

**DS n°1 – CORRECTION**  
**CHIMIE ORGANIQUE**

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

**A1.**

**1 a pour formule brute  $C_{23}H_{23}NO$**

Nombre d'insaturations :  $n = (2 \times 23 + 2 + 1 - 23)/2 = 13$

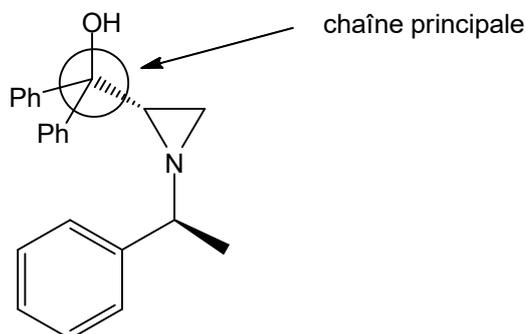
**1 possède 13 insaturations.**

**C'est cohérent avec les 9 doubles liaisons et les 4 cycles.**

**A2.**

La chaîne principale (entourée) possède **1 atome de carbone** d'où le nom « méthan ».

La fonction principale -OH est la **fonction alcool** d'où le suffixe « -ol ».



**A3.**

**Il y a deux carbones asymétriques notés \*.**

$C_1$

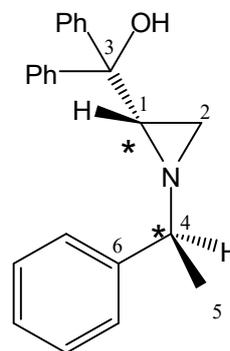
ordre CIP :  $N > C_3(OCC) > C_2(NHH) > H$

Le H est en avant, on tourne dans le sens horaire  
d'où **S**

$C_4$

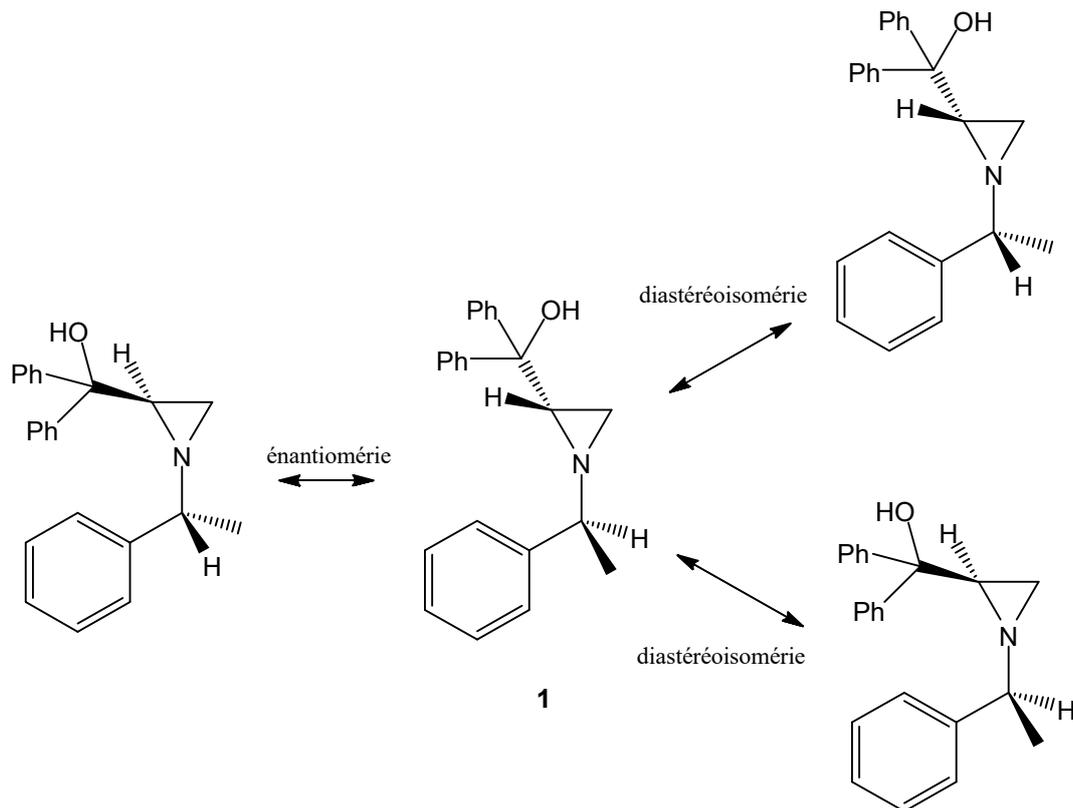
ordre CIP :  $N > C_6(CCC) > C_5(HHH) > H$

