

Devoir surveillé de chimie n°7

**Année scolaire
2023/2024**

Classe de PCSI 3
option PC

Durée de l'épreuve : 3 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Les trois problèmes sont indépendants. Il est conseillé de consacrer environ :

- 30 minutes à la partie I)
- 45 minutes à la partie II)
- 1h45 à la partie III)

Ces durées relatives reflètent approximativement le poids de chaque partie dans le barème du devoir.

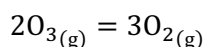
Des données utiles sont rassemblées en fin d'énoncé.

Partie I) Décomposition de l'ozone atmosphérique

L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O₃. Cet ozone, localisé entre 20 et 40 km d'altitude dans l'atmosphère, permet d'absorber une grande partie des rayonnements ultraviolets solaires nocifs arrivant sur Terre.

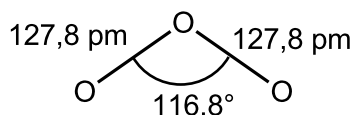
Le but de cet exercice est d'étudier le mécanisme de la décomposition de l'ozone, et l'influence des chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition. Ces composés, autrefois largement utilisés dans les aérosols et les réfrigérateurs, sont en effets fortement suspectés de contribuer à la destruction de l'ozone, ce qui mène au problème du « trou » dans la couche d'ozone.

L'ozone est thermodynamiquement instable par rapport au dioxygène. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur, suivant la réaction très lente, d'équation :



La molécule d'ozone

La molécule d'ozone est coudée et possède les caractéristiques géométriques suivantes :



C'est une molécule polaire, de moment dipolaire 0,534 D.

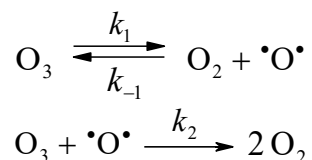
- 1) Rendre compte des propriétés géométriques de l'ozone au moyen de la méthode de Lewis et de la théorie VSEPR.

- 2) Bien que la molécule d'ozone ne soit constituée que d'atomes d'oxygène, les liaisons O-O sont polarisées. Comment peut-on expliquer ce phénomène ? Calculer le pourcentage d'ionicité d'une liaison O-O.

On rappelle que $1 \text{ D} = 0,334 \cdot 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$.

Mécanisme non catalysé

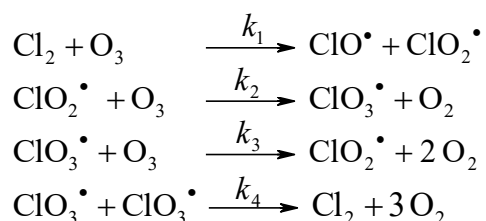
Le mécanisme suivant a été proposé pour la décomposition naturelle de l'ozone :



- 3) Le mécanisme fait apparaître des atomes d'oxygène comme intermédiaires réactionnels. Pourquoi ces atomes sont-ils très réactifs ? Justifier la notation $\cdot\text{O}\cdot$.
- 4) Déterminer la loi de vitesse de disparition de l'ozone, en fonction des concentrations de l'ozone et du dioxygène. Cette réaction admet-elle un ordre ?
- 5) On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.

Mécanisme catalysé

Les CFC sont fortement soupçonnés d'accroître la destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, ce sont des gaz relativement inertes dans la basse atmosphère, mais lorsqu'ils se retrouvent dans la haute atmosphère, ils conduisent à la libération de dichlore, qui catalyse la décomposition de l'ozone. Le mécanisme proposé pour le mode d'action catalytique du dichlore est le suivant :



Remarque : Le radical $\text{ClO}\cdot$ formé est détruit ultérieurement, selon des étapes non précisées ici. Les autres radicaux sont très réactifs.

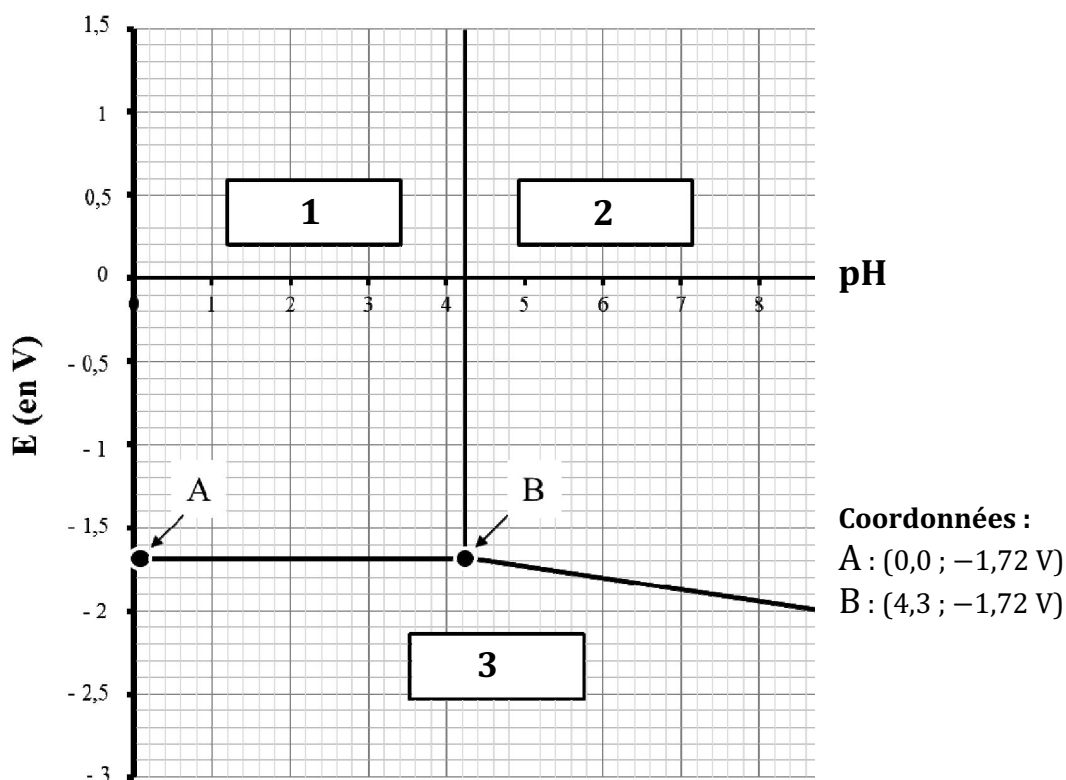
- 6) Établir la loi de vitesse de disparition de l'ozone qu'implique ce mécanisme.
- 7) L'expérience montre que cette loi de vitesse peut se simplifier en : $v = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{O}_3]^{3/2}$. Que peut-on en déduire sur les valeurs de certaines constantes cinétiques ?
- 8) Pourquoi dit-on que le dichlore joue un rôle catalytique dans la décomposition de l'ozone ?

