

I/ Utilisation du CO dans les procédés industriels et en chimie verte

1.1 Description du procédé Cativa

- Q1.
- Etape 1: Addition Oxydante
 - Etape 2: Insertion (1,1)
 - Etape 3: Addition non oxydante
 - Etape 4: Elimination réductrice

Q2. Dans le formalisme de Green, $\bullet\text{CH}_3$, $\cdot\text{I}$ et $\bullet\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ sont des ligands X tandis que CO est un ligand L.

Or on a

$$|\text{no}(\text{Ir}) + \sum_X \text{no}(X) = -I|$$

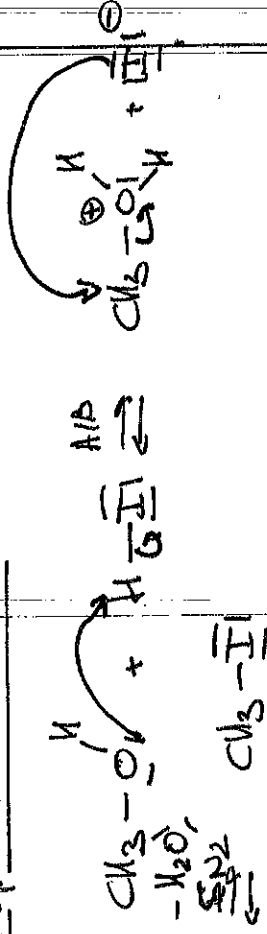
On en déduit

- Etape 1: $\text{no}(\text{Ir}) = +I \rightarrow +III$
- Etape 2: $\text{no}(\text{Ir}) = +IV$
- Etape 3: $\text{no}(\text{Ir}) = +III$
- Etape 4: $\text{no}(\text{Ir}) = +III \rightarrow +I$

Q3. On cherche à rendre la liaison plus polarisable en présence d'un centre métallique

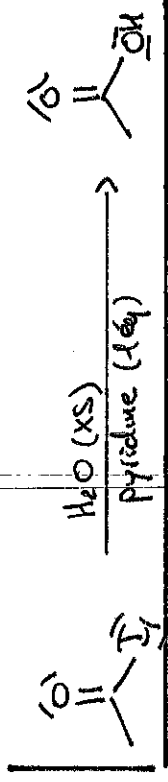
+ 1 raison
+ 2 mécanisme

Proposition de mécanisme



1/2
+ 0.5/10

Q4. Conditions opératoires



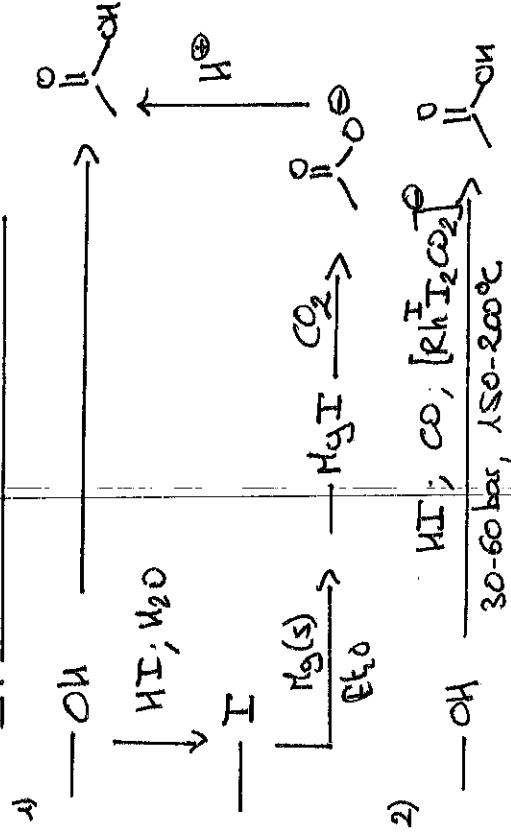
1/2

Q5. Equation de réaction



1/4

Q6. Proposition d'une site reactive:

