

# DS3

## I Dégellement de l'eau de mer par osmose inverse.

1.  $A(1) = A(2)$  système: A sous 2 phases. petites

$$G = n_1 \mu_A^1 + n_2 \mu_A^2$$

G extensive + identité d'Euler

2. et l'équilibre  $dG = 0$

démonstration non demandée

$$dG = V dp - S dT - T dS_c$$

à l'équilibre  $S_c = 0$

$$\text{soit } dG_{T,P} = 0$$

identité thermodynamique:  $dG = -S dT + V dp + \sum \mu_i dn_i$

$$\text{à } T \text{ et } p \text{ cste } \sum \mu_i dn_i = 0 \quad \text{Car } n = n_1 + n_2 = \text{cste.}$$

$$dG = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0$$

$$dn_1 = -dn_2$$

La condition d'équilibre s'écrit  $\mu_1 = \mu_2$

3. Lorsque le système n'est pas à l'équilibre,

$$dG = -T dS_c < 0 \quad \text{si } \mu_1 < \mu_2 \quad \mu_1 - \mu_2 < 0 \quad dn_1 > 0$$

$$dG = (\mu_1 - \mu_2) dn_1$$

apparition de la phase 1  
évolution vers l'état de + faible  
potentiel chimique.

$$\text{si } \mu_1 > \mu_2 \quad \mu_1 - \mu_2 > 0 \quad dn_1 < 0$$

$\Rightarrow$  disparition de la phase 1. (évolution vers l'état de + faible potentiel chimique)

$$4. \mu_{A1} = \mu_A^\circ(T) + \int_{p^\circ}^p V_{m,A} dp \quad \mu_{A2} = \mu_A^\circ(T) + \int_{p^\circ}^p V_{m,A} dp + RT \ln x_A$$

5.  $\mu_A^\circ(T)$  potentiel chimique standard de A liquide.

$V_{m,A}$  volume molaire de A,  $x_A$  fraction molaire de A

$$5. x_A < 1$$

$$\mu_{A2} < \mu_{A1}$$

A parle du comportement (A) vers le comportement (2)

6. si  $p_1 \neq p_2$  et qu'on est à l'équilibre.

$$\mu_A(1) = \mu_A(2) \quad \mu_A^\circ(T) + \int_{p^\circ}^{p_1} V_{m,A} dp = \mu_A^\circ(T) + \int_{p^\circ}^{p_2} V_{m,A} dp + RT \ln x_A$$

$$\int_{p_1}^{p_2} V_{m,A} dp = -RT \ln x_A$$

$$\Pi = p_2 - p_1 = - \frac{RT \ln x_A}{V_{m,A}} = - \frac{RT \ln(1 - x_B)}{V_{m,A}}$$



7.  $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$  au premier ordre

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \text{ soit } \pi = \frac{RT n_B}{n_A V_{m,A}} = \frac{RT n_B}{V_{\text{solu}}} = RT C_B$$

soit  $\pi = RT C_B$

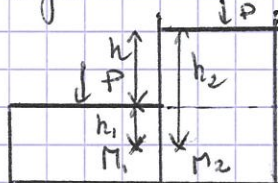
Puis y a plusieurs espèces dissoutes,  $x_A = 1 - \sum_i x_i$ ,  $\sum_i x_i \approx \sum_i \frac{n_i}{n_A}$

$$\pi = RT \frac{\sum_i n_i}{n_A V_{m,A}} = RT \sum_i c_i$$

8. AN  $c_i = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$   $\sum_i c_i = 1,2 \text{ mol.L}^{-1} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$

$$\pi = 29,7 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 29,7 \text{ bar.}$$

9. Le passage de A de (1) vers (2) conduit à une différence de niveau de solution des 2 compartiments. Ainsi la pression qui s'applique en un point M du système n'est pas la même des 2 compartiments.



en  $M_1$ ,  $p_1 = p + \rho g h_1$

en  $M_2$ ,  $p_2 = p + \rho g h_2$

$$\pi = p_2 - p_1 = \rho g (h_2 - h_1) = \rho g h$$

ou  $\rho$  est la masse volumique de la solution de (2).

10. si  $p_2 > p_1 + \pi$   $p_2 > p_1$  le solvant passe de 2 de 1.

11. Pour dessaler l'eau de mer, on applique  $p' < p_2 - p_1 > \pi$   
L'eau passe de l'eau de mer vers l'eau pure.

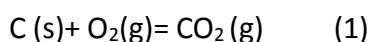
limite  $\pi = RT \sum_i c_i$

- si  $T$  grand  $\pi$  grand
- si  $\sum_i c_i$  grand  $\pi$  grand
- membrane qui laisse passer l'eau mais pas les sels.
- on rejette de l'eau très salée

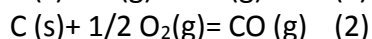
## DS3 : CO

### I.- Intoxication au monoxyde de carbone

1. Les réactions de combustion s'écrivent :



$$\Delta_r H^\circ 1 = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ 2 = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les enthalpies standard de réaction correspondent aux enthalpies de formation de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et  $\text{CO}(\text{g})$ . Les deux réactions sont **exothermiques** ce qui est normal pour une combustion.

