

DS n°6 – CORRECTION
CONCOURS BLANC
Calculatrice autorisée

Correction Problème n°1 : Liaison hydrogène et liaison halogène (Centrale-Supélec PC 2021)

Q1.

$$Z(\text{F}) = 9$$

configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^5$

Q2.

La configuration se termine en p^5 donc les halogènes sont dans la 5^e colonne du bloc p soit la $2+10+5 = 17^{\text{e}}$ colonne de la classification.

Afin d'avoir une couche pleine et la **configuration stable des gaz nobles**, les halogènes doivent gagner un électron ($ns^2 np^6$), il forme les **ions halogénure X^-** .

Q3.

Lorsqu'on descend dans une colonne, les électrons de la couche externe n sont de plus en plus loin du noyau. Le rayon de Van der Waals augmente dans l'ordre $F < Cl < Br < I$.

Plus l'ion halogénure est volumineux, moins les électrons de valence sont liés au noyau et plus il est polarisable.

La polarisabilité augmente dans l'ordre $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Q4.

Pour être accepteur d'une liaison halogène, il faut être une base de Lewis.

NH_3 possédant un doublet non-liant sur N est une base de Lewis et peut accepter une liaison halogène.

Q5.

Le dioxane à l'aide de ses deux O possédant des doublets non-liants **peut accepter deux liaisons halogènes**, il est donc qualifié d'accepteur ditopique.

Q6.

La directionnalité de la liaison halogène est analogue à celle de la liaison hydrogène, c'est-à-dire que **les trois atomes doivent être préférentiellement alignés : $C-X \cdots |B$** soit une géométrie linéaire.

La liaison halogène est d'autant plus forte que la charge partielle δ^- , associée à la zone « σ -hole » est élevée.

- **Si on raisonne sur la polarité, la force de la liaison halogène sera fonction croissante de l'électronégativité de l'atome d'halogène : $F > Cl > Br > I$.**
- **Si on raisonne sur la polarisabilité, la force de la liaison halogène sera fonction croissante de la taille de l'atome d'halogène : $F < Cl < Br < I$.**

Sur la figure 3, on observe l'ordre suivant pour les rapports de réduction :

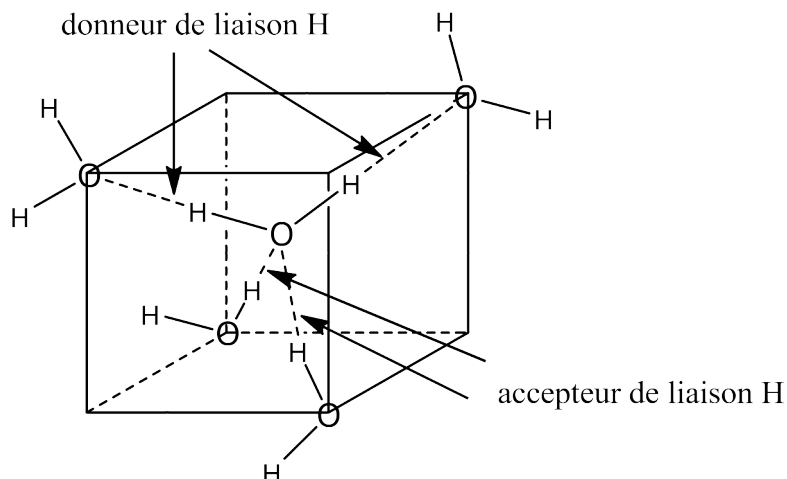
$$RR(Cl-N) > RR(Br-N) > RR(I-N).$$

On en conclut que l'ordre des pouvoirs donneurs s'explique par la polarisabilité des atomes d'halogènes.

Q7.

Un atome d'oxygène est dans un site tétraédrique d'une structure cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène.

La coordinence est de 4 (une molécule d'eau réalise 4 liaisons H : 2 en étant donneur, 2 en étant accepteur).



Q8.

Le cube représenté ci-dessus a pour arête $a/2$ où a est le paramètre de maille de la maille cfc.

La distance entre deux atomes d'O vaut $d(\text{O-O}) = 1/2 \times (a/2 \times \sqrt{3})$.

$$d(\text{O-O}) = a\sqrt{3}/4$$

On a aussi $d(\text{O-O}) = d(\text{O-H}) + d(\text{liaison H})$ avec $d(\text{O-H}) = 96$ pm.

Calcul de a

La densité de la glace vaut $d = 0,92$ soit une masse volumique $\rho = 920$ kg·m⁻³.

$$\rho = (Z \cdot M(\text{H}_2\text{O})) / (N_A \cdot a^3)$$

avec Z population en molécule d'eau de la maille

$$Z = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 = 8$$

8 sommets 6 faces 4 sites T

$$a = [(Z \cdot M(\text{H}_2\text{O})) / (N_A \cdot \rho)]^{1/3}$$

$$a = [(8 \times 18 \cdot 10^{-3}) / (6,02 \cdot 10^{23} \times 920)]^{1/3}$$

$$a = 6,38 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 638 \text{ pm}$$

$$d(\text{O-O}) = 638\sqrt{3}/4$$

$$d(\text{O-O}) = 276 \text{ pm}$$

$$d(\text{liaison H}) = d(\text{O-O}) - d(\text{O-H})$$

$$d(\text{liaison H}) = 276 - 96$$

$$d(\text{liaison H}) = 180 \text{ pm}$$

La longueur d'une liaison H est de 180 pm.

Elle est bien plus longue qu'une liaison covalente O-H (96 pm) et donc beaucoup moins forte.

Q9.

En considérant que chaque molécule d'eau établit 4 liaisons hydrogène, on aura $4 \times Z / 2 = 16$ liaisons hydrogène dans une maille pour $Z = 8$ molécules d'eau (on divise par 2 pour ne pas compter 2 fois chaque fois liaison H).

Ne considérer que la fusion de la glace pour évaluer l'énergie des liaisons hydrogène n'est pas correct, car les liaisons hydrogène sont toujours présentes dans l'eau liquide. **Il est donc plus juste de considérer le passage de la glace à l'état gazeux, dans lequel les molécules d'eau sont trop éloignées pour former des liaisons hydrogène.**

On fait alors l'approximation que l'énergie de dissociation $E(\text{liaison H})$ de la liaison hydrogène peut être directement exprimée en fonction de l'enthalpie standard de fusion et de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau.

On considère $n(\text{H}_2\text{O})$ mol d'eau :

$$n(\text{H}_2\text{O}) \times (\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{eb}}H^\circ(\text{H}_2\text{O})) = n(\text{liaison H}) \times \Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{liaison H})$$

Pour Z molécules d'eau, il y a $2 \cdot Z$ liaisons H donc $n(\text{liaison H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Il vient $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{liaison H}) = (\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{eb}}H^\circ(\text{H}_2\text{O})) / 2$.

