

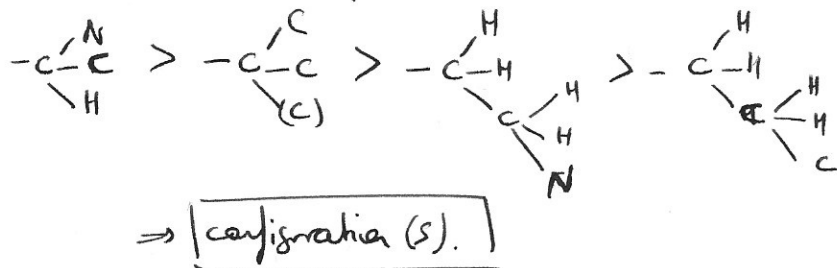
Chimie organique (PCSI + PC) – Catalyse par les complexes (PC)  
Changements d'état solide-liquide de mélanges binaires (PC)  
Cinétique (PCSI)

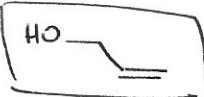
1 - SYNTHÈSE DE LA (-)-FLESEMBRINE.

**D1a)** (-)  $\Leftrightarrow$  substance lévogyre  
Partir de la racine savoir à avoir séparé 2 chiralités.

**D1b)** 2 centres stéréogènes indépendants (ici 2 carbones asymétriques)  
 $\Rightarrow$  4 stéréoisomères de configuration en raison de l'absence de symétrie interne.

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



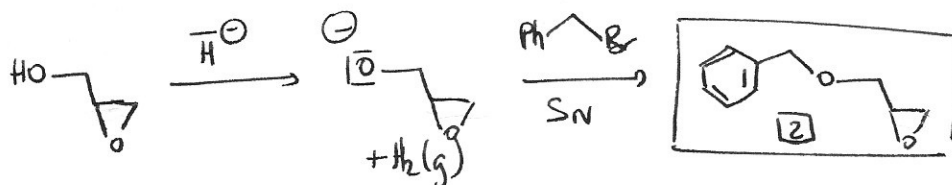
**D2)** Dérivé éthérique précurseur de l'époxyde :  prop-2-en-1-ol.

Alcool prioritaire devant la double liaison par la nomenclature (prendre -ol termine le nom de la molécule).

**D3a)** Il s'agit d'une synthèse de Williamson:

1) réaction acido-basique  $\Rightarrow$  formation d'un alcoolate Williamson.

2) SN sur le dérivé halogéné



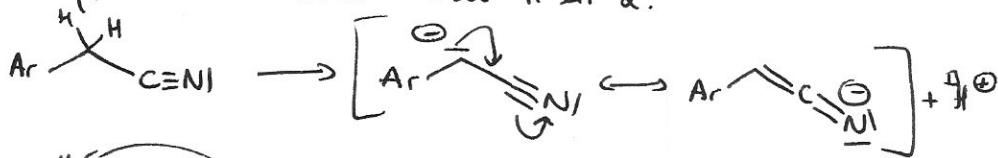
$\Delta$  Réaction non demandée : ne pas perdre de temps.

**D3b)**

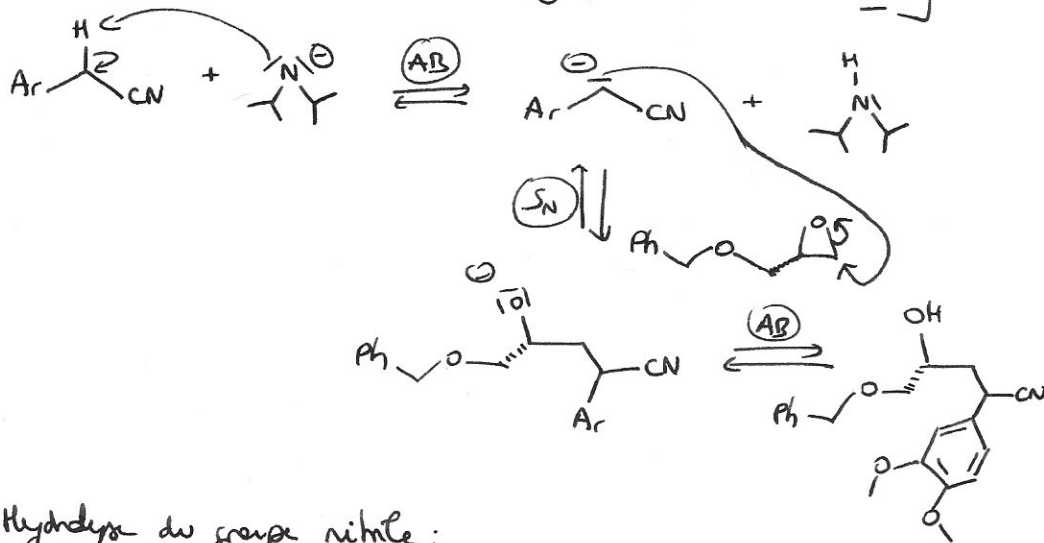


Le signal d est complexe puisque H<sub>a</sub> est couplé avec les 2 H<sub>c</sub> et avec les 2 H<sub>e</sub>

