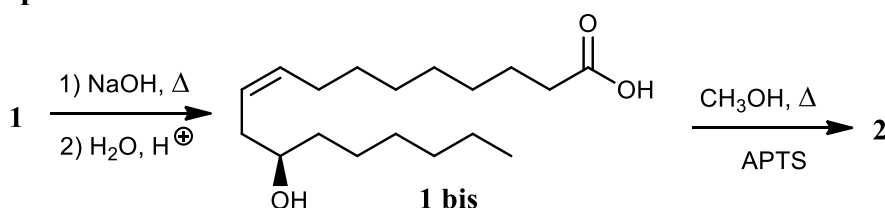
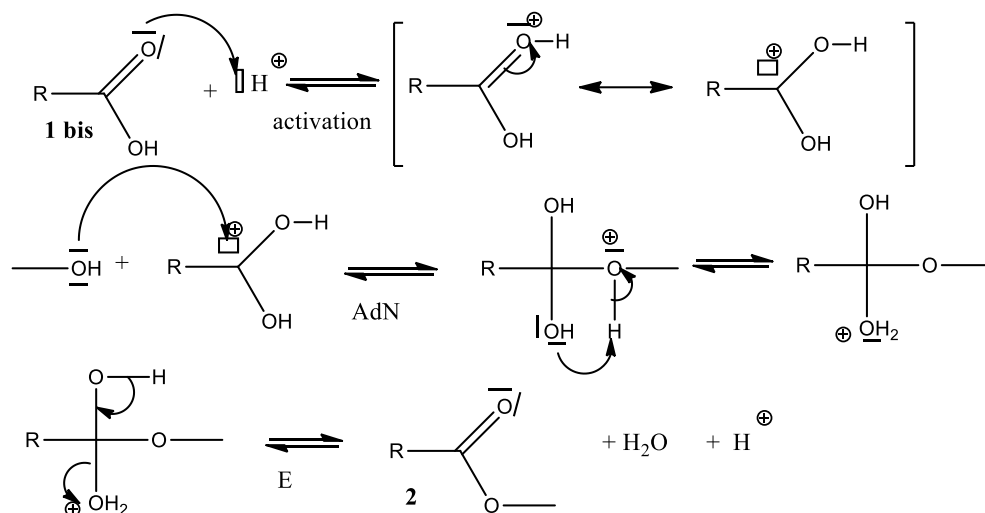
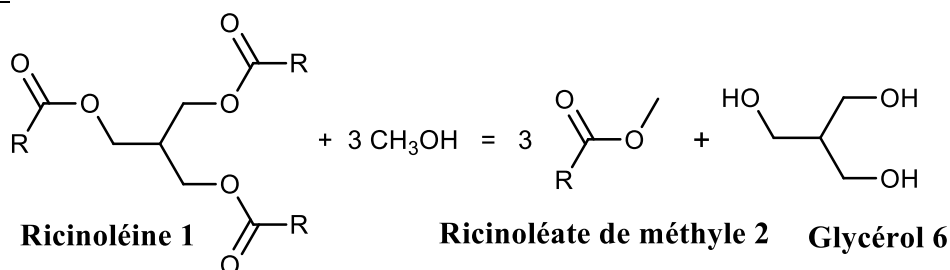


Problème n°1 : Un polymère biosourcé au service de l'athlétisme**1. Deux étapes :**

saponification de 1 puis retour en milieu acide, suivie d'une estérification de Fischer de 1 bis par le méthanol pour former 2

**Mécanisme de l'estérification de Fischer :****2. Équation bilan :**

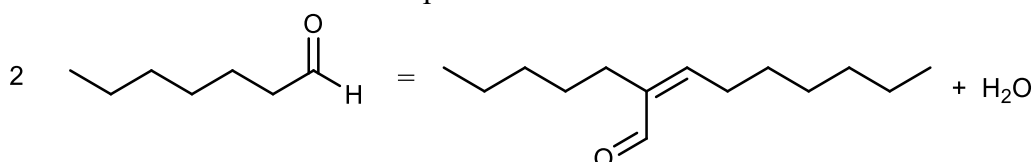
3. La masse molaire du produit 3 souhaité est nettement inférieure à la masse molaire du réactif 2 employé pour la synthèse => masse importante de sous-produits à priori non souhaités donc création de déchets. Ce qui est quantifié par le calcul de l'économie d'atomes :

$$EA = \frac{M_3}{M_2} = \frac{198}{312} = 0,63 \Rightarrow \text{Seulement 63 \% de la masse du réactif est utilisée pour la synthèse du produit.}$$

De plus cette opération appelée craquage est effectuée à très haute température (500°C) => Consommation importante d'énergie pour chauffer le réactif => Mauvais bilan environnemental.

