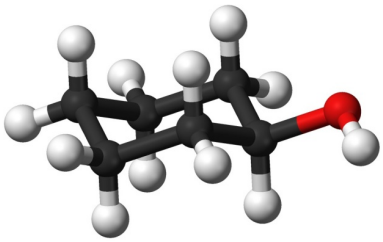
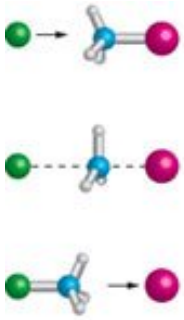
# CHIMIE ORGANIQUE





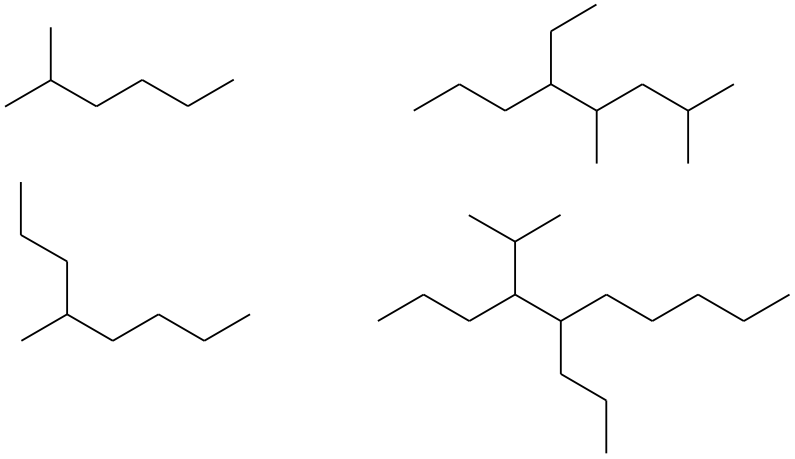
# EXERCICES

## Chapitre 1

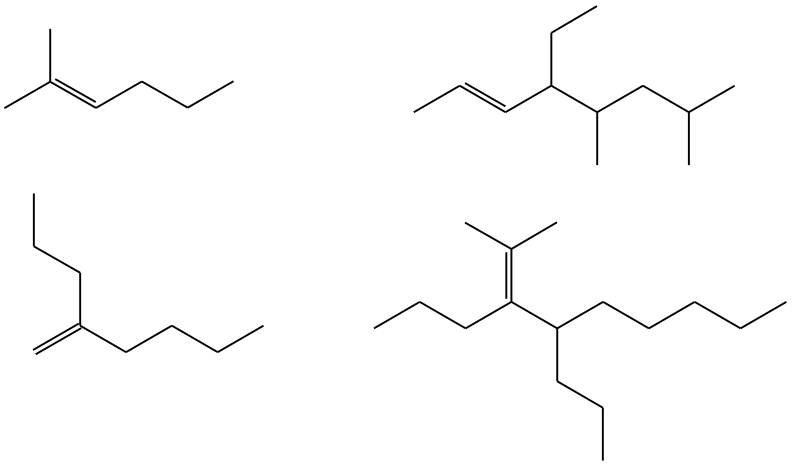
### 1 HYDROCARBURES

**Représentation topologique et nomenclature**

1) Nommer les alcanes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :

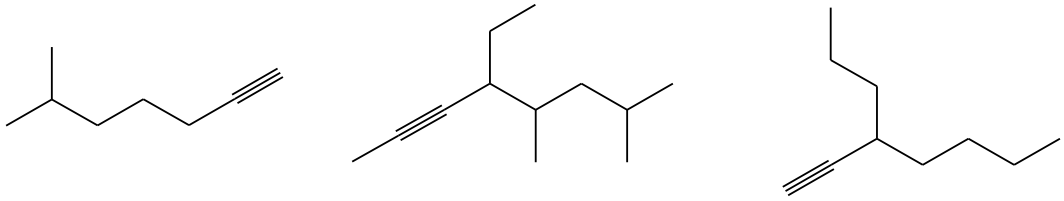


2) Nommer les alcènes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



*Note : Le substituant* $CH_2=$ *est appelé « méthylidène »*

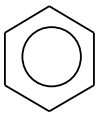
3) Nommer les alcynes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



## Le benzène

La structure du benzène (hydrocarbure de formule $C_6H_6$) a été déterminée en 1931 par diffraction des rayons X. Les six atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier. Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à 0,140 nm intermédiaires entre une liaison simple (0,154 nm) et une liaison double (0,134 nm). Les six atomes d'hydrogène sont dans le même plan que les six atomes de carbone.

4) Écrire le benzène en représentation de Lewis. Commenter la longueur de la liaison carbone/carbone.
Justifier la notation de Robinson et Shortland ci-contre, parfois utilisée pour le cycle benzénique.



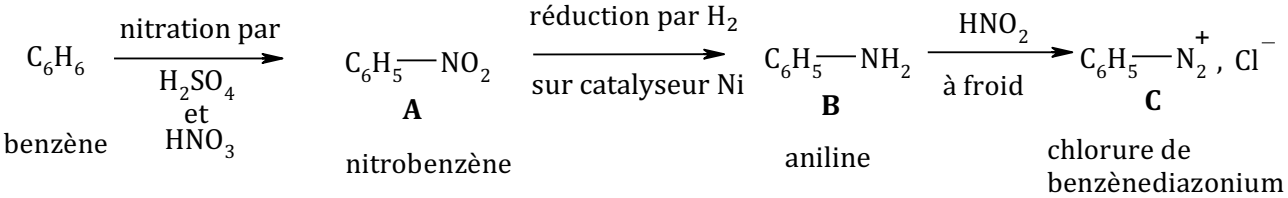
Cette conjugaison particulière des trois doublets « pi » tout autour du cycle confère au benzène une **stabilité particulière** et une géométrie **plane**. Le benzène est ainsi le représentant le plus connu de la famille des **aromatiques**.
**Un hydrocarbure est aromatique s'il est monocyclique, plan et qu'il possède $4n + 2$ électrons délocalisables** (c'est-à-dire un nombre impair de doublets, ici trois). Cette définition est connue sous le nom de **règle de Hückel.**

## Le cyclopentadiène

5) Écrire la structure de Lewis du cyclopentadiène ($C_5H_6$) constitué d'un cycle à cinq atomes de carbone. Les longueurs de liaison sont-elles identiques ? Ce composé est-il aromatique ?
6) En arrachant un proton $H^+$ sur le carbone comportant les deux atomes d'hydrogène, on obtient la **base conjuguée** du cyclopentadiène : l'anion cycopentadiényle $C_5H_5^-$. Les longueurs de liaison sont-elles identiques dans cet ion ? Est-il aromatique ?

## Quelques dérivés azotés du benzène

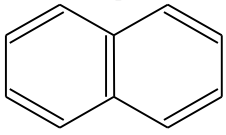
Les sels de benzènediazonium sont des composés organiques utilisés comme intermédiaires dans la synthèse de pigments.
Le chlorure de benzènediazonium peut être préparé à partir du benzène par la séquence suivante :



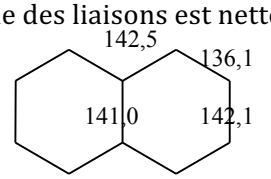

7) Écrire les différents composés **A**, **B**, **C** selon Lewis.
8) Étudier la géométrie autour de l'atome d'azote lié au cycle benzénique dans **A**, **B** et **C**.

## Le naphtalène

Certains systèmes polycycliques appartiennent également à la famille des aromatiques, c'est-à-dire sont plans et de stabilité particulière, en raison des électrons délocalisés sur tout le système. On étudie ici le cas du naphtalène, de formule brute $C_{10}H_8$.
Une structure de Lewis du naphtalène peut être représentée ci-dessous :



9) Trouver deux formules mésomères sans séparation de charges qui participent aussi à la description de cette molécule.
10) Les longueurs de liaisons mesurées expérimentalement dans le benzène sont reportées ci-dessous. Interpréter pourquoi l'une des liaisons est nettement plus courte que les autres.

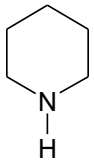



## 2 DU NOM À LA FORMULE…

Donner les formules, en représentation topologique, des molécules suivantes :
1) 3,4-diméthylpent-1-yne ;
2) 2-chloro-3-méthylpent-2-ène ;
3) acide 3-hydroxybutanoïque ;
4) propanoate de (méthyléthyle) ;
5) acide 3-méthylbut-2-énoïque ;
6) isopropylbenzène ;
7) 1,6-diéthylcyclohexène ;
8) 5-propyloct-4-én-3-one.

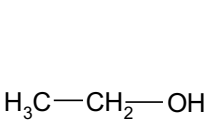
## 3 ACIDITÉ ET BASICITÉ

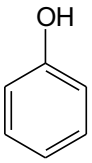
1) De quel côté de l'équation chacun des équilibres suivants est-il favorisé (vers la gauche ou vers la droite) ? Justifier en situant les différents couples sur une échelle de p$K_a$.
   a) $(CH_3)_3COH + K^+, HO^- \rightleftarrows (CH_3)_3CO^-, K^+ + H_2O$
   b) $CH_3OH + NH_3 \rightleftarrows CH_3O^- + NH_4^+$
   c) $BuOH_2^+ + H_2O \rightleftarrows BuOH + H_3O^+$
   d) $CH_3CH_2OH + A^-, Li^+ \rightleftarrows CH_3CH_2O^-, Li^+ + AH$
   où AH désigne la pipéridine et $A^-$ sa base conjuguée :

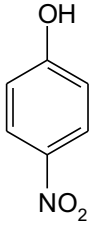



pipéridine AH

2) Attribuez les valeurs de p$K_a$ suivantes : 7,2 ; 10,0 et 15,9 à chacun des alcools ou phénols suivants en justifiant la réponse…

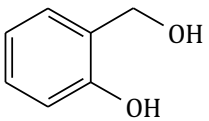


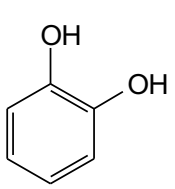




3) Le composé B suivant est traité par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude). Quel produit obtient-on ?

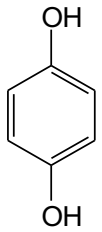
B :




4) Le 1,2-dihydroxybenzène (ou catéchol) a un p$K_a$ de 9,9, alors que le 1,4-dihydroxybenzène (ou hydroquinone) a un p$K_a$ de 10,4. Interprétez cette différence.

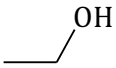


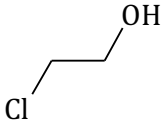

catéchol

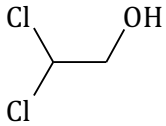



hydroquinone

5) Proposer une interprétation pour l'évolution du p$K_a$ dans la série suivante :



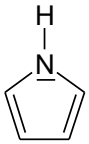



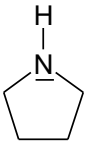

| p$K_a$ | 15,9 | 12,9 | 12,2 |
|---|---|---|---|

## 4 LE PYRROLE ET LA PYRROLIDINE

Le pyrrole et la pyrrolidine sont deux hétérocycles azotés, dont les représentations topologiques sont données ci-dessous :




pyrrole




pyrrolidine

1) Écrire des formules mésomères de la molécule de pyrrole faisant apparaître une séparation de charges. Combien de doublets sont-ils ainsi conjugués ? Le pyrrole est-il aromatique ? En déduire sa géométrie.
2) Déterminer la géométrie de la pyrrolidine au niveau de l'atome d'azote selon la méthode VSEPR.

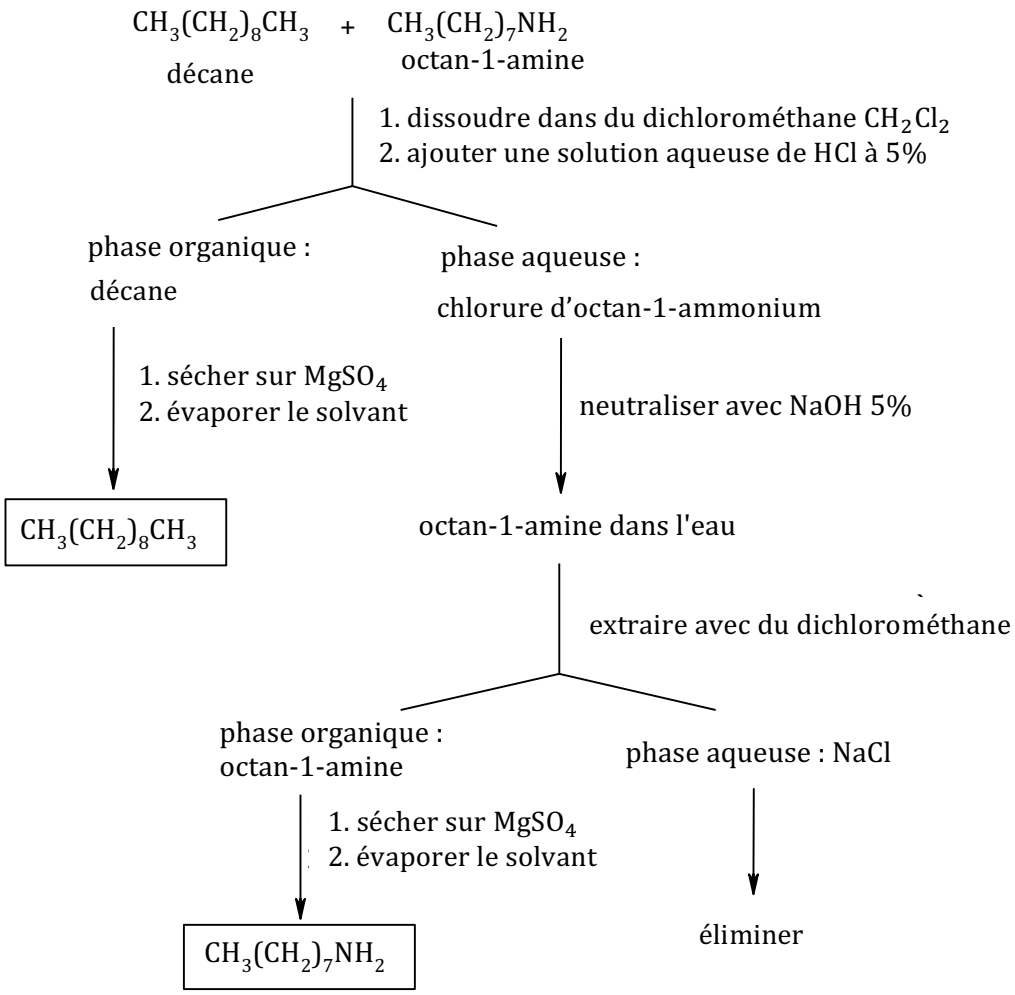
Le pyrrole et la pyrrolidine peuvent être protonnés et le p$K_a$ des couples correspondants est respectivement de $-4$ et de 11.

