

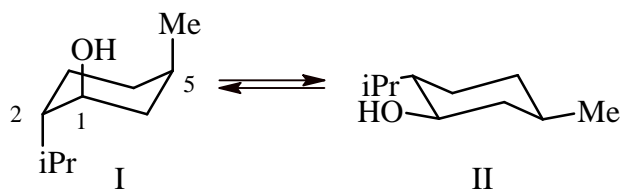
Partie B : synthèses de fragments de l'amphidinol 3

B1 Synthèse à partir du (-)-menthol

Étude stéréochimique du (-)-menthol

B1.1 Conformations :

Le menthol présente deux conformations chaises. La **conformation II** est plus stable puisqu'elle possède tous les substituants en position équatoriale. **hors programme depuis 2022**



B1.2 Chiralité

Le symbole (-) signifie que **la molécule est optiquement active et lévogyre.**

Carbone asymétriques

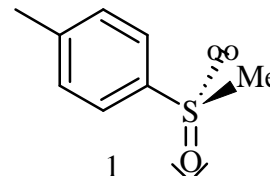
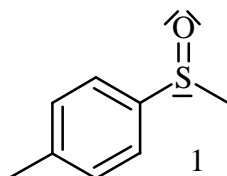
C1 : OH > C2 > C6 > H donc **1R**

C2 : C1 > iPr > C3 > H donc **2S**

C5 : C6 > C4 > Me > H donc **5R**

Préparation du (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde 1

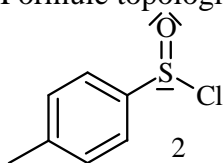
B1.3 (R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde 1



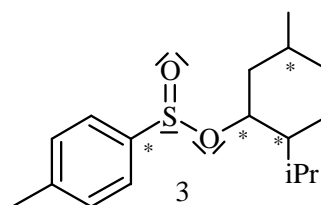
Formule topologique : ; représentation de Cram :

La liaison S=O est fortement polarisée (O est plus électronégatif que S) donc les sulfoxydes sont polaires (on a négligé la contribution des autres liaisons polarisées).

B1.4 Formule topologique de 2 :

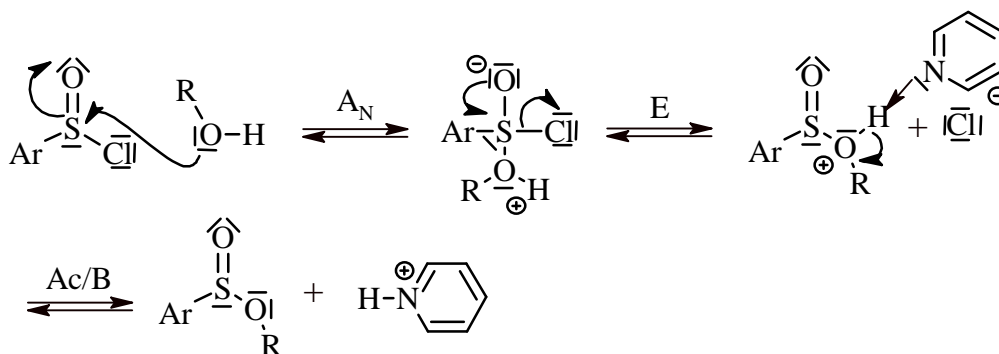


B1.5 Para-toluènesulfinate de menthyle 3 :



Formation de **3** à partir de **2** :

Notons 2 = Ar-SO-Cl et le menthol = ROH.

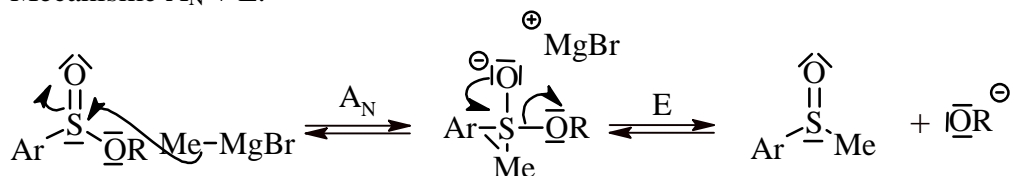


La pyridine est une base faible qui ne peut pas former l'alcoolate RO⁻, en revanche elle sert à capter HCl formé.

B1.6 **3** possède 4 atomes asymétriques : 3 atomes de carbone de configuration imposée et l'atome de soufre qui est de configuration R ou S. On obtient donc 2 **diastéréoisomères**.
Par définition, 2 diastéréoisomères ont au moins une propriété physique différente. Dans le texte on voit qu'il s'agit de la solubilité dans la propanone.

