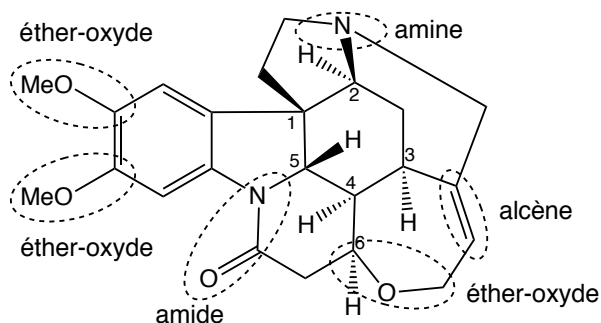


Corrigé du DM n°0 de Chimie : Révisions de chimie organique de PCSI

EXERCICE 1 : STEREOCHIMIE

1/



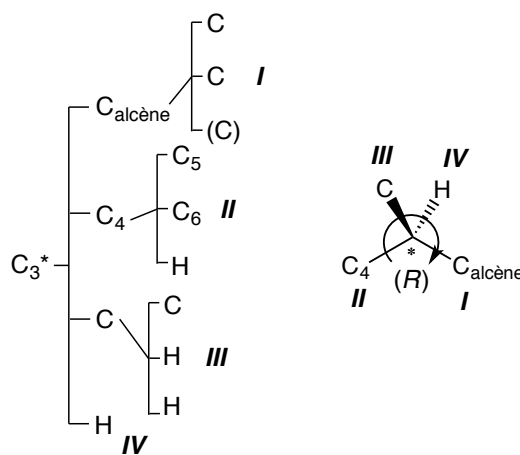
2/ - Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan (image spéculaire).

- Un composé énantiopur est un composé chiral qui n'est présent que sous la forme d'un seul de ses deux énantiomères.

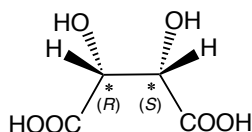
- Le dédoublé d'un mélange racémique de deux énantiomères, en mêmes proportions par définition, est la séparation au moins partielle de ces deux énantiomères.

3/ $C_1^* : (R)$ $C_2^* : (S)$ $C_3^* : (R)$
 $C=C : (Z)$

Pour C_3^* , On classe les substituants de l'atome de carbone asymétrique à l'aide des règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP), et on en déduit la structure du composé de configuration (R) .



4/



Cette molécule possède un plan de symétrie et est donc achirale : c'est un composé *meso*. Elle n'a donc aucun énantiomère, mais deux diastéréoisomères : l'acide $(2R, 3R)$ -tartrique et l'acide $(2S, 3S)$ -tartrique.

EXERCICE 2 : SELECTIVITE D'UNE REACTION CHIMIQUE

a) La réaction est régiosélective : en effet, on a addition sur la liaison $C=C$ d'un substituant $-Br$ et d'un substituant $-H$. Or, ce groupement $-Br$ s'additionne sélectivement sur l'atome de carbone de la liaison double ne portant pas l'autre substituant $-Br$ qui est déjà présent sur l'alcène.

b) La réaction n'est pas énantiosélective : à partir de chacun des deux substrats, on obtient un mélange racémique (car équimolaire) des deux énantiomères de droite $((R,R)$ et $(S,S))$, et le troisième produit (à gauche $((R,S))$ est achiral (composé *meso*).

c) En revanche, la réaction est diastéréosélective : à partir du (Z) -2-bromobut-2-ène, on obtient majoritairement les stéréoisomères (R,R) et (S,S) , énantiomères entre eux, et minoritairement leur diastéréoisomère (R,S) (et inversement à partir du (E) -2-bromobut-2-ène).

d) La réaction est diastéréospécifique : le (Z) -2-bromobut-2-ène et le (E) -2-bromobut-2-ène, diastéréoisomères entre eux, conduisent majoritairement à un couple d'énantiomères pour l'un et à leur diastéréoisomère pour l'autre.

