

Concours commun polytechniques – 2011 Filière PC Chimie 2

PARTIE A

I. Configuration électronique et géométrie des complexes d'argent

I.1. Les deux isotopes naturels de l'argent diffèrent par le nombre de neutrons.

I.2. Masse molaire de l'argent naturel : $M = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2$,

Avec x_1 (resp. x_2) désignant le pourcentage de l'isotope ^{107}Ag de masse molaire M_1 (resp. ^{109}Ag) de masse molaire M_2 .

A.N. : $M = 0,5184 \cdot 107 + 0,4816 \cdot 109 = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I.3. * Configuration électronique dans l'état fondamental prévue par la règle de Klechkovski :

$\text{Ag} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$, soit : $[\text{Kr}] 5s^2 4d^9$.

* Configuration électronique réelle :

$\text{Ag} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$, soit : $[\text{Xe}] 5s^1 4d^{10}$.

Une sous couche pleine ou à demi-remplie apporte un gain de stabilité.

I.4. Configuration électronique de l'ion Ag^+ dans l'état fondamental :

$\text{Ag}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$.

I.5. L'énergie d'ionisation vaut : $EI = E(\text{Ag}^+) - E(\text{Ag}) = -E(5s^1)_{\text{Ag}}$ dans le cadre de la théorie de Slater.

Calculons la charge effective ressentie par l'électron $5s^1$:

$$Z_{s_s}^* = 47 - [2.1 + 8.1 + 18.1 + 8.0,85 + 10.0,85] = 3,7$$

$$E(5s^1)_{\text{Ag}} = -13,6 \left(\frac{Z_{s_s}^*}{n_s^*} \right)^2 = -13,6 \left(\frac{3,7}{4} \right)^2 = -11,6 \text{ eV}$$

Donc :

$$\text{et : } EI = 11,6 \text{ eV}$$

L'écart avec la valeur expérimentale s'explique par les limites du modèle de Slater, qui considère tous les électrons d'une même couche de façon analogue.

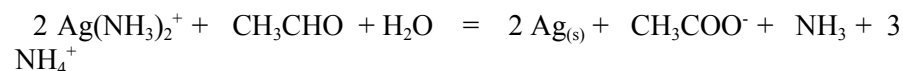
I.6. Le rayon atomique de l'atome d'argent vaut :

$$\rho_{\text{Ag}} = \frac{(n_{s_s}^*)^2}{Z_s^*} \cdot a_0 = \frac{4^2}{3,7} \cdot 52,9 = \underline{\underline{229 \text{ pm}}}$$

I.7. a. Il s'agit de l'ion diammineargent (I). Il est linéaire.

(Comment le candidat peut-il déterminer la géométrie de cette espèce, la méthode V.S.E.P.R. n'étant pas valable pour les complexes ??)

I.7. b. Cet ion est utilisé avec le réactif de Tollens : l'argent(I) est réduit en $\text{Ag}(0)$ par réaction avec un aldéhyde (oxydé en ion carboxylate, la réaction ayant lieu en milieu basique) : on observe la formation d'un dépôt d'argent sur les parois du tube à essais (miroir d'argent) selon une réaction redox d'équation bilan :



II. Dosage des ions chlorure

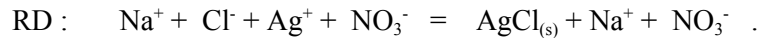
II.1. La cellule est constituée de deux plaques de platine platiné (i.e. recouvert de platine finement divisé) parallèles : on mesure la résistance R de la colonne de liquide située entre les deux plaques. La conductance $G = 1/R$ est proportionnelle à la conductivité σ de la solution.

$\sigma = k.G$ avec $k = \frac{l}{s}$, avec : l = distance entre les deux plaques et s = aire d'une plaque.

Le montage comporte : un bécher contenant la solution à étudier et un barreau aimanté, un agitateur magnétique, une burette, le conductimètre et la cellule de conductimétrie.

L'étalonnage a lieu avec une solution-étalon, généralement une solution de chlorure de potassium de concentration connue dont la conductivité est tabulée en fonction de la température.

II.2. a) L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit :



II.2. b) A l'équivalence, le nombre de moles d'ions Ag^+ versés est égal au nombre de moles d'ions Cl^- : $n(\text{Ag}^+)_{\text{versés}} = n(\text{Cl}^-)_0$; soit : $C_0 V_0 = C V_{\text{PE}}$.

A.N. : $C_0 = 0,151 \text{ mol.L}^{-1}$.

II.2. c) L'excès d'eau permet de rendre la dilution négligeable : dans ce cas, on obtient des segments de droite ; l'abscisse du point d'intersection donne le volume équivalent V_{PE} .

