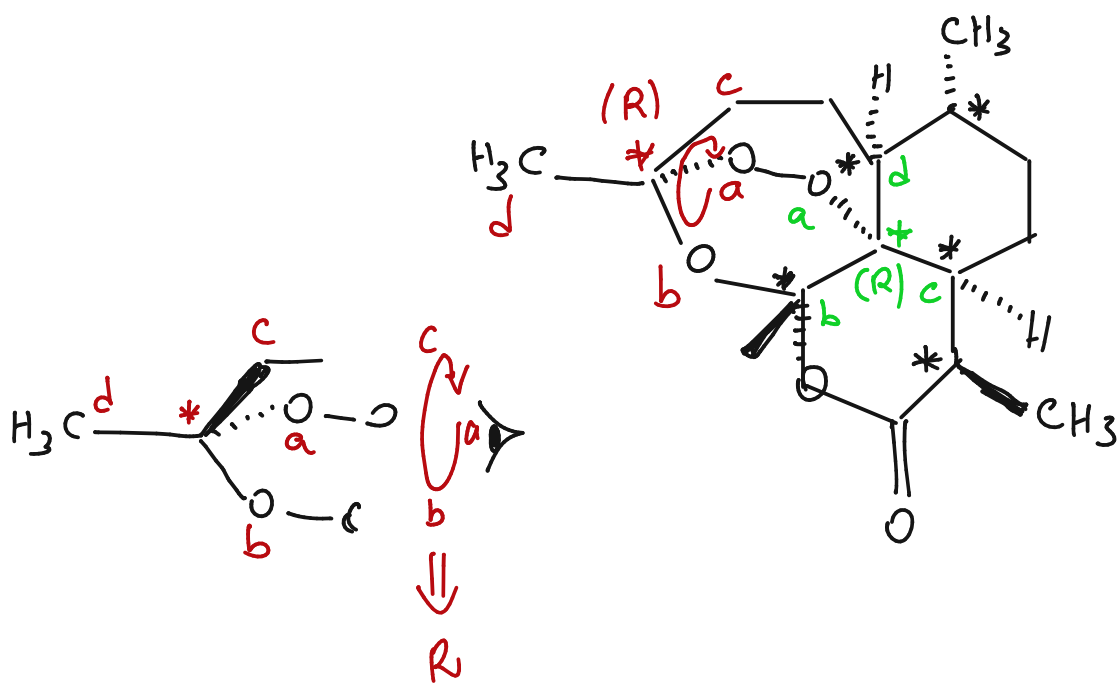
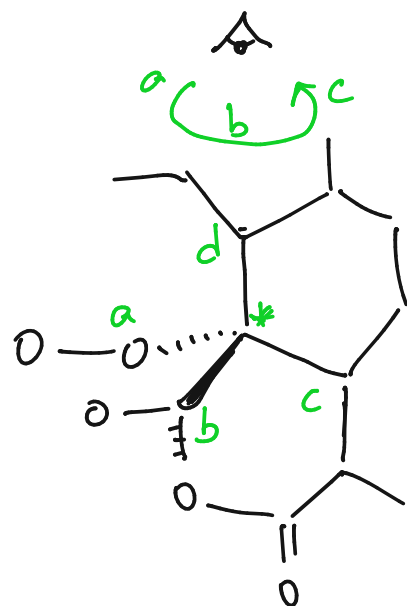


CORRECTION SUJET ARTEMISINE (extrait TPC 2019)

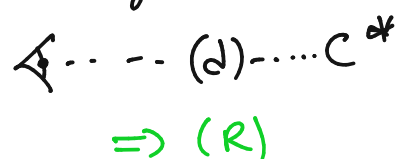
Q4



Observation selon la règle CIP



Observation Inverse /
règle CIP



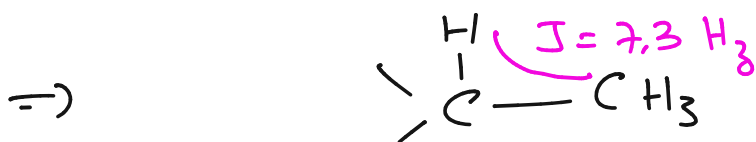
Q5 d'artémisinine a 7 C^* mais 2 d'entre eux sont liés par le pont $\dots O - O \dots$ de sorte que $n = \frac{2^7}{2} = 2^6$ stéréoisomères.

