

Q1) * L'acétaldéhyde correspond à l'éthanal.

* Le complexe $PdCl_4^{2-}$ A est le catalyseur du procédé, car il est régénéré au cours du cycle principal.

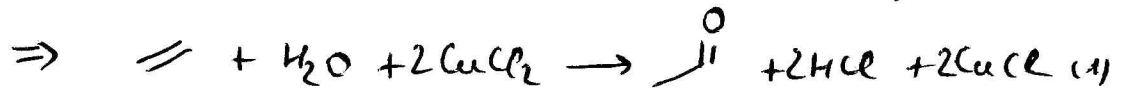
* L'étape D \rightarrow E correspond à l'élimination réductrice. En effet $NO(Pd) = +II$ pour le complexe (D) et diminue bien car $NO(Pd) = 0$ pour le complexe (E).

* $CuCl_2$, régénéré au cours du petit cycle, joue le rôle de co-catalyseur et permet d'oxyder le complexe (E) en complexe (A) (où $NO(Pd) = +II$).

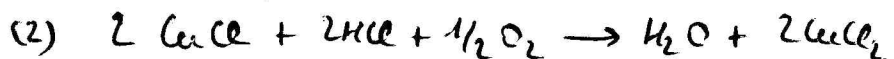
* Bilan : \rightarrow cycle principal :

réactifs, espèces qui entrent dans le cycle : $\text{CH}_3\text{CHO}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$
 2CuCl_2

produits, espèces qui en sortent : $\text{Cl}^-, 2\text{HCl}, \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}, 2\text{CuCl}$



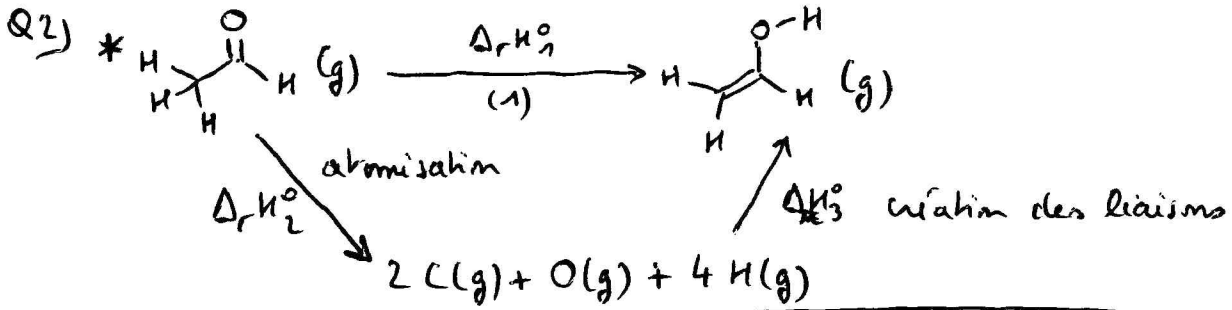
\rightarrow or CuCl_2 est régénéré par oxydation de CuCl , au cours du petit cycle, selon :



remarque : autre possibilité pour obtenir le bilan on considère le "grand cycle" formé par la juxtaposition du cycle principal et du petit cycle

\Rightarrow réactifs : $\text{CH}_3\text{CHO}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-, 2\text{HCl}, \frac{1}{2}\text{O}_2$
 produits : $\text{Cl}^-, \text{HCl}, \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$





cycle $\Rightarrow (1) = (2) + (3) \Rightarrow \boxed{\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0}$ (loi de Hess)

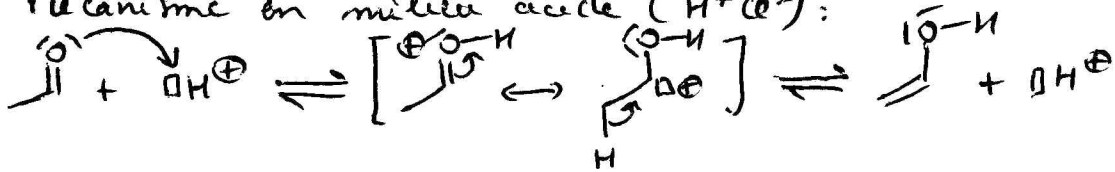
or $\Delta_r H_2^0 = 4 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-C}} + D_{\text{C=O}}$

et $\Delta_r H_3^0 = -[3 D_{\text{C-H}} + D_{\text{C=C}} + D_{\text{C=O}} + D_{\text{O-H}}]$

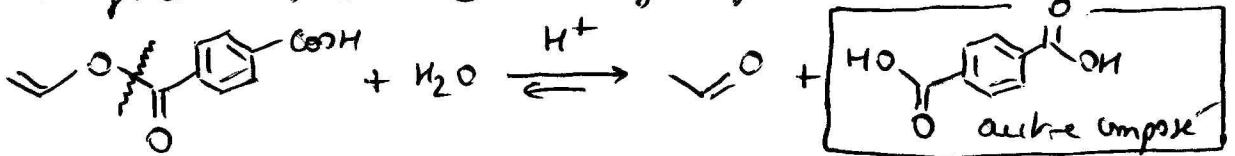
$\Rightarrow \boxed{\Delta_r H_1^0 = D_{\text{C-H}} + D_{\text{C-C}} + D_{\text{C=O}} - (D_{\text{C=C}} + D_{\text{C=O}} + D_{\text{O-H}})}$

