DS n°4
CHIMIE ORGANIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE – CINÉTIQUE

Problème n°1 : Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$ (CCINP PC 2020)

1. - Présentation du bore et du $NaBH_4$

Le bore, élément de la 2e période et de la 13e colonne de la classification périodique, est, sous forme de corps simple, un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux éléments pour former, par exemple, des borures avec des métaux moins électronégatifs que lui, des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des borohydrures avec l'hydrogène. Le tétrahydruroborate de sodium $NaBH_4$, aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure H^- mais également dans les systèmes expérimentaux de pile à combustible comme source de dihydrogène, carburant de moteurs à combustion.

Q25. Écrire la configuration électronique du bore dans son état fondamental. Préciser les nombres quantiques des orbitales atomiques de valence du bore.

Q26. Représenter un schéma de Lewis de l'anion tétrahydruroborate BH_4^- et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydrure ».

5. - Étude cinétique de la décomposition de $NaBH_4$ dans l'eau

La cinétique de décomposition dans l'eau des anions borohydrure BH_4^- suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k_{obs} qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ supposée fixée dans les conditions de l'expérience. L'évolution de log k_{obs} en fonction du pH est représentée ci-dessous (figure 4), k_{obs} étant exprimée en s^{-1}.

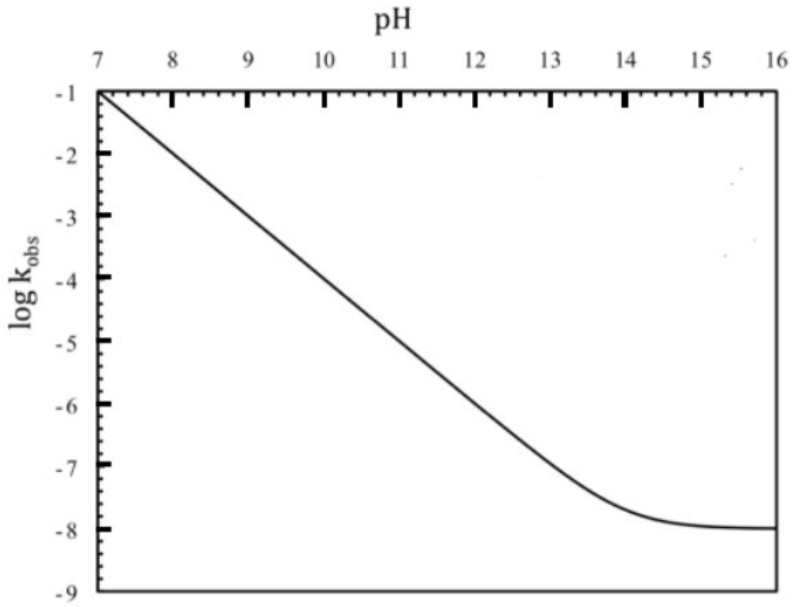


Figure 4

Q43. Proposer, à l'aide de la courbe représentée figure 4, une valeur pour l'ordre partiel par rapport aux ions H_3O^+ selon les domaines de pH que l'on précisera.

Q44. Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps t. Quelle est la valeur du temps de demi-réaction pour pH = 7 d'une part et pour pH = 14 d'autre part ? Conclure.

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$ ont été proposés parmi lesquels le mécanisme suivant en trois étapes :

$$H_3O^+ + BH_4^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} BH_5 + H_2O$$

$$BH_5 \xrightarrow{k_2} H_2 + BH_3$$

$$BH_3 + 3\,H_2O \xrightarrow{k_3} H_3BO_3 + 3\,H_2$$

La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes k_{-1} et k_3.

Q45. Établir la loi de vitesse d'apparition de H_3BO_3 à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à BH_5 et BH_3. Commenter.

6. - Structure de BH_5

On envisage, dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel BH_5, la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de BH_4^- dans la géométrie plan-carrée. On suppose que l'atome de bore est à l'origine d'un repère orthonormé et que les 4 atomes d'hydrogène sont positionnés sur les axes Ox et Oy, aux quatre sommets d'un carré. Différentes informations sur des orbitales atomiques (OA) et moléculaires (OM) sont fournies dans les données.

Q46. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des OM du dihydrogène H_2. Préciser la symétrie σ ou π et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.

Q47. Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment H_4 est constitué de 3 niveaux d'énergie, dont l'un est dégénéré. Attribuer, à chacune des OM du fragment H_4 représentées dans les données, un niveau d'énergie.

Q48. Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment H_4. Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des 4 OM de BH_4^-, dans la géométrie plan-carrée, de plus faibles valeurs d'énergie.

