

DS n°4 – CORRECTION
CHIMIE ORGANIQUE – CRISTALLOGRAPHIE

Correction Problème n°1 : Synthèse d'une phéromone

Q1.

formule brute $C_4H_{10}O$

nombre d'insaturations : $n = (4 \times 2 + 2 - 10)/2 = 0$

donc aucun cycle, aucune double liaison

spectre infrarouge :

pic large à 3350 cm^{-1} caractéristique de la **liaison O–H**

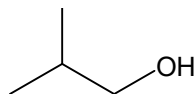
spectre RMN :

Le signal c à 2,07 ppm disparaît en présence d'eau lourde, il correspond au H protique de O–H.

Le signal a 6H doublet correspond à $(CH_3)_2CH-$

Le signal d 2H doublet correspond à $-CH_2-CH-$, il est déblindé (3,39 ppm) donc voisin de O.

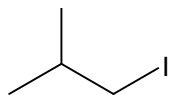
Il vient :



A

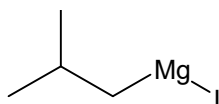
Q2.

iodation de l'alcool :



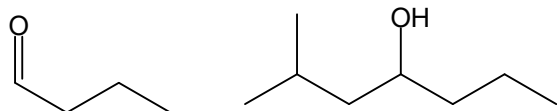
B

formation de l'organomagnésien :



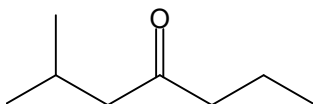
C

addition nucléophile sur le butanal puis hydrolyse acide pour former l'alcool :



D

oxydation de l'alcool en cétone :

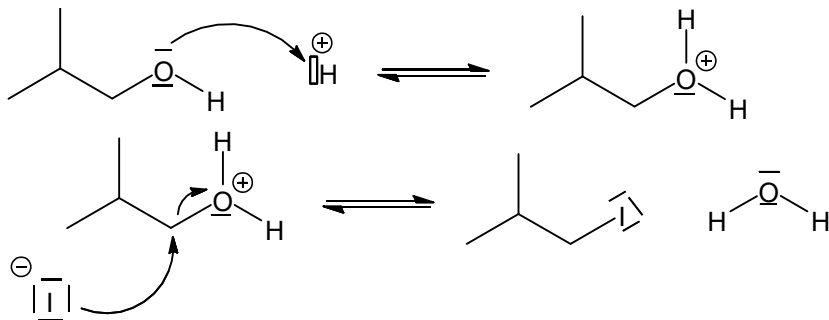


E

Q3.

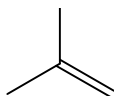
On réalise une substitution nucléophile.

L'alcool étant primaire, il est **peu encombré** et le **carbocation** issu de **A** serait primaire donc **peu stable**, le mécanisme est de type **SN₂**.



Q4.

On se place à température ambiante et on évite de chauffer pour **favoriser la substitution nucléophile** devant **l'élimination** concurrente qui donnerait l'alcène :

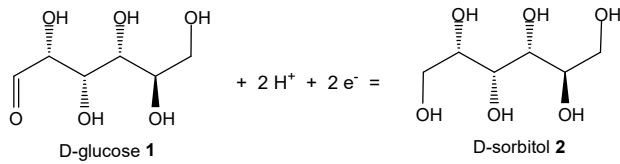


Q5.

E est la **2-méthylheptan-4-one**.

Correction Problème n°2 : Synthèse industrielle de la vitamine C

Q1.



Le passage du D-glucose au D-sorbitol correspond à une **réduction**.

Le C fonctionnel de **1** correspond à un aldéhyde.

On considère le méthanal H₂CO.

$$n(C) + 2 \times no(H) + no(O) = 0$$

$$n(C) + 2 \times 1 - 2 = 0$$

$$no(C) = 0$$

Le C fonctionnel de **2** correspond à un alcool.

On considère le méthanol H₃COH.

$$n(C) + 4 \times no(H) + no(O) = 0$$

$$n(C) + 4 \times 1 - 2 = 0$$

$$no(C) = -2$$

Le nombre d'oxydation du carbone fonctionnel diminue ce qui correspond bien à une **réduction**.

