

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 : $n = (2 \times 23 + 2 + 1 - 23)/2 = 13$

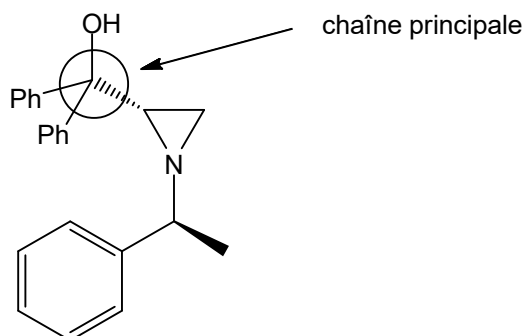
1 possède 13 insaturations.

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

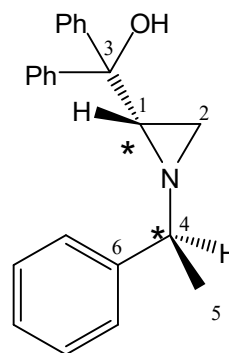
ordre CIP : $N > C_3(OCC) > C_2(NHH) > H$

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

C_4

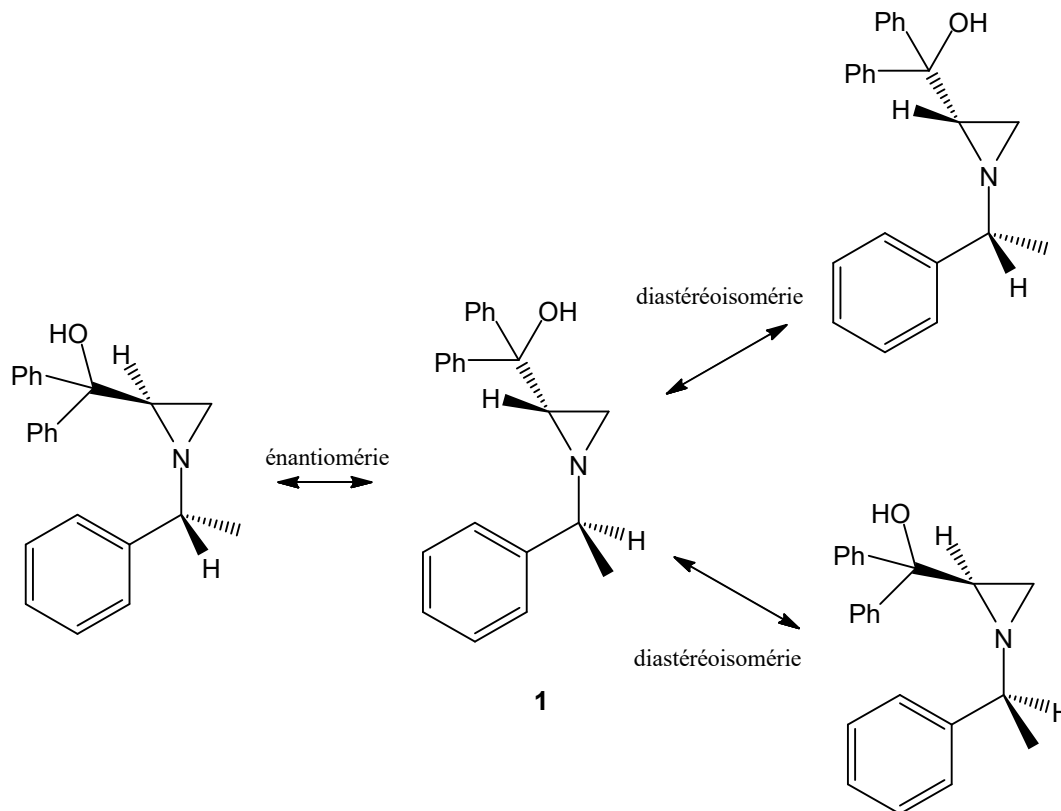
ordre CIP : $N > C_6(CCC) > C_5(HHH) > H$

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

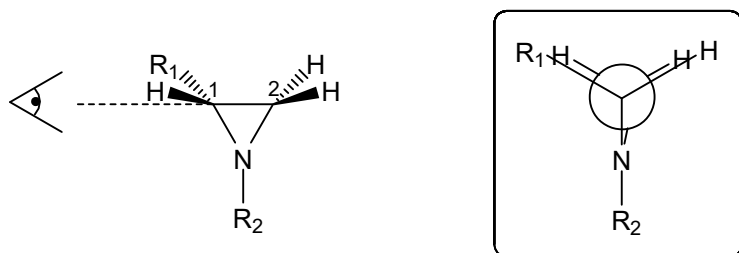


A4.

