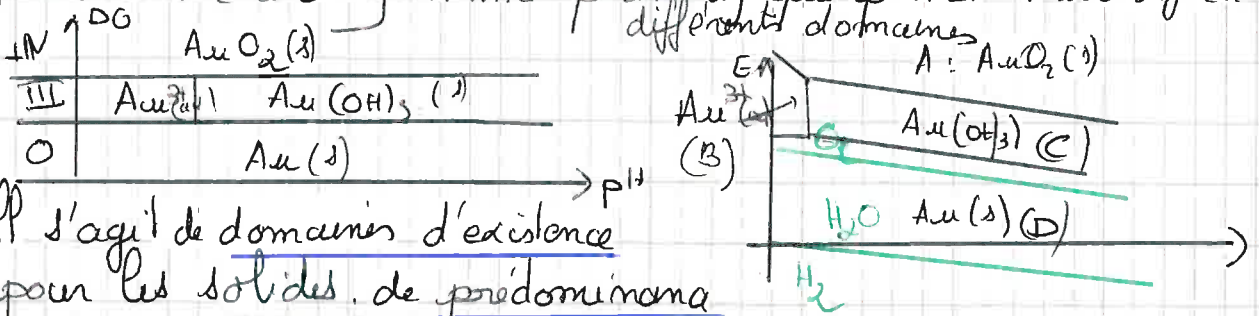


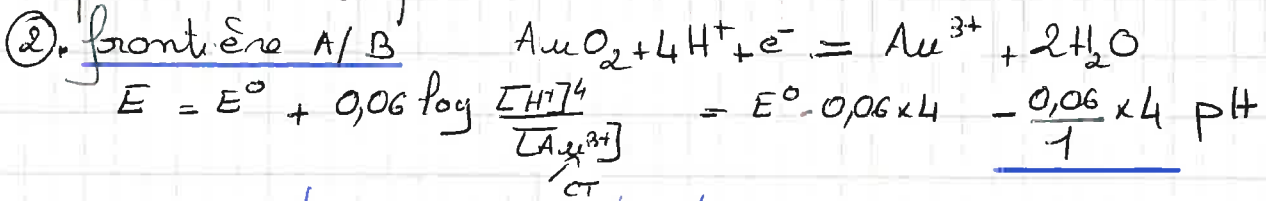
# DM9 Synthèse des nanoparticules d'or

(1)

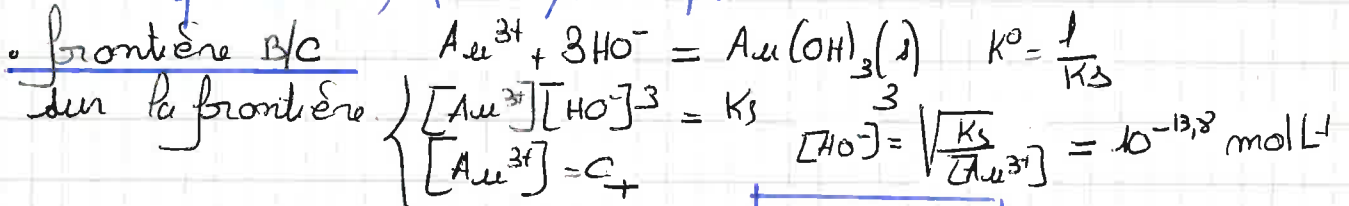
① On donne le diagramme primitif qui permet l'identification des différents domaines



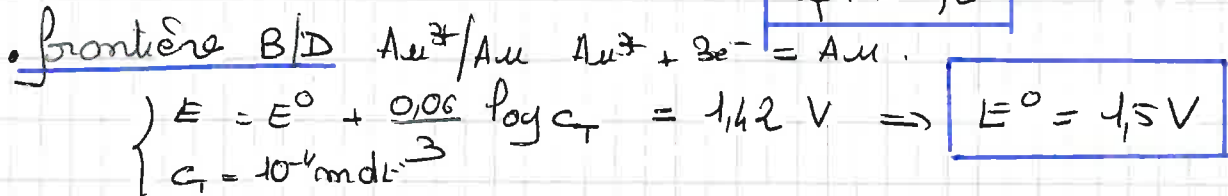
Il s'agit de domaines d'existence pour les solides de prédominance pour  $Au^{3+}(aq)$ .



