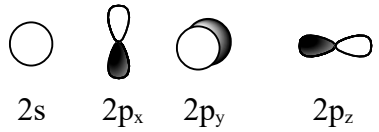
DS n°5 – CORRECTION
CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

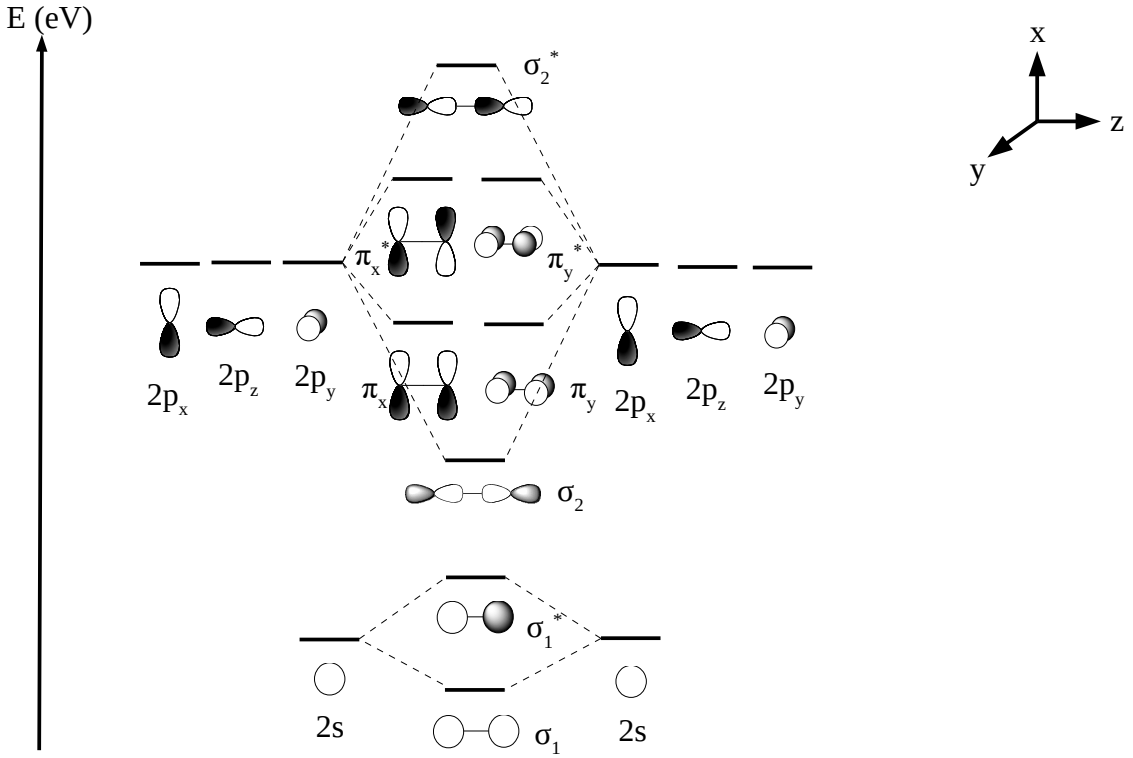
Correction Problème n°1 : Étude de la structure électronique du dioxyde de carbone (CCINP PC 2022)

Q1.
C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
Les OA de valence de C sont les suivantes :



Les valeurs des nombres quantiques sont les suivantes :
2s : n = 2 ; ℓ = 0 ; m_ℓ = 0
$2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$: n = 2 ; ℓ = 1 ; m_ℓ = –1 ; 0 et +1

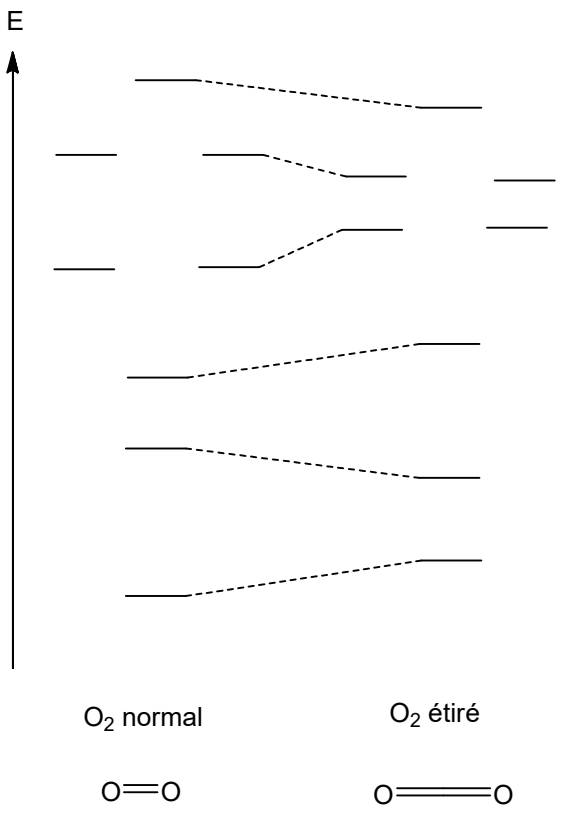
Q2.
Le diagramme est supposé sans interaction s – p donc non corrélé :



orbitales liantes : σ_1 ; σ_2 ; π_x et π_y
orbitales antiliantes : σ_1^* ; π_x^* ; π_y^* et σ_2^*

Q3.

O_2 « étiré » est obtenu à partir de O_2 « normal » en allongeant la longueur de la liaison O-O.
Le recouvrement va alors diminuer.
Les orbitales liantes le seront moins en leur énergie va augmenter.
Les orbitales antiliantes le seront moins et leur énergie va diminuer.



