DS 5 Version A (CCINP/e3a)

CHIMIE ORGANIQUE ET THERMODYNAMIQUE

DURÉE : 4 HEURES

22/02/2025

L'utilisation de la calculatrice est AUTORISÉE *pour cette épreuve.*

⋆ ⋆ ⋆

Toute affirmation doit être rigoureusement justifiée. La précision, la clarté et la concision des réponses seront particulièrement appréciées.

Tous les résultats littéraux doivent être encadrés ; les application numériques, les phrases conclusives et les mots clés soulignés.

⋆ ⋆ ⋆

Ce sujet comporte 17 pages et deux problèmes indépendants.

Problème I - Le zirconium et la zircone

Partie A - Le zirconium métallique

I.A.1. Atomistique

Du fait de sa forte résistance à la corrosion, le zirconium métallique est employé dans l'industrie chimique utilisant des agents corrosifs. Il sert également dans les revêtements des moteurs à réaction ou en tant qu'élément d'alliages aux caractéristiques mécaniques améliorées. En raison de ses propriétés qu'il conserve à température élevée et couplé à sa faible absorption des neutrons, le zirconium est aussi utilisé dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant à une température pouvant atteindre 400 °C.

I.A.1.a. Énoncer, **explicitement** et en les **nommant**, les règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

I.A.1.b. Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium.

I.A.1.c. Déterminer le numéro atomique de l'hafnium, de symbole Hf, situé dans la même colonne de la classification périodique que le zirconium et à la période suivante. Justifier.

I.A.2. Hydrure de zirconium ZrH_x

Le dihydrogène H_2 constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène H_2 sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule ZrH_x, avec x entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC).

Dans la structure cristalline de l'hydrure ZrH_x, les atomes d'hydrogène H s'insèrent dans des sites interstitiels du réseau CFC du zirconium métallique.

I.A.2.a. Indiquer la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_x à partir de dihydrogène et de zirconium métallique. Justifier.

I.A.2.b. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O, et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

On note r_O et r_T le rayon d'un atome assimilé à une sphère, et $r(Zr)$ le rayon du zirconium métallique. Les indices O et T représentant respectivement les sites octaédriques et tétraédriques, dans lesquels peuvent s'insérer l'atome sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

I.A.2.c. Déterminer les rapports $r_O/r(Zr)$ et $r_T/r(Zr)$.

Les atomes d'hydrogène H se situent dans la totalité des sites interstitiels tétraédriques, l'occupation de ces sites assurant à l'hydrure de zirconium ZrH_x une meilleure cohésion.

I.A.2.d. En déduire la formule brute de l'hydrure ZrH_x.

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté Mét, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée C_{va}(Mét). Celle-ci est définie comme le rapport $m(H)/V$, avec $m(H)$ la masse d'atomes d'hydrogène H absorbés dans la maille conventionnelle du métal Mét et V le volume de la maille conventionnelle du métal Mét pur.

I.A.2.e. Exprimer la capacité volumique d'absorption $C_{va}(Zr)$ du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène $M(H)$ et du rayon du zirconium métallique $r(Zr)$.

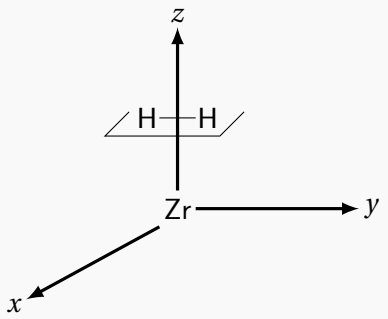
I.A.3. Étude de la liaison zirconium - dihydrogène

Afin d'interpréter la rupture de la liaison H – H, lors de la formation de l'hydrure ZrH_x, l'interaction entre le zirconium métallique et le dihydrogène H_2 est modélisée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires (OM). Pour simplifier, la surface du métal est réduite à un seul atome métallique de zirconium. Cet atome est positionné à l'origine d'un repère orthonormé $Oxyz$. L'approche du dihydrogène H_2, représentée figure I.1, se fait selon l'axe Oz, les 2 atomes d'hydrogène demeurant dans un plan parallèle au plan Oxy. L'axe internucléaire de la liaison H – H est choisi parallèle à l'axe Oy et perpendiculaire à l'axe Oz.

Pour cette étude, seules les orbitales atomiques (OA) d de valence du zirconium sont prises en compte. Leur allure est indiquée en fin de problème. Les valeurs d'énergie des OM du dihydrogène H_2 et des OA d de valence du zirconium sont également fournies.

I.A.3.a. Représenter le diagramme énergétique des OM du dihydrogène H_2 et associer à chaque niveau d'énergie la représentation conventionnelle de l'OM correspondante. Préciser le caractère liant, non-liant ou anti-liant de ces OM, ainsi que leur symétrie σ ou π.

Figure I.1 : approche du dihydrogène H_2



I.A.3.b. Rappeler les deux conditions d'interaction entre deux orbitales. Identifier les OA d de valence du zirconium pouvant interagir avec les OM de H_2.

