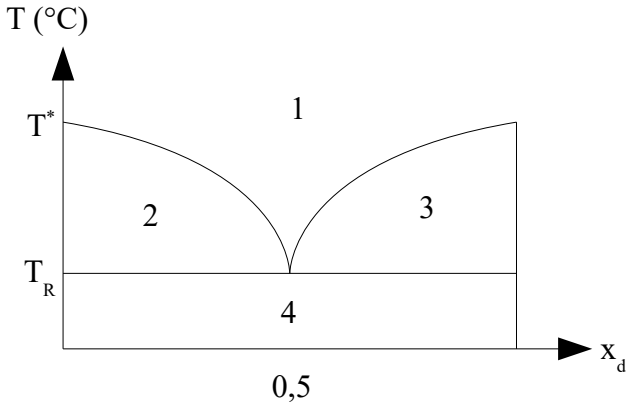
DS n°4 – CORRECTION
THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

Correction Problème n°1 : Dédoublement par cristallisation directe : utilisation des diagrammes binaires (Centrale-Sup'Elec PC 2012)

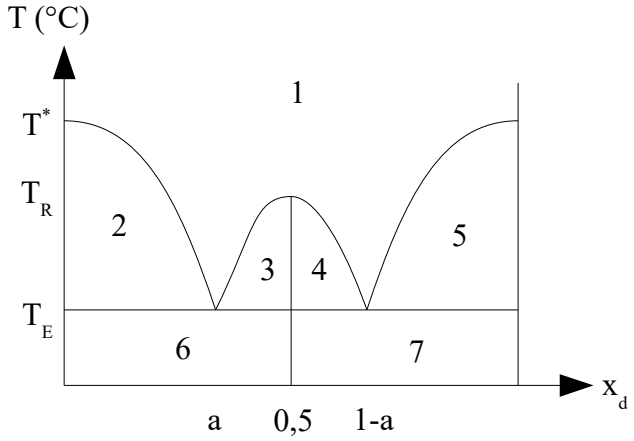
1.

Diagramme de type conglomérat :



1 : 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
2 : 1 phase solide (E_ℓ) et 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
3 : 1 phase solide (E_d) et 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
4 : 2 phases solides (E_d et E_ℓ non miscibles)

Diagramme de type racémique vrai :



1 : 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
2 : 1 phase solide (E_ℓ) et 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
3 et 4 : 1 phase solide ($E_{d\ell}$) et 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
5 : 1 phase solide (E_d) et 1 phase liquide (E_d et E_ℓ miscibles)
6 : 2 phases solides (E_ℓ et $E_{d\ell}$ non miscibles)
7 : 2 phases solides (E_d et $E_{d\ell}$ non miscibles)

2.1.

On considère l'équilibre de fusion $E_d^{sol} = E_d^{liq}$.
$K° = a(E_d^{liq})/a(E_d^{sol})$
La phase solide est constituée de E_d pur donc $a(E_d^{sol}) = 1$.
La phase liquide (mélange E_d et E_ℓ) est considérée idéale donc $a(E_d^{liq}) = x_d$.
On obtient $K° = x_d$.

La loi de Van t'Hoff donne $d(\ln K°)/dT = \Delta_{fus}H°/RT^2$.
Il vient $d(\ln K°) = \Delta_{fus}H°/RT^2\ dT$, soit $d(\ln x_d) = \Delta_{fus}H°/RT^2\ dT$.
On intègre entre l'état E_d corps pur ($x_d = 1$ et $T = T^*$) et E_d en mélange (x_d, T) :
$\ln (x_d/1) = - \Delta_{fus}H°/R \times (1/T - 1/T^*)$

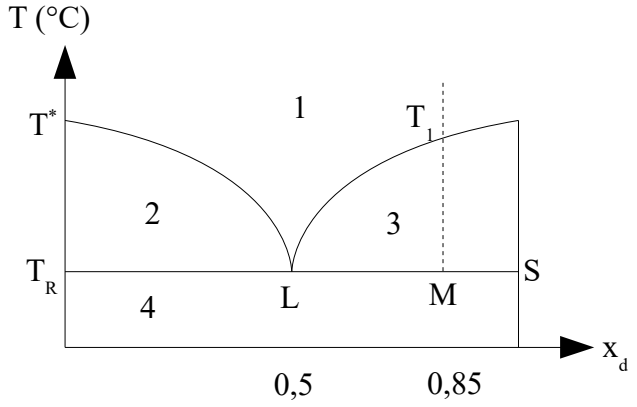
On obtient $\mathbf{x_d = \exp\left(\frac{\Delta_{fus}H°}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right)}$.

Pour $T = T_R$, on a $x_d = 0,5$.
$\ln (1/2) = \Delta_{fus}H°/R \times (1/T^* - 1/T_R)$
soit $\mathbf{T_R = \frac{1}{\frac{1}{T^*} + \frac{R.\ln(2)}{\Delta_r H°}}}$

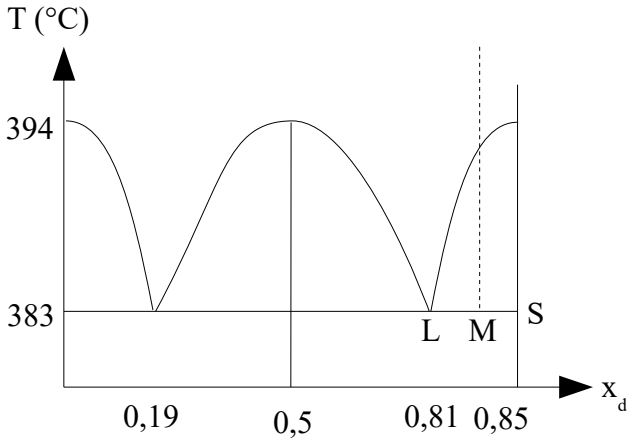
2.2.
Pour un diagramme binaire de type conglomérat, on a forcément $T_R < T^*$.
Seul l'acide ortho-chloromandélique possède cette propriété.

2.3.
$n_d = 0,85$ mol et $n_\ell = 0,15$ mol, $x_d = 0,85/(0,85+0,15) = 0,85$

On refroidit le mélange liquide, les premiers cristaux de E_d pur sont obtenus à T_1. En revanche, la quantité de solide obtenu est très faible (d'après le théorème des moments).
La quantité de E_d solide est maximale pour $T = T_R$ (point M, le rapport LM/LS étant alors maximal).
En M, on récupère une phase solide constituée de E_d pur et une phase liquide de composition eutectique ($x_d = 0,5$).
D'après le théorème des moments : $n^{sol} = n^{tot}.(LM/LS) = 1.(0,85-0,5)/(1-0,5) = 0,70$ mol.
Il est possible d'isoler 0,70 mol de E_d.