Partie II) Titration de l'aluminium (III) dans un vaccin

L'aluminium (III) est utilisé comme adjuvant dans la plupart des vaccins utilisant des virus inactivés (tétanos, coqueluche, hépatite B ...). Son rôle est d'activer la production d'anticorps. Cependant, une surdose de ce métal peut s'avérer nocive pour des personnes fragiles. Il est donc important de savoir sous quelle forme se trouve l'aluminium dans les vaccins afin de pouvoir le doser.

Diagramme potentiel-pH de l'élément aluminium

Un extrait du diagramme potentiel-pH de l'élément aluminium est tracé ci-dessous, avec une concentration de tracé égale à $C_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Les trois zones du diagramme représentent les domaines de stabilité des espèces : $\text{Al}_{(s)}$; $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

- 1) Placer les espèces suivantes : $\text{Al}_{(s)}$; $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ dans les différents domaines numérotés 1, 2 et 3 du diagramme.
- 2) Préciser si chacune des frontières de ce diagramme (1/2, 2/3 et 1/3) est une frontière d'existence ou une frontière de prédominance.
- 3) D'après le diagramme, retrouver la valeur numérique du potentiel standard E°_1 du couple $\text{Al}_{(aq)}^{3+}/\text{Al}_{(s)}$.

Un vaccin est une solution aqueuse de pH proche du pH sanguin. Le sang est un mélange contenant notamment de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ et des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ en concentrations moyennes respectives $0,0014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,027 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

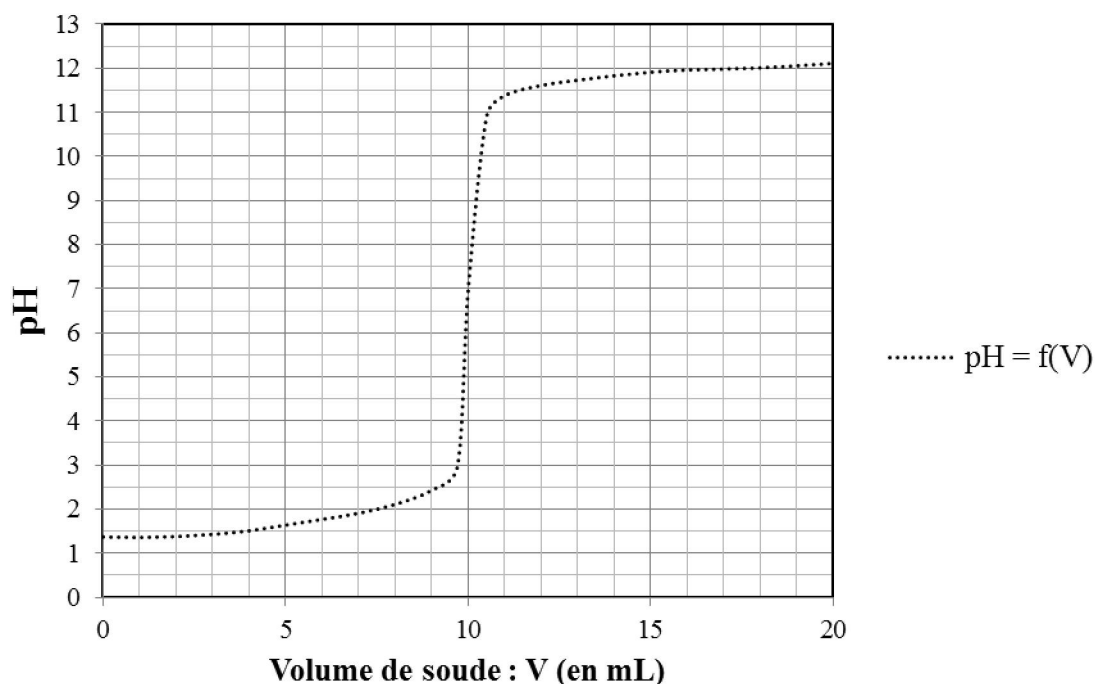
- 4) D'où proviennent ces espèces carbonées présentes dans le sang ?
- 5) En considérant le couple $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ donner la valeur du pH du sang et en déduire sous quelle forme on trouve l'aluminium (III) dans le vaccin.

Titration de l'aluminium (III)

Une méthode possible de titrage de l'aluminium (III) en solution aqueuse consiste à acidifier la solution à titrer par de l'acide chlorhydrique afin de convertir l'aluminium (III) en ions $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$. Puis, on titre cette solution acidifiée d'ions $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ par de la soude. Les mesures sont réalisées à une température de 298 K.

Titrage 1 : titrage d'une solution d'acide chlorhydrique

Protocole : Un volume $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique $\{\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}\}$ de concentration C_1 est titré par une solution de soude $\{\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}\}$ de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe est donnée sur le document ci-dessous.



Évolution du pH lors du titrage d'une solution d'acide chlorhydrique (C_1) par de la soude (C)

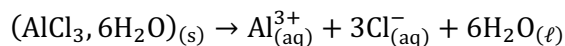
- 6) Rappeler quelles électrodes il faut utiliser pour mesurer le pH d'une solution. Pourquoi et comment doit-on étalonner un pH-mètre ?
- 7) Selon vous, la courbe fournie ci-dessus est-elle issue d'un titrage réel, ou bien d'une simulation informatique ?
- 8) Utiliser cette courbe pour déterminer la valeur de la concentration C_1 de la solution d'acide chlorhydrique.
- 9) L'équivalence aurait pu être repérée à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. En vous aidant du tableau ci-dessous, proposer un indicateur coloré adapté à ce titrage et préciser le changement de couleur observé.
Pourquoi ne faut-il ajouter que quelques goutte d'indicateur coloré quand on utilise cette méthode de détection de l'équivalence ?

Indicateur coloré acido-basique	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 - 4,6	Violet
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	4,0 - 5,6	Bleu
Bleu de bromothymol	Jaune	6,2 - 7,6	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8,0 - 10,0	Rouge

Titration 2 : titrage d'une solution acidifiée d'ions $Al_{(aq)}^{3+}$

Protocole : Une masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solide, est placée dans une fiole jaugée de $V_0 = 20,00$ mL. On ajoute un peu de la solution d'acide chlorhydrique de concentration C_1 titrée précédemment. On agite jusqu'à dissolution totale du solide puis on complète avec la même solution d'acide chlorhydrique, jusqu'au trait de jauge.

