

DS de Chimie 6 - 28 mars
Sujet 1

Première partie : L'hydrogène : de la production aux applications

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers. Sur Terre, à l'état naturel, il n'est pas présent sous forme de corps pur mais se retrouve principalement sous forme d'oxyde (eau) et d'hydrocarbures. Il est envisagé d'utiliser le dihydrogène comme molécule pour le stockage de l'énergie, par exemple ; son utilisation comme carburant pour les véhicules automobiles serait un moyen pour réduire la pollution dans les grandes villes. Le dihydrogène peut être utilisé comme carburant dans un moteur à explosion ou être exploité pour alimenter une pile à combustible qui permettra une motorisation électrique. Malgré ces possibles avantages, l'utilisation du dihydrogène en dehors de l'industrie chimique est peu répandue en raison des problèmes de sécurité et de distribution que ce « carburant » pose. Nous allons étudier certains aspects de la chimie de cet élément.

I. Production du dihydrogène

Le dihydrogène est produit industriellement très majoritairement (95 %) par des réactions de vaporéformage qui consistent à faire réagir, à haute température, un hydrocarbure ou du charbon avec de l'eau. Dans le cas du méthane, la transformation est modélisée par les équations suivantes :



et



I1. Définir la constante d'équilibre K_1^o de la réaction (1) et calculer sa valeur à 298 K. Conclure.

I2. Indiquer l'effet d'une augmentation de température, à pression constante, sur les équilibres (1) et (2). En précisant les approximations effectuées, calculer K_1^o à 1150 K.

I3. En déterminant la variance du système chimique, montrer qu'il est possible d'atteindre les deux équilibres simultanément.

I4. Préciser l'effet de l'introduction de diazote sur l'équilibre (1) à pression et température constantes.

La composition (en % molaire) du mélange à la sortie du réacteur ($P = 3 \text{ MPa}$, $T = 1150 \text{ K}$) est donnée dans le tableau suivant :

Espèce chimique	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
% molaire	50	8,0	6,5	2,0	34,5

I5. Proposer une démarche pour retrouver les proportions initiales en fonction de cet état final. Définir et déterminer la valeur du taux de conversion du méthane.

I6. Une source de chaleur est nécessaire pour maintenir constante la température d'un réacteur où se déroule la réaction (1). En supposant que le transfert thermique est assuré par la combustion du méthane ($\Delta_r H_{comb}^o$ ($\text{CH}_4(\text{g})$) = $-802,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculer la masse minimale de dioxyde de carbone produite par gramme de dihydrogène obtenu (détailler les étapes du raisonnement et justifier les relations utilisées). Commenter le résultat obtenu.

Un deuxième mode de synthèse du dihydrogène est utilisé industriellement, même s'il ne représente seulement que 5 % de la production totale : il s'agit de l'électrolyse de l'eau. Pour limiter les pertes énergétiques, il est indispensable d'optimiser ce procédé. Afin d'assurer une bonne conduction électrique de la solution, la transformation est réalisée en milieu fortement basique obtenu par ajout de soude dans l'électrolyseur.

I7. En supposant les couples redox rapides, écrire les équations des réactions possibles à chacune des électrodes. En déduire le bilan de l'électrolyse si les deux électrodes sont en platine.

I8. Démontrer que $\frac{d(E)}{dT} = \frac{\Delta_r S}{nF}$, E étant la tension aux bornes de la cellule et n le nombre d'électrons échangés. Préciser quelle conclusion on peut en tirer.

Dans la pratique, l'électrolyse est effectuée à haute température ($\theta = 120 \text{ }^\circ\text{C}$). Justifier ce choix.

II. Purification du dihydrogène

Le dihydrogène produit par vaporéformage peut contenir des impuretés provenant du gaz naturel utilisé. Pour l'utilisation ultérieure du dihydrogène, il est nécessaire de les éliminer. La méthode la plus courante est décrite dans le document 1 ci-dessous.

L'adsorption modulée en pression ou PSA (*Pressure Swing Adsorption*) est le procédé le plus répandu pour la production industrielle du dihydrogène à très haute pureté, pouvant atteindre 99,9999 %. Ce procédé est basé sur le phénomène d'adsorption, qui est un phénomène d'interaction entre des molécules en phase fluide et un solide adsorbant. L'intensité de ces interactions varie avec la nature des molécules et du solide adsorbant. Dans le cas de la production du dihydrogène par adsorption, les molécules d'impuretés (diazote, mono et dioxyde de carbone, hydrocarbures légers, chlorure d'hydrogène...) présentent des interactions molécules/adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène/adsorbant. Les impuretés étant retenues (adsorbées) sélectivement par l'adsorbant, le dihydrogène peut être purifié.

Plus la pression partielle d'une espèce à adsorber est élevée en phase gazeuse, plus le solide adsorbant est chargé en cette espèce. Ainsi, en jouant sur les pressions partielles des impuretés en phase gazeuse, il est possible de faire varier les quantités d'impuretés adsorbées.

D'un point de vue pratique, une fois l'adsorbant saturé d'impuretés, il doit être régénéré (par désorption) ; c'est pourquoi le procédé fonctionne en mode cyclique. La régénération se fait alors en baissant la pression en phase gazeuse, de manière à baisser les pressions partielles en impuretés, et donc les désorber. La désorption des impuretés entraîne la perte d'une partie du dihydrogène produit dans la purge.

Généralement plusieurs solides adsorbants différents sont utilisés sous forme de couches successives : gels de silice, charbons actifs et zéolithes.

Document 1 : Méthode de purification des gaz, « Les techniques de l'ingénieur » J6368, C. Boyer 2012

I9. Indiquer, pour N_2 , CO_2 et HCl , le type d'interaction entre ces espèces et le solide adsorbant. Montrer la nécessité de travailler avec des solides de natures différentes.

I10. Expliquer l'observation : « les molécules d'impuretés présentent des interactions molécules/adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène/adsorbant ».

I11. Justifier l'influence de la pression dans l'équilibre gaz/molécule adsorbée. Expliquer comment ce résultat est mis à profit dans le procédé de purification.

Le gaz obtenu après purification du dihydrogène peut contenir des traces de sulfure d'hydrogène H_2S . Il est indispensable d'éliminer complètement le sulfure d'hydrogène lors d'un stockage du dihydrogène sous forme d'hydrure métallique. Pour cela, le gaz produit passe dans une solution aqueuse basique ($pH = 10$) pour le séparer du sulfure d'hydrogène.

On dose une solution aqueuse (S_0) de sulfure d'hydrogène de concentration molaire C_a par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_b = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Un volume V (en mL) de solution de soude (S_b) est versé dans une prise d'essai $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ de solution de sulfure d'hydrogène à laquelle on a ajouté initialement 100 mL d'eau. On obtient la courbe ci-après (figure 3). Le volume à l'équivalence est noté V_e .

