

Partie A: l'électron en chimie, de l'atome au métal

A1. DE L'ATOME À LA MOLECULE

A11) F:  $1s^2 2s^2 2p^5$   
 H:  $1s^1$  } configurations électroniques avec OA de valence soulignées.

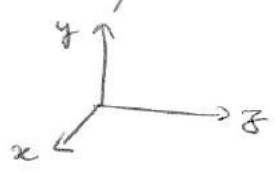
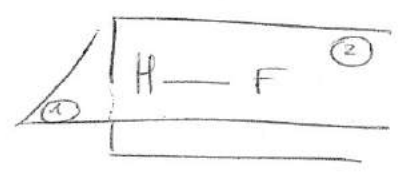
A12)  $\chi_F > \chi_H \Rightarrow$  les OA de valence de F sont plus basses que celle de H.

A13) Pour pouvoir faire interagir 2 OA, il est nécessaire que:  
 ① leur recouvrement soit non nul.  
 ② l'écart d'énergie ne soit pas trop élevé.

A14) Le fort écart énergétique entre  $2s(F)$  et  $1s(H)$  entraîne une interaction négligeable de ces OA, malgré un recouvrement non nul.

Pour déterminer les OA pouvant interagir, on peut détecter les cas d'orthogonalité en utilisant les opérateurs de symétrie de l'édifice à construire (H-F)

H-F est linéaire: 2 plans orthogonaux suffisent à étudier les symétries.



⚠ le plan médian H-F n'est pas un élément de symétrie de H-F (H ≠ F !!!)

	$1s(H)$	$2s(F)$	$2p_x(F)$	$2p_y(F)$	$2p_z(F)$
Représentat					
①	S	S	S	A	S
②	S	S	A	S	S

interaction négligeable

seuls dans leur groupe de symétrie → non liés

A15)

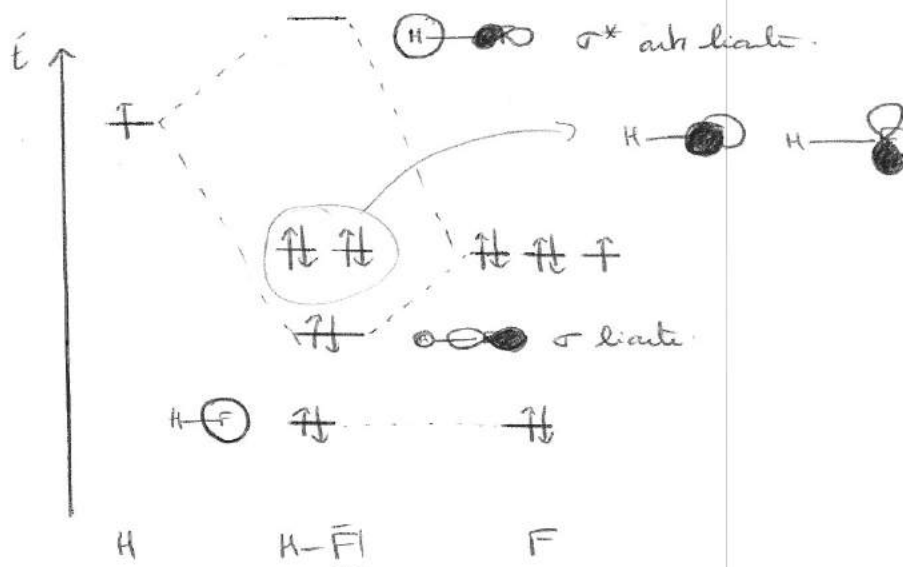
Seule interaction à considérer:

$2p_z(F)$  avec  $1s(H)$

interaction  $\sigma$  (recouvrant sur l'axe de liaison) ①

A16) H apporte 1 e<sup>-</sup> de valence, F en apporte 7.  
 ⇒ HF possède 1+7 = 8 e<sup>-</sup> de valence.

A17) Les électrons peuplent les OM par ordre croissant d'énergie



A18) 2 e<sup>-</sup> occupent l'OM σ liant (les 3 autres OM occupées sont non liantes).

Il n'y a aucun e<sup>-</sup> dans l'OM anti-liant.

⇒ indice de liaison = 1 comme p<sup>r</sup> le modèle de Lewis  
 $\text{H}-\underline{\text{F}}$

### A.2 L'ELECTRON SOLVATE DANS L'AMMONIAC

A21) Les solvants de forte permittivité semblent engendrer 1 absorption maximale à des longueurs d'onde faibles. ( $\epsilon_r \uparrow \Rightarrow \lambda_{\text{max}} \downarrow$ )  
 ⇒  $\lambda_{\text{max}}(\text{eau}) < 250 \text{ nm} \Rightarrow$  domaine ultra-violet

D'après les spectres, comme  $\epsilon_r \uparrow \Rightarrow \lambda_{\text{max}} \downarrow$  et p<sup>r</sup>  $\epsilon_r(\text{eau}) > \epsilon_r(\text{NCC})$  alors  $\lambda_{\text{max}}(\text{eau}) < \lambda_{\text{max}}(\text{NCC})$

A22) De la même façon,  $\epsilon_r(\text{toluène}) < \epsilon_r(\text{DCE})$   
 ⇒  $\lambda_{\text{max}}(\text{toluène}) > \lambda_{\text{max}}(\text{DCE})$   
 Ls 2250 nm.

