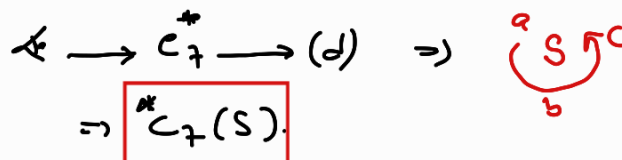
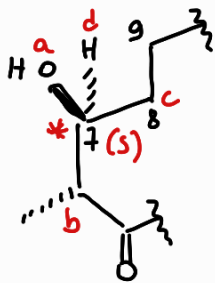


PROBLÈME I - Synthèse de l'épothilone A

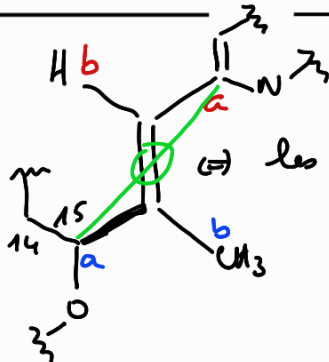
Q1 familles fonctionnelles :

1. Epoxide
2. Alcool
3. Céto
4. Ester
5. Alcène

Q2

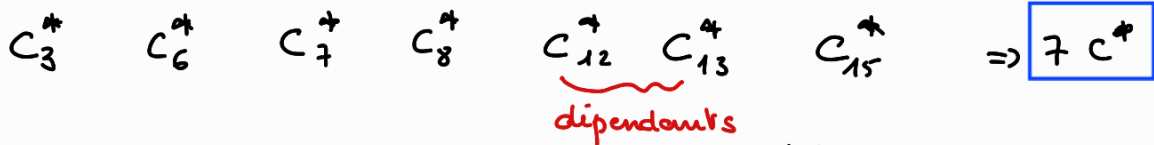


Q3



$\Rightarrow$ les 2 groupes prioritaires sont en position trans
 $\Rightarrow$ Alcène E

Q4



Nombre maximum de stéréoisomères : 2^{n+a} où $n = \text{nbre de } C^*$
 $a = \text{nbre d'alcènes Z ou E}$

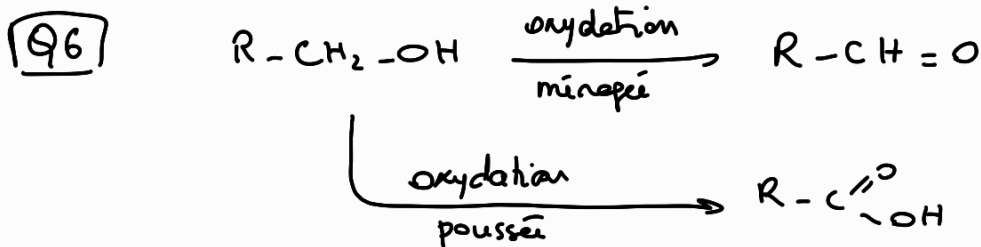
$$N_{\max} = 2^{7+1} = 2^8$$

Mais les C_{12}^* et C_{13}^* sont dépendants l'un de l'autre :



$\Rightarrow N = \frac{2^8}{2} = 2^7 \text{ stéréoisomères}$

Q5) α -ALH réducteur des esters en alcool primaire.

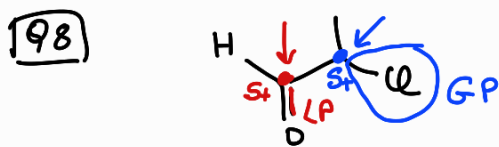


L'oxydation ménagée évite l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique

Q7)

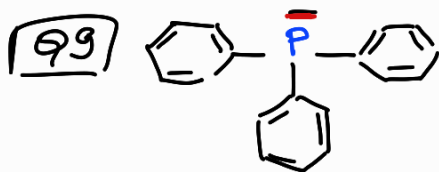
1675 cm^{-1} : $C=O$ conjugué avec $C=C$

1626 cm^{-1} : $C=C$ conjugué avec $C=O$

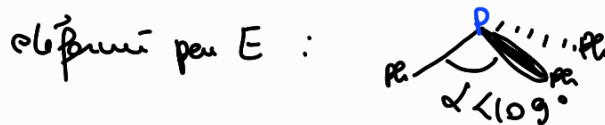


$C^\bullet$ électrophile car légèrement déficitaire en électrons par effet mésomère attracteur de O et la liaison π est "portante" (LP).

$C^\bullet$ électrophile car légèrement déficitaire en e^- par effet inductif attr. -teur de Cl + électro-négatif que C , et $|Cl|^\ominus$ est un bon groupe porteur (GP)



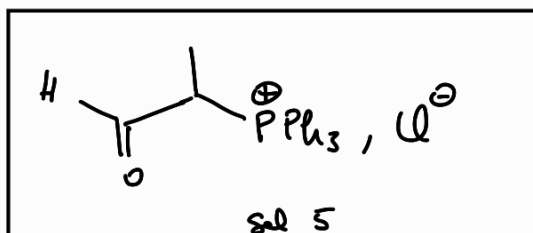
AX_3E dérive de AX_4 tétraédrique



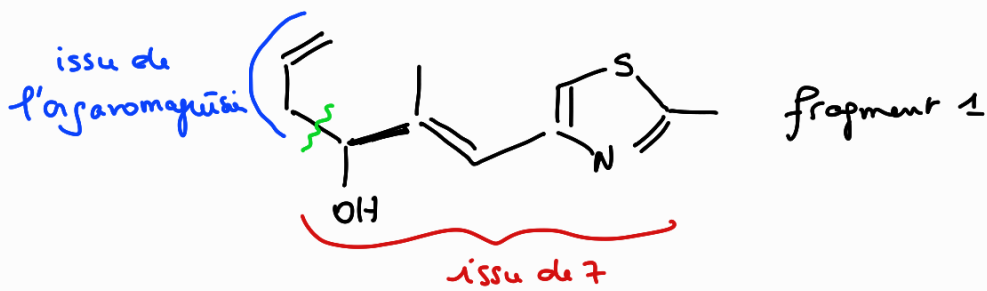
pyramide à base triangulaire.

le doublet libre rend le Phosphore nucléophile

Q10)

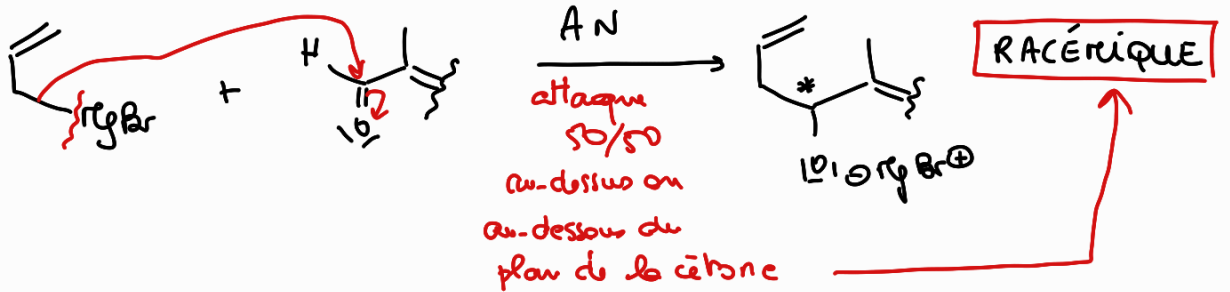


Q11



donc et l'organomagnésien.

Q12

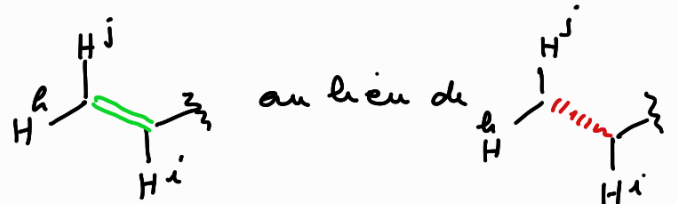


⇒ le mélange est a priori optiquement INACTIF. puisque racémique.

