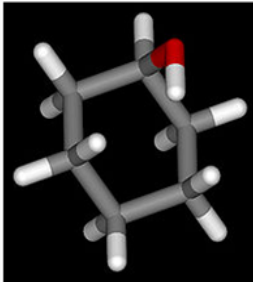
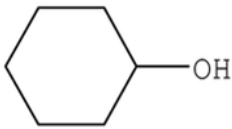


### ASPECT MACROSCOPIQUE : Les grandes catégories de réactions

#### Document 1 : cyclohexanol

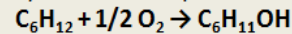
Cyclohexanol



Le cyclohexanol est un composé organique alcoolique de formule brute  $C_6H_{12}O$ . Cette molécule se présente sous forme d'un solide incolore qui, quand il est très pur, fond à température ambiante. Des millions de tonnes sont produites industriellement chaque année, notamment pour servir de précurseur au nylon11 par le biais de l'acide adipique.

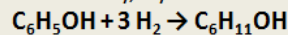
#### Production

Cyclohexanol is produced by the oxidation of cyclohexane in air, typically using cobalt catalysts:



This process co-forms cyclohexanone, and this mixture ("KA oil" for ketone-alcohol oil) is the main feedstock for the production of adipic acid. The oxidation involves radicals and the intermediacy of the hydroperoxide  $C_6H_{11}O_2H$ .

Alternatively, cyclohexanol can be produced by the hydrogenation of phenol:



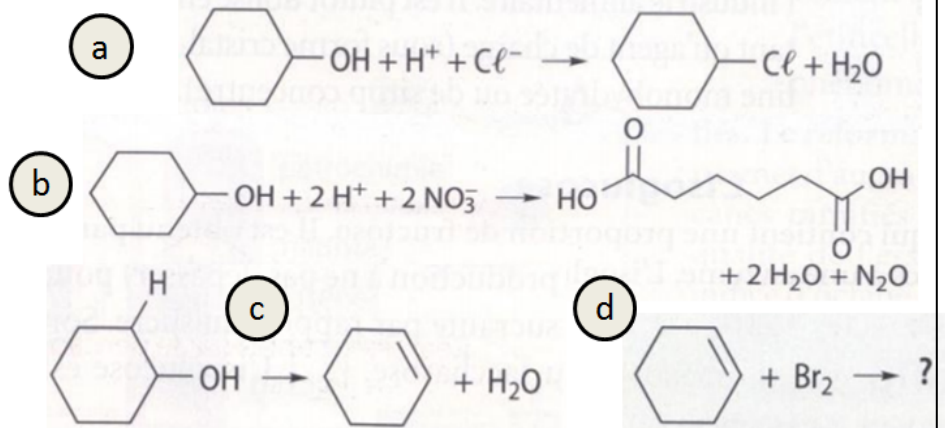
This process can also be adjusted to favor the formation of cyclohexanone.

En milieu acide, le cyclohexanol peut donner lieu à trois réactions différentes selon la nature de l'acide utilisé :

En présence d'acide chlorhydrique ( $H^+ + Cl^-$ ), il se forme du cyclohexane (réaction a)

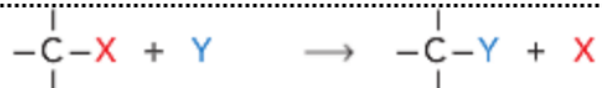
En présence d'acide nitrique ( $H^+ + NO_3^-$ ), il se forme de l'acide adipique (réaction b)

En présence d'acide sulfurique ( $2H^+ + SO_4^{2-}$ ), qui joue le rôle de catalyseur, il se forme du cyclohexène (réaction c), qui peut réagir à son tour avec le dibrome (réaction d).

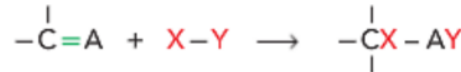


#### Document 2 : les grandes catégories de réactions

**SUBSTITUTION** : Un atome (ou groupe d'atomes) en remplace un autre dans la molécule initiale.



**ADDITION** : Une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre molécule.



**ELIMINATION** : Une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation par exemple).



#### questions

- 1- La synthèse du cyclohexanol par l'hydrogénation du phénol est-elle une réaction d'addition de substitution ou d'addition ? Ecrire la réaction en utilisant les formules semi-développées.
- 2- Associer, si possible, une des définitions aux réactions a, b, et c, en précisant les atomes (ou groupes) ou molécules dont il est question dans les définitions.
- 3- Sachant que le dibrome  $Br_2$  se scinde en deux fragments au cours de la réaction, proposer la formule topologique de l'unique produit de la réaction d. A quel type de réaction correspond donc cette réaction ?

