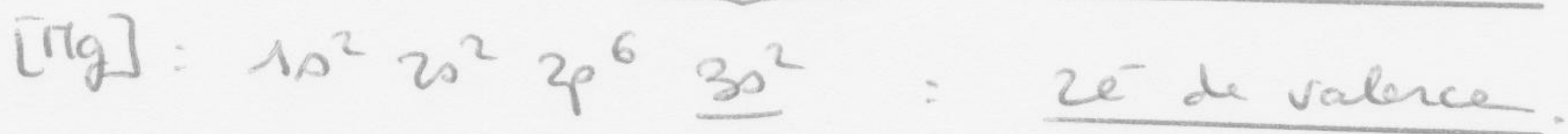
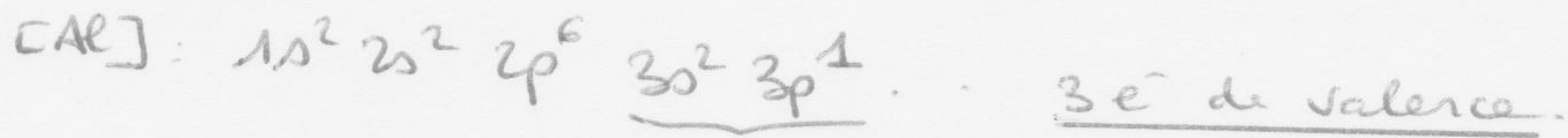


PARTIE A : Etude comparative de quelques propriétés de l'aluminium et ...

A1 - ATOMISTIQUE

(A1) En utilisant le principe de Pauli et la règle de Klechkowski,



A
Z
X
↳ numéro atomique
↳ nbe protons
de la noyau.

(A12) Al ∈ 3^{ème} période et 13^{ème} colonne (1^{ère} colonne bloc p)
Mg ∈ 3^{ème} période et 2^{ème} colonne (2^{ème} colonne bloc s)

n_{max}^s → indique la période

(A13) Pour atteindre la configuration du gaz noble le plus proche,
Al perd 3 e⁻ ⇒ NO(Al) = +III

Mg perd 2 e⁻ ⇒ NO(Mg) = +II

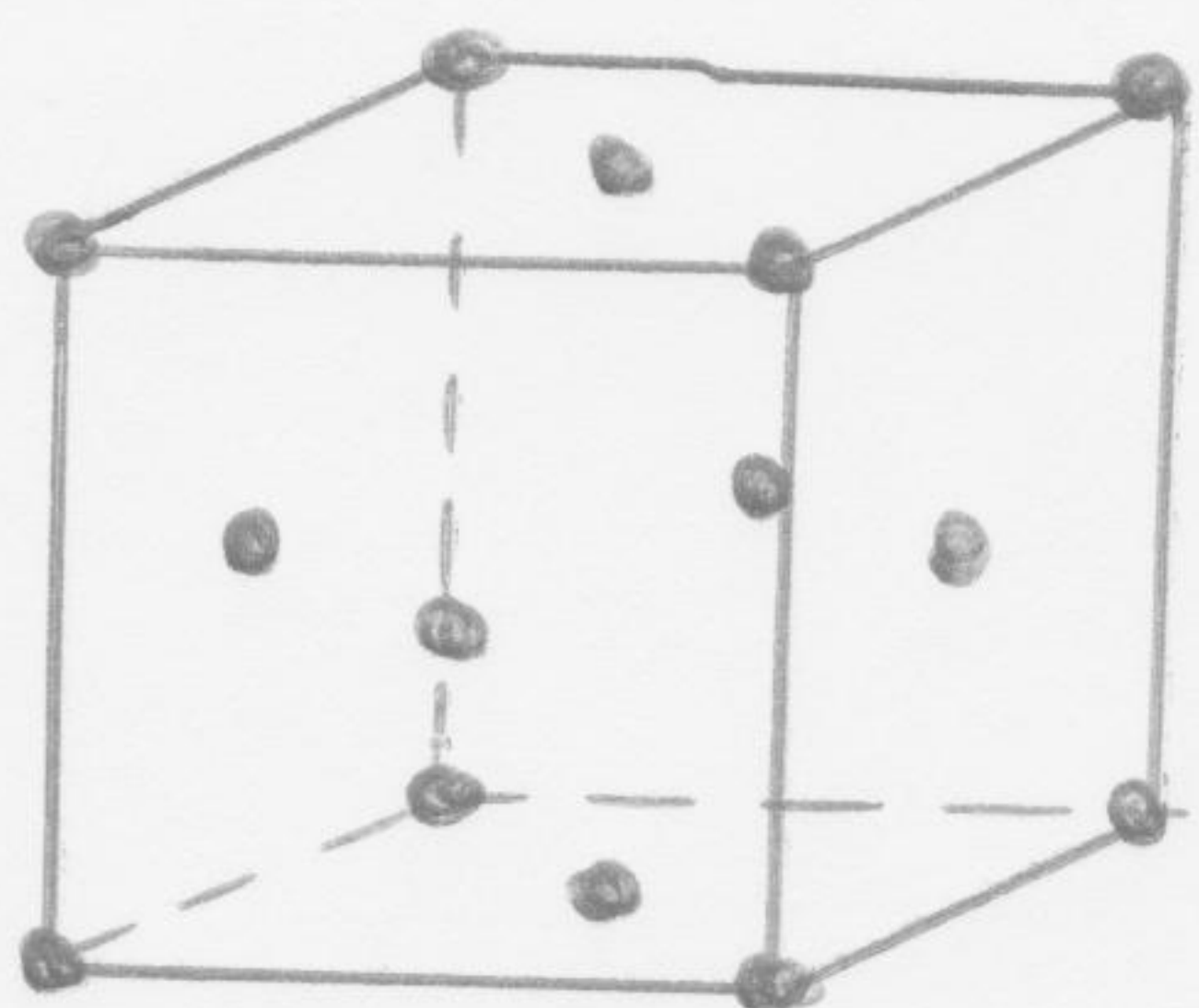
Il est alors la configuration électronique du Néon ($1s^2 2s^2 2p^6$)

Dernière sous-couche
choisie avec règle de
Klechkowski

→ indique le bloc et
la colonne de ce bloc

A2 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

(A21)



Tangente le long d'une diagonale de face:

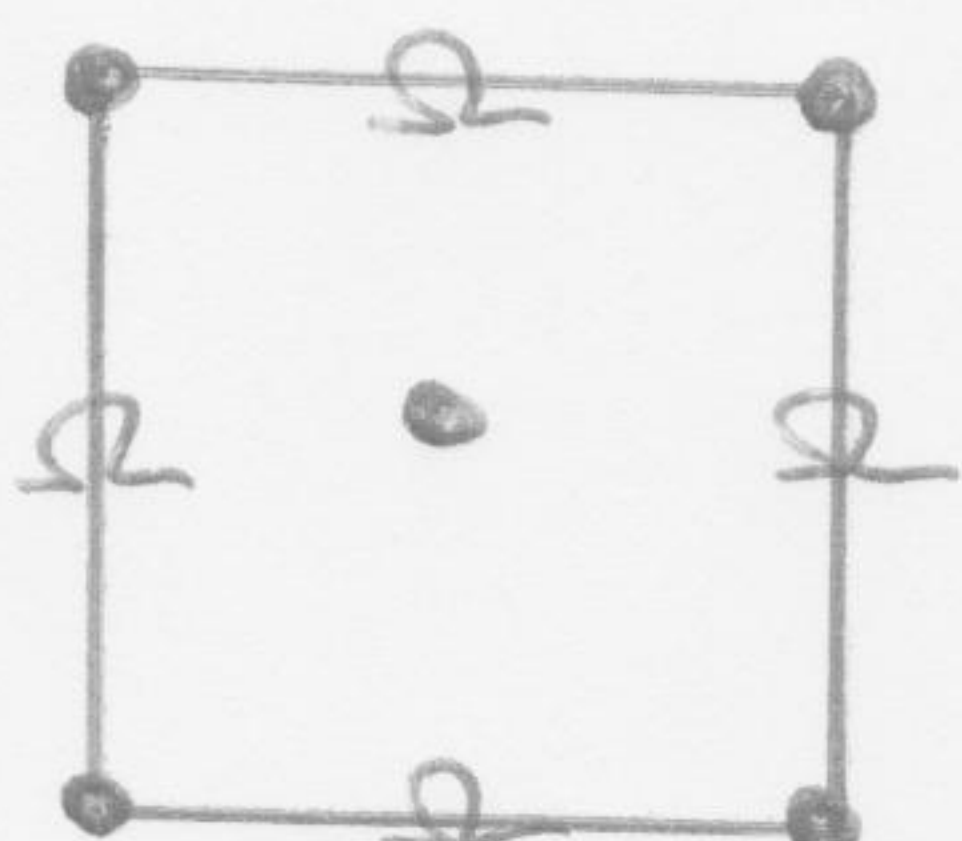
$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 4R_{Al} \Rightarrow R_{Al} = 141 \text{ pm}$$

(A22) Population d'une maille: 4 atomes d'Al / maille
Coordination: 12.

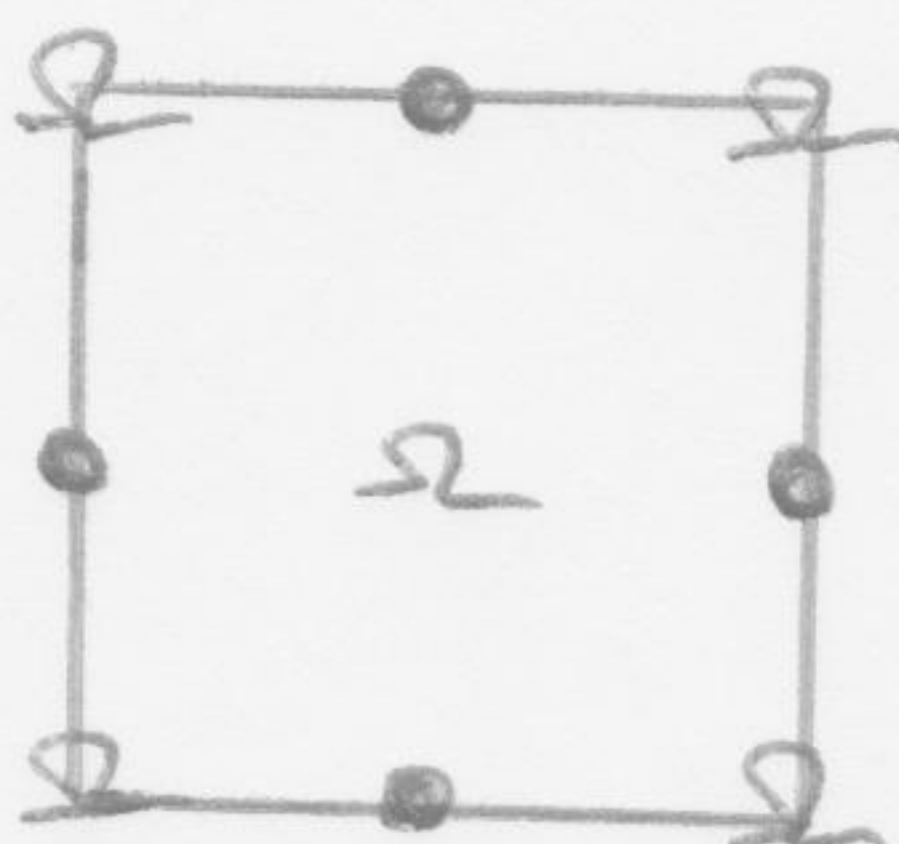
$$C = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \pi R_{Al}^3\right)}{(a_{Al})^3} = \frac{16\pi}{3} \frac{R_{Al}^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} R_{Al}\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

La maille est occupée à 74% (26% de vide).

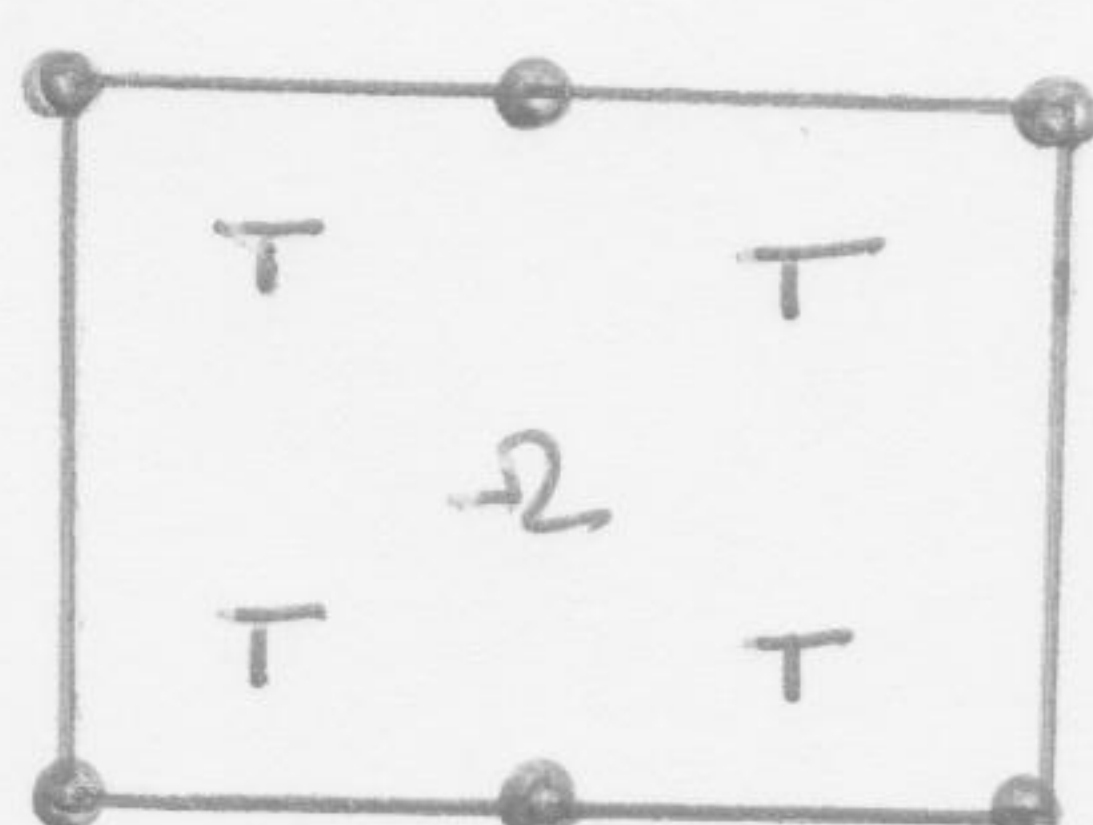
(A24)



Face



Plan médian // face



Plan médian diagonal

(A25) Il s'agit de vérifier si un atome de magnésium peut s'insérer dans une des cavités (Ω ou T) du réseau d'atomes d'aluminium.

Habitabilité d'un site octaédrique: $\frac{a}{2} \geq R_A + R_{\Omega} \Rightarrow R_{\Omega} \leq 56 \text{ pm}$.

Habitabilité d'un site tétraédrique: $\frac{a\sqrt{3}}{4} \geq R_A + R_T \Rightarrow R_T \leq 29 \text{ pm}$

L'atome de magnésium ne peut s'insérer dans aucun des sites cristallographiques du réseau cfc de l'aluminium.

Il ne peut donc s'agir que d'un alliage de substitution.

Alliage d'insertion:
le métal hôte accueille s'insère des ls intrinsèques du réseau hôte.

Alliage de substitution:
le métal hôte accueille remplace certains atomes du réseau hôte.

