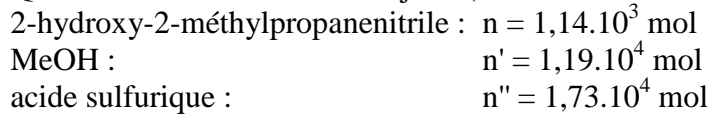


DS n°2

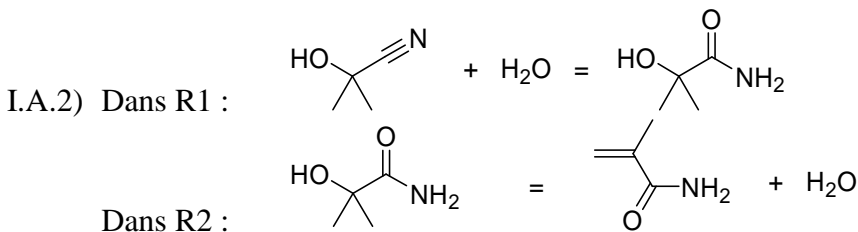
Centrale PC 2017

I.A.1) Quantités de matière mises en jeu (on utilise $n_k = m_k/M_k$) :



Le 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile est limitant ; on attend donc au maximum une masse de MMA, $m_{MMA} = n \cdot M_{MMA} = 1,14$ tonnes.

On en déduit le rendement : **Rdt = 88%**



Remarque : l'eau provient de la solution concentrée d'acide sulfurique.

I.A.3) On calcule l'enthalpie standard de la réaction d'hydratation du nitrile par la loi de Hess :

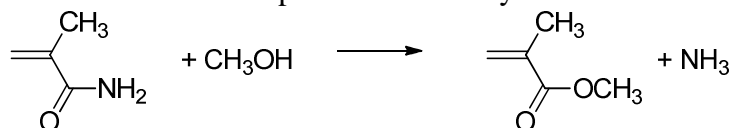
$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_k \Delta_f H^\circ(k) = -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réaction étant **exothermique**, un **système de refroidissement est nécessaire** pour conserver une température constante.

I.A.4) Dans R1, l'eau est un réactif qui doit être **ajouté**. Dans R2, l'eau est un produit qui doit être **évacué**. Impossible de faire cela dans un unique réacteur.

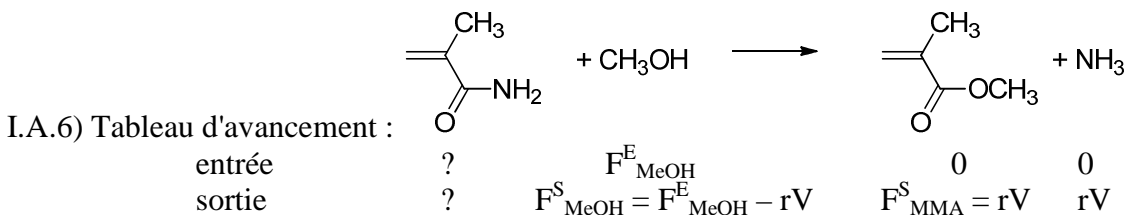
De plus R1 doit être **refroidi** (question précédente) tandis que dans R2, on a une déshydratation d'alcool, réaction généralement endothermique, pour laquelle il faut **chauffer**.

I.A.5) L'équation de formation du MMA à partir du méthacrylamide s'écrit :



L'ammoniac formé, réagit ensuite avec l'acide sulfurique selon : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4(\text{HSO}_4)$. Le méthanol et l'acide sulfurique sont en excès d'après la première question, ils font donc partie des composés sortant de R3 via deux courants distincts.

