DS n°6
CONCOURS BLANC

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

Problème n°1 : Autour du calcium (CCP PC 2015 partie A)

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium $CaCO_3$. Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents… Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

A1 Atomistique

A1.1 Préciser la composition du noyau de l'atome de calcium $^{40}_{20}Ca$.

A1.2 Écrire la configuration électronique du calcium $^{40}_{20}Ca$ dans son état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du calcium et sa position (colonne et période) dans la classification périodique.

A2 Radioactivité et datation K-Ar (cf. document 1)

Soit un nucléide M, se décomposant selon un seul mode de désintégration nucléaire d'ordre 1, de constante de vitesse k et de période radioactive (ou temps de demi-vie) T. On notera $P_M(0)$ la population de ce nucléide M à la date $t = 0$ et $P_M(t)$ celle à la date t.

A2.1 Établir en fonction du temps t la loi d'évolution $P_M(t)$ de la population en nucléide M. En déduire la relation entre k et T.

A2.2 En tenant compte des deux principaux modes de désintégration nucléaire du potassium $^{40}_{19}K$ présentés dans le document 1, établir l'équation différentielle portant sur la population $P_K(t)$. En déduire la loi d'évolution $P_K(t)$.

A2.3 Établir de même la loi d'évolution $P_{Ar}(t)$. Retrouver la relation (**1**), présentée dans le document 1, entre $P_K(t)$ et $P_{Ar}(t)$.

A2.4 À partir de l'étude du rapport $\frac{P_K(0)}{P_K(t)}$, établir la relation (**2**) présentée dans le document 1 et permettant de dater un échantillon de roche. Estimer l'âge de la cendre volcanique de Okote.

A3 Cristallochimie

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée Ca_α, de paramètre de maille *a*.

A3.1 Représenter les positions des centres des atomes de calcium projetées sur une des faces de la maille cubique. Préciser leur côte, exprimée en fraction du paramètre de maille *a*, sur un axe perpendiculaire à cette face.

A3.2 Indiquer la coordinence et le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure Ca_α. Ecrire la relation entre le paramètre de maille *a* et le rayon métallique du calcium R(Ca).

A3.3 Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure Ca_α. Indiquer leur nombre par maille conventionnelle.

A3.4 Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ? La réponse à cette question nécessite une argumentation qui s'appuie sur le calcul de grandeurs pertinentes réalisé à l'aide des données numériques regroupées en fin de sujet (page 14).

A4 Diagramme de phases calcium-magnésium

Le diagramme de phases isobare (P = 1,0 bar) solide-liquide simplifié des mélanges calcium-magnésium est représenté à la figure 1. Ce diagramme fait apparaître une phase solide particulière notée **C**. La composition des mélanges est donnée en fraction massique en magnésium notée *w*(Mg).

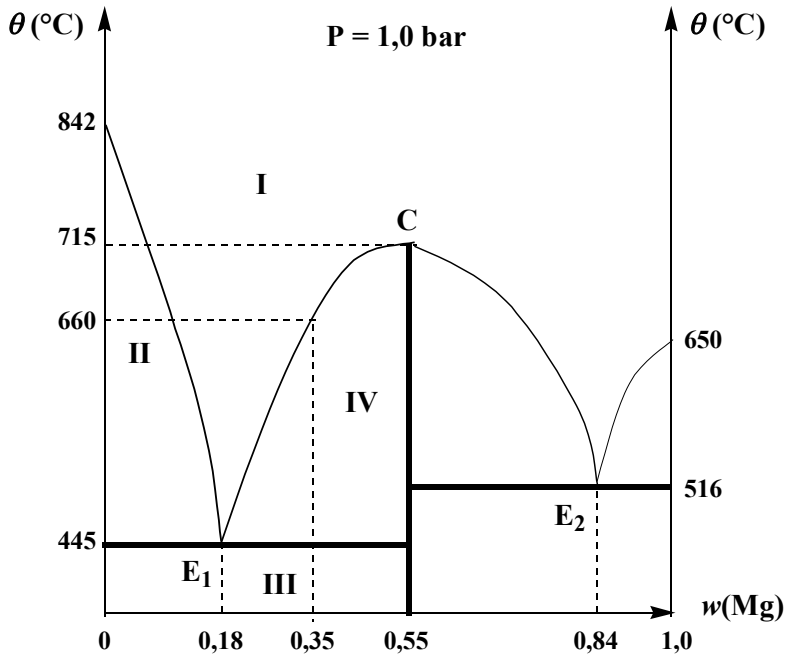


Figure 1 - Diagramme de phases isobare solide-liquide du calcium-magnésium (P = 1,0 bar)

A4.1 Quel nom donne-t-on au solide **C** de fraction massique en magnésium *w*(Mg) = 0,55 ? Quelle est sa composition chimique ?

