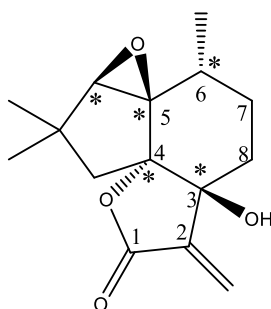


Exercice 1 : Synthèse d'alliacol A
Extrait ENS , PC , 2025

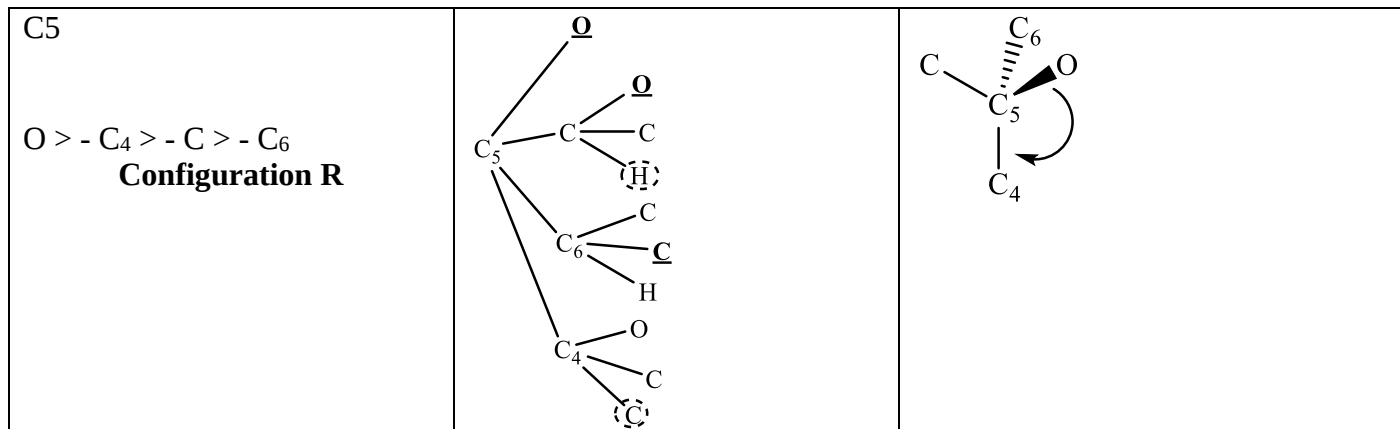
E1. Les centres stéréogènes sont les 5 atomes de carbone asymétriques repérés par un astérisque dans la représentation ci-dessous . Si les configurations absolues de ces centres étaient indépendantes les unes des autres , on pourrait dénombrer au maximum 2^5 stéréoisomères . Cependant , pour l'époxyde les contraintes imposées par sa position sur le cycle , les deux liaisons doivent être CIS , ainsi , on compte au maximum **2⁴ stéréoisomères** .



E2. La notion de « centre stéréogène quaternaire » m'est inconnue ... Un carbone peut être quaternaire s'il est lié à 4 autres atomes de carbone ...mais aucun des atomes de carbone asymétriques vérifient cette condition ...

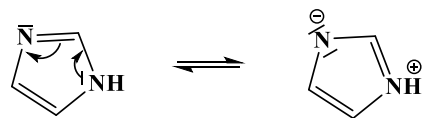
Peut être , l'énoncé voulait désigner les atomes de carbone asymétriques ne portant aucun hydrogène ???, auquel cas il y en a 3 : C₅ , C₄ et C₃

C₃ O > -C₄ (O,C,C) > -C₂ (C,C,C) > -C₈ (C,H, H) Configuration : S	<i>Classement des 4 substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog</i>	► <i>Ne pas oublier la géométrie tétraédrique du carbone stéréogène :</i>
C₄ O- C₁ > C₅ > - C₃ > -CH₂ Configuration S		



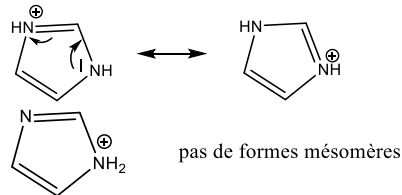
E3. 4-hydroxy-3,3-diméthyl butan-2-one

E4. La deuxième forme mésomère montre que l'azote le plus nucléophile est celui impliqué dans la double liaison



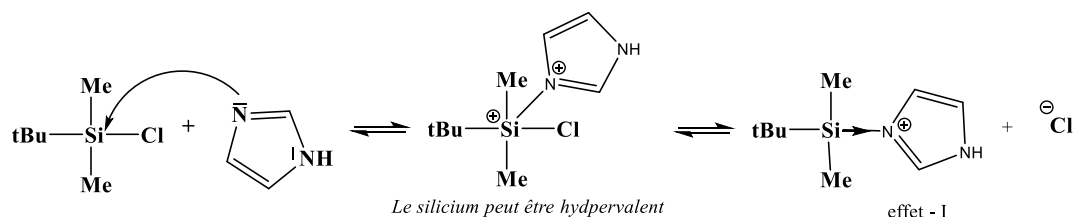
Remarque : c'est aussi le plus basique

Pour l'imidazole, les deux atomes d'azote sont protonables :

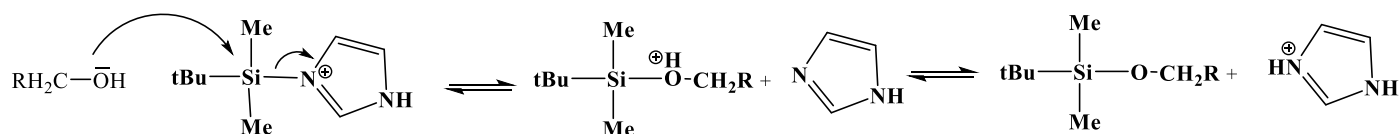


La stabilisation par mésomérie dans le premier cas permet de conclure que le site le plus basique est l'atome d'azote impliqué dans la double liaison

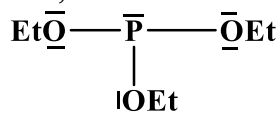
L'activation permet de rendre le silicium plus électrophile :



L'effet - I est à l'origine de l'activation électrophile du silicium qui va favoriser la substitution nucléophile impliquant l'alcool comme nucléophile .



