

Devoir surveillé 6 – 16 février 2013 :

Chimie organique

Matériaux

Consignes :

- ✓ Rédiger les différents problèmes sur des copies différentes
- ✓ **Encadrer les formules littérales, souligner les résultats numériques** pour qu'ils soient pris en compte.
- ✓ Écrire les résultats numériques avec un nombre de chiffres significatifs adapté et **l'unité correcte**.
- ✓ **Justifier brièvement** les réponses. Préférer donner des mots clés plutôt que des phrases sans fin.

1. Oxydoréduction du fer, en phase sèche et en phase aqueuse

I – Étude des oxydes de fer en phase sèche

Le fer et plus particulièrement les oxydes de fer(II) ou (III) sont utilisés en tant que catalyseur dans la synthèse industrielle, en phase gazeuse, d'ammoniac à partir de dihydrogène et de diazote. Le catalyseur est à base de magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ ou de wüstite $FeO_{(s)}$. On souhaite déterminer, dans ce partie, quel est l'oxyde de fer le plus stable sur le plan thermodynamique à la température T où a lieu la réaction de formation de l'ammoniac.

Les équilibres des couples étudiés Red/Ox pour la construction du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes seront ramenés à une mole de dioxygène gazeux $O_{2(g)}$. On supposera qu'il n'y a pas de changement d'état physique dans le domaine de température considéré.

1. Rappeler en quoi consiste l'approximation nécessaire à la construction du diagramme d'Ellingham.
2. Donner l'expression des enthalpies libres standard, $\Delta_r G^\circ$, en fonction de la température T (exprimée en Kelvin), pour chacun des couples $FeO_{(s)}/Fe_{(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}/FeO_{(s)}$.
3. Tracer, sur la copie, l'allure des droites $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T pour $300\text{ K} < T < 1500\text{ K}$.
4. En déduire le domaine de stabilité thermodynamique du fer $Fe_{(s)}$ et des oxydes de fer $FeO_{(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$. Montrer que pour un domaine de température à préciser la wüstite $FeO_{(s)}$ n'est pas stable thermodynamiquement. Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité thermodynamique.
5. Déterminer l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T pour le couple à *considérer* dans le domaine de température où la wüstite $FeO_{(s)}$ n'est pas stable thermodynamiquement. Tracer sur le diagramme précédent, le segment de droite correspondant et en déduire le domaine de stabilité thermodynamique du fer $Fe_{(s)}$ et de ses oxydes de fer $FeO_{(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$.
6. La synthèse industrielle de l'ammoniac NH_3 a lieu à une température de 400 K. Sous quelle forme se trouve alors le catalyseur, en l'absence des réactifs ?