A4.2 Indiquer la nature et la composition des différentes phases des domaines notés **I** à **IV**.

A4.3 Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique, pour un refroidissement isobare de 900 °C à 300 °C, d'un mélange de fraction massique $w(\mathrm{Mg}) = 0{,}35$. Préciser les valeurs de la température aux ruptures de pente et les phénomènes observés au cours de ce refroidissement. Justifier les pentes relatives des portions de cette courbe.

La réduction de l'oxyde de magnésium MgO par du calcium liquide peut être réalisée à haute température selon la transformation d'équation :

$$\mathrm{MgO_{(s)}} + \mathrm{Ca_{(\ell)}} \rightarrow \mathrm{Mg_{(\ell)}} + \mathrm{CaO_{(s)}}$$

A4.4 Est-il intéressant d'utiliser un excès de calcium pour obtenir du magnésium solide pur après refroidissement ? Justifier qualitativement votre réponse.

A5 Solubilité du carbonate de calcium (cf. document 2)

A5.1 Les longueurs des liaisons CO de l'anion carbonate sont identiques. Interpréter ce résultat et prévoir la géométrie autour de l'atome central.

A5.2 Écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 298 K exprimée en $\mathrm{mg.L^{-1}}$. Commenter.

A5.3 Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

A5.4 En tenant compte dans cette question des propriétés basiques des ions carbonate, exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.

A5.5 En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

A6 Calcination du carbonate de calcium (cf. document 3)

A6.1 Écrire l'équation de la réaction de calcination du carbonate de calcium en oxyde de calcium présentée dans le document 3.

A6.2 Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.

A6.3 Calculer, à l'aide des grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1, page 14), l'enthalpie standard $\Delta_r H°$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S°$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1 000 K. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

A6.4 Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenue à 1 000 K ?

A6.5 Justifier, grâce aux informations fournies dans ce sujet et aux grandeurs thermodynamiques déjà calculées ou calculables, que la température à l'intérieur du four à chaux doit être maintenue au-dessus de 1 000 K.

A6.6 Commenter le texte, notamment les éléments en gras, du document 3, en écrivant les équations des transformations chimiques évoquées et en utilisant certaines grandeurs fournies dans les données numériques (cf. Table 1).

Document 1 - Radioactivité et datation K-Ar

Le noyau du potassium ${}^{40}_{19}K$ se transforme selon deux modes principaux de désintégration nucléaire ayant lieu simultanément et modélisés par les équations suivantes :

${}^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{0}\tilde{\upsilon}_e$ (antineutrino)

de constante de vitesse k_1 et de temps de demi-vie $T_1 = 1{,}40.10^9$ années ;

${}^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{0}\upsilon_e$ (neutrino)

de constante de vitesse k_2 et de temps de demi-vie $T_2 = 11{,}9.10^9$ années.

On rappelle que :

- la période radioactive ou temps de « demi-vie » T_i est la durée au terme de laquelle la population initiale de nucléides a été divisée par deux ;
- l'ordre d'une transformation nucléaire vaut 1.

Le potassium ${}^{40}_{19}K$ est présent dans les laves volcaniques en fusion. Sous l'effet de la chaleur, la roche fond, devient de la lave et libère alors l'argon. En refroidissant, la lave se solidifie à la date $t = 0$. Elle contient alors du potassium ${}^{40}_{19}K$ mais pas d'argon. Le dosage par spectrométrie de masse, à une date t, des quantités d'argon et de potassium ${}^{40}_{19}K$ emprisonnées dans le réseau cristallin des laves solidifiées permet alors de dater ce type de roches.

On note :

- $P_K(t)$ et $P_{Ar}(t)$, le nombre de nucléides présents dans les roches issues de laves solidifiées, respectivement en potassium ${}^{40}_{19}K$ et argon à la date t ;
- $P_K(0)$ est le nombre de nucléides ${}^{40}_{19}K$ à la date $t = 0$ de solidification de la roche.

