

DS de Chimie 5 - 14 mars

Sujet 2

- Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points.
- 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. *
- L'utilisation de la calculatrice est autorisée.
- Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, résultats encadrés, rappel des numéros de questions, espace d'au moins 2 lignes entre chaque réponse ou trait sur toute largeur pour séparer deux réponses.
- ☞ Le non respect de ces consignes de présentation entraînera l'absence de correction et d'évaluation de la copie.

Première partie Synthèse totale asymétrique de la (-)-Spirochensilide A

Les questions portant une étoile (*) demandent l'écriture d'un mécanisme réactionnel. Un soin particulier est attendu dans l'écriture de ces mécanismes; les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R, R', R''... en précisant la simplification effectuée).

Des données pertinentes pour les différentes parties sont fournies en annexe à la fin du sujet.

La Spirochensilide A appartient à une classe de produits naturels possédant un noyau spirocyclique (au niveau du carbone 1). Elle a été isolée par Gao et ses collègues à partir de l'*Abies chensiensis*, une plante chinoise. Les extraits de cette plante présentent diverses activités biologiques, notamment des activités anti-tumorales, anti-microbiennes, anti-ulcérogènes, anti-inflammatoires, anti-hypertensives, anti-tussives et des activités sur le système nerveux central. On se propose dans cette partie d'étudier la synthèse totale asymétrique de cette molécule, réalisée par l'équipe de Gao en 2020.

Des documents sont disponibles en annexe pour les réponses aux différentes questions de cette partie. On encourage le candidat à s'appropriier ces documents avant le début de cette partie et à y revenir régulièrement.

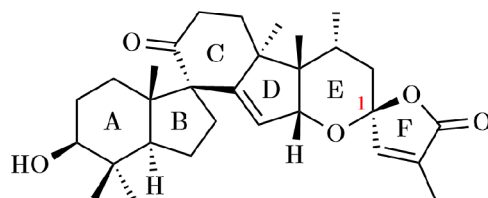


FIGURE 1: Structure de la (-)-Spirochensilide A

Q. 1 Donner le nombre de carbones asymétriques de la Spirochensilide A puis indiquer le nombre de stéréoisomères de configuration que cette molécule possède *a priori*.

Q. 2 Donner la configuration du carbone asymétrique noté 1 en justifiant la réponse.

1.1 Préparation d'un époxyde fonctionnalisé pour l'obtention des cycles A et B

La synthèse débute par l'obtention de l'époxyde **7** à partir du composé **1** énantiomériquement pur selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 2.

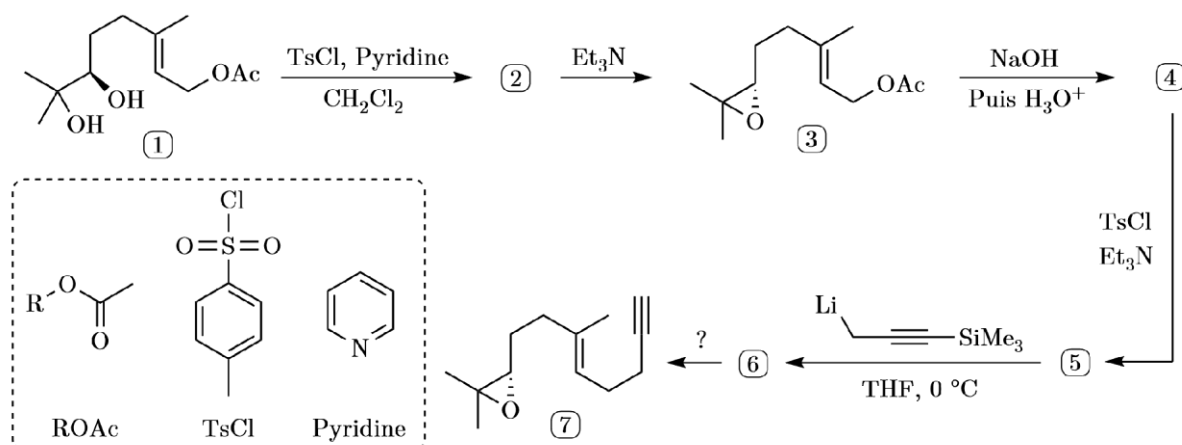


FIGURE 2: Obtention de l'époxyde **7**

Q.3. (*) Par analogie avec la réaction de formation d'un ester à partir d'un chlorure d'acyle, proposer une structure ainsi qu'un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **2**. Justifier la régiosélectivité.

Q.4. (*) Après avoir rappelé le pK_a de la triéthylamine, proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention du composé **3**.

Le spectre RMN ¹H du composé **3** est le suivant : δ 1.34-1.44 (s, 6H), 1.69 (s, 3H), 1.81 (td, J = 7.5, 5.4 Hz, 2H), 2.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.81 (t, J = 5.4 Hz, 1H), 4.61 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 5.29 (t, J = 6.6 Hz, 1H).

Q.5. Attribuer chacun de ces signaux aux hydrogènes de la molécule **3** en justifiant la réponse. On présentera la réponse sous la forme d'un tableau présentant les déplacements chimiques par ordre croissant.

Q.6. (*) Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation du composé **4**. Comment s'appelle cette réaction?

Q.7. Donner les structures des composés **5** et **6** (aucun mécanisme réactionnel n'est demandé). Pourquoi a-t-on utilisé ici un organolithien et non un organomagnésien ?

Q.8. Proposer des conditions réactionnelles pour l'obtention de **7** à partir de **6**.

1.2 Cyclisation et réarrangement pour l'obtention des cycles A et B

La synthèse se poursuit par la fermeture du cycle A suivie du réarrangement permettant la contraction d'un des cycles à 6 atomes de carbones permettant l'obtention du cycle B. Le schéma réactionnel correspondant est présenté en FIGURE 3.

Q.9. Donner la structure de Lewis du trichlorure d'aluminium AlCl₃. Comment nomme-t-on une telle espèce?

Q.10. (*) Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de **8** à partir de **7** sachant que cette transformation se déroule en trois étapes (protonation finale comprise) et que la première étape est la formation d'un carbocation dont on justifiera la régiosélectivité.