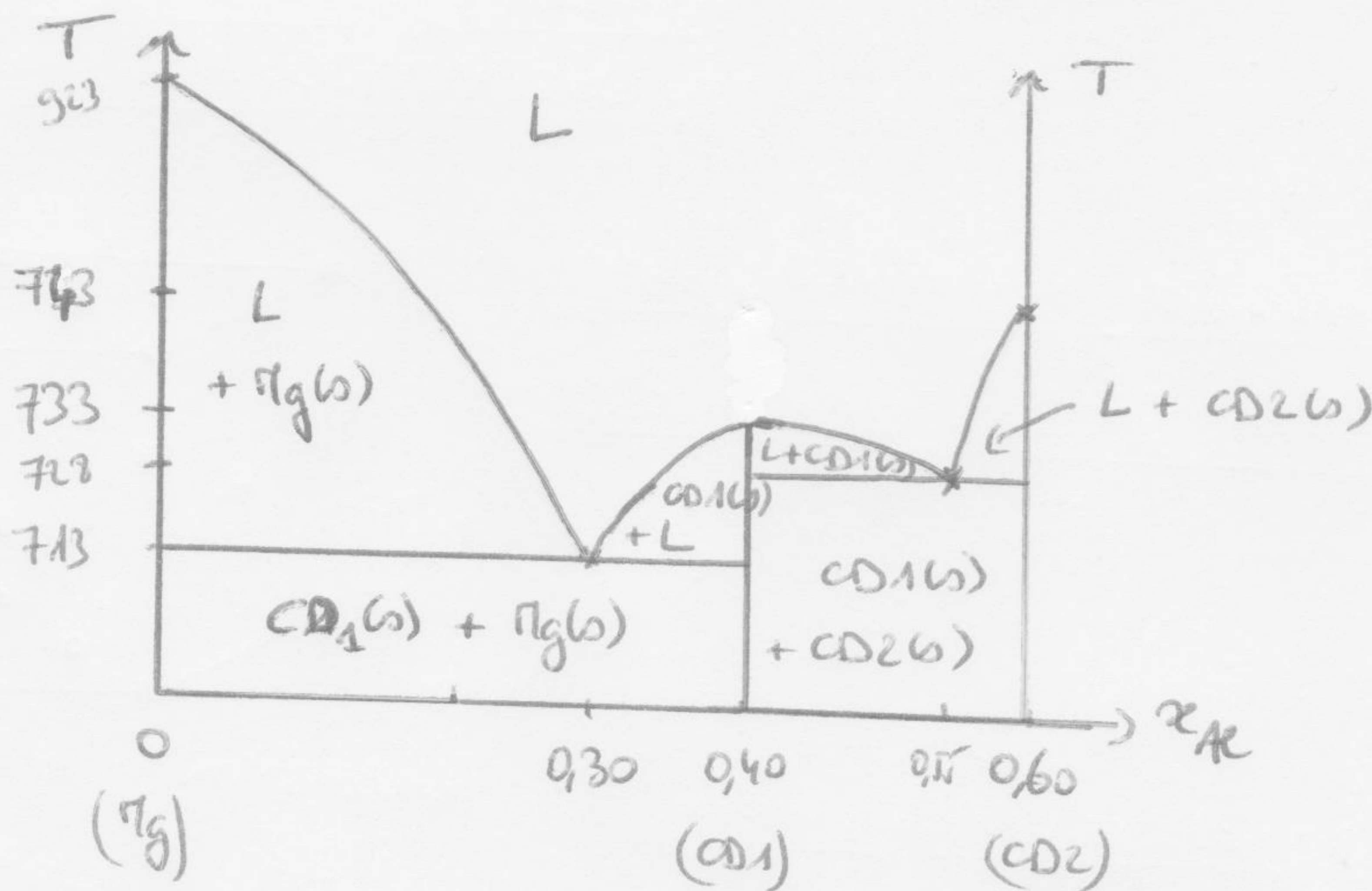
A3 - DIAGRAMME DE PHASES ISOBARE

(A31) $x_{Al} = \frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Mg}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{Mg}}{n_{Al}}} \Rightarrow n_{Mg} = \left(\frac{1}{x_{Al}} - 1\right) n_{Al}$

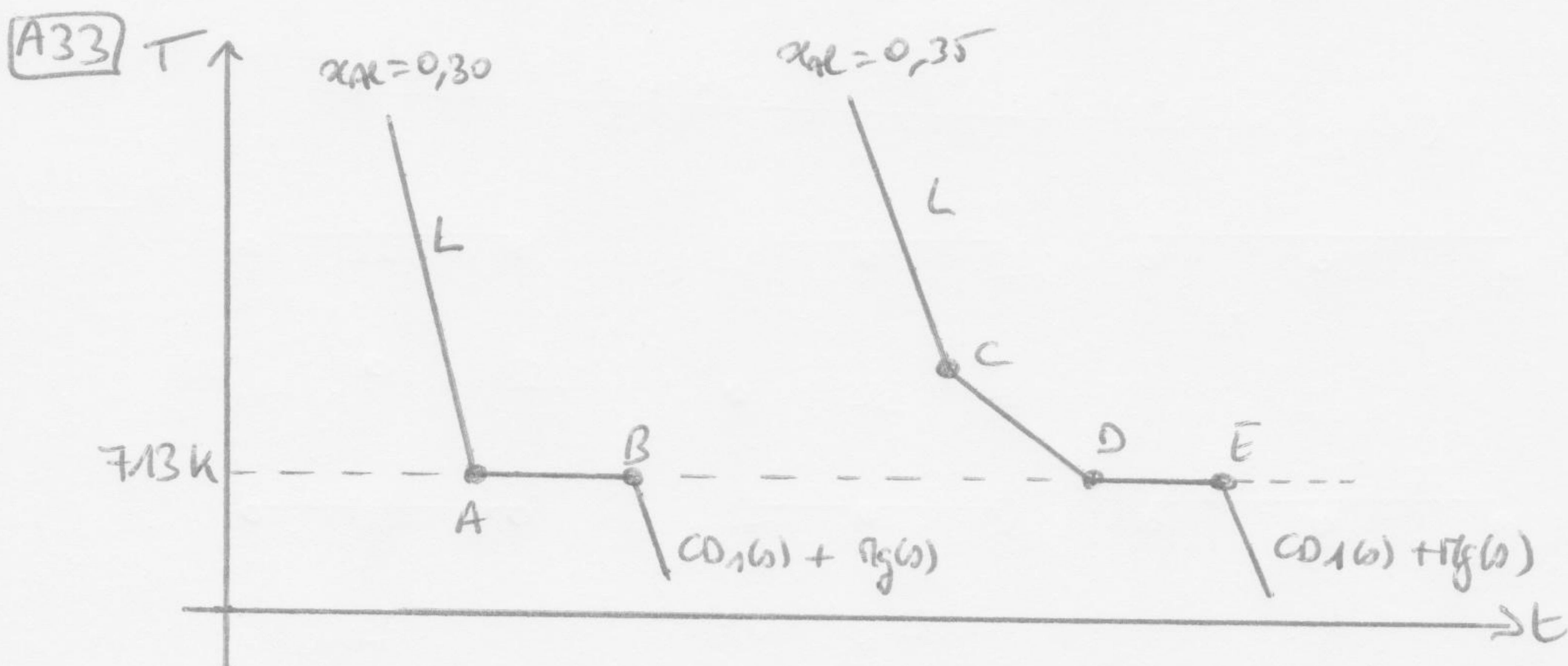
* si $x_{Al} = 0,40 \Rightarrow n_{Mg} = 1,5 \cdot n_{Al} \Rightarrow \boxed{Mg_{1.5}Al_2 = CD1}$

* si $x_{Al} = 0,60 \Rightarrow n_{Mg} = 1,66 n_{Al} \Rightarrow \boxed{Mg_{1.66}Al_3 = CD2}$

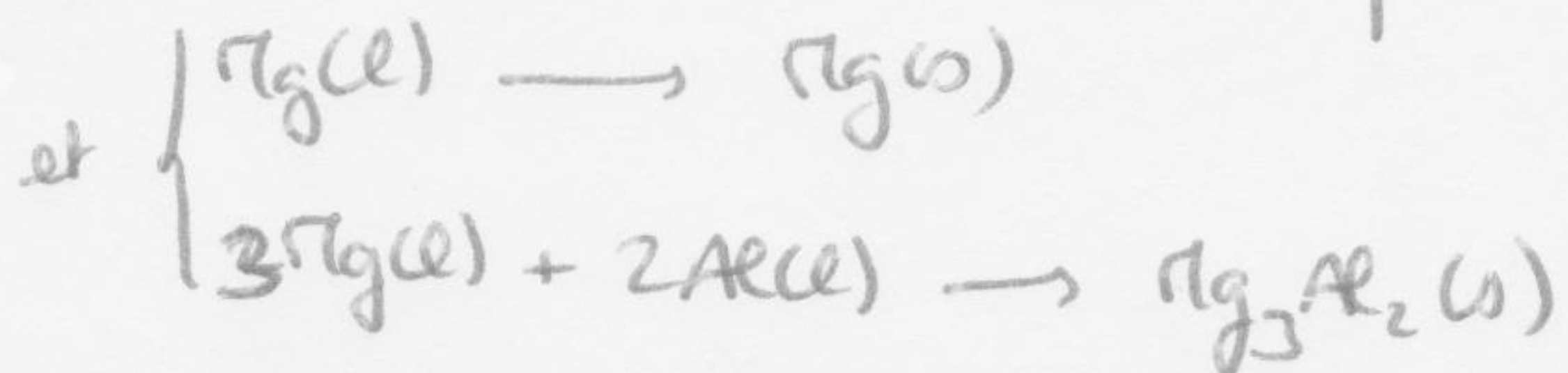
(A32)



L = mélange liquide monophasé de Mg(l) et Al(l).



AB: changements d'état simultanés (Liq \rightarrow Solide = solidification)



Syndrôme

CE: solidification de $\text{CD}(\text{s})$: $3\pi_{\text{g}}(\text{l}) + 2\text{Al}(\text{l}) \rightarrow \pi_{\text{g}}\text{Al}_2(\text{s})$

DE: solidification de $\pi_{\text{g}}(\text{s})$: $\pi_{\text{g}}(\text{l}) \rightarrow \pi_{\text{g}}(\text{s})$

non syndrôme

La solidification est un phénomène exothermique qui ralentit le refroidissement du système.

Si 2 solidifications ont lieu, le ralentissement est encore plus marqué \Rightarrow la pente est moins forte.

(A34) Si le magnésium est en équilibre sous 2 phases, alors on peut associer à cette transition de phase l'équation de réaction:



Si le système est à l'équilibre, alors $K^0 = Q$.

ou ce qui est équivalent, $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \mu_{\pi_{\text{g}}(\text{l})} - \mu_{\pi_{\text{g}}(\text{s})}$$

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mu_{\pi_{\text{g}}(\text{l})} = \mu_{\pi_{\text{g}}(\text{s})} \text{ à l'équilibre liquide-solide}$$

En phase condensée idéale: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i^e)$

⊗ Phase solide pure ($x_{\pi_{\text{g}}}^s = 1$) $\Rightarrow \mu_{\pi_{\text{g}}(\text{s})} = \mu_{\pi_{\text{g},s}^0}(T)$

⊗ Phase liquide = mélange ($x_{\pi_{\text{g}}}^l \neq 1$) $\Rightarrow \mu_{\pi_{\text{g}}(\text{l})} = \mu_{\pi_{\text{g},l}^0} + RT \ln(x_{\pi_{\text{g}}}^l)$

(A35) L'expression indiquée est établie à condition que l'expression établie en A34 ($\mu_{\pi_{\text{g}}}^l = \mu_{\pi_{\text{g}}}^s$) soit vérifiée.

\Rightarrow Cela implique que le magnésium soit à l'équilibre sous 2 phases (1 solide pur et 1 liquide en mélange idéal).

Cette situation se rencontre sur la branche de liquides comprise entre $\left\{ \begin{array}{l} 923\text{K} \text{ et } 713\text{K} \\ x_{\text{Al}} = 0 \text{ et } x_{\text{Al}} = 0,30 \end{array} \right.$

Dans les autres branches de liquides, on observe un équilibre liquide-solide non pas de magnésium, mais de composés définis.

A36) l'équation donnée en A35 conduit à $T_{\text{liquide}} = 725 \text{ K}$.

la valeur expérimentale est de 713 K d'après le tableau.

→ la phase liquide se peut être considérée comme idéale.

Enthalpie de fusion de Hg
 et associée à l'équation

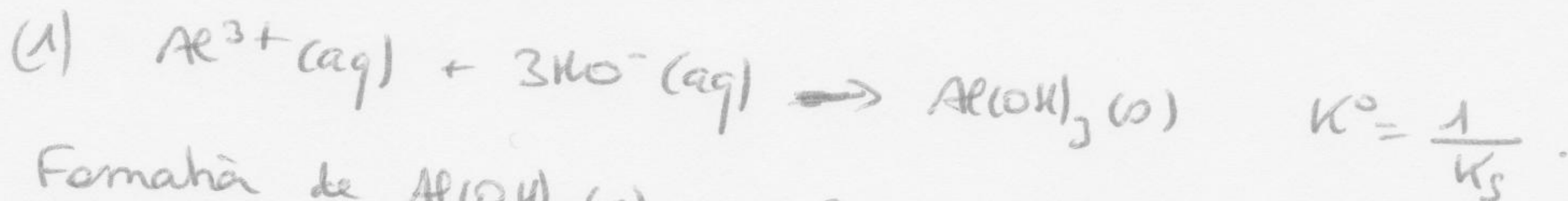


Comme $\text{Hg}(s)$ est l'état de référence de l'élément Hg , alors l'enthalpie de fusion de Hg est aussi l'enthalpie de formation de $\text{Hg}(l)$.

A4 - ANALYSE DE LA TENEUR EN ALUMINIUM D'UN MINÉRAI.

A4.1) Diagramme de stabilité des espèces de l'aluminium.

① $\text{Al}(\text{OH})_3$ apparaît dans une solution contenant Al^{3+} à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ quand le système modélisé par l'équation de réaction (1) évolue en sens direct:

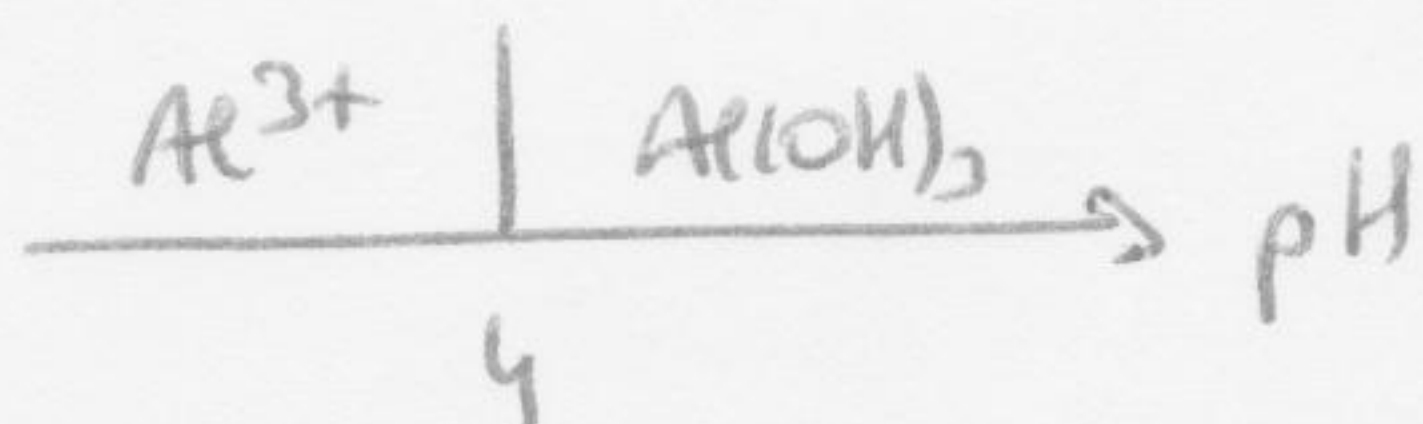


Formation de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ si $Q_r < K^{\circ}$

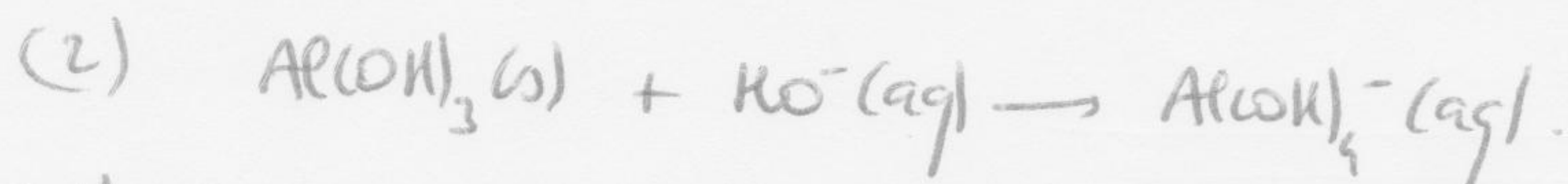
$$\frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{[\text{O}H]_L} = K_e \quad \left(\frac{[\text{O}H]_L^4}{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3} < \frac{1}{K_s} \right)$$

$$\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Al}^{3+}](K_e)^3[\text{O}H]_L^2} < \frac{1}{K_s}$$

Avec $[\text{Al}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on trouve $[\text{H}^+] < 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 ⇒ $\boxed{\text{pH} > 4}$



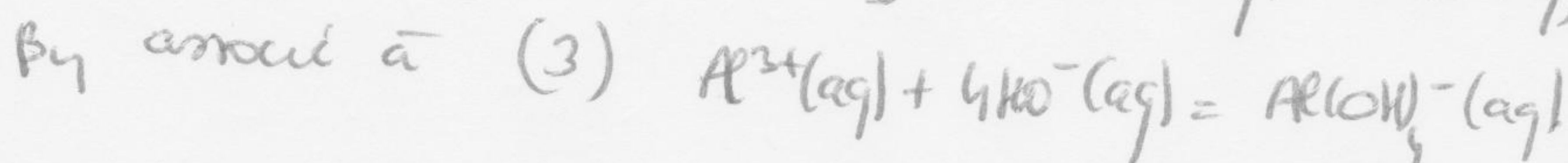
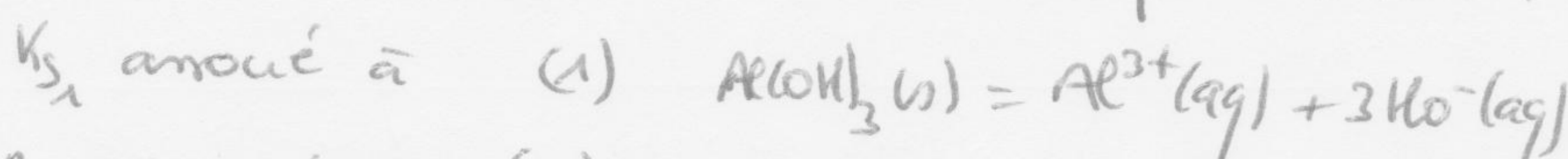
② $\text{Al}(\text{OH})_3$ est complètement dissous sous forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ quand l'équilibre modélisé par l'équation de réaction (2)



conduit à avoir $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (tout Al initialement sous forme Al^{3+} , puis transformé en $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, et ensuite repassé sous forme dissoute $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$).