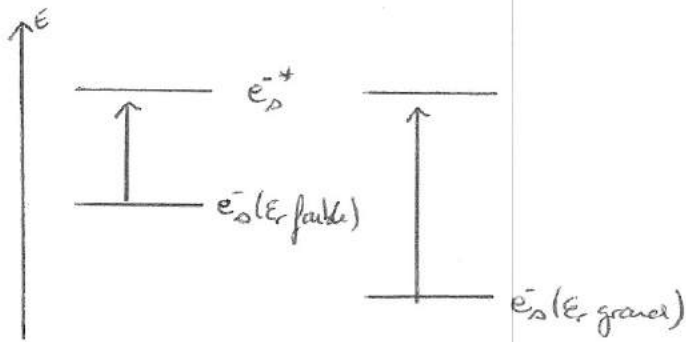
⇒  $\lambda_{\text{max}}(\text{toluène}) \in$  infrarouge

A23) Le photon absorbé transporte une énergie  $\epsilon = h\nu = E(\bar{e}_s^*) - E(\bar{e}_s)$   
 ↓ dépend du solvant      ↓ suppose indépendant du solvant

⇒  $E(\bar{e}_s)$  se dépendante du solvant.

$$\phi = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\max}} \Rightarrow$$

$\lambda_{\max}$  élevée  $\Rightarrow \phi = h\nu$  faible



Un solvant de grande permittivité stabilise l'électron solvate.  
 $\Rightarrow \epsilon$  plus grand.

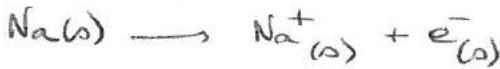
La force électrostatique  $\vec{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d^2} \vec{u}$

$\vec{u}$  vector unitaire

Si  $\epsilon_r$  est élevé, la force d'attraction cation- $e^-$  est plus faible  $\Rightarrow$  l'électron est moins attiré par des charges positives dans un solvant dipolaire ( $\epsilon_r$  élevé).

$\Rightarrow$   $e_s^-$  est + stable si  $\epsilon_r$  est élevée.

**A24** Le sodium est 1 métal alcalin. Il est donc très réducteur. Il perd facilement un  $e^-$  ce qui lui permet d'obtenir une structure de gaz noble.



(s) = solvate par l'ammoniac (et non pas solide).

**A25** D'après la relation de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon(800nm) l \cdot [e_s^-]$$

à  $t=0$ ,  $A = 0,298 \Rightarrow [e_s^-]_0 = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0,298}{4700 \times 1}$

$$[e_s^-] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$\epsilon$  est donné au début de l'énoncé.

**A26** Si la cinétique est d'ordre 2, alors

$$\begin{cases} v = -\frac{d[e_s^-]}{dt} & \text{par définition} \\ v = k [e_s^-]^2 & \text{si la loi de vitesse est d'ordre 2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow -\frac{d[e_s^-]}{dt} = k [e_s^-]^2 \quad [e_s^-] = \frac{A}{\epsilon l} \Rightarrow -\frac{dA}{dt} = \frac{k}{\epsilon l} A^2$$

Après séparation des variables (A et t) et intégration:

$$\int_{A_0}^A -\frac{1}{A^2} dA = \int_0^t \frac{k}{\epsilon l} dt \Rightarrow \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} = \frac{k}{\epsilon l} t$$

⚠ Le sujet incite à utiliser la méthode intégrale, donc à intégrer la loi de vitesse.

⚠ Attention on aurait pu sinon tracer  $(-\frac{dA}{dt})$  en fonction de  $A^2$ . La trace aurait donné une droite de coef directeur positif ( $\frac{k}{\epsilon l}$ ) en cas de succès de l'hypothèse (3)

Cette hypothèse d'ordre 1 est validée si  $\frac{1}{A} = f(t)$  est une droite croissante.

$$\left. \begin{array}{l} Y = \frac{1}{A} \\ X = t \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{modèle: } Y = \frac{k}{\epsilon l} X + \frac{1}{A_0} \\ \text{régression linéaire: } Y = 9,35 X + 335 \end{array}$$

Coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9994 \Rightarrow$  modèle et expérience assimilables.

ordre 2 validé  $\Rightarrow \frac{k}{\epsilon l} = 9,35 \Rightarrow \boxed{k = 4,4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\mu\text{s})^{-1}}$

(A27) (A27.1) Par analogie, la trace  $\frac{1}{A} = f(t)$  sur l'intervalle  $[0; 3,5] \mu\text{s}$  donne un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,9649$ .

$\Rightarrow$  la trace est pas linéaire  $\Rightarrow$  l'ordre 2 ne convient pas.