II – Stabilité thermodynamique du fer et de ses oxydes en atmosphère humide

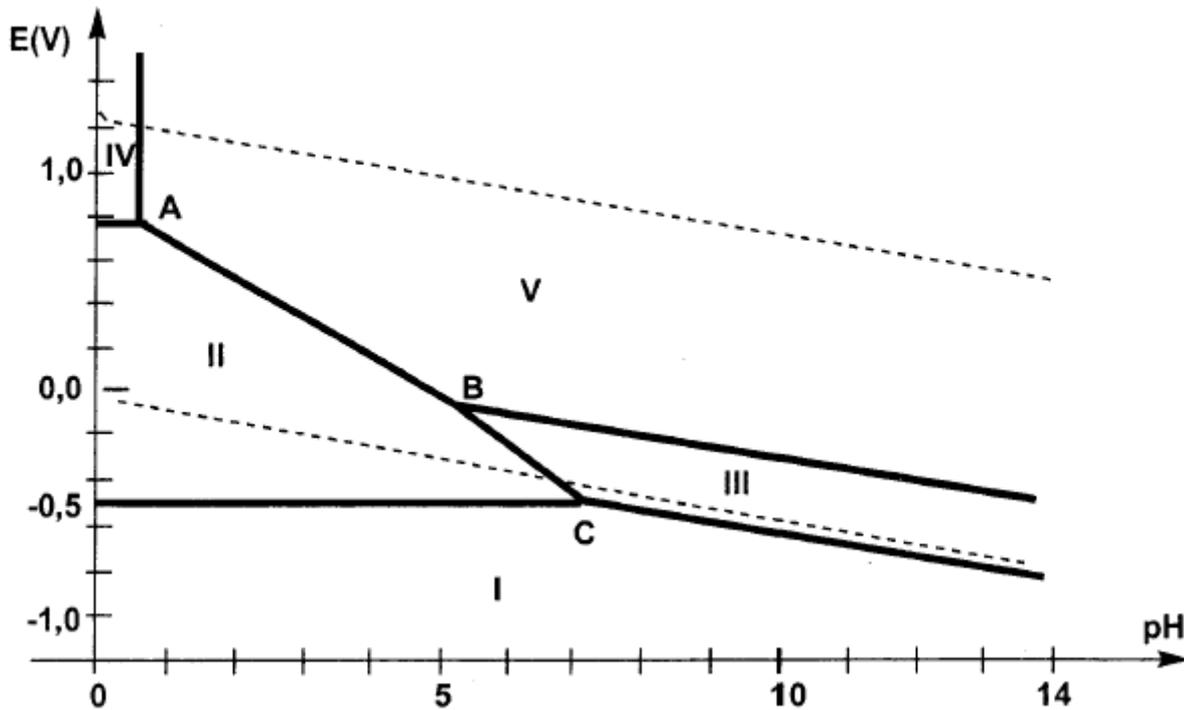
Les oxydes de fer(II) ou (III) sont largement répandus dans la nature au niveau des sols ou bien dans l'air sous forme de poussières. Des études réalisées sur des objets archéologiques enterrés montrent l'existence de divers oxydes de fer solides stables tels que la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$, l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ et la goëthite $FeO(OH)_{(s)}$.

1. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément fer dans les trois espèces citées ci-dessus.
2. Écrire, à 298 K, les équations de fabrication d'une mole de goëthite $FeO(OH)_{(s)}$, en présence de vapeur d'eau :
 - a) à partir de $Fe(OH)_3_{(s)}$;
 - b) à partir de l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$.
 Calculer, à 298 K, la valeur numérique des enthalpies libres standard de réaction associées à ces équations.
3. En déduire l'oxyde de fer dont la formation est la plus favorable, en présence de vapeur d'eau, à 298 K.

- Déterminer, à 298 K, la pression partielle limite de vapeur d'eau pour l'hydroxylation de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ en goëthite $\text{FeO}(\text{OH})_s$.
- Sachant qu'une humidité relative de 100 % pour de l'air correspond, à 298 K, à une pression partielle en eau de 3.10^3 Pa, en déduire le taux d'humidité de l'air (en %) nécessaire à l'hydroxylation de l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ en goëthite $\text{FeO}(\text{OH})_s$ à cette température. Conclure.

III – Stabilité thermodynamique du fer et de ses oxydes en solution aqueuse

L'allure du diagramme potentiel-pH du fer est présentée ci-après pour une concentration totale en fer dissous de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A ce diagramme potentiel-pH du fer est superposé celui de l'eau représenté en pointillés. Ce diagramme tient compte des espèces du fer suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$, $\text{FeO}(\text{OH})_s$.



- Attribuer chacun des domaines (repérés I à V sur le diagramme) à la prédominance ou l'existence d'une forme du fer.
- Déterminer la pente des segments de droite (AB) et (BC).
- Donner la valeur du pH de frontière entre les domaines IV et V.
- Préciser les domaines de corrosion, d'immunité ou de passivation. Proposer une méthode pour limiter la corrosion du fer.
- Donner les équations des réactions d'oxydation du fer par une solution aqueuse basique désaérée, ainsi que par une solution aqueuse basique aérée.

IV – Corrosion électrochimique du fer : étude qualitative

Dans cette partie, la seule composante anodique à considérer, pour l'élément fer, est l'oxydation du fer métallique en Fe^{2+} .

Première expérience : hétérogénéité de la solution

On utilise une solution A à 3% en masse de chlorure de sodium. Deux béciers séparés 1 et 2 contiennent tous deux la solution A. On relie les solutions par un pont salin. Dans chaque bécier, on plonge une lame de fer, et les deux lames sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. Dans le bécier 1, on fait barboter du dioxygène à la pression 1 bar. On constate alors l'apparition d'une différence de potentiel d'environ 0,1 V, le pôle positif étant la lame de fer plongée dans le bécier 1.

- Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réactions aux électrodes, équation de fonctionnement, sens du courant dans le circuit électrique extérieur et modes de transfert des charges en solution.
- Tracer schématiquement les courbes intensité-potentiel permettant de comprendre le fonctionnement de cette pile et faisant apparaître le courant de corrosion.

- Comment peut-on expliquer la différence entre la force électromotrice de la pile mesurée expérimentalement par le voltmètre et celle calculée théoriquement en utilisant la formule de Nernst ? On adoptera $\text{pH} = 7$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour calculer de la fem par la formule de Nernst.
- On immerge une plaque de fer dans la solution conductrice **A** initialement désoxygénée. On fait barboter dans la solution, au voisinage d'une extrémité de la plaque, un courant de dioxygène. Quelle partie de la plaque sera oxydée ? Quelle réaction observera-t-on à l'autre extrémité ?

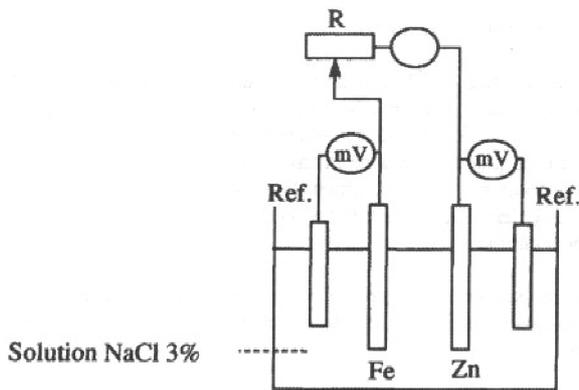
Deuxième expérience : hétérogénéité du métal

Dans un bécher contenant la solution **A**, on introduit deux lames, une de fer et une de cuivre qui sont reliées par le voltmètre. On constate l'existence d'une différence de potentiel d'environ 0,20 V, la lame de cuivre étant le pôle positif de la pile. Si on met la pile en court-circuit, le milieu devient basique au voisinage de la lame de cuivre.

- Comment peut-on mettre facilement en évidence le passage en milieu basique de la solution ?
- Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réactions aux électrodes, équation de fonctionnement, sens du courant dans le circuit électrique extérieur et modes de transfert des charges en solution.
- Prévoir ce qui va se passer si on remplace la lame de cuivre par une lame de zinc. Conséquence ?
- Donner une interprétation de la corrosion de la charpente de la Statue de la Liberté, sachant que la pluie et les embruns peuvent pénétrer à l'intérieur. Comment limiter cette corrosion ?

V – Corrosion électrochimique du fer et protection cathodique

La vitesse de corrosion peut être mesurée grâce au tracé de courbes intensité-potential pour l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant ($\text{O}_{2(aq)}$ ou H^+ en fonction du pH et de l'aération de la solution). Le montage suivant est réalisé et la solution est agitée, au contact de l'air :



I (μA)	V(Fe) (V)	V(Zn) (V)
4	-0,80	-1,0
14	-0,85	-1,0
39	-0,91	-1,0
61	-0,94	-1,0
120	-0,99	-0,99

Grâce à ce montage, on étudie dans l'électrolyte les courbes intensité-potential en faisant débiter la pile de corrosion dans une résistance. On peut ainsi tracer les deux courbes $I = f(V)$ pour chacun des deux métaux, la différence de potentiel V étant mesurée par rapport à l'électrode de référence (les deux électrodes de référence sont identiques).

- Donner l'allure attendue des courbes intensité-potential obtenues grâce au montage ci-dessus en précisant les conventions que vous utilisez.
- Expliquer comment, par une construction simple, on peut déterminer l'intensité du courant de corrosion et le potentiel de corrosion.
- Le tableau ci-dessus donne les valeurs relevées au cours de l'expérience. Dédurre de ces mesures la valeur du courant de corrosion.
- Déterminer, en supposant l'intensité constante, la masse de zinc corrodé en une journée ; elle représente le coût de cette protection cathodique.

VI – Nickelage de pièces métalliques

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celles-ci de la corrosion ; on distingue le nickelage chimique et le nickelage électrochimique.