I.A.3.c. Montrer, à l'aide de la représentation de deux diagrammes énergétiques distincts, que deux transferts d'électrons sont possibles : $H_2 \rightarrow Zr$ (donation) et $Zr \rightarrow H_2$ (rétrodonation). Que dire alors de la liaison H–H lorsque le dihydrogène se lie au zirconium métallique ? Justifier.

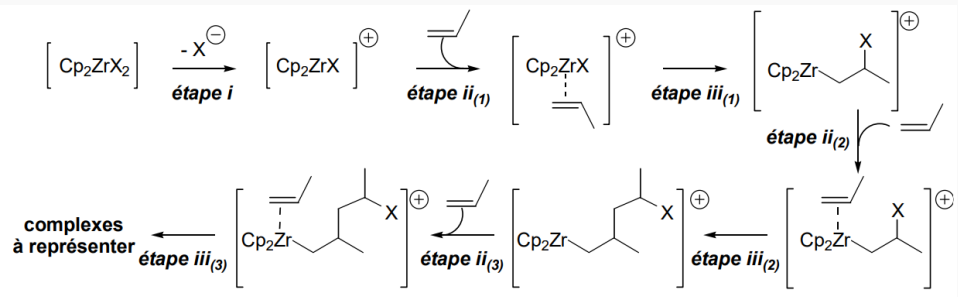
I.A.4. Complexe du zirconium

Le zirconium intervient également dans la formation de certains complexes, de type métallocène notamment. Ces derniers permettent de réaliser des réactions de polymérisation par coordination d'alcènes, comme par exemple celle du propylène (ou propène d'après la nomenclature officielle). Le complexe de zirconium est noté, pour simplifier, $[Cp_2ZrX_2]$, Cp étant l'acronyme du groupe cyclopentadiényle, de formule C_5H_5, X représentant un halogène ou un groupe méthyle CH_3. L'utilisation de métallocènes à base de zirconium permet, entre autres, de contrôler les enchaînements des motifs dans la macromolécule de polypropylène formée.

I.A.4.a. Justifier, par l'écriture de formes mésomères limites, la relative stabilité de l'anion cyclopentadiényle Cp^-, de formule $C_5H_5{}^-$.

Le mécanisme simplifié de cette réaction de polymérisation par coordination du propylène est proposé figure I.2. L'enchaînement des étapes $ii_{(n)}$ et $iii_{(n)}$, avec $n = 1,2,3...$, conduit à la croissance de chaîne de la macromolécule de polypropylène. Une étape de terminaison (précisée ultérieurement et non représentée figure I.2) conduit à la macromolécule de polypropylène.

Figure I.2 : mécanisme simplifié de la polymérisation par coordination du propylène



I.A.4.b. Représenter les deux complexes susceptibles d'être formés à l'issue de l'étape $iii_{(3)}$ du mécanisme simplifié de la réaction de polymérisation.

On suppose que l'enchaînement des motifs est celui observé lors des étapes $iii_{(n)}$ du mécanisme représenté figure I.2. Une étape de terminaison possible pour cette réaction de polymérisation par coordination du propylène est une β-élimination (ou élimination-1,2) non réductrice, conduisant à une macromolécule de polypropylène.

I.A.4.c. Représenter la macromolécule de polypropylène obtenue à l'issue de l'étape de β-élimination (ou élimination-1,2) non réductrice.

Partie B - Le dioxyde de zirconium, co-catalyseur dans la synthèse du méthanol

I.B.1. Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 ou zircone, est considéré, au même titre que le charbon solide $C_{(s)}$, comme un support stable de différents catalyseurs métalliques et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircone est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction **(1)**, transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc $ZnO_{(s)}$ et le cuivre métallique $Cu_{(s)}$ solides sont les catalyseurs de la réaction **(1)**, modélisée par l'équation ci-dessous :

$$CO_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} = CH_3OH_{(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{(1)}$$

I.B.1.a. Déterminer la variance d'un système physico-chimique siège de la réaction **(1)**. Que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3 (proportion stœchiométrique de la réaction **(1)**) ?

I.B.1.b. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{\textbf{(1)}}$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{\textbf{(1)}}$ de la réaction **(1)**. Commenter les signes de ces valeurs.

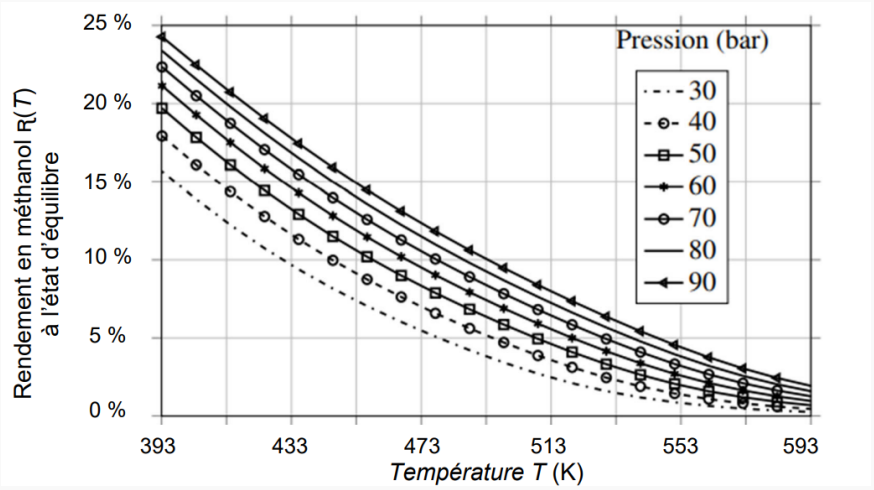
I.B.1.c. Calculer, à 300 K, la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{\textbf{(1)}}$ de la réaction **(1)**. Commenter.