(A27.2) Si 2 processus sont en compétition.

$$- \frac{d[\text{e}_s^-]}{dt} = k_1 [\text{e}_s^-] + k_2 [\text{e}_s^-]^2$$

$$A = \epsilon l [\text{e}_s^-] \left\{ \begin{array}{l} - \frac{dA}{dt} = k_1 A + \frac{k_2}{\epsilon l} A^2 \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{A} \times \left( - \frac{dA}{dt} \right) = k_1 + \frac{k_2}{\epsilon l} A$$

$$Y = k_1 + \frac{k_2}{\epsilon l} X$$

En traçant  $-\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = f(A)$ , on doit obtenir une droite de coefficient directeur positif  $\left( \frac{k_2}{\epsilon l} \right)$  et d'ordonnée à l'origine positive  $(k_1)$ .

Modèle:  $Y = k_1 + \frac{k_2}{\epsilon l} X$

Expérience:  $Y = 3,28 + 69,5 X$  avec  $R^2 \approx 1$ .  
hypothèse validée.

(A27.3) Par identification de l'équation modèle et de la droite de régression.

$$\boxed{k_1 = 3,28 (\mu\text{s})^{-1} = 3,28 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}}$$

$$k_2 = 69,5 \times \epsilon l = 327 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\mu\text{s})^{-1}$$

$$\boxed{k_2 = 3,27 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Soit une espèce X consommée par 2 processus compétitifs (non élémentaires ici)  
 $X \rightarrow P_1$  avec  $v_1 = k_1 X$   
 $X \rightarrow P_2$  et  $v_2 = k_2 [X]^2$

alors  $\frac{d[X]}{dt} = -v_1 - v_2$

$$- \frac{d[X]}{dt} = v_1 + v_2$$

$$- \frac{d[X]}{dt} = k_1 [X] + k_2 [X]^2$$

$$1 \mu\text{s} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$1 (\mu\text{s})^{-1} = \frac{1}{1 \mu\text{s}}$$

$$= \frac{1}{1 \cdot 10^{-6} \text{ s}}$$

$$1 (\mu\text{s})^{-1} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

A3 - REACTIONS DE TRANSFERT D'ELECTRONS.

(A31) la puissance fournie par un générateur est  $P = u \cdot i$ .  
 l'énergie déduite peut être mesurée sur une durée  $dt$  et donc  $\delta W_e = u \cdot i \cdot dt$ .

or  $i = \frac{dq}{dt} \Rightarrow i dt = dq = n \cdot d\xi \cdot F$   
 charge de charge transférée au courant (pointing to  $n \cdot d\xi \cdot F$ )  
 charge d'une mole d' $e^-$  (pointing to  $F$ )

Energie fournie par le générateur:  $\boxed{\delta W_e = e \cdot n \cdot F \cdot d\xi}$

Δ d'après la notation, il n'est pas la q<sup>t</sup> de matière de  $e^-$  ayant été déduite, mais le "nombre stoich" de  $e^-$  de la combinaison linéaire des  $1/2$   $q^o$  de

(A32) D'après le premier principe,  $dU = \delta W + \delta Q = \delta W_p + \delta W_e' + \delta Q$ .

avec  $\delta W_e' = -\delta W_e$   
 reçu par pile (pointing to  $\delta W_e'$ )      fourni par pile (pointing to  $\delta W_e$ )  
 $\delta W_p = -pdV = -d(PV)$  si P est constante (P = P<sub>ext</sub> = cte)  
 travail des forces pressantes (pointing to  $\delta W_p$ )      travail reçu par le syst chimique (pile) (pointing to  $\delta W_e'$ )

$\Rightarrow dU + d(PV) = dH = -\delta W_e + \delta Q$

D'après le second principe,  $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c = \frac{\delta Q^{rev}}{T_{ext}}$

$T = T_{ext} = cte \Rightarrow dS = \frac{dH + \delta W_e^{rev}}{T} \Rightarrow T dS = dH + \delta W_e^{rev}$

comme  $T = cte$ ,  $T dS = d(TS) \Rightarrow -dH + d(TS) = \delta W_e^{rev}$   
 $-dG = \delta W_e^{rev}$

Dans un système siège d'une unique transformation chimique, les seuls variables (T, P et  $\xi$ ) suffisant à décrire l'état du système:

$G(T, P, \xi) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi$

$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi = \Delta_r G \cdot d\xi$

Au final,  $dG = \Delta_r G \cdot d\xi = -\delta W_e^{rev} = -n F e d\xi$

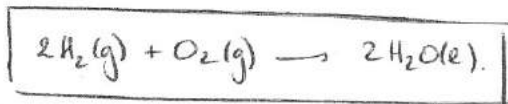
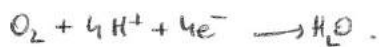
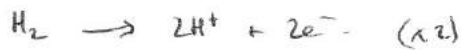
$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G = -n F e}$

le sujet aurait dû préciser 2 hypothèses de travail:  
 ⊗ P = P<sub>ext</sub> = cte  
 ⊗ T = T<sub>ext</sub> = cte  
 (voir cours)  
 ⊗ fonctionnement réversible  
 Il est possible de calculer dS sur n'importe quel chemin. S est une fonction d'état. Sa variation dS ne dépend pas du chemin suivi.

