

**CONCOURS COMMUNS  
POLYTECHNIQUES****EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC****CHIMIE 2****Durée : 4 heures**

*N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Les calculatrices sont autorisées

*Le document-réponse distribué avec le sujet doit être joint à la copie.*

**Les parties A et B sont indépendantes et dans chacune d'elles, certaines questions peuvent être traitées séparément.**

**Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.**

**Partie A : l'électron en chimie, de l'atome au métal**

Cette partie comporte quatre sous-parties largement indépendantes. Dans chaque sous-partie, certaines questions peuvent être traitées indépendamment des précédentes. La sous-partie **A1** s'intéresse à la classification périodique et aux configurations électroniques des atomes et molécules. La sous-partie **A2** traite de l'observation, en temps réel, de l'électron et de sa réactivité. La sous-partie **A3** s'intéresse aux phénomènes de transfert des électrons et, en particulier, aux piles à combustible. Enfin, l'étude d'un métal et d'un alliage est le sujet de la dernière sous-partie **A4**.

**Partie B : synthèse de la citréoviridine**

Pour l'écriture des mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer sur les fonctions réactives. **Les données spectrales sont mentionnées en fin de sujet.**

## Partie A. L'électron en chimie, de l'atome au métal

### Données :

Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Numéros atomiques :

Elément	H	F	P	S
Z	1	9	15	16

Niveaux énergétiques de différentes orbitales atomiques (OA) de l'hydrogène et du fluor :

$$E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV} \quad E_{2s}(\text{F}) = -37,9 \text{ eV} \quad E_{2p}(\text{F}) = -19,4 \text{ eV}.$$

Coefficient d'absorption molaire de l'électron dans l'ammoniac à 800 nm, à 25° C :

$$\varepsilon = 4\,700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Masse molaire atomique de l'hydrogène :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Constante de Faraday :  $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Constante d'état des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Enthalpie molaire standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  à 298 K :  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Entropies molaires standards à 298 K :

composé	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205	131	70

### A1. De l'atome à la molécule

**A1.1** Écrire la configuration électronique des atomes de phosphore et de soufre dans leur état fondamental. Donner, pour chacun d'eux, leur nombre d'électrons de valence. À quelles colonnes de la classification périodique appartiennent les éléments phosphore et soufre ?

**A1.2** Qu'est-ce que l'énergie de première ionisation ? Comment évolue-t-elle dans la classification périodique ? Expliquer le fait que l'énergie de première ionisation du phosphore ( $1\,012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) soit légèrement supérieure à celle du soufre ( $1\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Dans tout ce qui suit, OA et OM correspondent respectivement à orbitale atomique et orbitale moléculaire. On s'intéresse à la répartition des électrons dans la molécule de fluorure d'hydrogène HF.

**A1.3** Écrire la configuration électronique des atomes d'hydrogène et de fluor dans leur état fondamental.

On se propose de tracer le diagramme des OM de la molécule de fluorure d'hydrogène HF. On procède par combinaison des OA en se limitant aux OA des électrons de valence. On choisit l'axe z comme axe de la molécule.

**A1.4** Expliquer les règles de construction des OM d'une molécule diatomique. On précise que les règles utilisées pour construire les diagrammes d'OM des molécules homonucléaires sont généralisables aux molécules hétéronucléaires.

Justifier le fait que l'interaction entre l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et l'orbitale 2s de l'atome de fluor puisse être négligée. Quelles sont alors les interactions entre OA de l'atome d'hydrogène et OA de l'atome de fluor à prendre en compte ?

**A1.5** Représenter, sur un diagramme d'énergie, les différentes OM de HF. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. On précise ici qu'une OA qui ne peut pas interagir avec une autre OA conduit à une OM non liante.

**A1.6** Placer les électrons dans les OM représentées à la question **A1.5**.

**A1.7** Quel est l'indice de liaison de HF ? Est-il compatible avec ce qui est attendu en utilisant le modèle de Lewis ?

## A2. L'électron solvaté dans l'ammoniac

Lorsqu'on ajoute du sodium dans de l'ammoniac liquide, on obtient une solution dont la couleur devient bleu foncé. La mesure de la conductivité de cette solution montre qu'il existe des espèces ioniques en solution. Plus précisément, on observe la formation d'électrons solvatés dans l'ammoniac.

**A2.1** Écrire l'équation de la réaction de formation, en présence de sodium, de l'électron solvaté dans l'ammoniac. On symbolisera par  $e_{am}^-$  l'électron solvaté dans l'ammoniac.

**A2.2** Expérimentalement, on forme l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide à une date  $t = 0$ , puis on étudie sa cinétique de disparition, en mesurant, en fonction du temps, l'évolution de l'absorbance de la solution placée dans une cellule de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde de 800 nm.

Les évolutions de l'absorbance  $A$ , mesurée à 800 nm, ainsi que de l'opposé de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps, sont données dans le tableau ci-dessous. On considère que cette absorbance est uniquement due à la présence de l'électron solvaté dans la solution.

