

1 QCM

Consignes :

Chaque question peut admettre une ou plusieurs réponses correctes. Pour chaque proposition, indiquer si elle est vraie (V) ou fausse (F) en cochant la case correspondante (V F .

Pour chaque proposition :

- Réponse correcte : 1 point
- Aucune réponse : 0 point
- Réponse incorrecte : -1 point

Si la note finale est négative, la note attribuée à cette partie sera de 0.

1. Quel est le symbole de l'antimoine ?

- V F Sb
 V F At
 V F Mn

2. A propos du vanadium, quelle(s) proposition(s) est(sont) vraie(s) ?

- V F L'un des isotopes du vanadium ${}^{51}_{23}\text{V}$ est le vanadium ${}^{51}_{24}\text{V}$.
 V F Il fait référence à un autre nom de la déesse de la beauté Freyja.
 V F L'oxyde de Vanadium V_2O_5 est utilisé comme catalyseur au cours de la synthèse de l'acide sulfurique.

3. Parmi les réactions suivantes, laquelle(lesquelles) est(sont) des réactions acide-base ?

- V F $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{NH}_4^+_{(aq)}$
 V F $\text{H-H}_{(g)} + \text{Cl-Cl}_{(g)} = 2 \text{H-Cl}_{(g)}$
 V F $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3_{(l)} = \text{CH}_3\text{C(OH)CH}_2_{(l)}$

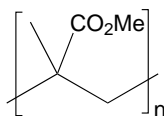
4. Parmi les structures de LEWIS suivantes, laquelle(lesquelles) participe(nt) à la description du méthylisonitrile $\text{CH}_3\text{-NC}$?

- V F $\text{H}_3\text{C}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{C}}\text{I}$
 V F $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}\text{I}$
 V F $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\bar{\text{N}}}-\overset{\oplus}{\bar{\text{C}}}\text{I}$

5. L'oxymétrie est une technique permettant notamment de mesurer le taux de dioxygène fixé sur l'hémoglobine du sang grâce à l'absorption de la molécule à 990 nm. Parmi les propositions suivantes, laquelle(lesquelles) est(sont) correcte(s) ?

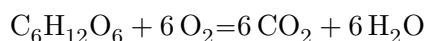
- V F Le rayonnement utilisé est dans le domaine de l'ultra-violet.
 V F Pour l'Homme, l'hème de l'hémoglobine comporte un ion cobalt.
 V F Le monoxyde de carbone est un compétiteur du dioxygène, empêchant la fixation de ce dernier sur l'hémoglobine.

6. Concernant le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) correcte(s) ?



macromolécule de PMMA

- V F La synthèse anionique de ce polymère peut avoir lieu dans l'eau.
- V F Ce polymère est notamment vendu commercialement sous le nom de Plexiglas®.
- V F Ce polymère peut être directement synthétisé à partir de l'acide méthacrylique.
7. Parmi les affirmations suivantes concernant les électrons autour d'un atome, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ?
- V F Le nombre quantique azimutal (aussi appelé nombre quantique secondaire) peut prendre $2l+1$ valeurs.
- V F Le nombre de spin s peut prendre les valeurs : -1 et +1.
- V F La connaissance de tous les nombres quantiques pour tous les électrons d'un atome ne permet pas de connaître de manière précise la position dans l'espace de ces derniers à chaque instant.
8. Concernant la spectrométrie UV-Visible, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) correcte(s) ?
- V F Le coefficient d'extinction molaire dépend de la longueur d'onde.
- V F L'absorbance d'une solution est indépendante de sa concentration.
- V F L'absorbance est inversement proportionnelle au trajet optique.
9. Les aldéhydes peuvent être caractérisés par une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?
- V F Ce test est celui de la liqueur de Fehling.
- V F Le produit de réaction est l'alcool correspondant à l'aldéhyde de départ.
- V F Ce test est négatif vis-à-vis d'une cétone.
10. Parmi les affirmations suivantes concernant la synthèse d'un organomagnésien, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ?
- V F La réaction peut être amorcée à l'aide de diiode.
- V F Le cyclohexane est un bon solvant pour cette réaction.
- V F Généralement, la synthèse ne se déroule pas à l'air libre à cause du diazote contenu dans l'air.
11. La respiration cellulaire fournit de l'énergie nécessaire aux cellules. Cette dernière nécessite l'enchaînement de plusieurs étapes dont le bilan de la séquence est le suivant :



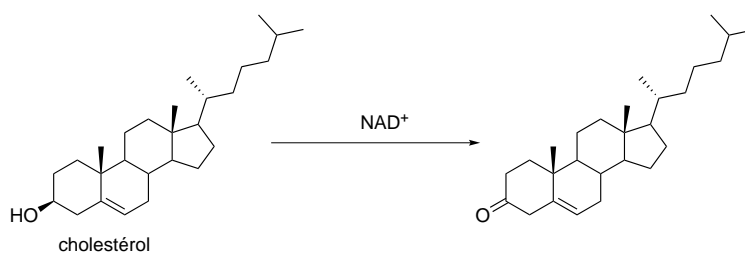
Parmi les affirmations suivantes, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ?

- V F Au cours de cette réaction, le dioxygène est réduit.
- V F Le glucose est un oxydant.
- V F Le nombre d'oxydation du carbone dans le dioxyde de carbone est de +IV.

12. On considère l'action de HBr sur le pent-1-ène. Parmi les affirmations suivantes, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ?

- V F La réaction est une réaction d'élimination.
 V F La réaction est régiosélective et stéréosélective.
 V F Le proton H^+ se fixe préférentiellement sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison.

13. La Nicotinamide Adénine Dinucléotide NAD^+ est une coenzyme susceptible de réagir avec le cholestérol selon la réaction suivante :



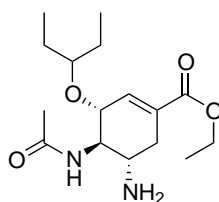
Parmi les affirmations suivantes, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ?

- V F Le cholestérol fait partie de la famille des stéroïdes.
 V F Lors de cette réaction, le NAD^+ joue le rôle d'oxydant.
 V F Le cholestérol possède exactement quatre atomes de carbone asymétriques.

14. Parmi les affirmations suivantes concernant les composés carbonylés, laquelle(lesquelles) est(sont) exacte(s) ?

- V F Les aldéhydes sont susceptibles d'être réduits et oxydés.
 V F La formation d'un énolate à partir d'un dérivé carbonylé est possible en milieu acide.
 V F La protection d'une cétone par l'éthane-1,2-diol (ou éthylène glycol) est facilitée en présence d'un excès d'eau.

15. A partir la nature des fonctions chimiques présentées dans la molécule de l'oseltamivir (vendue sous le nom commercial de Tamiflu) représentée ci-dessous, une étape de la stratégie de synthèse peut consister à :



- V F Faire réagir l'éthanol sur un chlorure d'acyle.
 V F Faire réagir l'anhydride acétique avec une amine.
 V F Faire réagir un organomagnésien avec l'ammoniac pour obtenir l'amine primaire.

2 Les halogènes

2.1 Les éléments

La famille des halogènes est constituée des éléments chimiques de la 17^e colonne du tableau périodique. Ces éléments chimiques sont le fluor ${}^9\text{F}$, le chlore ${}^{17}\text{Cl}$, le brome ${}^{35}\text{Br}$, l'iode ${}^{53}\text{I}$ et l'astate ${}^{85}\text{At}$.

1. Quelle est l'étymologie du terme halogène. Justifier cette dénomination dans le cas du dichlore.

2. Donner la configuration électronique du fluor et de l'astate. Combien les halogènes possèdent-ils d'électrons de valence ?

3. Sous quels états stables peut-on trouver les éléments halogènes dans la nature sous forme monoatomique ? Sous forme diatomique ? Justifier.

4. Attribuer à chaque atome d'halogène son électronégativité (échelle de PAULING) : 3,0 ; 4,0 ; 2,5 ; 2,8 ; 2,2. Justifier.

5. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans les molécules suivantes : Cl_2 , HCl , HOCl .

2.2 Les halogénures

2.2.1 Titrage d'un mélange d'ions halogénures

On dispose d'une solution contenant deux ions halogénures X_1^- et X_2^- dont on souhaite déterminer la nature et la concentration. On réalise pour cela un titrage potentiométrique. Le montage utilisé est le suivant :

- Dans un bécher (B1) on ajoute un volume $V_i = 10,0$ mL du mélange d'halogénures KX_1 et KX_2 à titrer et une électrode d'argent. On dispose au-dessus de ce bécher une burette contenant une solution de nitrate d'argent ($C_{\text{Ag}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Dans un autre bécher (B2) on place une électrode de référence, l'électrode au calomel saturée (ECS). Cette électrode plonge dans une solution de nitrate de potassium de concentration, $C = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Entre les béchers, on place un pont salin.

On mesure la force électromotrice entre les deux électrodes de la cellule galvanique à l'aide d'un millivoltmètre. Cette mesure est réalisée pour chaque valeur de volume de nitrate d'argent ajouté. La courbe de titrage obtenue est présentée figure 1.

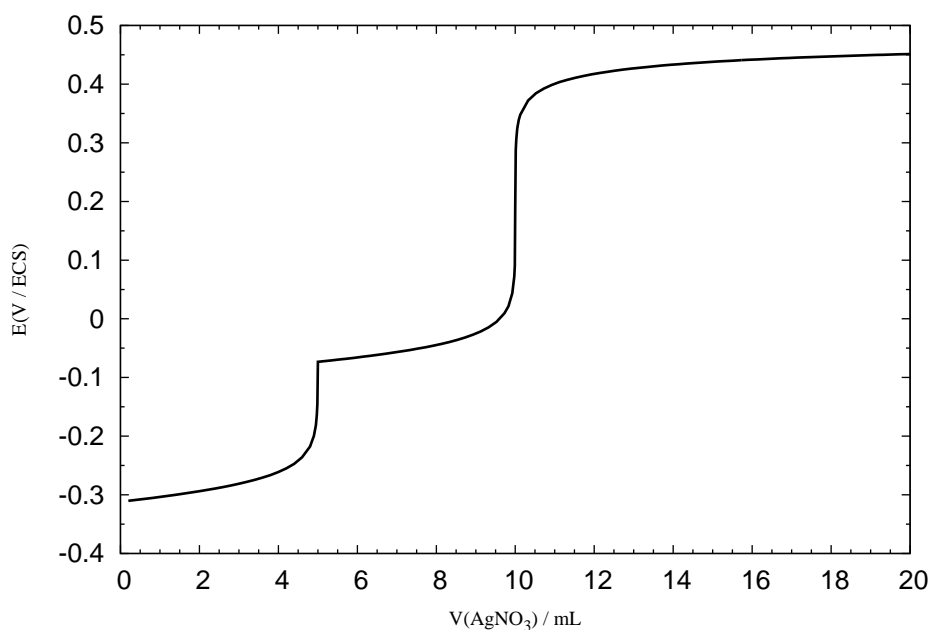
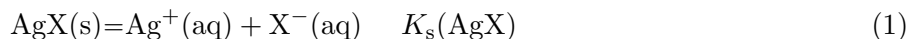


FIGURE 1 – Titrage potentiométrique (référence : ECS) d'un volume $V_i = 10,0$ mL d'un mélange d'halogénures de potassium KX_1 et KX_2 par une solution de nitrate d'argent de concentration $C_{\text{Ag}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

