

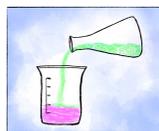
16 S sulfur 32,06	84 Po polonium 209	77 Ir iridium 192,22
----------------------------	-----------------------------	-------------------------------



Correction

## ENS chimie B Ulm

Partie 1 : chimie organique



Note de l'auteur : peut être donné tel quel aux étudiants.

## Thèmes abordés

- Stéréodescripteur,
- formation d'un ester sulfonique (mécanisme, hors programme),
- synthèse d'un époxyde par  $S_N$  intramoléculaire (mécanisme, nucléofuge tosylate),
- RMN,
- hydrolyse d'un ester en milieu basique (mécanisme),
- substitution nucléophile d'un organolithien sur un ester sulfonique (chimiosélectivité de l'organolithien),
- schéma de LEWIS (acide de LEWIS), géométrie, polarité,
- cyclisation concertée (difficile, mécanisme),
- nombre d'oxydation du métal dans un complexe,
- identification des étapes d'un cycle catalytique,
- protection par silylation d'un alcool (mécanisme),
- oxydation d'une double liaison C = C par m-CPBA,
- transposition (pas vraiment demandée),
- précaution lors de la synthèse d'un réactif de GRIGNARD,
- addition d'un réactif de GRIGNARD sur un aldéhyde (mécanisme),
- modèle de FELKIN-ANH,
- protection, déprotection en utilisant une banque de réactions,
- hydrogénation de double liaison C=C en catalyse hétérogène,
- ouverture d'un cyclopropane par un nucléophile (mécanisme),
- structure : ion triflate,
- aldolisation (mécanisme, stéréoisomères),
- crotonisation (mécanisme),
- addition-1,4 d'un organocuprate lithié sur une  $\alpha$ -énone,
- C-alkylation d'une cétone,
- réduction d'une cétone,
- analogie avec une réaction de DIELS-ALDER,
- diagramme d'OM du dioxygène (question de cours),
- interaction à trois électrons,
- promotion par irradiation,
- réaction complexe (acétalisation/estérification, mécanisme),
- déprotection (banque de réactions).

## 1. Première partie : Synthèse totale asymétrique de la (-)-Spirochensilide A

### Q 1 – Nombre de stéréoisomères de configuration

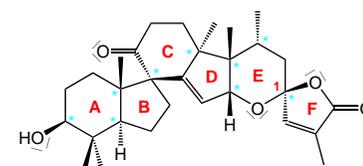


Figure 1 – Formule topologique de la (-)-Spirochensilide A

La (-)-Spirochensilide A (figure 1) possède

9 atomes de carbone asymétriques.

L'entité possède deux doubles liaisons C=C intracycliques non stéréogènes et ne possède aucun élément de symétrie. L'espèce chimique possède donc *a priori*

$2^9 - 1 = 511$  stéréoisomères de configuration.

### Q 2 – Stéréodescripteur

L'application des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG (figure 2) permet de faire l'attribution des priorités.

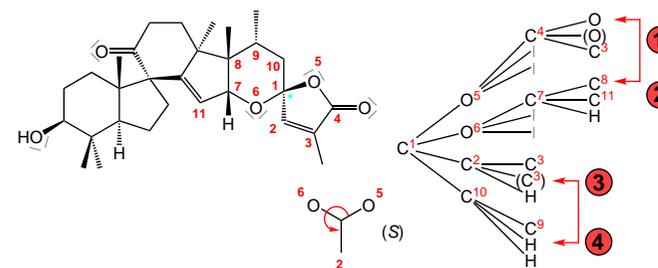


Figure 2 – Établissement des priorités des groupes

L'atome de carbone 1 est de stéréodescripteur (S).

Était-il nécessaire de vouloir piéger les candidat avec une représentation de CRAM d'un atome de carbone non asymétrique dans le cycle A ?

L'énoncé confond la notion de configuration (position relative des atomes dans l'espace) et de stéréodescripteur (nomenclature).

### 1.1 Préparation d'un époxyde fonctionnalisé pour l'obtention des cycles A et B

#### Q 3 – Formation de (12)

- Par analogie avec le mécanisme de la réaction entre un chlorure d'acyle et un alcool, le mécanisme est une addition nucléophile suivie d'une élimination pour former l'entité (2).

Certaines publications suggèrent plutôt un mécanisme de type substitution nucléophile. Le mécanisme présenté ici est celui suggéré par l'énoncé.

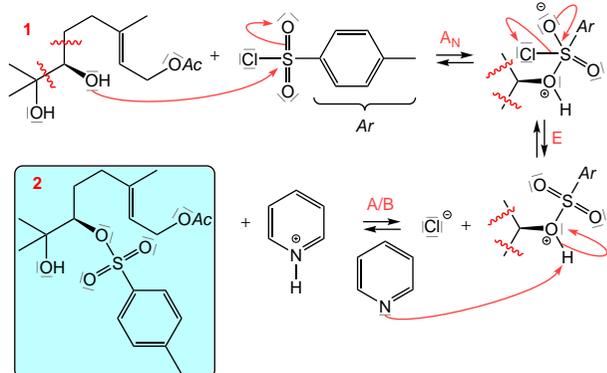


Figure 3 – Formule topologique de (2) et mécanisme de sa formation

- **Régiosélectivité** : la transformation a lieu préférentiellement sur le groupe hydroxy de l'alcool **secondaire** face au tertiaire pour des **raisons stériques**.

#### Q 4 – Formation de (3)

- L'ordre de grandeur du  $pK_a$  d'une amine est

$$pK_a(\text{NEtH}^+/\text{NEt}) \approx 10.$$

- La connaissance des valeurs de  $pK_a$  n'est plus exigible depuis 2023.

- **Imprécision de l'énoncé** – Le  $pK_a$  est attribué à un couple et non une espèce chimique. Ici même si l'ambiguïté est faible (avec une amine tertiaire), il aurait pu s'agir du couple pour lequel l'amine est l'acide et non la base.

(Wikipédia :  $pK_a(\text{NEtH}^+/\text{NEt}) = 10,75$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )).

- D'autre part,  $pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16$ . Le mécanisme ne passe donc pas par une déprotonation initiale de l'alcool (figure 4). L'atome de carbone subissant la substitution nucléophile étant secondaire, le mécanisme est bimoléculaire, conduisant à une **inversion de configuration** (dite de WALDEN).

