

# DS n°4 : corrigé

## Ulm bio 2000

### 1. L'élément

- 11 Deux isotopes sont deux noyaux de même numéro atomique  $Z$  mais de nombres de masse  $A$  différents.
- 12  $Z = 92$  donc  $^{235}\text{U}$  possède 92 protons et  $235 - 92 = 143$  neutrons.  
 $^{238}\text{U}$  = 92 " et  $238 - 92 = 146$  " .  
 les deux atomes possèdent aussi 92 électrons.

13 Rappel  $1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \frac{12}{12} 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} = 1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

$$238,0289 = 235,0439 \alpha + 238,0508 (1 - \alpha) \Rightarrow \alpha = 0,73 \%$$

- 14 la décomposition de chaque isotope suit une cinétique d'ordre 1.  
 Donc  $k_{235} = \frac{\ln 2}{T_{235}}$  et  $k_{238} = \frac{\ln 2}{T_{238}}$ .

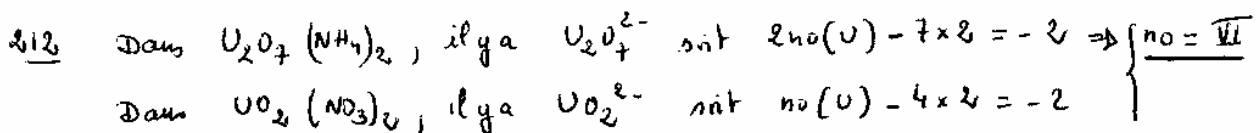
De plus  $\frac{[^{235}\text{U}]}{[^{235}\text{U}]_0} = \exp(-k_{235} t)$  et  $\frac{[^{238}\text{U}]}{[^{238}\text{U}]_0} = \exp(-k_{238} t)$

on en déduit  $\frac{[^{235}\text{U}]_0}{[^{238}\text{U}]_0} = \frac{[^{235}\text{U}]}{[^{238}\text{U}]} \exp((k_{235} - k_{238}) t)$

$$\Leftrightarrow \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot 2^{t \left( \frac{1}{T_{235}} - \frac{1}{T_{238}} \right)}$$

AN  $\frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0} = 0,473$  soit  $\alpha_0 = 32 \%$ .

### 2. Préparation du combustible



#### 2.2.1. Variance

C'est le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on peut choisir pour pouvoir calculer tous les autres et décrire un état d'équilibre du système.

Paramètres intensifs : P, T, 2 fractions molaires  $x_i$  soit  $\mathbf{X} = 4$   
 Relations entre paramètres intensifs :  $\sum x_i = 1$  ;  $K^\circ = Q_{eq}$  ; soit  $\mathbf{Y} = 2$   
 Donc la variance générale, V, est telle que  $\mathbf{V} = \mathbf{X} - \mathbf{Y} = 2$ .

Cependant si les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, il existe des restrictions R. En effet  $\mathbf{R} = 1$  car on voit que  $x_{NO_2} = 4 \cdot x_{O_2}$ .

On en déduit que le nombre de degrés de liberté est diminué et  $dg = \mathbf{V} - \mathbf{R} = 1$ .

**L'expérimentateur peut donc fixer arbitrairement un paramètre intensif parmi les 4 listés plus haut. En pratique on choisit T ou P le plus souvent.**

Si T est choisi, on a donc  $P = f(T)$  et  $P(NO_2) = g(T)$  et  $P(O_2) = h(T)$ .

$$\underline{222} \quad \left| \begin{array}{l} \Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \qquad \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = -RT \ln K^\circ \\ \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{avec } Q = \frac{P_{NO_2}^2 P_{O_2}^{1/2}}{P^{5/2}} \end{array} \right.$$

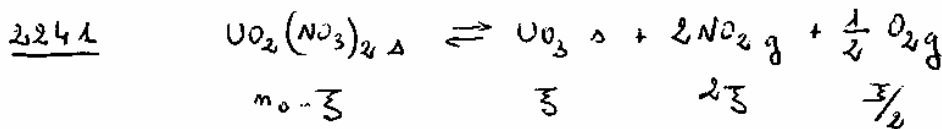
$\Delta_r G^\circ$  ne dépend que de T

$$\underline{223} \quad K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \left(\frac{P_{NO_2}^2 P_{O_2}^{1/2}}{P^{5/2}}\right)_{eq} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_{NO_2}}{P^\circ}\right)^{5/2}$$

AN  $P_{NO_2} = 5,65 \text{ bar}$

donc  $P_{eq} = P_{NO_2} + P_{O_2} = 1,25 P_{NO_2} = \underline{7,06 \text{ bar}}$

rq : on aurait pu dire que  $x(NO_2) = 4 x(O_2) = 0,8$  et utiliser la loi de Dalton dans l'expression de  $K^\circ$ .



$$r \quad G = \sum_i n_i \mu_i = (m_0 - \xi) \mu_{UO_2(NO_3)_2}^\circ + \xi \mu_{UO_3 \Delta}^\circ + 2\xi \mu_{NO_2 g}^\circ + \frac{1}{2} \xi \mu_{O_2 g}^\circ \\ + 2\xi RT \ln \frac{P_{NO_2}}{P^\circ} + \frac{1}{2} \xi RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$$

$$\left| G = n_0 \mu_{UO_2(NO_3)_2}^\circ + \xi \Delta_r G^\circ + \xi RT \ln Q \right.$$

$$\underline{f(P) = Q = \text{quotient réactionnel} = x_{NO_2}^2 x_{O_2}^{1/2} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{2,5} = \frac{16}{25\sqrt{5}} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{2,5}} \\ \text{car } x_{NO_2} = 4 x_{O_2}$$

2.2.4.2 On sait que  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

donc  $G = n_0 \mu_{\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2}^\circ + \sum RT \ln \frac{\Phi}{K^\circ}$

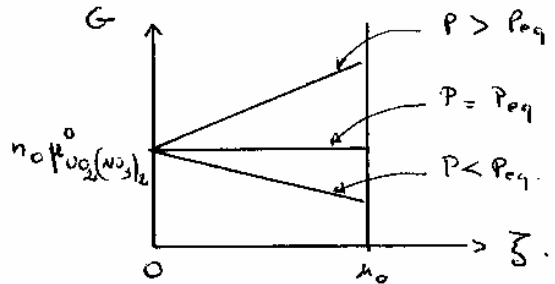
avec  $\frac{\Phi}{K^\circ} = \left(\frac{P}{P_{\text{eq}}}\right)^{2,5}$  en effet les proportions des 2 gaz sont identiques que l'on soit à l'équilibre ou non.

On retrouve bien  $G = n_0 \mu_{\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2}^\circ + \frac{\sum}{2} RT \sum \ln \frac{P}{P_{\text{eq}}}$

2.2.4.3  $T = 473 \text{ K}$  et  $P = \text{cte}$  donc  $G = f(\xi)$  est une droite affine

de pente positive si  $P > P_{\text{eq}}$  et de pente nulle si  $P = P_{\text{eq}}$ .  
 ——— négative si  $P < P_{\text{eq}}$

On sait que  $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = 5RT \cdot \ln(P/P_{\text{eq}}) / 2$  d'où le graphe :



2.2.4.4. On en déduit que :

- \* si  $P > P_{\text{eq}}$  alors  $\Delta_r G > 0$  donc la réaction ne se fait pas
- \* si  $P < P_{\text{eq}}$  alors  $\Delta_r G < 0$  donc la décomposition est totale
- \* si  $P = P_{\text{eq}}$  alors  $\Delta_r G = 0$  donc les deux solides coexistent en toutes proportions

2.3.1. Influence de T

On calcule d'après la loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H_k^\circ = -104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

La réaction est exothermique et la relation de Van't Hoff ( $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$ ) indique que  $K^\circ(T)$  est une fonction décroissante de T. **Une augmentation de T défavorise la réaction.**

2.3.2. Influence de P :  $Q = P(\text{H}_2\text{O}) / P(\text{H}_2) = y(\text{H}_2\text{O}) / y(\text{H}_2)$

Q est indépendant de P : **P n'est pas facteur d'équilibre.**

2.3.3. Calcul de  $K_2^\circ(700\text{K}) = \exp(-\Delta_r G_2^\circ / RT)$

on  $\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ$  avec  $\Delta_r S_2^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = 27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_2^\circ = -122,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 700 K

$K_2^\circ = 1,48 \cdot 10^9$ , la réaction est quasi-totale

2.4.1.1. Influence de P :  $Q_3 = P(\text{H}_2\text{O})^2 / P(\text{HF})^4 = [y(\text{H}_2\text{O})^2 / y(\text{HF})^4] \cdot [P^\circ / P]^2$

$Q_3$  diminue si P augmente.

Si initialement  $Q_{av} = Q_{eq} = K_3^\circ$ , après augmentation brusque de P,  $Q_{ap} < Q_{av}$  donc  $Q_{ap} < K_3^\circ$  donc la réaction (3) avance et forme  $UF_4$ .

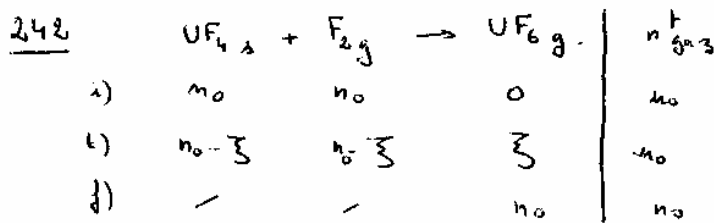
Une augmentation de P favorise la réaction.

