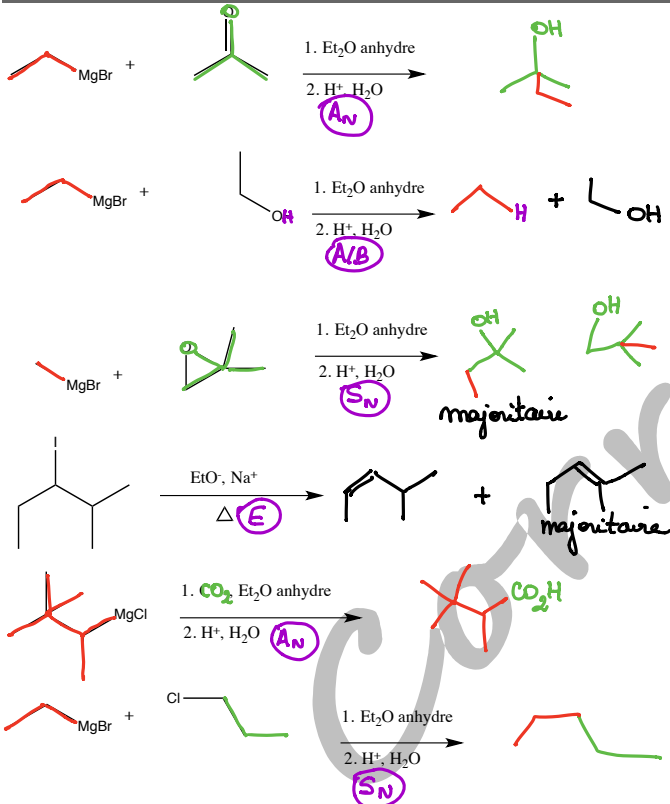


Correction DS6 Chimie option PC

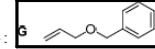
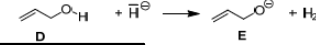
Exercice 1 : Bilans



Voir suite à la fin

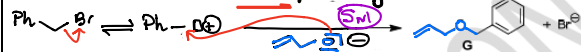
Problème n°2 : Synthèse d'une abestinine

1. Equation de la réaction qui conduit à E à partir de D : réaction acido-basique

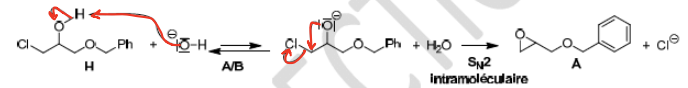


On forme un éther-oxyde.

3. la carbocation qui se formerait par S_N1 est de certes primaire mais stabilisé par mésomérie (carbocation benzylique), → S_N1 privilégiée.

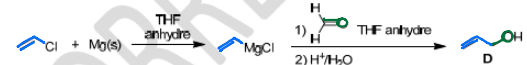


4. Le substrat insaturé H (liaison double) fixe une molécule conduisant à un produit unique contenant tous les atomes des différents partenaires → c'est une réaction d'addition.
5. Mécanisme en deux étapes commençant par une réaction acido-basique (A/B) pour la formation de A :



La première étape est un équilibre acido-basique très défavorable aux produits (voir les pK_a) mais l'ion alcoolate formé réagit immédiatement ce qui déplace l'équilibre vers la droite d'après la loi de modération des équilibres.

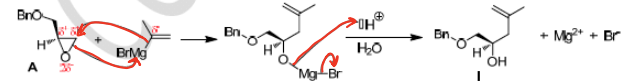
6. Synthèse de l'alcool allylique D :



Rq : la préparation de cet organomagnésien ne peut avoir lieu que dans le THF et pas dans l'éther.

7. Les deux atomes de carbone de l'époxyde sont des sites électrophiles car ils sont liés à un atome d'oxygène plus électronégatif.

Mécanisme :



Régiosélectivité : ici, seul l'argument de la gêne stérique compte : l'organomagnésien se lie avec le carbone le moins encombré de l'époxyde.