L'équation de réaction de dissolution totale du solide en milieu acide est la suivante :

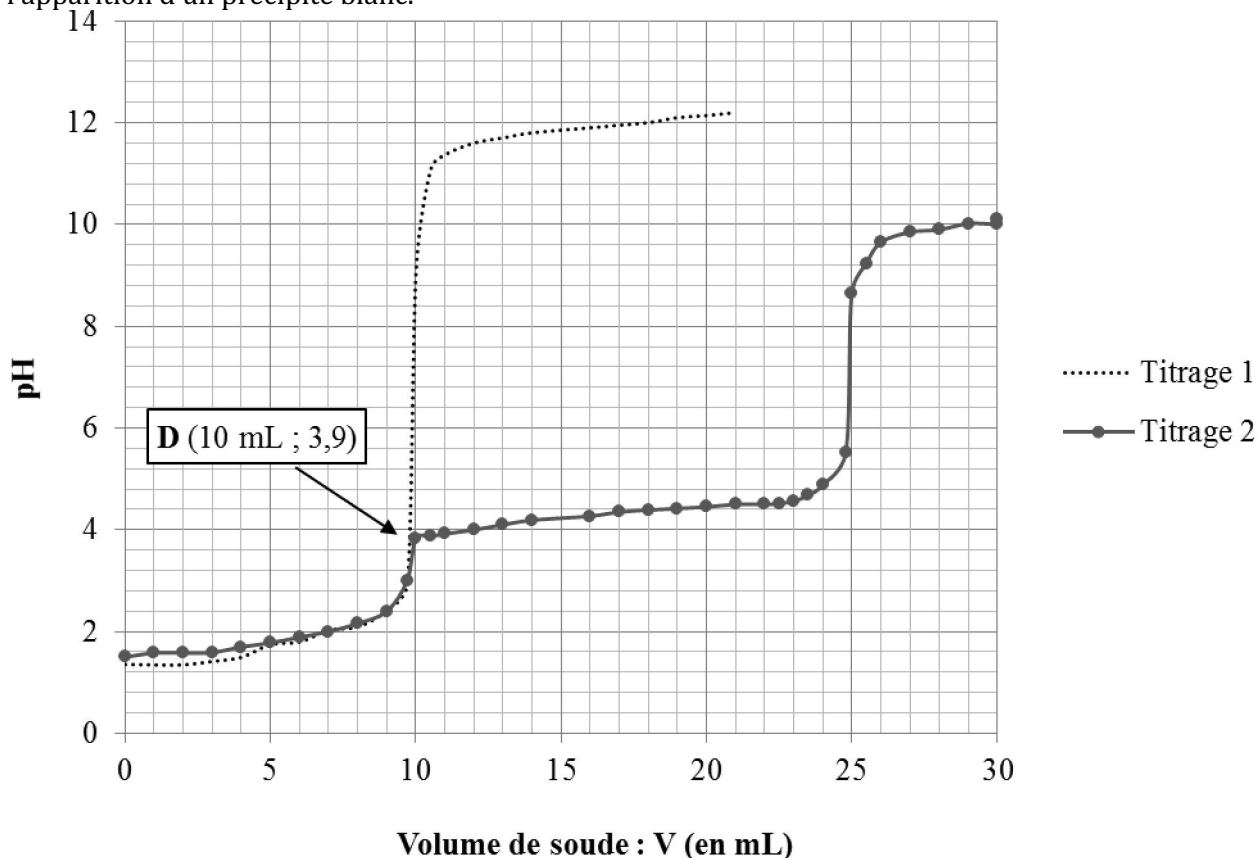


On appellera (S) la solution obtenue. Dans cette solution, on notera :

C_1 la concentration en ions $H_3O_{(aq)}^+$;

C_2 la concentration en ions $Al_{(aq)}^{3+}$.

Le volume $V_0 = 20,00$ mL de solution (S) est titré par une solution de soude $\{\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-\}$ de concentration $C = 0,100$ mol·L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie. Au cours du titrage, on remarque l'apparition d'un précipité blanc.



Évolution du pH lors du titrage d'une solution composée d'un mélange d'acide chlorhydrique (C_1) et d'ions $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ (C_2) par de la soude (C) (titrage 2). La courbe du titrage 1 a été superposée en pointillés

- 10) Écrire les équations des deux réactions successivement mises en jeu lors de ce titrage et relever les deux valeurs de volumes équivalents V_{e1} et V_{e2} .
- 11) Déterminer la valeur de la concentration C_2 en ions Al^{3+} dans la solution (S).
- 12) Quelle masse m de chlorure d'aluminium hexahydraté a servi à la préparation de la solution (S) ?
- 13) Par l'exploitation du point anguleux D, déterminer la valeur du produit de solubilité K_s de l'hydroxyde d'aluminium.

Remarque : En réalité, le dosage de l'aluminium (III) dans les vaccins ne se fait pas couramment par titrage mais par polarographie impulsionnelle.

Partie III) Synthèse d'un depsipeptide

Les depsipeptides sont des peptides dans lequel une ou plusieurs des liaisons amide sont remplacées par des liaisons ester. Nous allons nous intéresser à la synthèse du composé S, présenté sur la Figure 6, qui est un depsipeptide cyclique présentant une activité inhibitrice sur la croissance des tumeurs hypoxiques.

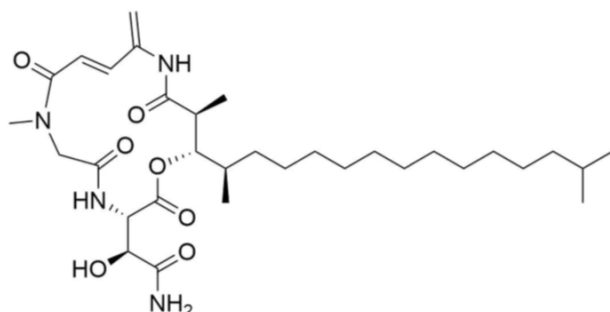


FIGURE 6 – Formule topologique du composé S.

a) Synthèse de l'acide isopalmitique

La molécule de départ pour la synthèse du composé S est l'acide isopalmitique, ou acide 14-méthylpentadécanoïque, présenté sur la Figure 7.

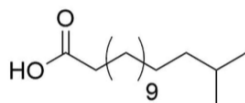


FIGURE 7 – Formule topologique de l'acide isopalmitique.

L'acide isopalmitique est un acide gras présent dans le lait de vache et les produits laitiers. Il est synthétisé par des bactéries présentes dans la panse des ruminants. Comme de nombreuses biosynthèses, celle-ci fait intervenir le dioxyde de carbone comme produit. La molécule de départ est la valine qui est transformée en isobutyryl-CoA suivant les étapes décrites sur le Schéma 1.

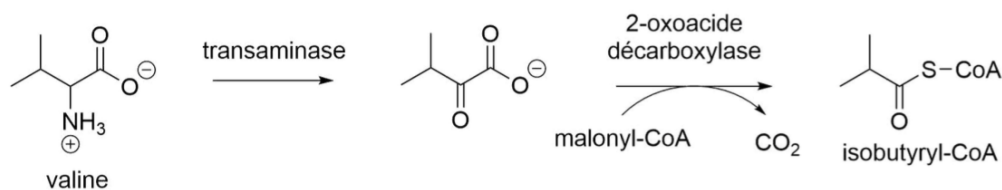


SCHÉMA 1 – Synthèse de l'isobutyryl-CoA. CoA désigne la Coenzyme A.

