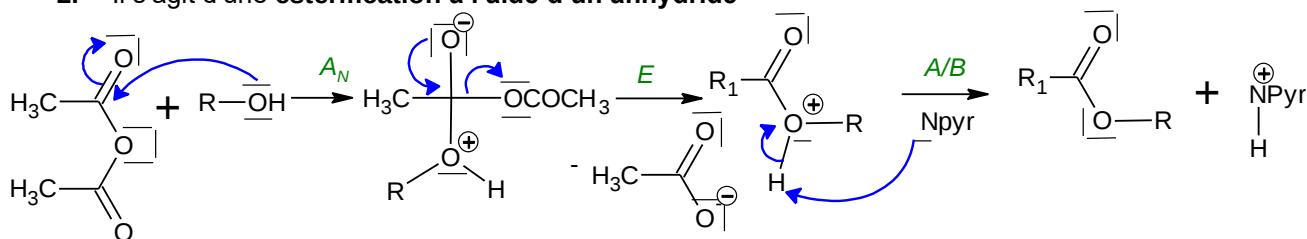


RMN : 5 H aromatiques à $\delta = 7,91$ ppm
3 H du groupe méthyle à $\delta = 2,59$ ppm

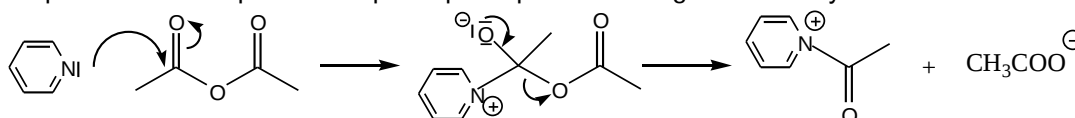
2. Il s'agit d'une **estérification à l'aide d'un anhydride**



3. La pyridine **sert de base** : elle réagit avec l'acide éthanoïque éventuellement formé ou avec l'IR protoné.

Elle sert aussi de **solvant**.

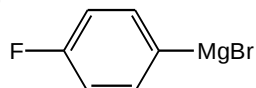
Rmq : Elle est aussi plus nucléophile que le phénol et réagit avec l'anhydride selon :



L'intermédiaire formé est plus réactif que l'anhydride et peut réagir à son tour avec le phénol.

4. L'estérification ne peut pas être réalisée dans les conditions classiques car le phénol est moins nucléophile que les alcools : elle **n'est efficace que pour des alcools 1^{aire} et 2^{ndaire}**. Il faut donc choisir un agent acylant plus électrophile qu'un acide carboxylique : un **anhydride ou un chlorure d'acyle**.
5. Le chauffage à reflux est le chauffage d'un milieu réactionnel à la température d'ébullition du solvant, avec condensation des vapeurs par un réfrigérant donc **sans perte de matière**. On l'utilise pour des réactions endothermiques et/ou lentes. Le choix de la température de chauffage est **conditionné par le choix du solvant** : l'ébullition se fait alors à température constante, voisine de celle d'ébullition du solvant (binaire miscibilité totale).

6. [10] :



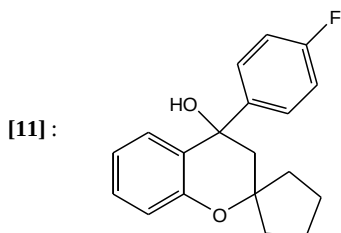
La **liaison C-F** est très peu réactive car très peu polarisable, d'où la formation de [10].

7. L'eau détruit les organomagnésiens selon la réaction **acido-basique** suivante :

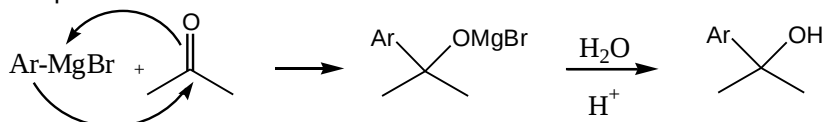
$\text{RMgBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RH} + \text{« MgOHBr »}$, d'où la nécessité de travailler en milieu anhydre.