A.N : $\boxed{\Delta_r H_1^0 = 45 \text{ kJ. mol}^{-1}}$

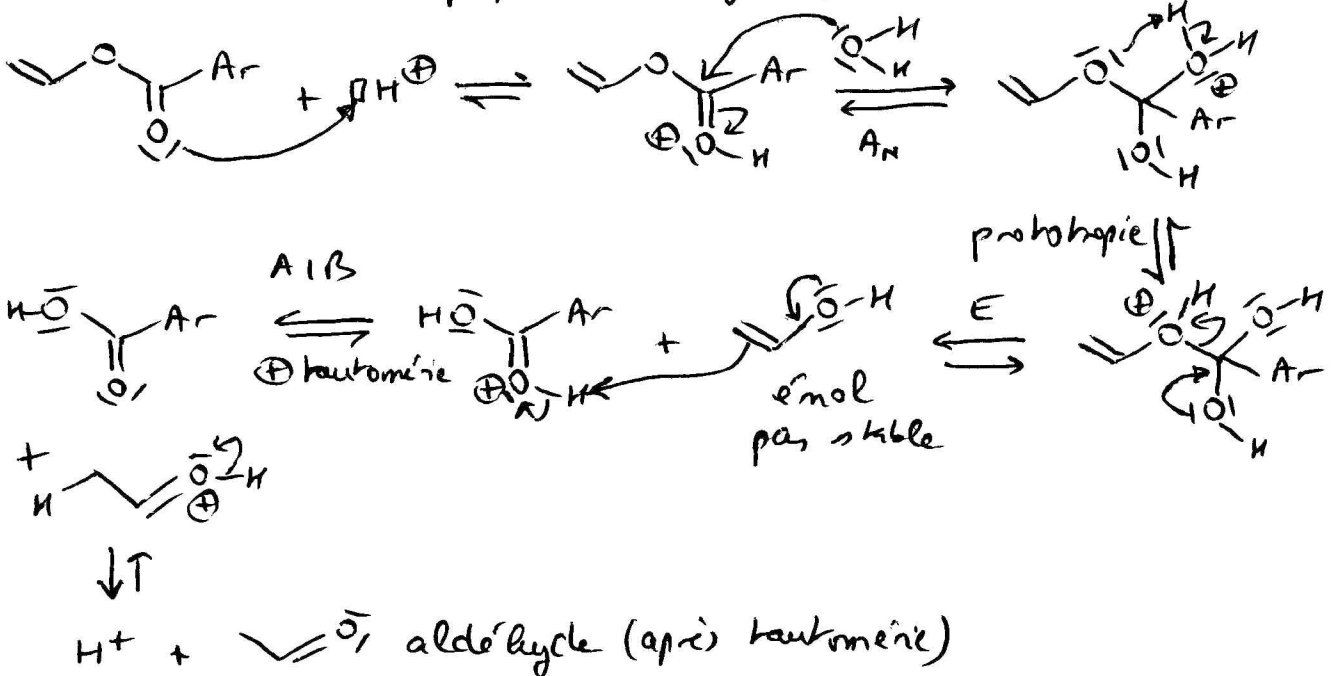
* Mécanisme en milieu acide (H^+/e^-):



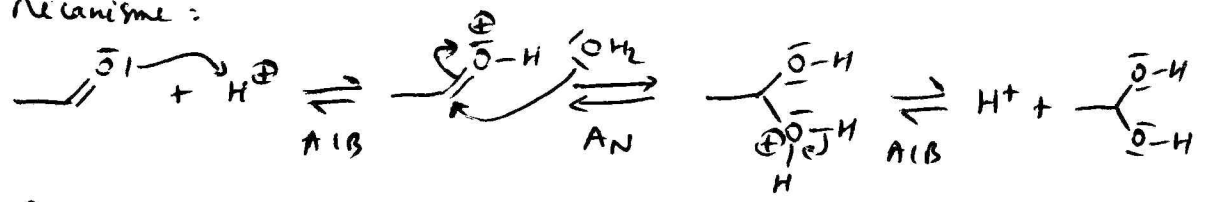
Q3) * la fonction ester de ① est hydrolysée en milieu acide:



* Mécanisme simplifié de l'hydrolyse:



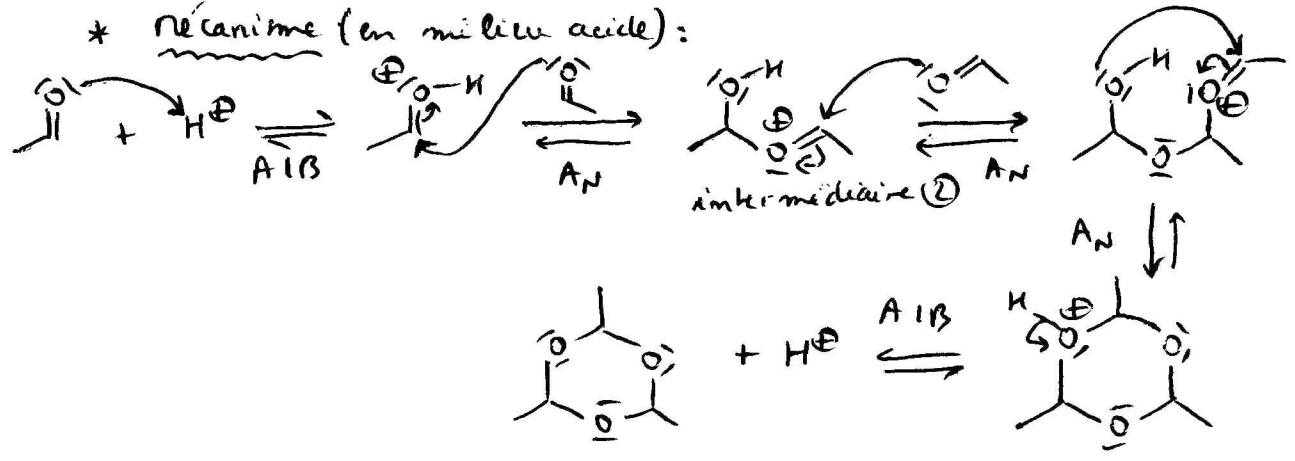
Q4) * Mécanisme :



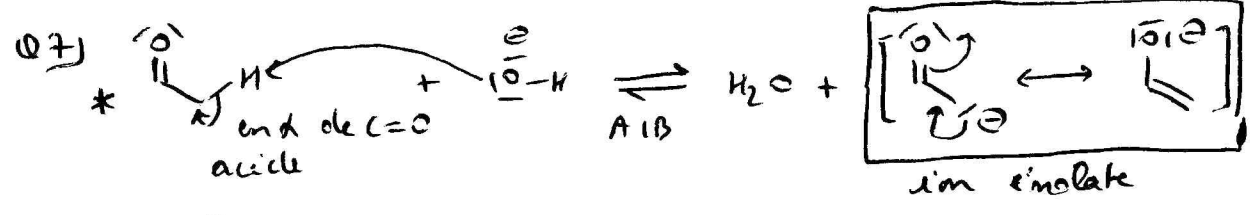
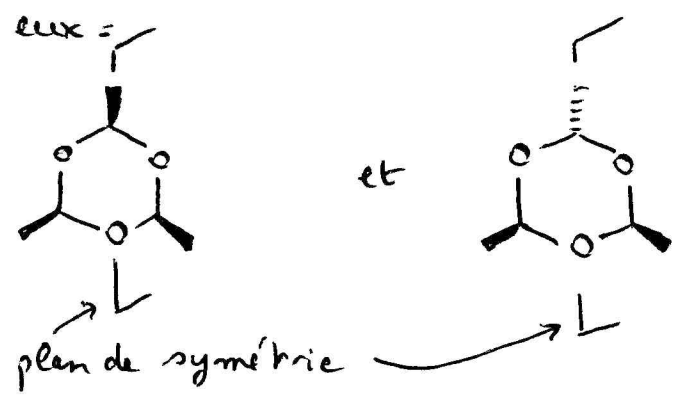
* $k_2 > k_1$ car le méthanal, \ominus encombré, est meilleur électrophile que l'éthanal, donc réagit \oplus vite avec H_2O .

Q5) * 3 molécules d'éthanal permettent d'obtenir le paraldehyde.

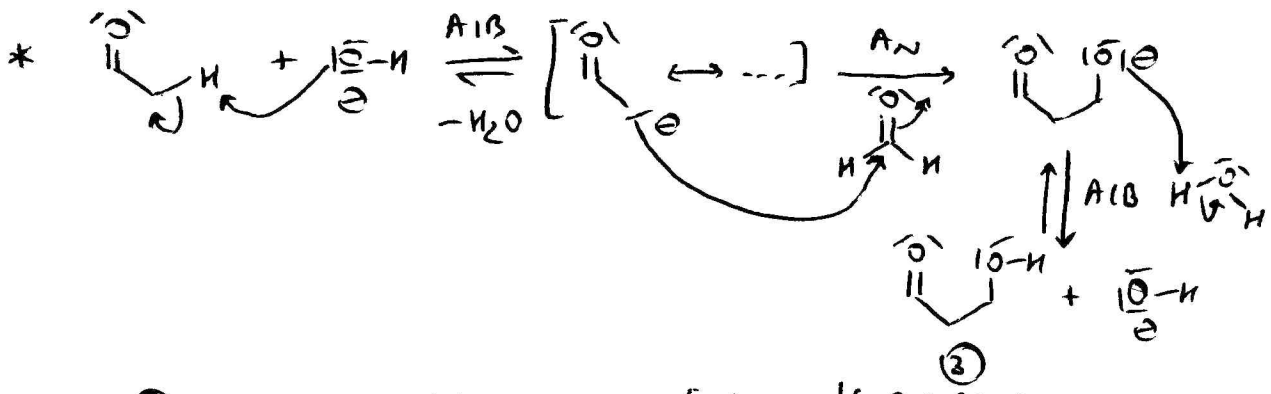
* Mécanisme (en milieu acide) :



