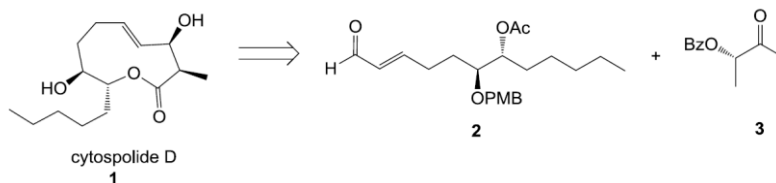
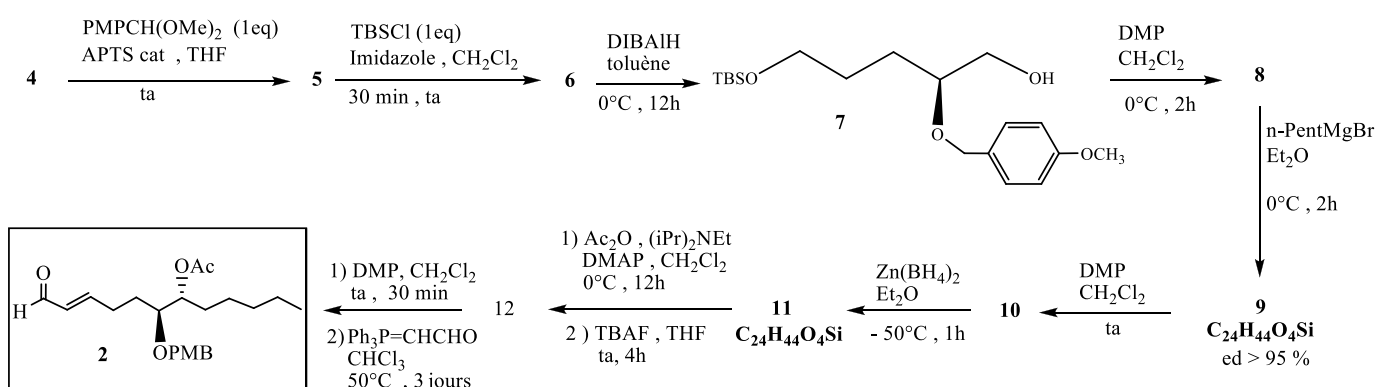


E7. On se propose ici d'étudier la synthèse du cytospolide D **1** à partir des synthons **2** et **3** (Schéma 1). Le cytospolide D **1** fait partie d'une famille de composés isolés en 2011 à partir du champignon *Cytospora* sp. qui pousse sur les feuilles de l'arbuste *Ilex canariensis*. Une analyse rétrosynthétique conduit aux synthons **2** et **3** représentés dans le schéma 1.

Schéma 1 – Rétrosynthèse du cytospolide D **1**

On s'intéresse ici à la synthèse du synthon **2** à partir du (S) –pentane-1,2,5-triol **4** (schéma 2)

Schéma 2 – Synthèse du synthon **2**

1. la première étape consiste en une transacétalisation. Donner la formule du composé **5**.

En réalité deux isomères **5a** et **5b** sont formés dans les proportions 2 : 1 ; indiquer la relation d'isométrie entre **5a** et **5b**.

2. TBSCl est un réactif largement utilisé lors de la protection des alcools sous forme d'éther silylé ; la déprotection se fait sélectivement par une solution de fluorure.

2a-Citer un autre groupe protecteur pour les alcools ; indiquer dans le cas cité les conditions opératoires lors de l'étape de protection et lors de l'étape de déprotection.

Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'interpréter la formation du composé **6**, sans considérer la stéréochimie.

2b-La transformation du composé **5** en composé **6** est réalisée à partir du mélange des deux isomères **5a** et **5b**. Sous quelle forme le produit **6** est-il isolé ?

3. Dans quel type de réaction intervient généralement le DIBAL-H ?

Proposer un mécanisme interprétant la formation du composé **7** s'accompagnant de la transformation d'un groupe PMP en un groupe PMB.