B1.7 **3** est un ester électrophile sur l'atome de soufre. Le réactif pour créer le composé **1** est donc l'**organomagnésien MeMgBr nucléophile fort**.

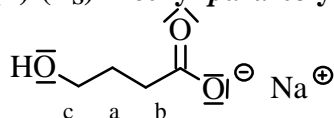
Mécanisme $A_N + E$.



L'hydrolyse douce acide transforme l'alcoolate en alcool.

Il faut employer **1 équivalent d'organomagnésien**.

Transformation du (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1**

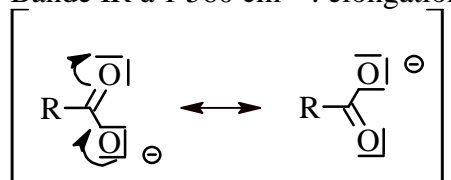


B1.8 Formule de **4** :

B1.9 Dans un solvant "protique" tel que D₂O, les protons échangeables (c'est-à-dire acides) sont échangés par D et "invisibles" dans le spectre de RMN ¹H car leur fréquence de résonance est différente de celle de ¹H. **Le signal de OH ne se voit donc pas**.

La réaction est de type acido-basique : RO-H + D₂O = RO-D + HOD

B1.10 Bande IR à 3 320 cm⁻¹ : élongation O-H Bande IR à 2 950 cm⁻¹ : élongation C-H
Bande IR à 1 560 cm⁻¹ : élongation C=O abaissée par conjugaison ; en effet :



B1.11 Spectre de RMN ¹H : voir schéma question B1.8 pour l'attribution.

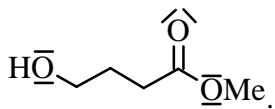
On voit que les toutes les familles visibles possèdent 2H.

H_c est couplé avec 2H_a (et aussi en théorie avec OH mais ce dernier a été échangé...) : on a donc **un signal triplet pour H_c**. La famille est très déblindée par le groupe OH.

H_b est couplé avec 2H_a donc le signal est un triplet. Le déblindage par COO⁻ est plus faible.

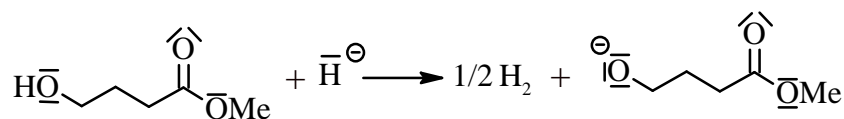
H_a est couplé avec 2H_c et 2H_b donc le signal est un **triplet détriplé** soit un multiplet.

B1.12 Formule topologique de **5** :



Mécanisme **4** → **5** : **4** est un anion nucléophile et MeI est un électrophile. Il se produit une S_N2 favorisée par l'utilisation du DMF, solvant aprotique et polaire. Le mécanisme S_N1 est peu probable car MeI est primaire.

B1.13 **NaH est une base forte non nucléophile** qui va réagir sur **5** pour former de façon totale un alcoolate.



Le gaz formé est du dihydrogène.

L'hydroxyde de sodium est une **base trop faible** pour déprotoner de façon quantitative la fonction alcool. De plus il est **nucléophile** et pourrait saponifier l'ester.

