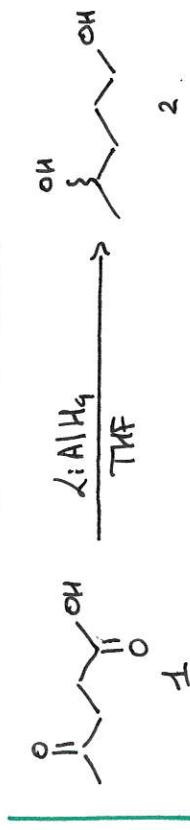
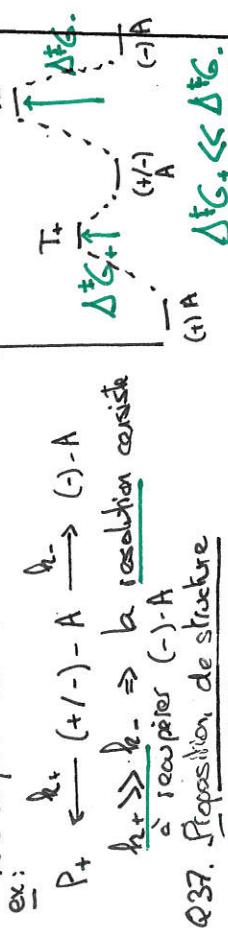


Q35. Protection de conditions opératoires

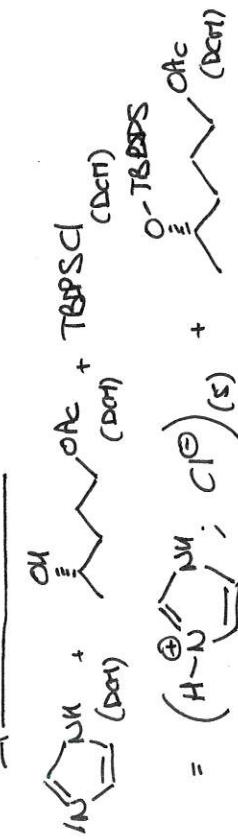


Q36. Dans une réaction sous contrôle cinétique, on mélange les réactifs (+) et (-) dans un rapport avec un agent chiral. Les deux réactifs (+) et (-) réagissent à des vitesses différentes avec le catalyseur chiral.



L'imidazole joue le rôle de catalyseur nucléophile en activant l'électrophilie du silicium. Son effet stochiométrique est dû à son rôle de base faible.

Equation de réaction



Cette étape est une protection de la fonction alcool par un éther silyle.

Q38. Définition de ee:

Dans un mélange de deux énantiomères, notés (+) et (-), on peut définir une grandeur quantifiant l'enantiomérité de la réaction :

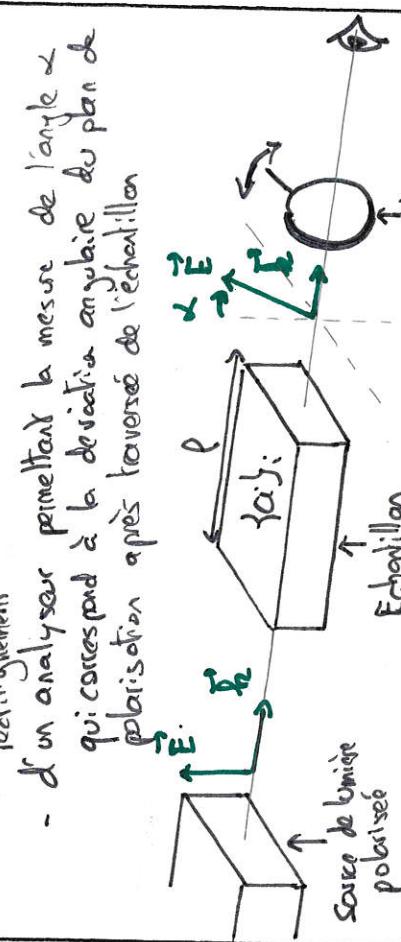
$$ee = |c(+) - c(-)| \quad \text{avec } ee \in [0; 1]$$

où $c(\pm)$ est la concentration en solution de l'espèce à l'origine :

- $ee = 0 \Rightarrow$ le mélange obtenu est racémique,
- $ee \in [0; 1[\Rightarrow$ la réaction est partiellement énantiomériste
- $ee = 1 \Rightarrow$ la réaction est absolument énantiomériste.

Polarimétrie : La mesure d'un pouvoir rotatoire permet d'estimer ee. L'expérimentateur emploie un polarimètre de Laurent composé :

- d'une source de lumière monochromatique polarisée rectilignement
- d'un analyseur permettant la mesure de l'angle α qui correspond à la déviation angulaire du plan de polarisation après traversée de l'échantillon



L'emploi de la loi de Biot permet de lier la deviation angulaire α aux espèces visées par les optiques actives

$$\alpha = \sum \frac{[\alpha]^\star}{c} \frac{P(c)}{1 + \frac{P(c)}{c}}$$

Corrélation DS n°1

EUS 2021-2022

ρ : la brouillard de cure
 (α_T^A) : le pouvoir réflecteur spécifique de l'espèce :
 à la longueur d'onde λ et la température T
 Experimentalement, on détecte la puissance optique P.O. [Δ]
 comme

$$P.O. \cong \frac{\alpha}{\alpha_{max}}$$

où α_{max} est la déviation angulaire maximale de l'échantillon échantillonné uniquement plus.
 Dans le cas où la réponse optique de l'échantillon est donnée par la loi de Biot, on a :

$$P.O. = e.e.$$

Dichroïsme circulaire : les mesures de dichroïsme consistent à utiliser le fait qu'une solution optiquement active absorbe différemment une onde lumineuse polarisée circulairement dans le sens dextrogyre (L)

En s'appuyant sur un montage UV-VISIDE accompagné d'une source lumineuse polarisé circulairement, un expérimentateur peut mesurer la différence d'absorbance D/L

$$\Delta A = A_D - A_L$$

Si la réponse de l'échantillon est donnée par une loi de Beer - Jordan, on a :

$$\Delta A = (\epsilon_D - \epsilon_L) + c_T$$

où ϵ_D : le coefficient d'absorption molaire d'une lumière polarisée circulaire D/L

P: la longueur de cure.
 c_T : la concentration totale en espèces optimisées actives.