On s'accorde sur le fait que le niveau d'énergie de l'orbitale frontalière HO (haute occupée) permet de prévoir la géométrie d'un édifice. Le diagramme d'énergie, présenté figure 5, montre l'évolution des énergies des seules OM occupées dans la géométrie plan-carrée précédemment étudiée pour l'un des diagrammes et dans la géométrie déterminée en **Q26** pour l'autre diagramme.

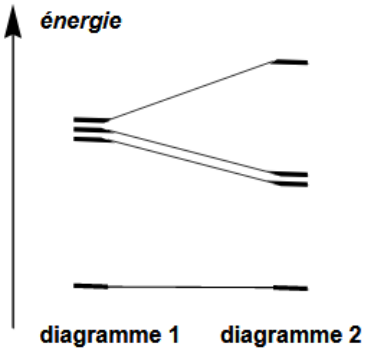


Figure 5

Q49. Attribuer chacun de ces diagrammes d'énergie à une géométrie possible de BH_4^-. Y-a-t-il accord entre le modèle VSEPR et celui des OM ? Justifier.

Q50. En déduire, à partir de cette étude orbitalaire et des différentes données fournies en fin de sujet, une(des) structure(s) possible(s) de l'espèce chimique BH_5.

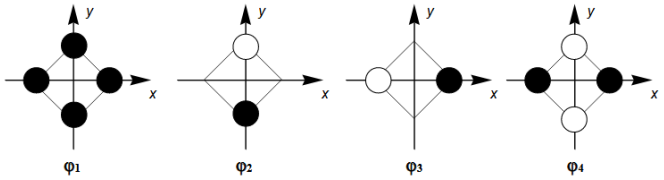
Données relatives au problème

Électronégativité (Pauling) : $\chi(B) = 2{,}04$; $\chi(H) = 2{,}20$

Valeurs d'énergie des orbitales atomiques de valence du bore :
– 14,7 eV et – 5,7 eV

Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment H_4 :
–16,6 eV, –13,6 eV (niveau d'énergie dégénéré) et – 9,6 eV

Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment H_4 :



Coefficients des OA pour les 4 OM de BH_4^-, dans sa géométrie « réelle », de plus faibles valeurs d'énergie :

OM \ OA	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	sH_1	sH_2	sH_3	sH_4
$1a_1$	0,50	0	0	0	0,24	0,24	0,24	0,24
$1t_{2z}$	0	0	0	0,40	0	0	0,52	– 0,52
$1t_{2y}$	0	0	0,40	0	0,52	– 0,52	0	0
$1t_{2x}$	0	– 0,40	0	0	0,37	0,37	– 0,37	– 0,37

Problème n°2 : Stockage du dihydrogène : étude du phénomène d'adsorption (E3A PC 2020)

Nous nous intéresserons dans cette partie à la problématique du stockage du dihydrogène. Il existe actuellement trois façons de procéder : le stockage sous forme gazeuse à haute pression utilisé pour alimenter les piles à combustible (entre 350 et 700 bars, 25 °C), le stockage sous forme liquide à très basse température utilisé pour les lanceurs spatiaux (– 253 °C, 1 à 2 bars) et le stockage sous forme solide.

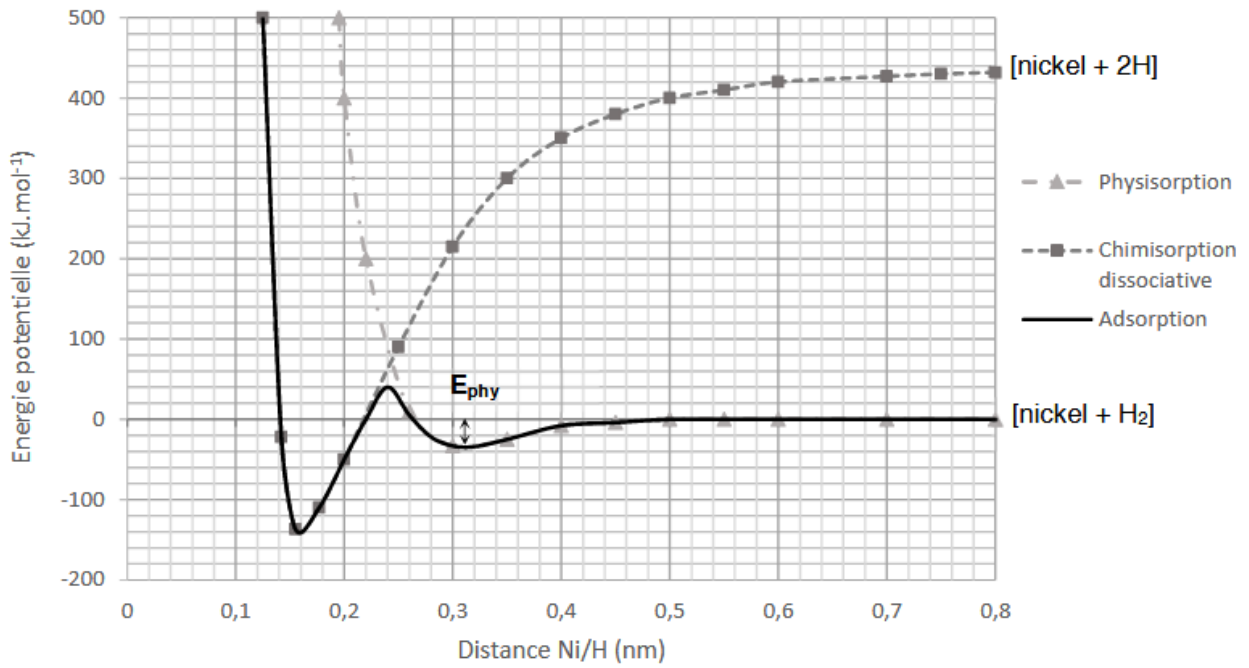
Les techniques de stockage « à haute pression » et « à très basse température » bien qu'extrêmement efficaces, peuvent se révéler très coûteuses et dangereuses. Afin de pallier ces problèmes, de nombreuses études sont actuellement menées autour du développement d'une technique de stockage sous forme solide.