8. cf cours

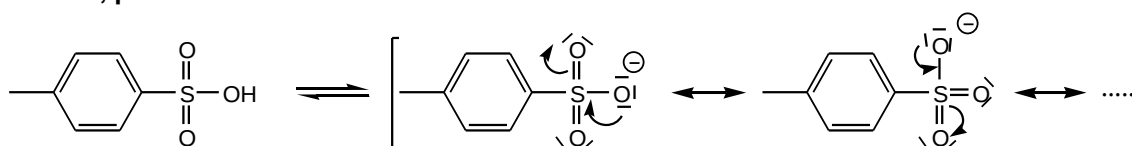
9.



10. Mécanisme simplifié :

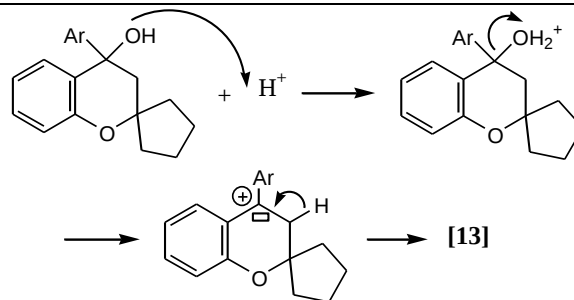
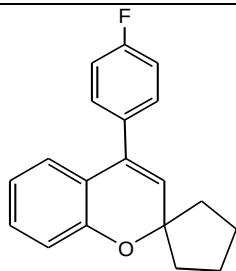


11. L'APTS est acide car sa base conjuguée est stabilisée par effet $-M$ de S=O . Or **plus la base est stable, plus l'acide est fort**.



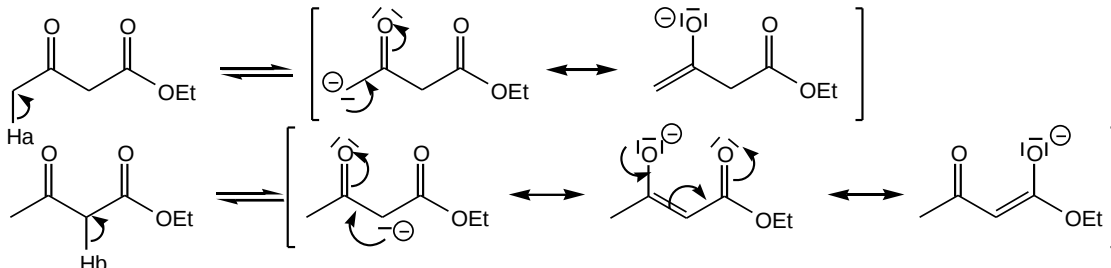
12. Mécanisme de formation de [13] : **E1** car le C^+ est stabilisé par effet $+M$ de l'Ar

[13]:



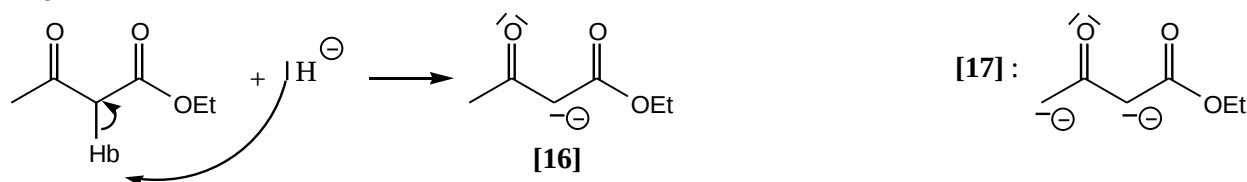
13. NaH doit être utilisé dans des conditions anhydres car il réagit avec les composés protiques, en particulier avec l'eau selon **la réaction A/B** : $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HO}^- + \text{H}_2$. Il est protégé de l'eau ambiante par de l'huile qui est éliminée par le lavage au pentane.