⊛ il faut déterminer K_2° :

cherchons une combinaison linéaire d'équations de R° .



Ainsi, (2) = (1) + (3)

loi de Hess $\Delta_r G_2^{\circ} = \Delta_r G_1^{\circ} + \Delta_r G_3^{\circ}$

$$-RT \ln K_2^{\circ} = -RT \ln K_1^{\circ} - RT \ln K_3^{\circ} \Rightarrow K_2^{\circ} = K_{s1} \beta_4 = 10^1$$

β_i est la constante de formation globale du complexe ML_i .

⇒ Equation de R° associée



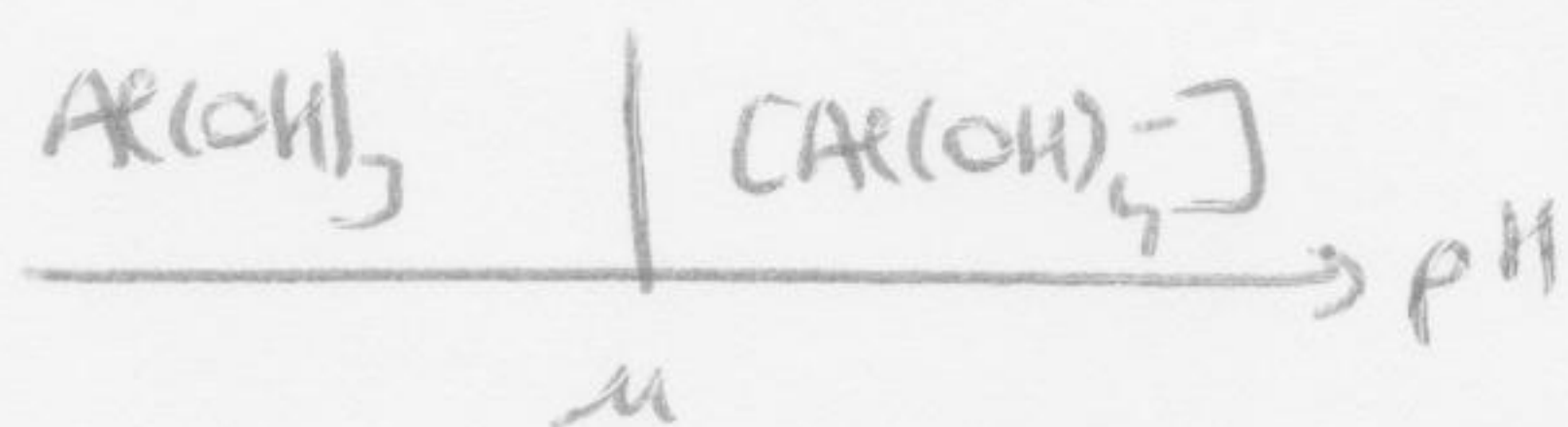
$$\log \beta_4 = 33 \Rightarrow \beta_4 = 10^{33}$$

(4)

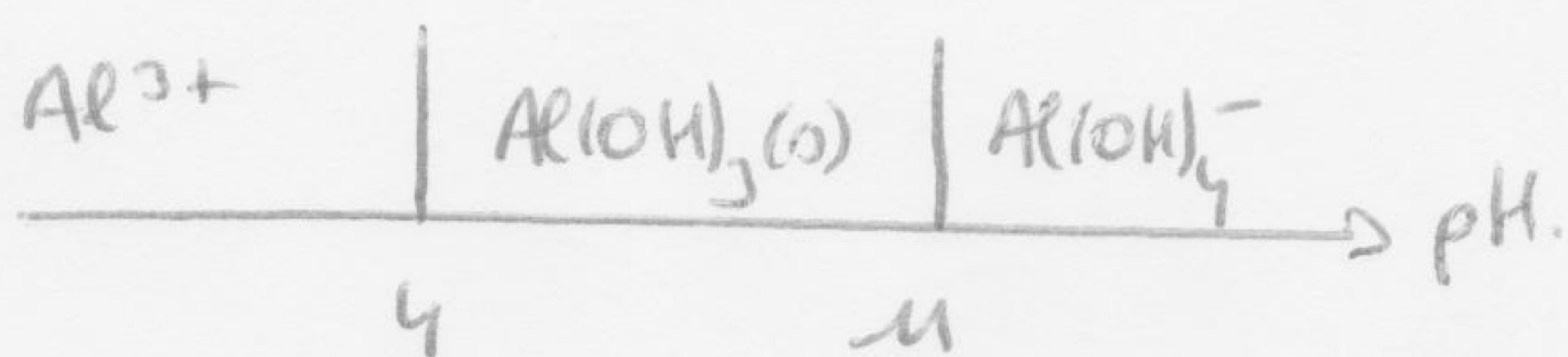
* A l'équilibre d'un système (à la limite de disponibilité du solide $Al(OH)_3$), on a

$$K_2^0 = Q_{r,2} \Rightarrow K_2^0 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} = \frac{[Al(OH)_4^-][H^+]}{K_e \cdot (CO)^2}$$

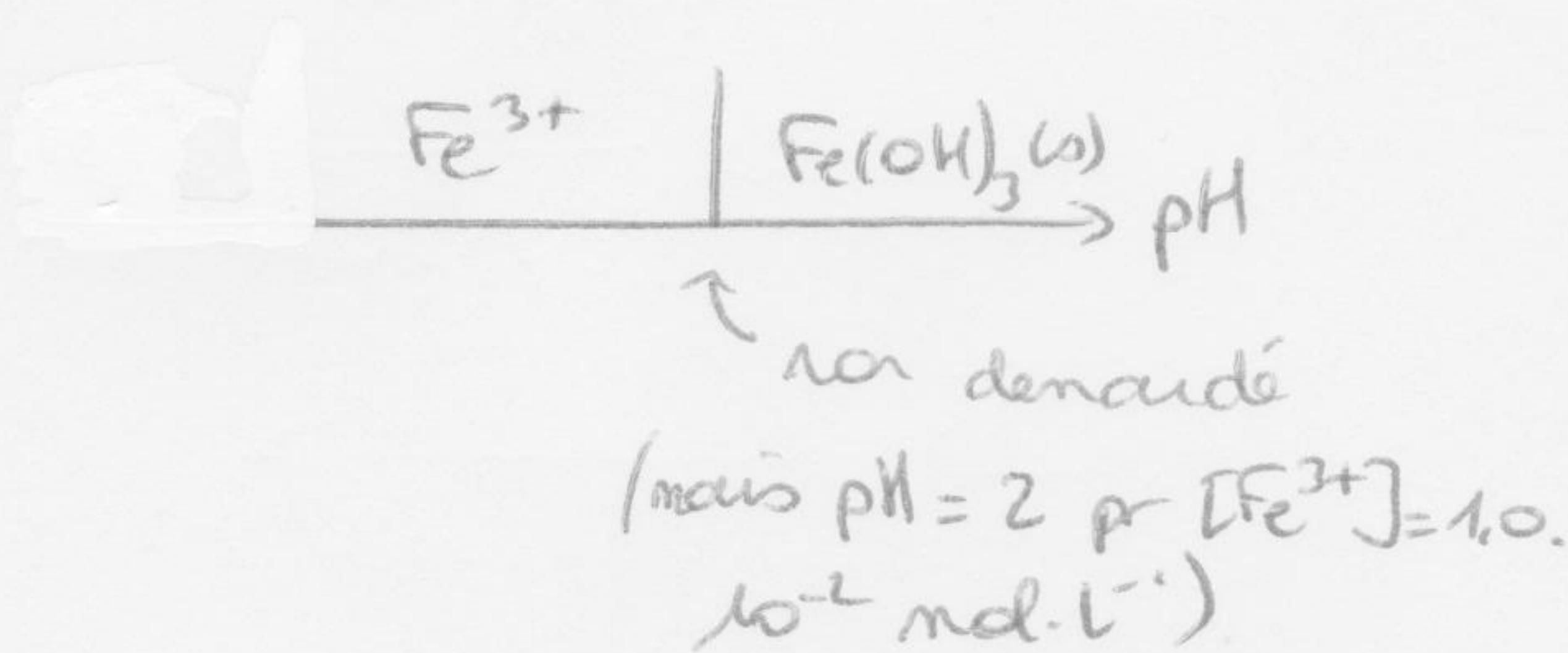
on a alors $[Al(OH)_4^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
 $K_2^0 = 10 \Rightarrow [H^+] = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$
 $\Rightarrow \text{pH} = 11.$



Bilan:



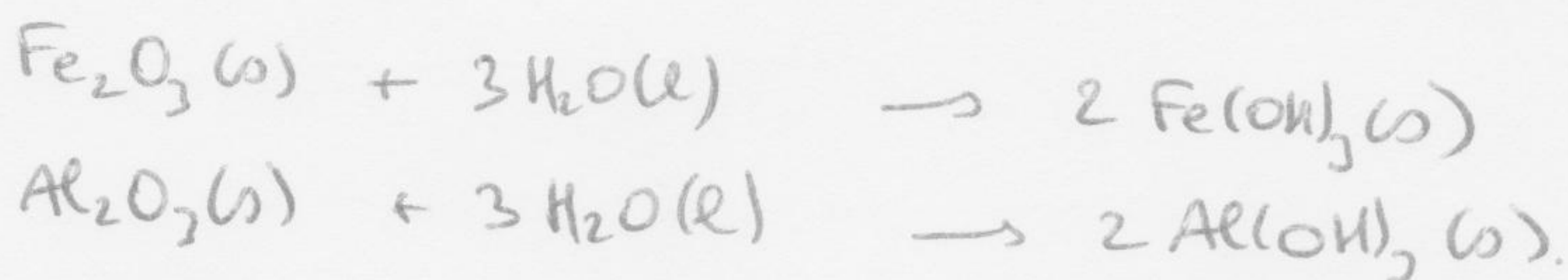
Par analogie pr le fer,



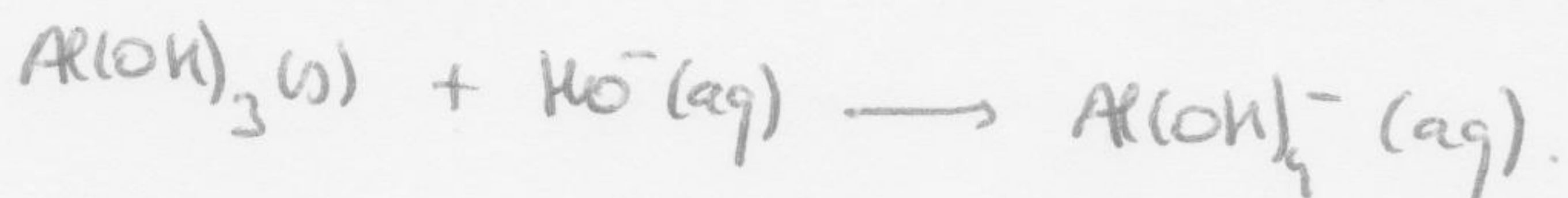
Domaine de prédominance
 pr solides (et gaz)

Domaines d'existence
 pr solides purs (ou
 liquides purs), ces
 espèces existent ($a_i = 1$)
 ou n'existent pas
 (a_i non définie).

(A42) quand le minerai est mis en solution aqueuse, les oxydes sont hydratés:

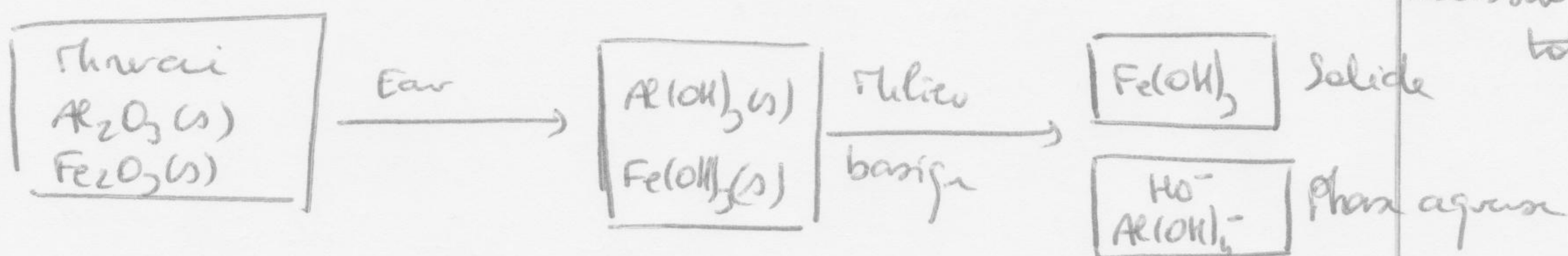


En milieu très basique, $Fe(OH)_3$ existe mais $Al(OH)_3$ est en dehors de son domaine d'existence. Ce solide est dissous en $Al(OH)_4^-(aq)$.



L'étape (1) permet de dissoudre la partie du minerai contenant l'aluminium, mais laisse le fer dans une forme solide qui peut être séparée de l'aluminium dissous par filtration.

A l'issue de l'étape (1), la solution aqueuse contient HO^- (excédentaire) et $Al(OH)_4^-(aq)$

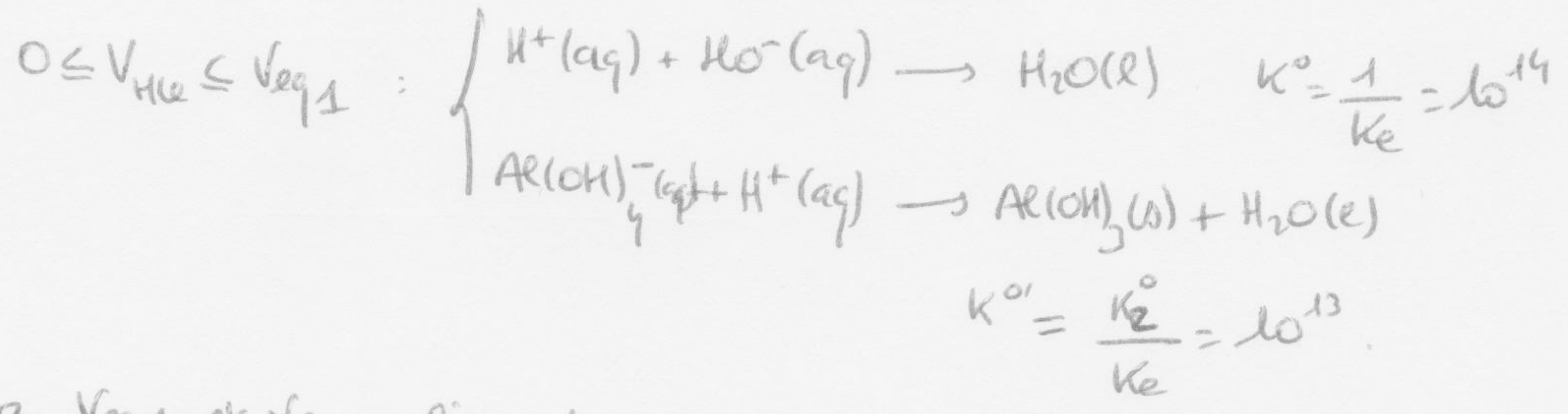


Si $[HO^-] = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$,
 $[H^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$
 $\Rightarrow \text{pH} = 14.$

⚠ HO^- doit être en excès par dissolvance totalement $Al(OH)_3$.
 Le dosage de l'aluminium nécessite la connaissance totale.