DÉFINITIONS IMPORTANTES :

- On définit la constante de solubilité (notée K_s) comme la constante associée à l'équation de la dissolution du solide AgX en ses ions constitutifs en solution :



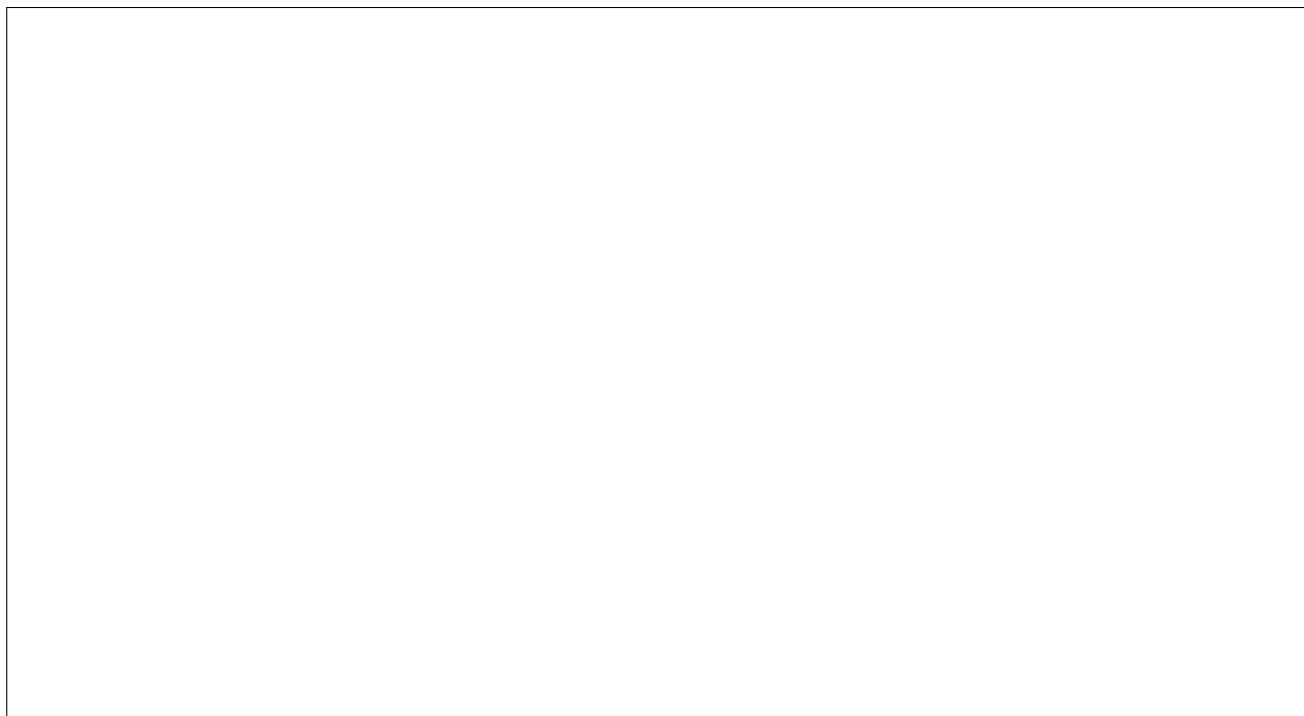
L'activité d'une espèce solide est égale à 1 et celle d'une espèce en solution sera prise égale au rapport de sa concentration sur la concentration standard $c^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Le potentiel E pris par une électrode plongeant dans une solution contenant un oxydant et un réducteur du même couple peut être exprimée par la relation de NERNST. Cette valeur de potentiel est associée, par convention, à une demi équation redox écrite dans le sens de la réduction :

$$\text{Ox} + n e^- = \text{Red} \quad E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{\alpha}{n} \log \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \quad (2)$$

où $E^\circ(\text{Ox/Red})$ est le potentiel standard du couple redox, a_i l'activité de l'espèce i et $\alpha = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,060 \text{ V}$ à 298 K.

1. Représenter le montage expérimental.



2. Pourquoi n'a-t-on pas placé les deux électrodes dans le même bécher ? Quel est l'intérêt du pont salin ?



On considérera par la suite que tout se passe comme si, dans le montage utilisé, les deux électrodes se trouvent dans le même béccher.

3. On sait que les halogénures en présence sont soit Cl^- , soit Br^- soit I^- . Quelles peuvent être les équations des réactions mises en jeu dans ce titrage ? Justifier la présence de deux sauts de potentiel. Justifier notamment que les ions halogénures présents en solution seront titrés séparément.

Nous allons maintenant essayer de montrer que pour la première partie du titrage ($V < V_{eq1}$), il est possible de trouver une grandeur A vérifiant :

$$A = \frac{V_{eq1}}{K_{s1}} - \frac{V}{K_{s1}}$$

où V est le volume de nitrate d'argent versé, K_{s1} est le produit de solubilité du premier ion halogénure titré et V_{eq1} le premier volume équivalent.

4. Montrer que pour $V < V_{eq1}$, on a les quatre relations suivantes :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= c^\circ 10^{\frac{E - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}{\alpha}} & [\text{X}_1^-] &= \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} (c^\circ)^2 \\ [\text{K}^+] &= \frac{C_{\text{Ag}} V_{eq1}}{V_i + V} + [\text{X}_2^-] & [\text{NO}_3^-] &= \frac{C_{\text{Ag}} V}{V_i + V} \end{aligned}$$

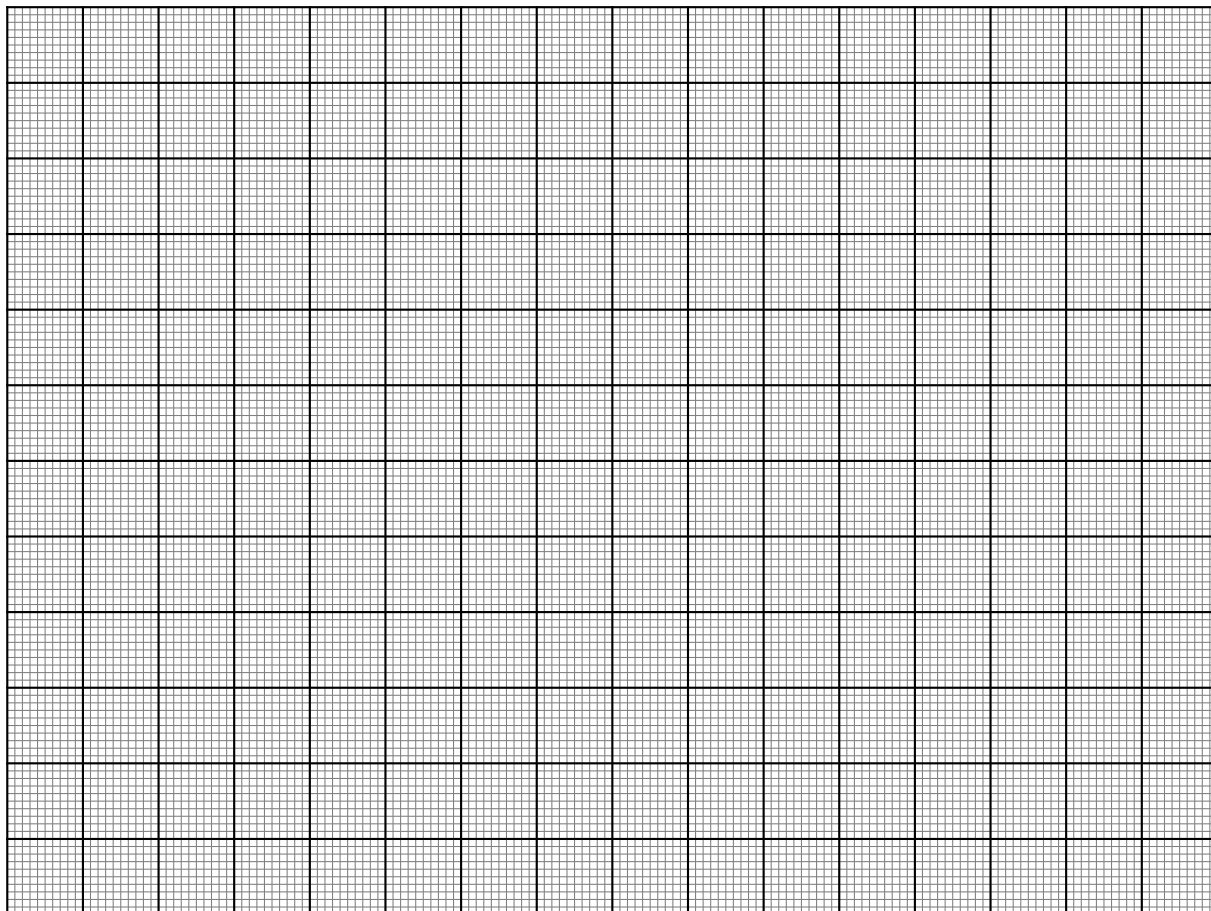
où $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+]$ la concentration en ions argent en solution.

5. Montrer alors que pour $V < V_{eq1}$, on a :

$$\frac{(V_i + V)(c^\circ)^2}{C_{Ag}[Ag^+]} = \frac{V_{eq1}}{K_{s1}} - \frac{V}{K_{s1}}$$

6. Proposer une méthode graphique permettant de déterminer la constante K_{s1} et le premier volume équivalent. Sur la base des résultats obtenus et résumés dans le tableau suivant, déterminer les valeurs de K_{s1} et de V_{eq1} .

V / mL	1	1,5	2	3	3,5	4	4,5
$10^{14} [Ag^+] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	3,76	4,58	5,15	7,60	9,61	14,2	24,5



7. À partir des données expérimentales, on a obtenu pour $V_{eq1} < V < V_{eq2}$:

$$Y = -9,64.10^{11} X + 9,58.10^{12}$$

où Y et X ont été définis à la question précédente. En déduire la nature des halogènes dosés, ainsi que leurs concentrations respectives.

2.2.2 L'eau régale

L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. *Elle est appelée ainsi car elle a la propriété de dissoudre des métaux tel que l'or ou le platine, insoluble dans des acides simples non concentrés. L'eau régale est notamment utilisée pour nettoyer la verrerie en chimie ou obtenir de l'or ultra pur. Elle fut également utilisée lors de la Seconde Guerre Mondiale, au moment de la conquête du Danemark par le troisième Reich, par George de HEVESY, un chimiste hongrois, qui voulut éviter le vol par les Nazis du prix Nobel en or de Max von LAUE et James FRANCK. Il réalisa la dissolution des deux médailles et la solution résultante fut gardée dans un laboratoire à l'institut Niels BOHR. George de HEVESY récupéra la solution après la guerre. La précipitation d'un sel d'or fut provoquée et la société NOBEL refondit la distinction à partir de l'or du premier prix.*

Nous allons essayer de comprendre le mode d'action de l'eau régale. Pour cela vous pourrez raisonner par analogie avec les réactions acides-bases en considérant comme particule échangée l'électron.

1. Montrer à partir de la relation de NERNST, donnée à l'équation (2), que pour une réaction entre un oxydant 1 et un réducteur 2, la constante de réaction est égale à :

$$\log K^\circ = \frac{n}{\alpha} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

où n est le plus petit commun multiple de n_1 et n_2 , nombre d'électrons échangé par les couples 1 et 2.