Temps ( $\mu$ s)	Absorbance $A$	$- dA/dt$ ( $10^5$ s $^{-1}$ )
0	0,298	
0,2	0,189	3,104
0,4	0,141	1,845
0,6	0,113	1,256
0,8	0,093	0,906
1,0	0,078	0,679
1,2	0,065	0,507
1,4	0,056	0,402
1,6	0,049	0,328
1,8	0,043	0,269
2,0	0,038	0,225
2,5	0,028	0,146
3,0	0,022	0,106
3,5	0,017	0,076

Déterminer la valeur de la concentration molaire en électron solvaté à l'instant  $t = 0$ .

**A2.3** En étudiant les données relatives à l'intervalle de temps  $[0 \mu\text{s} ; 1 \mu\text{s}]$  et en utilisant la méthode intégrale, montrer que la réaction de disparition de l'électron suit une loi de vitesse d'ordre 2 durant la première microseconde. En déduire la valeur de sa constante de vitesse.

**A2.4** On peut supposer que l'électron disparaît par réaction avec une autre espèce qui a une concentration molaire identique à celle de l'électron. La constante de vitesse particulière,  $k_{diff}$ , limitée par la diffusion de ces deux espèces, peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$k_{diff} = 4\pi rD.$$

où  $r$  représente la distance d'approche des deux espèces et  $D$  est la somme des coefficients de diffusion de ces espèces dans l'ammoniac. On prendra ici  $r = 0,57 \text{ nm}$  et  $D = 1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Calculer la constante de vitesse molaire limitée par la diffusion en utilisant les unités L, mol et s. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale obtenue dans la question précédente. Commenter.

**A2.5** On s'intéresse désormais à la totalité de la courbe de disparition de l'électron solvaté.

**A2.5.1** Montrer que l'hypothèse d'un ordre 2 n'est plus satisfaite pour l'ensemble des données relatives à l'intervalle de temps  $[0 \mu\text{s} ; 3,5 \mu\text{s}]$ .

**A2.5.2** Montrer alors que la totalité de la courbe peut être interprétée par une compétition entre un mécanisme d'ordre 1 et un mécanisme d'ordre 2. Pour cela, on pourra exprimer  $-dA/dt$  en fonction de  $A$  et de  $A^2$ .

**A2.5.3** En utilisant la fonction  $-\frac{dA}{dt} \times \frac{1}{A'}$ , déterminer les deux constantes de vitesse associées aux mécanismes d'ordre 1 et d'ordre 2, sans utiliser la valeur de la constante de vitesse trouvée à la question **A2.3**.

### **A3. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible**

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide)  $e$ . La température est notée  $T$ .

On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

**A3.1** Exprimer le travail électrique élémentaire  $\delta W_e$  transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice  $e$ , du nombre  $n d\zeta$  d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire  $d\zeta$  associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

**A3.2** En utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire  $dG$  de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire  $\delta W_e$  transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que  $\Delta_r G = -nFe$ , où  $\Delta_r G$  est l'enthalpie libre de la réaction.

**A3.3** Exprimer l'entropie et l'enthalpie de la réaction (respectivement  $\Delta_r S$  et  $\Delta_r H$ ) en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $T$  et  $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{p,\xi}$ .

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

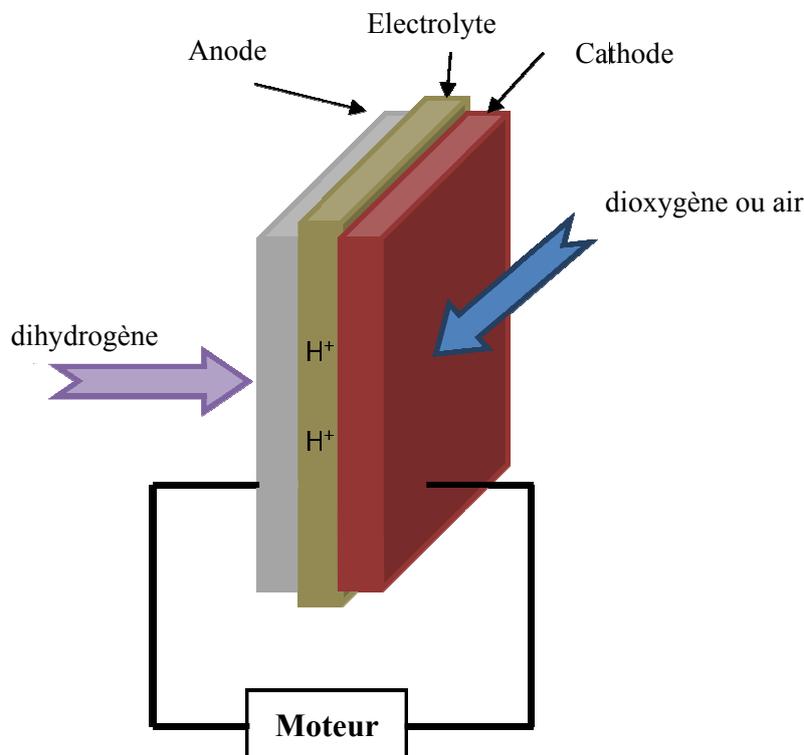
**A3.4** Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?

**A3.5** On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air :  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$  et  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ .

Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.

Le schéma (ci-dessous) de la pile est donné dans le document-réponse. Compléter le schéma de la pile sur le document-réponse en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions  $H^+$  seront considérés dans l'électrolyte.

**Schéma de la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air**



**A3.6** Le rendement énergétique  $\eta$  d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r H$  caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile. On pourra utiliser les réponses à la question **A3.2**.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à  $P^\circ = 1$  bar.

