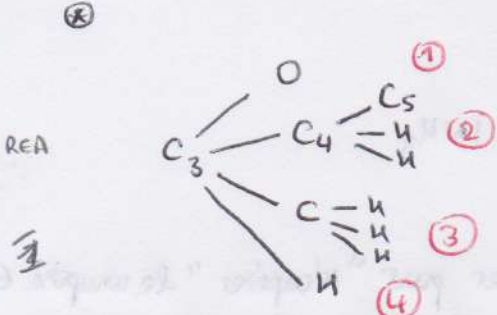
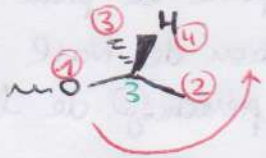


Partie A = Synthèse du fragment Nord-Est de la griséovindine

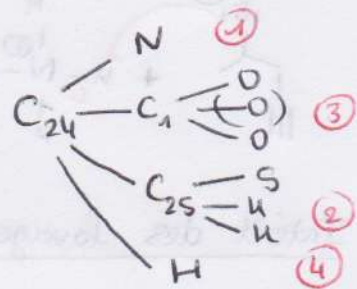
1. La griséovindine est non superposable à son image dans un miroir: elle est donc chirale.



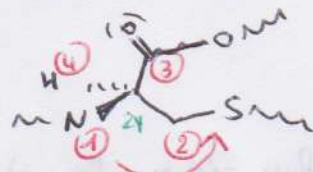
D'après les règles de Cahn-Ingold-Prelog,



Or le H est vers l'avant donc C₃ est de configuration (R)



D'après les règles CIP,



donc C₂₄ est de configuration (S).



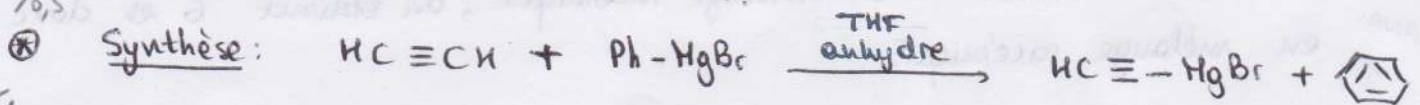
3. Acétylure de lithium: $\equiv \text{C}-\text{Li}$

→ la liaison C-Li est très polarisée et a un fort caractère ionique: on peut écrire le composé ainsi $\equiv \text{C}^{\ominus}, \text{Li}^{\oplus}$

→ $\equiv \text{C}^{\ominus}$ est nucleophile et basique

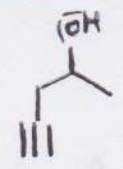
On travaille sous atmosphère de diazote pour éviter la présence d'eau qui détruirait l'acétylure de lithium.

4. Autre réactif possible: $\equiv \text{C}-\text{Hg}-\text{Br}$



5. Le DMSO est un solvant aprotique = il ne réagit donc pas avec l'acétylure de lithium. Il est également polaire ce qui permet la solubilisation des espèces chargées.

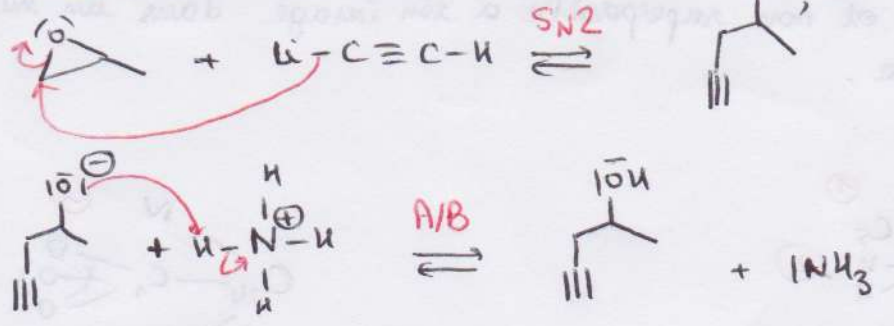
6. * Composé 6:



APP
1

* Mécanisme: ouverture d'un époxyde

REA
2



7. * Intérêt des lavages:

ANA
1

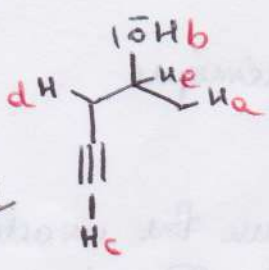
- extraction à l'éther pour "récupérer" le composé 6.
- lavage acide pour éliminer l'amine NH3 (elle se protonne et passe en phase aqueuse)
- lavage avec une solution de NaCl pour réaliser un relavage et un préséchage

* Pour sécher la phase organique, on utilise du sulfate de magnésium anhydre

* Pour purifier 6, on peut réaliser une distillation fractionnée.

8.

ANA
1



- H_a couple avec H_e → doublet
- H_c couple avec H_d → triplet
- H_d couple avec H_c et H_e → multiplet
- H_e couple avec H_d et H_a → multiplet

9. * Le composé acétylure de lithium est placé en excès pour compenser les risques liés à sa destruction par des composés protiques.

REA
0,5

$$r = \frac{n_6}{M_{réactif\ lim}} = 0,80 \rightarrow 80\% \text{ de rendement.}$$

10. * Si on utilise 5 en mélange racémique, on obtient 6 et donc 4a en mélange racémique.

