

CCINP , PC , 2025

Problème 1 : l'acétaldéhyde

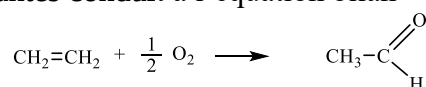
Partie I- l'acétaldéhyde

Q1. Ethanal catalyseur : PdCl_4^{2-}

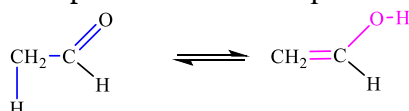
En se basant sur la variation du do du palladium , l'élimination réductrice associée à une variation $\Delta n_o = - II$ est l'étape D $\rightarrow$ E .

CuCl_2 permet d'oxyder $\text{Cl}_2\text{Pd}^{2-}$ en PdCl_4^{2-}

Le bilan des espèces entrantes et sortantes conduit à l'équation bilan



Q2. L'équilibre céto-énolique est modélisé par la réaction d'équation-bilan :

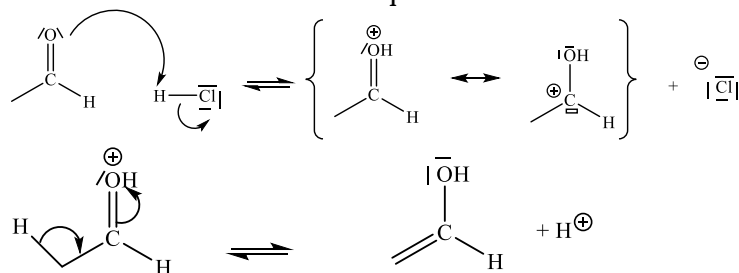


A partir du bilan des liaisons rompues et formées , l'enthalpie standard de réaction s'exprime selon

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C-H}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C=O}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C-C}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C=C}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C-O}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{O-H})$$

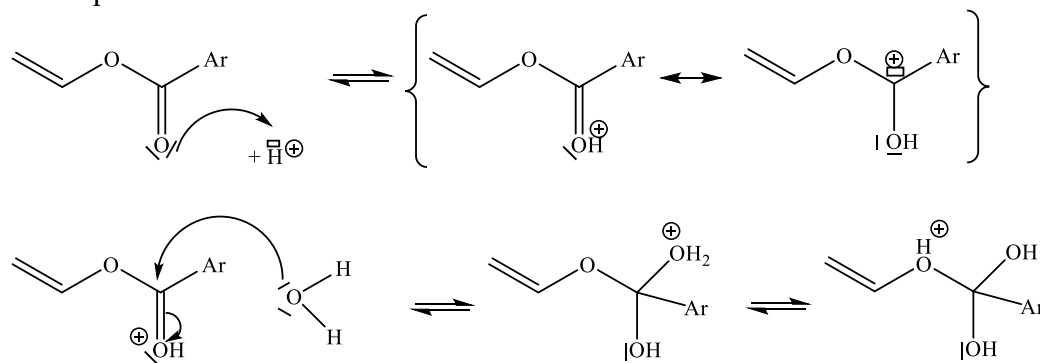
A.N . $\Delta_r H^\circ = 395 + 735 + 360 - 630 - 460 - 355$; $\Delta_r H^\circ = 45 \text{ kJmol}^{-1}$

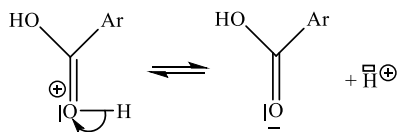
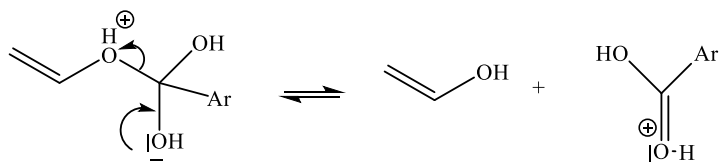
Mécanisme en milieu acide aqueux



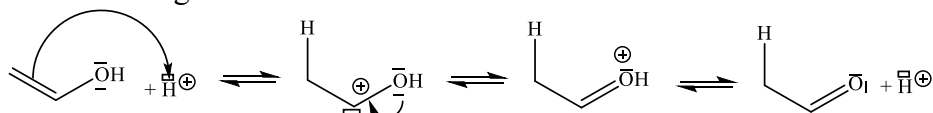
Q3. On note Ar le groupe aromatique de l'ester vinylique , $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

L'hydrolyse acide de l'ester débute par une activation électrophile de l'ester pour faciliter l'addition nucléophile d'eau .