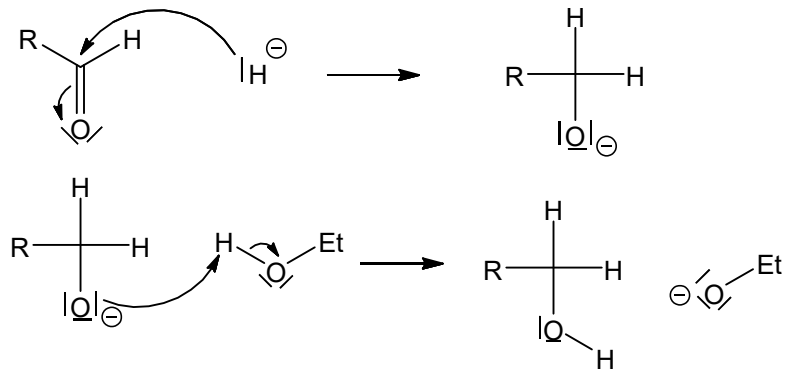
Q2.

L'utilisation de NaBH₄ dans l'éthanol permet aussi de réduire les aldéhydes en alcool.

Mécanisme :

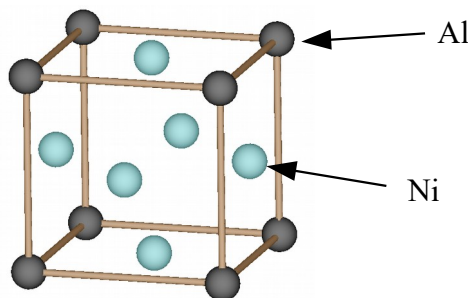
Le D-glucose est simplifié en R-CHO.

BH₄⁻ est un donneur d'hydruure H⁻.



Q3.

maille :

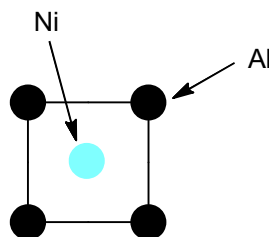


$$\text{population en Al} : 8 \times 1/8 = 1$$

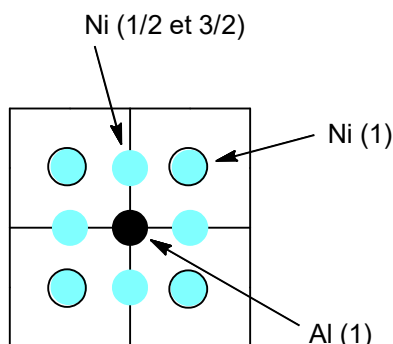
$$\text{population en Ni} : 6 \times 1/2 = 3$$

La formule brute est donc AlNi₃.

Q4.
coordine Ni (central) / Al (voisins) : 4



coordine Al (central) / Ni (voisins) : 12



Q5.

$$\rho = (1 \times M(\text{Al}) + 3 \times M(\text{Ni})) / (N_A \times a^3)$$

La condition de contact est sur la demi-diagonale d'une face : $R(\text{Al}) + R(\text{Ni}) = a\sqrt{2}/2$

$$a = (125 + 115) \times 2 / \sqrt{2} = 339 \text{ pm}$$

$$\rho = (27,0 \cdot 10^{-3} + 3 \times 58,7 \cdot 10^{-3}) / (6,02 \cdot 10^{23} \times (339 \cdot 10^{-12})^3) = 8660$$

La masse volumique du nickel de Raney vaut 8660 kg·m⁻³.

Q6.

$$C = (1 \times 4\pi/3 \cdot R(\text{Al})^3 + 3 \times 4\pi/3 \cdot R(\text{Ni})^3) / a^3$$

$$C = (1 \times 4\pi/3 \cdot 125^3 + 3 \times 4\pi/3 \cdot 115^3) / 339^3$$

$$C = 0,70$$

La compacité du nickel de Raney est de 0,70.

Q7.

Pour oxyder un alcool en cétone, il est possible d'utiliser (une réactif au choix) :

- **MnO₄⁻ avec H₂SO₄**
- **Cr₂O₇²⁻ avec H₂SO₄**
- **CrO₃ avec H₂SO₄**
- **PCC (CrO₃ + pyridine + HCl)**

L'intérêt de la fermentation bactérienne est d'être très **régiosélective** et de n'oxyder qu'une seule des six fonctions alcools. **Avec un réactif chimique cette sélectivité ne serait pas possible** et il ne serait pas possible d'obtenir **3**.

Q8.

Le glucose et le sorbose sont **des isomères de fonction**. **1** est un aldéhyde tandis que **3** est une cétone.

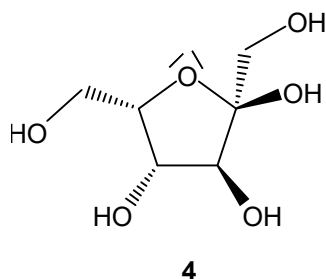
Le L-sorbose possède une fonction **cétone** et cinq fonctions **alcool**.

3 est le **1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one**.

Q9.