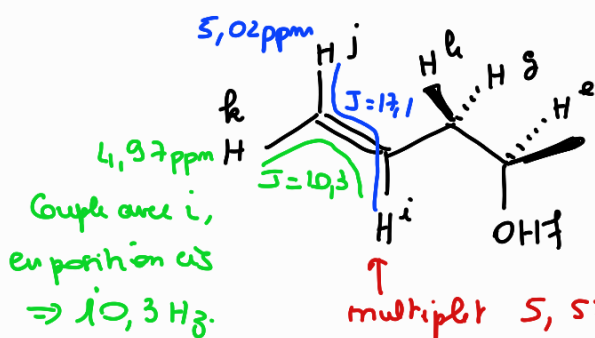
Q13

9,57 ppm : H^e de l'aldéhyde qui disparaît (déblindé par C=O)?

Erreur dans fragment I : n'apparaît pas dans le sujet PC...



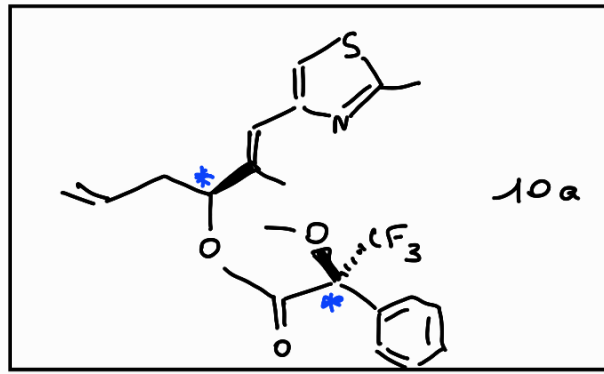
couple avec i, en position trans ⇒ 17,1 Hz



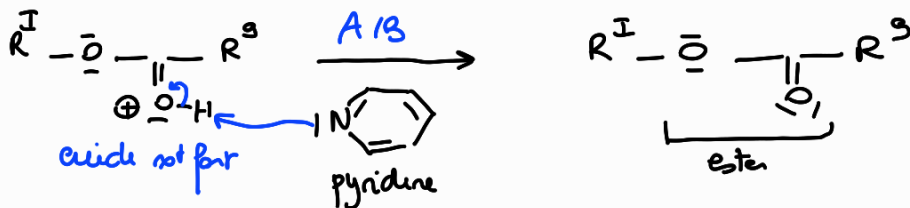
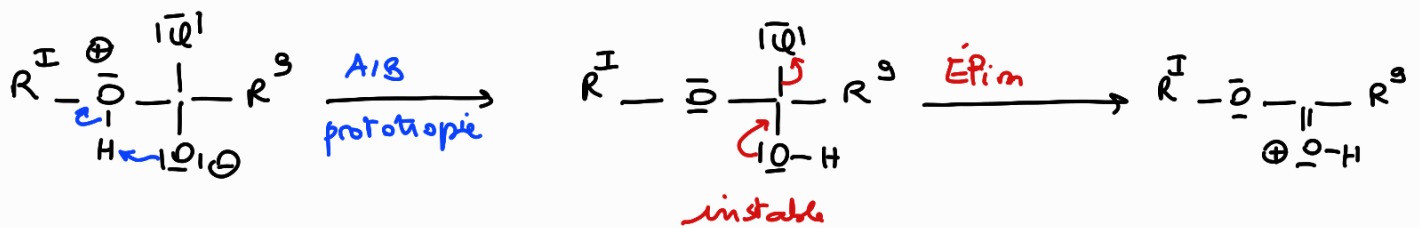
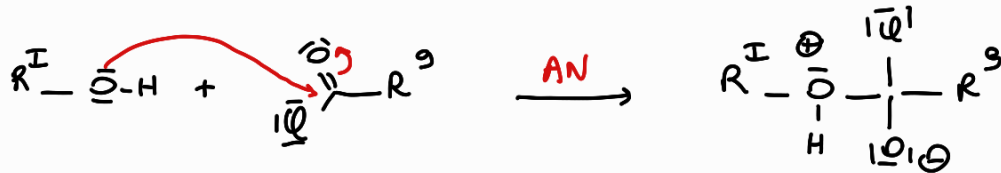
↑ multiplet 5,58 - 5,79 car couplé à i, h, h et g (3J ≠ a priori).
déblindé par la double liaison

Remarque : j et k couplent entre eux aussi, mais J est mentionné comme "très faible", soit "invisible".

Q14 Estérification $\Rightarrow$



Mécanisme le fragment I sera noté $R^I - \bar{O}H$
 le composé 9 : $R^9 - C(=O)Cl$ } Mécanisme AN+E sans catalyse



Q15 10a et 10b sont DIASTÉRÉOISOMÈRES

? Des diastéréoisomères ont de propriétés physiques différentes $\Rightarrow$
 le $2H^e$ de 2 diastéréoisomères pourraient avoir de déplacements
 et constantes de couple $\neq$? Hors programme

Q16 loi de Biot : $\alpha = \sum_i [\alpha]_D^{22} \cdot [i] \cdot l$

$$\Rightarrow -20,2 = \left[[\alpha]_D^{22} \times 0,985 \times 1 \quad - [\alpha]_D^{22} \times 0,015 \times 1 \right] \times 1$$

98,5% de I activité optique de l'énantiomère de I 1,5% de I

$$\Rightarrow [\alpha]_D^{22} = \frac{-20,2}{0,985 - 0,015} = -20,85^\circ \cdot g^{-1} \cdot dm^{-1} \cdot cm^3$$

Q17 1) Un aldéhyde est plus électrophile qu'une cétone par effet inductif donné des groupes allyl, moindre chez l'aldéhyde.

2) Les composés borés sont sensibles à l'encombrement stérique (exemple de l'hydroboration), et un aldéhyde est moins encombré qu'une cétone.

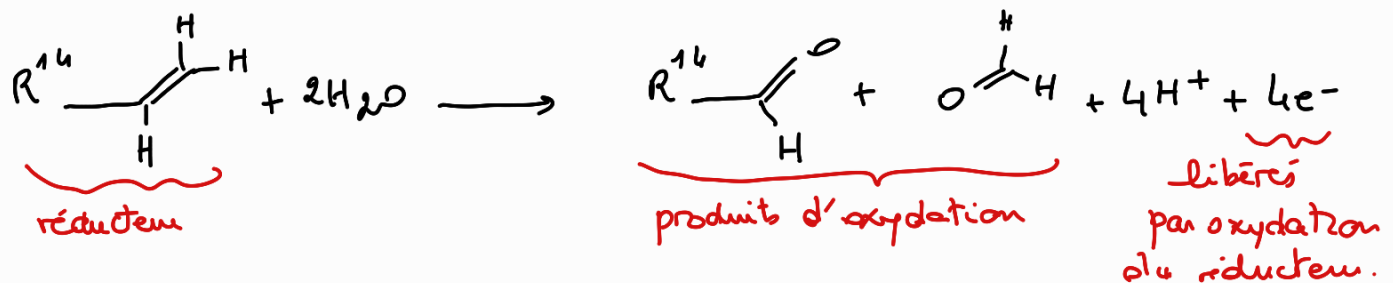
$\Rightarrow$ Aldéhyde + électrophile vis à vis de l'allylborane.