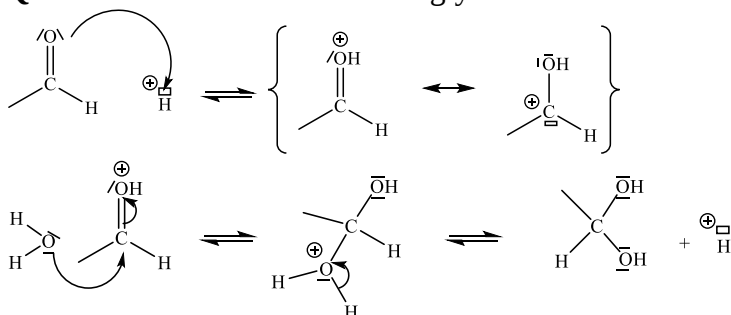




On observe également l'évolution de l'énol vers l'éthanal :



Q4. Mécanisme de formation du glycol



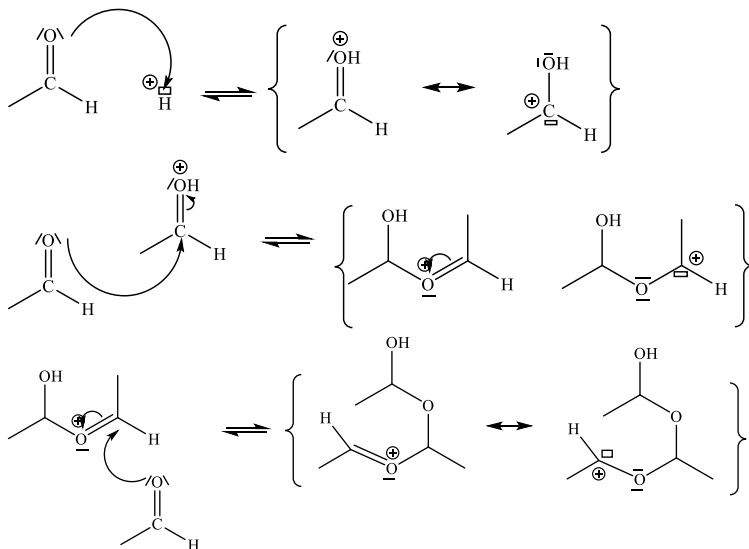
L'effet + I du groupe méthyle contribue à diminuer le caractère électrophile du carbone , ce qui rend l'addition d'eau plus difficile qu'avec le méthanal .

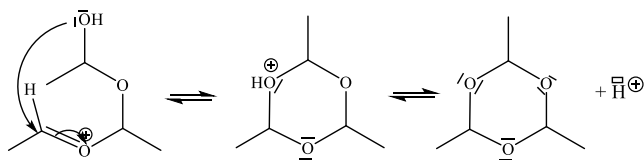
Partie II . Le paraldéhyde

Q5. En se référant au nombre d'atomes d'oxygène ou de groupe méthyle :

3 molécules d'éthanal pour 1 molécule de paraldéhyde

Mécanisme :





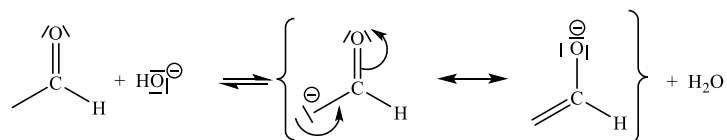
Q6. On dénombre trois centres stéréogènes : 3 atomes de carbone asymétriques mais les stéréoisomères présentent des plans de symétrie : ils sont achiraux .

Par ailleurs , ces deux stéréoisomères ne peuvent pas être énantiomères donc ils sont diastéréoisomères.