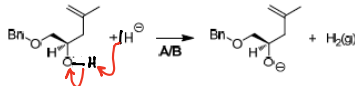
8. On crée un éther-oxyde par la suite de réactions :

• L'acide carboxylique détruit le premier équivalent d'hydruure

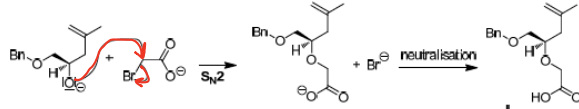


• Deuxième réaction acido-basique : le deuxième équivalent d'hydruure déprotonne l'alcool

Il y a en effet 2 protons acides!
R-C(=O)-H⁺
|
O-H⁺
|
R'-H⁺

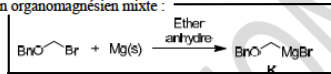


• Puis S_N2



9. Le but d'une recrystallisation est de **purifier un solide**, pour cela, on dissout le solide impur dans un **minimum** de solvant à l'**ébullition** puis on laisse refroidir **doucement** : les cristaux de solide purifié apparaissent alors progressivement.

10. Il s'agit de la préparation d'un organomagnésien mixte :



11. Choix du solvant : le solvant doit être **base de Lewis** (pour solvater convenablement le $RMgBr$) ; **anhydre** et **aprotique** (pour éviter les réactions acide-base) et **non électrophile** (pour éviter d'engager la nucléophilie du $RMgBr$).

L'eau (acide faible) détruit $RMgBr$ (base forte) \Rightarrow le solvant doit être **anhydre**.

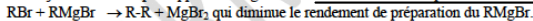
Pour débarrasser l'éther de toute trace d'eau, l'éther est distillé puis conservé sur tamis moléculaire.

12. Rôle de la garde à chlorure de calcium : le chlorure de calcium est un sel **hygroscopique** qui permet de piéger l'**humidité atmosphérique**.

La réaction est exothermique, l'éther bout (température d'ébullition $35^\circ C$) \Rightarrow Le réfrigérant permet de recondenser l'éther vaporisé et d'éviter toute perte de solvant.

Le dérivé halogéné est ajouté goutte à goutte pour deux raisons :

- Éviter l'emballement de la réaction exothermique
- être toujours en défaut par rapport au magnésium. On limite ainsi la duplication de Wurtz

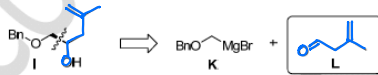


13. $n(BnO-CH_2-Br) = 10,5/201 = 52,2 \text{ mmol}$;

$n(Mg) = 1,9/24,3 = 78,2 \text{ mmol}$.

\Rightarrow Le magnésium est en excès pour limiter le risque de duplication de Wurtz.

14. Structure de l'aldéhyde L :



15. Caractérisation IR et RMN de L :

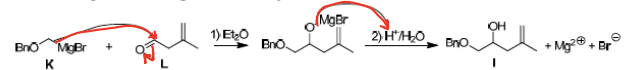
Bande moyenne à 2820 cm^{-1} : liaison C-H de l'aldéhyde

Bande forte à 1735 cm^{-1} : liaison C=O de l'aldéhyde

Bande moyenne à 1600 cm^{-1} : liaison C=C de l'alcène

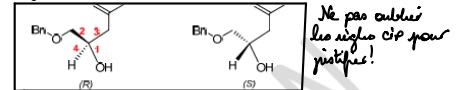
	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	9,71	1H	triplet	H_a
	5,25	1H	singulet large	H_c
	5,14	1H	singulet large	H_d et H_e
	3,07	2H	doublet	H_b
	1,82	3H	singulet	H_f

16. B est obtenu par Ad_N du $RMgBr$ sur le l'aldéhyde L.



17. L'hydrolyse permet le passage de l'alkoolate de magnésium à l'alcool ainsi que la destruction du $RMgBr$ n'ayant pas réagi ; elle est réalisée en milieu acide pour éviter la précipitation de $Mg(OH)_2$ dans le milieu réactionnel.

18. I possède un carbone asymétrique et existe sous forme de deux énantiomères :



Ne pas oublier les règles CIP pour justifier!

19. L'attaque de $RMgBr$ est équiprobable sur chaque face de l'aldéhyde ; la réaction n'est donc pas stéréosélective. Le produit I est obtenu sous forme racémique et ne présente pas d'activité optique.