On établit la relation (**1**) en ne tenant compte que des deux principaux modes de désintégration nucléaire du noyau de potassium ${}^{40}_{19}K$:

$$P_K(0) = P_K(t) + \frac{k_1 + k_2}{k_2} P_{Ar}(t) \qquad \text{relation (1).}$$

En supposant que le rapport $\frac{k_1 + k_2}{k_2} \times \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)}$ est suffisamment faible devant 1, on établit la relation (**2**) permettant de dater un échantillon de roche :

$$t \approx \frac{1}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)} \qquad \text{relation (2).}$$

L'analyse par spectrométrie de masse des cendres volcaniques provenant de Okote en Ethiopie a donné $8{,}6.10^{16}$ atomes de potassium ${}^{40}_{19}K$ et $8{,}3.10^{12}$ atomes d'argon ${}^{40}_{18}Ar$ par gramme de cendre.

Extraits de l'article *La méthode de datation potassium-argon* (*Planète Terre,* octobre 2003)
http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/datation-k-ar.xml

Document 2 - Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Le carbonate de calcium est très faiblement soluble dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 20 $mg.L^{-1}$ à 25 °C) mais beaucoup plus soluble dans l'eau chargée en dioxyde de carbone.

Une part importante du dioxyde de carbone libéré dans l'atmosphère par la combustion d'énergies fossiles, en se dissolvant dans l'océan, entraîne une diminution du pH. Cette évolution du pH est nocive pour les organismes marins et notamment les récifs coraliens. Elle conduit ainsi à une dégradation de tout un écosystème.

Extraits de l'article Wikipédia *Carbonate de calcium* (décembre 2014)
http://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate%20de%20calcium?oldid=109635585

Document 3 - Le four à chaux

L'oxyde de calcium CaO ou « chaux vive » et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou « chaux éteinte » sont utilisés depuis l'Antiquité en construction pour réaliser des mortiers, des enduits ou des badigeons de mur. La chaux est également utilisée dans l'agriculture pour assécher et détruire des matières organiques riches en eau ou comme protection des arbres fruitiers.

L'oxyde de calcium CaO est obtenu par calcination du carbonate de calcium $CaCO_3$ solide réalisée à température élevée dans des fours à chaux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement gazeux. Les anciens fours à chaux ou chaufour étaient d'imposantes constructions, de forme cylindrique et avaient une large paroi intérieure le plus souvent revêtue de briques. Grâce à la **pierre calcaire** qui était réduite en petits morceaux, on pouvait obtenir de la chaux. Le four était alimenté par son ouverture située en haut (appelée le *gueulard*) dont une rampe permettait le plus souvent l'accès.

Les chaufourniers alternaient les lits de pierre et de **charbon** pour le remplir au maximum. Du bois était apporté au pied du bâtiment pour assurer la **mise à feu**. Le chaufournier devait alors maintenir une température supérieure à 1 000 K, tout en alimentant le four en pierre calcaire et en entretenant le feu.

Une fois la cuisson faite, la chaux était récupérée grâce à une ouverture basse du four appelée l'*ébraisoir*. La **chaux vive** était alors **éteinte** dans une fosse adjacente à l'aide d'une grande quantité d'eau, le plus souvent à l'aide de canalisations provenant d'une rivière voisine. La chaux éteinte était par la suite placée dans des barils avant d'être utilisée en maçonnerie.

Extraits de l'article Wikipédia *Four à chaux* (décembre 2014)
http://fr.wikipedia.org/wiki/Four%20%C3%A0%20chaux?oldid=111638372

Données numériques

Rayon métallique en pm : R(Mg) ≈ 150 ; R(Ca) ≈ 200
Paramètre de maille : a = 560 pm pour la structure Ca_α
Masse molaire en g.mol^{-1} : C : 12 ; O : 16 ; Mg : 24 ; Ca : 40
Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6{,}0 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R ≈ 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Température de fusion : $T_{fus}(CaCO_3) \approx 1\,100$ K ; $T_{fus}(CaO) \approx 2\,850$ K

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ et entropies molaires standard S_m° à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H°$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
$CaO_{(s)}$	- 600	105
$CaCO_{3(s)}$	- 1 100	225
$CO_{2(g)}$	- 350	270
$O_{2(g)}$	0	205

Table 1 - Tableau d'enthalpies standard de formation et d'entropies molaires standard