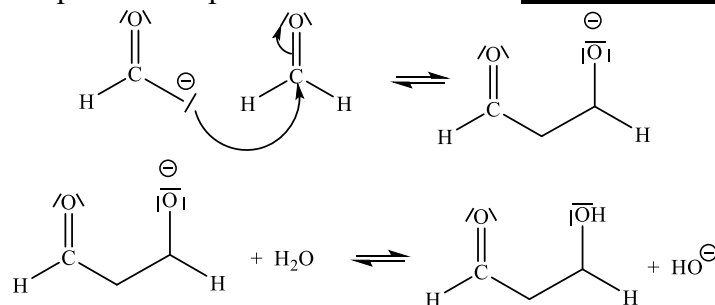
Partie III . le pentaerythritol et ses dérivés .

Q7. Un énolate est la base conjuguée d'un composé énoisable ; il est obtenu par action d'une base sur le composé énoisable .

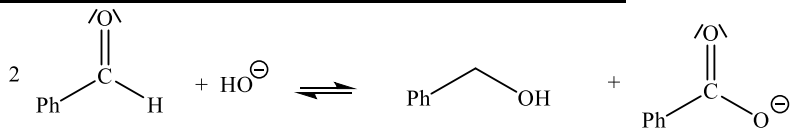
L'énolate présente deux formes mésomères , celle pour laquelle la charge moins est portée par l'atome d'oxygène , élément plus électronégatif que le carbone , est à priori la forme ayant la contribution la plus grande .



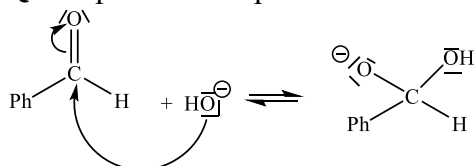
L'énolate intervient comme espèce nucléophile dans une réaction **d'aldolisation croisée** :



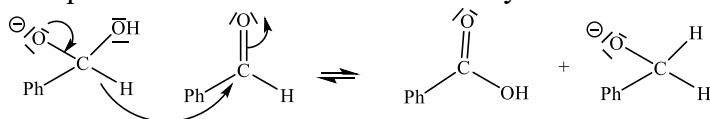
Q8. Il s'agit d'un exemple de réaction de Cannizzarro , réaction de dismutation du benzaldéhyde au cours de laquelle il est **réduit en alcool benzylique et oxydé en ion benzoate**



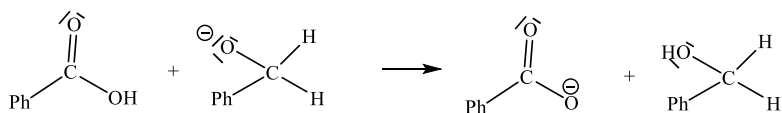
Q9. La première étape consiste en l'addition nucléophile de HO^- sur le benzaldéhyde :



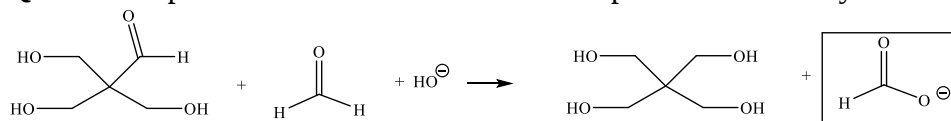
Il se produit ensuite un transfert d'un hydrure



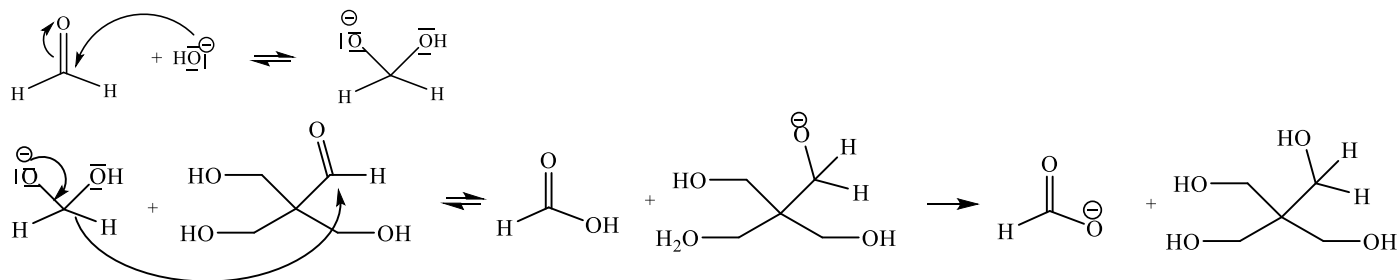
Et enfin , une réaction acide -base dont la constante d'équilibre est $K^o = 10^{-5} + 15 = 10^{10}$