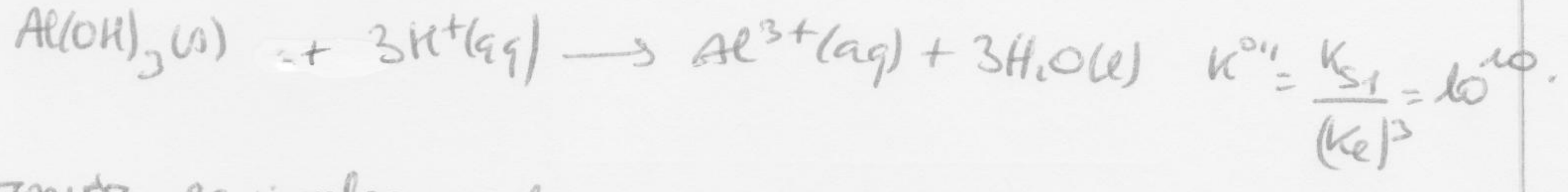
A43 la dilution au 1/100^{ème} nécessite \rightarrow 1 pipette jaugée de 1 ml.
 \rightarrow 1 fiole jaugée de 100,0 ml.

A44 les courbes de distributeur montrent qu'entre 0 et V_{eq1} , l'ajout de HCl (acide fort \rightarrow H^+ et Cl^-) consomme HO^- et $Al(OH)_4^-$.



% Al(III) indique l'abondance en solides des formes solubles de Al(III), à savoir Al^{3+} et $[Al(OH)_4^-]$.

Entre V_{eq1} et V_{eq2} , l'ajout de HCl rajoute la présence d'aluminium dissous dans le bécher : il se produit la transformation dont l'équation de réaction est :



A45 A la première équivalence, les 2 premières transformations sont terminées. la quantité de HCl introduite est juste suffisante pour réaliser ces transformations :

$$\begin{aligned} n_{H^+}^{0 \rightarrow V_{eq1}} &= n_{H^+}^{pr} \ominus n_{HO^-}^{pr} \oplus n_{H^+}^{pr} \ominus n_{Al(OH)_4^-}^{pr} \\ &= n_{HO^-}^{initial} + n_{Al(OH)_4^-}^{initial} \\ C_{HCl} \cdot V_{eq1} &= n_{HO^-}^{en\ excess} + n_{Al(OH)_4^-}^{initial\ ds\ le\ bécher} \end{aligned}$$

Utilisation des nbs stoechiométriques pour les eq de R^0 .

A la seconde équivalence, la quantité de HCl introduite entre V_{eq1} et V_{eq2} a permis de réaliser la transformation de $Al(OH)_3$ en Al^{3+} .

$$\frac{n_{H^+}^{V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}}}{3} = n_{Al(OH)_3} \Rightarrow \frac{1}{3} C_{HCl} (V_{eq2} - V_{eq1}) = n_{Al(OH)_4^-}^{initial}$$

$\Delta C_{HCl} = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ (erreur d'énoncé).

Les 20 ml de solution diluée contiennent donc

$$n_{Al(OH)_4^-} = \frac{1}{3} C_{HCl} (V_{eq2} - V_{eq1}) = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol de } Al(OH)_4^-$$

$\Delta V \text{ en ml} \Rightarrow \underline{\underline{L}}$

Cette solution diluée avait donc une concentration $[Al(OH)_4^-] = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Diluée par 100, la première solution avait donc comme concentration :

$$[Al(OH)_4^-]' = 100 [Al(OH)_4^-] = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

la quantité de matière d'aluminium qu'elle contient est donc

$$n_{Al} = CV = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

ce qui correspond à une quantité de matière d'alumine Al_2O_3 .

$$n_{Al_2O_3} = \frac{1}{2} n_{Al} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

soit une masse $m_{Al_2O_3} = 0,68 \text{ g.}$ par $1,0 \text{ g}$ de minerai

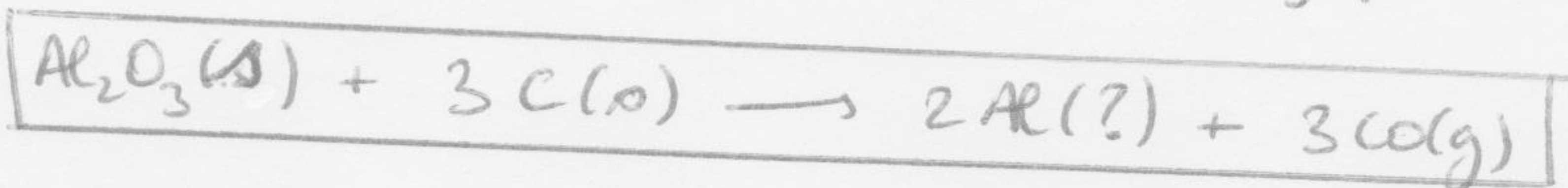
$$\% Al = 68\%$$

pourcentage massique d'alumine du minerai.

Δ pour vérifier la cohérence de la valeur avec l'indicateur (60-80%) de l'horcé.

AS - ETUDE DE LA RÉDUCTION DE L'ALUMINE.

AS1 Equation de réaction de la réduction de Al_2O_3 par C:



De $500 \text{ à } 930 \text{ K}$, Al est solide, d'où l'équation de réaction (1):



$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = 1350 \cdot 10^3 - 585T$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \text{ (Hess)}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ \text{ (definit)}$$

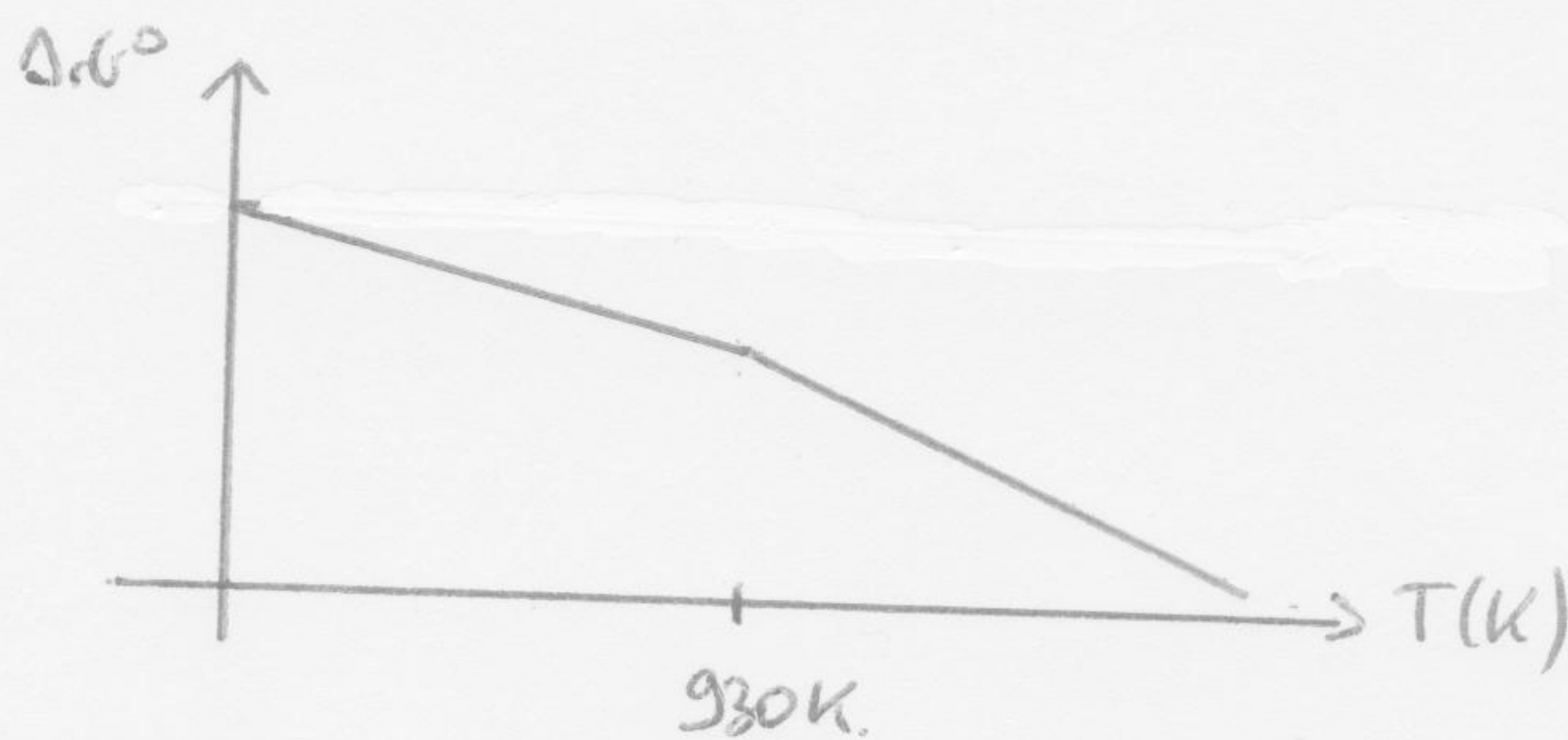
Thermodynamiquement favorable $\Leftrightarrow K^\circ > 1$
 $\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ < 0$.

De $930 \text{ K à } 2000 \text{ K}$, Al est liquide, d'où l'équation de réaction (2):



$$\Delta_r G^\circ(T) = 1374 \cdot 10^3 - 605T$$

Tracé de $\Delta_r G^\circ(T)$:



$\Delta_r G^\circ > 0 \quad \forall T \in [500, 2000 \text{ K}] \Rightarrow$ la réduction est défavorable

Par la règle ponctuelle, il faut que $Q_r < K^\circ$.

Tout ce qui tend à diminuer Q_r est de nature à rendre possible la condition $Q_r < K^\circ$.

Défavorable $\Rightarrow K^\circ < 1$
 Ponctuelle $\Rightarrow Q_r < K^\circ$.

$$Q_r = \frac{(a_{CO})^3 \cdot (a_{Al})^2}{(a_{Al_2O_3}) \cdot (a_C)^3} = \left(\frac{p_{CO}}{P^\circ} \right)^3 = \left(\frac{n_{CO}}{n_{gaz}} \frac{P}{P^\circ} \right)^3$$

activités des solides et liquides pres égale à 1

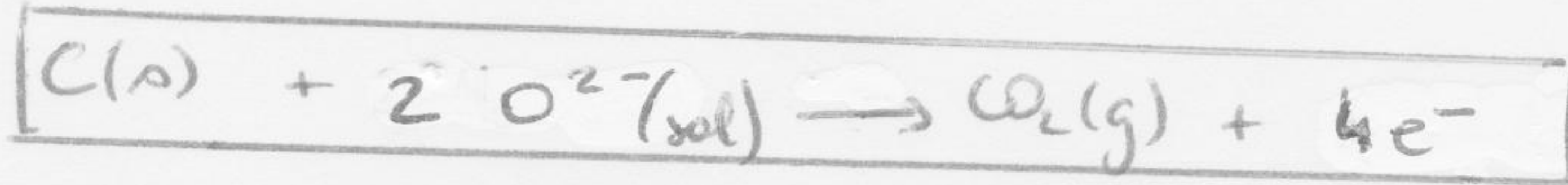
la réduction devient possible à $\left\{ \begin{array}{l} \text{basse pression} \\ \text{en présence de gaz "spectateurs" (gaz)} \\ \text{en éliminant CO au fur et à mesure de sa formation (7)} \end{array} \right.$

(A52) l'alumine est formé des ions Al^{3+} et O^{2-} ($2Al^{3+}$ et $3O^{2-}$)

Vérifier la neutralité de l'édifice Al_2O_3 .

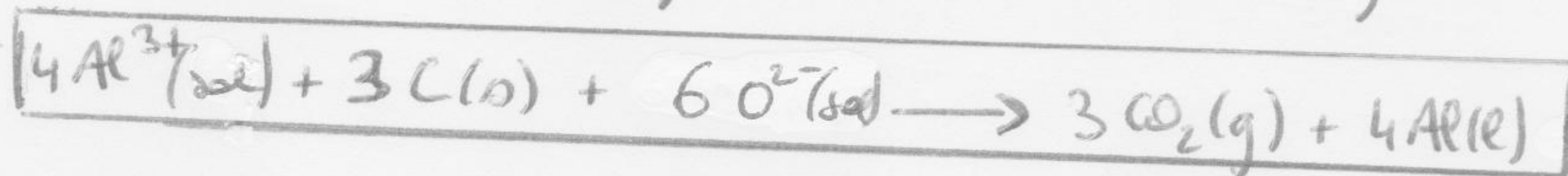
(A53) l'aluminium est obtenu à la cathode par réduction de l'alumine.

→ le dioxyde de carbone est obtenu à l'anode par oxydation du carbone graphite (électrode dite "consommable" par le document 2).



(A54) A la cathode: $Al^{3+}(sol) + 3e^- \rightarrow Al(l)$

(A55) le processus global d'électrolyse est associé à l'équation de R°:



L'intérêt du sel fondus est de dissocier l'alumine Al_2O_3 et de la dissocier en ses ions constitutifs Al^{3+} et O^{2-} . Par ailleurs, on dispose également ainsi d'un électrolyte très bon conducteur.

À la difficulté ici réside ds le fait que le milieu n'est pas aqueux, donc pas de H_2O pour apaiser ds eqat. Le pourcentage d'atomes d'oxygène et l'ion O^{2-} (d'où la question A52).

Indice (sol) introduit pr dire "dissous ds le sel fondus".

(A56) la production d'aluminium selon $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ amène à

$$\eta_{Al} = \frac{n_{e^-} \cdot dt_{ts}}{3}$$

$$\hookrightarrow \eta_{Al} = \frac{m_{Al}}{M_{Al}}$$

Par définition du rendement faradique $\rho = \frac{n_{e^-} \cdot dt_{ts}}{n_{e^-} \cdot dt_{théor}}$

$$\Rightarrow \text{masse produite } m_{Al} = \frac{\rho \cdot n_{e^-} \cdot dt_{ts} \cdot M_{Al}}{3}$$

L'énergie mise en jeu $E = U \cdot I \cdot \Delta t$.
puissance délivrée par le générateur } $E = U \cdot n_{e^-} \cdot dt_{ts} \cdot F$

$$\text{or } I = \frac{Q_{délivrée}}{\Delta t} = \frac{n_{e^-} \cdot dt_{ts} \cdot F}{\Delta t}$$

$$E = \frac{U \cdot 3m_{Al} \cdot F}{\rho \cdot M_{Al}} = \frac{2,5 \times 3 \times 1 \cdot 10^6 \times 10^5}{0,97 \times 27}$$

$$E = 28,6 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

$F =$ charge d'une mole de e^-

masse mise en g pr être cohérent avec la masse molaire.

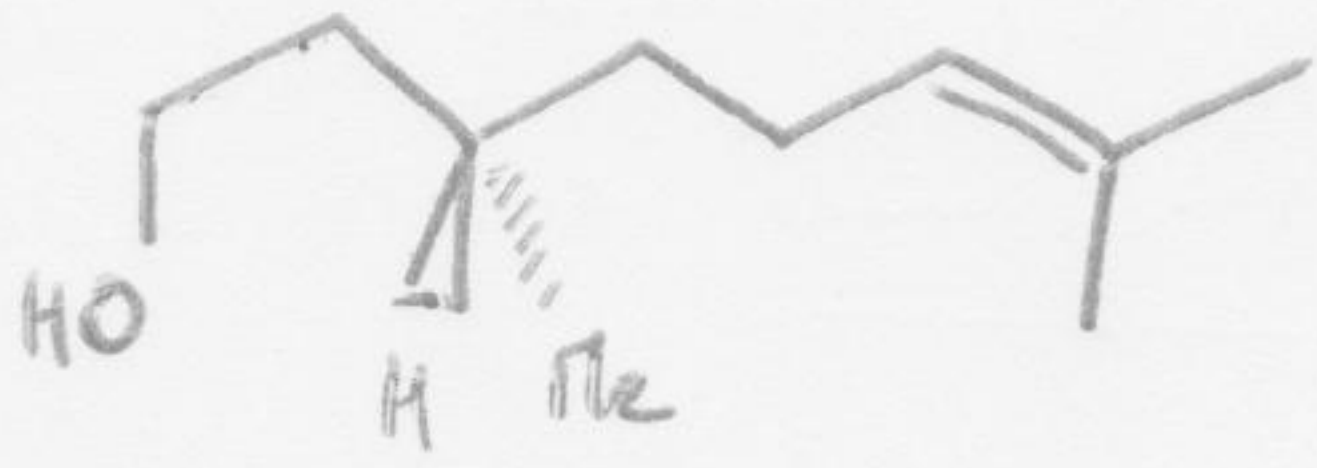
(A57) l'ordre de grandeur est bon. le rendement est inférieur à 97% ce qui augmente l'énergie consommée.