20. Traitement du milieu réactionnel :

Protocole	But	Méthode/ Produits / Appareils
Lavage	éliminer les traces d'acide qui demeurerait encore présents dans la phase organique	Utilisation d'une solution basique d'hydrogencarbonate de sodium $NaHCO_3$ qui neutralise l'acide selon : $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2(g) + H_2O$
Séchage	éliminer les traces d'eau résiduelles dans la phase organique	Le séchage sur $MgSO_4$ anhydre (sel inorganique hygroscopique) est rapide et efficace. On ajoute du desséchant jusqu'à ce qu'il devienne pulvérulent (il doit virer blanc dans le liquide sous agitation)
Évaporer	éliminer le solvant	Distillation rapide et efficace du solvant sans l'exposer le produit à de trop fortes températures grâce à la pression réduite dans l'évaporateur rotatif.

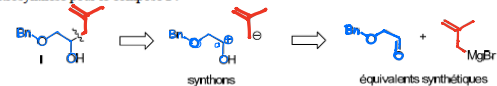
21. Le produit I est un liquide. On peut vérifier sa pureté par mesure de son indice de réfraction et comparaison à la valeur tabulée ou alors par chromatographie sur couche mince (CCM). On peut le purifier par distillation fractionnée.

22. L'aldéhyde L est en excès $n(\text{aldéhyde L}) = 5,26/84,1 = 62,5 \text{ mmol}$; $rdt = \frac{m(I)}{m(RBr)} = \frac{5,60/206}{10,5/201} = 52\%$ car RBr limitant
on récupère $n(I) = 5,60/206 = 27,2 \text{ mmol}$ \Rightarrow Le rendement de l'opération est donc : $r = n(I)/n(RBr) = 52\%$

23. Différences essentielles entre les spectres infrarouges du composé L et celui de I :

\Rightarrow Disparition de la bande forte vers 1700 cm^{-1} correspondant à la double liaison C=O de l'aldéhyde L.
 \Rightarrow Apparition d'une bande forte et large vers 3300 cm^{-1} correspondant à la liaison O-H de l'alcool I.

24. Autre rétrosynthèse pour le composé I :



Problème n°3 : Cinétique de l'oxydation du beta-carotène

1) AEQS: Si un IR ne s'accumule pas dans le milieu (consommé plus vite qu'il n'est formé) alors $\frac{d[IR]}{dt} = 0$

D'après l'équation bilan: $v = -\frac{d[AH]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[AOOH]}{dt}$

😊 AOOH intervient peu dans le mécanisme → il est judicieux de choisir $v = \frac{d[AOOH]}{dt} = v_3 = k_3[AH][AO_2^{\cdot}]$

AEQS:

$$\begin{cases} \frac{d[A^{\cdot}]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 + v_3 \\ \frac{d[AO_2^{\cdot}]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 - 2v_4 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} v_1 = 2v_4 \\ v_1 = v_2 - v_3 \end{cases}$$

Or $v_1 = 2v_4$ alors: $k_1[AH][O_2] = 2k_4[AO_2^{\cdot}]^2$

$$\Leftrightarrow [AO_2^{\cdot}] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [AH]^{1/2} [O_2]^{1/2}$$

⇒ on réinjecte dans v :

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [AH]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

2) La réaction admet un ordre global de 2:
 • ordre $\frac{3}{2}$ par rapport à AH
 • ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à O_2 .

$$3) k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

4) loi d'Arrhenius appliquée à chaque acte élémentaire:

$$A e^{-\frac{E_a}{RT}} = A_3 e^{-\frac{E_{a3}}{RT}} \sqrt{A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}} \frac{1}{\sqrt{2A_4 e^{-\frac{E_{a4}}{RT}}}} \frac{1}{2}$$

$$= A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} e^{-\frac{E_{a3} + \frac{1}{2}(E_{a1} - E_{a4})}{RT}}$$

Par identification:

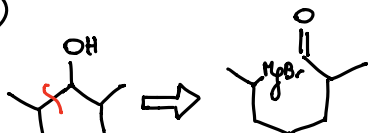
$$A = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} \text{ et } E_a = E_{a3} + \frac{1}{2}(E_{a1} - E_{a4})$$