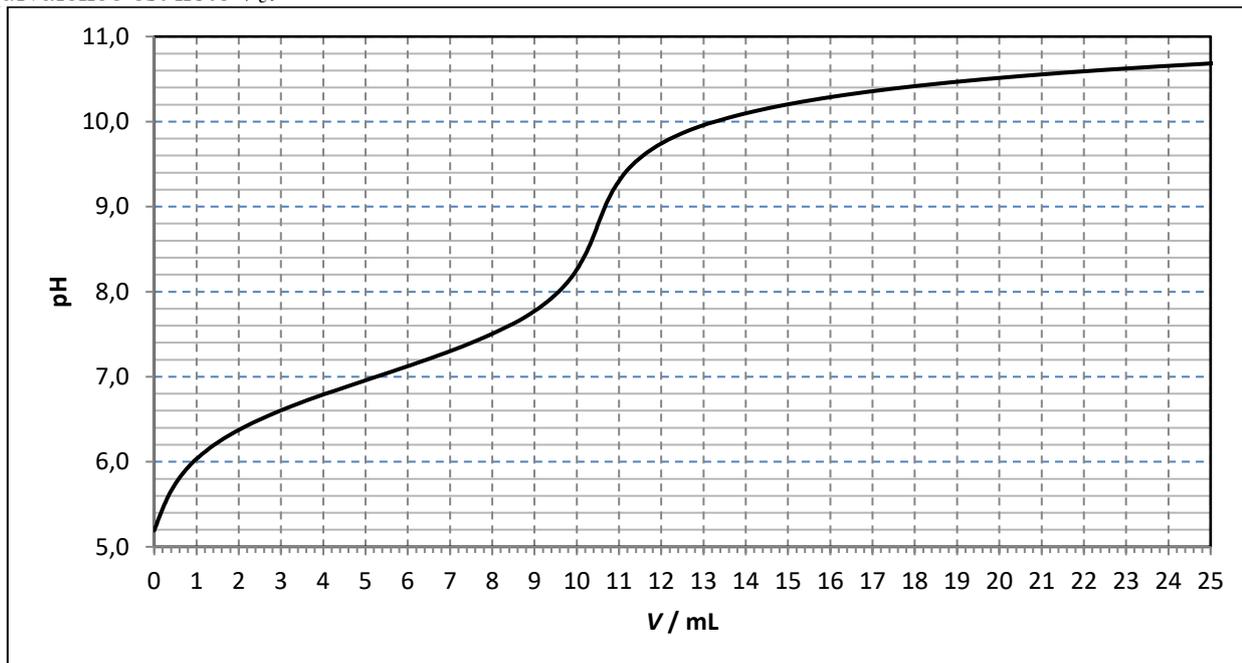


Figure 3 : Simulation du dosage de la solution de sulfure d'hydrogène par une solution de soude de concentration $C_b = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

I12. Donner le nom des électrodes nécessaires à la réalisation d'un tel suivi.

I13. Expliquer comment on pouvait prévoir la présence d'un seul saut de pH.

Par la suite, on étudie la partie du dosage située avant l'équivalence. Les mesures sont données dans le tableau ci-dessous :

V / mL	0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
pH	5,2	6,2	6,6	6,9	7,1	7,4	7,8

I14. Établir, en précisant les approximations effectuées, la relation $h.V = Ka_1.(V_e - V)$ où h représente la concentration en ions oxonium ($h = [H_3O^+]$).

I15. En déduire une représentation graphique permettant de déterminer V_e et Ka_1 .

I16. Déterminer par une méthode numérique les valeurs de V_e et de Ka_1 . En déduire la concentration C_a de la solution de sulfure d'hydrogène.

La dissolution du sulfure d'hydrogène dans une solution acide peut être limitée par la solubilité de ce gaz dans l'eau.

I17. Calculer la concentration maximale du sulfure d'hydrogène dans l'eau pure en fonction de la pression partielle en H_2S de 0,01 bar, à partir des données sur les potentiels standard.

I18. En déduire l'expression de la solubilité du sulfure d'hydrogène dans une solution aqueuse en fonction du pH pour une pression de 0,01 bar en H_2S . Justifier alors le choix du pH de la solution utilisée pour faire barboter le gaz à purifier.

Si la dissolution est faite dans une solution basique, il est plus simple d'effectuer un dosage par oxydation des ions sulfure. Dans ce cas, le dosage est effectué en utilisant de l'eau oxygénée.

Le diagramme potentiel-pH du soufre est représenté ci-dessous (figure 4), pour une concentration totale en soufre $C_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

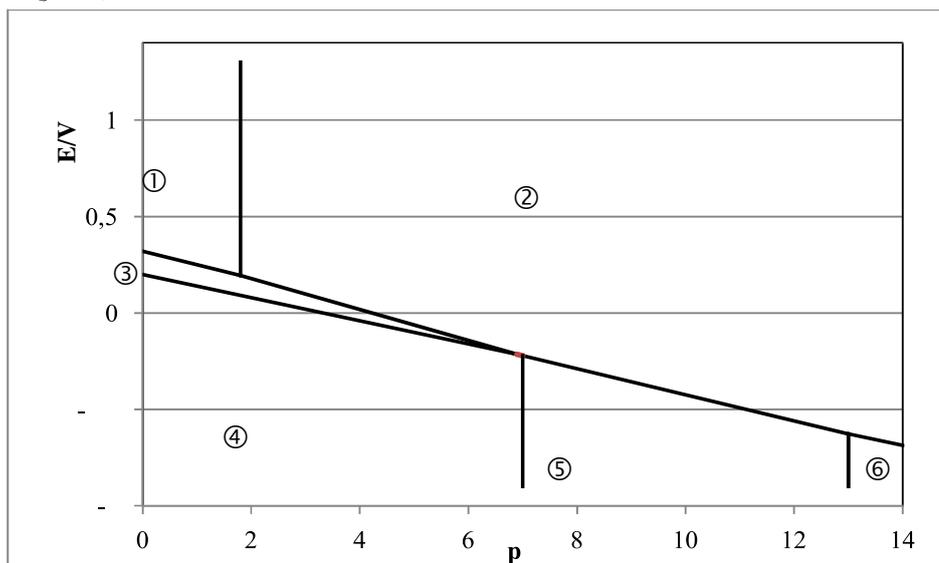


Figure 4 : Diagramme potentiel-pH pour une concentration en soufre $C_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

I19. Indiquer les espèces chimiques présentes dans les domaines de prépondérance ou d'existence repérés par un numéro de ① à ⑥. Déterminer l'équation de frontière valide lorsque $\text{pH} = 10$.