Q10

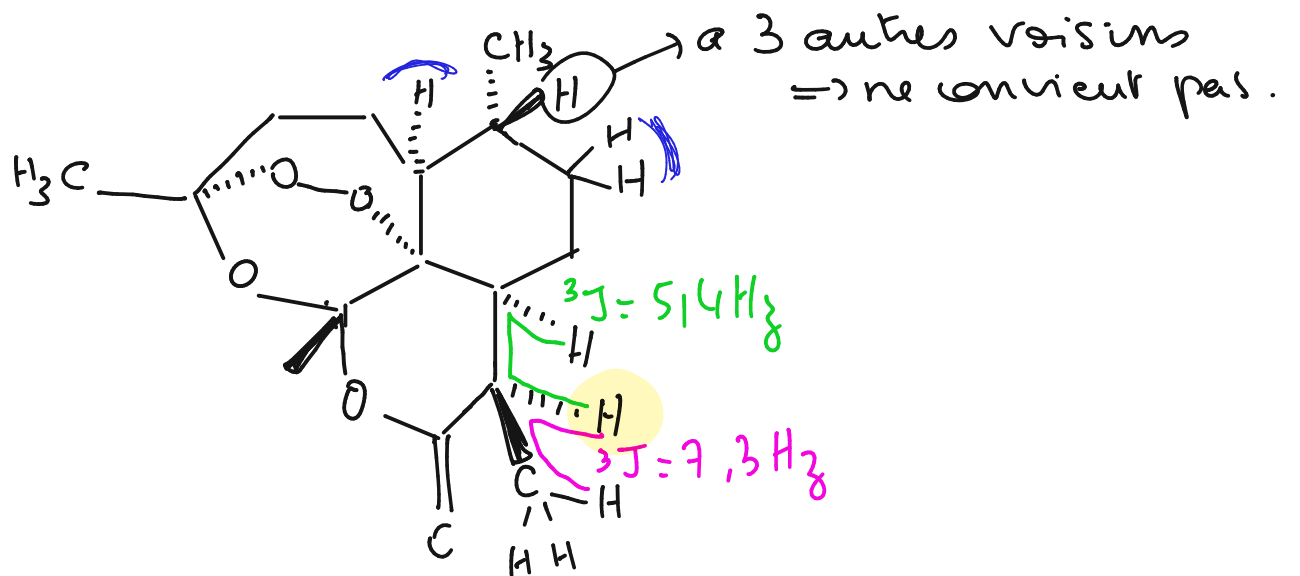
Le signal à 1,21 ppm concerne un groupe de 3H équivalent, soit un CH_3 . Le signal n'est sous forme d'un doublet $\Rightarrow$ $\begin{array}{c} \text{---} C \text{---} H \\ | \\ CH_3 \end{array}$

Seuls 2 groupes CH_3 correspondent à cette configuration, car $CH_3 \text{---} \text{C} \text{---} O \text{---} O$ n'a pas de voisin.

Mais $J = 7,3 \text{ Hz}$, même valeur que pour le proton à 3,60 ppm

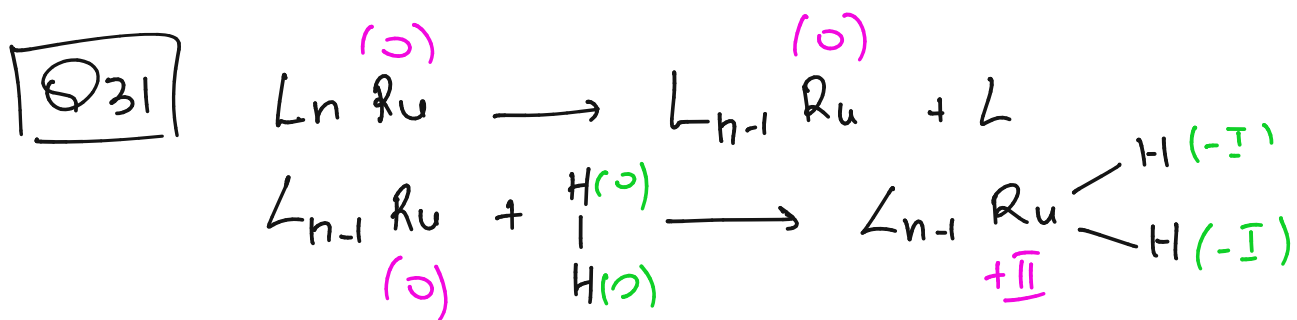


Le H à 3,40 ppm couple non seulement aux 3H à 1,21 ppm mais aussi avec un seul autre H, à 5,4 Hz



Remarque : En toute rigueur le signal est un quadripolet de doublets car $^3J = 7,3 \text{ Hz} \Rightarrow$ quadripolet $> ^3J = 5,4 \text{ Hz} \Rightarrow$ doublet.

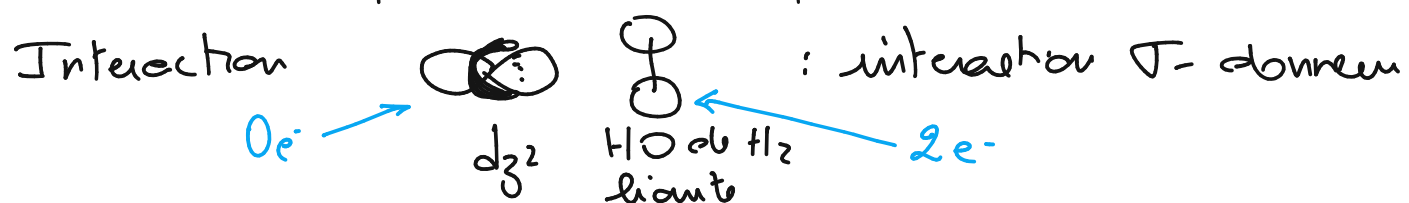
Q30 la catalyse hétérogène ($\text{H}_2 + \text{Pd/C}$) aurait pydropine, a priori, les 2 double liaisons de la molécule, et aurait fourni un mélange 50/50 par la stéréochimie du nouveau C* ainsi créé. Ainsi, l'hydrogénation en catalyse homogène est plus efficace, à la fois régiosélective et stéréosélective.