2412 
$$K_3^\circ = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{HF}^4} P^{0.2} = \frac{(P - P_{HF})^2 P^{0.2}}{P_{HF}^4}$$

à l'équilibre !

AN 
$$\left. \begin{aligned} P_{HF} + P_{H_2O} &= P = 1 \text{ bar} \\ \frac{P_{H_2O}}{P_{HF}} &= 70 \end{aligned} \right\} \Rightarrow P_{HF} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \quad \text{et} \quad P_{H_2O} = 0,98 \text{ bar}$$

$K_3^\circ = 2,47 \cdot 10^7$



A pression constante  $\Delta H = 0$  car la transformation est adiabatique.

donc 
$$n_0 \Delta_r H_4^\circ + \int_{373}^T n_0 C_p^\circ(UF_6) dT = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r H_4^\circ + C_p^\circ(UF_6) [T - 373] = 0$$

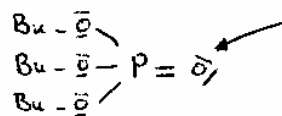
AN  $T = 2973 \text{ K}$  en sortie de réacteur !

La température réellement atteinte est en général plus faible car on a négligé :

- \* les fuites thermiques (système pas parfaitement adiabatique)
- \* l'influence de T sur les  $C_p$
- \* la réaction pas tout à fait quantitative ou des réactants introduits dans des proportions différentes....

### 3. Combustible usé

31 TBP est un "très bon" ligand car il possède des doublets libres accessibles.



32 les anions et les cations tels  $VO_2^{2+}$  et  $NO_3^-$  sont très solubles dans l'eau, solvant polaire protique.  
les molécules neutres qui présentent des chaînes carbonées hydrophobes (Bu) sont solubles en solvant organique apolaire.

	initialement	au final
331 De façon schématique dans la phase aqueuse	$UO_2^{2+} + NO_3^- + \pi^{2+}$	$\pi^{2+}$
dans la phase organique	TBP	TBP + $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$

le seul métal présent à la fin en phase organique est U. Il a été purifié. la purification est inévitable si  $K(U)$  est grand.

332 les lavages à l'acide nitrique permettent de rendre la complexation totale (seus 1° favorisé).

333 il faut favoriser le seus 2° par des lavages à l'eau.

(p14)

## CCP PC1 2002

6.1 - Dans un mélange idéal, pour le constituant k présent dans le mélange :  $a_k = x_k$   
On en déduit que :  $\mu_k(T, P, x_k) = \mu_k^*(T, P) + RT \ln x_k$  (référence corps pur sous T et P)

6.2 - Lorsque l'équilibre chimique  $S_{sol} = S_{liq}$  est atteint :  
 $\mu_{S \text{ sol pur}}(T, P) = \mu_{S \text{ mélange liquide}}(T, P, x_S)$  soit  $\mu_{S \text{ sol}}^*(T, P) = \mu_{S \text{ liq}}^*(T, P) + RT \ln x_S$

Si on néglige la pression pour les phases condensées :

$$\mu_{S \text{ sol}}^{\circ}(T) = \mu_{S \text{ liq}}^{\circ}(T) + RT \ln x_S \quad \text{ou} \quad -RT \ln x_S = \mu_{S \text{ liq}}^{\circ}(T) - \mu_{S \text{ sol}}^{\circ}(T)$$

6.3 - Relation de Gibbs-Helmoltz :  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_{i,\varphi}^{\circ}}{T} \right) = -\frac{H_{i,\varphi}^{\circ}}{T^2}$ , où  $H_{i,\varphi}^{\circ}$  est l'enthalpie molaire standard de i dans la phase  $\varphi$ .

6.4 - La relation du 6.2. devient :  $-R \ln x_S = [\mu_{S \text{ liq}}^{\circ}(T) - \mu_{S \text{ sol}}^{\circ}(T)] / T$   
En dérivant :  $-R \cdot d \ln x_S / dT = -[H_{S,liq}^{\circ} - H_{S,sol}^{\circ}] / T^2 = -\Delta_{fus} H^{\circ}(T) / T^2$   
avec  $\Delta_{fus} H^{\circ}(T) = H_{S,liq}^{\circ} - H_{S,sol}^{\circ}$  l'enthalpie standard de fusion de S.  
soit  $d \ln x_S / dT = \Delta_{fus} H^{\circ}(T) / RT^2$

La relation précédente peut se voir comme la relation de Van'T Hoff appliquée à la "réaction"  $S_{sol} = S_{liq}$  car à l'équilibre  $K^{\circ}(T) = x_S / 1$ .

Si  $\Delta_{fus} H^{\circ}(T)$  est indépendant de T, alors  $\Delta_{fus} H^{\circ}(T) = \Delta_{fus} H^{\circ}$  et on peut intégrer cette équation différentielle avec les bornes  $x_S$  et 1 d'une part et T et  $T^*_S$  d'autre part.  
Au final :  $\ln x_S = -[\Delta_{fus} H^{\circ} / R] * [1/T - 1/T^*_S] = -\Delta_{fus} H^{\circ} \cdot [T^*_S - T] / (R \cdot T \cdot T^*_S)$

6.5 - La quantité de phénol étant très inférieure à celle du benzène, on peut dire que  $T \approx T^*_S$  et  $\ln x_S = \ln(1-x_P) \approx -x_P$ .

La relation précédente devient :  $x_P = \Delta_{fus} H^{\circ} \cdot \Delta T / (R \cdot T^*_S{}^2)$   
ou  $\Delta T = K_S \cdot x_P$  avec  $K_S = R \cdot (T^*_S)^2 / \Delta_{fus} H^{\circ}$

6.6 - AN :  $K_S = \Delta T / x_P$  avec  $x_P = n_P / (n_P + n_S)$  et  $n_i = m_i / M_i$   
 $x_P = 8,22 \cdot 10^{-3}$  donc  $K_S = 66,6 \text{ K}$

6.7 - Application à la détermination d'une constante d'équilibre.

6.7.1 - Dimère (AH)<sub>2</sub> : voir cours. Il s'établit 2 liaisons hydrogène.

6.7.2 - Tableau d'avancement

	2 AH	=	(AH) <sub>2</sub>	qté totale de soluté	qté de solvant
init)	n		0	n	n <sub>S</sub>
equil)	n-2ξ <sub>eq</sub>		ξ <sub>eq</sub>	n-ξ <sub>eq</sub>	n <sub>S</sub>
ou	n(1-α)		nα/2	n(1-α/2)	n <sub>S</sub>

A l'équilibre chimique, en supposant n<sub>S</sub> >> n(AH) et n((AH)<sub>2</sub>) :

$$x(\text{AH}) = n(1-\alpha)/n_S = x_{\text{init}}(1-\alpha) \quad \text{et} \quad x((\text{AH})_2) = n\alpha/2n_S = x_{\text{init}}\alpha/2 \quad \text{avec} \quad x_{\text{init}} = n/n_S$$

$$\text{Pour le solvant : } x_S = 1 - x(\text{AH}) - x((\text{AH})_2) = 1 - x_{\text{init}}(1-\alpha/2)$$

6.7.3 - La relation du 6.5 donne :  $\Delta T = K_S \cdot x_P = K_S \cdot (1-x_S) = K_S \cdot x_{\text{init}}(1-\alpha/2)$

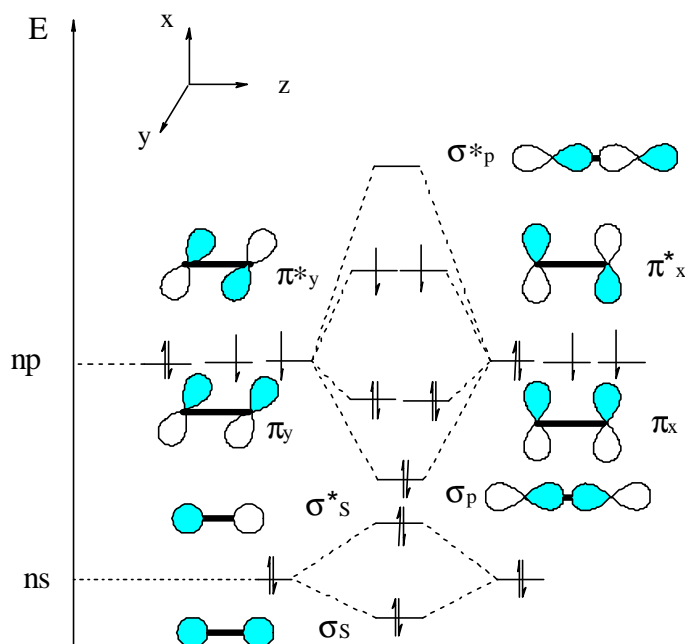
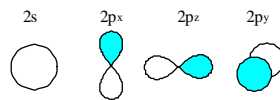
$$K_S = 66,6 \text{ K et } \Delta T = 1 \text{ K} \quad \text{donc} \quad \alpha = 0,49$$

## CCINP 2022 (sujet A)

**Q5.** Allure des OA du carbone :

Nombres quantiques :

	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
n	2	2	2	2
l	0	1	1	1
m <sub>l</sub>	0	-1	0	1 (choix arbitraire pour 2p <sub>i</sub> )



**Q6.** Diagramme énergétique du fragment O<sub>2</sub> étiré : il faut construire le diagramme non corrélé de O<sub>2</sub> !