Si ρ diminue, E augmente.

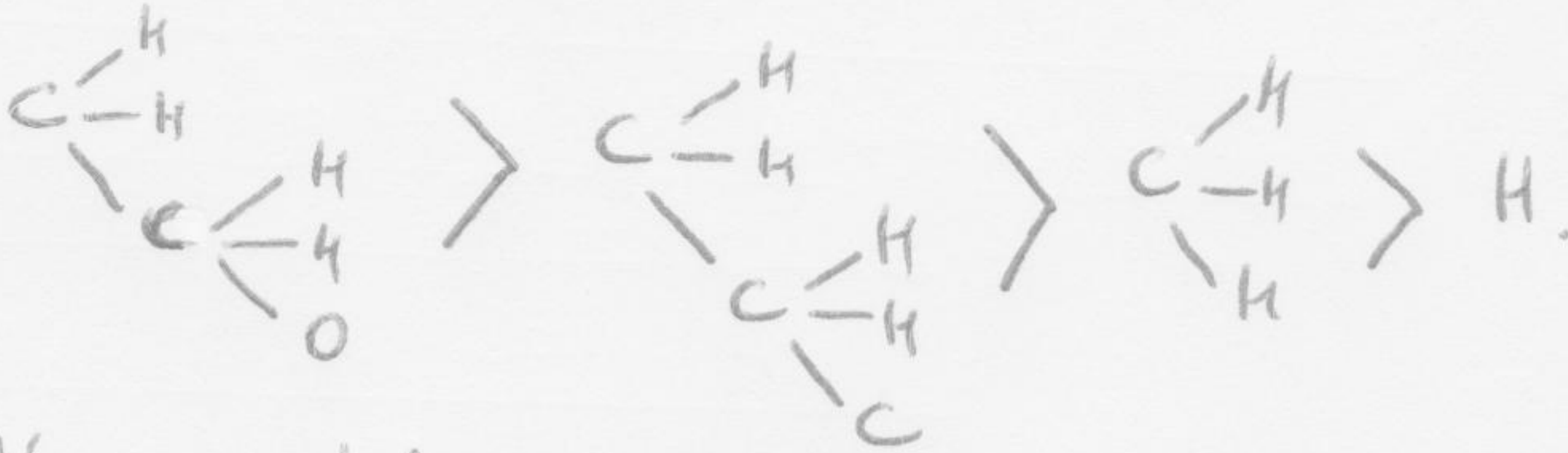
PARTIE B : SYNTHÈSE ORGANIQUE - LE LAULIMALIDE.

B1 - ETUDE STEREOCHIMIQUE

B11



D'après les règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog:



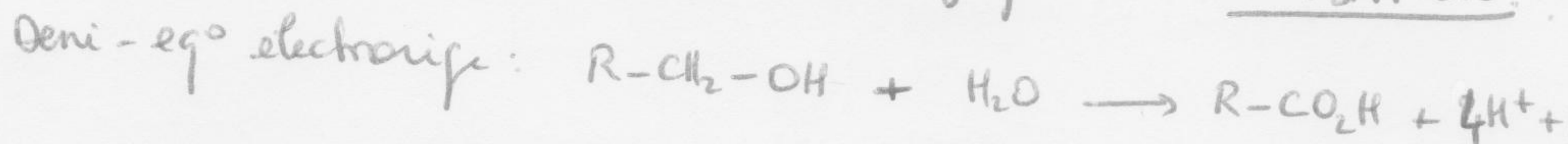
B12

(-) signifie qu'il s'agit d'une substance lévogyre.
La chiralité de cette molécule lui confère une activité optique.

A) Très dangereux

B2 - TRANSFORMATION DU CITRONELLOL

B21) Alcool primaire \rightarrow Acide carboxylique = oxydation.



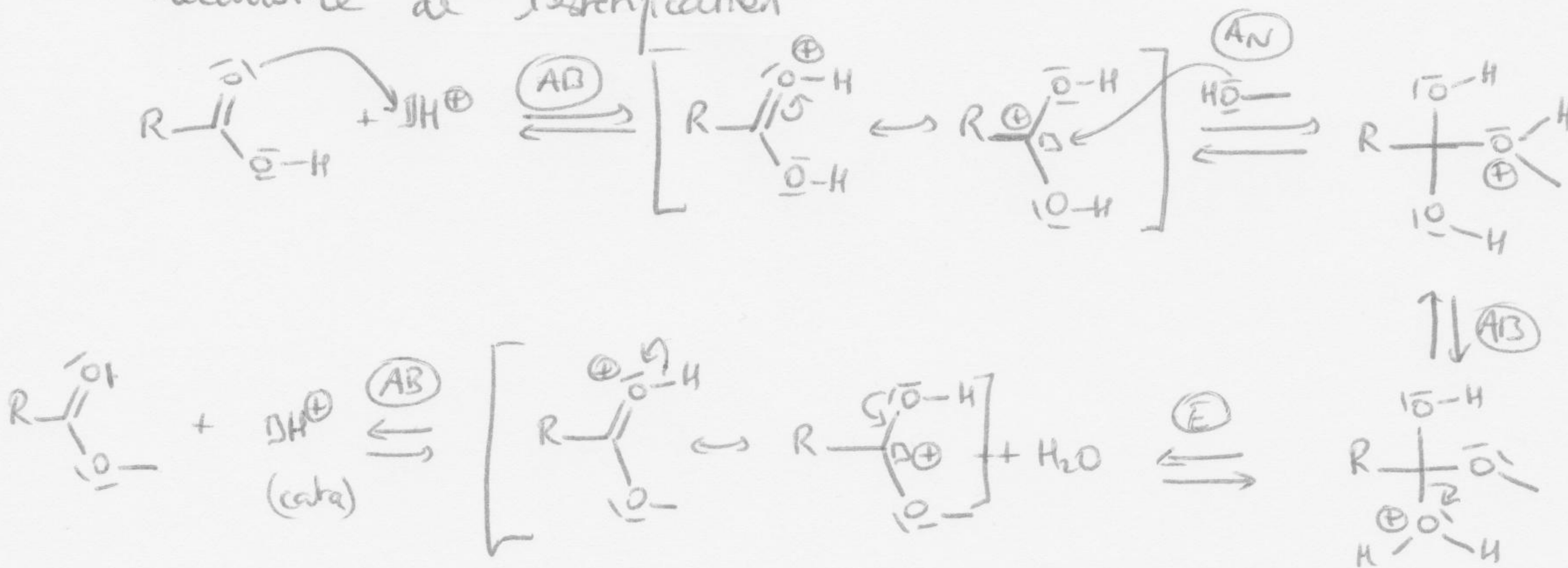
B22

	Groupe transformé	Groupe obtenu
CrO_3 , pyridine	alcool primaire alcool secondaire	aldéhyde cétone
$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	alcool I alcool II	acide carboxylique cétone
OsO_4 et $NaIO_4$	Alcène	aldéhyde cétone
$NaBH_4$ ds éthanol	Aldéhyde Cétone	Alcool I Alcool II
$LiAlH_4$ ds THF	Aldéhyde Cétone Estr	Alcool I Alcool II Alcool I.

B23



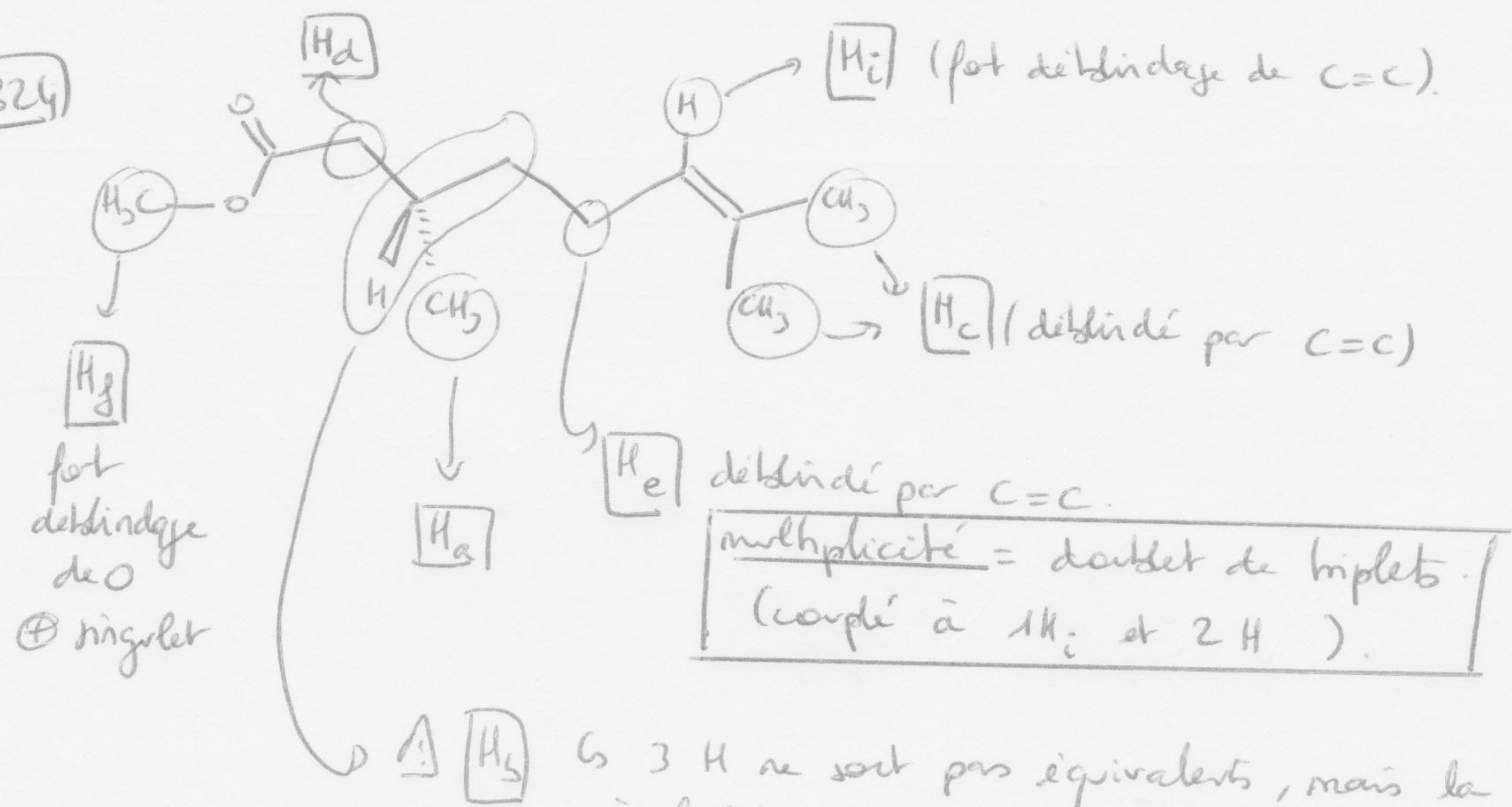
Mécanisme de l'estérification



Acide carboxylique = électrophile très moyen par l'alcool \Rightarrow nécessite d'une activation électrophile in situ par travail en milieu acide.

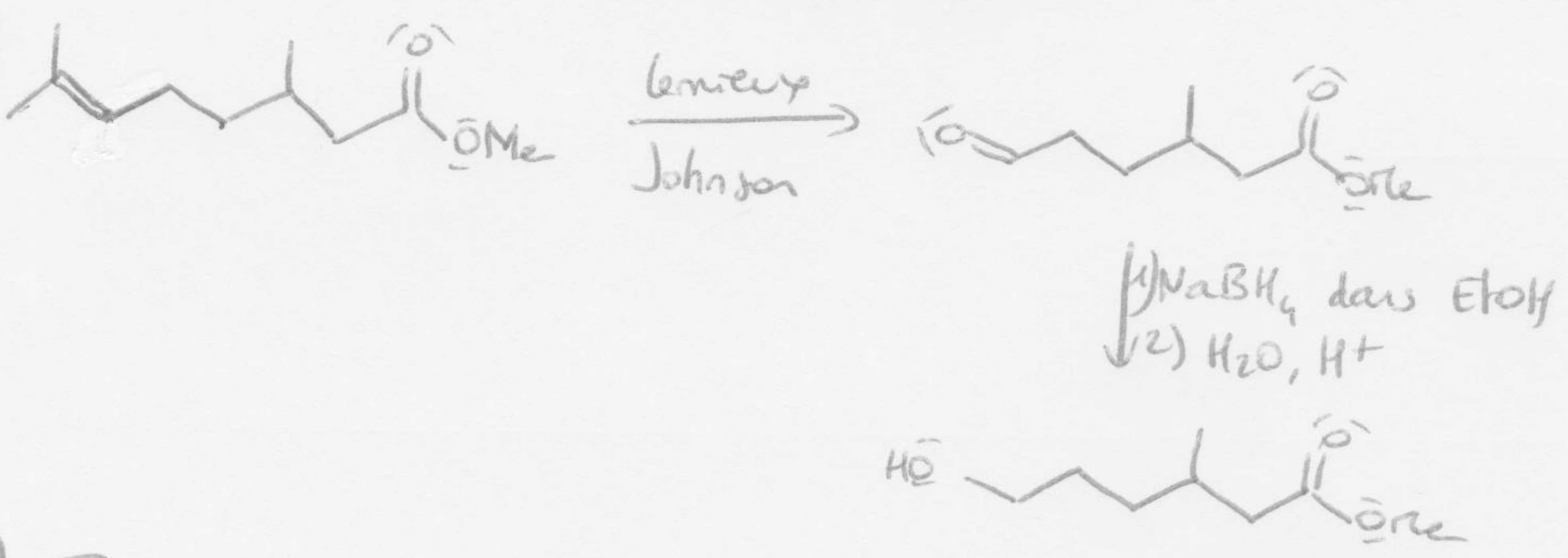
③

B24



↳ 3 H ne sont pas équivalents, mais la similitude de leurs environnements chimiques implique que les signaux associés sont très à des déplacements chimiques proches ⇒ impossible de les discerner.

