

CO1 Révisions

A1. Atomes et classification périodique ☺

Le numéro atomique du soufre est $Z=16$.

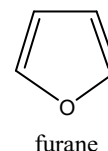
- a) A l'état naturel, le soufre existe principalement sous forme des isotopes ^{32}S et ^{34}S . La masse molaire du soufre est de $32,1 \text{ g.mol}^{-1}$. Définir la notion d'isotopie et déterminer les abondances isotopiques.
- b) Donner la configuration électronique de S. Quel est l'ion monoatomique facilement obtenu à partir de S ?
- c) Donner la configuration électronique de l'atome X situé juste au-dessus du soufre dans la classification périodique. Quel est son numéro atomique ? Comparer le rayon, l'électronégativité et la polarisabilité des atomes S et X.
- d) Donner la configuration électronique de l'atome Y situé dans la même ligne que l'atome de soufre mais dans la 1ère colonne de la classification périodique. Comparer le rayon, l'électronégativité et la polarisabilité des atomes S et Y.

A2. Quelques espèces oxygénées ☺

- a) Expliquer pourquoi, dans la molécule d'ozone, on observe une seule longueur de liaison et commenter les valeurs des distances O-O pour les espèces suivantes :

Dioxygène O_2	Ozone O_3	Anion superoxyde O_2^-	Anion peroxyde O_2^{2-}
121 pm	126 pm	132	149

- b) Écrire les deux formes mésomères de N_2O (l'atome central est un atome d'azote). Les classer par ordre de représentativité. Quelle est la géométrie de cette molécule ?
- c) Donner une représentation de NO_2 . Expliquer pourquoi NO_2 se dimérise facilement.
- d) Proposer une formule de Lewis et indiquer la géométrie en précisant les angles de valence des composés : CO_2 , HOCl , SO_2 , NO_3^- (ion nitrate), SO_4^{2-} (ion sulfate), SOCl_2 (chlorure de thionyle).
- e) Donner la représentation de Lewis de l'acide borique H_3BO_3 et de l'ion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Montrer qu'on passe de l'un à l'autre par une réaction acide-base de Lewis.
- f) Justifier que le furane soit aromatique.
- d) Attribuer au phénol PhOH et au cyclohexanol les pK_A 10 et 16.



A3. Propriétés physico-chimiques ☺

- a) Rappeler les ordres de grandeurs énergétiques pour les liaisons covalente, hydrogène, de Van der Waals.
- a) Dans la série H_2O , BF_3 , CO_2 , indiquer les molécules possédant un moment dipolaire.
- b) Interpréter l'évolution des températures d'ébullition et des solubilités dans l'eau de l'éthanol ($+78^\circ\text{C}$, solubilité totale) et du méthoxyméthane CH_3OCH_3 (-23°C , 24 g.L^{-1}).
l'éthanol ($+78^\circ\text{C}$, solubilité totale) et de l'hexan-1-ol (157°C , 6 g.L^{-1}).
- c) L'acide maléique est l'acide (Z)-butènedioïque ($T_{\text{fus}} = 142^\circ\text{C}$, soluble dans l'eau, $\text{pK}_{\text{A}1} = 2,0$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 6,3$) et l'acide fumarique son stéréoisomère (E) ($T_{\text{fus}} = 300^\circ\text{C}$, peu soluble dans l'eau, $\text{pK}_{\text{A}1} = 3,0$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 4,4$). Interpréter les différences de points de fusion, de solubilité dans l'eau et de première acidité.

