

Samedi 28 mars 2008

DS n°6

Chimie Organique et Chimie des Solutions aqueuses

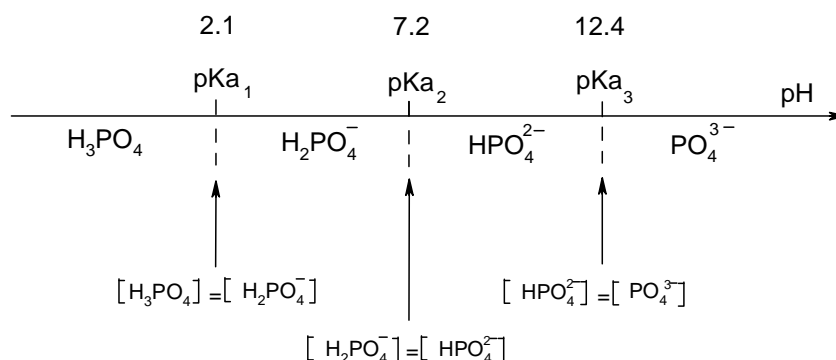
Durée : 2 heures

CORRECTION

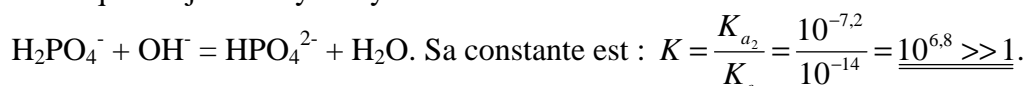
Partie 1 :**Préparation d'un tampon phosphate**

D'après l'épreuve spécifique PC du concours ENSTIM 2008

- Si l'on veut une quantité totale en phosphore égale à c , il faut introduire :
 $m_1 = cVM_1 = 0,10 \times 1 \times 336 = \underline{\underline{33,6 \text{ g}}}$.
- Compte-tenu des différents pK_a de l'acide, on peut tracer le diagramme de prédominance de cet acide. On trouve donc que les espèces présentes au pH considéré (6,2) sont HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$.



- Lorsqu'on ajoute l'hydroxyde de sodium la réaction est :



On peut donc la considérer comme totale. (Et l'espèce en défaut est OH^- .)

- On déduit du tableau d'avancement de la réaction précédente :

$$\text{On en déduit : } [HPO_4^{2-}] = \frac{n_2}{V} \text{ et } [H_2PO_4^-] = \frac{n_1 - n_2}{V}.$$

(Le mélange qu'on obtient suite à cette réaction totale est un mélange de deux espèces conjuguées qui coexistent. Le RP suivante : $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} = HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$ ne modifie pas la composition.)

- Alors le pH de la solution s'exprime : $pH = pK_{a_2} + \log \frac{n_2}{n_1 - n_2}$.

- On trouve : $\frac{n_2}{n_1 - n_2} = 10^{pH - pK_{a_2}} = 10^{6.2 - 7.2} = 0,1 = \frac{1}{10}$.

$$\text{On en tire : } n_2 = \frac{n_1}{11} = \frac{0,1}{11} = \underline{\underline{9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}}.$$

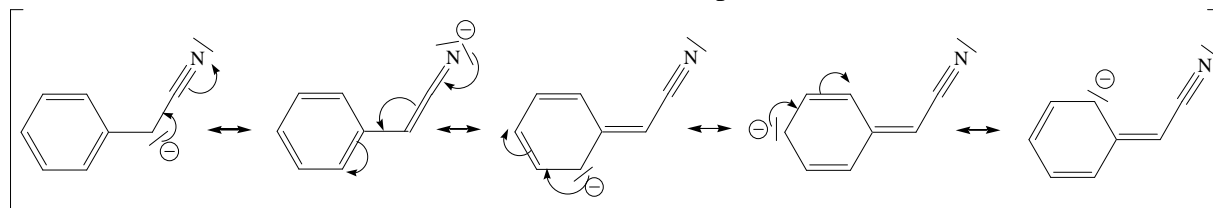
$$\text{Alors } m_2 = n_2 M_2 = \frac{0,1}{11} \times 40 = \underline{\underline{0,36 \text{ g}}}.$$

Partie 2 :

Synthèse de l'éthoheptazine

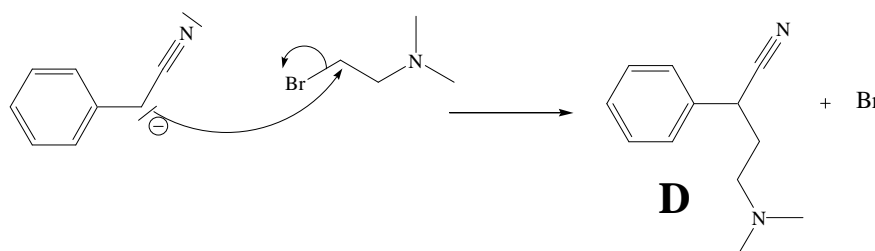
D'après Centrale

- 1) L'ion amidure est une base forte de $pK_a \approx 35$. Il se produit une réaction acido-basique conduisant à un carbanion **B** fortement stabilisé par mésomérie :



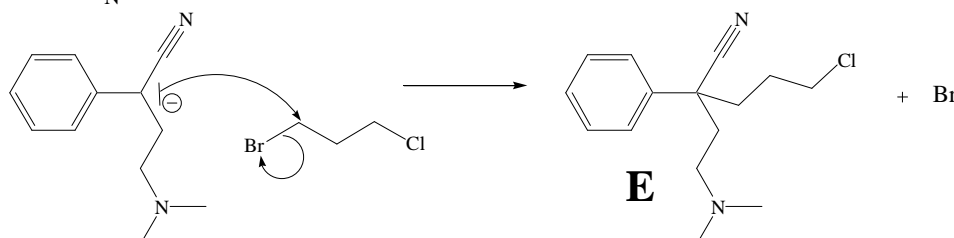
- 2) **C** = BrCCN(C)C = 2-bromo-N, N-diméthyléthylamine.

- 3) **B** est un bon nucléophile qui va réaliser une S_N2 sur **C**. (On privilégie aussi le mécanisme S_N2 ici car l'halogénoalcane est primaire.)