Q6) Le paraldehyde possède 2 stéréoisomères qui sont tous achiraux (plans de symétrie \rightarrow superposables à leur image par rapport à un miroir plan). Ils sont diastéréoisomères entre eux =

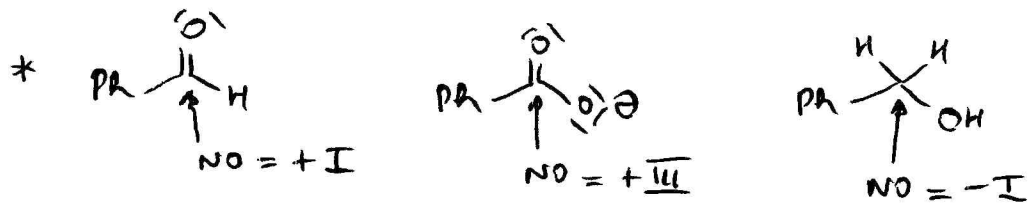
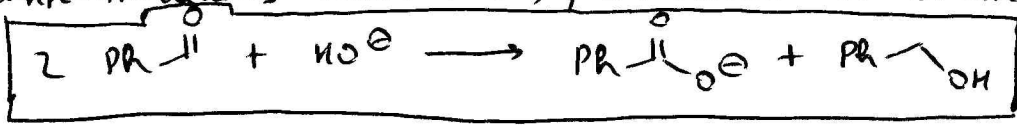


\ominus est la forme mésoïque la \oplus contributive à la structure de l'ion énolate (charge \ominus sur l'oxygène, \oplus électronegatif que C)



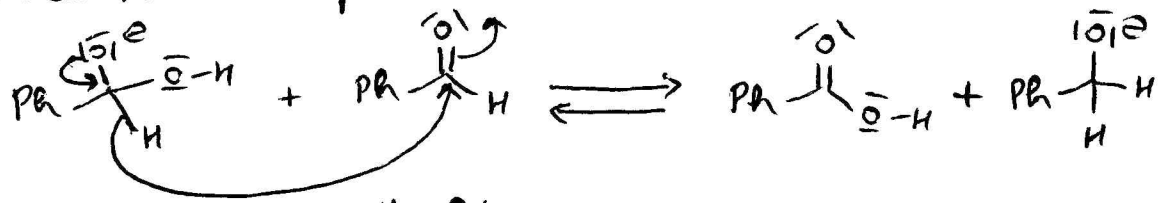
③ est donc obtenue par réaction d'aldolisation.

Q8) * Le mécanisme proposé est 1 mécanisme par stade. En sommant les 2 actes élémentaires (pour faire disparaître les intermédiaires réactionnels), on obtient le bilan:



=> le benzaldéhyde s'oxyde en PhCO_2^- et se réduit en PhCH_2OH , d'où la dénomination de dismutation.

Q9) * Mécanisme 2^e étape:

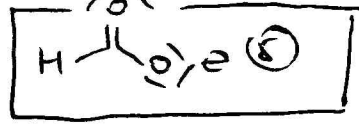


élimination de "H⁺" qui réactive directement l'AN sur C=O

* la 3^e étape est 1 réaction acido-basique de constante $K^0 = 10^{\text{p}K_A(\text{base}) - \text{p}K_A(\text{acide})}$

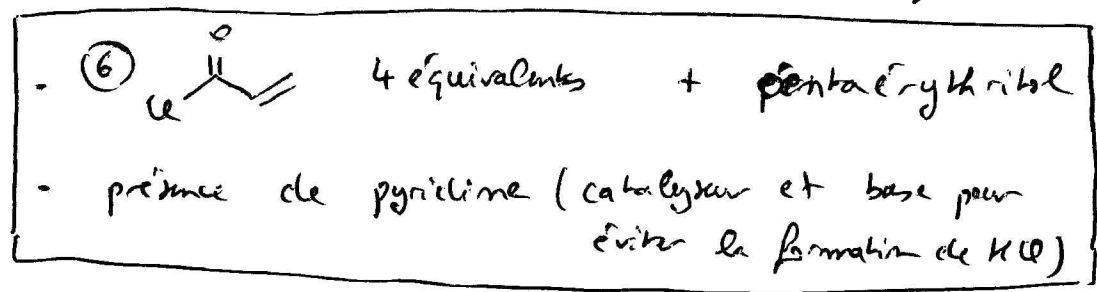
=> $K^0 = 10^{15,4 - 4,2} = 10^{10,2} > 10^4 \Rightarrow$ réaction quasi-totale

Q10) Par réaction de Cannizzaro croisée, le paraérythrose (aldéhyde) se réduit en pentaérythritol (alcool), donc, le méthanal va s'oxyder en ion méthanoate

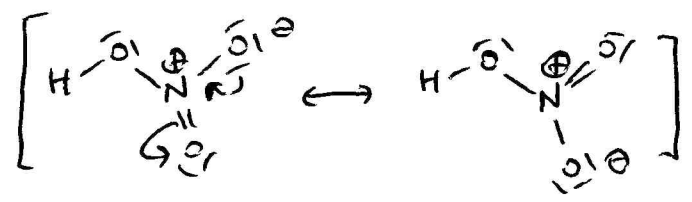


Q11) La fonction aldéhyde des méthanal peut aussi se réduire en NEOH et celle des pentaérythrose s'oxyder en carboxylate, par réaction de Cannizzaro.