I20. Proposer une structure de Lewis minimisant les charges pour l'ion sulfate. Proposer une structure de Lewis pour l'ion peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et indiquer le nombre d'oxydation du soufre dans cet ion.

I21. Écrire l'équation de la réaction du dosage en milieu basique ($\text{pH} = 10$).

Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction et préciser si celle-ci est utilisable pour un dosage.

La courbe intensité-potentiel $j = f(E)$ pour la solution initiale, à $\text{pH} = 10$, est donnée ci-dessous (figure 5). E_D est le potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) choisi pour le dosage.

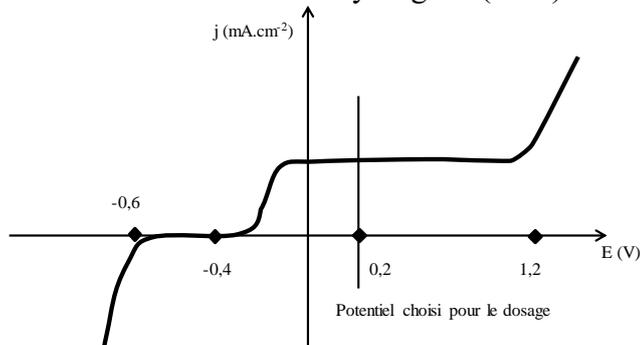


Figure 5 : Courbe intensité potentiel de la solution avant dosage.

I22. Identifier les réactions responsables des vagues d'oxydation et de réduction.

I23. Dans le cas d'un système rapide, l'équation de la courbe $j = f(E)$ est la suivante :

$$j = \frac{[red] \exp((1-\alpha)n\theta) - [ox] \exp(-\alpha n\theta)}{\frac{1}{k_0} + \frac{\exp((1-\alpha)n\theta)}{k_{red}} + \frac{\exp(-\alpha n\theta)}{k_{ox}}}, \text{ avec : } \theta = \frac{F}{RT}(E - E^0)$$

α est un coefficient compris entre 0 et 1, k_{ox} et k_{red} sont des constantes de vitesse dépendant des espèces en solution, n est le nombre d'électrons échangés par le couple redox mis en jeu, k_0 est la constante de vitesse de transfert d'électrons si $E = E^0$.

I24. En déduire l'expression du courant limite en oxydation pour le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$.

Indiquer comment évolue l'intensité de ce courant en fonction de la concentration en réducteur dans la solution

Le dosage de H_2S est effectué en suivant le protocole suivant :

On utilise un montage à trois électrodes, comportant une électrode de référence, une électrode de travail en platine (pour limiter les surtensions) et une contre-électrode. Le potentiel de l'électrode de travail est fixée à + 0,2 V par rapport à l'ESH. Un volume de 10 mL de la solution ($\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$) est placé dans un bécher et le pH est ajusté à une valeur de 10 par ajout de soude. La solution obtenue est dosée par une solution d'eau oxygénée de concentration $C_{ox} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution de l'intensité du courant en fonction du volume de solution d'eau oxygénée versé. Les ions sulfate sont considérés comme électrochimiquement inertes.

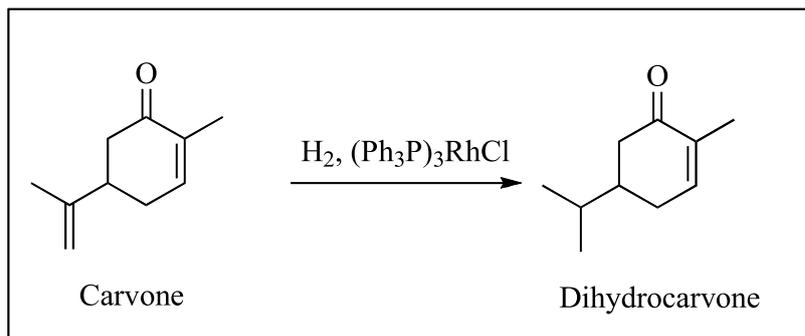
I25. Identifier les espèces électroactives dans la solution avant tout ajout d'eau oxygénée et avant l'équivalence.

I26. En déduire l'allure des courbes intensité-potentiel à la demi-équivalence, à l'équivalence (volume V_e) et lorsque le volume $V = 1,5 V_e$.

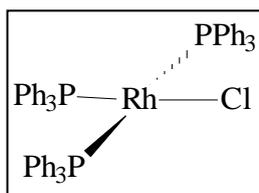
I27. Justifier la valeur de la différence de potentiel imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. En déduire l'allure de la courbe de dosage $i = f(V)$, i étant l'intensité de courant mesurée et V le volume de solution d'eau oxygénée versé

III. Exemple d'utilisation du dihydrogène en chimie organique

La carvone ou 2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)cyclohex-2-én-1-one, est l'un des constituants principaux des huiles essentielles de menthe verte, carvi ou aneth. Cette molécule est également un précurseur intéressant pour la synthèse de composés naturels. Elle peut subir des transformations variées, par exemple des réductions par hydrogénation ; dans le cas de l'utilisation du catalyseur de Wilkinson, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, en présence de dihydrogène gazeux, on obtient une dihydrocarvone selon le schéma ci-dessous.



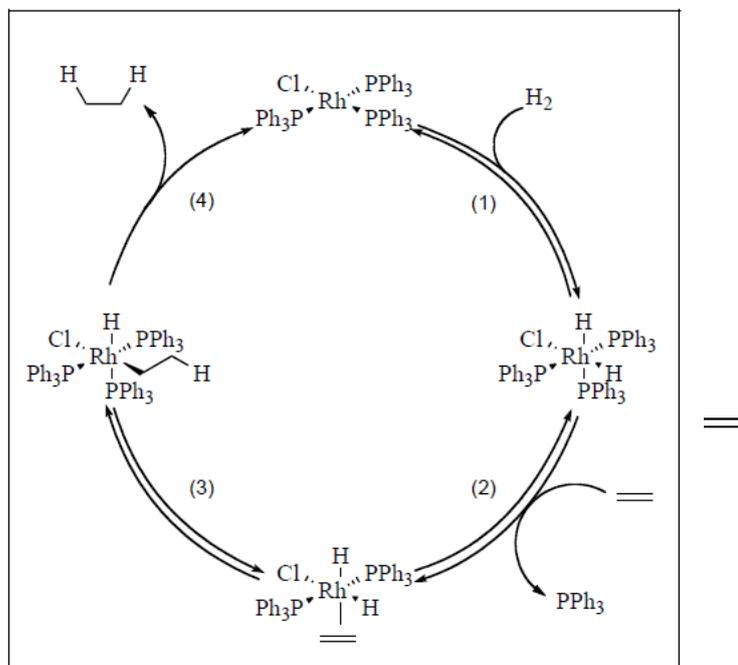
L'étape d'hydrogénation de la double liaison de la carvone, modélisée par l'éthène (éthylène) dans cette partie, est réalisée en présence de catalyseur organométallique, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. La structure du complexe est la suivante :



I28. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration

I29. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans le complexe. Justifier que le degré d'oxydation du rhodium dans le complexe est de +I.