Le différentiel d'absorption molaire introduit une ellipticité dans l'onde $\{E, B\}$ laquelle peut être liée à la concentration des espèces optimisées actives en solution, et donc à l'excès d'absorbance.

Corrélation DS n°1

2.2.2 Etude du dédoublement cinétique du mélange $\text{D}-\text{q}/\text{S}^{\text{q}}$

Q39. D'après le modèle cinétique proposé, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{d[\text{D-q}]}{dt} = k_{\text{R}} [\text{D-q}] [\text{ast}] \\ -\frac{d[\text{S-q}]}{dt} = k_{\text{S}} [\text{S-q}] [\text{ast}] \end{array} \right.$$

$$d\alpha \left[\frac{d[\text{D-q}]}{d[\text{S-q}]} \right] = \frac{k_{\text{R}}}{k_{\text{S}}} \frac{[\text{D-q}]}{[\text{S-q}]} \quad |$$

$$\text{En intégrant entre } 0 \text{ et } t, \quad \int \frac{d\ln[\text{R}]}{\ln[\text{D-q}]} = \frac{1}{k_{\text{S}}} \int \frac{d\ln[\text{S}]}{\ln[\text{S-q}]}_0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k_{\text{R}}} \frac{\ln \frac{[\text{D-q}]}{[\text{D-q}]_0}}{\ln \frac{[\text{S-q}]}{[\text{S-q}]_0}} = \frac{1}{k_{\text{S}}} \ln \frac{[\text{S-q}]}{[\text{S-q}]_0}$$

$$\Rightarrow S = \frac{k_{\text{R}}}{k_{\text{S}}} = \frac{\ln \frac{[\text{D-q}]}{[\text{D-q}]_0}}{\ln \frac{[\text{S-q}]}{[\text{S-q}]_0}} \quad (*)$$

Q40 On doit ajuster les relations suivante à (*)

$$ee = \frac{1}{2} \frac{[\text{D-q}] - [\text{S-q}]}{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]} \quad \text{avec } \frac{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]}{2} = \frac{[\text{D-q} - [\text{S-q}]]}{2}$$

$$\alpha = 1 - \frac{[\text{D-q}]}{[\text{D-q}]_0 + [\text{S-q}]_0}$$

FUS 2021-2022

On a dans cette cas, $k_{\text{R}} > k_{\text{S}} \Rightarrow [\text{S-q}] > [\text{D-q}]$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1-ee = \frac{2[\text{D-q}]}{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]} \\ 1-\alpha = \frac{[\text{D-q}]}{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]}_0 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (1-ee)(1-\alpha) = \frac{2[\text{D-q}]}{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]} \\ (1+ee)(1-\alpha) = \frac{2[\text{S-q}]}{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]}_0 \end{array} \right. = \frac{[\text{D-q}]}{[\text{D-q}] + [\text{S-q}]}_0$$

$$d'où \quad S = \frac{\ln (1-\alpha)(1-ee)}{\ln (1-\alpha)(1+ee)} \quad |$$

Q41. L'énoncé nous donne que $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 77\% \\ ee = 99\% \end{array} \right.$

On lit immédiatement sur la Fig 7.5 que $S = 25$

En appliquant le modèle de l'état de transition, on sait que

$$S = \frac{k_{\text{B}}n}{k_{\text{S}}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{f}}G - \Delta H_{\text{f}}G_{\text{S}}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{f}}G}{RT}}$$

$$\text{d'où } \Delta H_{\text{f}}G = -RT \ln S \quad |$$

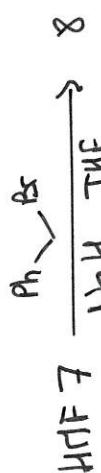
A.V: En supposant que la température de réaction est $T = 298.15\text{K}$ ($RT \approx 2.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$), on a :

$$\Delta H_{\text{f}}G = 4.64 \text{ RT}$$

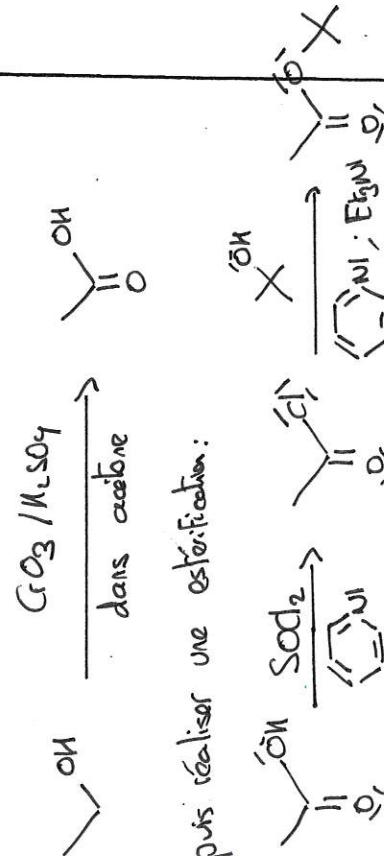
$$\boxed{\Delta H_{\text{f}}G \approx 11.5 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

2.2. Synthèse du fragment B à partir du KTF
2.2.1 Début de la synthèse du fragment B

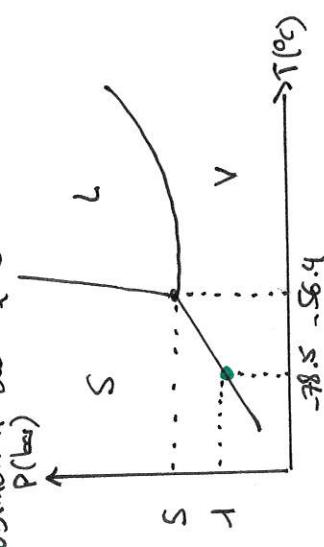
Q46. Proposition de conditions opératoires