D est traité à nouveau par de l'amidure de sodium pour donner un anion analogue à **B**. Puis on ajoute du 1-bromo-3-chloropropane et on isole alors un produit **E** ($C_{15}H_{21}N_2Cl$).

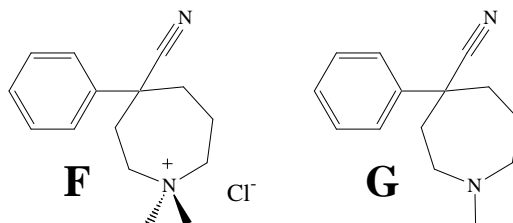
- 4) On forme à nouveau un carbanion sur le carbone voisin du cycle et on procède à une seconde S_N2 :



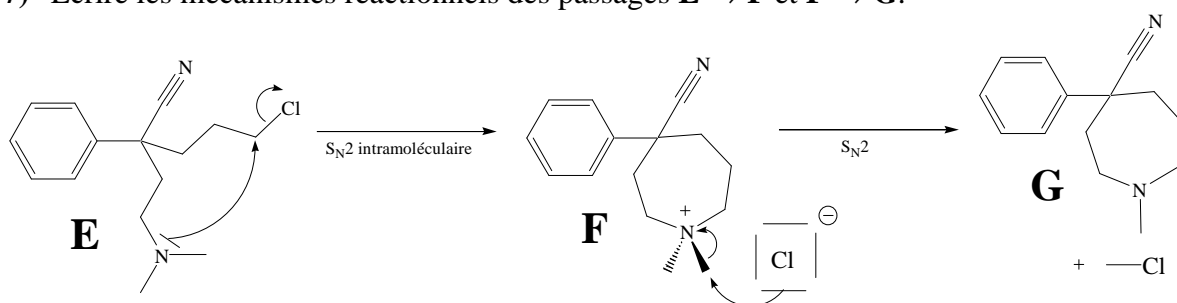
- 5) On procède à une seconde S_N2 sur le carbone électrophile porteur du brome car il est meilleur nucléofuge que le chlore (la liaison C-Br est plus polarisable que C-Cl).

E est chauffé pendant 16 heures à 100°C pour conduire à un intermédiaire **F** ($C_{15}H_{21}N_2^+, Cl^-$) ; puis le mélange est chauffé à 225°C pendant 2 heures, ce qui libère du chlorométhane et permet d'isoler **G** ($C_{14}H_{18}N_2$).

6) Formules développées de **F** et de **G** :



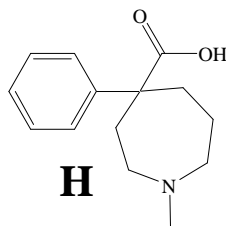
7) Ecrire les mécanismes réactionnels des passages **E** → **F** et **F** → **G**.



8) On doit chauffer car ces deux réactions sont difficiles. En effet, la formation d'un grand cycle (7 chaînons) n'est pas très facile et l'ion chlorure n'est pas un bon nucléophile.

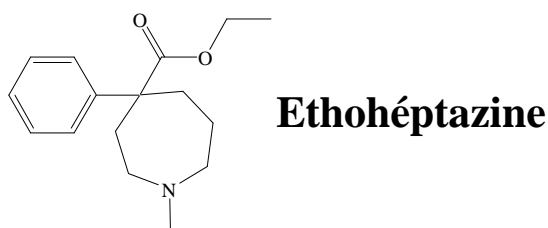
G est chauffé pendant 3 heures à 120 °C en présence d'une solution d'acide sulfurique concentré pour conduire à **H** ($C_{14}H_{19}NO_2$).

9) On réalise ici l'hydrolyse de la fonction nitrile de **G** en acide carboxylique :



Le mélange précédent est à nouveau chauffé pendant 16 heures en présence d'un excès d'éthanol, ce qui conduit à l'éthoheptazine recherchée.

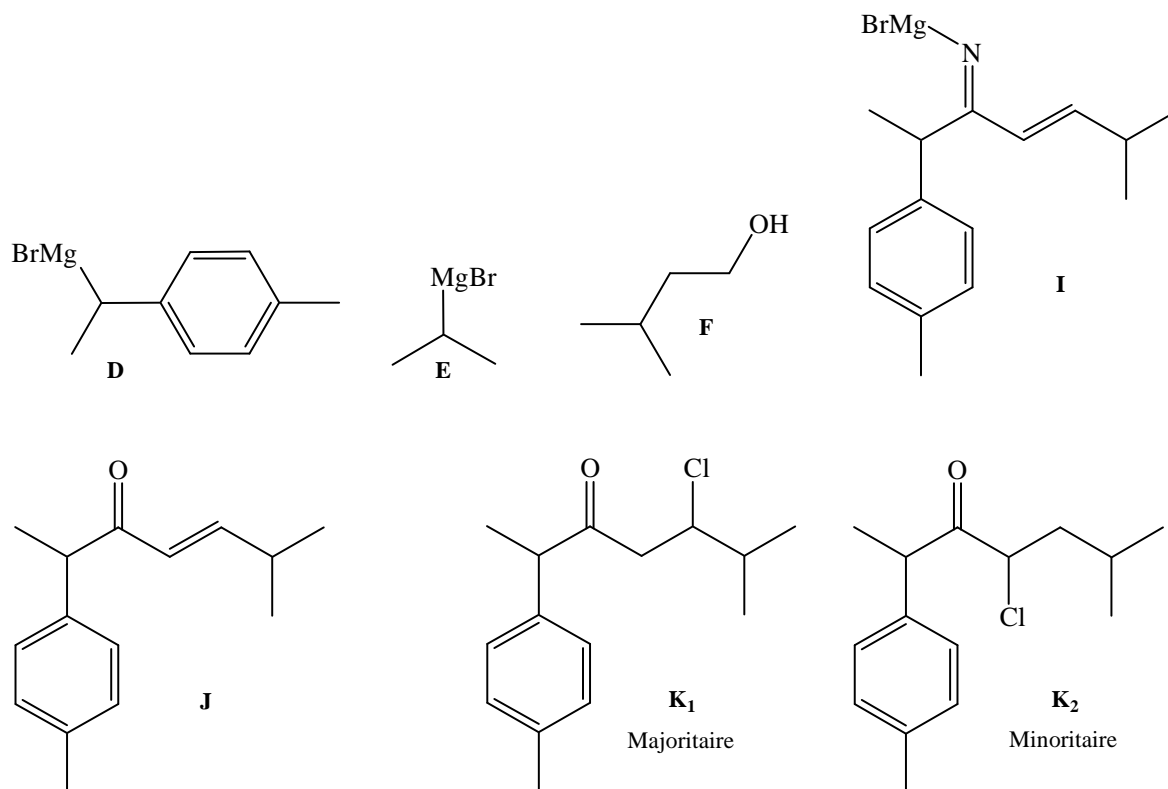
10) On réalise une **estérification** avec l'éthanol :