**D4a)** la base conjuguée est stabilisée par délocalisation électronique ce qui entraîne l'acidité du H en α.



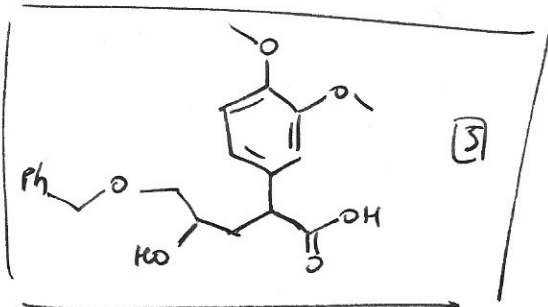
**D4b)**



Les H en "α" de groupes attracteurs sont acides, comme par exemple, le H en α d'un carbonyle.

DA: base forte non nucléophile (car très encombrée)

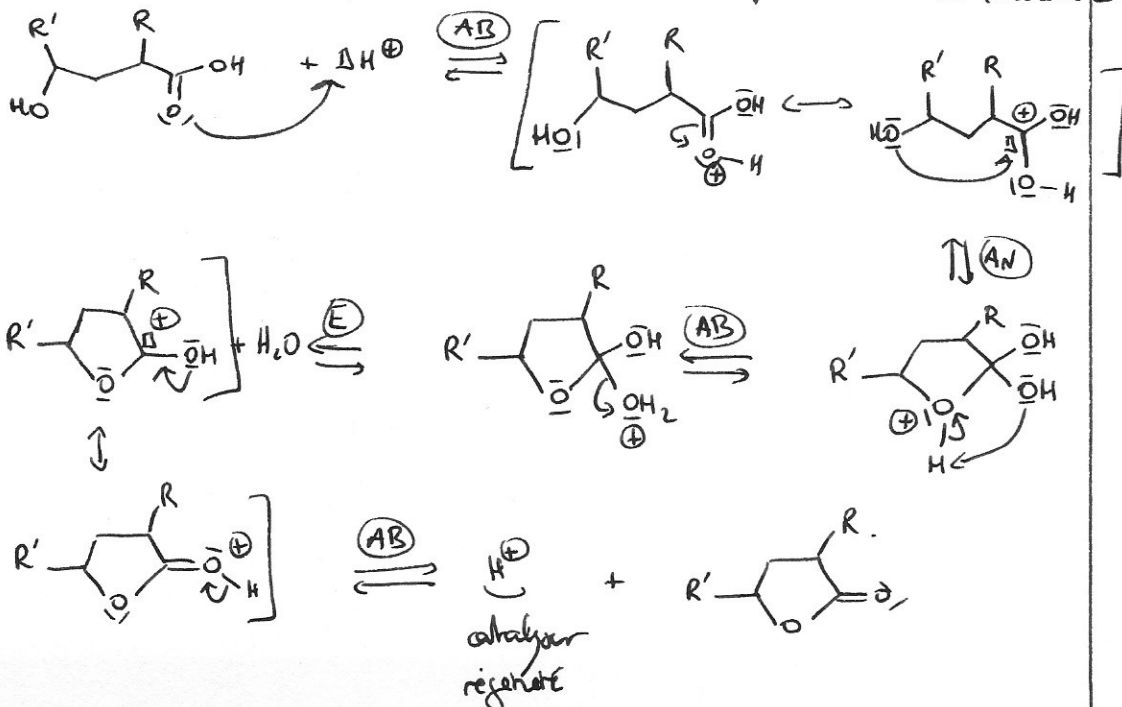
**D4c)** Hydrolyse du groupe nitrile:



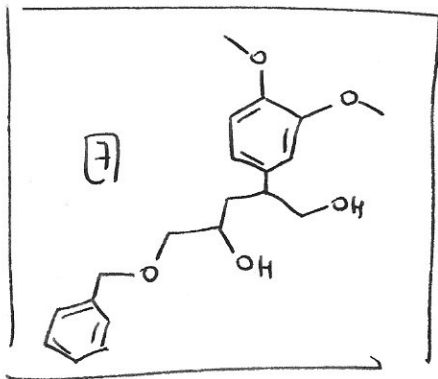
L'énuncié dit que R-CN devient R-COOH. le nombre de C reste donc inchangé.

**D4d)** Il s'agit d'une actylation intramoléculaire entre le groupe acide carboxylique et l'alcool.

Mécanisme en 5 étapes avec activation électrophile intrinsèque de l'acide carbox.