Q18 "Coupure oxydante" sous-entend l'emploi d'un oxydant auquel est sensible un alcool

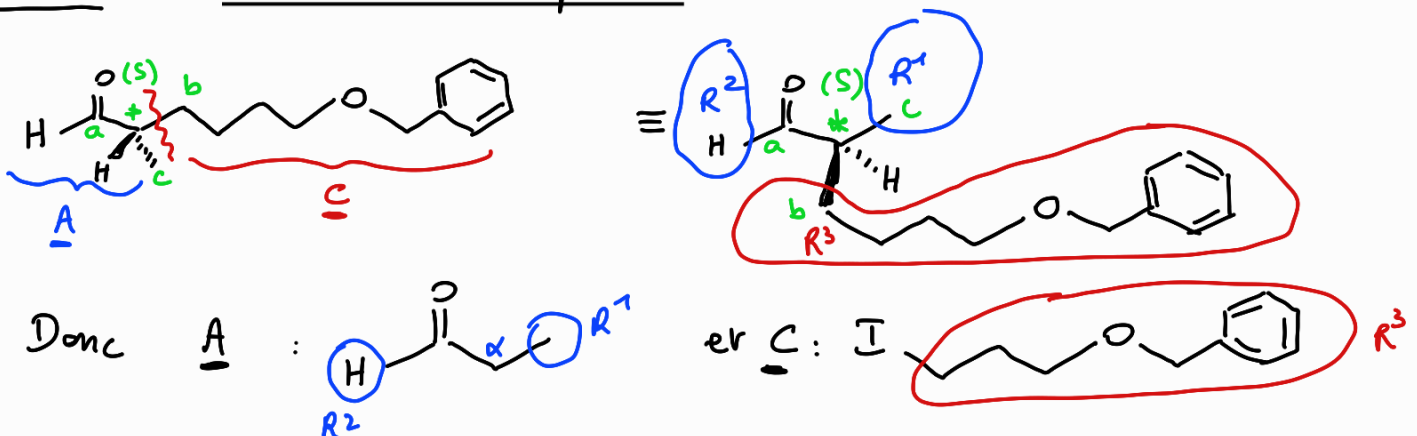
$\Rightarrow$ Protection de l'alcool par silylation, contre l'oxydation

Q19 Notons 14 : R^{14}

Rappel : Une oxydation correspond au sens : red $\rightarrow$ ox + re-

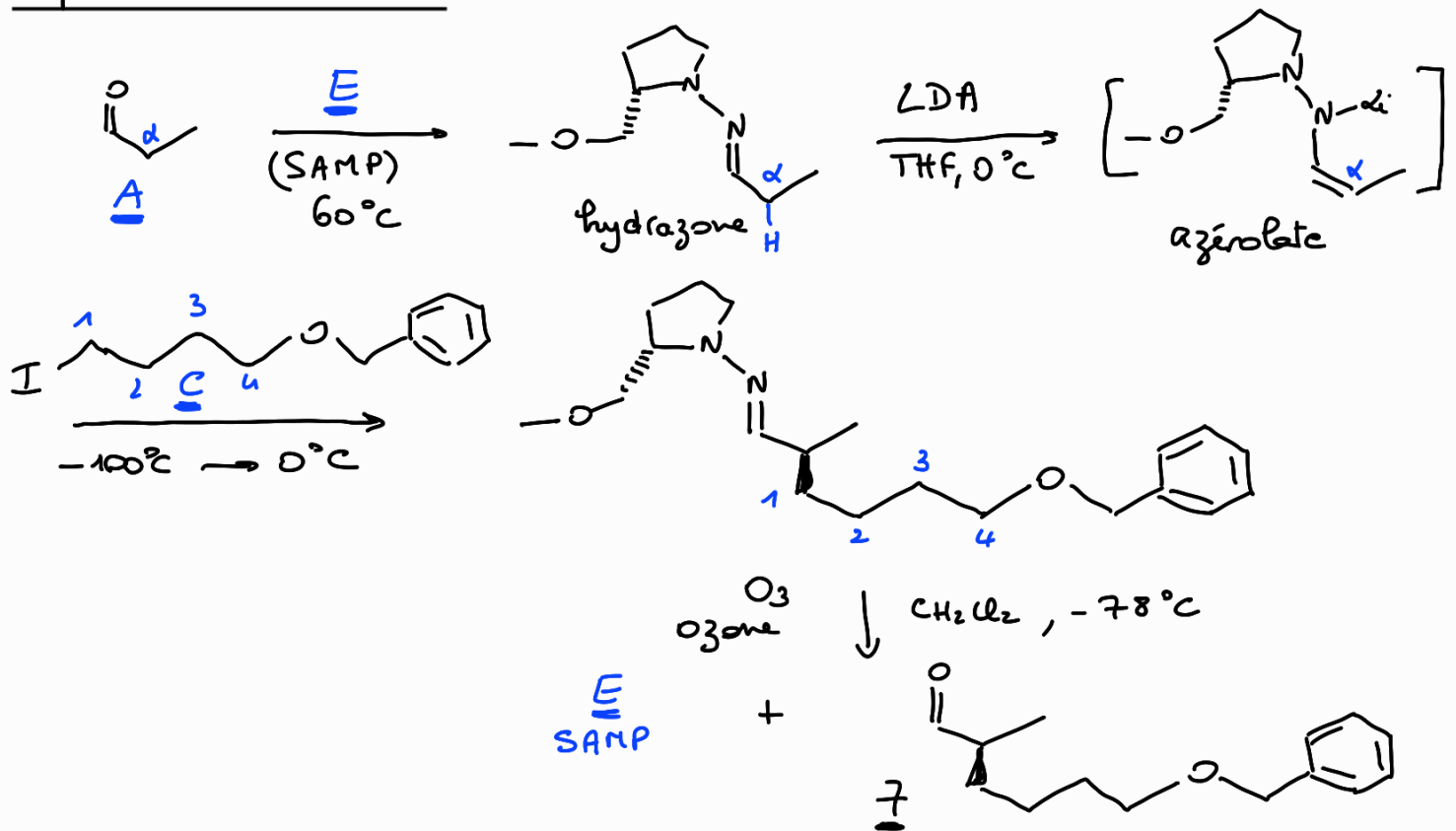


Q20 ANALYSE du produit :

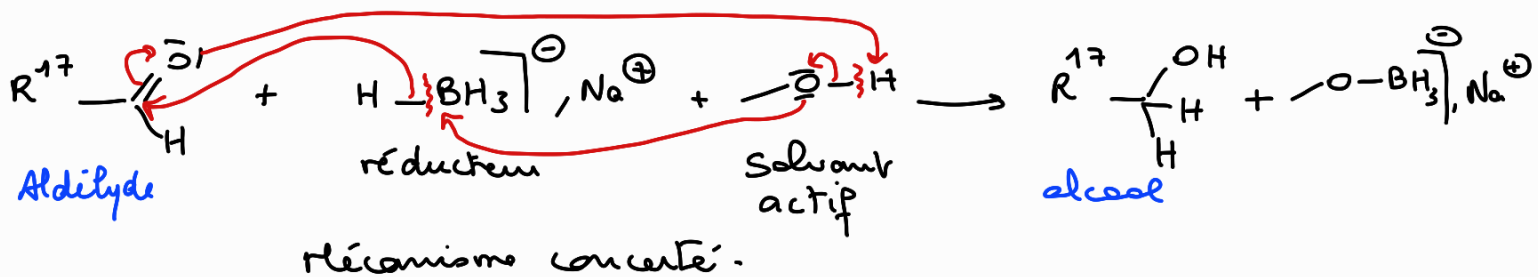


$\Rightarrow$ Choix des réactifs : A , C et E = SAMP

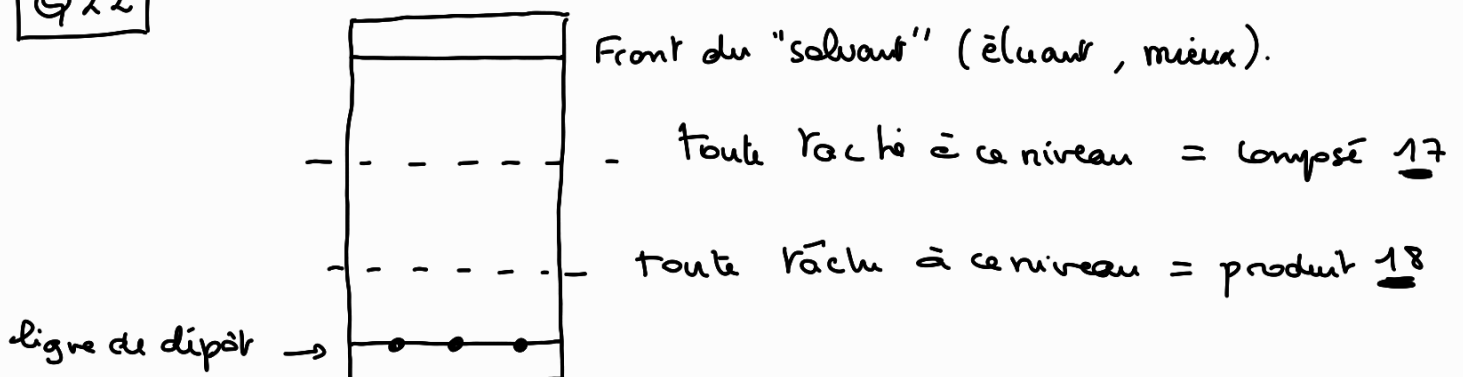
Séquence réactionnelle :



Q21 Notons 17 : R^{17}C(=O)H



Q22



L'éluant choisi est APOLAIRE APROTIQUE : compatible avec les interactions faibles de type Van der Waals possible avec 17, ne comportant que les fonctions aldéhyde + éther $\Rightarrow$ peu polaire, aprotique.
 $\Rightarrow$ 17 est relativement bien entraîné par l'éluant $\Rightarrow R_f$ max.
 peu fixé par le silica polaire et protique (Si-OH).