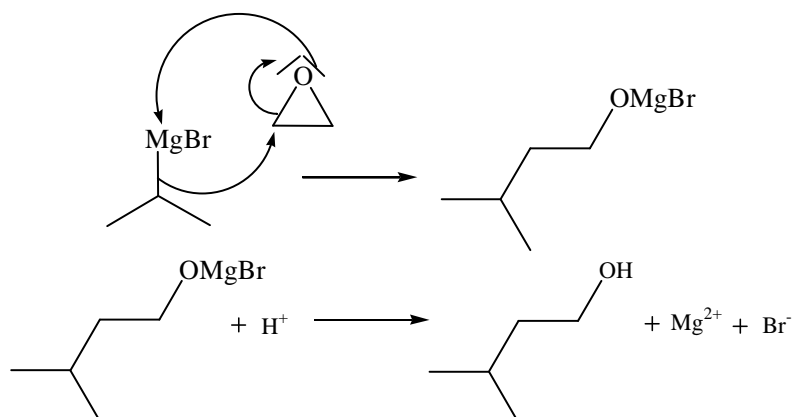
Partie 3 :

Synthèse du calacorène

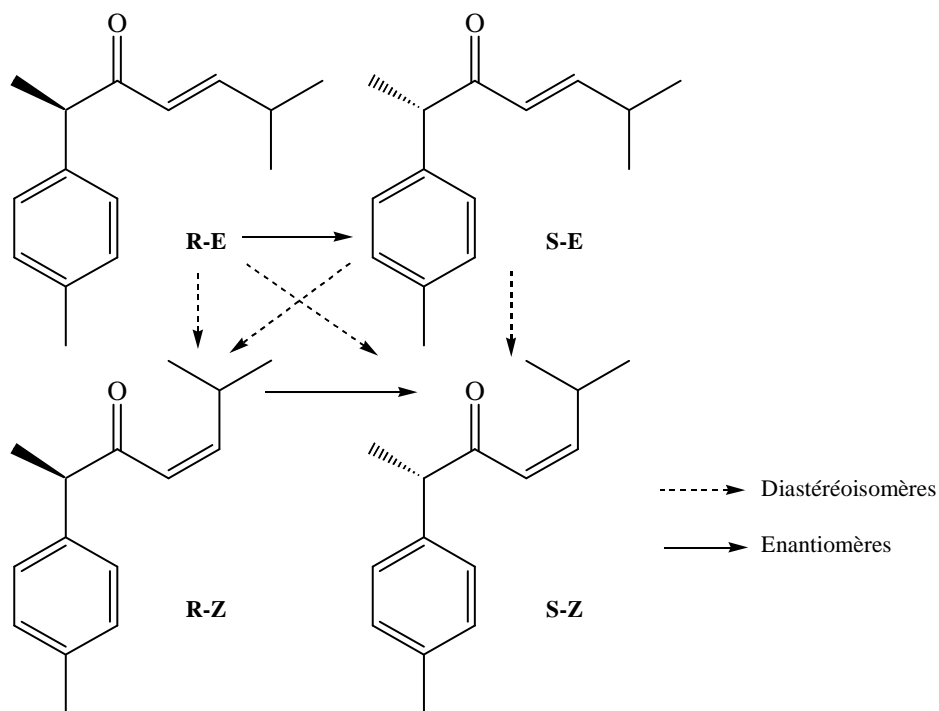
1. Formules topologiques des composés D, E, F, I, J, K₁ et K₂ :



2. Schéma réactionnel de la réaction E→F :



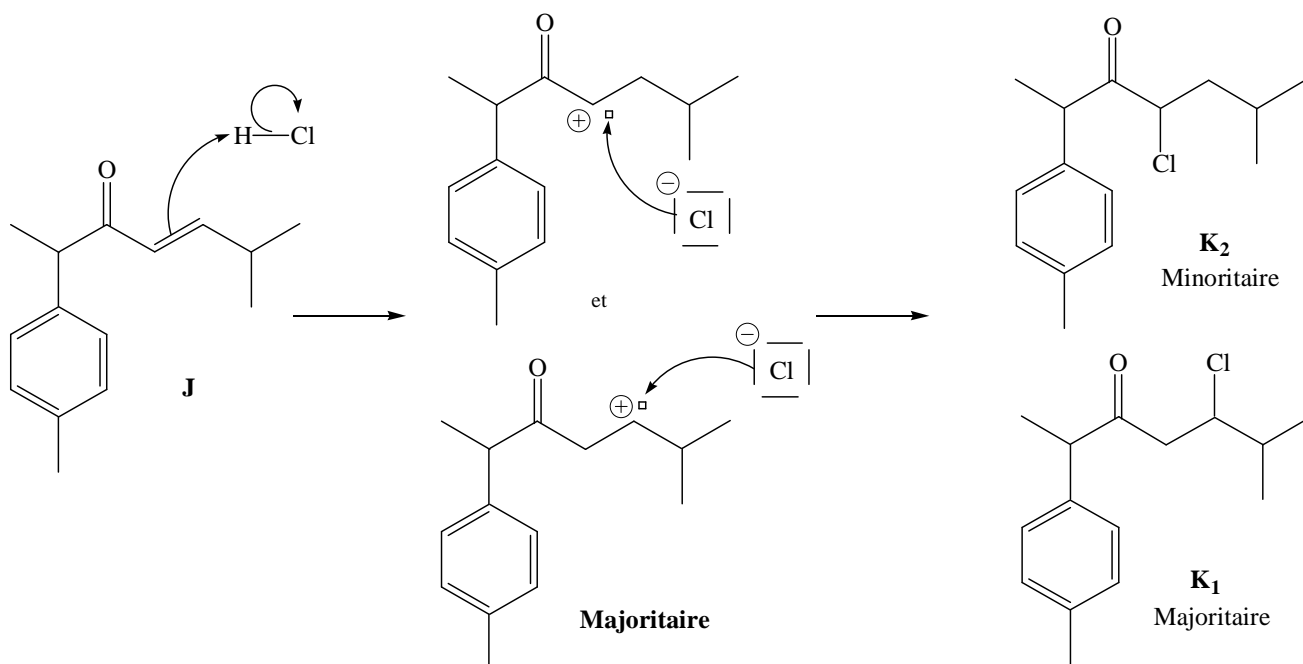
3. J possède 4 stéréoisomères (car un carbone asymétrique + une double liaison C=C stéréogène).