I.B.1.d. Définir le rendement η en méthanol formé au cours de la réaction **(1)**. Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ_{\textbf{(1)}}$ de la réaction **(1)** en fonction de η, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On étudie l'influence de la pression p ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol η, exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $\eta(T)$ sont représentées figure I.3 pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

I.B.1.e. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression p sur le rendement en méthanol η à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

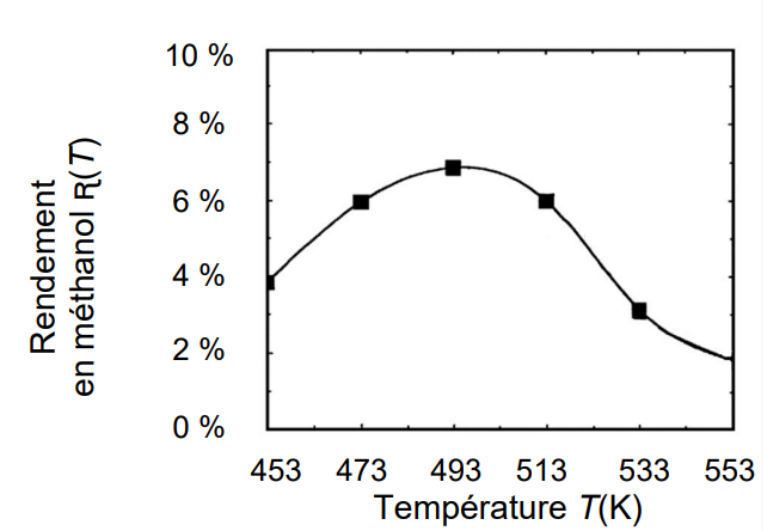
Figure I.3 : courbes représentatives du rendement en méthanol à l'état d'équilibre pour différentes pressions



I.B.1.f. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol η, à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La figure I.4 représente l'évolution du rendement en méthanol η, mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction **(1)**. La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

Figure I.4 : rendement en méthanol en fonction de la température mesuré au bout de 1 h de réaction (1)



I.B.1.g. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol $\eta(T)$, représentée figure I.4.

Le rendement en méthanol η est également affecté par la réaction secondaire **(2)** d'équation suivante :

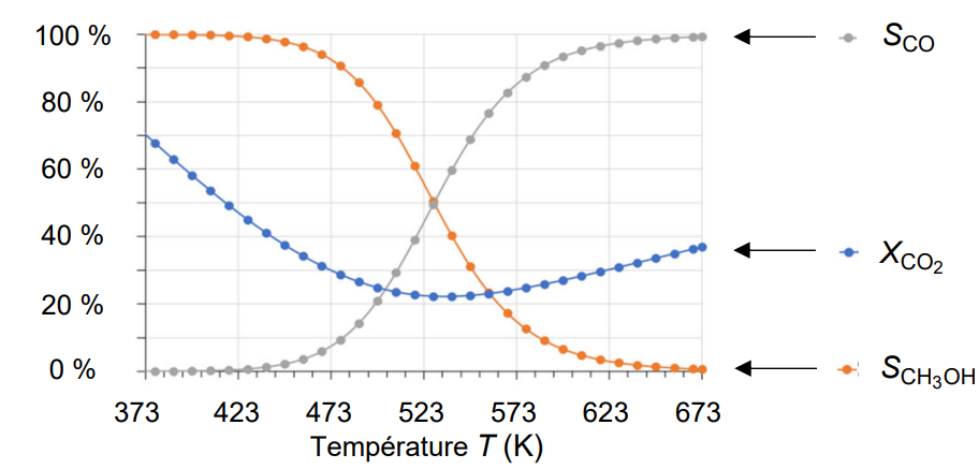
$$CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{(2)}$$

La sélectivité S_{P_i} d'un des produits P_i formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de produit P_i, notée n_{P_i} sur la quantité de matière totale en produits de réaction $\sum n_{P_i}$:

$$S_{P_i} = \frac{n_{P_i}}{\sum n_{P_i}}$$

La figure I.5 représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température T des sélectivités en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2}. La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3. Les avancements chimiques molaires des réactions **(1)** et **(2)** sont respectivement notés $\xi_{(1)}$ et $\xi_{(2)}$, la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone CO_2 est notée n_0.