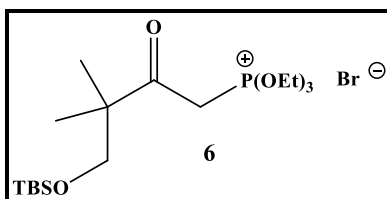
E4bis . Le phosphore a 5 électrons de valence , on en déduit la structure de Lewis suivante :



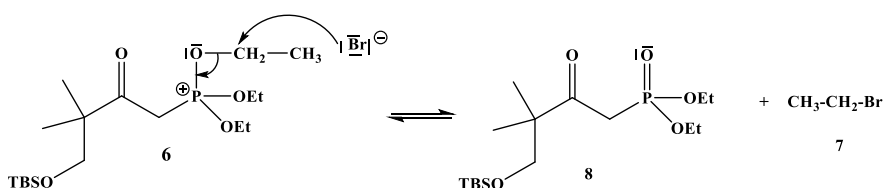
La présence de doublets non liants sur le phosphore et sur les oxygène en fait des sites nucléophiles potentiels : la triéthylphosphite est une **espèce nucléophile** .

De plus , la polarisabilité du phosphore sur la troisième période permet de lui associer un meilleur caractère nucléophile .

E5. Suite à la question précédente , on envisage une réaction de substitution nucléophile sur le dérivé bromé (4) . Ce dérivé étant primaire et le la bonne nucléophilie du dérivé phosphoré permettent de privilégier un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$.



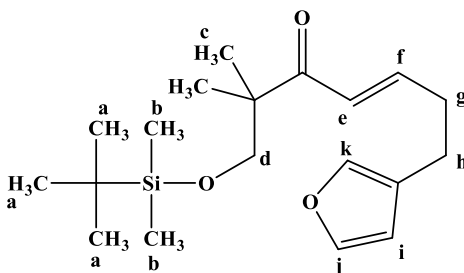
E6. La volatilité du composé 7 a pour effet de l'éliminer du milieu réactionnel , ce qui contribue à diminuer le quotient réactionnel de la réaction et donc à la déplacer dans le sens direct , sens de formation du produit 8 .



E7 . On identifie les protons magnétiquement équivalents aux protons chimiquement équivalents .

Chaque groupe de protons magnétiquement équivalent est repéré par une lettre

La somme des intégrations est égale à 32 , ce qui est aussi le nombre total d'atomes d'hydrogène de la molécule 10 . On adoptera la numérotation suivante



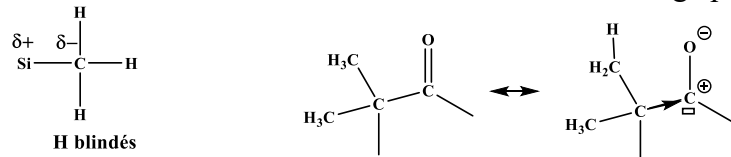
protons		Attribution , δ
H_a	9H Protons fortement blindés et sans couplage : singulet	0,90 ppm
H_b	6H Protons blindés par le silicium et sans couplage : singulet	0,12 ppm
H_c	6H Absence de couplage : singulet et moins blindés que les précédents	1,18 ppm

H _d	2H Absence de couplage : singulet Protons déblindés par l'oxygène : d caractéristique sur la table donnée	3,79 ppm
H _h	2H Couplés à 2 H _g : triplet	2,65 ppm
H _g	2H De nombreux couplages : avec 2 H _h et 1 H _f	2,56 – 2,40 ppm
He	1H Proton éthylénique : δ caractéristique (cf table) et 1 seul couplage avec 1H _f : doublet	6,14 ppm
H _f	1H Proton éthylénique : δ caractéristique (cf table) et plusieurs couplage : avec 1He (d) et avec 2 H _g (t) : dt	6,74 ppm $J_{HfHe} = 14,7$ Hz compatible avec configuration E
H _i	1H Le moins déblindé des H furanniques	6,30 – 6,21 ppm
H _k et H _j	1H + 1H Protons furanniques	7,35 – 7,27 ppm et 7,25- 7,17 ppm

Le silicium placé juste en dessous du carbone est moins électronégatif que ce dernier et on a même $\chi(\text{Si}) = 1,9 < \chi(\text{H}) = 2,2 < \chi(\text{C}) = 2,5$.

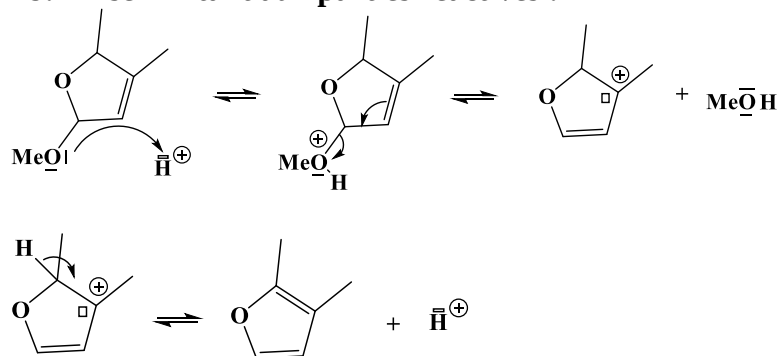
Aussi on observe les polarisations suivantes $\begin{array}{c} \delta- \quad \delta+ \\ \text{C} - \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \delta+ \quad \delta- \\ \text{Si} - \text{H} \end{array}$ ou encore $\begin{array}{c} \delta+ \quad \delta- \\ \text{Si} - \text{C} \end{array}$
Il en résulte un fort blindage des protons portés par les carbone en alpha du silicium, phénomène observé pour le TMS choisi comme molécule de référence.