4. Mécanisme de la réaction $J \rightarrow K_1$: il s'agit d'une addition électrophile ionique sur un alcène dont la régiosélectivité est dictée par la loi de Markovnikov généralisée : le produit majoritaire est issu de l'intermédiaire réactionnel le plus stable.

Minoritaire

car plus proche du groupe C=O,
qui exerce un fort effet inductif électroattracteur,
donc déstabilise l'espèce électrodéficiente qu'est le carbocation

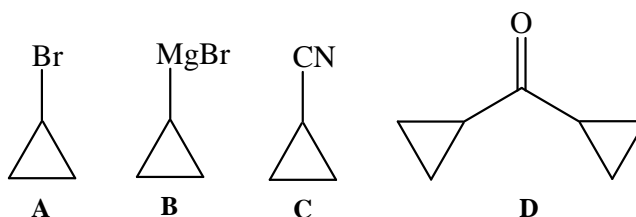


Partie 4 :

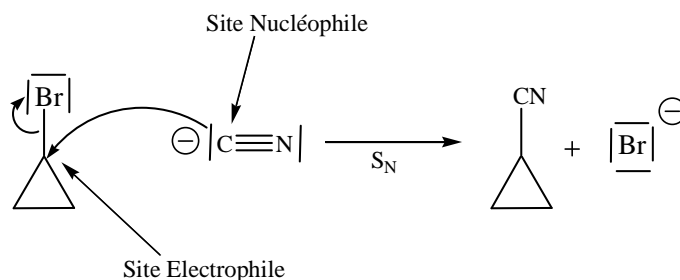
Identifications

1.

a)



b) Identifions le site électrophile et le site nucléophile dans 2) et proposons un mécanisme :



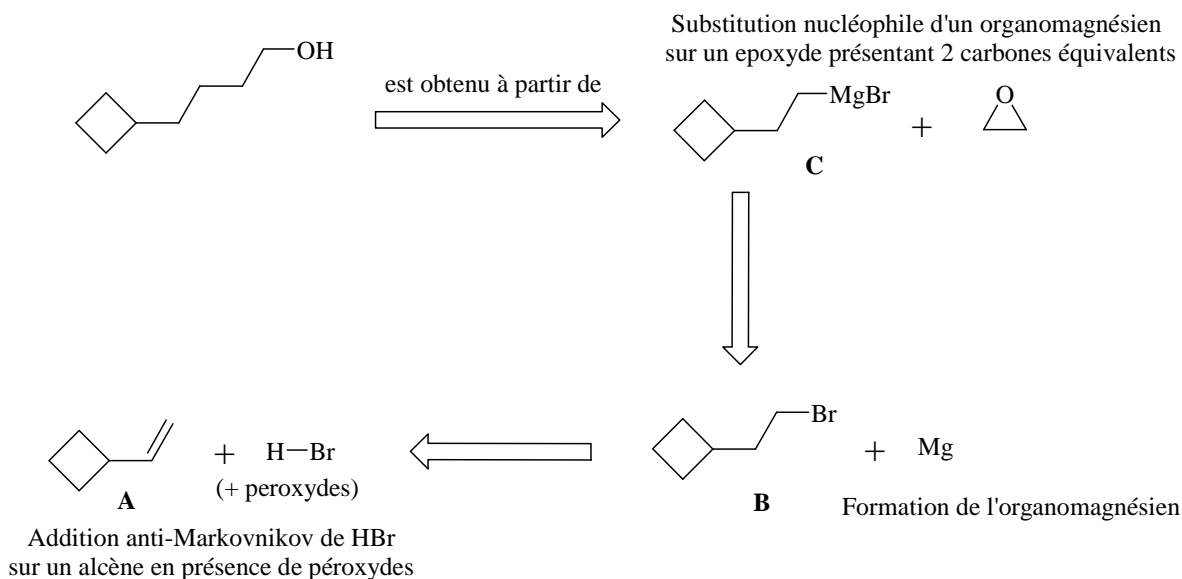
(Il est difficile de trancher entre $\text{S}_\text{N}1$ et $\text{S}_\text{N}2$.)

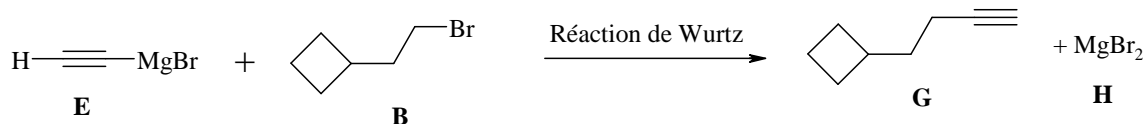
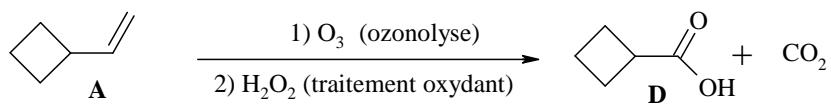
c) Réaction entre un organomagnésien mixte et CO_2 + Hydrolyse acide : Cf Cours.

d) Réaction entre un organomagnésien mixte et un nitrile + Hydrolyse acide pendant laquelle on forme l'imine puis la cétone : Cf Cours.

2.

a) A l'aide des cinq indications, on identifie les composés A à H :



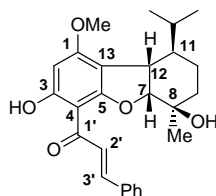


- b) La réaction 6 est un **couplage de Würtz** entre un organomagnésien mixte et un dérivé halogéné.