Le mécanisme de l'action de la 2-oxoacide décarboxylase est présenté sur le Schéma 2. R et R' désignent les chaînes latérales de la thiamine pyrophosphate n'intervenant pas dans le mécanisme et E₂ est une enzyme. La réaction se déroule dans une poche enzymatique.

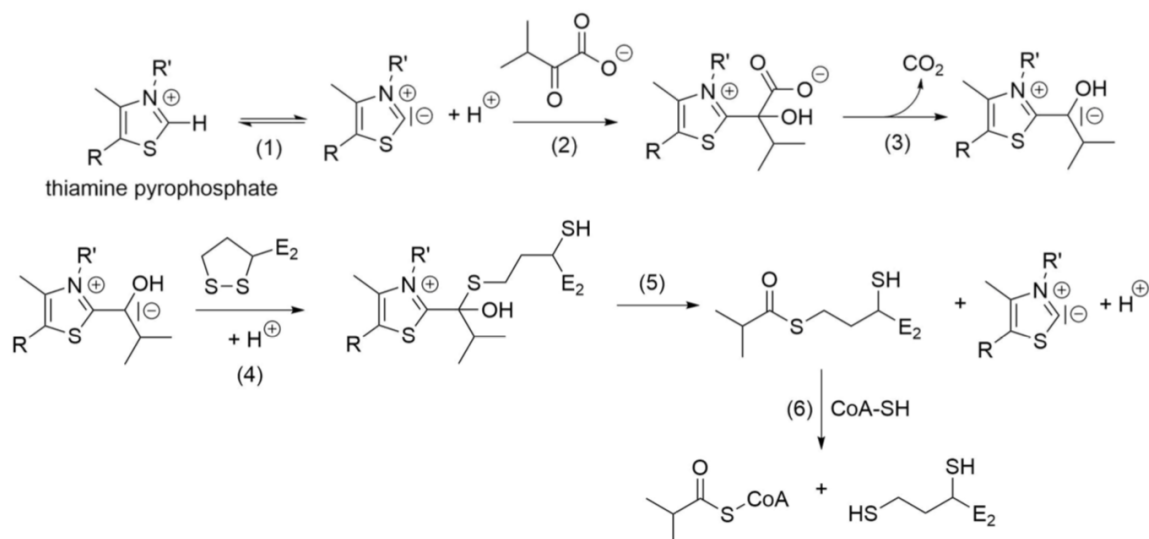


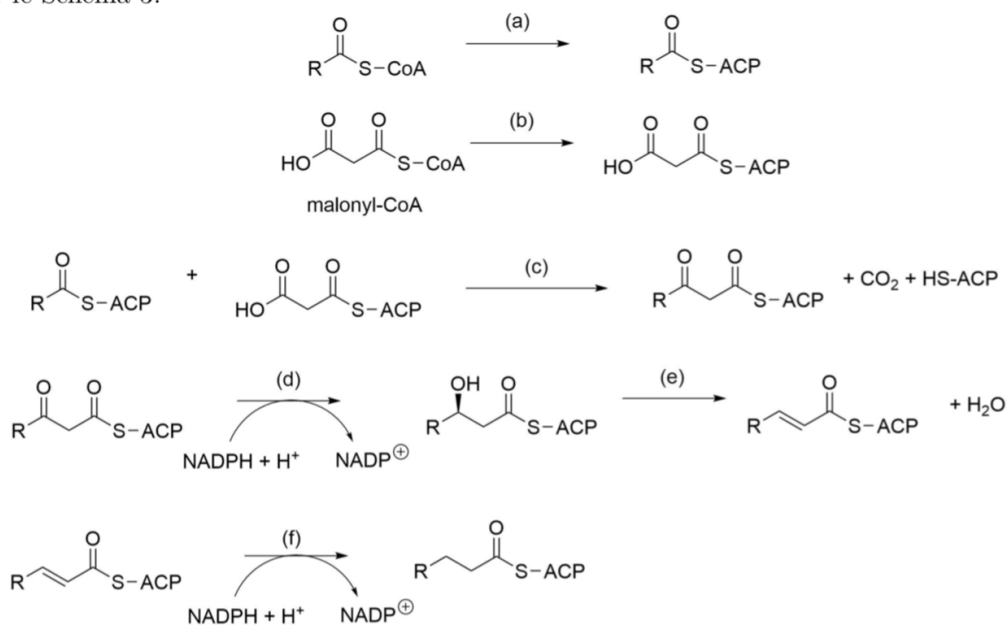
SCHÉMA 2 – Mécanisme de décarboxylation.

- 1) Détailler l'étape (2) de ce schéma mécanistique.
- 2) Justifier la stabilité du carbanion formé lors de l'étape (3).
- 3) Détailler l'étape (4) de ce mécanisme. Si l'autre atome de soufre subissait l'attaque du nucléophile, quel autre produit obtiendrait-on ? Ce produit n'étant quasiment pas obtenu, comment qualifie-t-on la réaction en terme de sélectivité ? Comment peut-on interpréter cette sélectivité ?

Une fois l'amorce synthétisée, la chaîne carbonée est allongée selon le processus décrit sur le Document 1. Ce processus se répète de manière itérative jusqu'à obtenir la molécule désirée.

Document 1 - Mécanisme d'élongation des acides gras.

L'élongation de la chaîne se fait à partir de l'amorce d'acyl-CoA selon le mécanisme présenté sur le Schéma 3.



ACP = acyl carrier protein / CoA = coenzyme A / NADPH = nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (coenzyme)

SCHÉMA 3 – Mécanisme d'élongation de la chaîne carbonée.

L'étape (f) forme un acyl-ACP qui peut être remis en jeu dans l'étape (c) et ainsi procéder à une nouvelle élongation de la chaîne carbonée.

Lorsque la molécule a atteint la taille désirée, le composé est alors converti en alkyl-CoA puis hydrolysé en acide carboxylique.

Toutes les étapes sont catalysées par des enzymes non indiquées sur le mécanisme.

- 4) Indiquer le nombre d'atomes de carbone dont la chaîne carbonée principale s'est allongée lors du mécanisme décrit sur le Document 1. En déduire le nombre d'équivalents de malonyl-CoA nécessaires à la synthèse de l'acide isopalmitique à partir de l'isobutyryl-CoA.
- 5) En déterminant les nombres d'oxydation adéquats, identifier le rôle du réactif NADPH dans les étapes (d) et (f) du mécanisme d'élongation.
- 6) Proposer une méthode pour réaliser la transformation (e) au laboratoire.