1 possède un énantiomère et deux diastéréoisomères :



A5.

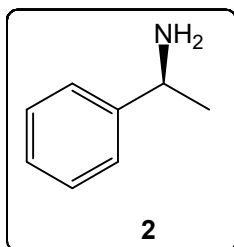


Le cycle adopte une **conformation éclipsée**.

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.

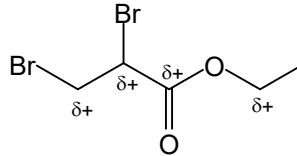
Le signe (-) signifie **lévogyre**.

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.

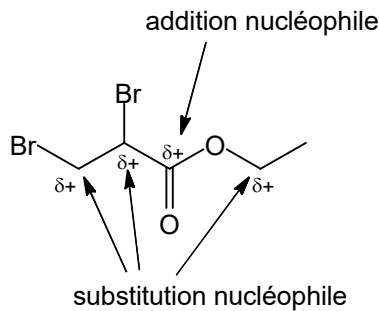
$$\chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{C}} \text{ et } \chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}}$$

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



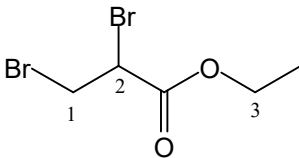
B4.

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



B5.

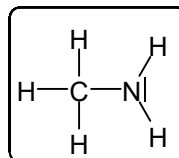
Il faut un **bon groupe nucléofuge** : Br- est un très bon nucléofuge ; RCOO- est un mauvais nucléofuge.
Moins le C est encombré et plus il est accessible et la $\text{S}_{\text{N}}2$ est facilitée.



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

B6.

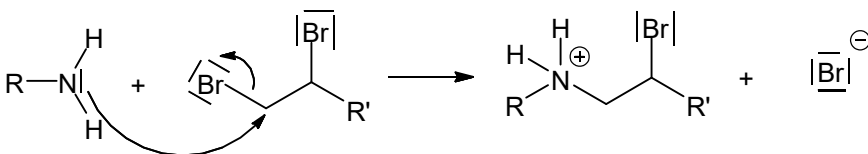
nombre d'électron de valence : $1 \times 4 + 5 \times 1 + 1 \times 5 = 14$



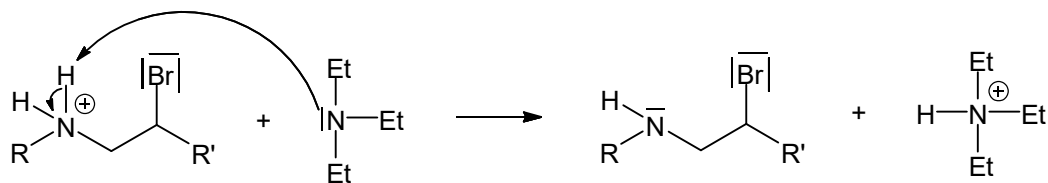
L'atome d'azote N porte un doublet non-liant ce qui lui confère un caractère nucléophile.

B7.

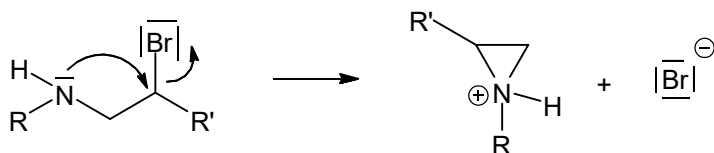
$\text{S}_{\text{N}}2$ de l'amine sur le C le plus électrophile de **3** :