Les OM liantes sont :

$\sigma_s, \sigma_p, \pi_x, \pi_y$

Les OM antiliantes sont :

$\sigma^*_s, \sigma^*_p, \pi^*_x, \pi^*_y$

**Q7.** Lorsque l'on étire la molécule de O<sub>2</sub>, le recouvrement S entre les orbitales atomiques diminue, les OM liantes montent en énergie et les OM antiliantes descendent en énergie jusqu'à retrouver le niveau énergétique des OA dont elles sont issues si le fragment est très étiré.

**Q8.** Faisons un tableau

S veut dire "orbitale symétrique" et A antisymétrique par rapport au plan considéré.

	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	$\sigma_s$	$\sigma_p$	$\pi_x$	$\pi_y$	$\sigma^*_s$	$\sigma^*_p$	$\pi^*_x$	$\pi^*_y$
(Oxy)	S	S	S	A	S	S	S	S	A	A	A	S
(Oxz)	S	S	A	S	S	S	S	A	S	S	S	A
(Oyz)	S	A	S	S	S	S	A	S	S	S	A	A

On peut réaliser des combinaisons linéaires entre orbitales de même symétrie donc entre :

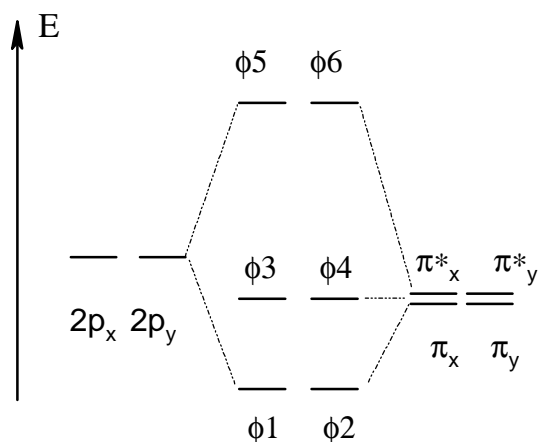
$2s, \sigma_s$  et  $\sigma_p$

$2p_x$  et  $\pi_x$

$2p_y$  et  $\pi_y$

$2p_z, \sigma_s^*$  et  $\sigma_p^*$

Les orbitales  $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$  ne se combinent pas.



### Q9. Diagramme énergétique des OM de type pi uniquement du dioxyde de carbone

L'atome C est situé à gauche, le fragment  $O_2$  étiré à droite.

Les orbitales  $\pi_x, \pi_y, \pi_x^*$  et  $\pi_y^*$  ont la même énergie que celle des OA  $2p_x$  et  $2p_y$  de l'oxygène ; elles sont donc plus basses que celles de C.

$\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$  ne se combinent pas et deviennent les OM non liantes  $\phi_3$  et  $\phi_4$ .

$2p_x$  et  $\pi_x$  se combinent et conduisent à  $\phi_1$  liante et  $\phi_5$  antiliante. De même  $2p_y$  et  $\pi_y$  se combinent et

conduisent à  $\phi_2$  liante et  $\phi_6$  antiliante.

Si il y a, en tout 8 électrons, la configuration de type  $\pi$  de  $CO_2$  est égale à  $\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^2$ .

$\phi_3$  et  $\phi_4$  non liantes sont des HO et  $\phi_5$  et  $\phi_6$  des BV.

L'indice de liaison  $\pi$  de  $CO_2$  est égal à  $(4-0)/2 = 2$  ; 2 liaisons  $\pi$ .

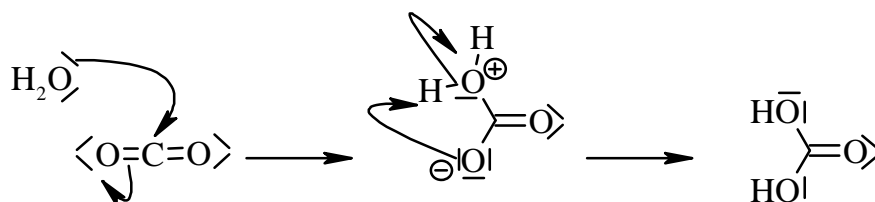
La configuration de type  $\pi$  de  $CO_2^+$  est égale à  $\phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^2 \phi_4^1$ .

L'indice de liaison  $\pi$  de  $CO_2^+$  est égal à  $(4-0)/2 = 2$  et **est identique à celui de  $CO_2$** . Les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans  $CO_2$  et  $CO_2^+$  ont donc des valeurs comparables.

### Q10. Réaction entre $CO_2$ et $H_2O$

$H_2O$  est nucléophile et intervient par sa HO tandis que  $CO_2$  est électrophile et intervient par sa BV donc soit  $\phi_3$  soit  $\phi_4$ .

Mécanisme = AN suivie d'une prototropie :



## XEULC 2016 Deuxième partie : synthèse de l'aplysiallène

### 47. Obtention de A

Action de la **propanone en milieu acide (APTS) et chauffage à reflux**.

La réaction est une cétylisation que l'on peut rendre quantitative par **distillation de l'eau formée** à l'aide d'un **décanteur Dean-Stark** et ajout de **cyclohexane**.

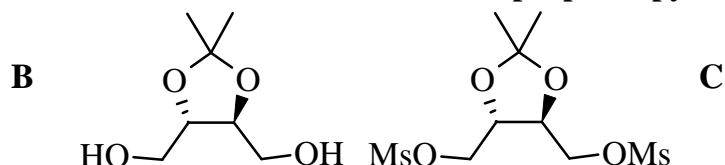
Rq : la distillation de l'eau est d'autant plus nécessaire qu'il pourrait ce produire l'hydrolyse acide des fonctions esters.

### 48. Composés B et C

**B** est issu de la **réduction des groupes esters** de **A** par l'hydrure complexe  $LiAlH_4$  ; il se forme deux fonctions **alcools primaires** responsables de la très large et très intense bande d'absorption (élongation O-H) à  $3276\text{ cm}^{-1}$ .

**C** correspond à l'activation des groupes alcools par le **groupe mésylate**.

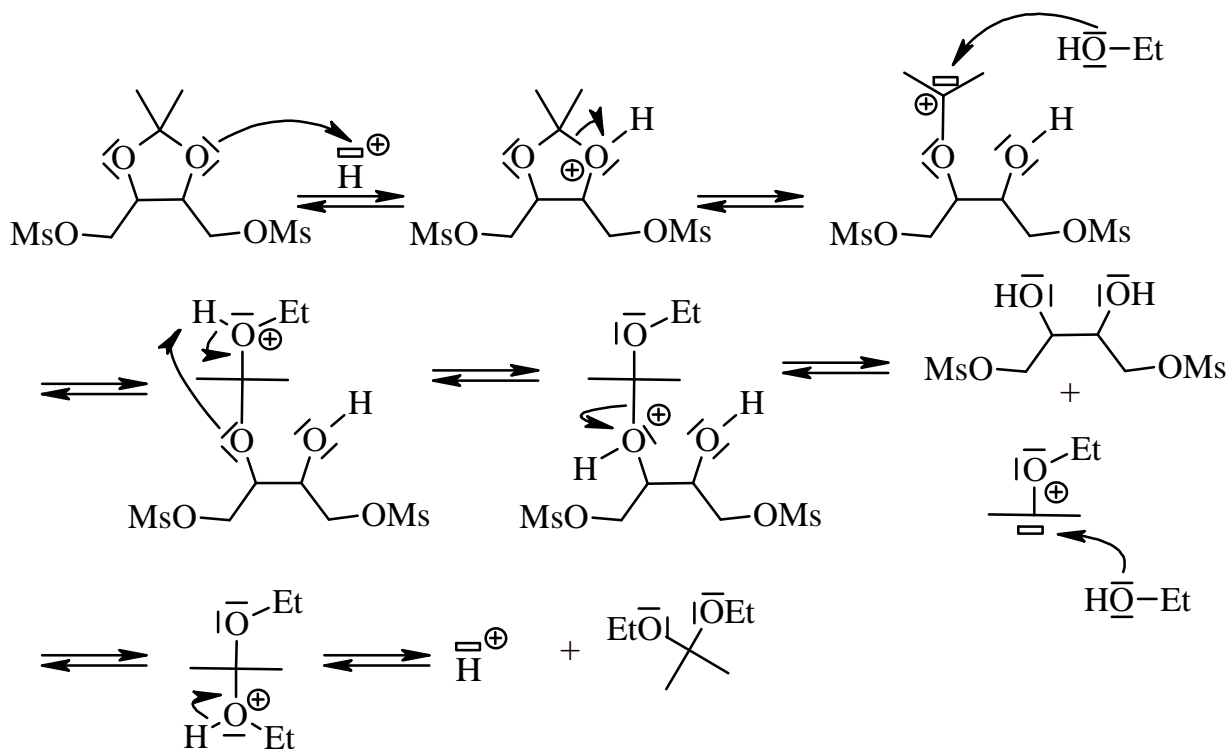
Lors de la transformation de **B** en **C**, il se forme **HCl capté par la pyridine**.