B1.14 Synthèse du chlorure de 4-méthoxybenzyle

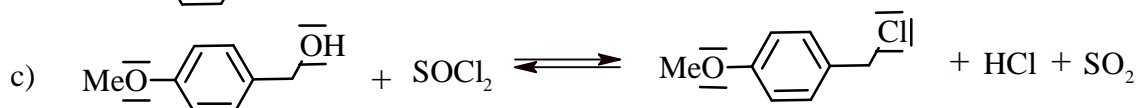
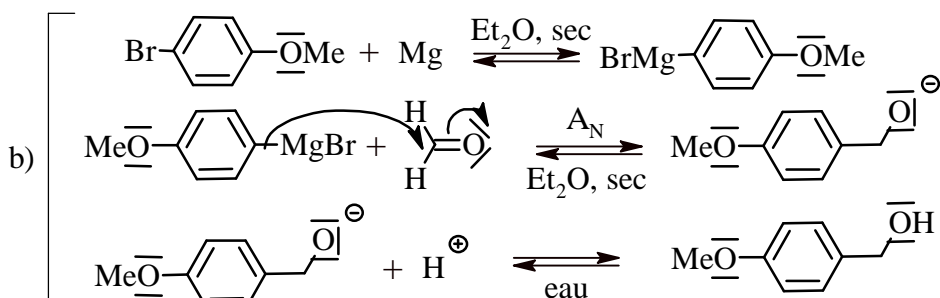
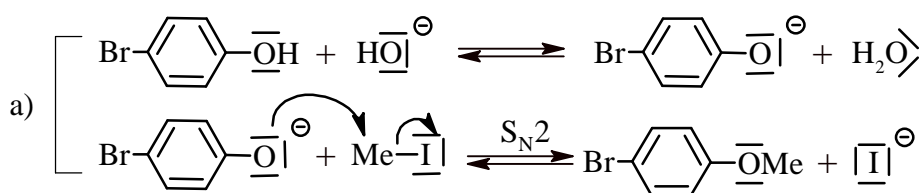
a) protection de la fonction phénol du 4-bromophénol : synthèse de Williamson

action de NaOH pour former le phénolate

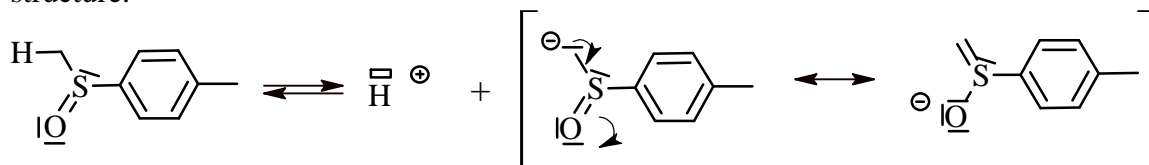
S_N2 sur MeI

b) synthèse magnésienne puis addition de RMgX sur le méthanal pour former l'alcool primaire benzylique après hydrolyse douce à froid (NH_4Cl)

c) chloration par action du chlorure de thionyle dans la pyridine qui capte HCl formé.

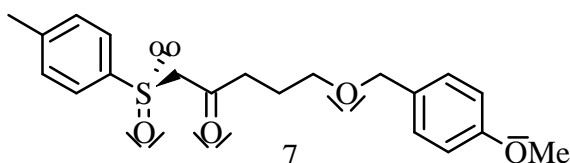


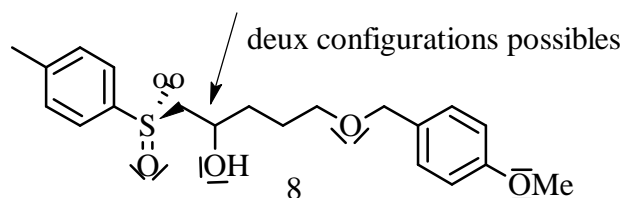
B1.15 Acidité du (+)-(R_S)-méthyl-*para*-tolylsulfoxyde **1** : c'est un sulfoxyde donc le H en α est acide. La charge négative de la base conjuguée est délocalisée ce qui stabilise la structure.



B1.16 Formation de **7** : $A_N + E$. Le nucléophile est le carbanion en α du sulfoxyde et l'électrophile le carbone de la fonction ester (analogie à l'action de RMgX sur ester).

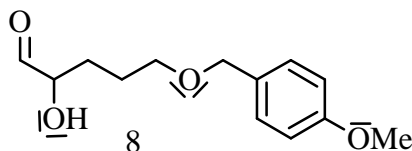
Au cours de la réaction la **configuration de l'atome de soufre reste inchangé**.





B1.17 Formule du composé **8** :

La bande d'absorption caractéristique de C=O disparaît tandis que celle de S=O demeure. Il apparaît la bande d'élongation O-H. La fonction carbonyle a été réduite.



B1.18 Formule de l'aldéhyde **9** :

B2 Synthèse à partir de l'acide (+)-camphosulfonique

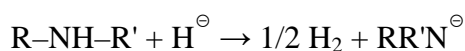
Transformation de l'acide (+)-camphosulfonique

B2.1 **10** → **11** est une hydrogénation de double liaison (C=N). On peut proposer :

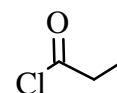
- * action de H₂ sur Nickel de Raney
- * action de H₂ sur catalyseur de Wilkinson

B2.2 **12** présente une "fonction amide" : on peut proposer un chlorure d'acide pour la former de façon efficace : CH₃-CH₂-CO-Cl ou chlorure de propanoyle.