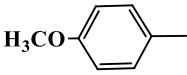
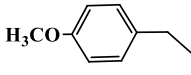
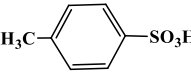
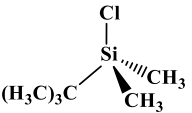
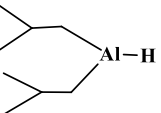
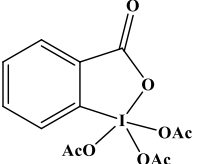
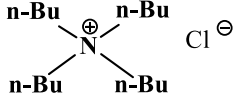
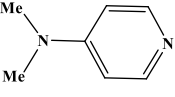
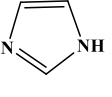
4. Lors de l'étape **8** → **9**, justifier l'utilisation de l'éthoxyéthane comme solvant.

5. Donner la structure, en représentation du Cram, des composés **8**, **9**, **10** et **11**.

Donner, en justifiant votre réponse, la relation d'isométrie entre les composés **9** et **11**.

6. Lors de la transformation du composé **11** en composé **12**, la première étape consiste en une estérification. Sous d'autres conditions, cette estérification peut être réalisée en l'absence de DMAP ; donner alors le mécanisme. La DMAP est qualifiée de « catalyseur nucléophile » ; interpréter.

Abréviations :

PMP Para- méthoxyPhényl	PMB Para-méthoxyBenzyl	APTS Acide para toluène sulfonique	TBSCl Chlorure de tert-butyl diméthylsilyle	DIBAlH Disolbutyl aluminohydrure
				
DMP Periodinane de Dess – Martin	TBAF Fluorure de tétrabutylammonium	DMAP Diméthylaminopyridine	Imidazole	
				

E8. Une enzyme E catalyse la fermentation d'un substrat A pour produire un composé B. Cette transformation est modélisée par l'équation : $A \rightarrow B$.
On considère un RPAC dont le flux d'entrée est caractérisé par un débit $Q = 25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et une concentration en réactif $C_{A,e} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On travaille en régime permanent.
On note r la vitesse volumique de disparition de A .

1. On suppose que la fermentation $A \rightarrow B$ est d'ordre 1 .Etablir alors l'expression du temps de passage τ en fonction du taux de conversion X du composé A .

2. En réalité la cinétique de la fermentation $A \rightarrow B$ n'admet pas d'ordre et la vitesse volumique de disparition de A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ s'exprime par la relation suivante :

$$r_{d,A} = \frac{0,1 \times C_A}{1 + 0,5 \times C_A}$$

Déterminer le volume du RPAC nécessaire pour que le taux de conversion du réactif A soit de 95%.
Déterminer alors le temps de passage.

E9. La récupération d'or métallique dépend de l'origine et de l'état de dégradation mécanique des gisements.

Cas des gisements primaires, non découverts par l'érosion : procédé d'amalgamation.

Données :

	Au gaz	Au solide
$\Delta_f H^\circ \text{ kJmol}^{-1}$	366	0
$S^\circ \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	180,4	47,4

P° désigne la pression standard ; $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_f H^\circ$ et S° sont considérées comme indépendantes de la température.

Le minerai finement broyé est mis en contact avec du mercure liquide qui dissout l'or métallique. On obtient un amalgame. On suppose que dans cet amalgame, la fraction molaire de l'or est égale à 0,05.

L'amalgame est chauffé à 630K dans un volume fermé. Le mercure, plus volatile que l'or, passe entièrement à l'état de vapeur et on isole une pépite artificielle (or solide pur) en équilibre avec un gaz constitué de vapeur de mercure et de vapeur d'or. La pression totale de ce gaz est égale à 1bar.

1) A la température T , exprimer le potentiel chimique d'un solide sous la pression P en fonction du potentiel chimique de ce solide dans l'état standard ; on considérera comme négligeable l'influence de la pression.

2) A la température T , exprimer le potentiel chimique d'un gaz considéré comme parfait, en fonction du potentiel chimique de ce gaz dans l'état standard et de sa pression partielle P_1 .

3) Que peut-on dire des potentiels chimiques du solide et de la vapeur quand les deux phases sont en équilibre? En déduire la valeur de la pression de vapeur de l'or en équilibre avec la pépite d'or solide apparue dans le récipient à 630K.

4) La perte d'or par évaporation est-elle négligeable? Justifier la réponse en calculant

a) la pression du mercure dans la phase vapeur.

b) le quotient des quantités d'or et de mercure (exprimées en moles) dans la phase vapeur

c) le quotient de la quantité d'or et de la quantité d'or initialement utilisé.

5) Quand une goutte de mercure tombe sur un bijou en or, il se forme immédiatement un amalgame. Que peut-on faire pour « réparer » cet incident?