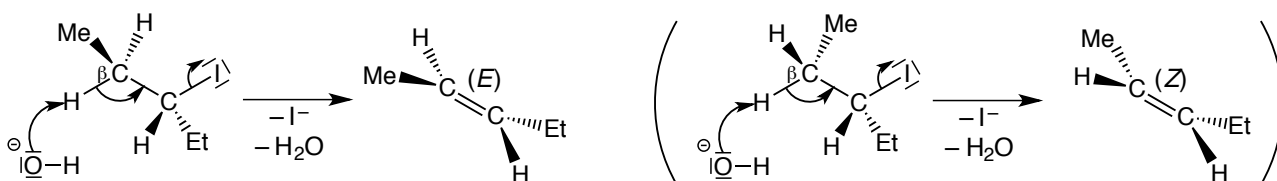
e) La question de l'énantiospécificité de la réaction ne se pose pas, car les deux alcènes ne sont pas énantiomères entre eux.

EXERCICE 3 : REACTIONS SUR LES HALOGENOALCANES

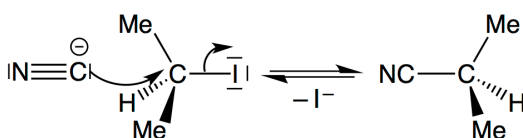
1/

a/		
b/		La réaction est diastéréosélective en suivant la règle de Zaitsev : le diastéréoisomère (<i>E</i>), le plus stable, est majoritaire
c/		Réaction qui n'est pas énantiosélective (racémisation)
d/		Pas de question de stéréosélectivité ici
e/		Obtention d'un sel d'ammonium (mélange racémique des deux énantiomères)
f/		Réaction partiellement régiosélective selon la règle de Zaitsev. On obtient majoritairement l'alcène le plus stable : le plus substitué.

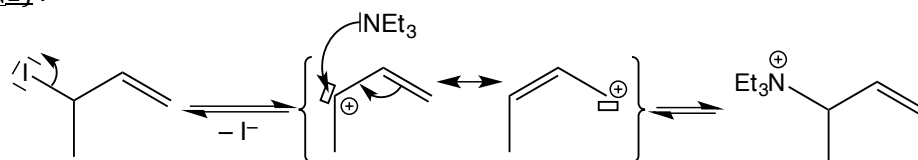
2/ Réaction b/ (E2) : stéréospécificité *via* une attaque de la base sur une conformation anti-périplanaire, ce qui impose la conformation dans laquelle l'attaque se fait pour pouvoir former l'un et l'autre des deux produits (ici, le diastéréoisomère (*E*), majoritaire).



Réaction d/ (S_N2) :

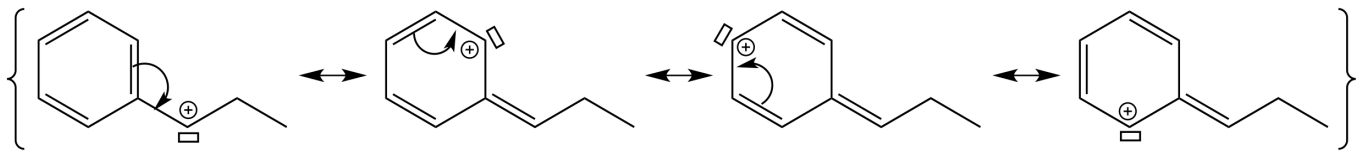


Réaction e/ (S_N1) :



3/ Réaction a : la S_N2 est favorisée car le bromoalcane est primaire (centre électrophile peu encombré) et parce que le nucléophile, un organomagnésien mixte, est puissant.

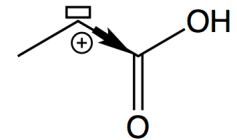
Réaction c : la S_N1 est favorisée car le nucléophile est moyen (NH₃), et surtout parce que le carbocation issu du substrat est stabilisé par conjugaison.



Réaction d : la S_N2 est favorisée car même si le iodoalcane est secondaire dont le centre électrophile un peu encombré, l'ion cyanure NC^- est un bon nucléophile.

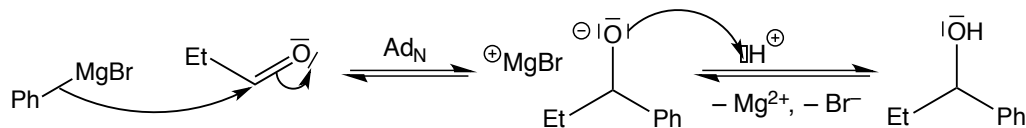
Réaction e : la S_N1 est favorisée car, de même que pour la réaction c, le carbocation est stabilisé par conjugaison (voir mécanisme), et NEt_3 est un nucléophile médiocre.