II.2. d) * Si $V = 0$:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e}$$

* Si $0 < V < V_{\text{PE}}$:

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e + V} ; [\text{Cl}^-] = \frac{C_0 V_0 - C V}{V_0 + V_e + V} ; [\text{NO}_3^-] = \frac{C V}{V_0 + V_e + V}$$

et $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_s (V_0 + V_e + V)}{C_0 V_0 - C V}$ (en quantité négligeable)

* Si $V > V_{\text{PE}}$:

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e + V} ; [\text{Ag}^+] = \frac{C V - C_0 V_0}{V_0 + V_e + V} ; [\text{NO}_3^-] = \frac{C V}{V_0 + V_e + V}$$

et $[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_s (V_0 + V_e + V)}{C V - C_0 V_0}$ (en quantité négligeable)

II.2. e) * Si $V = 0$: Si on suppose que l'on peut négliger la contribution des ions H_3O^+ et OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] = [\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e}$$

* Si $0 < V < V_{\text{PE}}$: les ions Ag^+ se trouvant en quantité négligeable :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &\approx \lambda^\circ(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)[\text{NO}_3^-] \\ &= [\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e + V} + [\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \frac{C V}{V_0 + V_e + V} \end{aligned}$$

* Si $V > V_{\text{PE}}$: les ions Cl^- se trouvant en quantité négligeable :

$$\begin{aligned} \sigma_2 &\approx \lambda^\circ(\text{Na}^+)[\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{Ag}^+)[\text{Ag}^+] + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)[\text{NO}_3^-] \\ &= [\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{Ag}^+)] \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e + V} + [\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)] \frac{C V}{V_0 + V_e + V} \end{aligned}$$

II.2. f) Si la dilution est négligeable : $V_0 + V_e + V \approx V_0 + V_e$

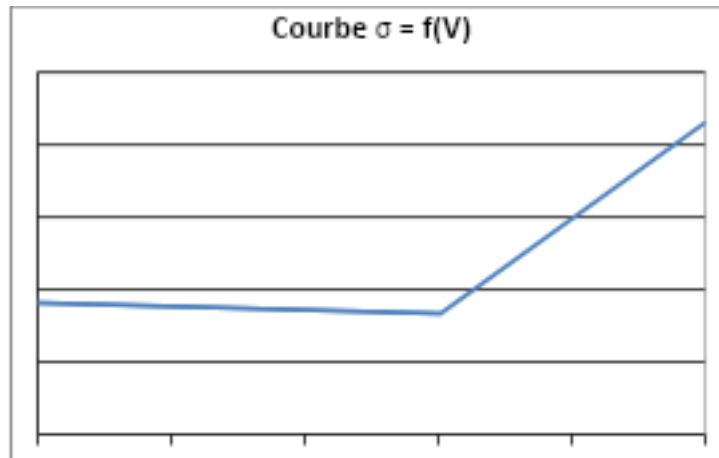
Alors, les équations $\sigma_1(V)$ et $\sigma_2(V)$ sont des fonctions affines :

$$\sigma_1 \approx [\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e} + [\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-)] \frac{C V}{V_0 + V_e} = a_1 + b_1 V$$

Et :

$$\sigma_2 \approx [\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{Ag}^+)] \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e} + [\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)] \frac{CV}{V_0 + V_e} = a_2 + b_2 V$$

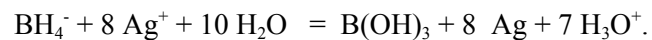
D'après les valeurs de l'énoncé : $b_1 < 0$ et $b_2 > 0$. L'allure de la courbe est la suivante :



Commentaire ?

III. Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent

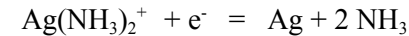
III.1. a) * En milieu acide :



* Constante thermodynamique d'équilibre : $K^\circ = 10^{\frac{8(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \approx 10^{171}$
à 298 K.

La réaction est très quantitative.

III.1. b) Pour le couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ associé à la demi équation redox :



D'après la formule de Nernst et par unicité du potentiel, on peut écrire :

$$E = E_4^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} = E_1^0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+] \text{ avec } [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2 \beta_2}$$

$$\text{D'où : } E_4^0 = E_1^0 - 0,06 \log \beta_2 = 0,368 \text{ V}$$

III.1. c) En milieu basique :



* Constante thermodynamique d'équilibre : $K^\circ = 10^{\frac{8(E_4^0 - E_3^0)}{0,06}} \approx 10^{214}$

à 298 K.

La réaction est très quantitative.

III.2. a) Vitesse de disparition de A : $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][B]$

D'après la conservation de la matière : $[A]_0 = [A] + [B]$

Par conséquent :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]([A]_0 - [A]) = (k_1 + k_2[A]_0)[A] - k_2[A]^2$$

III.2. b) L'intégration donne :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{(k_1 + k_2[A]_0)[A] - k_2[A]^2} = t = \frac{1}{(k_1 + k_2[A]_0)} \left[\ln \left(\frac{(k_1 + k_2[A]_0)}{[A]} - k_2 \right) \right]_{[A]}^{[A]}$$

$$\ln \left(\frac{[k_1 + k_2([A]_0 - [A])] \cdot [A]_0}{k_1[A]} \right) = (k_1 + k_2[A]_0) \cdot t$$

Soit :

III.2. c) Si $k_1 \ll k_2[A]_0$:

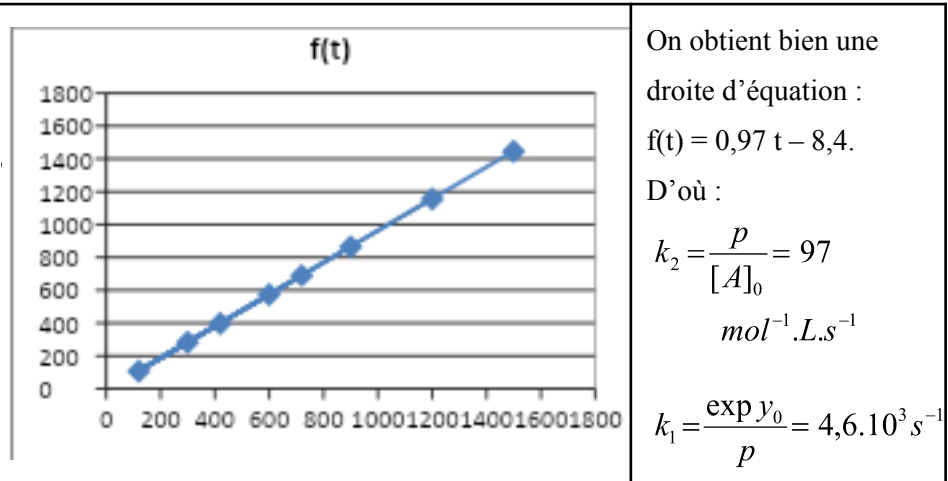
$$\ln \left(\frac{[k_2([A]_0 - [A])] \cdot [A]_0}{k_1[A]} \right) = \ln \left(\frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \right) - \ln \left(\frac{k_2}{k_1[A]_0} \right) = k_2[A]_0 \cdot t$$

Le tracé de la courbe $\ln \left(\frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \right) = f(t)$ donne une droite de pente $p = k_2[A]_0$ et d'ordonnée à l'origine $y_0 = \ln \left(\frac{k_2}{k_1[A]_0} \right)$.

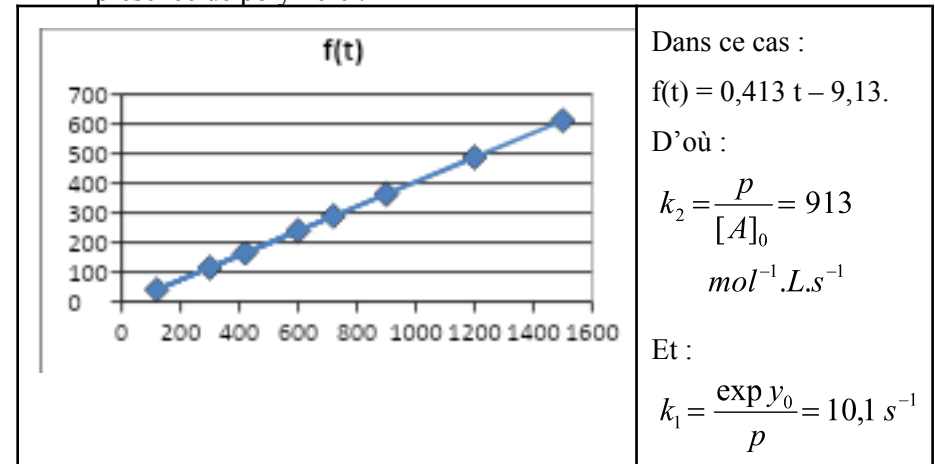
III.2. d) Il s'agit de la loi de Beer Lambert : $A = \varepsilon l c$

ε représente le coefficient d'absorption molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l la longueur de la cuve (en cm) et c la concentration de l'espèce qui absorbe (en mol.L^{-1}).

III.2. e) * En l'absence de polymère :



* En présence de polymère :



L'ajout de polymère permet d'augmenter la valeur de k_2 et de diminuer celle de k_1 : il favorise le processus bimoléculaire et défavorise le processus monomoléculaire.

IV. Oxyde et sulfure d'argent

IV.1. On suppose que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T sur l'intervalle de température considéré.

IV.2. Equation bilan : $4 \text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ pour $T < 1235 \text{ K}$

D'après le théorème de Gibbs : $v = N - R + 2 - \phi$

Avec : $N = 3$ (nombre de constituants physico-chimiques), $R = 1$ (nombre d'équilibres physicochimiques linéairement indépendants), le nombre 2 représentant T et P et $\phi = 3$ (nombre de phases).

Soit : $v = 1$.

Il faut et il suffit de fixer un paramètre intensif pour déterminer un état d'équilibre du système (par exemple, si on fixe T, $P = P_{\text{O}_2}$ est fixé).

IV.3. D'après la loi de Hess :

$$* \quad \Delta_r H_1^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{Ag}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

$$\text{Soit : } \Delta_r H_1^\circ = 2 \times (-31,1) = \underline{\underline{-62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

$$* \quad \Delta_r S_1^\circ = 2S_m^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}) - 4S_m^\circ(\text{Ag}_{(s)}) - S_m^\circ(\text{O}_{2(g)})$$

Soit :

$$\Delta_r S_1^\circ = 2 \times 121 - 2 \times 42,5 - 205,0 = \underline{\underline{-133 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}$$

On remarque $\Delta_r S_1^\circ < 0$, résultat que l'on pouvait attendre étant donné que la réaction s'accompagne d'une diminution du nombre de moles gazeuses : $\Delta_r \gamma_g < 0$.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ = -62,2 + T \times 133.10^{-3}$$

$$\text{A.N.: } \Delta_r G_1^\circ(T_0) = \underline{\underline{-22,6 \text{ kJ.mol}^{-1}}} \text{ à } T_0 = 298 \text{ K}$$