Q.11. À quelle grande catégorie de réaction appartient l'étape **8** → **9** ? Quel est le rôle de l'espèce métallique Pd(PPh₃)₂Cl₂ ? Donner le degré d'oxydation du palladium dans ce complexe.

Q.12. (*) Donner la structure du composé **10** puis proposer un mécanisme réactionnel pour son obtention sachant que le silicium possède une réactivité proche de celle du carbone.

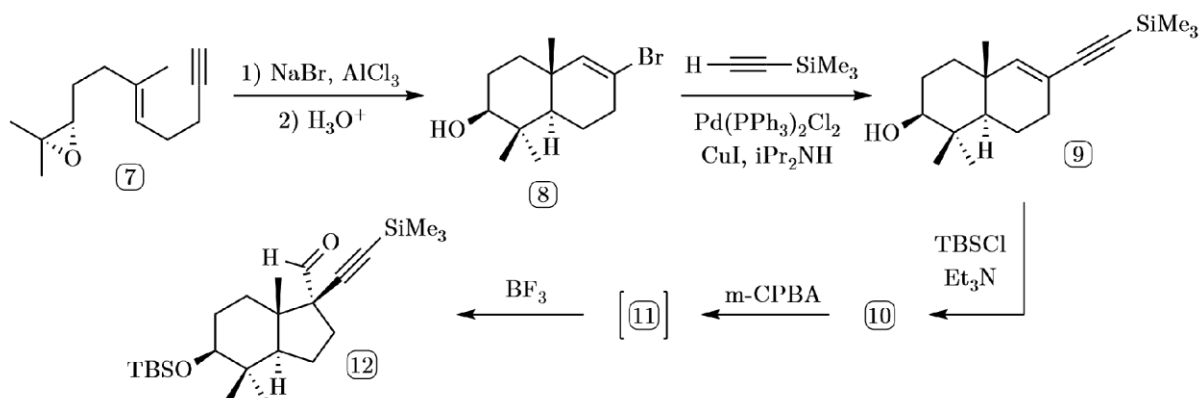


FIGURE 3: Obtention des cycles A et B

Q.13. Donner la structure du m-CPBA ainsi que son couple oxydant/réducteur puis proposer une structure pour le composé **11**. La stéréochimie du composé **11** n'est pas demandée. Le composé **11** n'est pas isolé : il évolue spontanément en présence de trifluorure de bore BF₃ dans l'éther diéthylique par un réarrangement vers le composé **12**.

Q.14. Proposer une ou des hypothèse(s) quant à la force motrice de ce réarrangement.

1.3 Construction des cycles C et D à travers l'une des deux étapes clés de la synthèse

Avant de passer à la première étape clé de la synthèse, il faut allonger la chaîne carbonée du composé **12** de façon asymétrique et réaliser quelques aménagements fonctionnels présentés sur le schéma en FIGURE 4.

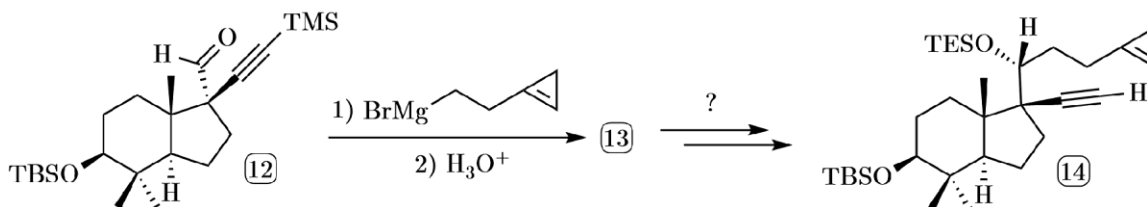


FIGURE 4: Allongement asymétrique de chaîne carbonée et aménagements fonctionnels

Q.15. Comment peut-on fabriquer l'organomagnésien à partir du 1-(2-bromoéthyl)cycloprop1-ène ? Rappeler les précautions à prendre lors d'une telle synthèse.

Q.16. (*) Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel d'obtention du composé **13**. Représenter les deux diastéréoisomères pouvant être formés à l'issue de cette étape.

On se propose maintenant d'expliquer pourquoi l'un de ces diastéroisomères est obtenu majoritairement. Nous allons pour cela nous servir du modèle de FELKIN-AxN décrit dans le document 3 en annexe.

Q.17. Expliquer pourquoi l'approche représentée en rouge sur le document 2 est l'approche favorisée du nucléophile sur l'aldéhyde par rapport aux trois autres approches.

Q.18. Toujours en vous aidant du document 2, déterminer le diastéréoisomère majoritairement obtenu de **13**. On indique que les alcynes, par leur géométrie linéaire, sont très peu encombrants et donc jouent souvent le rôle du groupe RS dans le modèle de FELKIN-AHN.

Q.19. Proposer une voie de synthèse en deux étapes permettant d'obtenir le composé **14** à partir du composé **13**.

La première réaction clef de cette synthèse est celle permettant l'obtention des composés **15a** et **15b** à partir du composé **14**. Le schéma réactionnel associé est présenté en FIGURE 5. C'est la réaction de PAUSON-KHAND qui est utilisée. Des informations générales et son cycle catalytique sont donnés dans le document 4 en annexe.

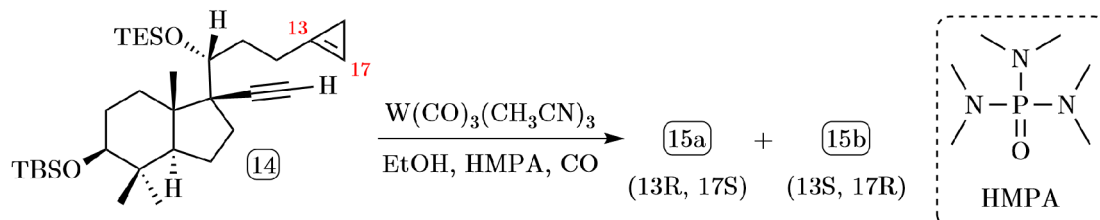


FIGURE 5: Réaction de PAUSON-KHAND pour la construction des cycles C et D

Q. 20. L'hexaméthylphosphoramide HMPA est un solvant possédant une constante diélectrique assez élevée ($\epsilon_r = 30$) mais surtout un moment dipolaire très grand ($\mu = 5,5$ D!). Quelle est la géométrie autour de l'atome de phosphore? Proposer une explication au moment dipolaire très important du HMPA.