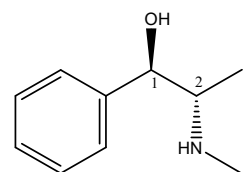
A4. Catalyse par transfert de phase, CCM ☺

L'oxydation du diphenylméthanol réalisée dans l'éthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{OEt}$ $\epsilon_r = 6$) par les ions hypochlorite s'écrit : $\text{Ph}_2\text{CHOH} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} + \text{Cl}^-$

- a) Comment expliquer la grande solvatation des ions hypochlorite dans l'eau ?
- b) Justifier le choix du solvant organique retenu. Pourquoi ne pas avoir choisi un solvant organique de type alcool ?
- c) Le mélange de la solution d'ions hypochlorite et de la solution de diphénylméthanol ne permet pas de réaliser la réaction. On constate après l'ajout de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^{\oplus}, HSO_4^{\ominus}$ que la réaction d'oxydation a effectivement lieu. Proposer une explication.
- d) En fin de réaction, la phase organique est séparée par décantation puis lavée deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. Quel est le rôle de ce lavage ?
- e) La progression de la réaction est suivie par **CCM** (la phase stationnaire est constituée de silice). La première analyse est réalisée à partir de la solution de diphénylméthanol dans l'éthanoate d'éthyle, la deuxième analyse est réalisée 30 minutes après. L'éluant est constitué par un mélange éthanoate d'éthyle-éther de pétrole (80% - 20%). On observe une tache unique dans chacun de deux cas, avec un rapport frontal supérieur dans le deuxième cas. Rappeler le principe de la CCM et interpréter l'ordre des rapports frontaux.
- f) Proposer une méthode de purification puis une méthode de caractérisation du produit obtenu $Ph_2C=O$ ($mp -50\text{ }^{\circ}C$; $bp 130\text{ }^{\circ}C$).

A5. Descripteurs stéréochimiques ☺

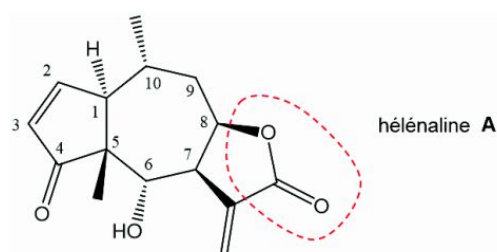
- a) L'éphédrine naturelle a la structure ci-contre. Donner les descripteurs stéréochimiques. La représenter en projection de Newman selon l'axe 1/2. Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'éphédrine ? Sont-ils chiraux ?
- b) Représenter le (2R,4S)-pentane-2,4-diol en représentation de Cram. Combien existe-t-il de stéréoisomères du pentane-2,4-diol ? Sont-ils chiraux ?



A6. Hélénaline

La (+)-hélénaline **A**, constituant majeur de l'*Arnica montana*, est une des molécules responsables de ces propriétés anti-inflammatoires.

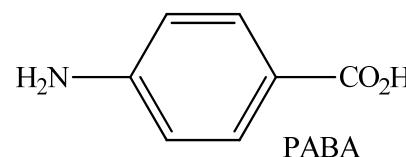
- a) Nommer la fonction chimique entourée sur **A**.
- b) La molécule **A** est-elle chirale ? Que signifie le (+) ? Comment le savoir expérimentalement ?
- c) Combien existe-t-il de stéréoisomères possibles de **A** ?
- d) Donner le stéréodescripteur approprié aux carbones n° 6 et n° 8 et à la liaison C_2C_3 .
- e) Rappeler les trois méthodes permettant d'obtenir un composé énantiopur.



A7. Filtre solaire

Le rayonnement solaire UV est responsable du vieillissement prématuré et des cancers de la peau. Les produits solaires agissent préventivement : ils contiennent des filtres. Les filtres organiques, comme l'acide 4-aminobenzoïque nommé PABA, sont des substances utilisées dans les crèmes solaires.

- a) Donner les relations entre fréquence, longueur d'onde et nombre d'onde.
- b) Définir l'absorbance et donner la loi de Beer-Lambert.
- c) Expliquer le rôle du PABA.
- d) Proposer une méthode pour évaluer la quantité de PABA présent dans une crème solaire.

