

DS n°3 : corrigé

Mines MP 2005 Thermodynamique

1- Par définition, l'enthalpie standard de formation du corps pur simple dans l'état standard de référence est nulle. À toute température, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0$ car sous la pression P° , $\text{H}_2(\text{g})$ est l'état standard de référence de l'élément hydrogène.

Remarque : La réaction standard de formation d'une espèce chimique à une température T et dans un état physique donné est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps purs simples correspondants aux éléments qui le constituent dans l'état standard de référence à la température T .

2- Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$ donc $\Delta_r H^\circ = 165 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$.

La réaction est **endothermique**.

Pour considérer $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T , il faut que $\Delta_r C_p^\circ$ soit quasi nul ; $\Delta_r C_p^\circ = 0$ sur un intervalle de T où il n'y a pas de changement d'état $\Rightarrow \frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = 0$. C'est l'**approximation d'Ellingham**.

3- a) $\Delta_r S^\circ > 0$ car la réaction crée du désordre.

Remarque : Si on admet que $S^\circ(i)$ d'une mole de gaz (i) est de l'ordre de $200 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ alors $\Delta_r S^\circ \approx 400 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3- b) Lorsque toutes les pressions partielles sont égales à P° , on a $Q = 1$

On cherche la température telle que la réaction évolue dans le sens direct soit $Q \leq K^\circ(T_i)$

On cherche donc la température telle que $K^\circ(T_i) = 1$.

On sait que $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T * \Delta_r S^\circ(T) = -RT * \ln K^\circ$

Puisque $\Delta_r H^\circ > 0$ et $\Delta_r S^\circ > 0$, la température T_i , pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$ (ou $K^\circ = 1$) existe et

$$T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}; \text{ on peut en déduire l'ordre de grandeur de } \Delta_r S^\circ = 183 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

4- La température finale est une **température de flamme**. La transformation est parfaitement adiabatique et isobare donc $\Delta H = 0$.

On imagine un cycle (à vous de le DESSINER) dans lequel

* il se produit d'abord la réaction à température initiale de 800°C ($\Delta H_{\text{chim}} = \xi \Delta_r H^\circ$)

* puis une modification de température à pression constante ($\Delta H_{\text{phys}} = C_p \text{ système} \Delta T$)

Si on néglige les parois du système, pour un avancement ξ de la réaction :

$$\xi \Delta_r H^\circ + \xi (C_{pm}(\text{CO}_2) + 4C_{pm}(\text{H}_2)) * (T_f - T_i) = 0.$$

$$\text{Soit : } T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{pm}(\text{CO}_2) + 4C_{pm}(\text{H}_2)} = 1000 \text{ K}$$

La réaction endothermique fait baisser la température car elle consomme de l'énergie.

5- Démonstration :

On suppose que la réaction a atteint un état d'équilibre donc initialement $Q_{\text{init}} = K^\circ$. On provoque une élévation brusque de pression.

$$\text{Or } Q = \frac{P(\text{CO}_2) * P(\text{H}_2)^4}{P(\text{CH}_4) * P(\text{H}_2\text{O})^2 * P^{\circ 2}} = \frac{y(\text{CO}_2) * y(\text{H}_2)^4}{y(\text{CH}_4) * y(\text{H}_2\text{O})^2} * \frac{P^2}{P^{\circ 2}}$$

On voit que Q augmente si P augmente donc après l'augmentation de pression $Q_{\text{après}} > Q_{\text{init}}$ soit $Q_{\text{après}} > K^\circ$; la réaction n'est plus à l'état d'équilibre et elle évolue dans le sens indirect (défavorable à la formation de H_2).

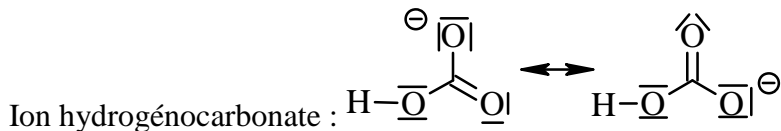
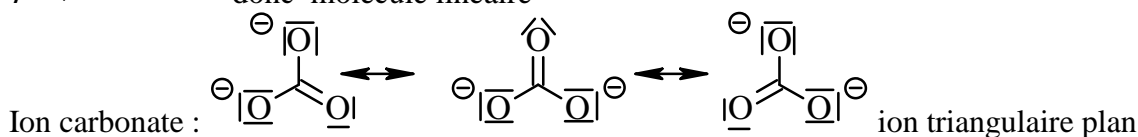


La constante de cet équilibre est importante ; on peut considérer la réaction quantitative.

Après réaction, le système contient un amphotère donc $\text{pK}_{A1} < \text{pH} < \text{pK}_{A2}$

On peut montrer qu'à l'état d'équilibre $[\text{H}^+]^2 = K_{A1}K_{A2}$; $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2})$ donc $\text{pH} = 8,3$

7. $\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$ donc molécule linéaire



Dans ces trois espèces, l'atome de carbone est au **nombre d'oxydation +IV**.

Chimie organique sujet A

I - Question de cours (c'est le DS2 et le DM4...)

1- Bilan : 2-propanal = 3-hydroxy-2-méthylpentan-1-al

2- Conditions opératoires : milieu basique peu concentré (par ex HO^- catalytique)

Mécanisme : voir cours

3- Crotonisation = déshydratation d'un aldol ou céto

Bilan : 3-hydroxy-2-méthylpentan-1-al = 2-méthylpent-2-én-1-al + H_2O

Conditions opératoires

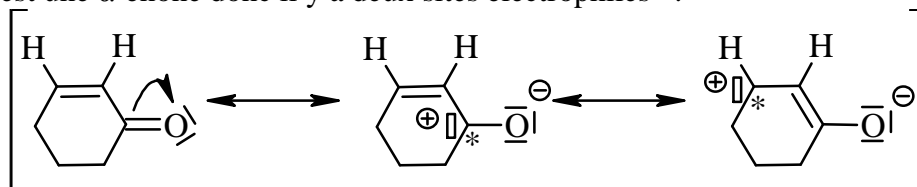
cas a) : chauffage en milieu H^+

mécanisme a) : β -E2 (à vous de l'écrire)

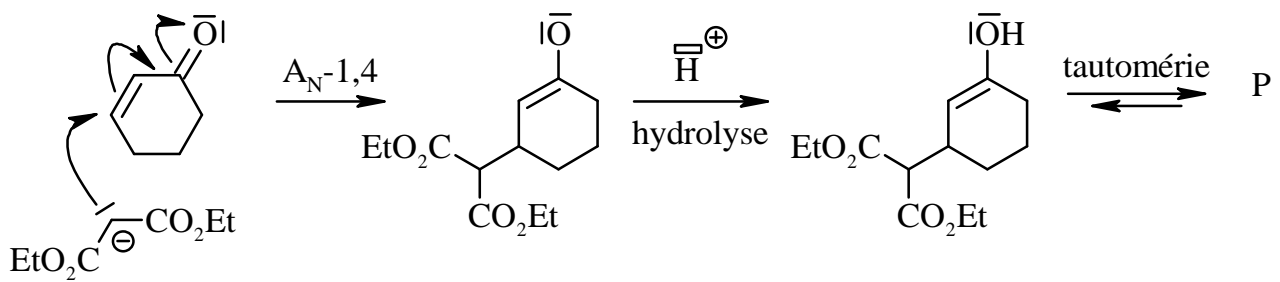
cas b) : chauffage en milieu HO^-

mécanisme b) : β -E1_{CB} (à vous de l'écrire)

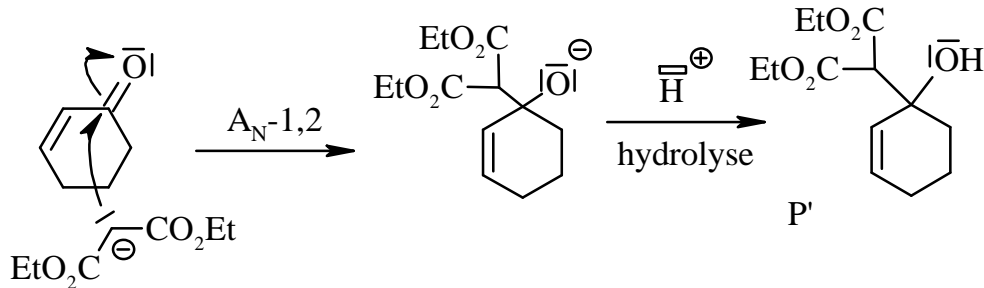
6 - Le réactif est une α -énone donc il y a deux sites électrophiles *.