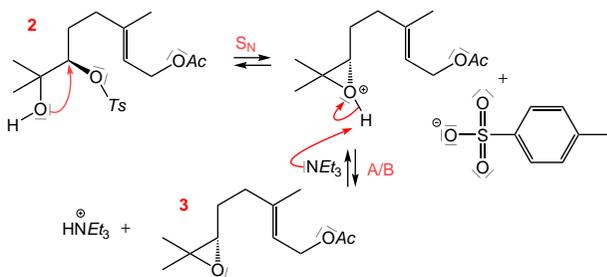
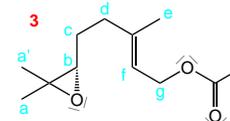


Figure 4 – Mécanisme de formation de (3)

## Q 5 – Spectre de RMN



Observation (spectre)			Attribution (structure)	
$\delta$ (en ppm)	multiplicité	intégration	attribution	couplé avec
1,34 – 1,44	s	6H	$6 \times \text{H}^a$ et $a'$	–
1,69	s	3H	$3 \times \text{H}^e$	–
1,81	td ( $J = 7,5 \text{ Hz}$ ; $J = 5,4 \text{ Hz}$ )	2H	$2 \times \text{H}^c$	$1 \times \text{H}^b$ (5,4 Hz) et $2 \times \text{H}^d$ (7,5 Hz)
2,00	t ( $J = 7,5 \text{ Hz}$ )	2H	$2 \times \text{H}^d$	$2 \times \text{H}^c$ (7,5 Hz)
2,05	s	3H	$3 \times \text{H}^h$	–
2,81	t ( $J = 5,4 \text{ Hz}$ )	1H	$1 \times \text{H}^b$	$2 \times \text{H}^c$ (5,4 Hz)
4,61	d ( $J = 6,6 \text{ Hz}$ )	2H	$2 \times \text{H}^g$	$1 \times \text{H}^f$ (6,6 Hz)
6,29	t ( $J = 6,6 \text{ Hz}$ )	1H	$1 \times \text{H}^f$	$2 \times \text{H}^g$ (6,6 Hz)

**Remarque** Le spectre est probablement simplifié : 1,34 – 1,44 (donc présenté comme étendu) est peu compatible avec une déclaration de singulet par l'auteur. J'imagine que l'auteur du sujet a voulu passer sous silence les aspects de diastéréotopie.

#### Q 6 – formation de (4)

- La réaction de formation de (4) est une

hydrolyse d'un ester en milieu basique (saponification).

- Son mécanisme est présenté figure 5.

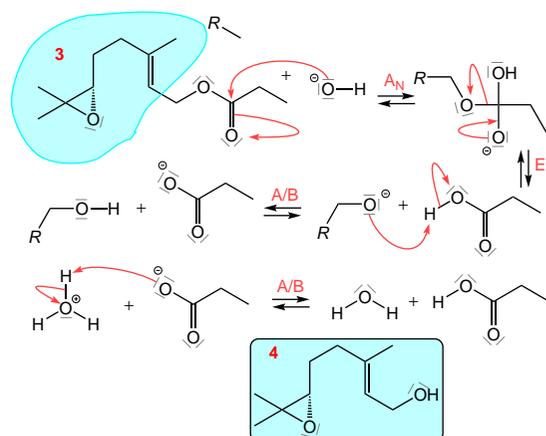


Figure 5 – Mécanisme de formation de (4)

## Q 7 – Espèces chimiques (5) et (6)

- La formation de (5) est la formation de l'ester sulfonique (« tosylation », figure 6).

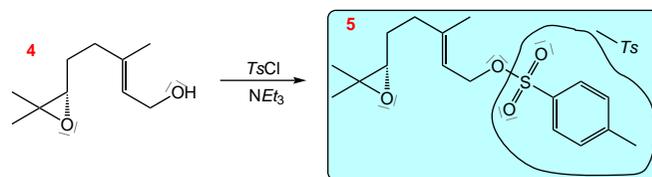


Figure 6 – Formule topologique de l'espèce chimique (5)

- La formation de (6) se fait par substitution nucléophile de l'organolithien sur l'ester sulfonique (figure 7).

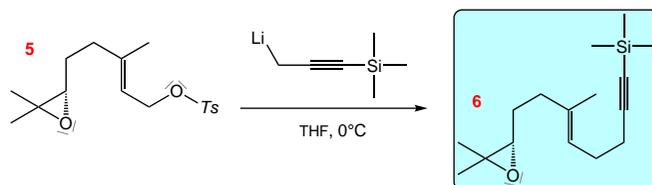


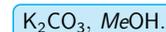
Figure 7 – Formule topologique de l'espèce chimique (6)

Hypothèse car je n'en sais rien.

- L'organolithien a été préféré à un organomagnésien car celui-ci aurait probablement aussi conduit à l'ouverture de l'époxyde par substitution nucléophile.

## Q 8 – Conditions de formation de (7)

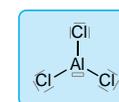
La transformation de (6) en (7) consiste à déprotéger l'alcyne terminal (notion hors programme, comment les étudiants savent-ils qu'un alcyne terminal a des propriétés acides?). Le document 1 permet de déterminer que les conditions expérimentales sont :



## 1.2 Cyclisation et réarrangement pour l'obtention des cycles A et B

## Q 9 – Schéma de LEWIS du trichlorure d'aluminium

- $\text{AlCl}_3$  possède  $3 + 3 \times 7 = 24$  électrons de valence. Son schéma de LEWIS est donc :



- L'atome d'aluminium ne respecte pas la règle de l'octet; le trichlorure d'aluminium est un :

acide de LEWIS.

## Q 10 – Mécanisme de formation de (8)

Avec les indications de l'énoncé, il est possible d'envisager la formation régiosélective d'un carbocation par ouverture de l'époxyde assistée par l'acide de LEWIS (figure 8). Une addition d'un ion bromure permet la cyclisation concertée.