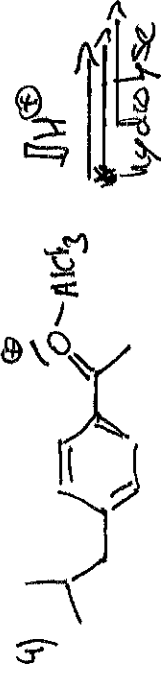
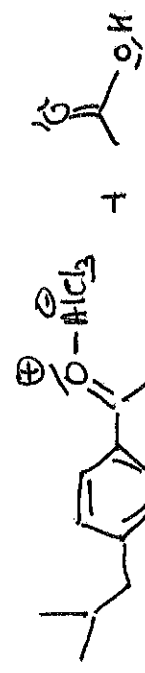
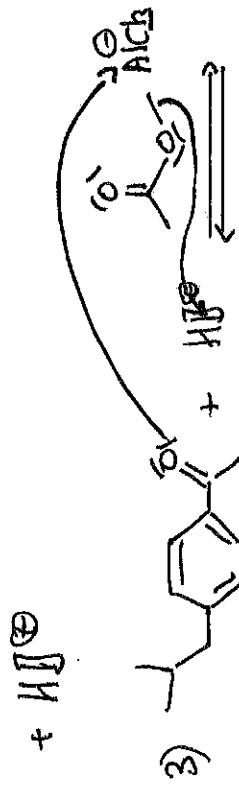
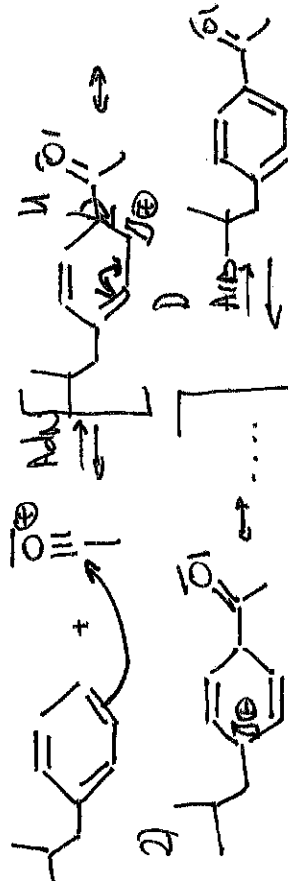
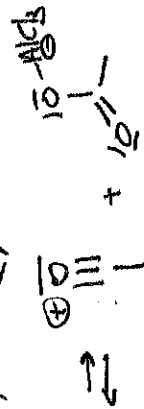
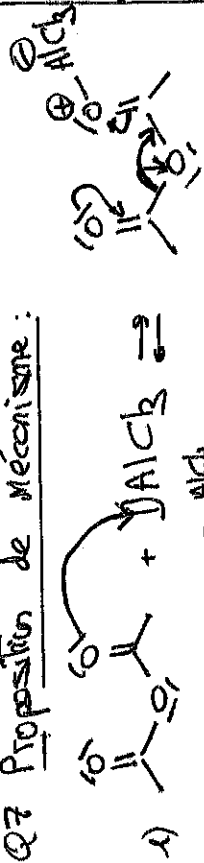


1/2

Procédé Monsanto

2.2 Procédé traditionnel de synthèse de l'ibuprofène

Q7 Proposition de mécanisme :

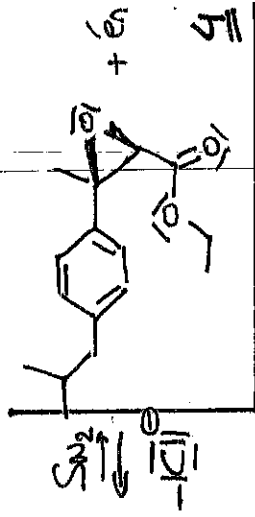
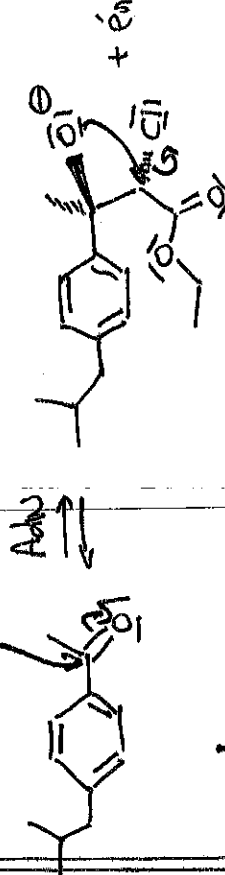
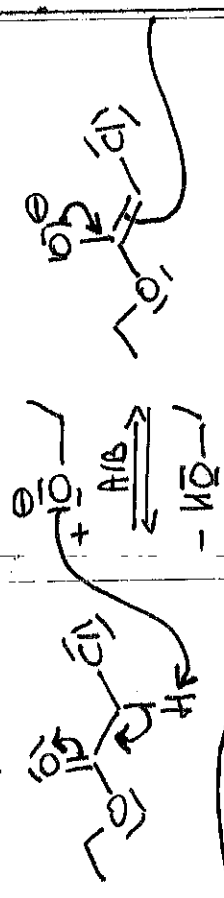


mécanisme
la dernière
erreur de
ma part.