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est donné dans le document 3 ci-dessous. Les trois premières étapes sont réversibles tandis que la quatrième ne l'est pas.



Document 3 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

I30. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule H_2 . Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode ayant permis l'établissement de ce diagramme

Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment H_2 avec le complexe. La molécule H_2 s'approche du métal suivant l'axe des z tout en étant dans le plan yz. L'axe de la molécule H_2 est perpendiculaire à l'axe des z (figure 6).

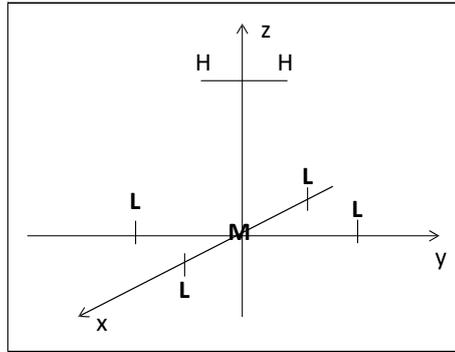


Figure 6 : Géométrie d'approche d'une molécule de dihydrogène vis à vis du complexe du rhodium

Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type s doublement occupée.

I31. Les orbitales du fragment (L_4) ainsi que les orbitales d sont données dans la figure en annexe, en fin de sujet. En déduire les interactions possibles avec les orbitales d du métal.

I32. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées dans l'annexe. Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. En déduire l'allure de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.

I33. Étudier l'interaction du fragment H_2 avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de H_2 est dissociative.

Données thermodynamiques :

	CO(g)	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	- 110,5	- 74,8	- 393,5		- 241,8	
$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	197,6	186,2	213,8	130,6	188,8	205,1

Constantes thermodynamiques :

• Constantes d'acidité

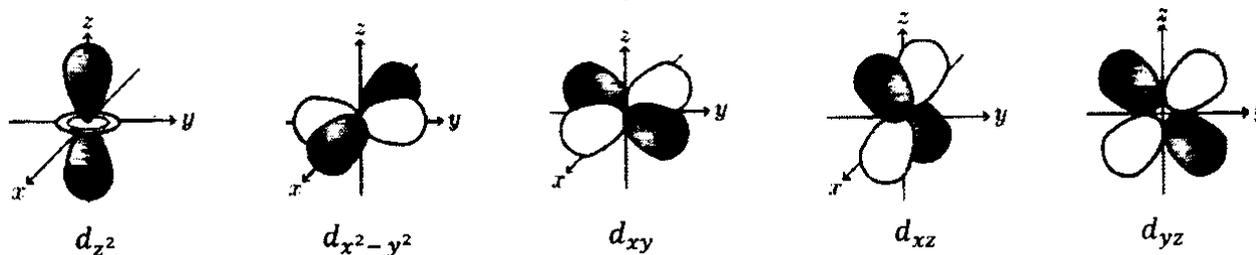
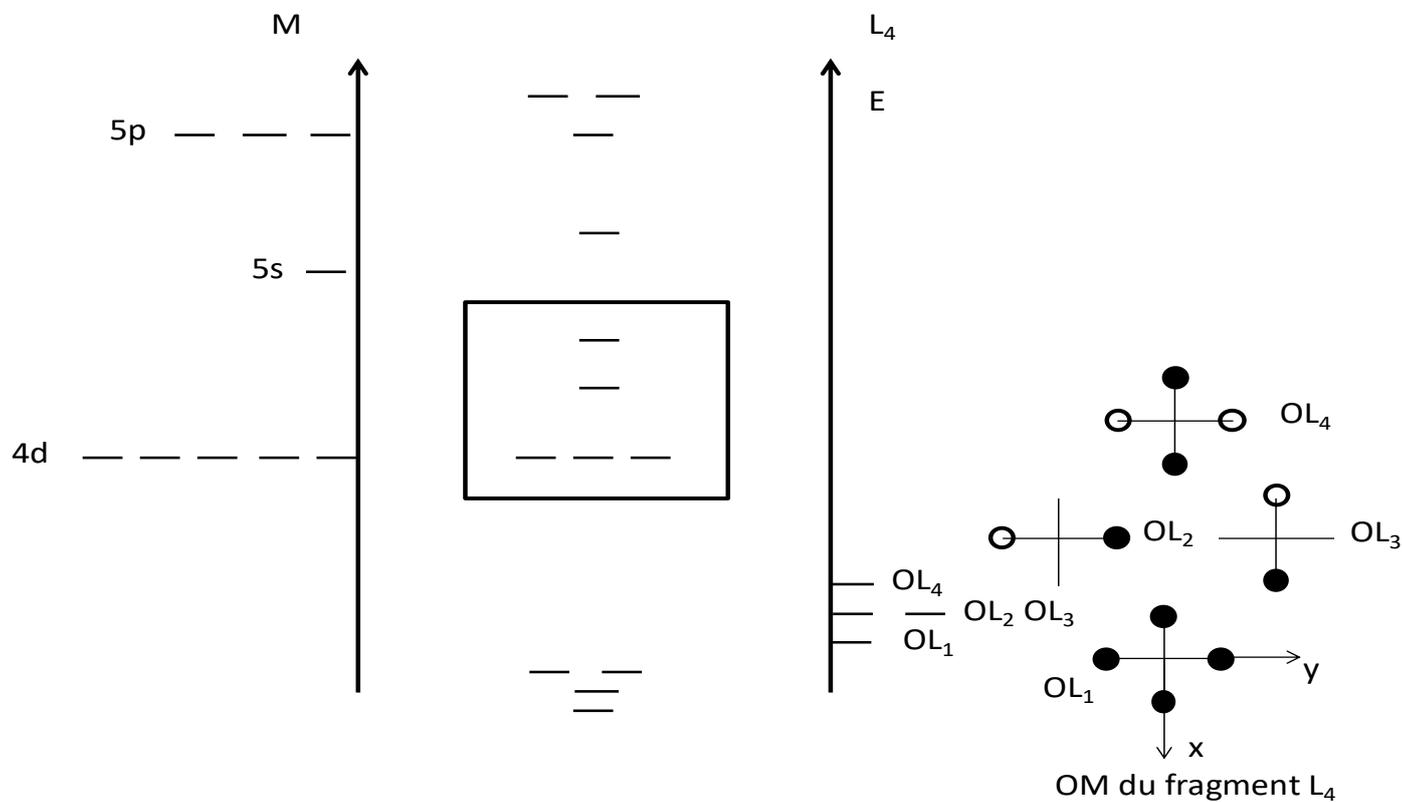
$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0 \quad pK_{a2} (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0 \quad pK_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8$$

