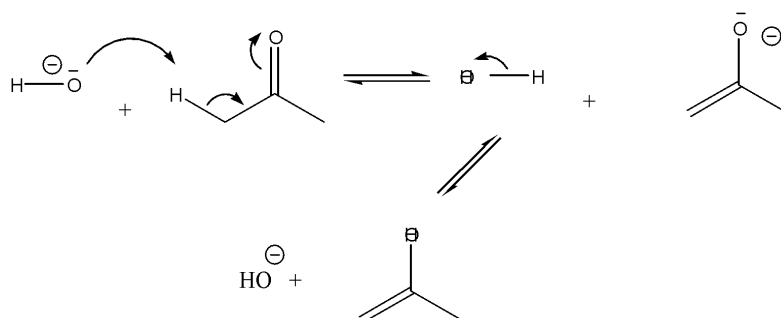


Corrigé du sujet chimie INA 2002

Correcteur : Serge Falcou.

Première partie : Equilibre céto-énolique du 3-oxobutanoate d'éthyle.

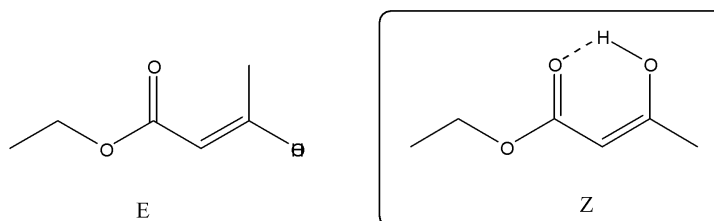
1-1-



1-2-1- Les hydrogènes portés par le carbone 2 sont plus acides que ceux portés par le carbone 4 car l'énol obtenu est alors conjugué avec la fonction ester ce qui stabilise le système (voir la deuxième structure) :



1-2-2- Le stéréoisomère Z est celui stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire à six centres :



1-3-1- En construisant un cycle thermodynamique à partir de la réaction envisagée en phase gazeuse et passant par un état intermédiaire où les atomes sont dissociés sous forme gazeuse, on obtient :

$$\Delta_r H^\circ = D_{C-C} + D_{C=O} + D_{C-H} - D_{C=C} - D_{C-O} - D_{O-H} = -69 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La conjugaison de l'énol avec l'ester n'a pas été prise en compte. (La stéréoisomérisie et la liaison H non plus)

1-3-2- Le pourcentage d'énol formé dépend de la constante d'équilibre de la réaction :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right)$$

Il nous manque donc l'entropie standard de réaction.

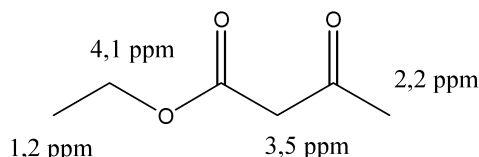
1-4-1- Le triplet correspond à un groupe intégrant pour trois protons (CH_3) couplé à deux protons (voisin d'un CH_2) sortant à environ 1,2 ppm ce qui d'après les données correspond à un $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{-O-)}$. C'est donc le méthyl de la fonction ester éthylique.

Le quadruplet est alors le CH_2 couplé au groupe précédent intégrant pour deux protons couplé à trois protons (quadruplet) et sortant à 4,1 ppm, ce qui correspond bien dans la table à un $\text{CH}_2\text{-O-CO-R}$.

1-4-2- Les deux singulets correspondent à des groupes de protons non couplés.