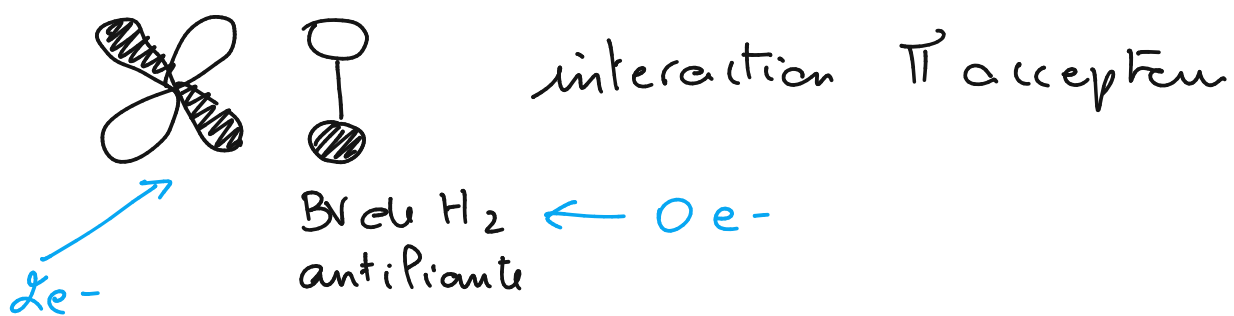


Ainsi le ruthénium est oxydé, alors que H est réduit.

Q32 la question est "bizarrement posée!".

On sait que quand H_2 se fixe au métal il existe 2 interactions :





Dans cette interaction le métal donne $\Rightarrow$ "prend" ses électrons
 $\Rightarrow$ l'oxyde

au profit de la BV antiliante de H_2 qui était initialement vide
 En des e^- dans une orbitale antiliante $\Rightarrow$ favoriser la rupture
 de la liaison.

On peut donc considérer que c'est l'interaction avec la
 BV de H_2 qui provoque l'oxydation de Fe et la rupture de H_2

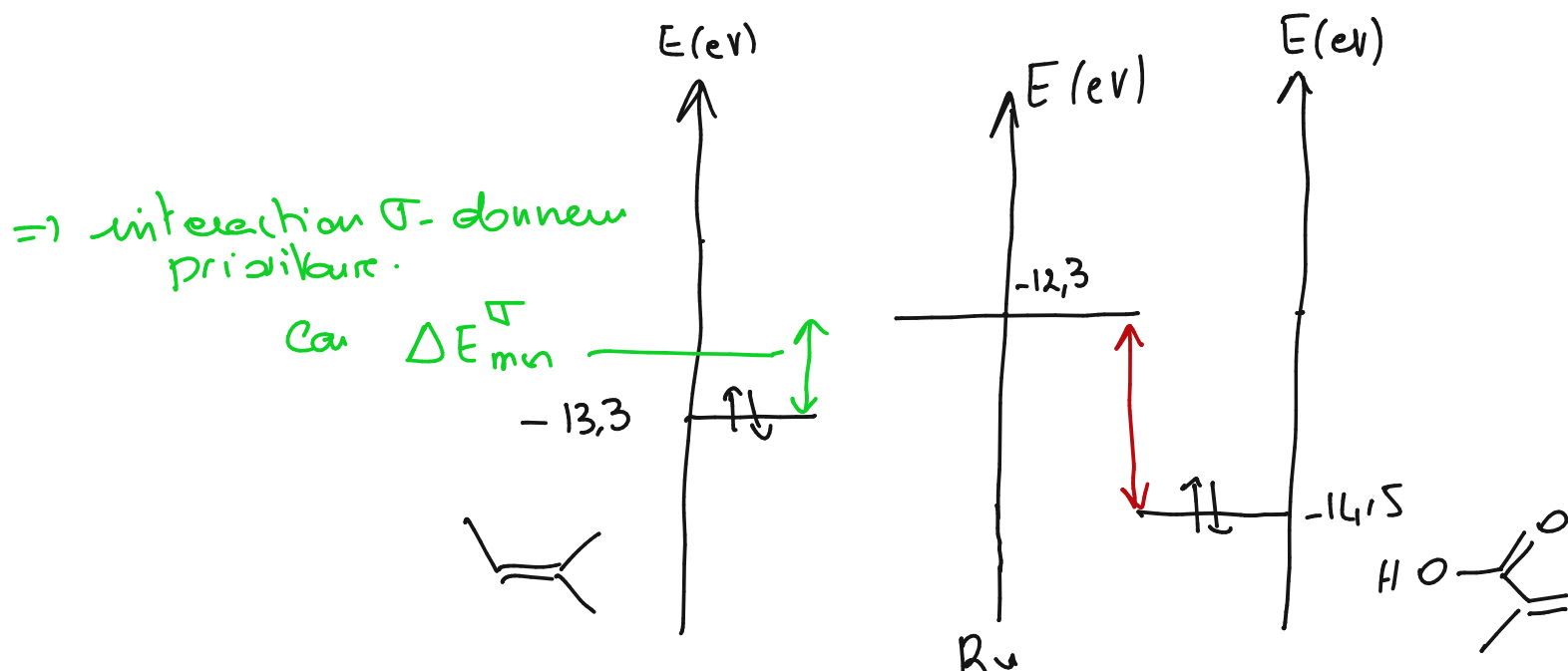
Q33 le ligand utilisé, déjà présent sur un Ru, bidentate,
 présente lui-même une stéréochimie = **ligand CHIRAL**
 $\Rightarrow$ induction asymétrique : on observe une diastéréosélectivité
 importante (95/5).