Pour un groupe carbonyle on observe un effet – M important qui rend l'atome de carbone électrophile qui va à son tour exercer un effet – I, d'où un déblindage pour les protons sur les méthyle en alpha de C = O



A noter toutefois que l'effet -I s'atténue ...

E9. En se limitant aux parties réactives :

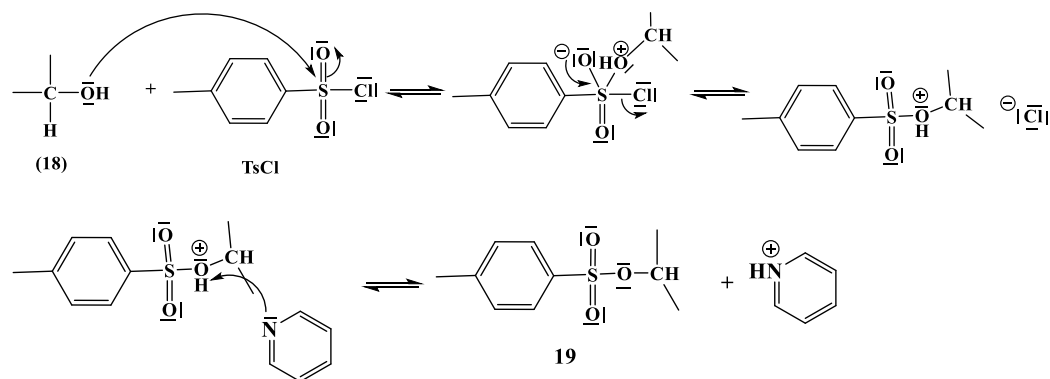


E10. L'étape 12 → 13 est une étape de déprotection de l'éther silylé : l'action **d'un fluorure** est à privilégier compte tenu de la forte affinité du silicium pour le fluor, ainsi cette étape sera chimiosélective.

Un milieu acide pourrait être pénalisant pour le reste de la molécule, il pourrait y avoir racémisation du carboen en alpha de la cétone ... il vaut mieux éviter HF, on préférera TBAF.

Cf annexe – Chapitre 1 La déprotection de l'éther ROSiR'₃ est généralement effectuée par action des ions fluorures sur le silicium avec un réactif comme le fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) dans le THF, ou bien par action de l'acide fluorhydrique dans un solvant approprié :

E11. On attend un mécanisme A_N / E où le composé 18 intervient en tant que nucléophile .



Remarque : en réalité , on a un mécanisme de type S_N2 .

E12. Il s'agit de réaliser une élimination sur un tosylate : une base est nécessaire . On privilégie uen base forte mais peu nucléophile : LDA , LHMDSi ...

A noter : la base devra être introduite en excès , on ne peut pas éviter la déprotonation de la fonction alcool .

E13. La transformation du THF en cétone s'accompagne d'un gain d'oxygène : **le THF est oxydé en lactone .**

On peut aussi utiliser l'augmentation du degré d'oxydation du carbone ($-CH_2 \rightarrow C=O$) pour justifier l'oxydation .

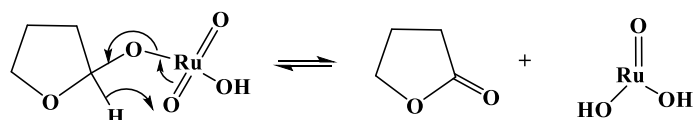
Précatalyseur : $RuCl_3$ Catalyseur ou espèce catalytique qui est régénérée : A

E14 . Sans difficulté on obtient

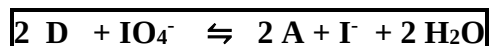
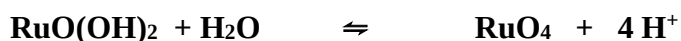
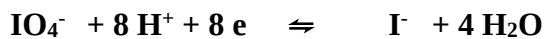
espèce	$RuCl_3$	(A)	(C)	D
do (Ru)	+ III	+ VII	+ VI	+ IV

B est l'état de transition ou **complexe activé** de la première étape .

E15.

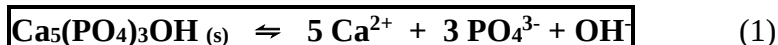


La transformation de D en A est une réaction redox : on revient aux demi réactions électroniques :



Deuxième partie : chimie de l'hydroxyapatite
ENS Paris Saclay - Concours d'admission 2023
Partie I - Propriétés de l'hydroxyapatite en solution aqueuse

Q1. L'HAp est un solide ionique : sa dissolution s'accompagne de sa totale dissociation en ses ions constitutifs . Le calcium est un alcalino- terreux (situé sur la deuxième colonne de la classification) : l'ion le plus stable est Ca^{2+} .



Q2. L'observation de 4 courbes indique qu'il y a 4 espèces à considérer et donc 3 couples acide -base , autrement dit $x = 3$.