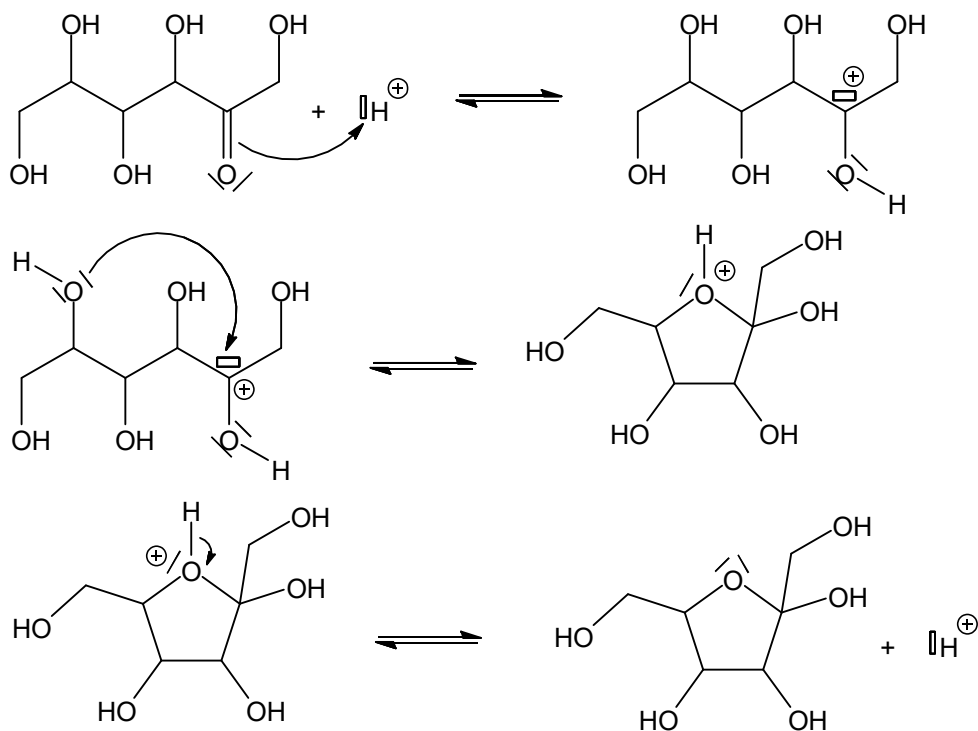
C'est une réaction **d'hémiacétalisation** intramoléculaire.

On obtient :



La stéréochimie des carbones asymétriques est déduite de 5.

Mécanisme :



Le milieu acide permet d'activer l'électrophilie du C de la fonction carbonyle.

Q10.

Pour réaliser le passage de 4 à 5, il faut :

- de la **propanone (au minimum 2 équivalents)**, car il y a deux fonctions diol qui réagissent) ;
- un acide comme l'APTS en **quantité catalytique**.

Pour obtenir un bon rendement, il est nécessaire de déplacer l'équilibre dans le sens direct de formation de 5, il est possible (au choix) :

- de **retirer l'eau produite** à l'aide d'un **montage Dean-Stark** ;
- de mettre un **large excès de propanone**.

On forme deux fonctions **acétal**.

Q11.

ClO^- est un oxydant (il se réduit en Cl^-).

Le passage de **5** en **6** est donc une **oxydation**.

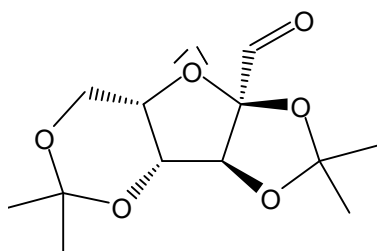
Pour passer d'un alcool à un acide carboxylique, on peut utiliser :

- MnO_4^- avec H_2SO_4
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ avec H_2SO_4
- CrO_3 avec H_2SO_4

Tous ces réactifs nécessitent en **milieu aqueux acide**. Ils sont donc **inutilisables** ici car en milieu acide **les fonctions acétal vont être hydrolysées** et on va retrouver les fonctions diol.

Q12.

Dans le cas d'une oxydation ménagée, on obtiendrait l'aldéhyde **6bis** :



6bis

Pour différencier une fonction acide carboxylique (dans **6**) d'une fonction aldéhyde (dans **6bis**) grâce à la spectroscopie IR, on peut regarder :

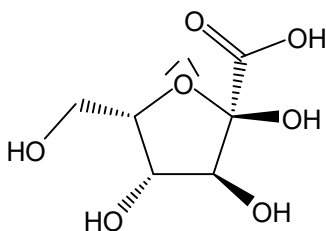
- **la vibration d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ légèrement décalée**, à 1760 cm^{-1} pour un acide carboxylique ou à 1730 cm^{-1} pour un aldéhyde ;
- **la vibration d'élongation de $\text{O}-\text{H}$** présente dans l'acide carboxylique sous forme d'une très large bande centrée à 3000 cm^{-1} et absente pour l'aldéhyde.