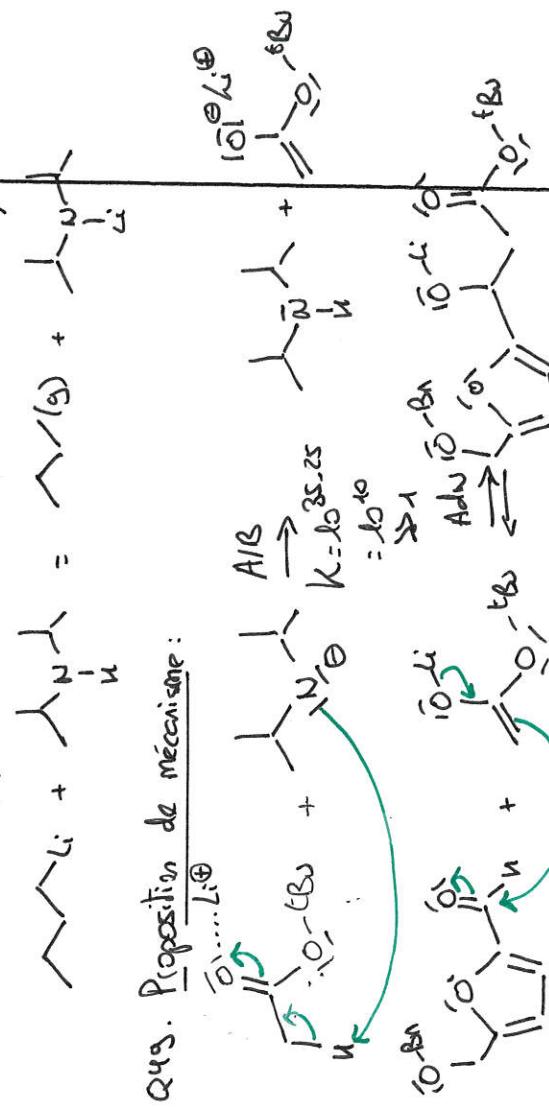
Q97. On peut utiliser les conditions d'oxydation de Jones:



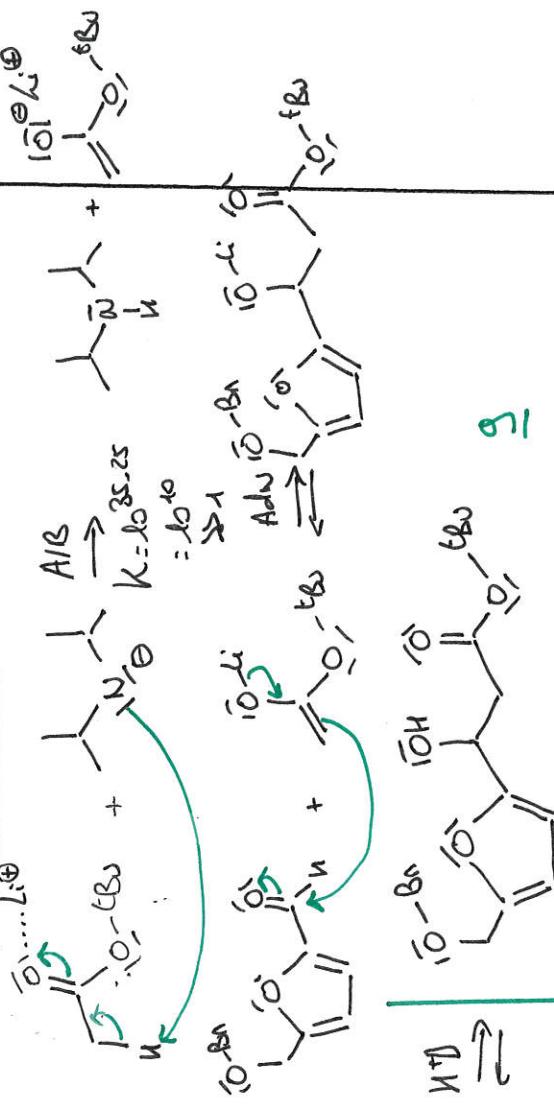
248. Usuellement, on utilise de la cahloglace, obtenue par dégel du CO₂ stocké à -20°C sous 20 bars. La température de -78.5°C correspond à la température de sublimation du CO₂ sous 1 bar.



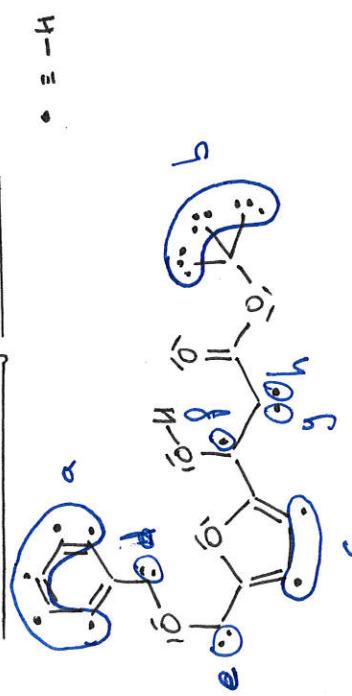
Le LDA est obtenu par réaction acide-base avec le n-butyllithium.



Q49: Proposition de néoclassique :