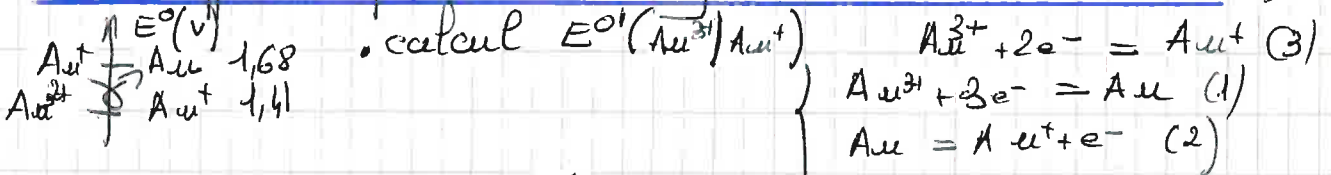
pende -0,24 V/unité pH



$pH = 0,2$



③  $Au^+$  n'apparaît pas sur ce diagramme car il se diminue.

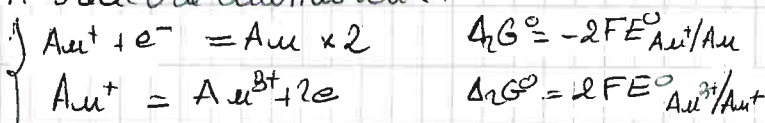


On a (3) = (1) + (2) Loi de Hess  $\Delta G^0$

$-2FE^0 = -3FE^0_{Au^{3+}/Au} + FE^0(Au^+/Au) \quad E^0 = \frac{3E^0_{Au^{3+}/Au} - E^0_{Au^+/Au}}{2}$

$E^0_{Au^{3+}/Au^+} = 1,41 \text{ V}$

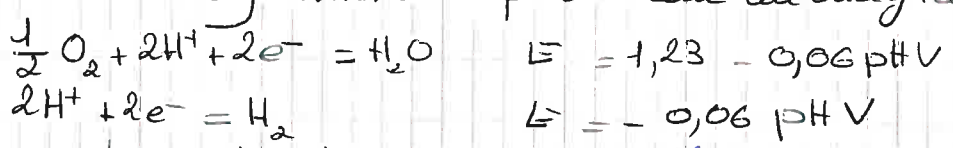
Calcul  $K^0$  réaction de disproportionation.



$3Au^+ = Au^{3+} + 2Au \quad \Delta G^0 = -\Delta_r G^0 = -2F(E^0_{Au^+/Au} - E^0_{Au^{3+}/Au^+})$

$K^0 = 10^{(2(E^0_{Au^+/Au} - E^0_{Au^{3+}/Au^+}))/0,06} = 10^9 \gg 1$

4) On superpose le diagramme E-pH de l'eau au diagramme précédent.

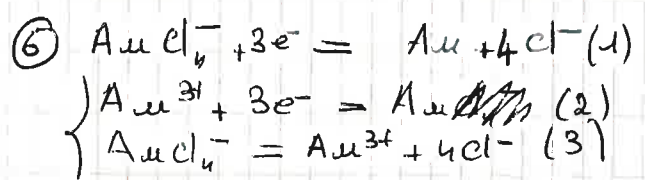
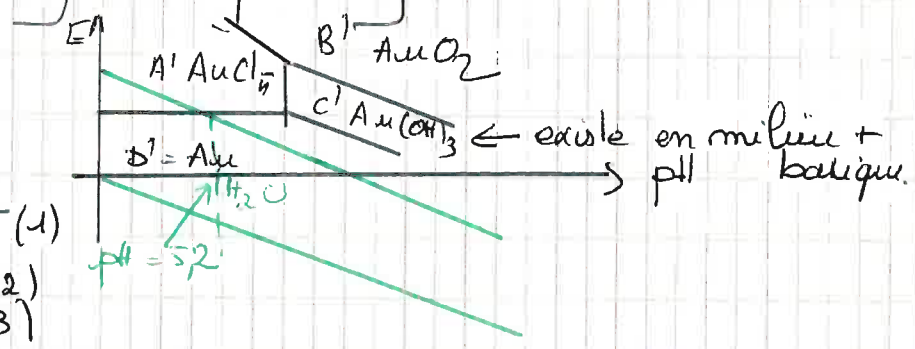


La superposition des deux diagrammes (Q) montre que seul Au est stable de l'eau. Au<sup>3+</sup> oxyde l'eau. Il n'est pas possible d'obtenir de l'or dissous Au<sup>3+</sup> de l'eau. La seule possibilité est de former des complexes.