2. 2.1 L'acide chlorhydrique seul est-il capable d'oxyder l'or et donc de le dissoudre ? Justifier.

2.2 Comparer le pouvoir oxydant des ions NO_3^- et des ions H^+ . Conclure quant à la transformation se produisant quand l'or est plongé dans une solution d'acide nitrique pur ou dans une solution d'acide chlorhydrique pur. Calculer la constante de la réaction la plus favorable.

3. 3.1 Quelle peut-être l'influence de la complexation sur la valeur du potentiel standard d'un couple ? Discuter le cas notamment où l'espèce complexée, par un ligand L, est l'oxydant.

3.2 Que se passe-t-il quand on rajoute de l'acide chlorhydrique à une solution d'acide nitrique dans laquelle plonge une feuille d'or ?

4. Calculer les proportions d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique à mélanger pour être dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dissolution de l'or.

L'acide nitrique commercial est vendu en solution à 90 % en masse avec une densité de $1,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. L'acide chlorhydrique commercial est vendu en solution à 37 % en masse avec une densité de $1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

5. En déduire les proportions volumiques d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique à mélanger.

6. Combien faut-il de solution pour dissoudre 175 grammes d'or pur (poids des médailles jusqu'en 1980, elles sont aujourd'hui fabriquées avec un mélange d'or et d'argent).

2.3 L'eau de javel

L'eau de javel peut être obtenue de la façon suivante. On part d'une solution saturée de chlorure de sodium dans laquelle on plonge deux électrodes de platine. On applique une différence de potentiel entre les deux électrodes et on observe à une des électrodes un dégagement gazeux de dichlore. De plus en ajoutant

quelques gouttes de phénolphtaléine à la solution on constate l'apparition d'une coloration rose à l'autre électrode (pour l'obtention de l'eau de javel, on ne met pas de phénolphtaléine dans la solution).

L'eau de javel contient des ions hypochlorite, issus de la réaction du composé formé à l'anode avec le composé formé à la cathode. Au cours de cette réaction, de l'eau et du chlorure de sodium sont également formés.

1. Écrire et ajuster l'équation de la réaction conduisant à la formation de l'hypochlorite.

Le pourcentage de chlore actif représente la masse de dichlore formée à partir de 100 g d'eau de javel.

2. Calculer le volume de solution de chlorure de sodium de concentration $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qu'il faut électrolyser pour obtenir un litre d'eau de javel à 9,6 % de chlore actif.

3. Calculer le temps que prendrait une telle électrolyse avec une intensité de 0,1 A traversant le circuit.

Données

- Constantes :

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad \mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

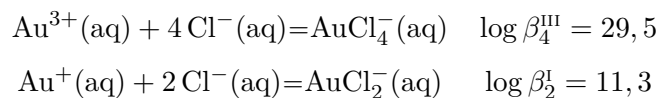
- Constantes de solubilité à 298 K :

	AgCl	AgBr	AgI
pK_s	9,75	12,3	16,1

- Constantes d'acidité à 298 K :

	HCl / Cl ⁻	HNO ₃ / NO ₃ ⁻	HOCl / ClO ⁻
pK_a	-8,0	-1,3	7,5

- Constantes de formation des complexes de l'or à 298 K :



- Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

	$\text{Au}^{+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) / \text{Au}(\text{s})$	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) / \text{NO}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^{-}(\text{aq})$
E° / V	1,83	1,52	0,80	1,36
	$\text{HClO}(\text{aq}) / \text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{H}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	
E° / V	1,63	0	1,23	

Aucune notion spécifique en spectroscopie photoacoustique n'est prérequis pour répondre aux questions de ce sujet. Aucune question ne portera sur le montage électrique ou le fonctionnement de l'oscilloscope. Par souci de simplification, la notion d'enthalpie sera assimilée à l'« énergie » ; aucune question ne portera sur cet aspect thermodynamique.

3 Activité documentaire : spectroscopie photoacoustique

La spectroscopie photoacoustique, tout comme une spectroscopie d'absorption classique, mesure la réponse d'un échantillon soumis à un rayonnement lumineux. On mesure ici l'échauffement qui résulte de l'absorption de photons. Cet échauffement provoque une dilatation du milieu qui se traduit en ondes de pression. Ces ondes de pression sont ensuite transmises à l'air, cela forme une onde sonore. Un microphone enregistre les sons émis par l'échantillon irradié sous des impulsions laser périodiques. Un montage schématique est présenté en figure 2. La roue en rotation permet d'imposer la fréquence et la durée des impulsions laser. Il est possible d'analyser aussi bien des échantillons solides, liquides ou gazeux.

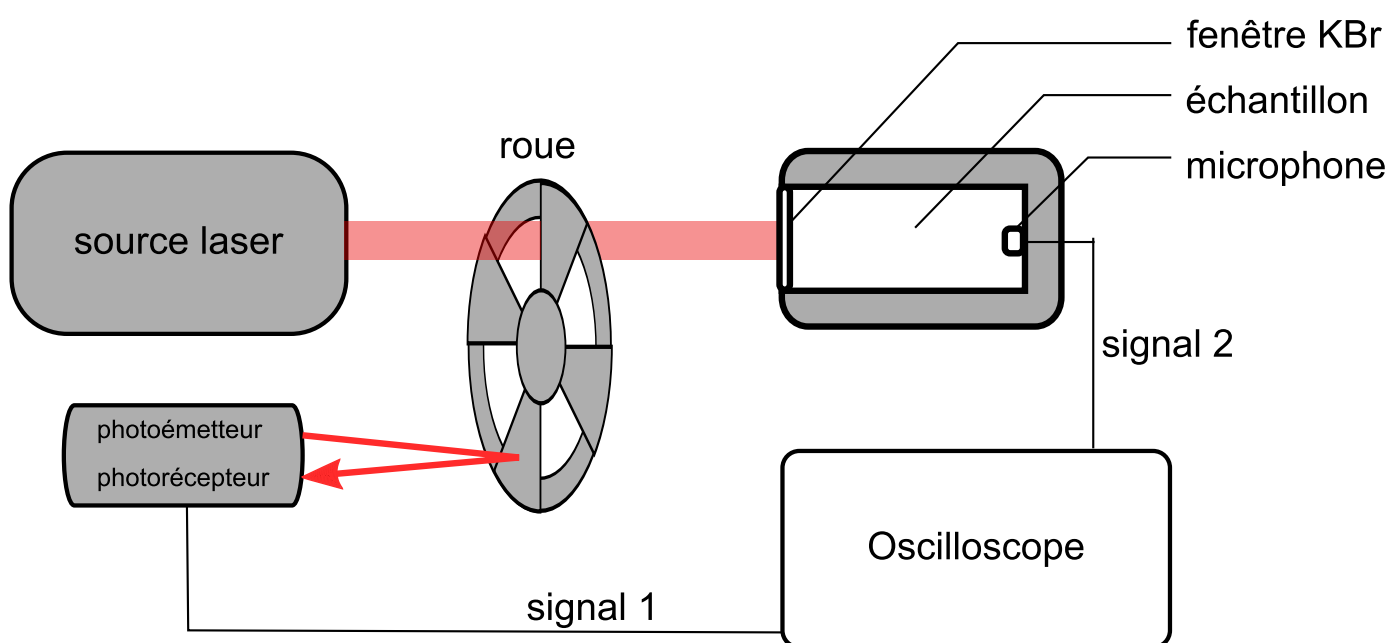



FIGURE 2 – Montage de spectroscopie photoacoustique. La roue est en rotation, elle présente une alternance de zones qui laissent passer ou non le rayonnement de la source.

3.1 Introduction à la méthode

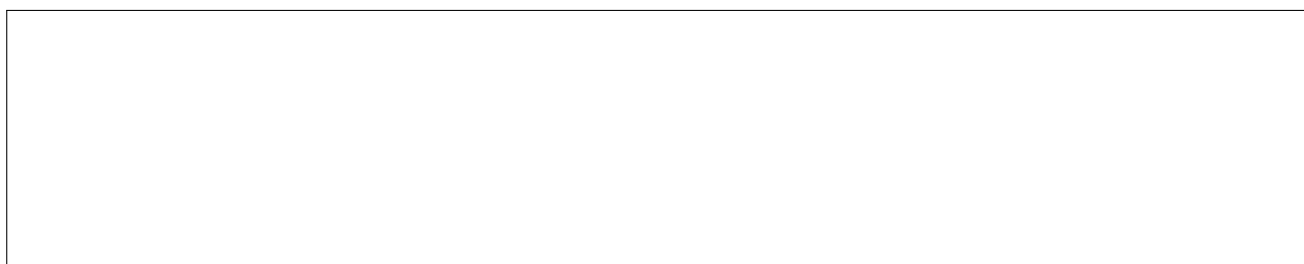
En spectroscopie infrarouge, l'absorption est possible s'il y a une variation du moment dipolaire lors de la vibration de la liaison excitée.

1. Rappeler ce qu'est un moment dipolaire.

2. Dans le cas de CO_2 , comparer la variation de moment dipolaire dans le cas où les deux oxygènes vibrent symétriquement par rapport à l'atome de carbone et dans le cas où ils vibrent asymétriquement. Justifier que CO_2 absorbe bien dans l'infrarouge.