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{liaison H}) = (6 + 40) / 2$$

$$\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{liaison H}) = 23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'énergie de dissociation d'une liaison H ($23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est bien plus faible que celle d'une liaison covalente O-H ($459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ce qui est cohérent avec les longueurs de liaisons (cf Q8).

Q10.

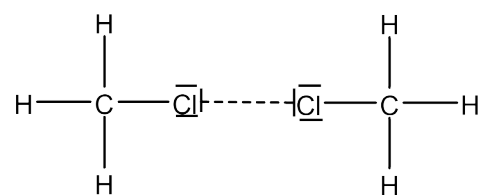
Lors du passage de la glace à H_2O gaz, on casse toutes les liaisons H, donc lors du passage de la glace à l'eau liquide on ne casse qu'une fraction des liaisons H égale à :

$$\alpha = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) / (\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_{\text{eb}}H^\circ(\text{H}_2\text{O})) = 6 / (6 + 40) = 0,13.$$

Lors de la fusion de la glace, on dissocie 13 % des liaisons H.

Q11.

dimère de CH_3Cl :



On peut vérifier grâce aux valeurs pour les couples ($\text{CH}_3\text{Br}/\text{CH}_3\text{Cl}$) et ($\text{CHFBr}/\text{CHFCl}$) que la **liaison halogène est plus forte pour Br que pour Cl** comme cela a été prédit en Q6 en accord avec la polarisabilité de Br supérieure à celle de Cl.

Pour les molécules présentant un atome de fluor, l'énergie de la liaison halogène est plus grande que pour les molécules homologues non fluorées. **L'atome de fluor, très électronégatif, induit une forte déformation du nuage électronique de la liaison C-X (X = Br ou Cl), accroissant le « σ -hole » et donc la liaison halogène.**

Q14.

Dans le diiode la HO est de type σ liante. **Dans l'ion triiodure, la HO est désormais non-liante** (elle correspond à la σ étirée).

La HO étant moins liante, la longueur de la liaison augmente.

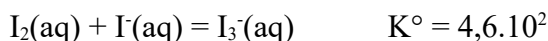
Q15.

$I_2(s)$ se solubilise sous forme de $I_2(aq)$ et $I_3^-(aq)$.

$$s' = [I_2(aq)] + [I_3^-(aq)]$$

Dans l'eau pure : $I_2(s) = I_2(aq)$

à l'équilibre $[I_2(aq)] = s$.



à l'équilibre $K^\circ = ([I_3^-(aq)] \cdot c^\circ) / ([I_2(aq)] \cdot [I^-(aq)])$

avec $[I_2(aq)] = s$ et $[I^-(aq)] = [I^-(aq)]_0 - [I_3^-(aq)]$

$$K^\circ = ([I_3^-(aq)] \cdot c^\circ) / (s \cdot ([I^-(aq)]_0 - [I_3^-(aq)]))$$

il vient $[I_3^-(aq)] = s \cdot [I^-(aq)]_0 \cdot K^\circ / (K^\circ \cdot s + c^\circ)$

$$[I_2(aq)] = s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[I_3^-(aq)] = 1,36 \cdot 10^{-3} \times 0,5 \times 4,6 \cdot 10^2 / (1,36 \cdot 10^{-3} \times 4,6 \cdot 10^2 + 1) = 0,192 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cela donne $s' = 0,194 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solubilité du diiode est 140 fois plus grande dans la solution de I^- .

L'existence de la liaison halogène (forte dans ce cas là puisqu'elle a un caractère covalent) permet un accroissement considérable de la solubilité du diiode dans l'eau en présence d'un accepteur de liaison halogène. L'essentiel du diiode passant en solution l'est sous forme d'ion triiodure.

Q16.

$$M_{\text{air}} = x(O_2) \cdot M(O_2) + x(N_2) \cdot M(N_2)$$

L'air est un mélange de N_2 (80%) et O_2 (20%) en 1^{re} approximation.

$$M_{\text{air}} = 0,20 \times 32,0 + 0,80 \times 28,0$$

$$M_{\text{air}} = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La densité d'un gaz par rapport à l'air s'exprime par : $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}$.

Dans le modèle des gaz parfaits : $\rho = m/V = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{PM}{RT}$.

$$\text{Il vient } d = \frac{\frac{PM}{RT}}{\frac{PM_{\text{air}}}{RT}} = \frac{M}{M_{\text{air}}}$$

La densité d'un gaz s'exprime par $d = M/M_{\text{air}}$ avec M la masse molaire du gaz.

Q17.

densité initiale :

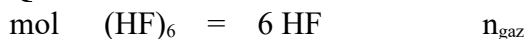
$$d_i = M((HF)_n) / M_{air} = n \cdot M(HF) / M_{air}$$

$$n = d_i \times M_{air} / M(HF)$$

$$n = 4,14 \times 28,8 / (1+19) = 5,96$$

n = 6, l'assemblage supramoléculaire est (HF)₆.

Q18.



$$\text{EI} \quad n_0 \quad 0$$

$$\text{EF} \quad n_0 - \xi \quad 6\xi \quad n_0 + 5\xi$$

$$= n_0(1-\alpha) \quad = 6\alpha n_0 \quad = n_0(1+5\alpha)$$

en posant le taux de dissociation $\alpha = \xi / \xi_{\text{max}} = \xi / n_0$

densité finale :

$$d_f = (x((HF)_6) \cdot M((HF)_6) + x(HF) \cdot M(HF)) / M_{air}$$

$$d_f = (1-\alpha)/(1+5\alpha) \times 6 \cdot M(HF) / M_{air} + 6\alpha/(1+5\alpha) \times M(HF) / M_{air}$$

$$d_f = 6 \cdot M(HF) / ((1+5\alpha)M_{air})$$

$$\alpha = 1/5 \times [(6 \cdot M(HF)) / (d_f \cdot M_{air}) - 1]$$

$$\alpha = 1/5 \times [(6 \times 20) / (2,07 \times 28,8) - 1] = 0,203$$

Le taux de dissociation vaut 20 %.

à l'équilibre : $K^\circ = Q$

$$K^\circ = (P(HF)/P^\circ)^6 / (P((HF)_6)/P^\circ)$$

$$K^\circ = P(HF)^6 / (P((HF)_6) \cdot P^{\circ 5})$$

avec $P_i = x_i \cdot P = n_i / n_{\text{gaz}} \cdot P$

$$K^\circ = n(HF)^6 / (n((HF)_6) \cdot n_{\text{gaz}}^5) \times (P/P^\circ)^5$$

$$K^\circ = (6\alpha)^6 / ((1-\alpha)(1+5\alpha)^5) \times (P/P^\circ)^5$$

avec $\alpha = 0,203$ et $P = 1$ bar, on obtient :

$$K^\circ = \mathbf{0,123}$$

Q19.

On part d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

D'après la loi de Van't Hoff : $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$

$$d \ln K^\circ = \Delta_r H^\circ dT / RT^2$$

La réaction étudiée est $(HF)_6 = 6 \text{ HF}$, il y a des dissociations de liaisons dans le sens direct ce qui est endothermique, on a $\Delta_r H^\circ > 0$.