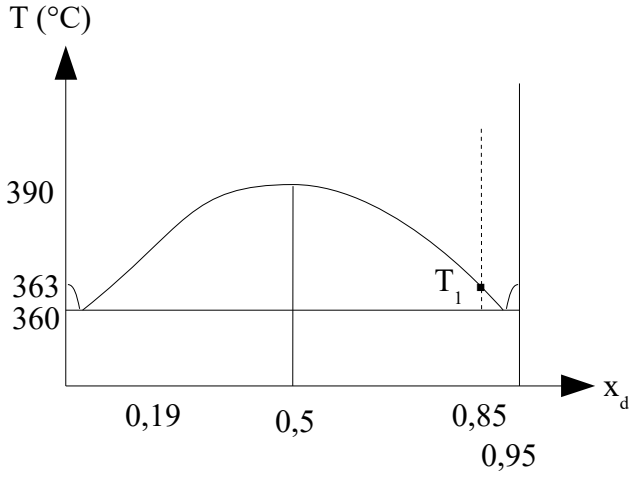


3.1.
Pour un diagramme binaire de type conglomérat, on a forcément $T_E = T_R$.
Pour un diagramme binaire de type racémique vrai, on a forcément $T_E < T_R$ et T^* (mais il n'y a aucun contrainte sur T^* et T_R).
Seul l'acide para-chloromandélique possède cette propriété.



Il est encore possible d'isoler E_d pur à l'état solide.
La quantité récupérable est maximale en se plaçant à T_E = 383 K. **En M, on récupère une phase solide constituée de E_d pur et une phase liquide de composition eutectique (x_d = 0,81).**
D'après le théorème des moments : $n^{sol} = n^{tot}.(LM/LS) = 1.(0,85-0,81)/(1-0,81) = 0,21$ mol.
Il est possible d'isoler 0,21 mol de E_d.

3.2.
L'acide ortho-fluoromandélique donne un racémique vrai :



En refroidissant le mélange liquide, ce sont des cristaux du composé défini $E_{d\ell}$ qui apparaissent à T_1. Le liquide est constitué de E_d et E_ℓ.
Il n'est pas possible d'isoler E_d.

4.
En résumé :

- **pour un conglomérat, il est possible d'isoler E_d du mélange si $x_d > 0,5$ ou E_ℓ si $x_d < 0,5$.**
  Cas où $x_d > 0,5$
  On peut récupérer E_d, $n_{fin} = n^{tot}.ML/SL = n^{tot}.(x_d-0,5)/(1-0,5) = n^{tot}.(2x_d-1)$.
  Or initialement, on avait $n_{ini} = x_d.n^{tot}$.
  Le rendement vaut $r = n_{fin} / n_{ini} = (2x_d-1)/x_d$.
  Application au cas du 2.3.
  $r = 0,70/0,85 = 0,82$ qui est bien égal à $(2\times0,85-1)/0,85$
  Le raisonnement est similaire vis à vis de E_ℓ pour $x_d < 0,5$.

- **pour un racémique vrai, il est possible d'isoler E_d du mélange uniquement si $x_d > 1-a$ ou E_ℓ si $x_d < a$.**
  Cas où $x_d > 1-a$
  On peut récupérer E_d, $n_{fin} = n^{tot}.ML/SL = n^{tot}.(x_d-(1-a))/(1-(1-a)) = n^{tot}.(x_d-1+a)/a$.
  Or initialement, on avait $n_{ini} = x_d.n^{tot}$.
  Le rendement vaut $r = n_{fin} / n_{ini} = (x_d-1+a)/(ax_d)$
  Application au cas du 3.1.
  $r = 0,21/0,85 = 0,25$ qui est bien égal à $(0,85-1+0,19)/(0,19\times0,85)$
  Le raisonnement est similaire vis à vis de E_ℓ pour $x_d < a$.

Correction Problème n°2 : Cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique (CCP PC2 2012)

1.
La réaction globale est de **molécularité 3**, ce qui signifie que 3 molécules devraient se rencontrer en même temps pour que la réaction se produise si cette réaction était un acte élémentaire. C'est **statistiquement impossible**.

Rem : Seules les recombinaisons de radicaux à l'aide d'un auxiliaire de choc (comme la paroi) sont des actes élémentaires de molécularité 3.

2.
La première étape est un équilibre acido-basique donc rapidement atteint :
$v_1 = v_{-1}$
$k_1.[H_2ASc] = k_{-1}.[H^+].[HAsc^-]$
$K_a = [H^+].[HAsc^-]/[H_2Asc] = k_1 / k_{-1}$
$\mathbf{K_a = k_1 / k_{-1}}$

3.
AEQS à $HAsc^\bullet$: $d[HAsc^\bullet]/dt = 0 = v_2 - v_3 + v_{-3}$
(1) $\mathbf{0 = v_2 - v_3 + v_{-3}}$

AEQS à $Asc^{\bullet -}$: $d[Asc^{\bullet -}]/dt = 0 = v_3 - v_{-3} - v_4$
(2) $\mathbf{0 = v_3 - v_{-3} - v_4}$

(1) + (2) donne $v_2 = v_4$

Rem : Il n'est pas possible de définir v comme $v = -d[H_2Asc]/dt$ car H_2Asc intervient dans un équilibre rapide.

$v = d[Asc]/dt$
$v = v_4$
or $v_4 = v_2$
$v = v_2 = k_2.[Fe(CN)_6^{3-}].[HAsc^-]$
avec $[HAsc^-] = K_a.[H_2Asc]/[H^+]$ (d'après 2.)

$$\mathbf{v = k_2 . K_a \frac{[Fe(CN)_6^{3-}].[H_2Asc]}{[H^+]}}$$

4.
Il faut réaliser une dégénérescence de l'ordre vis à vis de H^+ pour avoir $[H^+] = [H^+]_0$.
Il faut donc imposer le pH en utilisant une solution tampon.

On a alors $\mathbf{K = \frac{k_2 . K_a}{[H^+]_0}}$.