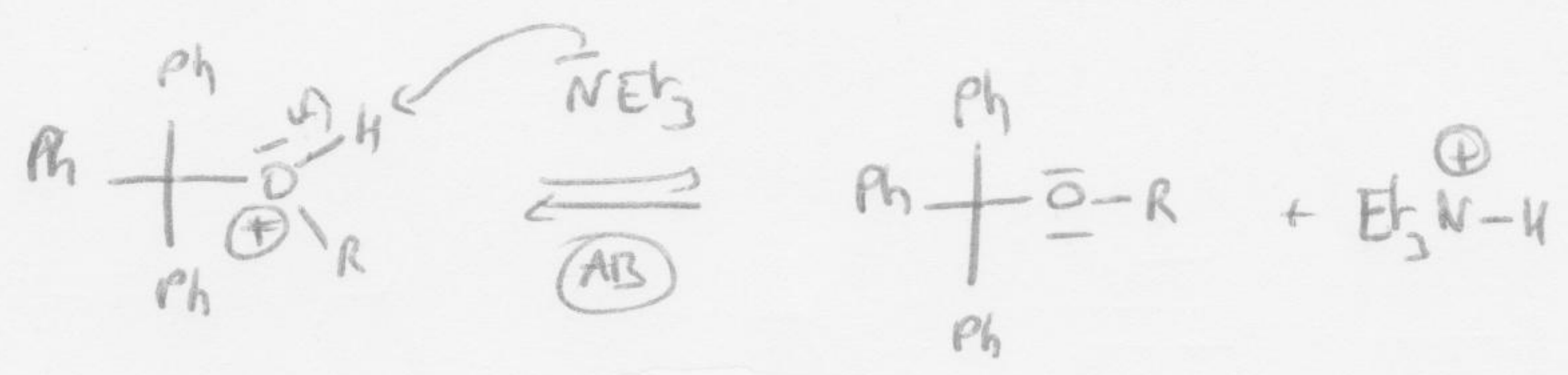
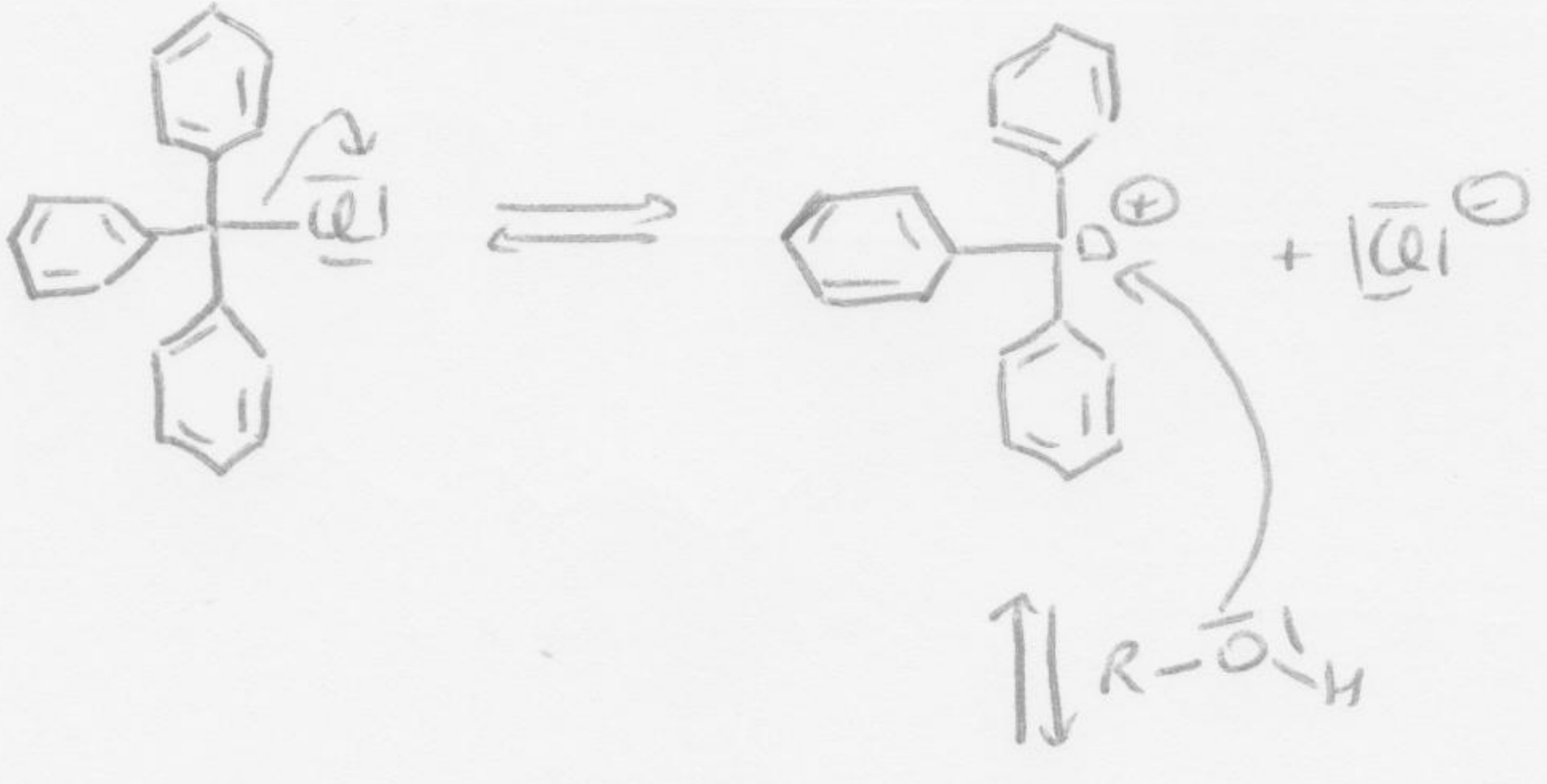
B25



⚠ Pas de LiAlH₄ afin de conserver le groupe ester intact.

B26

⑥ présente un groupe fonctionnel éthoxyde.
 la transformation suit un mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire en raison de la stabilisation du carbocation par délocalisation électronique, le pot encombrement autour de l'atome de carbone électrophile limitant la probabilité de S_N2.

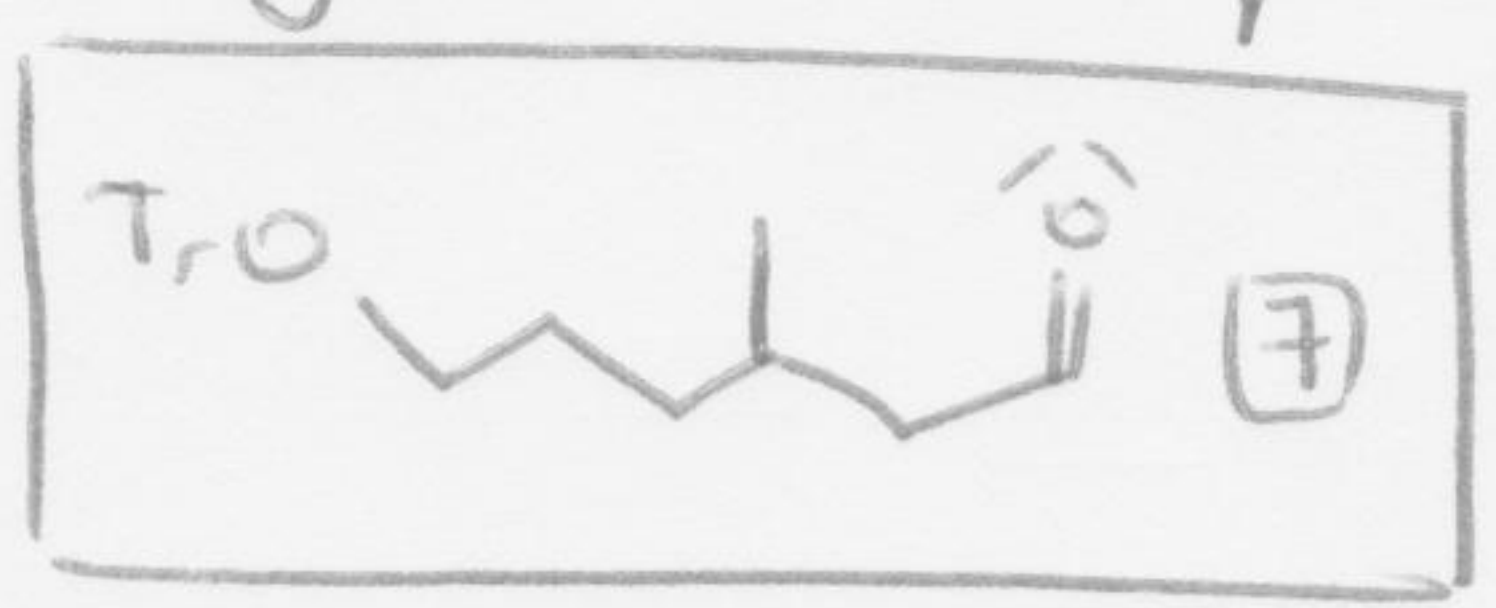


⚠ NEt₃ n'est pas une base assez forte pour déprotéiner l'alcool ⇒ Elle n'intervient qu'en déprotéinant l'alkyloxonium

CH_3-C-O^+H-R

B27

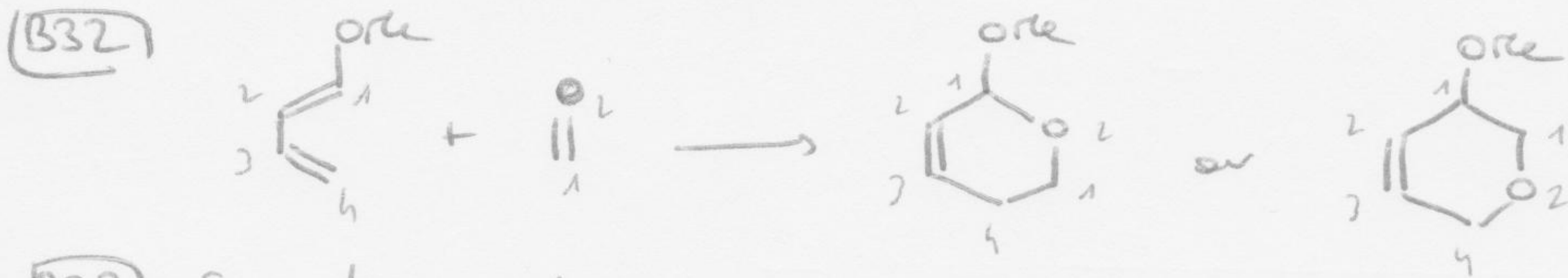
la bande à 1720 cm⁻¹ (vibration d'élongation de la liaison C=O) et le signal RMN à 10ppm (H du groupe aldéhyde) montrent que le DIBAL-H a réduit l'ester en aldéhyde :



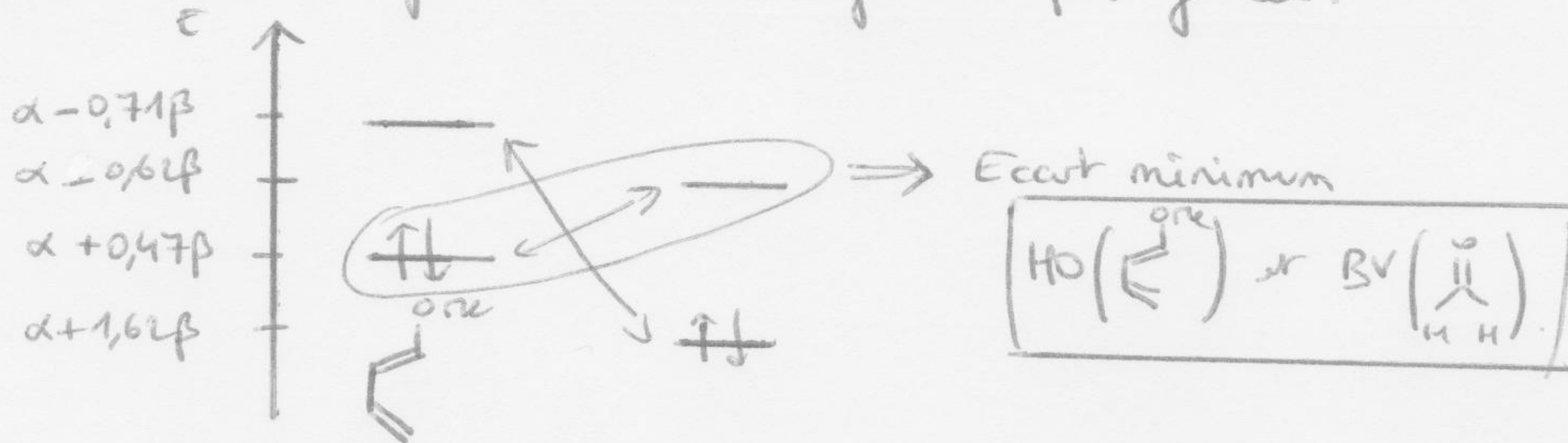
(K_{AD}^o = 10 pKa(bas) - pKa(acid))

B3 - FORMATION D'UN CYCLE DIHYDROPYRANILE

B31 Réaction de Diels-Alder.



B33 En vertu du théorème de Fukui, l'interaction HO-BV à considérer et celle mettant en jeu l'écart d'énergie le plus faible:

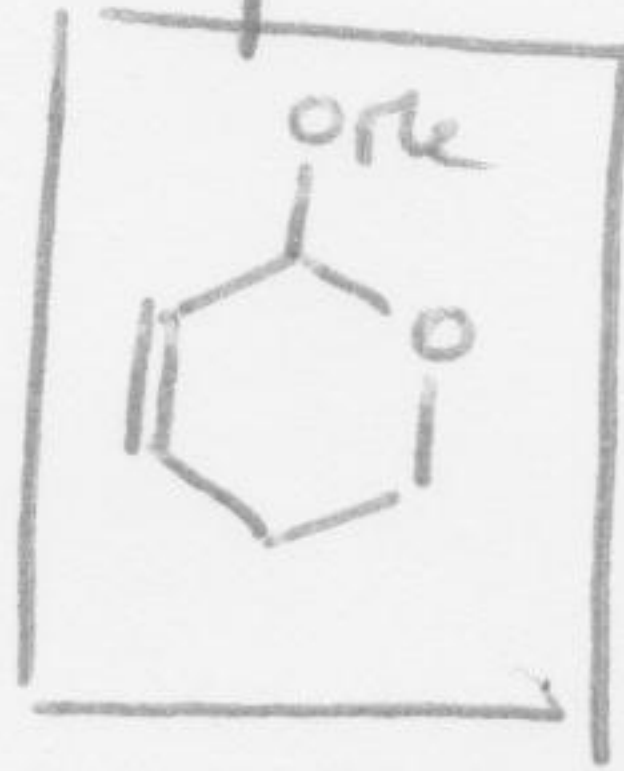


Δ α et β sont voisins !

B34 Pour identifier le régioisomère majoritaire, il convient de rechercher l'approche conduisant au meilleur recouvrement.

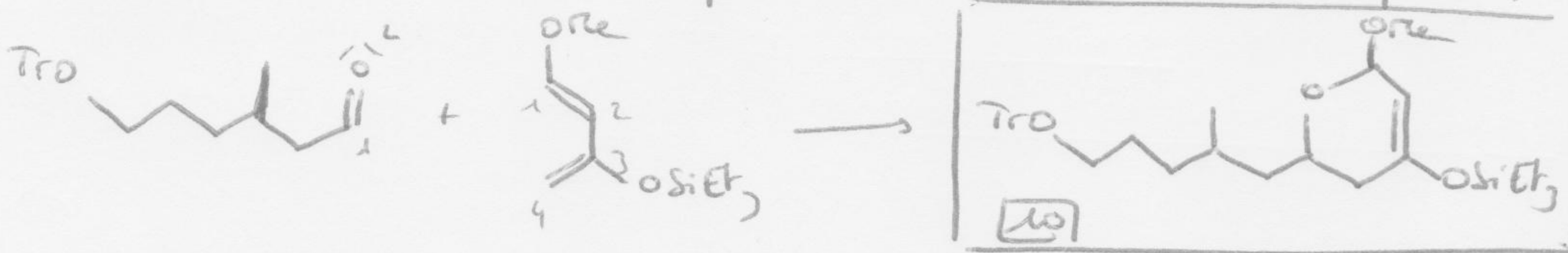
- Site le plus contributif de la HO (diene) est C4
- Site le plus contributif de la BV (dienophile) est C1.

le régioisomère majoritaire est obtenu par fixation entre ces 2 sites.



Site le + contributif = associé à l'atome dont le coefficient est le + élevé en valeur absolue (orbitale + développée ds le voisinage de cet atome).

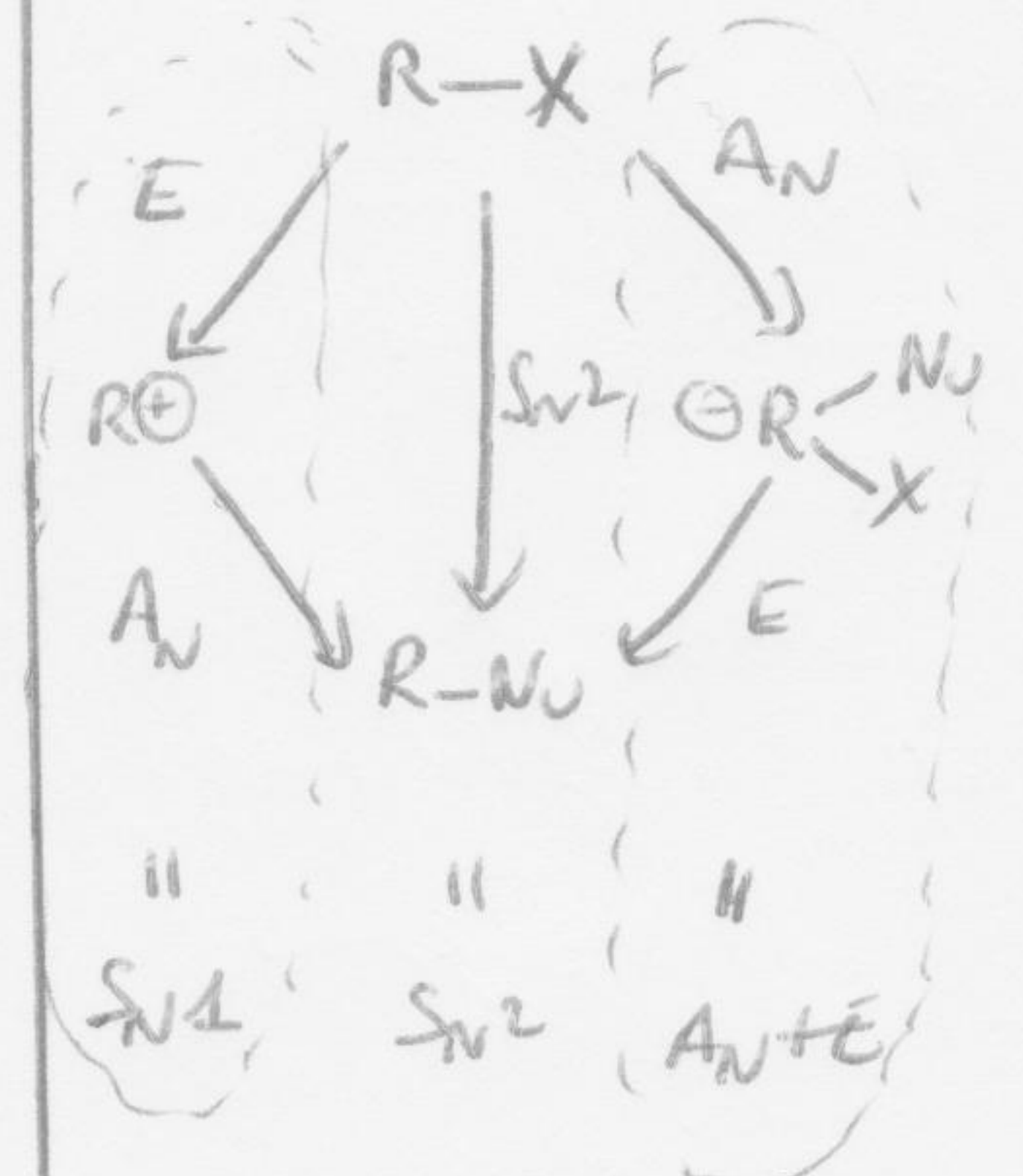
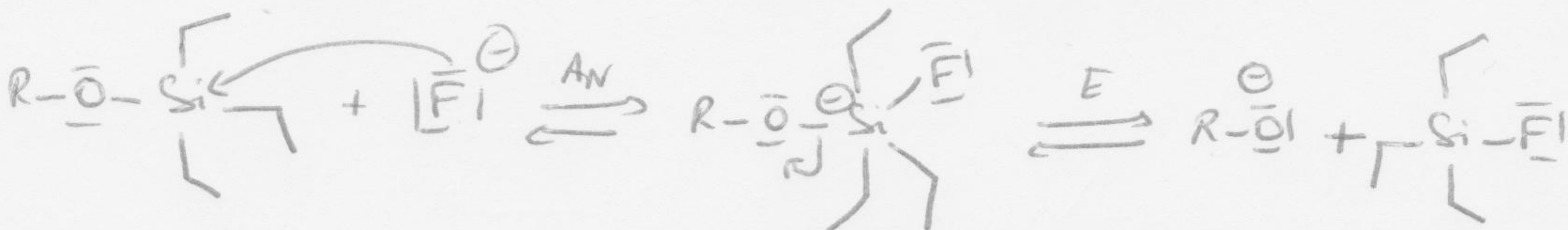
B35 En reportant la numérotation proposée par le diène et le dienophile.