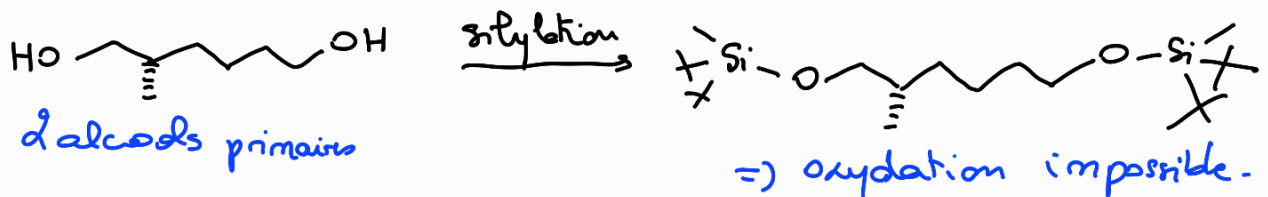
18 comporte une fonction Alcool $\Rightarrow$ liaisons H avec le silice $\Rightarrow$ plus retenue par la phase fixe silice grâce aux liaisons H $\Rightarrow R_f \text{ min.}$

Q23 La réaction est totale au bout de 15 min, date de la disparition de la tache au $R_f \text{ max}$, caractéristique du réactif 17.

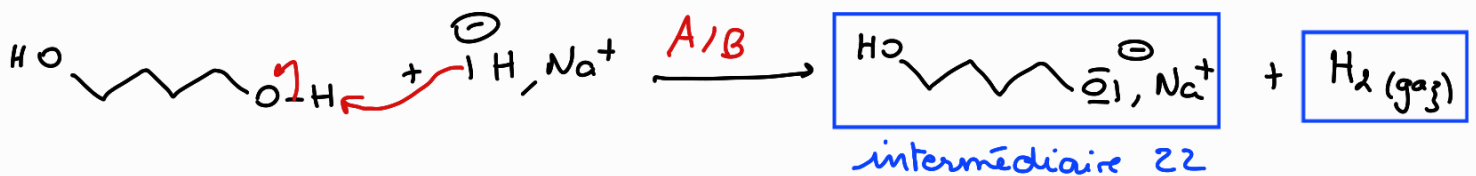
Q24 1°) Silylation
2°) Debenzoylation

Les déprotections sont spécifiques $\Rightarrow$ déprotéger l'éther de benzyle laisse l'éther de silyl intact.

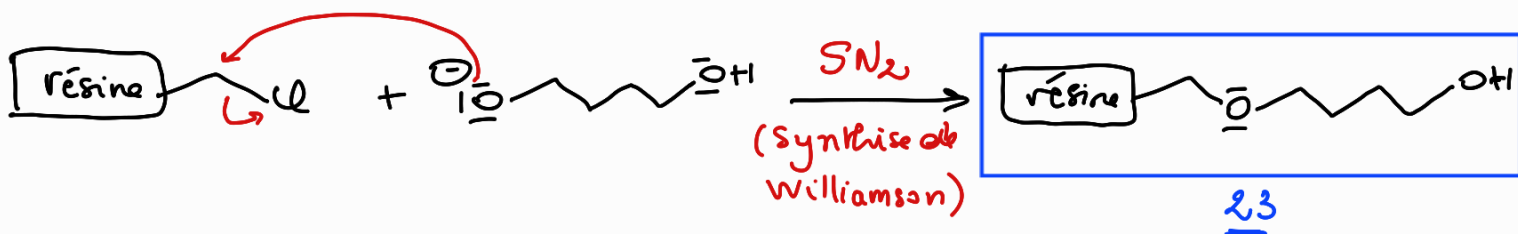
Si on procédait d'abord à la débénzylation on obtiendrait:



Q25



Q26



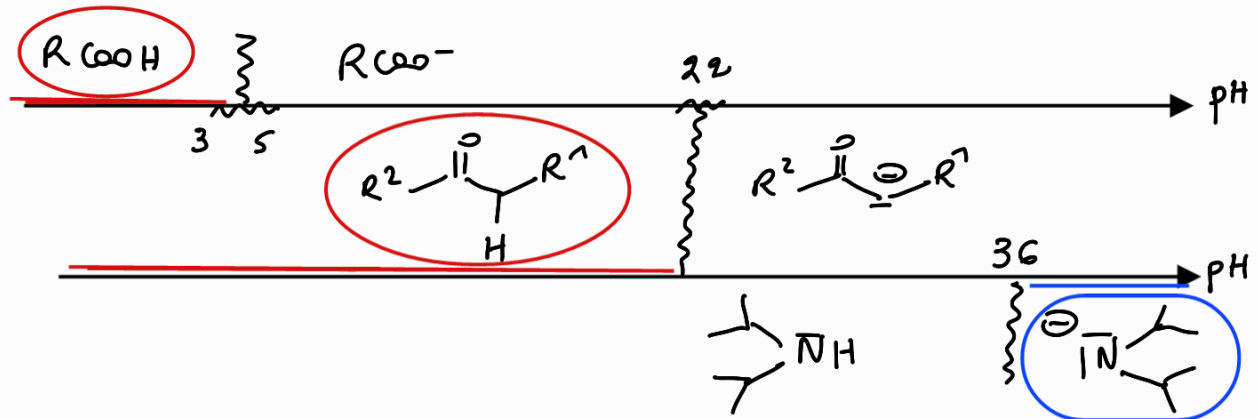
Q27

-OH est un mauvais groupe partant - d'action directe de I^- sur 23 serait improductive, cinétiquement.

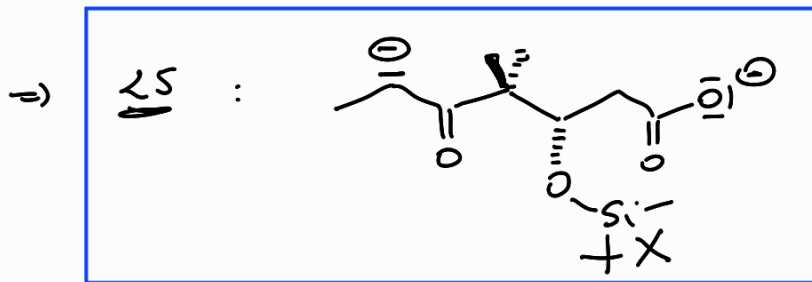
$\Rightarrow$ TSU ACTIVE le groupe partant - OH $\longrightarrow$ -OTs

$\Rightarrow$ la SN_2 par I^- (excellent nucléophile) est rapide.