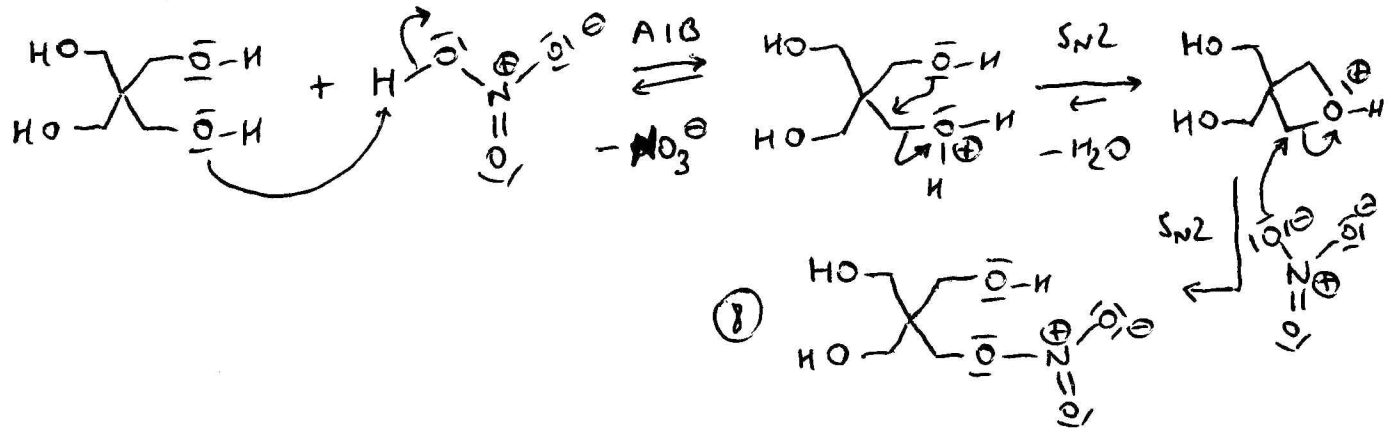
Q12) On réalise 4 estérifications des 4 fonctions alcools du pentaérythritol pour obtenir le PETA. On envisage d'utiliser 1 chlorure d'acyle pour obtenir 1 bon rendement (réaction totale et rapide). D'où les conditions et le réactif (6) :



Q13) * HNO_3 possède $1 + 5 + 3 \times 6 = 24$ e valence \Rightarrow 12 doublets



* Mécanisme :

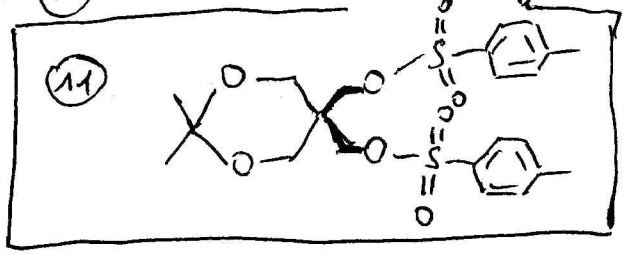


Q14) * On réalise 1 catalysation entre le diol et la propanone :

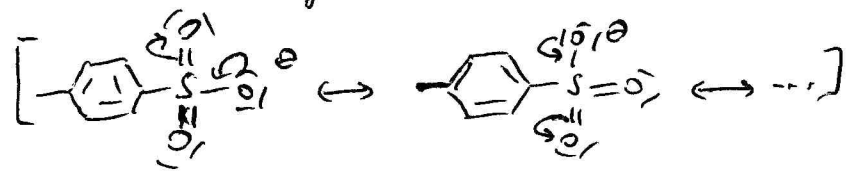
- réactif (9) = CC(=O)C en excès (pour déplacer l'équilibre dans le sens direct)
- pentaérythritol
- APTS : catalyseur acide organique
- cyclohexane + montage de Dean-Stark pour distiller l'hétéroazeotrope eau-cyclohexane => déplacer l'équilibre dans le sens direct par élimination de l'eau formée

* le composé (10) contient la fonction cétal créée par la réaction.