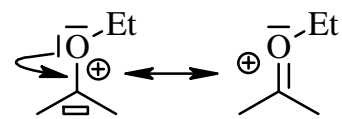
49. Transacétalisation



En milieu acide, il se produit une succession de S<sub>N</sub>1 après formation d'un nucléofuge adéquat :

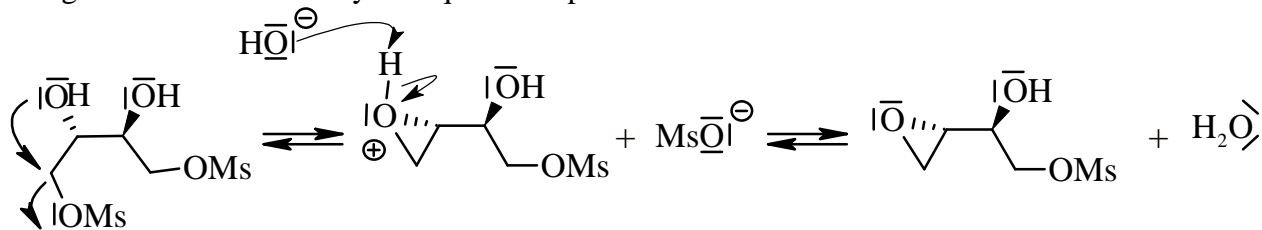


Les carbocations formés sont stabilisés par mésomérie à chaque fois. Par exemple :



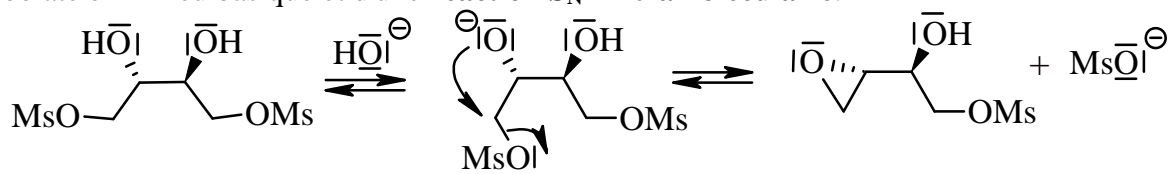
50. Structure de E :

**E** présente 2 insaturations mais pas de C=O donc résulte d'une réaction S<sub>N</sub>2 intramoléculaire, le nucléofuge MsO<sup>-</sup> étant stabilisé par délocalisation électronique. Le milieu basique sert à déprotoner le pont époxyde en formation. Cette séquence se produit deux fois. La configuration des atomes asymétriques n'est pas modifiée.





Variante moins élégante car la 1<sup>ère</sup> étape n'est pas favorisée : formation à partir de **D**, d'un alcoolate en milieu basique et d'une **réaction S<sub>N</sub>2 intramoléculaire**.

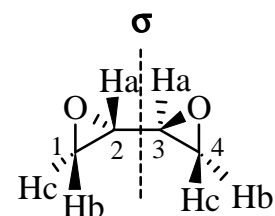


Le composé **E** est **invariant par rotation de 180° autour de l'axe  $\sigma$** .

On compte donc, par "symétrie", 3 familles de 2 protons magnétiquement équivalents couplées entre elles d'où uniquement 3 signaux multiplets de même intégration.

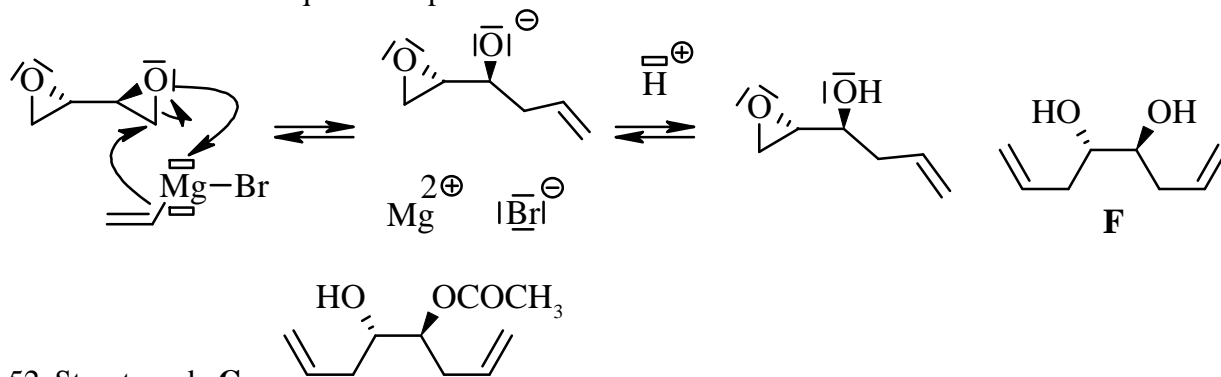
C2 : O > C3 > C1 > H    donc **C2 est S**

C3 : O > C2 > C4 > H    donc **C3 est S**



51. Obtention de **F** à partir de **E** :

Il se produit une **S<sub>N</sub>2 du côté le moins encombré du pont époxyde** suivie d'une hydrolyse douce à froid. Cette séquence se produit deux fois.



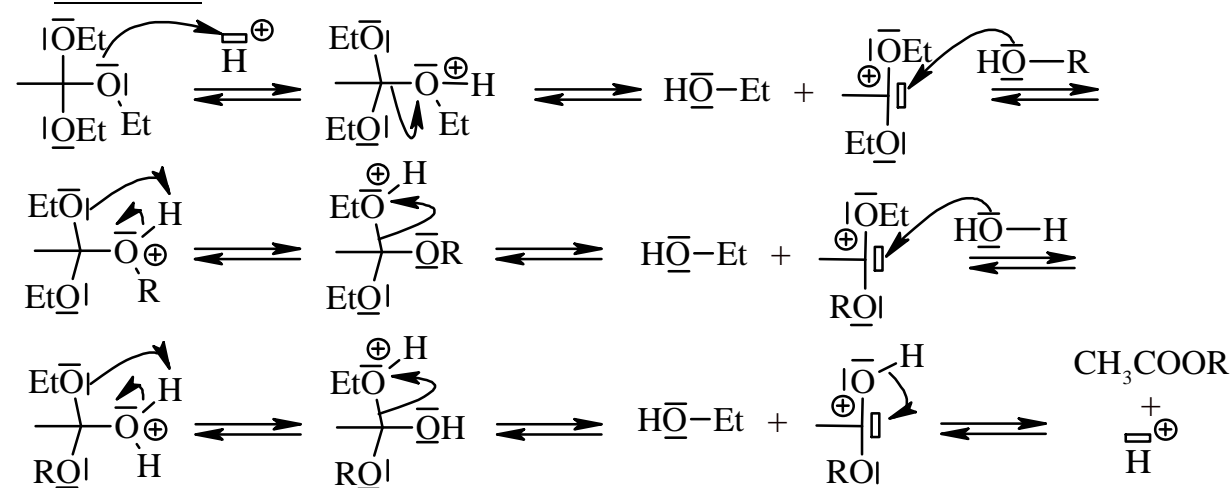
52. Structure de **G** :

Bilan en notant **F = ROH** : **ROH + CH<sub>3</sub>C(OEt)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = ROCOCH<sub>3</sub> + 3 EtOH**

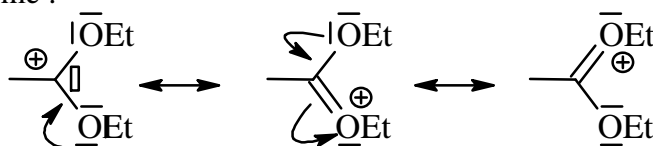
Bandes en IR : 1730 cm<sup>-1</sup> : **élongation de C=O**

3440 cm<sup>-1</sup> : **élongation de O-H**

Mécanisme :



Rq : tous les carbocations formés sont stabilisés par effet +M des atomes d'oxygène voisins. Par exemple pour le 1<sup>er</sup> formé :



53. Désymétrisation : les deux carbone fonctionnels ne sont plus invariants par rotation de 180° autour de l'axe  $\sigma$ . Ils vont pouvoir faire **réagir de façon différenciée** mais on a conservé leur stéréochimie.

54. Étape 1 :  $\text{CoX}_2^{+\text{II}} \rightarrow \text{X}_2\text{CoO}_2^{+\text{III}}$  variation +1

Étape 2 :  $\text{X}_2\text{CoO}_2^{+\text{III}} \rightarrow \text{X}_2\text{Co(OR)O}_2^{+\text{IV}}$  variation +1

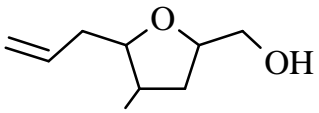
Étape 6 :  $\text{X}_2\text{Co(OR)O}_2^{+\text{IV}} \rightarrow \text{X}_2\text{Co(OR)O}_2\text{H}^{+\text{II}}$  variation -2

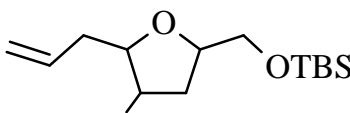
Les étapes 1 et 2 sont des **additions oxydantes** ; l'étape 6 est une **élimination réductrice**.

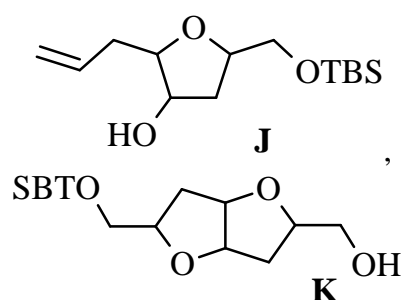
55. **L'étape 3 contrôle la stéréosélectivité**. On n'obtient qu'un seul énantiomère sur les deux possibles. Il y a **énantiosélectivité à 100%**.