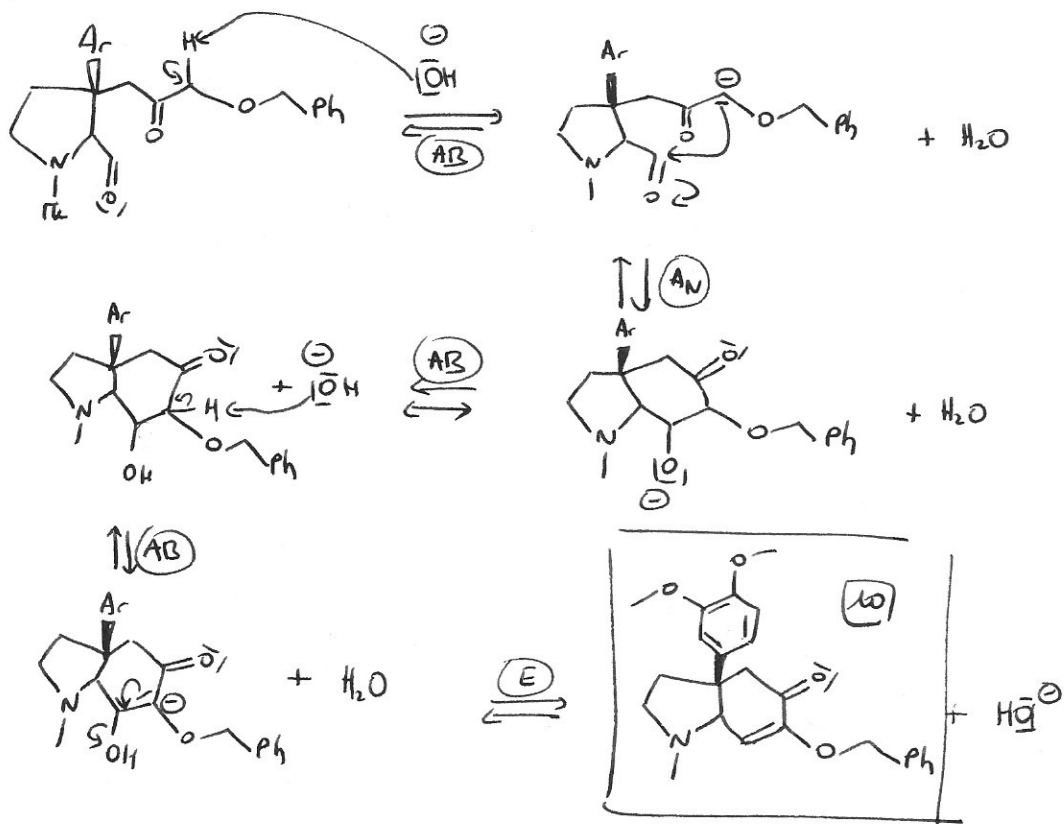


[D5] LiAlH<sub>4</sub> réduit le groupe ester en alcool.



[D6a] Il faut oxyder les 2 groupes alcool : on peut utiliser du trioxyde de chrome CrO<sub>3</sub> avec de la pyridine ou plus moderne, le réactif de Swern.

[D6b] Il y a aldolisation puis cyclisation intramoléculaire

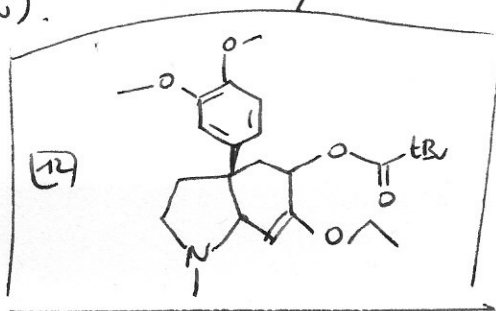


⚠ Indice de l'énolisé : [10] et une erreur.