1. Nickelage chimique

- a) Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel (II) ? Si oui, calculer la constante d'équilibre de la réaction correspondante.
- b) Industriellement, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel (II) et une solution d'hypophosphite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^-$) toutes deux à la concentration de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est amené à 4 avec une solution tampon adéquate. Cette solution semble inerte.
- Monter qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de la solution ; écrire son équation.
 - A quoi peut-on attribuer l'apparente inertie observée ?
 - Lorsqu'on plonge une lame de fer ou d'acier dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Interpréter alors la formation du dépôt de nickel sur la lame de fer ou d'acier.

2. Nickelage électrochimique

On réalise un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution d'ions nickel (II) à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution utilisée a un $\text{pH} = 4,0$; le potentiel cathodique est noté E_{cath} . Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. La densité de courant totale est $j = 5,0 \text{ A.dm}^{-2}$. La surtension $\eta(\text{Ni})$ de dépôt du nickel est donnée par la relation de Tafel :

$$\eta(\text{Ni}) = -0,15 \cdot \log |j(\text{Ni})| - 0,31$$

avec $\eta(\text{Ni})$ en volt et $j(\text{Ni})$ en ampère par décimètre-carré. On admettra que la surtension, à courant nul, du couple H^+/H_2 est nulle sur le nickel.

- a) Écrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.
- b) Rappeler, en s'aidant éventuellement d'un schéma, la définition de la surtension cathodique relative au nickel. Tracer le graphe $j(\text{Ni}) = f(E_{\text{cath}})$ pour la réduction du nickel pour $|j(\text{Ni})|$ compris entre 0 et 5 A.dm^{-2} .
- Échelles imposées : 2 cm pour 0,1 V en abscisse et 1 cm pour 1 A.dm^{-2} en ordonnée
- c) Le potentiel cathodique est fixé à la valeur $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V}$.
- Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel $j(\text{Ni})$ dans ces conditions.
 - En déduire le rendement cathodique du dépôt de nickel. Pourquoi n'est-il pas de 100 % ?

Données thermodynamiques à 298 K :

- Enthalpies libres molaires standard de formation $\Delta_f G^\circ$ (en kJ.mol^{-1}) :

Composés	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{FeO}_{(s)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$	$\text{FeO}(\text{OH})_{(s)}$
$\Delta_f G^\circ$	- 229	- 700	- 750	- 245	- 1016	- 500

- Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1}) et entropies molaires standard S°_m (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Composés	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{FeO}_{(s)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$
$\Delta_f H^\circ$			- 265	- 1120
S°_m	28	200	60	146

- Potentiels redox standard à 298 K :

$$\begin{aligned}
 E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= 0,77 \text{ V} & E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) &= -0,25 \text{ V} \\
 E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) &= -0,44 \text{ V} & E(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) &= -0,75 \text{ V à pH} = 4,0 \\
 E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) &= 0,00 \text{ V} & E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0,34 \text{ V} \\
 E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) &= -0,76 \text{ V} & &
 \end{aligned}$$

- Masses molaires :

$$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

2. Chiralité en chimie organique

Depuis la découverte, par BIOT, de la rotation du plan de polarisation de la lumière par des cristaux de quartz en 1812 et par des solutions (de sucrose, de camphre et d'acide tartrique) en 1815 puis le premier dédoublement (du tartrate double de sodium et d'ammonium) réalisé par Pasteur en 1848, la stéréochimie n'a cessé de se développer : de l'identification en 1874 du « carbone asymétrique » comme cause de chiralité par LE BEL et VAN'T HOFF (premier prix Nobel de chimie en 1901), aux synthèses asymétriques les plus modernes (prix Nobel 2001 à KNOWLES, SHARPLESS et NOYORI pour le développement de catalyseurs d'hydrogénation et d'oxydation chiraux) qui sont exploités dans un large éventail de synthèses industrielles de produits pharmacologiques tels les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les cardiotoniques. Ainsi, la stéréochimie constitue aujourd'hui un domaine d'études central pour toute la chimie du vivant (chimie prébiotique, sucres, protéines, ADN,...), la synthèse organique (synthèse sélective d'énantiomères) et la recherche de mécanismes de réactions.

Cette partie est consacrée à la caractérisation de la stéréoisomérisation en chimie organique, puis à des synthèses et à des séparations de molécules chirales par trois méthodes : synthèse à partir d'un « réservoir chiral » (ensemble de molécules chirales aisément accessibles, souvent extraites de la nature), synthèse asymétrique et dédoublement par cristallisation directe.

