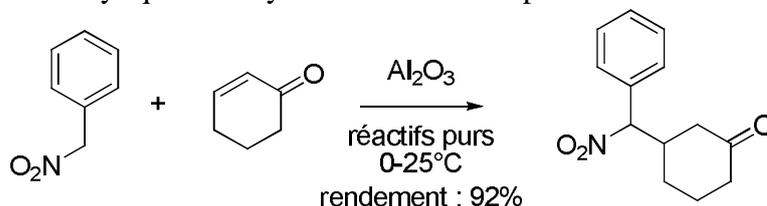


L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fait l'objet de nombreuses applications en catalyse hétérogène. À l'échelle industrielle, la transformation de l'éthanol en éthylène (éthène) est effectuée à haute température en présence d'alumine. La sélectivité de la réaction dépend fortement du métal employé puisqu'en présence de cuivre l'éthanol réagit à haute température, pour produire de l'éthanal et du dihydrogène.

**48.** Donner la définition d'un catalyseur hétérogène. Proposer un troisième exemple de catalyseur hétérogène (issu de votre cours) en précisant la réaction qu'il catalyse, et la caractéristique stéréochimique que son utilisation induit ( on le montrera sur un exemple bien choisi )

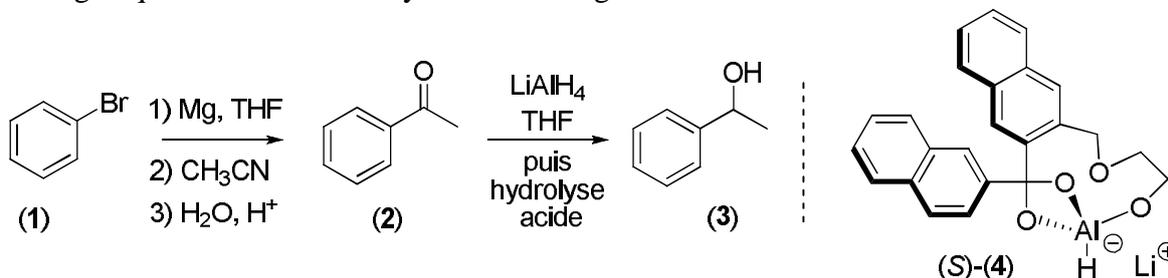
**49.** Écrire les équations modélisant chacune des transformations de l'éthanol à haute température en présence soit d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , soit de cuivre  $\text{Cu}(\text{s})$ . Préciser dans chaque cas le type de réaction qui a lieu.

L'alumine a également été utilisée pour ses propriétés basiques, pour réaliser avec succès la réaction suivante entre un nitroalcane benzylique et la cyclohexènone à température ambiante :



**50.** Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction.

La chimie organique utilise aussi les hydrures et halogénures d'aluminium :



**51.** Donner la formule et le nom du composé (**A**) formé par réaction entre le réactif (**1**) et le magnésium métal  $\text{Mg}(\text{s})$  dans le tétrahydrofurane (THF). Justifier l'utilisation du THF comme solvant. Préciser, en les justifiant, les précautions mises en œuvre lors de cette synthèse.

**52.** Indiquer qui joue le rôle d'électrophile et de nucléophile (préciser les sites correspondants) lors de la réaction entre le composé (**A**) et l'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$ . En déduire l'intermédiaire (**B**) formé . Proposer un mécanisme qui justifie la transformation de (**B**) en (**2**) lors de l'hydrolyse acide ( étape 3).

**53.** Donner le nom de la transformation de (**2**) en (**3**). Proposer un mécanisme simplifié pour cette réaction en assimilant le réactif  $\text{LiAlH}_4$  à un ion hydruire nucléophile. Préciser s'il est possible d'utiliser comme alternative le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  pour passer de (**2**) à (**3**).

De façon générale, une réaction avec  $\text{LiAlH}_4$  dans le THF anhydre se déroule suivant un protocole bien établi. À la fin de la transformation, l'excès potentiel de  $\text{LiAlH}_4$  est détruit par addition lente d'acétate d'éthyle. On peut ensuite effectuer l'élimination des sels d'aluminium, pour pouvoir récupérer le produit désiré, en appliquant l'un des deux protocoles suivants :

- addition d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 % (v/v) puis extraction du mélange avec de l'éther diéthylique. Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, celle-ci est concentrée sous pression réduite.