5.
$v_2 = k_2.[Fe(CN)_6^{3-}].[HAsc^-]$
donc k_2 est en $(mol.L^{-1}.s^{-1})/(mol.L^{-1})^2$
$\mathbf{k_2}$ **est en** $\mathbf{L.mol^{-1}.s^{-1}}$

On va vérifier si k_2 suit la **loi d'Arrhénius : $k_2 = A.\exp(-E_a/RT)$**
A est le facteur de collision
E_a est l'énergie d'activation

$\ln k_2 = \ln A - (E_a/R) \times 1/T$
On réalise la régression linéaire de $\ln k_2$ en fonction de 1/T.

On obtient un coefficient de corrélation $|r| = 0,99998 > 0,999$ donc le modèle linéaire est correct.
La deuxième étape suit la loi d'Arrhénius.

La régression linéaire donne $\ln k_2 = A - B \times 1/T$ avec A = 15,8 et B = 2657.
Cela donne ln A = 15,8 soit **$A = 7,3.10^6$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$**
et $E_a/R = 2657$ soit **$E_a = 22,1$ $kJ.mol^{-1}$**

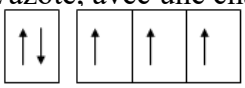
6.
à 298 K, $k_2 = 10,0.10^2$ $L.mol^{-1}.s^{-1}$
d'après le graphe $K = \frac{k_2.K_a}{[H^+]_0} = \frac{0,118}{[H^+]_0}$
$k_2.K_a = 0,118$
soit **$K_a = 1,18.10^{-4}$**

Corrigé Problème n°3 : Quelques propriétés de composés de l'arsenic

1.1.
$_{51}Sb$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^3$

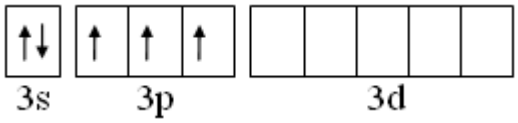
1.2.
Des éléments situés dans une **même colonne** ont des structures électroniques de valence identiques.
Pour cette périodique, la couche de valence est **$ns^2\ np^3$** (azote n=2, phosphore n=3, arsenic n=4, antimoine n = 5).
L'azote, le phosphore et l'arsenic ont une couche de valence isoélectronique.

1.3.
L'azote, avec une charge formelle nulle, présente le remplissage de ses cases quantiques suivant :



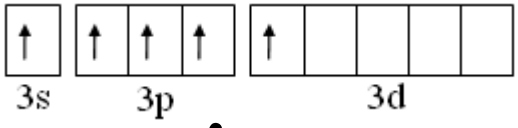
et possède la structure de Lewis suivante :
L'azote a trois électrons célibataires et donc peut faire trois liaisons.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont sur les 3ème, 4ème et 5ème, ils peuvent être hypervalents.
Leur sous-couche nd vide est proche en énergie de leur couche ns^2, il peut donc y avoir une promotion de valence.
Pour le phosphore, par exemple,



donne et explique le phosphore trivalent.

Avec une promotion de valence, on obtient le remplissage suivant :



ce qui donne et explique le phosphore pentavalent.

Le même raisonnement peut être tenu avec l'arsenic et l'antimoine.

Sous leur forme neutre, l'azote peut faire trois liaisons, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, trois ou cinq.

1.4.
Leur structure électronique de valence est $ns^2\ np^3$, ce qui correspond à un degré d'oxydation de 0.
Pour obtenir une structure stable, **il faut qu'ils adoptent celle d'un gaz rare**. Ils peuvent donc gagner trois électrons (gaz rare suivant ; degré d'oxydation -III) ou perdre cinq électrons (gaz rare précédent, degré d'oxydation +V).
Une structure électronique possédant des **sous-couches entièrement remplies** a une stabilité particulière, il peuvent donc perdre trois électrons ($ns^2\ np^0$; degré d'oxydation +III).

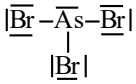
Les quatre degrés d'oxydation courant de ces éléments sont : **-III, 0, +III, +V.**

1.5.
L'énergie de première ionisation est l'énergie qu'il faut fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher l'électron le plus externe.
$\mathbf{X_{(g)} \rightarrow X^{+}_{(g)} + e^{-}}$

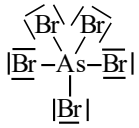
1.6.
Quand on descend dans une colonne, les électrons externes sont sur des **couches de plus en plus éloignées du noyau** (n augmente d'une unité).
Ceci explique que **le rayon atomique augmente quand on descend dans une colonne.**

La force électrique qui lie l'électron le plus externe au noyau est proportionnelle à $1/r_{ato}^2$. Plus r_{ato} est grand, plus la force est faible et donc plus il est facile d'arracher cet électron ce qui correspond à une énergie d'ionisation faible.
Ceci explique que **l'énergie de première ionisation diminue quand on descend dans une colonne.**

2.1.
$AsBr_3$: nb e^- valence : 5 + 3 × 7 = 26 (13 doublets)

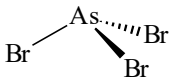


$AsBr_5$: nb e^- valence : 5 + 5 × 7 = 40 (20 doublets)

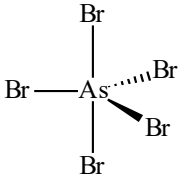


2.2.
L'azote est uniquement trivalent (cf. **1.2.**), le phosphore comme l'arsenic est trivalent ou pentavalent.
L'azote peut former $\mathbf{NBr_3}$, le phosphore $\mathbf{PBr_3}$ et $\mathbf{PBr_5}$.

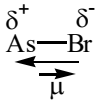
2.3.
$AsBr_3$ est de la forme AX_3E_1
soit une géométrie **pyramide trigonale** :



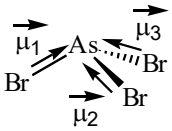
$AsBr_5$ est de la forme AX_5
soit une géométrie **bipyramide trigonale** :



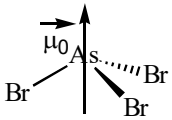
2.4.
✔ $AsBr_3$ n'est pas une structure régulière
Comme le brome est plus électronégatif que l'arsenic, **les liaisons As-Br sont polarisées** :



Le moment résultant est la somme vectorielle des moments de chaque liaison.



$AsBr_3$ est une molécule **polaire** :

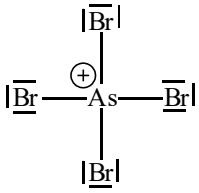


✔ $AsBr_5$ est une structure régulière (AX_5) donc tous les moments dipolaires des liaisons As-Br se compensent.
$AsBr_5$ est une molécule **apolaire**.

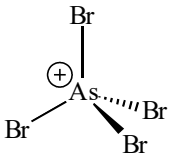
2.5.