AN: $E_a = 30 + \frac{1}{2}(200 - 20) = 120 \text{ kJ/mol}$

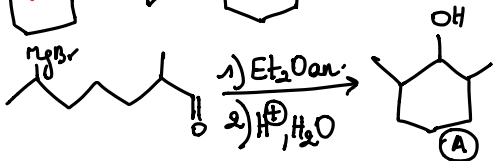
Problème n°4 : Rétrosynthèses

Partie 1

Voie 1

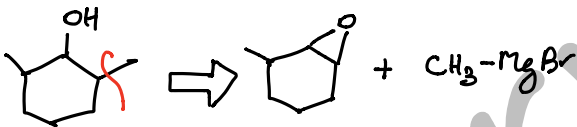


Synthèse

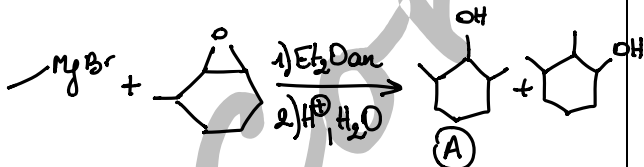


Att C'est une A_{11} intramoléculaire. Il faut travailler en milieu dilué pour éviter la réaction intermoléculaire.

Voie 2

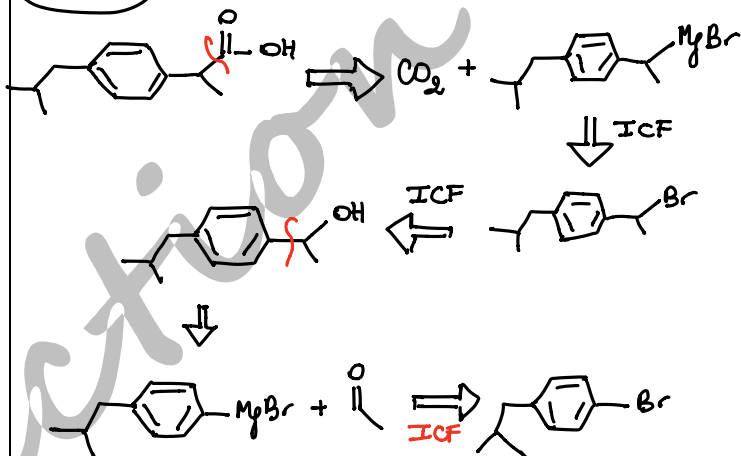


Synthèse:

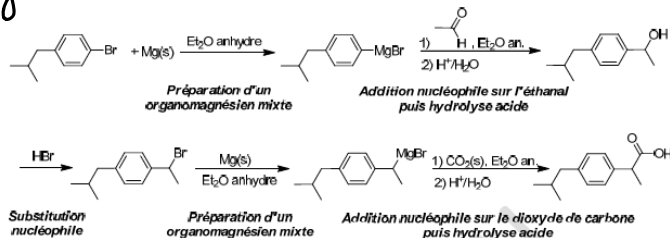


⚠ Ici, deux produits sont obtenus → mauvais rendement.

Partie 2



Synthèse



Problème n°5 : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse basique des esters

- Mécanisme 1 : A_{AC} puis E puis AB .
- Mécanisme 2 : S_N .
- Mécanisme 3 : E puis A_{AC} puis AB .

2. Les mécanismes réactionnels sont représentés figures 2 à 4.

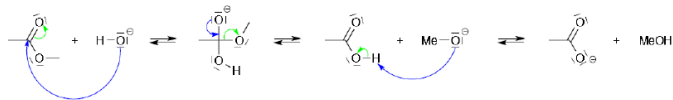


Figure 2 : Mécanisme 1

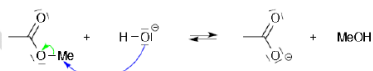


Figure 3 : Mécanisme 2

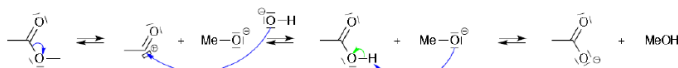


Figure 4 : Mécanisme 3

3. Le diagramme complété par les intermédiaires réactionnels est représenté figure 5.

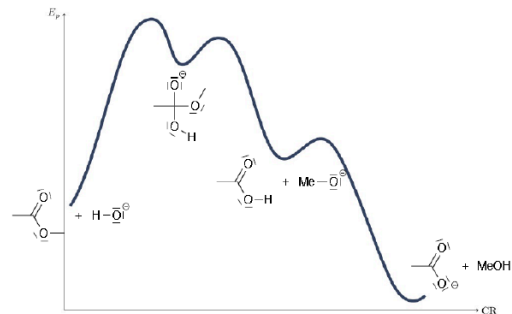


Figure 5 : Diagramme d'énergie potentielle pour le mécanisme 1

L'énergie potentielle d'activation la plus grande est celle de la première étape, qui est donc cinétiquement déterminante (ECD).