Q34 Etude de l'interaction avec les ligands dans leur côté

π donneur

$\Leftrightarrow$ HO des alcènes (π cc)

$\Rightarrow$ BV du métal active.

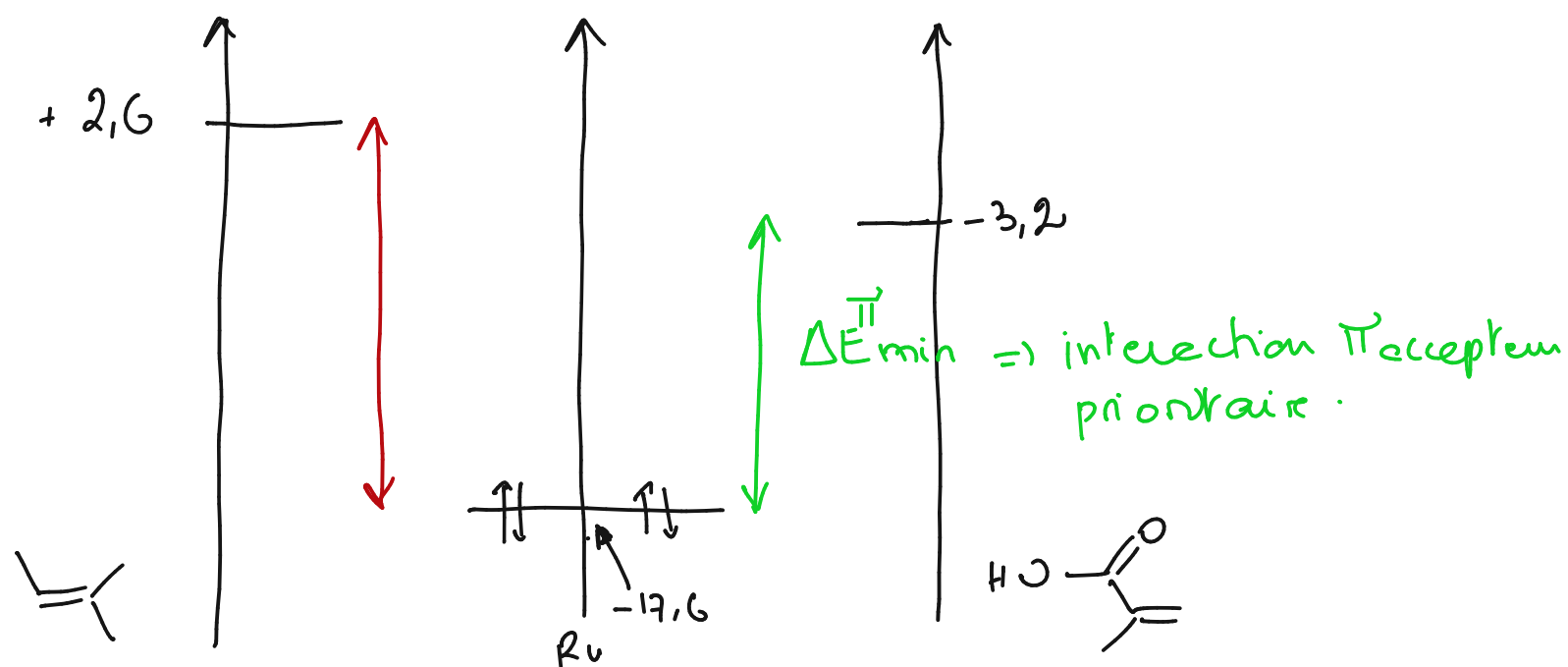


Etude de l'interaction avec le ligand dans leur c  

π accepteur

$\Rightarrow$ BV des alcènes (π^* cc).

