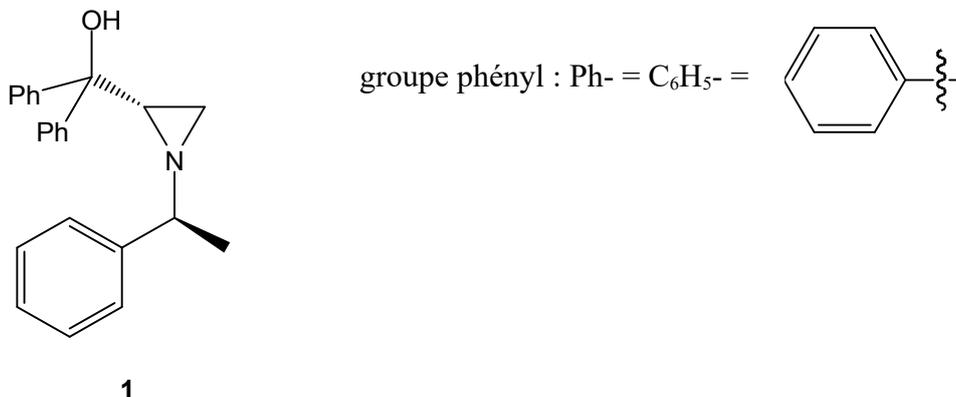


**DS n°1**  
**CHIMIE ORGANIQUE**

**Problème : Synthèse d'une aziridine chirale**

Les aziridines sont des molécules qui comportent un cycle composé de deux atomes de carbone et d'un atome d'azote.

On étudie la synthèse d'une aziridine chirale **1** utilisée comme ligand lors de synthèses asymétriques par l'équipe de Nagorny (*Org. Synth.* **2021**, 98, 446-462).



**Partie A : Étude structurale de 1**

**A1.** Donner la formule brute de **1**. Calculer le nombre d'insaturations et vérifier la cohérence avec la structure de **1**.

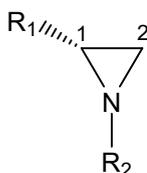
Sans tenir compte de ses stéréodescripteurs, la molécule **1** se nomme :  
diphényl(1-(1-phényléthyl)aziridin-2-yl)méthanol.

**A2.** Repérer la chaîne carbonée principale et nommer le groupe fonctionnel principal.

**A3.** Repérer les carbones asymétriques et donner, en le justifiant, le stéréodescripteur de chaque carbone asymétrique.

**A4.** Représenter tous les stéréoisomères de **1** en indiquant la relation de stéréochimie entre chaque stéréoisomère et **1**.

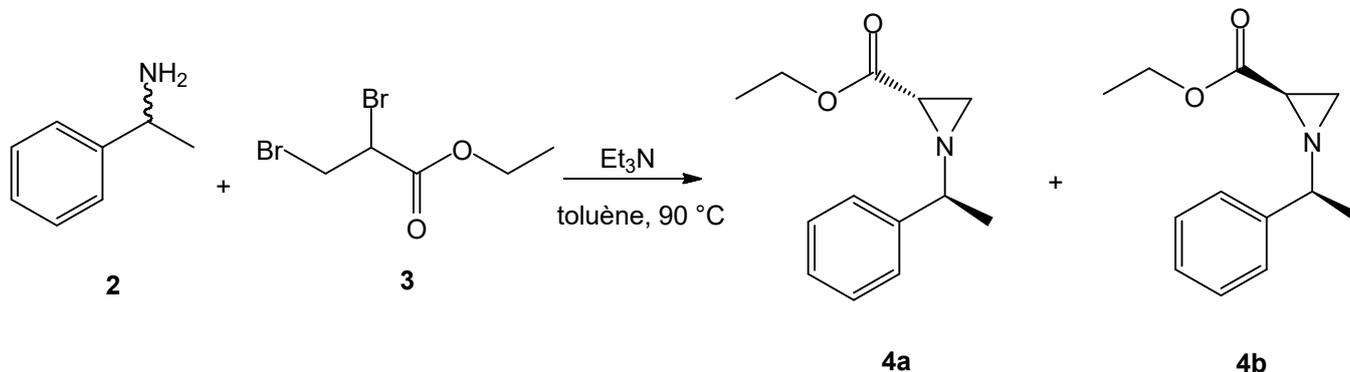
**A5.** Représenter **1** en projection de Newman selon l'axe C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> et nommer la conformation adoptée par le cycle aziridine. On utilisera la notation simplifiée suivante de **1** :