* Calculons l'affinité chimique A_1 d'un système contenant de l'oxyde d'argent en présence d'une trace d'argent (de façon à pouvoir définir l'activité de $\text{Ag}_{(s)}$) et d'air :

$$A_1 = RT_0 \ln \frac{K_1^\circ}{Q_1} = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) - RT_0 \ln Q_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) + RT_0 \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$$

avec $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$

$$\text{A.N. : } A_1 = +18,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K.}$$

Par conséquent : $A_1 > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: la trace d'argent présente disparaît et l'oxyde d'argent est stable dans ces conditions.

La question me paraît mal posée : quelle est l'hypothèse à prendre pour P_{O_2} ?

IV.4. L'oxydation de l'argent a lieu si $A_1.d\xi \geq 0$ avec $d\xi > 0$.

Calculons l'affinité chimique A_1 à la température $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$A_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) - RT_0 \ln Q_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T_0) + RT_0 \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$$

$$A_1 \geq 0 \Rightarrow \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \geq \exp\left(\frac{\Delta_r G_1^\circ(T_0)}{RT_0}\right)$$

D'après l'égalité précédente :

$$\text{A.N. : } P_{\text{O}_2} = 1,1.10^{-4} \text{ bar}$$

A la pression atmosphérique ($P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$), il y a oxydation de l'argent à 298K.

IV.5. Les pressions de corrosion sont calculées d'après la relation :

$$A_i \geq 0 \Rightarrow \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \geq \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ_i(T_0)}{RT_0}\right) = \frac{P_{corr}^i}{P^\circ}$$

$$- \text{Pour } Al_2O_3 : P_{corr}^{Al} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_{Al}^\circ(T_0)}{RT_0}\right) = 1,3 \cdot 10^{-198} \text{ bar}$$

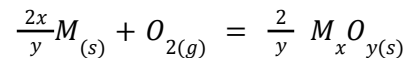
$$- \text{Pour } CuO : P_{corr}^{Cu} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_{Cu}^\circ(T_0)}{RT_0}\right) = 3,2 \cdot 10^{-46} \text{ bar}$$

$$- \text{Pour } Au_2O_3 : P_{corr}^{Au} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G_{Au}^\circ(T_0)}{RT_0}\right) = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ bar}$$

Plus la valeur de la pression de corrosion est élevée, moins le métal est réducteur et donc plus il est stable vis-à-vis de l'oxydation. On en déduit l'ordre de stabilité face à la corrosion (du plus stable au moins stable) : $Au > Ag > Cu > Al$.

IV.6. A l'air, à la température $T_0 = 298 \text{ K}$: $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$.

Pour une réaction d'oxydation du métal d'équation bilan :



$$A_i = -\Delta_r G^\circ_i(T_0) - RT_0 \ln Q_i = RT_0 \ln \frac{P_{O_2}}{P_{corr}}$$

L'affinité vaut :

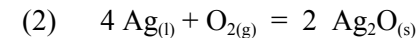
Si $P_{O_2} > P_{corr}$: $A_i > 0 \Rightarrow d\xi_i > 0$; il y a oxydation du métal.

Si $P_{O_2} < P_{corr}$: $A_i < 0 \Rightarrow d\xi_i < 0$; il n'y a pas oxydation du métal.

Par conséquent, tous les métaux sont corrodés à l'air à la température $T_0 = 298 \text{ K}$, sauf l'or.

La couche d'oxyde qui se forme à la surface du métal passive le métal et le protège d'une corrosion ultérieure.

IV.7. Dans l'intervalle de température [1235 K, 2000 K], on considère l'équation bilan :



D'après la loi de Hess :

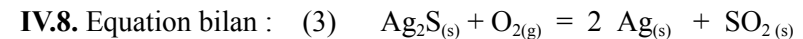
$$\Delta_r H^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_1 - 4\Delta_{fus} H^\circ(Ag) = -107,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \Delta_r S^\circ_2 = \Delta_r S^\circ_1 - 4 \frac{\Delta_{fus} H^\circ(Ag)}{T_F(Ag)} = -169,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Donc :

$$\Delta_r G^\circ_2(T) = \Delta_r H^\circ_2 - T\Delta_r S^\circ_2 = -107,4 + 0,170T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

La pente reste positive car la réaction s'accompagne toujours d'une diminution du nombre de moles gazeuses : $\Delta_r \gamma_g < 0$.