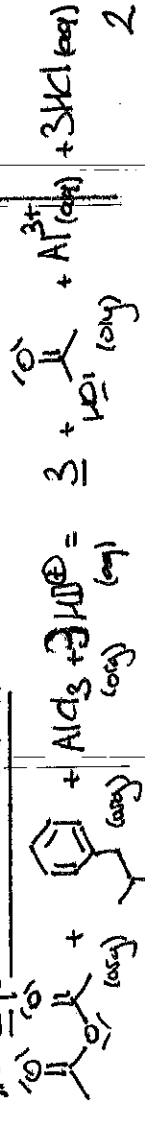
* Bas de page

Q8. Proposition de mécanisme :

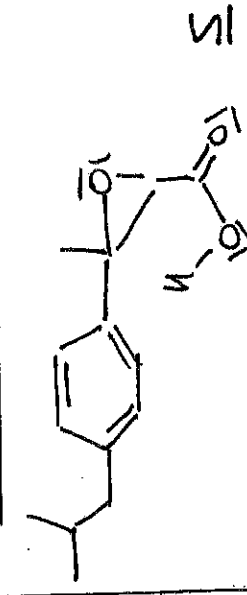


L'intérêt de l'éthanolate de sodium est de laisser invariante la fonction ester en cas de transestérification. De plus, il s'agit d'une base forte, peu encombrée permettant de déprotéger facilement en α du carboxyle.

* Equation de réaction :



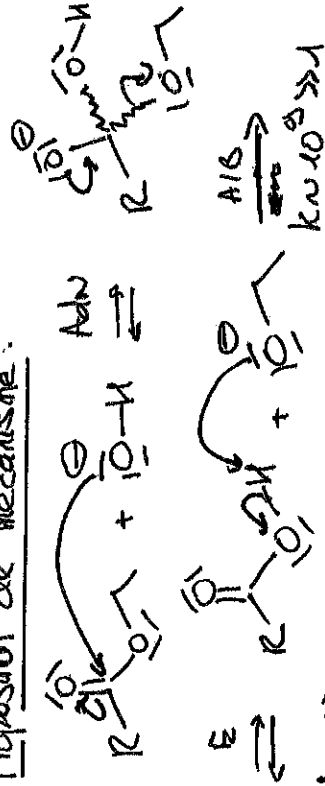
Q9. Structure de Σ



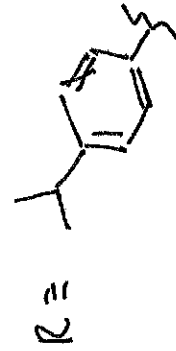
+ 1 stéréoc.
+ 0.5 non
+ 3 mécan

Il s'agit d'une hydrolyse en milieu basique
dites saponification

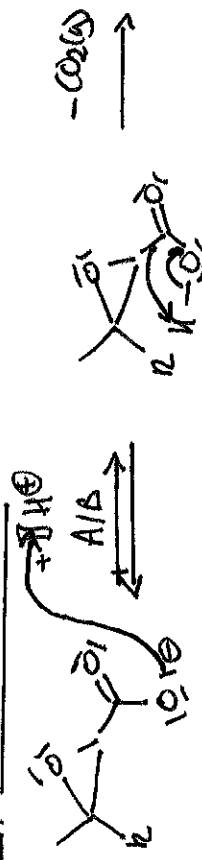
Proposition de mécanisme :