## Partie B : Synthèse de 1

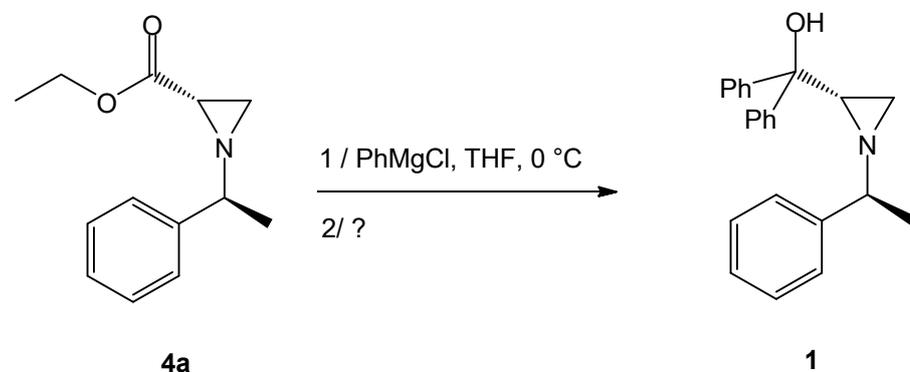
La synthèse se déroule en deux étapes.

### Étape 1 :



La triéthylamine  $\text{Et}_3\text{N}$  est une base, le toluène est le solvant.

### Étape 2 :



La première étape utilise la (S)-(-)-1-phényléthylamine **2** et le 2,3-dibromopropanoate d'éthyle racémique **3**.

**B1.** Donner en le justifiant la représentation de Cram de la molécule **2** en conservant l'écriture du squelette carboné tel qu'il est noté ci-dessus.

**B2.** Préciser ce que signifie le signe (-) et décrire la propriété physique qui en découle.

Lors de l'étape 1, il se produit une double substitution nucléophile de type  $\text{S}_{\text{N}}2$  entre **2** et **3**. On obtient un mélange de deux molécules **4a** et **4b**.

**B3.** Repérer les quatre atomes électrophiles de la molécule **3**.

**B4.** Indiquer pour chaque atome électrophile s'il est réactif en substitution nucléophile ou en addition nucléophile.

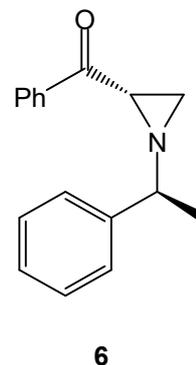
**B5.** Classer par réactivité décroissante les différents atomes électrophiles pouvant subir une réaction de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ , en le justifiant.



Lors de la deuxième étape on fait réagir **4a** avec le chlorure de phénylmagnésium PhMgCl.

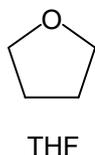
**B14.** Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation du chlorure de phénylmagnésium.

Les organomagnésiens réalisent une double addition sur la fonction ester.  
À l'issue de la première addition il se forme la cétone **6**.



**B15.** Écrire le mécanisme de la deuxième addition entre **6** et le chlorure de phénylmagnésium.

**B16.** Justifier l'utilisation du THF. Expliquer pourquoi il doit être anhydre en indiquant la réaction qui pourrait avoir lieu dans ce cas contraire.



**B17.** Indiquer en quoi consiste l'étape notée « 2/ ? » et comment la réaliser.

Pour s'assurer de la pureté énantiomérique de **1**, on réalise la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution obtenue par dissolution de 400 mg de **1** dans 20,0 mL de chloroforme CHCl<sub>3</sub>, dans une cuve de longueur 20,0 cm. Le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré à  $-2,673^\circ$ .  
Le pouvoir rotatoire spécifique de **1** vaut  $-68,20^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

**B18.** Calculer les proportions de **1** et de son énantiomère dans le mélange final obtenu.

**Données :**

Élément	H	C	N	O	Br
Numéro atomique Z	1	6	7	8	35
Électronégativité $\chi$	2,20	2,55	3,04	3,44	2,96