Valeurs numériques :
$ln\,2 \approx 0{,}7$; $ln\,1{,}4 \approx 0{,}3$; $\sqrt{2} \approx 1{,}4$; $\sqrt{3/2} \approx 1{,}2$; $\sqrt{3} \approx 1{,}7$; $10^{-0{,}2} = 0{,}63$

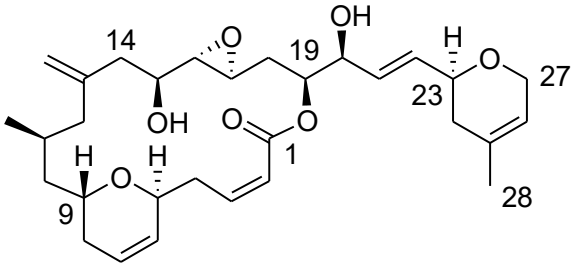
Constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K :
$K_s = 10^{-8{,}4}$

Constantes d'acidité des couples acido-basiques de l'acide carbonique [H_2CO_3] à 298 K :
$Ka_1 = 10^{-6{,}4}$ et $Ka_2 = 10^{-10{,}3}$

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K :
$K_e = 10^{-14}$

Problème n°2 : Le laulimalide (CCINP PC 2013 Partie B)

Dans un effort de recherche de nouveaux agents anti-cancéreux, le ***laulimalide 1***, macrolide marin inhibiteur potentiel de prolifération de cellules, a été récemment identifié. Ce problème aborde une synthèse de l'un des principaux fragments du ***laulimalide 1***, le fragment C1-C14 :



***laulimalide* 1**

2.1 Etude stéréochimique du (-)-citronellol

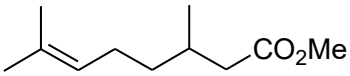
Le fragment C1-C14 est formé à partir du (-)-citronellol ou (3*S*)-3,7-diméthyloct-6-èn-1-ol, noté **2**, présent dans les essences de géranium ou de citronnelle.

2.1.1 Représenter le (-)-citronellol ou (3*S*)-3,7-diméthyloct-6-èn-1-ol **2**. Justifier votre réponse.

2.1.2 A quelle propriété physique est liée ce signe (-) ? Pourquoi **2** présente-t-il une telle propriété physique ?

2.2 Transformation du (-)-citronellol

Le (-)-citronellol **2** est oxydé de façon « totale » par le réactif de Jones en **3**. L'acide carboxylique **3** obtenu, mis en solution dans le méthanol, est traité par de l'acide phosphorique H_3PO_4, pour conduire à l'ester **4**, dont la représentation topologique plane est donnée ci-après :



4

Le spectre infrarouge de **4** présente, entre autre, une bande large centrée vers 2 900 cm^{-1} et deux bandes plus fines à 1 735 et 1 660 cm^{-1}.

Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H de **4** présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,1	doublet	3 H
H_b	1,0 - 1,2	multiplet	3 H
H_c	1,6	singulet	6 H
H_d	2,2	doublet	2 H
H_e	2,3	multiplet	2 H
H_f	3,3	singulet	3 H
H_i	5,1	triplet	1 H

2.2.1 Représenter les formules topologiques spatiales de **3** et **4** en adoptant la convention de Cram.

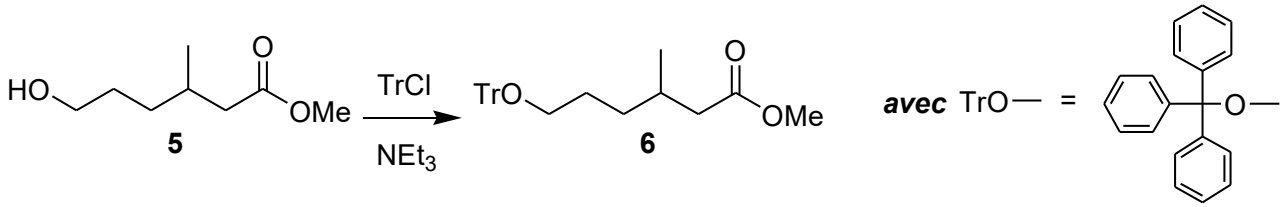
2.2.2 Attribuer les signaux observés en RMN pour les différents protons notés H_a - H_i de **4**. Justifier la multiplicité des signaux à 1,1 ppm et 5,1 ppm.