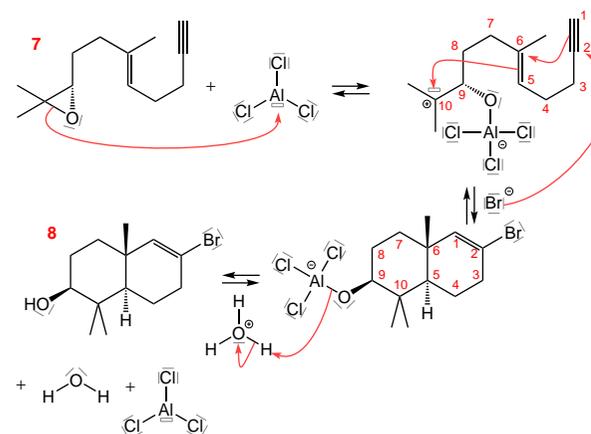


Figure 8 – Mécanisme de formation de (8)

## Q 11 – Fourre tout de questions sur la formation de (9)

- La transformation (8)  $\longrightarrow$  (9) est une

Document 1 : notion de groupes protecteurs orthogonaux, non utilisée par la suite. Mais ça fait toujours bien d'en rajouter.

Programmes : schéma de LEWIS et non structure de LEWIS.

Le choix du verbe nommer dans l'énoncé est très maladroit.

Un nouveau symbole de CRAM apparaît dans l'époxyde de la formule de (7) de l'énoncé... complètement inutile en absence d'atome de carbone asymétrique...

substitution nucléophile.

Autre réponse attendue ?

- Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> a un rôle de

catalyseur.

- L'équation de désinsertion de chaque ligand du complexe s'écrit :



Par conséquent le palladium est au

nombre d'oxydation (+II).

L'IUPAC recommande le terme *nombre d'oxydation* plutôt que *degré d'oxydation* (et les programmes du secondaire aussi).

### Q 12 – Mécanisme de formation de (10)

Le mécanisme de formation de (10) est proposé par analogie avec un chloroalcane tertiaire (mécanisme S<sub>N</sub>1, figure 9).

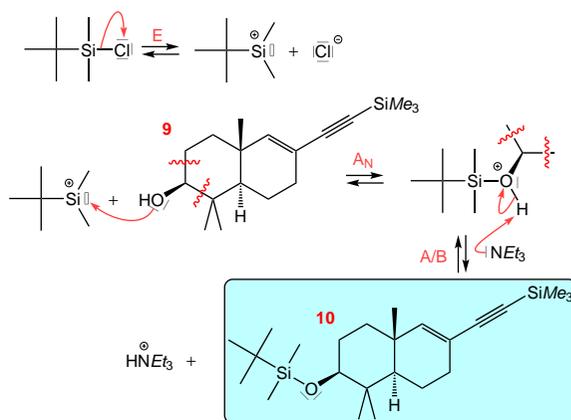


Figure 9 – Formule de (10) et mécanisme de sa formation

### Q 13 – Formation de l'époxyde (11)

Est-il vraiment correct de demander la formule d'une espèce en ne donnant que son sigle ?

- L'acide méta-chloroperoxybenzoïque et un de ses réducteurs conjugués sont présentés figure 10.

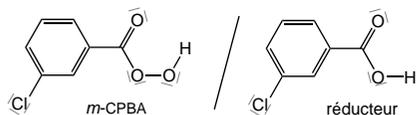


Figure 10 – m-CPBA et réducteur conjugué

- m-CPBA permet l'époxydation des alcènes (figure 11). L'encombrement (exclusion stérique) et la suite de l'énoncé permettent de supposer que la formation de (11) est stéréosélective.

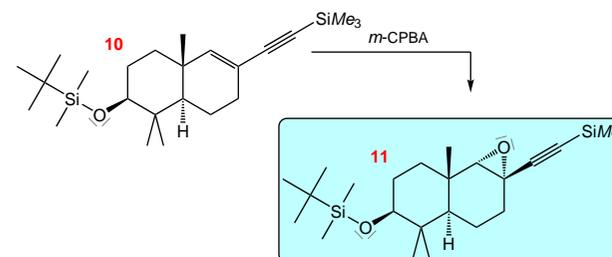


Figure 11 – Formation de (11)

### Q 14 – La fameuse (fumeuse ?) force motrice

Je ne sais pas quoi répondre à cette question. Je propose un mécanisme (figure 12).

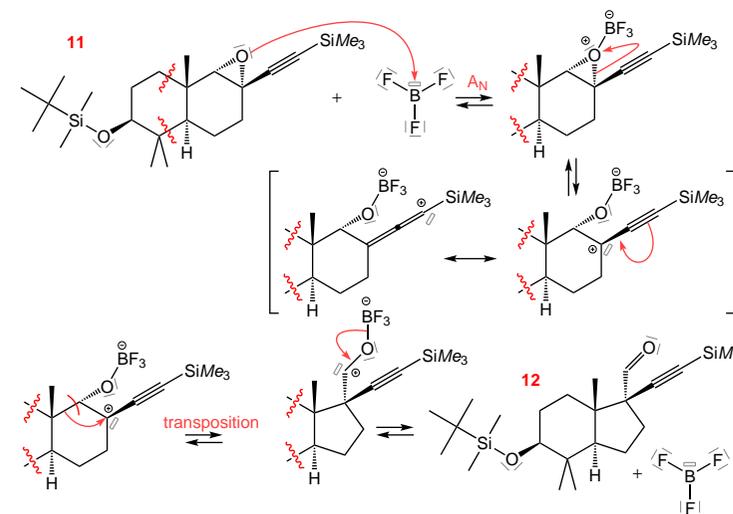


Figure 12 – Mécanisme de formation de (12)

### 1.3 Construction des cycles C et D à travers l'une des deux étapes clés de la synthèse

#### Q 15 – Synthèse d'un magnésien

- La synthèse d'un organomagnésien mixte de GRIGNARD à partir d'un bromoalcane se fait par addition sur du **magnésium métallique**.
- Les précautions à prendre :
  - utiliser une verrerie séchée à l'étuve,
  - travailler sous atmosphère inerte pour éviter les réactions acide-base avec l'eau, les réactions d'oxydation par le dioxygène de l'air, les réactions d'addition nucléophile avec le dioxyde de carbone,

Question mal formulée :  
« Comment peut-on fabriquer l'organomagnésien ».

- verser lentement l'espèce bromée en solution dans de l'éthoxyéthane ou du THF sur le magnésium en ruban afin d'éviter le couplage de WURTZ.

### Q 16 – Formation de (13)

Le mécanisme est une réaction d'addition nucléophile (figure 13).