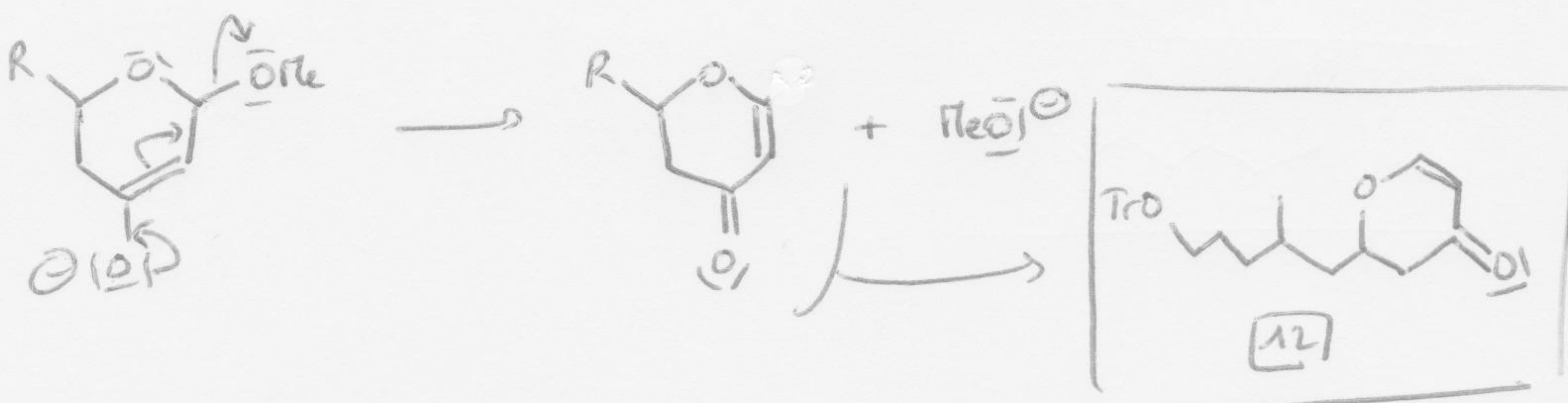
Venir la repasser avec la formule de [10] d'après ds la suite de l'énoncé.

B36 $[\text{F}]^-$ agit comme nucléophile sur le silicium.

la formation d'un intermédiaire pentacoordonné suppose que le nucléophile se lie au silicium avant le départ du groupe partant.



B37 On observe une élimination d'un ion méthanoate

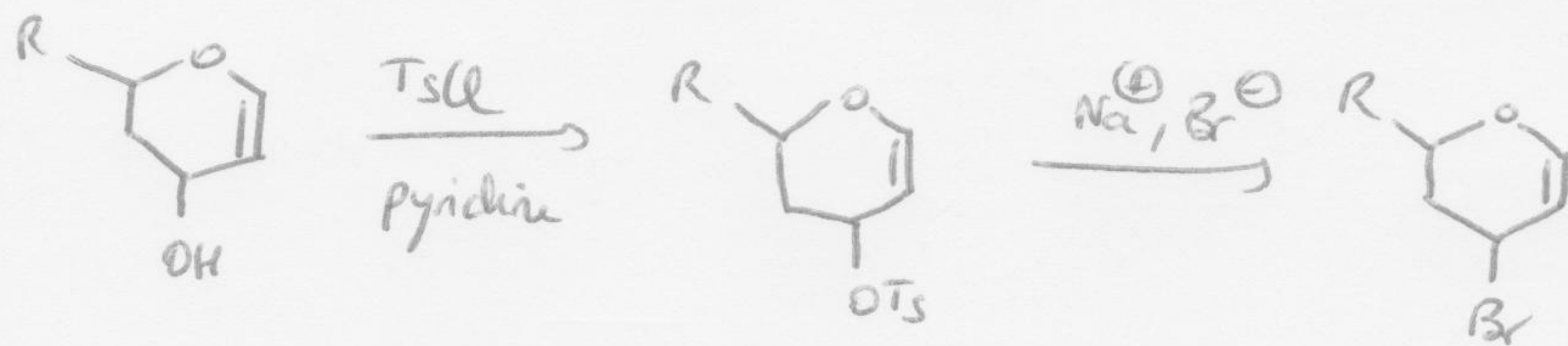


AN+E impossible sur les carbones tétraédriques (AX₃) car il dépasserait l'octet. Mais possible par Si qui peut être hypervalent. (11)

B4 - REARRANGEMENT D'UN BROMURE D'ALLYLE

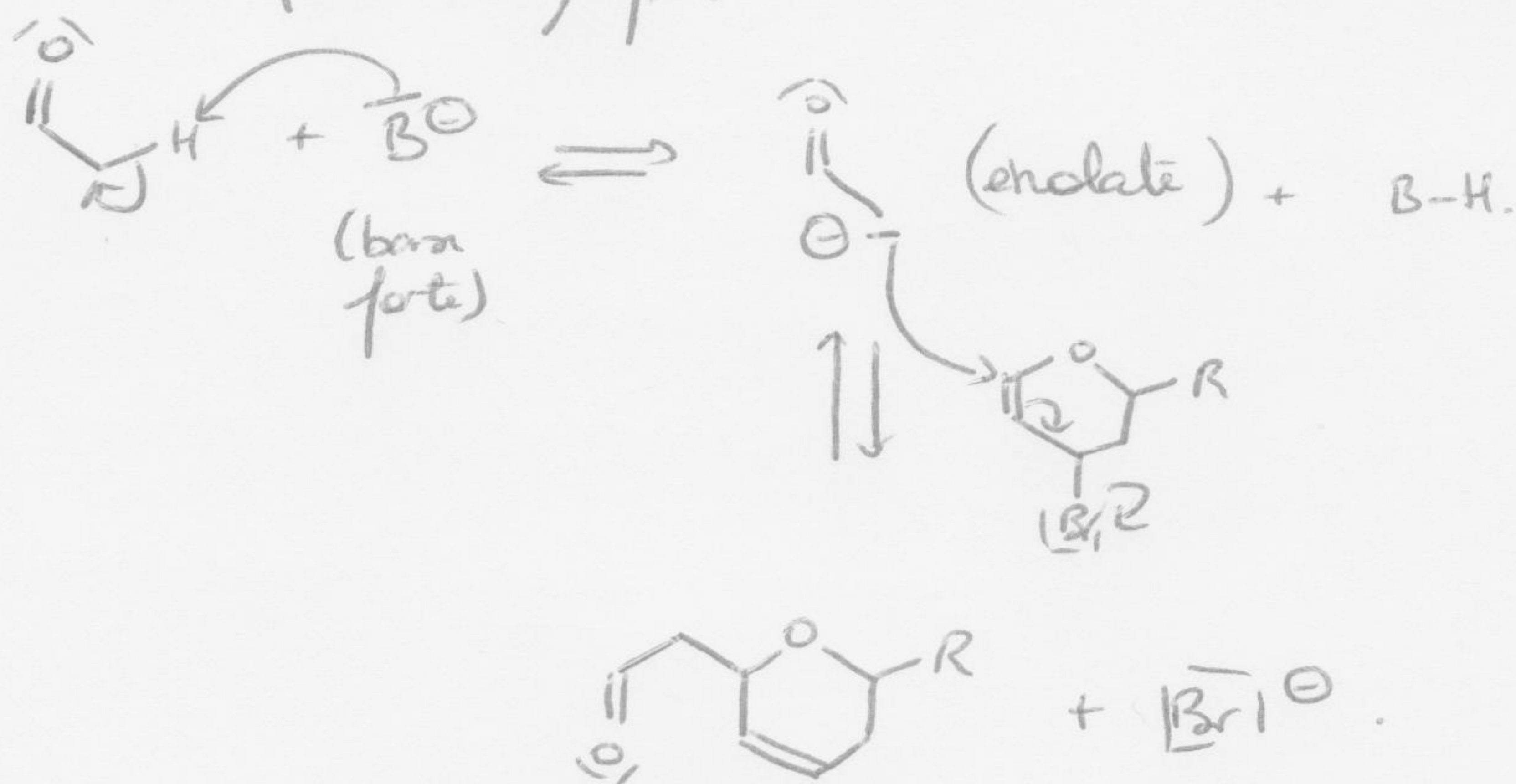
(B41) La transformation d'un alcool en un dérivé bromé peut se faire en 2 étapes :

- d'abord, formation d'un tosylate (meilleur partant que -OH)
- substitution du groupe tosylate par un ion bromure.



Possibilité également d'utiliser un réactif inorganique comme PBr_3 ou PBr_5 .

(B42) Le milieu basique permet de créer un site nucléophile en α du groupe aldéhyde de l'éthanal. Ce site nucléophile agit sur l'électrophile allylique.



La seconde étape doit être cinétiquement déterminante au vu de l'information sur l'ordre partiel

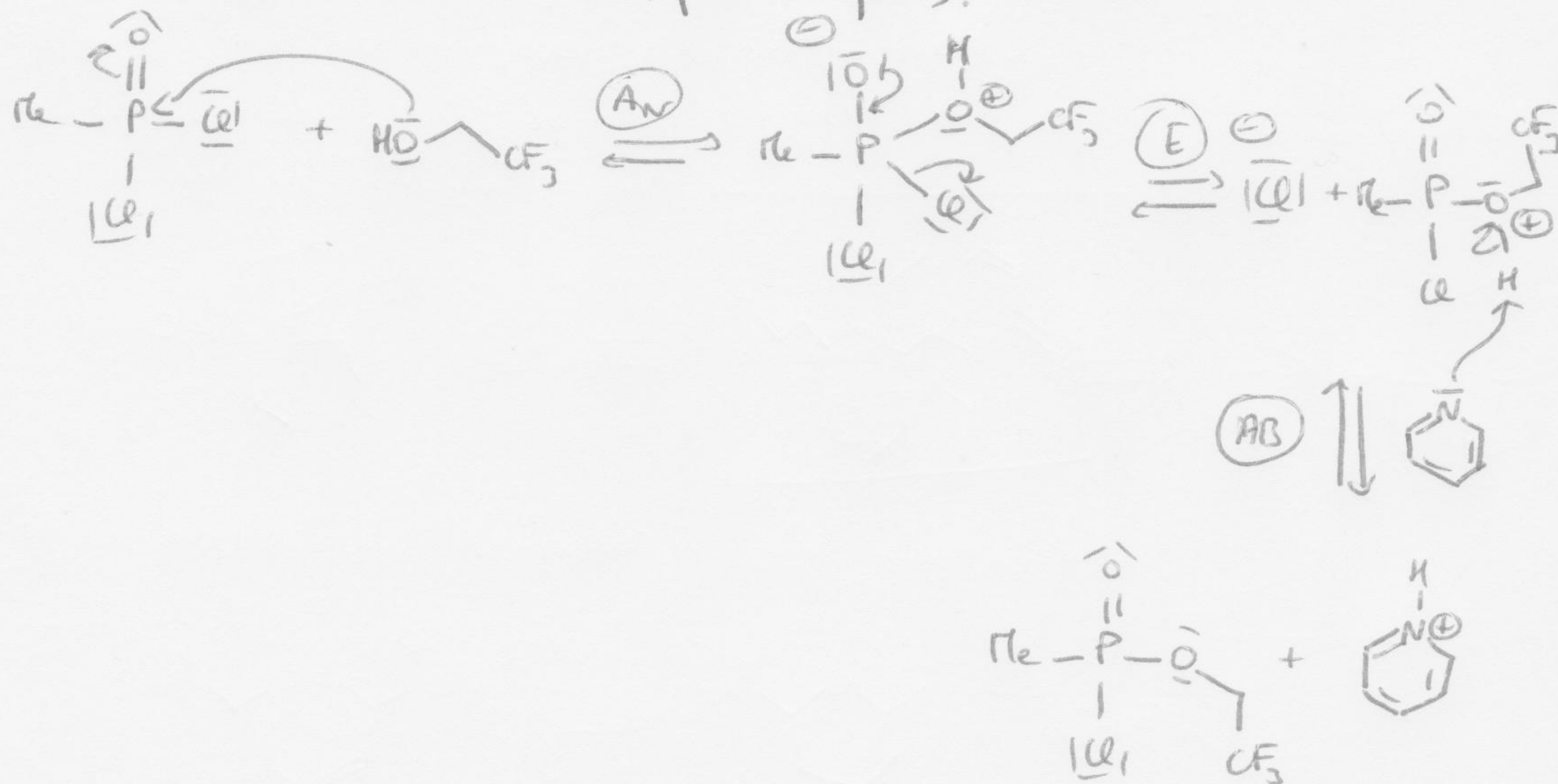
$$v \approx v_2 = k_2(\text{enolate})(PBr_3)$$

L'intermédiaire réactionnel enolate est stabilisé par mésomerie.



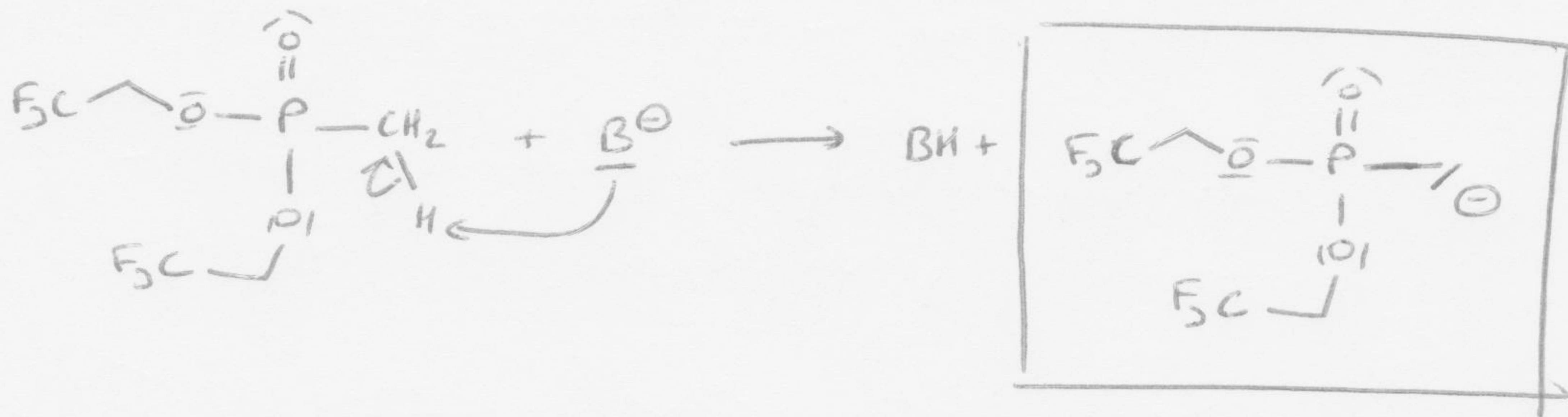
(B43) Les chlorures d'allyle réagissent avec les nucléophiles selon un mécanisme $A_N + E$, sans activation de l'électrophile.