5) On réalise de m un diagramme primitif

DO	Au <sub>2</sub> (s)
IV	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
III	Au(OH) <sub>3</sub> (s)
0	Au

→ pH



$$\Delta_r G_1^0 = -3FE^0_{AuCl_4^-/Au} = -3FE^0_{Au^{3+}/Au} - RT \ln \frac{1}{B_1}$$

$$E^0_{AuCl_4^-/Au} = +0,98V$$

$$E^0_{AuCl_4^-/Au} = E^0_{Au^{3+}/Au} + 0,06 \log \frac{1}{B_1}$$

7) a)  $E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

b)  $AuCl_4^- + 3e^- = Au + 4Cl^- \quad E_b = E^0_{AuCl_4^-/Au} + 0,02 \log \frac{c_{Cl^-}}{(2)^4} = 0,92V$

c) à l'intersec<sup>n</sup>  $1,23 - 0,06 \text{ pH}_i = 0,92 \text{ E/V}$

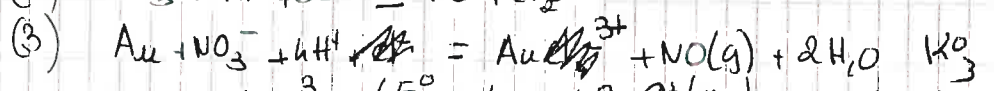
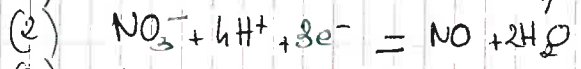
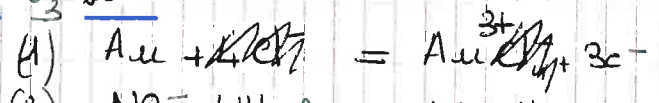
$$pH_i = 5,2$$

8) •  $pH < 5,2$  H<sub>2</sub>O et AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> ont des domaines d'existence communs: AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> existe de l'eau

•  $pH > 5,2$  H<sub>2</sub>O et AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> n'ont pas de domaines d'existence communs: AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> oxyde H<sub>2</sub>O.

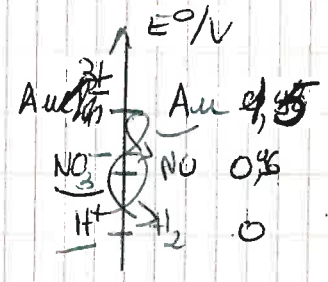
Au(III) stable de l'eau, en milieu chlorure sous forme de AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> pour  $pH < 5,2$

9) HNO<sub>3</sub> seul

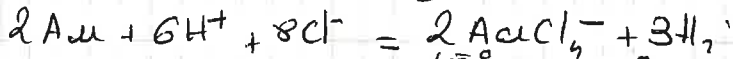
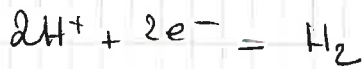
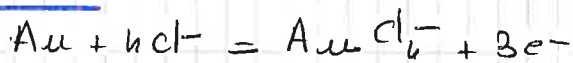


$$K_3 = 10 \cdot \frac{3}{0,06} (E^0_{NO_3^-/NO} - E^0_{AuCl_4^-/Au}) = 10^{27} \ll 1$$

La réaction n'a pas lieu

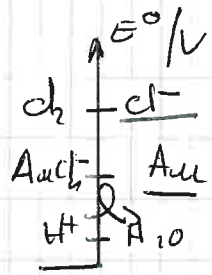


## HCl seul

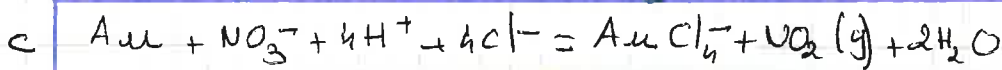
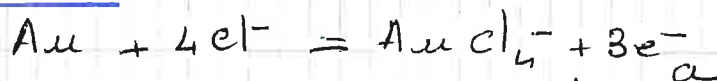


$$K^0 = 10^{\frac{(E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^{\circ}_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}}) \times 6}{0,06}}$$

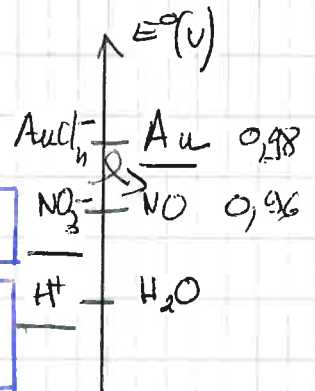
$= 10^{-98} \ll 1$  La réaction n'a pas lieu