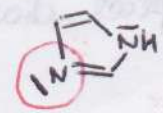
ANA
0,5

11. * Pour obtenir 4a, il faut utiliser:



11. * Ce composé est barique par le doublet non lié de N non impliqué dans la délocalisation électronique:

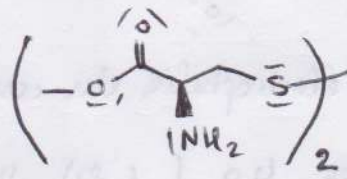
ANA
0,5



⊗ L'imidazole est une base qui permet d'éviter la formation de HCl. -3-

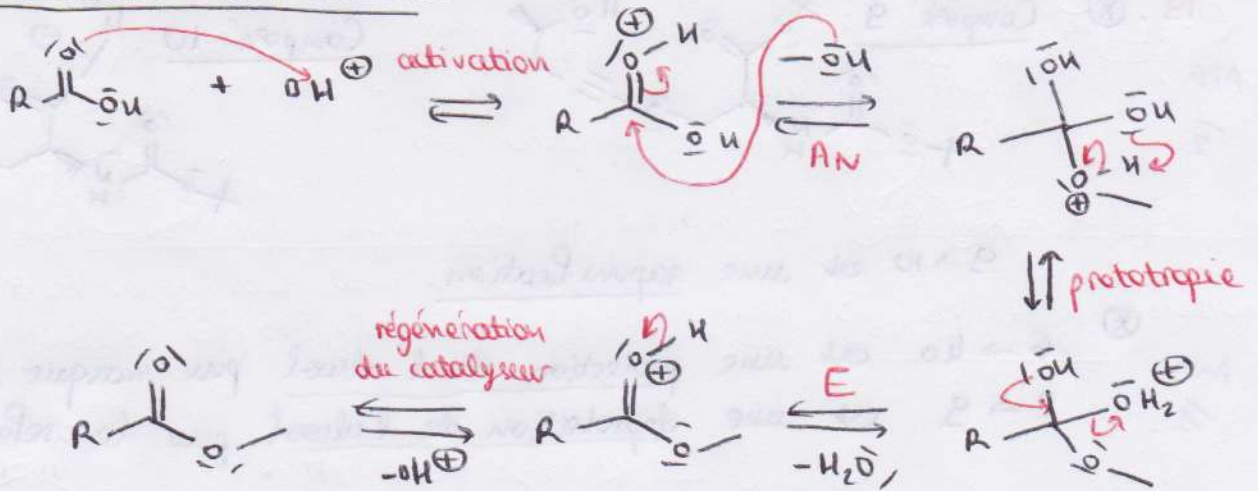
ANA 12. Il s'agit d'une oxydation le soufre passe du NO -II au NO -I.

13. ⊗ Composé 7b:



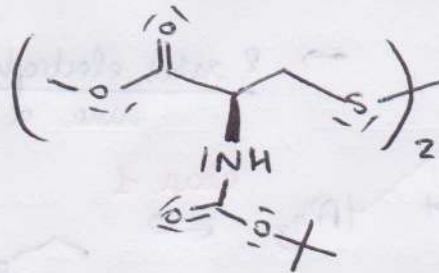
⊗ Rôle de l'APTS: → catalyseur acide pour activer l'acide carboxylique.
 → utilisé car acide fort, organique, sans forme solide.
 → il faut en mettre ⊕ de 2 éq car il va protonner les fonctions amines.

⊗ Mécanisme: estérification:

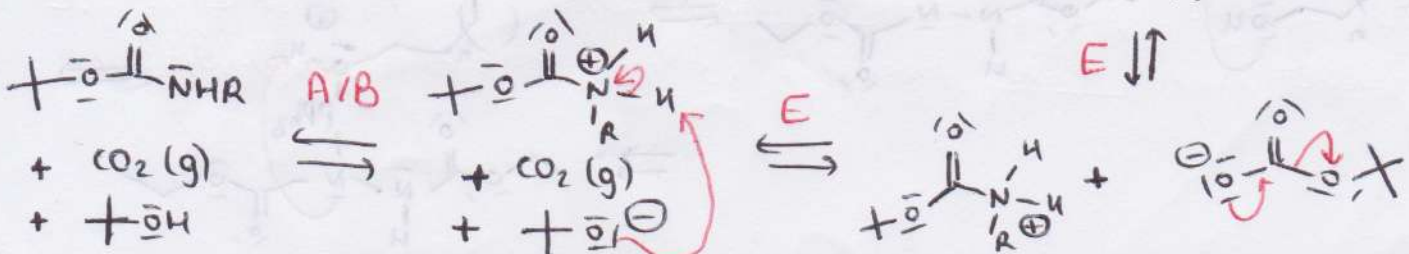
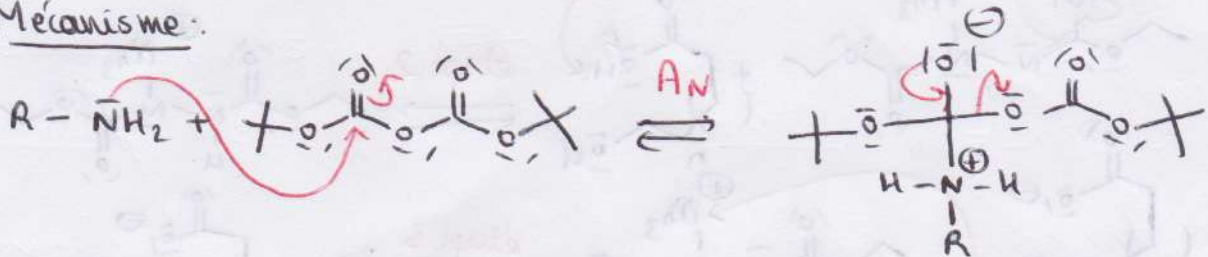


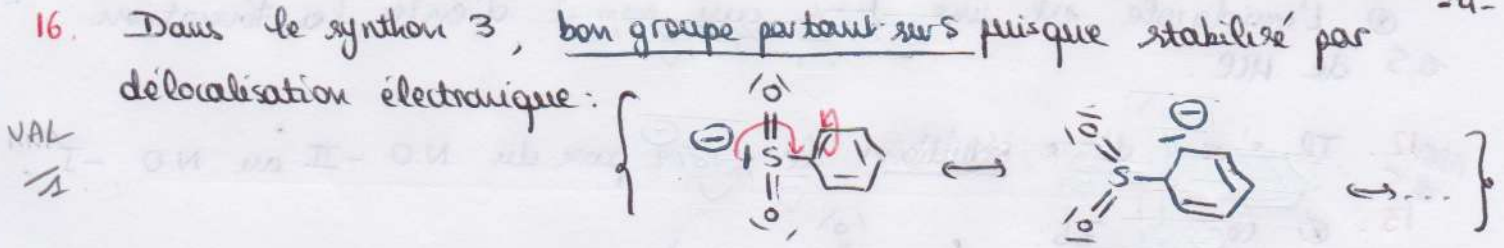
14. Optimisation: - placer MeOH en excès
 - éliminer l'eau à l'aide d'un Dean-Stark.