Si on augmente T alors $dT > 0$, or $\Delta_r H^\circ > 0$, on a $d \ln K^\circ > 0$.

$\ln K^\circ$ augmente et donc K° augmente (\ln est une fonction croissante).

On a alors $Q < K^\circ$, le système évolue spontanément dans le sens direct pour atteindre un nouvel état d'équilibre en faveur de HF, donc α augmente.

En augmentant la température, le taux de dissociation augmente.

Q20.

On part d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

$Q = n(\text{HF})^6 / (n(\text{HF})_6 \cdot n_{\text{gaz}}^5) \times (P/P^\circ)^5$ (établi à la question précédente).

Si on augmente P (à n fixé), Q augmente.

On a alors $Q > K^\circ$, le système évolue spontanément dans le sens indirect pour atteindre un nouvel état d'équilibre en faveur de $(\text{HF})_6$, donc α diminue.

En augmentant la pression, le taux de dissociation diminue.

Q21.

On commence par attribuer les différents domaines :

1/2 correspond à un équilibre acidobasique (frontière verticale) d'où 1 : HF et 2 : F⁻

1 : HF ; 2 : F⁻ ; 3 : HF₂⁻

Pour le couple HF/F⁻ : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([F^-]/[\text{HF}])$.

A la frontière 1/2 : $[\text{HF}] = [F^-]$, et donc $\text{pH} = \text{pK}_a$

Par lecture graphique $\text{pH} = 3,2$.

$\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$

Q22.

$2 \text{HF} = \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$

à l'équilibre $K^\circ = Q : K^\circ = [\text{H}^+].[HF_2^-]/[\text{HF}]^2$

C est la concentration totale en élément fluor : $C = [\text{HF}] + [F^-] + 2[HF_2^-]$

On se place en un point particulier : sur la frontière 1/3 à $\text{pH} = 0$ et $\log C = 2,5$

$\text{pH} = 0$ donne $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

sur la frontière 1/3 : F⁻ est négligeable, $C = [\text{HF}] + 2[HF_2^-]$ et $[\text{HF}] = 2[HF_2^-]$

$[\text{HF}] = C/2$ et $[HF_2^-] = C/4$

$K^\circ = 1 \times (C/4) / (C/2)^2 = 1/C$

$K^\circ = 10^{-2,5} = 3,2 \cdot 10^{-3}$

Q23.

frontière 2/3 : $2 \text{F}^- + \text{H}^+ = \text{HF}_2^-$

à l'équilibre $K^{\circ\prime} = Q : K^{\circ\prime} = [HF_2^-]/([H^+][F^-]^2)$

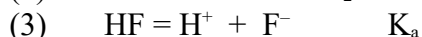
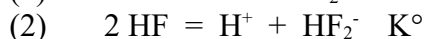
sur la frontière 2/3 : HF est négligeable, $C = [F^-] + 2[HF_2^-]$ et $[F^-] = 2[HF_2^-]$

$[F^-] = C/2$ et $[HF_2^-] = C/4$

$K^{\circ\prime} = (C/4) / ([H^+].(C/2)^2) = 1 / ([H^+].C)$

$C = 1/(K^{\circ\prime}.[H^+])$

$\log C = -\log K^{\circ\prime} + \text{pH}$



$$(1) = (2) - 2 \times (3)$$

$$K^{\circ'} = K^{\circ} / K_a^2$$

$$K^{\circ'} = 10^{-2,5} / (10^{-3,2})^2 = 10^{3,9}$$

L'équation de la frontière 2/3 est $\log C = -3,9 + \text{pH}$.

Q24.

Le contact anion/cation a lieu sur la demi-diagonale du cube d'arête a : $r_+ + r_- = a\sqrt{3}/2$

Dans le cas d'un anion plus gros que la cation :

anion aux sommets et cation au centre

le non contact anion/anion sur l'arête impose $2r_- < a$

$$2r_- < 2/\sqrt{3} (r_+ + r_-)$$

$$\text{cela donne } r_-/r_+ > \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

Dans le cas d'un cation plus gros que l'anion :

cation aux sommets et anion au centre

le non contact cation/cation sur l'arête impose $2r_+ < a$

$$2r_+ < 2/\sqrt{3} (r_+ + r_-)$$

$$\text{cela donne } r_-/r_+ > \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

Q25.

Pour NH_4Cl : $r(\text{Cl}^-) > r(\text{NH}_4^+)$

$$r(\text{NH}_4^+)/r(\text{Cl}^-) = 148/181 = 0,818 > 0,732$$

NH_4Cl peut cristalliser selon cette structure.

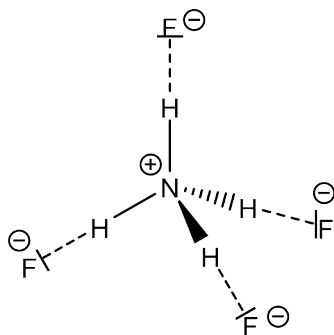
Pour NH_4F : $r(\text{NH}_4^+) > r(\text{F}^-)$

$$r(\text{F}^-)/r(\text{NH}_4^+) = 136/148 = 0,919 > 0,732$$

NH_4F peut cristalliser selon cette structure.

Q26.

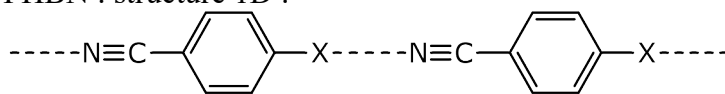
Dans le cas de NH_4F , il est possible de réaliser des **liaisons H** entre NH_4^+ et F^- ce qui donne une coordinence de 4 :



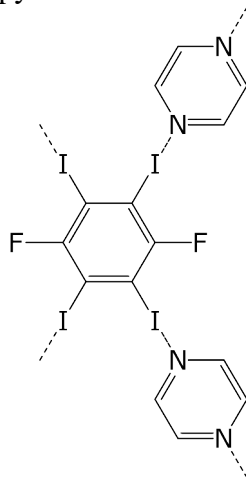
ceci n'est pas possible avec Cl^- .

Q27.

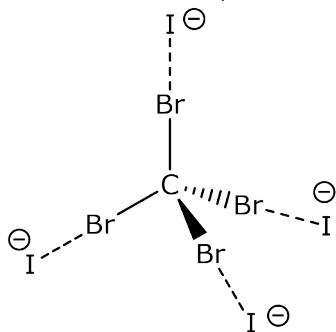
PHBN : structure 1D :



pyrazine + TIFB : structure 2D :



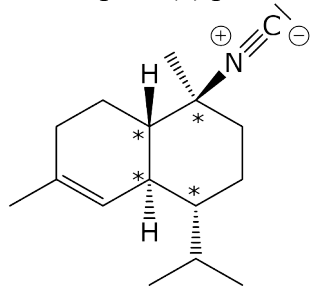
ion iodure + CBr₄ : structure 3D



Correction Problème n°2 : Synthèse énantiosélective d'un agent « antifouling » naturel (CAPES externe 2012)

A1.