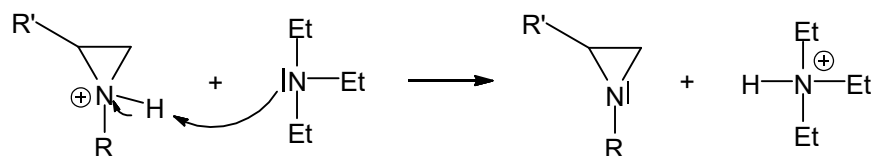
réaction acide-base pour reformer une amine nucléophile :



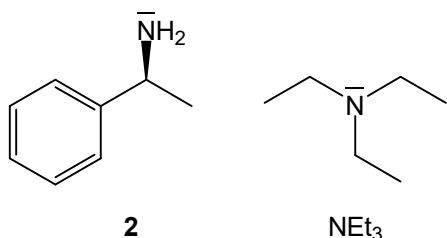
2° SN₂ de l'amine pour former le cycle :



réaction acide-base :



B8.



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

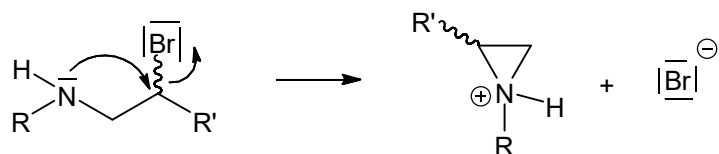
2 est une amine primaire peu encombrée, tandis que la triéthylamine est une amine tertiaire très encombrée.

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° SN₂, 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.

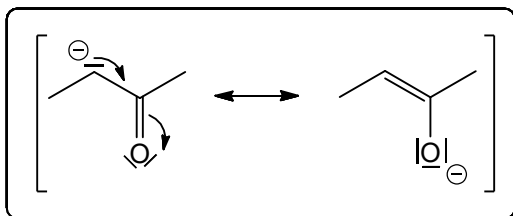
Ils ont donc **des propriétés physiques différentes** et sont **séparables** par les techniques usuelles.

B11.

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.

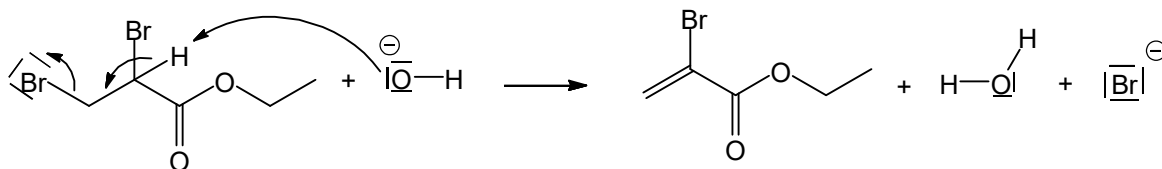
B12.



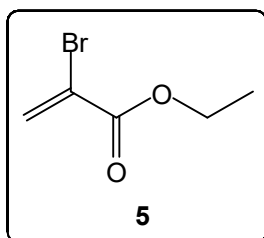
La base conjuguée est stabilisée par délocalisation de la charge $-$.

B13.

On réalise une réaction d'élimination de type E_2 en attaquant le H sur le C_α .



On obtient :



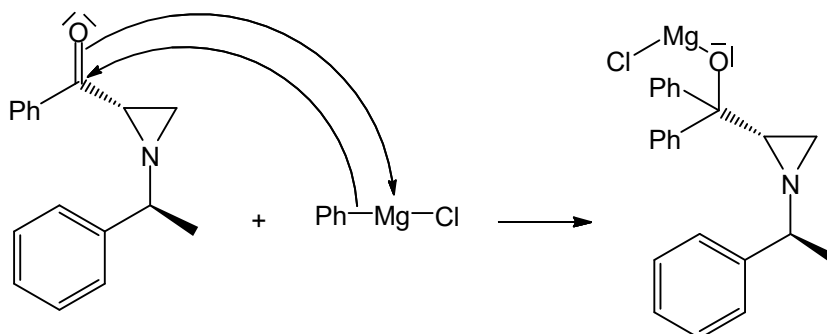
B14.

On réalise une synthèse magnésienne.

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

B15.

On réalise une addition nucléophile :



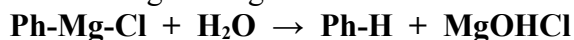
B16.

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 (NH₄⁺ ; Cl⁻)** ou d'acide sulfurique diluée (H₂SO₄) 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.