15. ⊗ Composé 8:



⊗ Mécanisme:





→ on a donc activé l'électrophilie du composé.

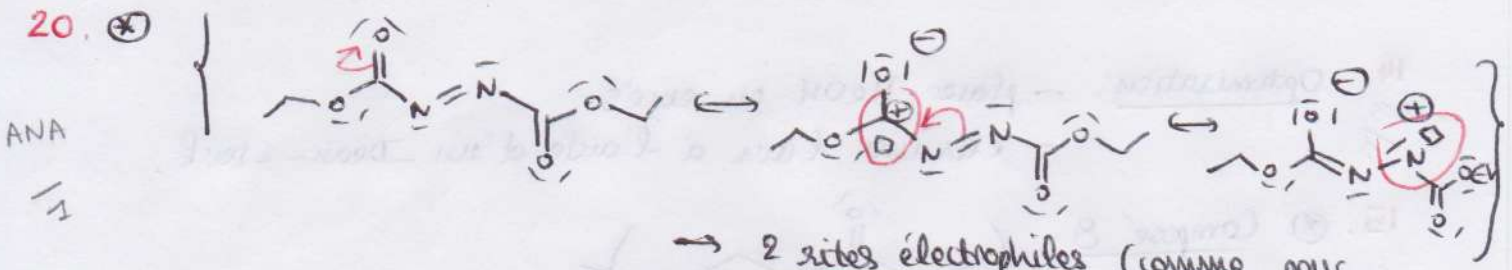
17. Meli déprotonne le composé 4a (c'est une réaction acide-base) - il y a formation de méthane CH₄ (g).