14. L'acidité des hydrogènes H_a et H_b de [15] est justifiée par la stabilité des bases conjuguées :



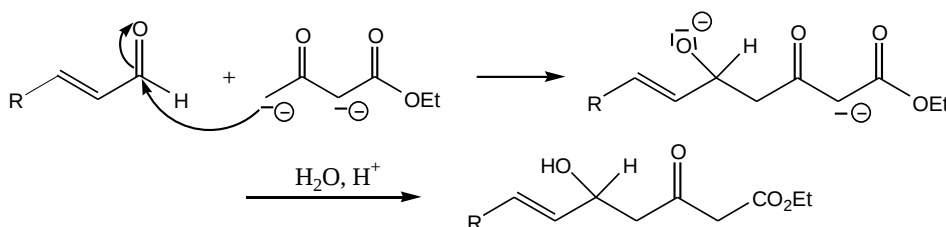
H_b plus acide car sa BC est plus stable (en α de 2 groupes $-\text{M}$)

15.



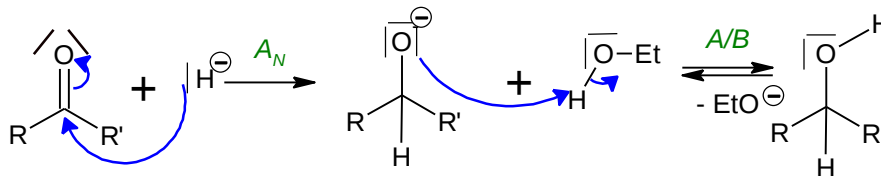
H_b étant acide que H_a , **NaH attaque donc préférentiellement H_b** , pour former sélectivement le carbanion le plus stable (sous contrôle thermodynamique).

16. Le dianion [17] réagit selon une addition-1,2 sur la cétone conjuguée de [14]. C'est donc une **aldolisation croisée**

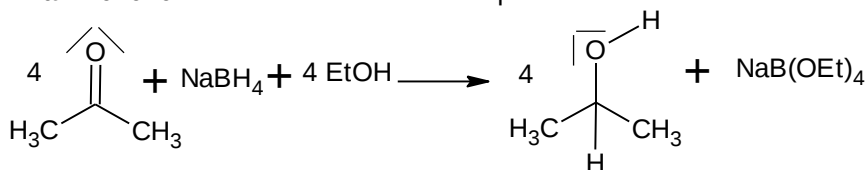


17. Le carbone asymétrique de [18] est **S**. classement CIP obligatoire

18. Mécanisme simplifié de la réduction d'un dérivé carbonylé par NaBH_4 donneur de 4 hydrides H^- , dans l'éthanol :

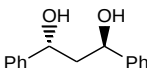


Bilan : ●●●● coefficients stœchiométriques

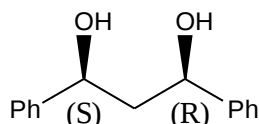


19. La réduction de [19] peut former deux diastéréoisomères :



(Il existe un troisième stéréoisomère  mais il ne peut pas être obtenu à partir de [19].)

20. Le diol syn achiral est :



21. LiAlH_4 peut aussi être utilisé pour réduire les dérivés carbonyles. Cependant, **LiAlH_4 réduit aussi les esters** (il n'est **pas chimiosélectif**). C'est pourquoi il ne peut pas être utilisé pour réduire la fonction cétone de [18].

22. La chromatographie est une **méthode physique de séparation des composés d'un mélange basée sur la différence d'affinité des composés pour les constituants de deux phases : la phase fixe ou stationnaire et la phase mobile**. Les composés déposés sur une plaque de silice migrent sous l'effet de l'éluant. Leur migration est d'autant plus lente que leur affinité avec la phase stationnaire (polaire protique) est grande.

La présence des deux taches montre que la réduction n'est pas terminée : la tâche du haut correspond à la β -hydroxycétone [19] non encore réduite, celle du bas au diol [20].