3) Écrire les couples acide/base correspondant à ces p$K_a$. *Indication : le pyrrole se protonne sur un carbone adjacent à l'azote, ce qui montre la contribution non négligeable des formules mésomères écrites à la question 1.*
4) Tracer les diagrammes de prédominance de ces couples dans l'eau.
*Rappel : en solution aqueuse, le pH est compris entre 0 et 14.*
5) Interpréter la valeur de p$K_a$ particulièrement basse pour le couple du pyrrole.
6) Pyrrole et pyrrolidine sont initialement dissoutes dans un solvant organique ; proposer une méthode de séparation par extraction acido-basique.

## 5 EXTRACTION ACIDO-BASIQUE

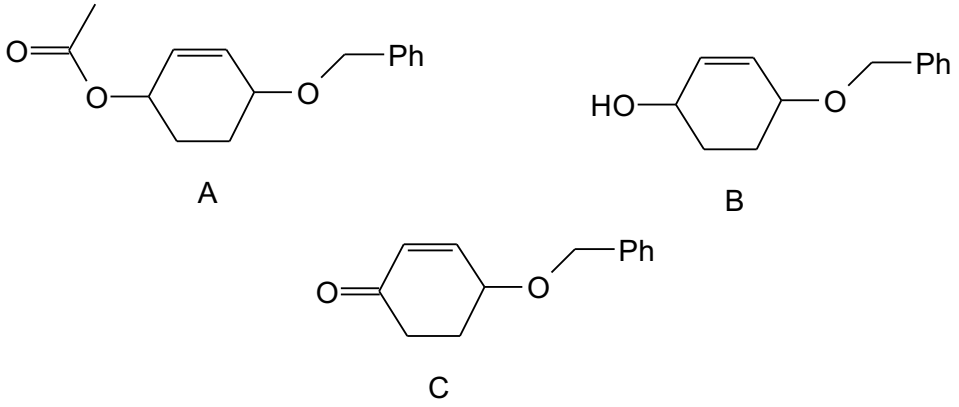
On dispose d'un mélange de décane et d'octan-1-amine.
On souhaite isoler chacun de ces composés en utilisant la méthode de l'extraction acido-basique. Le principe est schématisé ci-après.

Expliquer le principe de la séparation ; rappeler le mode opératoire et l'intérêt de chaque étape ; écrire l'équation chimique des réactions qui ont lieu.




## 6 ATTRIBUTION DE SIGNAUX

On donne les structures des molécules A, B et C suivantes :




1) A est traité par de la soude pour conduire à B. Comment différencier simplement A et B à l'aide d'une technique spectroscopique ?

Le composé B est ajouté à un mélange de trioxyde de chrome dans la pyridine. Après traitement, C est isolé.

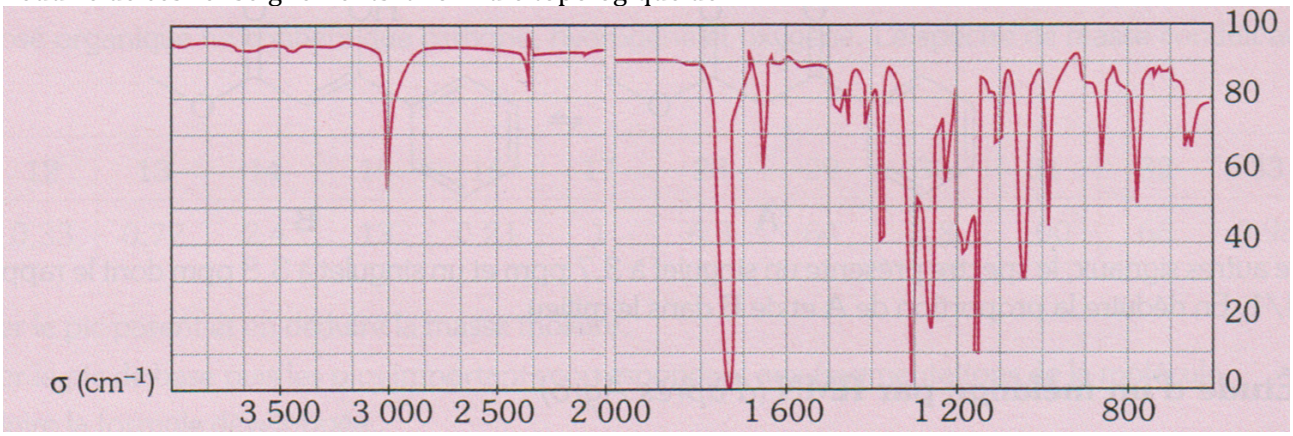
2) Le spectre infrarouge du composé C comporte une bande fine et intense à 1675 $cm^{-1}$. À quoi correspond-elle ? Commenter cette valeur.
3) Le spectre RMN de C fait apparaître, entre autres, les signaux suivants :

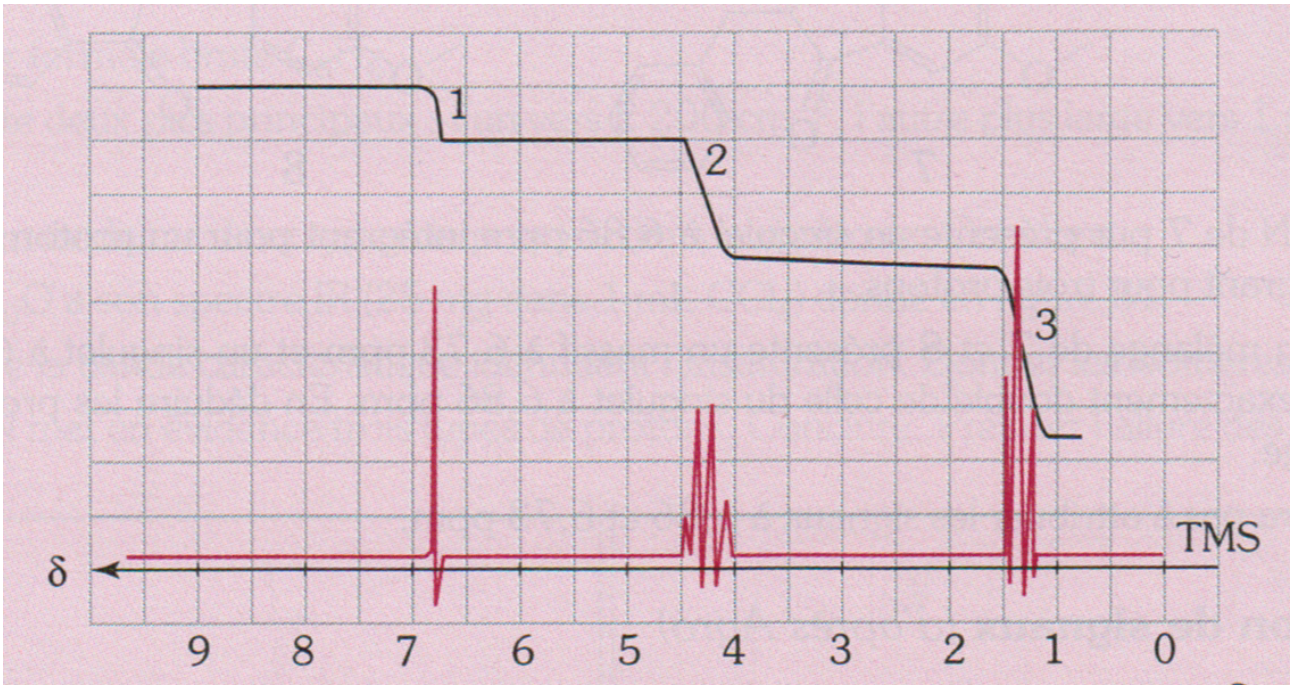
| **Type** | a | b | c | d | e | f |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\delta$/ppm** | 2,00 | 2,50 | 4,53 | 5,92 | 6,83 | 6,9 à 7,2 |
| **Intégration** | 2H | 2H | 1H | 1H | 1H | 5H |
| **Forme** | multiplet | triplet | multiplet | multiplet | doublet | massif |

Identifier les protons correspondant à ces six signaux dans la molécule C.

## 7 DÉTERMINATION DE STRUCTURE

Soit un composé A de formule brute $C_8H_{12}O_4$.
Le spectre UV de A présente une bande d'absorption pour $\lambda_{max} = 227$ nm.
Les spectres IR et RMN sont fournis ci-après.
Déduire de ces renseignements la formule topologique de A.



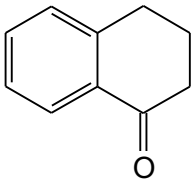



## 8 SPECTRE RMN DE LA TÉTRALONE

Les signaux du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (enregistré à 300 MHz) de la tétralone sont indiqués dans le tableau suivant ($J$ désigne les constantes de couplage) :

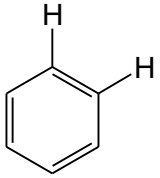
| $\delta$/ppm | multiplicité | intégration | $J$/Hz |
|---|---|---|---|
| 8,02 | *dd* | 1H | 8 et 1 |
| 7,45 | *ddd* | 1H | 8 ; 8 et 1 |
| 7,28 | *ddd* | 1H | 8 ; 8 et 1 |
| 7,25 | *dd* | 1H | 8 et 1 |
| 2,94 | *t* | 2H | 7 |
| 2,65 | *t* | 2H | 7 |
| 2,20-2,08 | *m* | 2H | - |

Formule de la tétralone :

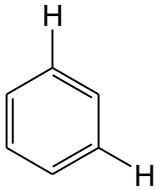



1) Indiquer, en ppm, l'écart entre deux signaux séparés par une différence de fréquence de 8 Hz à la fréquence de fonctionnement du spectromètre.
2) La modification de la fréquence de fonctionnement de l'instrument entraîne-t-elle une variation des déplacements chimiques des signaux ? Pour quelle raison ?
3) Quel est l'intérêt d'une modification de la fréquence de fonctionnement d'un spectromètre RMN ?
4) Attribuer, en justifiant votre réponse, les signaux à 8,02 ; 7,45 ; 7,28 et 7,25 ppm aux atomes d'hydrogène de la tétralone.
5) À quels atomes d'hydrogène de la tétralone peut-on attribuer le signal entre 2,20 et 2,08 ppm ? Sur ce spectre, ce signal ressemble à un quintuplet avec une constante de couplage $J = 7$ Hz. Expliquer les raisons qui font que ce signal ne peut être considéré comme un quintuplet. Pour quelle raison apparaît-il ainsi ?

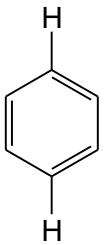
Constantes de couplage pour des protons de cycle benzénique :




$J = 6 - 8$ Hz




$J = 0{,}5 - 1{,}5$ Hz




$J = 0 - 0{,}5$ Hz

# Chapitre 2

## 9 RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE MAGNÉSIENNE

Dans un réacteur anhydre, on introduit 15 g de magnésium, puis progressivement 47,5 g de bromométhane dissous dans de l'éther anhydre, afin que le volume total final soit de 250 mL.

1) Écrire l'équation chimique de la réaction.
2) Quel est le réactif limitant ?

### Analyse d'un prélèvement

Une fois la réaction achevée on prélève 1,00 mL de la solution obtenue, et on l'ajoute à 20,0 mL d'une solution de diiode dans le toluène anhydre (40,0 g de $I_2$ par litre de solution de toluène), additionnée de quelques gouttes d'empois d'amidon.
La réaction est alors la suivante :

$$CH_3MgBr + I_2 \rightarrow CH_3I + \frac{1}{2}MgBr_2 + \frac{1}{2}MgI_2$$

3) L'excès de diiode est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, de concentration $C_e = 0{,}100$ mol·L$^{-1}$.
Écrire l'équation de la réaction de dosage, connaissant les couples mis en jeu : $I_2/I^-$ et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.
4) Comment le point équivalent est-il observé expérimentalement ?
5) Sachant qu'il faut $v_e = 30{,}5$ mL de solution de thiosulfate à l'équivalence, en déduire le rendement de la préparation de l'organomagnésien.