Q. 21. Nommer chacune des étapes intervenant dans le cycle catalytique de la réaction de PAUSON-KHAND à l'exception de l'étape 3, déjà nommée sur le cycle.

Q. 22. Donner la structure des composés **15a** et **15b**. Quelle relation de stéréoisomérisme relie ces deux composés?

Q. 23. Quel est l'intérêt de travailler sous atmosphère de monoxyde de carbone ?

Plusieurs catalyseurs métalliques ont été testés pour la réalisation de cette transformation. Les résultats obtenus sont proposés dans le tableau ci-dessous :

Catalyseur	Rendement	Proportions 15a : 15b
$W(CO)_3(CH_3CN)_3$	61 %	1 : 1
$Ni(COD)_2/bipy$	84 %	1 : 4
$Mo(CO)_3(DMF)_3$	70 %	1 : 2

Q. 24. Quel est le meilleur catalyseur pour la transformation étudiée ici sachant que l'objectif est la synthèse de la Spirochensilide A ? Justifier votre réponse.

1.4 Aménagement fonctionnel et nouveaux allongements asymétriques de chaîne carbonée

Deux aménagements fonctionnels sont réalisés dans un premier temps pour l'obtention du composé **17** selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 6.

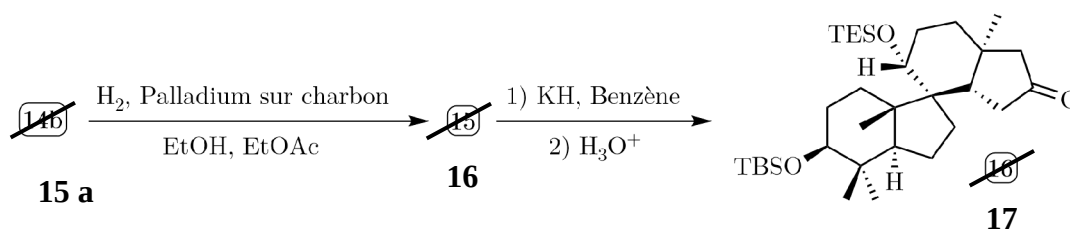


FIGURE 6: Quelques aménagements fonctionnels de **15a**

Q.25. Donner la structure du composé **16**. Justifier la stéréosélectivité de la réaction.

Q.26. En vous aidant de la théorie VSEPR, expliquer pourquoi les cyclopropanes sont des structures plutôt instables.

Q.27. (*) Montrer que l'ouverture du cyclopropane par un ion hydruure H^- provenant de l'hydruure de potassium KH permet la formation d'un anion particulièrement stabilisé. En déduire le mécanisme réactionnel complet de formation de **17**.

La synthèse se poursuit alors par l'allongement de chaîne carbonée asymétrique présenté en FIGURE 7. De façon à rendre les schémas et les mécanismes réactionnels plus lisibles, on représentera à partir de maintenant le composé **17** et les suivants de la façon simplifiée ci-dessous.

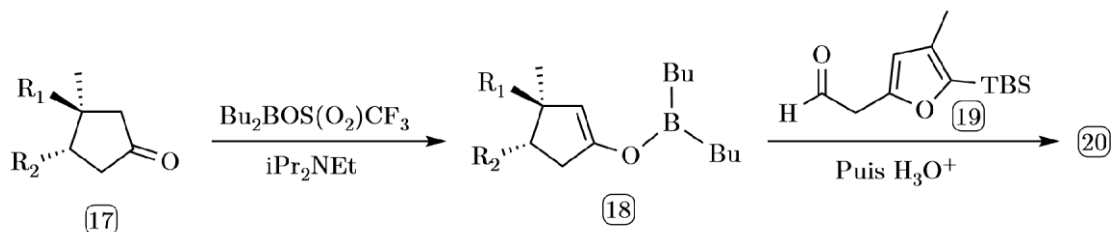


FIGURE 7: Allongement asymétrique de chaîne carbonée de **17**

L'allongement de chaîne carbonée commence par l'activation de la nucléophilie du composé **17** sous la forme d'un énolate de bore **18** à l'aide d'un triflate de bore $Bu_2BOSO_2CF_3$. Les énolates de bore possèdent la même réactivité que les énolates connus.

Q.28. L'ion triflate $^-OSO_2CF_3$ est un excellent groupe partant, encore meilleur que les tosylates. Expliquer pourquoi. Quel est le rôle de la diisopropyléthylamine ?

Q.29 (*) Quelle est la réaction mise en jeu dans l'étape **18** $\rightarrow$ **20**? Donner son mécanisme réactionnel ainsi que la structure des quatre diastéréoisomères **20a**, **20b**, **20c** et **20d** que l'on pourrait *a priori* obtenir lors de cette réaction. Il est possible dans cette question de représenter l'énolate de bore **18** par un énolate simple afin de faciliter l'écriture du mécanisme réactionnel.

L'un de ces quatre stéréoisomères est formé largement majoritairement par rapport aux trois autres. On se propose d'essayer de déterminer lequel et pourquoi.

On utilise dans cette réaction un énolate de bore car celui-ci peut, grâce à sa lacune électronique, chélater l'atome d'oxygène de l'aldéhyde. Ceci permet alors à la transformation de procéder selon des états de transition cycliques à 6 centres appelés états de transition ZIMMERMAN – TRAXLER. Les quatre états de transition envisagés pour cette réaction sont représentés ci-dessous sur la FIGURE 8 (Furyl correspond à l'hétérocycle oxygéné) ainsi que le profil réactionnel associé. Les composés *Xi* sont les réactifs associés à chaque chemin réactionnel, les *TSi* sont les états de transitions associés et les *Zi* sont les produits de la réaction pour chaque chemin réactionnel.