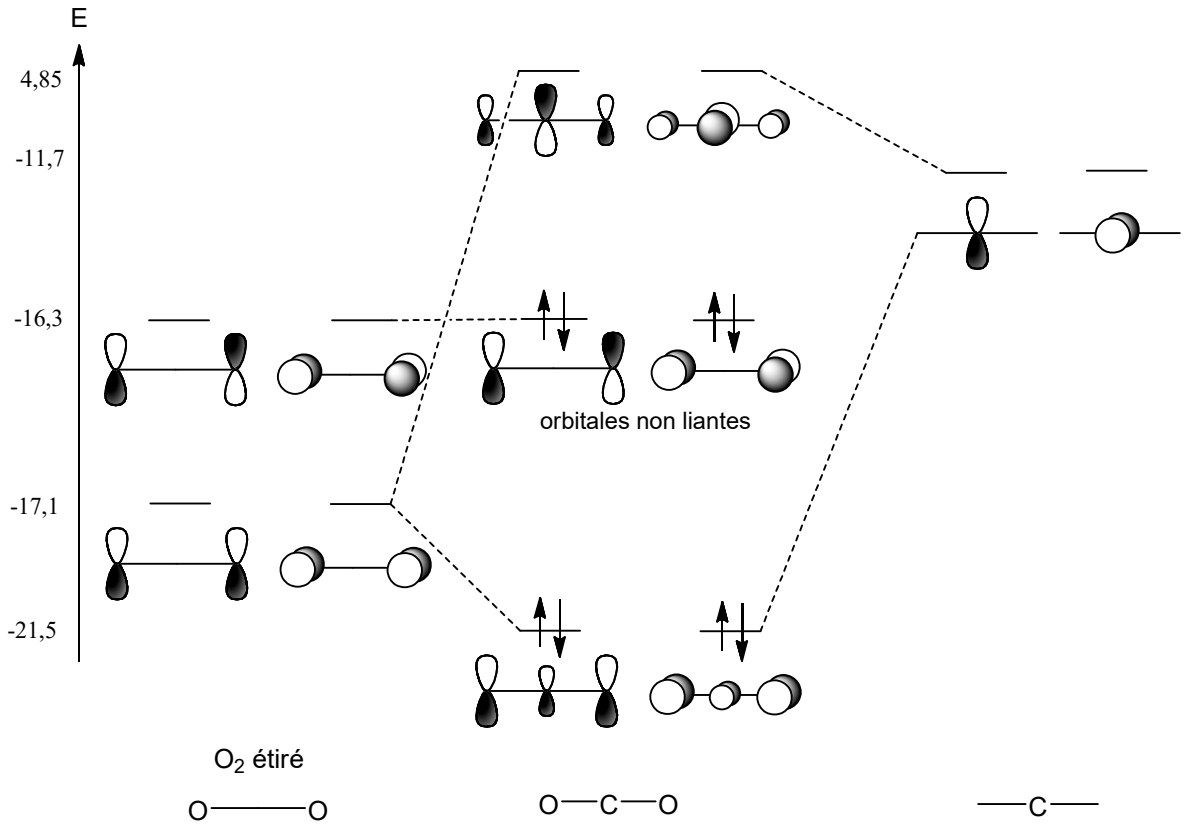
Q4.

orbitales	σ_1	σ_1^*	σ_2	π_x	π_y	π_x^*	π_y^*	σ_2^*	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Oxy	S	A	S	S	S	A	A	A	S	S	S	A
Oxz	S	S	S	S	A	S	A	S	S	S	A	S
Oyz	S	S	S	A	S	A	S	S	S	A	S	S

Afin d'interagir des orbitales doivent avoir les mêmes symétries.

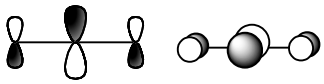
Orbitales SSS : interaction entre 3 orbitales $\sigma_1/\sigma_2/2s$
Orbitales ASS : interaction entre 3 orbitales $\sigma_1^*/\sigma_2^*/2p_z$
Orbitales SSA : interaction entre 2 orbitales $\pi_x/2p_x$
Orbitales SAS : interaction entre 2 orbitales $\pi_y/2p_y$
Orbitales ASA : pas d'interaction pour π_x^*
Orbitales AAS : pas d'interaction pour π_y^*

Q5.
On ne s'intéresse qu'aux OM de type π.
On utilise les valeurs des énergies données dans les tableaux1, 2 et 3.
Deux orbitales sont conservées.
Il y a deux interactions à 2 orbitales qui donnent une orbitale liante et une orbitale antiliante.

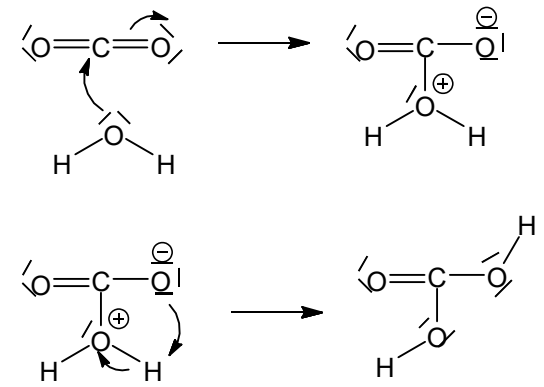


Lors du passage de CO_2 à CO_2^+, **on retire un électron qui se trouve dans une orbitale non liante**. Ceci n'a aucun effet sur l'indice de liaison donc **la longueur de la liaison CO ne varie quasiment pas**.

Q6.
Lors de la réaction entre CO_2 et H_2O, H_2O est le nucléophile donc intervient par sa HO tandis que CO_2 est l'électrophile donc intervient par sa **BV**.
La BV de CO_2 est **de type π^*** :

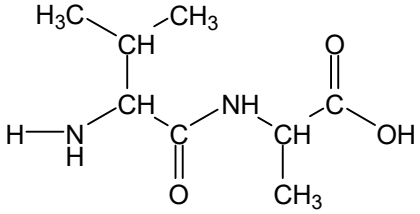


Mécanisme :



Correction Problème n°2 : Synthèse peptidique avec la résine de Merrifield (Centrale-SupElec PC 2007)

A1.
H–Val–Ala–OH correspond à :

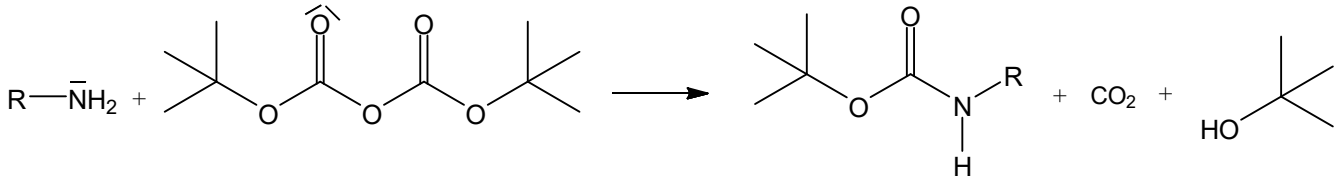


A2.
Sans protection, il est possible de former 4 dipeptides :
H–Val–Ala–OH ; H–Val–Val–OH ; H–Ala–Ala–OH et H–Ala–Val–OH