Partie 5

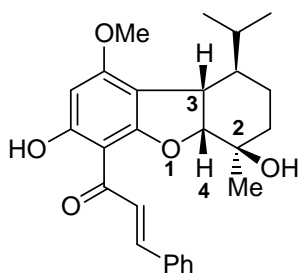
Synthèse du Linderol A

D'après l'épreuve Chimie I des Concours Communs Polytechnique 2008 (filière PC)

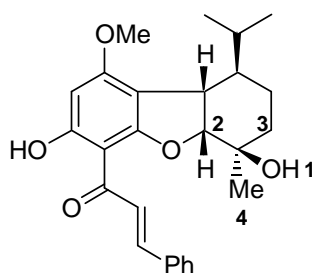


(-)-Linderol A

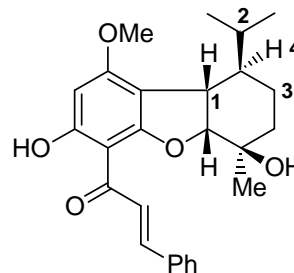
- 0.1** Le (-)-Linderol A est une molécule chirale : il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Cette chiralité confère au linderol une activité optique : lévogyre en l'occurrence : en effet, son nom est précédé d'un signe (-).
- 0.2** Le linderol possède 4 carbones asymétriques : C₇, C₈, C₁₁ et C₁₂. Pour trouver les configurations absolues, on applique les règles CIP :



C₇ : R



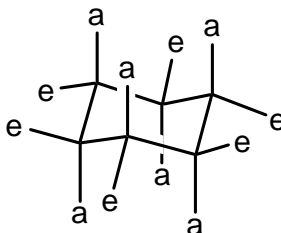
C₈ : R



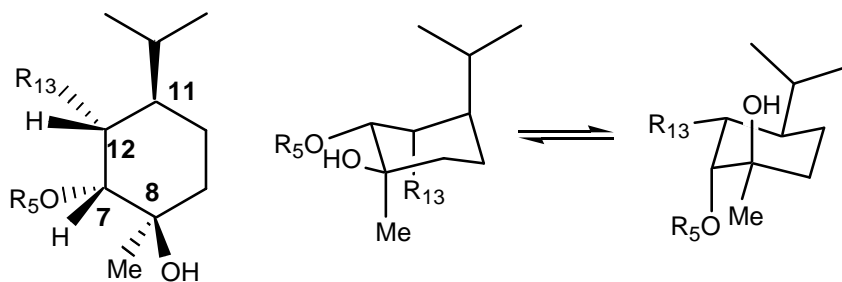
C₁₂ : R

- 0.3** Etude conformationnelle

- 0.3.1** Représentons, en perspective, la conformation de type « chaise » du cyclohexane :



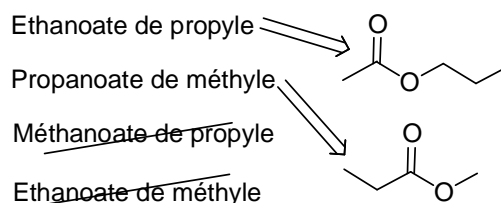
- 0.3.2** Représentons, en perspective, la conformation de type « chaise » du cycle à 6 atomes de carbone, C₇-C₁₂, en indiquant clairement la position des principaux groupes substituants ainsi que la chaise dite « inverse » en équilibre conformationnel avec la précédente :



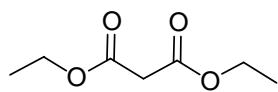
1

1.1
$$i = \frac{7 \times 2 - 12 + 2}{2} = 2.$$

1.2 Attribuons un nom choisi parmi ceux qui sont proposés ci-dessous aux deux molécules suivantes :



1.3 Sachant qu'il comporte deux fonctions ester éthyliques, donner la représentation topologique du malonate de diéthyle.



(Qui respecte bien la formule brute.)

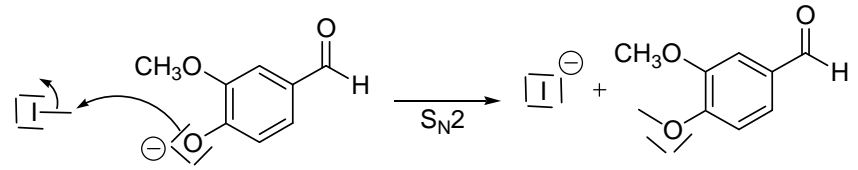
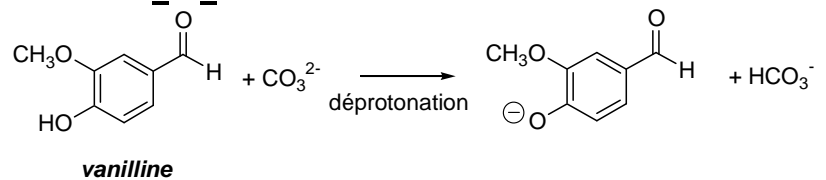
2

(Questions 2. supprimées)

3

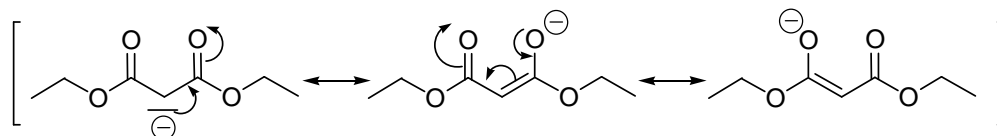
- 3.1 Le carbonate de potassium déprotone la fonction phénol de la vanilline **7**.
- 3.2 La fonction chimique formée lors de la transformation de la vanilline **7** en vératraldéhyde **6** est un étheroxyde (de phénol).