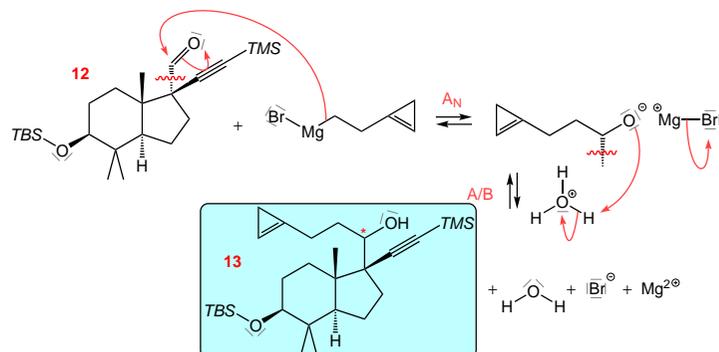


Figure 13 – Mécanisme de formation de (13)

Les deux diastéréomères formés sont présentés figure 14

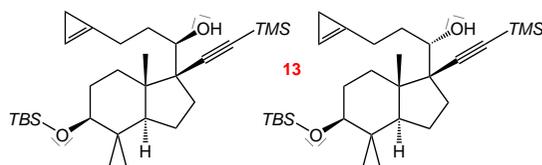


Figure 14 – Deux diastéréomères de (13)

### Q 17 – Modèle de FELKIN-ANH

Erreur (minime) d'énoncé qui fait référence au document 2 à la place du document 3.

La situation 4 (en rouge, mais faut pas être daltonien) est la seule qui fait arriver le nucléophile dans la direction du plus petit groupe, minimisant ainsi l'interaction stérique (volume d'exclusion).

### Q 18 – Diastéréomère majoritairement obtenu

Les dessins du document 3 manquent de clarté pour un étudiant qui n'a jamais vu ce modèle.

Dans un premier temps il est nécessaire de déterminer une représentation de NEWMAN de (12) (figure 15), puis la placer de manière à ce que le groupe le moins volumineux (le groupe contenant la triple liaison  $C \equiv C$  selon l'énoncé) soit dans la position du document proposé.

Même erreur sur le numéro du document.

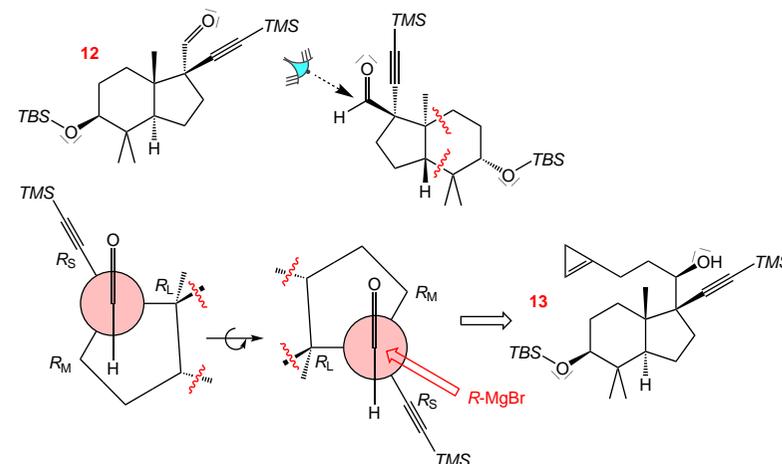


Figure 15 – Diastéréomère de (13) majoritairement obtenu en suivant le modèle de FELKIN-ANH

Cela permet de trouver une configuration qui correspond à la suite de l'énoncé, vu que la réponse à cette question peut se déterminer par le schéma de (14).

### Q 19 – Formation de (14)

Pour former l'espèce (14) il faut :

- déprotéger l'alkyne terminal,
- protéger le groupe hydroxy.

En se référant au document 1 :

- protection :  $\text{ClSiEt}_3$  (TESCI) et  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,
- déprotection :  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}$ .

Les deux doivent probablement pouvoir se faire en un « one pot ».

### Q 20 – HMPA

• l'HMPA ( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$ ) possède  $6 \times 4 + 18 \times 1 + 3 \times 5 + 1 \times 6 + 1 \times 5 = 68$  électrons de valence. Son schéma de LEWIS est présenté figure 16.

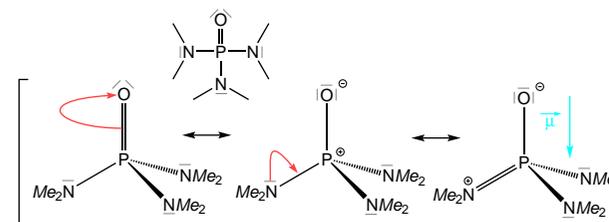


Figure 16 – Schéma de LEWIS, géométrie et polarité de l'HMPA

Sa formule de GILLESPIE centrée sur l'atome de phosphore est  $\text{AX}_4\text{E}_0$ . Sa figure de coordination est le tétraèdre et sa géométrie est tétraédrique.



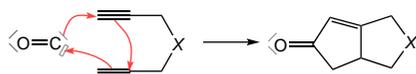
• Le phosphore est moins électronégatif que l'azote, lui-même moins électronégatif que l'oxygène. La seule analyse de la structure tétraédrique devrait donc lui conférer un moment dipolaire « raisonnable » (compensation de la liaison P=O dans une direction contraire de celles des liaisons P–N). Toutefois, les formes mésomères possibles montrent un effet de type « push-pull » avec une séparation de charges formelles notable, ce qui pourrait expliquer un moment dipolaire conséquent.

### Q 21 – Étapes du cycle de PAUSON-KHAND

- (1) association-dissociation (substitution),
- (2) association-dissociation (substitution),
- (4) insertion-1,1,
- (5) association,
- (6) association et élimination réductrice,
- (7) association-dissociation (substitution).

### Q 22 – Structure de (15a) et (15b)

Le schéma de base de la réaction de PAUSON-KHAND est :



La formule topologique de (15) est présentée (figure 17).

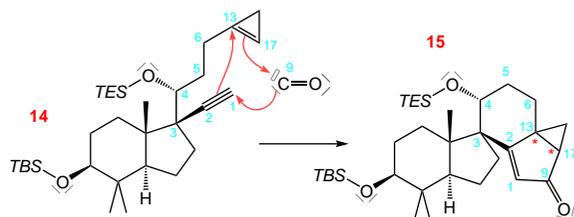


Figure 17 – Formule topologique de (15)

L'application des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG permet de déterminer les formules topologiques de (15a) et (15b) en représentation de CRAM (figure 18).