I.A – Excès énantiomérique et pureté optique

I.A.1) Proposer une définition pour chacune des notions suivantes : une molécule chirale, deux molécules énantiomères l'une de l'autre et deux molécules diastéréoisomères l'une de l'autre. Illustrer ces définitions par des exemples concrets.

I.A.2) On définit l'excès énantiomérique (noté ee) d'un mélange de deux énantiomères E_d et E_l d'un même couple par la relation :

$$ee = \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l}$$

où n_d est la quantité de matière d'énantiomère dextrogyre E_d et n_l la quantité de matière d'énantiomère lévogyre E_l dans l'échantillon.

a) Entre quelles bornes l'excès énantiomérique ee peut-il varier ? Dans quels cas ces bornes sont-elles effectivement atteintes ?

b) On note $|\alpha_{\max}|$ le pouvoir rotatoire (en valeur absolue) d'une solution contenant un énantiomère pur d'une substance chirale à concentration massique c_m donnée. On définit la pureté optique po d'un mélange de deux énantiomères d'un même couple dont la somme des deux concentrations massiques est égale à c_m par la valeur absolue du rapport du pouvoir rotatoire α de ce mélange à celle d'un énantiomère pur à la concentration c_m :

$$po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} \right|$$

Établir le lien très simple entre po et ee . Quel intérêt voyez-vous à avoir introduit ces deux grandeurs pour caractériser un mélange d'énantiomères ?

c) Pour le (S)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque énantiomériquement pur à la concentration massique $c_m = 11,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans le chloroforme, on mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = +3,0 \times 10^{-2} \text{ }^\circ$ dans une cuve de longueur $\ell = 1,00 \text{ dm}$, à la température de 22°C et à la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$. Représenter le (S)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque. Cet acide est-il dextrogyre ou lévogyre ?

d) Calculer la valeur de l'excès énantiomérique pour un mélange constitué de 75 % de l'énantiomère S et 25 % de l'énantiomère R du même acide et une somme des concentrations massiques des deux énantiomères toujours égale à $c_m = 11,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

e) Expérimentalement, pour l'échantillon décrit à la question **d)**, on mesure, dans les mêmes conditions qu'à la question **c)**, $\alpha'_{\text{exp}} = +2,4 \times 10^{-2} \text{ }^\circ$. En déduire, à partir de cette mesure expérimentale, la valeur de la pureté optique de cet échantillon.

f) Un important écart est observé entre l'excès énantiomérique et la pureté optique mesurée pour des acides carboxyliques en solvants apolaires ou peu polaires ; ce phénomène est appelé « effet Horeau ». Proposer une interprétation pour rendre compte de ce phénomène.

I.B – Augmentation de l'excès énantiomérique

L' α -pinène est un terpène présent dans de nombreux végétaux ou extraits de végétaux (menthe, lavande, essence de térébenthine...). Une de ses formes commerciales est le mélange des deux énantiomères enrichi en isomère dextrogyre (d- α -pinène) avec un excès énantiomérique de 91,0 %. On étudie une méthode pour augmenter l'excès énantiomérique de ce mélange.

I.B.1) Le *d*- α -pinène réagit avec le borane-diméthylsulfure H_3BSMe_2 dans le solvant tétrahydrofurane (THF) pour donner le diisopinocampphéylborane, noté Ipc_2BH , selon la réaction de la **figure 1**.

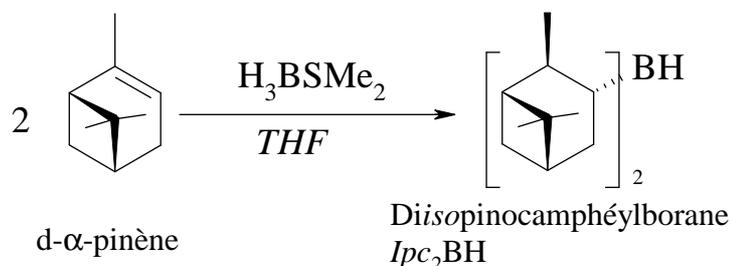


Figure 1

À partir des formules de Lewis du borane BH_3 et du sulfure de diméthyle Me_2S , proposer une formule de Lewis du composé H_3BSMe_2 faisant apparaître une liaison covalente entre l'atome de bore et l'atome de soufre et d'éventuels doublets libres, lacunes électroniques et charges formelles.