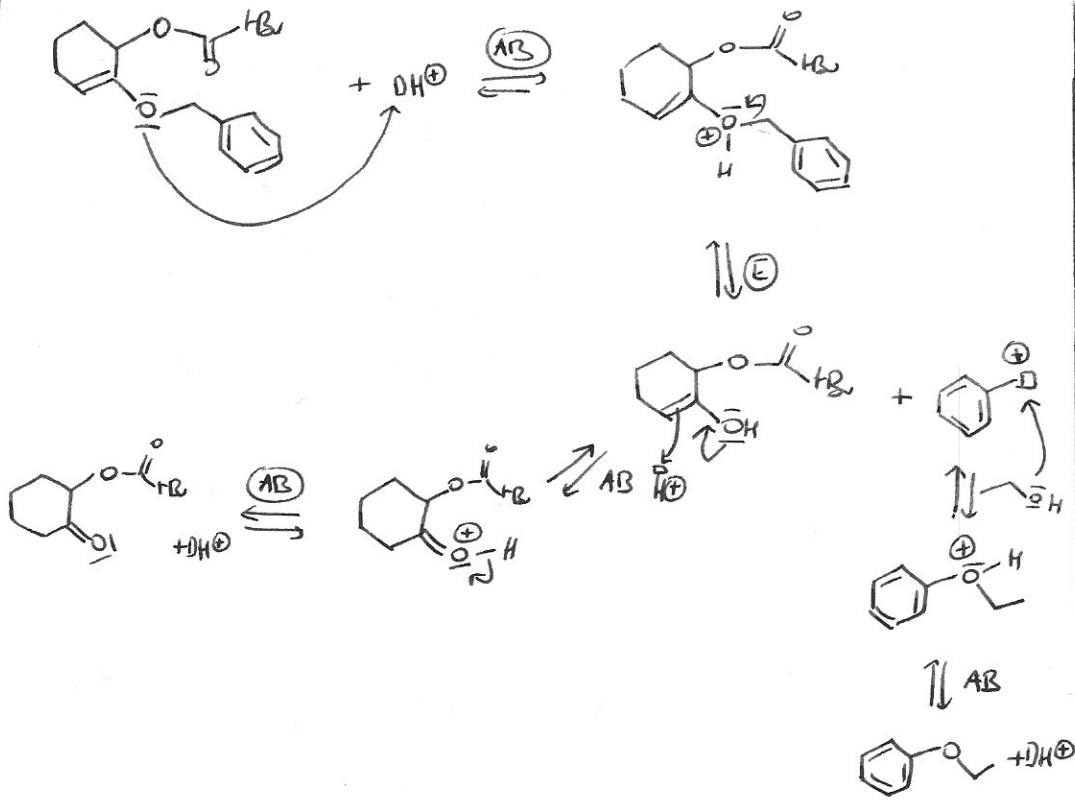
La 2<sup>nde</sup> déprotonation a encore lieu au niveau du H en α du carbonyle (E1cB).

[D7a] Il y a réduction du groupe cétone par NaBH<sub>4</sub>.

[D7b] Il est obtenu par estérification au moyen d'un chlorure d'acyle (activation ex situ).



D7c)



⚠ SN1 probable car carbocation stabilisé.

L'end par sa part vbit une tautomerie ceto-enolique. (2 réactions AB successives par déplacement de H).

## 2 - AUTOUR DU CALCIUM.

### A2 - Radioactivité de datation.

A21) Cinétique d'ordre 1  $\Rightarrow -\frac{dP_H}{dt} = k P_H \Rightarrow \frac{dP_H}{dt} + k P_H = 0$

Equation différentielle d'ordre 1 sans second membre:

$$\left. \begin{aligned} P_H(t) &= A \cdot e^{-kt} \\ A \text{ à } t=0, P_H &= P_H(0) \end{aligned} \right\} \boxed{P_H(t) = P_H(0) \cdot e^{-kt}}$$

A  $t=T$ ,  $P_H(T) = \frac{P_H(0)}{2} \Rightarrow \frac{P_H(0)}{2} = P_H(0) e^{-kT} \Rightarrow \boxed{T = \frac{\ln 2}{k}}$

A22)  $^{40}_{19}K$  se consomme par 2 processus:

$$\Rightarrow -\frac{dP_K}{dt} = \nu_1 + \nu_2$$

$$\Rightarrow -\frac{dP_K}{dt} = k_1 P_K + k_2 P_K = (k_1 + k_2) P_K$$

$$\Rightarrow P_K(t) = P_K(0) \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

A23) Par ailleurs,  $A_r$  se produit par le processus (2):

$$\frac{dP_{Ar}}{dt} = \nu_2 = k_2 P_K \Rightarrow \int_{P_{Ar}(0)}^{P_{Ar}(t)} dP_{Ar} = k_2 P_K(0) \int_0^t \exp(-(k_1 + k_2)t) dt$$

$P_K = P_K(0) - \sum_1 - \sum_2$   
où  $\sum_1$  et  $\sum_2$  avec un effet des 2 processus.

$$\Rightarrow \frac{dP_K}{dt} = -\frac{d\sum_1}{dt} - \frac{d\sum_2}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{dP_K}{dt} = -\nu_1 - \nu_2$$

L'intégration donne :

$$P_{Ar}(t) - P_{Ar}(0) = \frac{k_2 P_K(0)}{k_1 + k_2} (1 - \exp(-(k_1 + k_2)t))$$

= 0  
(pas d'ordre initialment)

$$\Rightarrow P_{Ar}(t) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [P_K(0) - P_K(t)]$$

$$\Rightarrow \boxed{P_K(0) = P_K(t) + \frac{k_1 + k_2}{k_2} P_{Ar}(t)}$$

(A24) En divisant par  $P_K(t)$  :

$$\frac{P_K(0)}{P_K(t)} = 1 + \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)}$$

$$\exp(+ (k_1 + k_2)t) = 1 + \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)}$$

$$\Rightarrow (k_1 + k_2)t = \ln \left[ 1 + \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)} \right] \approx \frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)}$$

$$\Rightarrow \boxed{t = \frac{1}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)}}$$

AN:  $k_2 = \frac{\ln 2}{T_2} = 5,82 \cdot 10^{-4} \text{ an}^{-1}$

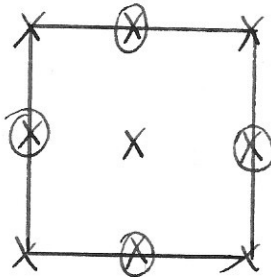
$$\boxed{t = 1,7 \cdot 10^6 \text{ an}}$$

Erreur :  $\frac{k_1 + k_2}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)} \ll 1$

DL à l'ordre 1

### A3 - Cristallographie.

(A31)



X : atomes présents aux côtés 0 et a

(X) : atomes présents à la côte a/2.