## HNO3 + HCl



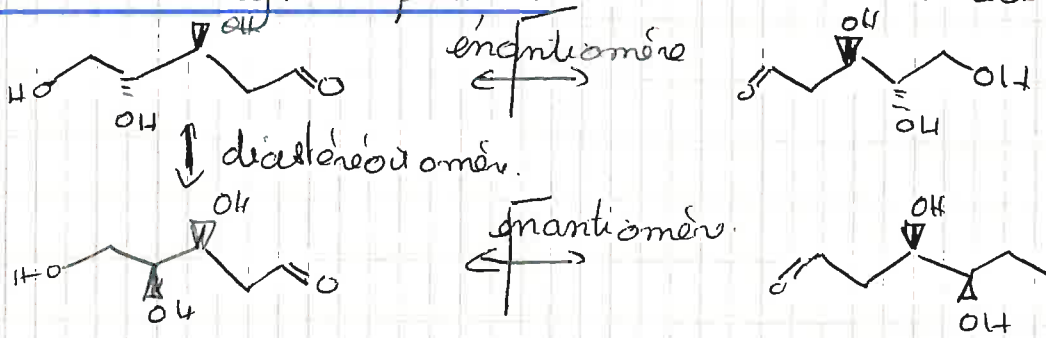
$$K^0_c = 10^{\frac{3}{0,06} (E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} - E^{\circ}_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}})} = 10^{-1}$$



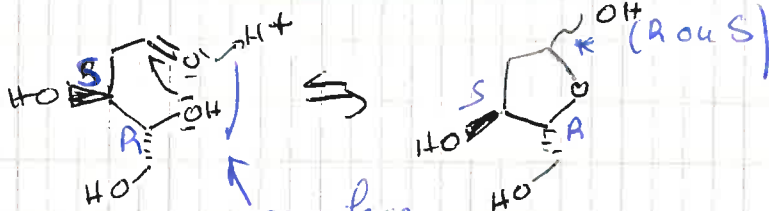
$K^0_c$  n'est pas très gd mais l'utilisation de solutions concentrées en  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et le dégagement gazeux de  $\text{NO}_2(\text{g})$  déplace l'équilibre et permettent l'oxydation de  $\text{Au}$  en  $\text{AuCl}_4^-$  donc l'élimination de toute trace d'or (Au).

# Synthèse totale de l'auigialomycine

① Le 2-désoxy-D-ribose a 2 carbones asymétriques non substitués symétriquement et a  $2^2 = 4$  stéréoisomères.



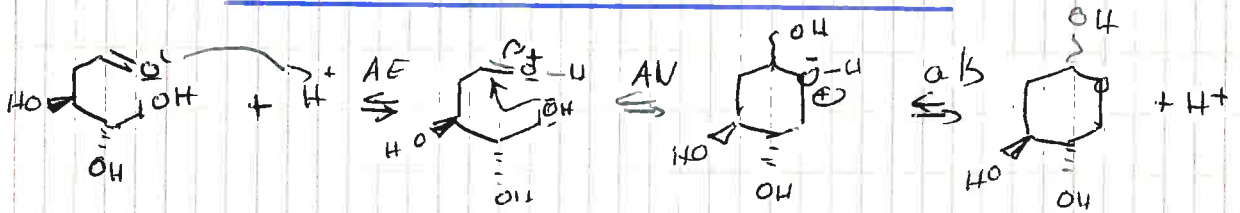
② En forme l'hémicétal à 5 atomes



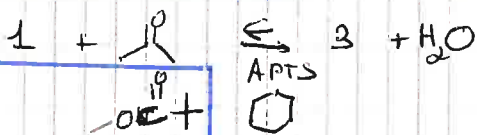
on place cet hydrogène du plan de la feuille et l'AN peut avoir lieu de part et d'autre du plan du carbonyle

Il y a donc 2 diastéréoisomères possibles SR S ou SRR.

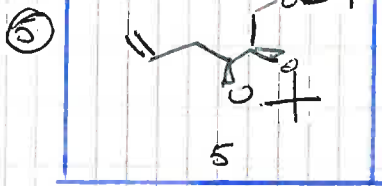
③ En a une hémicéaturation intramoléculaire



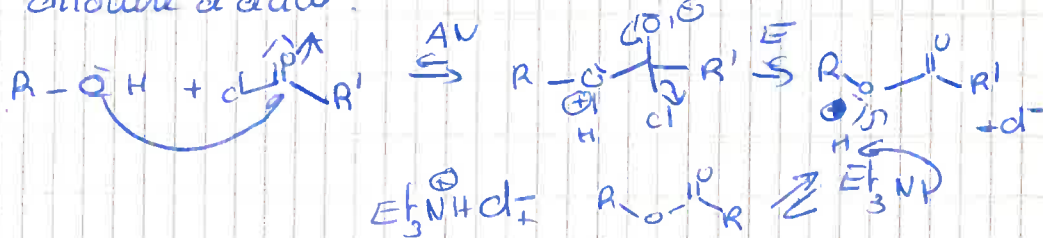
④ 1 → 3 acétalisation



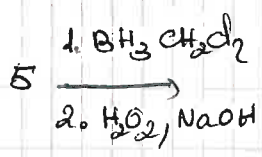
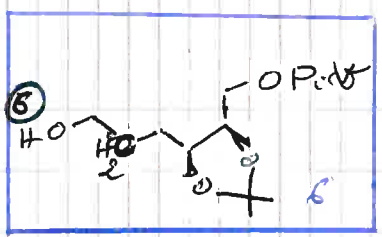
Dean-Stark.