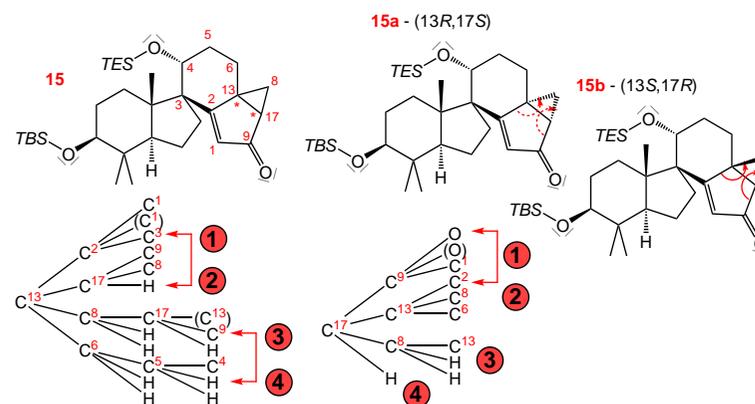


Figure 18 – Formule topologique de (15)

(15a) et (15b) sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères :

(15a) et (15b) sont diastéréomères.

### Q 23 – Atmosphère de monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone dissous est un réactif de la réaction. Le fait de travailler sous atmosphère de monoxyde de carbone permet de maintenir constante la concentration en monoxyde de carbone dans la solution afin de favoriser la transformation complète et de régénérer le catalyseur à base de tungstène.

### Q 24 – Choix du catalyseur

Compte tenu de la formule de (17) donnée un peu plus loin dans l'énoncé, le groupe méthylène CH<sub>2</sub> du cyclopropane de (15) se transforme en groupe méthyle en arrière du plan du dessin. C'est donc (15a) qui est utilisé par la suite (ce qui est confirmé par le texte de l'énoncé). Les rendements en (15a) sont :

- catalyseur tungstène :  $61\% \times \frac{1}{2} = 30,5\%$  ;
- catalyseur nickel :  $84\% \times \frac{1}{5} = 16,8\%$  ;
- catalyseur molybdène :  $70\% \times \frac{1}{3} = 23,3\%$ .

Il faut donc choisir :

le catalyseur au tungstène.

### 1.4 Aménagement fonctionnel et nouveaux allongements asymétriques de chaîne carbonée

#### Q 25 – Formation de (16)

La transformation de (15a) en (16) est une hydrogénation de double liaison C=C en catalyse hétérogène. La face la moins encombrée s'adsorbe sur

le catalyseur et est hydrogénée. Compte tenu de la formule de (17) donnée dans l'énoncé on en déduit (ce qui n'est pas évident) que la face la moins encombrée est la face avant dans la représentation de CRAM proposée (figure 19).

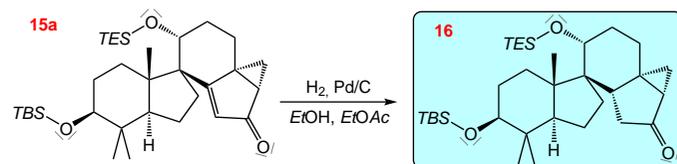


Figure 19 – Formule topologique de (16)

#### Q 26 – « Stabilité » de la partie cyclopropane

Les atomes de carbone du cycle cyclopropanique sont de type  $AX_4E_0$  en nomenclature de GILLESPIE (figure de coordination : tétraèdre ; géométrie tétraédrique). L'angle entre les liaisons pour cette géométrie non déformée est de  $109,5^\circ$ . Or dans le cas d'un cyclopropane déformé, l'angle  $\widehat{CCC}$  est de  $60^\circ$ .

Le cycle est stable pour l'espèce chimique isolée, mais en présence d'un réactif adapté, par exemple un nucléophile, il est probable que l'espèce chimique donne lieu à une transformation ouvrant le cycle permettant aux atomes de carbone de se placer dans l'environnement « normal » de la géométrie tétraédrique.

#### Q 27 – Formation de (17)

L'hydrure de potassium permet d'apporter l'ion hydrure comme nucléophile, permettant l'ouverture du cycle, formant ainsi l'anion stabilisé (par conjugaison) évoqué dans l'énoncé. La réaction se termine par une protonation (figure 20).

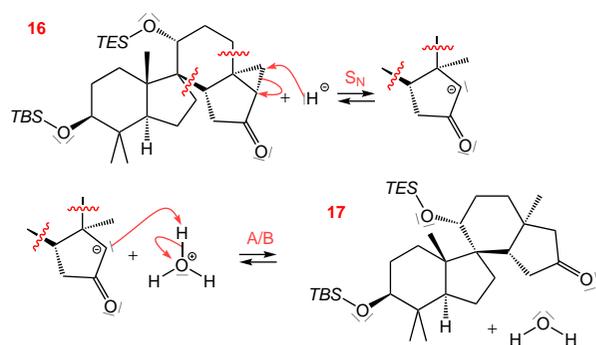


Figure 20 – Mécanisme de formation de (17)

#### Q 28 – Ion triflate

• L'élément fluor est le plus électro attracteur du tableau périodique. L'ion trifluorométhanesulfonate (triflate) possède le groupe trifluorométhyle très

électro attracteur, permettant d'attirer la charge négative de l'atome d'oxygène afin de mieux la répartir sur l'entité. Il est donc probable que cette espèce soit **moins basique** que l'ion mésylate (même squelette en remplaçant les atomes de fluor par des atomes d'hydrogène), donc un meilleur **groupe nucléofuge**.



• La diisopropyléthylamine est une base faible peu nucléophile qui permet la déprotonation en  $\alpha$  de la cétone afin de former l'ion énolate.

#### Q 29 – Formation de (20)

• La transformation (18)  $\longrightarrow$  (20) est une

aldolisation (sous famille cétoalysation).

• Son mécanisme est une addition nucléophile (figure 21).