Q28 le fragment II porte une fonction Acide carboxylique-COOH, acide + fait que le H en α de la cétone :

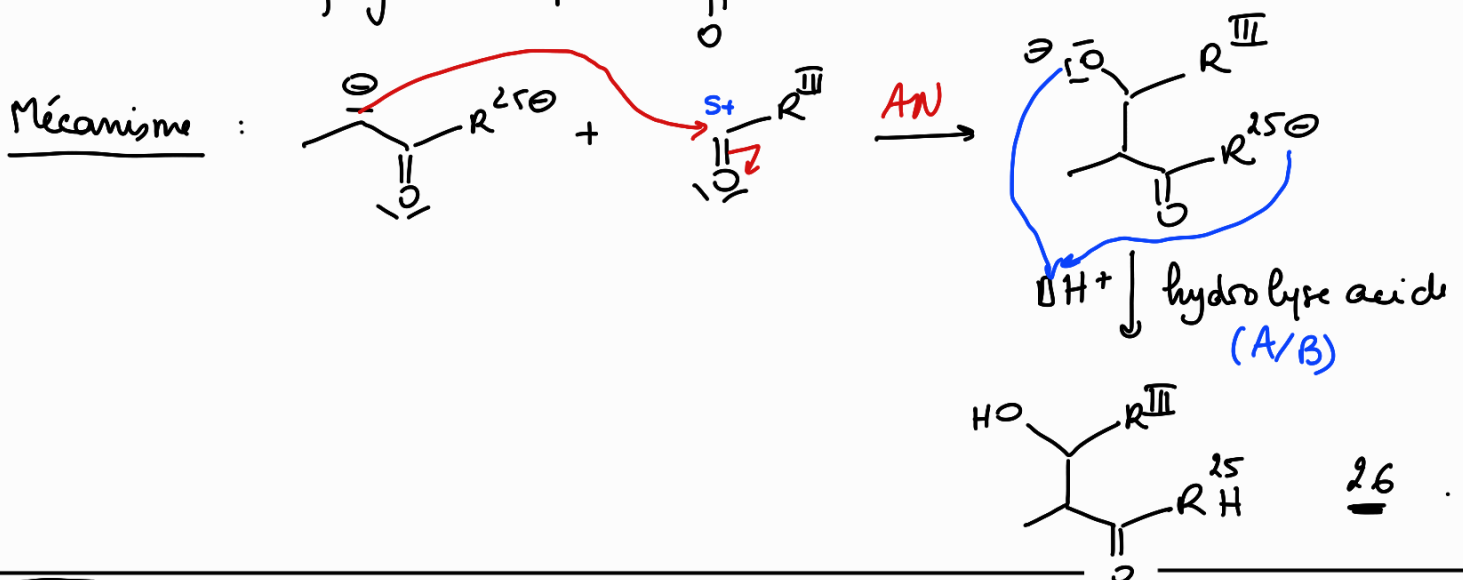


Les pKa fournis montrent que la RP A/B prioritaire se produit avec l'acide carboxylique d'abord, puis avec le H en α de la cétone.



Q29 Représentons 25 par $\text{R}^{25\ominus}$

et le fragment III par

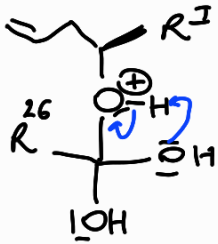
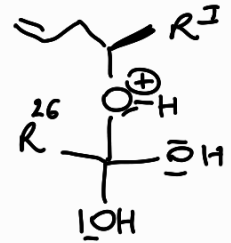
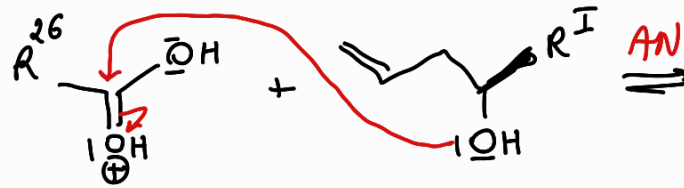
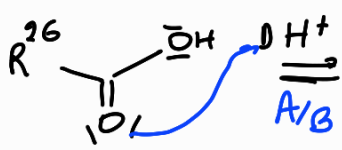


Q30 Une invasion des Q 6 et 9 aurait été + judicieuse $\Rightarrow$ écriture du mécanisme en milieu acide.

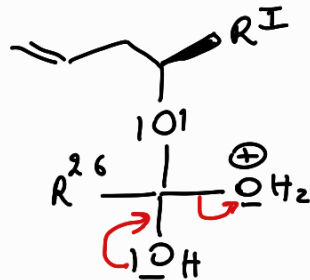
(b) $\rightarrow$ On supposera que la réaction procède en CATALYSE ACIDE, dans un appareil de Dean Stark, en présence de toluène, pour une élimination hétéroazéotrope de l'eau formée $\Rightarrow$ déplacement d'éq.

② → Notons 26 : $R^{26}-C(=O)OH$ et le fragment I : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-R^I$

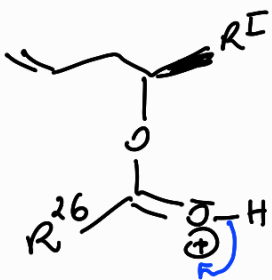
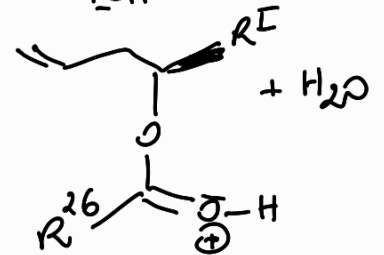
Catalyse



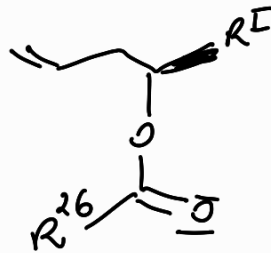
A/B
prototypique



Elimination



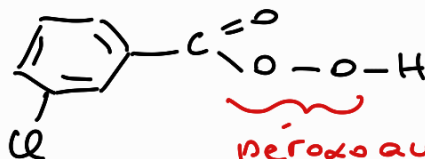
A/B



+ H⁺
catalyseur régénéré.

Q31

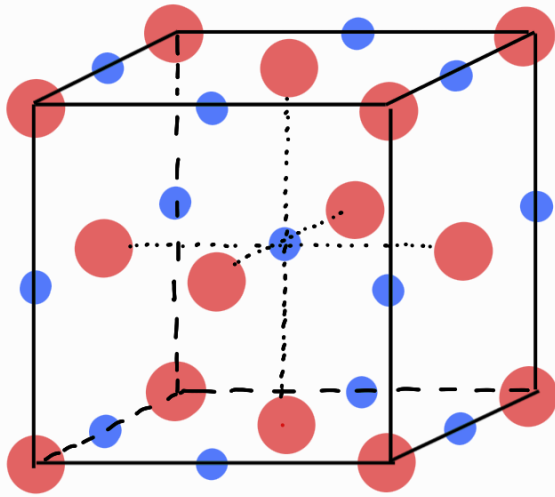
On propose le MCPBA en présence de $H_2O_2^-$.



péroxyacide oxydant.

PROBLÈME II : Le cyanure de potassium

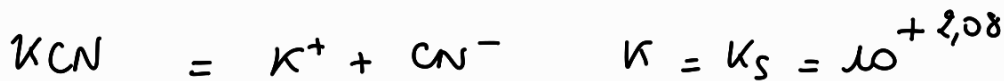
Q32



● $\text{CN}^\ominus$ en CFC
● K^+ en site octaédrique.

Q33

Données : $pK_s(\text{KCN}) = -2,08$



EI KCN

EF KCN , s s s

À l'équilibre $K = Q$

$$\Leftrightarrow K_s = s^2 = 10^{+2,08}$$

$$\Leftrightarrow s = 10^{+1,04} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{s = 11,0 \text{ mol.l}^{-1}}$$

Cette valeur est élevée : KCN est un sel (ie très soluble dans l'eau).

Q33

En milieu acide, $\text{CN}^\ominus$ est consommé par



de sorte que la solubilité augmente encore en milieu acide.

En milieu basique, aucune (R) ne peut se produire, la solubilité reste constante ($= 11 \text{ mol.l}^{-1}$).