Le H est en arrière, on tourne dans le sens antihoraire  
d'où **S**

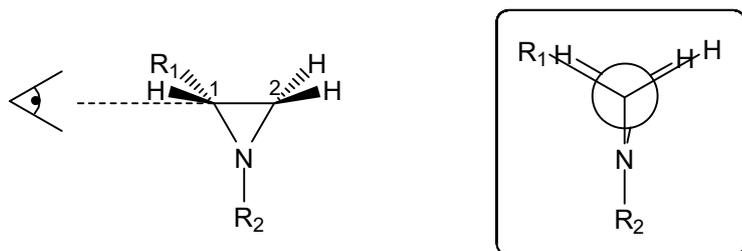


A4.

1 possède un énantiomère et deux diastéréoisomères :



A5.

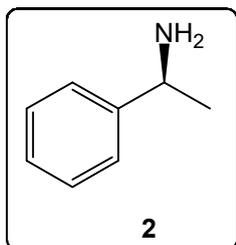


Le cycle adopte une **conformation éclipsée**.

B1.

ordre CIP : N > C(CCC) > C(HHH) > H

S, il faut tourner dans le sens anti-horaire donc placer le H en arrière.



**B2.**

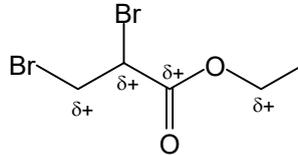
Le signe (-) signifie **lévogyre**.

Cette molécule fait **tourner le plan de polarisation** de la lumière polarisée plane dans le sens **anti-horaire** pour un **observateur voyant arriver la lumière à lui**.

**B3.**

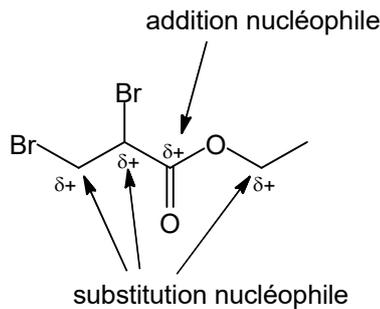
$$\chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{C}} \text{ et } \chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}}$$

Les liaisons C-Br et C-O sont donc polarisées  
d'où les 4 atomes électrophiles :



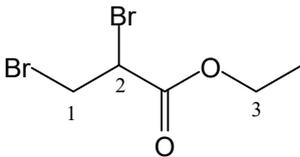
**B4.**

Les C tétravalent peuvent subir une substitution nucléophile, le C trivalent une addition nucléophile :



**B5.**

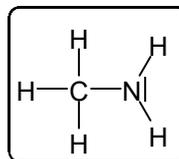
Il faut un **bon groupe nucléofuge** : Br- est un très bon nucléofuge ; RCOO- est un mauvais nucléofuge.  
**Moins le C est encombré et plus il est accessible** et la  $\text{S}_{\text{N}}2$  est facilitée.



On a donc par réactivité décroissante en  $\text{S}_{\text{N}}2$  :  $\text{C}_1 > \text{C}_2 > \text{C}_3$ .

**B6.**

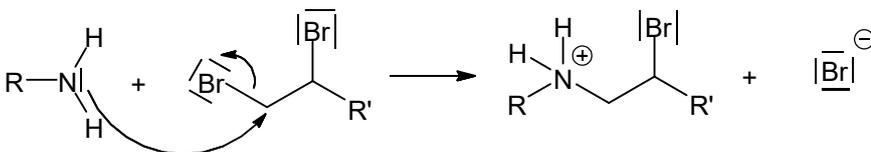
nombre d'électron de valence :  $1 \times 4 + 5 \times 1 + 1 \times 5 = 14$