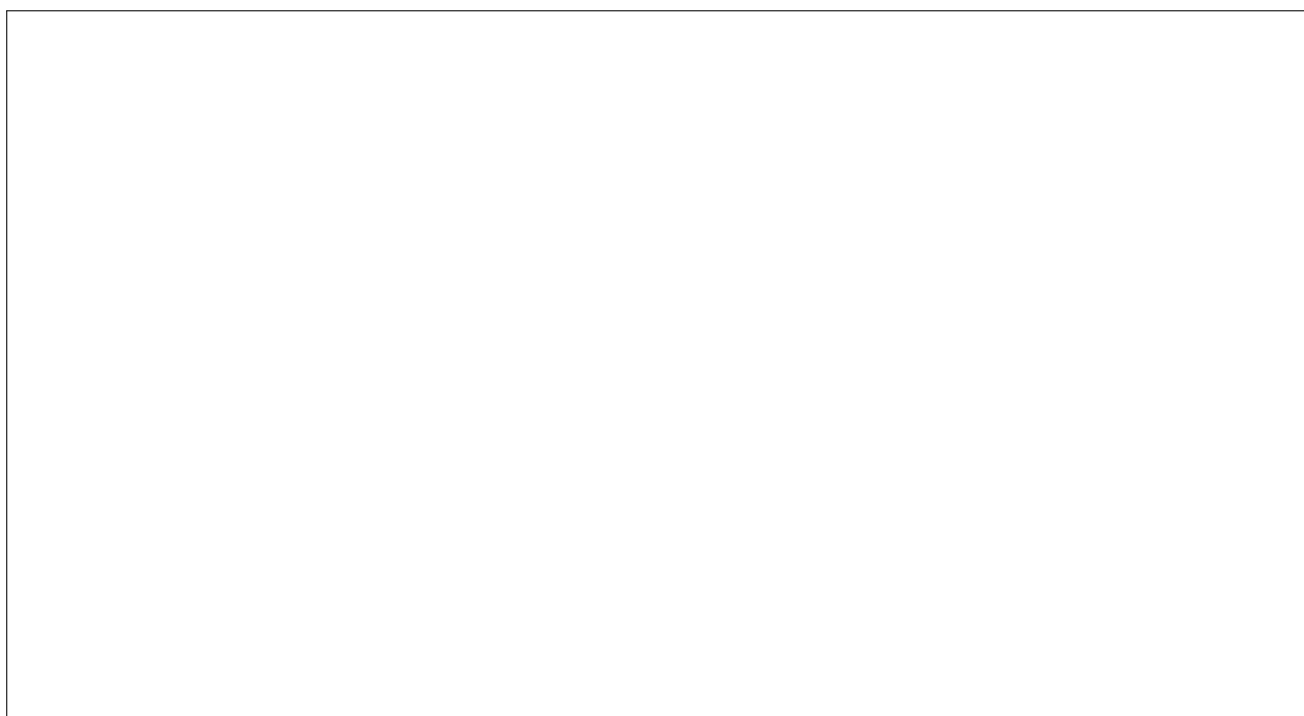


3. En appliquant un raisonnement analogue à la question précédente, prévoir si N_2 absorbe dans l'infrarouge.



Nous allons nous intéresser, dans un premier temps, à quelques résultats obtenus par la méthode décrite ci-dessus. On teste simplement ce système sur un échantillon de CO_2 gazeux. La longueur d'onde est fixée dans toute cette partie : on se place dans la gamme des infrarouges. On obtient à l'oscilloscope l'affichage représenté figure. 3. On peut observer deux signaux : un signal de référence (signal 1, figure 1) et un signal dû à l'onde sonore (signal 2, figure 1). On rappelle que la roue, en rotation, laisse passer ou non le rayonnement de la source.

4. Analyser et commenter les oscillogrammes obtenus.



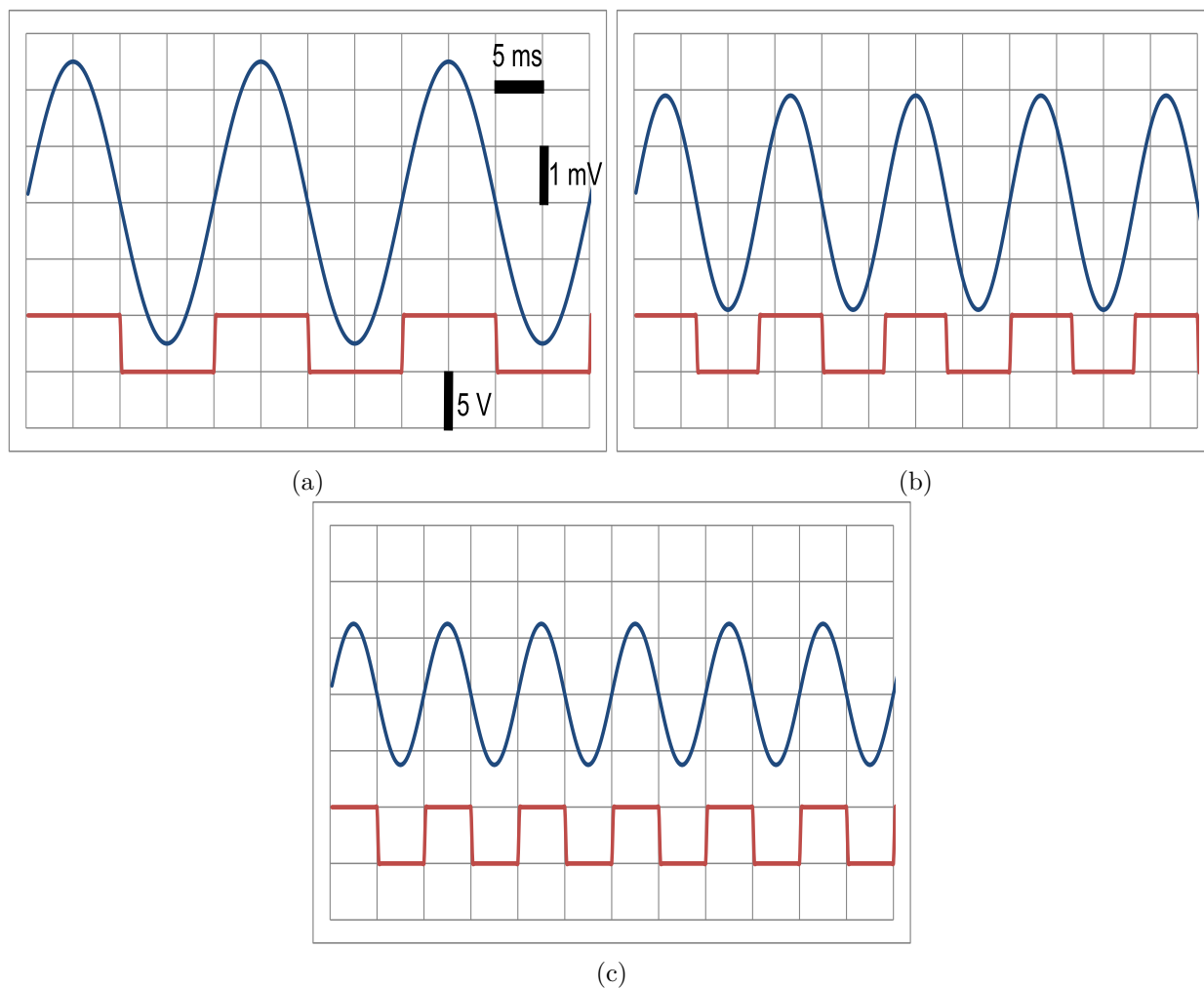


FIGURE 3 – Oscillogrammes obtenus avec un même échantillon gazeux de CO_2 , à une même longueur d'onde pour les trois acquisitions. L'échelle est identique pour les trois oscillogrammes.



3.2 Détermination d'une énergie de liaison

Définition : Un complexe est un édifice composé d'un centre (dans notre cas, le Cr) auquel viennent se lier une ou plusieurs molécules, alors appelées « ligands ».

Nous allons maintenant employer la spectroscopie photoacoustique pour mesurer des énergies : on parle de calorimétrie. Le système maintenant étudié est une solution de complexe de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans l'heptane. On cherche à mesurer la différence entre les énergies du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_2$ et du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5$, où CO et N_2 sont des ligands. On appellera *énergie de liaison* l'énergie à fournir pour réaliser la réaction suivante :

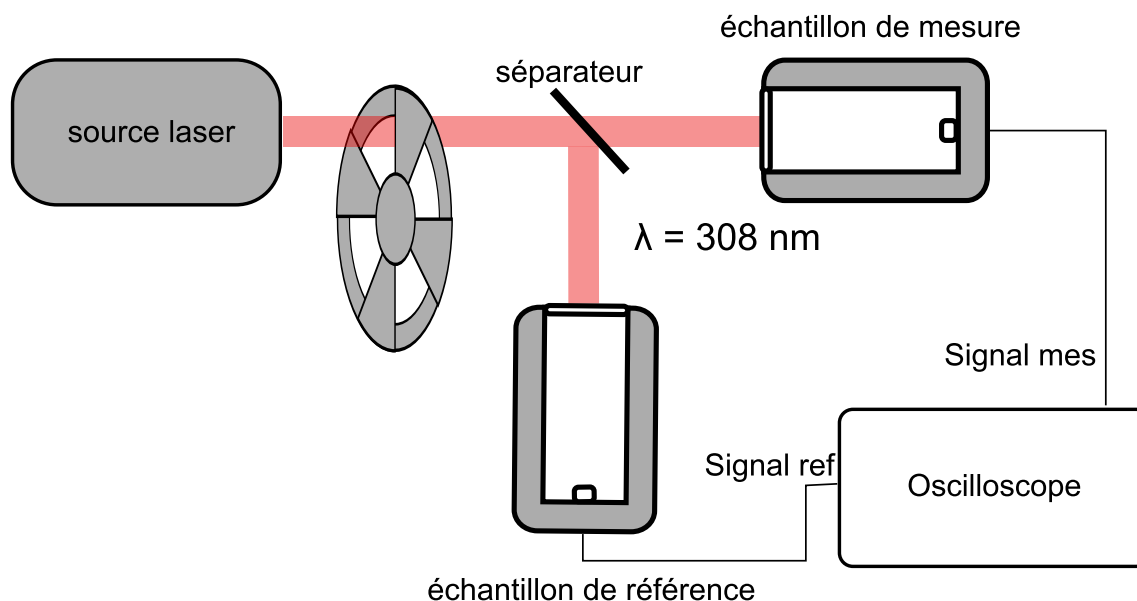
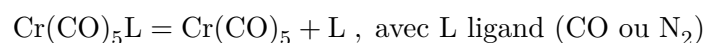
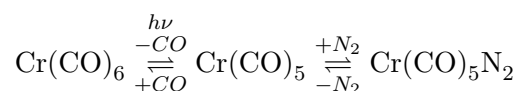


FIGURE 4 – Montage expérimental pour la calorimétrie photoacoustique



Pour cela, on considère une réaction d'échange de ligand activée par voie photochimique (l'énergie $h\nu$ nécessaire à la réaction est apportée par le biais d'un rayonnement de longueur d'onde 308 nm). On notera :



Cette expérience est menée avec une concentration en ligand maintenue élevée, afin de ne pas limiter la cinétique des échanges décrits ci-dessus. Sur la figure 5 sont représentés les niveaux énergétiques des différents complexes qui sont présents au cours de l'expérience.

Par ailleurs, on construit un échantillon de référence. Il s'agit d'une solution de HBP (*ortho*-hydroxybenzophénone) dans l'heptane. La concentration est fixée, telle qu'à la longueur d'onde de travail, cette solution absorbe la même énergie $E_{h\nu}$ que l'échantillon de mesure. Il ne se produit pas de réaction chimique dans l'échantillon de référence, on admettra que HBP se désexcite uniquement par transfert de chaleur vers le milieu extérieur, c'est-à-dire que l'échantillon de référence transforme toute l'énergie du rayonnement absorbé en chaleur, directement reliée à l'amplitude S_{ref} du signal de référence.

Le nouveau montage expérimental est présenté en figure 4. On admettra que le séparateur sépare le laser de la source en deux rayons lasers rigoureusement identiques.

- Proposer une (ou plusieurs) structure(s) de LEWIS représentant la molécule CO. À titre indicatif, la longueur de la liaison CO est de 112,8 pm dans le monoxyde de carbone et de 116,3 pm dans le dioxyde de carbone. Quel est le centre le plus nucléophile ? C'est par lui que se lie le ligand CO.

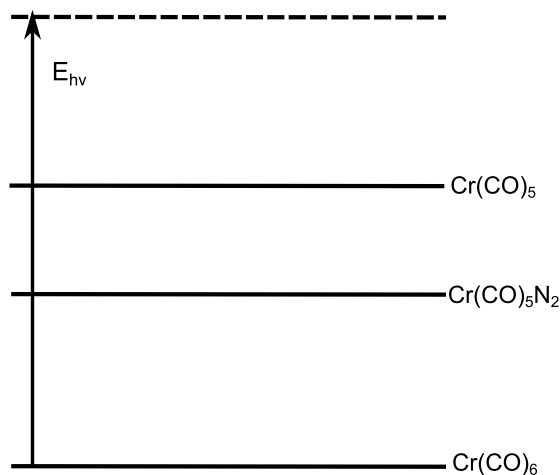


FIGURE 5 – Énergie associée à chaque complexe.