✔ $AsBr_4^+$: nb e^- valence : 5 + 4 × 7 - 1 = 32 (16 doublets)

Formule de Lewis :

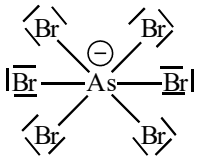


d'où forme AX_4
soit une géométrie **tétraèdrique** :

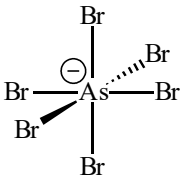


✔ $AsBr_6^-$: nb e^- valence : 5 + 6 × 7 + 1 = 48 (24 doublets)

Formule de Lewis :

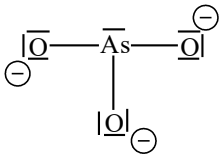


d'où forme AX_6
soit une géométrie **octaèdrique** :

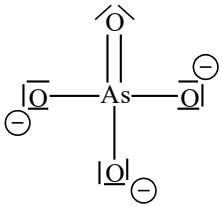


3.1.

ion arsénite : nb e^- valence : 5 + 3 × 6 + 3 = 26 (13 doublets)



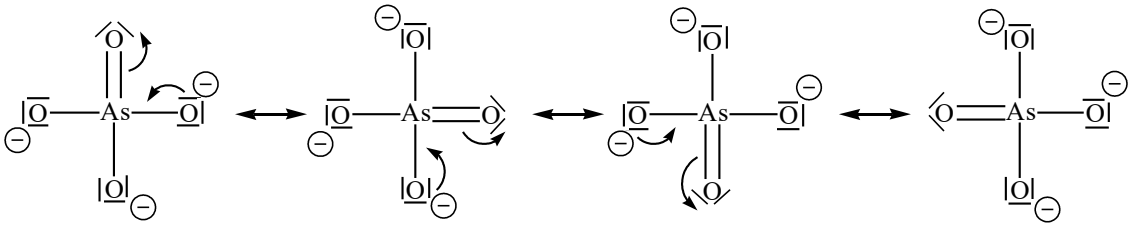
ion arséniate : nb e^- valence : 5 + 4 × 6 + 3 = 32 (16 doublets)



3.2.

Dans AsO_3^{3-}, les trois liaisons As-O sont identiques d'après la formule de Lewis. Ce sont des liaisons simples.

Dans AsO_4^{3-}, l'existence de quatre formes mésomères justifie que **les quatre liaisons As-O sont identiques**. Elles ont ¾ de caractère simple liaison pour ¼ de caractère double liaison.

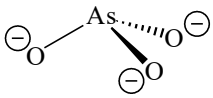


Or plus une liaison est multiple, plus elle est courte.

Donc les quatre liaisons de AsO_4^{3-} sont plus courtes que les trois liaisons de AsO_3^{3-}.

3.3.

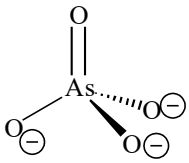
AsO_3^{3-} est de la forme AX_3E_1

représentation spatiale de l'ion arsénite : 

soit une géométrie **pyramide trigonale**.

AsO_3^{3-} (AX_3E_1) est une déformation de la structure AX_4, **tous les angles de liaisons sont égaux et valent moins de 109,5°** à cause de la répulsion de doublet non liant porté par l'arsenic.

AsO_4^{3-} est de la forme AX_4

représentation spatiale de l'ion arséniate : 

soit une géométrie **tétraédrique**.

AsO_4^{3-} possède une structure régulière à cause de ses quatre formes mésomères, **tous les angles de liaisons sont égaux et valent 109,5°.**

3.4.

Na (Z=11) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

il forme Na^+ pour adopter la configuration d'un gaz rare.

$Na_x(AsO_3)_y$ étant neutre, on obtient (+1).x + (-3).y = 0 soit x=3 et y=1.

Ca (Z=20) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

il forme Ca^{2+} pour adopter la configuration d'un gaz rare.

$Ca_x(AsO_3)_y$ étant neutre, on obtient (+2).x + (-3).y = 0 soit x=3 et y=2.

Al (Z=13) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

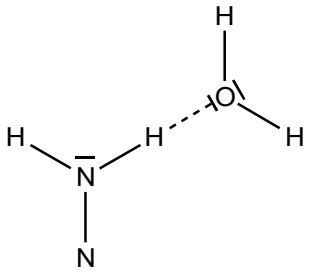
il forme Al^{3+} pour adopter la configuration d'un gaz rare.

$Al_x(AsO_3)_y$ étant neutre, on obtient (+3).x + (-3).y = 0 soit x=1 et y=1.

On obtient donc **$Na_3(AsO_3)$** ; **$Ca_3(AsO_3)_2$** ; **$Al(AsO_3)$**.

4.

NH_3 peut réaliser des liaisons H avec l'eau, ce qui explique sa solubilité dans l'eau.

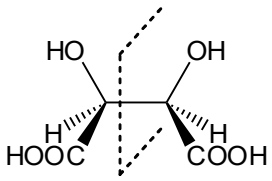


AsH_3 ne le peut pas car l'arsenic n'est pas assez électronégatif. La liaison As-H n'est pas assez polarisée, AsH_3 n'est pas protique. **Les interactions entre AsH_3 et H_2O sont de type Van der Waals donc faibles, ce qui explique la faible solubilité de AsH_3 dans l'eau.**

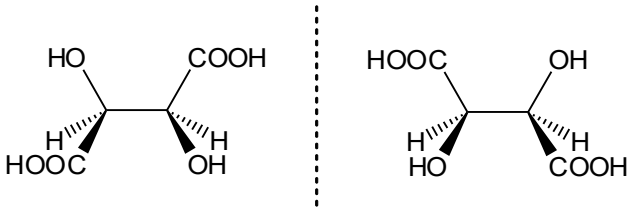
Correction Problème n°4 : Synthèse stéréocontrôlée du Trichodermatide A

1.1.
L'acide tartrique possède deux carbones asymétriques. Il possède donc au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères.
Comme ses deux carbones asymétriques portent les mêmes substituants, **il y a un composé méso et donc seulement trois stéréoisomères :**

Le composé méso, possédant un plan de symétrie, et donc achiral (pas d'activité optique) :