**A3.7** Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.

**A3.8** Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

**A3.9** Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice  $e$  en fonction de la température  $T$ . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.

**A3.10** La tension fournie par la pile est de 0,7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?

**A3.11** Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

## **A4. Les métaux**

**A4.1** Comment se comportent les électrons dans un métal ? Quelles sont les propriétés des métaux ?

Dans ce qui suit, on étudiera le métal argent, ainsi qu'un alliage or-argent. L'argent a un rayon atomique  $R = 144$  pm. Il cristallise selon une maille cubique à faces centrées (cfc). La masse molaire de l'argent est de  $108 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**A4.2** Calculer la masse volumique de l'argent.

**A4.3** L'argent et l'or cristallisent en formant un alliage. Cet alliage peut être un alliage d'insertion ou de substitution. Le rayon atomique de l'or a pour valeur  $R' = 147$  pm et sa masse molaire vaut  $M = 197 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**A4.3.1** Définir ces deux types d'alliage.

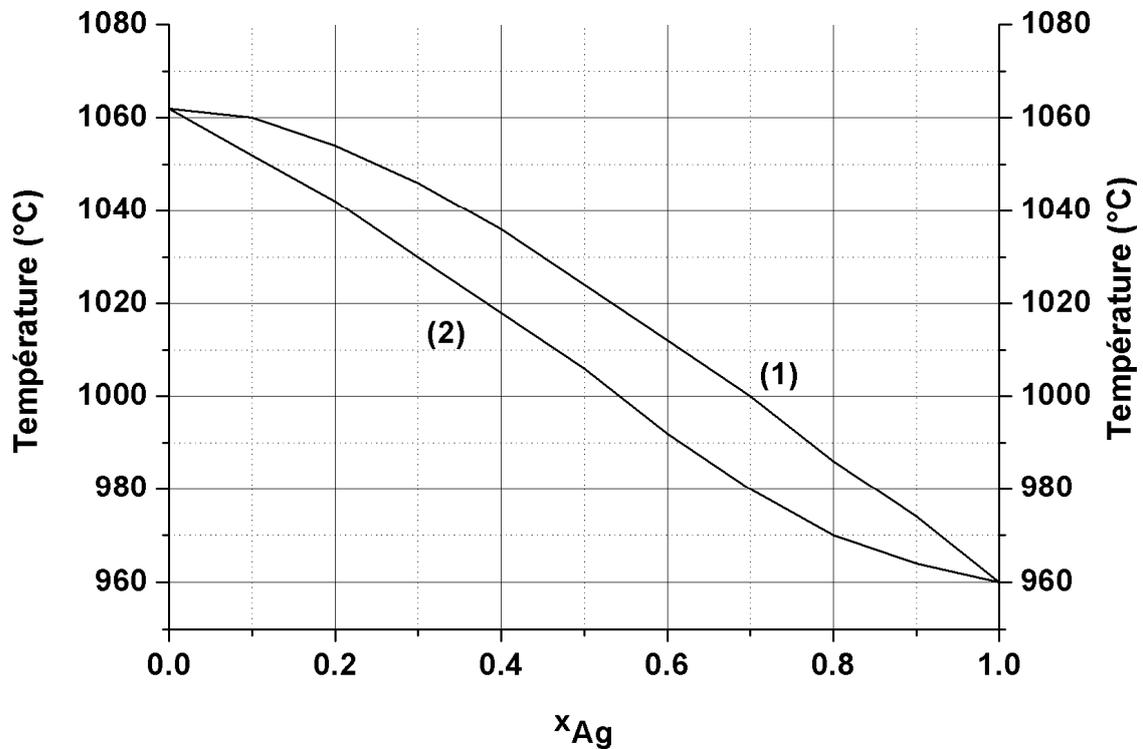
**A4.3.2** Représenter les deux types de sites interstitiels après les avoir définis.

**A4.3.3** Calculer le rayon  $R_O$  d'un site octaédrique. Calculer également le rayon  $R_T$  d'un site tétraédrique.

**A4.3.4** L'alliage or-argent est-il un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier.

**A4.4** Le diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessous. La fraction molaire en argent est représentée en abscisse.

**Diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or**



**A4.4.1** Quels sont les noms des courbes (1) et (2) de ce diagramme ? A quoi correspondent-elles ?

**A4.4.2** L'argent et l'or sont-ils miscibles à l'état solide ? Justifier.

**A4.4.3** Tracer la courbe d'analyse thermique pour le refroidissement isobare d'un mélange initialement liquide, de fraction molaire en argent égale à 0,5. Commenter.