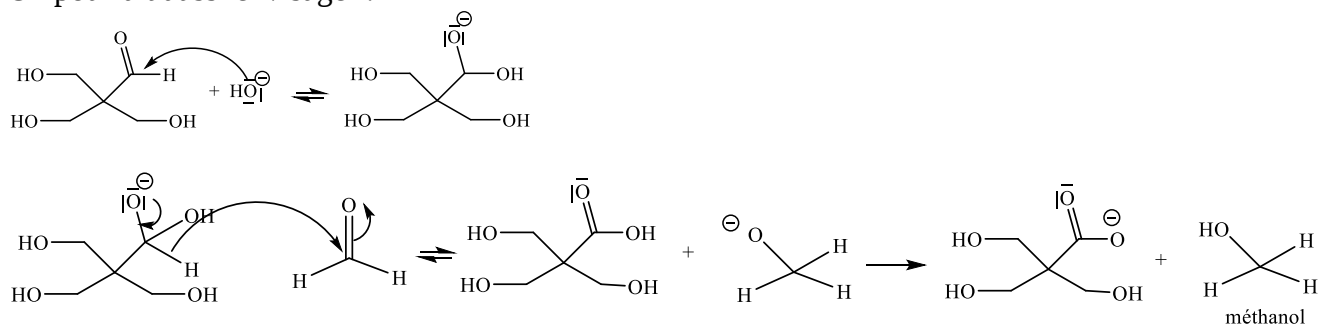
Q10. En adaptant le schéma réactionnel donné pour le benzaldéhyde :



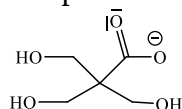
Mécanisme :



On pourrait aussi envisager :



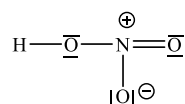
Q11. Conformément à ce qui précède , le méthanol peut être accompagné de



Q12. La réaction envisagée est une réaction d'estérification impliquant l'acide crotonique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ et en présence d'un catalyseur acide .

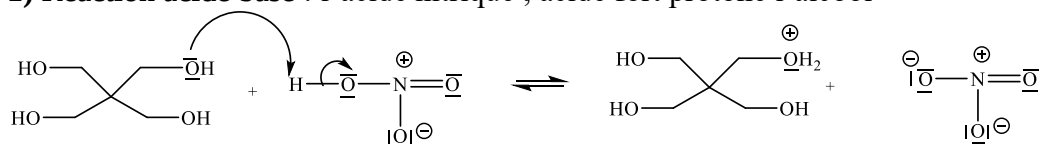
Pour optimiser le rendement en ester , on peut utiliser le montage de Dean-Stark à condition que l'hétéroazéotrope solvant-eau ait la température d'ébullition la plus faible .

Q13. Pour l'acide nitrique , on compte $1 + 5 + 3 \times 6 = 24$ électrons de valence , soit 12 doublets à répartir de façon à respecter la règle de l'octet pour les éléments N et O .

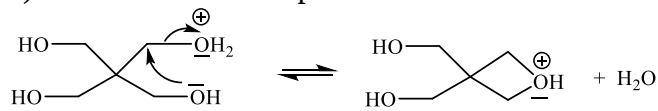


Mécanisme :

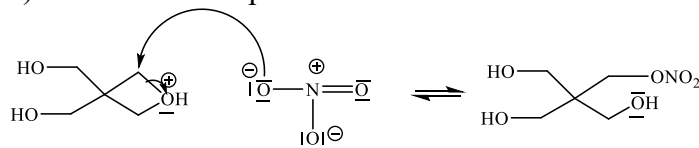
1) Réaction acide base : l'acide nitrique , acide fort protone l'alcool



2) Substitution nucléophile intramoléculaire :

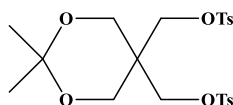


3) Addition nucléophile de l'ion nitrate



Q14. Le groupe fonctionnel formé est un acétal ; il est obtenu en traitant le composé par la propanone en présence d'APTS .