Q34 Les OR $\psi_1, \psi_2^N, \psi_5^N$, et ψ_8^* sont de type σ_z .
(issues de s_C, s_N, p_{3C}, p_{3N})

Les OR ψ_3 et ψ_6^* sont de type π_x (issues de p_{xC} et p_{xN})

Les OR ψ_4 et ψ_7^* sont de type π_y (issues de p_{yC} et p_{yN}).

|| aucun exposant mentionne Liant.

|| N mentionne Non liant (a priori, car le sujet donne leur caract)

|| * mentionne Anti liant

$\Rightarrow$	OM isodensité OR Énergie	a	b	c	d	e	f
		ψ_6^*	ψ_4	ψ_1	ψ_7^*	ψ_8^*	ψ_3
		Antiliant	liant	liant	Antiliant	antiliant	liant.

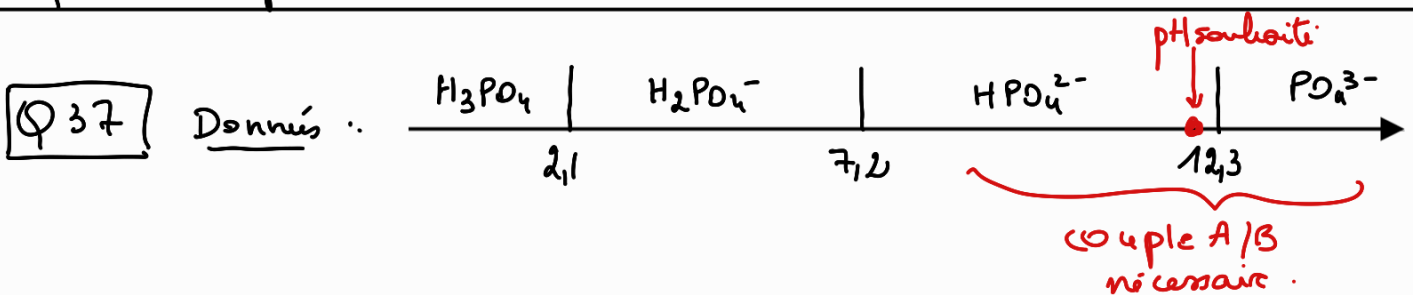
Q35 C : $4e^-$ de valence N : $5e^-$ de valence

$$\Rightarrow CN^\ominus : 4 + 5 + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{charge } \ominus}}{1} = 10e^- \text{ de valence.}$$

$\Rightarrow \psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2 \boxed{\psi_5^2}$ les électrons étant appariés et remplissant le OR par ordre d'énergie croissante.
HO

Q36 • Une solution tampon est une solution mélange, concentré, d'un acide faible et de sa base conjuguée, en proportions proches.

• Propriété : le pH d'une solution tampon reste constant par addition d'une quantité raisonnable d'acide fort ou de base forte, ou par dilution.



$$\text{Ou souhaité } pH = 12 = pK_A + \log \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$\Rightarrow 12 = 12,3 + \log \frac{x}{1-x}$$

$$\Rightarrow \frac{x}{1-x} = 10^{-0,3}$$

$$\Rightarrow x = \frac{10^{-0,3}}{1 + 10^{-0,3}}$$

$$\Rightarrow x = 0,334 \text{ mol de } \text{Na}_3\text{PO}_4(\text{s})$$

$$\Rightarrow y = 0,666 \text{ mol de } \text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{s})$$

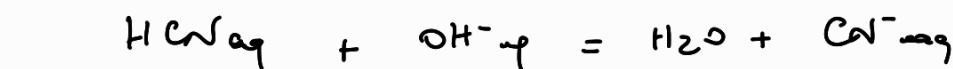
ou x est le nbre de moles de $\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{s})$ à dissoudre dans 1 L.

et $1-x$ le nbre de moles de $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{s})$ à dissoudre dans 1 L.

Mode opératoire :

- Peser $0,334 \times (3 \times 23 + 31 + 4 \times 16) = 54,776 \text{ g}$ de Na_3PO_4
- Peser $0,666 \times (2 \times 23 + 31 + 4 \times 16 + 1) = 94,572 \text{ g}$ de Na_2HPO_4 || balance de précision
- Introduire les 2 solides dans une fiole jaugée de 1 L
- Compléter la fiole aux $\frac{2}{3}$ d'eau distillée - Agiter jusqu'à dissolution totale - Retirer le barreau aimanté -
- Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Q38



EI Va. Ca

$$10^{-2} = c^{\text{te}}$$

EF 0

$$10^{-2} = c^{\text{te}}$$

en excès

$$\text{Va. Ca} = \frac{m_{\text{HCN}}}{M_{\text{HCN}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_a = \frac{1000}{1,75 (39,1 + 12 + 14)} = 8,78 \text{ L}}$$

Q39

Couple HOCN/CNO^- : $\text{p}K_A \approx 3,8$ = pH de la frontière verticale correspondante

Couple HCN/CN^- : $\text{p}K_A \approx 9,2$ = pH de la frontière verticale correspondante.

En effet, sur la frontière, $[\text{Acide}]_f = [\text{Base}]_f \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$

Q40

$$pH = pK_A + \log \frac{[CN^-]}{[HCN]}$$

$$\Rightarrow \text{à } pH = 12 : 12 = 9,2 + \log \frac{[CN^-]}{[HCN]}$$

$$\Rightarrow \frac{[CN^-]}{[HCN]} = 10^{+2,8} \Leftrightarrow [CN^-] = 10^{+2,8} \cdot [HCN]$$

Ainsi, HCN est bien négligeable, la réaction est quasi totale.

Q41

Travaillons à $pH = 14$, $E_F \approx -0,95 \text{ V}$.



$$E_N = E_{CNO^-/CN^-}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[CNO^-][H^+]^2}{[CN^-]}$$

$$\Leftrightarrow E_N = E_{CNO^-/CN^-}^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log \frac{[CNO^-]}{[CN^-]}$$

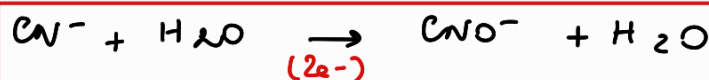
Sur la frontière à $pH = 14$, $[CNO^-]_F = [CN^-]_F \Rightarrow \log \frac{[CNO^-]}{[CN^-]} = 0$

$$\Rightarrow \text{AN: } -0,95 = E_{CNO^-/CN^-}^\circ - 0,06 \times 14 \Rightarrow E_{CNO^-/CN^-}^\circ = -0,11 \text{ V}$$

Q42

② H_2O est un oxydant suffisant pour oxyder CN^- à $pH = 12$ (ils ont des domaines disjoints).

⑥



$$K = 10^{\frac{2}{0,06} (E_{H^+/H_2}^\circ - E_{CNO^-/CN^-}^\circ)} \approx 10^{\frac{2}{0,06} (0 + 0,11)} \Rightarrow K \approx 10^{+3,7}$$

$$\Rightarrow K \approx 10^{+3,7}$$

La réaction sera très avancée, hors soucis cinétiques.

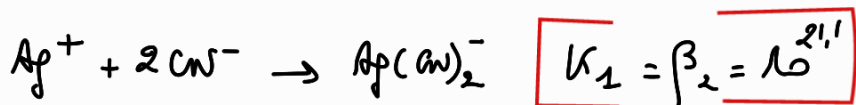
Q43

Précautions : À t, verser rapidement une quantité légèrement supérieure à 10 ml dans un bûcher maintenu dans de la glace de la solution étudiée - la réaction est ainsi stoppée par effet de température.
 Prélever alors les 10 ml à la pipette jaugée.
 Les introduire dans le bûcher de dosage lui aussi maintenu dans un bain de glace pendant tout le temps du dosage.

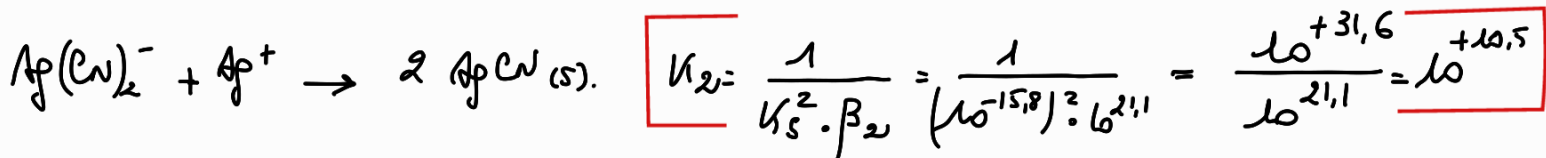
Q44) L'électrode au chlorure saturée est une électrode de référence.
 De potentiel fixe, elle permet la lecture d'une différence de potentiel entre l'électrode de mesure (Ag) et cette référence, par le voltmètre.