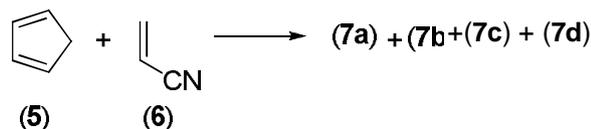
- pour un gramme de réducteur, ajouter au mélange réactionnel 1 mL d'eau, 1 mL de soude à 15 % puis 3 mL d'eau. Filtrer le précipité obtenu, rincer avec de l'éther diéthylique puis concentrer le filtrat sous pression réduite.

**54.** Justifier l'importance de la destruction préalable de l'excès de  $\text{LiAlH}_4$  et donner l'équation de la réaction que l'on souhaite éviter. Indiquer, pour chacun des deux protocoles proposés d'élimination des sels d'aluminium, sous quelle forme se présentent les dérivés de l'aluminium et où se trouve le produit désiré.

**55.** Préciser quels stéréoisomères de **(3)** on obtient à l'issue de la séquence qui transforme **(2)** en **(3)**, et en quelles proportions ils sont obtenus. Indiquer s'il est possible de séparer simplement les différents composants du mélange.

**56.** L'utilisation de l'hydrure d'aluminium chiral (*S*)-**(4)** permet de passer de **(2)** à **(3)** en cinq minutes à température ambiante. Un mélange de composés (*S*)-**(3)** et (*R*)-**(3)** dans les proportions 92:8 est obtenu avec un rendement quantitatif. Comment peut-on qualifier la stéréochimie de cette réaction ?

On s'intéresse maintenant à la réaction entre le cyclopentadiène **(5)** et l'acrylonitrile **(6)**, qui a lieu à température ambiante :



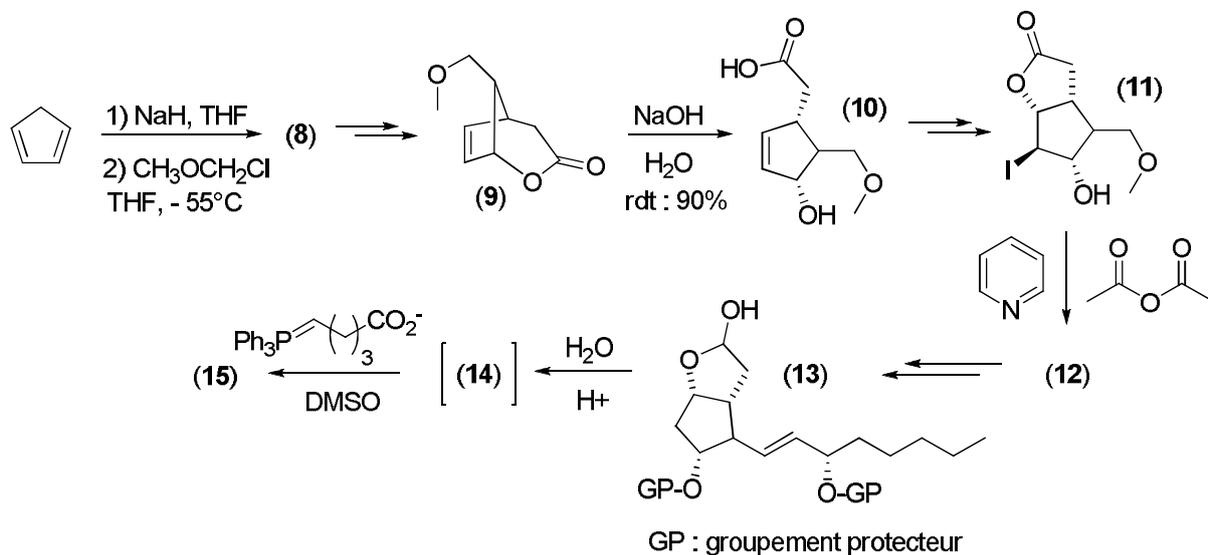
**57.** Donner le nom de cette réaction. Écrire la structure des quatre produits **(7a)** à **(7d)** qui peuvent être formés, sachant que **(5)** joue de rôle de diène et **(6)** le rôle de diénophile par la double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . Préciser si chacun d'eux (**7i**) est optiquement actif. Indiquer le lien d'isomérisie qui existe entre eux. Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?