2. **Qualitativement**, on voit que **pour un tirage faible qui correspond à un apport faible en dioxygène ( $\text{O}_2$  quasi limitant, l'oxydation en CO (qui nécessite moins de dioxygène) sera favorisée par rapport à celle de  $\text{CO}_2$ . Le rapport  $n(\text{CO}_2)/n(\text{CO})$  augmente avec le tirage.**

**Quantitativement**, si on suppose les équilibres établis lors de la combustion, on peut écrire :

$$K_1^\circ = p(\text{CO}_2)/p(\text{O}_2) = n(\text{CO}_2)/n(\text{O}_2) \text{ et } K_2^\circ = p(\text{CO})/p(\text{O}_2)^{1/2} = n(\text{CO})/n(\text{O}_2)^{1/2} \cdot (RT/Vp^\circ)^{1/2}$$

$$n(\text{CO})/n(\text{CO}_2) = (1/n(\text{O}_2)^{1/2}) \cdot (K_2^\circ/K_1^\circ) \cdot (Vp^\circ/RT)^{1/2} \text{ Si } n(\text{O}_2) \text{ diminue (tirage faible), } n(\text{CO}) \text{ augmente.}$$

3.

- On suppose ici que la réaction de combustion et la respiration de l'être humain **ne changent pas la quantité de matière totale dans la pièce**. (hypothèse 1)

- La combustion du charbon consomme 80 g/min de charbon soit  $6,67 = 80/12$  mol de carbone par minute.

En considérant que 12% de la combustion correspond à une oxydation en monoxyde de carbone, on forme donc  $6,67 \cdot 12/100 = 0,8$  mol de monoxyde de carbone par minute.

- Le volume des gaz est assimilé au volume de la pièce :  **$V = 65 \text{ m}^3$** .

Le nombre de moles d'air vaut donc  $n = PV/RT = 2668 \text{ mol}$ .  $P = 10^5 \text{ Pa}$   $V = 65 \text{ m}^3$   $T = 293 \text{ K}$   $R = 8,31 \text{ SI}$

$$n_{\text{tot}} = 2668 \text{ mol}$$

On peut exprimer la fraction molaire en monoxyde de carbone en fonction du temps :

$$x(\text{CO}) = 0,8t/2668,$$

$$x(\text{CO}) = 300t \text{ ppm (où } t \text{ est le temps en minutes)}$$

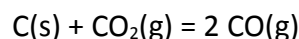
– On atteint donc le seuil de 6400 ppm au bout de 21 minutes. La mort surviendra moins de 20 minutes après, soit un peu moins de **41 minutes au total**.

– On atteint le seuil de 12800 ppm au bout de 43 minutes. La mort survient 3 minutes après, soit au bout de **46 minutes au total**.

**On peut conclure qu'il faut un peu plus de 40 minutes d'accumulation des gaz pour provoquer le décès d'un être humain dans cette pièce.**

### II. Synthèse du monoxyde de carbone

4. L'équilibre de Boudouard correspond à l'oxydation du carbone NO(0) et la réduction du dioxyde de carbone NO(IV) sous la forme du même produit : le monoxyde de carbone NO(II).



Il s'agit donc bien d'une médiamutation de l'élément C.

D'après le document 5, à 300 °C, la fraction molaire du monoxyde de carbone est nulle : il n'y a pas de CO formé, il n'y a donc aucun danger pour l'utilisation du poêle à charbon.

5. La variance du système est le nombre de paramètres intensifs à l'équilibre et se calcule à l'aide du nombre de variables intensives X et du nombre de relations Y entre ces variables :

– X :

$P, T, x(C,gr), y(CO,g), y(CO_2,g)$  , 5 variables intensives

– Y :

Il y a la relation de Gullberg et Waage et le fait que dans chaque phase la somme des fractions molaires vaut 1

$$K^\circ, x(C,gr), y(CO,g), y(CO_2,g) = 1. \quad 3 \text{ relations}$$

La variance vaut donc  $\nu = X - Y = 2$ , il est donc possible de fixer à la fois la pression et la température dans le réacteur.