A 2,2 ppm, intégrant pour trois protons il s'agit d'après les données de $\text{CH}_3\text{-CO-}$

A 3,5 ppm, intégrant pour deux protons il s'agit d'après les données de $\text{CO-CH}_2\text{-CO-R}$



1-4-3- Le tout petit pic (a) à 12 ppm correspond d'après les données à un OH d'énol. La présence de l'énol est donc confirmée en très faible concentration (faible intégration du pic). On voit aussi vers 5 ppm un petit pic correspondant à un proton sur fonction alcène ce qui confirme aussi la présence de l'énol.

$$2-1-1- \quad \frac{de}{dt} = -ke + k'c$$

2-1-2- En utilisant la définition de la fraction molaire d'énol et en faisant un bilan de matière, on obtient :

$$c + e = a_0$$

$$x = \frac{e}{c + e} = \frac{e}{a_0}$$

$$\frac{1}{a_0} \frac{de}{dt} = -k \frac{e}{a_0} + k' \frac{c}{a_0} = -k \frac{e}{a_0} + k' \frac{a_0 - e}{a_0}$$

$$\frac{dx}{dt} = k' - (k' + k)x$$

2-1-3- A l'équilibre la fraction molaire en énol ne varie plus donc :

$$\frac{dx}{dt} (t \rightarrow \infty) = 0 = k' - (k' + k)x_e$$

$$x_e = \frac{k'}{k' + k}$$

2-2-1- C'est une équation différentielle avec second membre constant donc la solution est la somme d'une solution particulière constante et de la solution générale de l'équation du premier ordre à variables séparables sans second membre, donc :

$$x = \frac{k'}{k' + k} + A \exp(-(k' + k)t)$$

$$x = x_e + A \exp(-(k' + k)t)$$

A $t = 0$, $x = x_0$ donc :

$$x = x_e + (x_0 - x_e) \exp(-(k' + k)t)$$

2-2-2- On linéarise cette expression :

$$\ln(x - x_e) = \ln(x_0 - x_e) - (k' + k)t$$

En traçant $\ln(x - x_e)$ en fonction de t on obtient une droite à l'écran de sa machine avec un coefficient de corrélation de $-0,99998$ par régression linéaire. Les résultats expérimentaux sont donc en accord avec l'expression proposée.

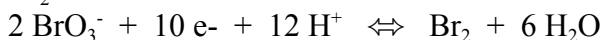
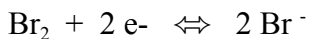
2-2-3- La régression linéaire donne aussi :

$$k' + k = 5,09.10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

3-1-1- On veut donc prélever 5.10^{-2} moles de dibrome. Le volume à prélever est donc :

$$V = \frac{2n_{Br_2} M_{Br}}{\rho_{Br_2}} = 2,56 \text{ cm}^3$$

3-1-2- On écrit les demi-équations électroniques :



A l'équilibre il y a égalité des potentiels d'équilibre donc :

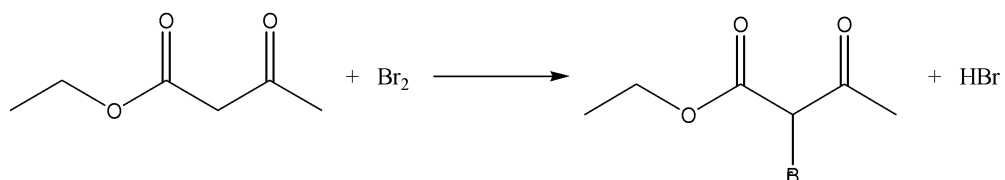
$$E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + 0,03 \log \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} = E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2} + 0,006 \log \frac{[\text{BrO}_3^-]^2 h^{12}}{[\text{Br}_2]}$$

$$0,012 \log K = E^\circ_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2} - E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$$

$$K = 10^{33,3}$$

3-1-3- D'après le diagramme potentiel-pH donné dans l'énoncé on voit que le dibrome se dismute au delà d'un pH d'environ 5 donc la solution de carbonate de sodium basique permet de réaliser cette dismutation et de détruire le dibrome toxique.

3-2-1-



3-2-2- Pour cela on calcule le nombre de moles de chaque réactif :

$$n_{3\text{-oxobutan-2-ylate}} = Vc = 3\text{mmol}$$

$$n_{\text{dibrome}} = Vc = 4\text{mmol}$$

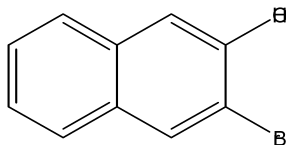
Les coefficients stoechiométriques étant identiques le dibrome est donc en excès.