56. Couple oxydo-réducteur : **propan-2-ol ou iPrOH = réducteur** car  $n.o(\text{O}) = -\text{II}$   
**iPr-O-O-iPr = oxydant** car  $n.o(\text{O}) = -\text{I}$

Le propan-2-ol réduit le cobalt.

57. Composé H :  **H**  
 Il suffit d'identifier les groupes  
 $\text{R} = \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,  $\text{R}' = -\text{OCOCH}_3$  dans le composé **G** qui entre dans le cycle à l'étape 2.

58. Composés I, J et K :  **I** ,



Rôle de EtMgBr : il réagit sur une fonction ester pour former un alcool nécessaire à la 2<sup>ème</sup> cyclisation.

59. Transformation de K en L :

L est une alpha-énone.

La fonction alcool de **K** peut être oxydée de façon contrôlée en aldéhyde par  $\text{CrO}_3$ , pyridine,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (réactif de Sarrett-Colins).

On peut ensuite réaliser une aldolisation dirigée avec éthanal puis enchaîner sur une crotonisation.

En notant  $\text{K} = \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ , on obtient  $\text{R}-\text{CHO}$ .

$\text{Me}-\text{CHO}$  conduit à froid en présence de LDA, à l'énolate  $^{\ominus}|\text{CH}_2-\text{CHO}$ .

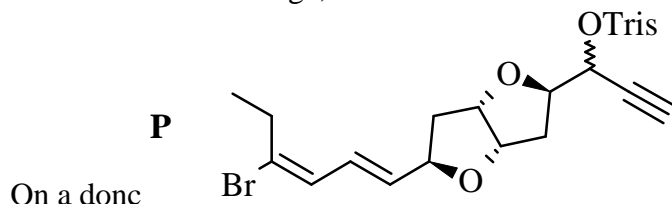
Puis  $\text{R}-\text{CHO} + ^{\ominus}|\text{CH}_2-\text{CHO}$  conduit à  $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  après hydrolyse.

Enfin  $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  conduit à  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$  par chauffage en présence de  $\text{HO}^{\ominus}$ .

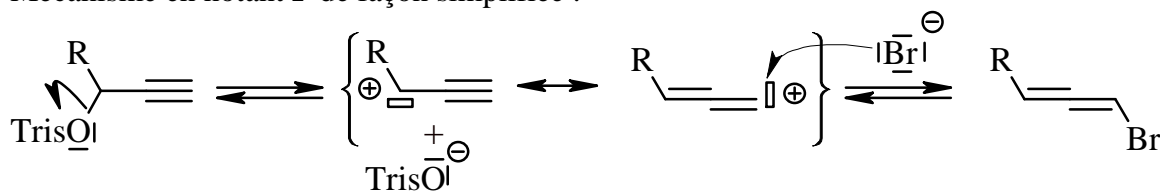
60. et 61. Supprimé.

62. Formation du (-)-aplysiallène :

**O**  $\rightarrow$  **P** est une activation de la fonction alcool secondaire propargylique. Le groupe  $\text{TrisO}^-$  étant un bon nucléofuge, on assiste à un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  par les ions bromure.

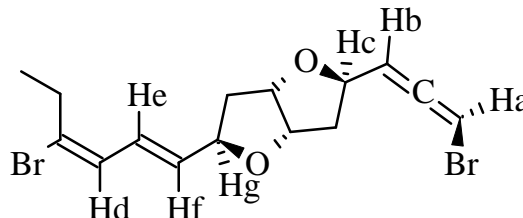


Mécanisme en notant **P** de façon simplifiée :



63. RMN :

On repère les familles intégrant pour 1H dans la structure :



Puis on étudie les couplages longue distance, en remarquant dans les données fournies que

$${}^4J_{ab} = 6-7 \text{ Hz et } {}^5J_{ac} = 2-3 \text{ Hz.}$$

Cela suffit pour attribuer le **signal 3 au proton Ha**,  $\delta_a = 6,09$  ppm et le **signal 5 au proton Hb**,  $\delta_b = 5,38$  ppm ; on justifie également que le signal de  $H_a$  est dd (2 voisins différents).

$H_b$  et  $H_c$  sont couplés tels que  ${}^3J_{bc} = 6,1$  Hz donc le signal de  $H_b$  est dd.

$H_e$  et  $H_f$  sont couplés en trans sur une liaison C=C donc leur constante de couplage est grande donc  ${}^3J_{ef} = 14,6$  Hz ;  $H_e$  est également couplé à  $H_d$  ( ${}^3J_{de} = 11,1$  Hz) et à  $H_g$  ( ${}^4J_{eg} = 1,2$  Hz) ; le signal de  $H_e$  est donc ddd et  $\delta_e = 6,23$  ppm.

${}^3J_{de}$  se retrouve dans le signal de  $H_d$  donc  $\delta_d = 6,41$  ppm.

Il reste à attribuer  $\delta_f = 5,61$  ppm.

Résumé : **1 = d ; 2 = e ; 3 = a ; 4 = f ; 5 = b.**

Ces données concordent avec la structure cible.

## Banque PT 2016 : ÉTUDE DU PROCÉDÉ DEACON

### 3.1. Influence de la température sur l'équilibre

#### Q14. Variance et degré de liberté

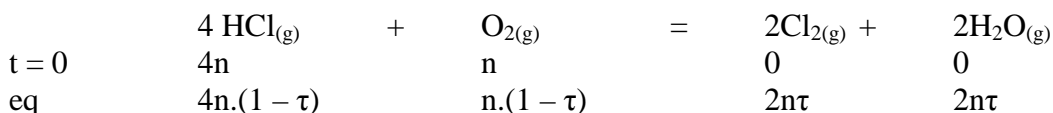
C'est le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'on peut choisir pour pouvoir calculer tous les autres et décrire un état d'équilibre du système.

Paramètres intensifs : P, T, 4 fractions molaires  $x_i$  soit **X = 6**

Relations entre paramètres intensifs :  $\sum x_i = 1$  ;  $K^\circ = Q_{eq}$  ; soit **Y = 2**

Donc la variance générale, V, est telle que  $V = X - Y = 4$ .

Cependant les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques, il existe des restrictions R. En effet :



**R = 2** car on voit que  $x_{\text{HCl}} = 4 \cdot x_{\text{O}_2}$  et  $x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{H}_2\text{O}}$ .

On en déduit que le nombre de degrés de liberté est diminué et **dg = V - R = 2**.

**L'expérimentateur peut donc fixer arbitrairement deux paramètres intensifs parmi les 6 listés plus haut. En pratique on choisit T et P le plus souvent.**

**Q15. Convention :**  $\text{Cl}_{2(g)}$  et  $\text{O}_{2(g)}$  sont des corps simples dans l'état standard de référence à la température  $T_0$  (état gazeux quelle que soit la température) : leur **enthalpie standard de formation est donc nulle**.

**Q16. Enthalpie standard de réaction**

$$\text{Loi de Hess : } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

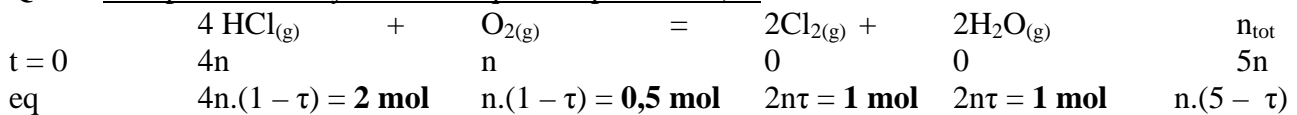
$$\text{AN : } \underline{\Delta_r H^\circ = -116 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Cette réaction est exothermique ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ) donc d'après la relation de Van't Hoff ( $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$ ), la fonction  $K^\circ(T)$  est décroissante. Une augmentation de température favorise la réaction dans le sens indirect : **la constante d'équilibre diminue quand T augmente**.

**Q17.** La température est un facteur thermodynamique et cinétique. Choisir **une température élevée nuit au rendement mais augmente la vitesse de la réaction**.

### 3.2. Choix de la température d'équilibre

**Q18. Composition du système à l'équilibre pour  $\tau = 0,50$**



**Q19. Constante d'équilibre  $K^\circ(T_f)$**

$$\text{Par définition : } K^\circ(T) = \left[ \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P^\circ}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} \right]_{eq} = \left[ \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^2 \cdot n_{\text{tot,gaz}} \cdot P^\circ}{n_{\text{HCl}}^4 \cdot n_{\text{O}_2}} \right]_{eq} = \left[ \frac{\tau^4 \cdot (5 - \tau)}{16 \cdot (1 - \tau)^5} \cdot \frac{P^\circ}{P} \right]_{eq}$$

$$\text{AN : } \underline{K^\circ(T_f) = 9 / 16 = 0,56}$$

**Q20. Relation de Van't Hoff :**  $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

Dans l'hypothèse d'Ellingham :

$$\ln \left[ \frac{K^\circ(T_f)}{K^\circ(T')} \right] = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} * \left[ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T'} \right] \text{ soit } \boxed{\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T'} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} * \ln \left[ \frac{K^\circ(T_f)}{K^\circ(T')} \right]}$$

$$\text{AN : On obtient } T_f = 9,0 \cdot 10^2 \text{ K.}$$

### 3.3. Choix de la température initiale

**Q21. Transformation isobare adiabatique**

On applique le premier principe de la thermodynamique au mélange réactionnel (système fermé) entre  $T_i$  et  $T_f$ . Pour un système fermé et une transformation isobare (modèle d'une transformation monobare) :  $\Delta H = Q$ .