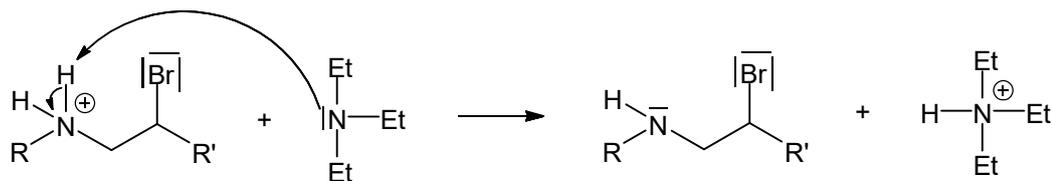
L'atome d'azote N porte un doublet non-liant ce qui lui confère un caractère nucléophile.

**B7.**

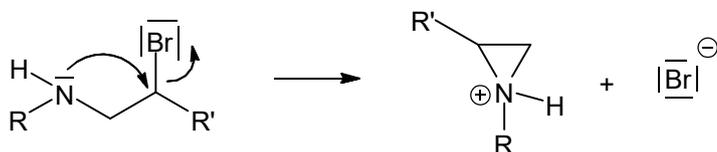
$\text{S}_{\text{N}}2$  de l'amine sur le C le plus électrophile de **3** :



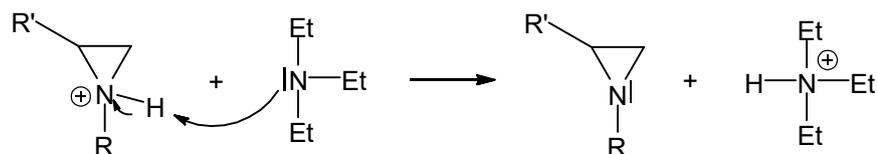
réaction acide-base pour reformer une amine nucléophile :



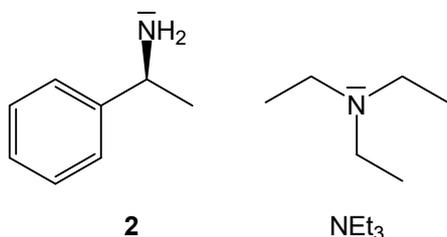
2° SN<sub>2</sub> de l'amine pour former le cycle :



réaction acide-base :



**B8.**



2 et la triéthylamine sont des amines donc nucléophiles et basiques.

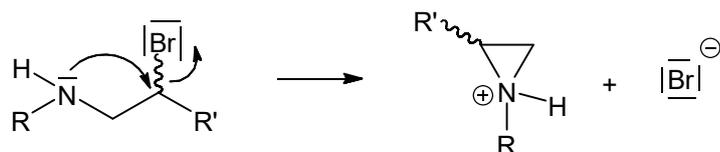
2 est une amine primaire peu encombrée, tandis que la triéthylamine est une amine tertiaire très encombrée.

**2, peu encombrée, est donc nucléophile tandis que la triéthylamine, encombrée, est peu nucléophile donc basique.**

**B9.**

3 est sous forme d'un racémique, tandis que 2 est de configuration S.

Lors de la 2° SN<sub>2</sub>, chaque énantiomère de 3 va donner un cycle aziridine avec une configuration différente :



Le C de 2 garde la même configuration car il n'est pas mis en jeu dans la réaction.

**On obtient donc les deux produits 4a et 4b.**

**B10.**

**4a** et **4b** possèdent deux carbones asymétriques et ne diffèrent que d'un seul.  
**Ce sont donc des diastéréoisomères.**

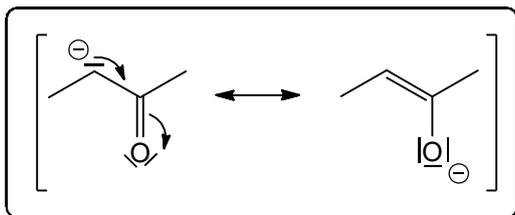
Ils ont donc **des propriétés physiques différentes** et sont **séparables** par les techniques usuelles.

**B11.**

$\text{OH}^-$  est un bon nucléophile et une base forte, il est possible de faire une réaction de substitution nucléophile ou une réaction d'élimination.