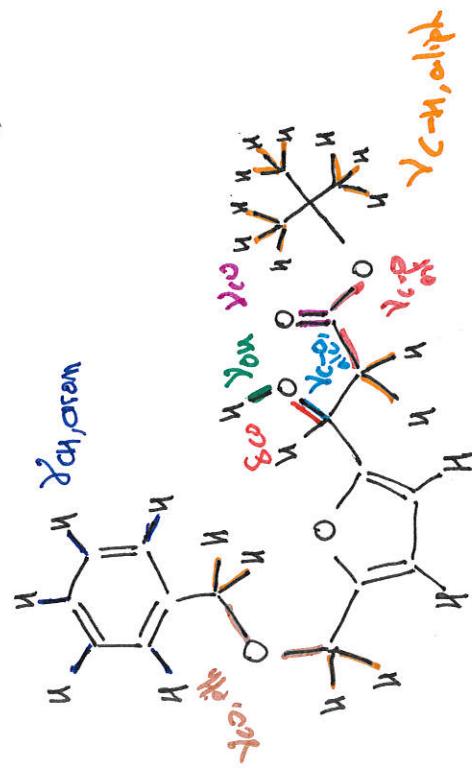


QSO. Attribution des signaux R/T/R/TN 11

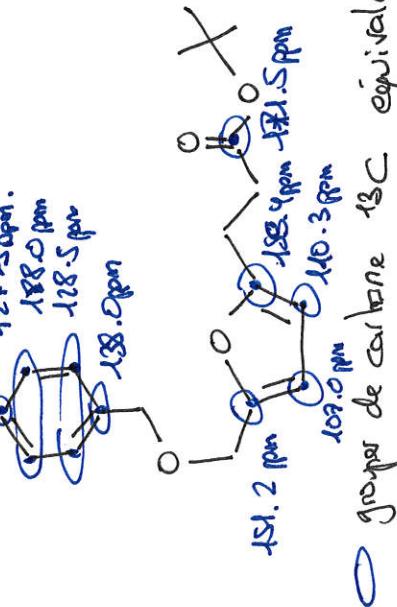


Affil	J	Nb résists	δ (ppm)	Interp
a	5	Ø	7.30	Signal typique phenyl
b	5	0	1.46	3 Signaux -CH ₃ non capés
c	2	0	6.79	
d	2	0	4.59	-CH ₂ non capé le + déblindé
e	2	0	4.45	-CH ₂ non capé le - déblindé
f	1 et 1	1	5.1 - 5.0	-H en α de -OH couplé à deux protons diastéréotropes
g	1	1	2.82	1 proton -CH ₂ avec capteur
h	1	1	2.75 et 2.5	1 proton -CH ₂ avec capteur
			2.5	

Attachment does not go to location TB



Qst1. On observe que les signaux manuscrits au-delà de 1000 nm sont la table RTN est en annexe, cela correspond aux cellules uniques, correspondant et aux catégories de 95% indiquées.



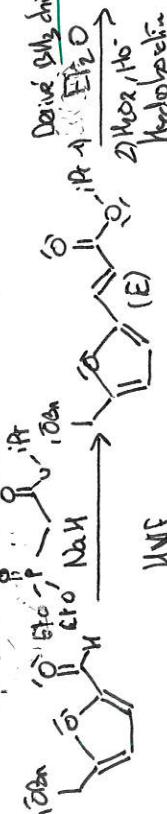
○ groupes de carbone 13C équivalents

Corrélation DS n°1

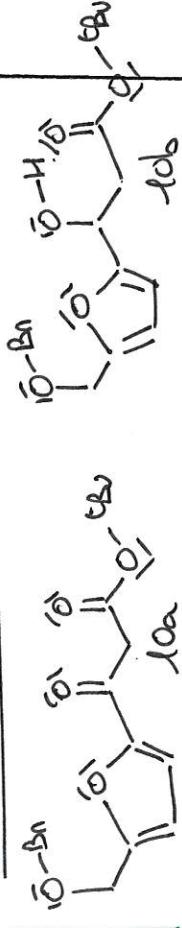
EUS 2021-2022

2.2.2. Début de la réaction non racémique

Q.S2. Proposition de réaction réactionnelle.

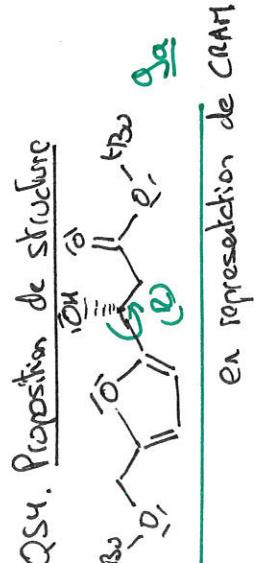


Q.S3. Structure de 1O

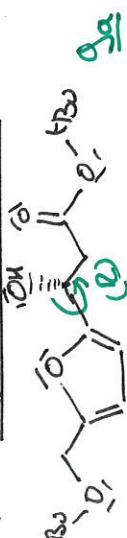


La forme tautomérique la plus stable dépend de la nature protique du solvant. Un solvant protique favorise la forme 1Oa tandis qu'un aprotique favorise la forme 1Ob.

Le HIO₄ peut être vu comme un agent oxydant remplaçant le K₂CrO₇, lequel est difficile en milieu aquatique. AuO₂ est un solide noir permettant une oxydation des composés organiques à sa surface.



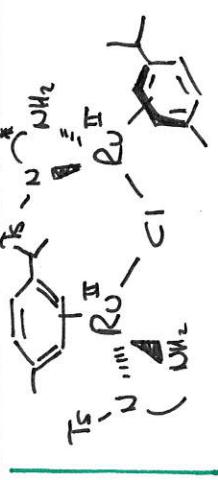
Q.S4. Proposition de structure



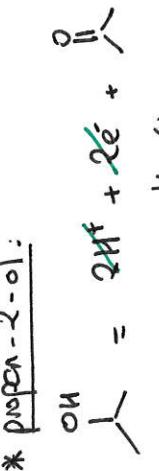
$$O_{\text{H}}-\text{OH} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

L'oxydation est que l'on ne produit pas uniquement une seule espèce en solution en présence d'acide formique

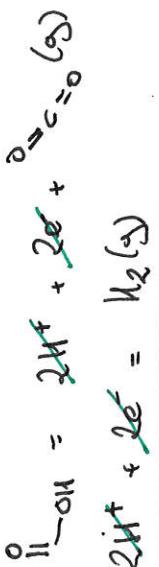
Q.S5. Représentation du complexe de Ru(II)



Q.S6. Pour la production du dihydrogène, les équations de réactions suivantes sont mises en jeu :



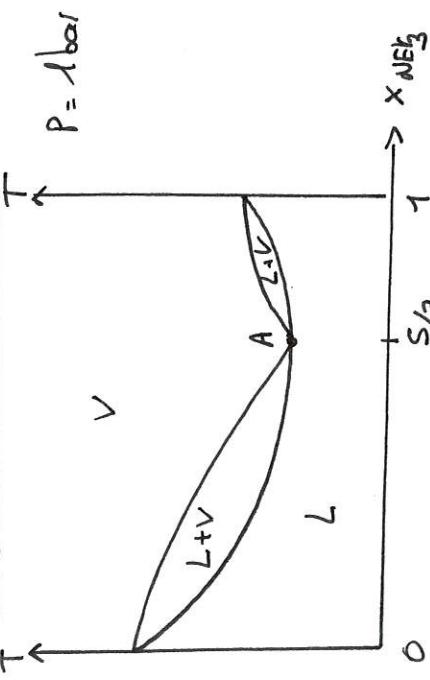
* acide formique :