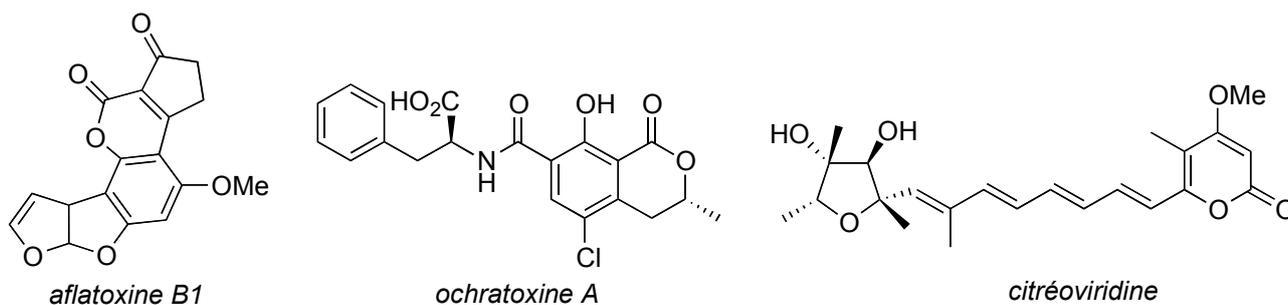
**A4.4.4** Un mélange initialement solide de fraction molaire  $x_{Ag} = 0,6$  contenant 10 moles d'argent et d'or est porté à la température de 1 000 °C sous 1 bar.

Quelle quantité d'argent, exprimée en mol, se trouve sous forme liquide ?

Quelle quantité d'or, exprimée en mol, reste-t-il dans le solide ?

## Partie B. Synthèse de la citréoviridine

Plus de 200 espèces de moisissures produisent des agents d'intoxication alimentaire. Il s'agit de mycotoxines dont les manifestations sont nombreuses, certaines étant mutagènes et cancérogènes, d'autres endommageant des organes particuliers (foie, reins, système nerveux...). Elles sont souvent produites sur des céréales moisies comme les *aflatoxines* sur toutes les céréales oléagineuses, les *ochratoxines* sur le maïs, le seigle et l'orge, ou encore la *citréoviridine* sur le riz et l'orge. La structure de chacun de ces composés est proposée ci-dessous :



Le rôle des moisissures dans les toxi-infections n'a attiré l'attention des chercheurs que depuis une trentaine d'années, à la suite de l'intoxication massive de milliers de volailles en Angleterre. Dans ce problème, nous nous proposons d'étudier la synthèse asymétrique de la *citréoviridine* décrite par le groupe de Williams (*The Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 5067–5079) à partir de la 3-(benzyloxy)butanone chirale **1** via les intermédiaires **9** et **16** (schéma 1) :

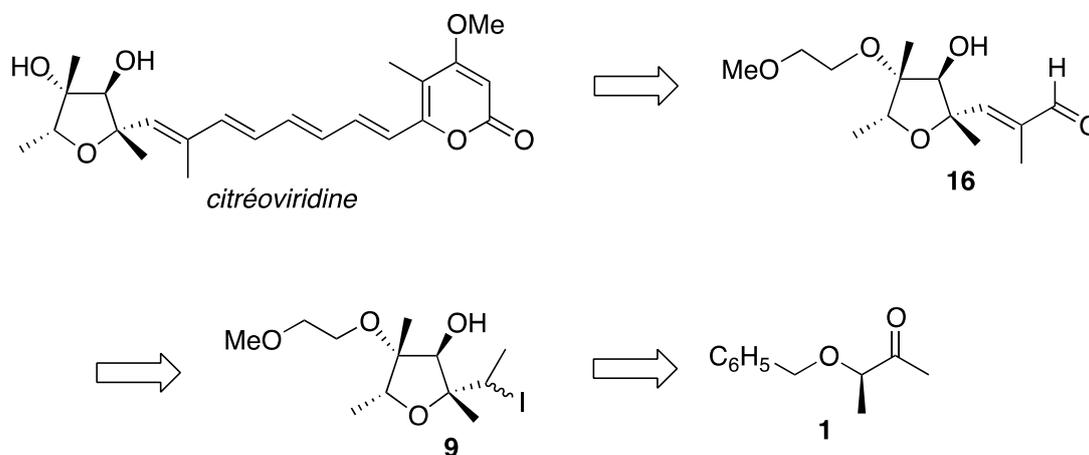


Schéma 1

## B1. Synthèse de l'intermédiaire 9

La synthèse de l'intermédiaire 9 utilise la 3-(benzyloxy)butanone chirale 1 comme composé de départ. Les premières étapes de la synthèse sont données ci-après (schéma 2) :

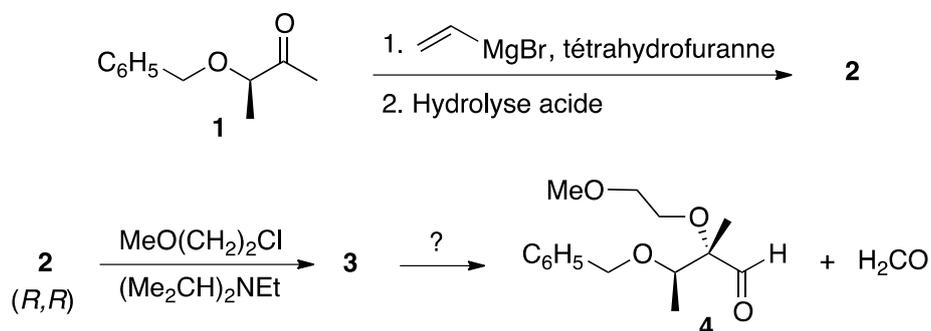


Schéma 2

**B1.1** Représenter les deux isomères du composé 2 qui peuvent se former à partir de la 3-(benzyloxy)butanone chirale 1. Quelle relation d'isomérisme lie ces isomères ?