(A32) Coordination : 12

Population : 8 sommets  $\times \frac{1}{8}$

6 centres faces  $\times \frac{1}{2}$

} 4 atomes / maille.

Il y a contact selon une demi-diagonale de face :

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R \Rightarrow \boxed{a = 2\sqrt{2} R}$$

(A33)

Sites tétraédriques : 8 / maille : aux quarts des diagonales du cube à partir des sommets

Sites octaédriques : 4 / maille : au milieu des arêtes ⊕ au centre du cube.

A34) Habitabilité d'un site octaédrique:

$$R+r \leq \frac{a}{2} \quad \text{en envisageant un contact.}$$

↑  
rayon de  
l'atome accueillé

$$\text{or } a = 2\sqrt{2}R \Rightarrow r < R(\sqrt{2} - 1) = 83 \text{ pm.}$$

Habitabilité d'un site tétraédrique:

$$R+r \leq \frac{a\sqrt{3}}{4} = R\sqrt{\frac{3}{2}} \Rightarrow r < R\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 45 \text{ pm}$$

l'atome de magnésium ne peut occuper ni un site octaédrique, ni un site tétraédrique. Ce ne peut être un alliage d'insertion. Il s'agit d'un alliage de substitution.

Alliage de substitution:

Mg remplace des atomes de calcium.

Alliage d'insertion:

Mg petit par s'insérer, sans déformer la structure, dans les sites interstitiels.

### A4 Diagramme de phases

A41) E1 et E2 sont des eutectiques.

les mélanges associés font à t° constante, sous pression fixée.

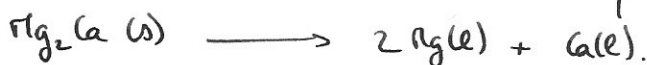
A42) C = composé défini.

$$x_{Mg} = ? = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Ca}} = \frac{m_{Mg}/M_{Mg}}{m_{Mg}/M_{Mg} + m_{Ca}/M_{Ca}} = \frac{w_{Mg} \cdot M_{Ca}}{w_{Mg} \cdot M_{Ca} + (1 - w_{Mg}) \cdot M_{Mg}}$$

$$\text{AN: } x_{Mg} = 0,67.$$

$$\text{or } x_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Ca}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{Ca}}{n_{Mg}}} \Rightarrow n_{Ca} = \frac{1}{2} n_{Mg} \Rightarrow \boxed{Mg_2Ca}$$

le composé défini est stable à l'état solide mais sa formation, à température constante, est associée à l'équation:



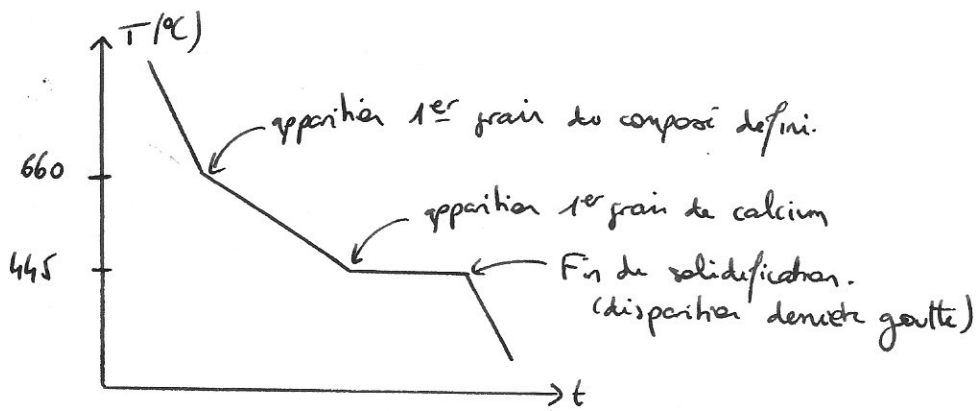
A43) I: liquide (1C) avec Ca et Mg.

II: Ca(s) et liquide (Ca et Mg) (2C)

III: Ca(s) et  $Mg_2Ca(s)$  (2C)

IV:  $Mg_2Ca(s)$  et liquide (Ca et Mg) (2C).

A44) La solidification est exothermique, le refroidissement est ralenti lorsqu'une solidification a lieu.