I.B.2) On considère un mélange des deux énantiomères de l' α -pinène de fraction molaire x en *d*- α -pinène et $(1-x)$ en *l*- α -pinène, tel que $x > 0,50$. Lorsqu'un excès de ce mélange réagit avec le complexe boranediméthylsulfure par la même réaction qu'en **I.B.1)**, il peut se former trois stéréoisomères de configurations différentes, que l'on note (*dl*)BH lorsque l'atome de bore s'est associé à une molécule de pinène dextrogyre et une molécule de pinène lévogyre, (*dd*)BH lorsque l'atome de bore s'est associé à deux molécules de pinène dextrogyre et (*ll*)BH lorsque l'atome de bore s'est associé à deux molécules de pinène lévogyre. On admet que, dans les conditions expérimentales utilisées, (*dl*)BH est totalement soluble dans le THF alors que (*dd*)BH et (*ll*)BH précipitent.

- Exprimer l'excès énantiomérique du mélange initial, noté ee_i , en fonction de la fraction molaire x en *d*- α -pinène.
- On suppose que le borane réagit de façon équiprobable avec les deux énantiomères de l' α -pinène et que la fixation de la seconde molécule de pinène sur un atome de bore ne dépend pas de la configuration de la première molécule de pinène fixée. Justifier le fait que la probabilité pour qu'un atome de bore soit relié à deux groupes *d*- α -pinène dextrogyre est égale à x^2 . En déduire la probabilité pour qu'un atome de bore soit relié à deux groupes *d*- α -pinène lévogyre et la probabilité pour qu'un atome de bore soit relié à deux groupes énantiomères différents.
- Le précipité obtenu après la réaction avec le complexe borane-diméthylsulfure est constitué d'un mélange des deux énantiomères (*dd*)BH et (*ll*)BH, d'excès énantiomérique noté ee_p . À l'aide de la question **b)**, établir la relation donnant l'excès énantiomérique du précipité en fonction de celui du mélange initial :

$$ee_p = \frac{2ee_i}{1 + ee_i^2}$$

- Comparer ee_p à ee_i . Justifier l'évolution de l'excès énantiomérique.
- On peut obtenir les deux énantiomères de l' α -pinène par réaction du mélange de (*dd*)BH et (*ll*)BH avec du benzaldéhyde, avec rétention de configuration. HC BROWN (Prix Nobel 1979) l'a réalisé à partir du mélange des deux énantiomères de l' α -pinène d'excès énantiomérique 91,0 % : il a obtenu un mélange d'excès énantiomérique 99,6 %. Les hypothèses faites lors du calcul précédent vous semblent-elles correctes ?

I.C – Synthèse du phaséate de méthyle

Le phaséate de méthyle est un métabolite de l'acide abscissique, hormone favorisant les dormances des graines et des bourgeons l'hiver et intervenant dans la protection des plantes contre différents stress (fermeture des stomates lors de sécheresse). On étudie ici sa synthèse à partir du *l*- β -pinène, isomère du *d*- α -pinène, qui est également une espèce chimique rencontrée dans de nombreux végétaux odorants.

Les structures des espèces chimiques utiles pour la résolution de cette partie sont toutes fournies en **figure 2** (page suivante).

- Donner la structure de la *d*-nopinone, obtenue par traitement du *l*- β -pinène par l'ozone dans le dichlorométhane, suivi d'une hydrolyse.
- Traitée par du carbonate de diméthyle en présence d'hydrure de sodium (base forte), la *d*-nopinone conduit au céto-ester **1**. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation de **1**, en notant la *d*-nopinone de façon simplifiée.
- En présence de carbonate de potassium K_2CO_3 et d'iodométhane, **1** est alkylé en **2**. En raisonnant sur les $\text{p}K_a$ communément admis des couples mis en jeu, justifier la régiosélectivité de l'alkylation. Proposer également une justification pour la stéréosélectivité de la réaction.