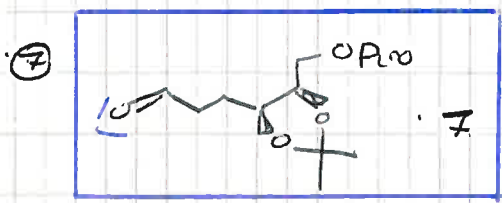
En forme un ester à partir d'un alcool et d'un chlorure d'acide.



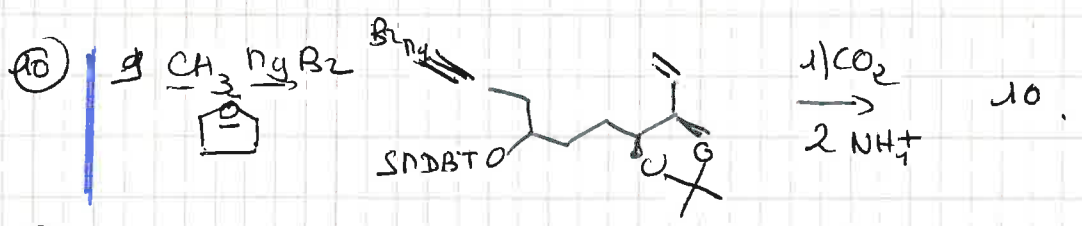
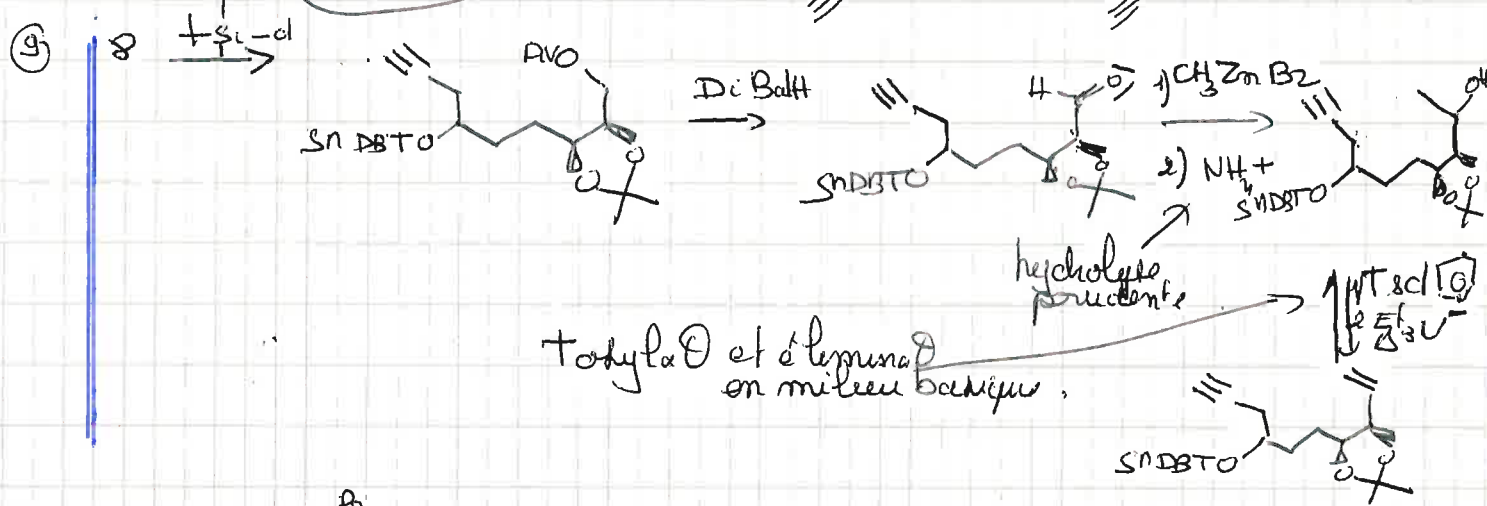
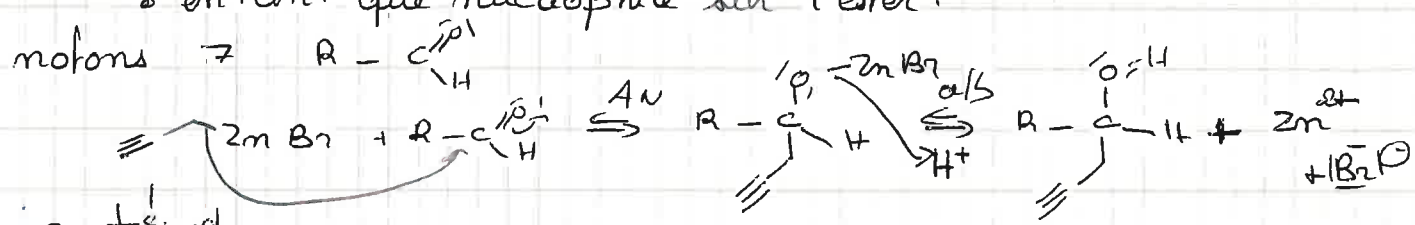