**A45** Si du calcium et du magnésium coexistent à l'état fond, du fait de l'excès de calcium, alors lors de l'abaissement de température, on risque de former du composé défini, au lieu d'obtenir du magnésium pur.

- ⇒ une partie du magnésium sera "prise" dans  $Mg_2Ca$ .
- ⇒ Cette solution abaisse en réalité le rendement.

### 3. COMPLEXES AU PALLADIUM.

**II C1 a)** Comme le ligand est  $Cl^-$ , alors Pd est sous forme  $Pd^{2+}$ .

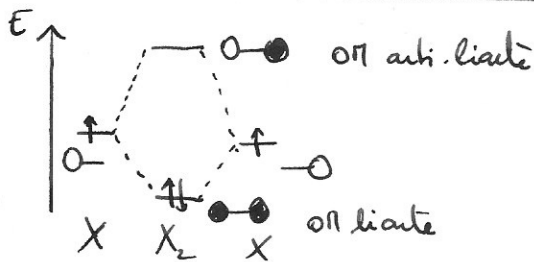
$$NO(Pd \text{ dans } PdCl_4^{2-}) = +II$$

**II C1 b)**  $Z_{Pd} = 46 \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$

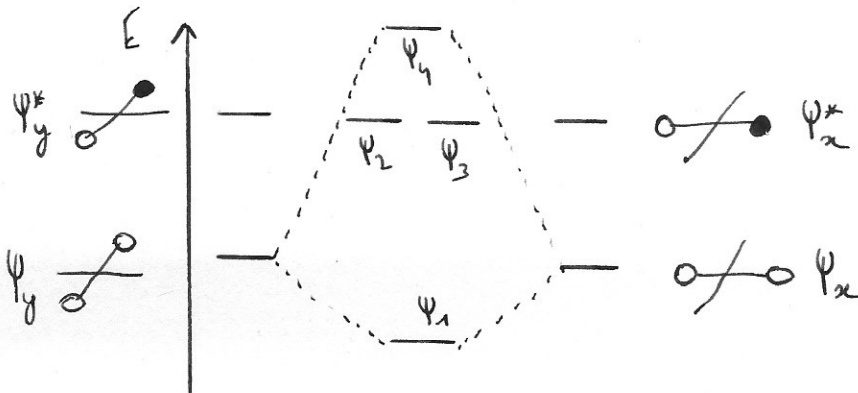
Pd a 8  $e^-$  de valence au nombre d'oxydation nul.  
 ⇒  $Pd^{4+}$  a 8  $e^-$  de valence.

Comme chaque ligand  $Cl^-$  apporte 2  $e^-$  de valence au métal dans le complexe, Pd a 16  $e^-$  de valence dans le complexe.

**II C2 a)**



**II C2 b)**



$$\Psi_1 = C_+(\Psi_x + \Psi_y)$$

$$\Psi_4 = C_-(\Psi_x - \Psi_y)$$

$$\Psi_2 = \Psi_y^* \left. \begin{array}{l} \Psi_3 = \Psi_x^* \end{array} \right\} \text{non liante.}$$

$$\Psi_3 = \Psi_x^*$$

II C2c

	$\psi_x$	$\psi_x^*$	$\psi_y$	$\psi_y^*$
$(xM_z)$	S	S	S	A
$(yM_z)$	S	A	S	S

interaction possible.

II C2d

	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$
$\psi_1$					oui
$\psi_2$					
$\psi_3$					
$\psi_4$				oui	

II C2e

En ne remplissant le diagramme qu'avec  $16e^-$ , on ne remplit pas d'orbitales anti-liante, ce qui déstabiliserait l'édifice.

II C2f

HO = OM 8      BV = OM 9.

II C2g

Bloc d = OM 5 à 9.

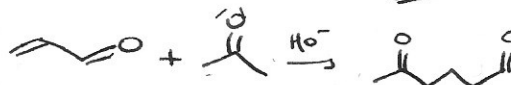
III A

Exemples de réactions de liaisons C-C sans métrix de transition:

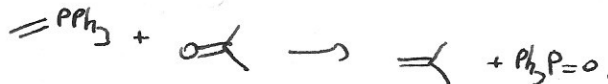
- Réaction de Diels-Alder



- Addition de Fitchail



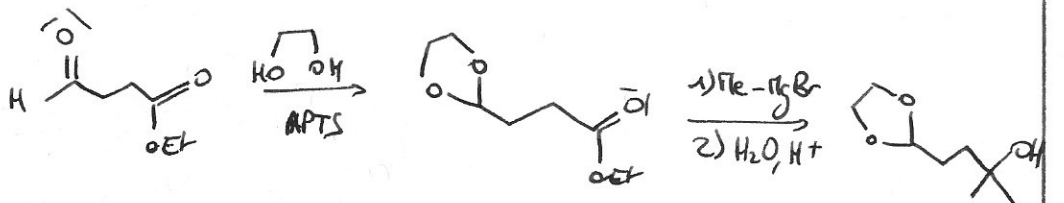
- Réaction de Wittig:



"Exemples concrets" sans-entend qu'il ne doit pas y avoir de groupes fonctionnels résumés au moyen de "R". Il faut de vrais molécules.