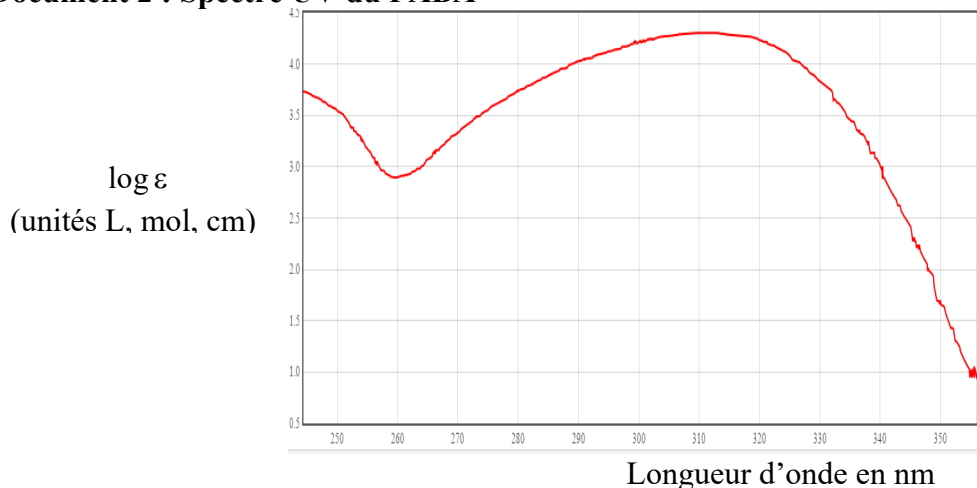


Document 1 : Fiche de données PABA

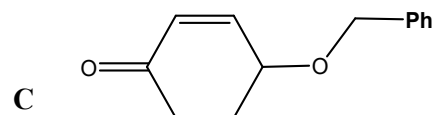
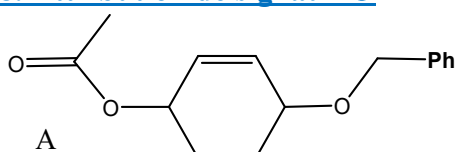
$C_7H_7NO_2$ $M=137,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $T_{\text{fus}}=188,5\text{ }^{\circ}C$
 Solubilité dans l'eau à $25\text{ }^{\circ}C$: $1\text{ g}/170\text{ mL}$
 Masse volumique $1,38\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 $pK_{A1}=2,5$ $pK_{A2}=4,9$
 Dose Létale Médiane $DL50=2850\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$



Document 2 : Spectre UV du PABA



A8. Attribution de signaux ☺



a) A est traité par de la soude pour conduire à B. Identifier B. Comment différencier simplement A et B à l'aide d'une technique spectroscopique ? Donner le mécanisme de formation de B.

b) Le spectre RMN ^1H de B présente 1 singulet élargi intégrant pour 1H qui disparaît lorsque le spectre est réalisé dans l'eau lourde D_2O . Expliquer l'origine de ce signal.

Le composé B est ajouté à du trioxyde de chrome dans la pyridine. Après traitement, C est isolé.

c) Le spectre infra-rouge du composé C comporte, une bande fine et intense à 1675 cm^{-1} . À quoi correspond-elle ? Commenter cette valeur.

d) Le spectre de RMN de C fait apparaître, entre autres, les signaux suivants :

(a 2,00 ppm 2H multiplet), (b 2,0 ppm, 2H, triplet), (c, 4,53 ppm, 1H multiplet), (d, 5,92 ppm 1H multiplet), (e, 6,83 ppm 1H doublet), (f, à 6,9 à 7,2 ppm 5H massif).

Identifier les protons correspondant à ces six signaux dans la molécule C.

e) Justifier le choix du réactif pour le passage de B à C.

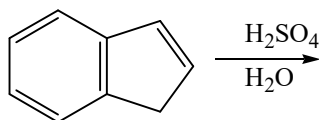
Oxydation des alcools

réactif de Jones (CrO_3 dans H_2SO_4) : ol (I) $\rightarrow$ acide carboxylique ; ol (II) $\rightarrow$ cétone

réactif de Sarett (CrO_3 dans la pyridine) : ol (I) $\rightarrow$ aldéhyde ; ol (II) $\rightarrow$ cétone