- Les mécanismes 1 et 3 correspondent à des coupures «acyle»
Les mécanismes 2 et 4 à des coupures «alkyle».
- Les résultats de ces études expérimentales permettent d'invalider les mécanismes :

- Mécanisme 2 : contradiction avec l'étude par marquage isotopique**

L'étude par marquage isotopique montre que l'atome d'oxygène de l'eau se retrouve dans l'acide, et non dans l'alcool. Ce point est incompatible avec le mécanisme 2, dans lequel l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde est après la substitution nucléophile présent dans l'alcool.

- Mécanisme 3 : contradiction avec l'étude cinétique**

La première étape du mécanisme 3 étant cinétiquement déterminante, ce mécanisme conduit à un ordre égal à 1, puisque seul l'ester intervient dans cette étape, avec un coefficient stœchiométrique égal à un. Ceci contredit l'étude cinétique, ce mécanisme est donc rejeté.

- Mécanisme 4 : contradiction avec l'étude stéréochimique et l'étude d'Ingold**

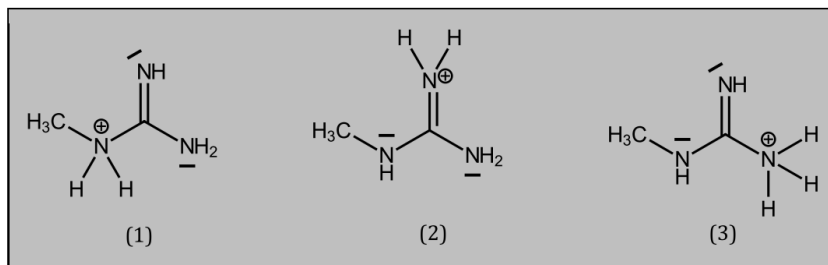
Le mécanisme 4 conduit à la formation d'un carbocation plan, ce qui entraîne la perte de l'information stéréochimique sur cet atome de carbone. Cela contredit l'étude stéréochimique, ce mécanisme est également rejeté. Ce point est conforté par l'étude d'Ingold, puisque l'existence de formes mésomères sur le carbocation conduirait à deux alcools.

- Seul le **mécanisme 1** est compatible avec les quatre résultats expérimentaux :

- les deux réactifs interviennent dans la première étape (ordre 2)
- aucune étape ne peut provoquer la racémisation de l'atome de carbone voisin de l'oxygène,
- les deux mécanismes conduisent à ce que l'atome d'oxygène du nucléophile finisse dans l'acide.

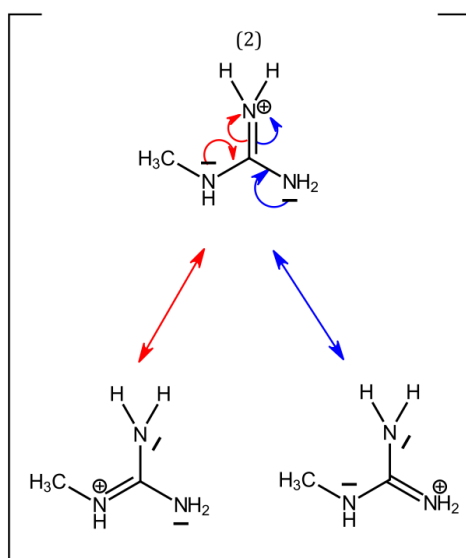
Suite problème 1

5) Chaque atome d'azote est porteur d'un doublet non liant, qui peut a priori fixer un proton. On en déduit les trois acides conjugués envisageables :



6) Dans (2) la charge positive est délocalisée sur tous les atomes d'azote, comme le montrent les formules mésomères ci-dessous. Il n'est pas possible de délocaliser ainsi la charge dans (1) ni dans (3).

(2) est donc l'acide le plus stable, le moins fort, parmi les trois envisagés et c'est donc l'atome d'azote correspondant qui est le site basique le plus fort de la molécule de l'énoncé.



Le couple acide/base recherché est donc :