3-3-1- Le but de l'étape b est de détruire l'excès de dibrome.

3-3-2- Une réaction de substitution électrophile aromatique.

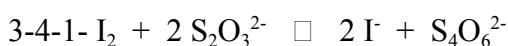
Il n'y a pas besoin de catalyseur car le groupe hydroxyl est activant pour ce type de réaction.

3-3-3- Le groupe hydroxyl est aussi orienteur ortho para donc la formule développée du produit obtenu est :



La substitution électrophile aromatique se fait plutôt sur le même cycle que l'hydroxyl car ainsi dans l'intermédiaire de Wheland l'intégrité d'un des cycles aromatiques est conservée ce qui est favorable cinétiquement d'après le postulat de Hammond pour cette réaction sous contrôle cinétique.

La substitution sur l'autre position ortho est défavorisée par l'encombrement stérique.



3-4-2- Par des bilans de matière, on obtient pour 10 mL de solution de 3-oxobutanoate d'éthyle dosée :

$$n_{\text{énol}} = n_{\text{I}_2 \text{ formé}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ équivalence}}$$

$$\%_{\text{énol}} = \frac{n_{\text{énol}}}{n_{\text{3-oxobutanoate d'éthyle}}} = \frac{1}{2} \frac{0,05 * 6,1}{3} = 5,1\%$$

On vérifie à posteriori que les ions iodures ajoutés sont en excès par rapport à l'énol :

$$3 \text{ mmol} < n_{\text{énol}} = 0,15 \text{ mmol}$$

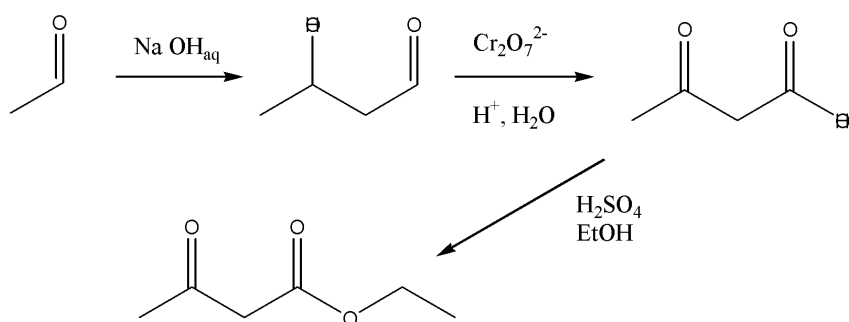
3-4-3- Les solutions dont les volumes et les concentrations doivent être connus avec précision sont celles dont les données servent à déterminer le pourcentage d'énol donc :

solution de 3-oxobutanoate d'éthyle, solution de thiosulfate de sodium

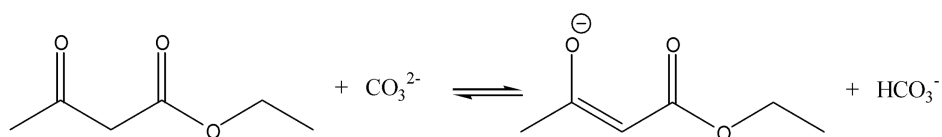
En effet les autres solutions sont utilisées en mettant un excès.

Deuxième partie : Synthèse du célestolide.

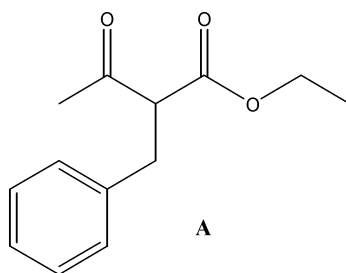
1- On peut réaliser l'aldolisation de l'éthanal en conditions basiques.