A9. Régiosélectivité ☺

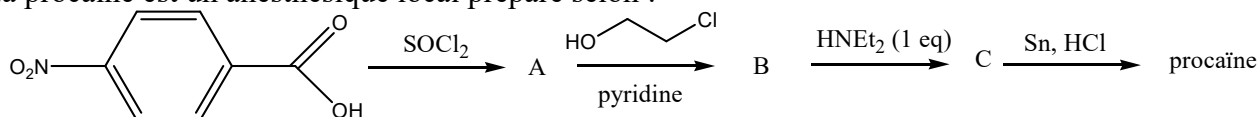
a) Le produit obtenu présente en RMN un triplet intégrant pour 1H. Identifier ce produit et justifier la régiosélectivité observée en écrivant le mécanisme.



b) L'addition de HBr , sur l'acroléine $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ conduit à un composé $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}$ dont le spectre RMN présente trois signaux : (9,6 ppm, t, 1H); (2,5 ppm, t, 2H); (1,8 ppm, triplet dédoublé, 2H). Identifier ce composé et justifier la régiosélectivité observée.

A10. Synthèse de la procaine

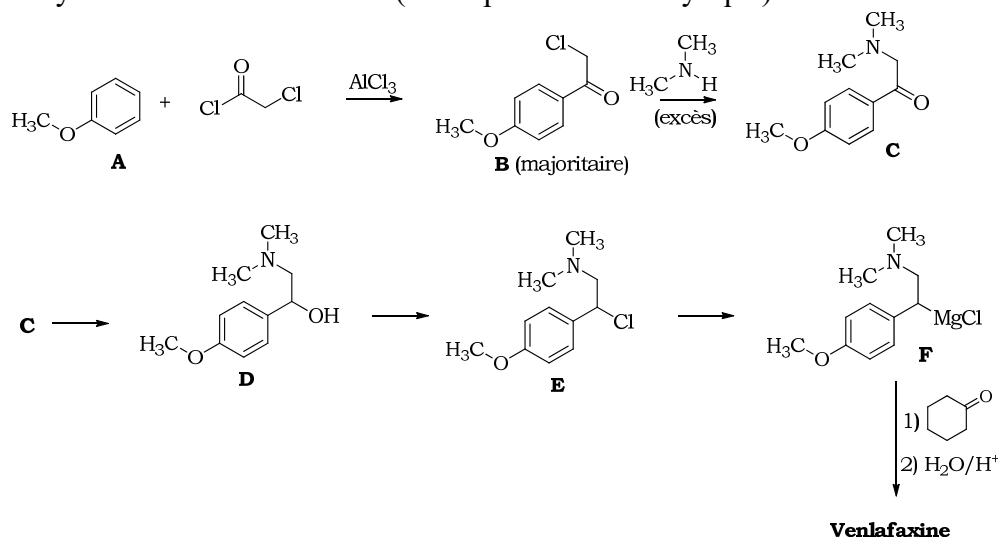
La procaine est un anesthésique local préparé selon :



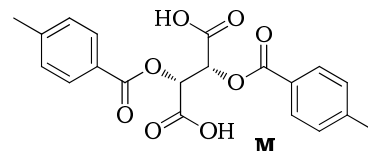
- a) Donner la structure de A et l'équation-bilan de sa formation.
 b) Donner la structure de B et le mécanisme de sa formation.
 c) Donner la structure de C et le mécanisme de sa formation.
 d) La dernière étape correspond à la réduction du groupe nitro. En déduire la structure de la procaine $C_{13}H_{20}O_2N_2$ et vérifier qu'elle est conforme au spectre RMN 1H : (7,3 ppm, multiplet 4H) (5,3 ppm, singulet 2H) (4,3 ppm, triplet 2H) (3,2 ppm, triplet 2H) (3 ppm, quadruplet 4H) (1 ppm triplet 6H). Le signal à 5,3 ppm disparaît si le spectre est réalisé dans l'eau lourde.