18. La résine est un catalyseur acide (permet de donner des BH⁺). Elle est facilement séparable du milieu réactionnel.

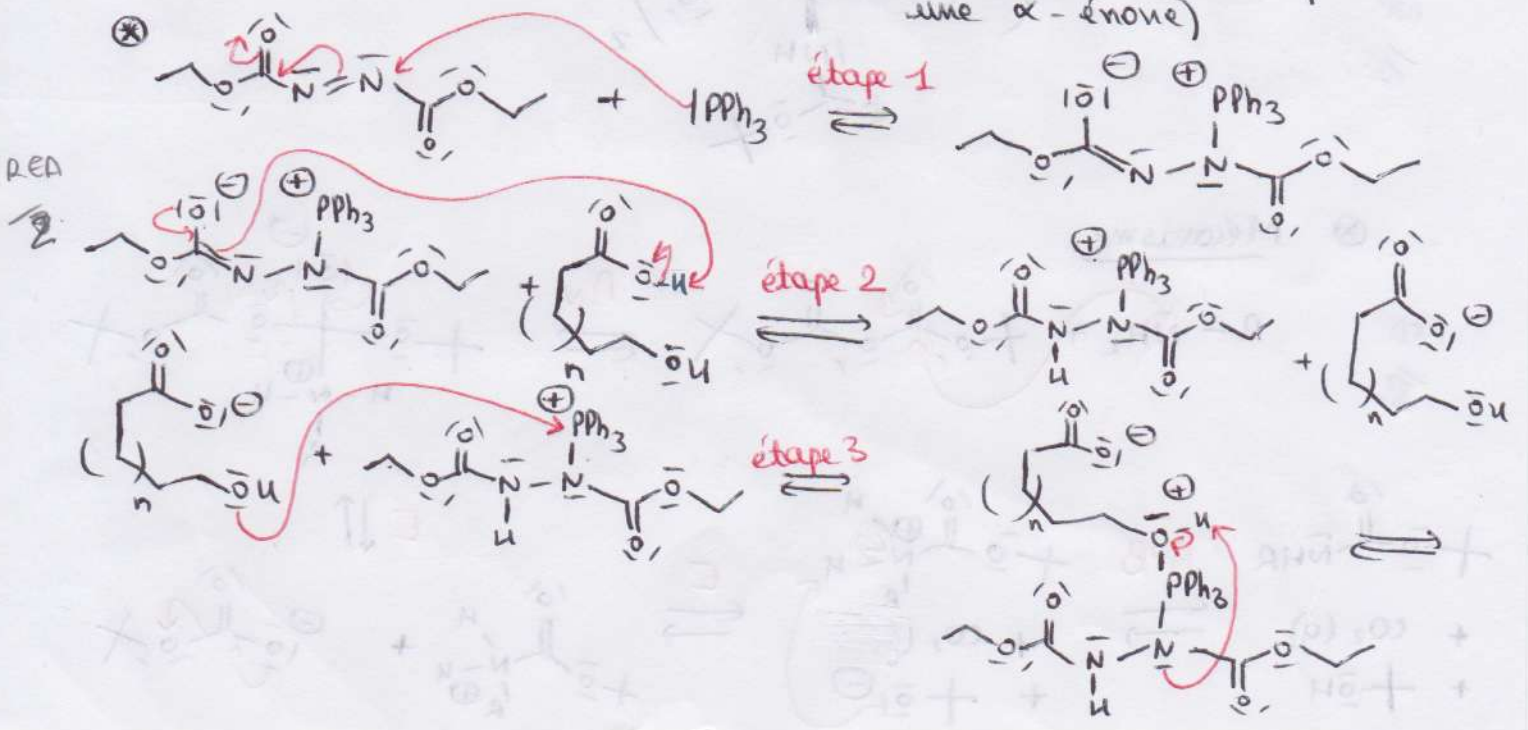


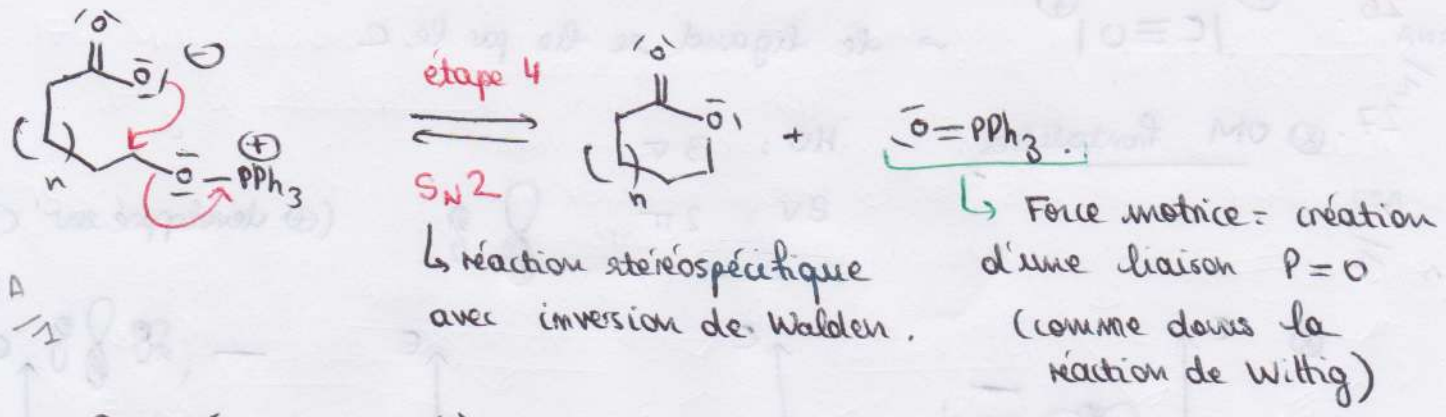
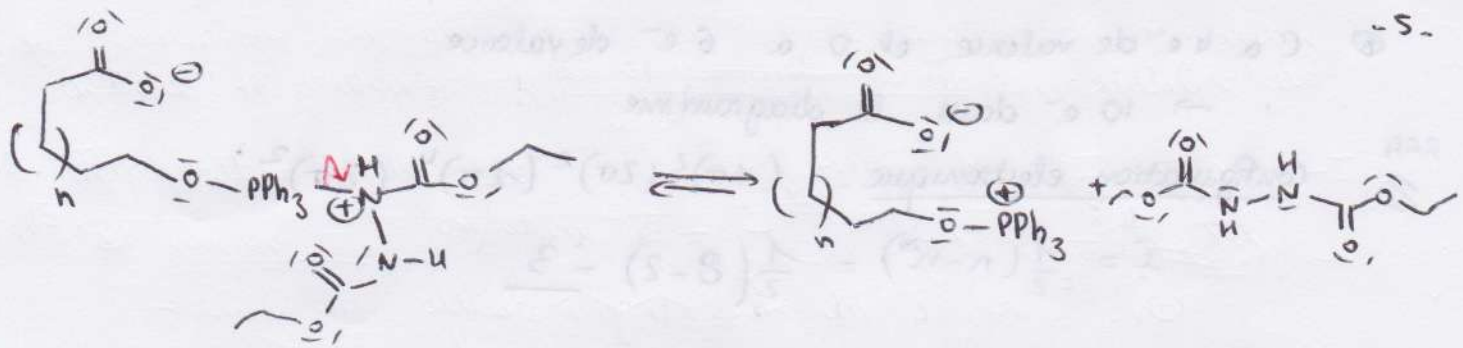
9 → 10 est une saponification.

6 → 4a est une protection de l'alcool pour marquer son acidité.
2 → 9 est une déprotection de l'alcool pour le reformer.

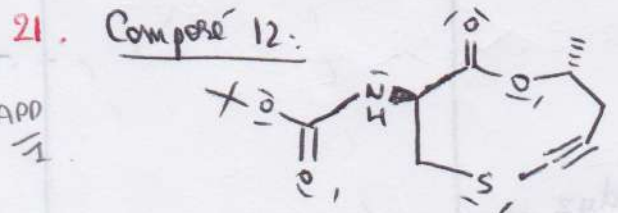


→ 2 sites électrophiles (comme pour une α-énone)



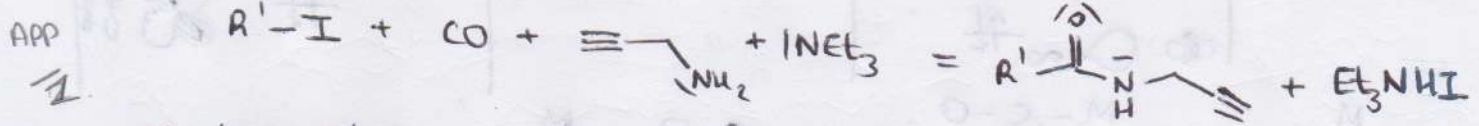


ANA 1/1



APP 1

22. Réaction d'aminocarbonylation:



Il s'agit d'une catalyse organométallique homogène.