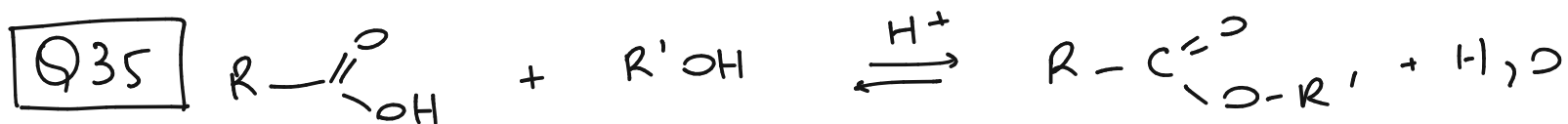
$\Rightarrow$ HO du métal active



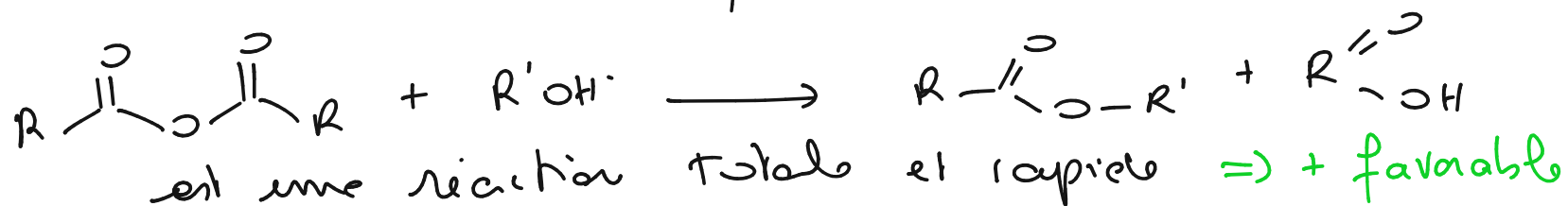
Par ailleurs, $\Delta E^{\sigma} \ll \Delta E^{\pi}$: l'interaction σ donnee est beaucoup plus forte que l'interaction π accepteur.

Selon cette interaction majeure, l'alcène intracyclique devrait réagir plus vite prioritairement, sous contrôle orbitalaire.

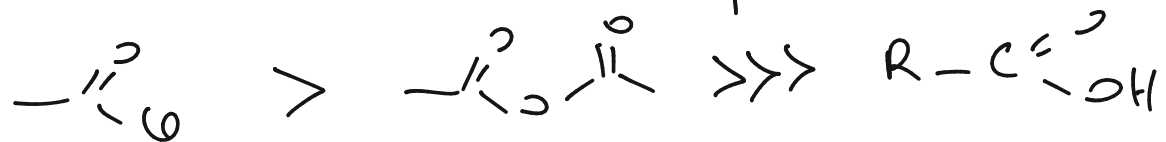
la réaction avec le complexe ne se fait donc pas sous contrôle orbitalaire - On peut suggérer un contrôle STÉRIQUE, en raison de l'encombrement du ligand (R)-dtbm-Segphos, d'autant plus que l'induction asymétrique est aussi de type stérique.



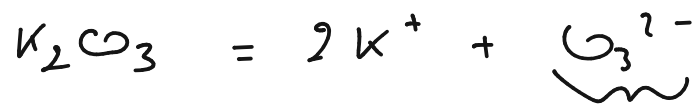
est une réaction équilibre et lente



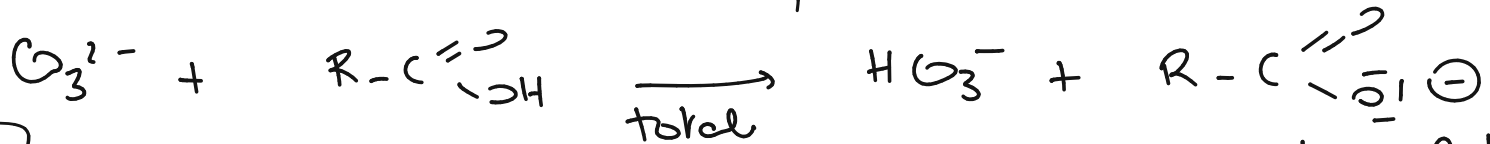
d'ordre de réactivité des précurseurs des esters sont :



Q36



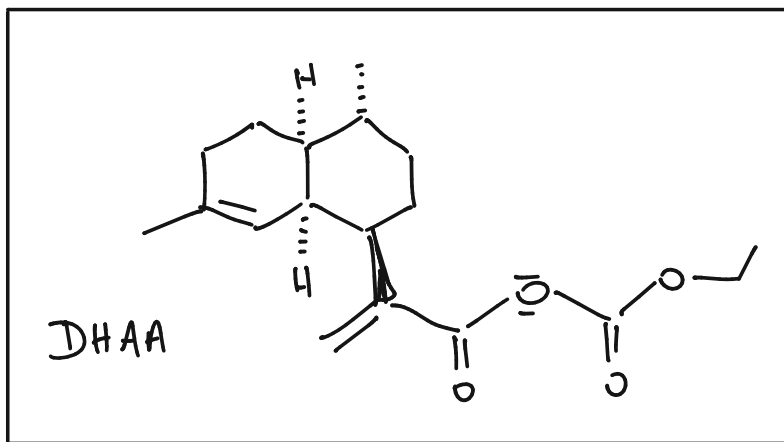
Base faible ($\text{pK}_\text{A} \approx 10$).