Par ailleurs lorsque le pH augmente , l'acidité de l'espèce prédominante diminue , ainsi

courbe	1	2	3	4
espèce	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}

Un couple acide basique AH / A^- est caractérisé en solution aqueuse par la constante d'acidité qui s'exprime selon $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ}$, on en déduit

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right) \quad \text{ou} \quad \text{p}K_a = \text{pH} \text{ lorsque } [\text{A}^-] = [\text{AH}]$$

Ainsi les valeurs des $\text{p}K_a$ s'identifient aux valeurs de pH correspondant à l'intersection des courbes de $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$

$$\text{p}K_{a1} = 2,1 \quad \text{p}K_{a2} = 7,2 \quad \text{p}K_{a3} = 12,4$$

Q3. On observe sur la figure 5 que la solubilité augmente lorsque le pH diminue

Explication :

La solubilité s'identifie par définition à l'avancement de la réaction (1) pour laquelle le quotient réactionnel s'exprime selon :

$$Q_r = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-]}{c^{\circ 9}}$$

Par ailleurs la condition d'évolution s'écrit $\Delta_r G \, d\xi < 0$ et $\Delta_r G = RT \ln (Q_r / K^\circ)$. Une augmentation de la solubilité suppose un déplacement dans le sens direct ($d\xi > 0$) soit $Q_r < K^\circ$. Autrement dit la solubilité sera d'autant plus grande que le quotient réactionnel sera faible .

Une diminution du pH entraîne une diminution des concentrations de PO_4^{3-} et de HO^- et donc une diminution du quotient réactionnel .

Q4. A $\text{pH} = 3$, on suppose que les ions Ca^{2+} n'évoluent pas , alors , en se référant à la stoechiométrie de la réaction de dissolution, il vient $[\text{Ca}^{2+}] = 5s$, s désignant la solubilité molaire .

Sur la courbe 5 , on lit la valeur de la solubilité massique $s_m = 100 \text{ mg L}^{-1}$.

On en déduit

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \frac{s_m}{M} = 5 \frac{100}{502,31} = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

A $\text{pH} = 3$, les ions PO_4^{3-} vont évoluer , on ne peut plus écrire $[\text{PO}_4^{3-}] = 3s \dots$

En se référant au diagramme de distribution des espèces , à $\text{pH} = 3$, il n'y a pas vraiment d'espèce majoritaire , mais deux espèces prédominantes H_3PO_4 et H_2PO_4^- , on lit sur la courbe 6

$$\% \text{H}_3\text{PO}_4 = 20 \% \quad \% \text{H}_2\text{PO}_4^- = 80 \%$$

Par conséquent la solubilité molaire vérifie $3s = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-]$

$$3s = [H_3PO_4] \left(1 + \frac{80}{20}\right)$$

Par ailleurs :

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]^3}{[H_3PO_4]C^{\circ 3}}$$

A. N . $[H_3PO_4] = 0,12 \text{ molL}^{-1}$, $[PO_4^{3-}] = 2,4 \cdot 10^{-14} \text{ molL}^{-1}$

Q5. Par définition le produit de solubilité K_s est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution (1) et la loi d'action des masses s'écrit $K^\circ = Q_{r,eq}$

A.N .

$$K^\circ = \frac{1^5(2,0 \cdot 10^{-14})^3(10^{-11})}{C^{\circ 9}} = 9,3 \cdot 10^{-53} \quad \text{ou} \quad \boxed{pK_s = 52}$$

On observe une différence non négligeable avec la valeur tabulée $pK_s = 58,5$. Une interprétation est l'utilisation du rapport $[] / C^\circ$ comme activité , non validée en particulier pour des concentrations de l'ordre de 1 molL^{-1} .

Q6. Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par addition modérée d'acide ou de base , ni par dilution .

Le pouvoir tampon est défini par la relation :

$$P_{\text{tampon}} = \frac{\Delta n}{\Delta pH}$$

avec ΔpH = variation de pH due à l'introduction d'une quantité de matière Δn d'ions HO^-

Pour chaque soda de pH_i , deux valeurs de pouvoirs tampons peuvent être calculées à partir des informations fournies

Exemple pour le Schweppes Indian Tonic $P_{\text{tampon}1} = \frac{47 \cdot 10^{-3}}{5,5 - 2,48}$ ou $P_{\text{tampon}2} = \frac{68 \cdot 10^{-3}}{7,0 - 2,48}$

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

	pH	Δn -pH= 5,5	Δn -pH= 7,0	1000 pouvoir tampon 1	1000 pouvoir tampon 2
Schweppes Indian tonic	2,48	47	68	15,6	15,0
Schweppes Dry Grape	2,76	47	66	17,2	15,6
Fanta Orange	2,86	32	51	12,1	12,3
Sprite Light	2,98	16	31	6,3	7,7
Coca-Cola	2,40	9	25	2,9	5,4
Pepsi Cola	2,53	8	18	2,7	4,0
7 up	3,20	15	33	6,5	8,7

Les valeurs de pouvoir tampon les plus élevées correspondent aux **trois premiers sodas**

Q7. Les expériences relatives à l'érosion artificielle montrent que cette dernière est corrélée à l'acidité de la boisson . Pour les 7 sodas dont le pH est plus faible que celui des autres boissons , on observe une érosion plus importante .

Cette évolution peut être corrélée à la solubilité de la HAp qui augmente lorsque le pH diminue .
Une augmentation de la solubilité se traduit par une attaque de l'émail et donc une augmentation de la profondeur d'érosion .

Par ailleurs si on compare les 7 sodas entre eux , on n'a pas une relation affine entre l'acidité et l'érosion :
Le coca cola est le soda le plus acide mais ne conduit pas à la plus grande érosion .
Le Schweppes Indian Tonic avec une acidité proche mais ayant le pouvoir tampon le plus grand conduit à la profondeur d'érosion la plus grande .
Plus le pouvoir tampon est grand et plus le soda conservera sa valeur initiale de pH dans la bouche , la salive ne parviendra pas à faire augmenter le pH du soda et alors la solubilité de l'HAp sera grande.

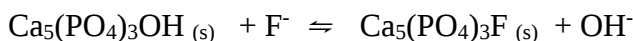
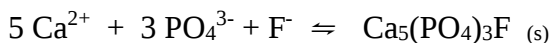
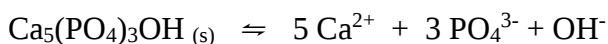
En conclusion , pour éviter la destruction de l'émail dentaire , il est préférable d'éviter les boissons acides et de fort pouvoir tampon .

