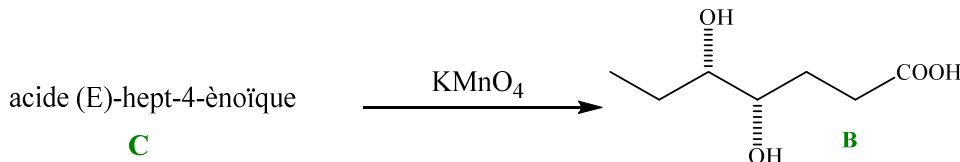


## Interrogation 04 Chimie

Pour chaque question, justifier succinctement la réponse.

1. Est-il possible de synthétiser le stéréomère **B** l'acide 4,5-dihydroxyheptanoïque par la méthode suivante ?



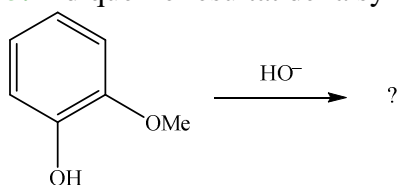
Préciser les conditions d'utilisation de l'oxydant.

2. À une solution de **B** dans le solvant {eau+éthanol}, on ajoute de l'acide périodique. Identifier les produits organiques **D** et **E** obtenus et écrire l'équation de la réaction.

3. **D** (de masse molaire inférieure à celle de **E**) réagit positivement au test de Fehling. Écrire l'équation de la réaction de ce test appliqué à **D**. L'oxydant de Fehling,  $\text{CuT}_2^{2-}$ , est conjugué à l'oxyde de cuivre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ , les ions tartrate présents dans la liqueur de Fehling, sont schématisés par  $\text{T}^{2-}$ .

4. Quel est le gaz produit lors du lavage des phases organiques avec la solution aqueuse de chlorure d'ammonium lors des traitements post-réactionnels de la synthèse du bornéol et de l'isobornéol par réduction du camphre ?

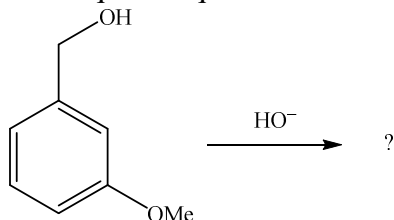
5. Indiquer le résultat de la synthèse suivante :



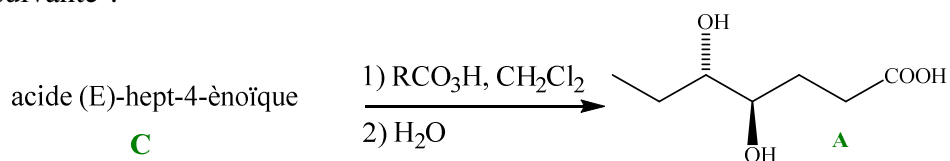
## Interrogation 04 Chimie

Pour chaque question, justifier succinctement la réponse.

1. Indiquer ce que l'on observera dans le cas du mélange suivant :



2. Est-il possible de synthétiser le stéréomère **A** l'acide 4,5-dihydroxyheptanoïque par la méthode suivante ?



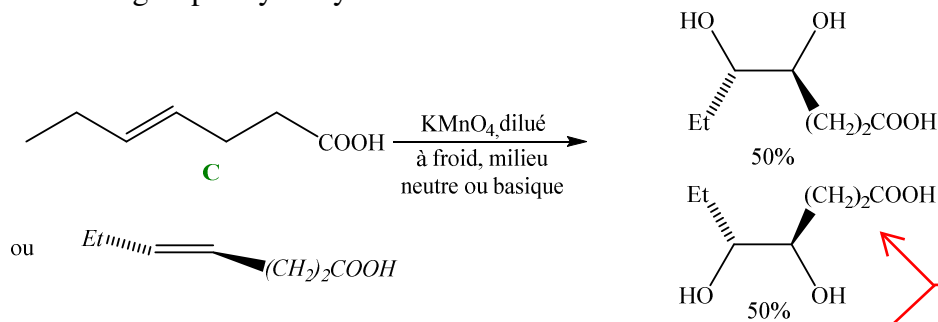
Préciser les conditions opératoires de l'étape 2).

3. À une solution de **A** dans le solvant {eau+éthanol}, on ajoute de l'acide périodique. Identifier les produits organiques **D** et **E** obtenus et écrire l'équation de la réaction.

4. **D** (de masse molaire inférieure à celle de **E**) réagit positivement au test de Tollens. Écrire l'équation de la réaction de ce test appliqué à **D**. L'oxydant de Tollens,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , est conjugué à l'argent métallique  $\text{Ag}_{(s)}$ .

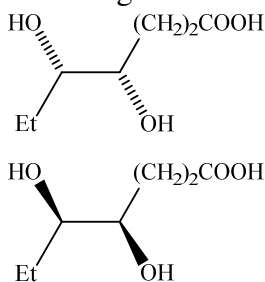
5. Quel est le gaz produit lors du lavage des phases organiques avec la solution aqueuse de chlorure d'ammonium lors des traitements post-réactionnels de la synthèse du bornéol et de l'isobornéol par réduction du camphre ?