REA 1

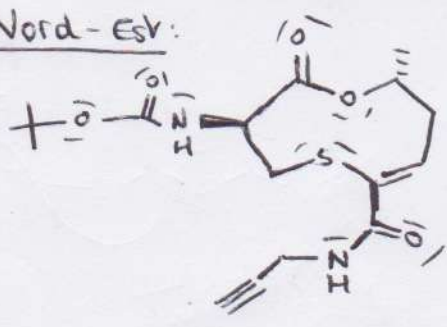
23. * Précurseur: PdCl_2L_2 ^{+II}
Catalyseur: PdL_2 ⁰ $\Delta(N.O) = -II$

ANA 1/2

* Etape i : addition oxydante
 Etape ii : insertion 1,1
 Etape iv : élimination réductrice.

24. Fragment Nord-Est:

APP 1



25. * $\chi(O) > \chi(C)$ donc les OA de O sont plus basses en énergie que celle de C.

ANA 1/5

⊗ C a 4e⁻ de valence et O a 6e⁻ de valence

→ 10 e⁻ dans le diagramme

REA
1

Configuration électronique: $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

ANA
1

26. ⊖ |C≡O| ⊕ → le ligand se lie par le C

27. ⊗ OM frontalières:

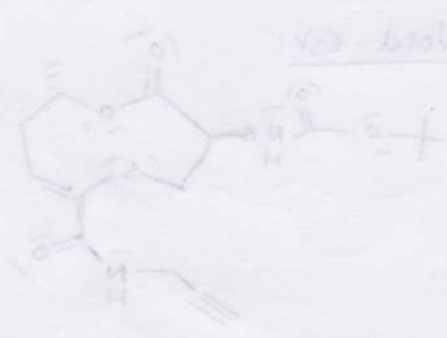
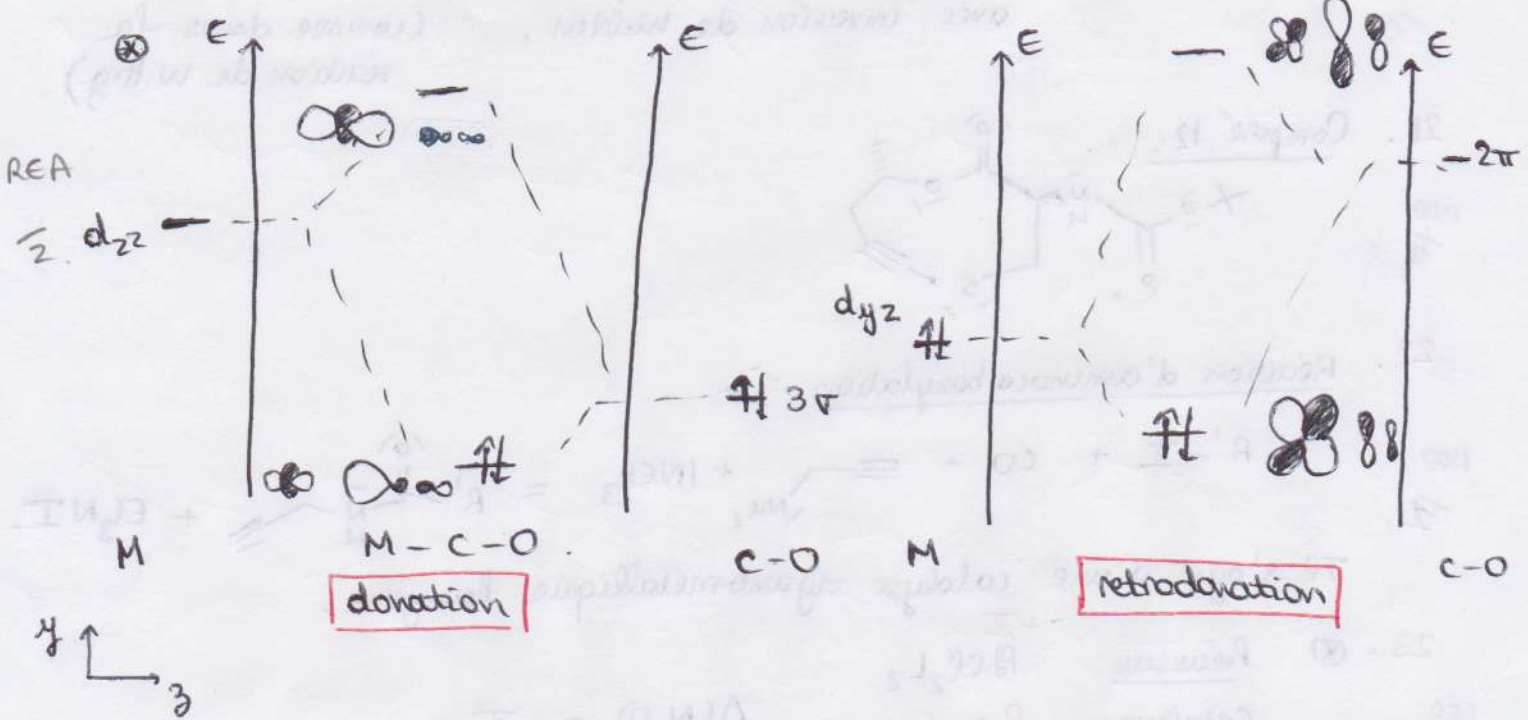
HO: 3σ

BV: 2π



(⊕ développé sur C)

APP
1



22. $\Delta(\sigma) > \Delta(\pi) > \Delta(\delta)$ donc les O de O sont plus bas en énergie que celle de C

Partie B: Complexes de Pt et d'Au

28. * Pour le xénon $Z = 54$

REA $\frac{1}{1}$

donc $Z(\text{Pt}) = 54 + 14 + 9 + 1 = \underline{78}$

* la dernière couche occupée est $n = 6 \rightarrow$ le Pt est dans la 6^{ème} période
Pt a 10 e^- de valence donc il est dans la 10^{ème} colonne

ANA $\frac{1}{1}$

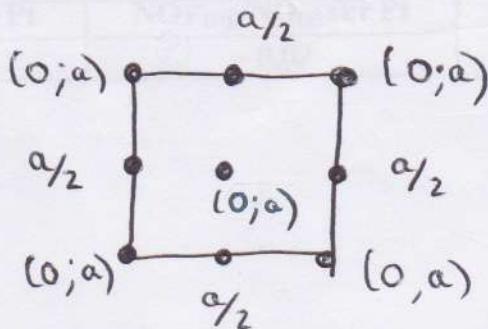
29. la configuration électronique du Pt ne respecte pas la règle de Klechkovski:

ANA $\frac{1}{5}$ la sous-couche 6s devrait être totalement remplie avant la sous-couche 5d.