L'acide isopalmitique peut également être synthétisé en laboratoire à partir du dioxyde de carbone CO_2 et du 1,11-undécane-1,11-diol, comme présenté sur le Schéma 4.

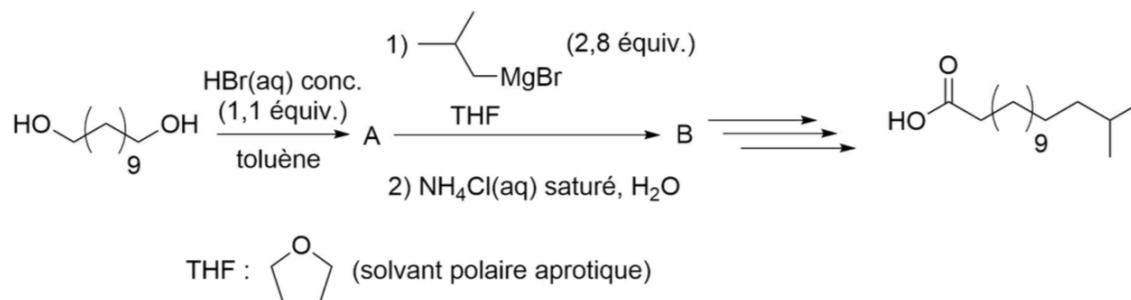


SCHÉMA 4 – Synthèse de l'acide isopalmitique à partir du 1,11-undécane-1,11-diol.

Données spectroscopiques du composé B :

- IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) : 3454, 2927, 2855, 1466.
- RMN ^1H δ (ppm) : 0,86 (6H, d), 1,15 (2H, m), 1,26 - 1,35 (18H, m), 1,50 (1H, m), 1,56 (2H, m), 3,58 (2H, t).

- 7) Donner la nature de la réaction de formation du composé A et détailler son mécanisme réactionnel, sachant qu'une seule des fonctions alcool réagit.
 - 8) Pour réaliser la transformation de A en B, on doit au préalable synthétiser le bromure d'isobutylmagnésium. Donner la réaction à réaliser et indiquer brièvement les principales conditions opératoires permettant la formation de cet organomagnésien (on ne demande pas de dessiner le montage).
 - 9) Lorsqu'on verse progressivement l'organomagnésien sur le composé A (dans le THF), il se produit tout d'abord une réaction acido-basique, qui consomme un premier équivalent d'organomagnésien. Schématiser l'échange de proton et écrire les produits formés à l'issue de cette étape.
- Lorsqu'on ajoute le reste de l'organomagnésien, il se produit alors une réaction de couplage, apparentée à une substitution nucléophile, qui conduit au produit B.
- 10) Déterminer la structure du composé B. Analyser tous les signaux spectroscopiques mentionnés.
 - 11) Quel est le rôle du réactif NH_4Cl ? Pourquoi n'utilise-t-on pas une solution concentrée d'acide chlorhydrique pour réaliser cette étape ?
 - 12) Proposer une séquence de réactions, dont une faisant intervenir le dioxyde de carbone comme réactif, permettant d'obtenir l'acide isopalmitique à partir du composé B.

b) Oxydation des alcools activée par SO₃

L'oxydation de Parikh-Doering est une réaction d'oxydation qui convertit les alcools en aldéhydes ou cétones. La réaction utilise le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme oxydant activé par le trioxyde de soufre.

Le mécanisme de la réaction est donné sur le Schéma 5.

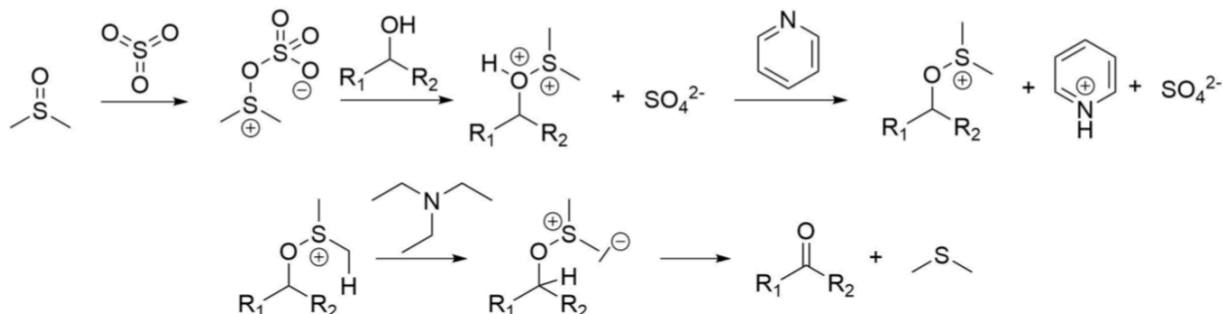
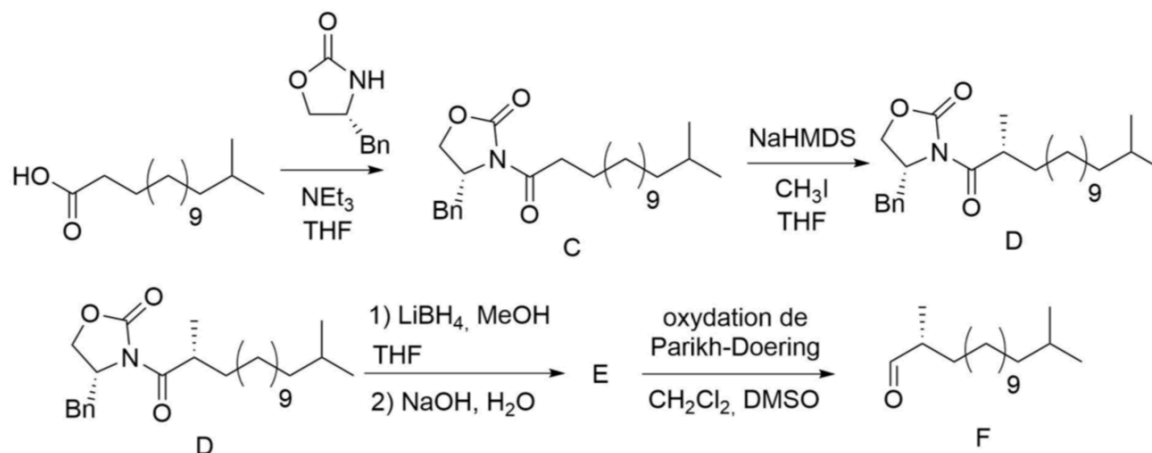


SCHÉMA 5 – Mécanisme de la réaction de Parikh-Doering.

- 13) Reproduire ce mécanisme sur la copie et le compléter en ajoutant toutes les flèches courbes, ainsi que les doublets non liants nécessaires.
- 14) Identifier le rôle de SO₃ dans ce mécanisme.