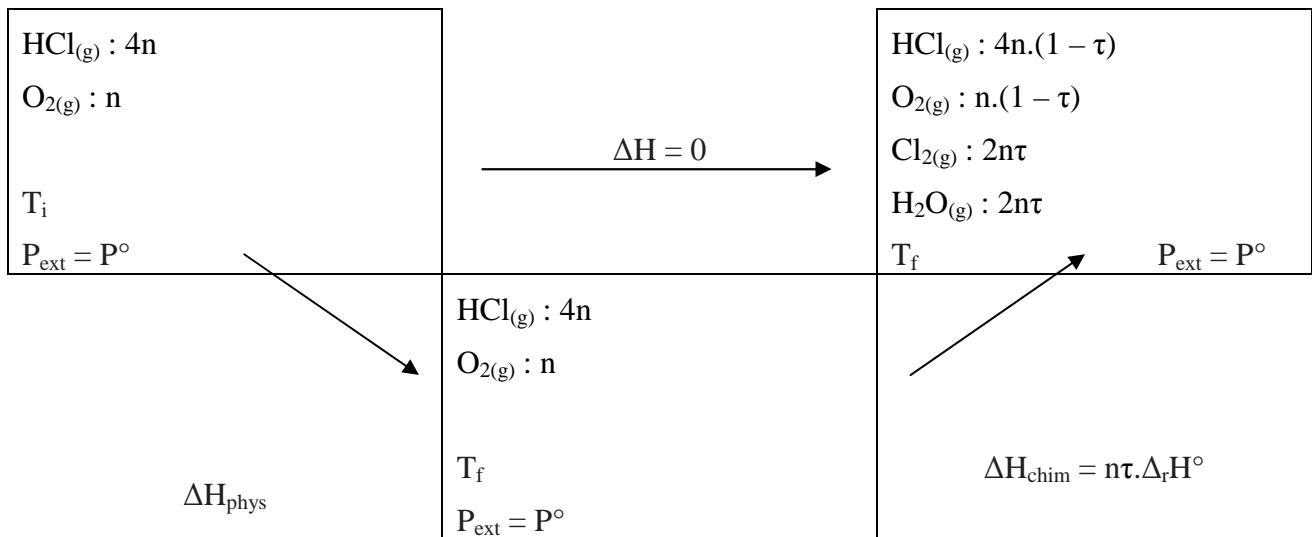
La transformation est supposée adiabatique ce qui est justifié si la réaction rapide (et si le milieu gazeux est mauvais conducteur thermique),  $Q = 0$ . **D'où  $\Delta H = 0$ . L'enthalpie se conserve bien.**

**Q22. Calcul de  $T_f$**

Il s'agit d'un calcul de **température de flamme**.

Les données concernent les réactifs et on connaît  $T_f$  donc le cycle astucieux est de réchauffer les réactifs puis de réaliser la réaction !

H est une fonction d'état, on imagine, pour calculer sa variation, le cycle réversible suivant :



\*  $\Delta H_{\text{phys}}$  est la variation d'enthalpie lors de l'échauffement isobare d'un mélange idéal de gaz parfaits contenant :  $n = 1$  mol de  $\text{CO}_2$ ,  $4n$  mol de  $\text{HCl}$  :

$$\Delta H_{\text{phys}} = \int_{T_i}^{T_f} [n.C_p^o(\text{O}_{2(g)}) + 4nC_p^o(\text{HCl}_{(g)})]dT = [n.C_p^o(\text{O}_{2(g)}) + 4nC_p^o(\text{HCl}_{(g)})](T_f - T_i)$$

\*  $\Delta H_2$  est la variation d'enthalpie du système au cours d'une réaction à température  $T_f$  et pression  $P^\circ$  fixées :  $\Delta H_{\text{chim}} = (\xi_f - \xi_i).\Delta_r H^\circ(T_f) = n\tau.\Delta_r H^\circ(T_f)$ .

On a donc :  $\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}} = n\tau.\Delta_r H^\circ(T_f) + [n.C_p(\text{O}_{2(g)}) + 4n.C_p(\text{HCl}_{(g)})].\Delta T$

$$\Delta T = -\tau.\Delta_r H^\circ / [C_p(\text{O}_{2(g)}) + 4.C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)})]$$

AN :  $T_i = 500 \text{ K}$

Remarque : la température trouvée est sous-estimée car on a négligé :

- \* les fuites thermiques (système pas parfaitement adiabatique)
- \* l'influence de T sur les  $C_p$
- \* la présence de gaz inertes...

### 3.4. Optimisation du procédé chimique

**Q23. Expression de Q** D'après la question Q19.,  $Q = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^2 \cdot n_{\text{tot, gaz}}}{n_{\text{HCl}}^4 \cdot n_{\text{O}_2}} * \frac{P^\circ}{P} = \frac{n_4^2 \cdot n_3^2 \cdot n_{\text{tot}}}{n_1^4 \cdot n_2} * \frac{P^\circ}{P}$ .

#### Q24. Loi de Gulberg et Waage

Si initialement, l'équilibre thermodynamique est établi,  $K^\circ(T_i) = Q_{\text{eq}} = Q_{\text{av}}$

#### Q25. Élévation de P

Juste après la modification de P,  $Q_{\text{après}} = \frac{n_4^2 \cdot n_3^2 \cdot n_{\text{tot}}}{n_1^4 \cdot n_2} * \frac{P^\circ}{P_{\text{après}}}$ .

Q est une fonction décroissante de P donc si  $P_{\text{après}} > P_{\text{avant}}$  alors  $Q_{\text{après}} < Q_{\text{avant}}$  soit  $Q_{\text{après}} < K^\circ(T_i)$ .  
Le système évolue dans le **sens direct. Le rendement augmente.**

**Q26. Choix de P** : Travailler à pression élevée est favorable à la production de dichlore mais nécessite un surcoût pour des raisons de sécurité et d'énergie.

Il est donc **plus pratique et moins coûteux** de travailler à pression atmosphérique.

### Q27. Présence de gaz inerte

D'après Q23., Q augmente si  $n_{\text{tot}}$  augmente.

En ajoutant du diazote, on augmente  $n_{\text{tot}}$  toutes choses égales par ailleurs.

$$Q_{\text{après}} = \frac{n_4^2 \cdot n_3^2 \cdot n_{\text{tot,après}}}{n_1^4 \cdot n_2} * \frac{P^0}{P} \text{ donc } Q_{\text{après}} > Q_{\text{avant}} \text{ soit } Q_{\text{après}} > K^0.$$

La **réaction évolue dans le sens indirect** (défavorable à la production de  $\text{Cl}_2$ ).

### Q28. Choix de l'air

Travailler avec de l'oxygène pur est favorable à la production de  $\text{Cl}_2$ . Cependant, c'est plus **coûteux** (liquéfaction puis distillation de l'air énergivore) et cela présente des **risques** (stockage de gaz sous pression, risque d'explosion...). Industriellement, il est donc préférable d'utiliser de l'air.

**CCP PC1 2002** voir plus haut

## CCINP PC 2016

### Partie I. Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

#### Q1. Atome d'oxygène et atome d'hydrogène

\* configuration électronique dans l'état fondamental :

**H :  $1s^2$**

et

**O :  $1s^2 2s^2 2p^4$**

\* OA de valence :

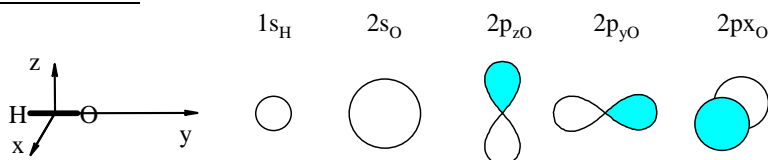
**pour H :  $1s$**

**pour O :  $2s 2p_x 2p_y 2p_z$**

\* nombres quantiques associés aux OA :

	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	
n	1	2	2	2	2	nombre quantique principal
l	0	0	1	1	1	nombre quantique secondaire
m <sub>l</sub>	0	0	-1	0	+1	nombre quantique magnétique

#### Q2. Représentation des OA



#### Règles de combinaison

On combine des OA de valence, de recouvrement non nul et d'énergie voisine.

#### Étude de la symétrie moléculaire

L'ion  $\text{HO}^\bullet$  présente un axe de révolution (l'axe  $\Omega y$ ) ainsi que les OA de valence  $1s_H$ ,  $2s_O$  et  $2p_{yO}$  qui peuvent donc se combiner. En revanche  $2p_x$  et  $2p_z$  ne se combinent pas et restent non liantes.