Mécanisme **7** \rightarrow **6** :

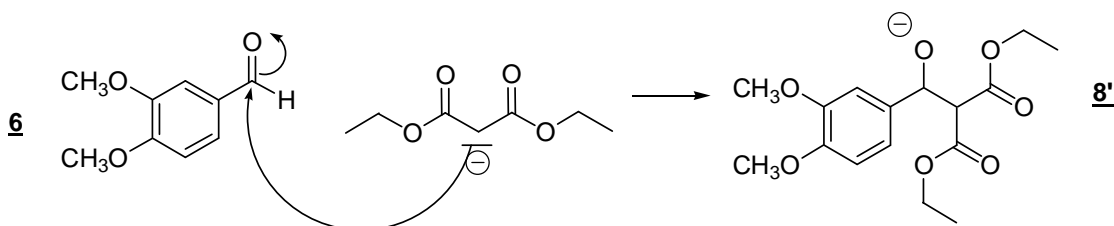


4

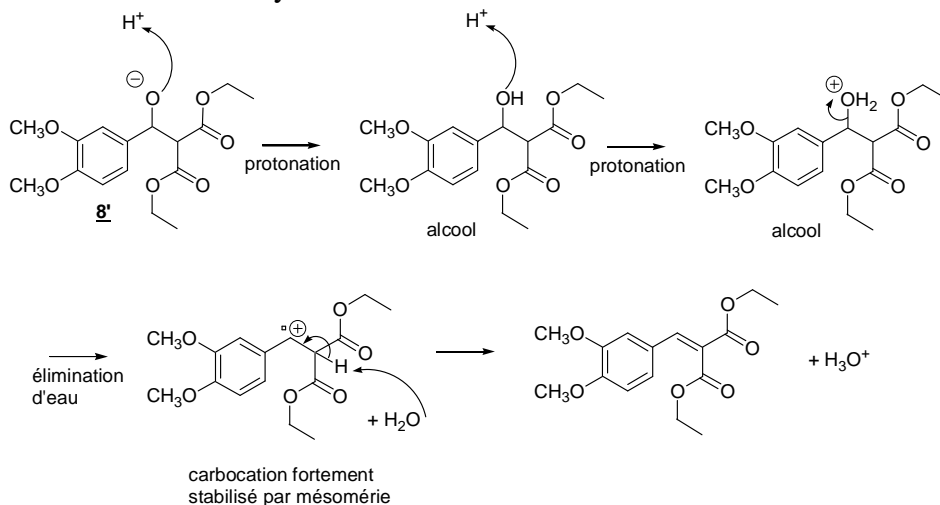
- 4.1 L'éthanolate de sodium est : $\text{Na}^+ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
 C'est un réactif à la fois basique et nucléophile. Il déprotone le malonate de diméthyle pour former un carbanion stabilisé par mésomérie :



4.2



- 4.3 Mécanisme en milieu acide permettant d'expliquer la formation de **8** à partir de **8'** : mécanisme de déshydratation d'un alcool.

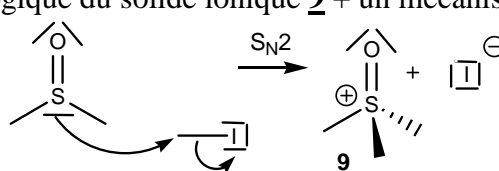


5

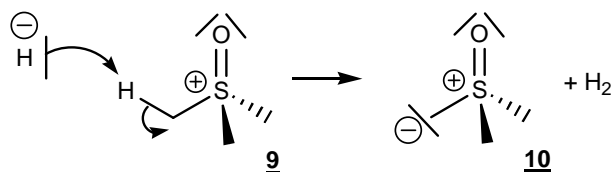
- 5.1 Représentation de Lewis du DMSO :

- 5.2 Le soufre est de géométrie AX_3E_1 : pyramidale à base triangulaire

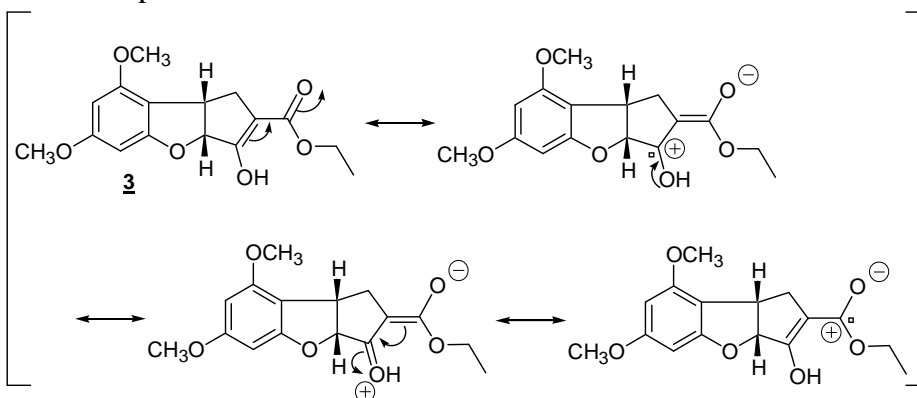
- 5.3 Structure topologique du solide ionique **9** + un mécanisme pour sa formation :



5.4 NaH est l'hydrure de sodium. C'est une base forte. On en déduit :



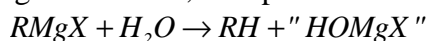
6 3 est stabilisé par mésomérie :



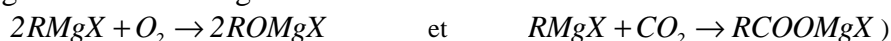
7 Lors de la transformation 4 → 5, le bromure d'isopropylmagnésium, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-MgBr}$, en présence de CuI et du complexe $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, se comporte comme un diorganocuprate lithié réagissant sur la fonction α, β -énone du composé 4.

7.1 Précautions expérimentales à prendre lors de la formation d'un organomagnésien :

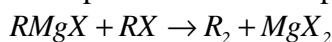
1) Absence d'eau : verrerie sèche, réactifs anhydres, solvant anhydre, garde à CaCl_2 en haut du réfrigérant. Sinon, il se produit :



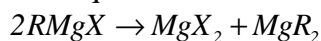
2) Si possible : travail sous atmosphère inerte. (Absence d' O_2 et de CO_2 qui réagissent avec le magnésien selon :



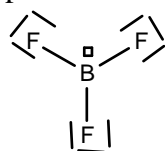
3) Mettre le magnésium en excès pour limiter le couplage de Würtz :



4) Diluer le milieu pour limiter l'équilibre de Schlenk :



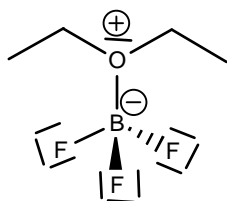
7.2 Représentation de Lewis de BF_3 :



Descriptif VSEPR AX_3 . Géométrie triangulaire plane.