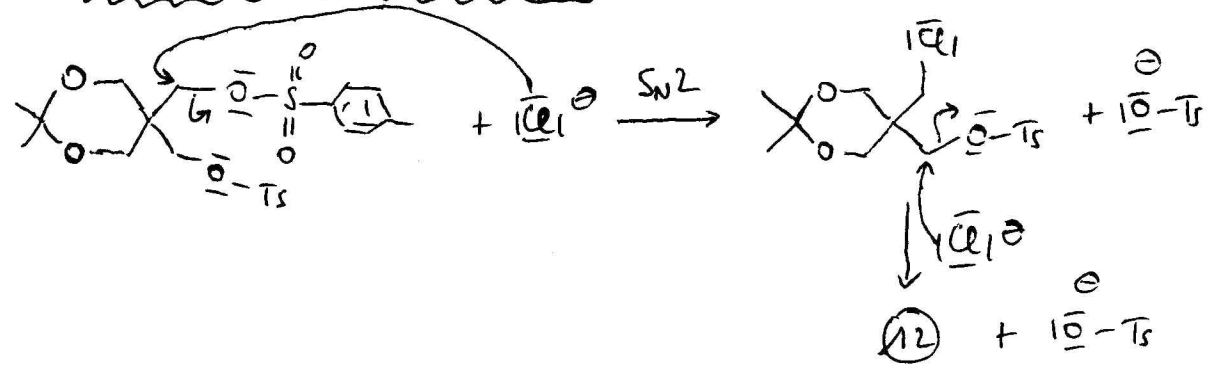
Q15) * (10) -> (11) conduit au diisobutylate :



* (10) -> (11) permet de créer 1 bon groupe partant TSO^- , stabilisé par mésomérie, et d'activer ainsi l'électrophilie du carbone de la fonction alcool :

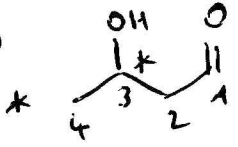


* Mécanisme de S_N2 (deux fois) car le carbone est primaire :



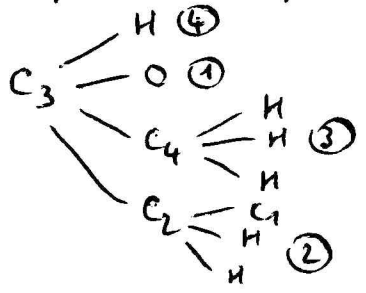
* On effectue enfin une hydrolyse acide prolongée du cétal (12) pour obtenir l'isoprodol.

Q16)

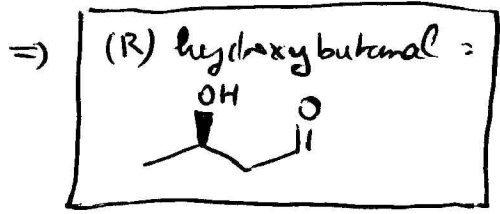


1 centre stéréogène (1 carbone asymétrique C₃)
 ⇒ 2 stéréoisomères, énantiomères.

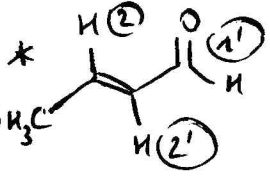
* d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog :



⇒ O > C₂ > C₄ > H

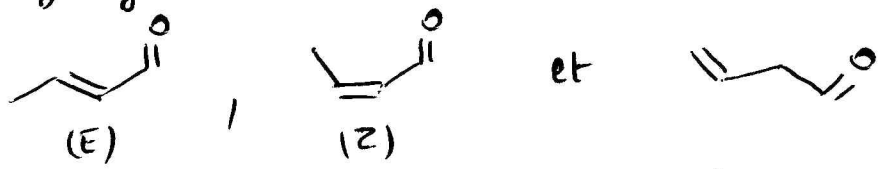


Q17)



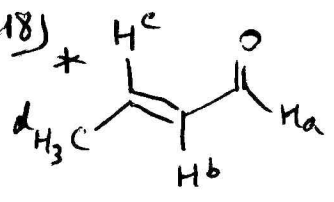
⇒ alcène (E) d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

* On obtient à priori 3 produits par cristallisation de 3-hydroxybutanal en milieu acide :



le premier alcène est le ⊕ stable car conjugué (comme le stéréoisomère (Z)) et encore que l'alcène (Z)
 ⇒ majoritaire sous contrôle thermodynamique

Q18)