#### Critère énergétique

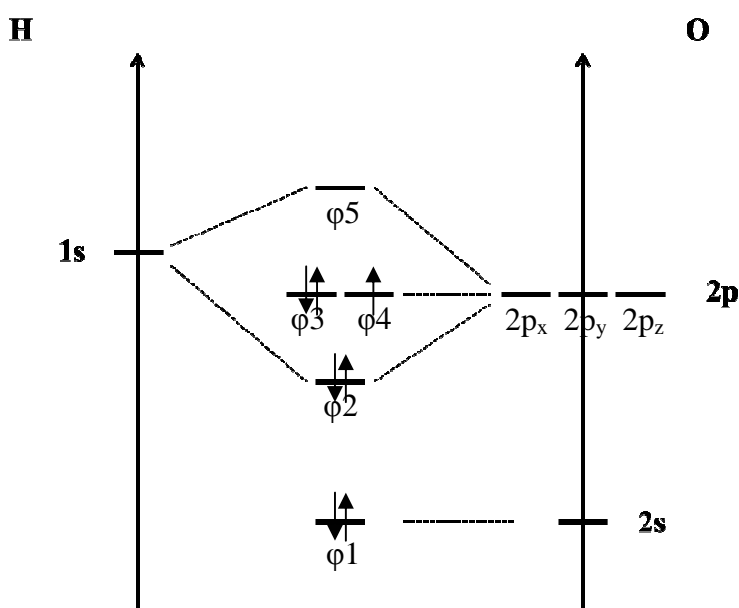
L'énergie de l'OA  $1s_H$  étant plus proche de celle de  $2p_{yO}$  que de celle de  $2s_O$ , on ne prendra en compte que la combinaison entre  $1s_H$  et  $2p_{yO}$ .

$2s_O$  ne se combine pas et reste non liante.

### Q3. Diagramme d'OM

Les deux OA qui se combinent,  $1s_H$  et  $2p_{yO}$ , présentent un recouvrement axial donc conduisent à deux OM de **symétrie  $\sigma$**  (invariance par rotation autour de l'axe internucléaire), dont l'une est **liante** notée  $\phi_2 = \sigma$  **développée sur l'atome d'oxygène** et l'autre **antiliante** notée  $\phi_5 = \sigma^*$  **développée sur l'atome d'hydrogène**.

Les OM  $\phi_1 = 2s_O$ ,  $\phi_3 = 2p_x$  et  $\phi_4 = 2p_z$  sont **non liantes** et de symétrie  $\sigma$  pour  $\phi_1$  et  $\pi$  pour  $\phi_3$  et  $\phi_4$  car antisymétriques par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire.



Configuration électronique de  $HO^\bullet$  : il y a  $1 + 6 = 7$  électrons à placer donc  $(\phi_1)^2 \sigma^2 (\phi_3)^2 (\phi_4)^1$ .

Rq : on aurait pu proposer  $(\phi_1)^2 \sigma^2 (\phi_3)^1 (\phi_4)^2$ .

On constate qu'il y a **deux HO** :  $\phi_3$  et  $\phi_4$  et **une BV** =  $\phi_5$ .

### Q4. Polarité de $HO^\bullet$

En théorie de Lewis, la liaison H–O est polarisée car O est plus électronégatif que H donc on peut considérer que les électrons de la liaison sont plutôt à proximité de O qui développe une charge



partielle négative : H—O

Le diagramme d'OM permet de faire le même constat puisque l'OM liante  $\phi_2 = \sigma$  est **développée sur l'atome d'oxygène plus électronégatif que H**.

On voit également sur le diagramme d'OM que l'électron célibataire est dans l'OM  $\phi_4 = 2p_z$  donc **situé sur l'atome d'oxygène**.

### Q5. Indice de liaison de $HO^\bullet$ : il n'y a que 2 électrons liants et pas d'antiliant donc $i_l = 1$ .

Le radical est stable car

d'une part l'indice de liaison est assez grand (et non nul)

d'autre part l'électron initialement sur H passe de l'énergie  $-13,6$  eV à  $-15,9$  eV.



### Q6. Schéma de Lewis : H— $\overset{\cdot}{\underset{|}{O}}$

Comparaison entre le formalisme de Lewis et la théorie des OM :

bon accord sur la polarisation de la liaison  
l'indice de liaison  
et l'atome porteur de l'électron célibataire.

La théorie des OM reste néanmoins plus fine car elle montre que les deux doublets libres positionnés sur l'atome d'oxygène sont d'énergie différente puisque les électrons sont situés dans des OM d'énergie différente.

### Q7. Transition énergétique de plus basse énergie

Elle correspond à la transition  $\phi_4 \rightarrow \sigma^*$  (soit HO  $\rightarrow$  BV).

En posant  $h \cdot \nu = E(\sigma^*) - E(\phi_4) = h \cdot c / \lambda$  on trouve  $\lambda = 160$  nm

**Q8.** L'observation d'un radical est difficile car un radical est une espèce très réactive qui cherche à appairier l'électron célibataire ; son **temps de vie est très court**.

Différence entre les valeurs des longueurs d'onde observée (234 nm) et calculée (160 nm)

Elle peut provenir :

- \* de la solvatation de HO• en milieu aqueux donc les espèces HO•<sub>aq</sub> et HO•<sub>gaz</sub> sont différentes
- \* de l'établissement de liaison H entre HO• et le solvant eau
- \* de certaines limitations de l'appareil de mesure (biais dans la mesure, mauvais étalonnage...)
- \* de la théorie CLOA qui est basée sur des hypothèses grossières donc la modélisation de HO•<sub>gaz</sub> est imparfaite.

**Q9.** Expériences de RPE

La RPE est adaptée aux **espèces paramagnétiques possédant des électrons non appariés donc aux espèces radicalaires**.

Travailler à basse température permet de **ralentir les processus de réaction** (donc de destruction) des espèces radicalaires.

**Q10.** Comparaison HO• / HS•

Ces deux radicaux possèdent des propriétés spectroscopiques similaires puisque leurs **structures électroniques sont similaires**. En effet O et S sont dans la même colonne du tableau périodique, leurs OA de valence sont identiques mais de nombre quantique principal différent.

Observation des modes de vibration : cela se fait par **spectroscopie Infra-Rouge**.

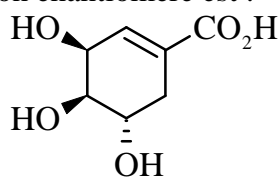
---

## **CCINP PC 2016 Synthèse de l'oséltamivir**

### **Partie I. Synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir**

**Q31.** Chiralité : la molécule n'est pas superposable à son image à travers un miroir plan donc elle est chirale.

Son énantiomère est :



**Q32.** Groupes caractéristiques :

- \* un groupe carboxyle COOH
- \* 3 fonctions alcools secondaires
- \* une liaison C=C conjuguée avec COOH.

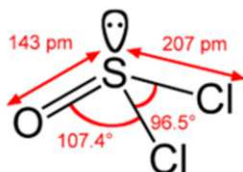
**Q33.** Spectre infrarouge (IR) :

- \* bande 1700 cm<sup>-1</sup> : élongation de C=O acide conjugué
- \* bande 1650 cm<sup>-1</sup> : élongation de C=C conjugué

**Q34.** Chlorure de thionyle : SOCl<sub>2</sub> soit

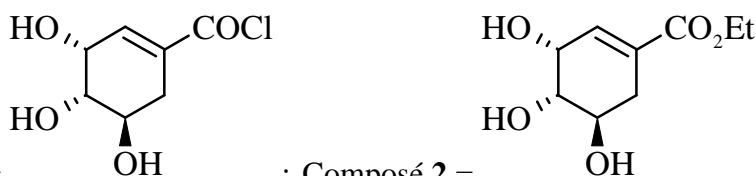
Géométrie : l'atome de soufre est pyramidal (AX<sub>3</sub>E).

Valeur théorique des angles : 109°4 mais le doublet libre est plus répulsif d'où les angles réels indiqués dans le schéma.





Polarité : la molécule est polaire car elle possède 3 liaisons polarisées dont les vecteurs moments dipolaires s'ajoutent.



Q35. Composé 1 = ; Composé 2 =  
On a supposé que les fonctions alcools ne réagissent pas...

Q36. La formation du produit 3 résulte de la formation d'un **cétal cyclique**.

Conditions expérimentales : action de la propanone en excès

APTS catalytique

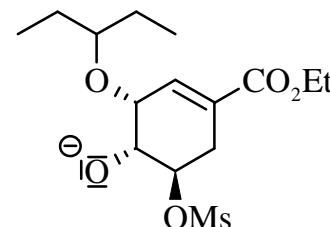
chauffage

et éventuellement distillation hétéroazéotrope de l'eau (Dean-Stark et cyclohexane).

Q37. Mésylate 4 :

Bilan : **3** +  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  +  $\text{Et}_3\text{N}$  = **4** +  $\text{Et}_3\text{NCl}$ .

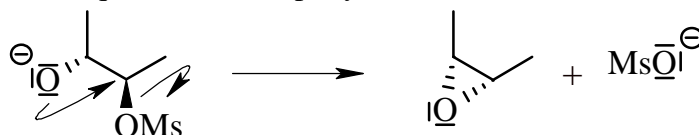
Rôle de la triéthylamine : capte  $\text{HCl}$  formé ; c'est une base faible peu nucléophile car encombrée.



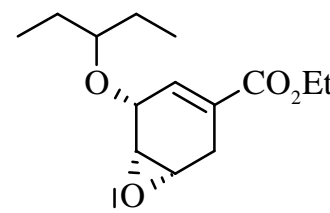
Q38. Intermédiaire 6 :

Pour former 6, il faut déprotoner la fonction alcool de 5 de  $\text{pK}_a$  voisin de 16. Donc LDA de  $\text{pK}_a$  égal à 36, non nucléophile convient. On évite ainsi des réactions parasites sur  $-\text{COOEt}$  ou  $\text{R}-\text{OMs}$ .