Q13.

L'intérêt de transformer **3** en **5** est d'avoir **protéger deux fonctions diol et donc 4 fonctions alcool sur les 5 que comporte 3**. Il est alors possible d'**oxyder sélectivement une seule fonction alcool** lors du passage de **5** à **6**.

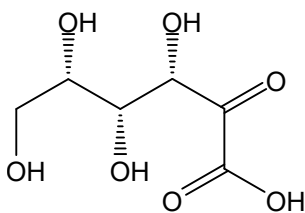
Q14.

La déprotection donne **7** :



7

L'ouverture de l'hémiacétal donne **8** :

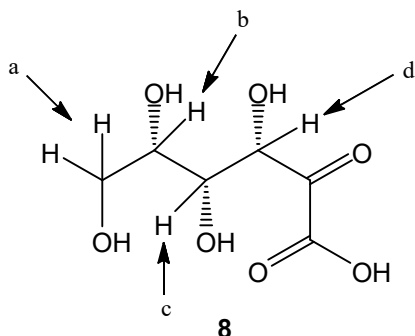


8

Il faut s'aider de **9** pour déterminer simplement la stéréochimie des C^* .

Q15.

Le spectre RMN présente une intégration totale de 5, les H protiques (OH) ne sont pas visibles.



On commence par attribuer a d'intégration 2 qui correspond au seul CH₂. On a un doublet car couplage avec 1 H_b.

Ensuite, on attribue d d'intégration 1 qui donne un doublet donc possède un seul voisin (1 H_c).

Puis c d'intégration 1 qui donne un doublet de doublets car couplage avec 1 H_d et 1 H_b.

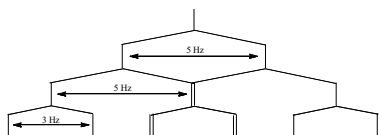
Enfin b d'intégration 1 qui donne un multiplet.

H_b couple avec 2 H_a, comme H_a couple avec H_b avec J = 5 Hz, **J_{ab} = 5 Hz**.

H_b couple avec 1 H_c (J_{bc} = ?).

H_c couple avec 1 H_b et avec 1 H_d, comme H_d couple avec H_c avec une constante J_{cd} = 5 Hz, forcément **J_{bc} = 3 Hz**.

L'allure du signal est donc :



On obtient un triplet de doublets :

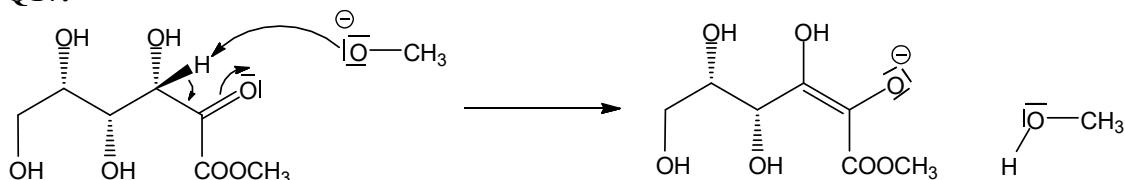


Q16.

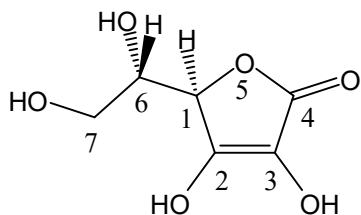
Il y a deux méthodes (au choix) :

- par réaction redox avec Na_(s) :
 $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{Na}_{(s)} = \text{CH}_3\text{-O}^- + \text{Na}^+ + 1/2 \text{H}_{2(g)}$
- par réaction acido-basique avec NaH_(s) :
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaH}_{(s)} = \text{CH}_3\text{-O}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_{2(g)}$

Q17.



Q18.



L'acide ascorbique possède deux carbones asymétriques (C_1 et C_6) et aucun plan de symétrie ni de configuration liée.

Il y a donc $2^2 = 4$ stéréoisomères de l'acide ascorbique.

Ordre de priorité de C_1 :

$O_5 > C_2(OC_3C_3) > C_6(OC_7H) > H$ soit **1R**

Ordre de priorité de C_6 :

$O > C_1(O_5C_2H) > C_7(OHH) > H$ soit **6S**