On retrouve bien les espèces chimiques sortant du réacteur R3 indiquées dans l'annexe.



donc $F_{\text{MeOH}}^{\text{S}} = F_{\text{MeOH}}^{\text{E}} - rV = F_{\text{MeOH}}^{\text{E}} - F_{\text{MMA}}^{\text{S}}$ avec des flux en mole
 $D_{\text{MeOH}}^{\text{S}}/M_{\text{MeOH}} = D_{\text{MeOH}}^{\text{E}}/M_{\text{MeOH}} - D_{\text{MMA}}^{\text{S}}/M_{\text{MMA}}$ avec des flux en masse $D_k/M_k = F_k$

$$D_{\text{MeOH}}^{\text{E}} = D_{\text{MeOH}}^{\text{S}} + D_{\text{MMA}}^{\text{S}} \cdot M_{\text{MeOH}}/M_{\text{MMA}}$$

$$D_{\text{MeOH}}^{\text{E}} = \omega_{\text{MeOH}} D_A + \omega_{\text{MMA}} D_A \cdot M_{\text{MeOH}}/M_{\text{MMA}}$$

AN : $D_{\text{MeOH}}^{\text{E}} = 1,13 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$

ENS Lyon 2019 : Cinétiques de décoloration impliquant l'hypochlorite de sodium.

22. Temps de passage

Par définition $\tau = V / Q_e$ où Q_e est le **débit en volume global** mesuré à l'entrée

Or il y a deux courants d'alimentation donc $Q_e = 2D_e = D_S$ donc $\tau = V / D_S$

23. Bilan de matière pour le FCF : réaction d'équation 1 $FCF + 1 ClO^- \rightarrow$ Produit

$$\begin{array}{rcll} E & + & P & = & S & + & Ac \\ F_{FCF}^E & - & 1 vV & = & F_{FCF}^S & + & 0 & \text{en régime permanent} \\ D_e \cdot c_e & - & vV & = & D_S \cdot c_{S,perm} \\ D_e \cdot c_e - D_S \cdot c_{S,perm} & = & vV \end{array}$$

d'où $v = (D_S/V) \cdot (c_e/2 - c_{s,perm})$ soit $v = (c_e - 2 \cdot c_{s,perm}) / 2\tau$

24. Seul FCF absorbe. À l'entrée, comme les débits d'eau de javel et de FCF sont égaux, il y a une dilution d'un facteur 2 donc $A_0 = \epsilon \cdot l \cdot c_e/2$ d'où $c_e = 2 \cdot A_0 / \epsilon \cdot l$

A la sortie : $c_{s,perm} = A_{perm} / \epsilon \cdot l$

25. On déduit des deux questions précédentes : $v = (A_0 - A_{perm}) / (\epsilon \cdot l \cdot \tau)$

26. Les données de la figure 4 montrent que ClO^- est en très large excès sur le colorant (facteur 10^3), donc sa concentration dans le réacteur est pratiquement égale à la moitié de la concentration d'entrée (**dilution de la solution d'eau de Javel** par le même volume de la solution de colorant).

27. Si $\alpha = 0$, alors $v = k_{app} = (A_0 - A_{perm}) / (\epsilon \cdot l \cdot \tau)$ donc $A_{perm} = A_0 - k' \cdot \tau$, avec $k' = \epsilon \cdot l \cdot k_{app}$.

28. Si $\alpha = 1$, alors $v = k_{app} \cdot c_{s,perm} = k_{app} \cdot A_{perm} / (\epsilon \cdot l)$

Or, d'après 25, $v = (A_0 - A_{perm}) / (\epsilon \cdot l \cdot \tau)$, donc $A_0 / A_{perm} = 1 + k_{app} \cdot \tau$

29. **Le modèle de l'ordre 1 (figure 6) montre un bien meilleur accord avec l'expérience** que celui de l'ordre 0 (figure 5), donc $\alpha = 1$.

k_{app} est le coefficient directeur de la droite de régression : $k_{app} \approx 2,83 \times 10^{-3} s^{-1}$

30. Protocole pour déterminer β

On mesure de la même façon k_{app} pour différentes concentrations c_{javel} en ion ClO^- : la réaction est d'ordre 1 par rapport à ClO^- si k_{app} est proportionnel à c_{javel} .