6 La région électroste est anti-markovnikov pour des raisons stériques (formation du trialkylborane)



⑧  $RMgX$  est plus réactif que l'organozincaque. Il aurait pu réagir en tant que base sur l'alcyne arci en tant que nucléophile sur l'ester.



⑪

La valeur des constantes de couplage  $^3J_{HE} > ^{12}J_H$  permet de différencier les alcènes Z des alcènes E en RMN

⑫ On voit que 12a et 12b ont des pouvoirs rotatoires différents non opposés : 12a et 12b sont diastéromères. Seul le C\* au pied de l'alcool protégé n'est pas sp3. Les 2 dia diffèrent par la configuration absolue de C\*.

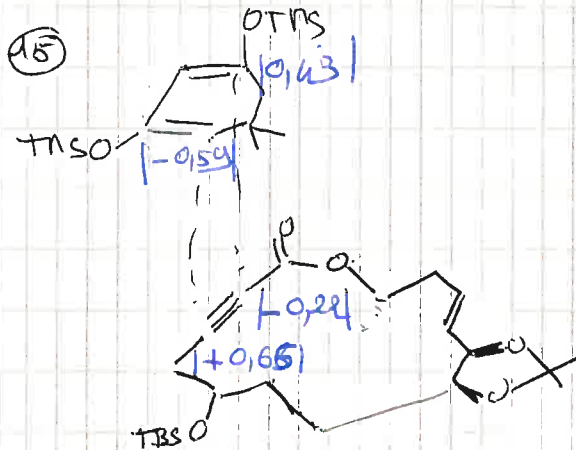
$\sigma_{\text{max}}$   $[a]_D^{25}$  ← à T = 25°C  
 ds  $\text{CHCl}_3$  solvant à c donnée  
 à la longueur d'onde de la raie D du sodium.

⑥

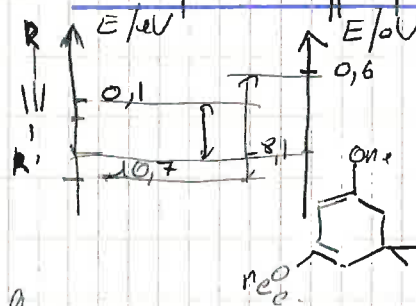
On voit que ds l'analyse poméographique, l'alcool est déshydraté donc a priori, et n'y a pas de pb avec le mélange de dia...

- ⑬ A : dissociation et association de liqds  
 D : élimination réductrice et addition de 2L

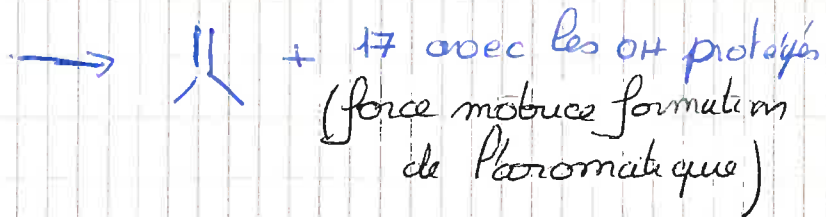
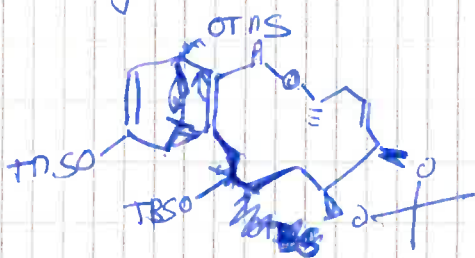
- ⑭ A  $\Delta(\text{NO}) = 0$  B  $\Delta(\text{NO}) = +\text{II}$  (2 liqds  $\times 10^\ominus$  lors du couplage oxydant)  
 C  $\Delta(\text{NO}) = 0$  D  $\Delta(\text{NO}) = -\text{II}$  (élimination réductrice)