1. **B** est un diol vicinal (diol 1,2). La syndihydroxylation au permanganate de potassium est une synaddition des groupes hydroxyle sur la liaison double C=C :



être prudent pour la vérification de la stéréochimie

En changeant la conformation des deux énantiomères obtenus :

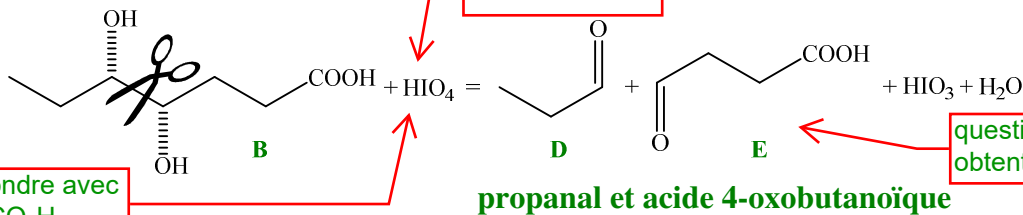


**B** Il est donc possible d'obtenir la configuration **B** de l'acide 4,5-dihydroxyheptanoïque mais on obtiendra aussi son énantiomère **B'** (mélange racémique, les deux faces de C=C ayant le même encombrement stérique).

**B'** Les conditions opératoires sont précisées sur le schéma réactionnel.

ici, on ne souhaite pas couper le squelette carboné

2. L'acide périodique permet la coupure oxydante du squelette carboné d'un diol vicinal (diol 1,2). On obtient des dérivés carbonylés (ici des aldéhydes) selon l'équation de réaction suivante :

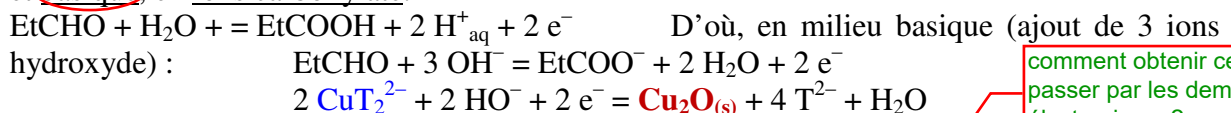


ne pas le confondre avec un peracide RCO3H

question suivante montre obtention aldéhyde

propanal et acide 4-oxobutanoïque

3. Le test de Fehling est caractéristique des aldéhydes qui sont oxydés, dans ce milieu oxydant et basique, en ions carboxylate.



comment obtenir ceci sans passer par les demi-équations électroniques?

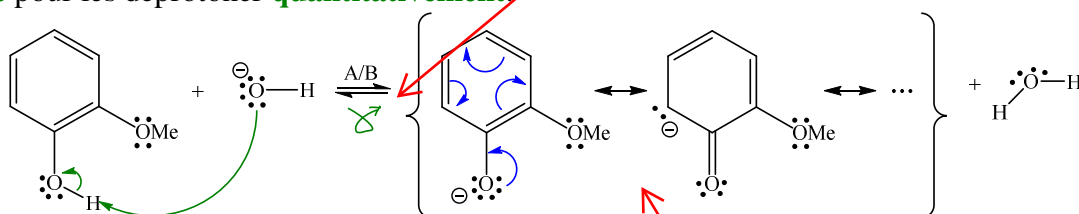
L'équation de réaction de ce test appliqué à **D** est :



4. La solution aqueuse de chlorure d'ammonium est une solution d'acide faible (ion ammonium). Comme l'indiquait l'annexe concernant NaBH4, la réaction de réduction de l'eau par l'ion tétrahydruroborate est catalysée en milieu acide et elle produit du dihydrogène. C'est ce gaz qui a été observé dans l'ampoule à décanter lors des traitements post-réactionnels de la synthèse du bornéol et de l'isobornéol par réduction du camphre.

penser à cette vérification pour les réactions A/B

5. Les phénols sont des acides faibles dans l'eau. L'ion hydroxyde est une base suffisamment forte pour les déprotoner quantitativement.



les tp ne sont pas des recettes de cuisine, il faut toujours chercher à comprendre le pourquoi et le comment des étapes d'un protocole

les C=C aromatiques sont beaucoup + stables que les C=C non conjugués, la seule possibilité est ici une réaction A/B

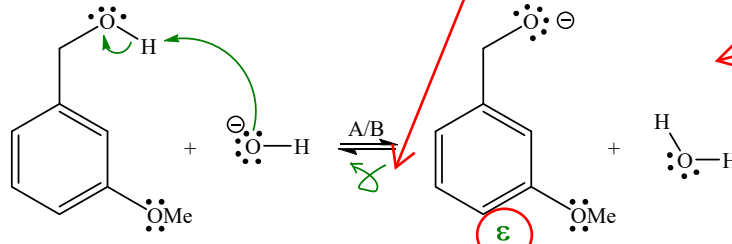
si du dichlore était produit, nous vous l'aurions signalé pour ne pas vous mettre en danger. Nous ne sommes pas des monstres...