Q45

1. Réaction de complexation :



2. Réaction de précipitation :



Ces 2 réactions sont a priori totales, tel qu'il est nécessaire → dosage.

Q46

@ Relation à l'équivalence pour le (R) de dosage 1 :



$$\Rightarrow m_{\text{Ag}^+} = \frac{m_{\text{CN}^-}}{2} \Rightarrow V_{\text{Ag} \text{ éq}} \cdot C_{\text{Ag}} = \frac{C_t \cdot V'}{2} \Rightarrow C_t = \frac{2 \times V_{\text{Ag} \text{ éq}} \cdot C_{\text{Ag}}}{V'}$$

$$\text{AN : } C_t = \frac{2 \times 4,81 \times 10^{-2}}{10} = 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Incertitude - type $u(C_t) = C_t \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{Ag} \text{ éq}})}{V_{\text{Ag} \text{ éq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{\text{Ag}})}{C_{\text{Ag}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V')}{V'}\right)^2}$

avec $\mu(V_{H_2O,eq}) = \frac{0,01}{\sqrt{3}}$ $\mu(C_{H_2O}) = \frac{10^{-4}}{\sqrt{3}}$ $\mu(V') = \frac{0,02}{\sqrt{3}}$

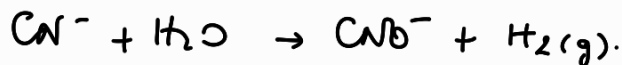
$$\Rightarrow \mu(C_t) = 9,62 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{\frac{10^{-4}}{3 \times (4,81)^2} + \frac{10^{-8}}{3 \times 10^{-4}} + \frac{0,02^2}{3 \times 10^2}}$$

$$\Rightarrow \mu(C_t) = 5,780 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow C_t = (9,62 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

⑥ $\rightarrow \ln C_t = -4,64 \quad \leftrightarrow \quad t \approx 40 \text{ h}$

Q47 La réaction dont on étudie la cinétique a été donnée en réponse à la Q42 :



$$v = - \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = k_1 [\text{CN}^-]^a \quad \Rightarrow \quad \frac{d[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-]^a} = -k_1 \cdot dt$$

↑
déf
↑
propriété
fournie
par le sujet

Si $a = 1 \Rightarrow \frac{d[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-]} = -k_1 \cdot dt \Rightarrow \left[\ln[\text{CN}^-] \right]_{t=0}^t = -k_1 [t]_0^t$

intégration
entre $t=0$ et t

$$\Rightarrow \ln [\text{CN}^-]_t = \ln [\text{CN}^-]_0 - k_1 t \quad \text{soit une fonction affine de } t.$$

Le tracé de $\ln C_t$ est bien affine $\Rightarrow \boxed{a = 1}$

pende = $-k_1 \Rightarrow \boxed{k_1 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}}$ à 50°C

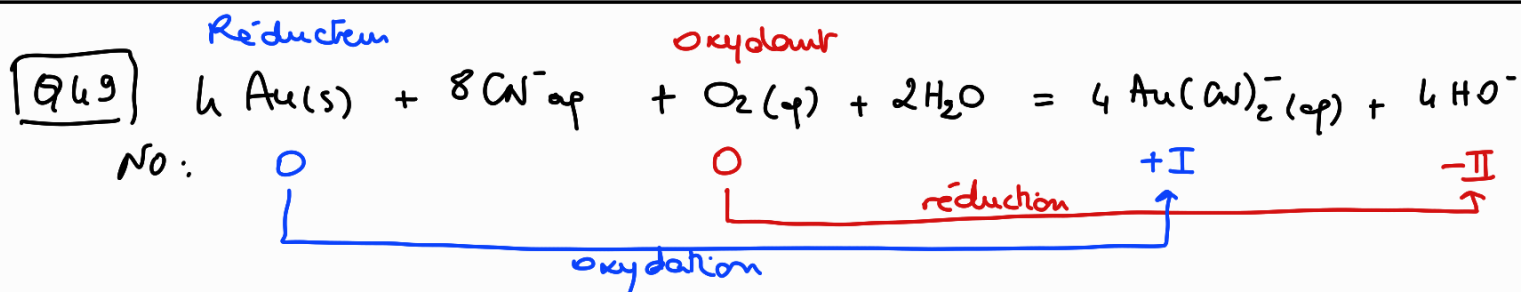
Q48 Loi d'Arrhenius : $k_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$.

$\Rightarrow \ln k_1 = \ln A_1 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \Rightarrow$ Tracons $\ln k_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$.
↖ en k.

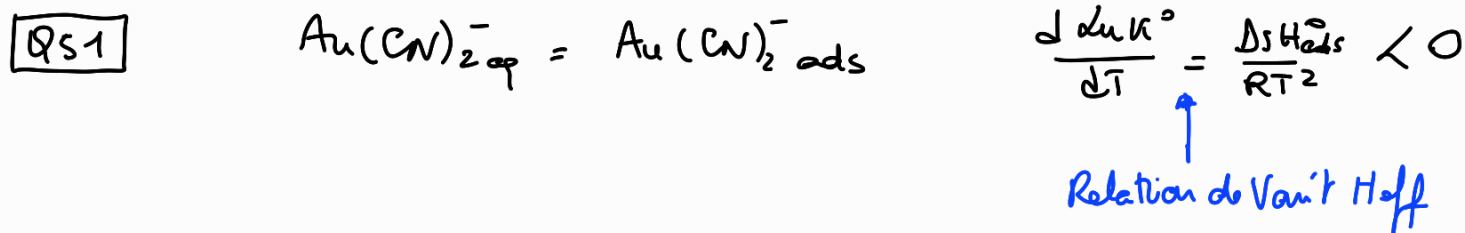
$\Rightarrow \text{pente} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -\text{pente} \times R$

AN : tracé à la machine : pente = -11985 ($r^2 = 0,9958$, et le tracé montre des points aléatoirement répartis).

$\Rightarrow E_a = 99,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ valeur relativement forte cohérente avec la réaction assez lente.



Q50 Interaction de Van der Waal Dipôle permanent / dipôle induit
 $E \in [1-5] \text{ kJ.mol}^{-1}$.



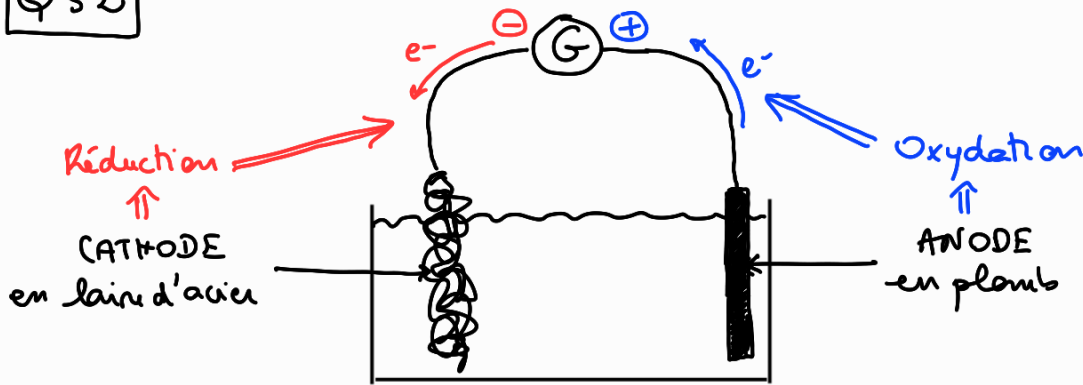
donc $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de la température.
 la réaction est donc + avancée à basse température :

→ partie 1 : adsorption en refroidissant quelques h.