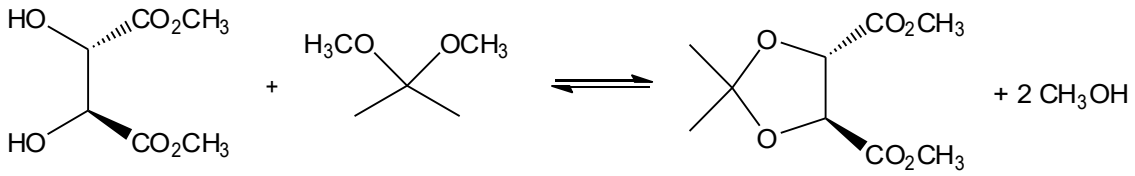
Un couple d'énantiomères, l'un étant dextrogyre (+) (faisant tourner le plan de polarisateur dans le sens horaire pour l'observateur voyant arriver la lumière), **l'autre lévogyre (-)** (faisant tourner le plan de polarisation dans le sens antihoraire) :



1.2.
L'APTS joue le rôle de **catalyseur**, il permet à la réaction de se dérouler plus rapidement et il est régénéré en fin de réaction.
L'APTS fournit des H^+ qui vont se fixer sur l'oxygène de l'acétal afin **d'activer la caractère nucléofuge de -O-R.**

Un catalyseur modifie la cinétique mais pas la thermodynamique de la réaction. **L'état final sera le même avec ou sans catalyseur.** Théoriquement, **la réaction pourrait se produire sans catalyseur mais elle serait extrêmement lente.**

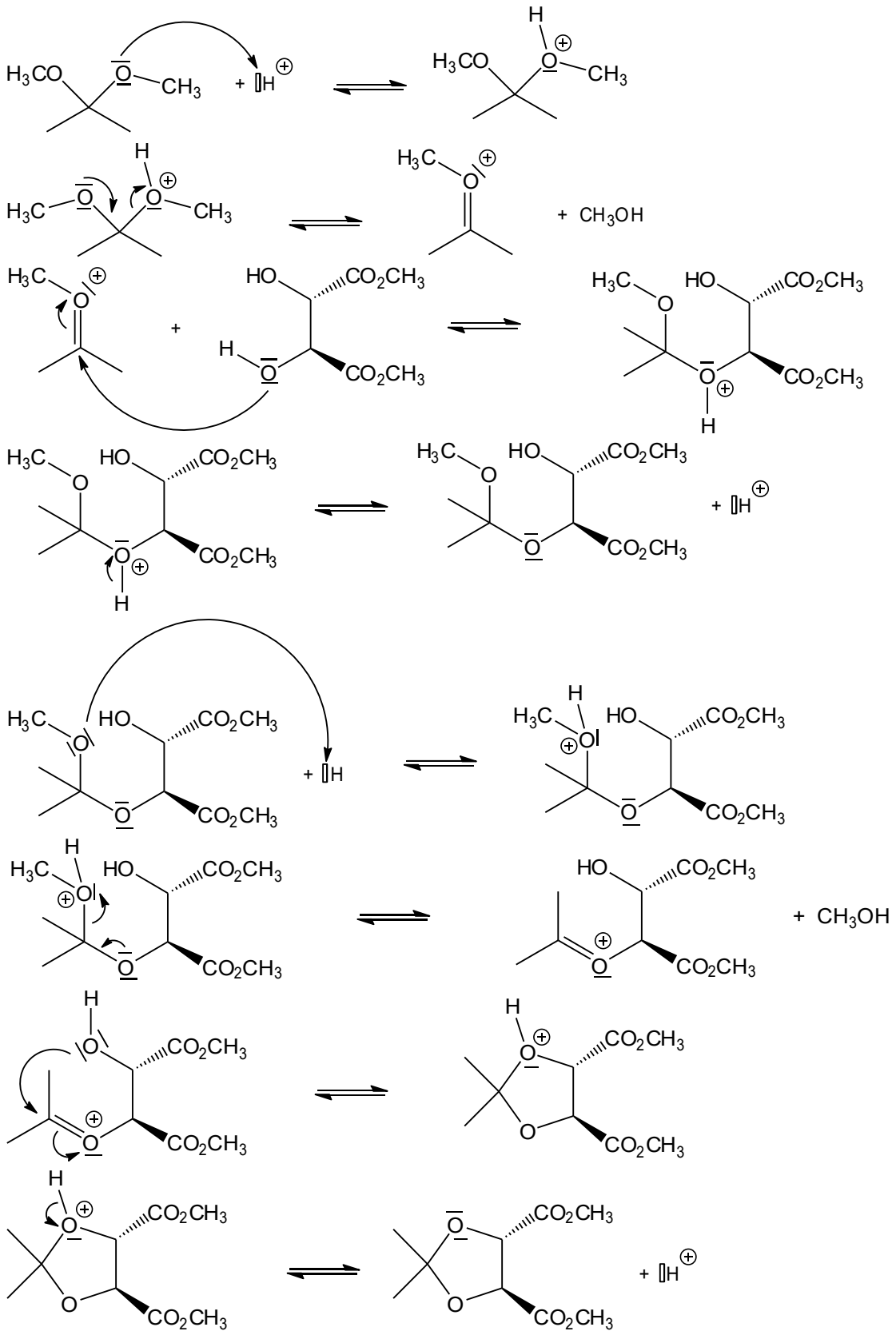
1.3.
<u>Bilan [**2**] → [**3**] :</u>



Rem : c'est une trans-acétalisation, on passe d'un acétal à un autre.

<u>Mécanisme :</u>

On combine la rétro-acétalisation avec l'acétalisation, en milieu acide pour activer le caractère nucléofuge de OCH_3.