P est issu d'une $A_N-1,4$ suivie d'hydrolyse acide douce à froid.

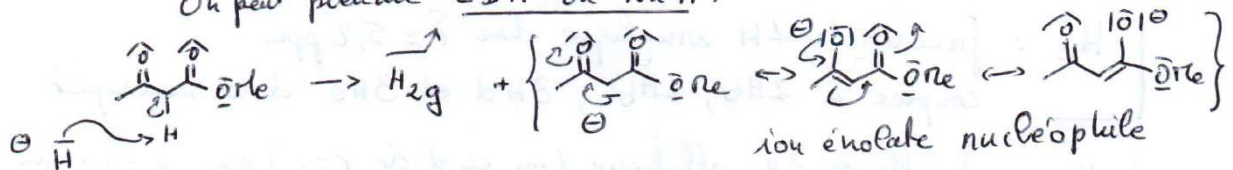


P' est issu d'une $A_N-1,2$ suivie d'hydrolyse acide douce à froid :

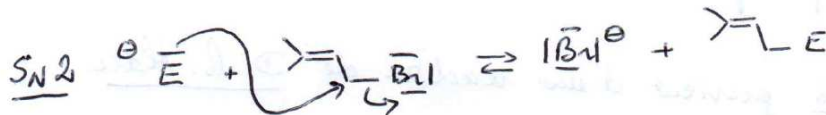
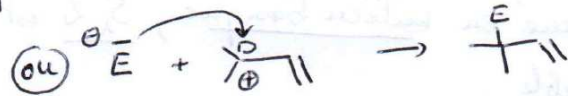
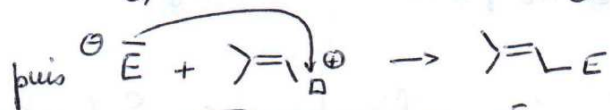
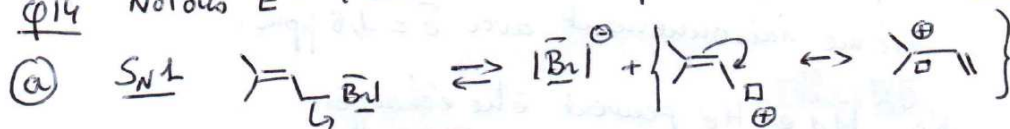


II - Synthèse totale de la fumagilline (E3A PC 2023)

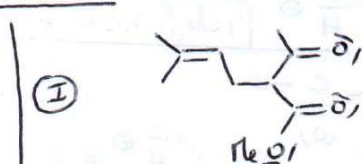
Q13 La base utilisée doit être non nucléophile.
On peut prendre LDA ou NaH.



Q14 Notons E^- l'ion énolate. Il peut se produire une S_N1 ou S_N2 .



Conclusion les formules de I sont

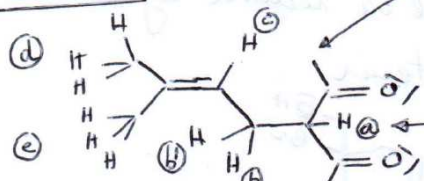


formé par S_N1 ou S_N2

formé uniquement par S_N1

(b) Si $\underline{2} = \text{II}$, le spectre de RMN ^{ne} présenterait ^{pas} des signaux vers 2 ppm caractéristiques de $=\text{CH}_2-$

Donc $\underline{2} = \text{I}$



3H en α de $\text{C}=\text{O}$ sans voisin $\delta = 2,3 \text{ ppm}$

1H en α de $\underline{2} \text{ C}=\text{O}$ couplé à 2H ($b+b'$) $\delta = 3,2 \text{ ppm}$, t

$\delta \approx 2,5 \text{ ppm}$ multiplet } 2 familles de 1H couplées entre elles et avec Ha = Ha

3H de blindés par O sans voisin $\delta = 3,7 \text{ ppm}$

Rq le carbone portant Ha est asymétrique. C'est pourquoi Hb et Hb' ne forment pas une famille de 2H.

Hc : famille de 1H vinylique donc $\delta \approx 5,2 \text{ ppm}$ couplée à 1Hb, 1Hb', 3Hd et 3He donc multiplet.

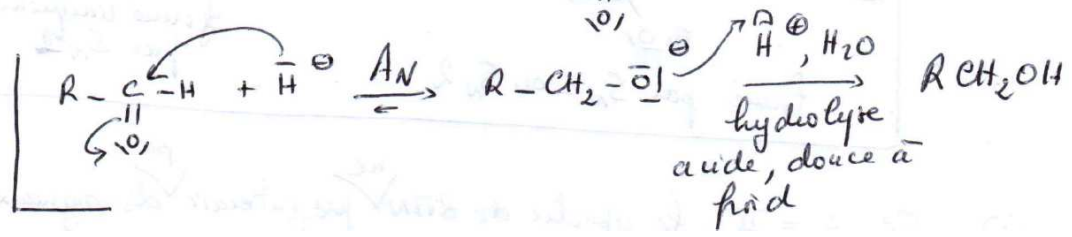
Hd : famille de 3H allylique (ou en α de $\text{C}=\text{C}$) donc $\delta = 1,7 \text{ ppm}$ couplée à 1Hc et 3He donc dq

He : même raisonnement avec $\delta = 1,8 \text{ ppm}$. Rq : Hd et He peuvent être échangés.

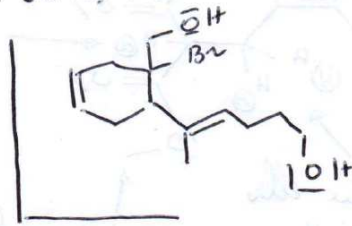
(c) $\underline{2}$ étant formé en milieu basique, $\text{S}_{\text{N}}2$ est le mécanisme le plus probable

Q15 $\underline{6}$ provient d'une réaction de Diels-Alder.

Q16 (a) NaBH_4 est un réducteur chimiosélectif. Si on le modélise par H^- fictif nucléophile et si on note $\underline{6}$: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$.



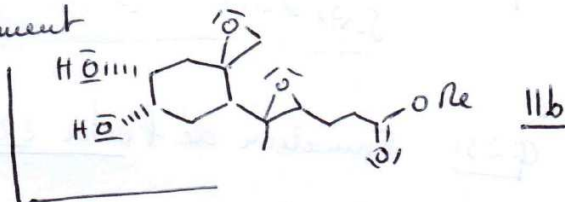
⑥ AlLiH_4 n'est pas chimiosélectif des aldéhydes et cétones. Il va réduire également la fonction ester.
On va obtenir



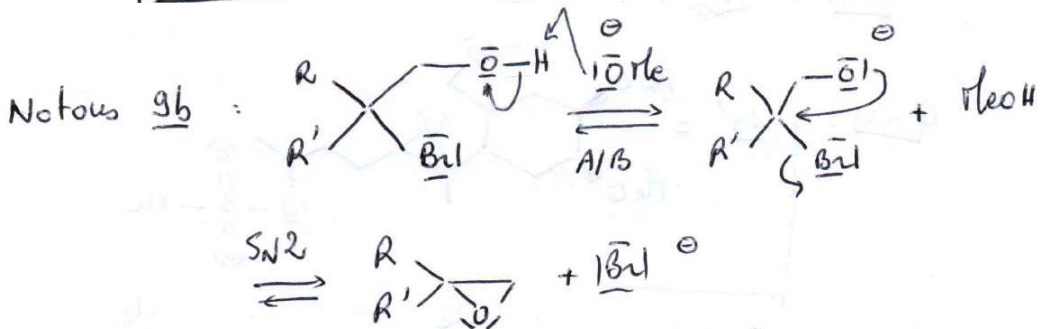
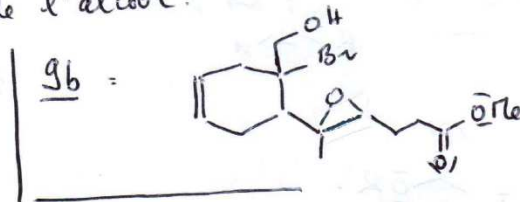
①⑦ La formation de 8 est une protection de la fonction alcool primaire présente dans 7.
Elle est protégée vis à vis de l'oxydant utilisé ultérieurement.