Cette oxydation est mise à profit dans la suite de la synthèse du composé S comme indiqué sur le Schéma 6.



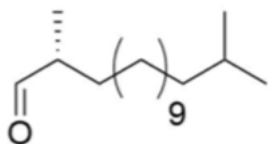
Bn : benzyle / NaHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (base forte) / MeOH : méthanol
THF : tétrahydrofurane (solvant polaire aprotique) / DMSO : diméthylsulfoxyde (solvant polaire aprotique)

SCHÉMA 6 – Utilisation de l'oxydation de Parikh-Doering pour la synthèse du composé S.

Données spectroscopiques du composé E :

- IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) : 3332, 2953, 2922, 2852, 1466, 1383, 1366, 1036, 721.
- RMN ¹H δ (ppm) : 0,86 (6H, d, *J* = 6,6 Hz), 0,91 (3H, d, *J* = 6,7 Hz), 1,43 - 1,06 (22H, m), 1,50 (1H, m), 1,66 - 1,55 (1H, m), 3,41 (1H, dd, *J* = 10,5 et 6,6 Hz), 3,50 (1H, dd, *J* = 10,5 et 5,7 Hz).

- 15) NaHMDS est une base forte, permettant d'arracher le proton le plus acide de C. Identifier ce proton et écrire la base conjuguée de C nommée C'.
- 16) Écrire le mécanisme de la réaction transformant C' en D.
- 17) Le réactif LiBH₄ dans le méthanol est similaire au réactif NaBH₄ dans l'éthanol. Lors de l'étape transformant D en E, il se produit tout d'abord la réduction de D en l'intermédiaire ci-après :



Cet intermédiaire est alors réduit en E : écrire le mécanisme réactionnel de cette réduction et donner la structure de E.

- 18) Le spectre RMN de E fait apparaître deux doublets de doublets. Identifier les protons responsables de ces signaux, ainsi que les protons avec lesquels ils couplent.
- 19) Lors du passage de E à F, pourquoi utilise-t-on l'oxydation de Parikh-Doering et non pas un oxydant aqueux classique, comme par exemple le permanganate de potassium en milieu acide ?

L'aldéhyde chiral F est ensuite dissous dans le diméthylformamide (DMF) sous argon puis refroidi à 4 °C. De la L-proline (0,2 équivalent) est alors ajoutée dans cette solution. Une solution de propanal (2 équivalents) dans le DMF est ensuite ajoutée goutte-à-goutte pendant 40 h. On obtient alors majoritairement le produit G, déterminé par RMN ¹H comme étant le (2*S*,3*S*,4*R*)-3-hydroxy-2,4,16-triméthylheptadécaneal. L'aldéhyde G est ensuite dissous dans un mélange *tert*-butanol/eau (*t*-BuOH/H₂O) avec dix équivalents d'isoamylène. Le composé G est ensuite converti en acide carboxylique, noté H, par action d'un oxydant, le chlorite de sodium NaClO₂ (4 équivalents) en présence de dihydrogénophosphate de sodium NaH₂PO₄ (5 équivalents). L'ensemble des étapes est résumé sur le Schéma 7.

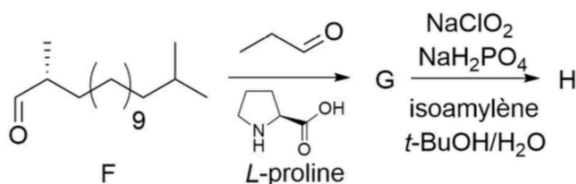


SCHÉMA 7 – Étapes du passage de l'aldéhyde F à l'acide carboxylique H.

- 20) À partir de son nom, donné ci-dessus, donner la représentation topologique du produit majoritaire G, en précisant clairement la stéréochimie des atomes de carbone asymétriques en représentation de Cram. Les configurations absolues seront justifiées en inscrivant les priorités des groupes autour de chaque atome asymétrique.
- 21) En admettant, pour simplifier, que le couple oxydant/réducteur du chlore est ClO₂⁻/HClO et que l'on est en solution aqueuse légèrement acide, écrire l'équation équilibrée de la réaction transformant G en H (seule la fonction aldéhyde de G est concernée, on pourra noter RCHO le composé G dans cette équation).

c) Utilisation de l'ammoniac et des amines dans la fin de la synthèse du composé S

La fin de la synthèse du composé S fait intervenir à plusieurs reprises l'utilisation d'amines comme la triéthylamine (Et₃N) ou la *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA). Ces amines sont synthétisées à partir de l'ammoniac.

La synthèse de la triéthylamine se fait par réaction entre l'ammoniac et l'éthanol en catalyse hétérogène.

La synthèse de la DIPEA se fait en deux étapes : la première étape est l'amination réductive de l'acétone et la deuxième étape est la réaction entre la diisopropylamine et le diéthylsulfate comme indiqué sur le Schéma 8.

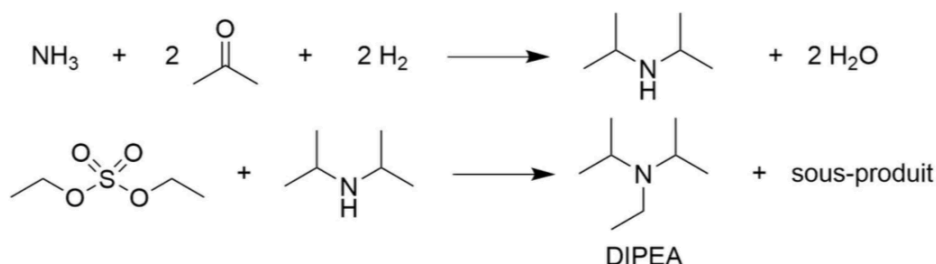


SCHÉMA 8 – Synthèse de la DIPEA.

- 22) Identifier le mécanisme réactionnel qui se produit dans la deuxième étape de la synthèse de la DIPEA et l'écrire. Quelle est la nature du sous-produit ? Comment pouvait-on prévoir qu'il s'agirait d'un bon nucléofuge ?

Pour simplifier l'écriture dans la suite de la synthèse, on notera le composé H comme indiqué sur la Figure 8 où R_1 désigne une chaîne alkyle ne réagissant pas dans la suite.

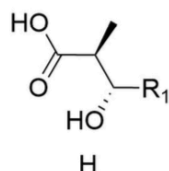


FIGURE 8 – Écriture simplifiée de H.