### Utilisation de l'organomagnésien

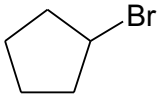
On reprend le réacteur dans lequel l'organomagnésien $CH_3MgBr$ a été synthétisé (on pourra négliger l'effet du prélèvement et considérer que le volume vaut toujours 250 mL).
On ajoute progressivement dans le réacteur une quantité $n_0$ de cyclohexanone, dissoute dans l'éther anhydre.
À la fin de la réaction, le mélange est versé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique diluée, à froid.
Après neutralisation, extraction et purification, on isole le produit de la réaction noté **P**.

6) Écrire la cyclohexanone en représentation topologique.
7) Écrire le mécanisme de la réaction entre le magnésien et la cyclohexanone, puis le mécanisme de l'hydrolyse acide. Déterminer la nature de **P**.
8) Calculer la quantité $n_0$ de cyclohexanone à ajouter pour qu'elle soit apportée en proportions stœchiométrique avec l'organomagnésien.
9) Sachant que l'ensemble de la synthèse (à partir du bromométhane) a un rendement de 65% en produit **P** purifié, déterminer le rendement du passage de $CH_3MgBr$ à **P**.

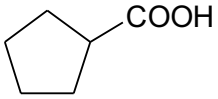
*On donne les masses molaires en* g·mol$^{-1}$ *:* Iode : 126 ; Magnésium : 24 ; Brome : 80 ; Carbone : 12 ; Oxygène : 16 ; Hydrogène : 1

## 10 SYNTHÈSES MAGNÉSIENNES

1) La réaction du bromure d'éthylmagnésium avec A suivie d'hydrolyse acide donne le même alcool secondaire B que la réaction du chlorure d'isopropylmagnésium avec C. Donner les structures des molécules A, B et C en justifiant. Nommer A, B et C en nomenclature systématique.
2) Proposer une synthèse de l'acide cyclopentanecarboxylique E à partir du bromocyclopentane D et de tout réactif minéral nécessaire.



D



E

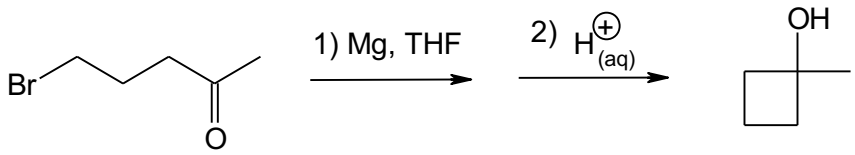
3) Proposer une synthèse du 1-phénylpropan-1-ol à partir du bromobenzène et de tout composé minéral ou organique nécessaire.

## 11 MÉCANISMES RÉACTIONNELS

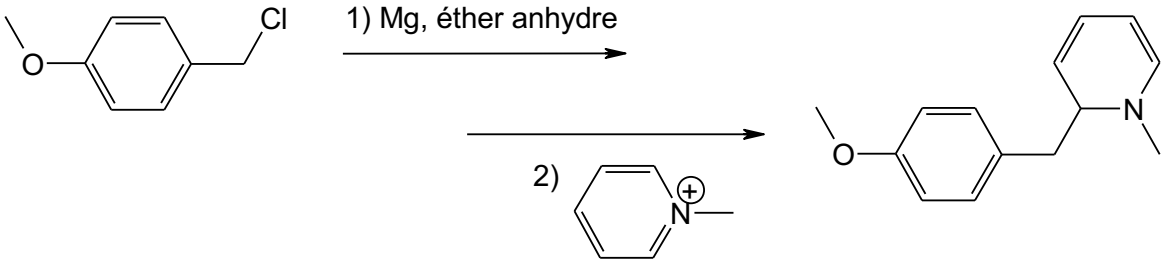
Proposer un mécanisme réactionnel pour chacune des transformations suivantes :

1) Un orthoester de formule $HC(OR')_3$ réagit avec un organomagnésien RMgX pour conduire après hydrolyse acide à l'aldéhyde RCHO.

2)



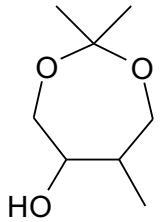

3)



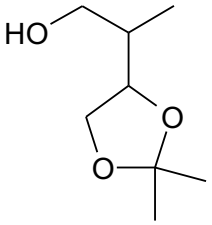

## 12 SYNTHÈSE D'UN HYDROXYCÉTAL

1) Donner la formule du composé cyclique obtenu par réaction entre la propanone et le ($Z$)-but-2-ène-1,4-diol en milieu acide. Le produit obtenu est noté A. Cette réaction est-elle possible à partir du ($E$)-but-2-ène-1,4-diol ?

Le composé A est transformé en B par une synthèse non décrite. En milieu acide, le composé B subit une évolution en son isomère C :




B




C

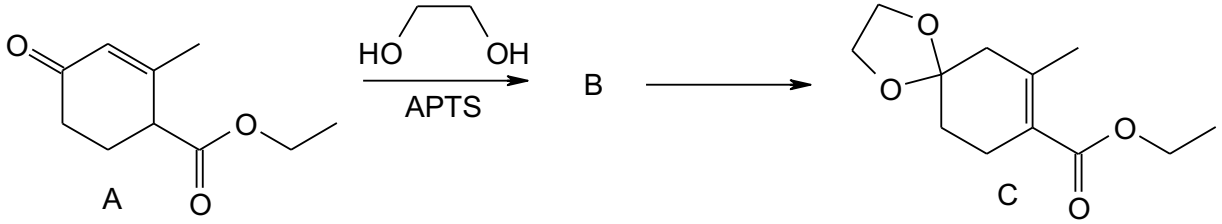
2) Proposer un mécanisme pour la transformation de B en C.
3) Quel produit, contenant un cycle à six atomes, aurait-on aussi pu obtenir a priori lors de cette transformation ?

Le spectre de RMN $^1$H du composé C fait apparaître, entre autres :
- un doublet d'intégration 3H, de déplacement chimique $\delta = 0{,}96$ ppm (noté $a$) ;
- un singulet d'intégration 6H, de déplacement chimique $\delta = 1{,}36$ ppm (noté $b$) ;
- un multiplet mal résolu d'intégration 1H, de déplacement chimique $\delta = 1{,}85$ ppm (noté $c$) ;
- un multiplet mal résolu d'intégration 1H, de déplacement chimique $\delta = 4{,}12$ ppm (noté $d$).

4) Identifier les protons correspondant à ces quatre signaux dans la molécule C.

## 13 SÉQUENCE RÉACTIONNELLE AVEC PROTECTION D'UNE CÉTONE

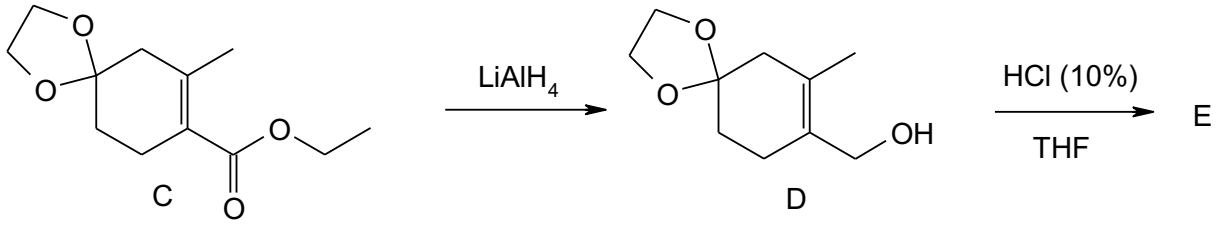
1) La synthèse débute par le chauffage du cétoester A, représenté ci-dessous, avec de l'éthane-1,2-diol dans le toluène, en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique (noté APTS). Le produit B obtenu est alors transformé in situ en composé C :




A C

a) Donner la formule semi-développée de B ; préciser la nature de la réaction correspondant à la formation de B, puis détailler son mécanisme.
b) Quelle relation d'isomérie existe-t-il entre les produits B et C ? Indiquer de manière simple comment l'utilisation de la RMN du proton permettrait d'attribuer à C sans ambigüité la structure ci-dessus.
c) Pourquoi l'isomère C est-il plus stable que B ? Quelles différence peut-on attendre entre les spectres IR de B et de C ?

2) C est ensuite réduit par un excès d'aluminohydrure de lithium pour fournir l'alcool D, qui est déshydraté (élimination d'eau) en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 10% dans le tétrahydrofuranne (noté THF). Le produit E alors isolé, de formule brute $C_8H_{10}O$, présente en infrarouge une bande intense à 1680 $cm^{-1}$ et aucune bande au-delà de 3200 $cm^{-1}$. En RMN du proton, on observe en particulier un pic à 5,4 ppm qui intègre pour deux protons, un pic à 5,9 ppm qui compte pour un proton, et un pic singulet à 2,1 ppm intégrant pour trois hydrogènes.




a) Montrer que les données spectrales fournies sont compatibles avec la formation, après hydrolyse de la fonction acétal de D, d'une diénone conjuguée E (cétone conjuguée avec deux doubles liaisons éthyléniques) dont on précisera la formule demi-développée.
b) Proposer un mécanisme de formation pour E.
c) On indique qu'une fonction cétone est réduite en alcool par l'aluminohydrure de lithium. Expliquer pourquoi il est nécessaire de protéger la fonction cétone dans cette synthèse.

# Chapitre 3

## 14 STÉRÉOCHIMIE CONFORMATIONNELLE

### Le méthylbutane

1) Écrire la molécule de méthylbutane en représentation topologique et numéroter la chaîne principale. Pourquoi ne nomme-t-on pas la molécule « 2-méthylbutane » ?
2) On s'intéresse à la rotation autour de la liaison $C_2 - C_3$. Dessiner les trois conformères décalés, en perspective de Newman et en perspective de Cram, et les classer par énergie croissante.
3) En prenant pour origine de l'angle dièdre $\alpha = 0$ pour le conformère **le moins stable** de la question précédente, tracer l'allure du diagramme d'énergie potentielle $E_p = f(\alpha)$ traduisant la rotation autour de la liaison $C_2 - C_3$ du cycle.
À côté de chaque extremum du graphe, dessiner le méthylbutane en projection de Newman.
4) Donner l'ordre de grandeur, en $kJ \cdot mol^{-1}$, de la hauteur des barrières d'énergie potentielle à franchir pour passer d'un conformère décalé à un autre.

*Données :* évaluation de quelques termes de répulsion stériques en $kJ \cdot mol^{-1}$
groupes $CH_3$ en conformation gauche : 10 ; groupes $CH_3$ éclipsés : 30 ;
groupe $CH_3$ éclipsé avec atome H : 5

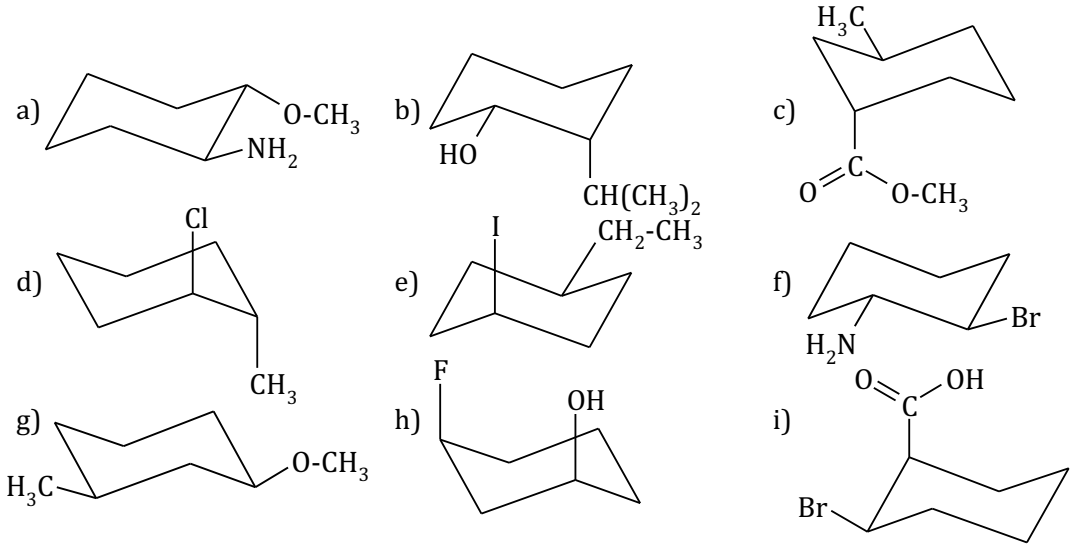
### Butane vs éthane-1,2-diol

5) Écrire le butane et l'éthane-1,2-diol en représentation topologique.
6) Le butane est beaucoup plus stable en conformation anti qu'en conformation gauche, alors que c'est le contraire pour l'éthane-1,2-diol. Interpréter ces constatations, après avoir dessiné les conformères dont il est question en projection de Newman.

## Cyclohexanes disubstitués

7) Pour chacun des dérivés suivants du cyclohexane :

- Préciser si les deux substituants sont en configuration *cis* ou *trans.*
- Indiquer si la molécule se trouve dans sa conformation la plus stable. Si cette dernière réponse est « non », effectuer le basculement adéquat sur le cycle et représenter la conformation la plus stable.
- Représenter le cycle en projection plane (avec une perspective de Cram pour les substituants).