①⑧ On réalise une époxydation donc une oxydation de $\text{C}=\text{C}$.
On utilise mCPBA en présence de NaHCO_3 .

⚠ → ①⑩ La réaction est SYN car les deux groupes OH se trouvent du même côté du plan moyen du cycle.
On forme également



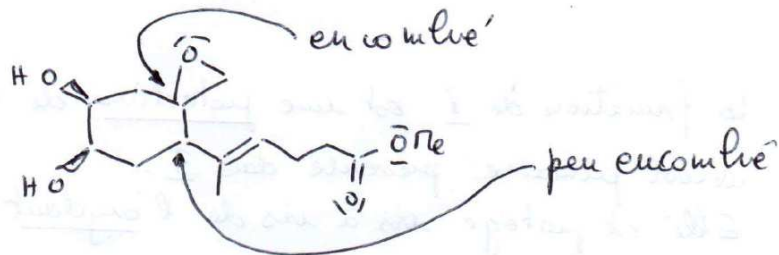
⚠ → ①⑨ TBAF fournit les ions F^- nécessaires à la déprotection de l'alcool.



on a réalisé une synthèse de Williamson

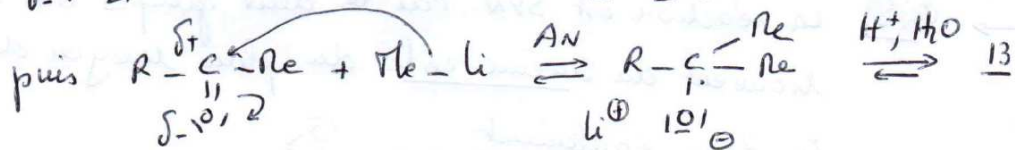
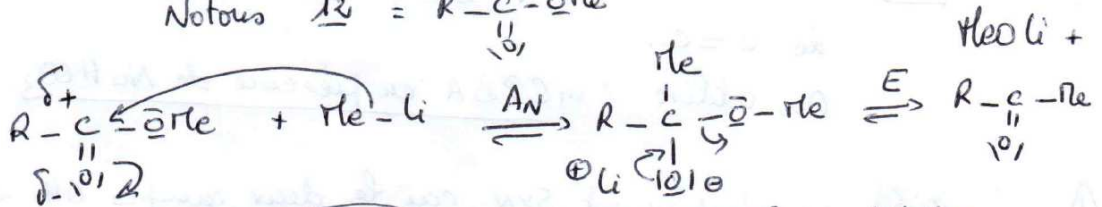
Q21) Nouvelle réaction de Williamson.

Elle se produit sur le groupe OH le moins encombré.



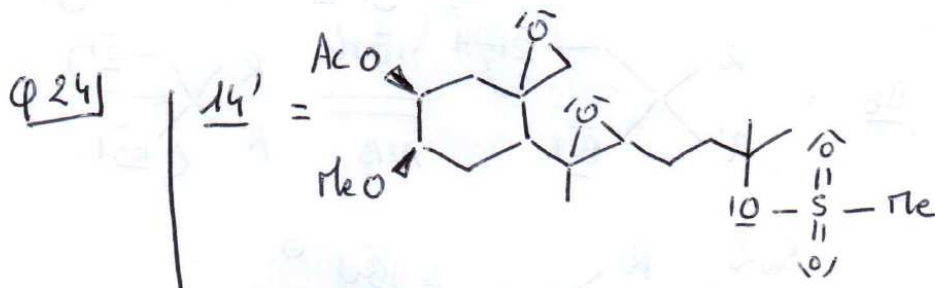
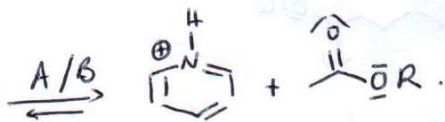
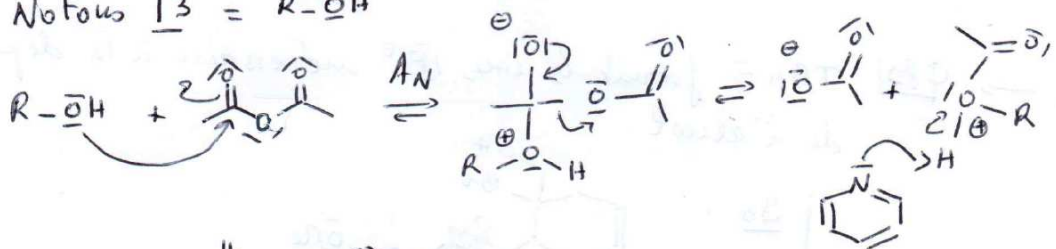
Q22) $\text{Me-Li}^{\delta+}$ est un nucléophile fort.

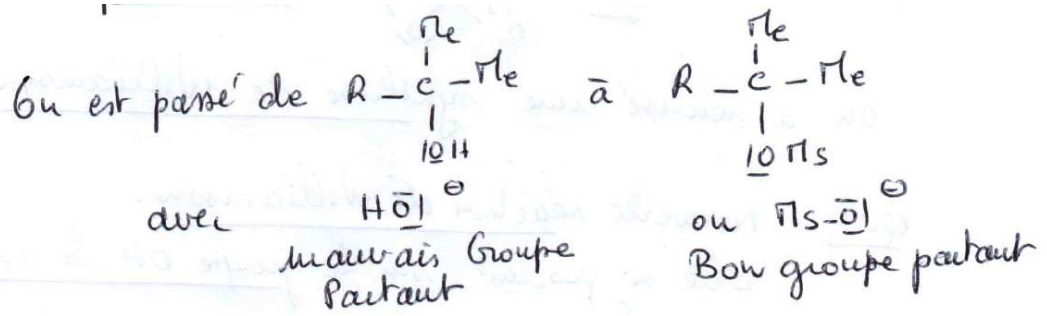
Notons 12 = $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OMe}$



Q23) Formation de l'ester 22 à l'aide d'un dérivé actif!

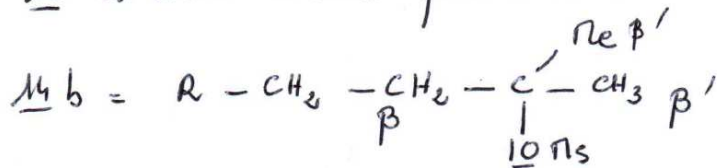
Notons 13 = $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}$





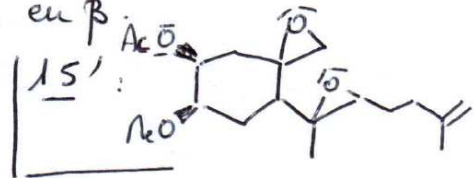
On a donc activé la molécule 14 en 14b.

15 est issu d'une β -Élimination



Il y a au moins 2 carbones en β .

On forme donc 15 et



D'après la règle de Zaitsev, on forme majoritairement l'alcène le plus stable

15 est plus stable que 15' car plus substitué.

Q25]
$$p = \prod_k p_k$$

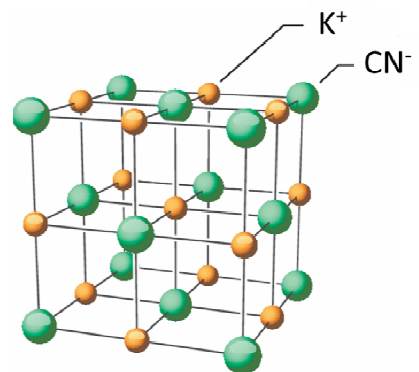
k étant une étape
 p_k le rendement de k.