4/ L'hydrolyse du 2-bromopropane suit un mécanisme S_N1 (bromoalcane secondaire et nucléophile H_2O médiocre). Si on considère l'acide 2-bromopropanoïque, le mécanisme S_N1 n'est pas envisageable : en effet, le carbocation secondaire est fortement déstabilisé du fait de l'effet inductif attracteur fort du groupement $-COOH$. Le mécanisme de S_N est donc une S_N2 par défaut, et celle-ci est lente du fait de la faible nucléophilie de H_2O et de l'encombrement autour du carbone électrophile.

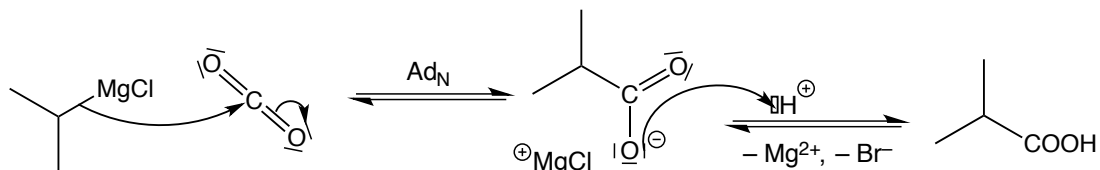


EXERCICE 4 : SYNTHESSES ET RETROSYNTHESSES MAGNÉSIENNES

1a/

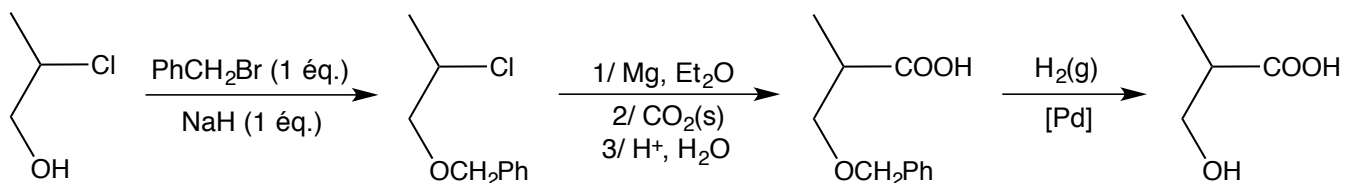


1b/



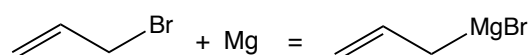
2.a/

2.b/ La fonction alcool doit être protégée avant réaction, sous peine de réagir avec l'organomagnésien formé.



EXERCICE 5 : CONDITIONS DE SYNTHÈSE MAGNÉSIENNE

1.a/



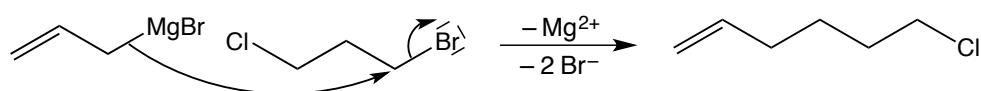
1.b/ L'élément (1) est le chlorure de calcium anhydre (déshydratant).

Précaution expérimentale	Réaction parasite évitée
Verrerie sèche, solvant sec Garde à chlorure de calcium anhydre	Réaction avec l'eau : $\text{RMgBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \frac{1}{2}\text{MgBr}_2(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$
Large excès de magnésium Addition de RX dilué dans Et ₂ O en 8 h	Couplage de Wurtz : $\text{RMgBr} + \text{RBr} = \text{R}-\text{R} + \text{MgBr}_2(\text{s})$
Transfert sous diazote, gaz inerte	Réaction avec l'eau, ainsi que le dioxygène de l'atmosphère : $\text{RMgBr} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{ROOMgBr}$ La réaction avec CO ₂ est aussi évitée (elle est très lente) : $\text{RMgBr} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{RCOOMgBr}$
Montage à reflux	Conservation d'une quantité constante de solvant de réaction, qui pourrait s'évaporer sinon (réaction exothermique)

1.c/ Pour amorcer la réaction, on peut légèrement chauffer le milieu réactionnel, ou bien introduire une petite quantité de diiodure ou de 1,2-diiodoéthane dans le ballon (ainsi, on l'active en « pelant » la pellicule d'oxyde formée en surface du magnésium).