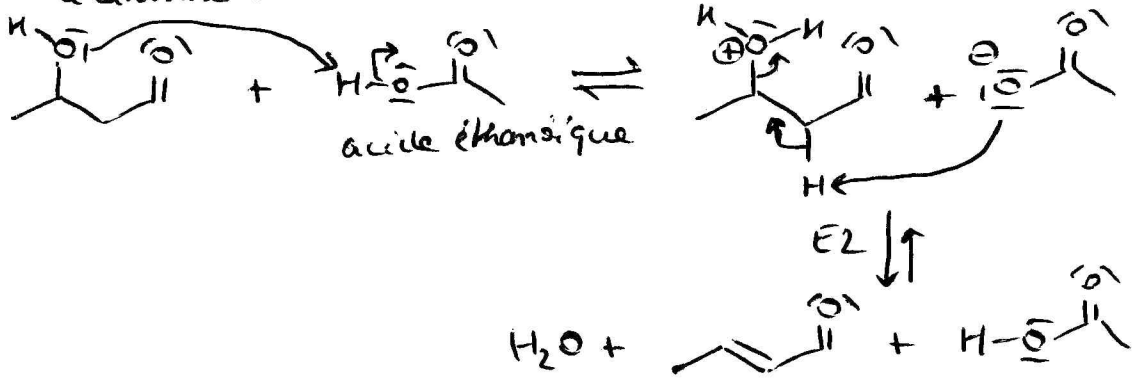


δ (ppm)	attribution	justifications
9,4	1 H _a	• d car couple à 1 H _b en ³ J • H d'aldéhyde (9,4 ppm)
6,85	1 H _c	• qd car couple en ³ J à 1 H _b (J = 15,4 Hz) et en ³ J à 3 H _d (6,7 Hz)
5,99	1 H _b	• qdd car couple en ³ J à 1 H _c (15,4 Hz) et à 1 H _a (7,6 Hz), et en ⁴ J à 3 H _d
1,93	3 H _d	• ddd car couple en ³ J à 1 H _c et en ⁴ J à 1 H _b .

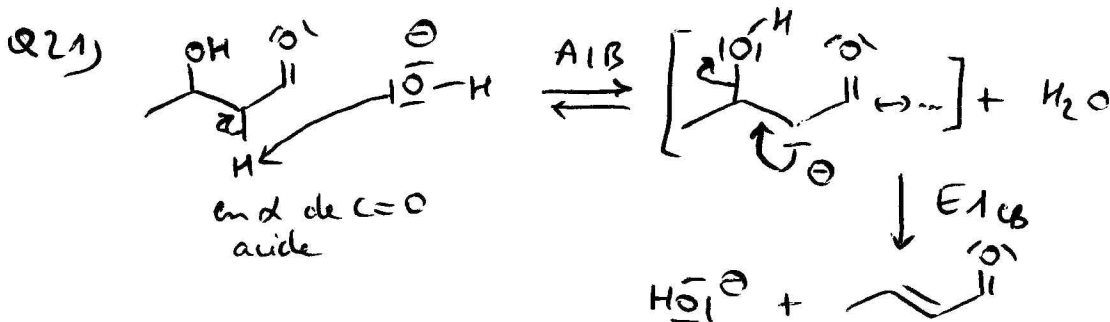
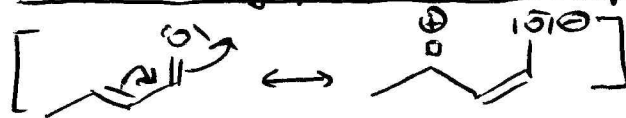
* Constante de couplage $^3J_{bc} = 15,4 \text{ Hz}$, comprise entre 12 et 18 Hz \Rightarrow alcène (E).

Q19) * 2808 et 2721 $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ liaisons C-H d'aldéhyde
 * 1699 $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ C=O conjugué
 * 1629 $\text{cm}^{-1} \Rightarrow$ C=C alcène conjugué

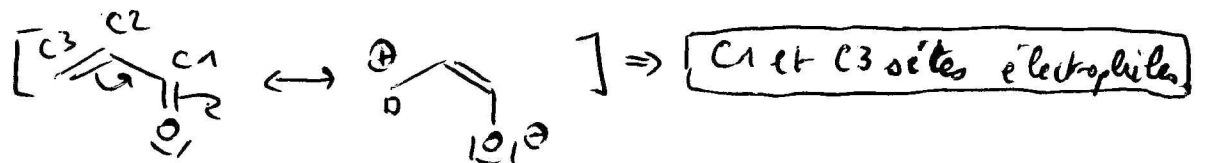
Q20) * Mécanisme :