D'après la loi de Hess :

*

$$\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_f H^\circ(SO_{2(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(Ag_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(Ag_2S_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$$

$$\text{Soit : } \Delta_r H^\circ_3 = -296,8 + 32,6 = \underline{\underline{-264,2 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

$$* \quad \Delta_r S^\circ_3 = 2S_m^\circ(Ag_{(s)}) + S_m^\circ(SO_{2(g)}) - S_m^\circ(Ag_2S_{(s)}) - S_m^\circ(O_{2(g)})$$

$$\text{Soit : } \Delta_r S^\circ_3 = 2 \times 42,5 + 248 - 144 - 205,0 = \underline{\underline{-16 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}}$$

Par conséquent :

$$\Delta_r G^\circ_3(T) = \Delta_r H^\circ_3 - T\Delta_r S^\circ_3 = -264,27,4 + 0,016T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$K_3^\circ(T_0) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^\circ(T_0)}{RT_0}\right) = \exp\left(\frac{259,4 \cdot 10^3}{8,31 \times 298}\right) = \underline{\underline{3 \cdot 10^{45}}}$$

A $T_0 = 298 \text{ K}$:

La constante thermodynamique d'équilibre est très grande : la réaction est largement favorisée dans le sens de formation de l'argent (si elle peut avoir lieu).

PARTIE B

I. SYNTHÈSE DE L'INTERMÉDIAIRE A

I.1. **2a** et **2b** sont des énantiomères.

I.2. ☐ $[\alpha]_D^{25}$ est le pouvoir rotatoire spécifique du composé.

☐ Principe de la mesure : mesuré avec un polarimètre de Laurent.

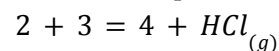
Un faisceau de lumière monochromatique traverse successivement un **polariseur P** et un **analyseur A** ; le premier polarise la lumière, le second permet de repérer la direction du plan de polarisation de la lumière obtenue. Si la substance placée entre P et A fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée alors la substance est **optiquement active**. **Expérimentalement, on mesure son pouvoir rotatoire α** .

☐ Le terme « moins » signifie que le composé est lévogyre : le plan de polarisation est dévié vers la gauche pour un observateur regardant le faisceau arriver vers lui.

I.3. ☐ Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

☐ On réalise la réduction de la fonction cétone avec du tétraborohydruure de sodium (NaBH_4) dans un solvant protique (EtOH).

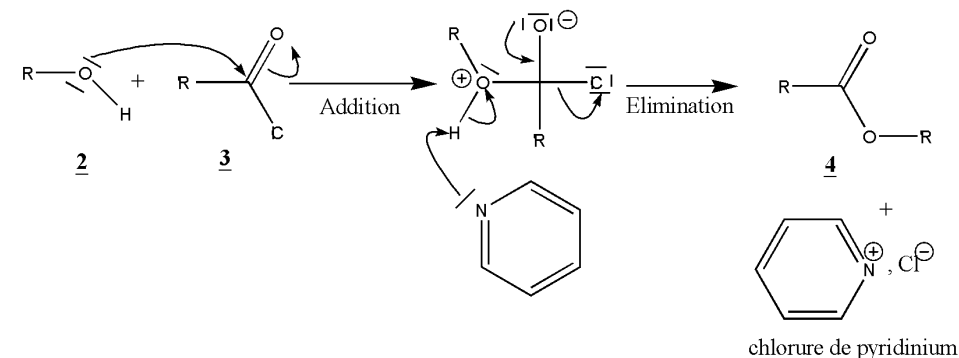
I.4. ☐ Equation bilan :



C'est une réaction d'estérification.

☐ La pyridine, base, sert à piéger le chlorure d'hydrogène formé sous forme de chlorure de pyridinium.

☐ Mécanisme de l'estérification :

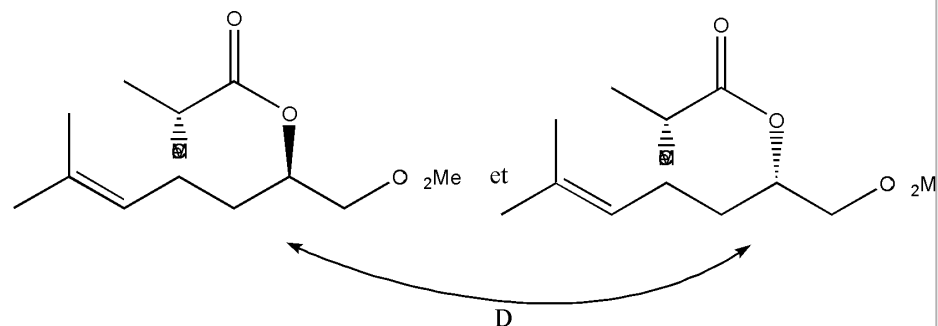


I.5. ☐ Il se forme deux isomères du composé **4** qui sont diastéréoisomères entre eux.

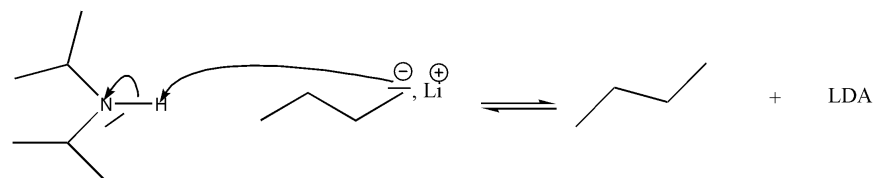
☐ Comme deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques et chimiques, ils sont séparables par différentes techniques telles

que la CCM préparative, la distillation (dans le cas de liquides), une colonne chromatographique.

