le signal des H du groupe 2 est le moins déblindé (ce sont les H les plus éloignés du groupe déblindant- la double liaison C=C), c'est le signal à 1,6 ppm.**

**Les H du C5 se couplent deux fois avec les deux H du C6 et c'est tout (ils ne se couplent pas avec les H du C4 car ce sont des H équivalents à ceux du C5). Deux couplages, donc le signal est un triplet.**

**Le signal des H du groupe 3 est donc le signal à 2 ppm. Travaillons avec les H du C6. Leur signal est un quadruplet puisque ces H se couplent en tout trois fois de manière à peu près identique : avec les deux H du C5 et avec le H du C1.**

10) Quelques mois plus tard, on souhaite reproduire la synthèse et on dispose du même flacon de cyclohexanol. Avant de démarrer, on réalise un spectre IR de ce réactif, parce que l'on se demande s'il ne s'est pas dégradé. Plus précisément on craint qu'il n'ait été oxydé.

Le spectre obtenu est le suivant :



a) Identifier au moins un signal indiquant la présence d'un alcool.

**Le pic fin à  $3500\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration de la liaison OH d'un alcool « libre » et le petit arrondi qui est à coté (entre  $3200$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) caractérise la vibration de la liaison OH d'un alcool « lié ».**

b) Identifier un signal qui ne peut pas être présent dans le spectre IR d'un alcool et qui prouve donc la présence d'une impureté.

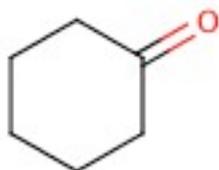
**Le signal cherché est à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique sans ambiguïté de la présence d'une double liaison C=O.**

c) Proposer une formule topologique pour l'impureté (formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ )

**Il faut que :**

- **il y ait une double liaison C=O ;**
- **que la formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  soit respectée ;**
- **que cela ressemble au cyclohexanol (puisque cette impureté résulte de la dégradation (on peut dire de l'oxydation, ce n'est pas un secret) du cyclohexanol.**

**Verdict :**



## B- Stéréochimies

1) Qu'est-ce qu'un objet chiral ?

**C'est un objet qui n'est pas identique (jamais exactement superposable, donc) à son image dans un miroir (plan).**

2) Le cyclohexène est-il une molécule chirale ? (*justifier*)

**Non, il n'y a pas de C asymétrique, les deux images optiques peuvent être superposées en faisant tourner l'une d'elle de  $180^\circ$  dans le plan du dessin.**

3) Dans quelle configuration se trouve le cyclohexène ?

**C'est une configuration Z**

L'autre configuration est-elle envisageable ici ?

- Si oui, dessinez-là ;
- Si non, expliquez pourquoi.

**La réponse est plutôt non, à cause de la chaîne cyclique qui serait alors trop tendue... Toutefois :**



4) Le cyclohexanol est-il une molécule chirale ? (*justifier*)

**Non, il n'y a pas de C asymétrique, les deux images optiques peuvent être superposées en faisant tourner l'une d'elle de 120° dans le plan du dessin.**  
(le père Noël vous laisse réfléchir en dessinant vous même)