2/ On voit que la température d'ébullition du THF (66 °C) est plus importante que celle de l'éther diéthylique (35 °C). Le mélange étant, dans la phase (iii), porté à reflux du solvant, on ne peut dépasser ces températures. L'emploi du THF permet donc d'opérer à température plus élevée et donc d'accélérer la réaction (iii).

3.a/ Il s'agit d'une S_N2 :



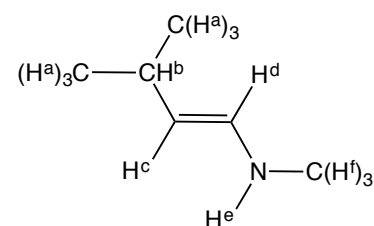
3.b/ L'excès d'organomagnésien est détruit selon la réaction d'équation : $\text{RMgBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \frac{1}{2}\text{MgBr}_2(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$. Il se dégage un alcane RH, ici le propène, gazeux.

3.c/ La phase organique contient essentiellement le produit : 6-chlorohex-1-ène, des traces de 1-bromo-3-chloropropane qui n'a pas réagi et le solvant (THF). Les sels de magnésium sont passés en phase aqueuse.

3.d/ L'extraction de la phase aqueuse permet de récupérer le 6-chlorohex-1-ène encore présent en phase aqueuse, afin d'obtenir un rendement final satisfaisant.

EXERCICE 6 : SPECTRE RMN D'UNE ENAMINE

1/ Du fait du blocage de la rotation autour de la liaison double carbone-carbone, l'énamine présente 6 classes de protons équivalents :



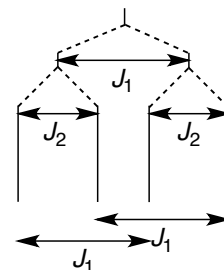
2/

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution	Justification
0,85	6H	doublet	H ^a	6H couplés à H ^b , peu déblindés
2,4	1H	octuplet	H ^b	1H couplé à 6 H ^a et H ^c (constantes de couplage à peu près identiques)
2,8	3H	singulet	H ^f	3H non couplés
4,44	1H	doublet de doublet	H ^c	1H éthylénique couplé à H ^d et à H ^b
5,83	1H	doublet de doublet	H ^d	1H éthylénique, plus déblindé que H ^c (voisin de N) et couplé à H ^c et H ^b (faiblement)
8,7	1H	Singulet large	H ^e	1H très déblindé (N) et non couplé

3/ Le schéma ci-contre permet de repérer, pour chaque signal, comment calculer les deux constantes de couplage J_1 et J_2 . Pour cela, l'écart en déplacement chimique doit être multiplié par la fréquence de référence du spectromètre ($f = 300 \text{ MHz} = 300 \times 10^6 \text{ Hz}$) :

$$J(\text{Hz}) = (\Delta\delta(\text{ppm}) \times 10^{-6}) \times f(\text{Hz}) = \Delta\delta(\text{ppm}) \times f(\text{MHz})$$

$\Delta\delta_1$ (ppm) mesuré	J_1 (Hz)	$\Delta\delta_2$ (ppm) mesuré	J_2 (Hz)
0,050	15	0,021	6,3

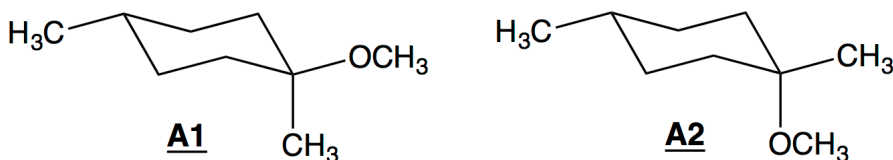


5/ A l'aide des données, on identifie que ${}^3J_{\text{vic}} = J_2 = 6,3 \text{ Hz}$ et $J_1 = 15 \text{ Hz} = J_{\text{trans}}$ et non J_{cis} . On est donc en présence d'une liaison double carbone-carbone de configuration (E).