6. Selon la théorie VSEPR, quelle est la géométrie de AX_6 ? On admettra que le complexe $[\text{Cr(CO)}_6]$ est de cette géométrie. Le dessiner.

7. En phase liquide, l'obtention du spectre d'absorbance du complexe en solution peut être gênée à cause de l'éventuelle absorption du solvant. Quelle précaution expérimentale convient-il de prendre pour faire une mesure dans de telles conditions ?

Pour la suite du problème, les différences d'énergie considérées seront par convention toujours positives.

8. On cherche à relier l'énergie (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) du rayonnement à sa longueur d'onde par la formule :

$$E = h^\alpha c^\beta \lambda^\gamma \mathcal{N}_A^\delta$$

Par analyse dimensionnelle, retrouver les valeurs de α , β , γ et δ .

9. Que vaut l'énergie associée au rayonnement $E_{h\nu}$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ?

10. Dans le cas de la référence, il n'y a pas de réaction : en déduire une relation simple entre l'énergie $E_{h\nu}$ absorbée et $E_{cal,ref}$, l'énergie dissipée sous forme de chaleur.

11. En revanche, lorsqu'un complexe $\text{M}(\text{CO})_6$ absorbe un photon avec une énergie $E_{h\nu}$, il utilise une partie de cette énergie pour subir une dissociation. Représenter cette dissociation sur la figure 5 au moyen d'une flèche entre deux niveaux d'énergie associés aux complexes, initial et final. On notera la différence d'énergie associée E_{CO} .
12. Le complexe ainsi formé s'associe ensuite à un ligand N_2 . Représenter la transition sur la figure 5. On notera la différence d'énergie associée E_L . Cette réaction nécessite-t-elle ou libère-t-elle de l'énergie ?

13. Indiquer quelle est alors l'énergie restante E_{cal} qui sera dissipée sous forme de chaleur, en fonction de $E_{h\nu}$, E_{CO} et E_L . La représenter sur la figure 5.



On notera par la suite $E_1 = E_{h\nu} - E_{cal}$.

On définit le rapport R , entre l'amplitude du signal S_{mes} de l'échantillon de mesure et l'amplitude du signal S_{ref} de l'échantillon de référence :

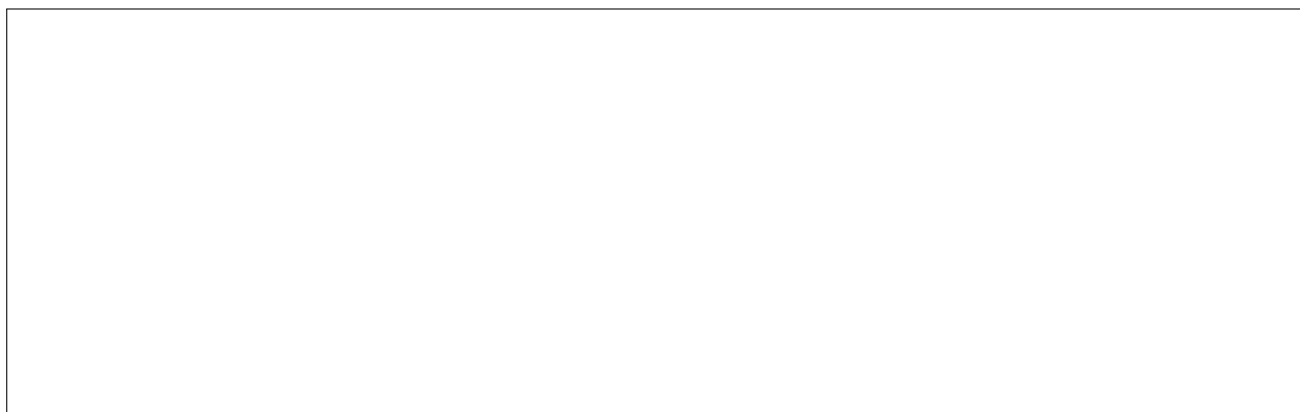
$$R = \frac{S_{mes}}{S_{ref}}$$

On admettra que l'amplitude du signal observé est proportionnelle à la quantité de chaleur libérée dans le milieu, ce qui permet d'écrire $R = \frac{E_{cal}}{E_{cal,ref}}$.

14. En prenant $E_{CO} > E_L$, R sera-t-il inférieur ou supérieur à 1 ?



15. Exprimer E_1 en fonction de $E_{h\nu}$ et R .



Cette équation est vraie pour un photon qui interagit *effectivement* avec le complexe. Cependant, tous les photons absorbés ne donnent pas lieu à la dissociation. Un photon absorbé induit une réaction avec une probabilité Φ . Ainsi, un complexe a une probabilité Φ de transmettre une énergie E_{cal} au milieu, et une probabilité $1 - \Phi$ de transmettre $E_{h\nu}$.

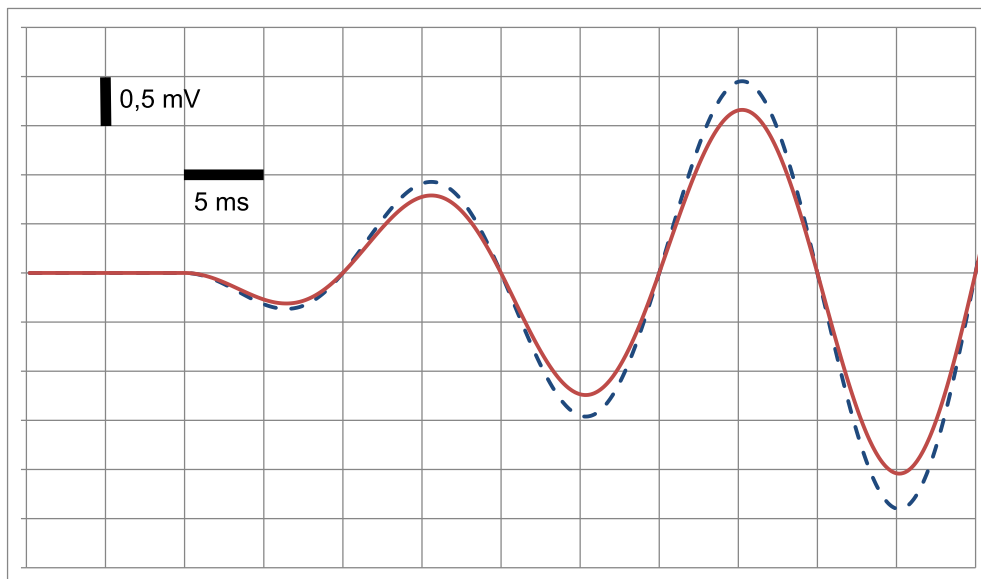


FIGURE 6 – Oscillogramme obtenu à la suite d'une unique impulsion laser pour une solution de complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et de N_2 . L'échelle est la même pour les deux signaux.

16. Corriger l'expression précédente pour tenir compte de la probabilité Φ .

Indication : on pourra commencer par exprimer l'énergie moyenne transmise sous forme de chaleur au milieu.

Ici, le laps de temps entre deux impulsions laser est suffisamment long pour étudier la réponse du système à une unique impulsion. Le résultat est présenté sur la figure 6.

17. Entre les deux signaux obtenus avec le ligand N_2 , représentés sur la figure 6, identifier quel est le signal de mesure, quel est le signal de référence. Estimer la valeur de R , en précisant la méthode employée.

18. En déduire la valeur de E_1 . On donne $E_{CO} = 162 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Phi = 0,73$, en déduire l'énergie de liaison entre $\text{Cr}(\text{CO})_5$ et N_2 . Commenter cette valeur.

Cette méthode requiert une détermination précise de la valeur de R .

19. Proposer une méthode pour réduire les incertitudes expérimentales sur R .

Données

- $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

4 Synthèse d'un alcaloïde : la conhydrine

La synthèse énantiosélective de composés chiraux est un défi pour les chimistes de synthèse. En effet, la majorité des molécules ayant une activité biologique sont chirales et seul l'un des énantiomères possède l'activité requise, l'autre étant soit inefficace, soit dangereux. L'exemple tristement célèbre du thalidomide, sédatif léger prescrit aux femmes enceintes dans les années 1960 sous forme racémique mais dont l'un des énantiomères est tératogène, reste dans toutes les mémoires.

L'une des méthodes de synthèse énantiosélective utilise comme substrats de départ des composés chiraux énantiomériquement purs, peu coûteux, présents dans la Nature en grande quantité. Le D-(–)-mannitol est un de ces composés, préparé industriellement par réduction du fructose ou simplement extrait d'exsudats d'algues. Il permet d'accéder rapidement et à peu de frais à des synthons chiraux énantiomériquement purs, véritables briques de synthèse pour l'élaboration de composés à haute valeur ajoutée.

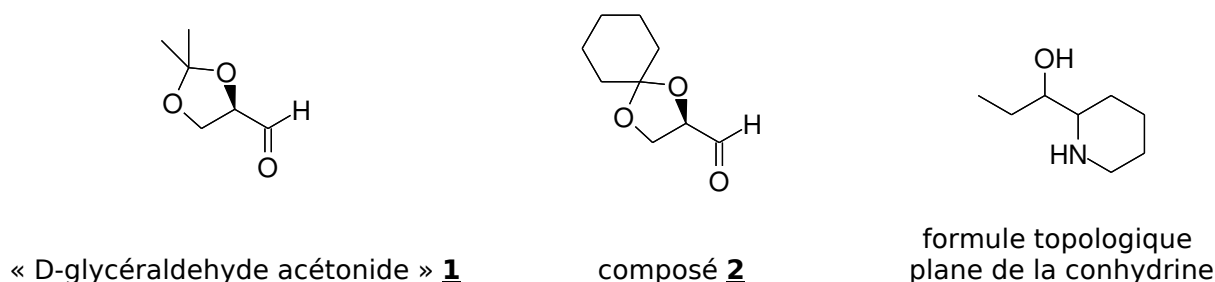


FIGURE 7 – Formules topologiques des composés étudiés

Nous allons nous intéresser ici au « D-glycéraldéhyde acétonide » **1** – ou, en nomenclature systématique, le (*R*)-(+)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldéhyde – et à un de ses analogues, le composé **2** [figure 7]. Après avoir étudié la synthèse et quelques propriétés de ces composés, nous verrons comment ce dernier a été utilisé dans la synthèse énantiosélective et diastéréosélective d'un stéréo-isomère de la conhydrine, un alcaloïde toxique.

◆ DONNÉES NUMÉRIQUES

On donne des estimations des pK_a des couples acidobasiques suivants, à la température $T = 298\text{ K}$ (R_1 , R_2 et R_3 sont soit des groupes carbonés, soit un atome d'hydrogène) :

couple	ion ammonium $R_1R_2R_3NH^+$ / amine aliphatique $R_1R_2R_3N$	ROH/RO ⁻	$H_2(g), Na^+/NaH$
pK_a	9 – 11	16 – 19	> 35

L'acide phosphorique H_3PO_4 , en solution aqueuse très concentrée, est assimilé à un monoacide fort.