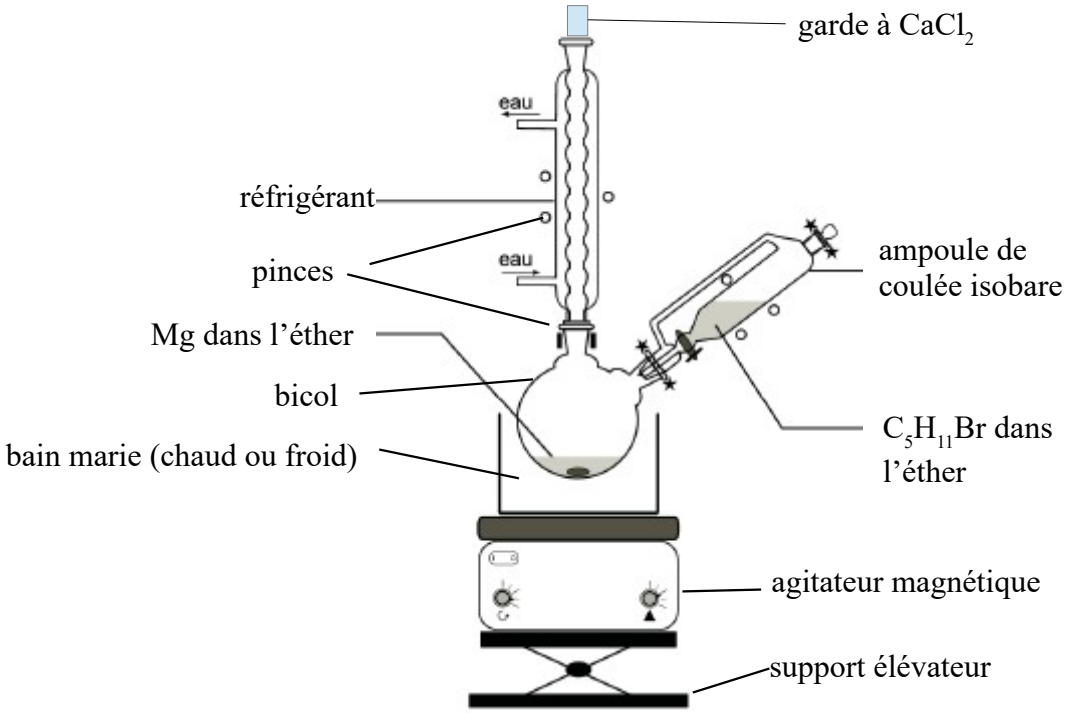


1.4.
La stœchiométrique de la transacétalisation est 1:1.
Le 2,2-diméthoxypropane est introduit en excès (environ 3 fois plus que l'ester diméthylique). **Ainsi on réalise un déplacement d'équilibre afin de rendre la réaction totale.**

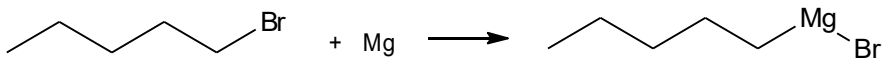
L'APTS est introduit en quantité catalytique (environ 200 fois moins que l'ester diméthylique), ce qui confirme son rôle de **catalyseur**.

1.5.
La transformation [**2**] → [**3**] est une **protection de la fonction 1,2 diol** de [**2**].
En effet cette fonction **1,2-diol est incompatible avec le passage aux tosylates** lors de l'étape [**4**] → [**5**] (on formerait 4 tosylates), **ni avec l'utilisation de l'organmagnésien** lors du passage de [**5**] → [**6**].

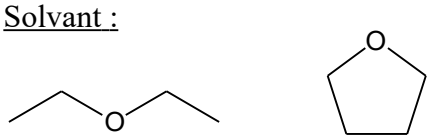
1.6.
Poste de montage de la synthèse magnésienne :



Bilan :



Solvant :



diéthyl éther ou THF

Précautions :

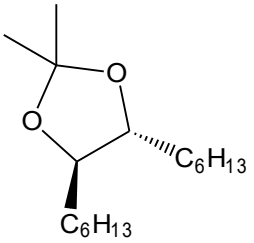
- milieu anhydre (verrerie sèche, solvant anhydre, garde à $CaCl_2$ pour capter l'humidité)
  sinon destruction de l'organomagnésien selon RMgBr + H_2O → RH + MgBrOH
- introduction goutte à goutte de RBr dans le ballon car la réaction est exothermique et pour éviter la duplication de Wurtz selon RMgBr + RBr → R-R + $MgBr_2$
- réfrigérant pour condenser les vapeurs d'éther due à l'exothermicité de la réaction et bain de glace à proximité dans le cas où la réaction s'emballe.

1.7.

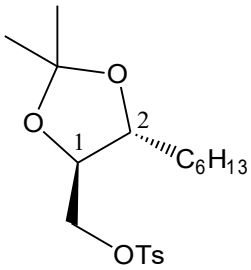
Il est nécessaire **d'utiliser [5] en excès** (5 fois plus que l'organomagnésien) afin de **limiter la double substitution des groupes -OTs par l'organomagnéisen.**

Dans le milieu, la concentration en [**5**] reste toujours largement supérieure à celle en [**6**].

Le sous-produit à éviter est :



1.8.



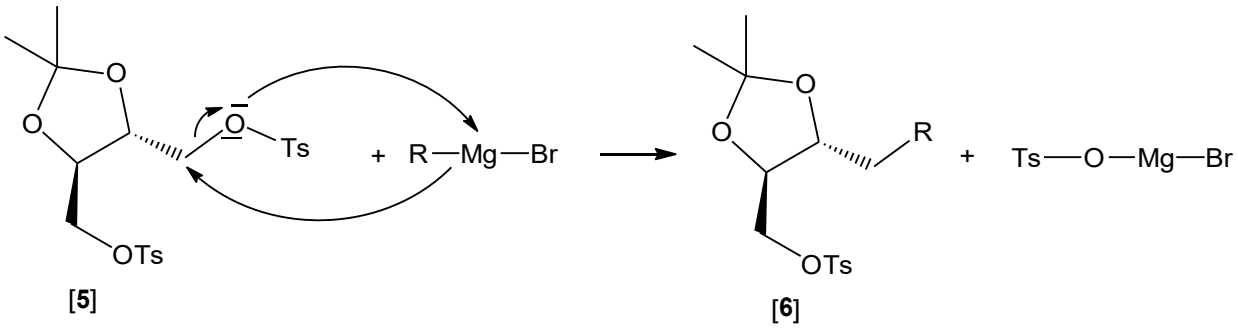
C_1 : O > C_2(OCH) > C(OHH) > H
C_1 : R

C_2 : O > C_1(OCH) > C(CHH) > H
C_2 : R

1.9.

On réalise une substitution nucléophile de type SN_2.

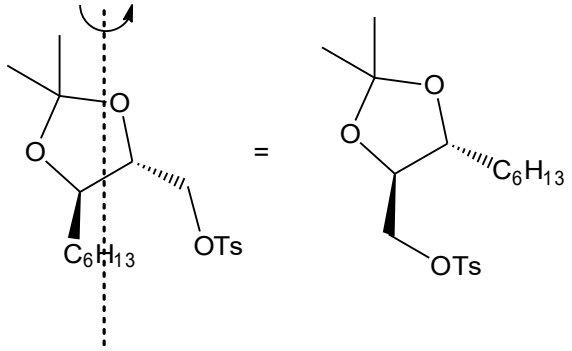
En effet le carbone électrophile est primaire donc **peu encombré**, et le **carbocation** formé lors de la SN_1, primaire, serait **trop peu stable**.