EXERCICE 7 : CARACTERISTIQUES STEREOCHIMIQUES DES REACTIONS DE S_N ET DE β -E

A. Réactions de S_N

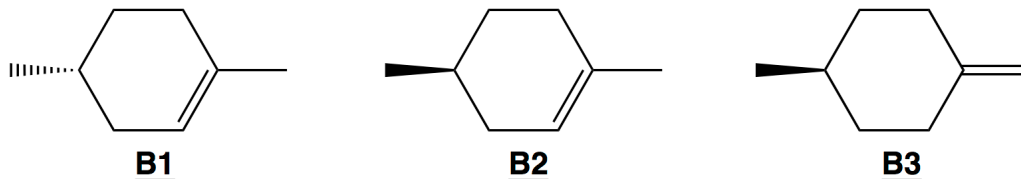
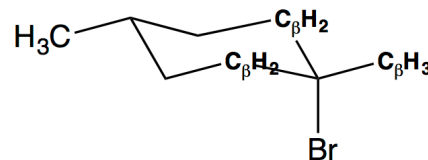
On assiste à une réaction de S_N1 car le bromoalcane est tertiaire. Cette réaction est donc non stéréosélective, avec substitution de part et d'autre du cycle du substituant bromo par un substituant -OMe. On obtient bien deux diastéréoisomères.



B. Réactions de β -E

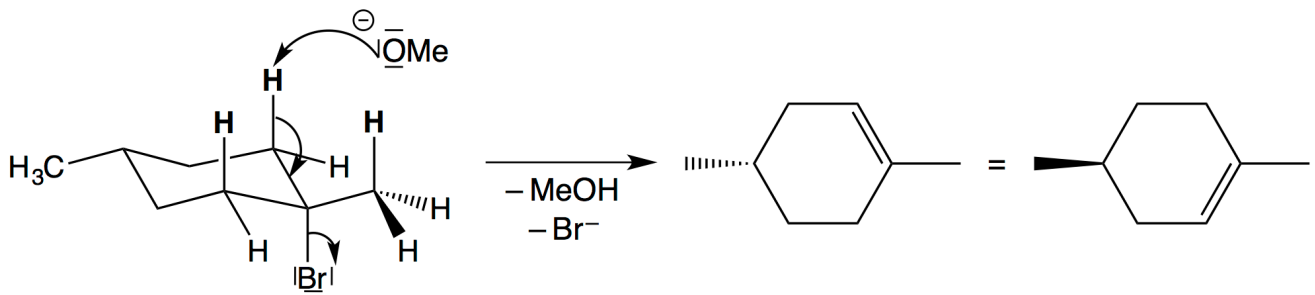
B.1/ On souhaite ici employer une stratégie d'activation nucléophile de la fonction alcool en alcoolate.

B.2/ L'ion méthanolate MeO^- est un nucléophile mais aussi une base forte ($\text{p}K_A$ voisin de 16), de sorte qu'on assiste ici à des réactions compétitives de β -élimination E2. **A** possède 3 atomes de carbone en β du carbone fonctionnel qui portent des H, dont deux sont équivalents, d'où l'obtention possible de deux régioisomères *a priori*, dont l'un possède deux énantiomères, comme indiqué ci-dessous :

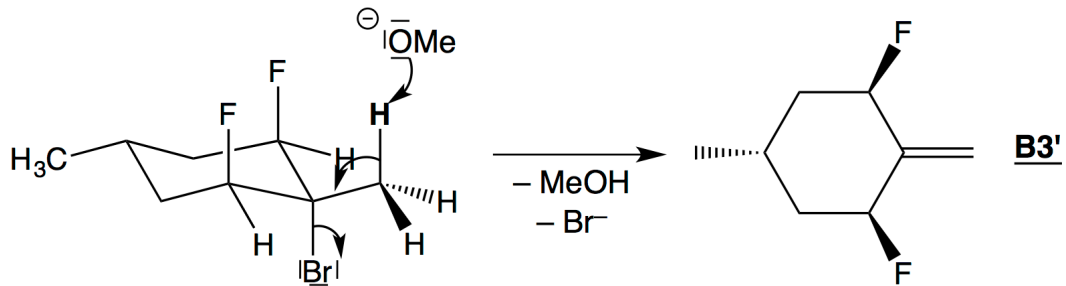


B.3/ D'après la règle de Zaitsev, les isomères **B1** et **B2**, alcènes les plus substitués donc les plus stables, sont majoritaires devant **B3**, minoritaire. La réaction est donc régiosélective.