Analyse du document 5 :

- à p fixée ,quand T augmente , x(CO) augmente :
- à T fixée,quand p augmente, x(CO) diminue

L'industriel choisit donc de se placer à **haute température** et à **basse pression** ;(1200°C, réacteur vide au départ)

• L'enthalpie standard de la réaction vaut  $\Delta_r H^\circ = 172,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La réaction **endothermique** est donc favorisée à haute température d'après la loi de van't Hoff.

$$\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} > 0, K^\circ(T) \text{ augmente avec la température.}$$

Si on augmente la température de T à T', l'enthalpie libre de réaction après augmentation de température et avant évolution s'écrit :

$$\Delta_r G_{\text{AATAE}} = RT' \ln[Q_r / K^\circ(T')] \text{ et } Q_r = K^\circ(T) < K^\circ(T') \text{ car } K^\circ(T') > K^\circ(T)$$

**La transformation est donc favorisée dans le sens direct.**

• La réaction consomme 1 équivalent de gaz pour en former deux. Elle est donc favorisée à basse pression.

$$Q_r = \frac{y(CO)^2}{y(CO_2)} \frac{P}{P^\circ}$$

Lorsque P augmente à T constante,  $Q_r$  augmente, donc l'enthalpie libre de réaction , après augmentation de pression et avant évolution,  $\Delta_r G_{\text{AATAE}} = RT \ln [Q_r / K^\circ] > 0$ . L'équilibre est déplacé dans le sens indirect. Il faut se placer à basse pression pour produire du monoxyde de carbone.

6. L'enthalpie libre standard de réaction vaut à 1000 K :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 172500 - 1000 \times 175,7 = -3200 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Par définition, la valeur de la constante d'équilibre est  $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$   **$K^\circ = 1,47$** .

À l'équilibre, la loi d'action des masses s'écrit :  $K^\circ = Q_{\text{req}}$

$$K^\circ(T) = \frac{y(CO)^2}{y(CO_2)} \frac{P}{P^\circ} = \frac{y(CO)^2}{y(CO_2)} \text{ pour } P = P^\circ$$

Avec la relation de fermeture de phase  $y(\text{CO},g)+y(\text{CO}_2,g) = 1$ .

On obtient une équation du second degré :  $y(\text{CO})^2 + 1,47y(\text{CO}) - 1,47 = 0$

Soit  **$y(\text{CO},g)=0,68$** .

A 1000K, (727°C), en se plaçant sur la courbe du document 5 correspondant à  $P=P^\circ$ , on retrouve bien ce résultat.

7. Le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{y(\text{CO})^2}{y(\text{CO}_2)} \frac{P}{P^\circ} = \frac{n(\text{CO})^2}{n(\text{CO}_2)n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}$$

Si on ajoute un gaz inerte,  $n_{\text{tot}}$  augmente.  $Q_r$  diminue par rapport à  $K^\circ(T) = Q_{\text{req}}$ . L'enthalpie libre de réaction du système après ajout et avant évolution du système :

$$\Delta_r G_{\text{AAAE}} = RT \ln(Q_r/K^\circ) < 0$$

**L'équilibre se déplace dans le sens direct. L'ajout de  $\text{N}_2$  est favorable à la synthèse.**

**Le réacteur n'a donc pas été vidé pour une raison d'optimisation des conditions thermodynamiques mais pour éviter des réactions avec le dioxygène de l'air.**

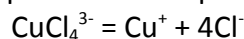
8. Dans le document 3, on remarque que la fixation du monoxyde de carbone par le complexe est **une réaction exothermique. En chauffant le milieu réactionnel, on va donc déplacer cette réaction dans le sens indirect et récupérer le monoxyde de carbone et aussi régénérer le complexe.** L'intérêt de ne chauffer qu'à 100 °C permet de récupérer le monoxyde de carbone gazeux tout en évitant d'évaporer le solvant toluène. (Le document 6 nous donne sa température d'ébullition : 110,6°C.)

L'étape de purification est efficace. Le pic du  $\text{CO}_2$  a disparu du spectre RMN B du document 3. Le gaz obtenu ne contient plus de  $\text{CO}_2$ .

9. L'énoncé nous dit de considérer le complexe comme résultat de l'association d'un ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$ , d'un complexe tétrachlorocuvre( Dans ce complexe, les ions chlorures sont au degré d'oxydation -I, comme le complexe  $\text{CuAlTol}_2\text{Cl}_4$  est neutre, on doit avoir  $\text{CuCl}_4^{3-}$  ) :



$\text{CuCl}_4^{3-}$  peut se décomposer comme suit :



Les deux réactions précédentes sont des réaction de complexation, et ne sont pas des réactions rédox. Les NO des différents constituants sont inchangés :

Les nombres d'oxydation des ions sont :  **$\text{NO}(\text{Cu}) = +\text{I}$ ,  $\text{NO}(\text{Al}) = +\text{III}$  et  $\text{NO}(\text{Cl}) = -\text{I}$ .**

Dans le complexe nous trouvons donc l'ion  $[\text{CuCl}_4]^{3-}$  qui a un potentiel standard assez bas (-0,82 V) et qui **ne peut oxyder le monoxyde de carbone** en dioxyde de carbone contrairement à  $\text{CuCl}$  qui est trop oxydant ( $E^\circ = 0,12 \text{ V}$ ).