Q.30. Indiquer à quoi correspond l'abscisse CR sur un profil réactionnel.

Q.31. Sachant que cette réaction est sous contrôle cinétique, déterminer la structure du diastéréoisomère majoritaire **20** obtenu. On justifiera avec soin la réponse.

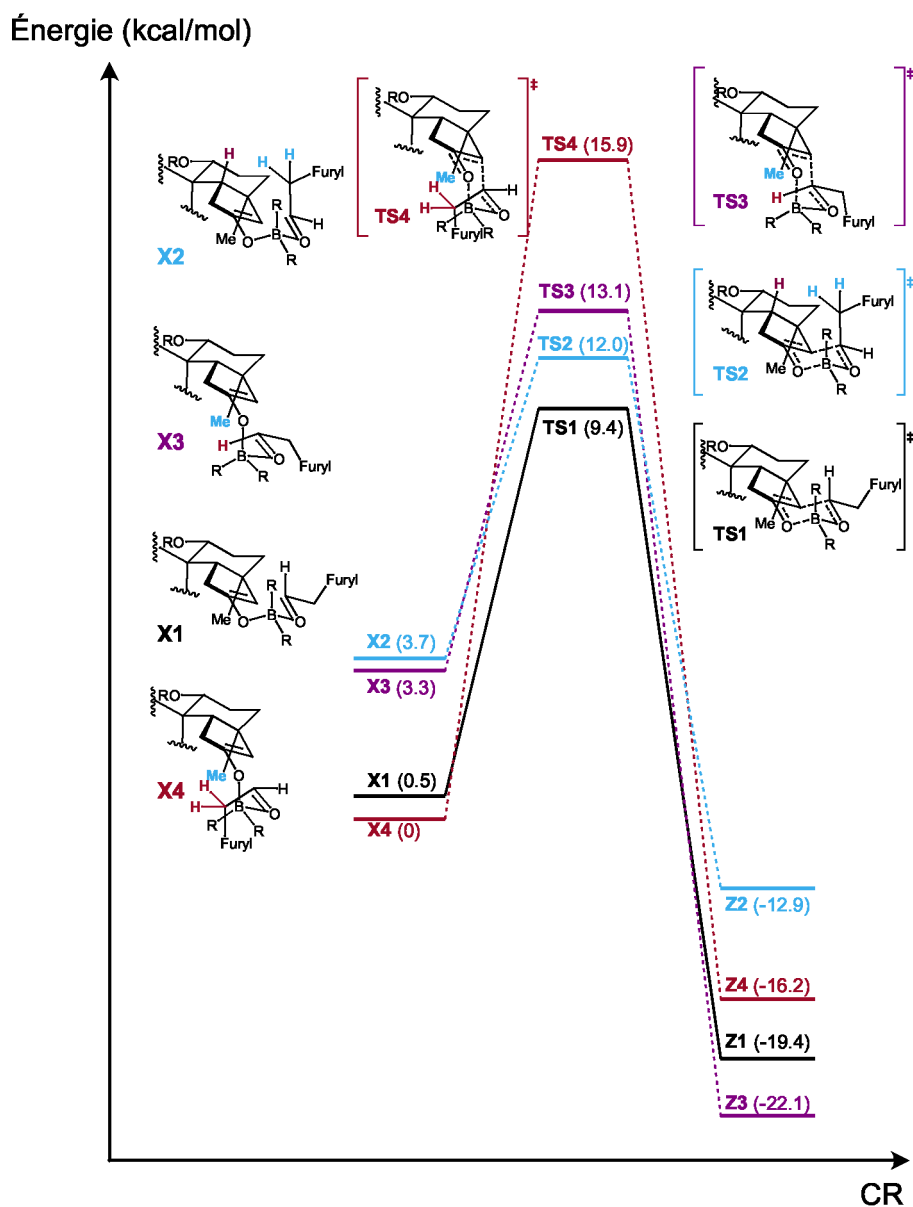


FIGURE 8: Profil réactionnel et états de transitions envisagés

Il faut maintenant introduire les deux derniers groupements méthyles pour compléter le squelette de la Spirochensilide A. Ceux-ci sont ajoutés selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 9.

Q.32. (*) Donner la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation du composé **21**.

Q.33. (*) Montrer que l'énone du composé **21** présente deux sites électrophiles. En déduire le mécanisme réactionnel de formation de **22** à partir de **21**. On ne cherchera pas à expliquer la stéréosélectivité lors de cette transformation.

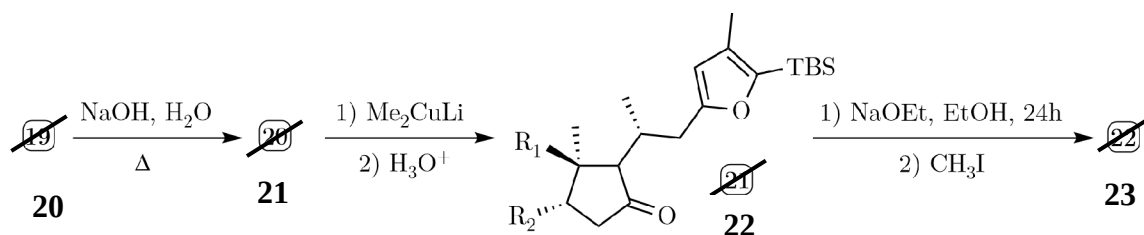


FIGURE 9: Ajout des deux dernières ramifications

Q. 34. (*) En observant les conditions expérimentales de formation du composé **23** et sachant que le pK_a du couple cétone/énolate vaut environ 25, que le pK_a du couple éthanol/ion éthanolate vaut environ 16, indiquer si la réaction semble se dérouler sous contrôle thermodynamique ou cinétique. En déduire alors la structure ainsi que le mécanisme réactionnel de formation du composé **23**. On ne justifiera pas la stéréosélectivité.