Le composé (1) possède 4 carbones asymétriques :



(1)

A2.

La double liaison C=C dans le cycle est bloquée. La molécule ne présente pas de plans de symétries ni de carbones asymétriques liés.

(1) possède donc $2^4 - 1 = 15$ stéréoisomères.

A3.

ordre de priorité : $N > C((CCH)) > C(CHH) > C(HHH)$

Le C* est de configuration **S**.

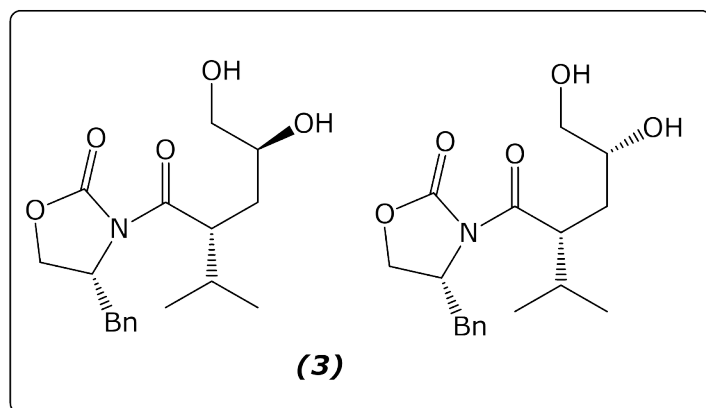
A4.

(+) signifie que le composé est **dextrogyre**, c'est-à-dire qu'il fait **tourner dans le sens horaire le plan de polarisation** d'une lumière polarisée plane arrivant sur l'observateur.

B1.

On fixe deux groupes -OH sur la double liaison C=C, on crée un nouveau carbone asymétrique.

On obtient :

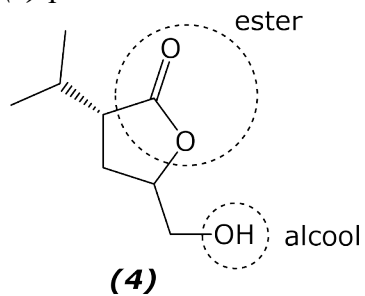


(3)

Les deux stéréoisomères de (3) ne diffèrent que d'un carbone asymétrique sur 3, ils forment un couple de **diastéréoisomères**.

B2.

(4) possède une fonction ester et une fonction alcool :



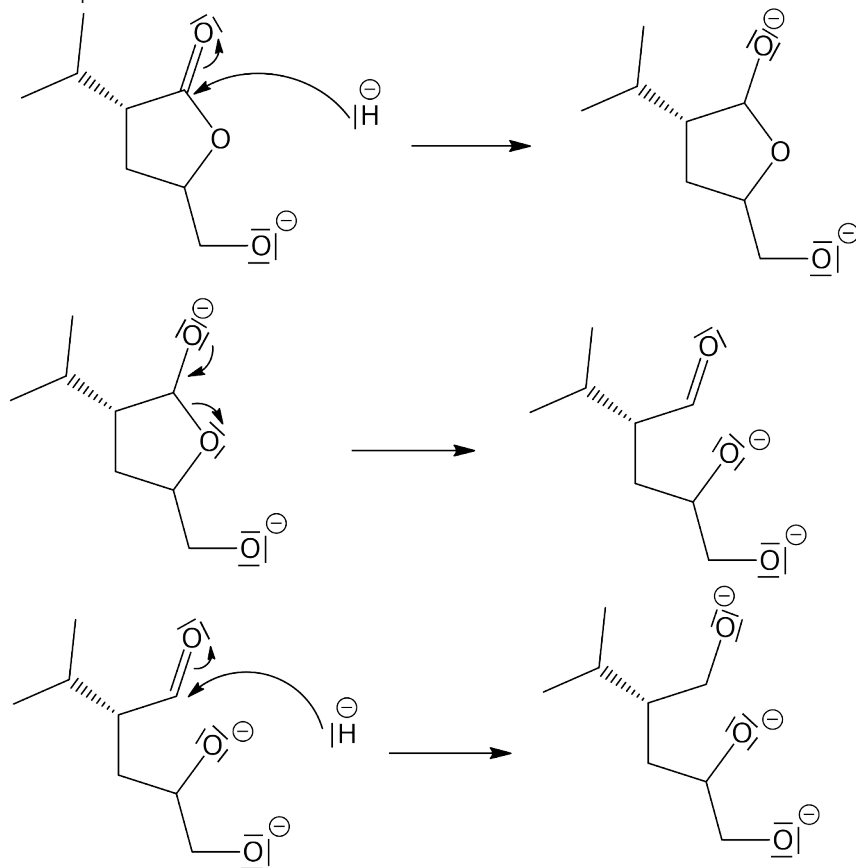
C1.

LiBH_4 est un donneur d'hydrure H^- .

Il réalise une réduction de (5).

C2.

LiBH_4 est un donneur de H^- .



BH_4^- peut libérer 4 H^- .

Chaque fonction ester nécessite 2 H^- pour être réduite en alcool.

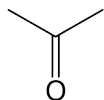
Il faut donc 4 équivalents de H^- pour réduire (5).

Il faut introduire au minimum 1 équivalent de LiBH_4 .

C3.

Le passage de (6) à (7) est une **acétalisation**.

On utilise ici la **propanone** comme réactif.



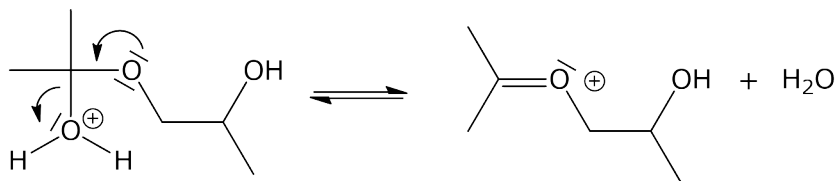
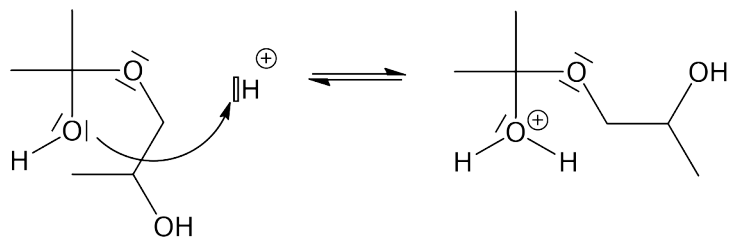
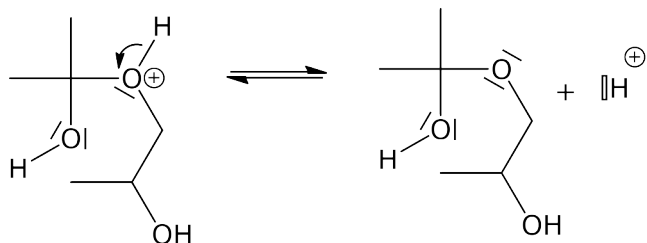
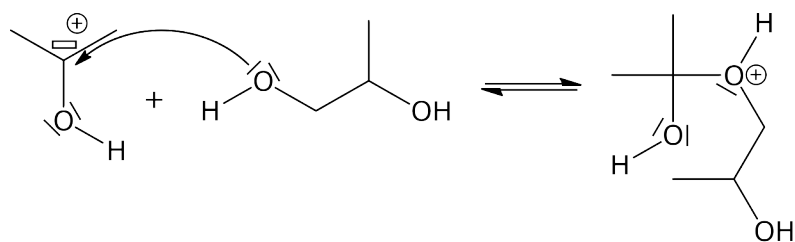
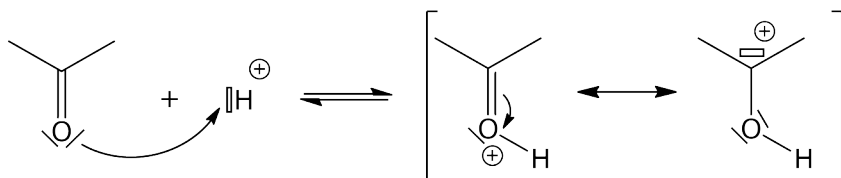
Les conditions sont les suivantes :