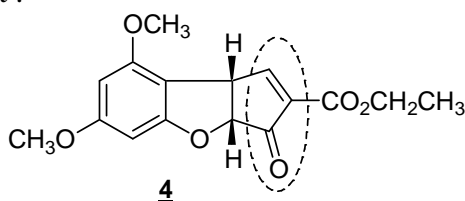
7.3 Le bore porte une lacune électronique, ce qui en fait un accepteur de doublet, donc un acide de Lewis.

Structure du complexe noté $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$:

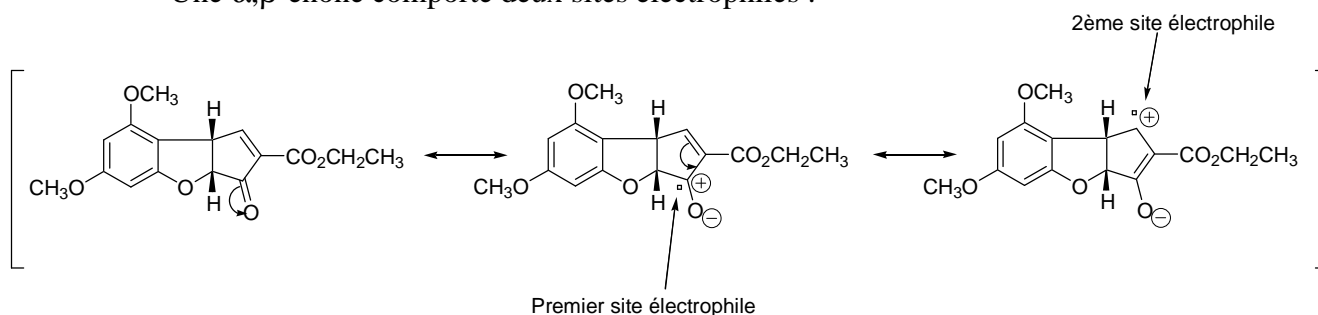


7.4 Les organomagnésiens et les organocuprates appartiennent à la famille des composés **organométalliques**. Le diorganocuprate lithié formé dans le cas présent est $(iPr)_2CuLi$.

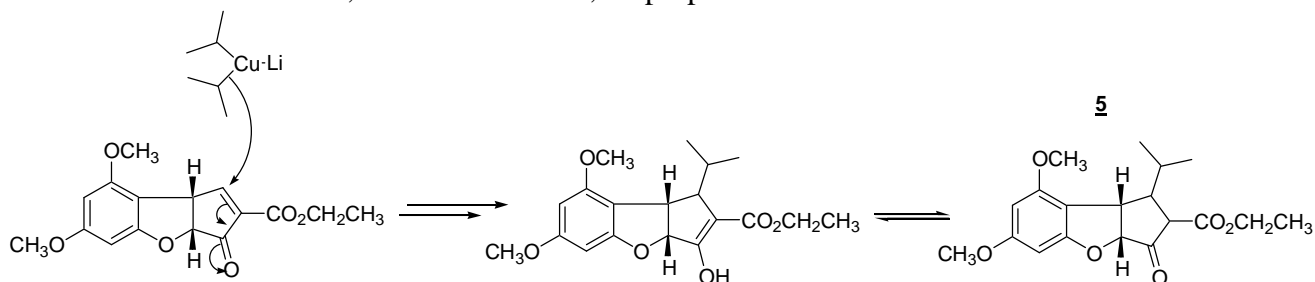
7.5 Une α,β -énone est une molécule comportant une fonction cétone et une fonction alcène sur deux carbones voisins. Dans **4**, la partie correspondante à une α,β -énone est :



Une α,β -énone comporte deux sites électrophiles :

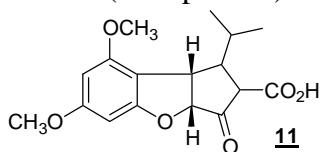


Sachant que R_2CuLi attaque sélectivement le site électrophile le plus éloigné de la fonction cétone, donc le deuxième, on propose le mécanisme suivant :

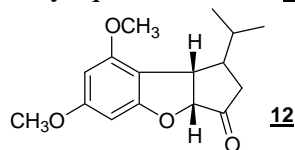


8

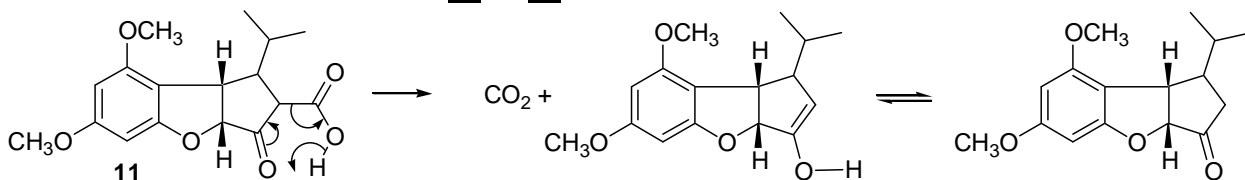
8.1 On réalise une **saponification**. Après retour en milieu acide, on obtient l'acide carboxylique **11** et de l'éthanol (sous produit) :



8.2 Sachant que lors du chauffage prolongé de **11** dans l'acide éthanoïque, il se produit une perte de CO₂ (nommée décarboxylation) au niveau de la fonction acide carboxylique : on déduit **12** de **11** :



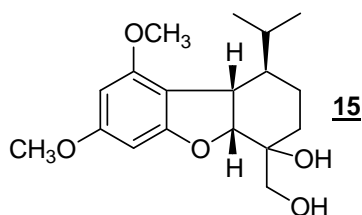
8.3 Proposition de mécanisme de transfert cyclique d'électrons à six centres pour la transformation **11** → **12** :



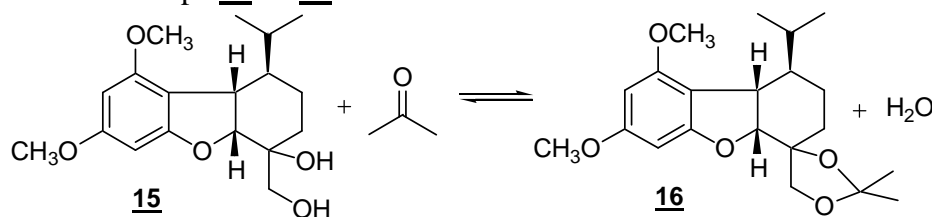
9

9.1 Un réactif permettant d'effectuer la transformation directe **14** → **13** est l'ozone. La réaction est appelée ozonolyse et est suivie d'une hydrolyse, en milieu oxydant **ou** réducteur (cela n'a pas d'importance ici puisque le produit désiré est une cétone).