2-1-

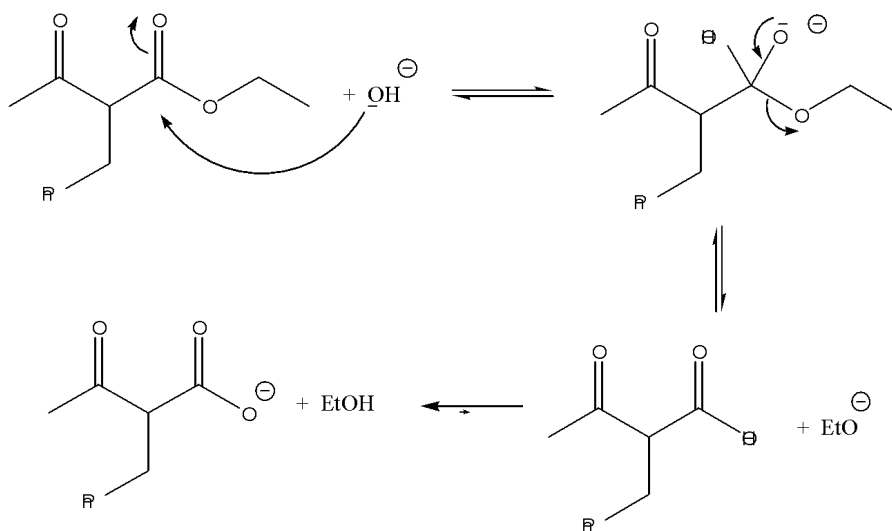


2-2- La base conjuguée joue le rôle de nucléophile.

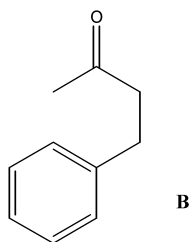


2-3- Pour éviter les problèmes de polyalkylation.

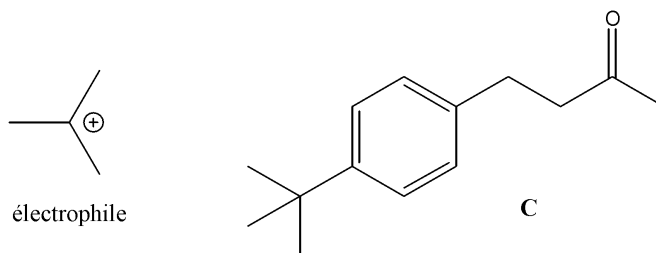
2- Il y a tout d'abord saponification :



puis décarboxylation.

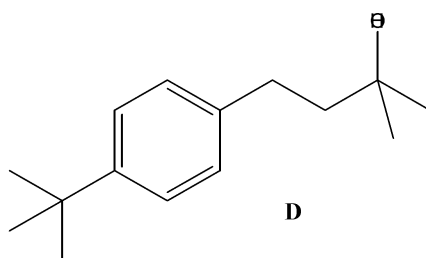


4-1-

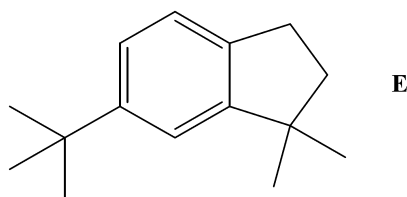


4-2- Pour éviter les réactions de polysubstitution aromatique.

5-

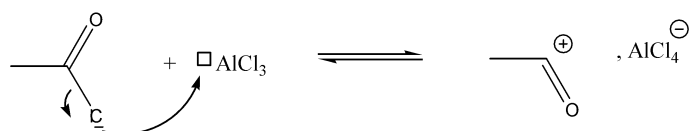


6- On réalise une réaction de substitution électrophile aromatique.



7-1- Le chlorure d'aluminium doit être introduit en quantité au moins stœchiométrique car celui-ci reste piégé sur le produit synthétisé par interaction acide base de Lewis entre AlCl_3 et la fonction carbonyle obtenue.

L'électrophile est obtenu par interaction entre le catalyseur et l'atome de chlore du chlorure d'acide :



7-2-