Q8. Par analogie à l'effet d'ions communs , la présence d'ions d'intérêt dentaire se traduirait par une diminution de la solubilité et donc une diminution de la profondeur d'érosion.

Q9. Plus le pouvoir tampon est élevé et moins la variation de pH sera élevée ,
Aussi si le pouvoir tampon est élevé , la profondeur de l'érosion sera d'autant plus importante que la boisson est acide .

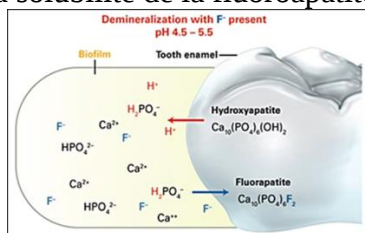
Q10. En présence d'ions fluorure , on peut envisager la substitution des ions hydroxyde par les ions fluorure .

En supposant que l'apport d'ions fluorure est suffisant pour que la condition de précipitation de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}$ soit vérifiée ($[\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{F}^-] > K_{s2}$) la transformation peut être modélisée par l'équation bilan :



Cette réaction a pour constante d'équilibre $K^\circ = K_{S \text{ HAP}} / K_{S \text{ F}} = 10^{-58,5 + 59,6} = 10^{1,6}$.
Ainsi cette réaction est favorisée , on conserve un solide .

Par ailleurs , qualitativement , le produit de solubilité de la fluoroapatite étant plus faible que celui de l'hydroxyapatite , on peut prévoir que la solubilité de la fluoroapatite est plus faible .



<https://www.dentalcare.com/en-us/ce-courses/ce670/caries-process-and-fluorides-mechanism-of-action>

Partie II. Echange cationique à la surface de l'HAp

Q11. Une simple analyse dimensionnelle conduit à l'unité de k : $\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$.

Q12. A l'échelle macroscopique , l'état d'équilibre est associé à une invariance des quantités de matière ou des concentrations avec le temps , soit par exemple $\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = 0$

Ainsi on obtient

$$k_{\text{Ca}} [\text{Co}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Ca}]_{\text{s,eq}} = k_{\text{Co}} [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Co}]_{\text{s,eq}}$$

Par ailleurs $K^\circ = Q_{r\text{ eq}} = \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[Co]_{s,eq}}{[Co^{2+}]_{eq}[Ca]_{s,eq}}$, on obtient $K^\circ = \frac{k_{Ca}}{k_{Co}}$

Q13. Compte tenu de sa définition, le taux de recouvrement s'exprime selon $\beta_{Co} = \frac{[Co]_{s,eq}}{[Ca]_{s,0}}$

Et d'autre part la « conservation des sites » se traduit par $[Ca]_{s,0} = [Ca]_{s,eq} + [Co]_{s,eq}$

$$\beta_{Co} = \frac{[Co]_{s,eq}}{[Co]_{s,eq} + [Ca]_{s,eq}} = \frac{1}{1 + \frac{[Ca]_{s,eq}}{[Co]_{s,eq}}} = \frac{1}{1 + \frac{[Ca^{2+}]_{eq}}{K^\circ[Co^{2+}]_{eq}}}$$

$$\beta_{Co} = \frac{K^\circ[Co^{2+}]_{eq}}{K^\circ[Co^{2+}]_{eq} + [Ca^{2+}]_{eq}}$$

Q14. D'après les indications fournies, si S désigne la surface d'échange :

Quantité de matière de Co ayant été échangée = quantité de matière de Co fixée à la surface

$$q = [Co]_{s,eq} * S$$

Quantité de matière maximale de Co pouvant être fixée = quantité de matière initiale de Ca initialement

$$\text{fixé : } Q = n(Ca, 0) = [Ca]_{s,0} * S$$

$$\text{On en déduit : } \beta_{Co} = \frac{[Co]_{s,eq}}{[Ca]_{s,0}} = \frac{q_{Co/S}}{Q/S}$$

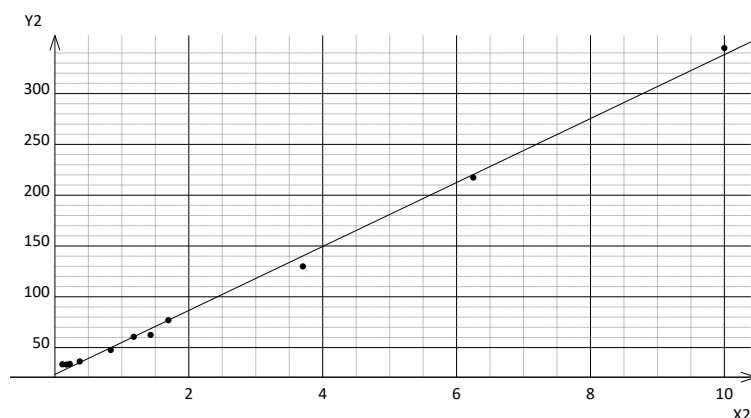
$$\beta_{Co} = \frac{q_{Co}}{Q}$$

Q15. Par identification des deux expressions de β_{Co} , on obtient

$$\frac{q_{Co}}{Q} = \frac{K^\circ[Co^{2+}]_{eq}}{K^\circ[Co^{2+}]_{eq} + [Ca^{2+}]_{eq}}$$

$$\text{Soit encore } \frac{Q}{q_{Co}} = 1 + \frac{[Ca^{2+}]_{eq}}{K^\circ} \frac{1}{[Co^{2+}]_{eq}} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{q_{Co}} = \frac{1}{Q} + \frac{[Ca^{2+}]_{eq}}{Q K^\circ} \frac{1}{[Co^{2+}]_{eq}}$$

Q16. $[Ca^{2+}]_{eq}$ étant une constante, si le modèle est correct $1/q_{Co}$ est une fonction affine de $1/[Co^{2+}]_{eq}$. On trace par conséquent les variations de $1/q_{Co}$ en fonction de $1/[Co^{2+}]_{eq}$ (ou on fait une regression linéaire ..)