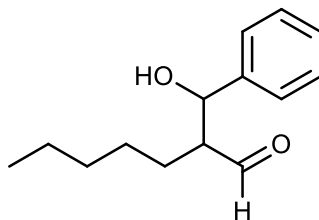
4. On reconnaît une **condensation en milieu basique** de l'heptanal sur le benzaldéhyde suivie d'une **crotonisation**.

5. Le produit 10 est issu de l'adolsition de l'heptanal sur lui-même :



6. Si on souhaite réaliser la **crotonisation**, il est indispensable de chauffer le milieu réactionnel.

Sans chauffage, on s'arrête à l'aldolisation :



7. Conditions 1 : on ajoute l'heptanal au goutte-à-goutte **très lent** dans le milieu contenant le benzaldéhyde. De cette manière, l'heptanal n'est **jamais en excès** dans le milieu et on limite le risque de l'aldolisation sur lui-même, et donc de la formation de **10**. On constate que la proportion en produit **10** est effectivement faible ($p_{ps} = 1,5\%$).

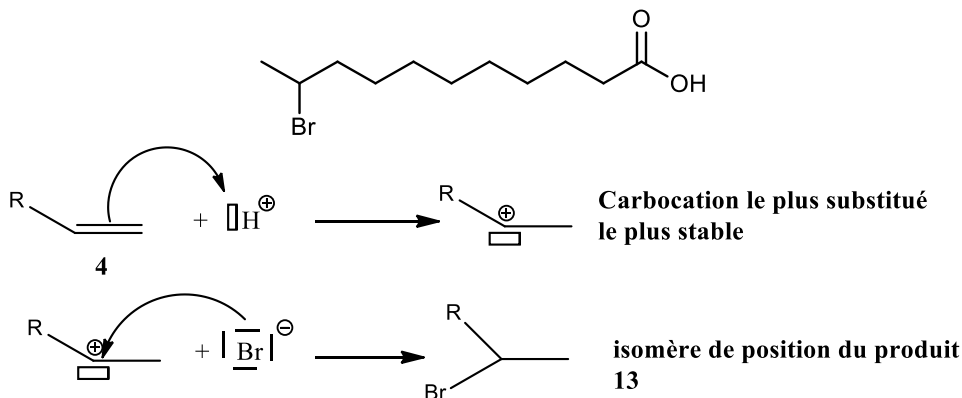
En revanche, dans ces conditions, le benzaldéhyde reste **très longtemps** (4h) en milieu fortement basique, et la **réaction de Cannizzaro** ne peut être évitée. C'est pourquoi on observe également des sous-produits **11** et **12**.

8. Les conditions 2 et 3 se déroulent **en l'absence d'un milieu fortement basique** : on évite ainsi la réaction de **Cannizzaro**.

9. Les conditions 2 et 3 se déroulent **sans solvant**, donc utilisent moins de composés toxiques ou inflammables ; ce qui suit les préceptes de la chimie verte.

Dans les conditions 3, le **catalyseur est solide peut donc être réutilisé après une séparation** aisée de la phase liquide. Ce qui présente un avantage par rapport aux conditions 2 où le catalyseur est dans la même phase que le mélange réactionnel donc difficile à séparer.

10. Produit de l'hydrobromation de la fonction alcène :

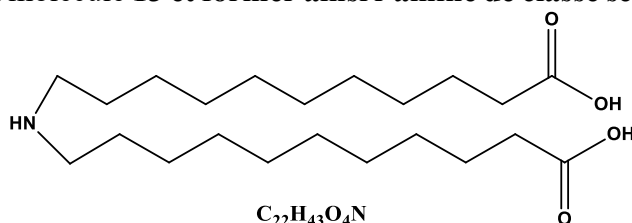


Régiosélectivité : le produit majoritairement formé est celui issu du carbocation **formé le plus rapidement**, donc **le plus stable**, c'est-à-dire le plus substitué par des groupes **électrodonneurs**.

11. **Recristallisation** : Le produit brut impur est dissous dans le **minimum de solvant à ébullition**. La solution est refroidie jusqu'à **précipitation du produit pur**, le solvant ayant été choisi de manière à **solubiliser à froid la totalité des impuretés et pas le produit pur**.