Q15. Les conditions sont celles permettant de former des esters tosyliques permettant d'activer l'électrophilie des alcools et favoriser la S_N avec l'ion chlorure.



Les arguments « Cl^- bon nucléophile » et OTs bon nucléofuge sont en faveur d'un mécanisme S_N2 .

Pour obtenir le loprodiol , il faut déprotéger : une hydrolyse acide de l'acétal convient : H_2O , acide

Partie IV . Le crotonaldéhyde

Q16. On n'observe qu'un seul atome de carbone asymétrique ; d'où la possibilité de deux stéréoisomères qui sont énantiomères .



Q17. La configuration est E . Il s'agit de la configuration la plus stable : la répulsion électronique entre substituants est moindre

Q18. L'attribution des signaux RMN¹H repose sur les trois informations : intégration , déplacement chimique et multiplicité .

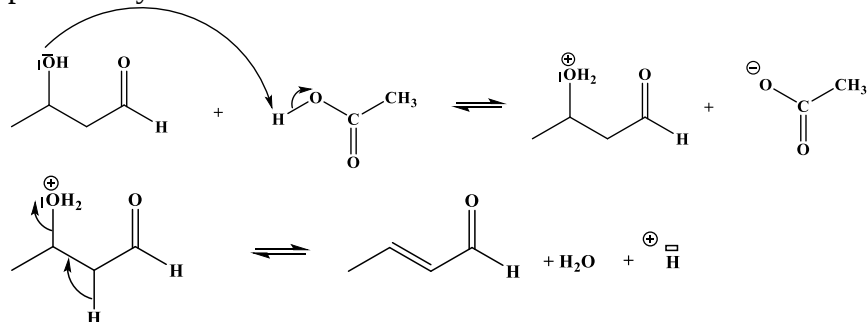
	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	9,40	1H	d	Ha Valeur de δ caractéristique et couplé à 1 H _b
	6,85	1H	qd	H _c Proton éthylénique couplé à 3 H _d (q) et 1 H _b (d)
	5,99	1H	qdd	H _b Proton éthylénique couplé à 3H _d (⁴ J q) , 1H _c (d) et 1 H _a (d)
	1,93	3H	dd	H _d : seul groupe de 3H , couplé à 1H _c et 1 H _b (⁴ J)

La constante de couplage entre les protons H_b et H_c (que l'on retrouve dans les deux signaux) est égale à 15,4 Hz et donc supérieure à 12 Hz , ce qui confirme la configuration E de la double liaison .

Q19. En utilisant la table fournie , on obtient

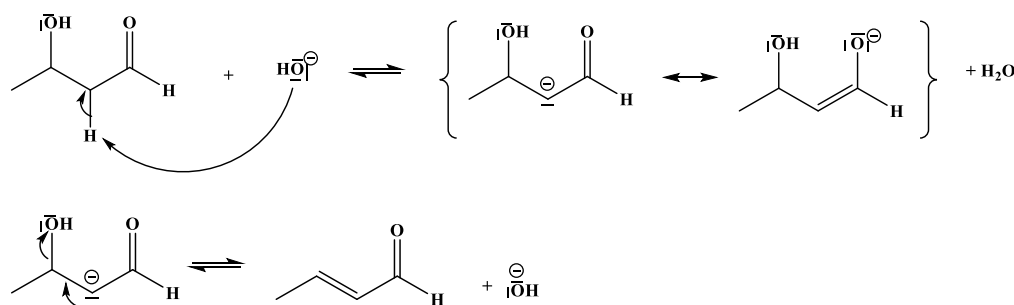
2808 cm^{-1} : C-H , avec C saturé
 2727 cm^{-1} : C-H de la fonction aldéhyde
 1699 cm^{-1} : C=O conjuguée à C=C
 1629 cm^{-1} : C = C

Q20. La réaction de crotonisation est une réaction de déshydratation . En milieu acide , le mécanisme passe par un alkyloxonium.