**58.** En justifiant la réponse, indiquer si cette réaction est endothermique ou exothermique et donner le signe de l'entropie standard de réaction supposée effectuée en phase liquide. Commenter alors la position de l'équilibre en fonction de la température et préciser si la réaction peut avoir lieu dans le sens inverse.

**59.** Le cyclopentadiène stocké dans un flacon est en fait majoritairement présent sous forme d'une molécule dimère appelée dicyclopentadiène. Donner la structure du dimère et expliquer sa formation. Sachant que la température d'ébullition du cyclopentadiène est de 41 °C et que celle du dicyclopentadiène est de 170 °C à pression atmosphérique, proposer un protocole pour obtenir du cyclopentadiène monomérique.

**60.** En admettant que le groupe CN attaque en endo, déterminer, parmi les produits **(7a)** à **(7d)**, lesquels sont majoritaires.

Les réactions étudiées précédemment, faisant intervenir des hydrures et halogénures d'aluminium, en particulier les versions asymétriques, ont été utilisées avec succès dans la synthèse totale de prostaglandines dont un exemple est présenté ci-dessous. On s'intéresse maintenant à quelques autres étapes de cette séquence.



Le symbole  $\Longrightarrow$  signifie que la transformation se fait en plusieurs étapes non détaillées ici.

**64.** En présence d'hydrure de sodium NaH, le cyclopentadiène est déprotoné. Indiquer quel est le proton concerné et justifier son acidité.

**65.** Donner la structure du produit **(8)** formé.

**66.** Écrire les deux mécanismes réactionnels limites  $S_N2$  et  $S_N1$  dans le cas de la formation de **(8)**. Discuter du mécanisme limite le plus probable dans le solvant choisi.

**67.** Indiquer les lois de vitesse correspondant aux deux mécanismes limites  $S_N2$  et  $S_N1$ . Dans chaque cas, préciser les ordres partiels et l'ordre global. Pour une loi de vitesse du premier ordre, donner l'expression de la variation de la concentration en réactif en fonction du temps ainsi que l'expression du temps de demi-réaction associé.

68. La molécule (9) a été identifiée par son spectre RMN. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous (les données nécessaires sont à la fin de la question)

Groupes	Intégration	$\delta$ (ppm)	Allure du multiplet	Valeurs de J ( Hz)
(a)	1H	6.1	<i>dd</i>	6 ; 1,5
(b)	1H	6.0	<i>dd</i>	6 ; 3,8
(c)	1H	5.3	<i>dd</i>	4,7 ; 3,8
(d)	2H	3.6	<i>d</i>	6,6
(e)	3H	3.2	<i>s</i>	-
(f)	1H	2.9	<i>dddd</i>	5,4 ; 3,2 ; 2,3 ; 1,5
(g)	1H	2.7	?	?
(h)(i)	2H	2.52 ; 2.30	Deux <i>dd</i>	15 ; 3,2 et 15 ; 2,3

• Attribuer totalement les 8 groupes en leur assignant leur nom sur la molécule (9), reproduite sur votre copie, **strictement identique** au modèle donné page précédente.

• Préciser l'allure du multiplet du groupe (g), en précisant les valeurs des constantes de couplage associées.

• Comment justifiez-vous le déplacement chimique du proton (c) ? du proton (g) ?

• Pourquoi les 2H du groupe (h)(i) ne sont-ils pas équivalents, alors que les protons du groupe (d) semblent l'être ?

#### Données RMN :

Dans la description des spectres de résonance magnétique nucléaire, les multiplicités des signaux sont données de la manière suivante : *s* : singulet ; *d* : doublet ; *t* : triplet ; *q* : quadruplet ; *m* : multiplet ou massif ; *dd* : doublet de doublets, *ddd* : doublet de doublets de doublets etc...

Protons	Déplacement chimique (ppm)
$\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$	1,5 – 3
$\text{-CH}_2\text{-C}=\text{O}$	2 – 3
$\text{-CH}_2\text{-O-}$	2,9 – 4,5
$\text{CH}=\text{C}$	4,5 – 7
$\text{-C-CH}_2\text{-C-}$	0 – 2

[... aucune question sur la transformation de (9) en (13) ....]

71. Donner le mécanisme de la réaction de (13) en présence d'une quantité catalytique d'acide, en milieu aqueux. En déduire la structure de l'intermédiaire (14).