L'ion periodate IO_4^- est engagé dans le couple oxydoréducteur IO_4^-/IO_3^- .

On rappelle que, selon les conditions d'enregistrement des spectres de RMN et selon la nature des molécules, et de manière totalement imprévisible, les couplages scalaires dans un système AX de protons du type R_2CHOH peuvent être ou ne pas être visibles sur le spectre.

On donne les masses volumiques des solvants suivants, à $T = 298\text{ K}$:

solvant	acétone	dichlorométhane	cyclohexane
$\rho/g \cdot mL^{-1}$	0,79	1,33	0,78

4.1 Synthèse et propriétés du « D-glycéraldéhyde acétonide »

Le « D-glycéraldéhyde acétonide » **1** est préparé à partir du D-(–)-mannitol **3** par la séquence représentée figure 8, selon le protocole en deux étapes proposé dès 1939 par BAER et FISCHER [*J. Biol. Chem.* **1939**, 128, 463-473]. Le chlorure de zinc(II) et l'acétone sont introduits sous forme anhydre.

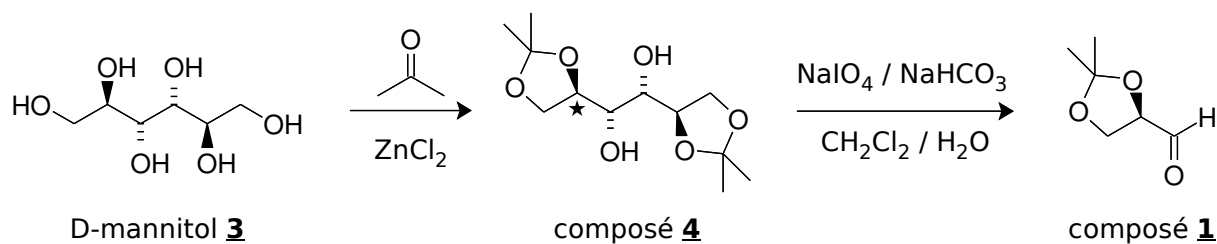


FIGURE 8 – Élaboration du « D-glycéraldéhyde acétonide »

1. Combien de structures tridimensionnelles (configurations) sont associées à la formule plane de la conhydrine ?

2. Représenter deux stéréo-isomères de nature différente pour le D-(–)-mannitol **3**, en précisant la relation de stéréo-isomérisie qui les lie.

3. Le D-(–)-mannitol **3** est-il chiral ? Détailler le raisonnement.

4. Donner en détaillant le raisonnement le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome de carbone stéréogène marqué d'une étoile dans la molécule **4**.

5. Quelle est le nom de la transformation **3** → **4** ?

Le spectre de RMN de la molécule **4**, enregistré en solution dans CDCl_3 , se présente sous la forme suivante :

- un singulet d'intégration 6H, à $\delta = 1,36$ ppm ;
- un singulet d'intégration 6H, à $\delta = 1,42$ ppm ;
- un doublet d'intégration 2H, à $\delta = 2,70$ ppm, $J = 6,7$ Hz ;
- un signal ressemblant à un triplet, d'intégration 2H, à $\delta = 3,75$ ppm, $J = 6,2$ Hz ;
- un doublet de doublets, d'intégration 2H, à $\delta = 3,98$ ppm, $J = 8,4$ Hz ; $J = 5,4$ Hz ;
- un multiplet d'intégration 4H, centré à $\delta = 4,16$ ppm.

Lorsque le composé **4** est dissous dans du diméthylsulfoxyde hexadeutééré $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$, le spectre de RMN est tout à fait analogue, à ceci près que le doublet anciennement à $\delta = 2,70$ ppm est retrouvé à $\delta = 4,63$ ppm.

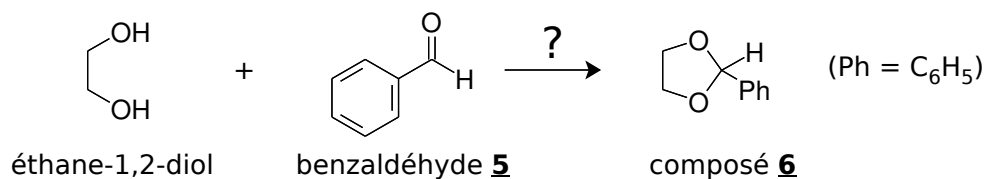
6. Seuls deux protons peuvent donner un signal doublet. Les identifier en détaillant le raisonnement.

7. En quoi l'information relative au changement de solvant confirme-t-elle cette attribution ? Détailler le raisonnement.

8. Expliquer précisément pourquoi le nombre de signaux apparaissant sur le spectre de RMN de la molécule **4** est si restreint.

Même si le passage du D-(–)-mannitol au composé **4** est très classique en synthèse organique, le protocole suivi est assez original. C'est pourquoi, dans un premier temps, on se propose d'étudier un modèle plus simple de cette transformation chimique [figure 9].

9. Écrire l'équation ajustée de la réaction de formation du composé **6** [figure 9].

FIGURE 9 – Réaction du benzaldéhyde 5 avec l'éthane-1,2-diol

Les conditions expérimentales usuelles pour réaliser la transformation décrite figure 9 sont les suivantes : on dissout un mélange équimolaire d'éthane-1,2-diol et de benzaldéhyde dans un solvant, en présence d'un acide. Le mélange est introduit dans un ballon équipé d'un décanteur de DEAN-STARK surmonté d'un réfrigérant à reflux.

10. Proposer un schéma du dispositif expérimental.

11. Quel est le rôle du décanteur de DEAN-STARK ? Pourquoi convient-il de l'utiliser ?

12. Entre le dichlorométhane et le cyclohexane qui solubilisent tous deux aussi bien les réactifs que le composé 6, quel solvant convient-il de choisir ? Détailler le raisonnement.

13. Entre l'acide sulfurique concentré et l'acide 4-méthylbenzènesulfonique (APTS, noté TsOH), quel acide convient-il de choisir ? Détailler le raisonnement.

14. Dans les conditions opératoires choisies, proposer un mécanisme pour le passage du benzaldéhyde et de l'éthane-1,2-diol au composé **6**. Préciser le(s) rôle(s) de l'acide choisi.

Dans leur protocole opératoire, réputé être l'un des plus efficaces pour la synthèse du composé **1**, BAER et FISCHER ajoutent dans 300 mL de propanone 10 g de D-(–)-mannitol, en présence de 60 g de chlorure de zinc(II) anhydre. Après agitation pendant trois heures à température ambiante, le milieu réactionnel devenu homogène est versé dans un mélange d'une solution aqueuse saturée en carbonate de potassium et d'éthoxyéthane. Le milieu hétérogène est agité vigoureusement pendant une demi heure, les solides sont éliminés par filtration et l'évaporation du filtrat conduit au composé **4** qui est purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole (rendement 55 %, pureté excellente).

On indique qu'en l'absence de chlorure de zinc(II), le rendement de la transformation est nul. On précise aussi que l'ajout de chlorure de zinc(II) anhydre à une solution aqueuse entraîne l'acidification de celle-ci.

15. Indiquer deux facteurs permettant d'expliquer le bon rendement en composé **4**, en dépit des conditions opératoires relativement « simples » mises en œuvre.

16. Interpréter le rôle catalytique du chlorure de zinc dans cette transformation.

17. Quel peut-être le rôle du traitement par la solution aqueuse saturée en carbonate de sodium ? Proposer une formule pour les solides éliminés par filtration après ce traitement.

18. Les auteurs indiquent qu'un produit secondaire **4'**, de formule $C_{15}H_{26}O_6$ est isolé dans le filtrat de recristallisation du composé **4**. Ce produit devient majoritaire devant le composé **4** si le temps de contact entre les réactifs est prolongé au delà de trois heures ou si le mélange des réactifs est chauffé avant le traitement par la solution aqueuse saturée en carbonate de sodium. Proposer une structure pour le composé **4'**.

19. En analysant le mécanisme de la transformation modèle, expliquer la régiosélectivité de la formation du composé **4** (formation du cycle dioxacyclopentane à cinq chaînons sur les sites 1C-2C et 5C-6C du D-(–)-mannitol et pas sur les sites 2C-3C et 4C-5C).

20. On n'observe pas la formation de cycles dioxacyclohexanes dans cette transformation. Proposer une interprétation. On pourra représenter un composé analogue à **4** comportant un tel cycle et s'intéresser à sa stabilité.

La seconde étape de la synthèse du composé **1** consiste à traiter le diol **4** par le periodate de sodium $NaIO_4$ (deux équivalents molaires) dans un mélange eau-dichlorométhane (1/20) en présence d'hydrogénocarbonate de sodium. Après deux heures d'agitation, du sulfate de magnésium anhydre est ajouté, les solides sont filtrés et le produit **1** est isolé par distillation fractionnée.

21. Quel type de transformation subit le composé **4** ?

22. En utilisant les données, ajuster l'équation de la réaction de formation du composé **1**.

L'utilisation du composé **1** présente quelques inconvénients. En particulier, sa durée de vie en présence d'acides aqueux est très limitée et il est très soluble dans l'eau. C'est pourquoi il est avantageusement remplacé par son homologue **2** (voir page 27). La préparation du composé **2** à partir du D-(–)-mannitol est analogue à celle de **1** mais le protocole est plus complexe et n'est pas étudié.

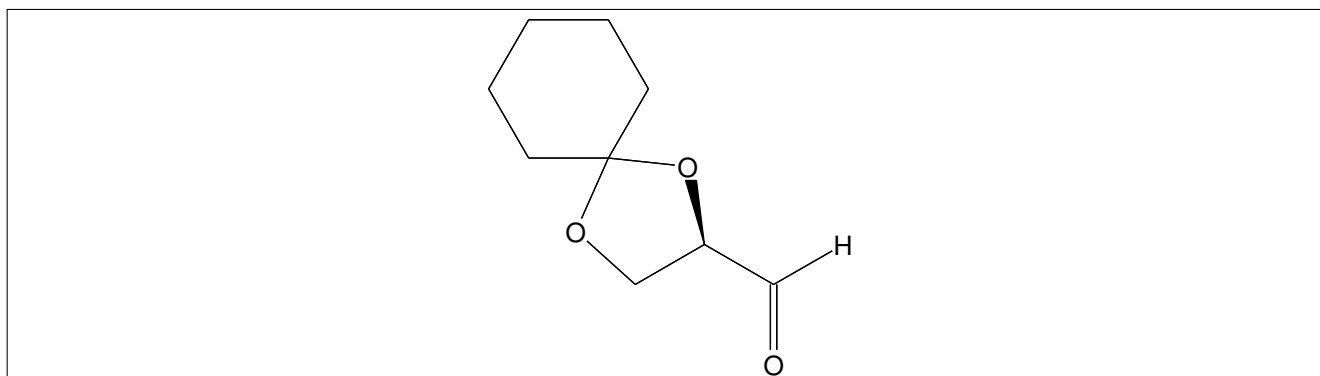
23. Expliquer qualitativement pourquoi les molécules **2** sont moins solubles dans l'eau que les molécules **1**.