AN: $p = 2,2\%$!

CCINP PC 2023

Partie I - Structure et synthèse du cyanure de potassium

- Q26.** Maille de KCN : la population est de 4 pour les ions potassium ($12 \cdot \frac{1}{4}$ (milieux des arêtes) + 1 (centre maille) ainsi que pour les ions cyanure ($8 \cdot \frac{1}{8}$ (sommets) + $6 \cdot \frac{1}{2}$ (centres des faces)) :
4 motifs KCN par maille : la stoechiométrie (1,1) est vérifiée.



Q27. Le cyanure de potassium possède un **pK_s négatif** (-2,08). L'équilibre de dissolution est donc relativement favorisé vers la droite.
 $\text{KCN(sol)} = \text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \quad \text{K}^\circ = 10^{2,08} > 1$

Q28. a) On combine
 * les OA de valence * de recouvrement non nul * d'énergie voisine

b) Notons Ωz l'axe internucléaire des atomes A et B. Le diagramme est simple si les énergies des OA $2p_z(A)$ et $2s(B)$ sont trop éloignées en énergie (idem pour $2p_z(B)$ et $2s(A)$). Cela conduit à utiliser uniquement des combinaisons linéaires de 2 OA. On voit dans la figure 7 qu'il y a des combinaisons linéaires à 4 OA, le diagramme de CN^- n'est donc pas simple.

c) Surfaces d'isodensité aux OM :

OM	Attribution – caractère	
ϕ_1	OM c de type σ liante	Les OM de type σ sont invariantes par rotation autour de l'axe internucléaire.
ϕ_2	OM σ antiliante	
ϕ_3	OM f ou b de type π liante	Les OM de type π sont antisymétriques par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire.
ϕ_4	OM b ou f de type π liante	
ϕ_5	OM σ liante	Les OM liantes (resp. antiliantes) sont symétriques (resp. antisymétriques) par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe internucléaire.
ϕ_6	OM a ou d de type π antiliante	
ϕ_7	OM d ou a de type π antiliante	
ϕ_8	OM e de type σ antiliante	

Q29. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, l'atome d'azote en possède 5 et l'ion est négatif donc il y a donc 10 électrons de valence à répartir sur les OM avec les règles de remplissage habituelles. La configuration électronique est donc :

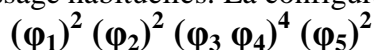


Schéma de Lewis de l'ion cyanure : $^{\ominus}|\text{C}\equiv\text{N}|$

ϕ_1 est liante et ϕ_2 antiliante donc leurs 4 électrons ne contribuent pas à la liaison CN.

La triple liaison CN peut être associée aux électrons décrits par les OM ϕ_3 , ϕ_4 et ϕ_5 toutes liantes. L'indice de liaison est de 3 ce qui est en accord avec une triple liaison prévue par Lewis.

Le modèle de Lewis diffère de celui des OM pour les électrons décrits par ϕ_1 et ϕ_2 .

Dans le modèle quantique, ces 4 électrons ont des énergies différentes et sont soit liants soit antiliants. Dans le modèle de Lewis, ces 4 électrons forment 2 paires libres identiques localisées sur C et sur N.

Rq : en réalité l'OM ϕ_5 est plutôt non liante (son niveau d'énergie est intermédiaire entre les énergies des $2p$ des deux atomes) est davantage développée sur l'atome de carbone et pointe vers l'extérieur de la molécule, ce qui est cohérent avec le caractère nucléophile de l'atome de carbone porteur d'un doublet non liant.

Q30. Une solution tampon est une **solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'un acide ou d'une base forte ainsi que par dilution.**

En général c'est un mélange proche de l'équimolarité d'un acide et de sa base conjuguée.

Q31. A pH = 12, les espèces HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont majoritaires :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = C \quad C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (concentration du tampon)}$$

$$K_{a3} = [\text{PO}_4^{3-}] * [\text{H}^+] / [\text{HPO}_4^{2-}] * C^\circ \quad C^\circ = \text{concentration standard}$$

On résout le système : $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,67 \text{ mol.L}^{-1}$
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$

Les masses à prélever sont donc pour 1 Litre de solution :

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \quad : \quad m = [\text{HPO}_4^{2-}] * V * M = 95 \text{ g} \quad \text{car} \quad M = 142 \text{ g.mol}^{-1}$$

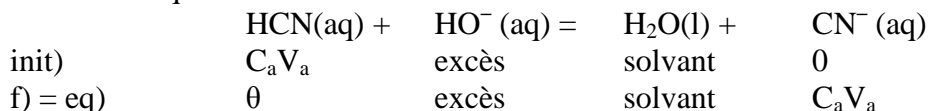
$$\text{Na}_3\text{PO}_4 \quad : \quad m' = [\text{PO}_4^{3-}] * V * M' = 54 \text{ g} \quad \text{car} \quad M' = 164 \text{ g.mol}^{-1}$$

Protocole :

Peser les espèces solides ci-dessus et les introduire dans une fiole jaugée de 1,0 L
 Ajouter de l'eau distillée jusqu'au 2/3 du volume et homogénéiser la solution
 Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Q32. Synthèse de KCN

On réalise le mélange de $n_a = C_a V_a$ mol de HCN avec une solution de KOH en excès. La réaction est quantitative :



La formation de 1,00 kg de cyanure de potassium correspond à une quantité de matière

$$n(\text{KCN}) = m(\text{KCN}) / M(\text{KCN}) = 12,4 \text{ mol}$$

$$\text{On veut donc } C_a V_a = n(\text{KCN}) \quad \text{soit} \quad V_a = n(\text{KCN}) / C_a = 8,78 \text{ L}$$

Mines PC 2013

I. Ruthénium : L'atome et le métal

2- Composition des noyaux isotopes du ruthénium

Le premier isotope a une masse d'environ 102 g.mol^{-1} donc $A = 102$.

De même le deuxième isotope est tel que $A = 104$.

On a donc : **Z = 44 protons ; A - Z = 58 neutrons**

ou **Z = 44 protons ; A - Z = 60 neutrons**

3- Configuration électronique de Ru dans son état fondamental

On la retrouve à l'aide des règles de remplissage.

* **règle de Klechkowsky** : les sous-couches se remplissent par énergie croissante donc par $(n+l)$ croissant ; en cas d'égalité, on remplit par n croissant (règle qui peut subir des exceptions et être violée pour décrire une configuration plus stable) ;

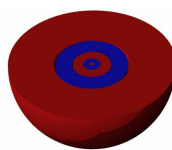
* **principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur 4 nombres quantiques identiques ; par conséquent si deux électrons occupent la même orbitale, ils sont de spins opposés (règle qui ne peut être violée).

* **règle de Hund** : lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin M_s est maximal (règle qui peut subir des exceptions et être violée).

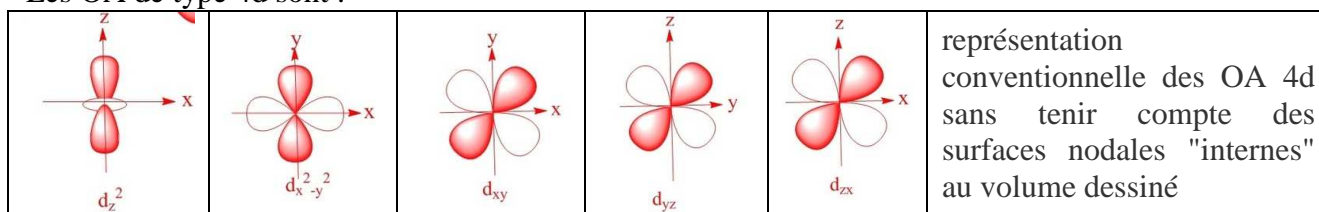
La configuration attendue est donc : $[\text{Kr}] 4d^6 5s^2$

$$\text{ou} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$$

- 4- Localisation du ruthénium
Ru se situe dans la **5^{ème} période** (5^{ème} ligne) et à la **8^{ème} colonne** (car 8 électrons de valence).
Il appartient à la **2^{ème} série des métaux de transition**.
- 5- Numéros atomiques du fer et de l'osmium
Sur la 1^{ère} période, on place au maximum 2 électrons, sur la 2^{ème} période, on a au plus 8 électrons puis respectivement au plus 18 (3^{ème} ligne), 32 (4^{ème} ligne) etc...
On sait que Fe = [Ar]3d⁶4s² donc il possède 2 + 8 + (8+6) + 2 = 26 électrons donc **Z = 26**.
Fe appartient à la 4^{ème} période et 8^{ème} colonne.
De même, Os = [Xe]5d⁶6s² donc il possède 2 + 8 + (8+10) + (8+10+14) + (8+6) + 2 = 76 électrons donc **Z = 76**.
- 6- Électrons de valence du ruthénium
a) Ru possède **8 électrons de valence** et **36 électrons de cœur**.
b) Les OA de valence sont donc les OA 5s et les 5 OA de la sous-couche électronique 4d.