**B1.2** En pratique, les auteurs n'obtiennent que l'isomère du composé 2 de configuration (R,R). Le dessiner en convention spatiale de Cram en justifiant la représentation.

**B1.3** Représenter le composé 3. Écrire l'équation de la réaction de formation du composé 3 à partir de l'isomère du produit 2 de configuration (R,R) en précisant bien le rôle de la diisopropyléthylamine ((Me<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>NEt). Nommer le mécanisme de cette réaction.

**B1.4** Proposer une séquence réactionnelle pour la formation de l'aldéhyde 4, à partir du composé 3, du méthanal (H<sub>2</sub>CO) étant obtenu comme autre produit de la réaction.

L'aldéhyde 4 est ensuite mis en réaction avec l'organomagnésien 6 (réactif de Grignard) préparé à partir du bromé vinylique 5 (schéma 3) :

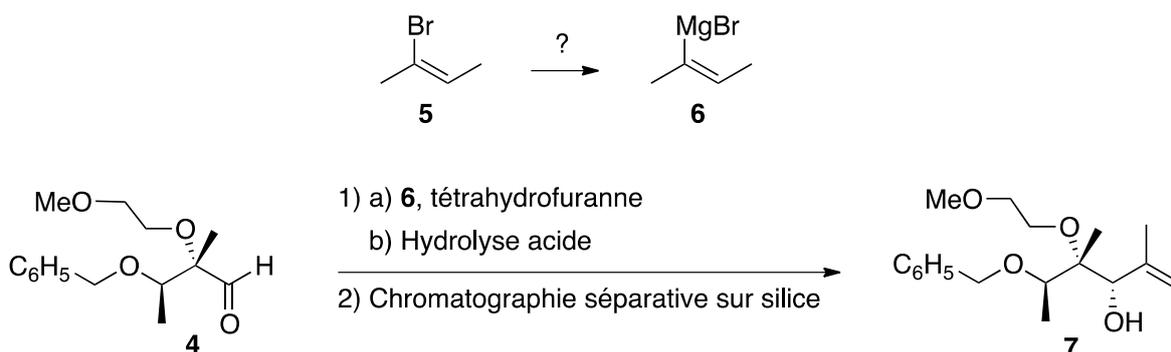


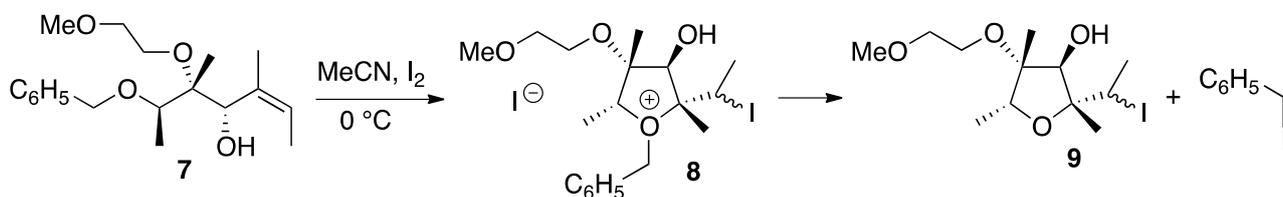
Schéma 3

**B1.5** Donner un réactif et les précautions opératoires pour préparer l'organomagnésien 6 à partir du bromé vinylique 5. Écrire les équations des réactions secondaires à éviter.

**B1.6** Écrire le mécanisme de la réaction du composé 4 avec l'organomagnésien 6. A quoi sert la chromatographie séparative sur silice dans ce protocole ?

**B1.7** Nommer les groupes caractéristiques (fonctions) présents dans le composé **7**.

La synthèse se poursuit par une cyclisation effectuée par réaction d'iodo-éthérification sur le composé **7**. Cette réaction passe l'intermédiaire cyclique **8** comme décrit ci-après (schéma 4) :