• Potentiels standard par rapport à l'ESH

$$E_1^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})) = 0,14 \text{ V} \quad E_2^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{g})) = 0,17 \text{ V} \quad E_3^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_4^0 (\text{HSO}_4^-/\text{S}) = 0,34 \text{ V} \quad E_5^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V} \quad E_6^0 (\text{Na}^+/\text{Na}) = - 2,71 \text{ V}$$

Représentation conventionnelle des orbitales atomiques d

Diagramme d'orbitales moléculaires (OM) du complexe ML_4 

Deuxième partie : Synthèse des salicylihalamides A et B

Avertissement : les représentations topologiques de certains composés, désignés par leur nom ou leur acronyme, ainsi que les abréviations de certains groupes fonctionnels sont fournies dans les données du problème.

Introduction

Les éponges marines fournissent des composés aux architectures moléculaires et aux propriétés pharmacologiques des plus intéressantes. Il y a une vingtaine d'années, une paire de composés, nommés salicylihalamides A et B, représentés **figure 7**, a été isolée d'une éponge marine recueillie au large des côtes de l'Australie-Occidentale. Les différents tests réalisés avec ces composés ont permis d'établir qu'ils possèdent un nouveau mécanisme d'action sur les cellules cancéreuses. Ils seraient donc une cible synthétique intéressante pour le développement potentiel d'une nouvelle classe d'antitumoraux. Ce problème porte sur l'étude d'une synthèse du (-)-salicylihalamide A¹.

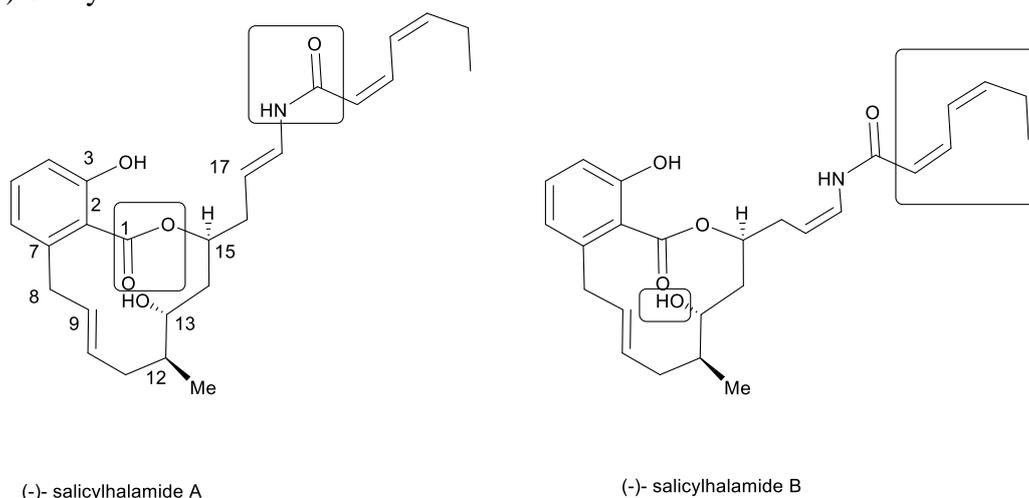


Figure 7 - Structure des (-)-salicylihalamides A et B

Une partie de la rétrosynthèse du composé **1**, précurseur des salicylihalamides A et B possédant le macrocycle à 12 atomes de ces composés, est présentée **figure 8**. Elle met en jeu deux étapes-clés :

- une réaction de couplage de Stille entre le vinylstannane **2**, R désignant un groupe alkyle de structure à préciser, et le composé **3** ;
- une macrolactonisation pour former le composé **1**, P étant un groupe protecteur, de structure précisée ultérieurement.

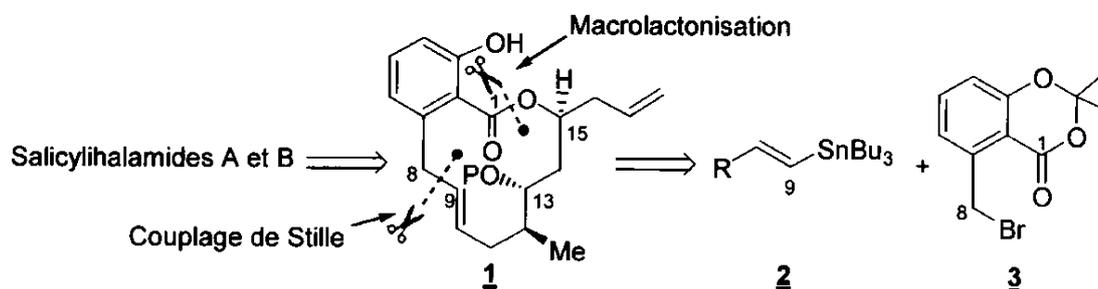


Figure 8 - Schéma rétrosynthétique de la synthèse du composé 1

1 - Structure du (-)-salicylihalamide A

Q26. Nommer les quatre groupes fonctionnels, encadrés **figure 7** dans les représentations des (-) - salicylihalamides A et B.

Q27. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes C13 et C15 du (-)-salicylihalamide A.

2 - Réaction de couplage de Stille

La réaction de couplage de Stille utilise différents dérivés du palladium dont le diacétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, l'anion acétate étant noté AcO (ou éthanoate de formule CH_3COO). Le cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille, entre un vinylstannane, noté $\text{RCH}=\text{CHSnBu}_3$, avec Bu le groupe butyle, et un dérivé bromé, noté $\text{R}'\text{-Br}$, R et R' désignant des groupes alkyles, est présenté **figure 9**.