L'OA 5s est sphérique avec 4 surfaces nodales :
Les OA de type 4d sont :



c) Nombres quantiques

OA 5s : $n = 5, \ell = 0, m_\ell = 0$

OA 4d_{z²} : $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 0$

les valeurs de m_ℓ sont attribuées aléatoirement pour les OA 4d

OA 4d_{x²-y²} : $n = 4, \ell = 2, m_\ell = -1$

OA 4d_{xy} : $n = 4, \ell = 2, m_\ell = -2$

OA 4d_{yz} : $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 1$

OA 4d_{zx} : $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 2$

n et ℓ quantifient l'énergie de l'OA, ℓ et m_ℓ quantifient la partie angulaire de l'OA.

Mines PC 2013 Synthèses d'antidépresseurs

I. Synthèse de la sertraline (W.M. Welch et coll., 1985)

1- La molécule de sertraline présente **2 atomes de carbone asymétriques** donc au plus 4 stéréoisomères de configuration. Comme il n'y a aucune symétrie particulière (centre ou plan de symétrie), on a bien **4 stéréoisomères**.

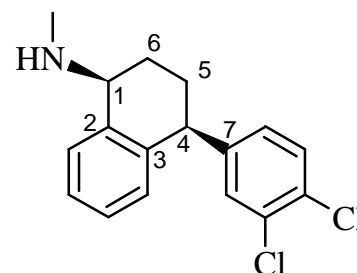
L'atome d'azote est asymétrique mais présente une interconversion rapide entre ses deux configurations qui ne sont pas isolables ; on n'en tient pas compte.

2- Stéréoisomère cis : voir ci-contre

Pour C1 : NHMe > C2 > C6 > H

Pour C4 : C3 > C7 > C5 > H

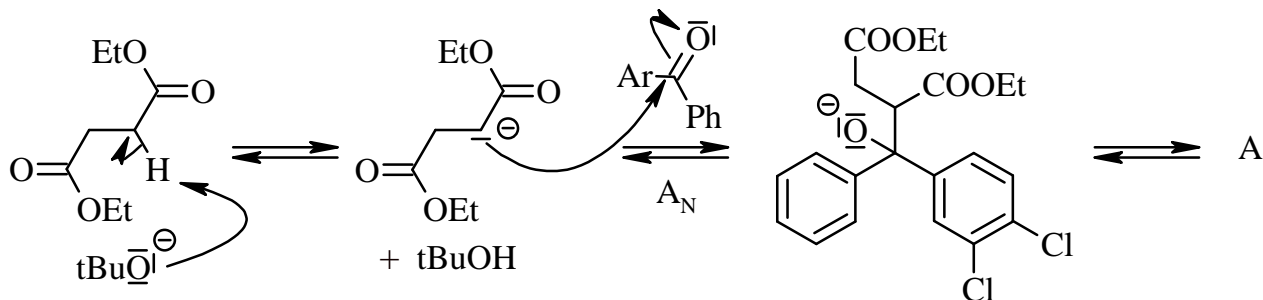
d'où la configuration (S) dans les deux cas.



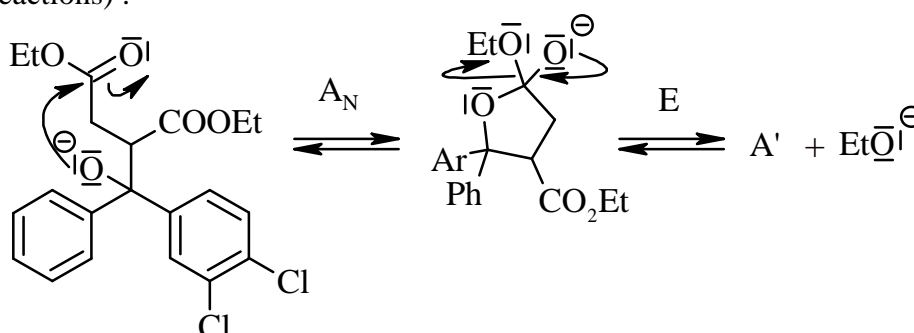
3- Mécanisme de formation de la lactone A'

Le diester présente des H en α acides. On forme le carbanion nucléophile (analogue d'un énolate) qui réagit par addition nucléophile sur la cétone A.

Rq les formes mésomères de l'énolate ne sont pas écrites...

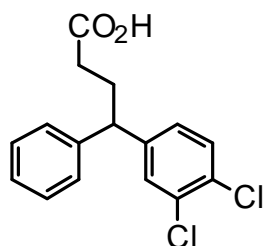


L'ion alcoolate résultant est nucléophile et effectue une séquence A_N+E sur la fonction ester permettant la formation d'un cycle à 5 atomes stériquement favorisé (transestérification donnée dans la banque de réactions) :

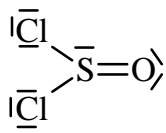


4- Mécanisme menant au composé B : supprimé

5- Gaz formé : CO₂.



6- Composé D :



8- Schéma de Lewis de SOCl₂ :

Équation de réaction :

en notant D sous la forme RCOOH et E = RCOCl

$RCOOH + SOCl_2 = RCOCl + SO_2 + HCl$

Dégagement gazeux constitué d'un mélange $SO_2 + HCl$.

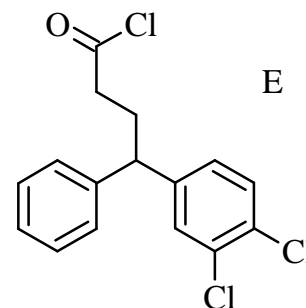
Rq : souvent, HCl, gaz acide, est capté par un solvant basique comme la pyridine.

9- supprimé

10- Préparation de la sertraline à partir de F

On peut réduire la fonction cétone présente dans F par action de $NaBH_4$ dans l'éthanol.

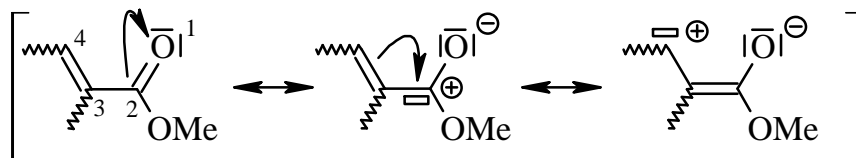
7- La réaction de formation de D n'est pas stéréosélective car l'addition de H_2 se fait en SYN de part et d'autre de la liaison $C=C$ et on forme les deux énantiomères de D par équiprobabilité d'attaque des deux faces.



L'alcool obtenu est soumis à l'action de SOCl_2 dans la pyridine pour créer un dérivé chloré présentant un bon groupe partant.
Enfin une $\text{S}_{\text{N}}2$ peut être réalisée avec MeNH_2 en présence de carbonate de sodium.