2.2.3 Ecrire le mécanisme de la réaction **3** → **4**. Comment améliorer le rendement de cette réaction de synthèse de **4** à partir des réactifs cités ?

2.3 Ozonolyse et tritylation

L'action de l'ozone dans le méthanol à – 78° C, suivie de l'addition d'un excès de tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$, transforme l'ester **4** en **5** représenté ci-dessous et en propan-2-ol, ce dernier étant éliminé lors de l'hydrolyse. L'action de l'ozone dans le méthanol donne un résultat similaire à celui de la réaction de Lemieux-Johnson.

5, mis en solution dans la triéthylamine NEt_3, en présence de chlorure de triphénylméthane ou chlorure de trityle, noté TrCl, conduit à **6** :



2.3.1 Expliquer la formation du composé **5**.

2.3.2 Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **5** en **6**. Justifier votre réponse.

2.4 Action de l'hydrure de diisobutylaluminium

L'hydrure de diisobutylaluminium ou DIBAl-H, de formule semi-développée $(Me_2CHCH_2)_2Al\text{-}H$, permet de réduire de façon « ménagée » la fonction ester.
6 est ainsi transformé en **7** par action du DIBAl-H.

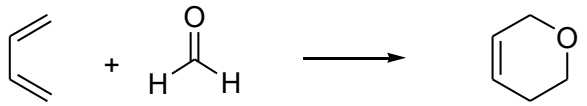
7 présente, entre autre, en spectroscopie IR (Infrarouge) une bande intense vers 1 720 cm^{-1} et, en spectroscopie RMN ^1H, un singulet vers 10 ppm.

2.4.1 Nommer la fonction organique obtenue par réduction « ménagée » de l'ester **6** par le DIBAl-H.

2.4.2 Représenter la formule topologique spatiale de **7**. Attribuer les signaux observés en spectroscopie IR et RMN ^1H.

2.5 Formation du cycle dihydropyranyle

Le méthanal et le butadiène peuvent conduire à la formation d'un hétérocycle présentant un cycle dihydropyranyle représenté ci-après :

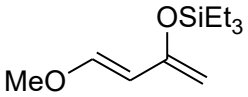


cycle dihydropyranyle

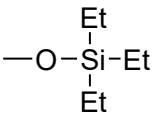
Ce même type de transformation, réalisé entre **7** et le diène **9** représenté ci-dessous et menant au composé **10**, est utilisé pour former le cycle dihydropyranyle présent dans le fragment C1-C14 du ***laulimalide*** **1**.

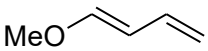
Nous allons étudier cette réaction de formation du cycle dihydropyranyle sur une réaction modèle entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. On obtient alors les produits **11** et **11bis**.

Les orbitales frontières du méthanal et du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène sont précisées dans les données en page 14. On suppose que ces réactions ont lieu sous contrôle orbitalaire.



9

avec $-OSiEt_3$ = 



(*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène

2.5.1 Représenter les formules topologiques planes des deux produits **11** et **11bis**. Quel type d'isomérie existe-t-il entre ces deux composés ?

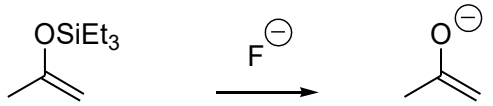
2.5.2 Identifier les orbitales frontières mises en jeu dans la réaction entre le méthanal et le (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Justifier votre réponse.

2.5.3 Prévoir, sous contrôle orbitalaire, lequel des deux composés **11** ou **11bis** est obtenu préférentiellement. Justifier votre réponse.

2.5.4 Ecrire la formule topologique plane du composé **10**, préférentiellement obtenu lors de la réaction entre le diène **9** et le composé **7** en supposant une même régiosélectivité que celle observée pour la réaction modèle.

2.6 Ether d'énol silylé

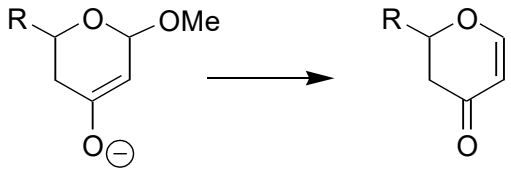
L'action de sels de fluorure sur un éther d'énol silylé conduit à la formation d'un énolate :



éther d'énol silylé **énolate**

2.6.1 Proposer un mécanisme réactionnel, en deux étapes élémentaires, pour cette réaction sachant qu'un intermédiaire de réaction où le silicium est pentavalent est formé dans la première étape. Comment justifier qu'un tel intermédiaire puisse se former ?