Q10 On admet

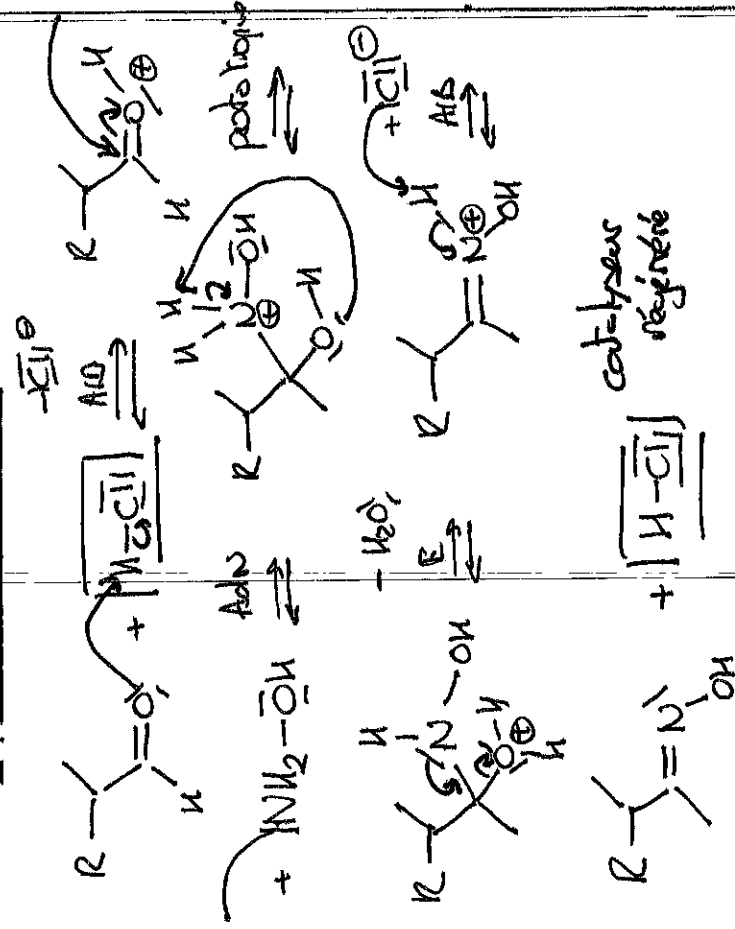


Proposition de mécanisme



/4.5

Q11. Proposition de mécanisme

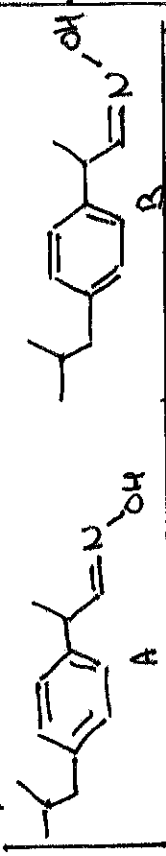


cat-lyseur
régénéré

/5

/5

Q12. À partir d'un stéréoisomère de 5, on peut obtenir deux diastéréoisomères de 7.



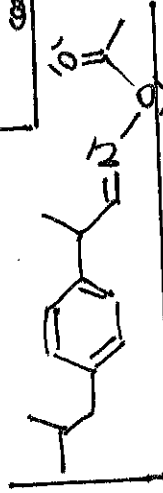
Le diastéréoisomère A est obtenu majoritairement car il est le produit thermodynamiquement le plus stable (⊖ de gêne stérique)

Q13. En milieu basique (pH > 7), l'activation électrophile du carbonyle est difficile. L'étape cinétiquement déterminante est AdN.

En milieu acide (pH < 5), l'activation est l'étape cinétiquement déterminante.

⇒ pH optimal correspond au meilleur compromis entre ces deux situations.

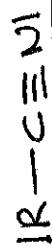
Q14. Structure de 7a.



La bande $\bar{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$ correspond au mode de vibration d'allongement C=O.

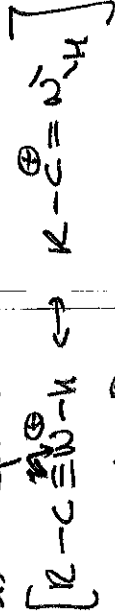
Q15. Il s'agit d'une réaction d'oxydation de 7a en 8 (Δno = +II pour le carbone fonctionnel)

Q16. Formule de Lewis :