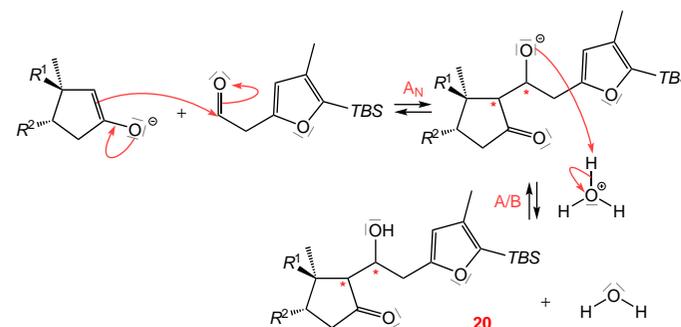


Figure 21 – Mécanisme de formation de (20)

Deux nouveaux atomes de carbone asymétriques sont formés lors de cette transformation. Il se forme donc *a priori* quatre stéréoisomères de configuration (figure 22).

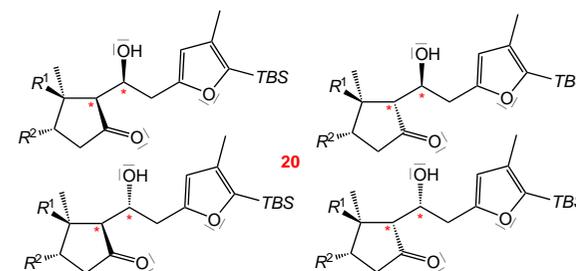


Figure 22 – Stéréoisomères de configuration de (20)

Encore des dessins fastidieux à réaliser d'entités de taille conséquente.

## Q 30 – CR

Le « profil réactionnel » de l'énoncé est ambigu car il ne décrit pas l'énergie suivant la coordonnée de réaction mais uniquement l'énergie des réactifs, complexes activés et produits.

CR signifie « coordonnée de réaction ». La coordonnée de réaction est l'**abscisse curviligne** du chemin de réaction c'est-à-dire la courbe qui décrit le chemin le plus probable des entités sur l'hypersurface d'énergie en fonction de tous les paramètres géométriques décrivant les entités.

## Q 31 – Stéréoisomère (20) majoritairement obtenu

- La réaction étant sous contrôle cinétique, le stéréoisomère majoritairement obtenu est celui qui se forme le plus vite dans l'étape cinétiquement déterminante.
- La loi d'ARRHENIUS :

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Apprécier le kcal, unité préférée des théoriciens.

permet de dire que la réaction conduisant à la plus petite énergie d'activation est la plus rapide (en faisant l'hypothèse que  $k_0$  est la même pour chaque géométrie). Il y a ici toutefois une analyse plus complexe à mener : les  $X_i$  sont en fait les différents conformères du complexe entre l'énolate de bore et l'aldéhyde (19), qui sont probablement en équilibre les uns avec les autres. La situation est donc celle de réactifs en équilibre pouvant conduire à différents produits dans une transformation sous contrôle cinétique. Alors, en vertu du principe de CURTIN-HAMMETT, le système passe par l'état de transition de plus basse énergie, indépendamment du « réactif » dont il est issu, donc ici  $TS_1$ , ce qui conduit majoritairement à  $Z_1$ .

Dans cette géométrie, l'atome d'hydrogène se place en arrière, puis en remplaçant la chaîne carbonée linéaire dans le plan de la feuille, le groupe -OH se place en arrière aussi (figure 23).

Ne rien dire sur l'intérêt de cette question sachant qu'ensuite une crotonisation est réalisée ce qui fait perdre toute la stéréochimie du problème... Qui a perdu du temps à calculer ces états de transition ?

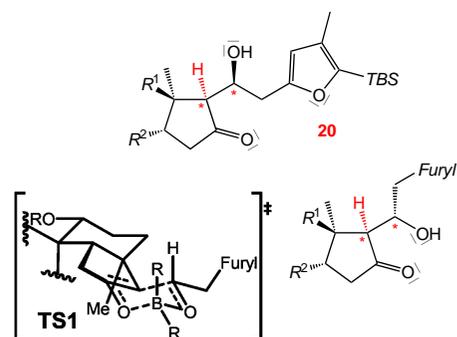


Figure 23 – Stéréoisomère de configuration de (20) majoritaire

## Q 32 – Formation de (21)

Les conditions sont celles d'une réaction de crotonisation (mécanisme  $E1_{CB}$ , figure 24).

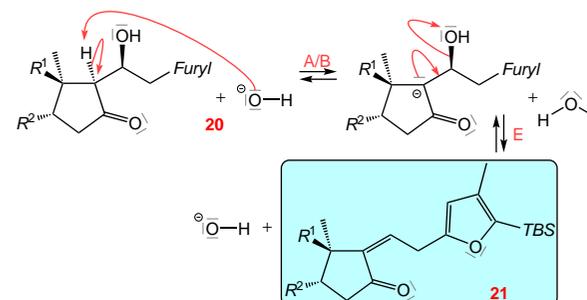


Figure 24 – Formule et mécanisme de formation de (21)

## Q 33 – Addition-1,4

- Les formes mésomères de (21) montrent que deux atomes de carbone sont des sites électrophiles (figure 25).

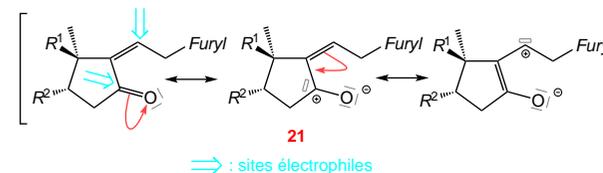


Figure 25 – Sites électrophiles de (21)

- Le réactif utilisé est un organocuprate lithié, un organométallique permettant de fournir un groupe méthyle nucléophile lors d'une addition-1,4 de type MICHAEL (figure 26).

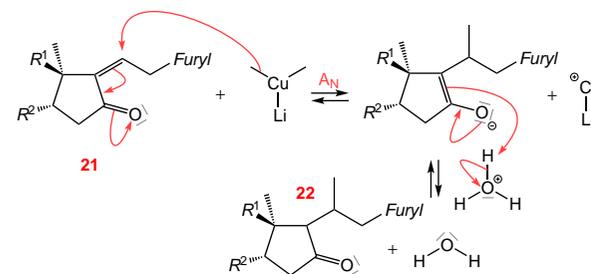


Figure 26 – Mécanisme de formation de (22)

## Q 34 – Formation de (23)

- La base utilisée étant plus faible que l'ion énoate, en présence de solvant protogène et sur une longue durée : la déprotonation est sous contrôle thermodynamique.
- La réaction de C-alkylation pour former (23) est une substitution nucléophile à partir de l'ion énoate (figure 27).