Figure I.5 : influence à l'état d'équilibre de la température sur le taux de conversion du dioxyde de carbone et les sélectivités en méthanol et en monoxyde de carbone pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2



I.B.1.h. Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO_2}. À partir des informations de la figure I.5, interpréter son évolution en fonction de la température T. Déduire des courbes représentées figure I.5 une information sur la réaction **(2)**.

I.B.2. Étude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange eau-méthanol

Le processus de séparation d'un mélange binaire eau/méthanol issu de la réaction **(1)** se fait selon un procédé de distillation fractionnée à l'échelle industrielle. Le diagramme binaire eau-méthanol est représenté sur la figure I.6.

I.B.2.a. Qualifier le mélange binaire à l'aide du diagramme. Identifier les phases ainsi que les

espèces en présence au sein des domaines **A**, **B** et **C** du diagramme de la figure I.6. Nommer les courbes **E** et **D**.

I.B.2.b. Indiquer si l'eau et le méthanol sont miscibles à l'état liquide à l'observation du diagramme et le justifier par des arguments de structure.

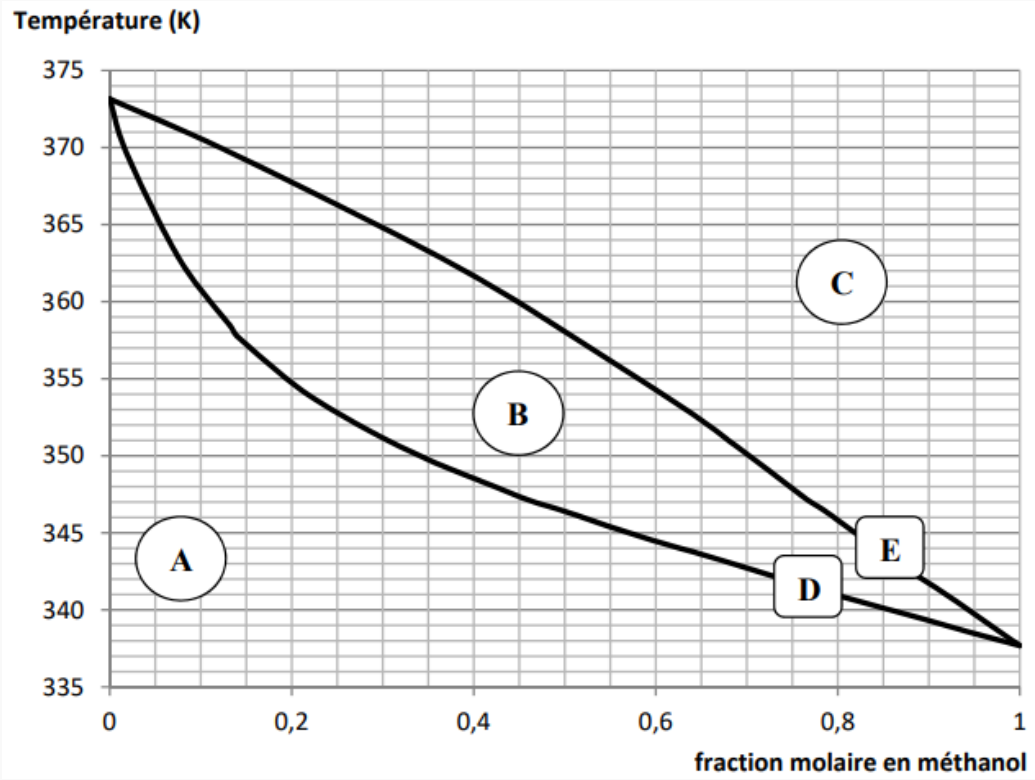
Le mélange liquide étudié par la suite est notée M : il est préparé à 20 °C à partir de 5 moles de méthanol et de 6 moles d'eau.

I.B.2.c. Déterminer la fraction molaire en méthanol x_{MeOH} du mélange M.

I.B.2.d. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du chauffage du mélange M de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur portion de droite correspondant au changement d'état de la courbe d'analyse thermique, indiquer le nombre de degré de liberté du système en détaillant le calcul.

I.B.2.e. Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

Figure I.6 : diagramme binaire liquide-vapeur du mélange méthanol-eau sous 1 bar



I.B.2.f. Indiquer si la distillation fractionnée du mélange M permet de recueillir du méthanol pur en tête de colonne à distiller ou au bas de cette colonne. Indiquer le nombre de plateaux théoriquement nécessaires pour obtenir à partir de M un mélange de fraction molaire en méthanol supérieure à 0,95.