12. La transformation de **13** en **5** est une substitution nucléophile de l'ammoniac sur la fonction bromoalcane de **13** qui obéit à un mécanisme S_N2 .

Le produit **5** formé par cette réaction possède une fonction amine nucléophile également, qui peut donc réaliser la substitution sur la molécule **13** et **former ainsi l'amine de classe secondaire qui est l'impureté** :

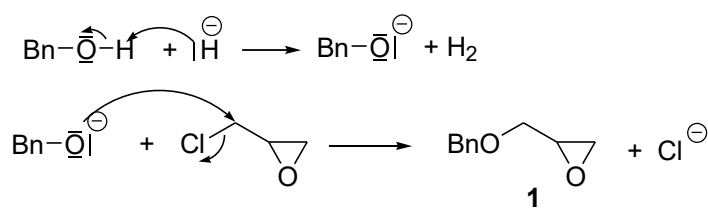


Travailler avec un excès d'ammoniac permet de diminuer le taux de l'impureté car on favorise ainsi la **probabilité de rencontre** entre la molécule **13** et l'ammoniac pour minimiser ainsi la réaction de S_N parasite entre la fonction amine de molécule **5** et une autre molécule **13**.

L'excès d'ammoniac est aussi indispensable car le composé **13** possède une fonction acide carboxylique qui va réagir avec l'ammoniac basique en le protonant et consommer ainsi une quantité d'ammoniac qui ne pourra pas participer à la réaction de S_N souhaitée. De plus la réaction de S_N produit HBr qui va aussi protoner l'ammoniac. L'emploi d'un excès évitera ainsi une diminution du rendement en produit de substitution **5**.

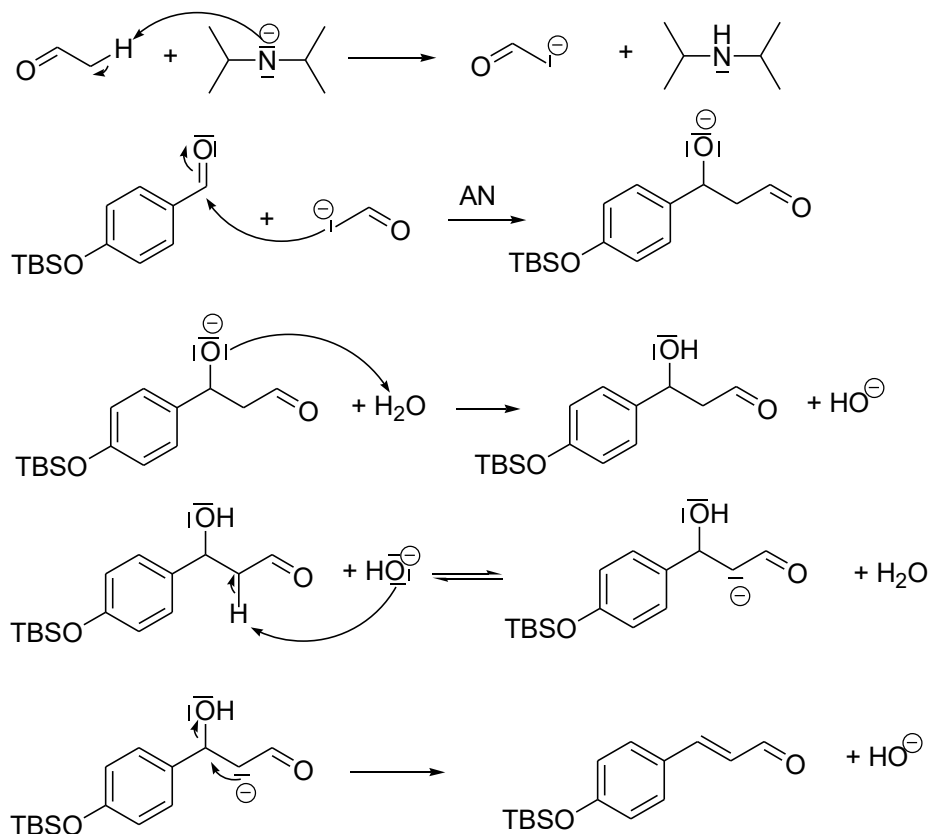
Problème n°2 : Synthèse d'un dérivé du phénol : l'épidodonéine

1. L'ion hydruure est une base très forte ; réagissant avec BnOH il forme quantitativement l'alcoolate correspondant qui réagit par substitution nucléophile S_N2 (dérivé halogéné primaire) avec l'épichlorhydrine. Il s'agit d'une synthèse de Williamson d'un éther oxyde.