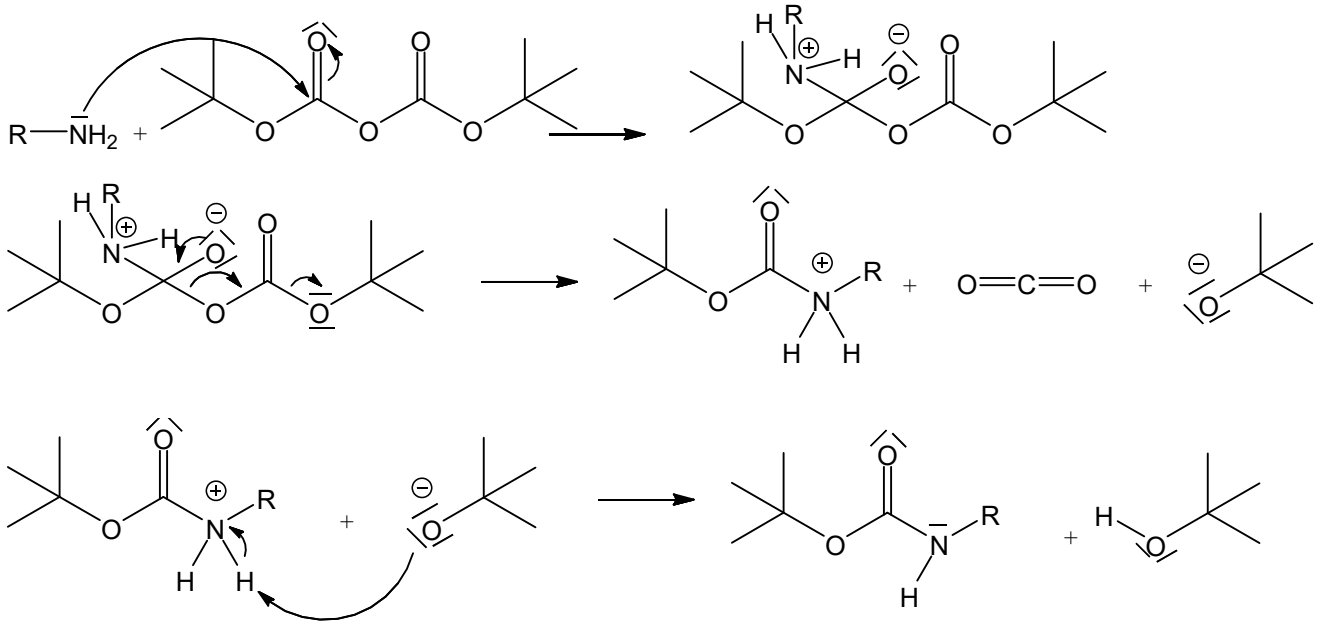
Il faut donc **protéger la fonction amine de Val et laisser libre celle de Ala.**

Le couplage d'un acide carboxylique et d'une amine nécessite des conditions un peu dures car l'acide carboxylique n'est pas suffisamment électrophile.
En activant la fonction acide carboxylique de Val on facilite le couplage entre Val et la fonction amine de Ala.

A3.
<u>équation bilan :</u>

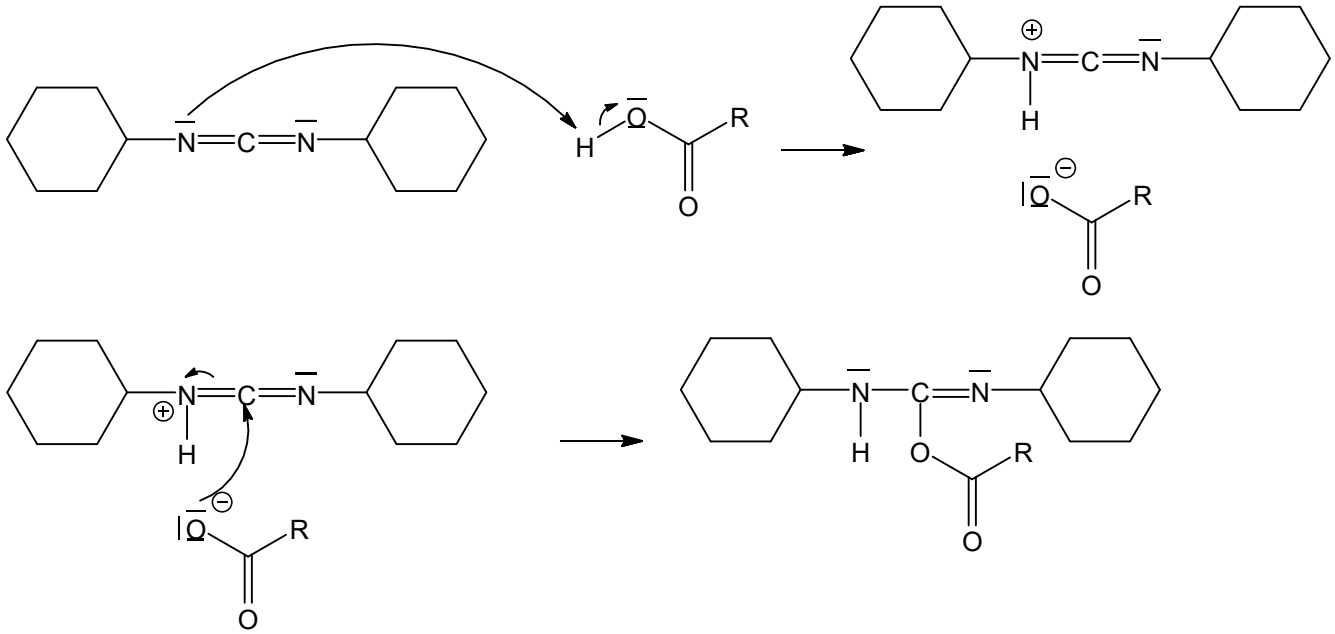


<u>mécanisme :</u>



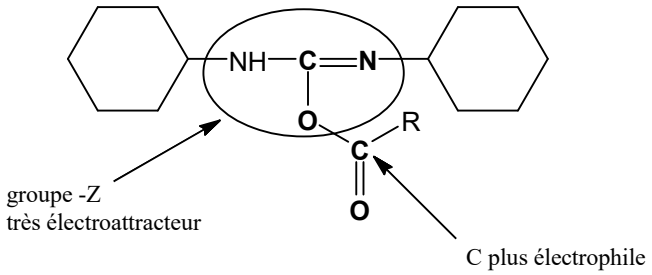
A4.

Mécanisme :



Activation :

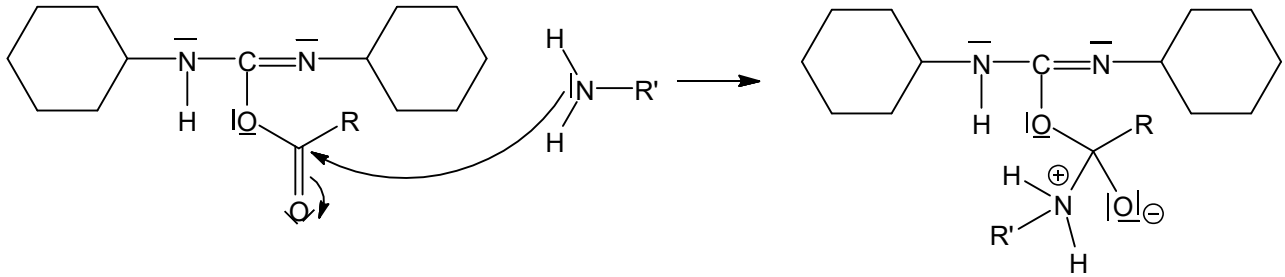
On forme cette espèce, la nouvelle fonction (en grand) joue le même rôle qu'un anhydride d'acides.