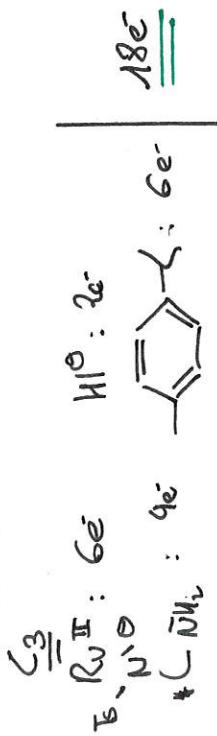
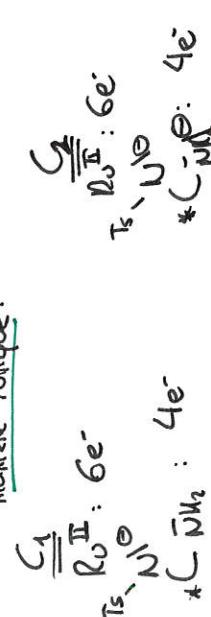
Corrélation DS n°1

EUS 2021-2022

Q57. Diagramme binaire isolare:

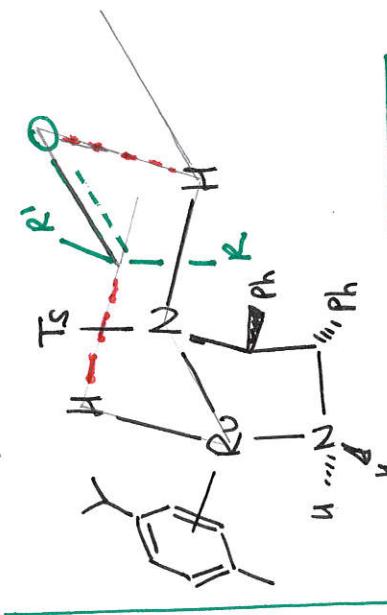


Q58. On réalise un décompte des électrons de matière ionique:



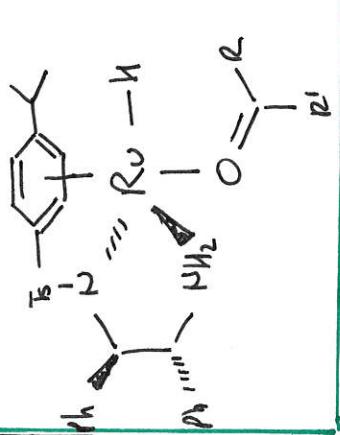
Q59. le complexe C_2 est obtenu par élimination non réductrice de HCl .

Q60. Proposition de structure:



L'état de transition passe par un état cyclique de Friaudière

Q61. Proposition de structure:

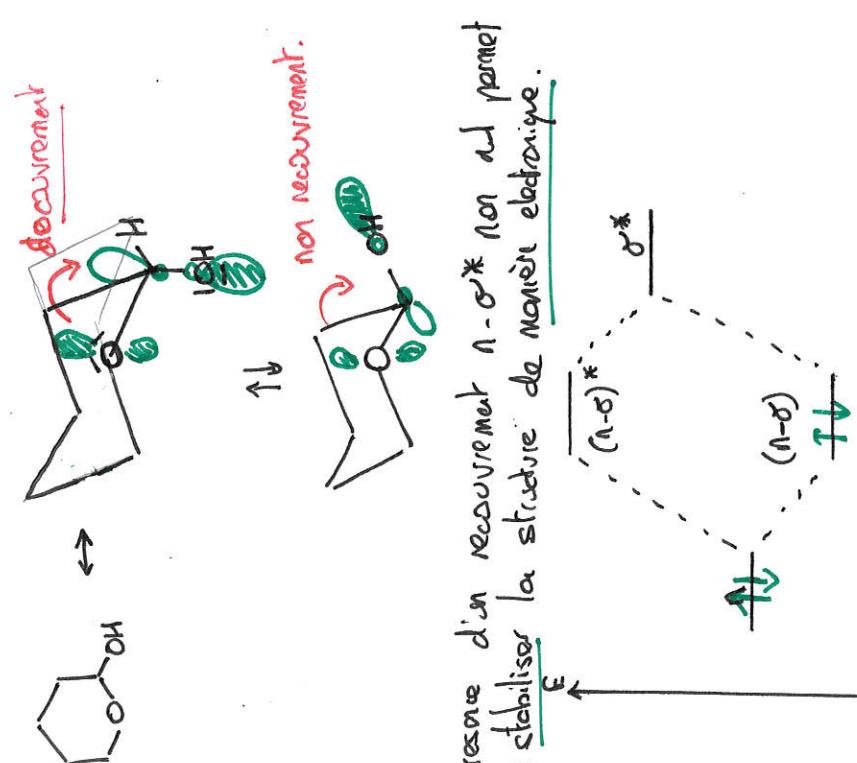


Ce complexe subit une insertion (1,1) par l'hydrogène

Corrélation DS n°1

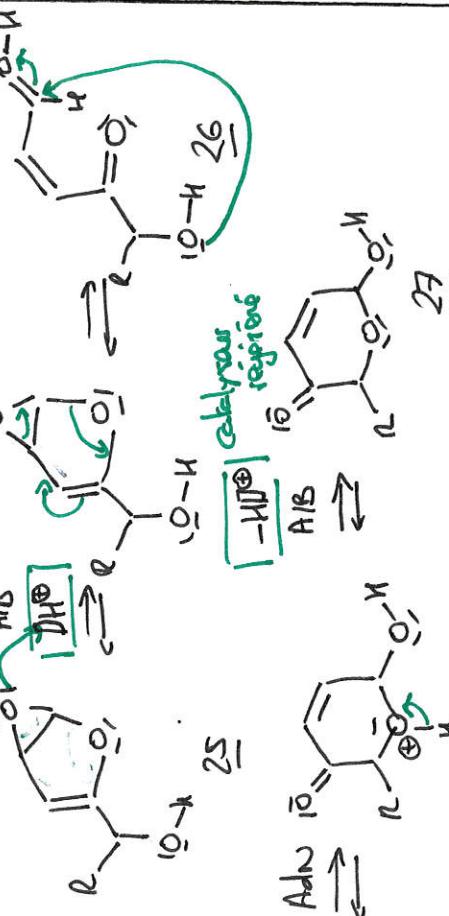
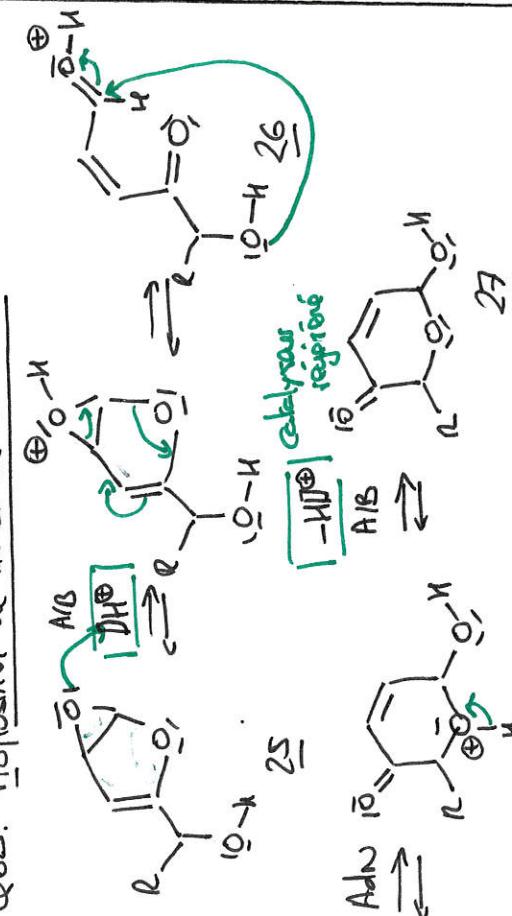
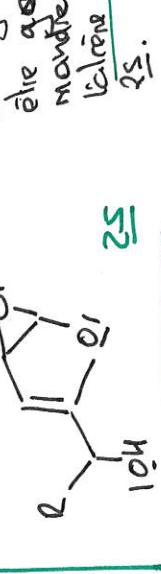
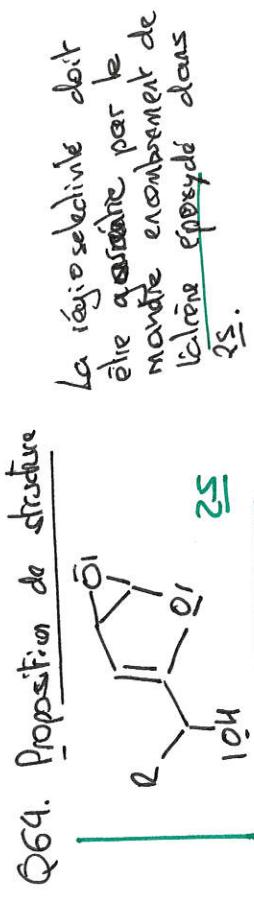
EUS 2021-2022

- 2.2.3 Obtention du cycle pyranique par
transposition d'Achmatowicz
- * Etude des produits obtenus
 - Q62. L'effet responsable du placement de -OH en position axiale est l'effet anomère (effet stereoélectrique)

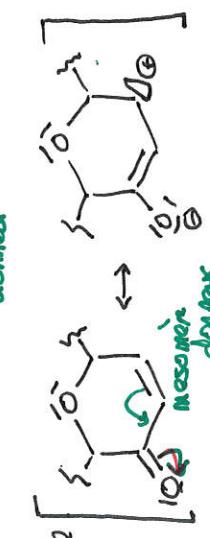
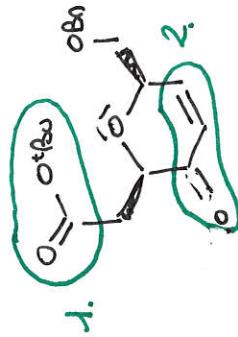


- Q63. On réalise en général un NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscop Y) où le couplage de deux spins se fait par coупage diédrale. Aussi que le couplage est diédral, ces spectres comporter une information de distance entre les deux espèces.

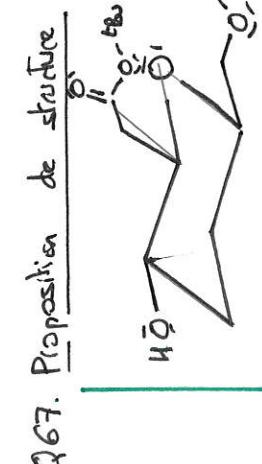
* Etude du mécanisme de la transposition d'Achmatowicz



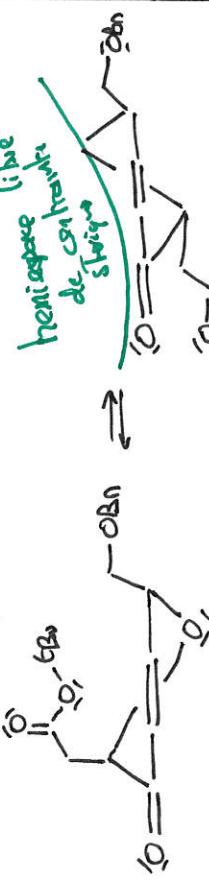
Q66. Comparaisons des fonctions équivalentes:



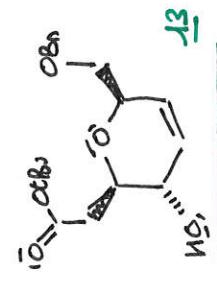
2. ne présente pas d'effet induit alliant diminuant la densité électronique de la liaison C=O. Du fait de vu orbitalaire, le recouvrement $\pi_{CO} - \pi_C$ est meilleur que le recouvrement $\pi_{CO} - \pi_O$ à cause de la planéité des éénones.



Q68. On complète l'équilibre conformationnel proposé

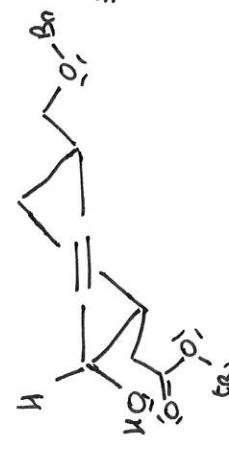


henriques de Stoen

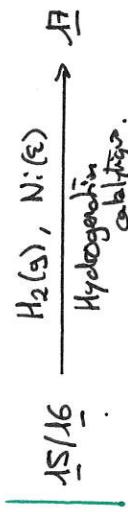


forme rotacis

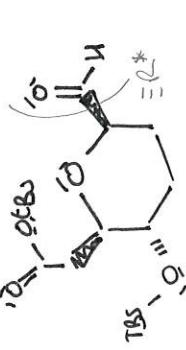
Après réaction, on a:



Q69. Le plus simple est d'utiliser des conditions radicales, chimiosélectives (ne réduire pas les autres).