1.10.

Le passage de [**4**] à [**5**] permet d'**activer le caractère nucléofuge de -OH.** -OTs est désormais un bon nucléofuge contrairement à -OH. La substitution nucléophile avec l'organomagnésien est désormais possible.

1.11.
Si la substitution nucléophile a lieu sur l'autre carbone, on obtient :



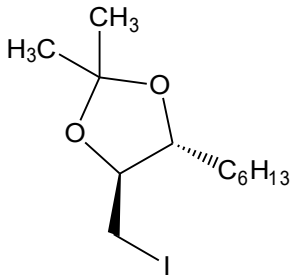
qui est identique à [**6**].
On obtient donc un seul stéréoisomère quel que soit le site d'attaque de l'organomagnésien.

1.12.
$[\alpha]_D^{20}$, l'indice D signifie que ce pouvoir rotatoire spécifique est la valeur pour **la raie D du sodium** (589 nm), l'exposant 20 signifie que c'est la valeur à **20°C**.

Loi de Biot : $\alpha = [\alpha].\ell.c$
avec α en °, ℓ en dm et c en $g.mL^{-1}$
donc **[α] est en $°.dm^{-1}.g^{-1}.mL$**

1.13.
La différence peut s'expliquer par :
- **une température différente** (20°C pour les auteurs, 15°C dans la littérature) ;
- **un produit non pur** (soit pour les auteurs ou pour la littérature) ;
- **une incertitude de mesure** avec le polarimètre ;
- **un écart à la linéarité de la loi de Biot** (intervient à haute concentration et la concentration n'est pas la même).

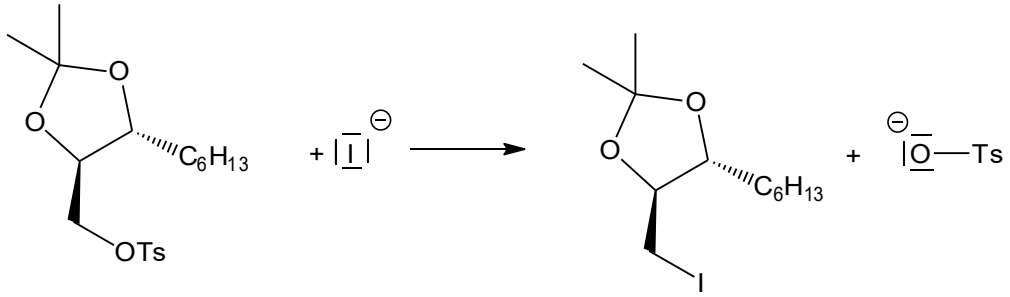
1.14.



Ces deux signaux d'intégration 3H correspondent aux **deux groupes méthyles** ($-CH_3$).
Ils ne sont pas équivalents (leur environnement est différent car la molécule n'est pas symétrique) donc chaque méthyle donne son signal.
Ils donnent des singulets car ils ne possèdent **pas de H voisins à moins de 3 liaisons** et donc ne font **pas de couplage**.

1.15.

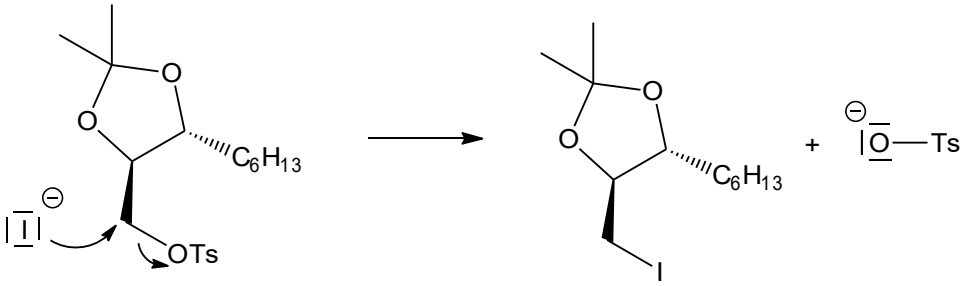
Bilan [6] → [7] :



C'est une **substitution nucléophile.**

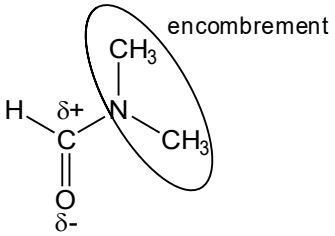
1.16.

Elle est de type **SN_2** car le carbone électrophile est primaire donc **peu encombré** et le **carbocation primaire** qui pourrait se former n'est **pas stable**.



La SN_1 est favorisée si le carbocation intermédiaire est stabilisé. Un solvant polaire et protique permet une bonne solvatation du carbocation. **Le DMF est certes polaire mais aprotique donc il solvate mal le carbocation, et ne favorise pas la SN_1.**

Par ailleurs , le DMF est dispersant, il facilite donc la séparation des charges Na^+ et I^-.
Le DMF est qualifié de solvant à cations : étant polaire et peu encombré au niveau de son site δ^-, il solvate bien les ions Na^+, et comme il est encombré au niveau de son site δ^+, il solvate mal les ions I^-.

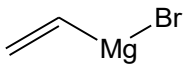


Le DMF permet une bonne dissolution de NaI (dispersant), une bonne solvatation de Na^+ et laisse « libre » I^- qui est alors un bon nucléophile car peu solvaté et donc peu encombré.

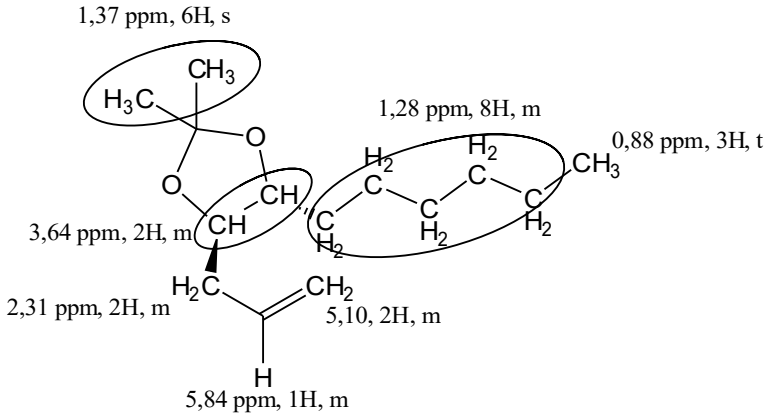
Pour toutes ces raisons, le DMF favorise le mécanisme SN_2.