CCP PC2 1999

I. Stéréochimie

1. Les atomes de **carbone n°2, 3, 4 et 14 sont asymétriques.**

2. Pour C2 : $C1 > C3 > C6 > H$

En effet : $C1 = (O, O, C5)$; $C3 = (C4, C12, H)$ et $C6 = (C7, H, H)$.

donc **C2 est R.**

Pour C3 : $C4 > C2 > C12 > H$

En effet : $C4 = (O, C5, H)$; $C2 = (C1, C6, H)$ et $C12 = (C13, C13, H)$.

Au 1^{er} rang, il y a ambiguïté entre C2 et C12.

donc **C3 est R.**

Au 2^{ème} rang :

C2	C1 = (O, O, C)	>	C12	C13 = (C12, C14, H)
	C6 = (C, H, H)			C13 = (Φ, Φ, Φ)
	H			H

Pour C4 : O > C3 > C5 > H

donc **C4 est R**.

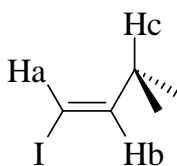
En effet : C3 = (C2, C12, H) et C5 = (C1, H, H).

3. La liaison **C7–C8 est Z** (C6 et C9 du même côté) et la liaison **C12–C13 est E** (C3 et C14 de part et d'autre de C=C).

4. On attend les **vibrations d'élongation** des liaisons :

* O–H (vers 3300 cm⁻¹) * C=C (vers 1650 cm⁻¹) * C=O (vers 1700 cm⁻¹)

Les liaisons C=C et C=O sont **conjuguées** donc affaiblies et vibrent donc à des fréquences ou nombres d'onde **abaissés d'environ 30 cm⁻¹**. On peut le voir en écrivant les formules mésomères limites et visualiser qu'elles ont un caractère de liaison simple.



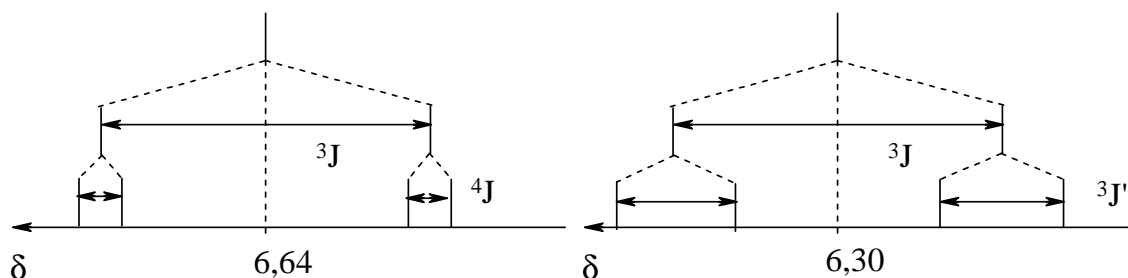
5. Notons **C** de la manière suivante :

Le proton Ha est vinylique et déblindé par l'atome d'iode assez proche donc $\delta(a) = 6,64$ ppm.

Le proton Hb est vinylique et peu déblindé par l'atome d'iode plus éloigné donc $\delta(b) = 6,30$ ppm.

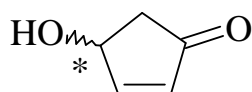
Le proton Ha est couplé avec Hb ($^3J = 14$ Hz) et avec Hc ($^4J = 2$ Hz) donc son signal est un double doublet ou dd.

Le proton Hb est couplé avec Ha ($^3J = 14$ Hz) et avec Hc ($^3J' = 5,5$ Hz) donc son signal est un double doublet ou dd.



II. Synthèse des matières premières

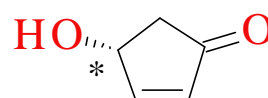
6. On a réduit une fonction C=O donc on peut



former

Le carbone * peut être R ou S.