A11. Synthèse de la Venlafaxine

On étudie une synthèse de la Venlafaxine (antidépresseur-anxiolytique) :



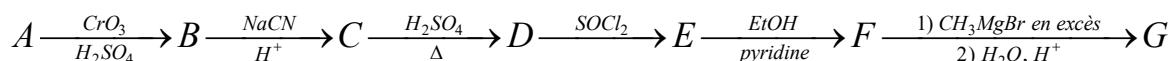
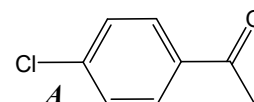
- a) Donner une représentation de Lewis de $AlCl_3$. Préciser la géométrie de cette espèce.
 b) Préciser la nature de la transformation $B \rightarrow C$ et justifier la nécessité de l'excès de diméthylamine.
 c) Proposer des conditions opératoires pour les transformations $C \rightarrow D$, $D \rightarrow E$ et $E \rightarrow F$.
 d) Donner la structure de la venlafaxine et donner le mécanisme réactionnel de sa formation.
 e) Par cristallisation en présence d'un dérivé **M** de l'acide tartrique, il est possible d'isoler la (-)-Venlafaxine avec un excès énantiomérique : $ee = 98\%$.
 - Que signifie le (-) dans le nom (-)-Venlafaxine ? Avec quel appareil peut-on déterminer ce signe ?
 - Donner les descripteurs stéréochimiques appropriés pour **M**.
 - Expliquer le principe de l'opération réalisée.
 - Déterminer la fraction molaire de (-)-Venlafaxine du mélange obtenu sachant que l'excès



énantiomérique est défini par $ee = \frac{[d] - [\ell]}{[d] + [\ell]}$

A12. Synthèse du phénaglycodol

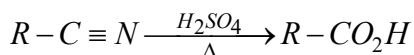
Déterminer la structure des différents intermédiaires de synthèse du phénaglycodol **G** utilisé notamment contre l'épilepsie.



Banque de réactions :

Réactif de Jones (CrO_3 dans H_2SO_4) :

alcool primaire $\rightarrow$ acide carboxylique
 alcool secondaire $\rightarrow$ cétone



A13. Préparation du pentan-3-ol

a) Introduire 8,5 g de magnésium en copeaux préalablement écrasés au mortier dans un ballon tricol de 500 mL. Y adapter un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, une ampoule de coulée contenant 38 g de bromoéthane dans 100 mL d'éther diéthylique anhydre. Verser dans le ballon environ 10 mL de cette solution. Agiter. Lorsque la réaction est amorcée, verser goutte à goutte le reste de la solution.

- Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant.
- Faire le schéma du montage
- Expliquer le rôle de la garde à chlorure de calcium,
- Pourquoi le magnésium doit-il être écrasé ?
- Expliquer la nécessité de verser goutte à goutte la solution de bromoéthane
- Justifier le choix de l'éther diéthylique comme solvant.

b) Introduire goutte à goutte, sous agitation, 20 g de propanal dans 40 mL d'éther diéthylique anhydre. Ajouter lentement 75 mL d'eau. Agiter et refroidir le tricol dans le bain eau-glace. Ajouter une solution à 10% d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution des sels de magnésium.

Transvaser dans une ampoule à décanter, recueillir la phase organique. Extraire la phase aqueuse avec deux fois 50 mL d'éther diéthylique. Réunir les phases organiques. Les laver avec 50 mL d'une solution à 5% d'hydrogénocarbonate de sodium puis à l'eau. Traiter par du sulfate de magnésium anhydre et évaporer l'éther diéthylique.

- Écrire le mécanisme de synthèse de l'alcool.
- Quel est le rôle de l'hydrolyse acide ?
- Pourquoi extrait-on la phase aqueuse avec l'éther ? Pourquoi ne pas réaliser une seule extraction avec 100 mL d'éther ?
- Quels sont les rôles des lavages à l'hydrogénocarbonate de sodium et à l'eau ?
- Quel est le rôle du traitement au sulfate de magnésium ?
- Comment évaporer l'éther ?

c) Proposer une méthode de purification puis une méthode de caractérisation du pentan-3-ol (*mp* -8 °C ; *bp* 116°C ; peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, l'éther, l'acétone). Commenter le spectre IR du pentan-3-ol après avoir précisé les grandeurs en abscisses et ordonnées.