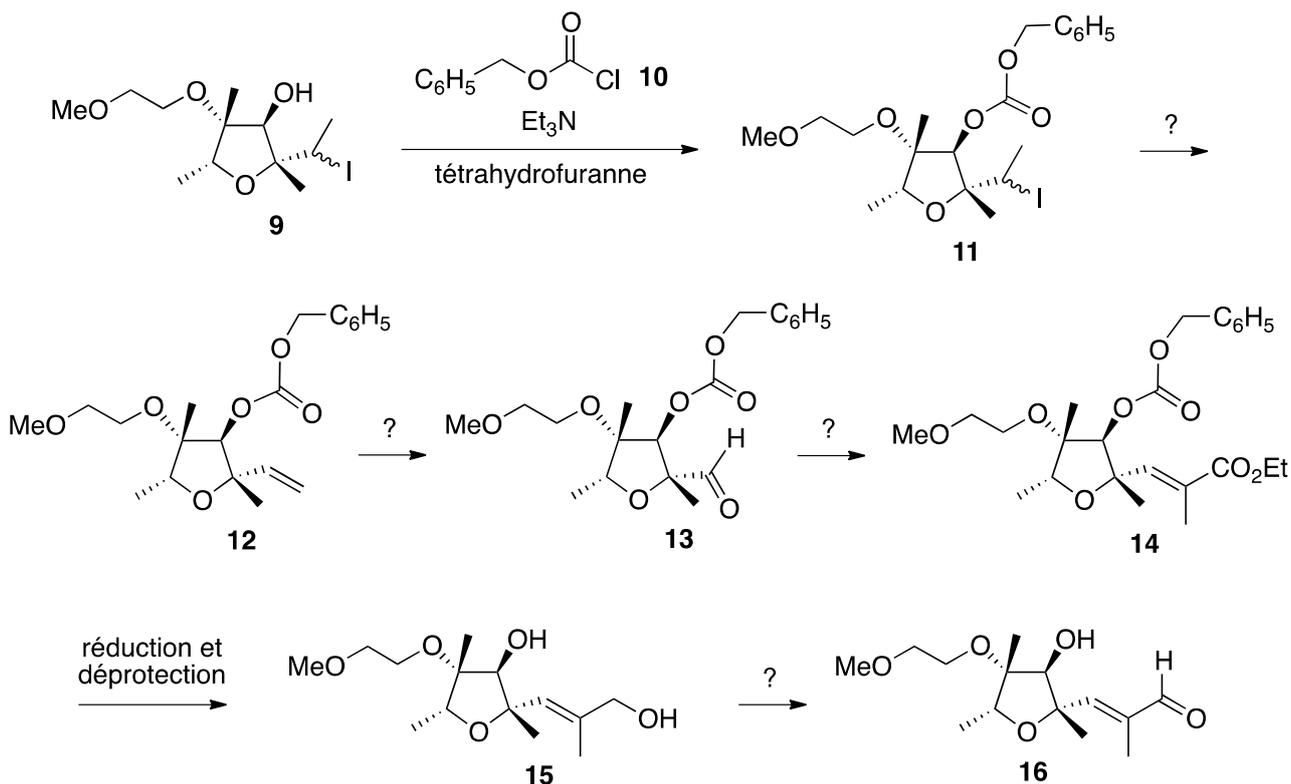


**Schéma 4**

**B1.8** Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de cette transformation (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

## B2. Synthèse de l'intermédiaire **16**

La synthèse de l'intermédiaire **16** est ensuite effectuée à partir du composé **9** en six étapes décrites ci-dessous (schéma 5) :



**Schéma 5**

**B2.1** Le composé **9** réagit avec le chlorure de benzyloxyméthanoyle **10** en présence de triéthylamine (Et<sub>3</sub>N) et conduit à la formation du produit **11**. Écrire le mécanisme réactionnel de la formation du produit **11**.

**B2.2** À quel mécanisme correspond la transformation du dérivé iodé **11** en composé **12** ? Proposer un réactif pour effectuer cette transformation.

**B2.3** En l'absence d'ozone, indiquer une méthode de formation de l'aldéhyde **13**, à partir du composé **12**.

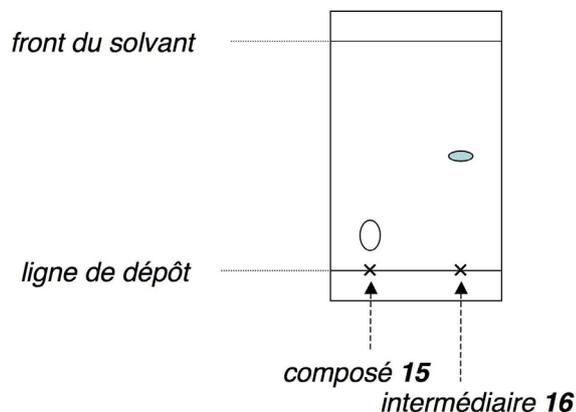
**B2.4** Proposer un réactif pour la formation du composé **14** à partir de l'aldéhyde **13**. Donner une méthode de préparation de ce réactif.

**B2.5** Proposer un réactif pour obtenir l'intermédiaire **16** à partir du composé **15**. Donner la composition de ce réactif. Représenter le produit secondaire de formule brute  $C_{14}H_{22}O_5$  également obtenu lors de cette réaction.

**B2.6** Quelle est la propriété de la double liaison de l'intermédiaire **16** ?

**B2.7** Les auteurs isolent l'intermédiaire **16** dont la pureté est analysée par chromatographie sur couche mince (CCM), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1H$ ) et spectroscopie infrarouge (IR).

**B2.7.1** L'analyse chromatographique de la pureté de l'intermédiaire **16** est effectuée en déposant sur une même plaque de gel de silice une petite quantité du composé **15** et de l'intermédiaire **16** en solution dans le dichlorométhane. Après élution avec un mélange tétrahydrofurane/dichlorométhane (proportion volumique = 1/4) puis révélation avec une solution de permanganate de potassium, la plaque chromatographique obtenue est la suivante (figure 1) :



**Figure 1**

À l'aide de la figure 1, calculer les rapports frontaux notés  $R_f$  pour le composé **15** et l'intermédiaire **16**. Justifier la position relative des taches correspondant au composé **15** et à l'intermédiaire **16** en rappelant succinctement le principe de la CCM.

**B2.7.2** L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **16** par spectroscopie RMN  $^1H$  est effectuée en comparant les spectres du composé **15** et de l'intermédiaire **16** obtenus à 360 MHz dans le chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ). Ces spectres présentent, entre autre, des signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques  $\delta$  (exprimés en ppm = partie par million), les multiplicités et le nombre d'hydrogènes correspondant sont donnés page suivante.