penser à cette vérification pour les réactions A/B

NOM : *BAB LeCid*

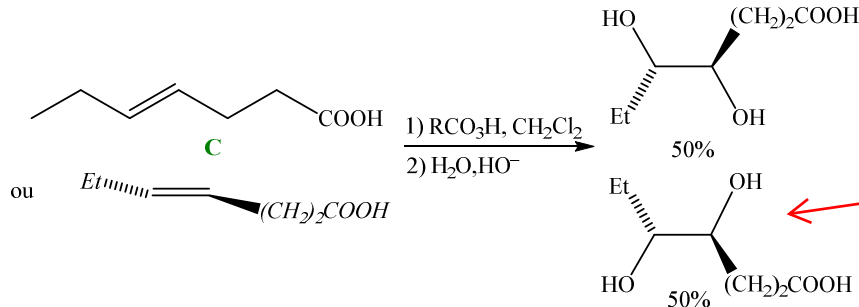
1. Les alcools sont des acides **indifférents** dans l'eau. L'ion hydroxyde **n'est pas** une base **suffisamment forte** pour les déprotoner **quantitativement**.

il n'y a que deux coupure de squelette à connaître (KMnO<sub>4</sub> conc et HIO<sub>4</sub>). En aucun cas, HO<sup>-</sup> peut couper un squelette



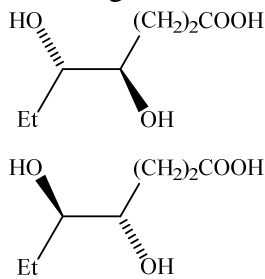
les C=C aromatiques sont beaucoup + stables que les C=C non conjuguées, la seule possibilité, a priori, est ici une réaction A/B

2. **A** est un diol vicinal (diol 1,2). L'antidihydroxylation via l'époxydation est une **anti**addition des groupes hydroxyle sur la liaison double C=C :



être prudent pour la vérification de la stéréochimie

En changeant la conformation des deux énantiomères obtenus :



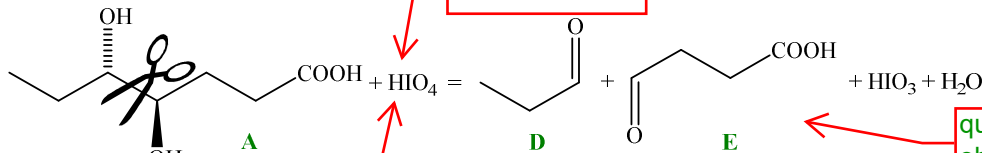
**A** Il est donc possible d'obtenir la configuration **A** de l'acide 4,5-dihydroxyheptanoïque mais on obtiendra aussi son énantiomère **A'** (mélange racémique, les deux faces de C=C ayant le même encombrement stérique).

**A'** Les **conditions opératoires** sont précisées sur le schéma réactionnel (**catalyse basique** de l'hydrolyse).

la catalyse acide est hors programme

3. L'acide périodique permet la **coupure oxydante du squelette carbonée d'un diol vicinal** (diol 1,2). On obtient des **dérivés carbonylés** (ici des aldéhydes) selon l'équation de réaction suivante :

à connaître...



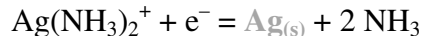
ne pas le confondre avec un peracide RCO<sub>3</sub>H

propanal et acide 4-oxobutanoïque

question suivante montre obtention aldéhyde

4. Le test de Tollens est caractéristique des aldéhydes qui sont oxydés, dans ce milieu oxydant et basique en ions carboxylate.

EtCHO + H<sub>2</sub>O + = EtCOOH + 2 H<sup>+</sup><sub>aq</sub> + 2 e<sup>-</sup> D'où, en milieu basique (ajout de 3 ions hydroxyde) :



L'équation de réaction de ce test appliqué à **D** est :



comment obtenir ceci sans passer par les demi-équations électroniques?

5. La solution aqueuse de chlorure d'ammonium est une solution d'acide faible (ion ammonium). Comme l'indiquait l'annexe concernant NaBH<sub>4</sub>, la réaction de réduction de l'eau par l'ion tétrahydroborate est catalysée en milieu acide et elle produit du **dihydrogène**.

C'est ce gaz qui a été observé dans l'ampoule à décanter lors des traitements post-réactionnels de la synthèse du bornéol et de l'isobornéol par réduction du camphre.

les tp ne sont pas des recettes de cuisine, il faut toujours chercher à comprendre le pourquoi et le comment des étapes d'un protocole

si du dichlore était produit, nous vous l'aurions signalé pour ne pas vous mettre en danger. Nous ne sommes pas des monstres...