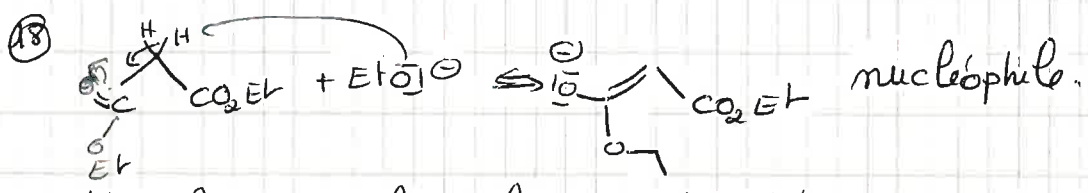
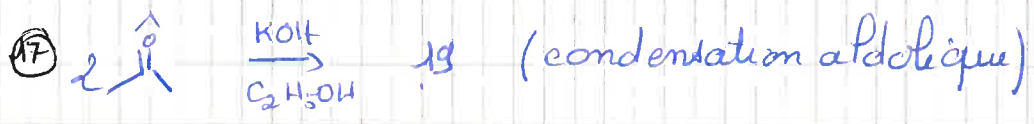
si contrôle cinétique, le théorème de Fukui peut s'appliquer.



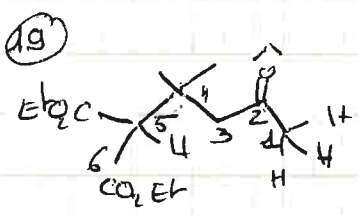
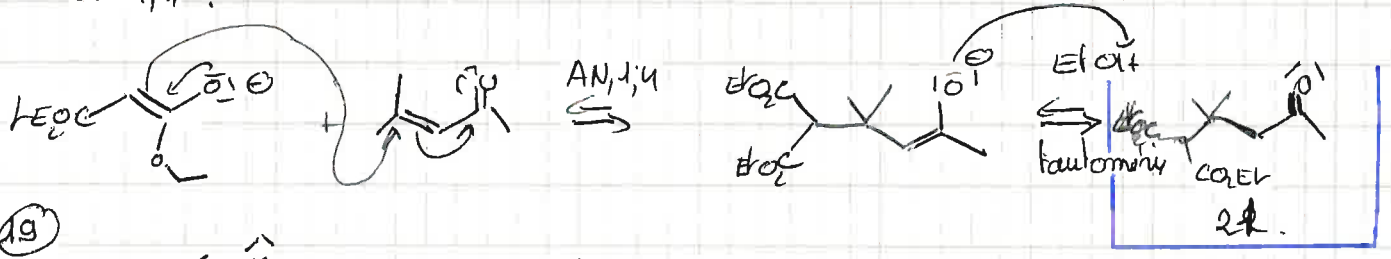
L'interaction frontalière perpendiculaire est la plus diène, BVA l'aime car elle correspond à la + petite différence d'énergie. Au sein de cette interaction, on optimise les recouvrements. Les gros lobes recouvrent avec les gros lobes en valeur absolue.



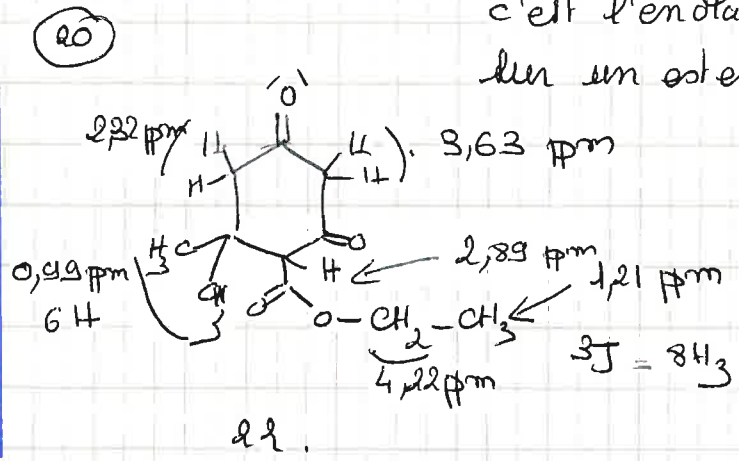
⑯ méthyl propène



d'énolate nucléophile va s'ajouter sur la BV de 19 sous contrôle cinétique de la chaîne du théorème de Eyring.  
Le + gros coefficient de cette BV est sur C<sub>4</sub> (-0,66). L'AN de force on 1,4.