## Décalines

Lorsqu'on accole deux cycles cyclohexane par une liaison C − C commune, on obtient une molécule de formule brute $C_{10}H_{18}$ appelée décaline.

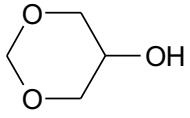
8) Dessiner une décaline en représentation topologique plane.

Si on prend en compte l'aspect tridimensionnel, on s'aperçoit qu'il existe en réalité deux décalines stéréo-isomères de configuration : l'une nommée décaline *cis* et l'autre nommée décaline *trans*.

9) Dessiner chacune de ces deux décalines en perspective cavalière, chaque cycle étant en conformation chaise identique à celle du cyclohexane.
*Commencer chaque dessin par une première chaise selon la perspective habituelle, puis accoler la seconde chaise en* cis *ou bien en* trans*.*
10) Représenter les deux décalines en projection de Newman selon l'axe de liaison C − C commune aux deux cycles.
11) Ces deux décalines sont-elles chirales ?

## Conformations d'un dioxane

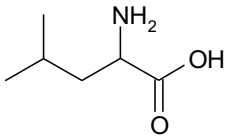
12) Dessiner les deux conformères chaise en équilibre du 5-hydroxy-1,3-dioxane, dont la formule topologique est donnée ci-après.
13) Le conformère le plus stable est celui où le groupe hydroxyle est en position axiale. Interpréter.
14) Le 5-hydroxy-1,3-dioxane est-il chiral ?




5-hydroxy-1,3-dioxane

## 15 La leucine

La leucine est un acide aminé, dont le nom en nomenclature systématique est : acide (*S*)-2-amino-4-méthylpentanoïque, et dont la représentation topologique plane est :




Dans la littérature, on relève pour la leucine : $[\alpha]_D^{25°C} = -10{,}8° \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot mL$ et $M = 131\ g \cdot mol^{-1}$.

1) La leucine est-elle dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse, après avoir rappelé la définition de ces termes.
2) Représenter la leucine en utilisant une perspective de Cram pour l'atome de carbone asymétrique.

On dispose d'une solution aqueuse de leucine, de concentration $C = 1{,}00\ mol \cdot L^{-1}$, que l'on place dans la cuve d'un polarimètre de Laurent. La cuve a une longueur optique de $\ell = 20{,}0$ cm.

3) Quel pouvoir rotatoire s'attend-on à mesurer ?

En réalité, la valeur expérimentalement mesurée est de $-1{,}90°$. Ceci peut s'interpréter par le fait que la solution de leucine utilisée n'était en fait pas pure, mais était constituée de $x$% de leucine, le reste étant l'énantiomère de la leucine (la concentration totale est toujours $C = 1{,}00\ mol \cdot L^{-1}$).

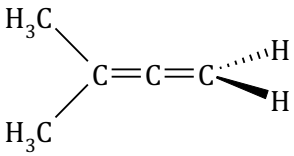
4) Déterminer la valeur de $x$.

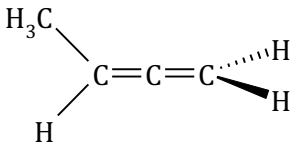
## 16 Activité optique ?

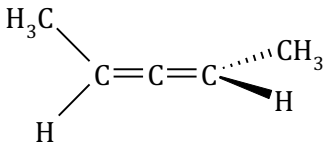
Les molécules suivantes ont-elles une activité optique ? Justifier les réponses.

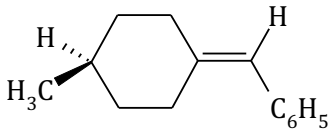
*N.B. Cela revient à demander : « les molécules suivantes sont-elles chirales ? »*

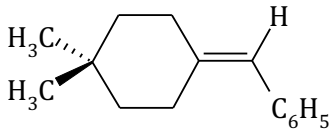
*Lorsque c'est possible, utilisez un critère de chiralité pour justifier la réponse, pour éviter de dessiner l'image de la molécule dans un miroir.*

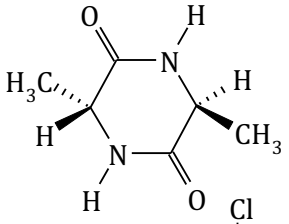
a) 

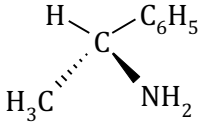

b) 

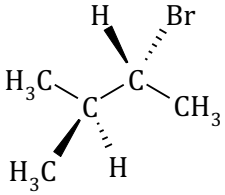

c) 

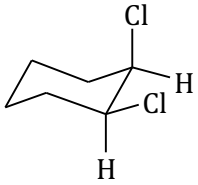

d) 

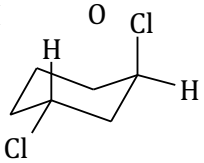

e) 

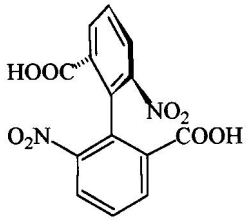

f) 

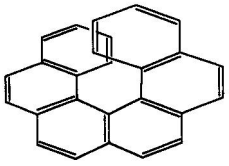

g) 


h) 


i) 


j) 

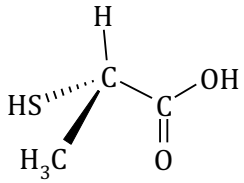

k) biphényle 

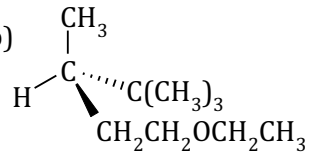

l) hexahélicène 

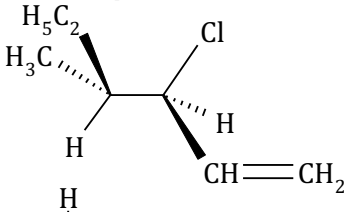
# 17 CONFIGURATIONS ABSOLUES

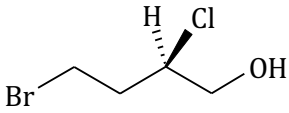
*On désigne par le terme de* configuration absolue *une configuration spatiale ayant la propriété de s'inverser lorsqu'on prend son image par un miroir plan.*
*Le cas le plus fréquent où cette notion intervient est le cas des atomes asymétriques. Dans ce cas, une configuration absolue est repérée par son* descripteur stéréochimique R *ou* S.

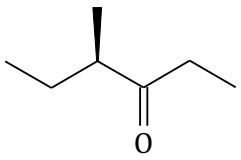
1) Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à chaque atome de carbone asymétrique dans les molécules ci-après.
*L'arbre de développement de Cahn, Ingold et Prelog n'est à dessiner que dans les cas délicats…*

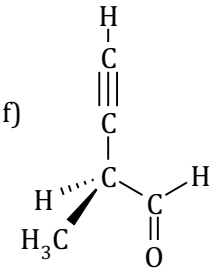
a) 

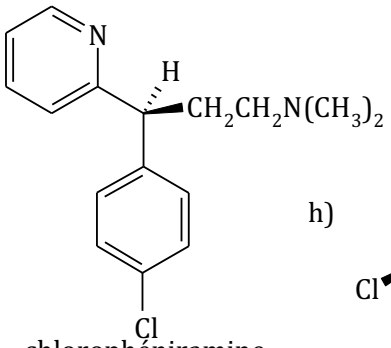

b) 


c) 

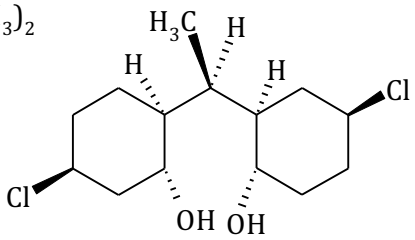

d) 

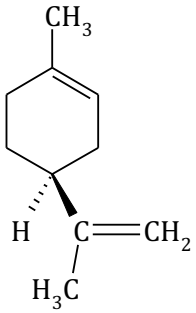

e) 


f) 


g) 

chlorophéniramine
(un décongestionnant)

h) 

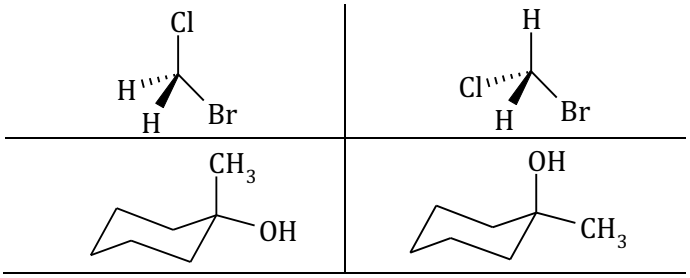

i) 

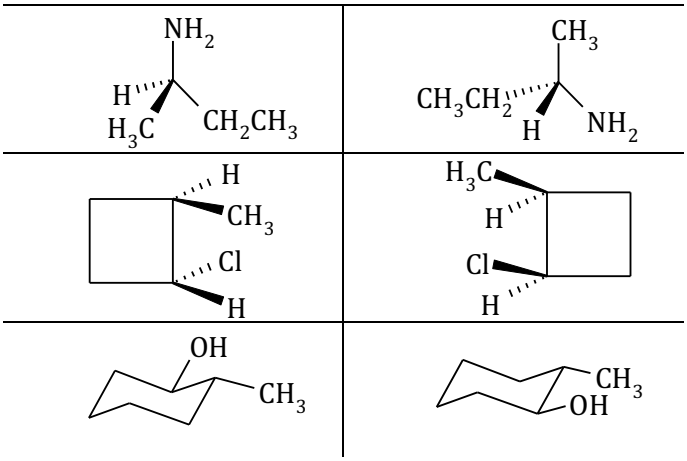
limonène
(dans les arbres, fruits…)

2) Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à chacun des atomes de carbone asymétriques des dérivés du cyclohexane qui figurent dans la partie « cyclohexanes disubstitués » de l'exercice sur la stéréochimie conformationnelle.

# 18 RELATIONS DE STÉRÉO-ISOMÉRIE

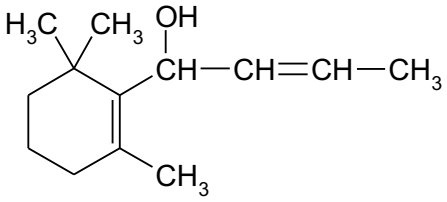
Parmi les paires suivantes, dire s'il s'agit de molécules rigoureusement identiques (superposables), de stéréo-isomères de **conformation** d'une même molécule, ou bien de stéréo-isomères de **configuration**. Dans ce dernier cas, préciser s'il s'agit **d'énantiomères** ou de **diastéréo-isomères**.



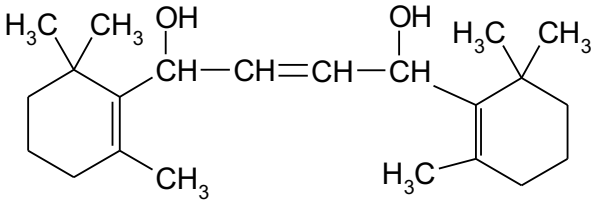


## 19 RECENSEMENT DE STÉRÉO-ISOMÈRES

1) Représenter tous les stéréo-isomères de configuration de la structure suivante et préciser les relations de stéréo-isomérie entre eux.



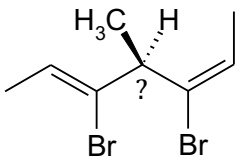
2) Même question pour la molécule :

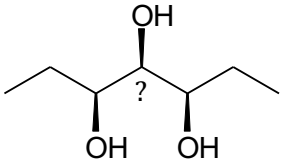


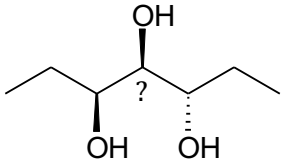
## 20 ATOMES DE CARBONE ASYMÉTRIQUES ?

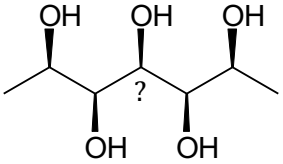
*Cet exercice permet d'approfondir la notion d'atome asymétrique et présente quelques subtilités. Notamment, lorsque deux groupes portés par un atome apparemment asymétrique ne diffèrent que parce qu'ils sont énantiomères entre eux, alors l'atome n'est pas qualifié d'asymétrique mais de pseudo-asymétrique. Les deux configurations possibles ne sont alors pas qualifiées de configurations absolues. Essayez de trouver les raisons à cela.*

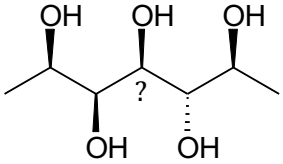
On demande de préciser si, dans les molécules suivantes, l'atome marqué « ? » est asymétrique ou non. On indiquera également si la molécule proposée est chirale ou achirale et on recensera tous ses stéréo-isomères.

a) 

b) 

c) 

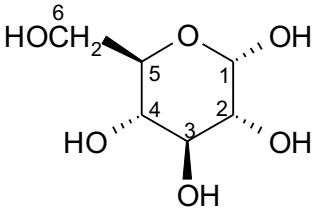
d) 

e) 

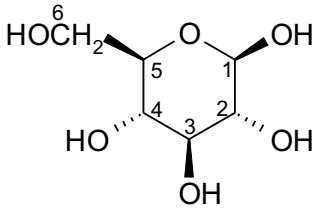
# 21 SUCRES ET AUTRES ÉDULCORANTS

## A) Le glucose

Le (+)-glucose est un hexose (sucre à six atomes de carbone), extrêmement répandu dans le règne végétal et le règne animal, à l'état libre ou combiné à d'autres oses, sous forme phosphorylée ou non. C'est le combustible de la cellule, mis en réserve sous forme de glycogène (règne animal) ou d'amidon (règne végétal). Le (+)-glucose est souvent présenté comme une molécule linéaire, mais cette molécule a fortement tendance à se cycliser par une réaction d'hémiacétalisation. Cette cyclisation peut donner naissance à deux molécules, désignées sous le terme d'isomère alpha ($\alpha$) et d'isomère bêta ($\beta$) et dessinées ci-dessous :



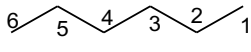

isomère alpha




isomère bêta

1) Attribuer le descripteur stéréochimique $R$ ou $S$ à chacun des atomes asymétriques de ces deux molécules.
2) Déterminer la nature de la relation d'isomérie entre ces molécules $\alpha$ et $\beta$. Justifier soigneusement.
3) Pour chaque isomère, représenter ses deux conformères chaise en équilibre et indiquer lequel est le plus stable.
4) Lequel des isomères $\alpha$ ou $\beta$ est-il a priori le plus stable ?