B.4/ La E2 est stéréospécifique, avec attaque de la base sur une conformation anti-périplanaire. Les 3H arrachables dans cette conformation sont figurés en gras. Pour la formation de **B2** par exemple :

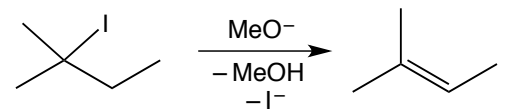


B.5/ Si l'on reprend la conformation réactive précédente avec le changement des substituants, on voit que le seul H arrachable en position anti-périplanaire est désormais un H du groupement CH₃ extra-cyclique. Le seul produit observé est donc **B3'**, ce qui contredit la règle de Zaitsev. La règle de Zaitsev est toujours respectée pour les E1, mais pas pour les E2, à cause de sa stéréospécificité :

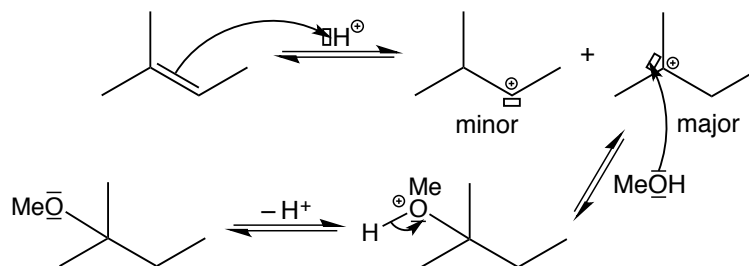


C. Préparation du 2-méthoxy-2-méthylbutane

C.1/ L'ion méthanolate, outre ses propriétés nucléophiles fortes, est aussi une base forte. Une S_N2 n'étant pas envisageable sur le 2-iodo-2-méthylbutane, iodoalcane tertiaire, on obtient ici de façon majoritaire le produit de E2 respectant la règle de Zaitsev, c'est-à-dire le 2-méthylbut-2-ène, alcène plus substitué que le 2-méthylbut-1-ène.



C.2 et 3/



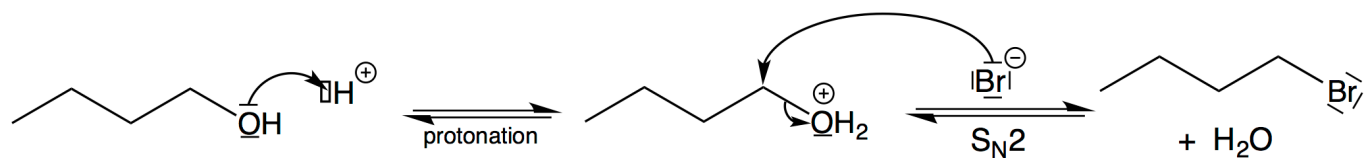
EXERCICE 8 : CONVERSION D'UN ALCOOL EN BROMOALCANE

1/



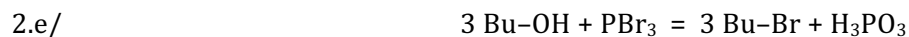
2.a/ Si Br⁻ est un bon nucléophile, la fonction alcool non activée est très peu électrophile (HO⁻ est un mauvais nucléofuge), de sorte que la S_N2 de Br⁻ sur l'alcool **A** ne peut conduire à **B**.

2.b/ Cette fois-ci, en milieu acide (H⁺, Br⁻), il y a activation électrophile de la fonction alcool en ion alkoxonium BuOH₂⁺. H₂O est un bon nucléofuge, de sorte que la S_N2 de Br⁻ sur l'ion alkoxonium est cette fois-ci favorable :



2.c/ Le but-1-ène est issu d'une β -élimination, concurrente de la S_N , favorisée à plus haute température.

2.d/ L'action du chlorure de tosylate en présence d'une base sur un alcool permet une activation électrophile en tosylate (ester sulfonique) : Bu-OTs. La transformation du groupement -OH en -OTs permet d'obtenir un meilleur groupement partant.