Le diol [20] migre moins vite que la β -hydroxycétone [19] car il possède deux fonctions hydroxyles qui se lient par liaison hydrogène avec la silice et ralentisse sa migration.

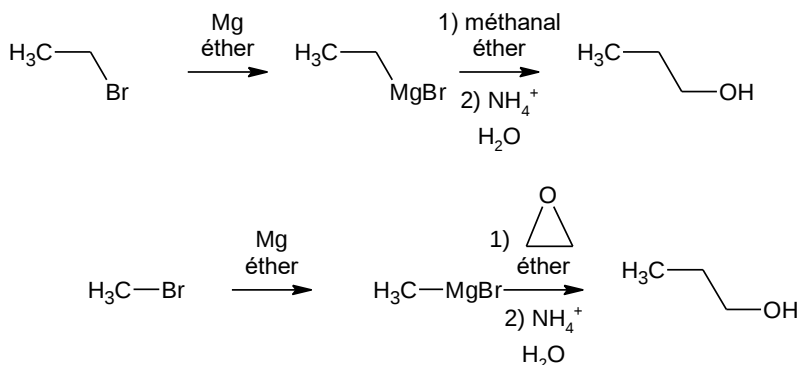
23. La plaque peut être révélée à la lampe UV, car les composés déposés possèdent des fonctions aromatiques qui absorbent bien en UV.

24. Quantité de [20] obtenue : $n_{20} = \frac{223 \cdot 10^{-3}}{228} = 9,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, $n_{\text{limitant}} = n_{19} = 10^{-3} \text{ mol}$

Rendement : $R = \frac{n_{20}}{10^{-3}} 100 = 97,8\%$

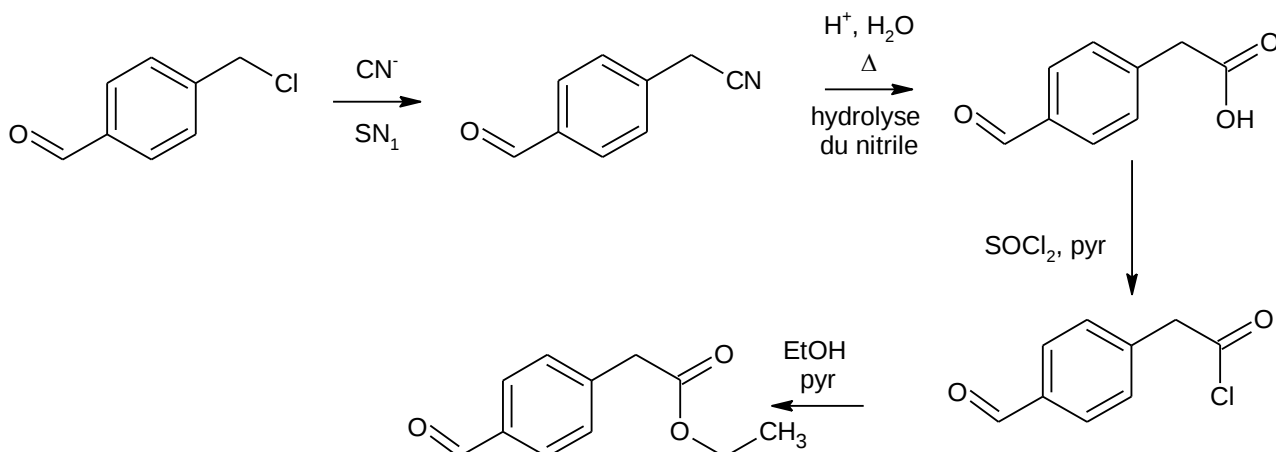
Ex 2

25. Pour former 1 alcool primaire avec allongement de chaîne carbonée : utilisation d'un époxyde, méthanal... Il existe plusieurs solutions à ce problème, en voici 2