III B1

Il faut faire agir le magnésien issu de  $CH_3-Br$  sur l'ester, mais comme il agirait aussi sur la cétone, une protection de la cétone est nécessaire:



III B4

l'économie d'atomes n'est pas bonne car de nombreux atomes employés lors de la synthèse ne se retrouvent pas dans le produit (partie "R<sub>2</sub>C=O", HO-CH<sub>2</sub>-OH, ...)

⇒ des atomes sont "gaspillés"!





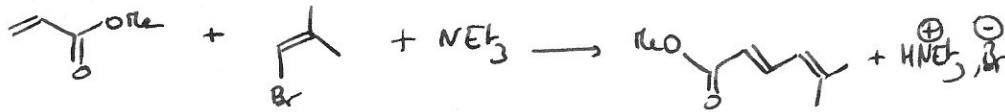
III C-1) D'après le cycle (1<sup>er</sup> document),



le document 2 indique qu'une base est utilisée pour éviter la formation de HX.



le document 3 propose un couple de réactifs:



△ Equation de R°  
= double conservé  
↓ atome ↓ charge

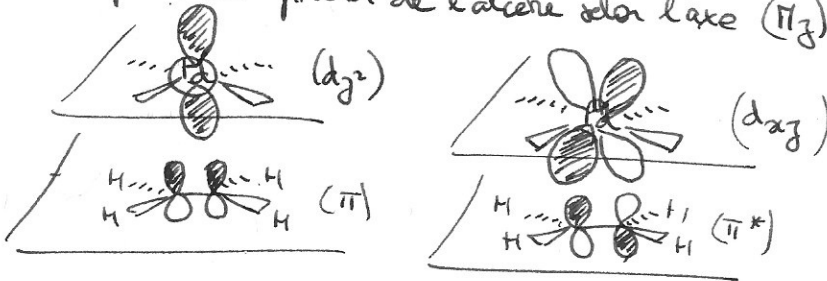
III CL

- i Addition oxydante  $\Delta \text{NO}(\text{Pd}) = + \text{II}$ .
- ii Fixation de ligand  $\Delta \text{NO}(\text{Pd}) = 0$
- iii Insertion  $\Delta \text{NO}(\text{Pd}) = 0$
- iv Elimination réductrice  $\Delta \text{NO}(\text{Pd}) = - \text{II}$ .

III C3

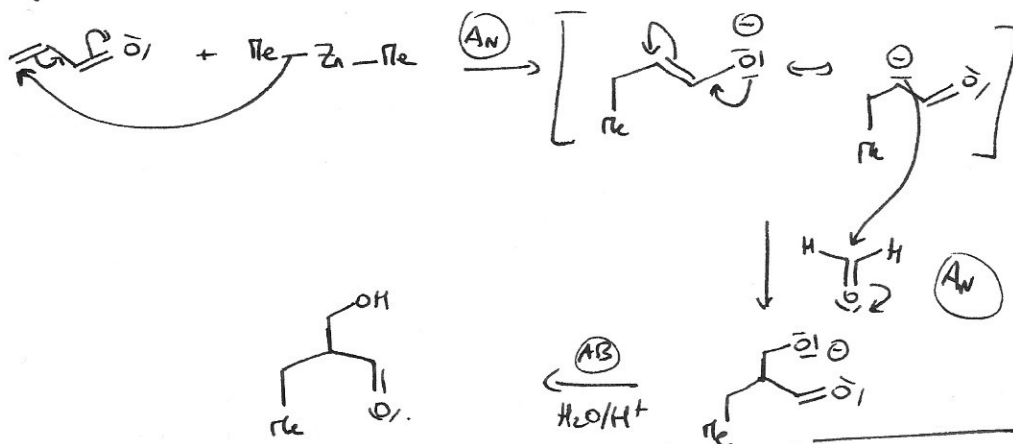
Les alcènes se fixent aux métaux de transition par des interactions orbitales mettant en jeu leur HO ( $\pi$ ) et BV ( $\pi^*$ ). Ceci conduit à modifier leur réactivité.