10. Le procédé PSA utilise une pression plus élevée mais une température plus basse que le procédé CoSorb.

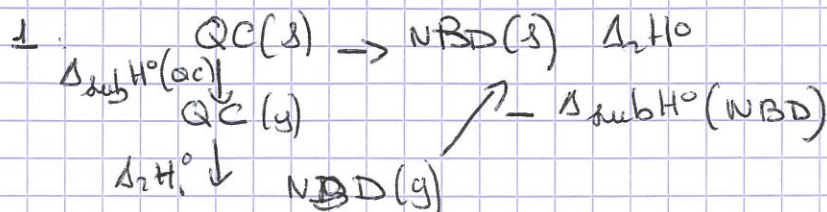
**Les deux procédés sont comparables sur le plan énergétique.**

D'après le document 4, **le procédé CoSorb permet d'avoir du monoxyde de carbone plus pur** que celui issu du procédé PSA.

**L'inconvénient majeur du procédé CoSorb est d'utiliser des solvants organiques** contrairement au procédé PSA qui utilise des oxydes solides.



### III Autour du norbornadiène.



$$\Delta_r H^\circ = 4 D_{C-C} - 2 D_{C=C}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{sub} H^\circ(QC) + 4 D_{C-C} - 2 D_{C=C} - \Delta_{sub} H^\circ(NBD)$$

On applique la loi de Hess

2. En négligeant la différence des enthalpies de sublimation,


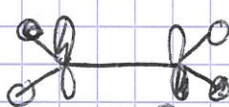
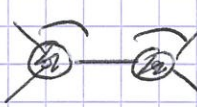
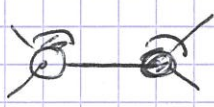
$$\Delta_r H^\circ = 4 D(C-C) - 2 D(C=C) = 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

La réaction serait endothermique.

3. Cette enthalpie pourrait être déterminée par calorimétrie : mesure de  $C_p^{cal}$  mesure de  $\Delta T$  en utilisant une quantité connue de  $QC(s)$ .

4. La première source d'erreur, peut provenir des enthalpies de liaison qui ne sont que des valeurs moyennes.  
 - la tension de cycle n'est pas prise en compte également (surtout)

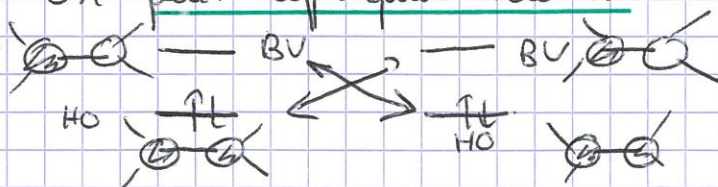
5. représentation des  $\pi$  on.

on 4	on 5	on 6	on 7
			
c en (fse) liante	b opposé de (fse) anti.liante.	$\pi$	$\pi^*$
$\sigma(C-C)$	$\pi(C=C)$		

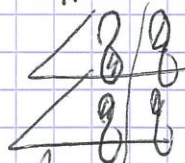
éthène :  $2 \times 4 + 4 = 12 e^-$  de valence  $HO \pi$   $BV \pi^*$

6. Les  $on \pi$  résultent de recouvrements latéraux et sont de symétrie  $\pi$  / au plan de la molécule oxy  
 Ce sont les  $on 6$  et les  $on 7$

7. Si on suppose la réaction si contrôlée cinétique, on peut appliquer Fukui.



On voit que  $m$  de sens approche supra faciale.

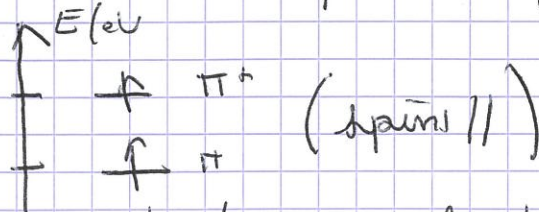


les recouvrements entre  $of$

sont nuls.



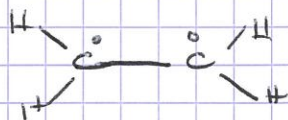
8. Le premier état excité correspond au passage d'  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la  $BV(\pi^*)$ .



9. Les OM 1, 2, 3, 5 sont des OM liantes  $C-H$  ( $\sigma$ )

OM 4  $2e^-$  liants  $\sigma(C-C)$   
 OM 6  $2e^-$  liant  $\pi(C-C)$   
 OM 7  $1e^-$  antiliant  $\pi(C-C)$

$$OL = \frac{2}{2} = 1$$

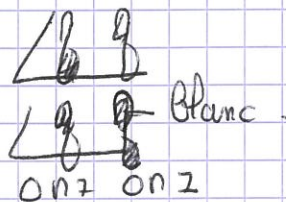
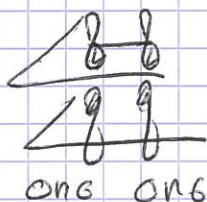