Composé **15** : 5,74 ppm (singulet, 1 H).

Intermédiaire **16** : 9,15 ppm (singulet, 1 H) et 6,69 ppm (singulet, 1 H).

Proposer une attribution de chacun des signaux à un proton caractéristique du composé **15** et de l'intermédiaire **16** en RMN  $^1\text{H}$ .

**B2.7.3** L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **16** par spectroscopie IR est effectuée en comparant les spectres d'absorption du composé **15** et de l'intermédiaire **16**. Ces spectres présentent, entre autre, des bandes d'absorption caractéristiques dont les nombres d'onde (exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ ) et les allures sont donnés ci-dessous :

Composé **15** :  $3\,450\text{ cm}^{-1}$  (intense et large).

Intermédiaire **16** :  $3\,435\text{ cm}^{-1}$  (intense et large) et  $1\,680\text{ cm}^{-1}$  (intense).

Proposer une attribution de chacune des bandes d'absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans le composé **15** et dans l'intermédiaire **16**.

### B3. Accès à la citréoviridine

La synthèse de la *citréoviridine* se poursuit. L'intermédiaire **16** est tout d'abord transformé en composé **20** comme suit (schéma 6) :

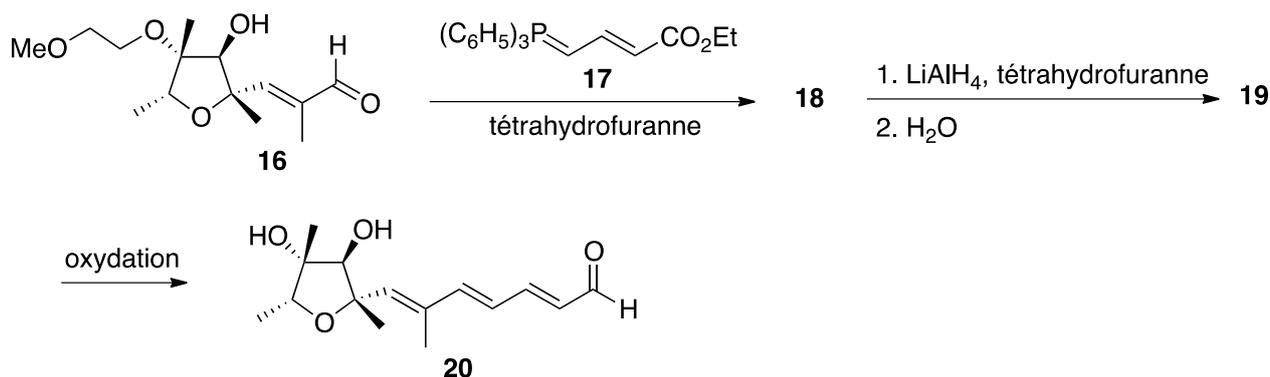
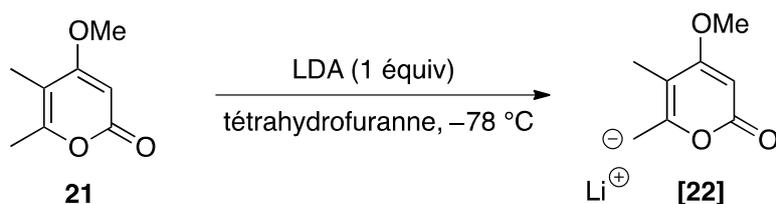


Schéma 6

**B3.1** La réaction du composé **16** avec l'ylure de phosphore **17** conduit à un unique composé **18** dont toutes les doubles liaisons ont une configuration (*E*). Dessiner le composé **18** en convention spatiale de Cram en justifiant la représentation.

**B3.2** Représenter le produit **19** en convention spatiale de Cram. À quel type de réaction correspond sa formation à partir du composé **18** ?

**B3.3** La suite de la synthèse nécessite la préparation de l'espèce organométallique [22] par action du diisopropylamide de lithium (LDA) sur la pyrannone **21** (schéma 7) :