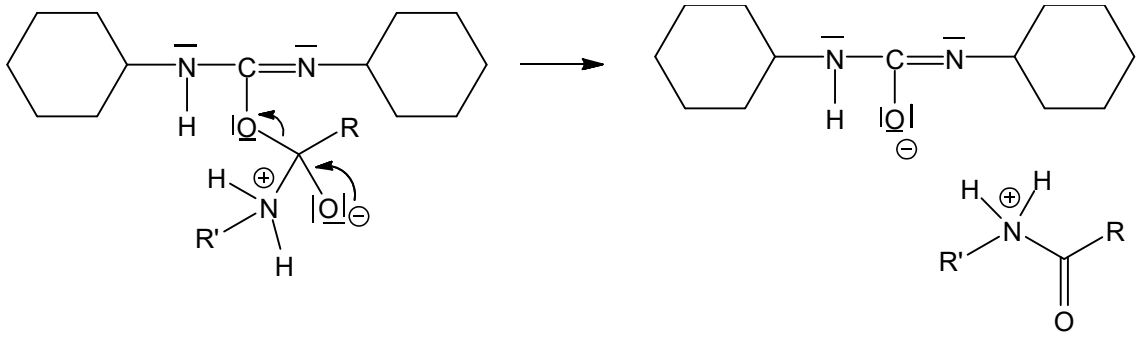
Il s'agit d'un groupe très électroattracteur qui renforce d'électrophilie du C.

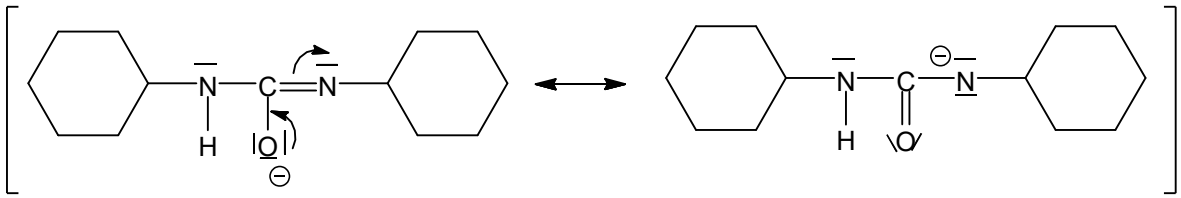
Mécanisme :

addition nucléophile

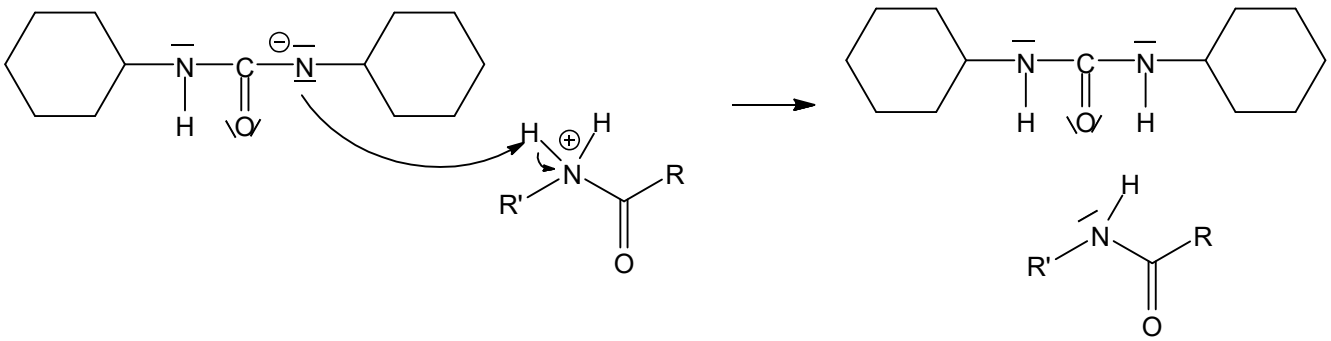


élimination



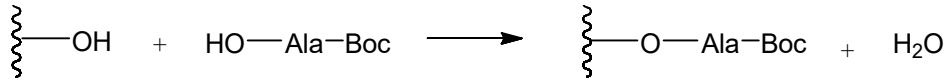


réaction acidobasique

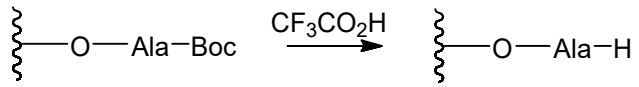


B1.

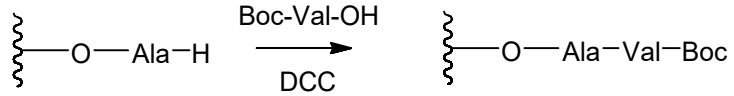
Accrochage de l'alanine protégée sur le polymère en milieu basique :



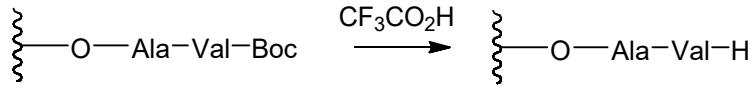
Déprotection de l'amine par CF_3CO_2H :



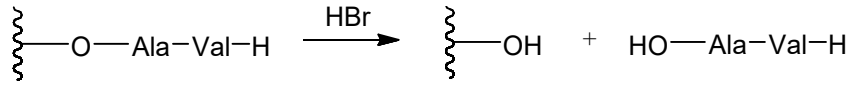
Couplage peptidique (activation par la DCC de Boc-Val-OH puis amidification) :



Déprotection de l'amine par CF_3CO_2H :



Décrochage du dipeptide du polymère :

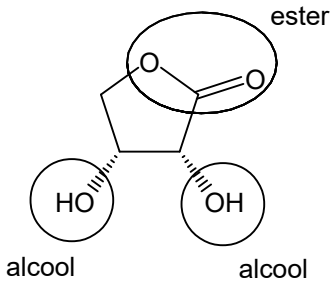


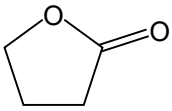
On obtient bien le dipeptide désiré.

B2.
La méthode sur support solide **diminue le nombre de protections** (et donc de déprotections) par rapport à la méthode en solution, ce qui permet de moins diminuer le rendement global.
Les réactifs peuvent être mis en excès, ce qui permet d'avoir des **réactions quantitatives**.
Un autre intérêt de cette méthode est **l'automatisation** possible du procédé.

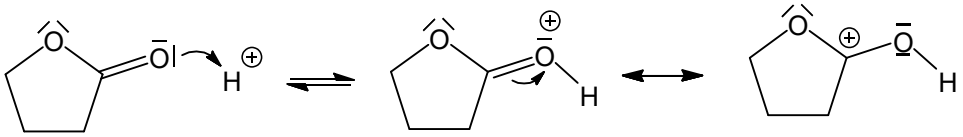
Correction Problème n°3 : Étude de la structure électronique du dioxyde de carbone (CCINP PC 2022)

Q1.