Q70. Proposition de structure:

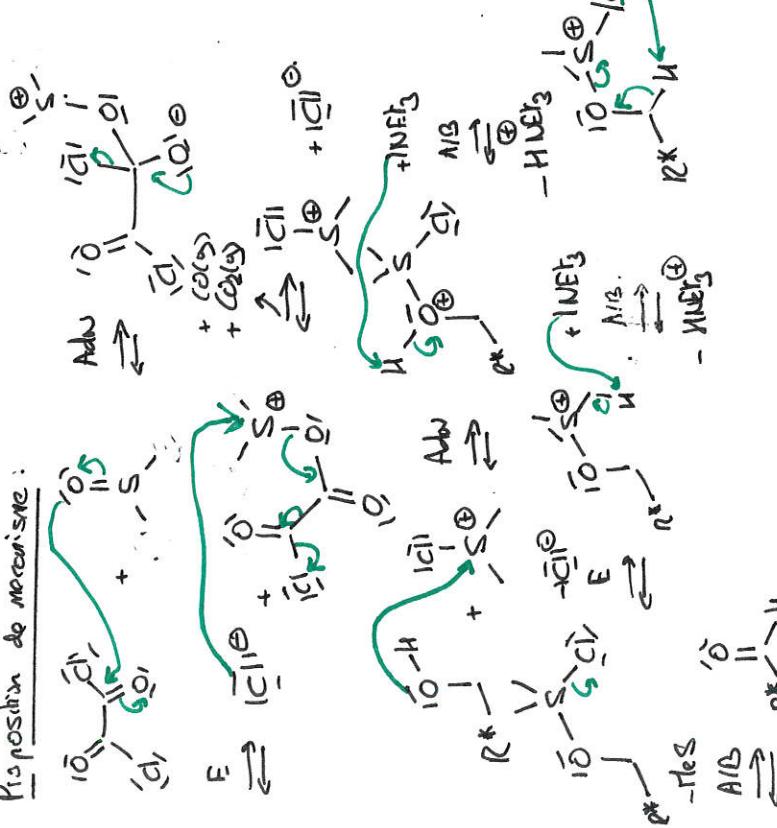


obtenue par oxydation de

Surein

Corrélation DS n°1

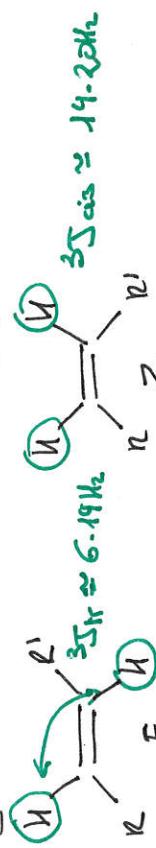
Position de mercure:



EUS 2021-2022

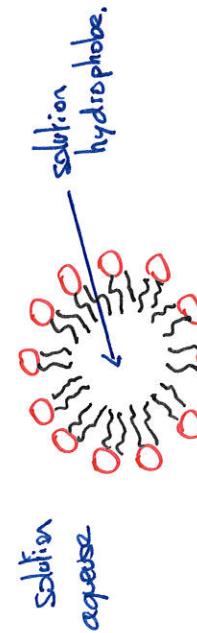
L'exemple le plus communément enseigné est le silicium monocristallin, utilisé en photovoltaïque, obtenu par litage de Crzachinski.

Q72. On peut distinguer deux diodes ioniques 21E grâce aux vides de couple de Negishi des diodes.



Q73. Assemblage des fragments pour couple de Negishi en phase micellaire

Q73. Représentation d'une micelle



Q74. Contrairement aux solides usuels, un monocristal est constitué d'un unique cristal. Il résulte de la croissance d'une seule germe présentant une unique taille et une unique orientation.

Il en résulte que...
.. il présente une forte anisotropie définie par l'orientation

du cristal (optique, électrique, ...)

.. il présente une forte meilleure chimique du fait de son absence de joints de grain (espace interstitiaux)

.. il présente des excellentes propriétés de réflexion pour la pente et de réfraction.

La synthèse micellaire est bien employée en:

- polymérisation en émulsion : préconisé de synthèse permettant avec suffisamment de temps de dépasser la précipitation des macromolécules
- cosmétique (ex: eau micellaire, ...)
- produits d'entretien (ex: lessives, ...)
- traitement de l'eau : flocculation des micelles contact des agents chimiques polluants.

Conduction DS n°1

EUS 2021-2022

Q74. Les interactions hydrophobes trouver leur origine dans :

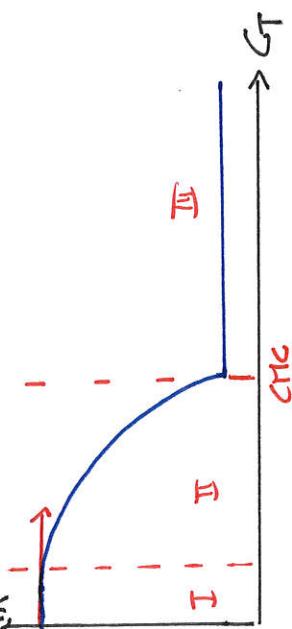
- une interaction dominée par l'hydrophobe:

$$N_{\text{SS}} \text{ (aq)} = (\text{ss})_N \text{ (aq)} \quad \Delta S < 0$$

- une contribution enthalpique du aux interactions de vdW entre groupes hydrophobes des tensioactifs.
- une minimisation de la tension de surface en orientant les chaînes aliphatiques au sein de la micelle.

Q75. Ce suffit pour former ceinture des micelles par la présence d'une queue hydrophobe (groupes hydrophobes) et d'une tête hydrophile ($\text{H}_2\text{O}^-/\text{X}^+$). On dit qu'ils sont amphiphiles.