) T cte et P cte.

A33) Dans le cas de la pile à combustibles dihydrogène/air, le système est non polluant car le produit de l'énergie en fabriquant de leur perdant son fonctionnement.

A34) L'énoncé précise que les réactifs sont  $H_2$  et  $O_2$ . Il convient d'écrire les demi-éq. faisant en 2 réactifs:



combinés avec  
4e<sup>-</sup> échangés (n=4)

A35)  $\eta = \left| \frac{\text{énergie électrique fournie}}{\text{énergie thermique échangée}} \right| = \left| \frac{nFe \cdot d\mathcal{E}}{\Delta_r H \cdot d\mathcal{E}} \right| = \left| \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \right|$

A36) Il convient de faire l'approximation de mélanges idéaux:

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$$

loi de Hess  $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(H_2O, l) - 2\Delta_f H^\circ(H_2, g) - \Delta_f H^\circ(O_2, g)$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -571,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

= 0 ce sont les états standard de référence des éléments O et H.

Par ailleurs, l'énoncé précise que  $P = P^\circ$ , et les composés sont purs ce qui invite à comprendre que le système doit être à l'état standard.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

per cette indication  
fournie par les cheveux

$$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(H_2O, l) - 2S_m^\circ(H_2, g) - S_m^\circ(O_2, g)$$

$$\Delta_r S^\circ = -327 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\eta = \left| \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} \right| = \frac{474}{572} = 82\% \quad \text{Rendement assez correct}$$

A37) En utilisant la relation mentionnée en A32 et avec l'hypothèse  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ = -nF e^\circ$ .

$$-474 \cdot 10^3 = -4Fe \Rightarrow \boxed{e^\circ = 1,23V}$$

A38) la résistance interne de la pile (chute ohmique) limite la tension délivrée, aussi que d'éventuels surtensions.

la question est liée par les cheveux vu qu'on ne sait pas de quelle pile à combustible et de quelle batterie on parle...

le sujet annonce enfin les hypothèses de travail...

Cours:  $\delta Q_{T, P, e} = \Delta_r H \cdot d\mathcal{E}$   
(transfert thermique à T, P, d $\mathcal{E}$ )

l'approximation de mélanges idéaux n'est pas valable p-G et S!

per l'énoncé est mal posé!!!

(mais non atteint avec de nombreux systèmes réels)

En dehors de ce sujet, ne jamais dire que  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$  car  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$   
 $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$   
 dépend de T, P, S dépend de T, P dépend de P et S

(A39) Les 32 cellules en série sont parcourues par le même courant.  
 Pendant 100h ( $= 3,6 \cdot 10^5$  s), la charge électrique débitée  
 est donc  $I \cdot \Delta t = 7,2 \cdot 10^7$  C  $\xrightarrow{\text{représente}}$  746 mol d' $e^-$  échangés.

Par 1 mole de  $H_2$  consommée, il faut 2 moles d' $e^-$ .

$$\Rightarrow n_{e^-} = 2 n_{H_2} \Rightarrow n_{H_2 \text{ consommée}} = 373 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{Masse de } H_2 = 746 \text{ g}}$$

$$\times M_{H_2} = 2,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### A4 - LES METAUX

(A41)  $e^-$  mobiles  $\Rightarrow$  conduction électrique.

Par ailleurs, les métaux présentent un "éclat métallique" et une  
 bonne conduction thermique.

(A42) Une maille cfc d'argent contient 4 atomes d'argent ( $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$ )  
 Le volume de la maille est  $a^3$ .

L'arête de la maille est reliée au rayon métallique de l'argent.

$$a\sqrt{2} = 4R_{Ag} \Rightarrow a = 2\sqrt{2} R_{Ag} = 407 \text{ pm}$$

masse volumique : 
$$\rho = \frac{4 M_{Ag}}{N_A \cdot a^3} = \frac{M_{Ag}}{4\sqrt{2} N_A \cdot R_{Ag}^3} = 10,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

c'est un métal  
 très dense.

$$(d = 10,6 \text{ cc})$$

$$\rho_{eau} = \underline{\underline{1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}}$$

(A43) ① Alliage d'insertion: les atomes de l'élément accueilli occupent  
 les cavités de métal hôte.

Alliage de substitution: les atomes de l'élément accueilli  
 occupent des positions utilisées normalement  
 par les atomes du réseau hôte.

② Sites octaédriques

\* def: cavité délimitée par 6 sphères situées aux sommets  
 d'un octaèdre.