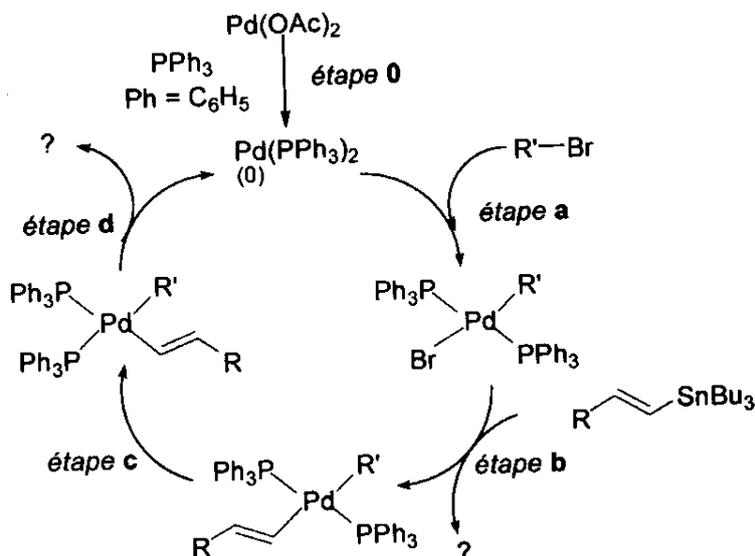


Figure 9 - Cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille

Q28. Indiquer la nature des étapes a et d du cycle catalytique de la réaction de Stille. Justifier.

Q29. Identifier le catalyseur de la réaction de couplage de Stille. Préciser le rôle du diacétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Q30. Représenter, en utilisant les notations R et R' et sans tenir compte de la stéréochimie, le composé obtenu lors de l'étape d.

Q31. Écrire à partir du cycle catalytique, l'équation-bilan modélisant la réaction de couplage de Stille.

La réaction de couplage de Stille, entre le vinylstannane **2** et le dérivé bromé **3**, conduit au composé **4** selon le schéma présenté **figure 10**:

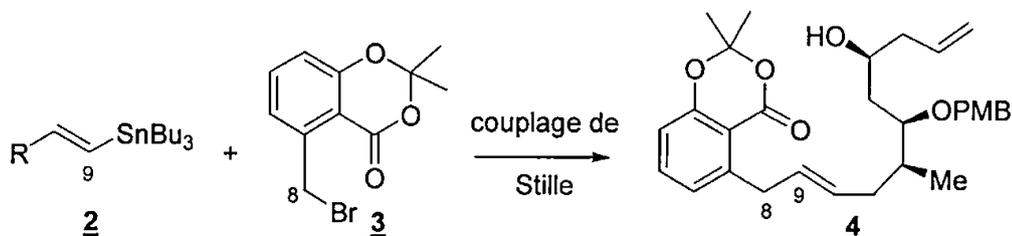


Figure 10 - Réaction de couplage de Stille

Q32. Représenter la formule topologique du vinylstannane **2** permettant la formation du composé **4** à partir de **3**, en précisant notamment la structure du groupe R.

3 - Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane 2

Le composé **11**, précurseur du vinylstannane **2**, est préparé à partir de l'aldéhyde **5** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 11** :

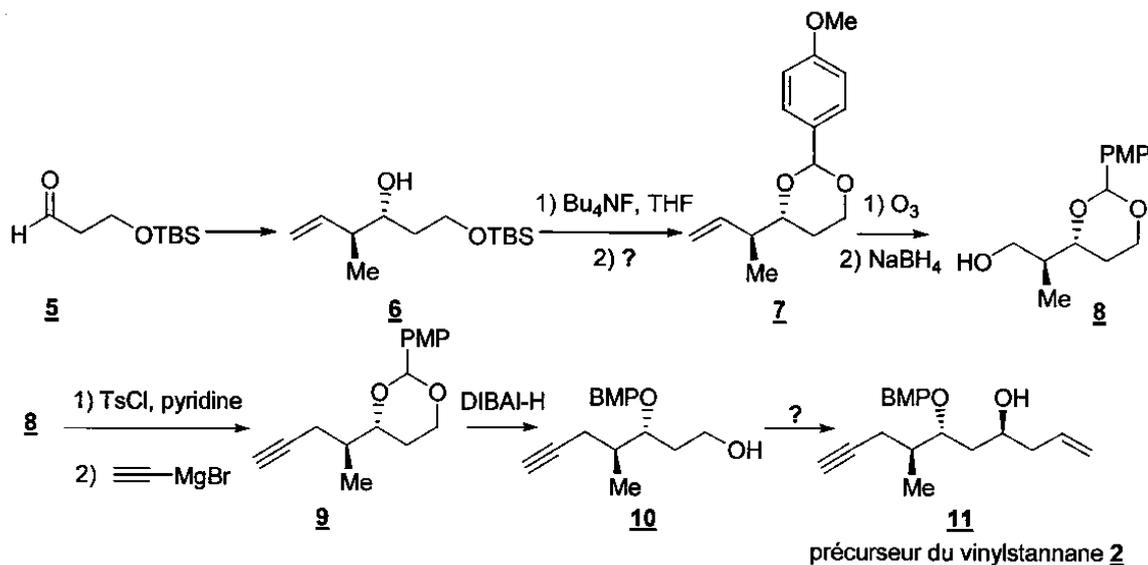


Figure 11 - Synthèse du composé 11

La transformation **5** → **6** utilise, entre autres réactifs, l'allylborane de représentation topologique suivante:

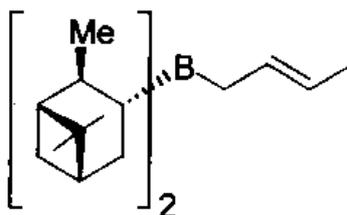


Figure 12- Représentation de l'allylborane

L'allylborane est intermédiairement transformé en carbanion avant de réagir avec l'aldéhyde **5**.

Q33. Identifier, en justifiant votre réponse, les protons à caractère acide de l'allylborane.

Q34. Quelle est la nature de la sélectivité observée lors de la transformation **5** → **6**?

L'action de sels de fluorure, tels que le fluorure de potassium KF ou le fluorure de tétrabutylammonium Bu_4NF , permet de transformer un éther de silyle R-OTBS en alcool R-OH (étape 1 de la transformation **6** → **7**).

Q35. Représenter le composé **6'** obtenu par action de Bu_4NF sur le composé **6**. Proposer des conditions opératoires optimales (réactifs, montage et solvant) pour former le composé **7** à partir de **6'** (étape 2 de la transformation **6** → **7**).

Q36. Proposer, en fonction des conditions opératoires retenues, un mécanisme pour la transformation **6'** → **7**.

Sous l'action de l'ozone O_3 , suivie de celle de NaBH_4 , le composé **7** est transformé en alcool **8**.

Q37. L'ozone est-il polaire ? Justifier.

Le composé **8** est ensuite successivement traité par le chlorure de tosyle TsCl , en présence de pyridine, puis par le bromure d'acétylure de magnésium $\text{HC}\equiv\text{C-MgBr}$ pour obtenir le composé **9**. Le traitement de ce dernier

composé par le DIBAL-H conduit alors à l'alcyne terminal **10** (réaction non étudiée). Ce dernier est finalement transformé, selon une séquence réactionnelle à préciser, en précurseur **11** du vinylstannane **2**.