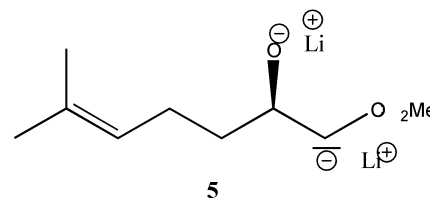
□



I.6. Formation du LDA : conditions anhydres, basse température. Le LDA est une base très forte ($pK_A = 36$), non nucléophile.



I.7.

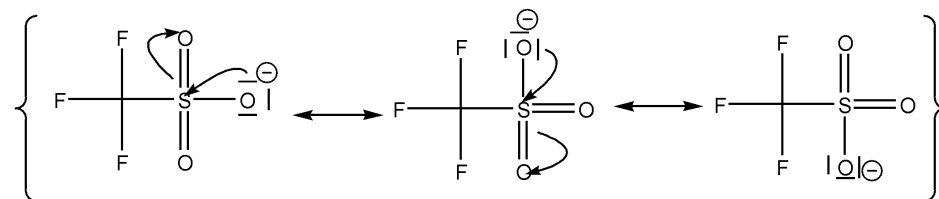


2 équivalents de LDA sont utilisés car avec un seul équivalent, il y aurait compétition entre la déprotonation de la fonction alcool et celle en α de la fonction ester.

□ Le LDA est préféré au n-butyllithium car il n'est pas nucléophile et donc l'attaque nucléophile de l'ester est évitée.

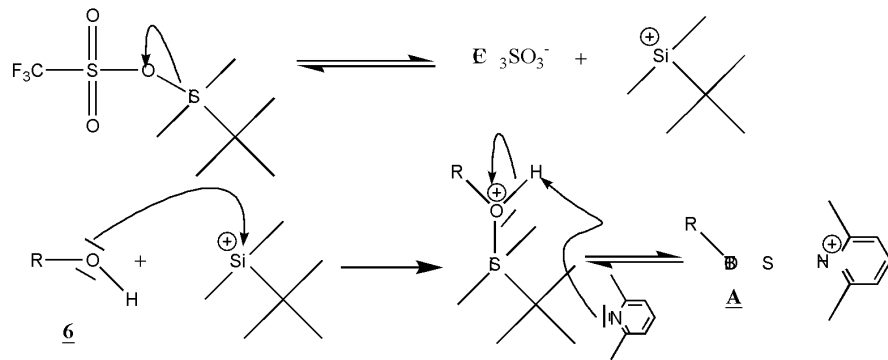
I.8.a. Polarisation de la liaison Si-O : $\chi(\text{Si}) < \chi(\text{O})$. Le silicium est le centre électrophile.

I.8.b. C'est un très bon groupe partant car stabilisé par mésomérie.



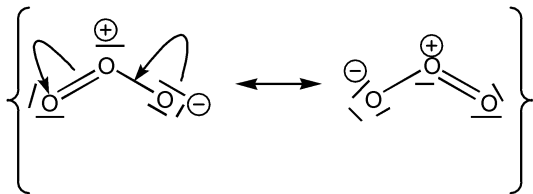
Le groupement $-\text{CF}_3$ stabilise également la charge négative par effet inductif attracteur.

I.8.c. Mécanisme proposé pour la formation de **A** : le composé **6** sera noté ROH.



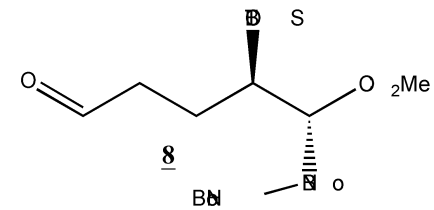
II. SYNTHÈSE DE L'ACIDE (-)-TRANS-3-HYDROXYPIPÉCOLIQUE ET DE L'INTERMÉDIAIRE B

II.1. Ozone :

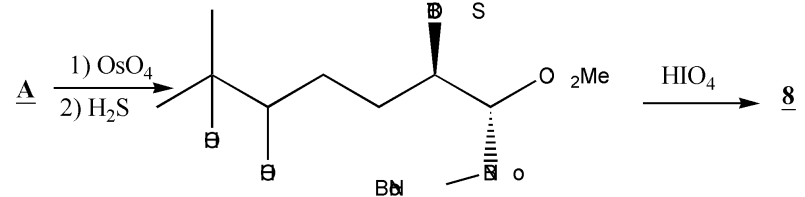


Ces deux formes de Lewis ont un poids statistique équivalent.
 Forme AX_2E dans la théorie VSEPR : forme coudée dérivant du triangle équilatéral.
 Angle théorique : 120° .