Le spectre de RMN de la molécule **2**, enregistré en solution dans CDCl_3 , se présente de la manière suivante [T. SUGIYAMA *et al.*, *Agric. Biol. Chem.* **1984**, 48 (7), 1841-1844] :

- un multiplet large d'intégration 10H, centré à $\delta = 1,55$ ppm ;
- un doublet de doublets d'intégration 1H, centré à $\delta = 4,06$ ppm, $J = 8,6$ Hz ; $J = 5,6$ Hz ;
- un doublet de doublets d'intégration 1H, centré à $\delta = 4,18$ ppm, $J = 8,6$ Hz ; $J = 6,3$ Hz ;
- un doublet de doublets de doublets d'intégration 1H, centré à $\delta = 4,39$ ppm, $J = 6,3$ Hz ; $J = 5,6$ Hz ; $J = 2,0$ Hz ;
- un doublet d'intégration 1H, centré à $\delta = 9,72$ ppm, $J = 2,0$ Hz.

On précise que la présence d'un atome stéréogène entraîne la non équivalence des protons du groupe méthylène CH_2 et, qu'ainsi, le couplage entre ces deux protons redevient visible.

24. En explicitant le raisonnement, attribuer au mieux les signaux aux protons qui en sont responsables. On ne détaillera pas le signal d'intégration 10H.



4.2 Synthèse de la conhydrine

La conhydrine est un alcaloïde toxique contenu dans les feuilles et les racines de la cigüe, plante de la famille des *Apiaceae*. Les décoctions de ces plantes servaient dans l'Antiquité à exécuter les condamnés à mort, l'un des plus célèbres étant SOCRATE. La structure du produit naturel a été élucidée par SPATH et coll. en 1933.

On s'intéresse ici à la synthèse d'un isomère non naturel – la $(-)\text{-}\beta\text{-conhydrine}$ dont la structure tridimensionnelle est représentée sur la figure 10 – proposée par N. FADNAVIS et coll. [*Tetrahedron* **2009**, *65*, 6950-6952] à partir du D- $(-)$ -mannitol *via* le composé **2**. Sur la figure, les lettres identifient les atomes qui sont conservés tout au long de la synthèse. Le symbole \Rightarrow , systématiquement utilisé en analyse rétrosynthétique, placé entre deux molécules, indique que celle de gauche peut être préparée à partir de celle de droite.

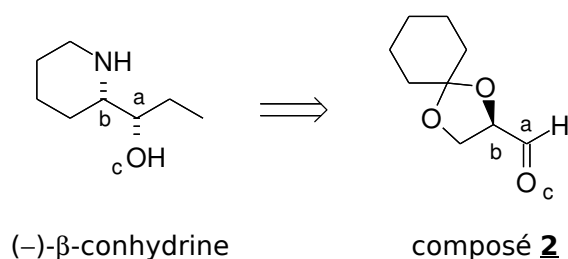


FIGURE 10 – Structure de la $(-)\text{-}\beta\text{-conhydrine}$ et relation structurale avec le précurseur **2**

Au lieu de dérouler la synthèse à partir du produit de départ **2**, nous allons utiliser la logique de l'analyse rétrosynthétique, en essayant de comprendre et de justifier les choix qui ont été faits par les auteurs (**RAPPEL : l'ordre des questions ne préjuge pas de leur difficulté, il y a des questions faciles même à la fin du problème**). Les différents défis sont les suivants :

- addition d'un groupe éthyle sur l'atome de carbone (a), avec contrôle de la stéréochimie ;
- « substitution » de l'atome d'oxygène porté par l'atome de carbone (b) par un atome d'azote, avec contrôle de la stéréochimie ;
- coupure de la liaison C–C dans le cycle dioxacyclopentane ;
- construction du cycle azacyclohexane (le préfixe *aza* indique qu'un atome d'azote remplace dans le cycle un chaîon carboné).

La construction du cycle azacyclohexane est effectuée à partir de l'amine **7** où la structure tridimensionnelle de la cible est déjà établie [figure 11], plus précisément sur le carbamate **9**. Deux étapes sont ensuite nécessaires pour obtenir la $(-)\text{-}\beta\text{-conhydrine}$ *via* le composé **11**.

L'exposition à température ambiante pendant quatre heures de l'azacyclohexène substitué **10** à une atmosphère de dihydrogène, en présence d'un catalyseur adéquat (palladium divisé déposé sur charbon), conduit avec un rendement de 98 % au composé **11** de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3$.

Sur le spectre d'absorption IR de la molécule **11** on relève les bandes suivantes [σ/cm^{-1}] : 3460, 2932, 2870, 2357, 1671, 1421, 1269, 1167.

Sur le spectre de RMN de la molécule, enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 300 MHz, on relève les signaux suivants :

- un triplet d'intégration 3H à $\delta = 1,01$ ppm, $J = 7,5$ Hz ;
- un multiplet d'intégration 2H centré à $\delta = 1,32$ ppm ;
- un singulet fin d'intégration 9H à $\delta = 1,46$ ppm ;
- un multiplet large d'intégration 6H centré à $\delta = 1,61$ ppm ;
- un singulet large d'intégration 1H centré à $\delta = 1,95$ ppm. Ce signal disparaît quand le spectre est réenregistré, une fois l'échantillon agité avec un peu d'eau lourde D_2O ;
- un multiplet d'intégration 1H centré à $\delta = 3,72$ ppm ;
- un multiplet large d'intégration 3H centré à $\delta = 3,96$ ppm ;

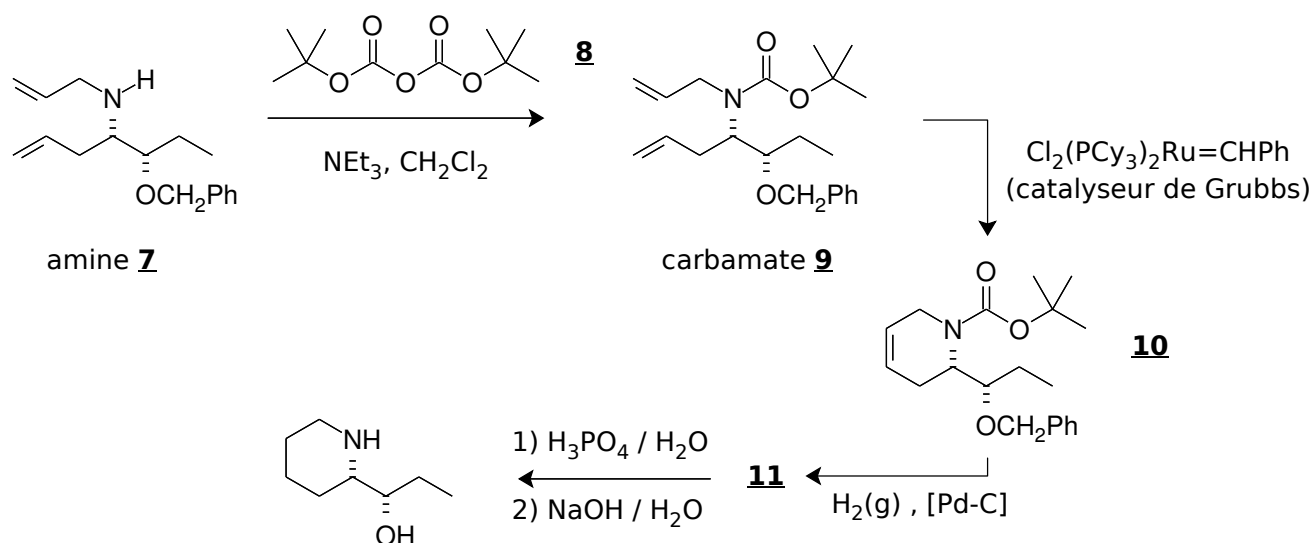


FIGURE 11 – Fermeture du cycle azacyclohexane et achèvement de la synthèse

Par rapport au spectre de RMN de la molécule **10**, on observe, entre autres, la disparition des signaux présents au delà de 5 ppm (un multiplet d'intégration 2H vers $\delta = 5, 6$ ppm et un multiplet d'intégration 5H vers $\delta = 7, 2$ ppm).

25. À l'aide de toutes les données fournies, identifier le composé **11** en détaillant le raisonnement. L'attribution complète des données spectroscopiques n'est pas demandée.

26. Proposer une structure pour le sous-produit de la transformation.

27. Expliquer la faiblesse relative de la valeur du nombre d'onde pour la bande d'absorption à $\sigma = 1671 \text{ cm}^{-1}$.

En solution dans le dichlorométhane, le composé **11** est traité par une solution aqueuse très concentrée d'acide phosphorique H_3PO_4 . Après dilution par de l'eau, une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium est ajoutée jusqu'à ce que le milieu soit basique. Le contenu de la phase aqueuse est extrait par du dichlorométhane, les phases organiques sont rassemblées, séchées et le solvant est évaporé. On isole la (-)- β -conhydrine sous forme d'un solide blanc.

28. La mise en contact du composé **11** et de la solution aqueuse acide conduit à la formation de la (-)- β -conhydrine (sous une forme à préciser) et de deux sous-produits gazeux (qui ne sont en pratique détectables que si l'on travaille avec des quantités suffisantes de réactifs!). Le premier trouble l'eau de chaux et le second est le méthylpropène. Identifier le gaz inconnu et ajuster l'équation de la réaction entre la solution aqueuse d'acide phosphorique (assimilée à une solution d'ions $\text{H}^+(\text{aq})$) et le composé **11**. On prendra garde à ne faire figurer dans l'équation que des espèces raisonnablement stables dans les conditions opératoires.

29. Pourquoi est-il nécessaire de rendre la phase aqueuse basique pour en extraire la (-)- β -conhydrine?

Le passage du diène **9** à l'azacyclohexène substitué **10** est une réaction de « métathèse cyclisante ». Elle se réalise en dissolvant le diène dans du dichlorométhane, en présence d'un catalyseur bien choisi, ici le « catalyseur de GRUBBS première génération » [Yves CHAUVIN, Robert GRUBBS et Richard SCHROCK ont reçu le prix NOBEL de chimie en 2005, le premier pour avoir compris le mécanisme de cette transformation, les deux autres pour avoir mis au point les catalyseurs permettant de la réaliser]. Le catalyseur [figure 11] est constitué d'un atome de ruthénium complexé par deux ions chlorure, deux molécules de tricyclohexylphosphane (PCy_3) et un ligand carbène CHPh .

30. En effectuant un bilan atomique, déterminer le sous-produit moléculaire de la réaction de passage de **9** à **10**. Interpréter le caractère thermodynamiquement favorable de la transformation, réalisée à température ambiante.

31. Comparer les nucléophilies de l'atome d'azote dans les composés **7** et **9**. Pourquoi la métathèse cyclisante est-elle réalisée sur le composé **9** et non sur l'amine **7**?

32. Quel a donc été le rôle du groupe COOCMe₃ dans cette synthèse ?

La construction du centre stéréogène portant l'atome d'azote se réalise sur l'imine **13**, elle-même aisément obtenue à partir de l'aldéhyde **12** [figure 12]. Dans l'étape de formation de l'amine **7**, deux équivalents et demi d'organomagnésien sont utilisés pour un équivalent d'imine.