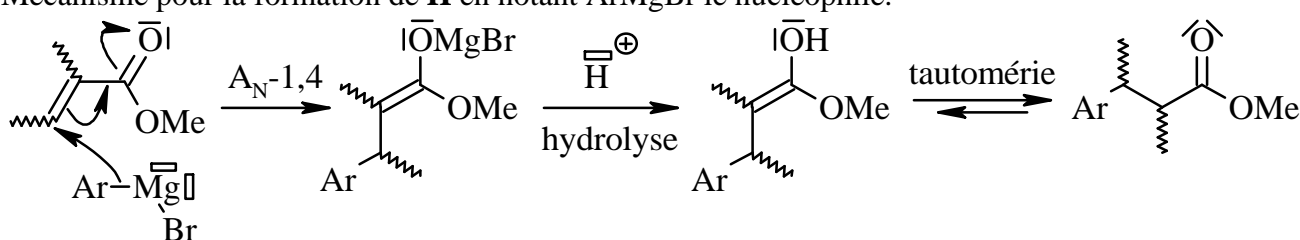
II. Synthèse de la paroxétine (J.A. Christensen et R.F. Squires, 1977)

11- **G** est un ester conjugué donc susceptible de réagir par $\text{A}_{\text{N}}-1,2$ ou $1,4$. Cela se démontre avec les formes limites ci-dessous où l'on visualise **deux atomes électrophiles : C2 et C4**.



12- **H** est issu d'une $\text{A}_{\text{N}}-1,4$:

Mécanisme pour la formation de **H** en notant ArMgBr le nucléophile.



13- **H** présente 2 atomes de carbone asymétriques (C3 et C4) créés lors de la réaction donc il y a au plus 4 stéréoisomères de configuration. Comme il n'y a aucune symétrie particulière (centre ou plan de symétrie), on a bien **4 stéréoisomères** qui forment 2 couples d'énantiomères.

L'atome d'azote est asymétrique mais présente une interconversion rapide entre ses deux configurations (on n'en tient pas compte).

Lors de l' $\text{A}_{\text{N}}-1,4$, C4 est formé R/S, 50:50 car le énéster est plan.

La tautomérisation forme C3 R/S, 50/50 car $\text{C}=\text{C}$ est plan.

H est a priori un double mélange racémique.

14- Précautions expérimentales

Benzène : solvant inflammable et cancérigène.

Il faut travailler sous hotte aspirante, loin de toute flamme, avec une blouse, des lunettes et des gants...

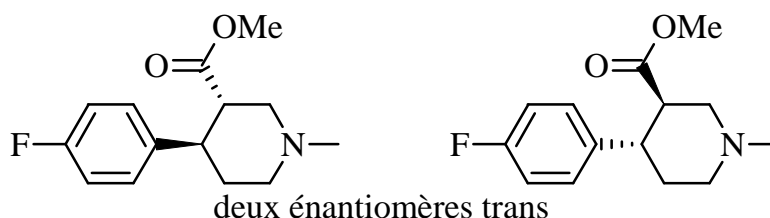
Méthanolate de sodium : base forte corrosive ; gants !

Pictogrammes de sécurité pour le benzène et le méthanolate de sodium (sans tenir compte de la toxicité du solvant MeOH ...).

Étiquette(s)

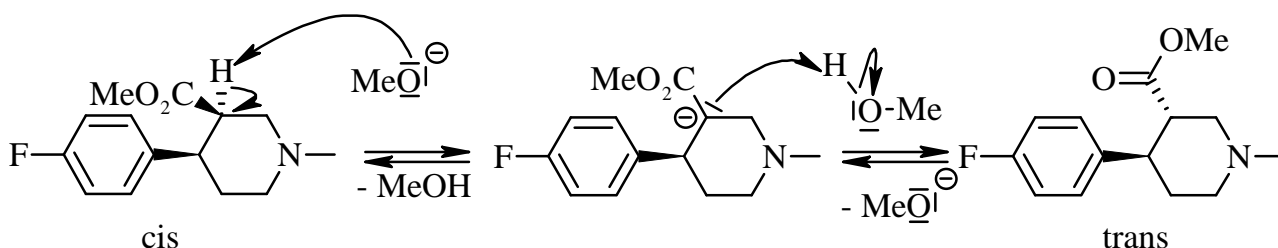
Méthanolate de sodium





15- Composés trans :

16- Réaction d'isomérisation : c'est dû à l'acidité des H en α . L'ion énolate formé est plan (système conjugué) et il peut se reprotonner de l'autre côté permettant le passage d'un isomère *cis* à un *trans*.

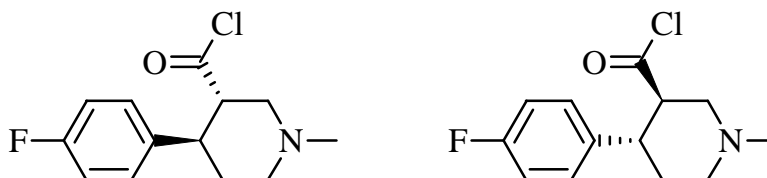


17- Les stéréoisomères *trans* de **H** sont a priori plus stables que les stéréoisomères *cis* car il y a moins de gêne stérique.

18- Équilibre conformationnel : supprimé

19- Formule de I

On hydrolyse les fonctions esters présentes dans **H** : $R-COOME + H_2O = R-COOH + MeOH$
 Puis on ajoute $SOCl_2$ donc $R-COOH + SOCl_2 = R-COCl + HCl + SO_2$



On obtient **I** racémique :

deux énantiomères trans : **I**

Rôle de la distillation

La distillation a lieu juste après l'hydrolyse de **H**, elle permet vraisemblablement d'éliminer le méthanol volatil et d'optimiser le rendement de la réaction.

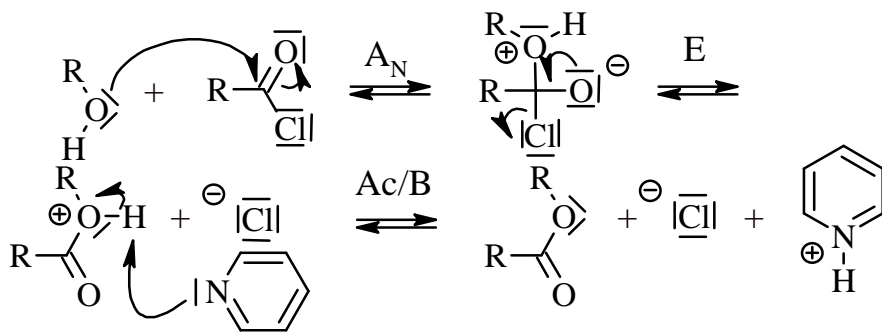
20- Le préfixe (-) signifie que (-)-menthol est lévogyre.

Cela veut dire qu'un échantillon de (-)-menthol provoque une rotation du plan de polarisation d'une lumière monochromatique, polarisée plane vers la gauche (sens trigonométrique) pour un observateur vers lequel la lumière se dirige.

21- Constituants du liquide

On a réalisé une synthèse quantitative d'ester avec un alcool qui le menthol. On obtient 2 diastéréoisomères si le mélange **I** est racémique. Voir **J1** et **J2** en question 24-.

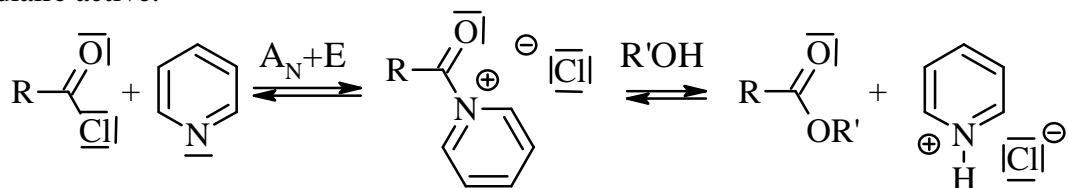
22- Mécanisme : en notant ROH le menthol et RCOCl l'une des molécules de **I**.



Rôles joués par la pyridine :

C'est le solvant (rôle 1) mais aussi une base de Brønsted qui capte HCl formé (rôle 2).

Enfin c'est un nucléophile (rôle 3) qui peut agir comme catalyseur de la réaction par formation d'un intermédiaire activé.