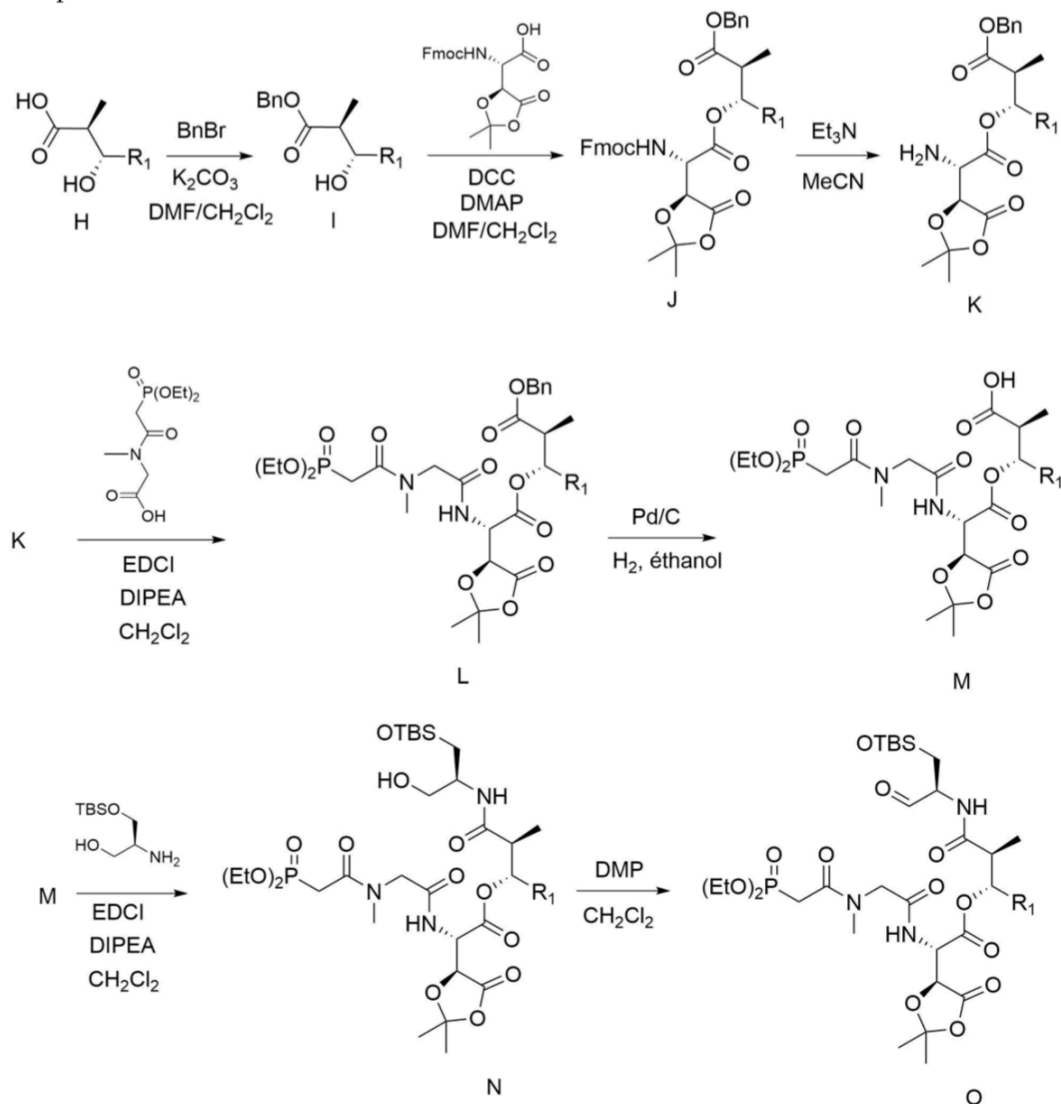
La suite de la synthèse fait intervenir des groupements protecteurs et plusieurs étapes de protection et de déprotection. Les différents groupements protecteurs utilisés sont indiqués sur le Document 2 et les différentes étapes du passage du composé H au composé O sont données sur le Document 3.

Document 2 – Caractéristiques des groupements protecteurs mis en jeu lors du passage du composé H au composé O.

Groupement protecteur	Type	Protège contre	Ne résiste pas	Déprotection
TBS	éther silylé	Base Réducteur/Oxydant Électrophile/Nucléophile	Acide aqueux	TBAF / THF
Bn	ester	Base organique Acide aqueux/Électrophile Oxydant Électrophile	Base aqueuse Enolate Organomagnésien $LiAlH_4$	Hydrogénolyse
Fmoc	carbamate	Base Oxydant Électrophile	Acide concentré Base concentrée	Amine

Document 3 – Étapes de la synthèse du composé S lors du passage du composé H au composé O.

Cette partie de la synthèse fait intervenir des agents de couplage (DCC et EDCI). Il s'agit de molécules permettant d'activer la formation des dérivés d'acide.

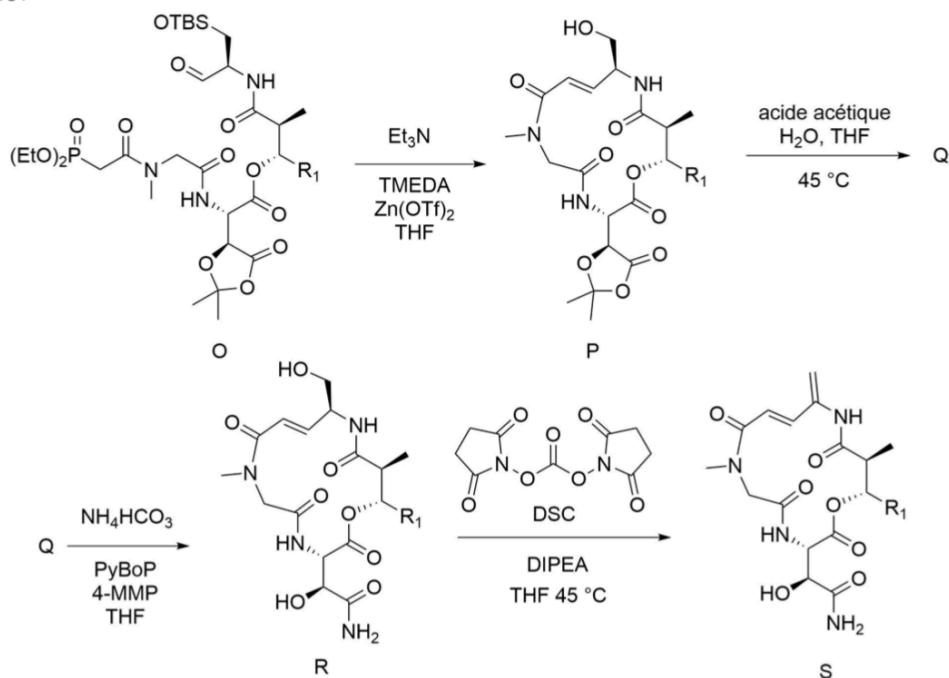


DMF : N,N-diméthylformamide (solvant polaire aprotique) / MeCN : acétonitrile (solvant polaire aprotique)
 DCC : dicyclohexylcarbodiimide (agent de couplage) / DMAP : 4-diméthylaminopyridine (base)
 EDCI : 1-(3-méthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (agent de couplage) / DMP : périodiane de Dess-Martin (oxydant)

SCHÉMA 9 – Passage du composé H au composé O.