Q38. Quel est l'intérêt de transformer le composé **8** avec le chlorure de tosyle TsCl en présence de pyridine? Représenter le composé **8'** alors obtenu.

Q39. Proposer, en s'aidant des ordres de grandeurs de constante d'acidité fournis dans les données, des réactifs à partir desquels le bromure d'acétylure de magnésium $\text{HC}\equiv\text{C-MgBr}$ peut être formé.

Q40. Proposer une séquence réactionnelle permettant la transformation de **10** en précurseur **11** du vinylstannane **2**. Quels seraient les inconvénients d'une telle séquence ?

4 - Préparation du dérivé bromé **3**

Le dérivé bromé **3** a été préparé à partir de l'acide **12** selon la séquence réactionnelle suivante:

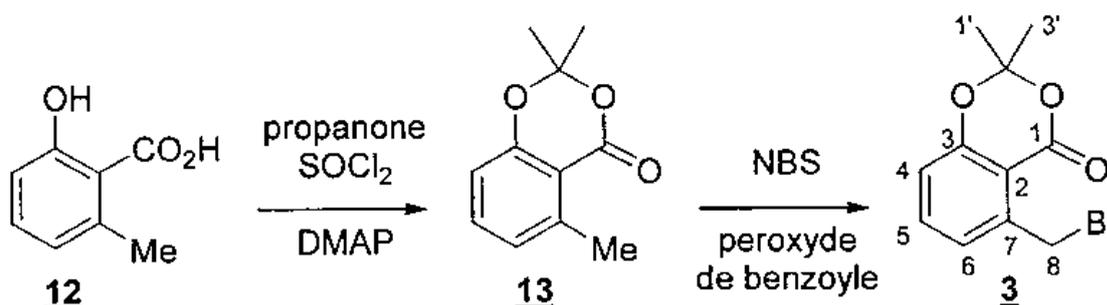


Figure 13 - Préparation du dérivé bromé **3**

Le spectre infrarouge du composé **3** présente, entre autres, deux bandes caractéristiques à 1748 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} .

Q41. Attribuer les bandes observées en infrarouge.

Le spectre RMN ^1H du composé **3**, enregistré à 500 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3), présente les signaux répertoriés dans le **tableau 1** suivant:

déplacement chimique δ (ppm)	multiplicité	intégration relative
1,69	singulet	6H
2,67	singulet	2H
6,79	doublet, $J=8,0\text{ Hz}$	1H
6,91	doublet, $J=8,0\text{ Hz}$	1H
7,37	triplet, $J=8,0\text{ Hz}$	1H

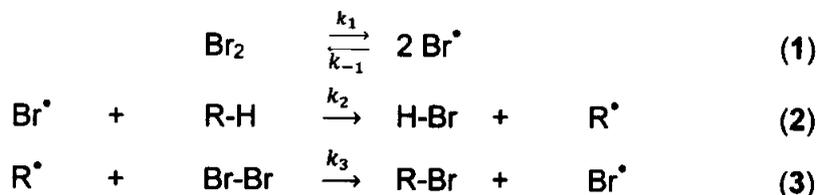
Tableau 1 - Signaux du spectre RMN ^1H du composé **3**

Q42. Attribuer aux protons correspondants les différents signaux du spectre RMN ^1H . Pour l'attribution des signaux du spectre RMN ^1H , prenez soin de présenter votre réponse sous forme de tableau en conservant pour les atomes de carbone la numérotation adoptée **figure 13** pour le composé **3**.

On suppose que le chlorure de thionyle SOCl_2 permet de transformer uniquement l'acide carboxylique **12** en chlorure d'acyle correspondant. La DMAP agit alors en tant que base et la propanone en tant qu'électrophile.

Q43. Comparer la réactivité électrophile de l'acide carboxylique **12** à celle du chlorure d'acyle correspondant. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **13** à partir du chlorure d'acyle issu de **12**.

Il est possible d'utiliser directement du dibrome au lieu du NBS, donneur d'atomes de brome, pour réaliser la transformation **13** → **3** dont le mécanisme réactionnel est proposé ci-dessous. On se place alors sous irradiation lumineuse, à une longueur d'onde bien particulière, pour favoriser la formation d'atomes de brome Br^\bullet par rupture homolytique de la liaison Br-Br lors de l'étape renversible (1). Le " \bullet " représente un électron de valence célibataire de l'atome de brome Br^\bullet ou du radical R^\bullet :



Q44. Déterminer, en exploitant les valeurs d'énergie de liaison données en fin de problème, un ordre de grandeur de la longueur d'onde à laquelle il conviendrait de se placer pour former, lors de l'étape (1), des atomes de brome Br^\bullet .

Q45. Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé et en appliquant l'AEQS aux atomes de brome Br^\bullet et aux radicaux R^\bullet , la loi de vitesse de cette réaction de bromation.

Q46. Expliquer pourquoi, au laboratoire, l'usage du dibrome est limité et pourquoi l'utilisation du NBS lui est préférée.

5- Macrolactonisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé **1**

Le composé **4**, issu de la réaction de couplage de Stille est ensuite transformé en composé **1**, selon une réaction de macrolactonisation réalisée sous l'action de NaH dans le THF **figure 14**. La macrolactonisation est favorisée par une dilution élevée. Le composé **1** est alors obtenu après une hydrolyse acide.

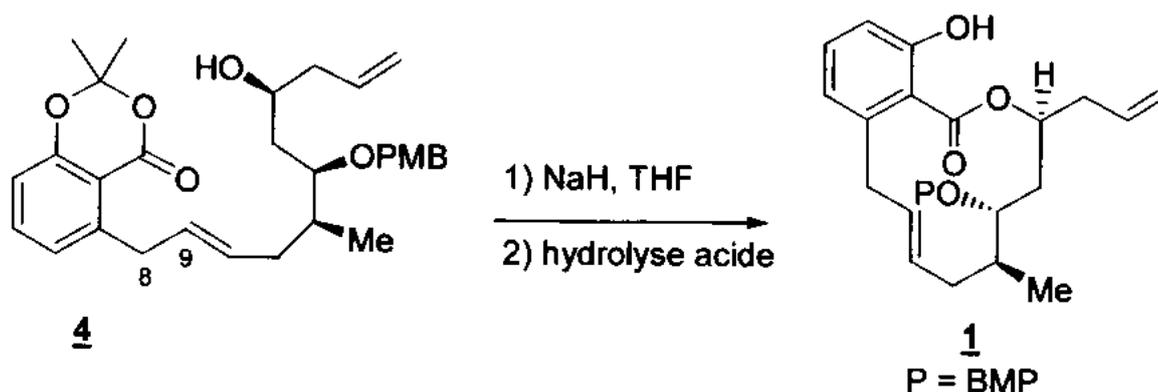


Figure 14- Macrolactonisation

Q47. Expliquer le rôle du NaH dans la réaction de macrolactonisation réalisée sur le composé **4**. Justifier que cette réaction soit réalisée à forte dilution.