Données relatives au problème 1

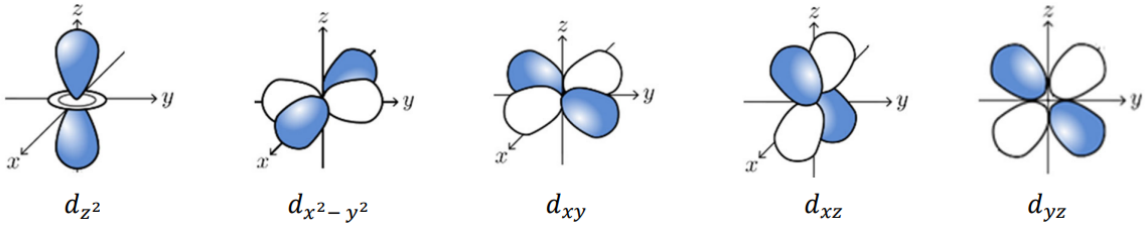
- *Constante des gaz parfaits :* $R = 8{,}3$ J·K^{-1}·mol^{-1}
- *Nombre d'*AVOGADRO *:* $\mathcal{N}_A = 6{,}0 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
- *Valeurs numériques :* $\sqrt{2} = 1{,}4$, $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1{,}2$
- *Données d'atomistique :*

élément	numéro atomique
H	1
Zr	40

- *Valeurs d'énergie des OM de H_2 et des OA* d *de valence du Zr :*

énergie des OM du dihydrogène H_2	−18 eV	4,2 eV
énergie des OA *d* de valence du zirconium	−8,3 eV	

- *Représentation conventionnelle des orbitales atomiques* d *:*



d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{xz} d_{yz}

- *Enthalpie standard de formation et entropie molaire standard à 300 K, supposées indépendantes de la température :*

espèce chimique	$CO_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$CH_3OH_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ / **kJ·mol^{-1}**	−400		−200	−240
S_m° / **J·K^{-1}·mol^{-1}**	220	130	240	190

- *Masses molaires et températures d'ébullition du méthanol et de l'eau sous pression standard :*

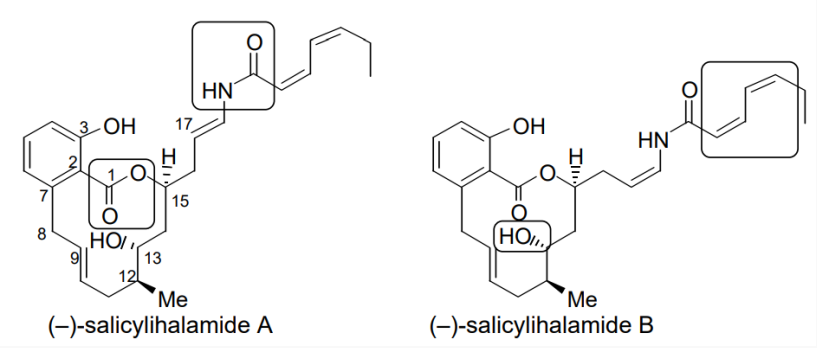
espèce	CH_3OH	H_2O
masse molaire / g·mol^{-1}	32	18
température d'ébullition / °C	65	100

Problème II - 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.

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 II.1, 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 A.

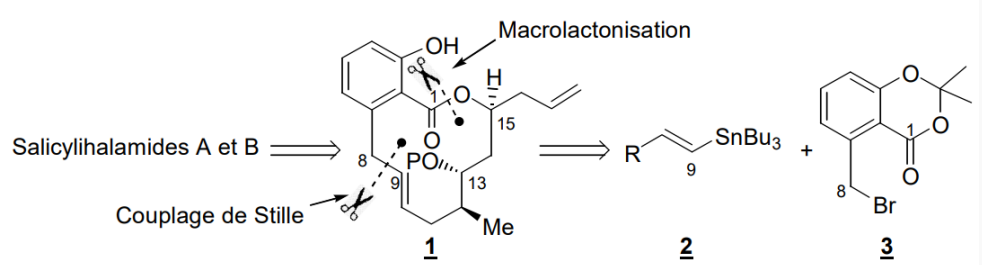
Figure II.1 : structure des (−)-salicylihalamides A et B



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 II.2. 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 II.2 : schéma rétrosynthétique de la synthèse du composé 1



II.1. Structure du (−)-salicylihalamide A

II.1.a. Nommer les quatre groupes fonctionnels, encadrés figure II.1 dans les représentations des (−)-salicylihalamides A et B.

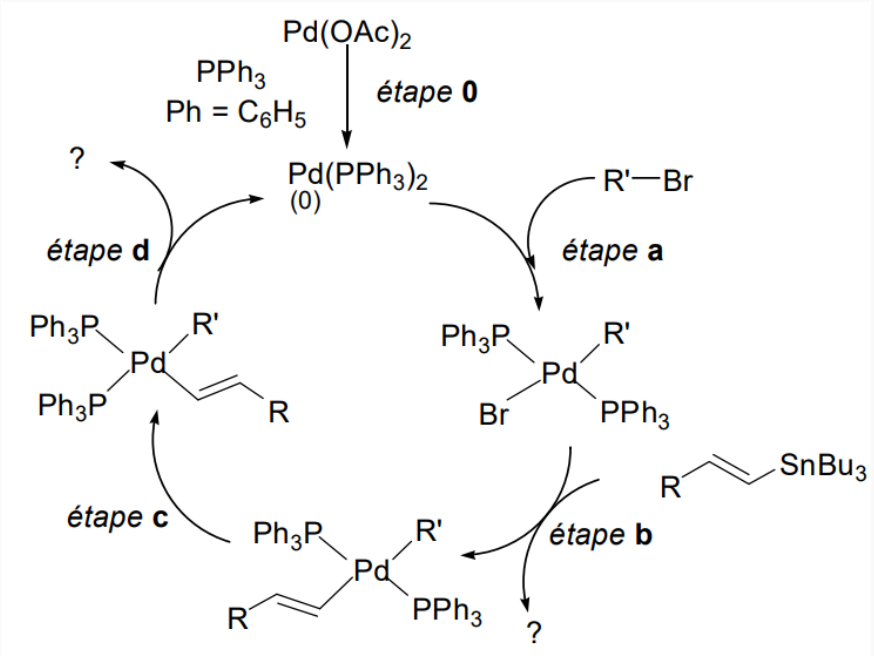
II.1.b. Préciser la signification du signe « − » dans le nom du (−)-salicylihalamide A.