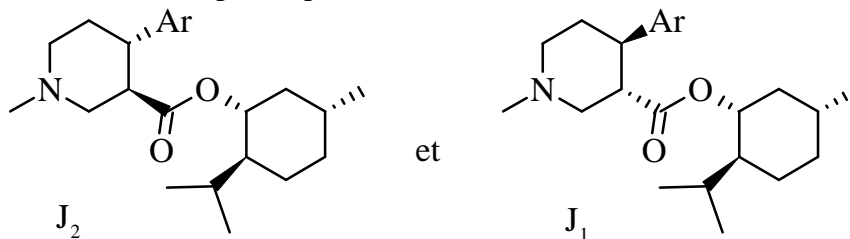
23- Les constituants du mélange liquide sont deux diastéréoisomères.

Deux diastéréoisomères ont au moins une propriété physique différente qui permet de les séparer. Selon les cas on peut envisager de les séparer :

- * par différence de solubilité dans un solvant ad hoc si ce sont des solides ;
- * par distillation fractionnée si ce sont deux liquides ;
- * par chromatographie sur colonne de silice dans tous les cas.

24- Rôle du (-)-menthol

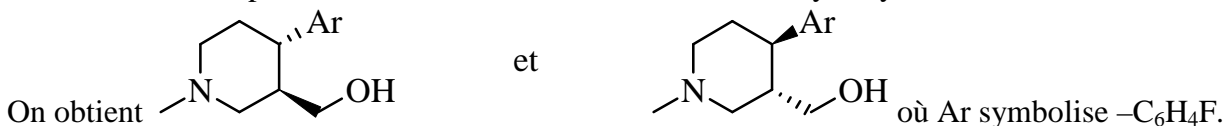
C'est le réactif chiral qui transforme le mélange racémique en mélange de deux diastéréoisomères. La réaction étant une estérification, elle est renversable (par hydrolyse acide ou saponification), on peut donc retrouver l'acide initial après séparation.



J est constitué de

25- Obtention de K

On réduit **J₁** ou **J₂** par action de AlLiH_4 dans le THF suivie d'hydrolyse acide douce à froid.

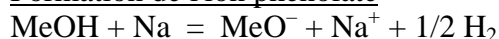


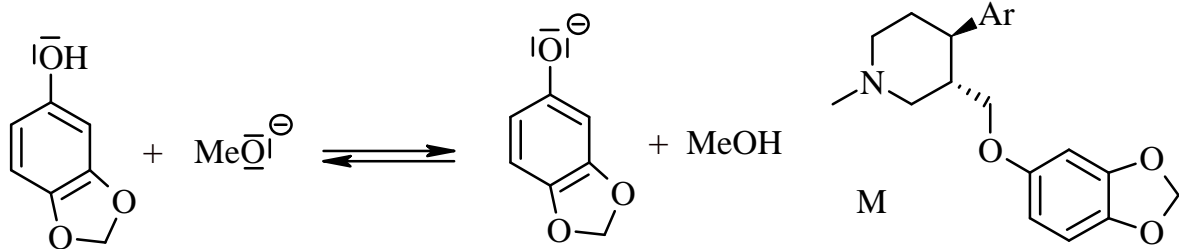
On obtient ou Ar symbolise $-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$.

Par action de SOCl_2 dans la pyridine on obtient **K** si l'on part de **J₁**.

Variante : action de H^+ , Cl^- .

26- Formation de l'ion phénolate



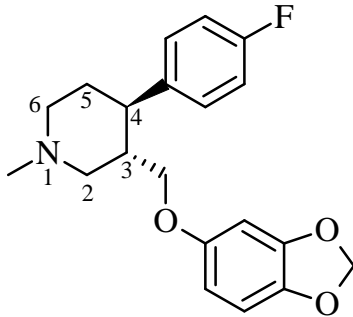


puis

enfin S_N2 sur **K**, on a réalisé une synthèse de Williamson qui conduit à **M**.

Dégagement gazeux : dihydrogène.

27- Mécanisme : S_N2 car le carbone électrophile est primaire.



28- Stéréoisomère finalement obtenu :

C3 : C4 > CH₂O- > C2 > H donc 3S

C4 : C_{Ar} > C3 > C5 > H donc 4R

N est bien la paroxétine.

ENS Lyon PC 2023

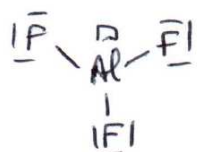
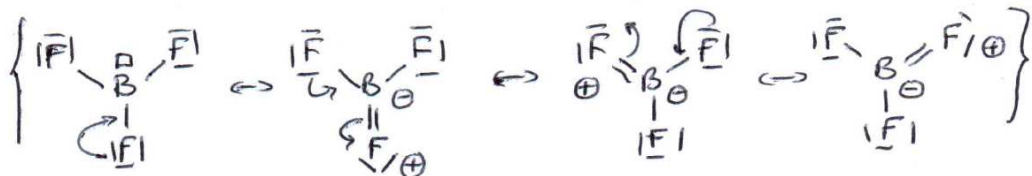
① Acides de Lewis

11) Comparaison BF_3 / AlF_3

111 généralités

1) F est plus électro-négatif que B et que Al.
 donc $no(B) = +III$ et $no(Al) = +III$

2) Une des formes mésomères de BF_3 présente une lacune sur B.
 $BF_3 = AlF_3 = Al$



les autres formes mésomères ne sont pas écrites

- 3) B et Al sont dans la même colonne du tableau périodique donc B est plus électro-négatif que Al ou Al est plus électro-positif que B car c'est un métal. Al est donc plus électrophile et AlF₃ est un meilleur acide de Lewis.

112 BF₃ est un gaz

- 4) On voit que chaque atome F a 2 voisins Al
 $= Al = \underline{6} = F$

Al est en site octaédrique (formé par les 6 F).

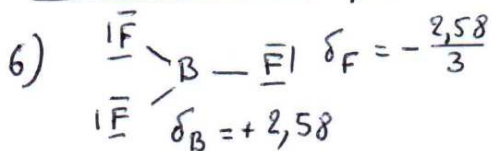
- 5) Dans une maille il y a $8 \times \frac{1}{8}$ atomes Al) soit 1 AlF₃
 $\rightarrow 12 \times \frac{1}{4} = F$

$$\rho = \left(\frac{m}{V}\right)_{\text{maille}} = \frac{M_{\text{AlF}_3}}{N_A} \frac{1}{a^3} \quad \text{On en déduit que } a = \left(\frac{M_{\text{AlF}_3}}{N_A} \times \frac{1}{\rho}\right)^{1/3}$$

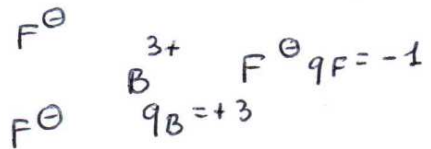
$$\text{soit } \underline{a = 366 \text{ pm}}$$

Si la structure est ionique, dans le modèle de sphères dures $a' = 2 \times (r(\text{Al}^{3+}) + r(\text{F}^-)) = \underline{368 \text{ pm}}$

Il y a un bou accord entre les deux valeurs possibles de a. le cristal est ionique.



hypothèse non ionique



ionique

$$\% \text{ ionique} = \frac{\delta_{\text{B}}}{q_{\text{B}}} = \frac{2,58}{3} = \underline{86\%}$$

La liaison B-F est fortement ionisée

Toutefois $d_{\text{B-F}} = 130,7 \text{ pm} \leftrightarrow$ valeur expérimentale

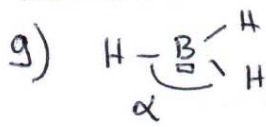
ainsi que $r(\text{B}^{3+}) + r(\text{F}^-) = 160 \text{ pm}$ si 100% ionique

et $r(\text{B}) + r(\text{F}) = 135 \text{ pm}$ si 100% covalent

La distance B-F n'est pas en accord avec le caractère fortement ionique.