Gm peut envoyer une structure de Lewis avec  $2e^-$  solitaires

10. Gm peut envoyer :

OM 6 - OM 6  $S \neq 0$   
 OM 7 - OM 7  $S \neq 0$

OM 6 - OM 7  $S = 0$  pas d'interaction



11. Gm a alors 2 interactions à  $2e^-$  favorables, la seconde

12.  $|\Delta E| = |E(BV) - E(HO)| = 11,9 \text{ eV}$

La loi de Planck s'écrit

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,83 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{11,9 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{6,83}{64} \cdot 10^{-7}$$

$\lambda = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m} \Rightarrow \boxed{U.V.C}$   
 $\lambda = 100 \text{ nm}$

## Problème 2. Éléments de synthèse de l'occidentalol (d'après concours Mines-Ponts)

1. La première étape est une réaction de DIELS-ALDER, le produit d'addition (un seul énantiomère) est représenté figure 1 dans une conformation qui n'est sûrement pas la plus stable, du moins pour le cycle cétonique.

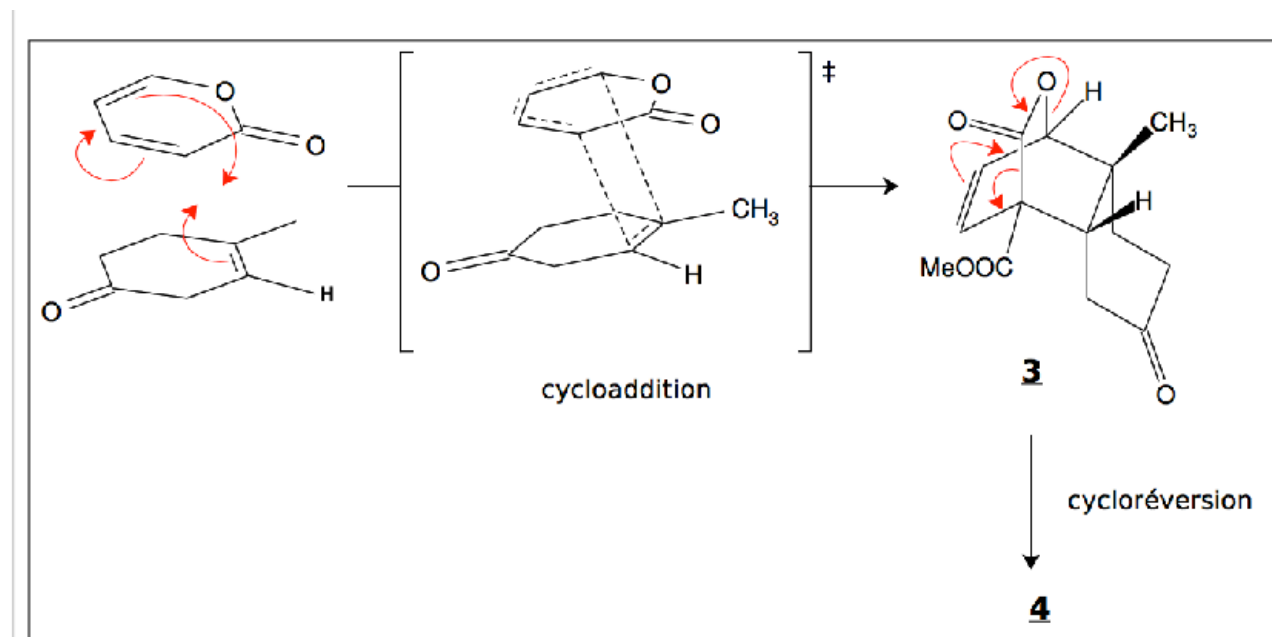


FIGURE 1 – Étapes de la transformation conduisant au composé 4

2. La formation du composé 4 est due à une cycloréversion (réaction inverse de la cycloaddition, type rétro-DIELS- ALDER) ou rétro-hétéroDiels Alder au sein de la molécule 3, **avec extrusion de dioxyde de carbone**. Les transferts d'électrons sont représentés figure 1. **La force motrice de la transformation est le dégagement de dioxyde de carbone gazeux**, responsable (entre autres) d'une entropie standard positive pour la réaction, ce qui donne une enthalpie libre standard qui peut être négative. Par ailleurs et plus certainement, l'évolution du système se fait hors équilibre, du fait du dégagement de  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

3. La réaction a lieu sous contrôle cinétique. On est à même d'utiliser le contrôle orbitalaire :

- L'introduction des groupes méthyle sur la double liaison de l'éthène entraîne **la remontée globale** des niveaux énergétiques des orbitales frontalières, ( $\text{HO} : \alpha + 0,52\beta > \alpha + \beta$  -  $\text{BV} \alpha - 1,25\beta > \alpha - \beta$ ) mais essentiellement la hausse du niveau de la HO.

- Le calcul montre aussi l'apparition **d'une dissymétrie** avec, sur l'atome le moins substitué, un plus gros coefficient (en valeur absolue) dans la HO et un plus faible coefficient (en valeur absolue) dans la BV.