Un dernier aménagement fonctionnel du composé **23** permet l'obtention du composé **25** selon le schéma réactionnel présenté en FIGURE 10, prêt pour la deuxième étape clé de cette synthèse permettant l'obtention de la partie spirocyclique de la Spirochensilide A.

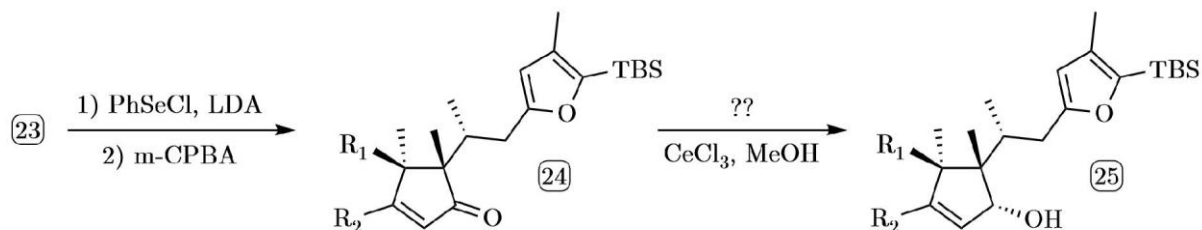


FIGURE 10: Un dernier aménagement fonctionnel

Q.35. Avec quelle(s) technique(s) expérimentale(s) pourrait-on vérifier le bon déroulement de l'étape **23** → **24**? Expliquer comment.

Q.36. Proposer un réactif permettant de compléter les conditions réactionnelles de la transformation **24** → **25**.

Deuxième partie : application des réactions d'oxydo réduction :

Cette partie est constituée de 3 exercices totalement indépendants , des données nécessaires à la résolution de certaines questions sont rassemblées en fin d'énoncé .

Exercice 1 :

II.1 En présence d'ions cyanure, le sulfure de cuivre (II) se redissout avec formation de l'ion complexe $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ et de soufre.

Interpréter à l'aide d'une réaction chimique dont on déterminera l'équation bilan et la constante d'équilibre

II.2. A une solution de un litre contenant en suspension 0,01 mole de sulfure de cuivre, on ajoute des ions cyanure. Quelle est la valeur de $\text{pCN} = -\log_{10} [\text{CN}^-]$ lorsque le sulfure de cuivre est dissous à 99,9%?

Quelle quantité totale de cyanure a-t-il fallu ajouter ?

$$E^\circ (\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}) = E^\circ_1 = -0,48 \text{ V}$$

$$\text{pKd}(\text{Cu}(\text{CN})_2^-) = 24,4$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = E^\circ_2 = 0,16 \text{ V}$$

$$\text{pKs}(\text{CuS}) = 35$$

Exercice 2 : accumulateur au plomb

Compte-tenu de leur forte densité énergétique ($150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques.

En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :



On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est proche de 0. On assimile néanmoins, pour les solutés de cette solution, l'activité du soluté notée a au rapport c/c° , c concentration molaire en soluté et c° concentration molaire standard.

Le plomb Pb(s) sert de conducteur métallique à l'électrode de droite.

II.3. Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?

II.4. Pourquoi met-on PbO_2 sur du plomb métal ? Quel inconvénient cela peut-il présenter ? Quels phénomènes peuvent limiter la durée de vie de l'accumulateur ?

II.5. Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

II.6. Identifier la cathode et l'anode. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.

II.7. Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.

II.8. Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V.

II.9. On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A.h.

Exprimer puis évaluer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie.

Lorsque l'accumulateur au plomb est au repos et à l'air libre, on constate qu'il s'auto-décharge.

II.10. Ecrire les équations des réactions responsables de l'auto-décharge de l'accumulateur à l'anode en tenant compte des espèces prépondérantes. L'une de ces réactions présente-t-elle un danger ? Si oui, justifier.

Exercice 3 : EpH- AgCN

Étudions ici le système eau-argent-cyanure à l'aide des diagrammes E-pH.

On donne sur la **figure 1** le diagramme E-pH de l'argent en présence de cyanure et pour les conventions de tracé suivantes : $C_{Ag^+} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{CN^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

C_{Ag^+} représente la concentration totale en Ag(I), sous toutes ses formes, en solution et C_{CN^-} la concentration totale en cyanure, sous toutes ses formes, en solution.

On a superposé le diagramme E-pH de l'eau à celui de l'argent.

II.11. Tracer sur un axe de pH un diagramme de prédominance des espèces HCN et CN^- en solution aqueuse.

II.12. On cherche à justifier l'allure du diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré. On part d'une solution très acide d'ions Ag^+ et on augmente progressivement le pH. On note pH_1 le pH à partir duquel le précipité de cyanure d'argent $AgCN_{(s)}$ apparaît et pH_2 le pH à partir duquel le précipité disparaît. On cherche à retrouver, par le calcul, les valeurs de pH_1 et pH_2 du diagramme E-pH donné **figure 1** en fin d'énoncé.

Le précipité apparaît pour une valeur de pH_1 telle que $0 < pH_1 < 1$. En utilisant la réponse à la **question II.11**, écrire la réaction de précipitation du cyanure d'argent. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A et K_{S4} puis calculer numériquement sa valeur. En déduire pH_1 .

II.13. Le précipité disparaît pour une valeur de pH_2 telle que $3 < pH_2 < 4$. Sous quelle forme majoritaire se trouve Ag(I) dans la solution ? Écrire l'équation de dissolution du précipité en faisant intervenir les espèces majoritairement présentes. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A , K_{S4} et β_2 puis calculer numériquement sa valeur.

II.14. Écrire l'équation de conservation de matière du cyanure en ne considérant que les espèces majoritaires à pH_2 . Déterminer l'expression littérale de pH_2 en fonction de K_{S4} , β_2 , K_A , C_{Ag^+} et C_{CN^-} puis calculer la valeur de pH_2 . Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.15. On s'intéresse maintenant au potentiel du système Ag(I)/Ag(0). On considère les 4 domaines de pH suivants : $pH < pH_1$, $pH_1 < pH < pH_2$, $pH_2 < pH < pK_A$, $pK_A < pH$.