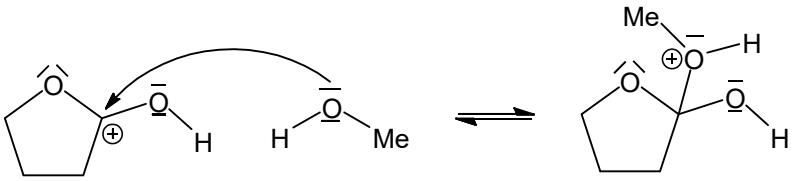


Q2.
On réalise une transestérification est milieu acide.
On modélise **1** par 

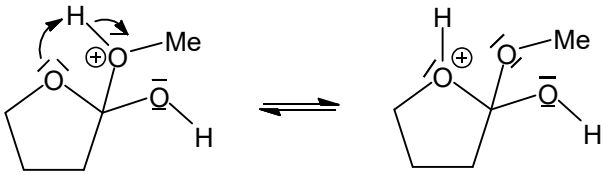
activation de l'électrophilie du C de C=O



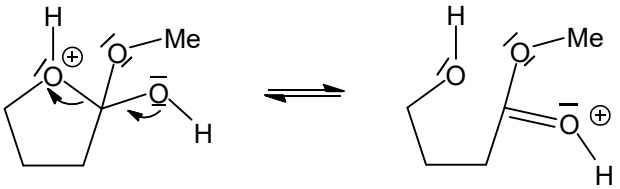
addition nucléophile



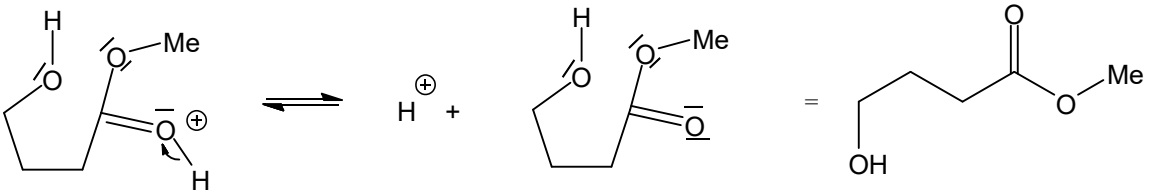
échange de proton pour activer la nucléofugacité de -OR



élimination

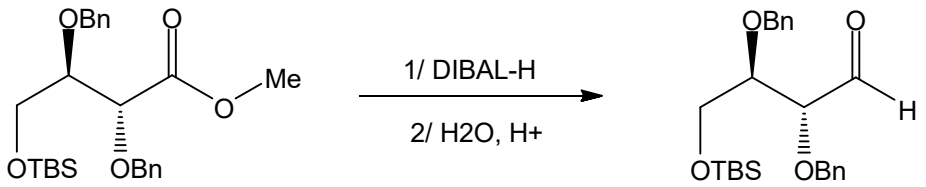


régénération catalyseur

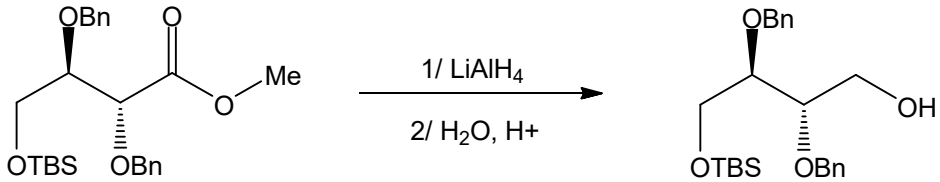


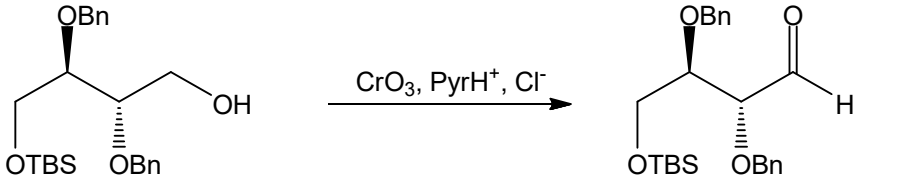
Q3.
On souhaite réduire un ester en aldéhyde :

- on peut utiliser un réducteur comme le DIBAL-H suivie d'une hydrolyse acide.

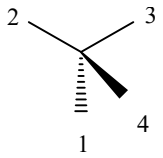


- on peut réduire la fonction ester en alcool primaire à l'aide de $LiAlH_4$ suivi d'une hydrolyse acide puis oxyder l'alcool de façon ménagée en aldéhyde à l'aide du réactif de Corey (CrO_3, $PyrH^+$, Cl^-).

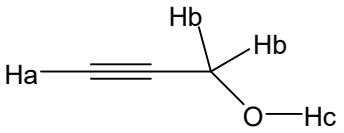




Q4.
ordre de priorité : O > C(OCH) > C(NHH) > H
1 2 3 4
d'où **S**



Q5.
On mesure la hauteur du signal d'intégration pour chaque signal, on obtient (en cm) 1,4:0,7:0,7.
On en déduit l'intégration en nombre de H de chaque signal (de gauche à droite) : 2:1:1.



Hb : 2H donc signal à 4,15 ppm, doublet car couplage avec 1 Hc ou 1 Ha
Aucune information n'est donnée sur les couplages (couplage avec H de OH rare et couplage en ^4J possible avec alcyne). C'est le déplacement chimique qui va permettre de conclure.
Ha : 1H alcyne, entre 2,0 et 2,5 ppm, c'est le signal à 2,25 ppm, il donne un triplet car il couple avec 2 Hb
Hc : 1H, pas de couplage d'où singulet, c'est le signal à 1,9 ppm.

En présence d'eau lourde D_2O, il ne produit un échange avec le H de l'alcool et le deutérium de D_2O :
R-OH + D_2O = R-OD + HDO
Ceci explique la disparition du signal C (dû à Hc) car le deutérium n'est pas visible en RMN ^1H.

Q6.
À l'aide de la table fournie en données :
A : bande large et intense de O-H
B : bande intense de C-H (alcyne)
C : bande faible C≡C

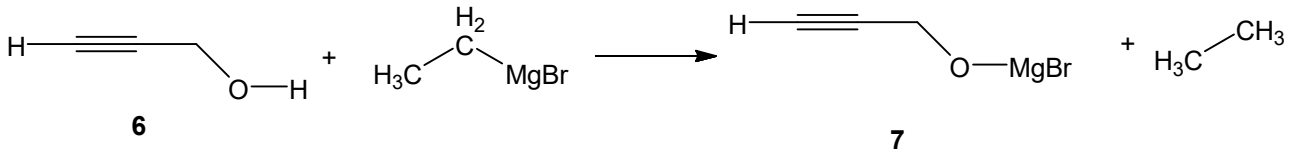
Q7.
In situ, on fait réagir du magnésium solide avec du bromoéthane (CH_3-CH_2-Br). On forme donc un organomagnésien.
On forme CH_3-CH_2-Mg-Br.