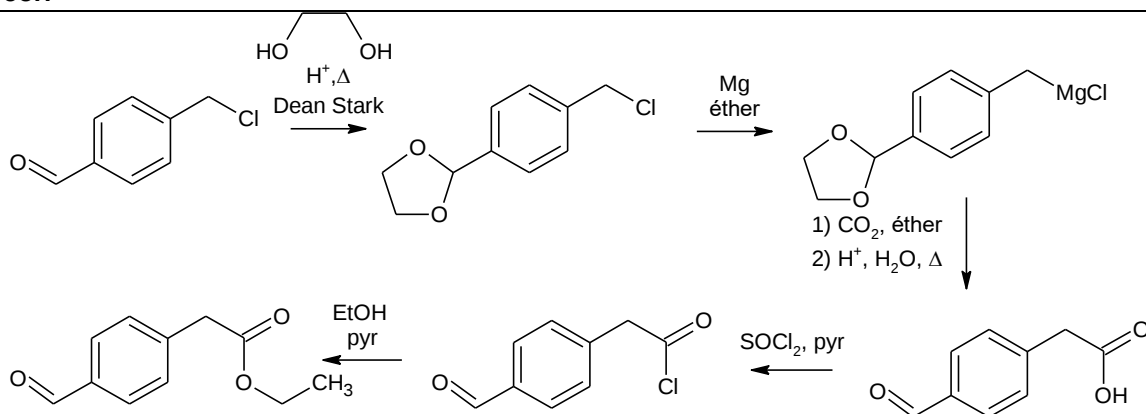


26. On va transformer RCl en RCOOH : 2 solutions :

- 1- Par formation d'un nitrile puis hydrolyse acide

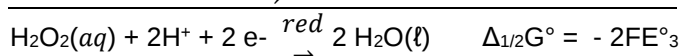
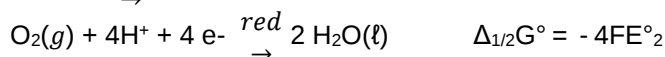
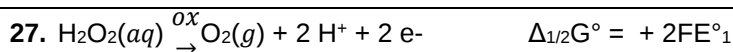


- 2- Par une synthèse magnésienne. Mais comme le réactif possède une fonction aldéhyde qui risque de réagir avec l'organomagnésien : il faut au préalable la protéger :



La 1^{ère} solution est plus efficace car moins d'étapes !

Ex 3



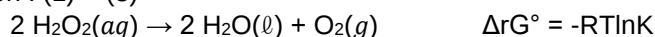
$$\Rightarrow 2FE^\circ_1 - 4FE^\circ_2 = -2FE^\circ_3 \Rightarrow E^\circ_3 = 2E^\circ_2 - E^\circ_1 = 1.78 \text{ V}$$

28. H_2O_2 est à la fois l'oxydant et le réducteur le plus fort.

Sa réaction est favorisée thermodynamiquement puisque « le gamma est droit ».

Elle est même quantitative puisque $\Delta E^\circ > 0.24/n$

Réaction : (1) + (3)



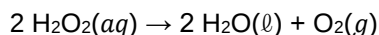
$$\Rightarrow -RT \ln K = 2FE^\circ_1 - 2FE^\circ_3$$

$$\Rightarrow -0.03 \log K = (E^\circ_1 - E^\circ_3)$$

$$K = 10^{\frac{E^\circ_3 - E^\circ_1}{0.03}} = 10^{36.7} = 4.6 \cdot 10^{36} \gg 10^4 \text{ la réaction est bien quantitative.}$$

29. La réaction est **cinétiquement lente** $\Rightarrow$ La solution est **métastable**.

30.



El	n_0	Ex	0
EF	$n_0 - 2\xi$	Ex	ξ
EF	ε	Ex	$n_0/2$

Dans $V_{\text{sol}} = 1 \text{ L}$, on a $n_0 = 0.1 \text{ mol}$ et $n(\text{O}_2) = 0.05 \text{ mol}$

$$\text{Et } V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)RT/P = 0.05 \times 8.314 \times 273 / (1.0 \cdot 10^5) = 1.13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1.13 \text{ L}$$

Le titre de cette solution est donc de **1.13 L**.