EXERCICE 9 : DESHYDRATATION SELECTIVE D'UN TRIOL

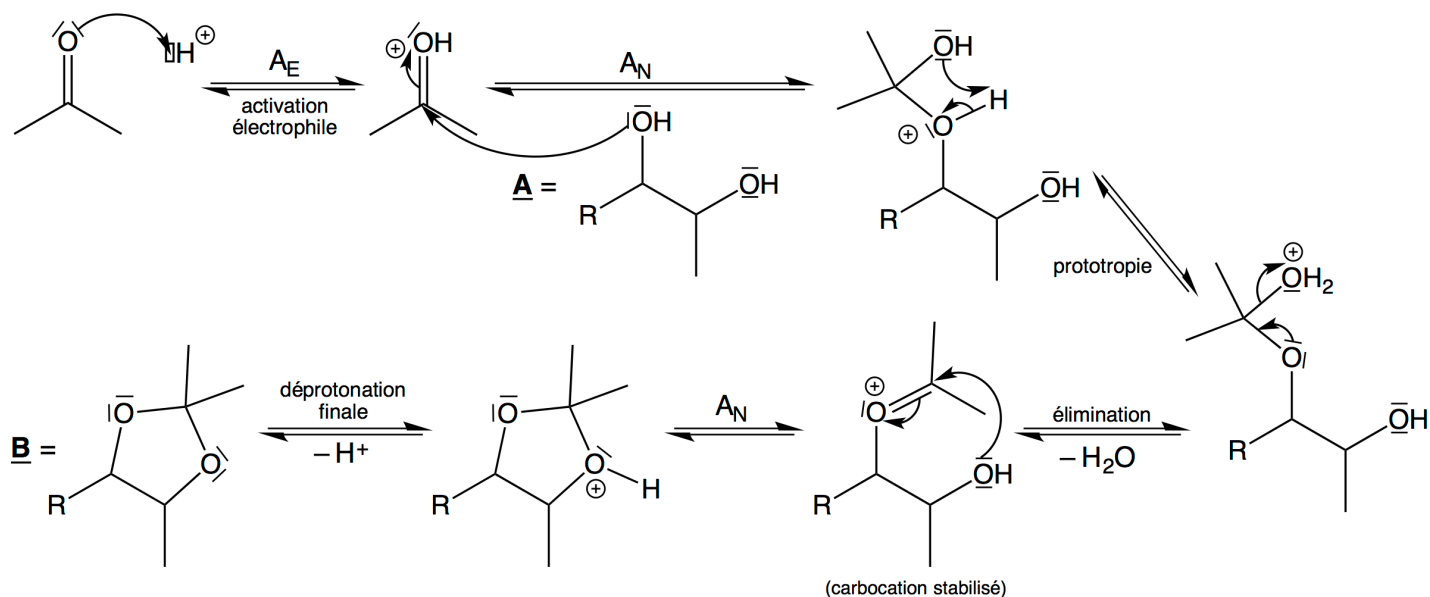
1/ **A** \rightarrow **B** : protection du diol vicinal en acétal cyclique

B \rightarrow **C** : activation de la fonction alcool par transformation en ester sulfonique (tosylate)

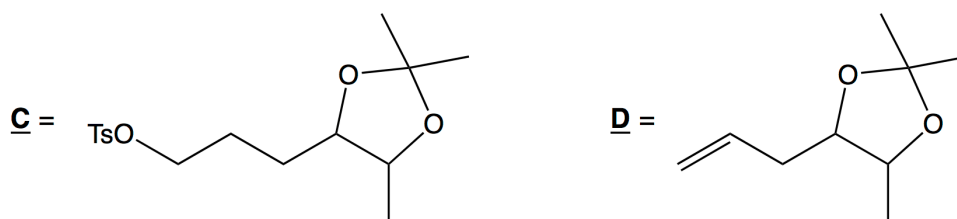
D \rightarrow **E** : déprotection de l'acétal cyclique

2/ Conditions : propanone, quantité catalytique d'APTS. Le montage de Dean-Stark permet d'éliminer l'eau produite au cours de cette réaction, permettant de déplacer l'équilibre d'acétalisation vers la formation de l'acétal.

Mécanisme :