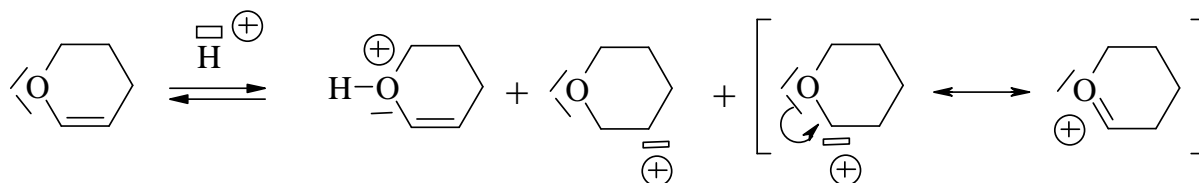
Si le réducteur est chiral et soigneusement



choisi, il conduit à E =

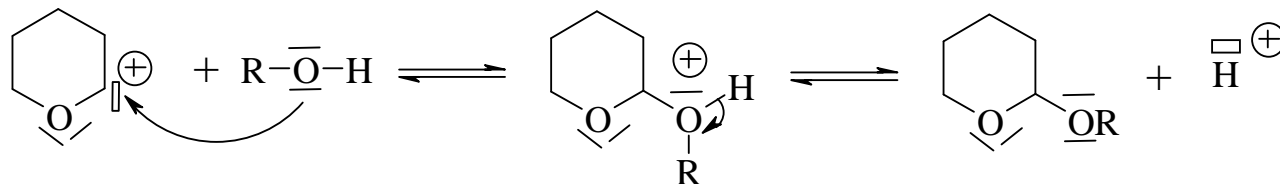
7. Il faut réduire dans **D**, une seule fonction C=O et pas C=C. **Le réducteur doit être chimiosélectif de C=O et ne pas être en excès.**

8. Il y a trois sites de protonation : l'atome d'oxygène et les deux carbones de C=C.



On privilégie, sous contrôle cinétique, la formation du carbocation le plus stable, stabilisé par conjugaison.

Puis :



Le proton est régénéré.

Au final, on a effectué une **addition électrophile sur C=C catalysée en milieu acide qui suit la règle de Markovnikov.**

9. Si on utilise un réducteur "classique" pour passer de **D** à **E** tel que NaBH_4 dans EtOH , alors **E** est obtenu sous forme **d'un mélange racémique**.

Le passage de **E** à **B** crée un autre carbone asymétrique. En effet, l'alcool peut s'additionner de part et d'autre du plan du carbocation intermédiaire de façon équiprobable car les faces sont encombrées de la même manière. Au final, **B** possède deux atomes de carbone asymétriques, qui peuvent être R ou S chacun avec la même probabilité.

B est obtenu sous forme d'un mélange équimolaire des 4 stéréoisomères possibles.

10. Notons $\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-Br}$ le dérivé bromé. On réalise une Substitution nucléophile de l'atome de brome par un atome d'iode. Le dérivé est **allylique**.

Bilan : $\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-Br} + \text{I}^\ominus = \text{R-CH=CH-CH}_2\text{-I} + \text{Br}^\ominus$

Mécanismes limites possibles : $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$ (à vous de les écrire).

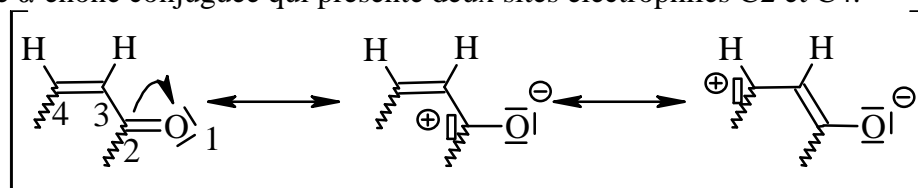
11. En faveur de $\text{S}_{\text{N}}1$: la stabilité du carbocation formé qui est allylique donc conjugué.

En faveur de $\text{S}_{\text{N}}2$: le solvant peu polaire (acétone) et le faible encombrement du RBr qui est primaire.

Pour trancher, il faut faire une étude cinétique et voir si la vitesse de la réaction dépend de $[\text{I}^\ominus]$. Dans l'affirmative, c'est $\text{S}_{\text{N}}2$, dans la négative, c'est $\text{S}_{\text{N}}1$.