L'isomère linéaire (acyclique) du glucose est présent en quantité infime en solution aqueuse, en équilibre avec les isomères $\alpha$ et $\beta$.

5) Quelle réaction peut expliquer le passage de l'isomère $\alpha$ ou $\beta$ à l'isomère acyclique ? Écrire l'équation modélisant cette réaction. Écrire la structure du glucose acyclique en utilisant une représentation du type 

complétée, avec une perspective de Cram pour les atomes asymétriques.
6) On rappelle que la réaction précédente est catalysée par les acides. Écrire son mécanisme.
7) Expliquer pourquoi la cyclisation du glucose à partir de l'isomère linéaire peut conduire à deux isomères $\alpha$ et $\beta$.
8) Pour quelle raison thermodynamique la réaction de cyclisation du glucose est-elle très favorable, alors que ce n'est habituellement pas le cas des réactions d'hémiacétalisation ?
9) La cyclisation du glucose est fortement régiosélective. Expliquer.

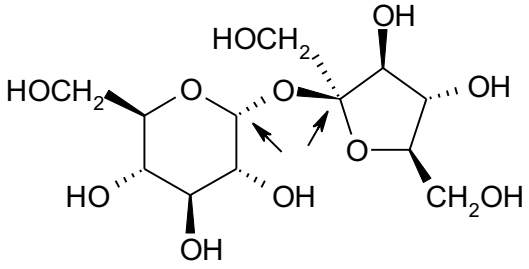
On dissout 2,00 g de glucose (cristaux purs de l'isomère $\alpha$) dans 5,00 mL d'eau acidifée. Le mélange est porté au reflux pendant une heure, puis refroidi à 25°C. On considère alors que les équilibres chimiques entre les différents isomères du glucose sont établis. Seuls les isomères $\alpha$ et $\beta$ sont alors en concentration notable.
On mesure le pouvoir rotatoire de la solution obtenue dans une cuve de longueur 1,00 dm, et on obtient un angle de $\alpha = +21{,}0°$.

*Données :*
Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère alpha : $[\alpha_a]_D^{25°C} = +112\ °\cdot g^{-1}\cdot mL\cdot dm^{-1}$
Pouvoir rotatoire spécifique de l'isomère bêta : $[\alpha_b]_D^{25°C} = +18{,}7\ °\cdot g^{-1}\cdot mL\cdot dm^{-1}$

10) Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ? En faire un schéma de principe annoté.
11) Déterminer la constante d'équilibre $K°$ de la réaction $\alpha_{(aq)} \rightleftarrows \beta_{(aq)}$
12) Ce résultat est-il en accord avec la prévision de la question 4 ?

### B) Le saccharose

Le saccharose est le sucre de table courant. Il est formé d'une entité de $\alpha$-glucopyranose (étudié précédemment) et d'une entité de $\beta$-fructofuranose, une forme cyclique du fructose à 5 atomes :




le saccharose

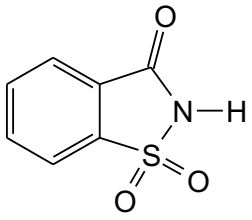
13) Quelle est la nature de la fonction chimique portée par les atomes de carbone pointés d'une flèche ?
14) Pour obtenir la décomposition du saccharose en glucose et fructose, faut-il le dissoudre dans une solution aqueuse acide, neutre ou basique ? Quelle réaction se produit alors ?

La réaction précédente peut se produire dans le corps humain sous l'action d'une enzyme, appelée invertase. Le nom « invertase » fait référence au fait que le saccharose est dextrogyre, alors que le mélange de glucose et fructose obtenu après la décomposition est lévogyre.

15) Que signifient les termes « dextrogyre » et « lévogyre » ?
16) Le fructose est-il lévogyre ou dextrogyre ?
17) Déterminer la structure du fructose acyclique.

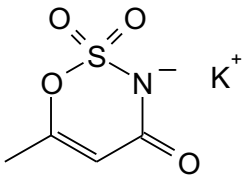
### C) Autres édulcorants

Il existe de nombreux édulcorants dont la structure est très différente de celle des sucres. Le plus ancien, la saccharine, découverte en 1879, a un intense goût sucré (300 fois plus sucrée que celle du sacchraose) qui lui donna son nom, bien que sa structure soit complètement différente de celle du saccharose :




la saccharine

Un autre édulcorant, découvert « par accident » en 1967 en Allemagne dans les laboratoires de l'entreprise Hoechst est l'acésulfame K. Il est environ deux fois plus sucré que le saccharose et ne renferme aucune calorie pour l'organisme. Sa structure est la suivante :

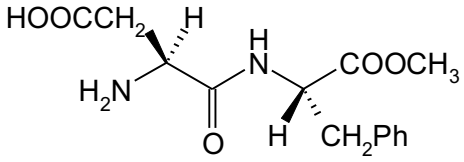



acésulfame K

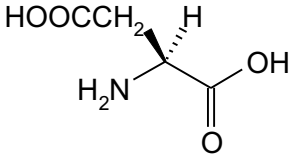
18) Quel est le stéréodescripteur de la liaison double carbone-carbone de l'acésulfame K ?
19) Un autre stéréo-isomère de configuration est-il envisageable pour cette molécule ?

Comme la saccharine, l'acésulfame K possède une légère amertume en arrière-goût, spécialement à hautes concentrations. il est souvent mélangé avec de l'aspartame ou d'autres édulcorants. Ces mélanges sont réputés donner un goût ressemblant plus au goût du sucre où chaque édulcorant masque l'arrière-goût de l'autre et, par effet de synergie, le mélange est plus doux que la somme de ses composants.

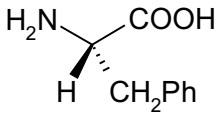
L'aspartame est un ester dipeptidique de synthèse, qui présente de remarquables propriétés édulcorantes. Ce composé possède en effet un pouvoir sucrant environ 200 fois plus élevé que le saccharose. L'aspartame est notamment composé de deux acides aminés présents dans les protéines, l'acide aspartique et la phénylalanine, d'où son innocuité supposée pour l'organisme, à dose raisonnable. L'aspartame libère toutefois du méthanol dans l'organisme, ce qui pourrait induire une certaine toxicité de cet édulcorant.
L'aspartame, l'acide aspartique et la phénylalanine ont pour structure :



aspartame



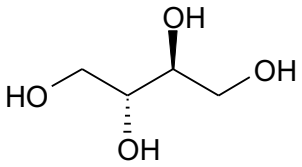
acide aspartique



phénylalanine

20) Quelles fonctions chimiques désignées par COOH ou $COOCH_3$ trouve-t-on dans ces molécules ? Pourquoi l'aspartame libère-t-il du méthanol dans l'organisme ?
21) Combien existe-t-il de stéréo-isomères de configuration de l'aspartame ? Ont-il tous le même pouvoir sucrant que l'aspartame ?

Pour terminer, on s'intéresse à un polyalcool (ou polyol), l'érythritol, dont la structure est donnée ci-dessous :



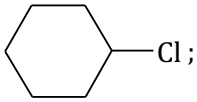
érythritol

C'est un édulcorant que l'on trouve naturellement dans les fruits, le soja, les aliments fermentés. il n'a que 75% du pouvoir sucrant du saccharose, mais présente deux avantages : il ne fournit que très peu de calories à l'organisme et ne cause pas de caries.

22) Attribuer les stéréodescripteurs des atomes asymétriques.
23) La molécule d'érythritol est-elle chirale ?
24) Combien de stéréo-isomères de configuration de la molécule existe-t-il au total (y compris celui présenté) ?

# Chapitre 4

## 22 Mécanisme $S_N2$

1) On réalise des substitutions nucléophiles pour lesquelles la loi de vitesse est du type $v = k[\mathrm{RX}][\mathrm{Nu}]$.
   a) On traite le ($S$)-2-bromo-1-phénylpropane par du cyanure de potassium en solution aqueuse. Quelle est la configuration du produit obtenu ?
   b) On traite le ($S$)-2-bromopropanenitrile $\mathrm{Br-CH(CH_3)-C\equiv N}$ par l'ion acétylure $\mathrm{HC\equiv C^-}$ Quelle est la configuration du produit obtenu ?
2) Classer chaque groupe de molécules ci-dessous dans l'ordre de réactivité croissante lors d'un processus $S_N2$ :
   a) $CH_3CH_2Br$, $CH_3Br$, $(CH_3)_2CHBr$ ;
   b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$, $(CH_3)_2CHCH_2Cl$, $(CH_3)_2CHCl$ ;
   c) $CH_3CH_2Cl$, $CH_3CH_2I$, 

;

d) $(CH_3CH_2)_2CHCH_2Br$, $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)Br$, $(CH_3)_2CHCH_2Br$.

3) Le tableau suivant présente les résultats cinétiques des réactions de l'iodométhane $CH_3I$ avec trois nucléophiles différents dans deux solvants différents :

| Nucléophile | $k_{rel}$, $CH_3OH$ | $k_{rel}$, DMF |
|---|---|---|
| $Cl^-$ | 1 | $1{,}2 \cdot 10^6$ |
| $Br^-$ | 20 | $6 \cdot 10^5$ |
| $^-SeCN$ | $4 \cdot 10^3$ | $6 \cdot 10^5$ |

Interpréter ces résultats du point de vue de la réactivité relative des nucléophiles dans différentes conditions.

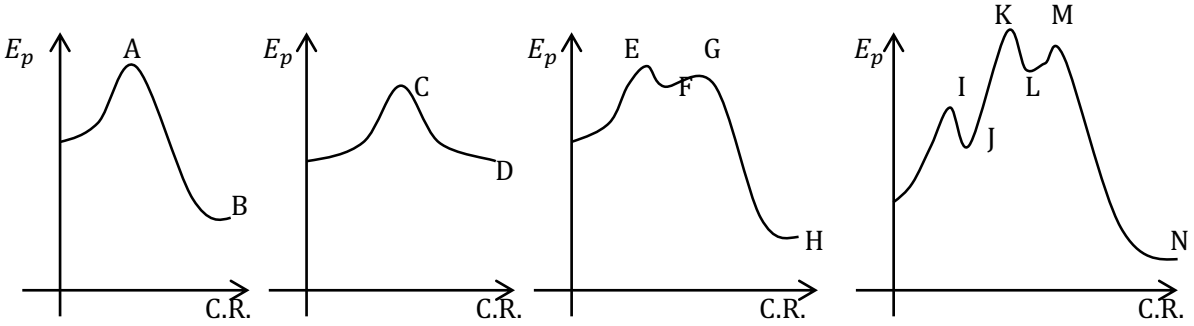
## 23 $S_N2$ ou $S_N1$ ?

1) Prédire et comparer les résultats stéréochimiques des réactions de substitution qui se produisent lorsque le (*S*)-2-bromobutane :
   a) est dissous dans l'acide méthanoïque ;
   b) est soumis à l'action du méthanoate de sodium dans le DMSO.

2) Prévoir, dans les couples de réactifs suivants, lequel des composés est le plus rapidement hydrolysé lorsqu'on le dissout dans un mélange d'eau et d'acétone.
   a) 1-chlorobut-2-ène ou 2-chlorobut-1-ène ;
   b) $(CH_3)_3CCl$ ou $Ph_3CCl$ ;
   c) $CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - Cl$ ou $CH_3 - CHCl - O - CH_3$.