A plus haute température, en présence d'eau chaude pure, le solide relâche le complexe adsorbé →

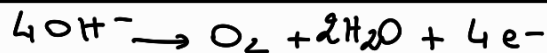
→ partie 2 : on obtient une solution de complexe Au(CN)_2^- par relâchage à chaud.

Q52



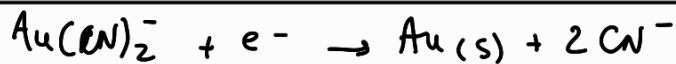
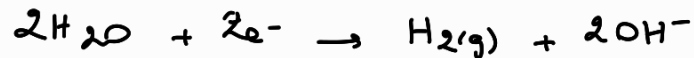
Espèce redox présente : H_2O , Na^+ , OH^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$
milieu basique

Oxydation possible :
(anode en Pb)



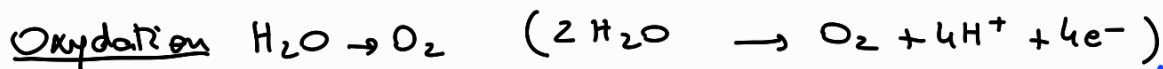
oxydation du plomb non mentionné dans les données, donc le plomb est supposé inerte.

Réduction(s) possible(s) :
(Cathode en acier)



Q53

Évaluation des potentiels semi-P, O_2 et H_2 supposés sous 1 bar



$$E_N = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,39 \text{ V}$$

↑
14

$$\eta_{\text{sur Pb}} = +0,6 \text{ V} \Rightarrow E_S = 0,99 \text{ V.}$$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$

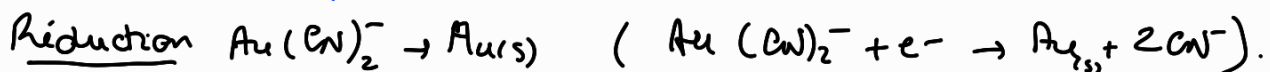


$$E_N = -0,06 \text{ pH} = -0,84 \text{ V}$$

↑
14

$$\eta_{\text{sur acier}} = -0,4 \text{ V} \Rightarrow E_S = -1,24 \text{ V}$$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$



$$E_N = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}$$

← aucune donnée ⇒ terme négligé !

$$\Rightarrow E_N \approx -0,60 \text{ V}$$

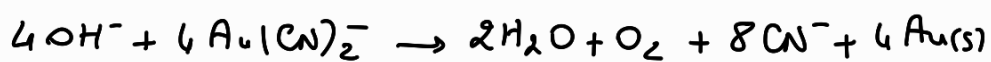
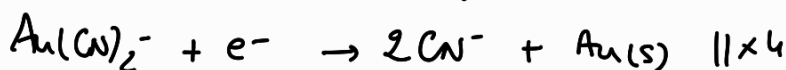
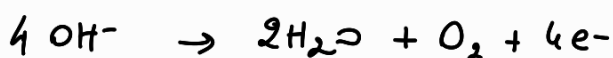
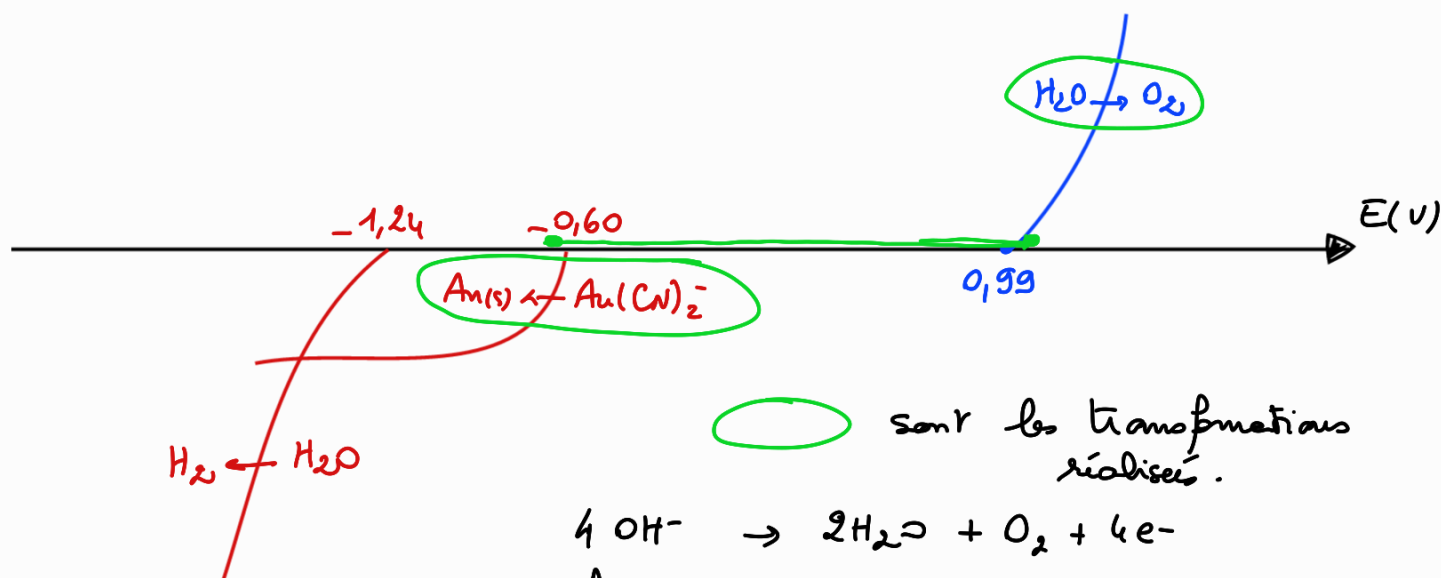
$$\eta = 0$$

$$\Rightarrow E_S \approx -0,6 \text{ V}$$

$\text{Au}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$

(couple rapide car non mentionné dans les données).

⇒ Allure du diagramme I/E correspondant :



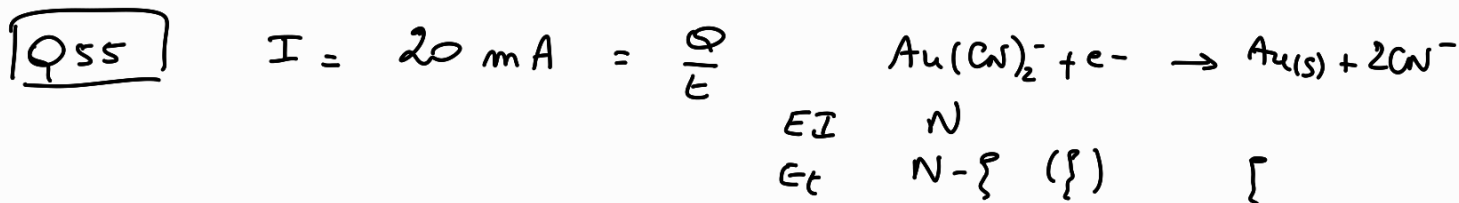
est la réaction d'électrolyse

Q54 • On augmente la surface d'échange électronique, entre la solution et l'électrode ⇒ le courant de diffusion augmente ⇒ meilleur rendement.

• 1) l'acier est oxydable de sorte que l'anode serait consommée.

2) Le surpotentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus élevé sur acier que sur plomb ⇒ $\Delta \phi$ nécessaire + élevée

⇒ coût énergétique supérieur sur acier.



⇒ le dépôt de ξ mole de Au provient de la circulation de ξ mols d' e^- .

$$1 \text{ g d'or} \Leftrightarrow \frac{1}{M_{\text{Au}}} \text{ mol d'or} = \xi \Leftrightarrow Q = \xi \cdot F = \frac{\xi}{M_{\text{Au}}} \cdot C$$

$$\Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{\xi}{M_{\text{Au}} \cdot I} \Rightarrow t = \frac{96500}{197 \cdot 20 \cdot 10^{-3}} = 24692 \text{ s} = 6 \text{ h } 48 \text{ min } 12 \text{ s}$$