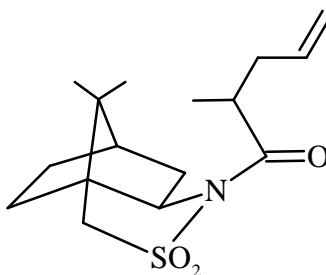
En notant **11** sous la forme R-NH-R', on a :



puis $RR'N^{\ominus} + CH_3-CH_2-CO-Cl \rightleftharpoons 12 + HCl$



B2.3 Formule topologique de **13** : il s'est produit une C-alkylation en α de C=O.



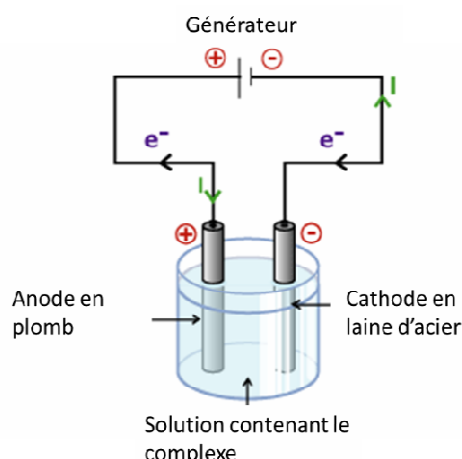
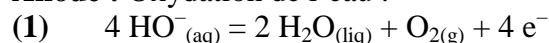
B2.4 Intérêt : on a créé dans la molécule **13** (et aussi **14**) un atome asymétrique dont la configuration va être induite par le groupe sultame. Lors de la C-alkylation les deux faces d'attaque du carbanion ne sont pas encombrées de la même manière.

CCP PC 2023 Électrolyse permettant d'obtenir l'or métallique

Q1. Schéma légendé de l'électrolyseur :

Q2. Réactions possibles aux électrodes :

Anode : Oxydation de l'eau :

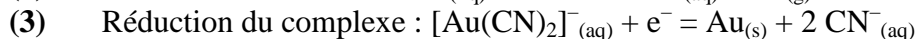
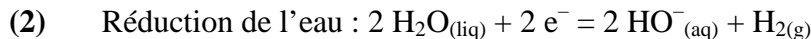


Remarque : En toute logique, il faudrait aussi considérer l'oxydation du plomb qui est le métal constitutif de l'anode ($\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$).

Toutefois, l'absence de donnée de E° laisse supposer qu'il ne faut pas considérer cette demi-équation.

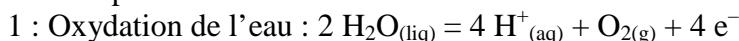
D'autre part, les électrodes de plomb sont en général passivées (recouvertes de $\text{PbO}_{2(s)}$).

Cathode :



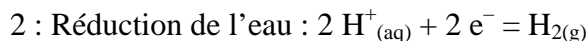
Remarque : le pH étant fixé à 14, les demi-équation électroniques sont équilibrées en milieu basique mais il ne faudra **PAS** les utiliser pour appliquer la loi de Nernst !!

Q3. Pour cette question, il est nécessaire d'écrire les demi-équations en milieu acide et de calculer les potentiels de Nernst



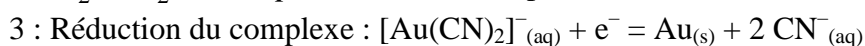
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4 \cdot P(\text{O}_2)}{C^{o4} \cdot P^\circ} \right)$$

$$E_1 = E_1^\circ - 0,06 \text{pH} = 0,39 \text{V} \text{ en prenant, } P(\text{O}_2) = P^\circ$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot P^\circ}{C^{o2} \cdot P(\text{H}_2)} \right)$$

$$E_2 = E_2^\circ - 0,06 \text{pH} = -0,84 \text{V} \text{ en prenant, } P(\text{H}_2) = P^\circ$$