\* positions ds 1 réseau cfc  $\rightarrow$  centre du cube  
 $\rightarrow$  milieux des arêtes

Sites tétraédriques

\* def: cavité délimitée par 4 sphères situées aux sommets  
 d'un tétraèdre

\* positions ds 1 réseau cfc aux quarts ds diagonales  
 du cube à partir ds sommets  
 (ou dire centres ds 8 cubes d'arête  $a/2$ )



Représentations → voir cours.

③ Condition d'habitabilité d'un site tétraédrique:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Ag} + R_T \Rightarrow R_T = 32 \text{ pm.} \quad (\text{tangence sur le } \frac{1}{4} \text{ de diagonale du cube})$$

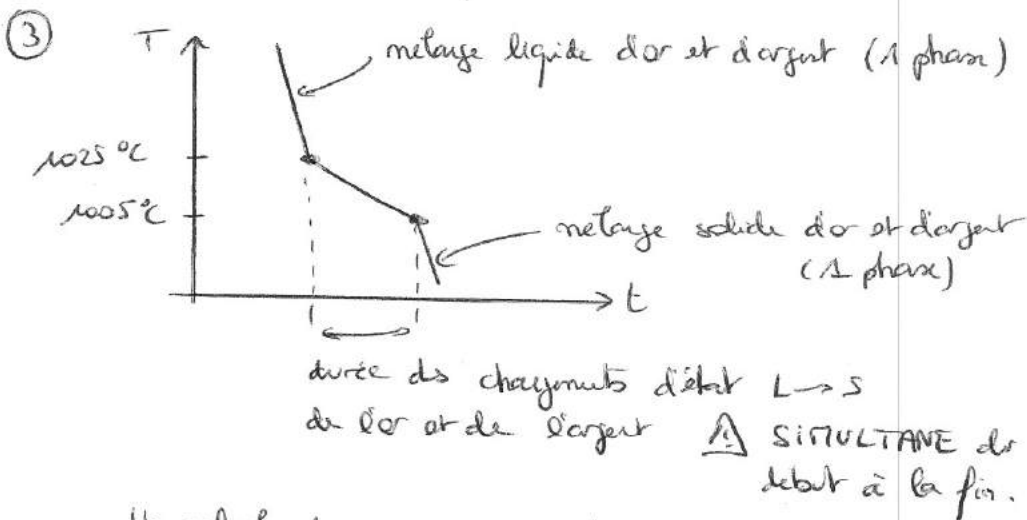
Condition d'habitabilité d'un site octaédrique

$$\frac{a}{2} = R_{Ag} + R_O \Rightarrow R_O = 60 \text{ pm.} \quad (\text{tangence sur une } \frac{1}{2} \text{ arête})$$

Conclusions: L'atome d'or ne peut s'insérer dans aucun des 2 sites  $\Rightarrow$  c'est un alliage de substitution

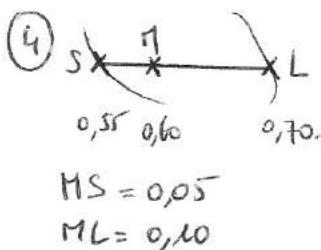
(A44) ① (1) = liquidus =  $t^{\circ}$  de fin de fusion.  
 (2) = solidus =  $t^{\circ}$  de début de fusion ) d.s. mélange initial brut solide.

② L'absence de segment horizontal (eutectique) prouve de conclure à la miscibilité totale des 2 métaux à l'état solide (et à l'état liquide)



Un calcul de variance permettrait de montrer que la température dispose d'un degré de liberté tout au long du refroidissement malgré la fixation de la pression.

Pdt la solidification (exothermique), le refroidissement est ralenti.



Théorème des moments cinétiques.

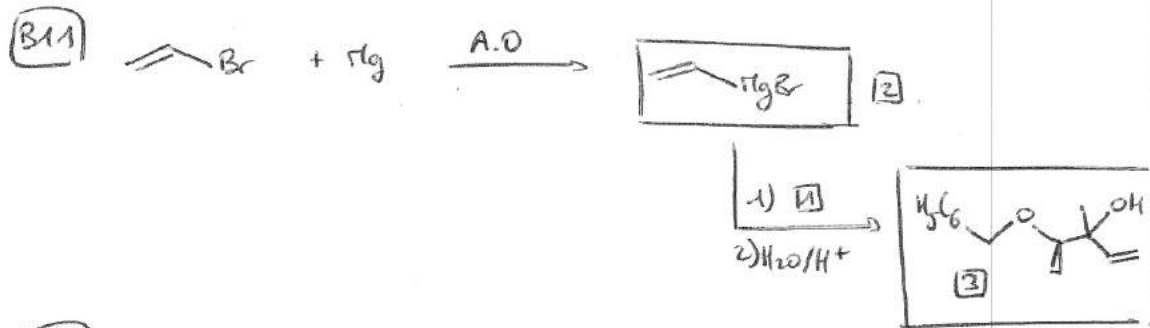
$$\begin{cases} n_{\text{or}}^{\text{a}} MS = n_{\text{or}}^{\text{e}} ML \\ n_{\text{or}}^{\text{a}} + n_{\text{or}}^{\text{e}} = 10 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{or}}^{\text{a}} = 6,7 \text{ mol} \\ n_{\text{or}}^{\text{e}} = 3,3 \text{ mol} \end{cases}$$