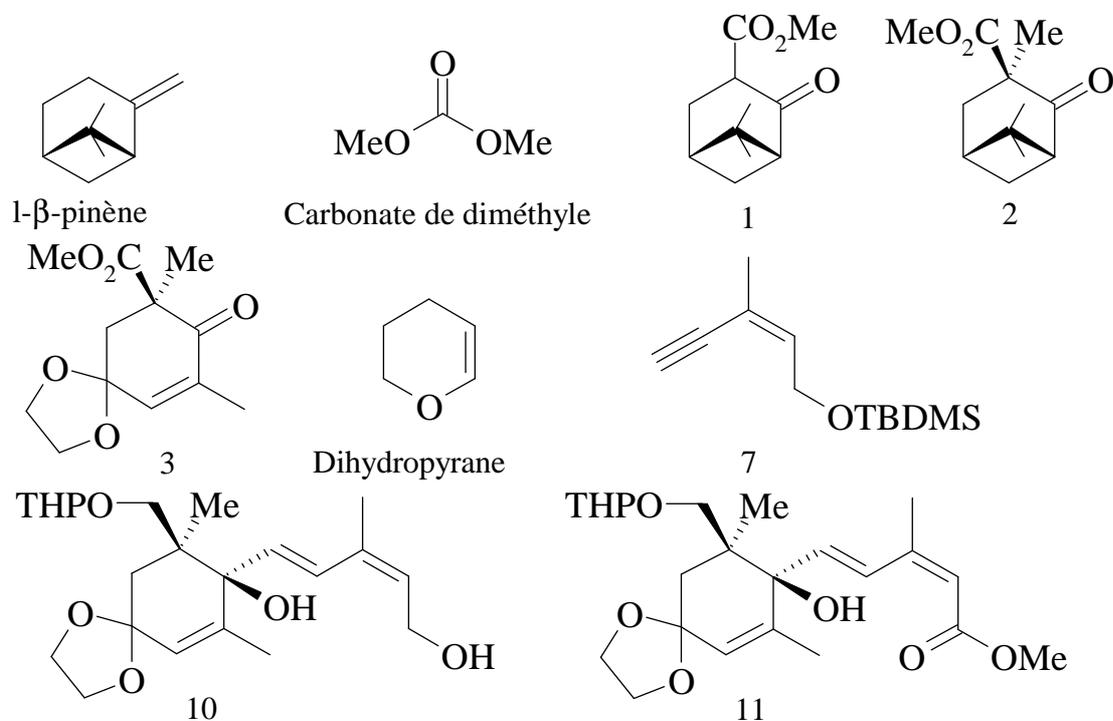


Figure 2

L'ouverture d'un cycle, puis une suite de réactions non étudiées ici conduisent à **3**.

I.C.4) Le traitement de **3** par le tétrahydroaluminat de lithium LiAlH_4 , suivi d'hydrolyse prudente, conduit à **4** qui réagit à son tour avec le dioxyde de manganèse MnO_2 pour conduire à **5**, de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, dont le spectre infrarouge comporte, entre autres, une bande large vers 3400 cm^{-1} et une bande fine et intense à 1678 cm^{-1} . Le spectre de RMN ^1H montre que le composé **5** n'est pas un aldéhyde. En déduire les structures de **4** et **5**, en les justifiant brièvement à l'aide des données spectroscopiques ci-dessous.

Gammes de nombres d'onde (exprimés en cm^{-1}) caractéristiques de vibration de quelques liaisons en spectroscopie IR.

O-H	3300 — 3500	C=O (cétone non conjuguée)	1700 — 1730
C=O (cétone conjuguée)	1670 — 1700	C O (ester conjugué)	1700 — 1730

I.C.5) Par réaction avec le dihydropyrane en milieu acide, le méthanol conduit à un acétal noté *MeOTHP*.

a) Expliciter la structure de cette espèce chimique et proposer un mécanisme pour sa synthèse, en justifiant la régiosélectivité de la réaction.

b) Le groupe hydroxyle de **5** est protégé de la même manière pour donner **6**. Représenter la formule topologique de **6**.

I.C.6) Un alcyne de type $R-C\equiv C-H$ a des propriétés acides. L'espèce **7** (où le sigle *TBDMS* représente un groupe protecteur du groupe hydroxyle $-OH$) réagit avec le butyllithium dans le solvant *THF* à une température de $-20\text{ }^\circ\text{C}$, puis une solution de **6** dans le solvant *THF* est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est ensuite hydrolysé. Écrire la structure de l'espèce **8** ainsi obtenue, sachant qu'elle comporte un seul groupe hydroxyle $-OH$.