Q48. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **1** à partir de **4**.

Le composé **1** est ensuite traité par le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf pour obtenir **14**. On précise que l'anion triflate TfO⁻ a pour formule CF₃SO₃⁻. La chaîne latérale du composé **14** est fonctionnalisée, selon des conditions opératoires à préciser, afin de former l'alcool **15** représenté **figure 15** :

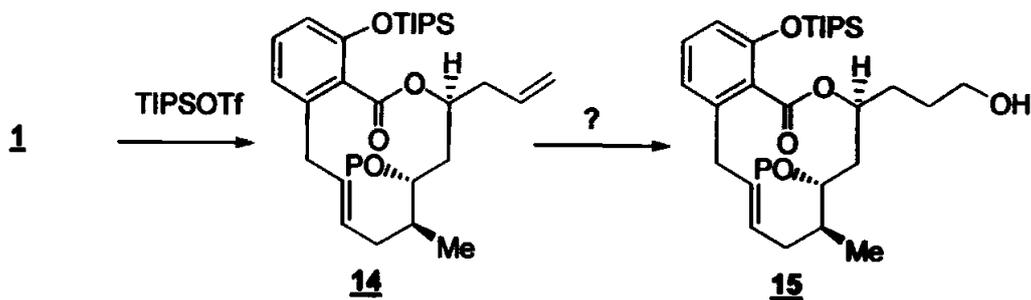


Figure 15- Formation de l'alcool **15**

Q49. Quel est l'intérêt de la transformation **1**→**14**? Pourquoi utiliser le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf au lieu du chlorure correspondant TIPSCI?

Q50. Proposer des conditions opératoires adéquates pour réaliser la transformation **14**→**15**.

Données relatives au problème 2

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

Célérité de la lumière : $c = 3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

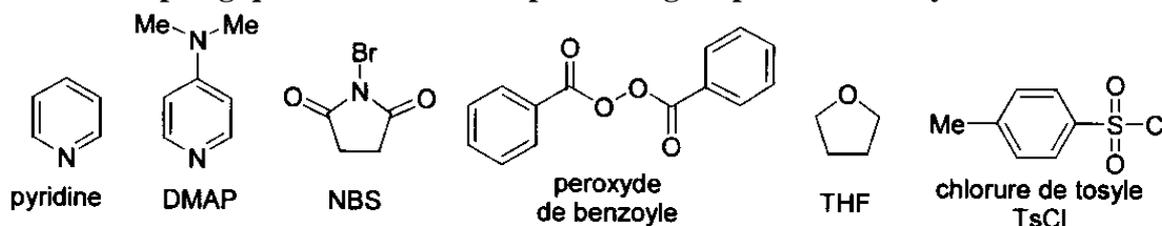
Numéros atomiques **Z** et électronégativités χ de Pauling

Élément	H	C	O	F	Si	Cl
Z	1	6	8	9	14	17
χ	2,20	2,55	3,44	3,98	1,90	3,16

Formules topologiques de groupes fonctionnels désignés par leur acronyme

PMB ou P <i>para</i> -méthoxybenzyle	TBS <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle	PMP <i>para</i> -méthoxyphényle	TIPS triisopropylsilyle

Formules topologiques de certains composés désignés par leur acronyme ou leur nom



Énergies de liaison

Liaison	Br-Br	C-Br	C-H	C-C
Energie(kJ.mol ⁻¹)	190	280	415	350

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN 'H

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	H-C \equiv C	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9-1,3	1,6 - 2,5	1,8 - 3,1	2,0 - 3,0	3,3 - 3,7	4,5 -6,0	9,5 - 10,0

Nombres d'onde σ de vibration d'élongation de quelques liaisons en infrarouge

Liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm ⁻¹)	3 300-3 600	2910-2970	1 580-1 620	1 710-1 750

Oxydants couramment utilisés en chimie organique

CrO ₃ , pyridine	H ₂ CrO ₄ , H ₂ SO ₄ , acétone
Oxydation des alcools primaires en aldéhydes	Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques
Oxydation des alcools secondaires en cétones	Oxydation des alcools secondaires en cétone

Ordre de grandeurs de constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température ; les valeurs > 14 sont extrapolées)

Couple acido-basique	pK _a
Acide carboxylique RCO ₂ H(aq) / RCO ₂ [⊖] (aq)	3 – 5
4-diméthylaminepyridinium C ₇ H ₁₀ N ₂ H [⊕] (aq)/DMAP(aq)	10,1
Phénol C ₆ H ₅ OH(aq)/C ₆ H ₅ O [⊖] (aq)	10
Alcool ROH/R [⊖]	16 – 18
Aldéhyde/cétone R ¹ R ² CHCOR ³ /R ¹ R ² CCOR ^{3⊖}	~ 22
Alcyne R-C≡CH/R-C≡C [⊖]	~ 25
H ₂ /H [⊖]	35
Amine [(CH ₃) ₂ CH] ₂ NH/[(CH ₃) ₂ CH] ₂ N [⊖]	36
RH/ RMgX	40 – 44

R, R¹, R², R³ désignant des groupes alkyles, X un halogène.

Données relatives à certaines espèces chimiques²

Dibrome

Formule brute	Br ₂
Masse molaire	159,8 g·mol ⁻¹
<i>Propriétés physiques</i>	
Température de fusion	-7,2 °C
Température d'ébullition	58,8 °C
Densité à 20 °C	3,12
Pression de vapeur saturante à 20 °C	23,3 kPa ⁹
<i>Mentions de danger</i>	H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques



N-bromosuccinimide

Formule brute	C ₄ H ₄ BrNO ₂
Masse molaire	177,9 g·mol ⁻¹
<i>Propriétés physiques</i>	
Température de fusion	175 °C
Température d'ébullition	221 °C
Pression de vapeur saturante à 20 °C	Donnée non disponible
<i>Mentions de danger</i>	H272 Peut aggraver un incendie ; comburant. H290 Peut être corrosif pour les métaux. H315 Provoque une irritation cutanée. H317 Peut provoquer une allergie cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H341 Susceptible d'induire des anomalies génétiques. H400 Très toxique pour les organismes aquatiques. H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques



² Extraites du site du fournisseur de produits chimiques Sigma-Aldrich