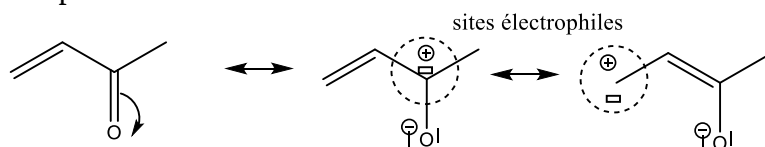


La stabilisation de la double liaison par conjugaison explique que la deuxième étape est déplacée en sens direct .

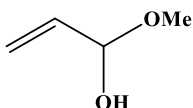
Q21 . En milieu basique , le mécanisme observé pour la déshydratation est un mécanisme E_{1cb} :



Q22. L'acroléine est une alpha-énone pour laquelle on peut écrire les formes mésomères qui font apparaître 2 carbone à caractère électrophile :



Sous contrôle de charges , le méthanol se fixe sur le site ayant la charge + la plus grande , c'est-à-dire C1 .
 Le produit que l'on obtiendrait alors est :

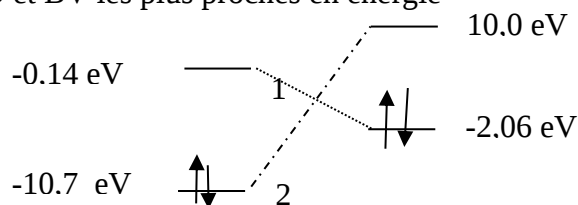


Q23. Dans un premier temps il faut identifier HO et BV ; la HO a une énergie plus faible que la BV donc



Pour déterminer le produit majoritaire sous contrôle orbitalaire , on suit la démarche classique :

① Déterminer l'interaction HO-BV privilégiée ; il s'agit de l'interaction impliquant les orbitales frontalières HO et BV les plus proches en énergie



$$\Delta E_1 = -0,14 + 2,06 = 1,92 \text{ eV}$$

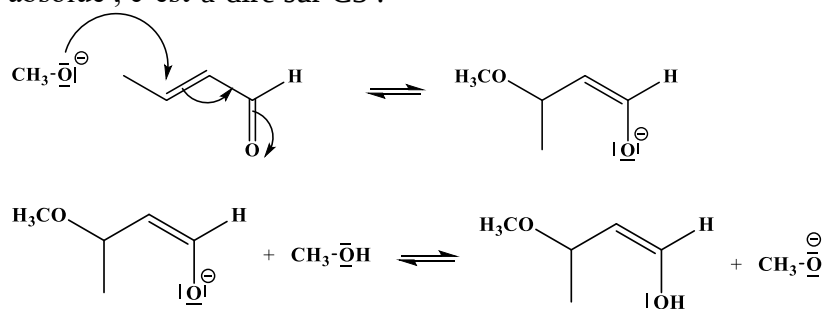
$$\Delta E_2 = 10,9 - (-10,7) = 21,6 \text{ eV}$$



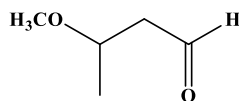
Interaction privilégiée :
HO (CH_3O^-) – BV (acroléine)

②- Recherche du recouvrement maximal pour l'interaction privilégiée .

CH_3O^- se fixe préférentiellement sur le site de la BV de l'acroléine associé au plus gros coefficient en valeur absolue , c'est-à-dire sur C3 :



Et l'énol évolue vers l'aldéhyde (équilibre céto-énolique) , d'où la formule du produit obtenu sous contrôle orbitalaire :

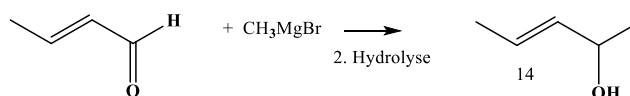


Q24. Pour réduire l'aldéhyde en alcool primaire , on peut utiliser

NaBH_4 dans l'éthanol

Q25 . La chaine carbonée doit être allongée d'un atome de carbone , on peut utiliser comme réactif

CH_3MgBr .



Une précaution est alors d'opérer en milieu anhydre