Cette fois-ci les constantes d'acidité sont données... Elles auraient pu servir pour la question 4.

Une fois encore la réponse contrôlée cinétique/thermodynamique se cache dans la question suivante où clairement la méthylation s'est faite sur l'énolate thermodynamique.

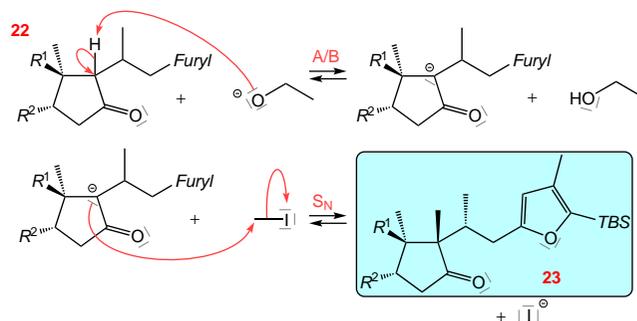


Figure 27 – Formule et mécanisme de formation de (23)

### Q 35 – Technique d'analyse

(23)  $\longrightarrow$  (24) permet la formation d'une double liaison C = C. Les techniques d'analyse possibles :

- > CCM (analyse faible),
- > spectroscopie IR : abaissement d'une vingtaine de  $\text{cm}^{-1}$  de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O car elle se situe désormais dans un système conjugué,
- > spectroscopie de RMN : transformation du signal de l'atome d'hydrogène en  $\alpha$  du groupe carbonyle (modification du déplacement chimique, de l'intégration et de la multiplicité).

### Q 36 – Réduction de (24)

(24)  $\longrightarrow$  (25) est la réduction d'une cétone en alcool qui peut se réaliser avec

le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ .

1.5 La deuxième étape clé de la synthèse : une cyclisation stéréosélective oxydante d'un cycle furanique

### Q 37 – Transformation (25) $\longrightarrow$ (26)

En considérant le dioxygène sous la forme  $\text{O}=\text{O}$ , la réaction s'apparente à une réaction de

DIELS-ALDER.

Wikipédia me dit qu'en présence de  $\text{CeCl}_3$  il s'agit de la réaction de LUCHE très sélective d'une  $\alpha$ -énone.

### Q 38 – Diagramme d'OM du dioxygène

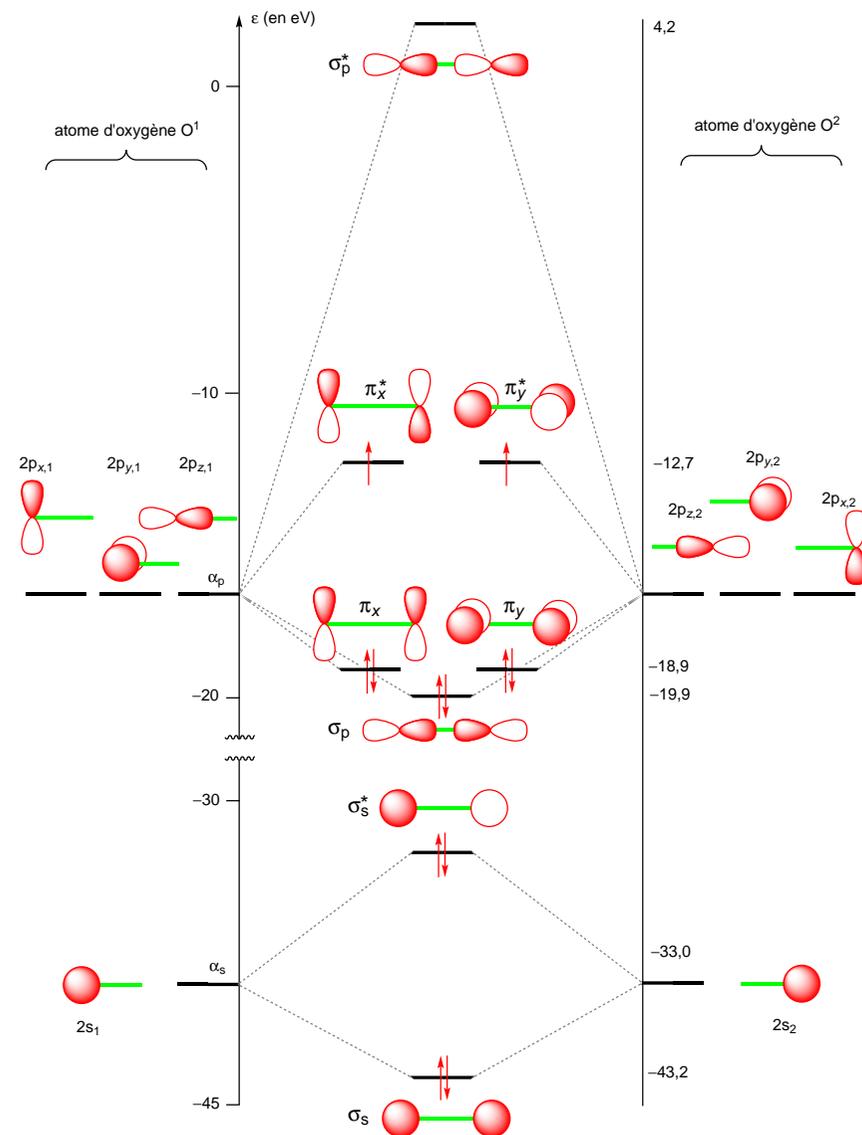


Figure 28 – Diagramme d'OM du dioxygène

### Q 39 – Possibilité d'interaction entre OM

- Par analogie avec l'interaction lors de la réaction de DIELS-ALDER, l'OM HO du furane peut géométriquement interagir avec une OM SOMO du dioxygène (figure 29).