## ASPECT MICROSCOPIQUE : site donneur et site accepteur .

### Document 3 : donneurs ou accepteurs d'électrons

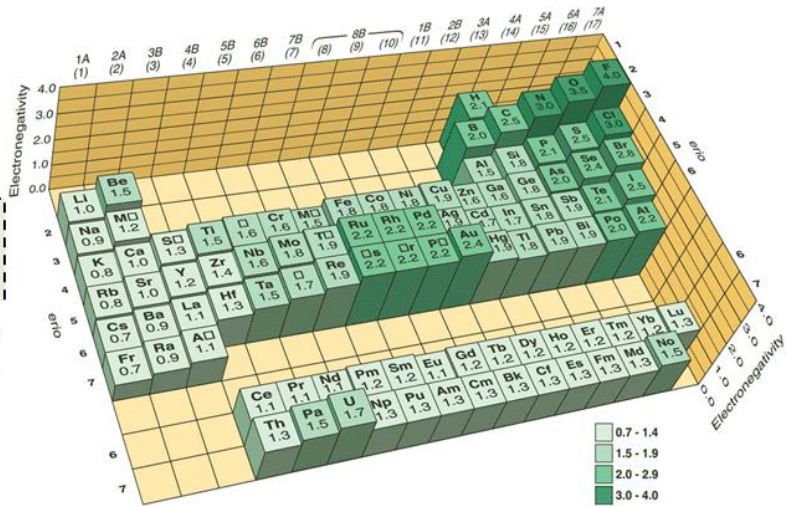
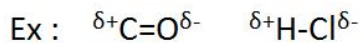
#### Polarisation des liaisons.

L'électronégativité d'un atome est la capacité qu'a cet atome à attirer les électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.

Exemples : H : 2,2 C : 2,5 N : 3,0 O : 3,5 F : 4,0 Cl : 3,2

Une liaison covalente est polarisée si les deux atomes constituant cette liaison présente une électronégativité différente :

l'atome le plus électronégatif, attire plus les électrons vers lui. Il porte donc une charge partielle négative, notée  $\delta^-$ .  
- Inversement, l'atome le moins électronégatif porte une charge partielle positive  $\delta^+$ .



#### Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

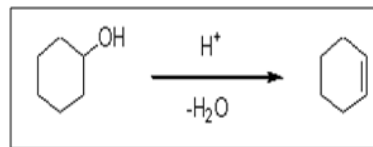
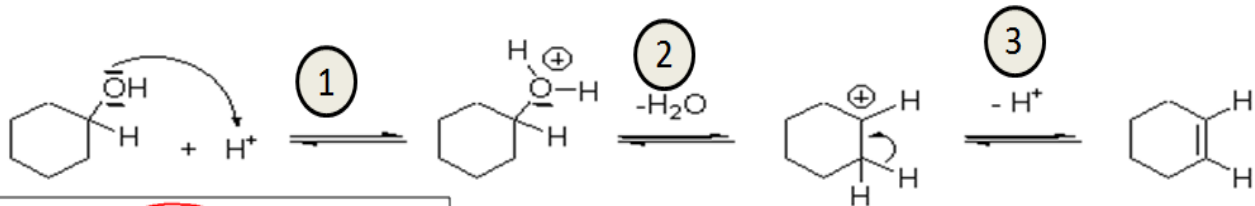
Un atome possédant une charge positive entière « + » ou partielle «  $\delta^+$  » présente un défaut d'électrons et constitue donc un **site accepteur de doublet d'électrons**.

Un **site donneur de doublet d'électrons** correspond à un atome possédant un excès d'électrons, :

- présentant une charge négative entière « - » ou partielle «  $\delta^-$  »,      - présentant un doublet liant ou non liant.

### Document 4 : déshydratation du cyclohexanol

Le cyclohexanol est déshydraté en présence d'acide sulfurique concentré et d'acide phosphorique pour donner du cyclohexène.



Dans un mécanisme réactionnel, on traduit la migration d'électrons à l'aide d'une flèche courbe

- 1- Ecrire les équations-bilans des 3 réactions schématisées (document 4) des étapes de la déshydratation du cyclohexanol puis le bilan global. Montrer que les ions  $H^+$  apportés par l'acide sulfurique doivent être considérés comme catalyseur de cette réaction. On rappellera la définition d'un catalyseur. Quels sont les intermédiaires réactionnels de cette réaction de déshydratation ?
- 2- Justifier les flèches courbes indiquées sur les réactions intermédiaires : 1, 2 et 3 du document 4.
- 3- Le schéma ci-dessous indique les étapes de la réaction d du document 1.
  - a. Une molécule de dibrome seule est-elle polarisée ? Expliquer pourquoi elle le devient dans l'étape 1 ci-contre. le dibrome devient-il alors électrophile ?
  - b. Pourquoi dans la deuxième étape l'ion  $Br^-$  attaque-t-il l'atome de carbone de la liaison C-C. Expliquer la raison des 2 flèches courbes indiquées et le résultat obtenu étape 3.