III. Synthèse de la prostaglandine

12. **B** est une α -énone conjuguée qui présente deux sites électrophiles C2 et C4.

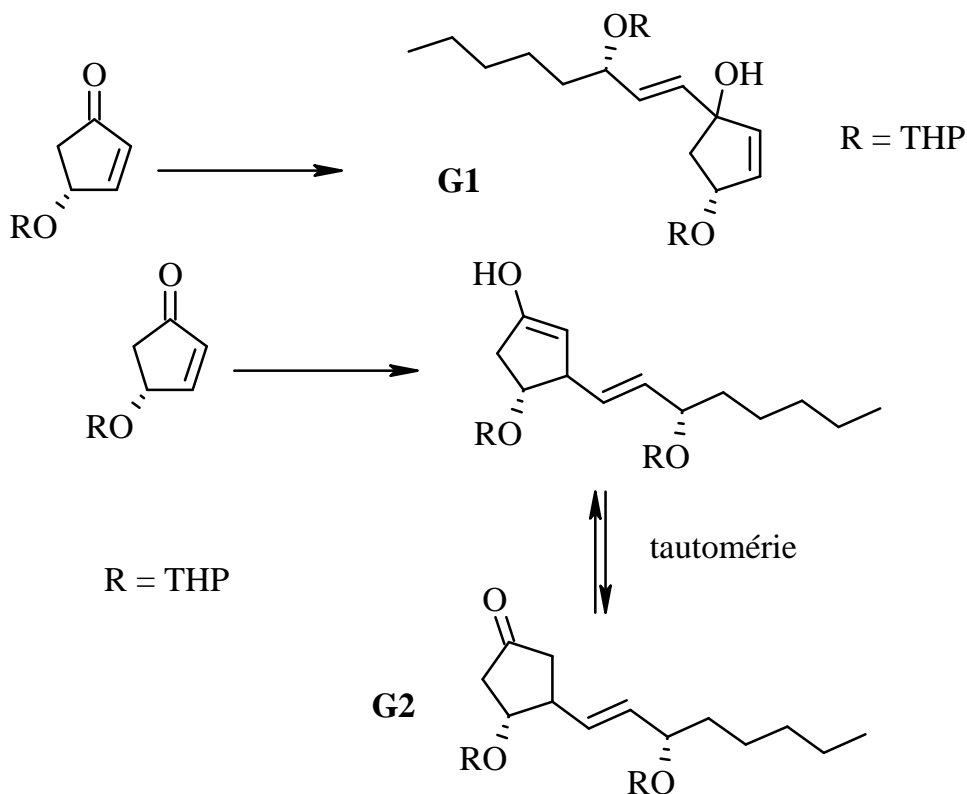


13. Il faut synthétiser l'organomagnésien avec un montage « classique » (à vos stylos !) puis additionner **B** dissous dans l'éther à l'aide de l'ampoule de coulée isobare. Enfin on réalise une hydrolyse douce en milieu acide.

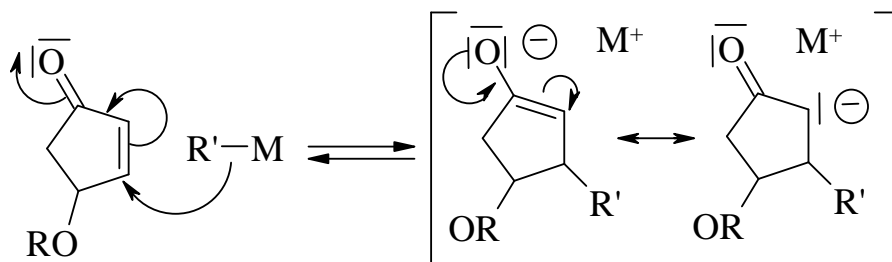
Les précautions à prendre sont : travailler en milieu sec (verrerie sortie à l'étuve et solvant fraîchement distillé), à l'abri de l'air si possible. La synthèse de RMgX étant exothermique, il est nécessaire de prévoir un bain de glace.