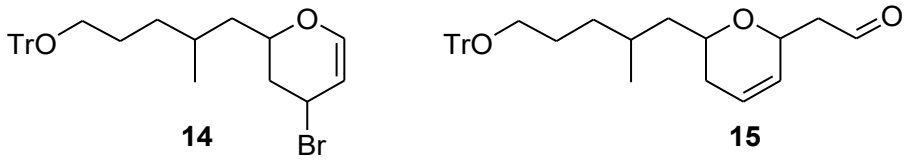
2.6.2 Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation suivante :



2.6.3 En déduire la structure plane du composé **12** obtenu par traitement de **10** par des sels de fluorure.

2.7 Réarrangement

L'action de tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ dans le méthanol en présence de chlorure de cérium $CeCl_3$, permet de réduire sélectivement la fonction carbonyle de **12**. On obtient alors le composé **13**. Celui-ci, traité par le tribromure de phosphore PBr_3, conduit à **14** représenté ci-dessous. Ce dernier est alors transformé en **15** par action de l'éthanal en présence d'une base forte :



2.7.1 Ecrire la formule topologique plane de **13**.

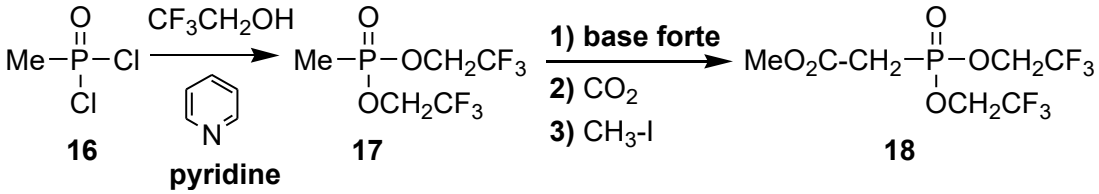
2.7.2 PBr_3 est un réactif permettant le passage d'un alcool à un composé bromé. Cependant le tribromure de phosphore est toxique. Proposer deux façons de convertir un alcool en composé bromé. Ces deux voies de synthèse sont-elles réalisables sur le composé **13**.

2.7.3 Ecrire la structure de l'intermédiaire ionique formé à partir d'éthanal en milieu basique.

2.7.4 Proposer un mécanisme pour le passage de **14** à **15** sachant que cette réaction est d'ordre 1. Justifier votre réponse.

2.8 Fonctionnalisation de chaîne

L'oxyde de dichlorométhylphosphine **16** est traité par un excès de 2,2,2-trifluoroéthanol en présence de pyridine. Le composé **17** alors obtenu est mis en présence d'une base forte, puis de dioxyde de carbone. En fin de réaction, l'ajout d'un excès d'iodométhane conduit à **18** :



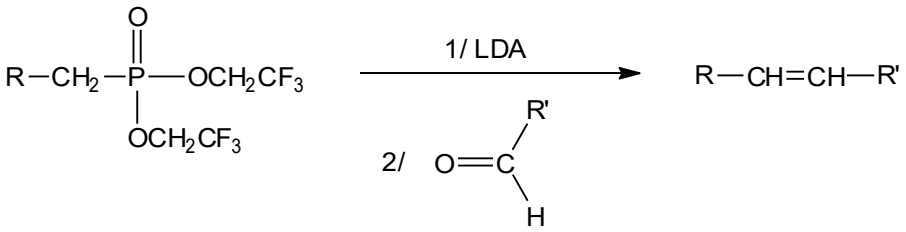
2.8.1 Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **16** en **17** en admettant que **16** est l'analogue d'un chlorure d'acyle.

2.8.2 Proposer une structure de l'intermédiaire de réaction monoanionique alors formé par action d'une base forte sur **17**.

2.8.3 Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation de **17** en **18**.

L'action de LDA (diisopropylamidure de lithium) sur **18**, mis en solution dans le THF, conduit, après l'addition de l'aldéhyde **15**, au composé **19** selon une réaction analogue à celle de Wittig. Seul le stéréoisomère, pour lequel la double liaison C=C formée est de configuration *Z*, est isolé.