II.1.c. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes C13 et C15 du (−)-salicylihalamide A.

II.2. Réaction de couplage de Stille

La réaction de couplage de STILLE utilise différents dérivés du palladium dont le diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$, 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 $RCH=CHSnBu_3$, avec Bu le groupe butyle et un dérivé bromé, noté $R'-Br$, R et R' désignant des groupes alkyles, est présenté figure II.3.

Figure II.3 : cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille



II.2.a. Indiquer la nature des étapes **a** et **d** du cycle catalytique de la réaction de STILLE. Justifier.

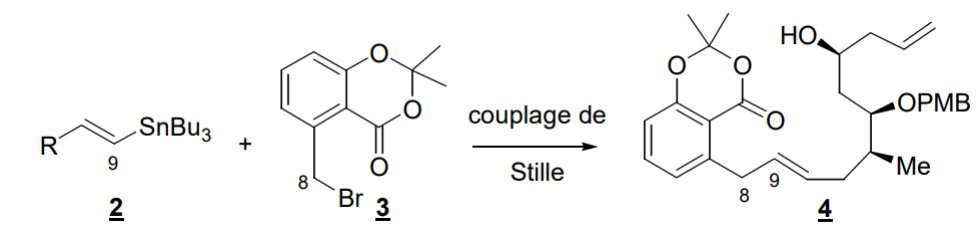
II.2.b. Identifier le catalyseur de la réaction de couplage de STILLE. Préciser le rôle du diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$.

II.2.c. Représenter, en utilisant les notations R et R' et sans tenir compte de la stéréochimie, le composé obtenu lors de l'étape **d**.

II.2.d. Écrire, à partir du cycle catalytique, l'équation modélisant la réaction de couplage de STILLE.

La réaction de couplage de STILLE, entre le vinylstananne **2** et le dérivé bromé **3**, conduit au composé **4** selon le schéma présenté figure II.4 :

Figure II.4 :

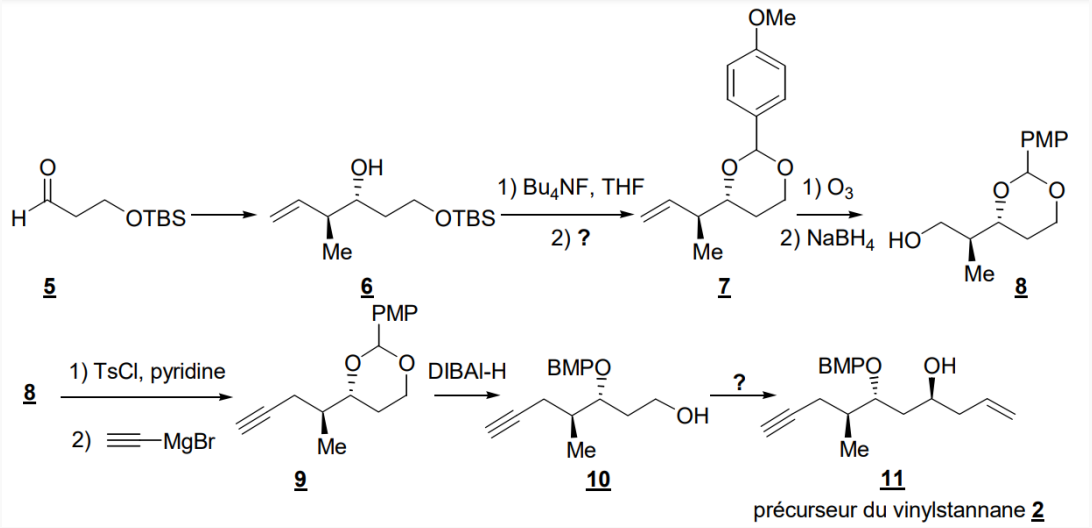


II.2.e. Représenter la formule topologique du vinylstannane **2** permettant la formation du composé **4** à partir de **3**, en précisant notamment la structure du groupe R.

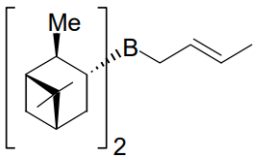
II.3. Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane 2

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

Figure II.5 : synthèse du composé 11



La transformation **5** → **6** utilise, entre autres réactifs, l'allylborane représenté ci-contre. L'allylborane est intermédiairement transformé en carbanion avant de réagir avec l'aldéhyde **5**.