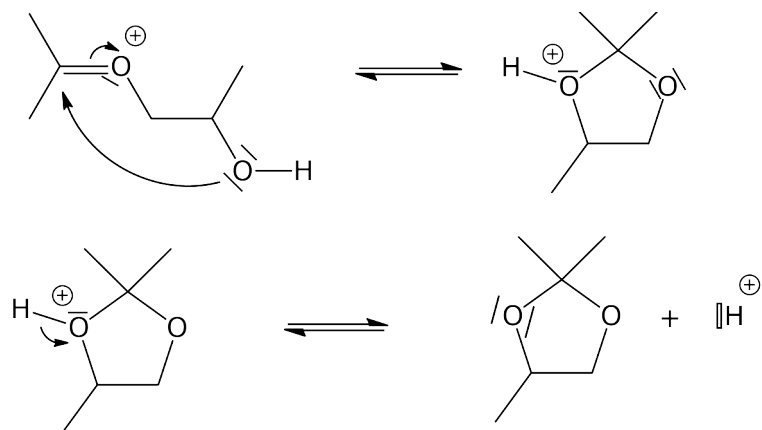
- **catalyse acide (APTS) ;**
- **déplacement de l'équilibre par retrait de l'eau formée par distillation de l'hétéroazéotrope eau/cyclohexane à l'aide d'un montage Dean-Stark.**

C4.

(6) est remplacé par le propane-1,2-diol.

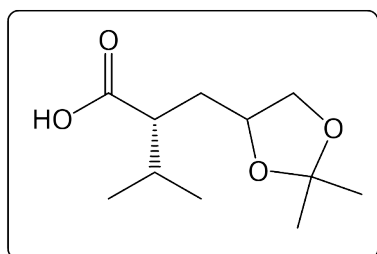
L'APTS fournit les ions H^+ .





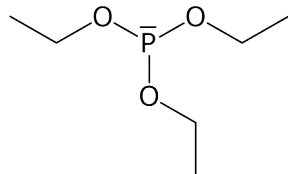
C5.

Avec un oxydant fort, on sur-oxyde l'aldéhyde en acide carboxylique, pour obtenir :

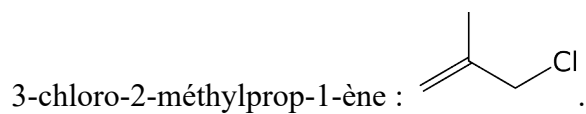


C6.

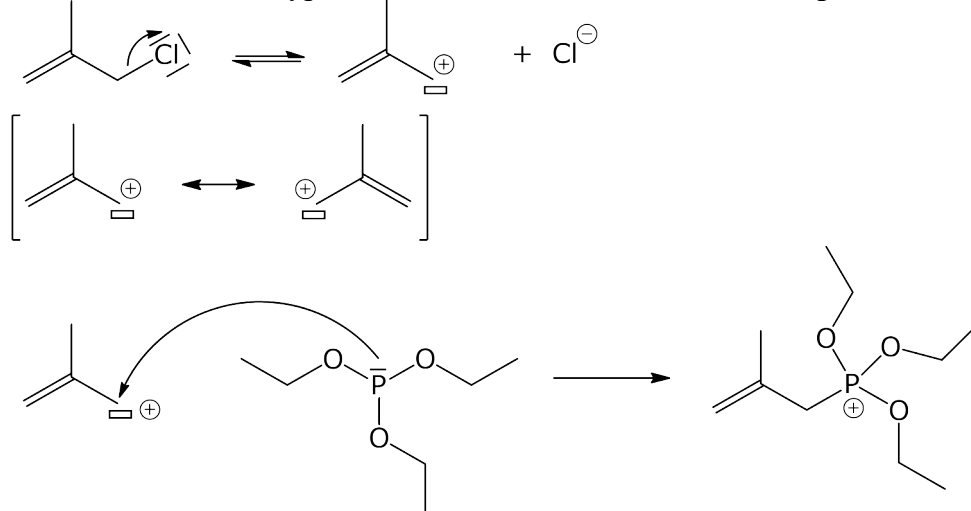
P est dans la même colonne que N, il a donc 5 électrons de valence.

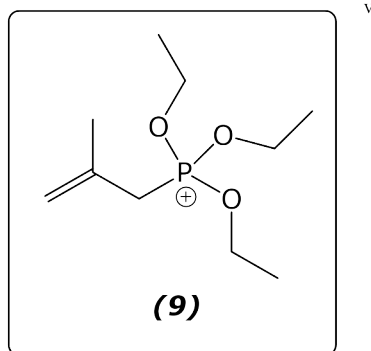


P possède un doublet non-liant, l'atome de P est un site nucléophile.



Le mécanisme est de type **SN₁** car le carbocation est stabilisé par délocalisation de la charge +.

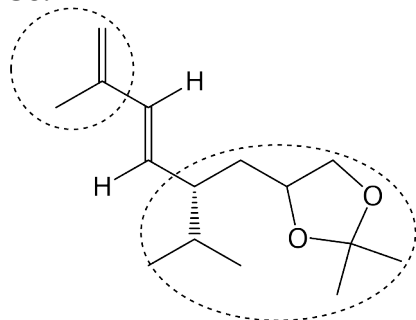




C7.

Un chauffage à reflux permet d'augmenter la température du milieu afin d'accélérer la réaction sans perte de matière.

C8.



Les groupes prioritaires sont entourés ($C > H$).

La double liaison est E.

La réaction ne formant qu'un seul des deux diastéréoisomères (le E et non le Z), la réaction est diastéréosélective.

C9.