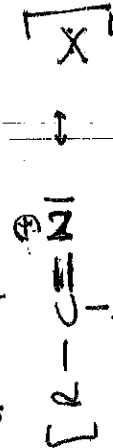


On doit comparer la stabilité relative des formes polarisées

1) N accepte H^+

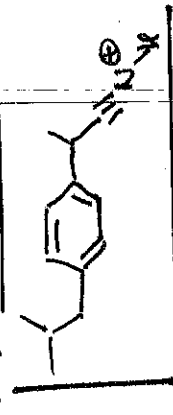


2) C accepte H^+

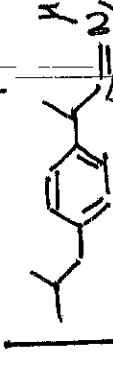


La forme ② est la plus stable par mésomérie (il existe une des formes portant la charge ⊕ sur le carbone, atome le plus électropositif)

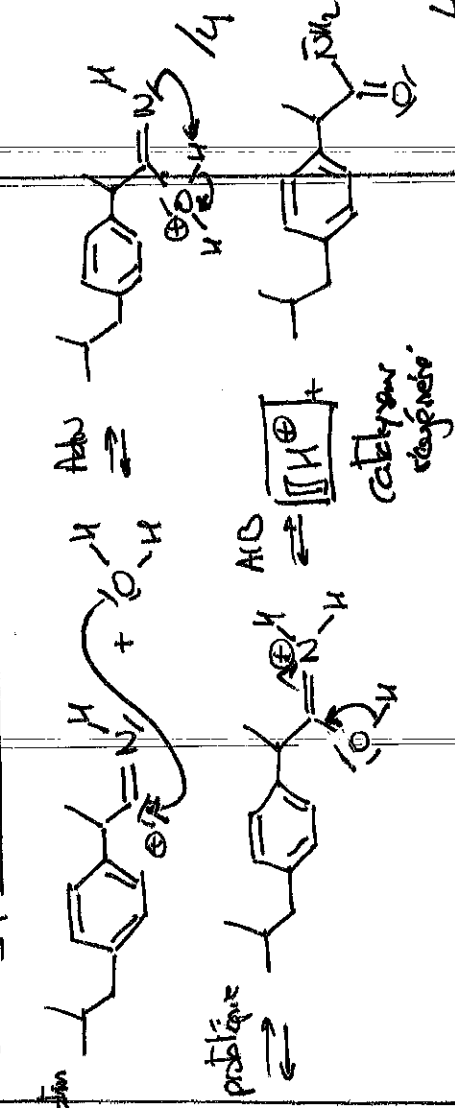
Q17. Structure de 8a



La forme réactive pourrait être la forme limite suivante :



Q18. Proposition de mécanisme :



+ 2 struct.
+ 1 justif.

1/3

1/2

+ 2 struct.
+ 1 justif.