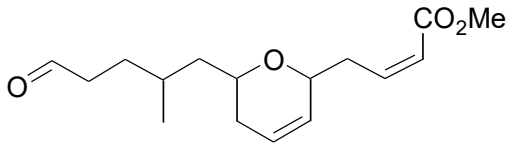
La réaction permet de former un alcène selon :



2.8.4 Préciser l'action du LDA sur le composé **18**. Ecrire la structure de l'intermédiaire anionique formé.

2.8.5 Représenter la formule topologique du composé **19**.

L'hydrolyse acide de **19** conduit à l'alcool **20** qui est oxydé en aldéhyde **21** :



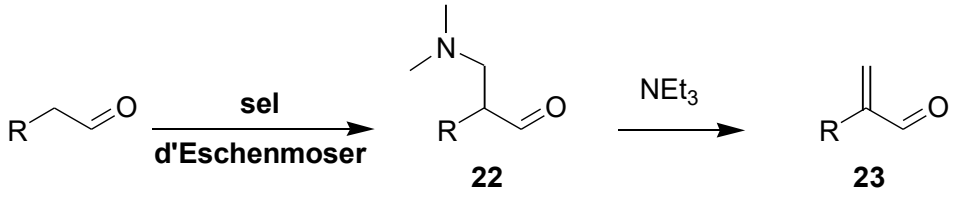
21

2.8.6 Proposer un mécanisme pour l'hydrolyse acide de **19** en alcool **20**.

2.8.7 Nommer et préciser la composition du réactif qui permet de réaliser la transformation de cet alcool **20** en aldéhyde **21**.

2.9 Formation et réactivité du sel d'Eschenmoser

Le sel d'Eschenmoser $Me_2\overset{\oplus}{N}{=}CH_2$, $\overset{\ominus}{Cl}$ est préparé à partir de méthanal et de diméthylamine Me_2NH en présence d'acide chlorhydrique. En milieu acide, le sel d'Eschenmoser permet de transformer un aldéhyde, de structure générale R-CH_2-CHO, en un composé **22** représenté ci-dessous. Ce dernier, en présence de triéthylamine NEt_3, est transformé en énal **23** :



Cette même séquence réactionnelle est appliquée à l'aldéhyde **21** qui est transformé en fragment C1-C14 du ***laulimalide*** **1**.

2.9.1 Proposer un mécanisme pour la formation du sel d'Eschenmoser. Indiquer, en s'appuyant sur une autre forme mésomère, le site électrophile potentiel de ce sel.

2.9.2 Sachant qu'en milieu acide un aldéhyde est en équilibre avec sa forme énol, proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de **22** puis de **23**.

2.9.3 En déduire la formule topologique plane du fragment C1-C14 formé selon cette séquence réactionnelle.

Données à 298 K :

DONNÉES SPECTRALES *:*

DONNÉES RMN ^{1}H : GAMME DE DÉPLACEMENTS CHIMIQUES δ

PROTON H	**-CH-C-**	**-CH-CO-**	**-CH-C=C-**	**-CH-C=O**	**-CH-OR**	**-CH=C-**	**-CH=O**
δ (PPM)	**0,9 - 1,3**	**2,0 - 3,0**	**1,6 - 2,5**	**2,0 - 2,2**	**3,3 - 3,7**	**4,5 - 6,0**	**9,5 - 10,0**

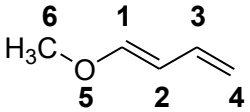
Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques groupes fonctionnels

liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 - 1 620	1 710 - 1 780

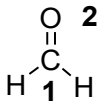
Orbitales frontières du (*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène et du méthanal :

Les orbitales frontières sont calculées par la méthode de Hückel.
Les paramètres α et β donnant les énergies des orbitales moléculaires sont des paramètres négatifs.
Les coefficients donnés dans les tableaux correspondent à la contribution des orbitales atomiques $2p_z$ dans chaque orbitale moléculaire.
L'axe z est orthogonal au plan contenant les molécules.

(*E*)-1-méthoxybuta-1,3-diène



Energie	α + 0,47β	α – 0,71β
C(**1**)	0,50	0,61
C(**2**)	0,47	– 0,29
C(**3**)	– 0,28	– 0,41
C(**4**)	– 0,60	0,58
O(**5**)	– 0,30	– 0,19
CH_3(**6**)	0,11	0,04



méthanal

Energie	α + 1,62β	α – 0,62β
C(**1**)	0,53	0,85
O(**2**)	0,85	– 0,53