1.17.

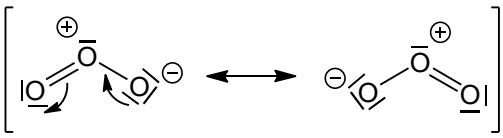
L'action de **l'organomagnésien** suivant permet le passage de [7] à [8].



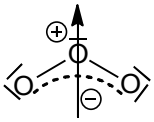
1.18.



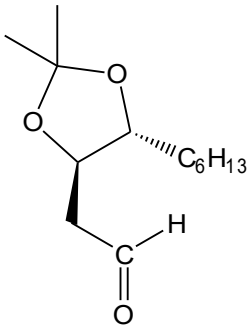
1.19.
nb e⁻ valence : 3 × 6 = 18 (9 doublets)
Les deux formes limites de O_3 :



La molécule est de typep AX_2E donc elle est **coudée**. Le deux moments dipolaires des liaisons OO ne s'annulent donc pas, la molécule est polaire.



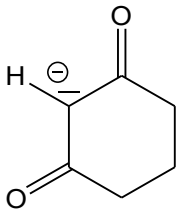
1.20.
[**9**] possède une fonction **aldéhyde** (-CHO).



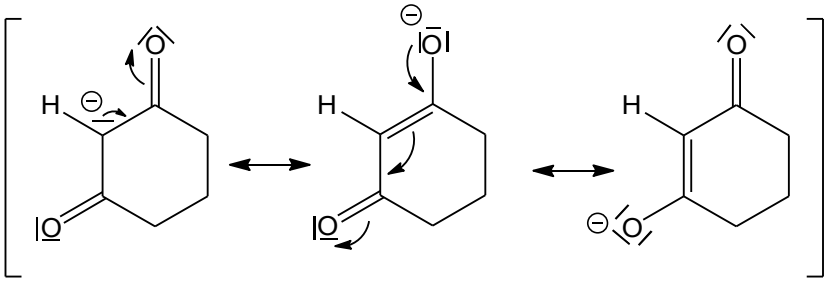
Il est possible de prouver la présence d'une fonction aldéhyde :

- par **RMN**, le H de -CHO donnant un signal caractéristique proche de **10 ppm** ;
- par **infrarouge**, le liaison C=O absorbant vers **1700 cm^{-1}**.

2.1.
base conjugué de [**10**] :

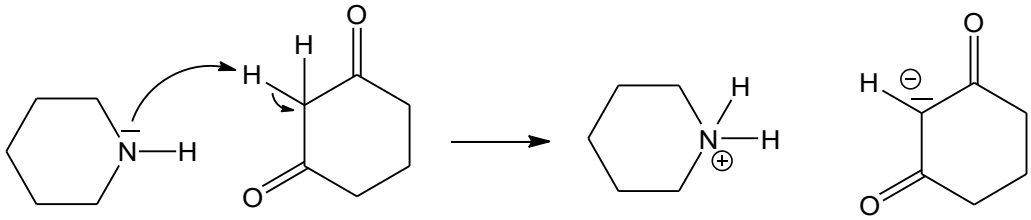


La base est stabilisée par délocalisation de la charge - :



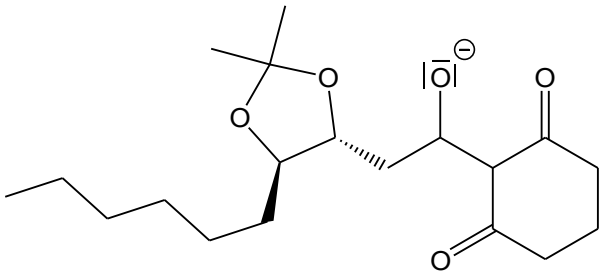
2.2.

Bilan :



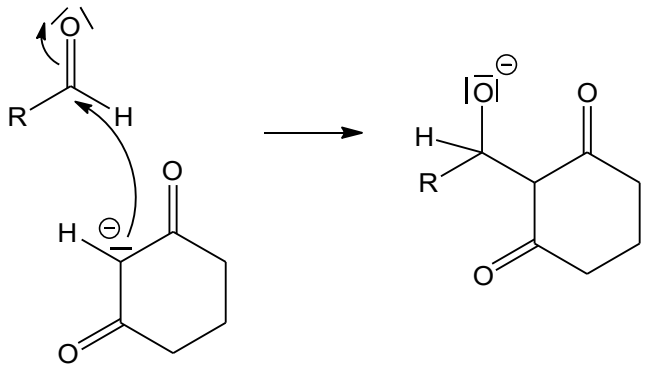
réaction totale : pK = pK_a(base) – pK_a(acide) = 11,2 – 5,3 = 5,9
K = $10^{+5,9}$

2.3.



[Int1]

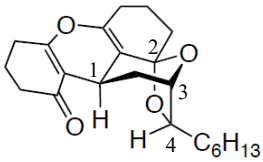
mécanisme :
On simplifie l'aldéhyde par R-CHO.
On réalise une addition nucléophile.



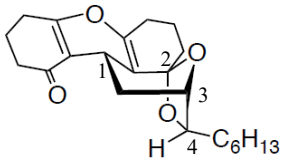
2.4.

Dans [**13**] et dans [**13b**] on reconnaît un cycle de type cyclohexane, disposé en chaise dans [**13**] et en bateau dans [**13b**]. Ces cycles ne peuvent **pas subir l'interconversion classique** :
chaise 1 ⇄bateau ⇄chaise 2
en raison des **trois cycles accolés** d'une part, et de **l'existence d'un pont** (-O-CH_2-) d'autre part, qui **bloquent les conformations** telles qu'elles sont dessinées dans l'énoncé.

2.5.
[**13**] et [**13b**] possèdent 4 carbones asymétriques.



[**13**]



[**13b**]

On remarque que seule la configuration du carbone asymétrique 1 est échangée entre les deux molécules, les 3 autres étant identiques.
Comme [**13**] et [**13b**] **ne diffèrent que par un carbone asymétrique parmi quatre, ce sont des diastéréoisomères.**

2.6.
Le cycle à 6 de [**13**] est en **conformation chaise plus stable** que celui de [**13b**] qui est en **conformation bateau.**

2.7.
D'après les auteurs, [**13**] est obtenu majoritairement parce qu'il est plus stable que [**13b**]. Cela signifie que la réaction est sous **contrôle thermodynamique**.
Le passage de [**11**] à [**13**] est donc **nécessairement renversable**.