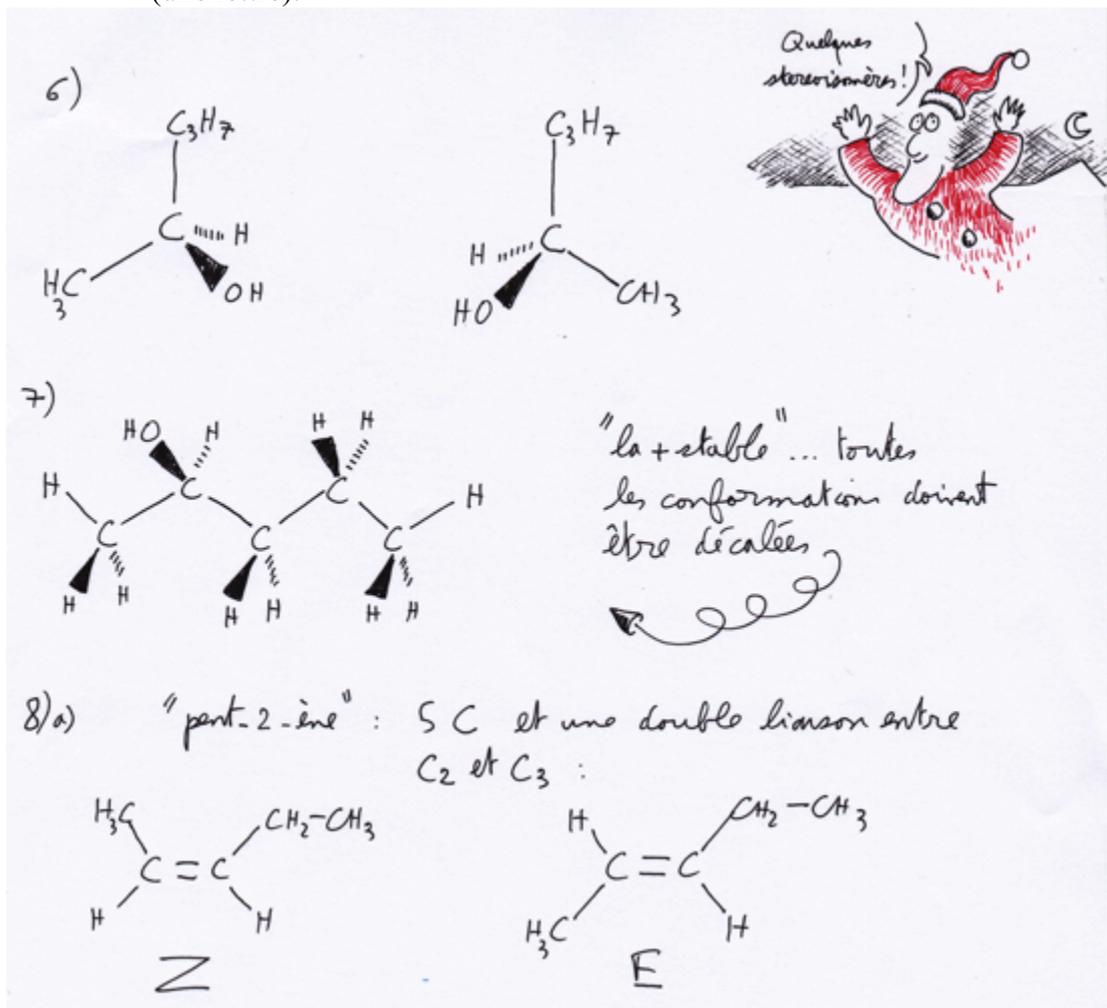
Un étudiant décide de procéder à la déshydratation d'un autre alcool : le pentan-2-ol ( $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ )

5) Pourquoi cette molécule est-elle chirale ?

**Parce qu'il y a un C asymétrique, le n°2.**

**Réponses aux questions 6), 7), 8a) en un bloc dessin scanné plus bas...**

- 6) Représenter rigoureusement les deux énantiomères de cette molécule en développant en représentation de Cram les liaisons du carbone n°2.
- 7) En développant maintenant toute la molécule, représentez-la dans sa conformation la plus stable, c'est à dire en positionnant la chaîne carbonée de manière à obtenir le plus possible de conformations décalées.
- 8) Une fois déshydraté, le pentan-2-ol donne un alcène, le pent-2-ène, obtenu à parts égales dans deux configurations différentes.
  - a) Représenter les deux stéréoisomères correspondant à ces deux configurations. Associez à chaque configuration un terme caractéristique (une lettre).



b) Quelle relation de stéréoisomérisme relie ces deux molécules ?

**Ce sont des DIASTÉROISOMÈRES**

- c) Peut-on envisager une séparation facile de ces deux molécules ? (*quelle que soit la réponse, oui ou non, la justifier*)

**OUI, deux diastéréoisomères ont des différences souvent nettes au niveau de leurs propriétés physiques (températures de changement d'état, solubilités, etc.) qui rendent leur séparation assez facile en général.**

- d) Pourrait-on de la même manière envisager une séparation facile des deux énantiomères du pentan-2-ol ? (*Idem, justifier*)