70% de la  $q^{\text{t}}$  de matière en phase liquide et de l'argent:  $n_{\text{Ag}}^{\text{e}} = 2,3 \text{ mol}$   
 45% ————— en phase solide = or  $\Rightarrow n_{\text{Au}}^{\text{a}} = 3,0 \text{ mol}$



# Partie B: Synthèse de la citrioviridine

## B1 - SYNTHÈSE DE L'INTERMÉDIAIRE 7



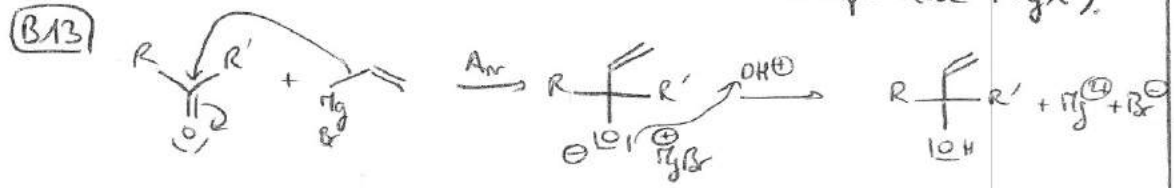
### (B12) Précautions relatives à l'exothermicité des réactions:

- Addition goutte - à - goutte (per de réactif à la fois)
- Diluer. (vitrose plus modérée)
- Refroidissement à 0°C.

⚠ l'aspect exothermique est très souvent oublié!

### Précautions relatives aux réactions pouvant détruire R-CH=CH-HgBr.

- Garde à chlorure de calcium anhydre (captur. vapeur d'eau)
  - THF anhydre
  - Magnésium séchés à la flamme
  - Argon
- (diminuer la q<sup>t</sup> d'eau qui réagit par R<sup>o</sup> acido-basique avec R<sub>2</sub>HgX).



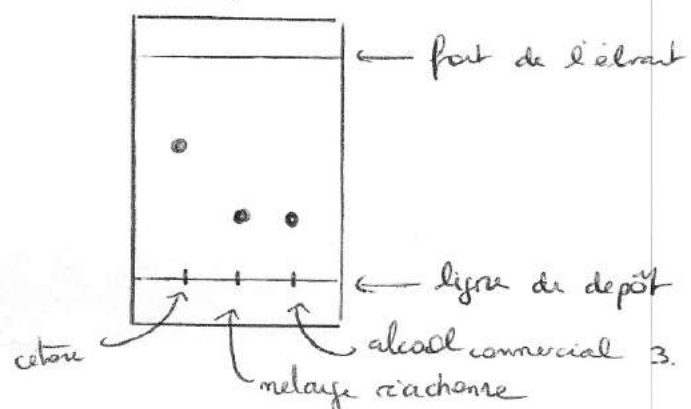
(B14) CCM: \* But = vérifier que la cétone a été totalement convertie.

\* Flux en oeuvre: dépôt des solides sur la ligne de base. Migration dans une cure saturée d'éluant.

Révélation: UV ou avec 1 réactif chimique

\* Généralement, la plaque de silice réagit fortement les composés avec lesquels il est possible d'établir des liaisons hydrogène  $\Rightarrow$  migration moindre de l'alcool, par rapport à la cétone.

CCM le principe (non demandé ici) est celui d'une migration sur le support à des vitesses différents en raison de forces intermoléculaires de chaque constituant avec la phase mobile et avec la phase stationnaire.



(B15) Le chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$ ) permet de réaliser l'hydrolyse avec un acide faible, de manière à éviter l'hydratation de l'alcène.

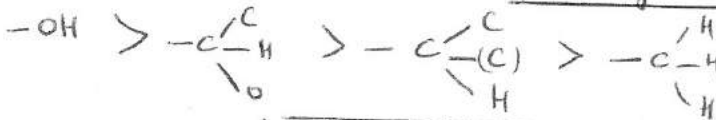
(B16) La présence du groupe cétone implique 2 possibilités pour l'approche de l'organomagnésien :



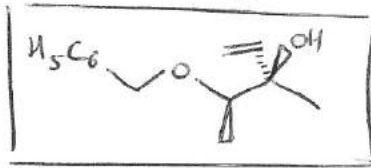
Ce sont deux diastéréoisomères.

Difficile d'affirmer qu'ils sont en même quantité, le groupe méthyle adjacent se voit d'avant, ce qui semble rendre plus facile l'accès par l'arrière. Cependant, on ne peut pas s'attendre à des différences de proportions importantes.