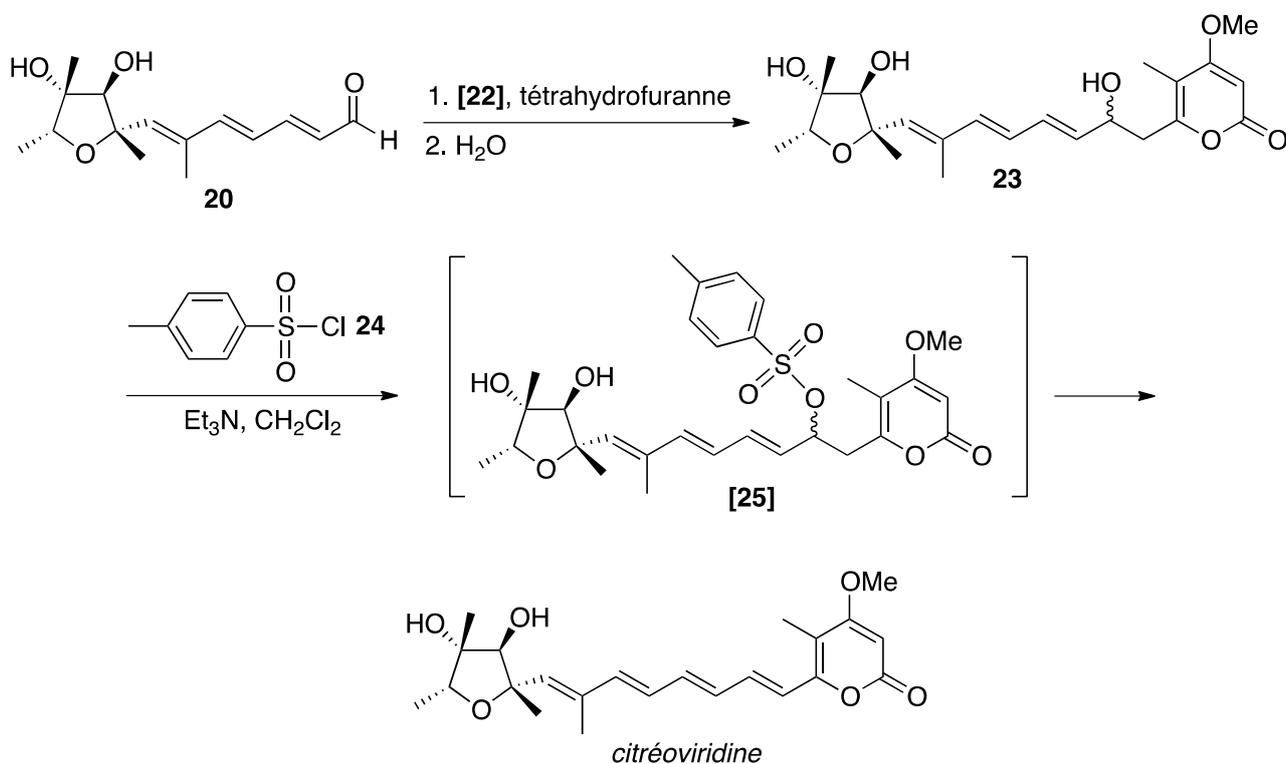
**Schéma 7**

**B3.3.1** Donner un réactif permettant de préparer le LDA à partir de la diisopropylamine  $((\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NH})$ . Quelles sont les propriétés du LDA ?

**B3.3.2** Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organométallique [22] à partir de la pyrannone **21**.

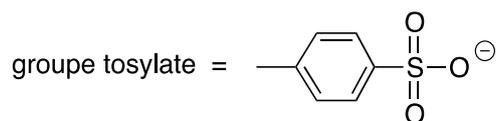
**B3.3.3** Écrire toutes les formes mésomères limites respectant la règle de l'octet pour la partie anionique de l'organométallique [22]. Justifier pourquoi la déprotonation de l'autre groupement méthyle porté par le cycle de la pyrannone **21** n'est pas observée.

L'accès à la *citréoviridine* est ensuite effectué en trois étapes à partir du composé **20** comme décrit ci-dessous (schéma 8) :



**Schéma 8**

**B3.4** Le groupe tosylate (figure 2) est un excellent groupe partant très utilisé en synthèse organique :



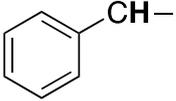
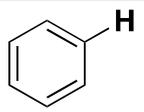
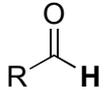
**Figure 2**

**B3.4.1** Justifier pourquoi le groupe tosylate est un excellent groupe partant.

**B3.4.2** Normalement, le composé obtenu par réaction entre un alcool et le chlorure de tosylate **24** est stable. Justifier pourquoi, lors de cette synthèse, l'intermédiaire **[25]** obtenu par réaction du composé **23** avec le chlorure de tosylate **24** n'est pas stable et conduit directement à la formation de la *citréoviridine*.

## Données spectrales :

RMN  $^1\text{H}$  : gamme de déplacements chimiques

Protons	$\delta$ (ppm)
$-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,7 - 2,4
	2,3 - 2,8
$\text{R}-\text{CO}_2-\text{CH}-$	3,5 - 4,5
$-\text{CH}-\text{N}-$	3,5 - 4,5
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 - 4,5
$\text{RCH}=\text{CHR}'$	5,0 - 6,8
	7,2 - 7,9
	10,3 - 9,1

Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
<b>O-H</b> alcool	3 200 - 3 600	Forte et large
<b>O-H</b> acide	2 500 - 3 300	Forte et large
<b>C=O</b> ester saturé	1 735 - 1 750	Forte
<b>C=O</b> ester conjugué	1 715 - 1 730	Forte
<b>C=O</b> aldéhyde saturé	1 700 - 1 710	Forte
<b>C=O</b> aldéhyde conjugué	1 680 - 1 690	Forte
<b>C=O</b> cétone	1 705 - 1 725	Forte
<b>C=O</b> cétone conjuguée	1 685 - 1 705	Forte
<b>C=O</b> acide	1 700 - 1 720	Forte
<b>C=O</b> carbamate ( $\text{ROCONR}'$ )	1 690 - 1 710	Forte
<b>C=C</b> alcène	1 640 - 1 690	Faible
<b>C=C</b> alcène conjugué	1 600 - 1 650	Faible

Fin de l'énoncé



**DOCUMENT-REPOSE**

**A RENDRE AVEC VOTRE COPIE**

Compléter le schéma de la pile ci-dessous en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions  $H^+$  seront considérés dans l'électrolyte.

**Schéma de la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air**