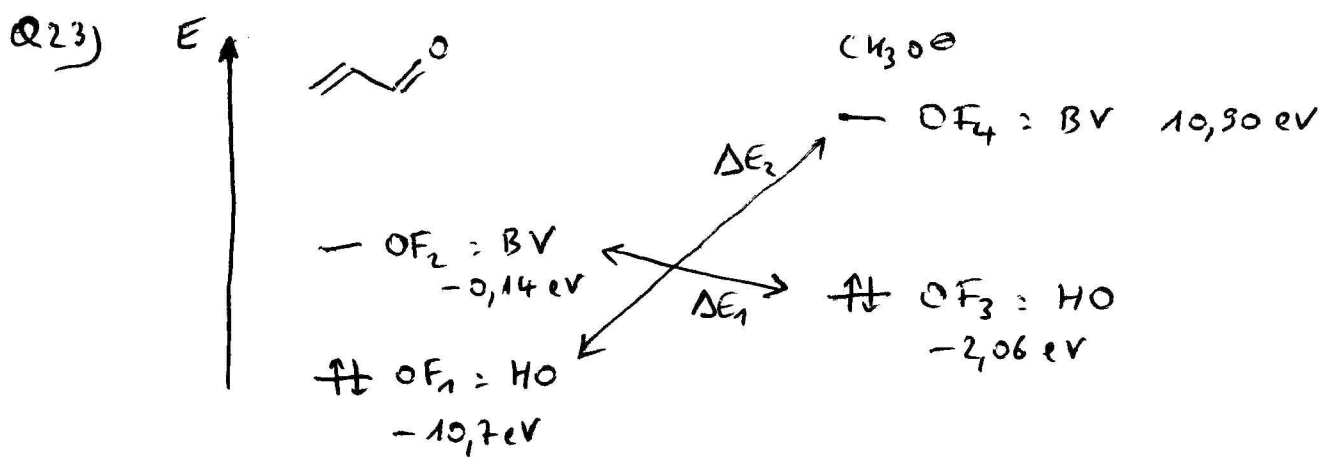
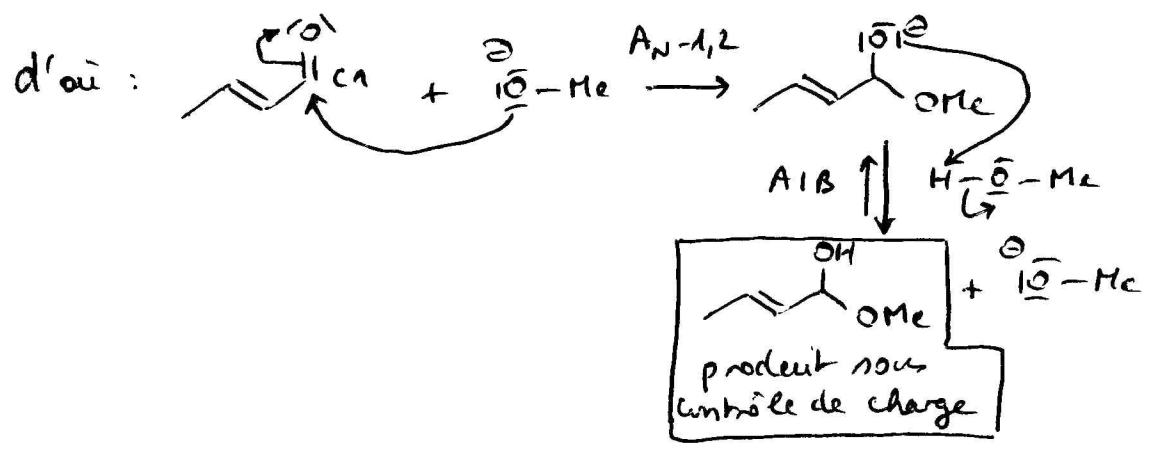
* la force motrice de cette réaction est la formation de l'alcène conjugué, stabilisé par mésomérie :



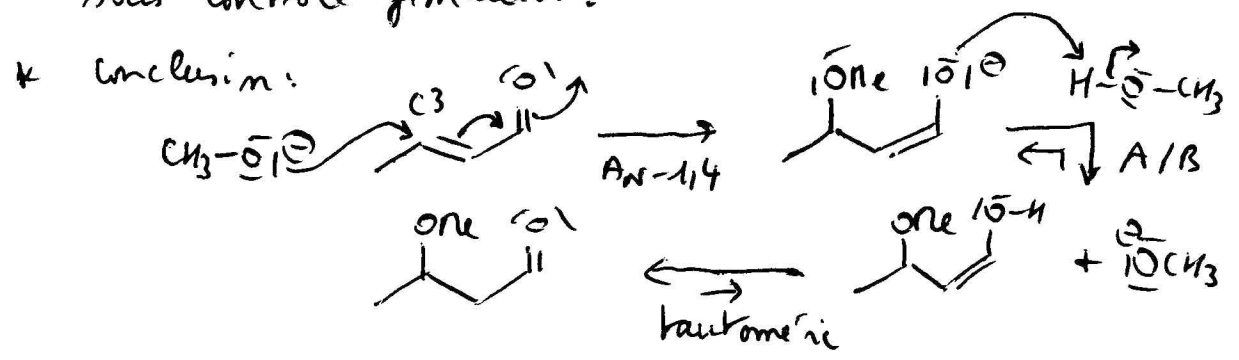
Q22) * L'acroléine possède 2 sites électrophiles (α -éval) :



* Sous contrôle de charge, l'électrophile (crotonaldéhyde) réagit surtout avec C1 (charge δ^+ la \oplus forte) et le nucléophile CH_3O^- avec l'oxygène (charge δ^+ la \oplus forte).



- * $\Delta E_1 = |E_{BV \approx \approx O} - E_{HO CH_3O^\ominus}| = 2,20 \text{ eV} < \Delta E_2$
- \Rightarrow la combinaison entre la BV de $\approx \approx O$ et la HO de l'im MeO^\ominus est très forte.
- * Or la BV $\approx \approx O$ (OF_2) est très développée sur C3 (très gros coef en valeur absolue) et la HO CH_3O^\ominus (OF_3) est très développée sur l'oxygène \Rightarrow meilleur recouvrement si C3 de l'acroléine (et donc du cotonatelethyle) réagit avec l'oxygène de CH_3O^\ominus \Rightarrow meilleure combinaison et état de transition davantage stabilisé sous contrôle frontalier.



* il s'agit d'une AN-1,4 : addition de Michael

Q24) On peut réduire l'aldéhyde du 3-méthoxybutanal en alcool avec NaBH_4 dans l'éthanol.