II.3.a. Identifier, en justifiant votre réponse, les protons à caractère acide de l'allylborane.

II.3.b. Indiquer 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**).

II.3.c. 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**).

II.3.d. 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**.

II.3.e. Indiquer si la molécule d'ozone est polaire. Expliquer.

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 HC≡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**.

II.3.f. Expliquer l'intérêt de transformer le composé **8** avec le chlorure de tosyle TsCl en présence de pyridine. Représenter le composé **8'** alors obtenu.

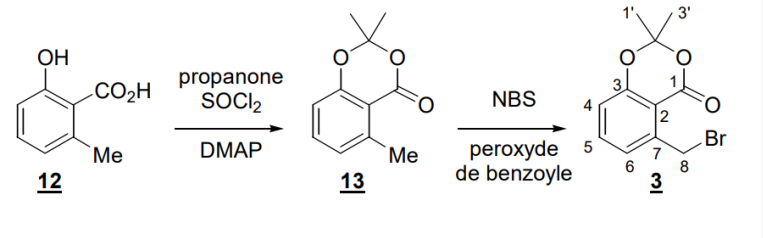
II.3.g. Proposer, en s'aidant des ordres de grandeurs de constante d'acidité fournis dans les données, des réactifs à partir desquels le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C−MgBr peut être formé.

II.3.h. Proposer une séquence réactionnelle permettant la transformation de **10** en précurseur **11** du vinylstannane **2**. Lister les éventuels inconvénients d'une telle séquence.

II.4. Préparation du dérivé bromé 3

Le dérivé bromé **3** a été préparé à partir de l'acide **12** selon la séquence réactionnelle présentée en figure II.6. Le spectre infrarouge du composé **3** présente, entre autres, deux bandes caractéristiques à 1748 cm^{-1} et 1608 cm^{-1}.

Figure II.6 : préparation du dérivé bromé 3



II.4.a. Attribuer les bandes observées en spectroscopie infrarouge.

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

δ / ppm	multiplicité	intégration relative
1,69	singulet	6H
2,67	singulet	2H
6,79	doublet, $J = 8,0$ Hz	1H
6,91	doublet, $J = 8,0$ Hz	1H
7,37	triplet, $J = 8,0$ Hz	1H

II.4.b. Attribuer aux protons correspondants les différents signaux du spectre RMN ^{1}H. Pour l'attribution des signaux du spectre RMN ^{1}H, présenter la réponse sous forme de tableau en conservant pour les atomes de carbone la numérotation adoptée figure II.6 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.

II.4.c. 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** $\longrightarrow$ **3** dont le mécanisme réactionnel est proposé ci-dessous. Le mélange est alors placé 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 renversable **(1)**. Le « $^\bullet$ » représente un électron de valence célibataire de l'atome de brome $Br^\bullet$ ou du radical $R^\bullet$:

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Br^\bullet \qquad \textbf{(1)}$$

$$Br^\bullet + R{-}H \xrightarrow{k_2} H{-}Br + R^\bullet \qquad \textbf{(2)}$$

$$R^\bullet + Br{-}Br \xrightarrow{k_3} R{-}Br + Br^\bullet \qquad \textbf{(3)}$$

II.4.d. 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 $Br^\bullet$.

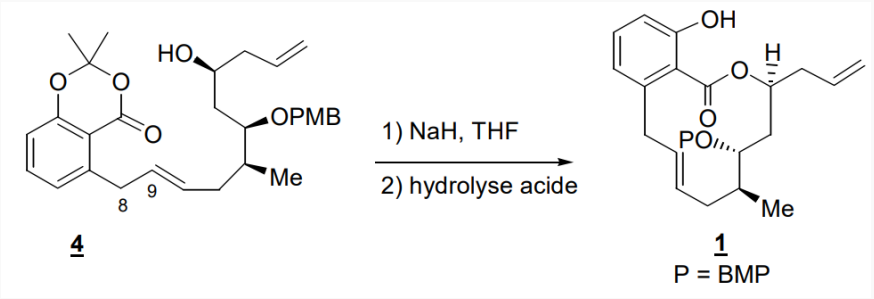
II.4.e. Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé et en appliquant l'AEQS aux atomes de brome $Br^\bullet$ et aux radicaux $R^\bullet$, la loi de vitesse de cette réaction de bromation.

II.4.f. Expliquer pourquoi, au laboratoire, l'usage du dibrome est limité et pourquoi l'utilisation du NBS lui est préférée.

II.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 II.7. La macrolactonisation est favorisée par une dilution élevée. Le composé **1** est alors obtenu après une hydrolyse acide.