Q8.
Le solvant doit être **anhydre** et la verrerie **passée à l'étuve** afin d'**éliminer toutes traces d'eau**.
L'eau détruit l'organomagnésien 6 selon :
CH_3-CH_2-Mg-Br + H_2O = CH_3-CH_3 + MgOHBr

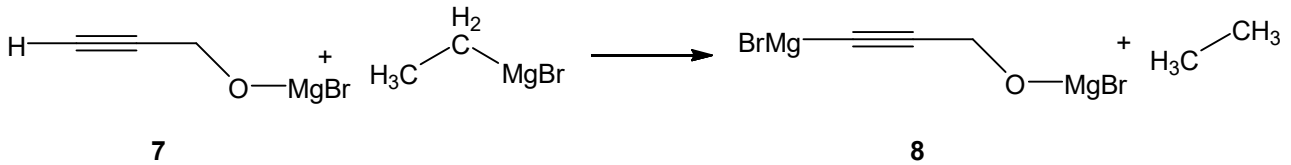
Le bromoéthane doit être additionné **goutte-à-goutte** pour **éviter la duplication de Wurtz** :
CH_3-CH_2-Mg-Br + CH_3-CH_2-Br = CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + $MgBr_2$
De plus, la réaction étant très exothermique, cela permet d'éviter une trop grande libération d'énergie thermique en un temps court (risque d'emballement de la réaction).

Q9.
On utilise les données sur les pK_a.
Un organomagnésien est une base très forte (pK_a = 50).
Le prop-2-yn-1-ol possède deux H acides : le H de l'alcool (pK_a = 13,6) et le H de l'alcyne (pK_a = 23).

Lors de l'ajout du premier équivalent de **6**, il se produit une réaction acide-base entre **6** et la fonction la plus acide du prop-2-yn-1-ol, c'est à dire la fonction alcool de pK_a le plus faible.
On forme **7** et on produit de l'éthane gazeux :

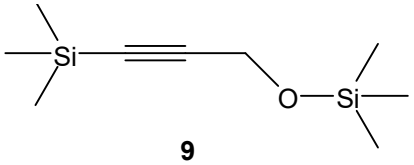


Lors de l'ajout du second équivalent de **6**, il se produit une réaction acide-base entre **7** et le H acide de l'alcyne.
On forme **8** et on produit de l'éthane gazeux :



Q10.
Le chlore est plus électronégatif que le silicium, d'où : $\overset{\delta+}{Si}—\overset{\delta-}{Cl}$.

On réalise deux substitutions nucléophiles, le silicium ayant une réactivité similaire au carbone :

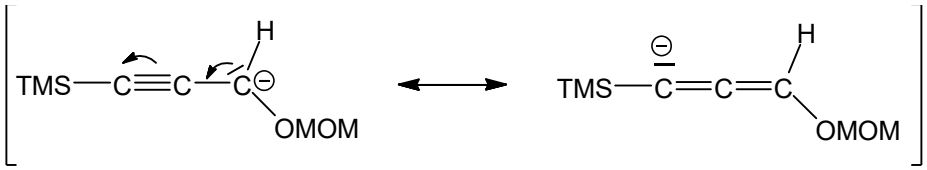


9

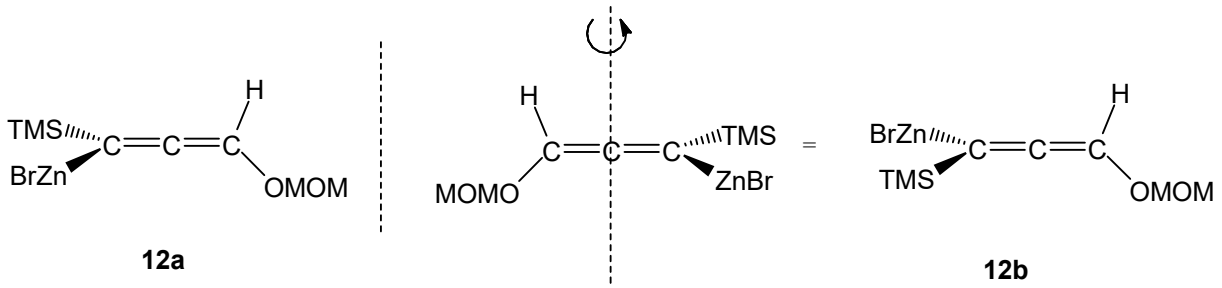
Q11.
L'extraction de la phase aqueuse par deux fois 400 mL de diéthyléther a pour but de **transférer 10 de la phase aqueuse dans la phase organique**.

Le **lavage** de la phase organique par deux fois avec 1 L d'**eau** a pour but d'**éliminer les ions et les espèces protiques de la phase organiques** (Mg^{2+}, Br^-, H_2SO_4, SO_4^{2-}).
Le **lavage** avec la **solution saturée de chlorure** de sodium permet un **préséchage de la phase organique** éthérée et éliminant l'eau de la phase organique.

Q12.
Les H en position 1 sont acides car la **base conjuguée est stabilisée par délocalisation de la charge –**.



Q13.
12a et **12b** ne possèdent pas de C* mais ils ne sont pas superposables et sont images l'un de l'autre dans un miroir :

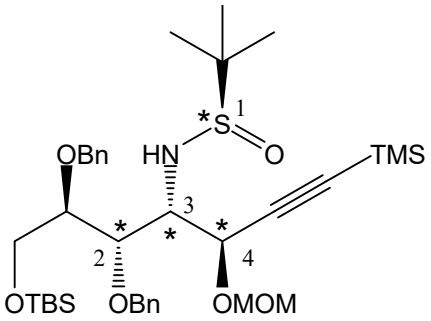


12a **12b**

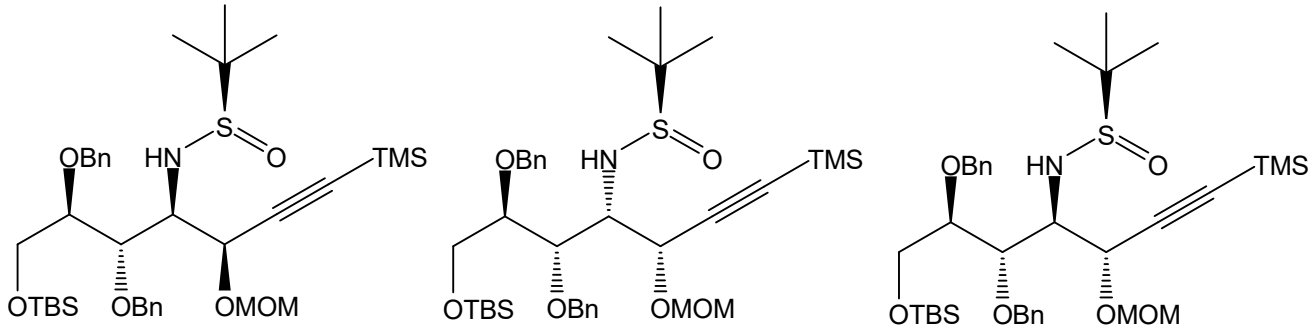
12a est chiral car non superposable à son image dans un miroir.

12a et **12b** sont énantiomères et ont donc des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.
Si le mélange n'a pas d'activité optique, c'est que **les deux énantiomères sont en même proportion**, un obtient un mélange racémique.

Q14.