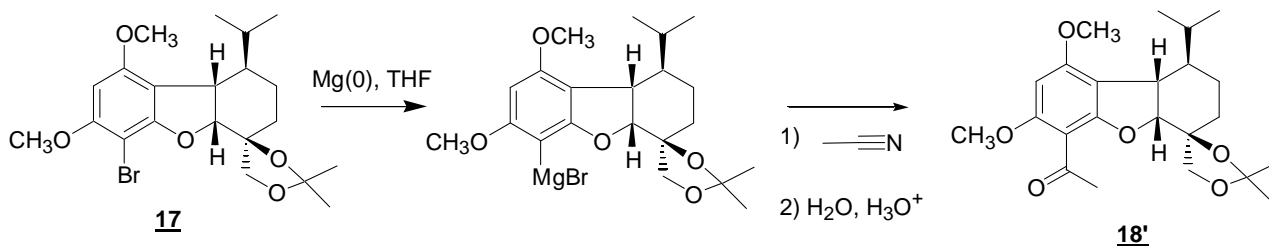
9.2 Formule topologique du composé **15** :



9.3 Bilan de l'étape **15** → **16** :



10 Suite de réactions permettant de passer de **17** à **18'** :

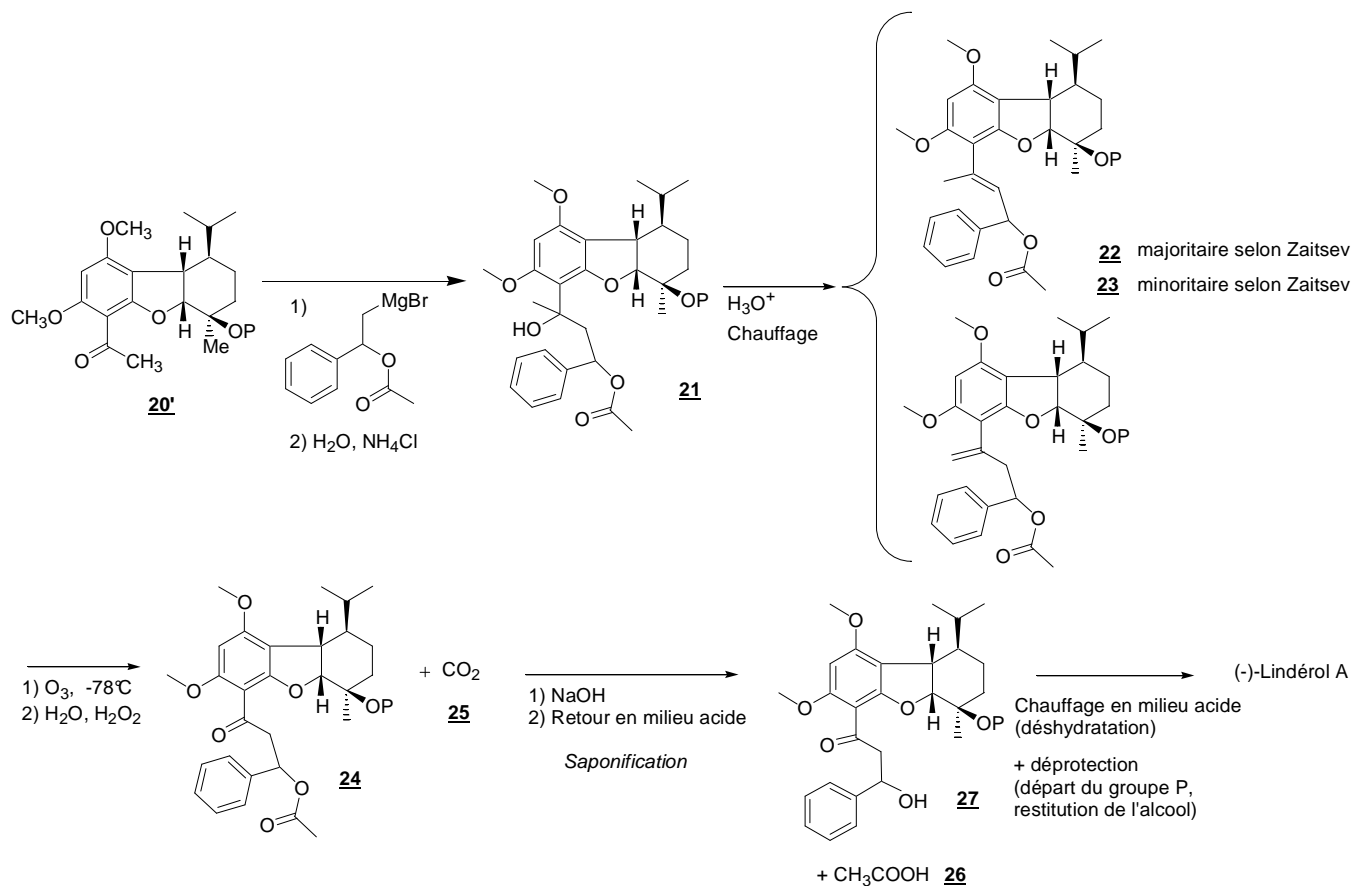


11

11.1 C'est la fonction alcool la moins encombrée qui réagit.

11.2 L'ion tosylate TsO^- est un excellent nucléofuge. Le nucléophile qui agit pour transformer **19** en **20** est un ion hydruure H^- .

11.3 Complétons le schéma réactionnel :



11.4 Supposons que le groupe P soit sensible à l'acidité du milieu et disparaisse au cours de l'hydrolyse acide qui suit l'addition du magnésien. Dans le cadre de cette supposition, il ne serait donc plus présent dans **21** et l'on risquerait de déshydrater aussi cette fonction alcool lors de l'étape qui suit (**21**→**22**+**23**). On observerait alors les diènes suivants :