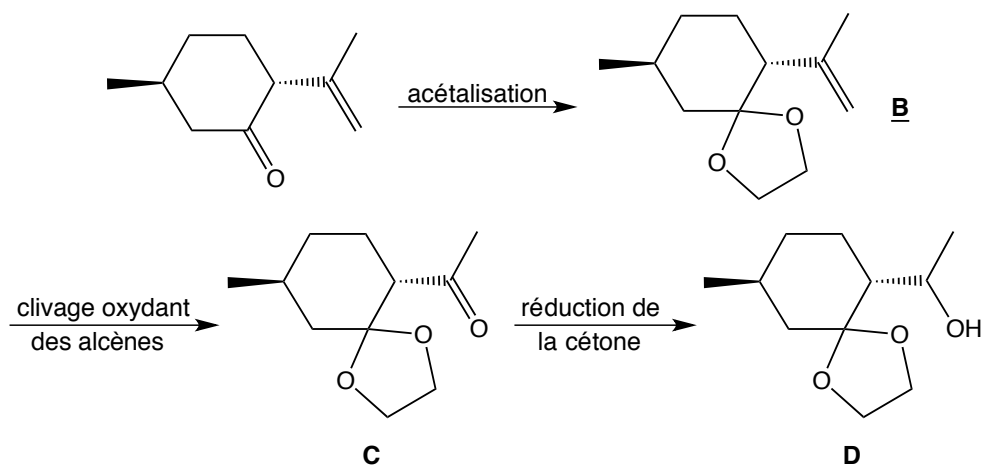
3/



La déshydratation intramoléculaire classique en milieu aqueux acide ne peut avoir lieu car elle déprotégerait l'acétal cyclique, ce qui nous ramènerait à la déshydratation non sélective du 1/. En revanche, en milieu basique, l'acétal est stable.

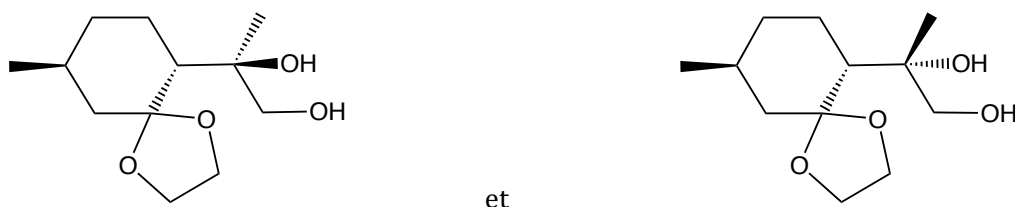
EXERCICE 10 : OBTENTION D'UN INTERMEDIAIRE DANS LA SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E

1/

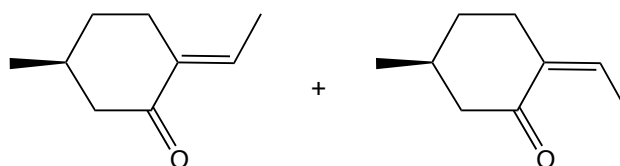


2/ Si le composé **A** n'était pas protégé, la fonction cétone serait également réduite sous l'action du tétrahydroborate de sodium.

3/ Par action du peroxyde d'hydrogène (oxydant plus doux que le periodate de sodium), en présence de tétroxyde d'osmium, il y aurait syn-dihydroxylation de la liaison double C=C. On obtiendrait :

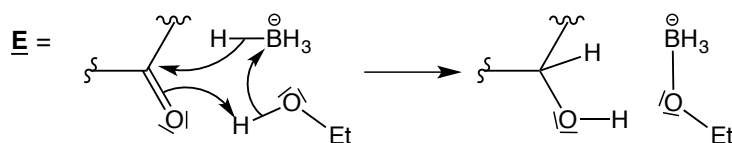
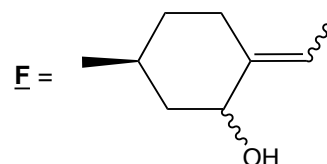


4/ Les données IR indiquent la présence d'une liaison double C=O conjuguée. La formule brute indique qu'il n'y a pas d'autre fonction oxygénée, et que le composé obtenu possède $i = \frac{(9 \times 2 + 2) - 14}{2} = 3$ insaturations : une insaturation cyclique, la liaison C=O, et une insaturation supplémentaire qui ne peut être qu'une liaison double C=C conjuguée à la liaison C=O. On a donc eu transformation de la fonction acétal en fonction cétone (hydrolyse de l'acétal), et, parallèlement, déshydratation de la fonction alcool. Plusieurs possibilités existent pour le composé obtenu par déshydratation selon la stéréochimie de la double-liaison. On obtient certainement un mélange des deux diastéréoisomères suivants :



On voit donc l'apparition d'une fonction α -énone.

5/ Il y a réduction de la liaison C=O. L'éthanol est un solvant polaire et protique ; le caractère protique intervient dans le mécanisme de la réaction :



6/ Il n'y a ici aucune réaction d'oxydation ni de réduction.