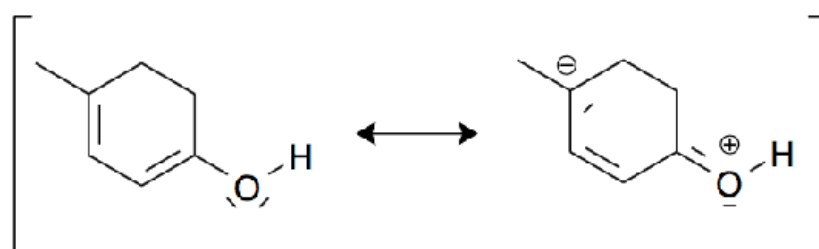
4. Le diénophile est substitué par des groupes donneur par hyperconjugaison et le diène est substitué en position terminale par un groupe donneur et accepteur. Il semblerait qu'on ait une Diels-Alder à demande inverse. Si on regarde les OM, pour interpréter la formation de l'intermédiaire 3, nous observons dans un premier temps que l'interaction la plus favorable entre



les orbitales frontalières des deux composés modèles est entre la BV de la pyrone (diène) et la HO de l'alcène, puisqu'elle correspond à la plus petite différence énergétique ( $|\Delta E| = -1,02 \beta$ ). Il s'agit donc d'une réaction de DIELS-ALDER à **demande inverse électronique**.

Si nous cherchons à satisfaire au principe de recouvrement maximal dans l'état de transition, nous voyons que doivent se connecter les atomes où sont le plus développées les orbitales ainsi identifiées, autrement dit les atomes 5C de la pyrone (0,56) et 3C de l'alcène (0,67), **ce qui ne correspond pas à la régiosélectivité** observée pour la transformation étudiée.

4. La formation de l'énol **2a** implique la création d'un système conjugué étendu jusqu'au groupe hydroxyle dont l'effet donneur se propage sur l'atome de carbone qui porte le groupe méthyle, comme le montre la formule mésomère dessinée figure 2.



énol **2a** conjugué

FIGURE 2 – Délocalisation électronique dans l'énol **2a**

Cette délocalisation électronique étendue explique notamment la relative stabilité de l'énol **2a** et, sans doute, une proportion à l'équilibre en présence de la cétone **2** plus élevée que pour une cétone classique.

6. On observe que l'interaction orbitalaire la plus favorable entre la pyrone **1a** et l'énol **2a** est encore entre la BV de la pyrone et la HO de l'énol ( $|\Delta E| = -0,72 \beta$ ). Cette différence énergétique ayant considérablement **diminué** par rapport à celle observée pour l'interaction entre pyrone et cétone, **l'énol est donc beaucoup plus réactif** que la cétone dans la transformation, ce qui explique que l'essentiel de la consommation de la pyrone se fera par réaction avec l'énol et non avec la cétone, même si celle-ci est majoritaire à l'équilibre.

Par ailleurs, si la pyrone continue à intervenir par son système diénique, le plus gros coefficient (en valeur absolue) dans la HO de l'énol se trouve sur l'atome noté 5C (0,51), ce qui fait que le meilleur recouvrement sera observé si cet atome se connecte à l'atome 5C de la pyrone (0,56), **conformément au résultat expérimental**.

REMARQUE – Notons que la conjugaison a fait considérablement remonter les niveaux énergétiques des orbitales frontalières du diénophile, ce qui correspond bien à avoir introduit un groupe donneur (le groupe OH, avec un relais par la double liaison de l'énol).

7. L'introduction du groupe carbométhoxy fait baisser les niveaux d'énergie des orbitales frontalières puisqu'elles passent respectivement aux niveaux  $\alpha + 0,72 \beta$  (on gagne  $-0,06\beta$ ) et  $\alpha -$

0,37  $\beta$  ua (on gagne -0,13  $\beta$ ). Ce faisant, la différence avec la HO de l'énol diminue aussi et la réactivité de la pyrone en est augmentée.

8. Le composé **5** est le dioxolane (cétal cyclique) obtenu par protection du groupe carbonyle. L'alcool **6** est obtenu par réduction du groupe COOMe en groupe hydroxyméthyle CH<sub>2</sub>OH. Ces deux composés sont représentés figure 3.