30.

REA

$\frac{1}{2}$



$\frac{1}{5}$

$$n_{\text{Pt}} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommet}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centre des faces}} = 4$$

31.

Condition de contact: $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2r_{\text{Pt}} \Rightarrow r_{\text{Pt}} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

REA $\frac{1}{1}$

A.N: $r_{\text{Pt}} = 139 \text{ pm}$

32. * Taille des sites interstitiels

\rightarrow site octaédrique (au centre de la maille + au milieu de chaque arête)

REA $\frac{1}{2}$

$r_{\text{Pt}} + r_{\text{O}} = \frac{a}{2}$ ie $r_{\text{O}} = 57 \text{ pm}$

\rightarrow site tétraédrique (au centre des "petits cubes")

$r_{\text{Pt}} + r_{\text{T}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ ie $r_{\text{T}} = 31 \text{ pm}$

ANA

$\frac{1}{1}$

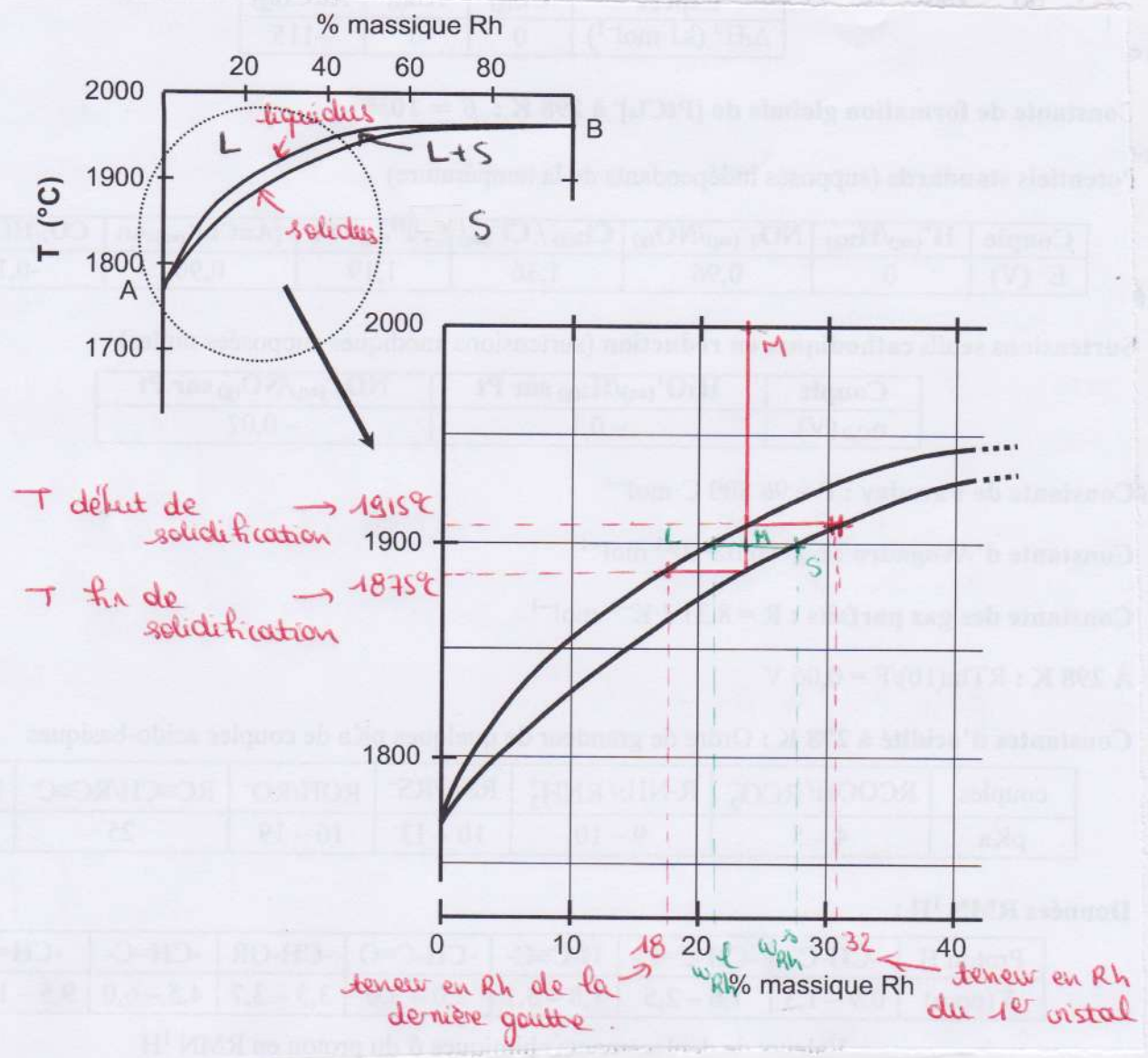
* $R_{\text{Rh}} > r_{\text{O}}$ et $R_{\text{Rh}} > r_{\text{T}}$: le rhodium ne peut pas s'insérer dans la maille de Pt. Il s'agit d'une solution solide de substitution (possible car ils cristallisent dans la même structure et ont un rayon proche).

33. les deux solides sont donc totallement miscibles à l'état solide

APP $\frac{1}{5}$ (absence de ligne triphasique) ce qui est cohérent avec l'hypothèse

d'une solution solide de substitution.
 de mélange est non idéal car le plateau est déformé.