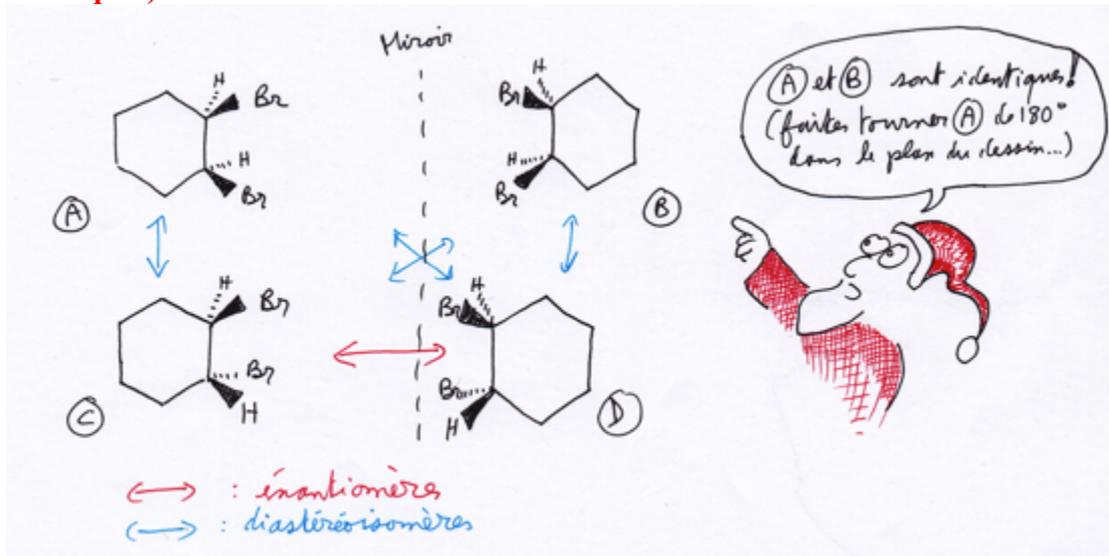
**Non, car deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques (à part leurs propriétés de déviation de la lumière polarisée plane qui sont opposées), ce qui rend leur séparation plus délicate à réaliser.**

- 9) Le petit + qui déchire : le cyclohexène peut être détecté en y mélangeant du dibrome (marron). On observe une décoloration indiquant l'addition de  $\text{Br}_2$  sur la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  du cyclohexène et l'obtention de

**1,2-dibromocyclohexane.**

- Combien y a-t-il de carbones asymétriques dans le 1,2-dibromocyclohexane ?
- Combien y a-t-il de stéréoisomères de configuration du 1,2-dibromocyclohexane ?
- Et là, si vous avez vraiment tout fait : représentez le plus rigoureusement possible les stéréoisomères de configuration du 1,2-dibromocyclohexane.

**Il y a deux  $\text{C}^*$  dans cette molécule, mais ce sont deux carbones identiques, ce qui fait qu'il n'y aura pas  $2^2 = 4$  stéréoisomères, mais seulement 3 (ci-dessous un dessin des 4 molécules et une piste expliquant que deux d'entre elles sont identiques) :**



**Table des absorptions caractéristiques des liaisons chimiques dans le domaine de l'IR.**

Groupe	Nombre d'ondes ( cm <sup>-1</sup> )	Intensité
<b>O-H ( alcool lié)</b>	Bande large 3200-3400	F
<b>O-H ( alcool libre)</b>	Pic fin 3580-3650	m
<b>O-H ( acide carboxylique)</b>	Bande très large 2800-3500	m
<b>N-H</b>	Pics fins 3100-3500	m
<b>C-H</b> -chaînes à simples liaisons -carbone doublement lié -carbone aromatique -C ( aldéhyde)	2800-3000 3000-3100 3000-3100 2750-2900	m à F
<b>C=O</b> -aldéhydes et cétones -acides carboxyliques -esters	1650-1730 1680-1710 1680-1820	F
<b>C=C</b> -alcènes -aromatiques	1600-1680 1450-1600 (plusieurs bandes)	V V
<b>CH<sub>3</sub> déformation</b>	1380-1400 et 1420-1460	m
<b>CH<sub>2</sub> déformation</b>	1430-470	m
<b>C-O</b> -alcool -ester -acide carboxylique	1250-1350 et 1000-1100 1100-1300 1200-1320	F TF F

F : forte                      m : moyenne                      f : faible  
v : variable