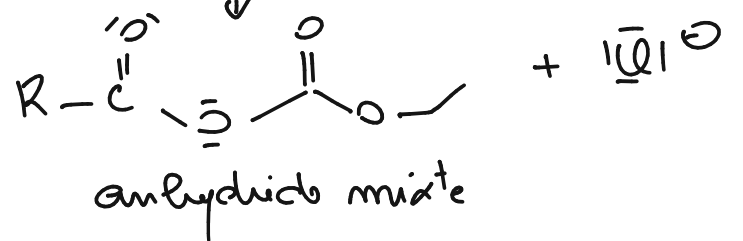
ion carboxylate
meilleur nucléophile

Q37

Alors :



ou

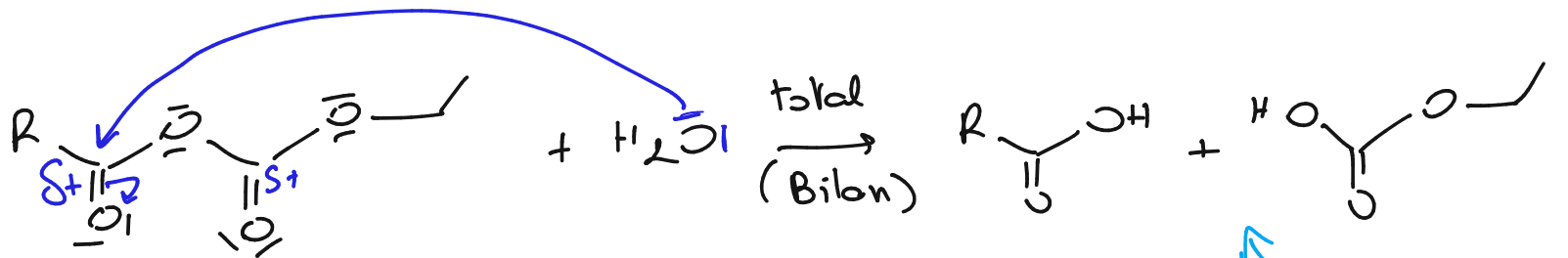


Q38

d'exister du $\text{Et}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ est détruit par H_2O

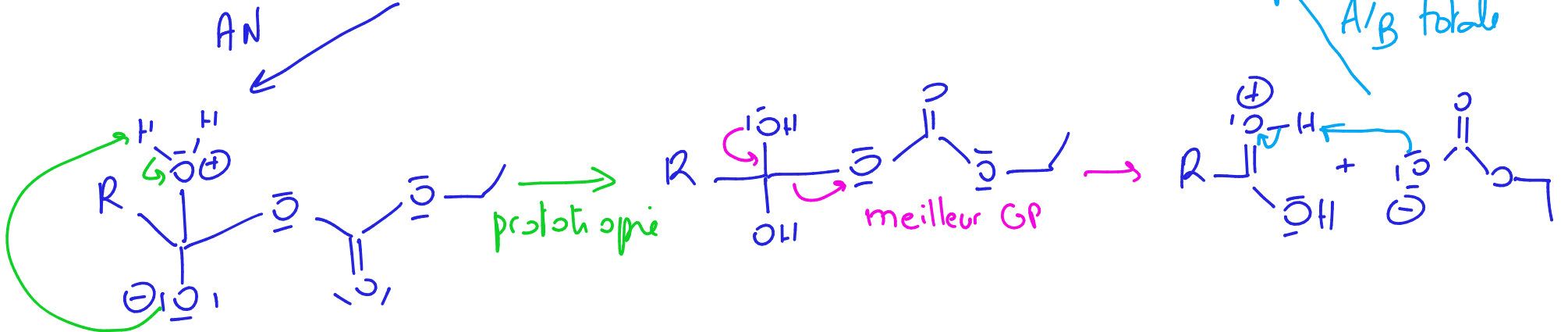
des espèces ioniques (exie de CO_3^{2-} , K^+) sont aussi éliminées.