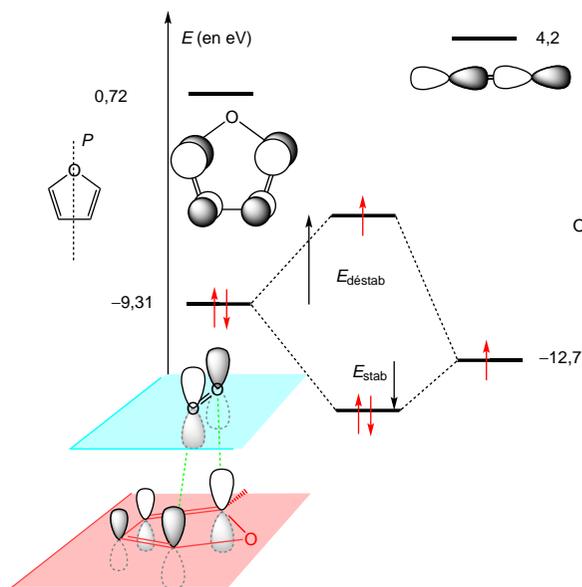


Figure 29 – Interaction entre la HO du furane et une SOMO du dioxygène

Ici l'interprétation est douteuse. La SOMO étant plus basse en énergie que la HO pourquoi ne pas imaginer le transfert d'un électron de (25) vers O<sub>2</sub> (réduction du dioxygène)? Là encore l'énoncé n'est pas assez précis pour répondre rigoureusement.

- Il s'agit d'une

interaction à trois électrons.

- L'interaction est énergétiquement favorable car l'énergie  $E_i$  du système en interaction est plus faible que l'énergie électronique des réactifs séparés  $E_0$  :

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_i - E_0 \\ &= [2 \times (E_{\text{SOMO}} + E_{\text{stab}}) + 1 \times (E_{\text{HO}} + E_{\text{déstab}})] - [2 \times E_{\text{HO}} + 1 \times E_{\text{SOMO}}] \\ &= E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HO}} + 2 \times E_{\text{stab}} + E_{\text{déstab}}.\end{aligned}$$

Or  $E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HO}} < 0 \text{ eV}$  et en général  $E_{\text{stab}} \approx -E_{\text{DÉSTAB}} < 0$ . Ainsi  $\Delta E < 0$  : l'interaction est énergétiquement favorable.

### Q 40 – Promotion par irradiation

Calculatrice non autorisée. En appliquant la relation de PLANCK-EINSTEIN :

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{6,50 \times 10^{-7} \text{ m}} \approx 3 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 2 \text{ eV}.\end{aligned}$$



L'énergie engagée est plus faible que l'écart d'énergie entre deux OM. Il faut donc envisager que l'irradiation permet l'appariement des deux électrons célibataires pour former un oxygène singulet ; ceci transforme une SOMO en BV, ce qui transforme l'interaction à trois électrons en interaction à deux électrons plus favorable d'un point de vue énergétique.

### Q 41 – Absorption par le dioxygène

Il faut donc envisager que l'irradiation permet l'appariement des deux électrons célibataires pour former un oxygène singulet ; ceci transforme une SOMO en BV, ce qui transforme l'interaction à trois électrons en interaction à deux électrons plus favorable d'un point de vue énergétique.

### Q 42 – Bleu de méthylène

Aucune idée. Peut-être que l'irradiation excite le bleu de méthylène qui fluoresce à une longueur d'onde qui permet effectivement l'appariement des électrons du dioxygène.

Question devinette compte tenu des faibles informations données.

### Q 43 – Formation de (28)

La réaction démarre comme une hémicétylisation. L'intermédiaire formé réagit ensuite par une réaction analogue à une estérification de FISCHER (figure 30).

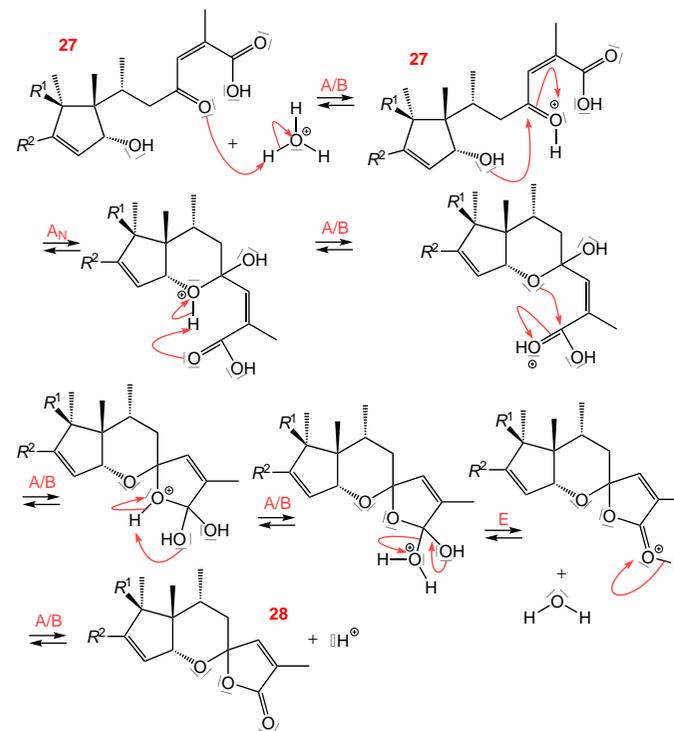


Figure 30 – Mécanisme de formation de (28)



## 1.6 Finalisation de la synthèse

### Q 44 – Trois étapes pour finir

Pour finaliser, il suffit de déprotéger le groupe hydroxy, de l'oxyder puis de déprotéger le deuxième groupe hydroxy, en suivant la banque de réactions (figure 31).

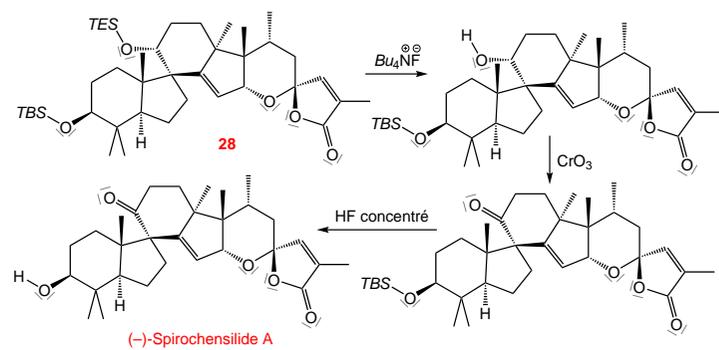


Figure 31 – Finalisation de la synthèse