On obtient bien une droite $Y = aX + b$
 Ecart-type sur $Y_2 = 5,485$
 Incertitude-type
 $a = (31,5 \pm 0,6)$
 $b = (23,6 \pm 2,1)$

On en déduit : $Q = 1 / \text{ordonnée à l'origine}$

$K^\circ = [Ca^{2+}]_{eq} * \text{ordonnée à l'origine} / \text{coefficient directeur}$

$$Q = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \quad \text{et} \quad K^\circ = 4,50 \cdot 10^{-2}$$

Q17 . Conformément à ce qui précède $Q = [Ca]_{S,0} \cdot S = [Ca]_{S,0} \cdot S_s \cdot m$

Q18. Numériquement : $[Ca]_{S,0} = Q / S_s m = 4,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$

Et $n \text{ (atomes de Ca)} = N_A [Ca]_{S,0} = 2,54 \cdot 10^{18} \text{ atomes m}^{-2} = 2,54 \text{ atomes nm}^{-2}$

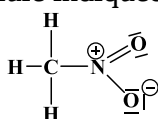
Partie III- utilisation de l'hydroxyapatite en chimie organique

III.1. L'hydroxyapatite modifiée au ruthénium

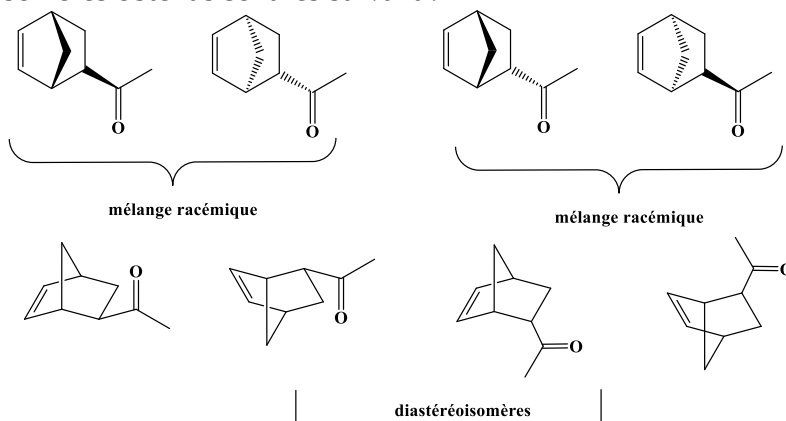
Q19 . Butenone ou but-3-èn-2-one mais numéros non nécessaires

Q20 . pour le nitrométhane on dénombre $N_{\text{val}} = 4 + 3 \cdot 1 + 5 + 2 \cdot 6 = 24$ électrons d'évalence soit 12 doublets à répartir de façon à respecter la règle de l'octet pour C, N, O .

En adoptant la connectivité suggérée par la formule indiquée, on obtient :



Q21. Les quatre stéréoisomères obtenus sont les suivants :

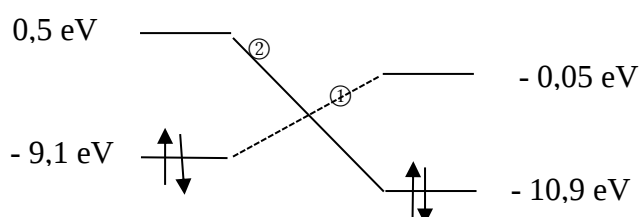


Lors du passage d'un stéréoisomère ENDO à un stéréoisomère EXO, on n'observe pas le changement de configuration pour tous les atomes de carbone asymétriques : ce sont des **diastéréoisomères**

Q22. Une cycloaddition est une réaction d'addition qui conduit à un produit cyclique .

La réponse à la question suppose de déterminer l'interaction orbitale permettant d'interpréter la réaction .

Sous contrôle orbitalaire, le ou les produits majoritairement obtenus sont ceux résultant de l'interaction HO – BV privilégiée, c'est-à-dire de l'interaction entre la HO et la BV les plus proches en énergie (Théorème de Fukui)



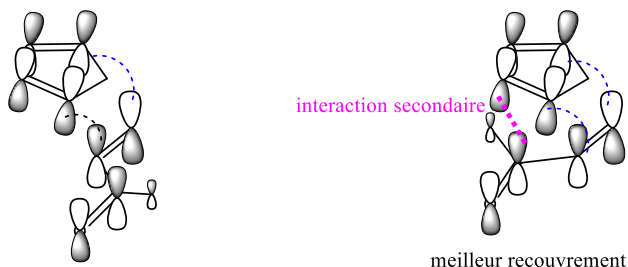
$$\Delta E_1 = -0,05 + 9,1 = 9,05 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = 0,5 + 10,9 = 11,4 \text{ eV}$$