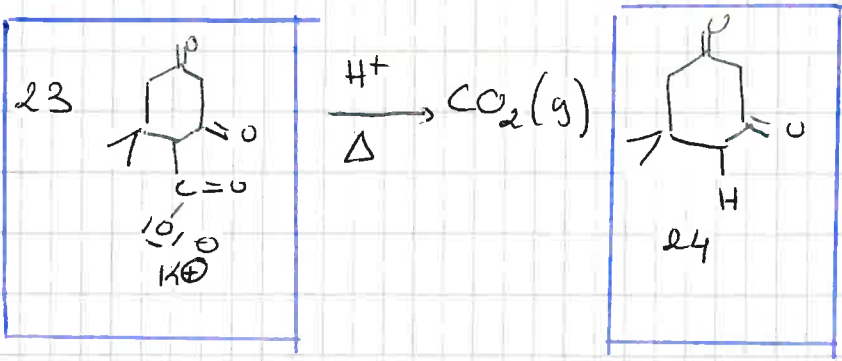
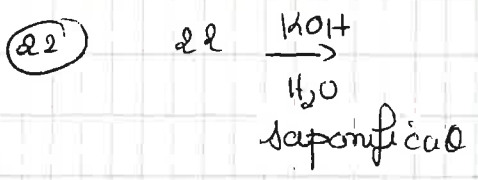


on constate qu'on perd C\_2H\_5O^-  
qu'on forme un cycle à 6  
c'est l'énolate de la cétone qui s'additionne  
sur un ester puis élimination de C\_2H\_5O^-

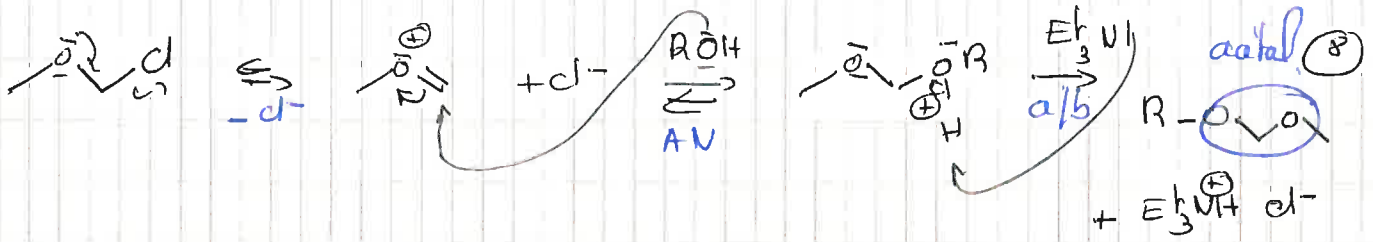


21

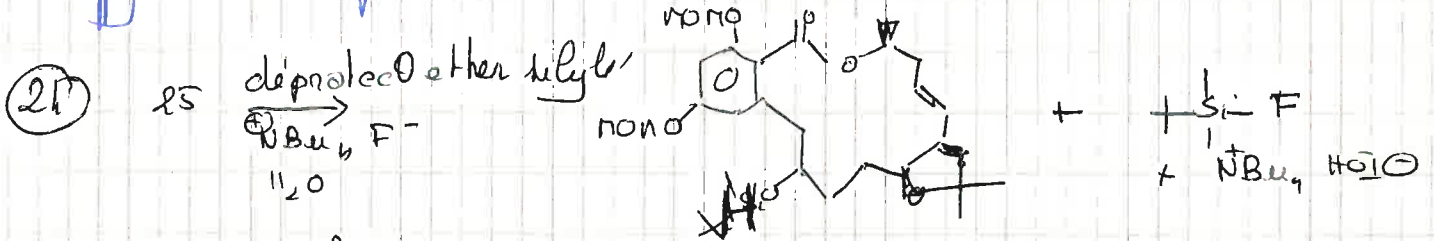
C=O	cétone	1700 cm <sup>-1</sup>
C=O	éther	1750 cm <sup>-1</sup>
C-H		3000 cm <sup>-1</sup>



23 On voit document 1 que la protecto s'effectue en milieu basique Et\_3N



En forme de 3 fonctions acétal de protection des 3 fonctions phénol



puis élimination condition basique douce de  $\text{F}^-$

- 1)  $\text{tBu}_4\text{N}^{\oplus} \text{Cl}^-$
- 2)  $\text{Et}_3\text{N}$

Conformément à la règle de Zaitsev on forme l'alcène le + stable qui est conjugué

25) hydrolyse acide pour hydrolyser les 3 fonctions acétal.