Q39



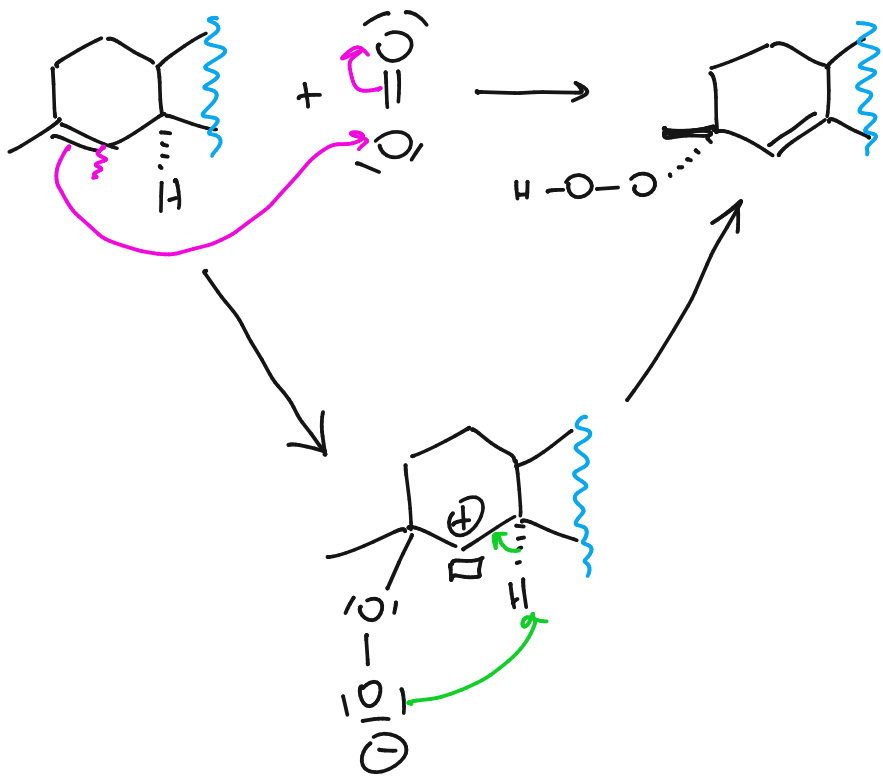
AN

A/B totale



Q40

Analyse du bilan:



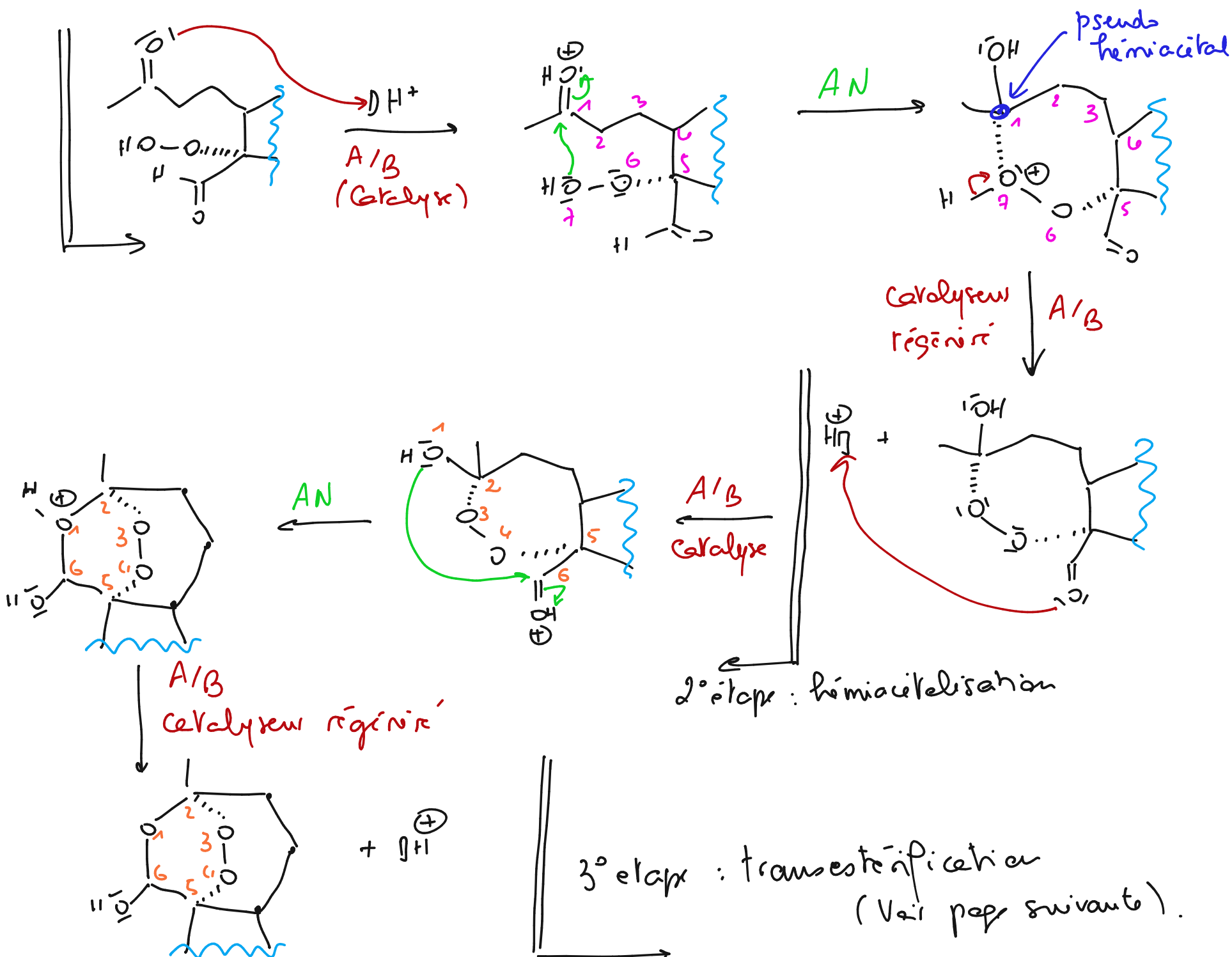
On peut supposer un rôle électrophile de O_2 , avec le double lien jouant le rôle de nucléophile:

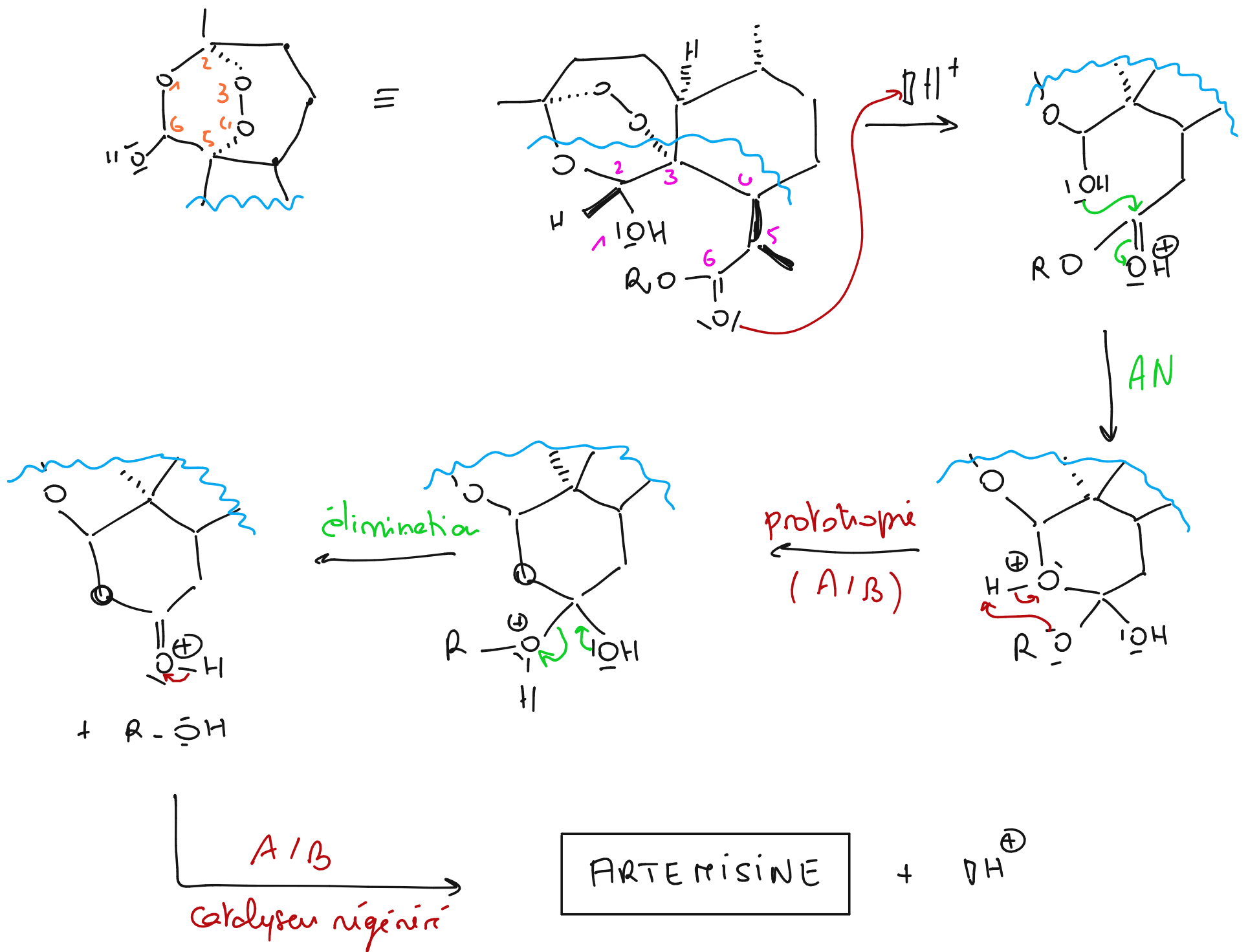
Attaque nucléophile de l'alcène sur O_2 électrophile.

Q41

H^+ va jouer le rôle de CATALYSEUR dans chaque étape:

étape 1: analogie avec une hémiacétalisation:





Q42 Dans le document 7b, tous les intermédiaires réactionnels ne sont pas représentés - c'est donc plutôt un schéma réactionnel, mentionnant les intermédiaires les plus stables, isolés ou pas, mais éventuellement isolable.