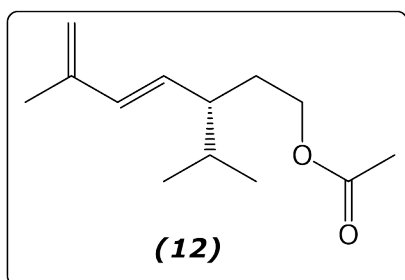
Le composé (6) possède trois fonctions -OH.

Le passage à (7) permet de protéger la fonction 1,2-diol afin de ne laisser libre qu'un seul -OH qui subit ensuite l'oxydation en aldéhyde puis l'allongement de la chaîne carbonée.

Sans cette protection, l'autre fonction -OH terminale aurait été en concurrence.

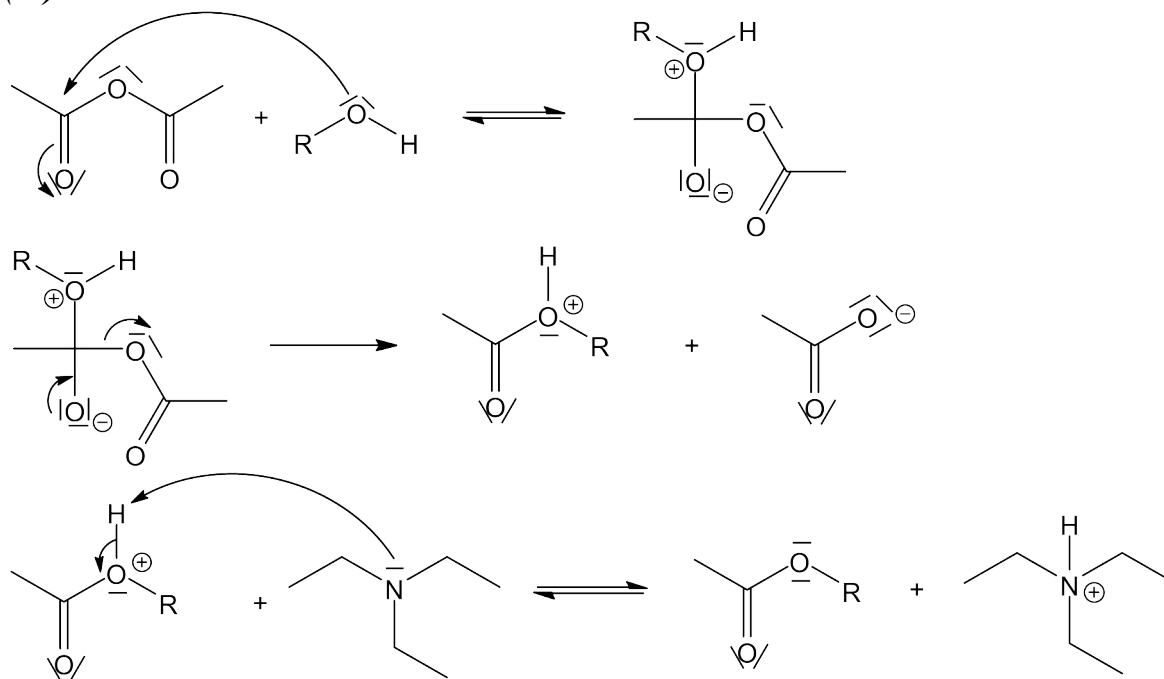
D1.

On réalise un estérification de (II) avec l'anhydride éthanoïque pour former :



D2.

(11) est noté R-OH



La triéthylamine permet la **déprotonation finale** pour obtenir l'ester.

E1.

(12') C₄H₆O₂

nombre d'insaturations $n = (4 \times 2 + 2 - 6) / 2 = 2$

Bandes caractéristiques IR :

1732 cm⁻¹ : élongation C=O

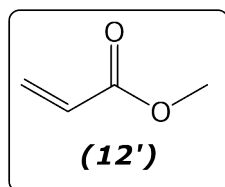
1636 cm⁻¹ : élongation C=C

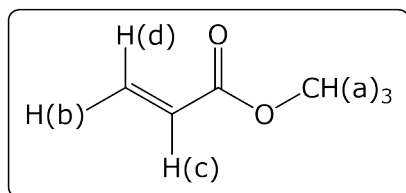
On retrouve ici les deux insaturations.

Données RMN ¹H :

3 signaux avec $\delta > 5,8$ ppm, ce qui correspond à 3 H éthyléniques

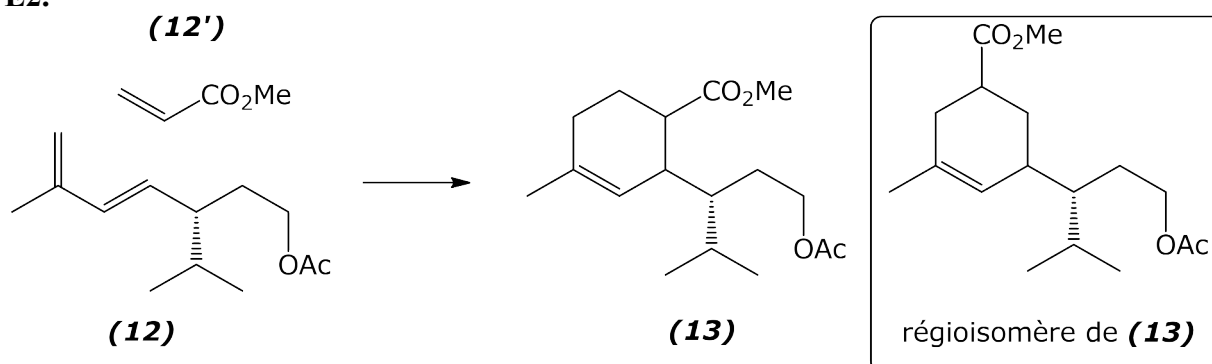
signal a d'intégration 3 : -CH₃ ; déblindé par O (3,76 ppm) d'où -O-CH₃



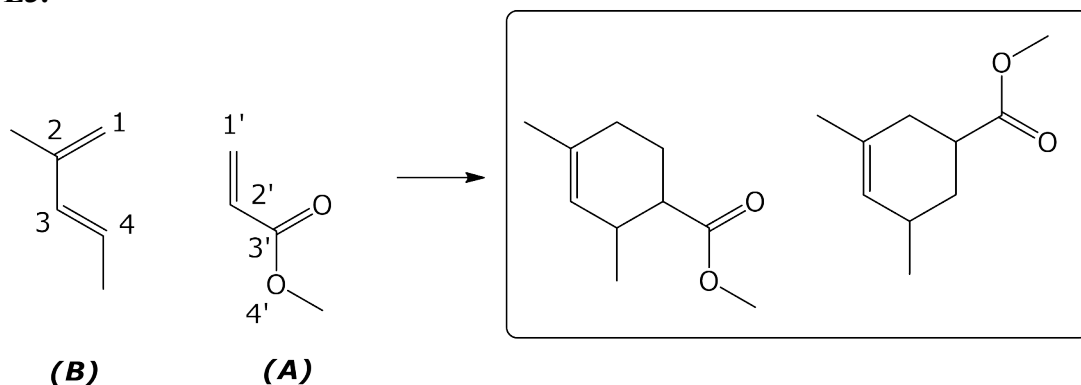


H(b) couple avec H(d) à 1,5 Hz et H(c) à 10,6 Hz
H(c) couple avec H(b) à 10,6 Hz et H(d) à 17,4 Hz
H(d) couple avec H(b) à 1,5 Hz et H(c) à 17,4 Hz

E2.