2. L'organomagnésien nucléophile attaque le **carbone électrophile le moins encombré** de l'époxyde
3. Il s'agit de la **déprotection de la fonction alcool** décrite dans la banque de réactions.
4. Si on avait laissé en place l'atome de chlore, il aurait pu se produire, concurremment à l'ouverture de l'époxyde, une **substitution nucléophile de ce chlore par l'organomagnésien (réaction de type Wurtz)**. Il était donc nécessaire de le remplacer par un groupement éther-oxyde inerte dans les conditions utilisées.
5. **Condensation** du carbanion de l'éthanal en milieu basique sur la fonction aldéhyde de 6 (**aldolisation**) suivie d'une **crotonisation**.

Mécanisme :



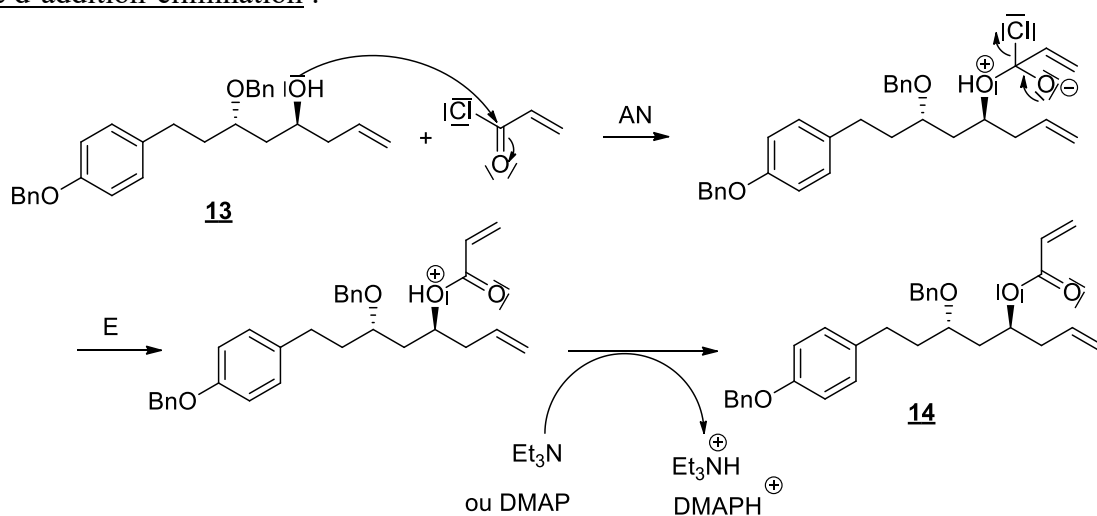
6. L'ion carbonate est une base suffisamment forte pour déprotoner partiellement le OH de la fonction phénol présente dans **8** ; le phénolate réagit ensuite avec le bromure de benzyle BnBr par S_N pour donner l'éther de benzyle (protection de la fonction phénol). Une base très forte telle que l'ion hydruure risquerait de provoquer une réaction parasite d'aldolisation par formation d'un carbanion en α de la fonction aldéhyde de la molécule **8**. Dans l'étape **11** $\rightarrow$ **12** au contraire une base très forte telle que l'ion hydruure est nécessaire pour déprotoner l'alcool (beaucoup moins acide que le phénol de **8**).

7. Transformation **11** $\rightarrow$ **12** : **protection de la fonction alcool restante de **11**** sous forme d'éther de benzyle.

Transformation **12** $\rightarrow$ **13** : il s'agit de **déprotéger sélectivement** la fonction alcool protégée sous forme d'éther silylé (ne résistant pas aux acides, ici le CSA d'après les données fournies sur la protection-déprotection des alcools par les groupements silylés).

8. Formation d'ester par réaction entre un alcool et un chlorure d'acyle.

Mécanisme d'addition-élimination :



9. L'utilisation de la triéthylamine Et_3N et du DMAP (qui sont des bases) empêche la formation de HCl toxique.

10. Au début de la synthèse, le phénol est protégé sous forme d'éther silylé, nécessaire pour pouvoir résister au dihydrogène gazeux en présence de catalyseur métallique (transformation **7** $\rightarrow$ **8**).

Ensuite le phénol est protégé sous forme d'éther benzylique, qui résiste au milieu acide (CSA) lors de la transformation **12** $\rightarrow$ **13**.