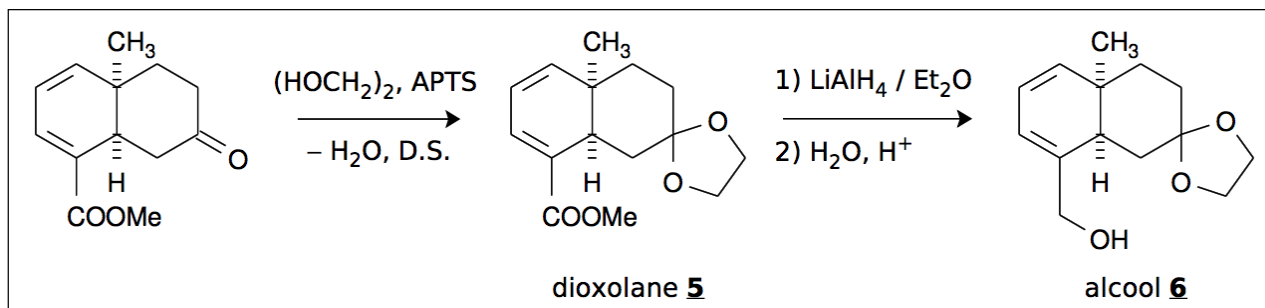


FIGURE 3 – Structure des molécules **5** et **6**

9. Le mécanisme d'addition d'un organomagnésien sur un ester est une addition suivie d'élimination, suivie d'une seconde addition. En effet, la cétone obtenue est plus réactive que l'ester initial. Pour la même raison, l'aldéhyde obtenu après la première addition d'un ion hydrure H<sup>-</sup> sur le groupe COOMe suivie de l'élimination d'un ion méthanolate réagit avec un second équivalent d'ion hydrure pour donner le composé RCH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>. L'hydrolyse conduit à l'alcool RCH<sub>2</sub>OH.

#### AN-E puis AN puis a/b

10. Le traitement par l'éthanediol a permis de protéger le groupe carbonyle cétonique contre l'addition nucléophile des ions hydrure. En effet, une cétone ou un aldéhyde est plus électrophile qu'un ester.

11. Comme l'organomagnésien correspondant, le méthyllithium réagit avec une cétone ou un ester pour donner, après hydrolyse acide modérée, un alcool tertiaire. Compte tenu de la formule brute, le composé **7** ne peut être que la cétone représentée figure 4.

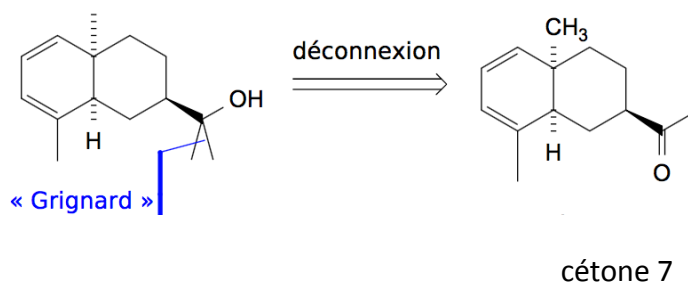
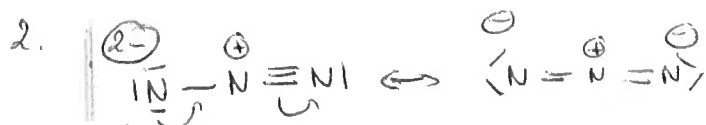
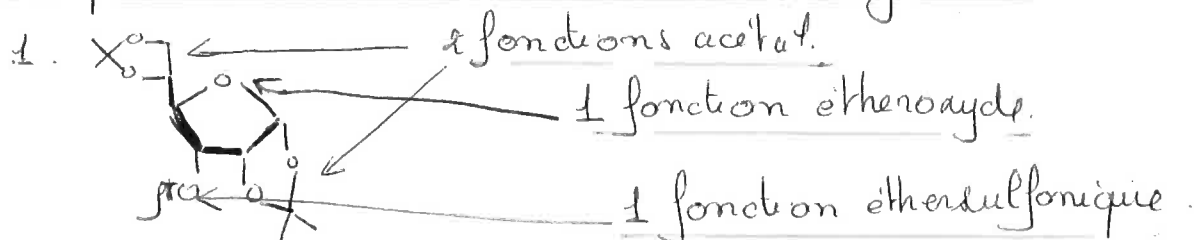


FIGURE 4 – Fin de la synthèse de l'occidentalol



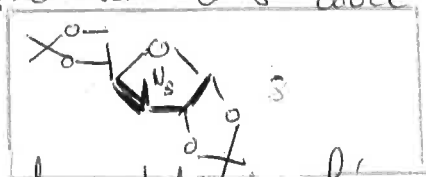
# ✓ Préparation d'1 intermédiaire de synthèse.

①

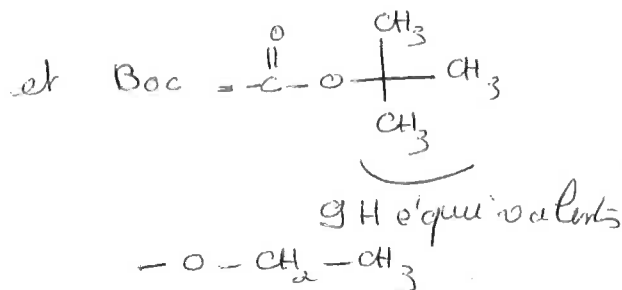
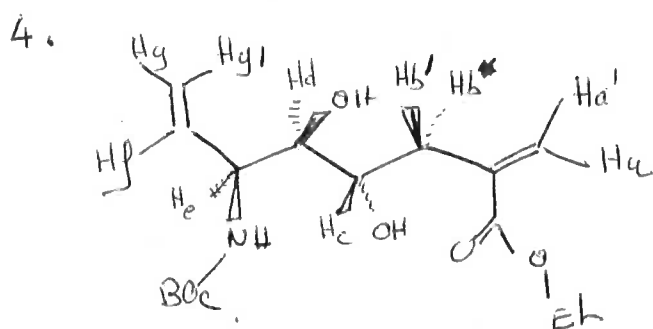
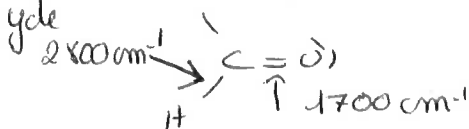