- 23) Le passage de H à I s'apparente à la protection classique des groupes hydroxyle sous forme d'éther benzyle. Expliciter les deux étapes à effectuer pour réaliser cette protection dans le cas d'un alcool usuel (on prendra le propan-2-ol à titre d'exemple). Justifier la base utilisée dans la première étape.
- 24) Lors du passage de H à I, la base choisie ici est l'ion carbonate CO_3^{2-} . Pourquoi a-t-on choisi cette base dans ce cas-ci ?
- 25) Pour chacune des étapes du passage de H à O, indiquer s'il s'agit d'une étape de protection, de déprotection, de couplage ou d'oxydation.

Le composé S est finalement obtenu à partir du composé O en cinq étapes décrites sur le Schéma 10.



THF : tétrahydrofurane (solvant polaire aprotique) / TMEDA : tétraméthyléthylènediamine (ligand) / $\text{Zn}(\text{OTf})_2$: bis(Trifluorométhanesulfonato) zinc (II) (catalyseur) / PyBoP : benzotriazol-1-yl-oxytripyridinophosphonium hexafluorophosphate (agent de couplage) / 4-MMP : 4-méthylmorpholine (base)

SCHÉMA 10 – Fin de la synthèse du composé S.

- 26) Donner la structure du composé Q, ainsi que le mécanisme de sa formation, par analogie avec une réaction de déprotection connue. Pour faciliter l'écriture du mécanisme, on ne représentera que la partie de la molécule dont le squelette est modifié lors de ce mécanisme.

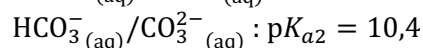
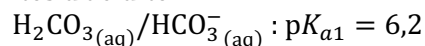
Données

La température est supposée constante et égale à 298 K dans tout le problème.

En solution aqueuse, à 298 K :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Constantes d'acidité :



Constantes :

Charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

H : 1,0

O : 16,0

Al : 27,0

Cl : 35,5

Données spectroscopiques

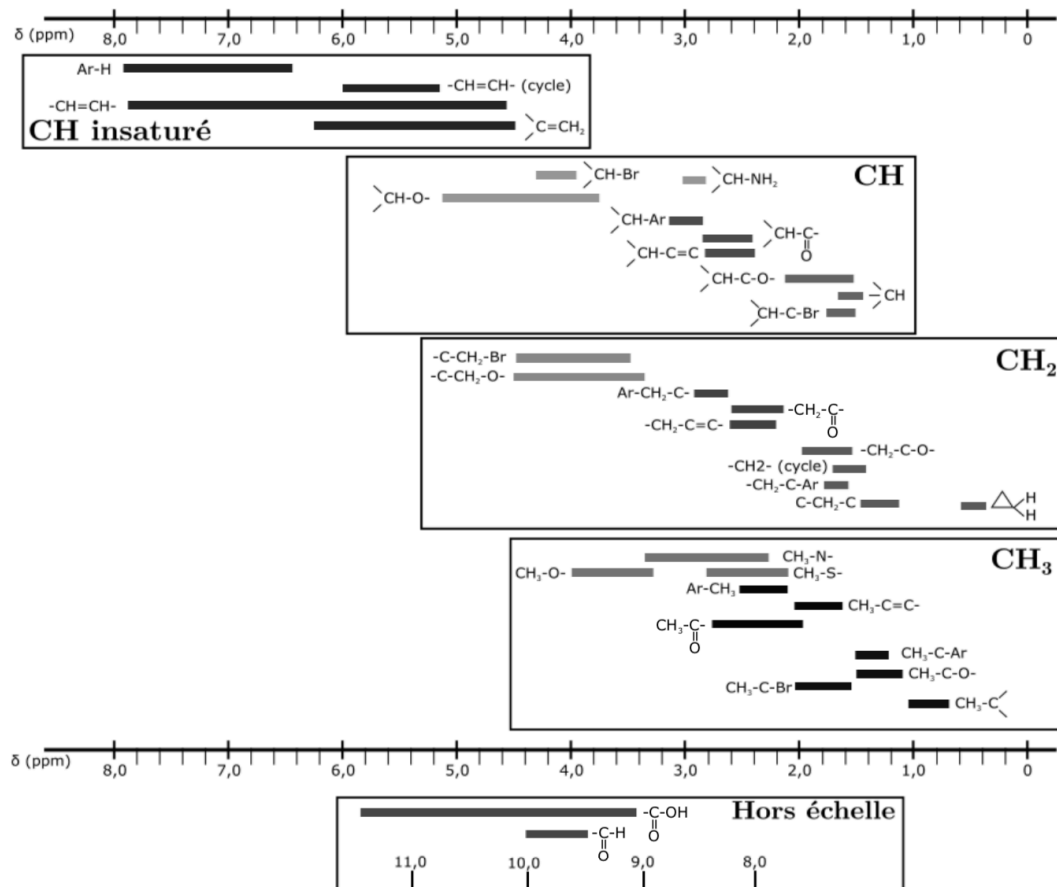
Sélection de bandes IR

Les données spectroscopiques indiquées pour la spectroscopie IR correspondent aux nombres d'onde des maxima des bandes observées.

Type de liaison	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
O-H alcool	3200 – 3700
O-H acide carboxylique	2500 – 3200
C-H (H aromatique)	3000 – 3100
C-H (H alcène)	3030 – 3080
C-H (H alkyle)	2800 – 3000
C-H (H aldéhyde)	2750 – 2900
C=O (ester)	1700 – 1750
C=O (dérivé carbonylé)	1650 – 1730
C=O (acide carboxylique)	1680 – 1710
C=C (alcène)	1625 – 1685
C=C (aromatique)	1450 – 1600
CH ₂ et CH ₃	1350 – 1470
C-O (alcool tertiaire)	1110 – 1220
C-O (alcool secondaire)	1050 – 1160
C-O (alcool primaire)	1000 – 1080
C-O (éther)	1050 – 1170
C-Br	600 – 750
(CH ₂) _{n>4}	720 – 740

Déplacements chimiques moyens caractéristiques de certains groupes

Les données spectroscopiques indiquées pour la RMN ¹H correspondent aux déplacements chimiques des différents massifs. Entre parenthèses figurent respectivement, le nombre d'hydrogènes correspondant, la multiplicité du signal (d = doublet, t = triplet, m = multiplet, dd = doublet de doublet) suivie éventuellement des valeurs des constantes de couplage *J*. Les déplacements sont des déplacements moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules.



Les signaux correspondant aux protons des groupements hydroxyles (-OH) ne sont pas toujours observés en RMN ¹H.