34.



Cours
1

REA
1/2

⊗ Dans le domaine L (calcul identique dans le domaine S)

$$X = \{ T, P, x_{Pt}^L, x_{Rh}^L \} \quad v = 3 \quad \xrightarrow{p \text{ fixée}} \quad v' = 2$$

$$Y = \{ \sum_i x_i^L = 1 \}$$

REA
1/2

⊗ Dans le domaine S+L:

$$X = \{ T, P, x_{Pt}^L, x_{Rh}^L, x_{Pt}^S, x_{Rh}^S \}$$

$$Y = \{ \sum_i x_i^L = 1; \sum_i x_i^S = 1; Pt(l) \rightleftharpoons Pt(s); Rh(l) \rightleftharpoons Rh(s) \}$$

$$v = 2 \quad \xrightarrow{p \text{ fixée}} \quad v' = 1$$

35. ⊗ $w_{Rh} = \frac{m_{Rh}}{m_{tot}} = 0,25$

⊗ A 1900°C, $w_{Rh}^L = 0,21$
 $w_{Rh}^S = 0,28$

Théorème des moments cinétiques :

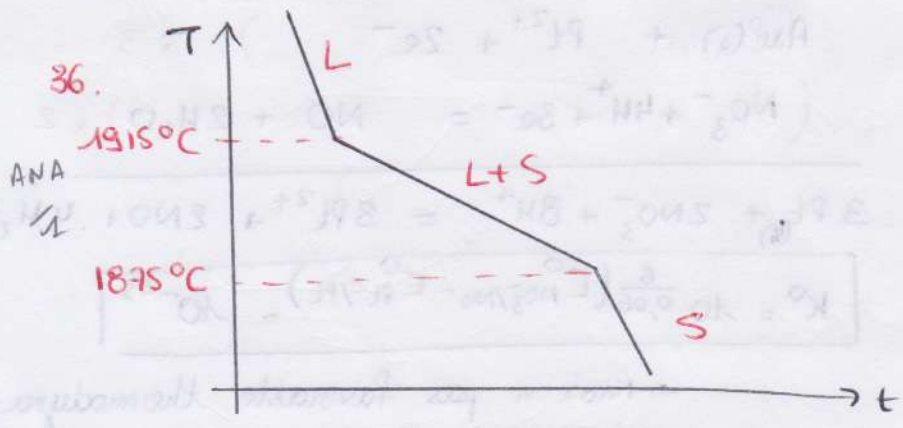
REA
1/2

$$\begin{cases} \frac{m^l}{m^s} = \frac{\omega_{Ah}^s - \omega_{Ah}^l}{\omega_{Ah}^l - \omega_{Ah}^s} = 0,75 \\ m^l + m^s = m_0 \quad \text{ie} \quad 0,75 m^s + m^s = m_0 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} m^s &= 57 \text{ kg} \\ m^l &= 43 \text{ kg} \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} m_{Ah}^s &= m^s \omega_{Ah}^s = 16 \text{ kg} & m_{Pt}^s &= 41 \text{ kg} \\ m_{Ah}^l &= m^l \omega_{Ah}^l = 9 \text{ kg} & m_{Pt}^l &= 34 \text{ kg} \end{aligned}$$



37. * OA du métal intervenant dans les OM :

Coers
1

$$\begin{aligned} \phi_1 &\rightarrow d_{yz} & \phi_4 &\rightarrow d_{z^2} \\ \phi_2 &\rightarrow d_{xz} & \phi_5 &\rightarrow d_{x^2-y^2} \\ \phi_3 &\rightarrow d_{xy} & & \end{aligned}$$

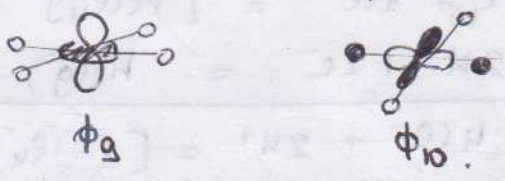
ANA
1

* les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ interagissent avec les orbitales du ligand puisqu'elles sont orientées selon les axes. La CL auxiliaire est plus proche en énergie des OA d du métal et fait donc partie du bloc d = les OM résultantes sont plus hautes en énergie que les OA d du métal.

ANA
1

38. lorsque l'on éloigne les ligands situés le long de l'axe z, on diminue le caractère auxiliaire de $\phi_4 \rightarrow$ l'OM baisse en énergie. les autres OM sont très peu modifiées :

REA
1/1



39. * N.O(Pt) = +II

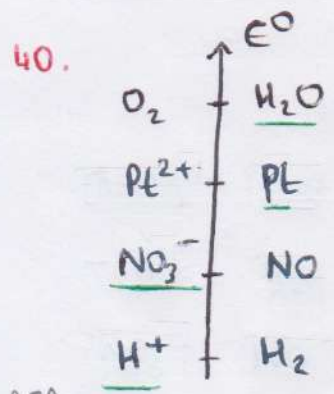
APP
1

Dans le bloc d du complexe, il faut donc placer $10 - 2 = 8 e^-$

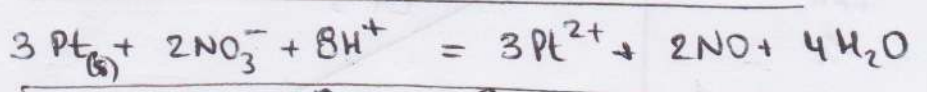
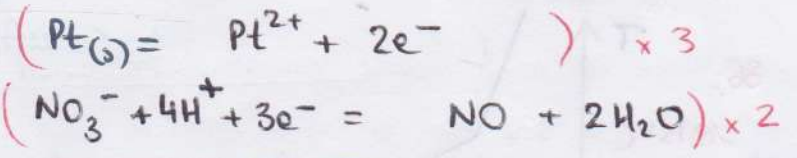
⊗ Configuration électronique :

- si le complexe est plan carré : $(\phi_6)^2 (\phi_7)^2 (\phi_8)^2 (\phi_9)^2 \rightarrow$ diamagnétique
- " " est tétraédrique : $(\phi_{11})^2 (\phi_{12})^2 (\phi_{13})^2 (\phi_{14})^1 (\phi_{15})^1 \rightarrow$ paramagnétique.

le complexe est donc plan carré.