14. RMgX étant nucléophile, il interagit avec C2 ou avec C4.

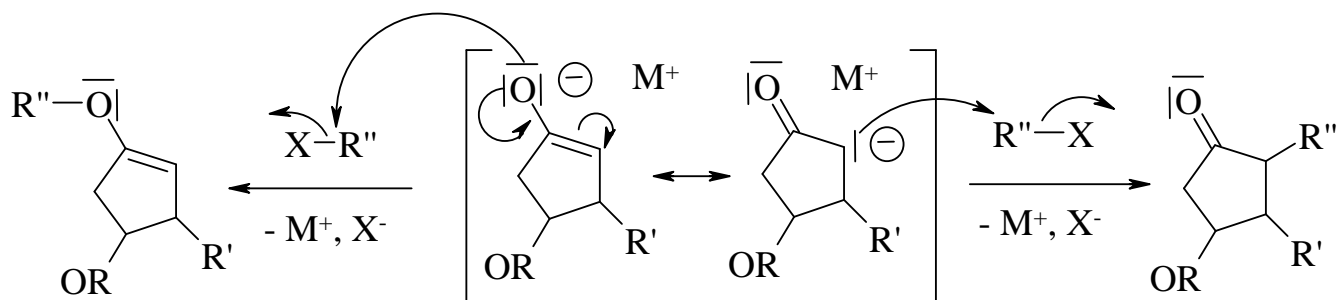
Soit en détaillant les structures possibles pour **G** :



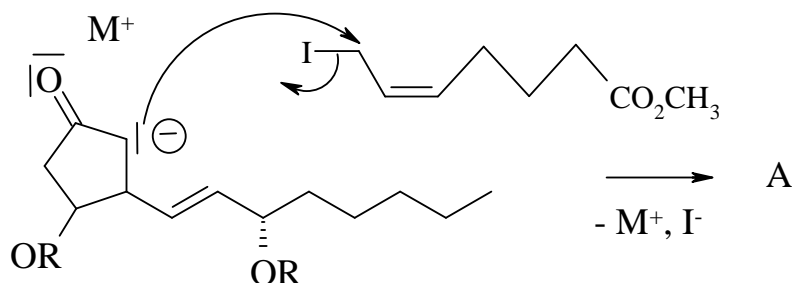
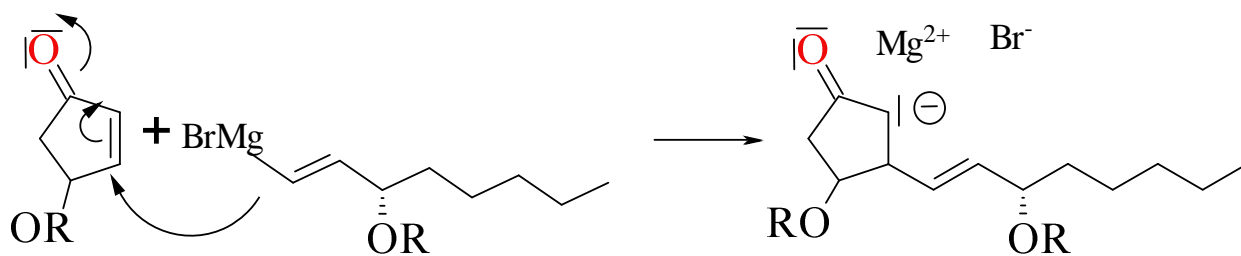
15. Avant l'hydrolyse, en modélisant $R'MgX$ par $R'-M$, tout se passe comme si :



16. L'intermédiaire formé est un **anion nucléophile ambidate** qui réalise des Substitutions nucléophiles conduisant à une C-alkylation ou à une O-alkylation.



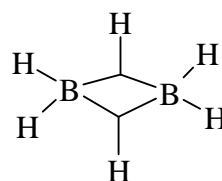
17. Pour préparer la prostaglandine **A** à partir des composés **B**, **C** et **F**, on peut envisager l'action, sur **B**, d'un organocuprate lithié issu de **C** puis une C-alkylation de l'intermédiaire formé à l'aide de **F**.