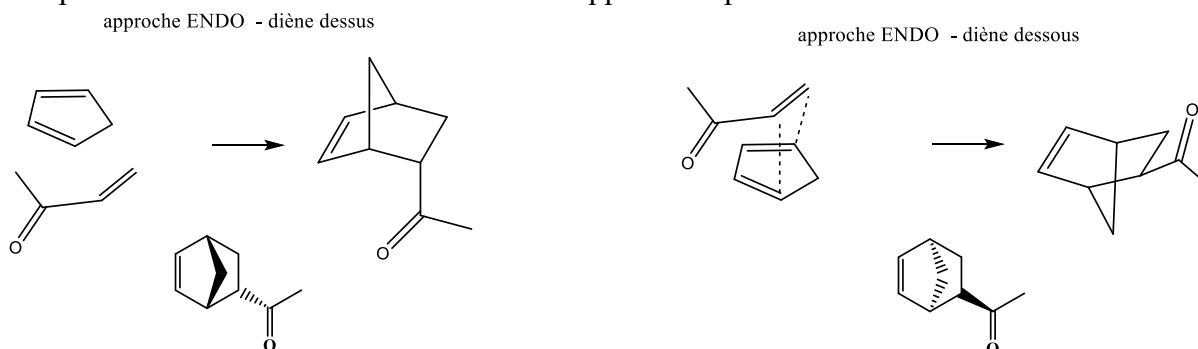
$\Delta E_1 < \Delta E_2$: l'interaction privilégiée est HO (Cyclopentadiène) – BV (butenone)

Le nucléophile est l'espèce intervenant par sa HO : il s'agit du cyclopentadiène ; la butenone intervient en tant qu'électrophile .

Q23. La recherche du recouvrement maximal permet de déterminer l'approche privilégiée :



Les produits ENDO sont ceux résultant de l'approche représentée à droite ci-dessus :



Q24. Les cycloadduits ENDO sont majoritaires sous contrôle cinétique , les cycloadduits EXO sont majoritaires sous contrôle thermodynamique : il faut augmenter la durée de réaction et /ou augmenter la température.

Q25 .Pour l'espèce représentée dans l'énoncé , le degré d'oxydation du complexe vérifie

$$\text{do}(\text{Ru}) - 4 - 1 = -2$$

O Cl

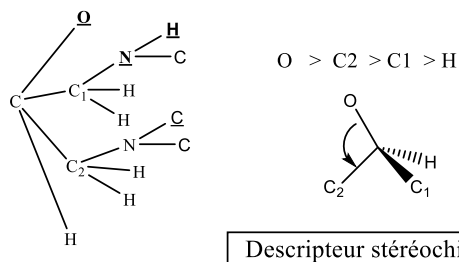
On retrouve un degré d'oxydation égal à + **III** comme dans le composé de départ .

Q26 . Il s'agit d'une réaction **acide-base de Lewis** ou réaction de complexation.

La complexation a pour effet de diminuer le niveau d'énergie des orbitales frontalières : on cherchera alors à comparer les **énergies des OM** de la butenone et de la butenone en présence du ruthénium.

III2. Synthèse totale d'un antibiotique

Q27 .La détermination du descripteur stéréochimique suppose d'établir le classement des 4 substituants selon les règles de Cahn Ingold et Prelog



Q28. L'effet thérapeutique est décrit par le **modèle de clé-serrure** : il faut qu'il y ait une véritable reconnaissance géométrique entre le récepteur et le médicament . Un changement de configuration a pour effet de modifier la géométrie de la clé qui ne pourra alors plus s'insérer dans la serrure .

Q29 . Cf cahier de TP .

Le solvant sert d'abord à solubiliser les espèces réactives , il est choisi aussi en fonction de sa température d'ébullition.

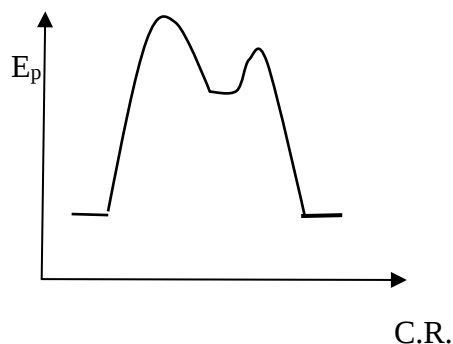
Un montage de chauffage à reflux permet d'augmenter la température du milieu réactionnel et la température atteinte est la température d'ébullition du solvant.

Q30. Le document 2 met en évidence 2 étapes élémentaires pour le mécanisme de la réaction de S_NAr .

■ L'indication « réaction athermique » se traduit par des niveaux énergétiques identiques pour le système des réactifs et celui des produits .

■ La première étape étant cinétiquement déterminante , son énergie d'activation est nettement plus élevée que pour la deuxième étape .

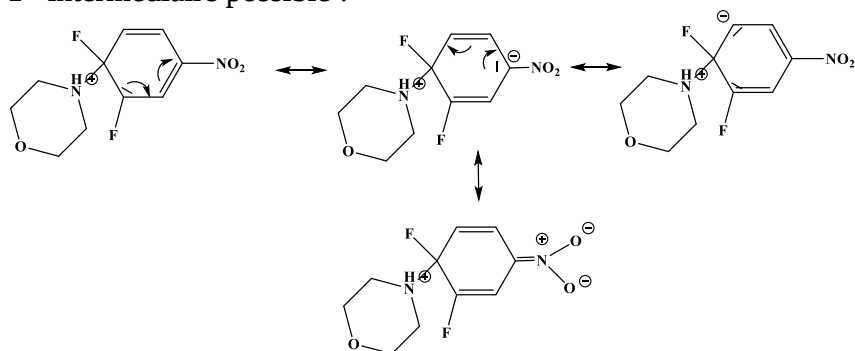
On en déduit l'allure suivante pour le profil réactionnel :



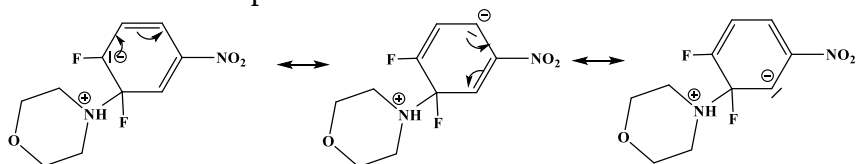
Q31. Il suffit de reprendre le mécanisme décrit dans le document 2 en considérant le composé 3 comme espèce nucléophile .