I possède 4 centres asymétriques. Les centres 1 et 2 sont déjà présents dans **5** et sont donc fixés.
Le centre 4 dépend de l'énantiomère **12a** ou **12b**.
Le centre 3 est créé lors de la réaction, suivant l'attaque par dessus ou par dessous de C=N.
Il est donc possibles de former 3 autres stéréoisomères de I :



Parmi les 4 centes asymétriques, 2 sont toujours conservés donc ces **4 stéréoisomères sont reliés par des relations de diastéréoisomérie.**

Q15.
Il se produit :
CH_3-OH + CO_3^{2-} = CH_3-O^- + HCO_3^- K

log K = pK_a(base) – pK_a(acide)
log K = $pK_a(HCO_3^-/\mathbf{CO_3^{2-}})$ – $pK_a(\mathbf{CH_3OH}/CH_3O^-)$
log K = 10,3 – 15,5 = – 5,2
$K = 10^{-5,2} < 10^{-3}$
a priori cette réaction est très peu avancée.

Q16.
V = 100 mL de CH_3OH soit m = ρ×V = 0,792 × 0,1 = 0,0792 kg = 79,2 g
$n(CH_3OH)$ = m/M = 79,2 /(12+4+16) = 79,2/32
$n(CH_3OH)$ = 2,475 mol

9,50 g de K_2CO_3 soit $n(CO_3^{2-}) = n(K_2CO_3)$ = m/M = 9,50/(2×39,1+12+3×16) = 9,50/138,2
$n(CO_3^{2-})$ = 0,0687 mol

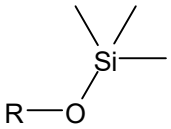
Le réactif limitant est donc CO_3^{2-}, **ξ_{max} = 0,0687 mol**.

À la fin de la réaction, on obtient 6,88 g de $KHCO_3$ soit $n(HCO_3^-) = n(KHCO_3)$ = 6,88/(39,1+12+3×16+1) = 6,88/100,1
$n(HCO_3^-)$ = 0,0687 mol

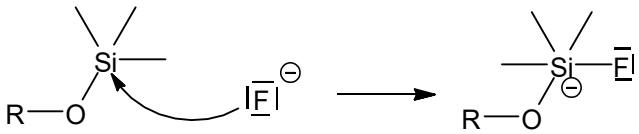
$n(HCO_3^-) = \xi_{max}$, on peut donc considérer la réaction comme totale.

$KHCO_{3(s)}$ n'est pas soluble dans le méthanol contrairement aux autres espèces.
$CH_3\text{-}OH + CO_3^{2-} = CH_3\text{-}O^- + HCO_3^-$ K
Même avec un très faible avancement, dès que HCO_3^- est formé, il précipite sous forme de $KHCO_{3(s)}$ ce qui déplace l'équilibre dans le sens direct et rend la réaction totale.

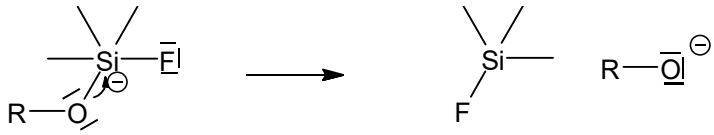
Q17.
On réalise une hydrogénation partielle d'un alcyne en alcène.
On peut utiliser $H_{2(g)}$ en catalyse hétérogène avec le catalyseur de Lindlar Pd/C empoisonné par $Pb(OAc)_{2(s)}$.

Q18.
14 est simplifié en 

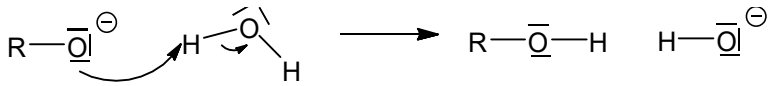
addition nucléophile et formation de silicium hypervalent



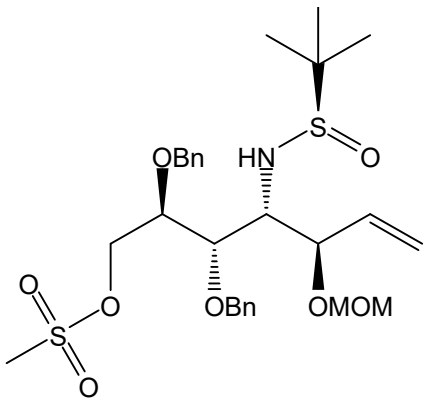
élimination



puis hydrolyse



Q19.

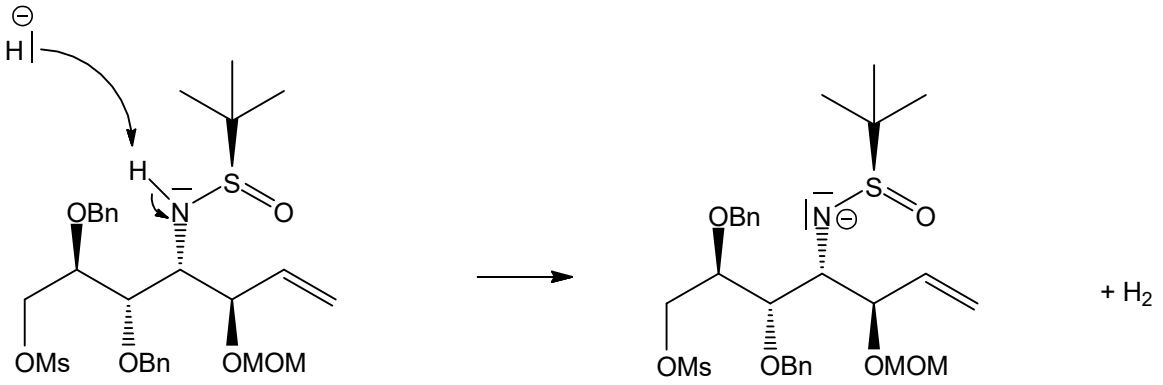


16

Le passage de **15** à **16** permet d'**activer la nucléofugacité de -OH** en formant -OMs = $-OSO_2CH_3$ qui est un très bon groupe partant.

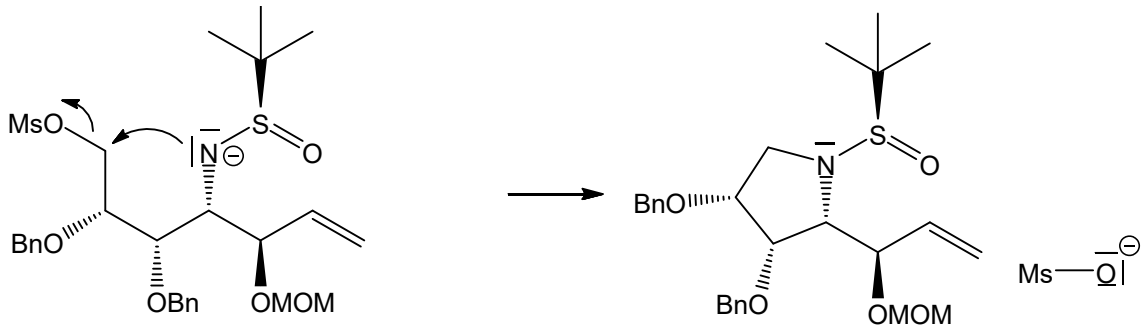
Q20.
A l'aide des données, $pK_a(H_2/H^-) = 35$ et pK_a du H sur N de 16 égal à 25.
Il se produit donc une **réaction acide-base qui forme $H_{2(g)}$**.