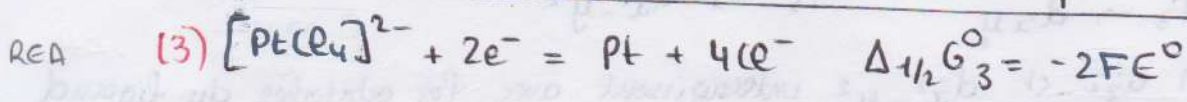
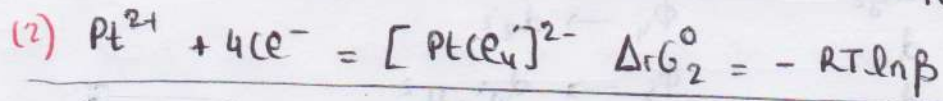


la réaction la plus favorable est entre $Pt(s)$ et NO_3^- :



$$K^0 = 10^{\frac{6}{0,06} (E_{NO_3^-/NO}^0 - E_{Pt^{2+}/Pt}^0)} = 10^{-23}$$

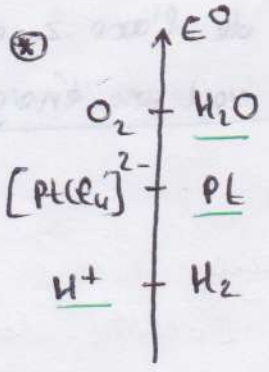
\rightarrow réaction pas favorable thermodynamiquement.



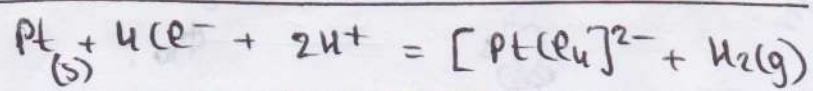
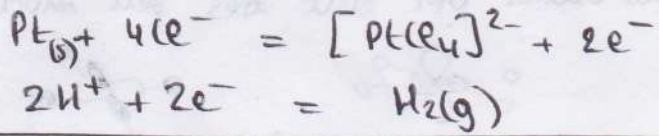
$\frac{1}{2} (3) = (1) - (2)$ $\Delta_{1/2}G_3^0 = \Delta_{1/2}G_1^0 - \Delta_rG_2^0$

$$E^0 = E_{Pt^{2+}/Pt}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \beta$$

A.N: $E^0 = 0,74V$

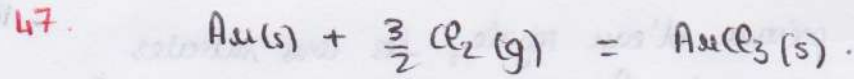


la réaction la plus favorable est entre $Pt(s)$ et H^+ :



$$K^0 = 10^{\frac{2}{0,06} (E_{H^+/H_2}^0 - E^0)} = 10^{-24,6}$$

\rightarrow le Pt n'est donc pas oxydé par l'acide chlorhydrique.



REA 1/5 \otimes loi de Hess $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(AuCl_3) = -115 \text{ kJ/mol}$

\otimes loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$

ANA donc si T \uparrow , $K^\circ \downarrow$ et $K^\circ < Q_r$

$\frac{1}{2}$ donc $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} < 0$

Condition d'évolution spontanée $|A d\xi| > 0$ donc $d\xi < 0$

Il faut donc travailler à basse température d'un point de vue thermo. 250°C semble un compromis par que la réaction ne soit pas trop lente.

48. $Q_r = \frac{a_{AuCl_3}}{a_{Cl_2}^{3/2} a_{Au}} = \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{3/2}$

ANA si p \uparrow , $Q_r \downarrow$ et $Q_r < K^\circ$

$\frac{1}{2}$ donc $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} > 0$

Condition d'évolution spontanée $|A d\xi| > 0$ donc $d\xi > 0$

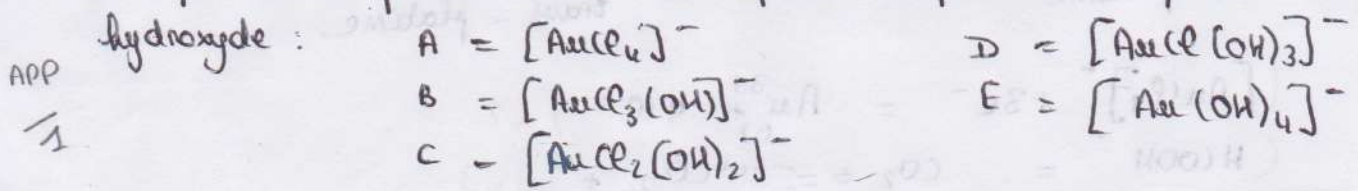
Il faut donc travailler à haute pression.

49. $M_{Au} = 199 \text{ g}$ $M_{Au} = \frac{m_{Au}}{M_{Au}} = 0,51 \text{ mol}$

REA $M_{AuCl_3} = 303 \text{ g}$ $M_{AuCl_3} = \frac{m_{AuCl_3}}{M_{AuCl_3}} = 0,40 \text{ mol}$

$\frac{1}{1}$ donc $r = \frac{M_{AuCl_3}}{M_{Au}} = 0,78 \rightarrow$ rendement de 78%

50 \otimes A pH élevé prédominent les espèces comportant le plus d'ions



\otimes $[AuCl_4]^-$ prédomine par $pH < 4,5$ ce qui est cohérent avec le fait qu'on le synthétise en présence d'acide chlorhydrique.