Par analogie : (mécanisme répété 2 fois).

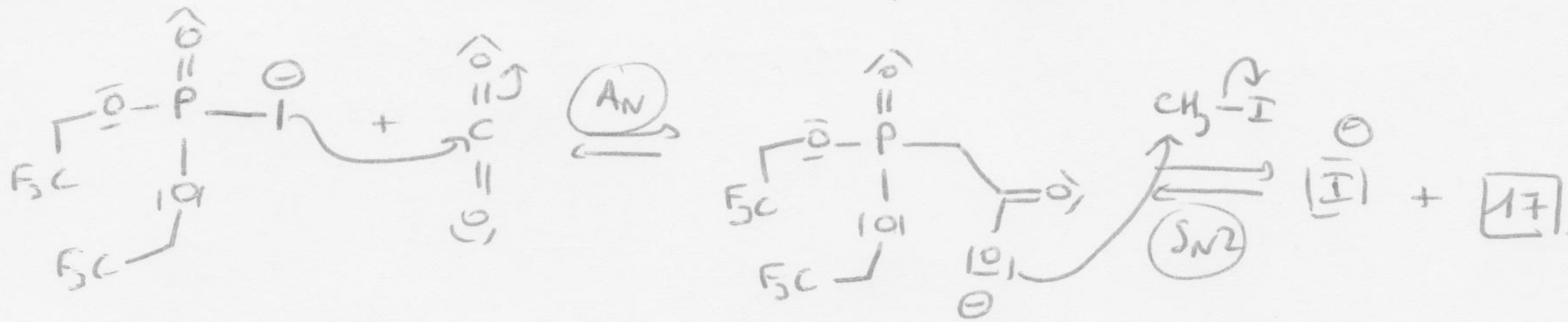


P peut dépasser l'octet, d'où la possibilité d'intermédiaires pentavalents. (comme silicium)

B44) Par analogie avec la préparation de l'ylure de phosphore dans la réaction de Wittig, la structure de l'intermédiaire est:

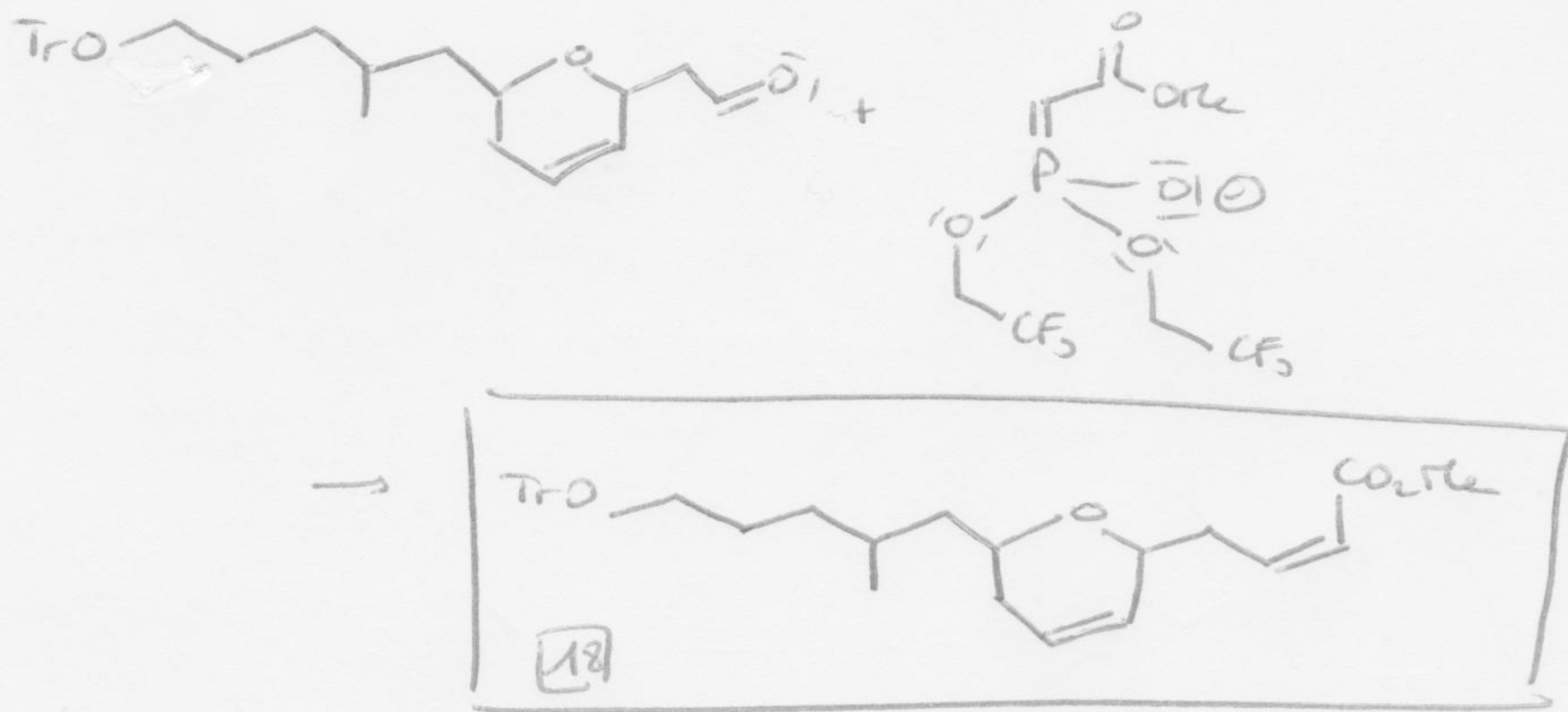


Le composé agit ensuite sur CO_2 (analogie avec l'action d'un organomagnésien sur CO_2). Puis le carboxylate agit sur l'électrophile $\text{CH}_3\text{-I}$ (dérivé halogéné d'alcane) par $\text{S}_{\text{N}}2$.



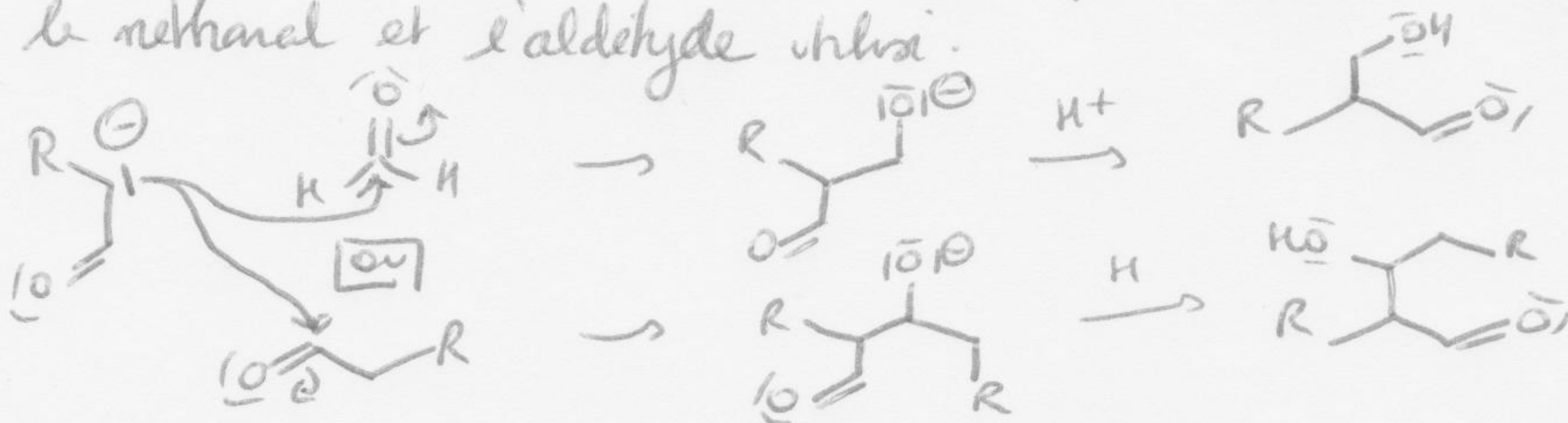
B45) Il y a de nouvelles formations d'un ylure de phosphore par déprotonation de [17] sur l'atome de carbone en alpha du phosphore. La forte nucléophilie de Bu-Li est ici gênante, car ce composé pourrait agir sur les autres électrophiles de [17] comme l'estiv.

B46) Il se produit une réaction analogue à celle de Wittig.



B47) La tritylation a permis de protéger le groupe alcool. Celui-ci aurait pu réagir lors de différents étaps comme la formation du dernier bromé (12 → 13).

B48) En milieu basique, l'aldéhyde peut donner 1 an énolate nucléophile. En présence de méthanal, cet énolate peut s'additionner sur 2 électrophiles: le méthanal et l'aldéhyde initial.



B49



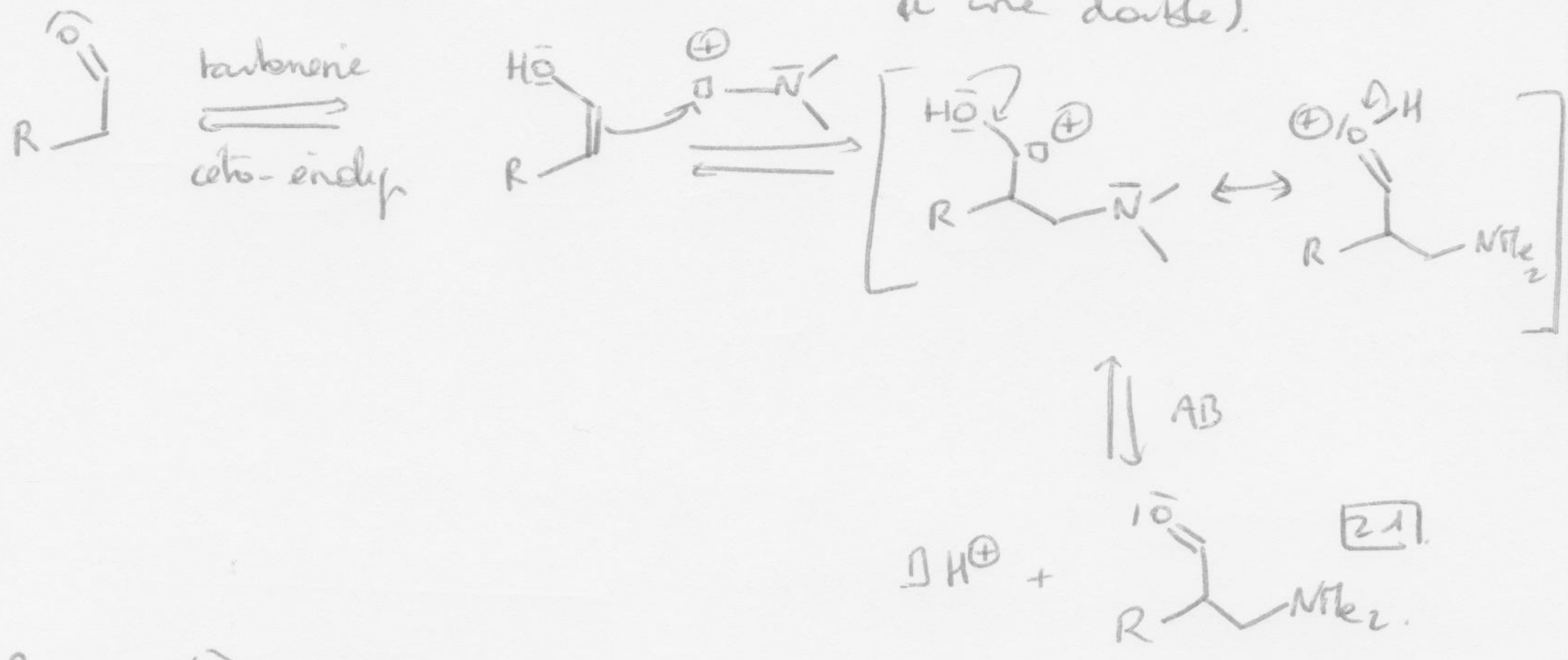
3 sites électrophiles : les 2 groupes méthyles (car liés à N⁺) et le site carbocationique.

Le document montre que le site carbocationique est le plus électrophile (c'est celui qui est utilisé pour obtenir 21).

B410

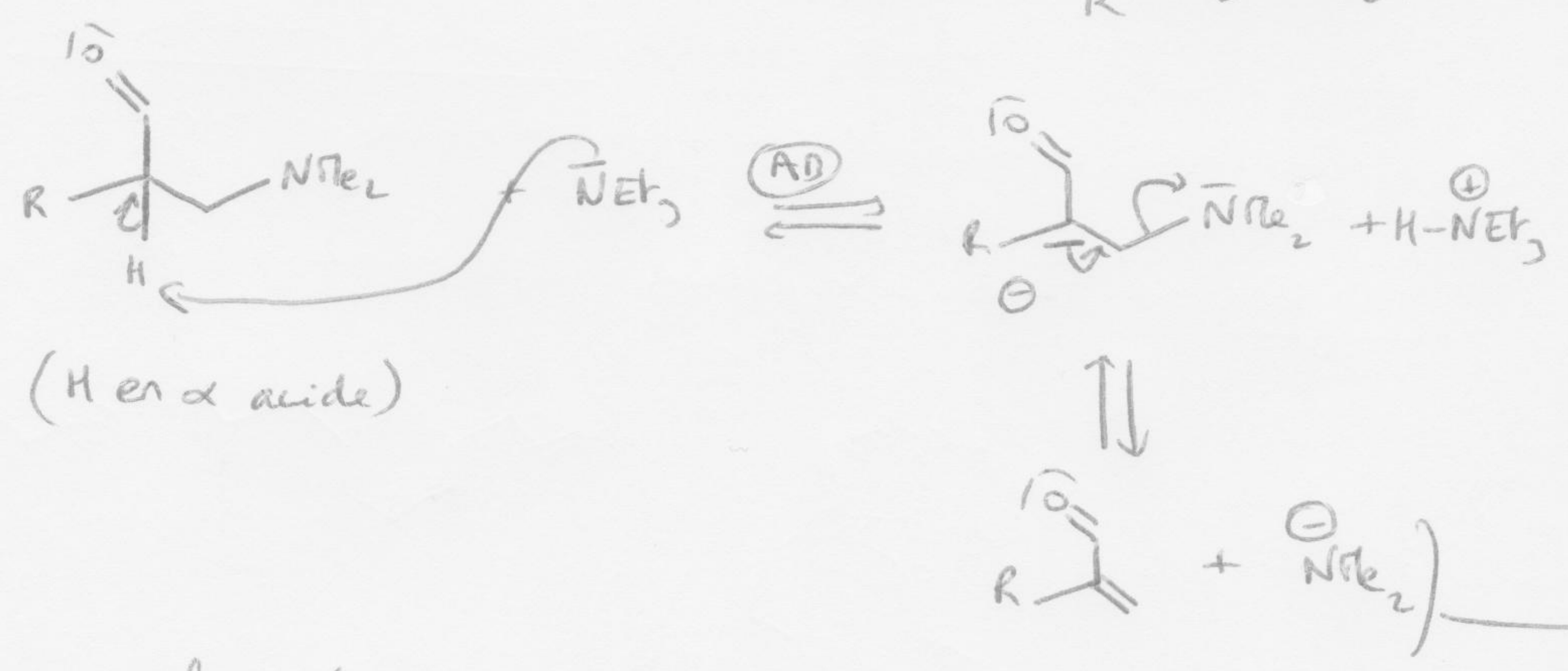
Formation de 21 : addition de l'énol sur le site carbocationique du sel. (AN)

Formation de 22 : β-élimination (passage d'1 liaison simple à une double).



La double liaison récupère la liaison du site au pied de l'oxygène. Le carbocation est stabilisé par délocalisation.

Puis



Analogie avec la cotation par mécanisme E1cb.

Amidure = base forte → réagit avec l'acide faible ammonium H-NMe₃⁺.

Comme par la cotation, l'obtention d'un système conjugué π-σ-π est favorisée par la formation de l'énol.

B411

Obtention d'un énol en α de l'aldéhyde (comme dans 22).