• Les deux azotes terminaux portent des doublets non liants, ils confèrent à la molécule des propriétés nucléophiles.

• OT est un bon gpe partant, on propose une  $\text{S}_{\text{N}}2$  conduisant à 8 avec inversion de Walden.



3. Les deux bds supplémentaires en IR atteste de la présence d'un aldéhyde



Boc. On identifie ces 9 H à  $\delta = 1,39 \text{ ppm}$ .

-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Dans le gpe -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

3H 1,25 ppm  $J = 7,1 \text{ Hz}$

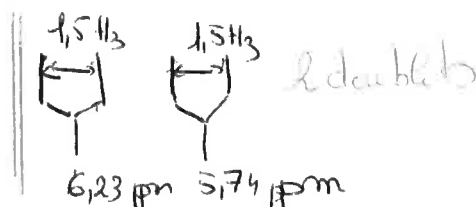
attest de doublets  
2H 4,17 ppm.

$J = 7,1 \text{ Hz}$

5. Ha couple avec Ha' couplage géminé  
déplacement chimique  $5 < \delta < 7 \text{ ppm}$ .

⇒ H<sub>c</sub> et H<sub>c'</sub> non distinguables.

⇒ correspondent à Ha et Ha'



• Hg et Hg'

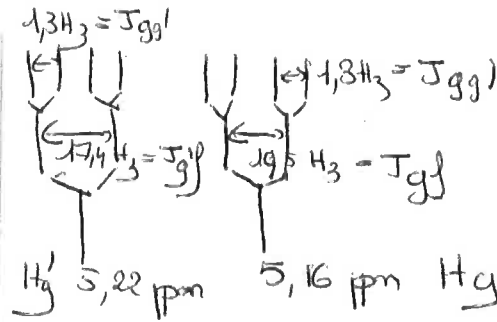
$^2J_{gg'} \approx$  faible.

Hg' couple avec Hg et Hf  
Hf couple avec Hg' et Hf

$^3J_{gf}$  fort  $\Rightarrow$  dd H<sub>5'</sub>

$^3J_{gf}$  + faible  $\Rightarrow$  dd H<sub>5</sub>

pour Hg et Hg'  
H<sub>5</sub> H<sub>5'</sub>



2 doublets de doublets

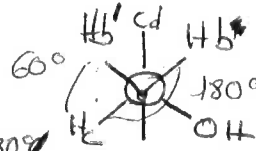
6. Hb  $\rightarrow$  H<sub>1</sub>, Hb'  $\rightarrow$  H<sub>1</sub>, Hd  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>

On voit que Hb et Hb' sont diastéréotopiques

• Hb  $\rightarrow$  H<sub>1</sub>

Hb couple avec Hb' et Hc

$^2J_{bb'} = 14.5 \text{ Hz}$  et  $^3J_{bc} = 7.6 \text{ Hz}$   
angle dièdre gd  $\approx 180^\circ$



projection de Newman  
selon Cb-Cc.

• Hb' couple avec Hb' et Hc

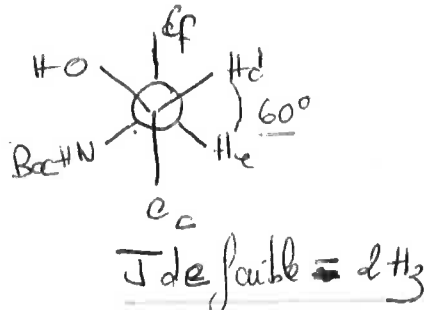
$^2J_{bb'} = 14.5 \text{ Hz}$  et  $^3J_{bc} = 3 \text{ Hz}$   
angle dièdre  $60^\circ$

$\Rightarrow$  dd

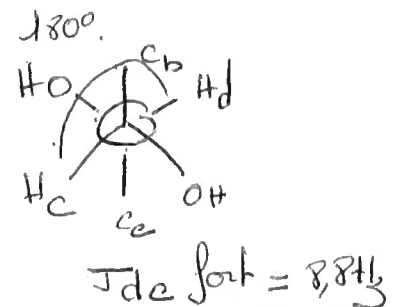
• Hd  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>.

Hd couple avec He et Hc

Newman selon Cdc



Newman selon Ccc



$\Rightarrow$  dd  $J_{dc} J_{de}$