3) Restituer à chaque réaction ci-dessous le profil réactionnel qui lui correspond et écrire les structures de chaque espèce annotée sur les courbes d'énergie sous forme d'une lettre majuscule.
   a) $(CH_3)_3CCl + (C_6H_5)_3P \rightarrow$
   b) $(CH_3)_2CHI + KBr \rightarrow$
   c) $(CH_3)_3COH + HBr \rightarrow$
   d) $CH_3CH_2Br + NaOCH_2CH_3 \rightarrow$

i) ii) iii) iv)




4) Pour chacune des quatre réactions de substitution nucléophile suivantes, on demande
   - d'identifier et d'écrire le mécanisme réactionnel ;
   - d'écrire la loi de vitesse de la réaction ;
   - d'interpréter la variation de la constante de vitesse avec le solvant (les valeurs fournies sont relatives à la valeur la plus faible de la série).

   a) $CH_3 - Br + I^- \rightarrow CH_3 - I + Br^-$

| Solvant | Acide acétique | Acétone | Éthanol | Éthane-1,2-diol | Eau |
|---|---|---|---|---|---|
| $\epsilon$ | 6,6 | 20,7 | 24,2 | 37,7 | 78,5 |
| $k_{rel}$ | 26900 | 13000 | 65 | 21 | 1 |

   b) $(CH_3)_3S^+ + HO^- \rightarrow (CH_3)_2S + CH_3OH$
   Solvant : mélange eau/éthanol

| % d'eau | 0 | 20 | 40 | 60 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k_{rel}$ | 19600 | 480 | 40 | 15 | 1 |

c) $(CH_3)_3C-Cl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C-OH + HCl$
Solvant : mélange eau/éthanol

| % d'eau | 20 | 40 | 60 |
|---|---|---|---|
| $k_{rel}$ | 1 | 74 | 850 |

d) $(C_2H_5)_2S^+C(CH_3)_3 + Br^- \rightarrow (C_2H_5)_2S + (CH_3)_3C-Br$

| Solvant | 2-Méthylpropan-2-ol | Propan-2-ol | Éthanol | Méthanol | Eau |
|---|---|---|---|---|---|
| $\epsilon$ | 12,2 | 18,3 | 24,2 | 32,6 | 78,5 |
| $k_{rel}$ | 26900 | 13000 | 65 | 21 | 1 |

## 24 MÉCANISMES SIMULTANÉS

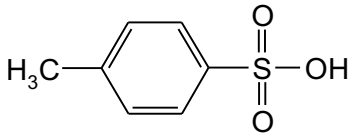
Le ($S$)-2-bromopentadécane a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25°C} = +36{,}0° \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot mL$ ; celui du ($R$)-pentadécan-2-ol est de $-10{,}3° \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot mL$ .

Soit un mélange des deux énantiomères du 2-bromopentadécane, possédant un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_i = +30{,}0°$. Ce mélange est mis à réagir avec une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium. On obtient, au bout d'une durée assez longue pour que la réaction soit considérée comme totale, les ions hydroxyde étant en quantité suffisante pour transformer tout le réactif, un mélange des deux énantiomères du pentadécan-2-ol. Ce mélange final a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_f = -5{,}95°$.
Durant toute l'expérience, la température est maintenue suffisamment basse pour que la quantité d'alcène formé soit négligeable.

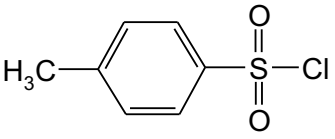
1) Préciser la réaction effectuée en la symbolisant par une équation.
*Dans cette première question, on ne demande pas le mécanisme de la réaction.*
2) Calculer les pourcentages des deux énantiomères contenus dans le mélange réactionnel initial. Même question pour le mélange final.
3) Quels sont les deux mécanismes limites possibles envisageables pour la réaction écrite au 1) ? Les écrire très soigneusement. Montrer que l'intervention d'un seul de ces mécanismes ne peut pas rendre compte des résultats expérimentaux.
4) On admet que les deux mécanismes interviennent simultanément : déterminer le taux de mécanisme $S_N1$ (noté $p$) et le taux de mécanisme $S_N2$ (noté $(1-p)$).
*Remarque :* $100p$ est appelé « pourcentage de racémisation » et $100(1-p)$ « pourcentage d'inversion ».
5) Quelles conditions expérimentales faut-il choisir (concentration d'hydroxyde de sodium, nature du solvant) pour favoriser l'inversion ? Justifier la réponse de manière approfondie.

## 25 MÉTHODE AU TOSYLATE

On rappelle que le chlorure de tosyle **A** est le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique :



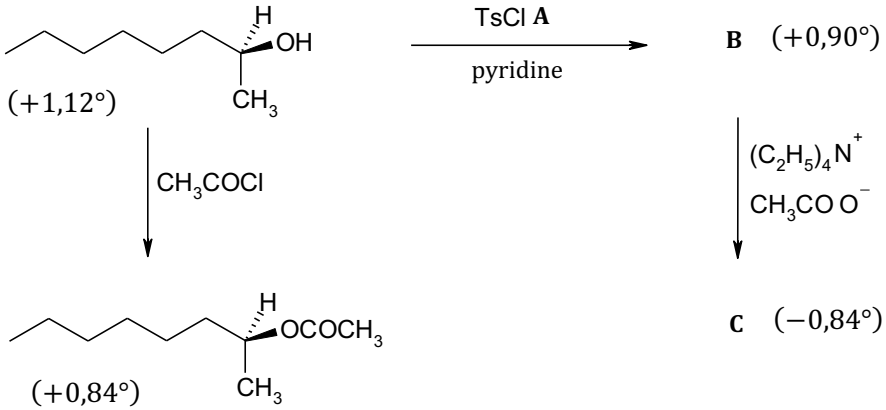

acide paratoluènesulfonique (APTS), symbolisé TsOH



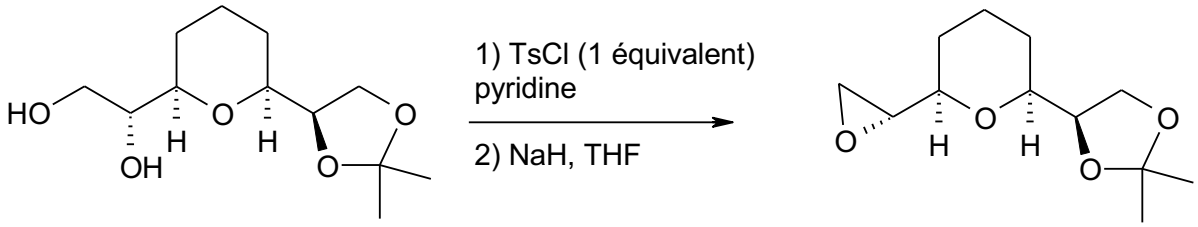

chlorure de tosyle **A** symbolisé TsCl

1) Justifier l'acidité particulière de l'APTS. Quel est l'intérêt de ce réactif en synthèse organique ?

2) Identifier la nature des composés **B** et **C** dans le schéma réactionnel suivant (les nombres entre parenthèses désignent le pouvoir rotatoire mesuré pour chaque solution lors de la synthèse). Pourquoi utilise-t-on l'acétate de tétraéthylammonium pour le passage de **B** à **C** ?
Quel est l'intérêt du passage par le tosylate **B** ?



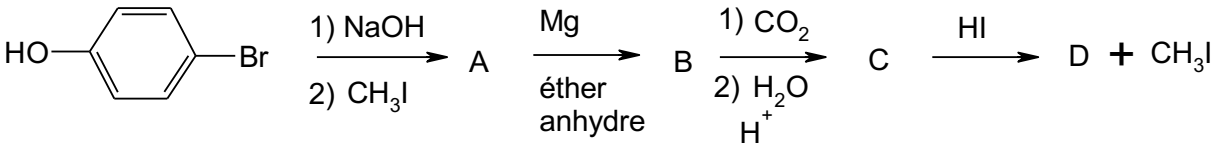

3) Au cours de la synthèse d'un antitumoral, la (+)-muconine, on rencontre la transformation suivante :



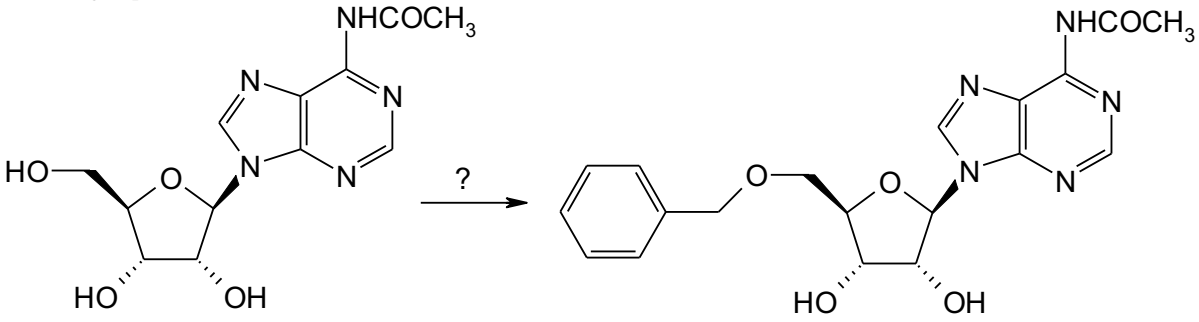

Écrire le produit de la première étape et interpréter la régiosélectivité.
Quel est le rôle de NaH dans la deuxième étape ? Expliquer.

## 26 PROTECTION DE GROUPES HYDROXYLE

1) Préparation de l'acide 4-hydroxybenzoïque
Identifier les produits A, B, C et D de la suite de réactions ci-dessous. Expliquer l'utilité de la première étape.

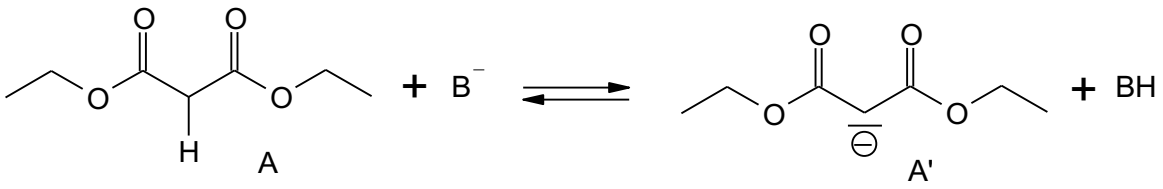



2) Proposer un enchaînement réactionnel pour transformer la N-acétyladénosine en son éther benzylique :




## 27 NUCLÉOPHILIE DE L'ANION DU MALONATE DE DIÉTHYLE

Le malonate de diéthyle A (ou propanedioate de diéthyle) réagit en milieu basique (un équivalent de base $B^-$) pour engendrer l'anion A', qui possède des propriétés basiques et nucléophiles :




1) La base $B^-$ couramment utilisée pour cette réaction est l'ion éthanolate, sous forme d'une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. La constante d'équilibre de la réaction précédente est alors de l'ordre de $K° \approx 10^3$.
En déduire une valeur approchée de p$K_a$ du couple A/A'. Visualiser la réaction sur une échelle de p$K_a$.
2) L'écriture de A' ci-dessus présente A' comme un carbanion. La valeur de p$K_a$ obtenue à la question précédente est-elle usuelle pour un couple alcane/carbanion ? Sinon, comment peut-on l'interpréter ?

L'anion A' est mis à réagir avec du 1,2-dibromoéthane. On isole un produit C, de formule brute $C_9H_{15}O_4Br$.

3) Proposer la structure du produit C, en écrivant le mécanisme de la réaction.

C est traité de nouveau par de l'éthanolate de sodium, en solution diluée afin d'éviter les réactions intermoléculaires. Le produit D, de formule $C_9H_{14}O_4$ est obtenu. La réalisation d'un spectre infrarouge montre que D ne possède pas de fonction alcène.

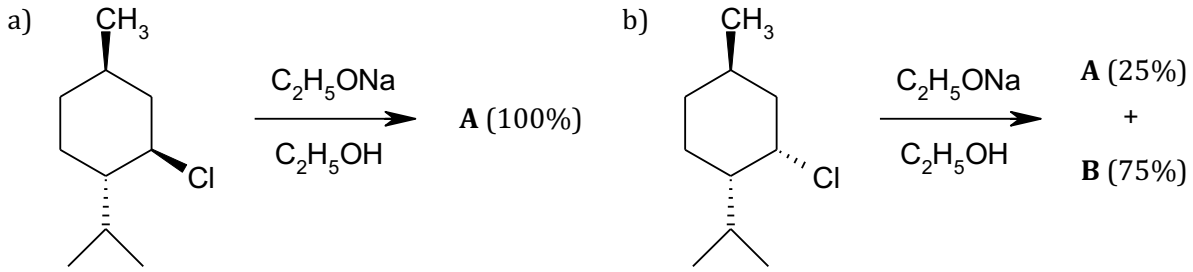
4) Proposer une structure pour le composé D, ainsi que le mécanisme de la réaction. Quelle réaction peut contribuer à une diminution du rendement en produit D ?

# Chapitre 5

## 28 MÉCANISME E2 DANS UN CYCLE

*Un grand classique. Dessiner d'abord les deux conformères chaise en équilibre en perspective cavalière. En déduire sur quelle conformation l'élimination anticoplanaire peut avoir lieu.*

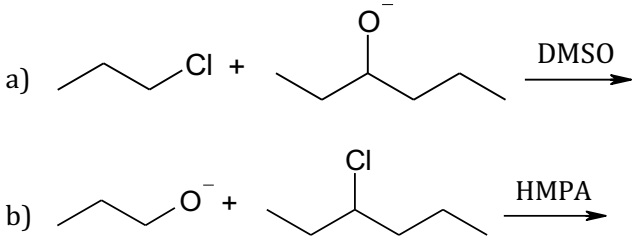
Déterminer la nature des produits **A** et **B** dans les réactions suivantes :

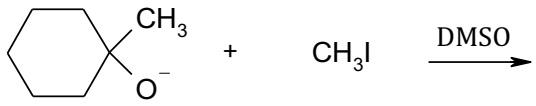


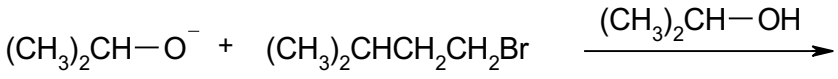

Pour des concentrations identiques en substrat, l'une des deux réactions est environ 200 fois plus rapide que l'autre ! Laquelle ? Justifier.