Q76. Des diagrammes ont cette allure typique:



- I: Facile conduction en tensioactif,
il n'y a quasiment pas de micelles formés et les tensioactifs se placent à l'interface eau-air
- II: Augmentation du nombre de tensioactifs en solution

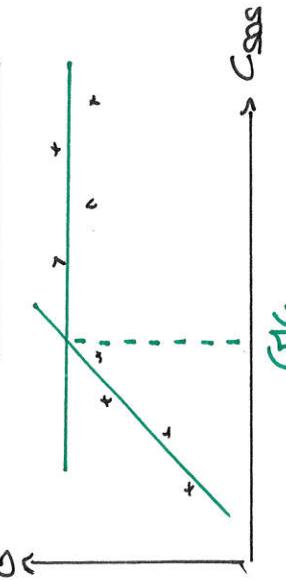
III: Formation des micelles au delà d'une concentration indicative appelée la concentration mellaire critique (CMC)

Q77. Intuitivement, on peut dire que :

- si la longueur de chaîne augmente alors les interactions hydrophobes sont favorisées ce qui diminuerait la CMC
- si le degré d'insolubilité augmente alors la diminution de la distance interchaines est l'appréhension d'influence secondaire (π stacking), devrait favoriser la formation de micelles et donc diminuer la CMC.
- si la termification des chaînes augmente alors la distance interchaîne augmente ce qui devrait favoriser la formation de micelles \Rightarrow augmentation de la CMC

Q78. La CMC peut être déterminée par conductimétrie. Une manipulation classique consiste à utiliser du dodecylsulfate de sodium (SDS) à différentes concentrations en solution aqueuse.

On réalise l'acquisition de la conductance au conductimètre en fonction de la concentration en SDS:



La conductance est due luciférant avec la concentration en tensioactif en solution. Pour $C_{\text{SDS}} > \text{CMC}$, le

Corrélation DS n°1

FUS 2021-2022

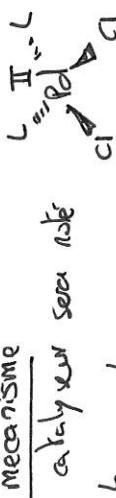
SDS ajouté ne forme plus que des micelles et la conductivité de la solution devient constante.

Q79. En milieu micellaire, les réactifs organiques auront tendance à étreer dans les micelles (cristallité de paraffine favorable aux milieux hydrophobes). Ces micelles constituent deux micro-réacteurs où l'effet de concentration (faible volume des micelles) augmente la vitesse de réaction.

On parle de catalyse par transfert de phase.

Q80. Proposition du mécanisme

Pour simplifier, le catalyseur sera noté

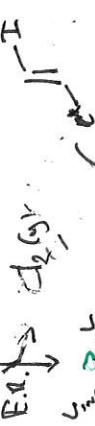


Pd^{2+}

$16e^-$



$14e^-$



$12e^-$



$10e^-$



$8e^-$



$6e^-$

SDS ajouté ne forme plus que des micelles et la conductivité de la solution devient constante.

2.4 Fin de la synthèse de l'aspergillide A

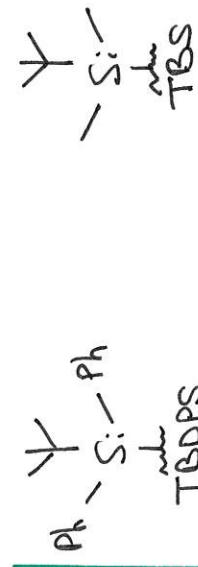
2.4.1 Etude d'une stratégie de protection/déprotection

Q81. Le TBAF est un bon agent de déprotection puisque:

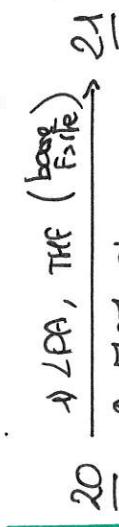
- la liaison Si-F est beaucoup plus stable que la liaison Si-O favorisant l'hydrolyse au cours de la réaction.

- le tertiobutyl ammonium assure la bonne solubilité de l'agent de flotation en milieu organique.

La différence de réactivité est causée par l'encombrement stérique autour du fluorure



Q82. Proposition de conditions opératoires:



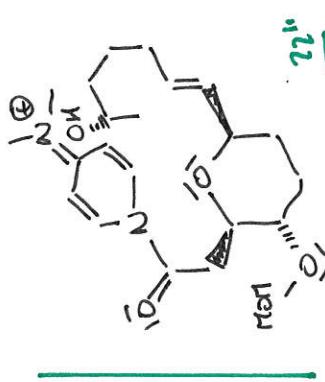
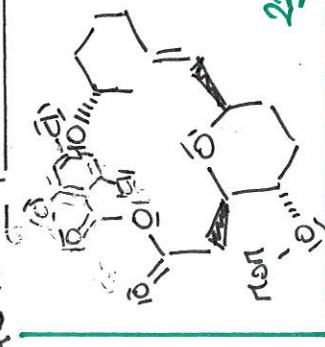
Il y a formation d'un ether lors du processus de protection.

Q83. Des fonctions éthers silylees sont instables en milieu basique contrairement au MOT. On cherche ici à utiliser l'orthogonalité de ces deux protections pour déprotéger sélectivement l'hydroxyde

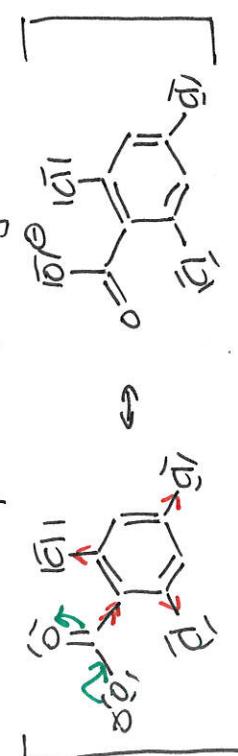
pourtant le TB DPS.

2.4.2. Macrocyclisation de Yamagishi

Q84. Proposition de structure



Q85. On forme 22' afin d'avoir un excellent groupe portant grâce à celle de localisation électronique \downarrow et aux halogènes électroaffacteurs \rightarrow



Q86. Le tétrahédro permet de diluer la solution. On doit chauffer $\xrightarrow{\text{à}} \downarrow$ favoriser l'oxydative (lactonisation) intramoléculaire par rapport à l'intérêt indésirable.