On considère le domaine où $pH < pH_1$. Écrire la demi-équation électronique correspondant au système

$\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$. Exprimer la relation de Nernst correspondante puis calculer le potentiel redox du couple. Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.16. On considère ensuite le domaine où $\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2$. Écrire la demi-équation électronique en considérant les espèces cyanurées qui prédominent dans ce domaine. Exprimer littéralement la relation de Nernst pour ce couple et montrer que le potentiel redox s'exprime par une fonction affine du pH et en déduire la valeur de la pente.

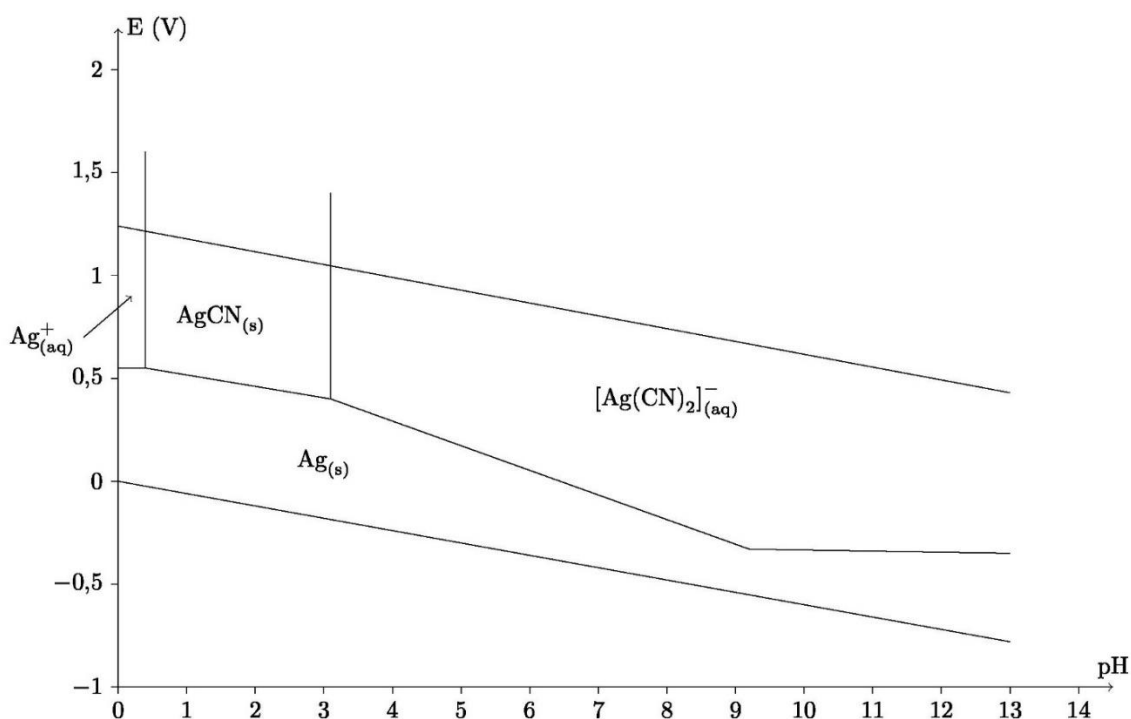
II.17. On considère le domaine où $\text{pH}_2 < \text{pH} < \text{pK}_A$. Répondre aux mêmes questions qu'au **II.16**.

II.18. Pour $\text{pH} > \text{pK}_A$, donner les espèces prédominantes puis écrire la demi-équation électronique. En déduire la valeur de la pente et comparer à celle donnée par le diagramme.

II.19. On a superposé les diagrammes E-pH de l'argent et de l'eau. On s'intéresse à l'oxydation de l'argent par le dioxygène en milieu cyanuré basique à $\text{pH} > 9,3$.

Écrire l'équation de la réaction correspondante. Comment la superposition des diagrammes E-pH nous permet-elle de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorisée ?

Figure 1 Diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré



Données :

Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Valeurs numériques :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V} ; \log 2 \approx 0,3 ; \log 3 \approx 0,5 ; \sqrt{2} \approx 1,4 ; \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1,2 ; \sqrt{3} \approx 1,7$$

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$ **Exercice 1 :**

Potentiels standard redox en volt :

$$E^\circ (\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}) = E^\circ_1 = -0,48 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = E^\circ_2 = 0,16 \text{ V}$$

Constantes thermodynamiques :

$$\beta(\text{Cu}(\text{CN})_2^-) = 24,4$$

$$\text{pKs}(\text{CuS}) = 35$$

Exercice 2 :

Masse molaire :

$$M(\text{Pb}) \approx 207 \text{ g.mol}^{-1}$$

Potentiels standard redox en volt :

Couple redox	PbSO ₄ /Pb	Pb ²⁺ /Pb	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	PbO ₂ /Pb ²⁺	PbO ₂ /PbSO ₄
E° (Volt)	- 0,36	- 0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

Exercice 3 :

Constantes thermodynamiques

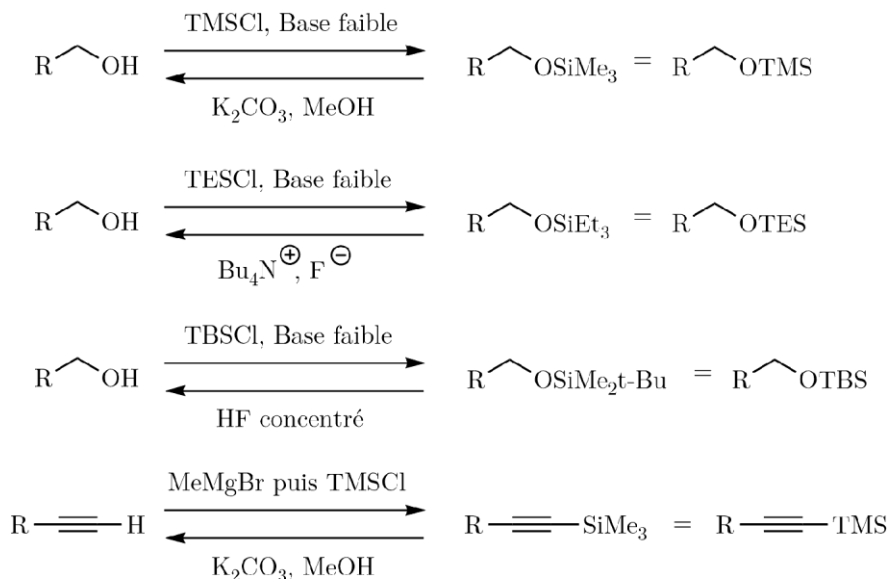
$$\text{pKs} (\text{AgCN}_{(s)}) = 15,9 \simeq 16 \quad \log \beta_2 ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 21,1 \simeq 21 \quad \text{pKa} (\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,3$$