Exemple d'une fixation de l'alcène selon l'axe ( $\pi_z$ ):



IV A1

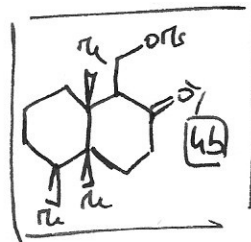
La décalone est une  $\alpha$ -énone  $\Rightarrow$  elle possède 2 sites électrophiles.  
L'organozinc est  $\perp$  organométallique  $\Rightarrow$  nucléophile  
Il y a addition 1,4



IV A2

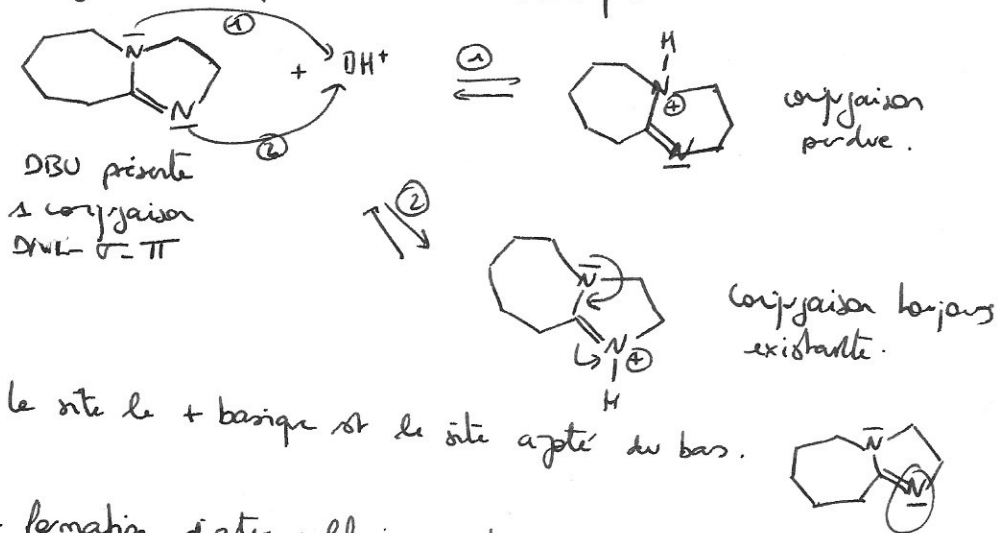
Il y a formation d'un ester sulfurique.

$\text{iPr}_2\text{EtN}$  sert de base pour éviter la formation de HCl

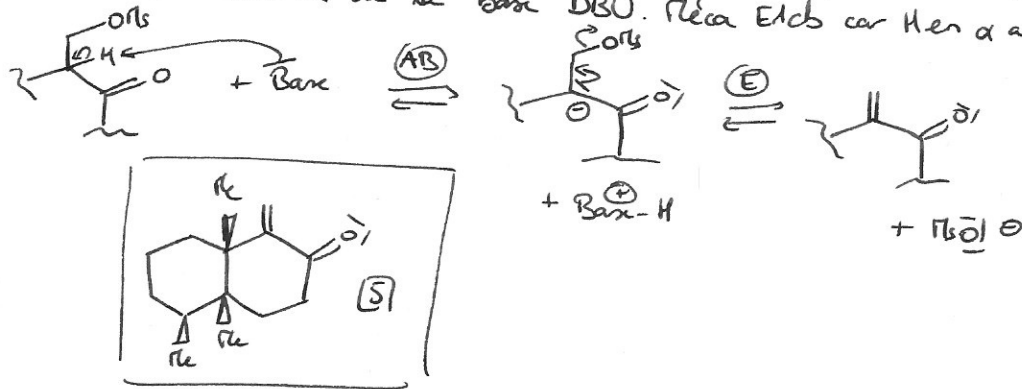


**IV A3** Base peu nucléophile car encombrée (accès aux sites électrophiles plus difficile).

Envisageons les 2 possibilités de sites basiques :



**IV A4** La formation d'ester sulfonique sert à améliorer l'aptitude nucléophile du groupe hydroxyle. Ici, il y a une élimination (β-élimination) grâce à l'utilisation de la base DBU. Réaction E1cb car H en α acide (base stabilisée par délocalisation après déprotonation).



**IV A5 a** lavage à l'acide chlorhydrique  $\Rightarrow$  élimination de la phase organique des traces restantes de la base DBU (neutre).

lavage à la solution saturée de NaCl  $\Rightarrow$  RELARGAGE (moins soluble les composés organiques en phase aqueuse).

**IV A5 b** On sèche une phase organique au moyen d'un sel anhydre comme le sulfate de magnésium anhydre.

**IV A5 c** le produit est liquide : il pourrait être purifié par distillation fractionnée

**IV A5 d** quantité de matière de DBU :  $\frac{0,2 \text{ mL} \times 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}}{152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,3 \text{ mmol}$

$\Rightarrow \frac{n_{\text{DBU}}}{1} > \frac{n_4}{1} \Rightarrow$  DBU est excédentaire (d'où son élimination par 1 sol<sup>e</sup> acide).

Rendement :  $\left. \begin{aligned} \xi_{\text{max}} &= 0,58 \text{ mmol} \\ \xi_f &= \frac{0,119}{\text{M}_{\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}}} = 0,578 \text{ mmol} \end{aligned} \right\} \left| \rho \sim 100\% \right|$

Eq° de R° nécessaire :