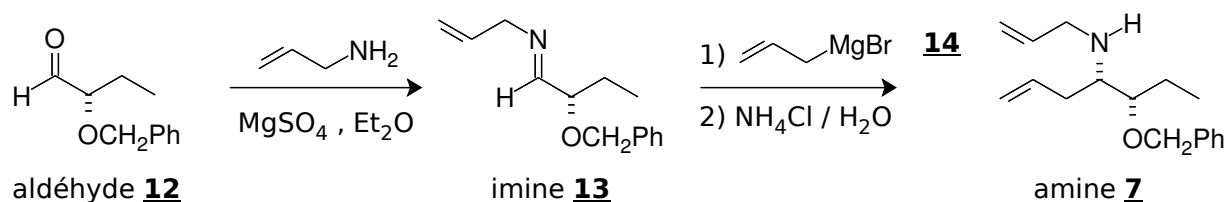


FIGURE 12 – Construction du centre stéréogène portant l'atome d'azote

33. Expliquer pourquoi l'imine **13**, comme son précurseur l'aldéhyde **12**, peut subir des additions nucléophiles de la part, par exemple, d'organomagnésiens.

34. Pour préparer le bromure de 3-propénylmagnésium **14** avec un bon rendement, il convient d'ajouter goutte à goutte, sous atmosphère inerte, une solution de 3-bromopropène anhydre (un équivalent molaire) dans l'éthoxyéthane anhydre à une suspension de magnésium (1,1 équivalent molaire) dans

l'éthoxyéthane, en maintenant un léger reflux du solvant. Au préalable, la verrerie et le magnésium auront été passés à l'étuve. Commenter tous les aspects du protocole proposé.

35. Par analogie avec l'action du bromure de 3-propénylmagnésium – noté RMgX – sur l'aldéhyde **12**, proposer un mécanisme schématique pour l'action de cet organomagnésien sur l'imine **13** et montrer qu'il peut *a priori* se former deux stéréo-isomères que l'on représentera. Quelle est la relation de stéréo-isomérisie qui les lie ?

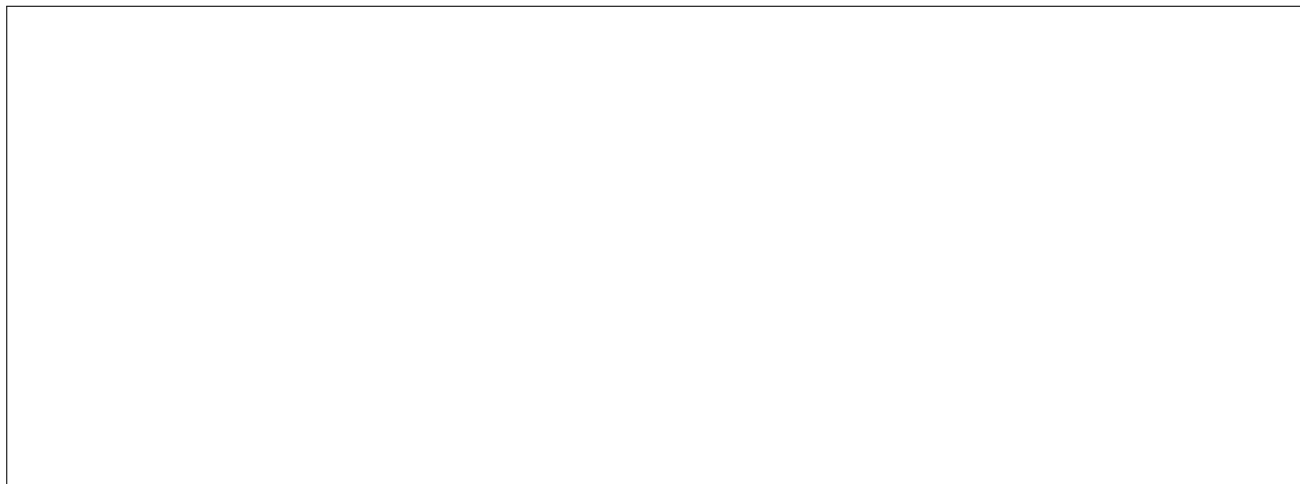
36. La réaction de l'organomagnésien sur l'imine est-elle renversable ? En déduire que l'évolution du système est *a priori* sous contrôle cinétique et pas thermodynamique. Détailler le raisonnement.

37. La formation de l'amine **7** est totalement stéréosélective : les auteurs ne détectent pas l'autre stéréo-isomère possible dans le brut réactionnel. Pour expliquer ce résultat, ils proposent un modèle stérique (modèle de « Cram chélaté ») fondé sur un blocage de la rotation conformationnelle autour de la liaison entre atomes de carbone 1C et 2C de l'imine (numérotation systématique) mettant en jeu l'interaction entre l'imine et une molécule d'organomagnésien. Indiquer quelle propriété de la molécule

d'organomagnésien est sollicitée dans ce phénomène et représenter le complexe formé (un chélate) entre les deux molécules.



38. Montrer que la double liaison C=N présente alors deux faces encombrées de manière différente et vérifier que le produit majoritaire obtenu après l'hydrolyse est bien l'amine **7**.

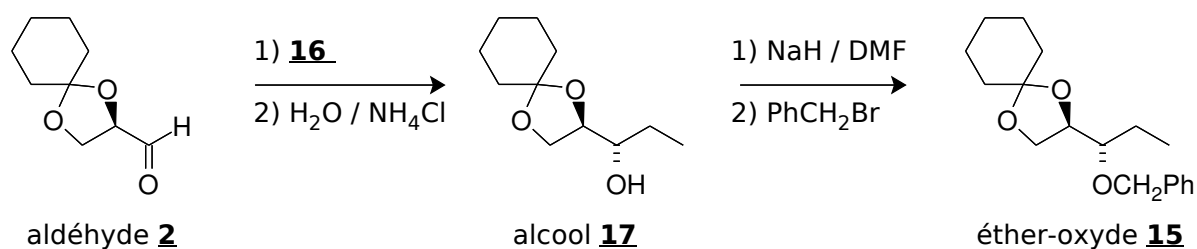


39. Dans la réaction de formation de l'imine **13**, quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre introduit dans l'éther (lui-même anhydre) ? Pourquoi faut-il en introduire ?



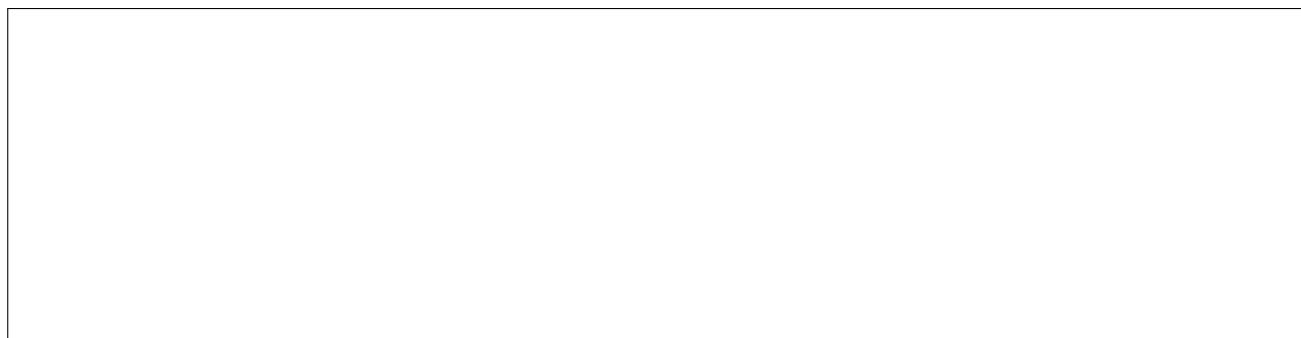
40. Proposer une suite d'étapes permettant de passer du composé **15** [figure 13] à l'aldéhyde **12**, dont la structure est donnée figure 12, page 37. On indiquera uniquement les réactifs mis en jeu et les conditions opératoires, sans donner les mécanismes des transformations envisagées.



FIGURE 13 – Élaboration de l'aldéhyde **12**

L'éther-oxyde **15** est préparé en deux étapes à partir du composé **2** [figure 13]. Dans un premier temps, ce dernier est traité par le composé **16**. Après hydrolyse, on obtient un alcool sous forme d'un mélange de deux stéréo-isomères **17** et **18** en proportions 97/3. Le composé **17** est isolé et transformé en éther-oxyde **15** par action de l'hydruire de sodium NaH en suspension dans le *N,N*-diméthylformamide ($\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{O}$, solvant polaire non protogène), suivie de l'action du bromophénylméthane PhCH_2Br (bromure de benzyle) dans ce même solvant.

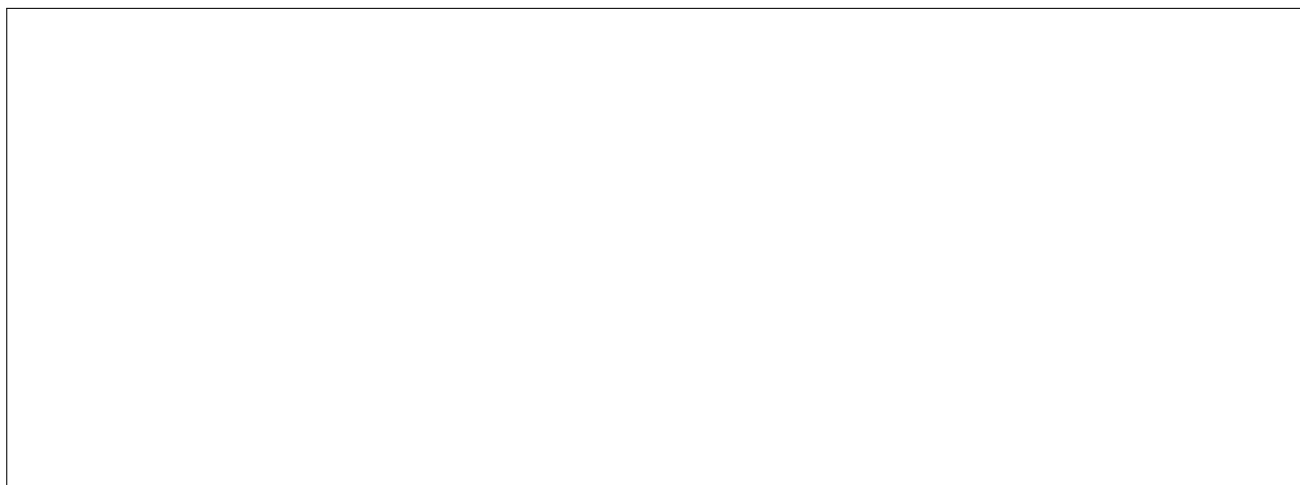
41. Quel est le rôle de l'hydruire de sodium dans l'élaboration de l'éther-oxyde **15**? Préciser le mécanisme de la réaction de formation de l'éther-oxyde en expliquant les raisons de ce choix.



42. Identifier le réactif **16** utilisé dans l'élaboration de l'alcool **17**.



43. Vérifier que le modèle « CRAM chélaté » développé question 37 ne permet pas d'expliquer la stéréosélectivité de la réaction de formation de l'alcool **17**. [Les auteurs proposent d'utiliser le modèle de FELKIN-ANH, fondé sur des considérations à la fois stériques et orbitales, qui lui, rend compte des résultats expérimentaux].



44. Quel a été le rôle du groupe PhCH_2 dans la synthèse de la $(-)\text{-}\beta\text{-conhydrine}$? Pourquoi avoir choisi ce groupe et pas un groupe méthyle ou éthyle?