12 Adduits de Lewis

12.1 Approche orbitale



B est de type AX_3 en VSEPR
 La molécule est plane, triangle équilatéral
 les angles $\alpha = 120^\circ$

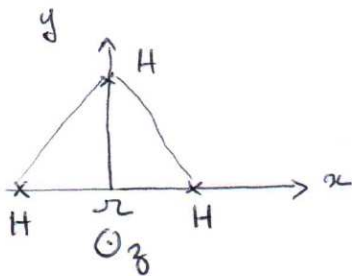
b) Fragment H_2



Fragment H

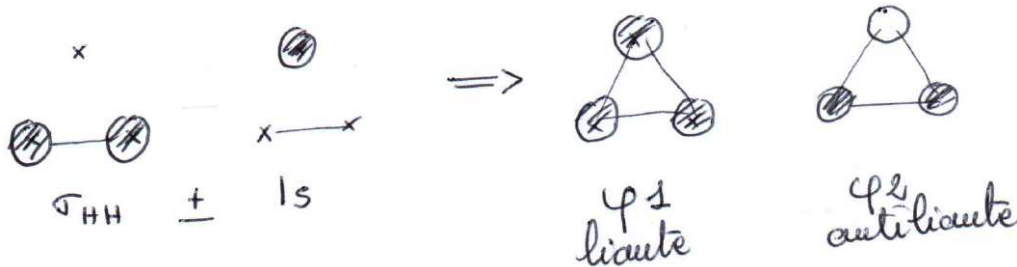


Construisons H_3 : formé par $\begin{matrix} H \\ | \\ H - H \end{matrix}$ et $\begin{matrix} H \\ | \\ \cdot \end{matrix}$



H_3 est plan (dans σxy)
 H_3 est symétrique par rapport au plan $P = \sigma yz$.

Par rapport à P | σ_{HH} Symétrique | σ_{HH}^* Antisymétrique | $1s$ Symétrique
 donc les OM Fragments σ_{HH} et $1s$ peuvent se combiner



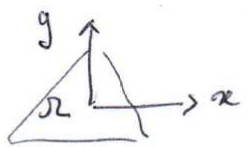
σ_{HH}^* ne se combine pas et forme ϕ_3 non liante

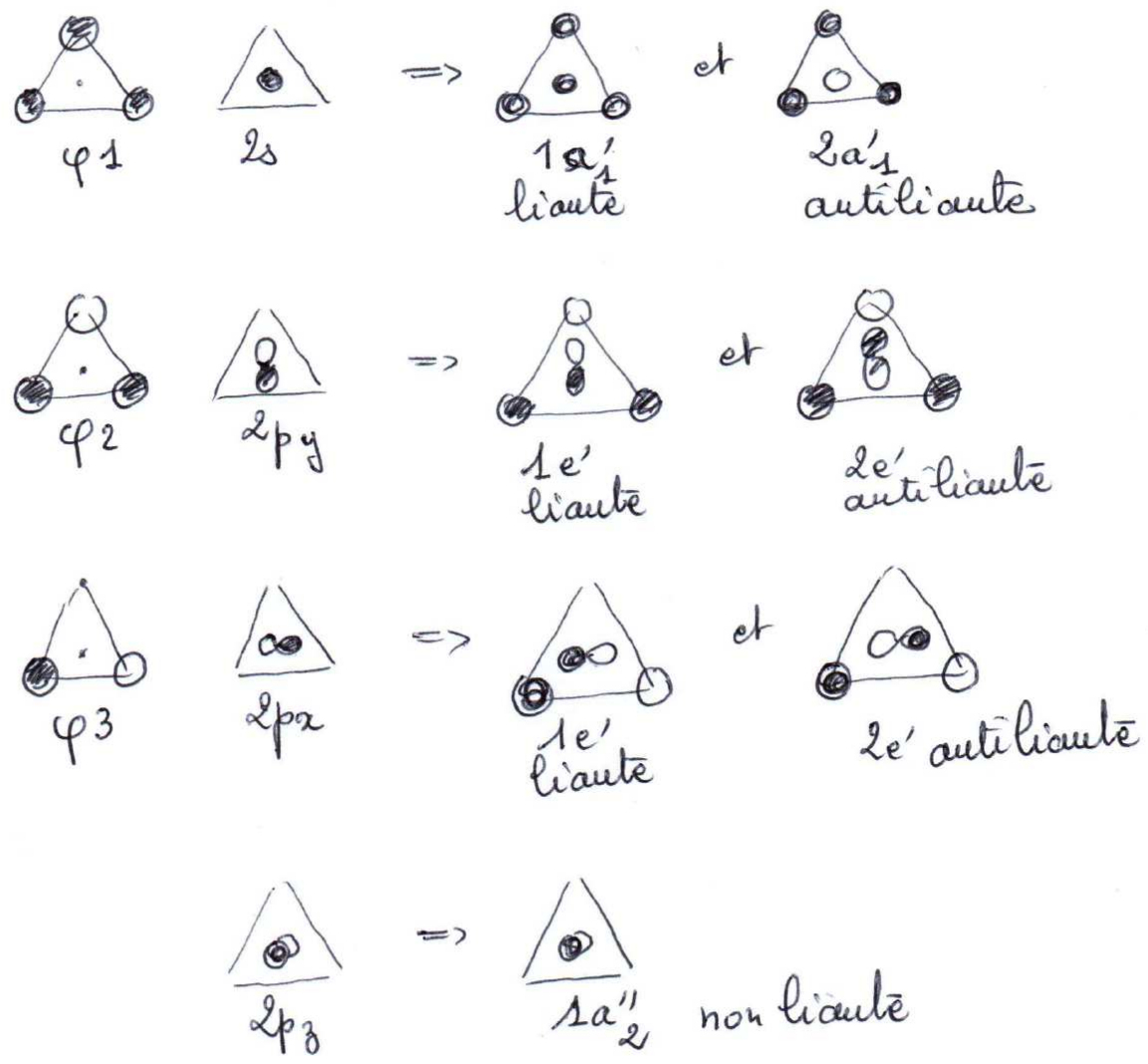
ϕ_1 est l'orbitale de H_3 la plus stable (aucune surface nodale)
 ϕ_2 et ϕ_3 sont des OM moins stables (une surface nodale
 par exemple le plan σyz pour ϕ_3).
 On admet que ϕ_2 et ϕ_3 sont dégénérés.

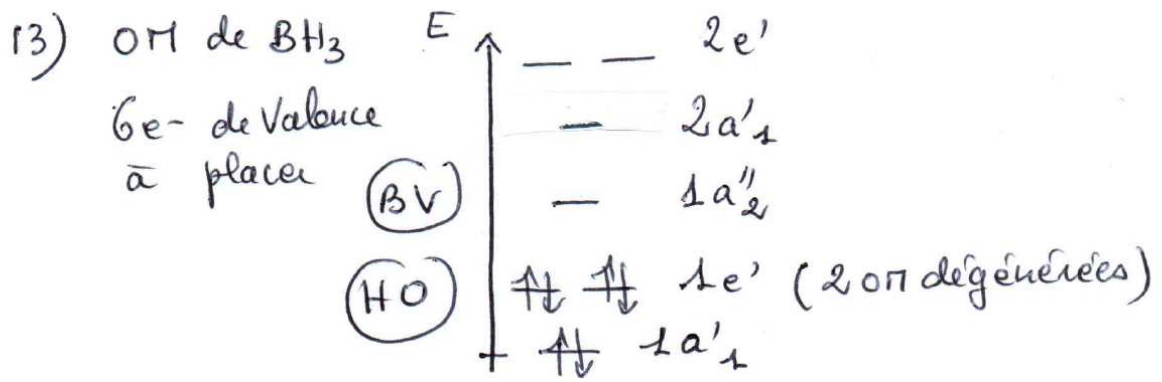
11) B "apporte" les OA $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$
 On va chercher les OA qui ont un recouvrement non nul avec φ_1 , φ_2 et φ_3

Si la molécule BH_3 est dans le plan xy , on a vu que φ_1 , φ_2 et φ_3 sont symétriques par rapport à xy et $2s$, $2p_x$, $2p_y$ aussi.

L'OA $2p_z$ ne se combine pas

12) Dans le plan xy 





Il y a 2HO (les 2 OM 1e' liantes)
et 1BV (l'OA 2p_z non liante)