Ulm 2003

2-1 La liaison à 3 centres - 2 électrons

2-1-1 Le nombre total d'électrons de valence dans B_2H_6 vaut 12 soit au maximum 6 liaisons ($2c-2e$) pour lier 8 atomes : impossible !



2-1-2 $B_2H_6 =$ soit 4 liaisons ($2c-2e$) et 2 liaisons ($3c-2e$).

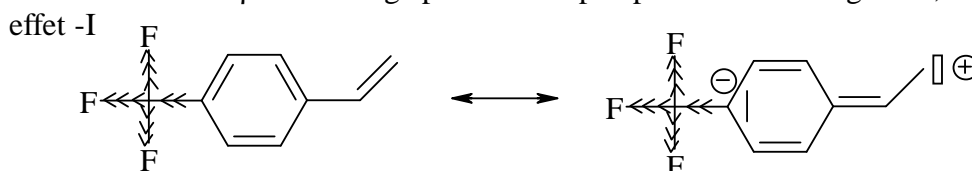
3-2 La réaction d'hydroboration

3-1-1 Supprimé



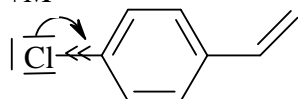
3-2-2 $B-H$: on voit que l'atome B acide de Lewis est électrophile.

3-2-3 Cette polarisation de la liaison B-H est cohérente avec les observations sous **contrôle de charge**. B se fixe sur le carbone β si sa charge partielle est peu positive voire négative ;



Les effets $-I$ des atomes de fluor favorisent un peu la 2^{ème} forme mésomère et lui donnent un poids statistique non négligeable. Le carbone β est donc déficient en électrons. Il réagit donc moins bien avec un électrophile comme BH_3 .

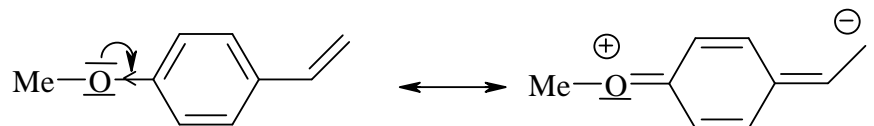
effet $+M$



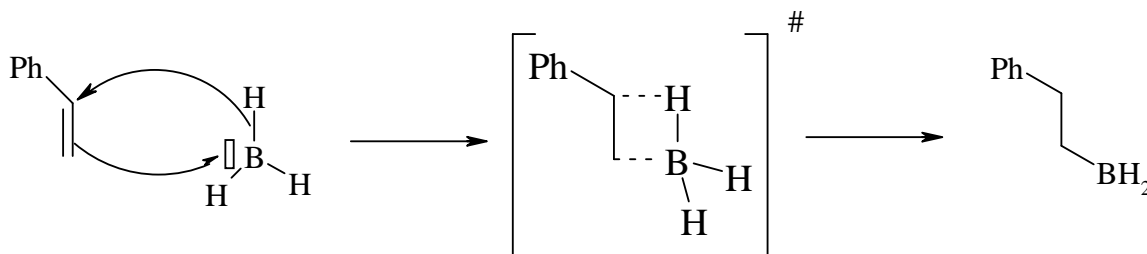
effet $-I$

: l'effet inductif attracteur est très fort et l'emporte sur

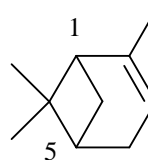
l'effet +M donc conclusion identique à celle avec CF_3 même si la charge du carbone β est plus faible.



cette fois l'effet +M l'emporte et donne un poids statistique favorable à la 2^{ème} forme mésomère. Le carbone β est donc nucléophile donc très favorable pour réagir avec BH_3 .