E3.



E4.

Il faut comparer les deux $\Delta E = E(BV) - E(HO)$

$$BV_A / HO_B : \Delta E_1 = (\alpha - 0,44 \beta) - (\alpha + 0,48 \beta) = -0,92 \beta$$

$$BV_B / HO_A : \Delta E_2 = (\alpha - 0,71 \beta) - (\alpha + \beta) = -1,71 \beta$$

$$\beta < 0$$

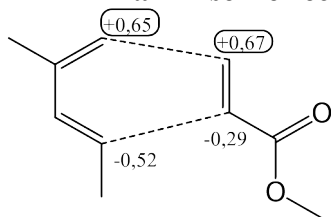
$$\Delta E_1 < \Delta E_2$$

L'interaction principale est celle où l'écart d'énergie BV/HO est le plus faible.

L'interaction la plus favorable est celle entre la BV de A et la HO de B.

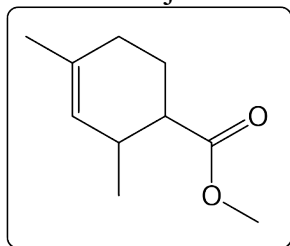
E5.

Afin de **maximiser le recouvrement**, ce sont les deux gros coefficients qui interagissent ensemble.



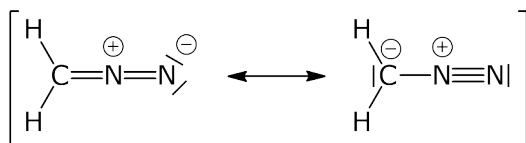
HO (B) **BV (A)**

On forme majoritairement :



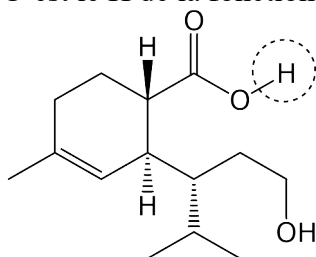
F1.

CH_2N_2 : nombre d'électrons de valence : $4 + 2 + 2 \times 5 = 16$



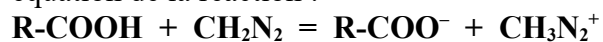
F2.

C'est le H de la fonction acide carboxylique qui est le plus acide :



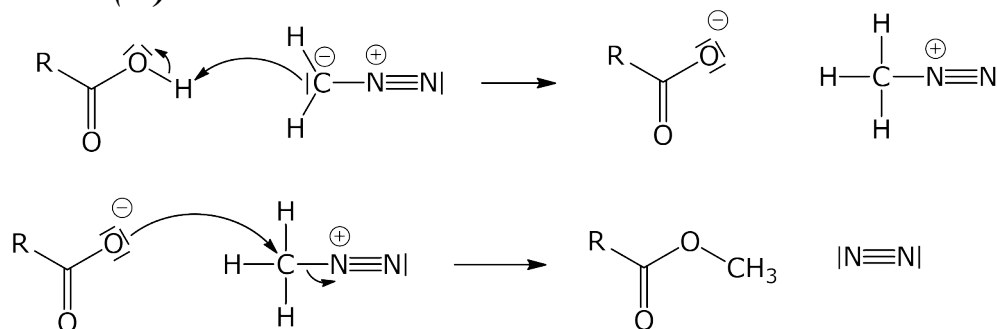
(14)

équation de la réaction :



F3.

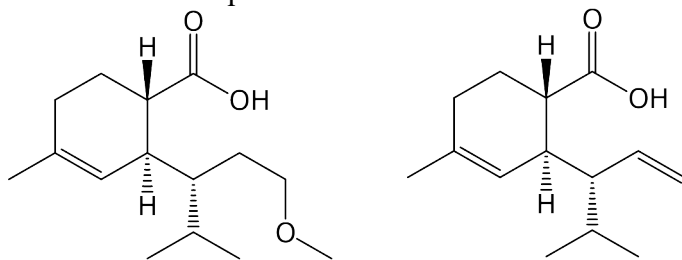
On note (14) : RCOOH



F4.

L'utilisation de méthanol en milieu acide et chauffage n'est **pas compatible avec la fonction alcool** présente dans (14).

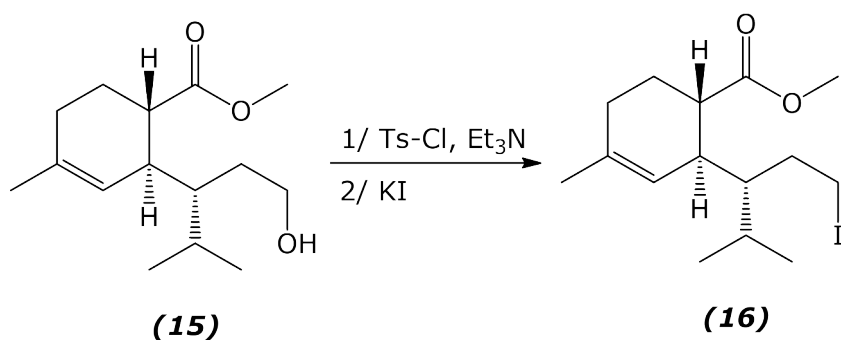
On peut envisager une déshydratation intermoléculaire qui donne un éther ou une déshydratation intramoléculaire qui donne un alcène :



Le diazométhane permet de former un ester méthylique de manière chimiosélective.

F5.

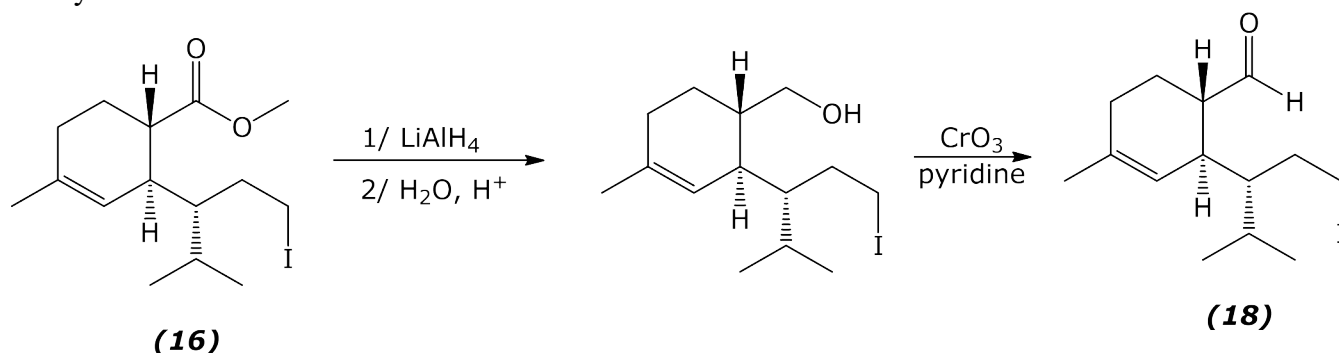
Il faut éviter de réaliser l'halogénéation en milieu acide avec HI pour éviter l'hydrolyse de la fonction ester.