Figure II.7 : macrolactonisation

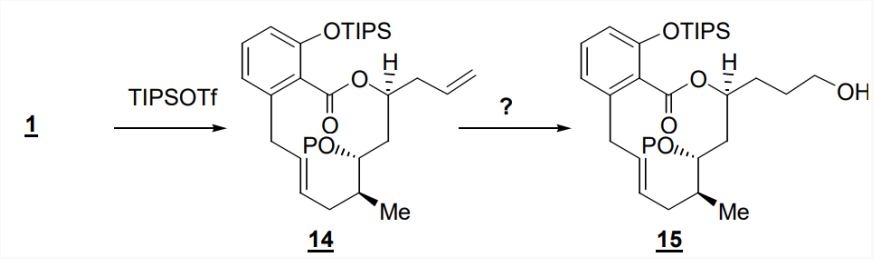


II.5.a. Expliquer le rôle du NaH dans la réaction de macrolactonisation réalisée sur le composé **4**. Justifier que cette réaction soit réalisée à forte dilution.

II.5.b. 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 $CF_3SO_3^-$. La chaîne latérale du composé **14** est fonctionnalisée, selon des conditions opératoires à préciser, afin de former l'alcool **15** représenté figure II.8.

Figure II.8 : formation de l'alcool 15



II.5.c. Préciser l'intérêt de la transformation **1** ⟶ **14**. Proposer une explication pour l'utilisation du triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf au lieu du chlorure correspondant TIPSCl.

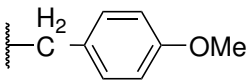
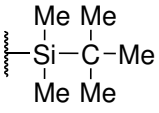
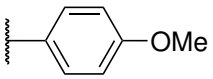
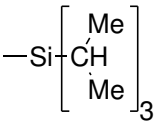
II.5.d. Proposer des conditions opératoires pour réaliser la transformation **14** → **15**.

Données relatives au problème 2

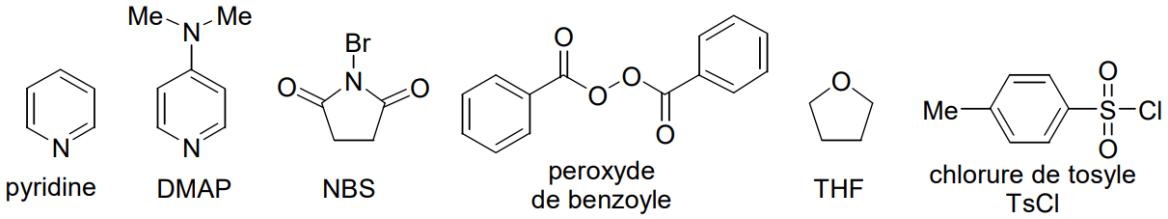
- *Constante de* PLANCK *:* $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s
- *Célérité de la lumière :* $c = 3{,}0 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1}
- *Nombre d'*AVOGADRO *:* $\mathcal{N}_A = 6{,}0 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
- *Numéros atomiques Z et électronégativiés* χ *de* PAULING *:*

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 *para*-méthoxybenzyle	TBS *tert*-butyldiméthylsilyle	PMP *para*-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
énergie / kJ·mol^{-1}	190	280	415	350

- *Valeurs de déplacements chimiques du proton en* RMN ^1H *:*

proton	–C**H**–C–	–C**H**–C=C–	**H**–C≡C–	–C**H**–C=O	–C**H**–OR	–C**H**=C–	–C**H**=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	O–H	C–H	C=C	C=O
σ **/ cm^{-1}**	3300–3600	2910–2970	1580–1620	1710–1750

• *Oxydants couramment utilisés en chimie organique :*

CrO_3, pyridine	H_2CrO_4, H_2SO_4, acétone
Oxydation des alcools primaires en aldéhydes Oxydation des alcools secondaires en cétones	Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques 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 $RCO_2\mathbf{H}_{(aq)}/RCO_2{}^-{}_{(aq)}$	3–5
4-diméthylaminepyridinium $C_7H_{10}N_2\mathbf{H}^+_{(aq)}$/DMAP$_{(aq)}$	10,1
phénol $C_6H_5O\mathbf{H}_{(aq)}/C_6H_5O^-_{(aq)}$	10
alcool RO**H**/RO^-	16–18
aldéhyde/cétone $R^1R^2C\mathbf{H}COR^3/(R^1R^2CCOR^3)^-$	22
alcyne $R-C\equiv C\mathbf{H}/R-C\equiv C^-$	25
$\mathbf{H}_2/H^-$	35
amine $[(CH_3)_2CH]_2N\mathbf{H}/[(CH_3)_2CH]_2N^-$	36
R**H**/RMgX	40–44

R, R^1, R^2 et R^3 désignent des groupes alkyles, X désigne un halogène.

• *Données relatives à certaines espèces chimiques*

Dibrome	
Formule moléculaire	Br_2
Masse molaire	159,8 $g\cdot mol^{-1}$
Propriétés physiques	
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
Mention de danger 	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 moléculaire	$C_4H_4BrNO_2$
Masse molaire	177,9 $g \cdot mol^{-1}$
Propriétés physiques	
Température de fusion	175 °C
Température d'ébullition	221 °C
Pression de vapeur saturante à 20 °C	Donnée non disponible
Mention de danger	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. H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.