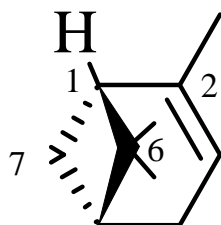


3-2-4

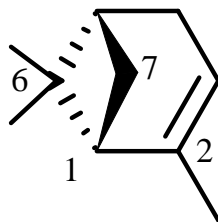


3-2-5 Les carbone 1 et 5 sont asymétriques dans l' α -pinène.

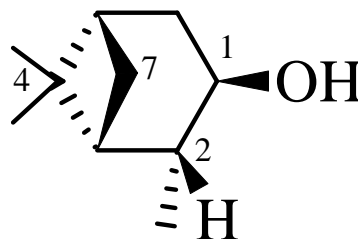
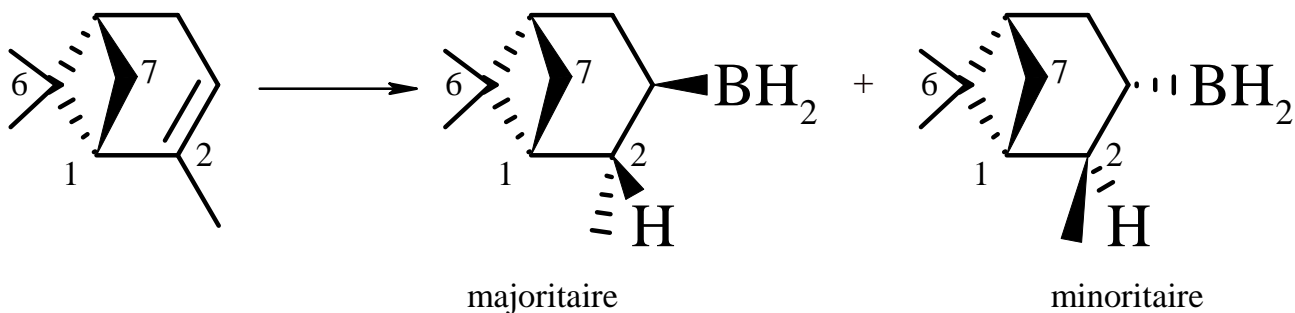
3-2-6 Il y a trois centres stéréogènes ($\text{C}=\text{C}$ et 2 C^*) donc 2^3 stéréoisomères au maximum. La double liaison est forcément Z car intracyclique donc 2^2 stéréoisomères au maximum. La configuration des 2 C^* est liée car ils sont en tête de pont donc il ne reste que **2 énantiomères**.



3-2-7 Énantionère (1R) = car $\text{C6} > \text{C2} > \text{C7} > \text{H}$.
 En effet : $\text{C2} = (\text{C3}, \text{CH}_3, \underline{\text{C}})$ $\text{C6} = (\text{C5}, \text{CH}_3, \text{CH}_3)$ $\text{C7} = (\text{C5}, \text{H}, \text{H})$
 Or $\text{C3} = (\text{C4}, \text{C}_{\text{ooo}}, \text{H})$ et $\text{C5} = (\text{C4}, \text{C7}, \text{H})$
 Donc $\text{C5} > \text{C3}$ donc $\text{C6} > \text{C2}$



3-2-8 Retournons la structure : . La face arrière de la liaison $\text{C}=\text{C}$ est plus encombrée que la face avant. BH_3 s'approche majoritairement par la face avant et sur le C le moins encombré. L'hydroboration est stéréospécifique SYN.
 Si on ne regarde que le régioisomère majoritaire (B fixé sur C3) :



3-2-9 Après oxydation du composé majoritaire, on obtient :

attention la numérotation du cycle change à cause de la fonction principale OH.

C1 = R car OH > C2 > C6 > H

C2 = R car C1 > C3 > Me > H

C3 = R car C4 > C2 > C7 > H

C5 = S car C4 > C6 > C7 > H

Ce produit confirme que l'addition est régiosélective (sur le C le moins encombré), stéréospécifique SYN (OH et Me en trans) et stéréosélective sur la face « du dessus ».

3-2-10 La réaction d'oxydation de l'organoboré se fait avec rétention de configuration sur le C3 (qui devient le C1).