On active la nucléofugacité de la fonction -OH en -OTs, puis on réalise une SN avec I⁻.

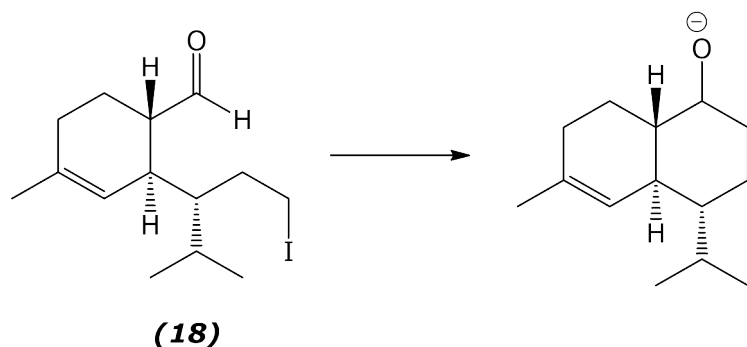
F6.

On réduit la fonction ester en alcool primaire, puis on oxyde de manière ménagée l'alcool primaire en aldéhyde.



G1.

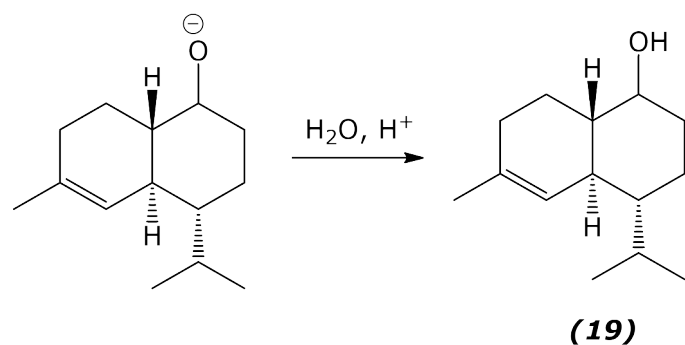
On forme l'organomagnésien de (18) qui réalise ensuite une cyclisation intramoléculaire par addition nucléophile sur la fonction aldéhyde. Enfin on réalise l'hydrolyse acide pour obtenir (19).



réactif : Mg_(s)

solvant : diéthyléther (Et₂O)

conditions opératoires : milieu anhydre



réactif : solution de (NH₄⁺ ; Cl⁻) ou de H₂SO₄ dilué

solvant : eau

conditions opératoires : à froid

G2.

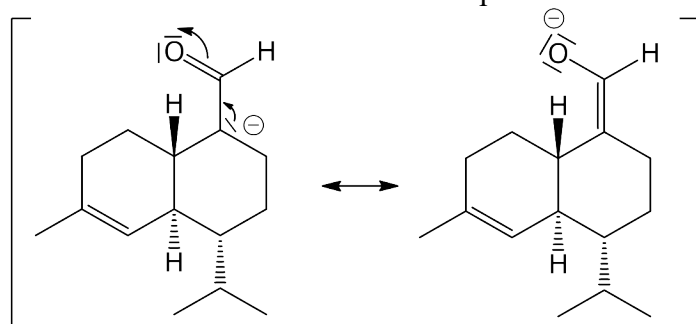
Pour oxyder l'alcool secondaire en cétone, on peut utiliser :

CrO₃ dans la pyridine ou CrO₃ dans H₂SO₄.

On réaliser une **oxydation**.

H1.

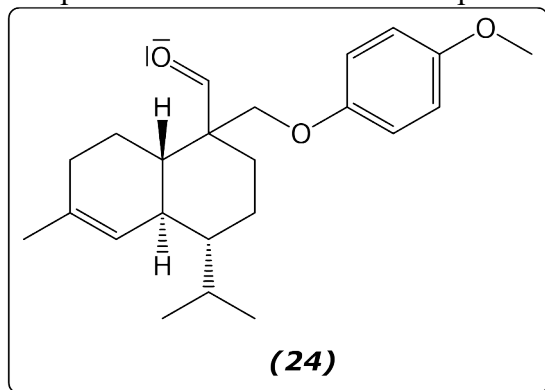
tBuOK donne tBuO⁻ qui est une base forte.
Cette base arrache le H en α de C=O pour former :



L'anion (22) est stabilisé par la délocalisation de la charge -.

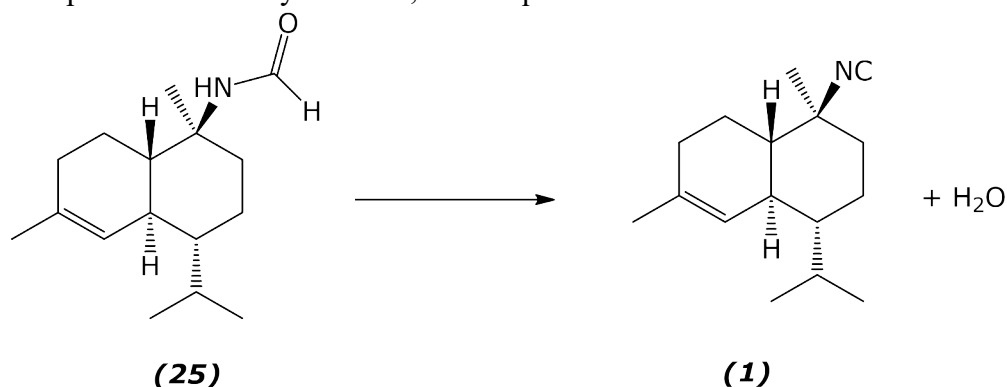
H2.

Il se produit une substitution nucléophile entre (22) et (23) :



I1.

Il se produit une déshydratation, soit l'équation bilan :



I2.

(25) C₁₆H₂₇NO M = 249 g·mol⁻¹ n₂₅ = 6,3·10⁻³ / 249 = 2,53·10⁻⁵ mol
(1) C₁₆H₂₅N M = 231 g·mol⁻¹ n₁ = 5,5·10⁻³ / 231 = 2,38·10⁻⁵ mol
Le rendement est défini comme $\rho = n_1/n_{1\max} = n_1/n_{25} = 2,38/2,53 = 0,94$

Le rendement est de 94 %.

I3.

On sèche la phase organique avec du **sulfate de magnésium MgSO₄ anhydre**.