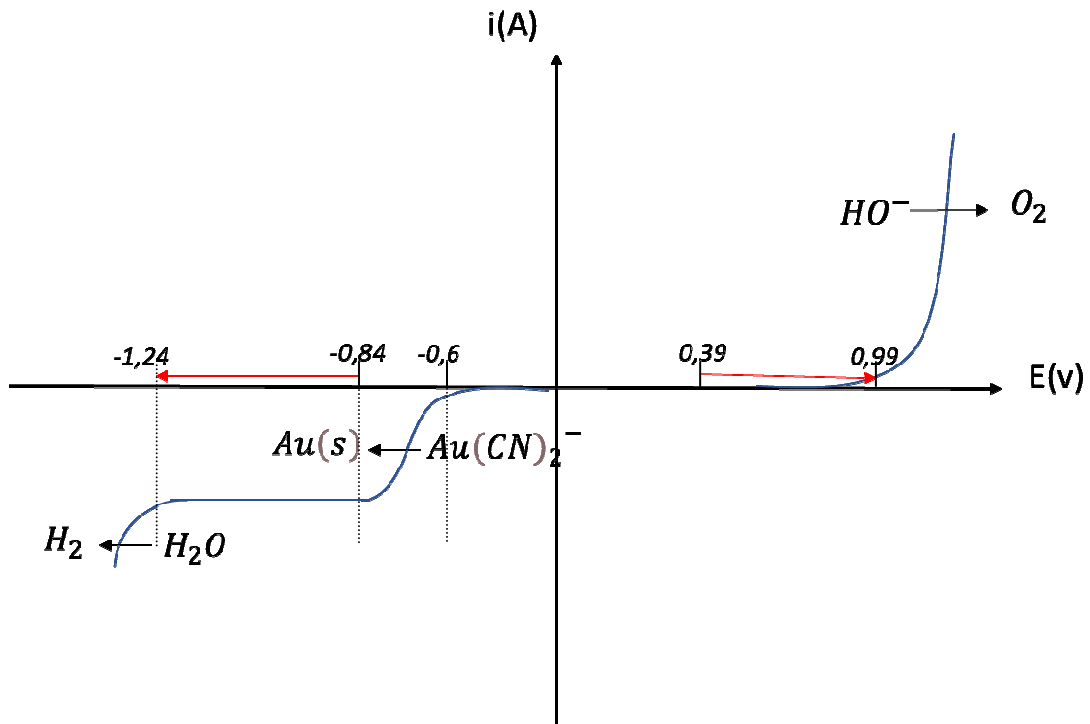


$$E_3 = E_3^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] \cdot C^\circ}{[\text{CN}^-]^2} \right)$$

$$E_3 \approx E_3^\circ = -0,60 \text{V} \text{ en absence de données précises.}$$

	E_{Nernst}	V_{seuil}	palier
Oxydation possible : $\text{H}_2\text{O}_{(liq)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$	0,39 V	0,99 V	mur du solvant
Réduction possible : $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-_{(aq)} \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	-0,60 V	-0,60 V	oui
$\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	-0,84 V	-1,24 V	mur du solvant

d'où l'allure des courbes courant-potentiel :



On observera donc l'oxydation de l'eau à l'anode et la réduction du complexe d'or à la cathode, en milieu basique.

La réaction est : $4 HO^-_{(aq)} + 4 [Au(CN)_2]^-_{(aq)} = 4 Au_{(s)} + 8 CN^-_{(aq)} + O_{2(g)} + 2 H_2O_{(liq)}$

D'après l'allure de la courbe courant-potentiel, il faut appliquer à minima une tension de $0,99 + 0,60 = 1,59$ V pour démarrer l'électrolyse et une tension inférieure à $0,99 + 1,24 = 2,23$ V pour ne pas réduire le solvant. **La valeur de 1,7 V est donc cohérente.**

- Q4.** La laine d'acier présente une **surface de contact bien supérieure** à celle d'une plaque d'acier ; le courant de réduction n'est donc pas limité par S .
L'avantage de l'électrode de plomb pour l'oxydation réside dans le **plus faible surpotentiel** ce qui permettra que la réaction se fasse pour une tension plus faible (coût énergétique moindre).

- Q5.** Rendement faradique : $[Au(CN)_2]^-_{(aq)} + e^- = Au_{(s)} + 2 CN^-_{(aq)}$

$$\frac{1 F}{q = I \cdot \Delta t} = \frac{M_{Au}}{m_{max}}$$

La masse maximale d'or attendue est telle que : $m_{max} / M_{Au} = I \cdot \Delta t / F$

Rendement faradique : $\rho = m_{obtenu} / m_{max} = m_{obtenu} \cdot F / (I \cdot \Delta t \cdot M_{Au})$

Donc $\Delta t = m_{obtenu} \cdot F / (I \cdot \rho \cdot M_{Au}) = 2,7 \cdot 10^4 \text{ s} = 7,6 \text{ h}$