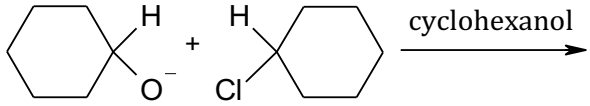
## 29 COMPÉTITIONS ENTRE MÉCANISMES

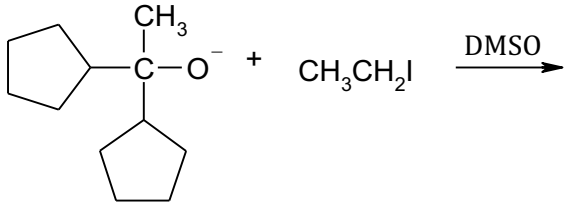
1) Écrire la formule du (des) produit(s) majoritaire(s) attendu(s) lors de chacune des tentatives de synthèse des éthers qui suivent.



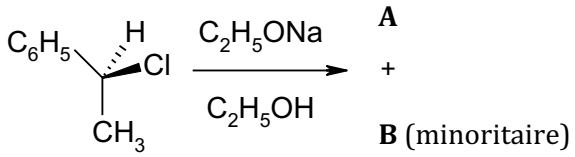
c) 

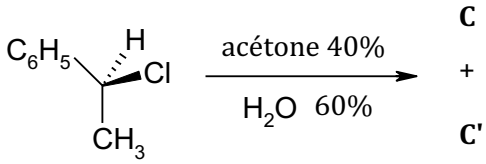

d) 


e) 

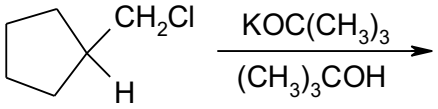

f) 

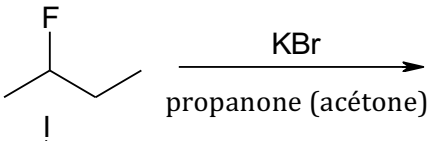

2) Quels sont les produits formés, dont on précisera la stéréochimie s'il y a lieu, dans les réactions suivantes ?

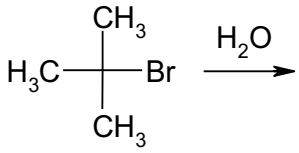
a) 

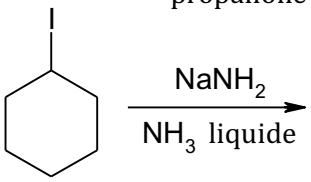

b) 

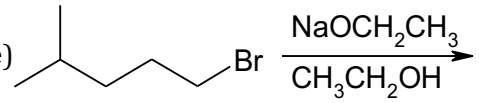

3) Donner la formule du ou des produits majoritaires apparaissant lors des réactions suivantes. Indiquer si la réaction se déroule selon un mécanisme $S_N1$, $S_N2$, E1 ou E2.
Si aucune réaction ne se produit, écrire : « pas de réaction ».

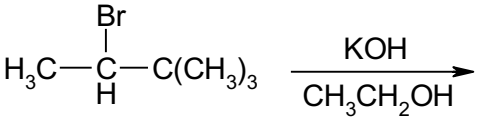
a) 

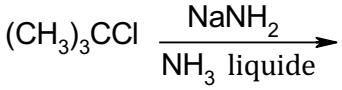

b) 

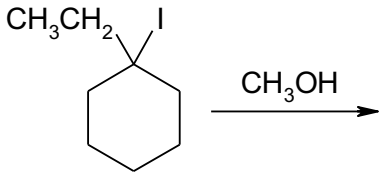

c) 

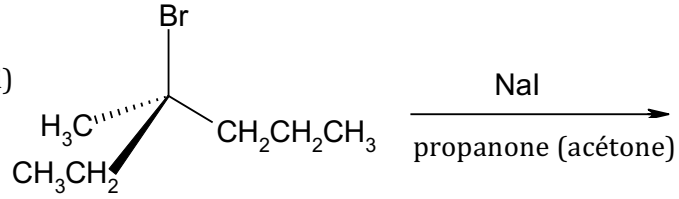

d) 


e) 


f) 


g) 

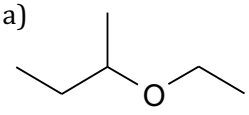

h) 

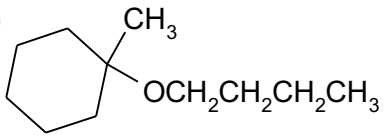

i) 

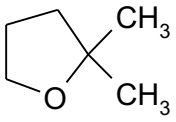

## 30 SYNTHÈSES D'ÉTHERS

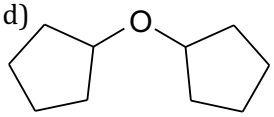
*La méthode de Williamson est la méthode la plus employée pour synthétiser des éthers, mais elle n'est pas toujours utilisable…*

1) Proposer des synthèses efficientes de chacun des éthers suivants, en employant des halogénoalcanes ou des alcools comme substrats de départ.

a) 

b) 

c) 

d) 

2) Identifier les composés organiques A, B, C et D, et trouver les produits minéraux intervenant dans la synthèse suivante :

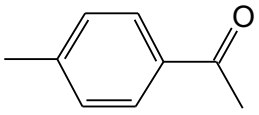
$$\begin{cases} A + MsCl \rightarrow B + \text{produit minéral} \\ C + NaH \rightarrow D + \text{dégagement gazeux} \\ B + D \xrightarrow{DMF} \text{1-(méthyléthoxy)butane} + \text{produit minéral} \end{cases}$$

## 31 Synthèse d'un terpène

La synthèse débute avec le 3-bromopropanal, composé noté A. L'action de l'éthane-1,2-diol en milieu acide sur A conduit au dioxolane B de formule brute $C_5H_9BrO_2$.

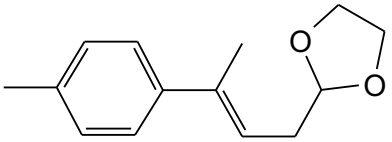
1) Donner la structure de B. La réaction de passage de A à B est-elle renversable ? Discuter les conditions opératoires.

On prépare l'organomagnésien dérivé de B, puis on ajoute la 4-méthylacétophénone C. Après réaction et hydrolyse prudente, on obtient D de formule brute $C_{14}H_{20}O_3$.

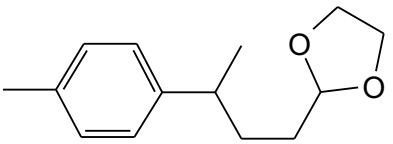


C

4-méthylacétophénone



E



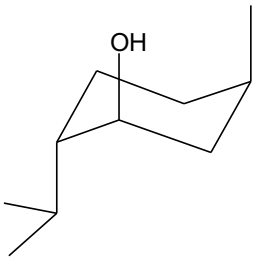
F

2) Indiquer la structure de D et le mécanisme de formation à partir de B et C. Commenter la notion d'hydrolyse « prudente ».
3) On souhaite obtenir la molécule E de structure proposée ci-dessus. Proposer le(s) réactif(s) nécessaire(s) et les conditions opératoires rquises.

Une hydrogénation catalytique permet le passage de E à F. L'hydrolyse acido-catalysée de F conduit à G, de formule $C_{12}H_{16}O$.

4) Donner la structure de G. Pourquoi a-t-on formé le dioxolane ?

## 32 Réactions du (-)-menthol



1) Le schéma ci-contre représente la structure moléculaire du (-)-menthol, principal constituant de l'essence de menthe poivrée.
   a) Repérer les atomes asymétriques et désigner leur configuration absolue.
   b) Quel est le nombre total de stéréo-isomères de configuration envisageables ? Justifier la réponse.
   c) Que signifie le (-) dans le nom (-)-menthol ?
   d) Donner le nom du (-)-menthol dans la nomenclature systématique.
   e) Comment appelle-t-on le type de conformation adopté par le **cycle** dans la perspective ci-contre ?
   f) Existe-t-il d'autres conformères du (-)-menthol où le cycle aurait une conformation du même type ? Les représenter. Lequel d'entre eux est le plus stable ? Justifier.

2) On envisage à partir du (-)-menthol deux séquences de transformations utilisant le chlorure de thionyle $SOCl_2$. Ce réactif a la propriété d'entraîner la substitution du groupe hydroxyle par un atome de chlore, par un mécanisme (non demandé) mettant en jeu l'équivalent d'un ester sulfonique. La stéréosélectivité de cette substitution dépend du solvant. Ainsi :

α) Le (-)-menthol, réagissant avec le chlorure de thionyle $SOCl_2$ en solution dans le dioxanne (un éther cyclique), donne un composé $A_1$ lequel, traité par l'éthanolate de sodium dans l'éthanol se transforme en hydrocarbure B ;

β) Lorsque la réaction du (-)-menthol avec $SOCl_2$ a lieu dans la pyridine, on obtient un produit $A_2$, diastéréo-isomère de $A_1$, qui, sous l'action de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol, conduit à un mélange contenant 25% de B et 75% de B′, B et B′ étant deux hydrocarbures isomères de constitution.

a) Écrire la formule **plane** commune à $A_1$ et $A_2$ et les formules planes représentant B et B′. *On rappelle qu'une formule semi-développée **plane** sert à représenter la structure de la molécule sans se préoccuper de la stérochimie.*

b) Représenter les deux stéréo-isomères résultant a priori de l'action de $SOCl_2$ sur le menthol ; montrer que l'un d'entre eux, sous l'action de l'éthanolate de sodium, fournit un seul produit tandis que l'autre, dans les mêmes conditions en donne deux.

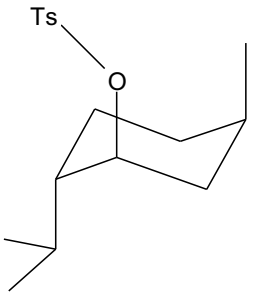
c) En déduire les formules spatiales des composés $A_1$, $A_2$, B et B′ ; on évitera ici de représenter le cycle en perspective et on préférera une vue de dessus du cycle avec une notation de Cram pour les substituants.

d) Justifier la prépondérance de B′ sur son isomère B.
Lors de la séquence β, comment le rapport des quantités de matière $r = \frac{n_{B'}}{n_B}$ évoluerait-il si on utilisait au lieu de l'éthanolate de sodium le tertiobutanolate de sodium $((CH_3)_3CONa)$ en solution dans l'alcool correspondant ?

e) L'expérience montre que l'une des réactions :
(1) $A_1 + CH_3CH_2O^- \rightarrow B$
(2) $A_2 + CH_3CH_2O^- \rightarrow 0{,}25B + 0{,}75B'$
est, dans les mêmes conditions, deux cents fois plus rapide que l'autre ; laquelle et pourquoi ?

f) Le composé B′ admet-il des stéréo-isomères de configuration ? Si oui, les représenter et indiquer s'il s'agit d'énantiomères ou de diastéréo-isomères de B′.

3) Le chlorure de tosyle $CH_3 - C_6H_4 - SO_2 - Cl$, noté TsCl, permet d'estérifier le menthol par une réaction totale, rapide et qui s'accompagne d'une rétention de configuration ; on obtient le composé E ci-contre, qui réagit facilement en milieu polaire aprotique avec l'iodure ou l'acétate de sodium selon des réactions du second ordre :




$E + (I^-, Na^+) \rightarrow F + (TsO^-, Na^+)$
$E + (CH_3COO^-, Na^+) \rightarrow G + (TsO^-, Na^+)$

a) Écrire les formules planes des deux produits F et G.

b) Indiquer la nature du mécanisme réactionnel ; en déduire les structures spatiales de F et G.

c) Justifier l'intérêt du passage au tosylate E : pourquoi n'a-t-on pas fait réagir directement le (-)-menthol avec l'iodure ou l'acétate de sodium ?

4) Quel est le produit majoritaire obtenu par chauffage du (-)-menthol en présence d'acide sulfurique à 35% ? Écrire l'équation de la réaction.

# Chapitre 6

## 33 Nombres d'oxydation

Déterminer le nombre d'oxydation de chacun des atomes dans les entités moléculaires suivantes :

$ClO_4^-$ ; $Cl_2O$ ; $SO_3^{2-}$ ; $SO_2Cl_2$ ; $MnO_4^-$ ; $CrO_3$ ; $Cr_2O_7^{2-}$ ; $H_2CrO_4$ ; $OsO_4$ ; $CH_3OH$ ; HCHO ; HCOOH ; $CO_2$

Identifier des couples d'oxydoréduction entre les espèces précédentes.
Déterminer quels atomes sont à leur nombre d'oxydation extrême.