**Étant donné que l'on chauffe à 90 °C, cela favorise la réaction d'élimination.**

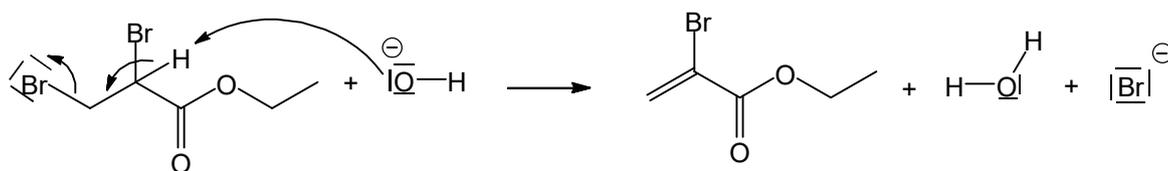
**B12.**



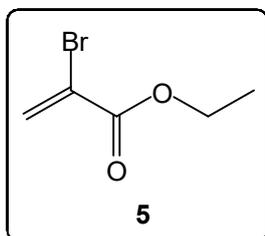
La base conjuguée est stabilisée par délocalisation de la charge  $-$ .

**B13.**

On réalise une réaction d'élimination de type  $\text{E}_2$  en attaquant le H sur le  $\text{C}_\alpha$ .



On obtient :



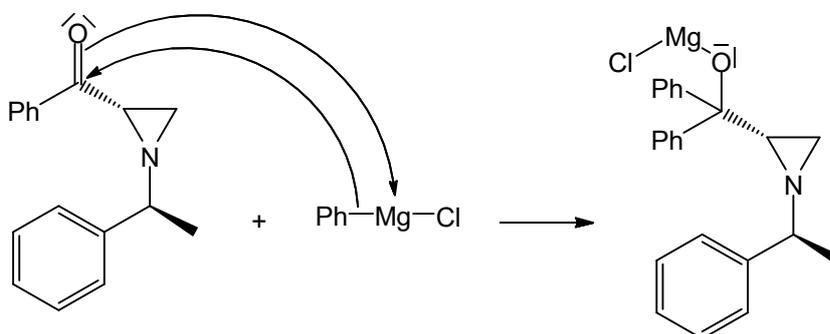
**B14.**

On réalise une synthèse magnésienne.

**équation-bilan :  $\text{Ph-Cl} + \text{Mg} \rightarrow \text{Ph-Mg-Cl}$**

**B15.**

On réalise une addition nucléophile :



**B16.**

Il faut utiliser un solvant :

- **aprotique** (pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acido-basique)
- **base de Lewis** (pour bien solvater l'organomagnésien acide de Lewis).

Le THF convient.

Il faut qu'il soit anhydre sinon **l'eau réagit avec l'organomagnésien par réaction acido-basique** et détruit l'organomagnésien selon :



**B17.**

C'est une **hydrolyse acide** qui peut de casser la liaison O-MgCl afin de **former l'alcool** correspond.

On hydrolyse avec **une solution d'acide faible comme (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ; Cl<sup>-</sup>)** ou d'acide sulfurique diluée (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à **température ambiante** voire à froid dans un bain eau/glace.

**B18.**

Le loi de Biot donne :

$$\alpha = [\alpha]_{+} \cdot c_{+} \cdot \ell + [\alpha]_{-} \cdot c_{-} \cdot \ell$$

On note x la fraction de l'énantiomère (-) et 1-x celle du (+).

$$c_{-} = x \cdot c \text{ et } c_{+} = (1-x) \cdot c$$

$$\text{de plus } [\alpha]_{+} = -[\alpha]_{-}$$

$$\text{Il vient } \alpha = -[\alpha]_{-} \cdot (1-x) \cdot c \cdot \ell + [\alpha]_{-} \cdot x \cdot c \cdot \ell$$

$$x = (\alpha + [\alpha]_{-} \cdot c \cdot \ell) / (2 \cdot [\alpha]_{-} \cdot c \cdot \ell)$$

$$\alpha = -2,673 \text{ } ^{\circ}; [\alpha]_{-} = -68,20 \text{ } ^{\circ} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}; c = 0,400/20 = 0,0200 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}; \ell = 2 \text{ dm}$$

$$x = 0,990$$

**Le mélange final contient 99,0 % de 1 et 1,0 % de son énantiomère.**