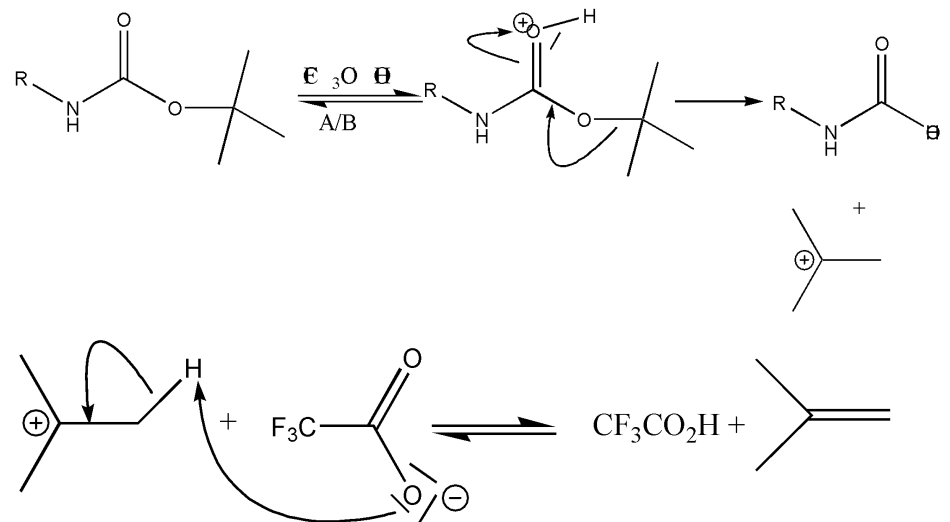
II.2. ☐ Produit **8** :



☐ En l'absence d'ozone, on peut imaginer la formation d'un diol, suivie d'une coupure oxydante de celui-ci par l'acide périodique.

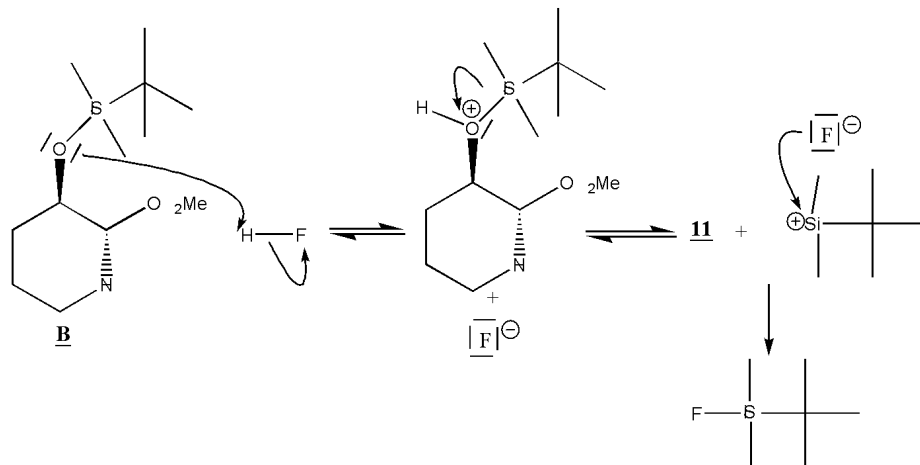


II.3.a. Mécanisme proposé pour l'étape 1 :



II.3.b. La triéthylamine sert de base pour déprotoner les ions alkylammoniums formés après déprotection des amines et revenir à la forme neutre **10**.

II.4. Mécanisme proposé pour la déprotection de **B** :



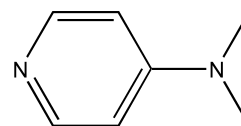
II.5. □ Pour passer de **11** au produit final, conditions de saponification avec de la soude :

- 1) NaOH, chauffage
- 2) H_3O^+

□ Les fonctions présentes dans le composé obtenu sont : une fonction alcool (secondaire), une fonction acide carboxylique, une fonction amine secondaire.

III. ACCÈS À LA (-)-SWAINSONINE

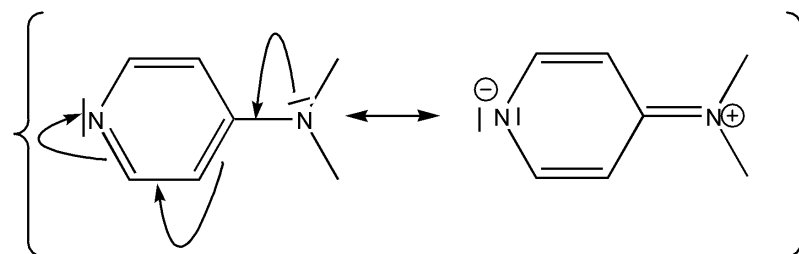
III.1.a



Composé aromatique car :
 -structure cyclique
 -plan
 - 6 électrons π délocalisés

DMAP

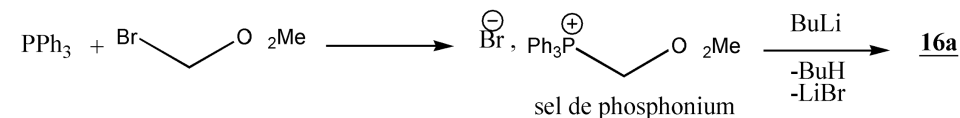
III.1.b . C'est l'azote appartenant au cycle pyridinique : sa nucléophilie est renforcée par l'effet mésomère donneur de l'amine en position para :



III.2. Pour passer d'un alcool à un aldéhyde, il faut un oxydant doux comme le réactif de Sarrett : pyridine + trioxyde de chrome (absorbé d'eau).

III.3. C'est une réaction de Wittig.