Q39. Intérêt de la formation du mésylate 4 : on a formé un bon groupe partant  $\text{MsO}^-$  au lieu de  $\text{HO}^-$ . La réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  qui conduit à l'époxyde est ainsi facilitée.



*A priori* on peut utiliser à la place du chlorure de mésyle,  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , un chlorure de tosylo ou  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ . Les groupes  $\text{TsO}^-$  et  $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$  sont également de bon nucléofuges. Toutefois ce sont de **meilleurs** groupes partants que  $\text{MsO}^-$  (voir les valeurs des  $\text{pK}_a$ ) et ils **favorisent donc le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$**  au détriment du mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  ce qui peut nuire à la stéréochimie de la réaction.



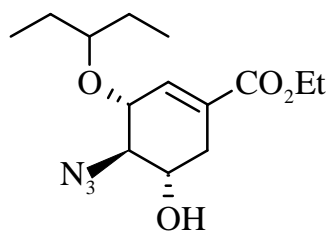
Q40. Composé 7 :

La stéréosélectivité est dictée par le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  (attaque en anti du nucléophile).

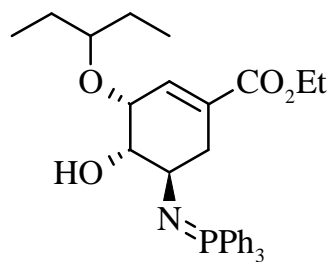
Q41. Ion azoture,  $\text{N}_3^-$  :

Les formules limites sont équiprobables si on regarde la règle de l'octet (satisfaite pour tous les atomes), les charges formelles en valeur absolue (+3 dans chaque cas). La formule la plus contributive est vraisemblablement la formule centrale symétrique qui fait jouer des rôles identiques aux atomes extrémaux. Ces atomes sont nucléophiles.

**Q42.** Isomère **8bis** : c'est un régioisomère obtenu par ouverture de l'époxyde sur l'autre atome de carbone.

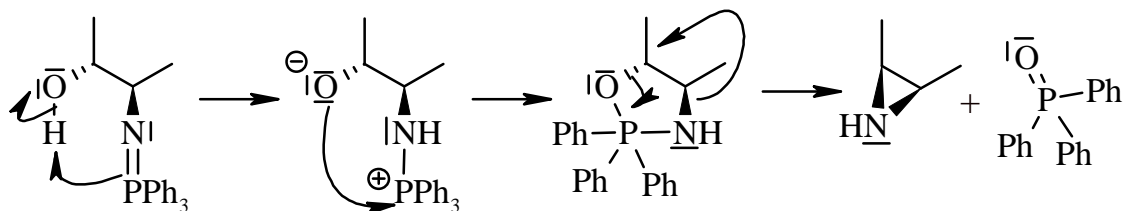


**Q43.** Intermédiaire **9** :

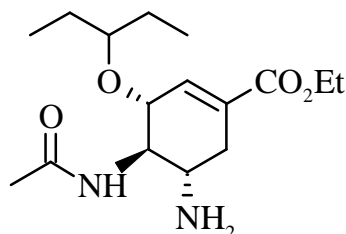


C'est un iminophosphorane car dans l'étape **8** → **9** il n'y a pas d'eau.

**Q44.** Mécanisme de formation de **10** :

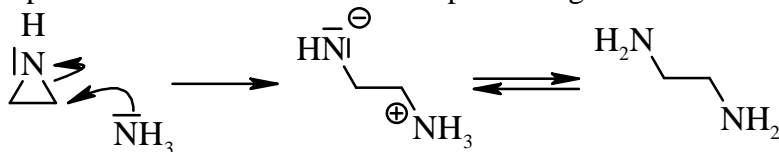


**Q45.** Composé **11** : c'est la base conjuguée du composé final :

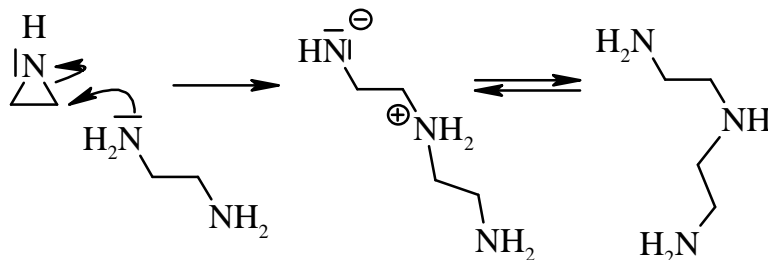


**Q46.** Formation de **11**

Raisonnons sur une aziridine plus simple. Si on ouvre le cycle avec  $\text{NH}_3$ , les atomes de carbone restent indifférenciés, ils possèdent la même fonction. On perd la régiochimie.

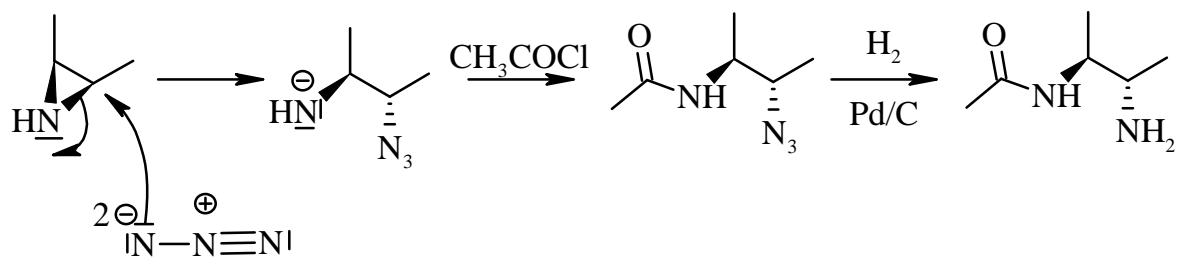


De plus le document 13 indique que le produit formé est lui même nucléophile donc on ne peut pas éviter :



Passage **10** → **11** :  
 \* action de  $\text{N}_3^-$  : ouverture du cycle sur l'atome le moins encombré  
 \* action de  $\text{CH}_3\text{COCl}$  pour former la fonction amide  
 \* action de  $\text{H}_2$ , Pd/C

Lors de la 3<sup>ème</sup> étape, l'emploi d'un réducteur fort comme  $\text{AlLiH}_4$  est à éviter pour ne pas réduire la fonction amide.



**Q47.** RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta = 6,87$  ppm correspond au **proton vinylique Ha** fortement déblindé par C=C conjuguée à C=O et couplé à un voisin Hb ( $^3J = 2,1$  Hz). Le signal est donc un doublet.

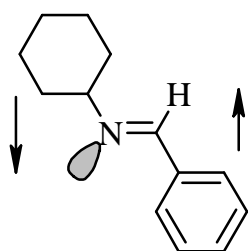
## Partie II. Modification de Karpf et Trussardi

**Q48.** Obtention de l'imine **14** : on fait agir le benzaldéhyde **PhCHO** sur le composé **12**.

Bilan :  $\mathbf{12} + \text{PhCHO} = \mathbf{14} + \text{H}_2\text{O}$

Optimisation : pour favoriser le rendement en composé **14**, on peut distiller l'eau formée. Pour cela on ajoute dans le milieu réaction du cyclohexane qui forme avec l'eau un hétéroazéotrope. A l'aide d'un décanteur Dean-Stark on recueille cet hétéroazéotrope.

**Q49.** Configuration de la double liaison carbone–azote :



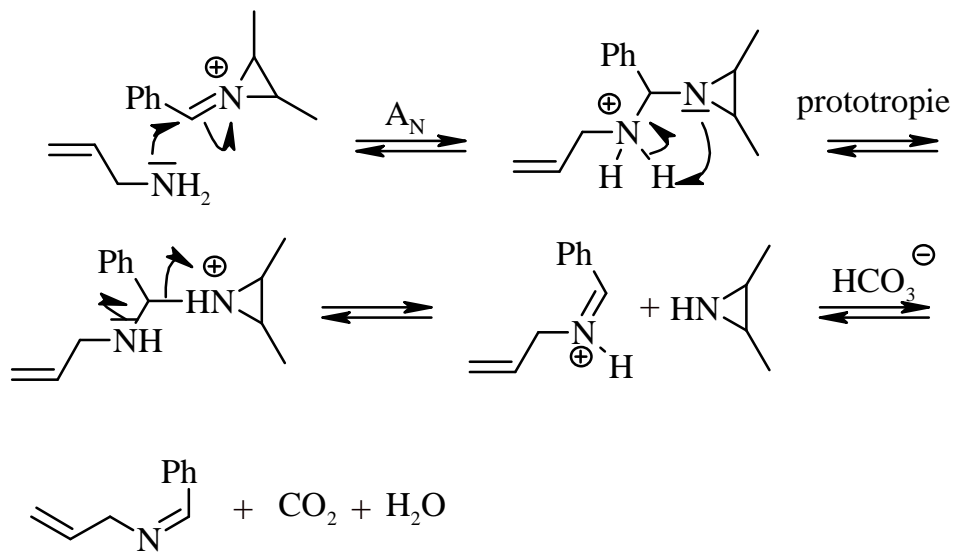
Les ordres de préséance en appliquant les règles de Cahn-Ingold et Prelog sont :

Cy > doublet libre

Ph > H

On a donc un stéréoisomère E.

**Q50.** Mécanisme de formation de **16** :



**Q51.** Produit **18** :