Potentiels standard redox en volt : $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

Annexes

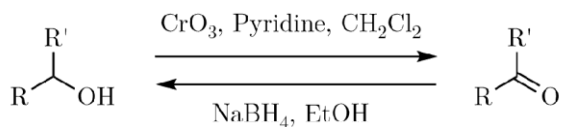
Document 1 – Protection et déprotection à l'aide de groupements silylés

Les groupements silylés font partie des groupements protecteurs les plus utilisés en chimie organiques. De nombreux dérivés sont facilement accessibles et très souvent orthogonaux les uns aux autres, ce qui en fait des groupements de choix pour des stratégies de synthèse utilisant des protections et déprotections. On présente ci-dessous plusieurs groupements silylés ainsi que leurs conditions d'installation et de déprotection. Les exemples sont donnés pour la protection et la déprotection de groupements hydroxyles ou d'alcynes.



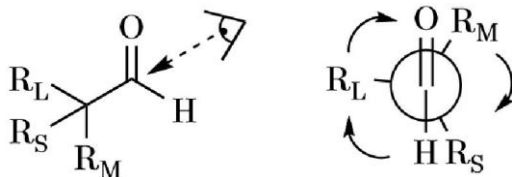
Document 2 – Intervention de groupement fonctionnel

Les alcools peuvent être facilement oxydés en leur carbonyle correspondant par l'utilisation de composés métalliques comme le trioxyde de chrome CrO_3 dans le dichlorométhane en présence d'une base faible comme la pyridine. Inversement, les composés carbonylés peuvent être réduits en leur homologue hydroxyle par l'utilisation d'un donneur d'hydruire comme le tétrahydroborate de sodium NaBH_4 dans un solvant polaire protique comme l'éthanol.

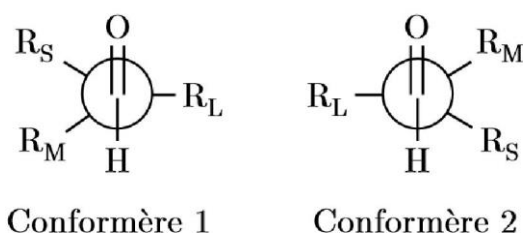


Document 3 – Le modèle de Felkin-Ahn

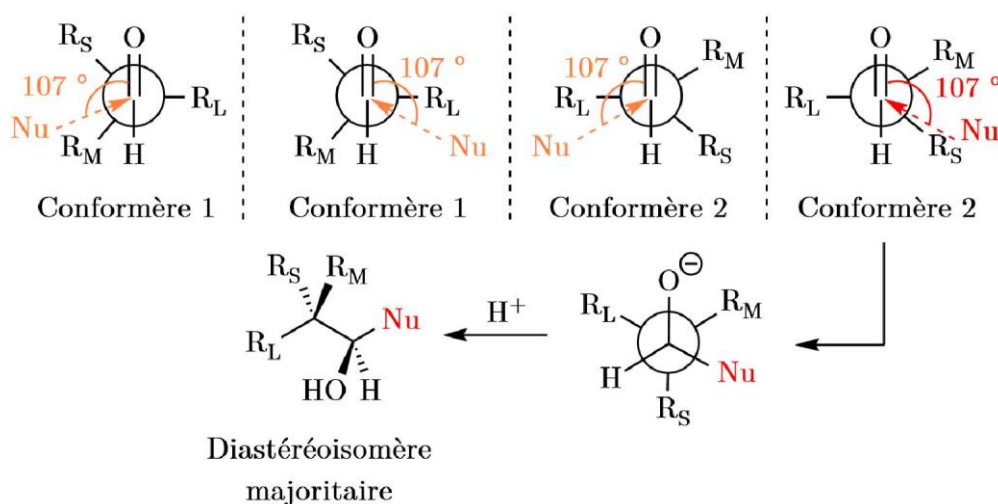
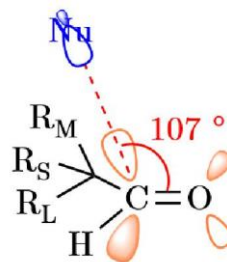
Les groupes carbonyles voisins de carbones dont les trois substituants sont différents adoptent une conformation dans laquelle le groupement le plus volumineux se place perpendiculairement à la liaison π_{CO} . On note R_L le groupement le plus volumineux (*large*), R_M le groupement de taille intermédiaire (*medium*) et R_S le groupement le plus petit (*small*). Les trois groupements R_L , R_M et R_S pouvant tourner autour de liaison carbone-carbone, plusieurs conformères existent.



Cependant, les études énergétiques montrent que deux conformères sont particulièrement peuplés :



Les nucléophiles vont ensuite s'ajouter sur les groupements carbonyles selon l'angle de BÜRG-DUNITZ (107°). Les quatre approches possibles selon l'angle de BÜRG-DUNITZ sont représentées sur chacun des conformères ainsi que l'approche favorisée et le diastéréoisomère majoritaire résultant



Document 4 – La réaction de Pausan-Khand

La réaction de PAUSAN-KHAND est une réaction chimique, formellement une cycloaddition [2+2+1] faisant intervenir un alcyne, un alcène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur métallique. Le produit obtenu est une cyclopentènone.