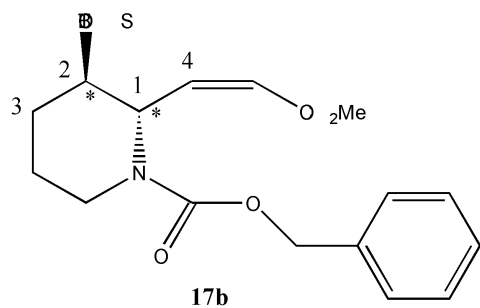
□ Préparation de **16a** :



III.4. Configuration (E) car d'après les règles C.I.P., les groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison.

Particularité : cette double liaison est conjuguée avec la double liaison C=O de l'ester.

III.5.



2 carbones asymétriques
 C_1 et C_2 .

Configuration C_1 d'après
les règles CIP : **S**
car
-N > -C2 > -C4 > -H

Configuration C_2 d'après
les règles CIP : **R**
car
-OTBS > -C1 > -C3 > -H

III.6. □ Principe de la CCM :

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange.

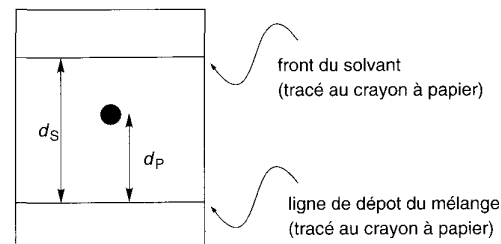
La séparation est basée sur le partage des solutés entre :

- l'adsorbant (phase fixe)
- la phase mobile appelée éluant

(fonction de la différence d'affinité des composés entre la phase stationnaire et l'éluant).

□ Rapport frontal :

Il permet de caractériser quantitativement un produit; on note d_p et d_s les distances respectivement parcourues par le produit et par l'éluant.



III.7. Spectre I.R. :

1720 cm^{-1} : C=O ester conjugué

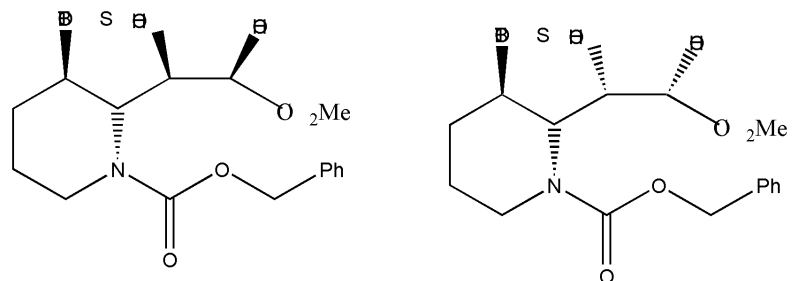
1697 cm^{-1} : C=O carbamate

1625 cm^{-1} : C=C conjugué

III.8.

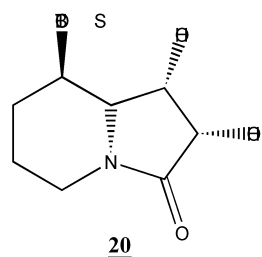
δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	
7,32	m	5	Hf, Hg et Hh	
6,29	dd	1	Ha	
5,87	d	1	Hb	couplage avec un seul proton Ha
3,95	m	1	Hi	
3,67	s	3	He	aucun voisin

III.9. Avec OsO_4 , on réalise une syn-dihydroxylation. Deux diastéréoisomères sont obtenus en égales proportions.

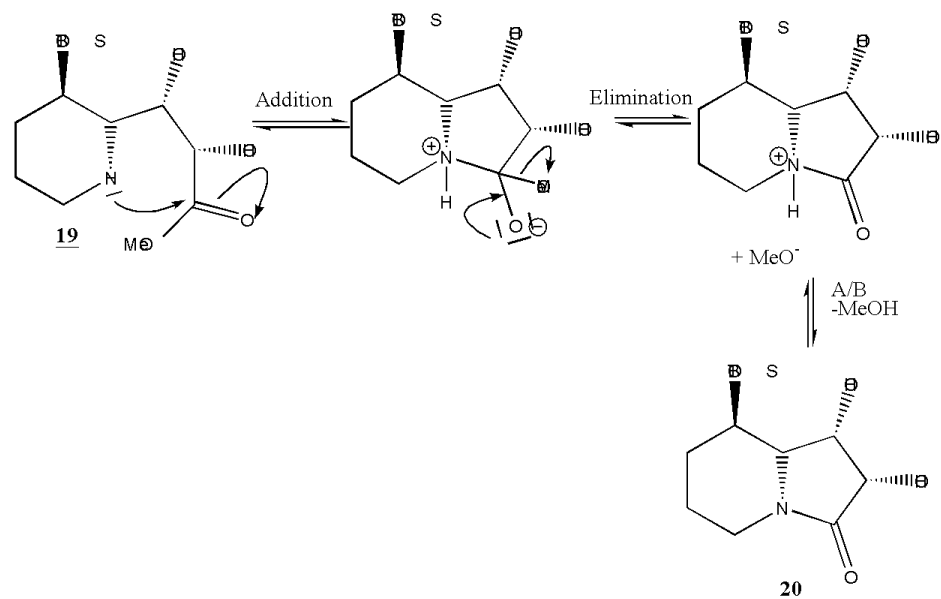


III.10. La chromatographie sur gel de silice sert à séparer les deux diastéréoisomères.

III.11.



Mécanisme de formation :



III.12.

