

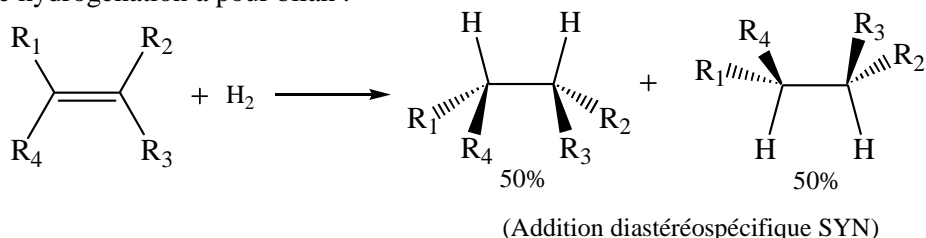
**DM n°6**  
**Cinétique et Chimie Organique**  
 A rédiger pour le vendredi 11 janvier 2008

Un hydrocarbure A donne par ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur un équivalent de butanone, un équivalent de méthanal et un équivalent de 2-oxo-2-phényléthanal.

- 1) Quels seraient les produits d'ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu oxydant de ce même composé ?
- 2) Quelles sont les formules possibles pour A ?
- 3) Sachant que A comporte une double liaison C=C monosubstituée, quelle(s) formule(s) peut-on éliminer ? Une incertitude sur la structure de A subsiste. Laquelle ?

On procède à une hydrogénation partielle de A au cours de laquelle la liaison double C=C de A la moins encombrée est hydrogénée. Un produit B est obtenu. Puis on procède à la dibromation de B qui conduit à un mélange racémique de deux composés C<sub>1</sub> (3S, 4R) et C<sub>2</sub> (3R, 4S).

Remarque : une hydrogénation a pour bilan :



- 4) Dessiner et nommer A, B, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> et justifier la réponse.

B est soumis à l'action de H<sub>2</sub>O en présence d'un acide fort en quantité catalytique.

- 5) On obtient 8 produits D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub>. Quels sont-ils ? Que peut-on dire de leurs proportions relatives ?

On fait réagir un mélange racémique ((+)-E<sub>1</sub>, (-)-E<sub>2</sub>) avec un réactif chiral R<sub>C</sub> énantio pur.

- 6) Que veulent dire les notations (+) et (-) ?
- 7) Que signifie énantio pur ?

Supposons que la réaction entre E et R<sub>C</sub> soit d'ordre 1 par rapport à E et d'ordre zéro par rapport à R<sub>C</sub>. Notons k<sub>1</sub> la constante de vitesse de la réaction de E<sub>1</sub> avec R<sub>C</sub> et k<sub>2</sub> la constante de vitesse de la réaction de E<sub>2</sub> avec R<sub>C</sub>.

- 8) Est-il surprenant que k<sub>1</sub> puisse être différent de k<sub>2</sub> ? Expliquer.
- 9) Donner l'expression de [E<sub>1</sub>](t) et de [E<sub>2</sub>](t).

Pour mesurer la pureté énantiomérique d'un mélange d'énantiomères, on calcule la grandeur appelée excès énantiomérique (et notée ee) définie par :

$$ee = \frac{[E_1] - [E_2]}{[E_1] + [E_2]}$$

- 10) Que vaut l'excès énantiomérique d'un mélange racémique ? Même question pour une solution d'une molécule énantio pure.
- 11) Donner l'expression de l'excès énantiomérique en fonction du temps pour le couple (E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>) de l'exemple précédent.
- 12) Expliquer brièvement comment la manipulation envisagée peut permettre de séparer E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>.
- 13) Sachant que k<sub>1</sub> = 1.00 × 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> et que k<sub>2</sub> = 1.00 s<sup>-1</sup>, calculer le temps t<sub>99</sub> au bout duquel l'excès énantiomérique atteint 0.99.
- 14) En prenant une concentration totale initiale en composé E [E]<sub>0</sub> = 1.00 mol.L<sup>-1</sup>, calculer les concentrations en E<sub>1</sub> et en E<sub>2</sub> à t<sub>99</sub>.
- 15) Reprendre les questions 9, 11, 13 et 14 dans le cas où la réaction entre E et R<sub>C</sub> est d'ordre 2 par rapport à E et d'ordre zéro par rapport à R<sub>C</sub> et où k<sub>1</sub> = 1.00 × 10<sup>-3</sup> L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et que k<sub>2</sub> = 1.00 L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.