Cette réaction a d'abord été découverte en version intermoléculaire mais elle présente peu de sélectivité et conduit à la formations de nombreux produits différents. La majorité des nouvelles applications de cette réaction sont des versions intramoléculaires, beaucoup plus sélectives et efficaces.

Le catalyseur traditionnellement utilisé est l'octacarbonyle de dicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mais on doit l'utiliser en quantités stœchiométriques. L'utilisation de certains métaux de transition comme le tungstène W permet cependant d'utiliser des quantités catalytiques du catalyseur.

Bien que le mécanisme ne soit pas encore élucidé et bien souvent dépendant du catalyseur utilisé, le cycle catalytique généralement présenté est celui ci-dessous.

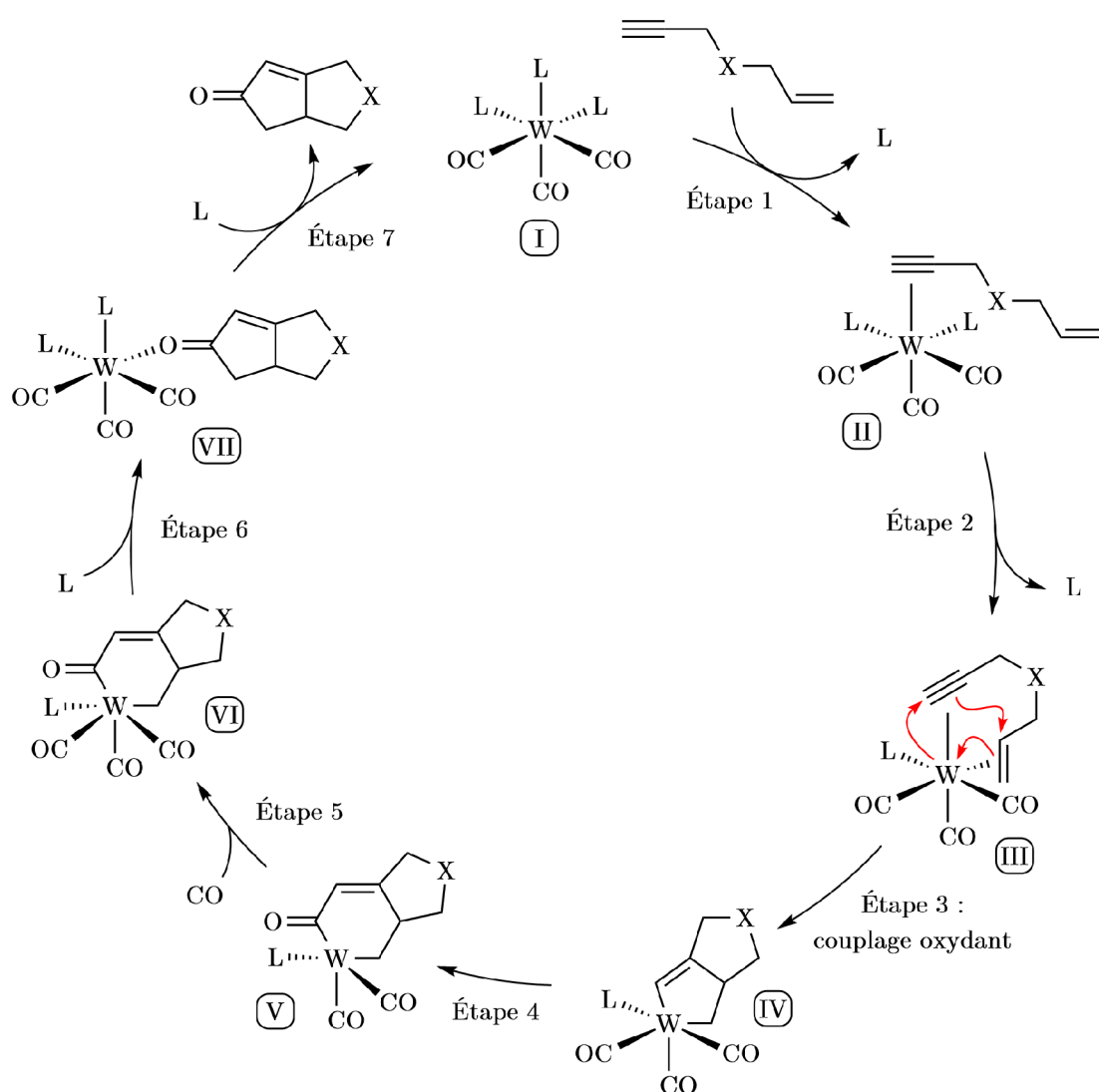


Table infrarouge :

liaison nature	intensité	nombre d'onde (cm⁻¹)	intensité
O—H alcool libre	élongation	3580-3670	forte (fine)
O—H alcool lié	élongation	3200-3600	forte (large)
N—H amine	élongation	3300-3500	moyenne
N—H amide	élongation	3100-3500	forte
Cdi —H	élongation	≈3300	forte
Ctri —H	élongation	3030-3100	moyenne
Ctri —H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
Ctet —H	élongation	2850-2970	forte moyenne; 2 bandes
Ctri —H aldéhyde	élongation	2700-2900	
O—H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne forte à moyenne
C ⁻ —C ; C ⁻ —N (large)	élongation	2100-2250	
C—O anhydride	élongation	1700-1840	forte ou moyenne
C—O chlorure d'acyle	élongation	1770-1820	forte; 2 bandes
C—O ester	élongation	1700-1740	forte
C—O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	forte
C—O acide	élongation	1680-1710	forte
C—C	élongation	1625-1685	forte moyenne; 3 ou 4 bandes
C—C aromatique	élongation	1450-1600	
N—O	élongation	1510-1580	forte; 2 bandes
N—H amine ou amide	déformation	1560-1640	forte ou moyenne
C—N	élongation	1020-1220	forte ou moyenne
Ctet —Cl	élongation	600-800	forte
Ctet —Br	élongation	500-750	forte
Ctet —I	élongation	≈500	forte

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H :

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H :