1/3

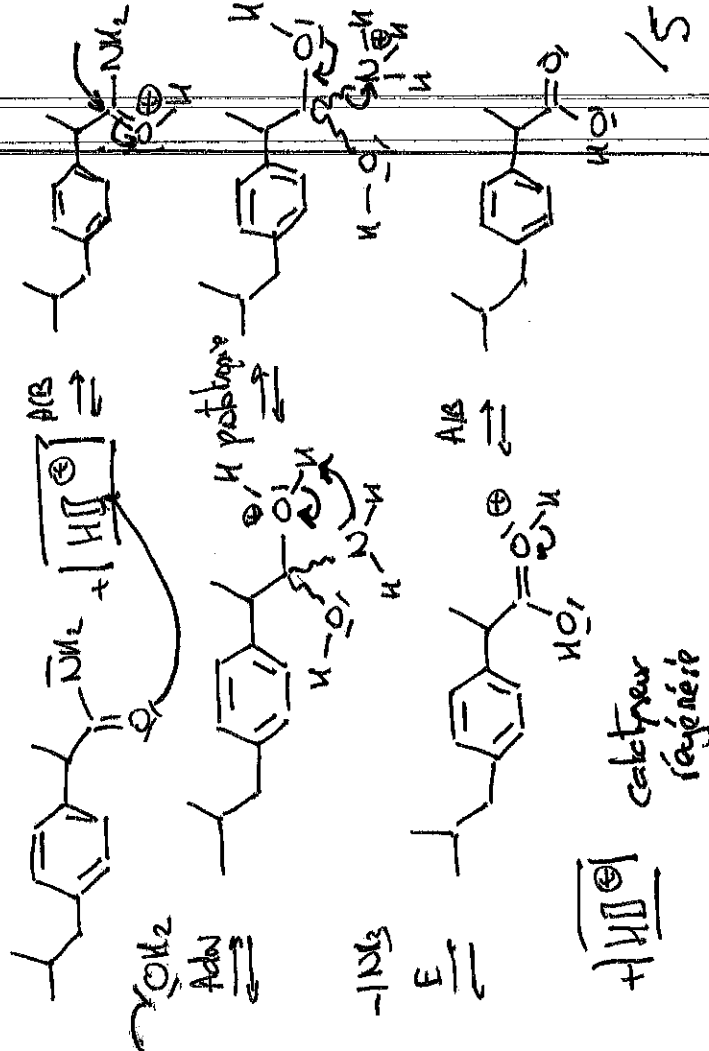
+ 1 type
+ 1 justification

1/2

+ 1 Lewis
+ 1 justif.

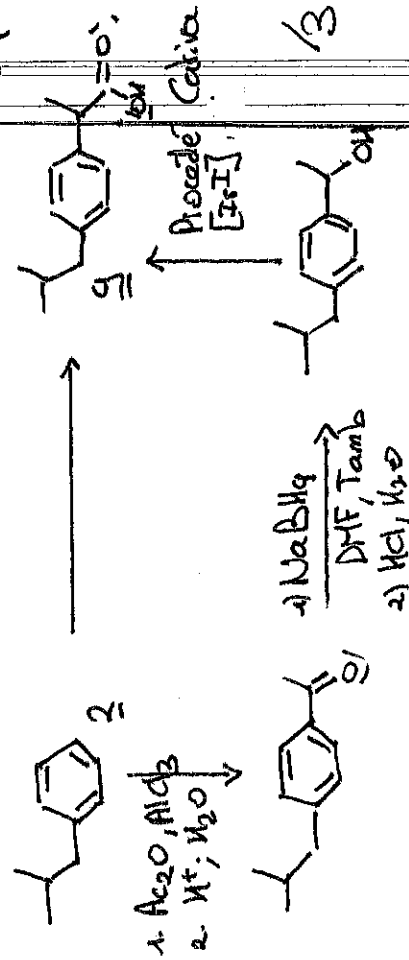
4

Q19: Proposition de mécanisme



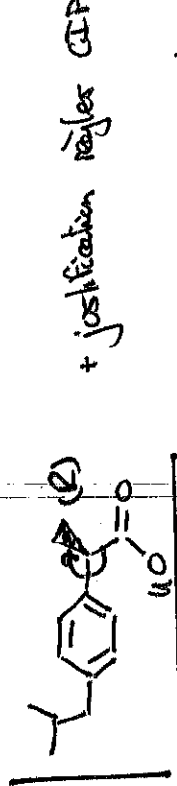
1.3 Procédé BHC et propriétés pharmacologiques de l'ibuprofène:

Q20. Proposition de voie de synthèse:



Q21. Il existe deux énantiomères de l'ibuprofène: [Justification: 1C* + pas d'élément de symétrie]

Q22. Structure de QS:

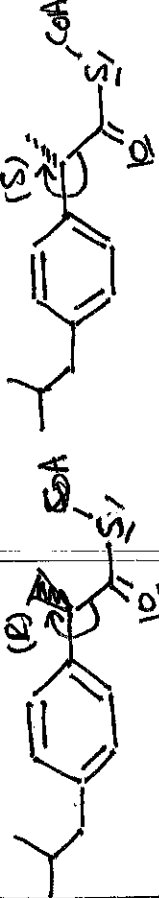


Q23. Afin de séparer les stéréoisomères de l'ibuprofène, on peut réaliser un dédoublement du racémique.

Rg: La forme (R) est convertie dans l'ibuprofène par une épimérase, la α -methylacyl-CoA racémase. Cette question ne sert donc à rien.

Q24. L'étape doit être énantiosélective afin que l'enzyme puisse épimériser la forme R thiol.

Q25. Structure de LD



Q26. Le groupe SCoA est un bon groupe partant. L'étape d'élimination est donc rapide.

Q27. Parmi les principes, le procédé Cativa répond à ceux-ci:

- 2. Économie d'atomes
- 5. Solvants et auxiliaires épolluants
- 8. Réduction du nombre de dérivés
- 9. Catalyse.

1/2
+1 nombre
+1 justi

1/2
+1 justi
+1 résultat

1

1

1/2
+1 structure

1

1/2
+0.5 par
principe