## 34 ÉQUATIONS DE RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes se déroulant en milieu acide aqueux :

1) $HBrO + Br^- = Br_2$
2) $C_2H_5OH + MnO_4^- = CH_3COOH + Mn^{2+}$
3) $Cr_2O_7^{2-} + I^- = Cr^{3+} + I_3^-$
4) $IO_4^- + H_2O_2 = I_3^- + O_2$
5) $HNO_2 + I^- = NO + I_3^-$
6) $HgS + NO_3^- + Cl^- = HgCl_2 + NO + S$

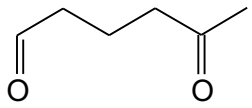
## 35 ÉQUATIONS DE RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE BASIQUE

Équilibrer les équations chimiques des réactions suivantes se déroulant en milieu basique aqueux :

1) $Fe(OH)_2 + Pb^{2+} = Fe(OH)_3 + Pb$
2) $[CuT_2]^{2-} + CH_3CHO = Cu_2O + T^{2-} + CH_3COO^-$, où $T^{2-}$ représente l'ion tartrate
3) $BrO_3^- + F_2 = BrO_4^- + F^-$
4) $MnO_4^- + MnO_2 = MnO_4^{2-}$
5) $I_2 + H_2AsO_3^- = I^- + HAsO_4^{2-}$
6) $ClO_2 + C + Ca^{2+} = ClO_2^- + CaCO_3$

## 36 ANALYSE PAR CLIVAGE

Trois alcènes, **A**, **B** et **C** sont soumis à l'oxydation de Lemieux-Johnson.
**A** conduit à un mélange équimolaire d'éthanal et de méthanal ; **B** donne uniquement de la propanone ; **C** donne le composé bifonctionnel **D** suivant :




**D**

1) Rappeler les réactifs et conditions expérimentales de mise en œuvre de l'oxydation de Lemieux-Johnson. Schématiser le cycle catalytique correspondant à l'oxydation du but-1-ène.
   Montrer qu'il s'agit bien d'une oxydation en déterminant les nombres d'oxydation appropriés.
2) Déterminer la nature des alcènes **A**, **B** et **C**.

## 37 PROCÉDÉ WACKER

Le procédé Wacker est l'oxydation de l'éthène en éthanal par le dioxygène dans l'eau en présence de palladium au nombre d'oxydation +II. Cette réaction a été la première réaction organométallique appliquée à l'échelle industrielle en 1960.

Elle se déroule selon les étapes :

$$[PdCl_4]^{2-} + H_2C = CH_2 + H_2O \rightarrow Pd + 4\,Cl^- + 2\,H^+ + H_3C - CH = O$$
$$Pd + 2\,CuCl_2 + 2\,Cl^- \rightarrow 2\,CuCl + [PdCl_4]^{2-}$$
$$2CuCl + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,Cl^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Mettre en évidence un cycle catalytique.
Identifier tous les atomes qui changent de nombre d'oxydation au cours de ce cycle.
Quel oxydant est utilisé en quantité stœchiométrique ? en quantité catalytique ?

## 38 IDENTIFICATION DE STRUCTURE

**A**, de formule brute $C_5H_{12}O$, présente une bande large et intense en IR vers 3400 $cm^{-1}$. Traité par le permanganate de potassium en milieu aqueux acide, **A** conduit à **B**, dont le spectre RMN ne présente aucun signal au-delà de 3 ppm.

**A** est chauffé en présence d'acide sulfurique concentré pour conduire à **C**. Traité dans les conditions de Lemieux-Johnson, **C** conduit à de l'éthanal et à **D**, dont le spectre RMN ne comporte qu'un unique singulet.

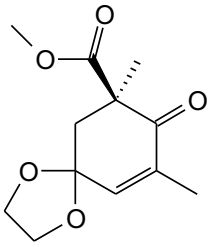
Identifier **A**.

## 39 OXYDATION PAR LE DIOXYDE DE MANGANÈSE

L'oxydation du 3-méthylbut-2-én-1-ol par le dioxyde de manganèse $MnO_2$ conduit à un unique produit **A**, de formule brute $C_5H_8O$ et dont le spectre IR présente deux bandes caractéristiques à 1683 et 1623 $cm^{-1}$. Le spectre RMN $^1H$ de **A** comporte trois signaux : un doublet intégrant pour 1H à 9,96 ppm ; un doublet intégrant pour 1H à 5,88 ppm et un singulet intégrant pour 6H à 2,1 ppm.

1) Quelles sont les fonctions du 3-méthylbut-2-én-1-ol susceptibles de s'oxyder ?
2) À partir des données spectroscopiques, identifier **A**. Commenter spécifiquement les valeurs des bandes d'absorption IR.
3) Déterminer les nombres d'oxydation du carbone fonctionnel du 3-méthylbut-2-én-1-ol et de **A**.
4) Écrire l'équation équilibrée symbolisant l'oxydation de A, sachant qu'enfin de réaction, le manganèse est récupéré sous la forme d'ions $Mn^{2+}$.
5) Proposer un autre réactif qui pourrait ici remplacer $MnO_2$. Sachant que le 3-méthylbutan-1-ol ne réagit pas dans des conditions similaires, quelle est la chiomiosélectivité de $MnO_2$ ?

Une des étapes de la synthèse du phaséate de méthyle (métabolite de l'acide abscissique, qui est une hormone favorisant les dormances des graines l'hiver) utilise l'intermédiaire **B** ci-dessous.



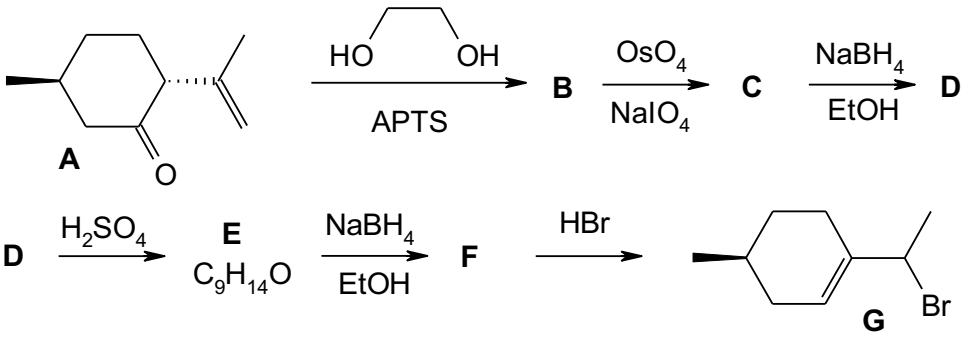
**B**

Le traitement de **B** par le trétrahydroaluminate de lithium $LiAlH_4$, suivi d'hydrolyse prudente, conduit à **C**, de formule brute $C_{11}H_{18}O_4$, possédant une bande IR à 3400 $cm^{-1}$ et pas de bande autour de 1700 $cm^{-1}$. **C** réagit à son tour avec le dioxyde de manganèse $MnO_2$ pour conduire à **D**, de formule brute $C_{11}H_{16}O_4$, dont le spectre IR comporte, entre autres, une bande large vers 3400 $cm^{-1}$ et une bande fine et intense à 1678 $cm^{-1}$. Le spectre RMN de **D** indique l'absence de H aldéhydique.

6) Donner la formule de **C**. Quelle est la nature de la transformation de **B** en **C** ?
7) Peut-on remplacer $LiAlH_4$ par $NaBH_4$ ?
8) Identifier **D**.
9) Pourquoi l'hydrolyse doit-elle être « prudente » lors de l'obtention de **C** ?

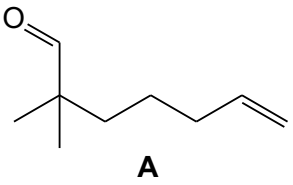
## 40 INTERMÉDIAIRE DE SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E

La préparation d'un intermédiaire de synthèse de la vitamine E est décrite dans l'enchaînement réactionnel :




1) Identifier les composés **B** à **F**.
2) Quelle est l'utilité de l'étape **A** → **B** ?
3) Expliquer le passage de **F** à **G** par un mécanisme réactionnel.

## 41 QUELQUES ÉTAPES DE LA SYNTHÈSE DU MOÉNOCINOL

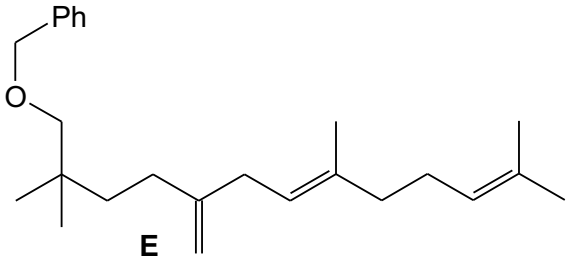


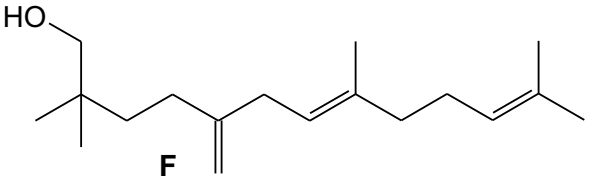

Le traitement de **A** par le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ dans l'éthanol conduit à la formation de **B**. **B** est alors mis en présence d'hydrure de sodium NaH ; on observe un dégagement de dihydrogène gazeux. L'ajout de bromure de benzyle $PhCH_2Br$ fournit **C**, de formule brute $C_{16}H_{24}O$.

1) Proposer la structure de **B**. Quelle est la stœchiométrie de la réaction entre **A** et $NaBH_4$ ?
2) Quelle est la nature de la réaction entre **B** et NaH ?
3) Quel mécanisme réactionnel peut-on envisager pour l'obtention de **C** ? Justifier.

Une oxydation de Lemieux-Johnson est menée sur **C**. On obtient **D** et du méthanal.
Une série de réactions permet de transformer **D** en **E** (ci-dessous). Le traitement de **E** par HI permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de $PhCH_2I$ et de **F**.

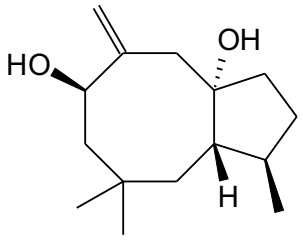
4) Proposer une structure pour **D**.
5) Proposer le mécanisme d'obtention de **F** à partir de **E**. Quel intérêt présente a priori ici l'utilisation du bromure de benzyle ?



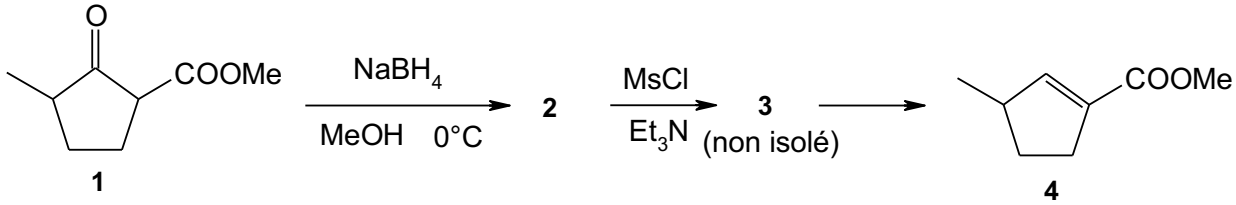

## 42 SYNTHÈSE DU POITEDIOL

Cet exercice porte sur le début d'une synthèse du poitediol, rapportée dans un article de R.C. Gadwood et de son équipe, publié en 1984 :



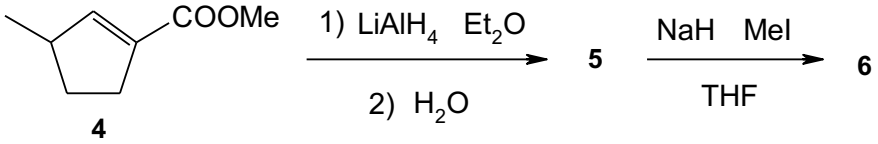

le poitediol

La synthèse débute par la conversion du céto-ester **1** en ester **4** selon le schéma suivant :




1) Donner la structure du produit **2**, de formule brute $C_8H_{14}O_3$. Pourquoi n'aurait-on pas pu utiliser $LiAlH_4$, qui est un réducteur puissant ? Proposer un mécanisme d'obtention de **2**.
2) Donner la structure du produit **3**. Préciser la nature de la transformation **3** → **4** et justifier sa régiosélectivité.

Le produit **4**, traité par $LiAlH_4$, donne un alcool primaire **5** après hydrolyse. L'alcool **5**, traité par l'hydrure de sodium en présence d'iodure de méthyle, donne ensuite le produit **6**.

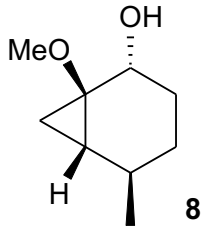



3) Donner la structure des produits **5** et **6**.

Le produit **6**, traité dans les conditions de la réaction de Lemieux-Johnson, fournit un intermédiaire **7**.

4) Rappeler les conditions de la réaction de Lemieux-Johnson et donner la structure de **7**.

**7** est converti en plusieurs étapes en **8**. Le produit **8**, traité par le réactif de Sarett ($CrO_3$ dans la pyridine), donne le composé **9**. Ce dernier, traité par le bromure de vinylmagnésium (ou bromure d'éthénylmagnésium) dans l'éther anhydre fournit l'alcool **10** après hydrolyse.




5) Donner la formule du produit **9** et écrire l'équation équilibrée de la réaction (le chrome est obtenu sous la forme $H_2CrO_3$). Pourquoi évite-t-on ici une oxydation par le dichromate de potassium en milieu acide ?
6) Indiquer la structure de l'alcool **10** et écrire le mécanisme de la transformation **9** → **10**.