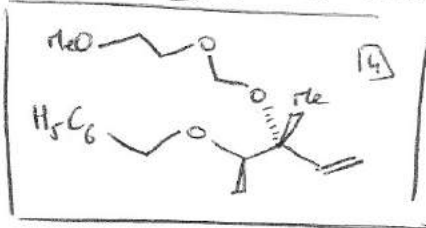
(B17) A partir des règles de préséance de Cahn, Ingold et Prelog :



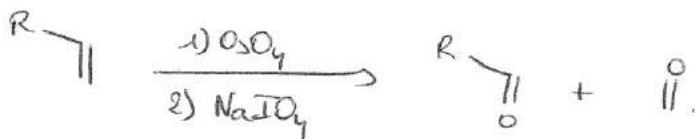
(R,R) et



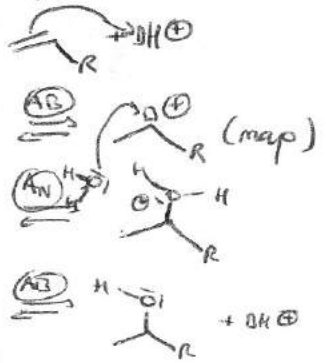
(B18) Il y a une substitution nucléophile bimoléculaire de l'alcool de (3) sur le dernier chlore primaire  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$



(B19) Pour couper la liaison double  $\text{C}=\text{C}$ , il faut réaliser une oxydation de Lemieux-Johnson



Hydratation de l'alcène :



Autre façon de le dessiner (R,R)

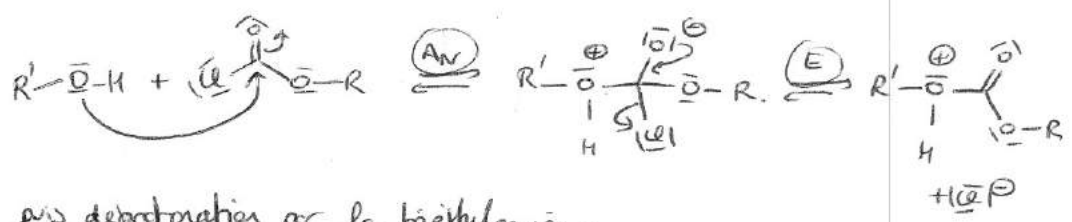


après rotation autour d'une liaison  $\text{C}-\text{C}$ .

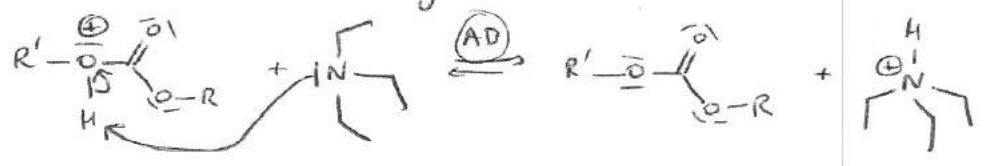
⚠ Penser à vérifier la réponse avec les quaterns suivants qui montrent la stéréochimie relative.

B2- SYNTHÈSE DE L'INTERMÉDIAIRE 12

B21



pas de protonation par la triéthylamine :



Triéthylamine  $NEt_3$  est une base classique de la chimie organique.

Activation du dérivé  $\delta$  inutile par analogie avec les chlorures d'acyle.

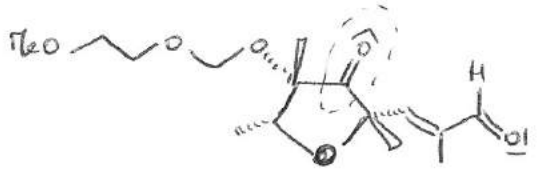
B22

Il faut réaliser une  $\beta$ -élimination sur dérivé halogéné sans action sur le groupe carbonaté ( $\alpha$  stér).

$\Rightarrow$  Bonne forte mais non nucléophile : LDA.  
(et chauffage).

B23

11  $\rightarrow$  12 est l'oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde. Selon l'oxydant utilisé, il y a un risque d'oxydation du groupe alcool secondaire également (en cétone).



Vérifier avec le nombre d'insaturations  
 $C_{15}H_{24}O_6 \rightarrow 4$  insat  
 3 liaisons doubles  
 1 cycle.

B24

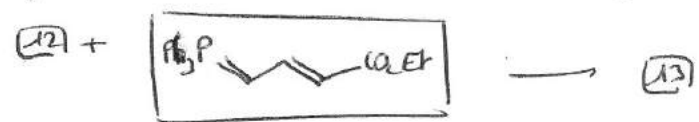
- (11)  $\delta$  à 5,74 ppm = H de la double liaison C=C.
- (12)  $\delta$  à 9,15 ppm = H du groupe aldéhyde  $R-CHO$
- $\delta$  à 6,69 ppm = H de la double liaison conjuguée.