Q32. La régiosélectivité est une conséquence du postulat de Hammond : l'intermédiaire réactionnel privilégié est le plus stable . Aussi on examine la stabilité des deux intermédiaires possibles en considérant les effets électroniques et principalement ici les effets mésomères.

1^{er} intermédiaire possible :

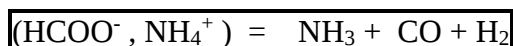


2^{ème} intermédiaire possible :

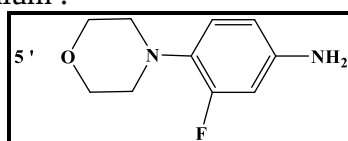


Pour le premier intermédiaire, il est possible d'utiliser l'effet - M très fort du groupe nitro et la délocalisation électronique est plus importante, d'où une stabilité plus importante.

Q33. L'ion formiate est la base conjuguée de l'acide formique ou acide méthanoïque HCOOH . On obtient en respectant la conservation des éléments :

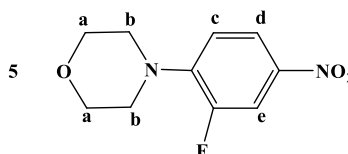


Q34. L'étape a est une étape de réduction du groupe nitro en amine par le dihydrogène libéré, cette hydrogénation est catalysée par le palladium.



Les 2 bandes à 3513 et 3460 cm^{-1} correspondent aux deux liaisons N-H

Q35. Les protons magnétiquement équivalents s'identifient aux protons chimiquement équivalents, on distingue 6 groupes pour le composé 5 :



On attend alors 5 signaux, ce qui est bien observé.

Q36. Les protons H_a et H_b sont les plus blindés : ils sont associés aux 2 signaux compris entre 3 et 4 ppm ; on retrouve bien l'intégration de 4H.

Les signaux situés entre 7 et 8 ppm sont attribuables aux protons benzéniques couplés entre eux. De plus le proton H_c moins affecté par les effets électroattracteurs de NO_2 ou de F est moins déblindé que les protons H_d et H_e , ce qui est bien observé.

En conclusion, le spectre RMN^1H du composé 5 est bien conforme à sa structure.

δ (ppm)	Intégration	Attribution	
3,2	4H	H_b	Déblindage par l'oxygène plus grand que celui par l'azote
3,9	4H	H_a	
6,9	1H	H_c	Le plus blindé des protons benzéniques : effet - M de NO_2 moins ressenti
7,8 – 8,2	2H	H_d et H_e	

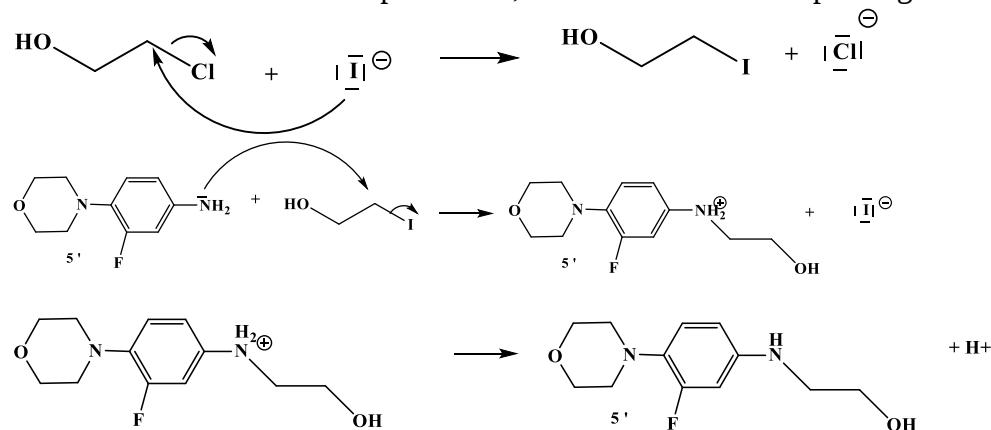
Q37. La transformation du groupe nitro, très électroattracteur, par $-\text{NH}_2$ a pour effet de diminuer considérablement le déblindage des protons benzéniques, d'où la diminution de la valeur de leur déplacement chimique.

Le signal à 3,4 ppm , intégrant pour 2H , peut être décrit comme un singulet élargi , caractéristique des protons portés par un azote ou un oxygène, hétéroatomes ne permettant pas de couplage .

Q38. L'amine secondaire **6** résulte d'une réaction de substitution nucléophile sur le chloroéthanol impliquant l'amine primaire **5** comme nucléophile.

L'ion iodure est un catalyseur étant à la fois un bon nucléophile et un bon nucléofuge .

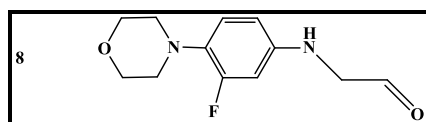
Le dérivé chloré initial étant primaire , le mécanisme S_N2 est privilégié .



Q39. L'hydrogénocarbonate permet de maintenir le milieu suffisamment basique pour que l'amine **6** soit dans son domaine de prédominance et conserve ses propriétés nucléophiles .

Q40. L'alcool primaire du composé **7** peut s'oxyder en aldéhyde qui lui même peut s'oxyder en acide carboxylique .

Le spectre IR ne fait pas état de bandes d'absorption au de la de 3000cm^{-1} , on en déduit l'absence de liaison O-H et donc l'obtention d'un aldéhyde confirmé par ailleurs par la bande à 1706cm^{-1} caractéristique de la liaison C = O .



Q41. Encore une fois l'effet -M du groupe nitro est mis à contribution pour stabiliser la base conjuguée $^-\text{CH}_2\text{NO}_2$.

Q42. La pyridine intervient comme nucléophile puis comme base : comportements analogues à ceux de la DMAP décrits en cours pour l'estérification à partir d'un chlorure d'acyle .