Le groupe $-OTBDMS$ est transformé en groupe hydroxyle $-OH$ permettant ainsi d'obtenir l'alcool **9**.

I.C.7) L'espèce **9** est ensuite transformé en espèce **10** par réaction avec un hydrure d'aluminium encombré, $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Quelle autre méthode pourrait être utilisée pour transformer une liaison acétylénique ($\text{C}\equiv\text{C}$) en liaison éthylénique ? Pourquoi cette méthode ne conduirait-elle pas exclusivement à l'espèce chimique **10** souhaitée ?

I.C.8) Proposer un enchaînement réactionnel (sans spécifier les mécanismes) permettant d'obtenir **11** à partir de **10**.

I.C.9) Le traitement de l'espèce **11** par un mélange de tétrahydrofurane *THF* et d'acide chlorhydrique permet d'aboutir au phaséate de méthyle. Ce composé a pour formule brute $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$, son spectre infrarouge traduit la présence d'un unique groupe hydroxyle $-OH$, d'un ester conjugué et d'une cétone non conjuguée. Son spectre de RMN ^1H montre qu'il n'a que trois protons éthyléniques ; par ailleurs ce spectre présente quatre singulets correspondant à des groupes méthyle.

a) Expliciter le mécanisme de déprotection du cétal conduisant à une cétone, en notant la molécule de façon simplifiée.

b) Déterminer la structure du phaséate de méthyle.

I.D – Chiralité axiale et synthèse asymétrique

La chiralité axiale est une chiralité particulière liée à la répartition asymétrique de deux paires de substituants autour d'un « axe de chiralité ». Cette partie est consacrée à l'étude d'un exemple de ce type de chiralité.

I.D.1) La *N*-méthylpseudoéphédrine réagit avec le potassium métallique pour former un alcoolate de potassium

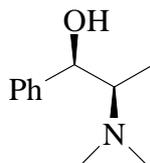


figure 3

- La structure de la *l*-*N*-méthylpseudoéphédrine est donnée **figure 3**. Préciser les descripteurs stéréochimiques (configurations) des atomes asymétriques de cette molécule, en justifiant brièvement la méthode utilisée.
 - Le potassium K a pour numéro atomique $Z = 19$. En déduire la configuration électronique de l'atome de potassium dans son état fondamental. À quelle famille d'éléments le potassium appartient-il ? Citer un autre élément de cette famille.
 - Écrire l'équation de la réaction entre la *l*-*N*-méthylpseudoéphédrine et le potassium et justifier la nature de la réaction. On notera **B** le produit organique de cette réaction.
- I.D.2)** L'espèce chimique **12** réagit avec 2,5 équivalents de **B** dans le tétrahydrofurane *THF* pour conduire très majoritairement, après traitement du mélange réactionnel, à l'alcène **13** (cf **figure 4**).

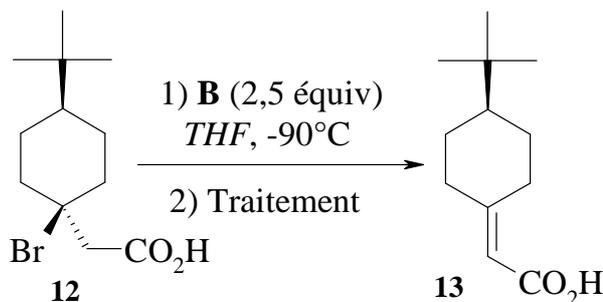


figure 4

- Quel est le type de réaction mis en œuvre ici ? Justifier brièvement sa régiosélectivité.
- Quel est le rôle de **B** ? Pourquoi convient-il d'en utiliser au moins deux équivalents plutôt qu'un seul ? Quel traitement permet d'obtenir finalement la molécule **13** ?
- La molécule **12** est-elle chirale ? Si tel est le cas dessiner son énantiomère. Mêmes questions pour la molécule **13**.
- Représenter la conformation la plus stable de la molécule **12**.
- Qu'aurait-on obtenu comme produit de réaction en remplaçant **B** par de l'éthanolate de potassium ?