B25

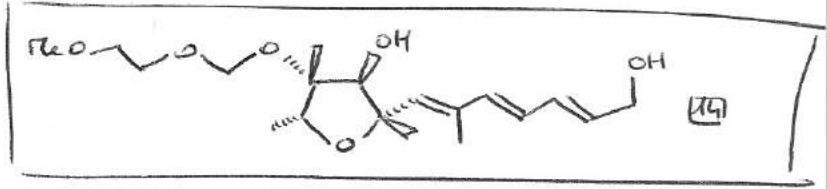
- (11) bande à  $3450\text{cm}^{-1}$  : absorption de la vibration d'élongation de la liaison O-H. (2 groupes alcools)
- (12) bande à  $1680\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation de C=O conjuguée.
- bande à  $3435\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation de O-H (1 alcool)

**B3 - ACCES À LA CITREOVIRIDINE.**

**B31** Pour créer une liaison double C=C à partir du groupe aldéhyde, il faut réaliser une réaction de Wittig.

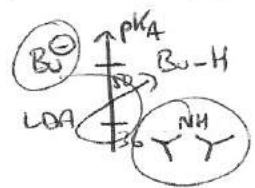


**B32** Le groupe ester a été réduit en alcool primaire :



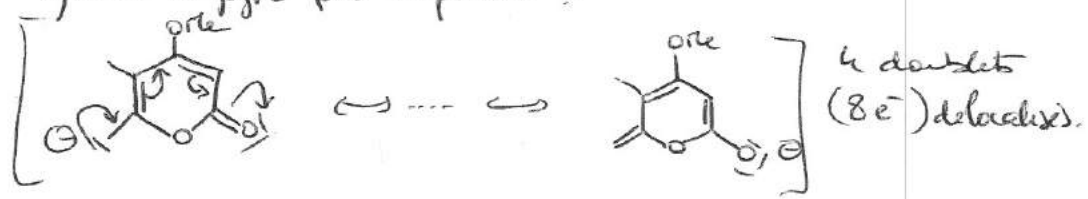
- B33**
- Oxydation de l'alcool primaire
  - Puis déprotection de l'alcool

**B34** Seule une base de pKa supérieur au pKa du couple du LAA peut convenir. ⇒ on utilise Bu-Li (butyllithium :  $Bu^- Li^+$ )

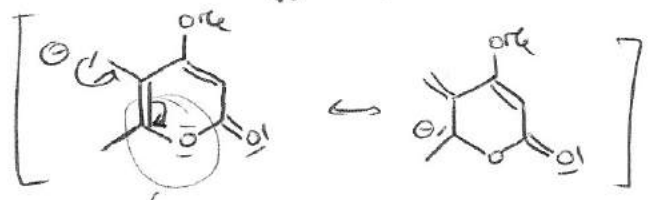


$K^o = 10^{pKa(base) - pKa(acide)} \approx 10^{14}$

**B35** En comparant la stabilité des 2 bases conjuguées envisagées, on constate que celle présentée par l'énorce présente un système conjugué plus important :



Avec la base suggérée par l'énorce :

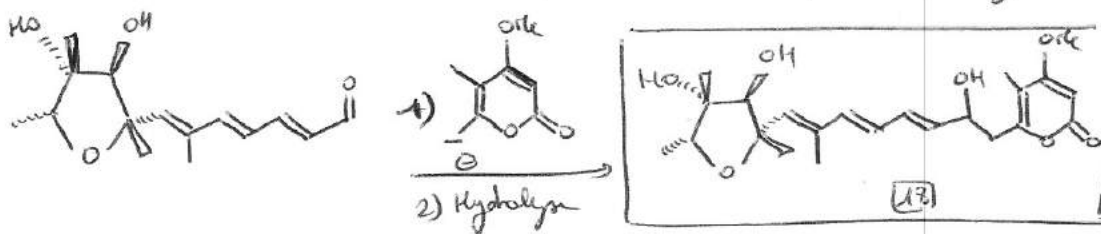


critère de délocalisation car la conjugaison DNL - σ - π se réalise ds le sens DNL vers π  
 ↓  
 donner                      accepter.

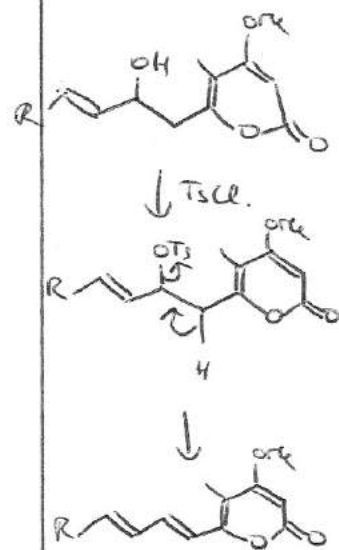
⚠ le sujet oublie de mettre le doublet non liant sur l'atome de carbone chargé  $^-$ . Ne faits pas pareil.

Je n'ai pas présenté toute les formels mesomeres, mais seulement montré les doublets qui seraient successivement déplacés.

(B36) Il y a addition du nucléophile (carbanion) sur l'aldéhyde



(B37) Le tosylate (ester sulfurique) ici conduit directement au produit d'aldolisation car le produit est particulièrement stabilisé (7 doubles liaisons conjuguées).



⚠️ Revoir addition de Michael où, au contraire d'ici, le carbanion (enolate) s'additionne sur un autre site électrophile des carbonyle conjugué