réaction acide-base



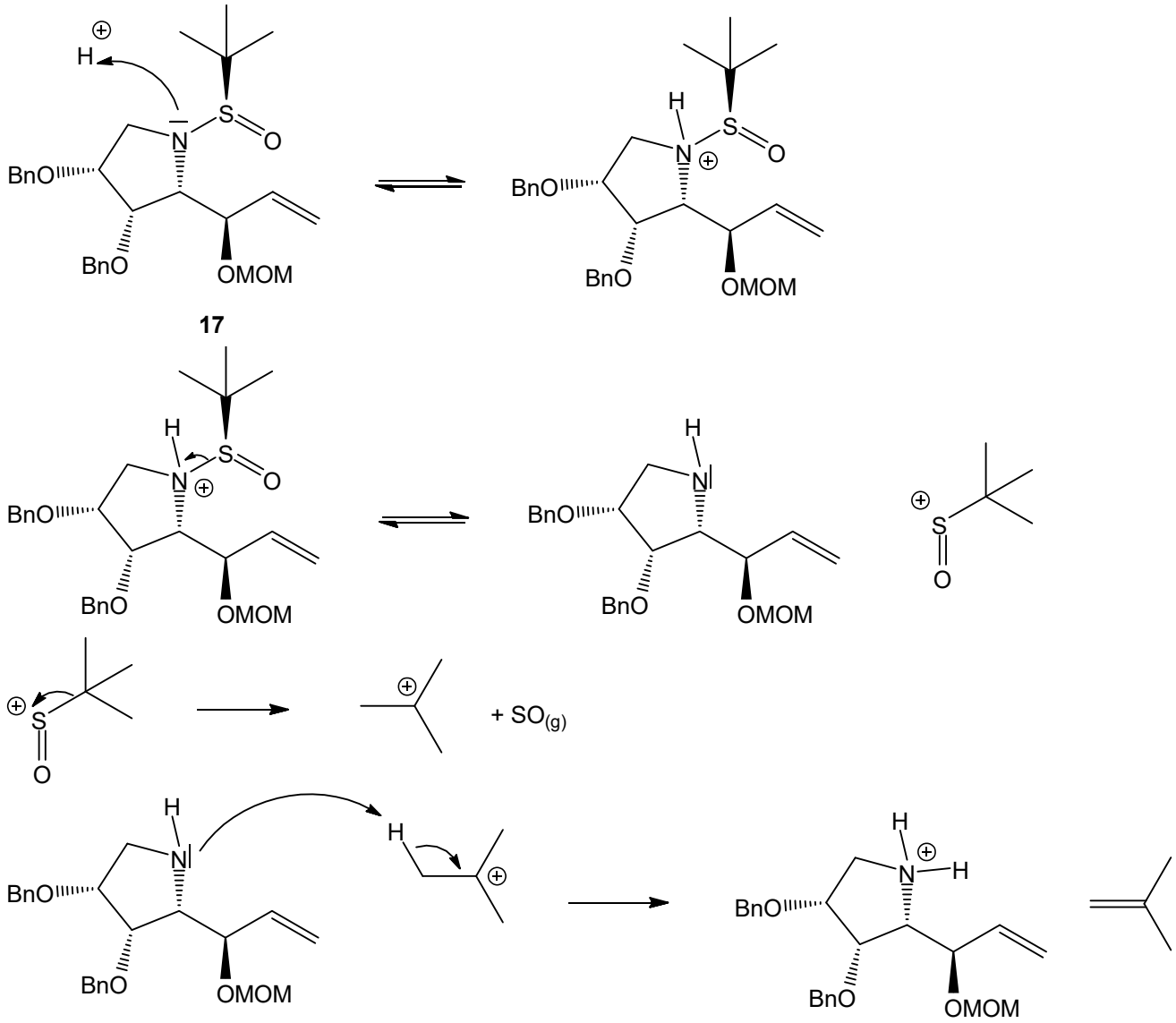
16

réaction de substitution nucléophile
de type SN_2 car R-OMs est primaire donc peu encombré et donnerait un carbocation primaire qui serait peu stable.

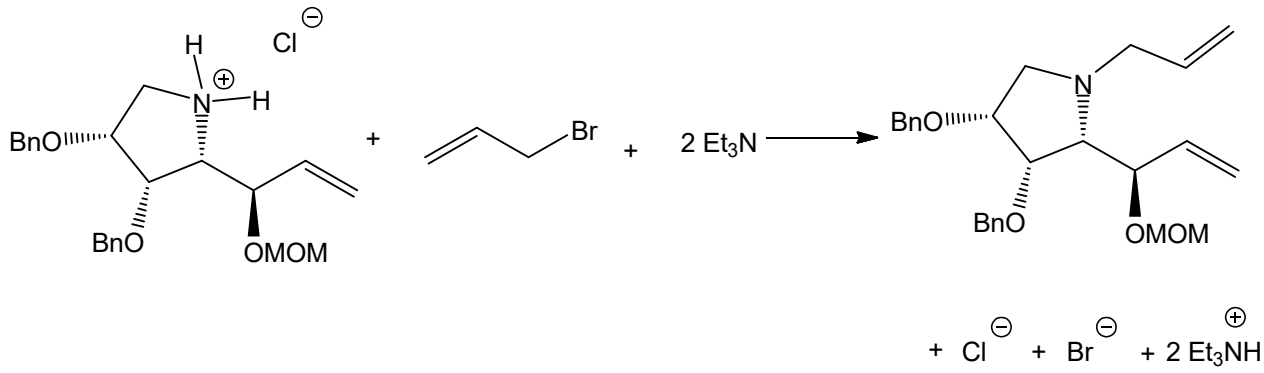


17

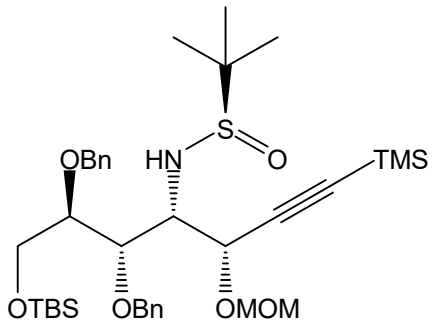
Q21.
Voici un mécanisme possible :



Q22.
Bilan :



Q24.
On réalise une hydrogénation d'un alcène avec **$H_{2(g)}$ en catalyse hétérogène avec du nickel de Raney**.

Q25.
Lors de la réaction entre **12a**/**12b** et **5**, on forme 4 stéréoisomères.
La stéréoisomère majoritaire est **I**. Il mène à la (-)-swainsonine.

Pour obtenir la (-)-8-épi-swainsonine, il faut que le groupe -OH soit « derrière » au lieu de « devant » et que la stéréochimie de N soit la même.
Il faut donc partir du composé :