Le stockage sous forme solide repose sur le phénomène d'adsorption du dihydrogène gazeux à la surface d'un matériau.

Document 5

Le phénomène d'adsorption d'une molécule sur une surface solide se déroule en deux étapes.
On a tout d'abord une **physisorption**, c'est à dire une fixation rapide de la molécule sur la surface par création de liaisons faibles de type Van der Waals, puis une **chimisorption** de la molécule qui établit avec la surface des liaisons fortes (covalentes par exemple). La chimisorption modifie beaucoup la structure électronique de la molécule.

On donne les courbes énergétiques associées aux phénomènes de physisorption et de chimisorption dissociative du dihydrogène sur une surface de nickel solide.



Q41. Nommer les trois différentes interactions de Van der Waals. De quel(s) paramètre(s) moléculaire(s) dépend(ent) chacune d'entre elles ?

Q42. Laquelle ou lesquelles de ces interactions faut-il considérer pour appréhender le phénomène de physisorption du dihydrogène sur le nickel ?

Q43. En déduire une explication pour l'évolution des énergies de physisorption du tableau ci-dessous.

adsorbat	H_2	N_2	propane	benzène
E_{phy} (kJ.mol^{-1})	3,8	11,7	27,2	42

Énergie de physisorption expérimentale de quelques adsorbats sur une surface de graphite

Au cours du phénomène de chimisorption dissociative, la molécule de dihydrogène perd son intégrité.

Q44. En vous basant sur le document 5, déterminer graphiquement l'énergie d'activation, notée « E_a », nécessaire pour qu'une molécule de dihydrogène physisorbée à la surface du nickel se chimisorbe de façon dissociative. Quelle serait la longueur des liaisons Ni–H ainsi formées ?

L'enjeu majeur dans le domaine du stockage sous forme solide est de développer des matériaux sur lesquels il est possible de stocker une grande quantité de dihydrogène qui soit facilement disponible par désorption.
Afin de comprendre le principe et les enjeux du stockage par adsorption, on s'intéresse à la cinétique de la physisorption de $H_{2(g)}$ sur une surface de $Ni_{(s)}$ possédant N sites d'adsorption et une concentration surfacique en site d'adsorption disponible Π (en mol.m^{-2}) :

$$H_{2(g)} + Ni_{(site)} \rightleftharpoons Ni(H_2)$$

On définit k_a et k_d les constantes de vitesse associées respectivement aux phénomènes d'adsorption et de désorption. Les expériences sont menées dans une enceinte fermée dans laquelle la pression partielle en dihydrogène $P(H_2)$ et la température sont supposées constantes et sont imposées par l'expérimentateur.
On suppose pour cette étude que l'adsorption est monocouche, que tous les sites atomiques sont équivalents, que la surface est parfaitement plate à l'échelle macroscopique et que l'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins. Les vitesses d'adsorption et de désorption (en mol.m^{-2}.s^{-1}) s'expriment en fonction du taux de recouvrement θ correspondant au rapport entre le nombre de sites occupés par une molécule de dihydrogène et le nombre total de sites disponibles :

$$v_a = k_a.(1 - \theta).P(H_2) \quad \text{et} \quad v_d = k_d.\theta$$

Q45. Donner l'unité (unités dérivées du Système International autorisées) des constantes de vitesse k_a et k_d.

Le taux de recouvrement évolue au cours du temps selon l'équation :

$$\Pi \frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d$$

Q46. Sachant qu'à t = 0 le taux de recouvrement est nul, déterminer l'équation θ = f(t) en fonction de k_a, k_d, $P(H_2)$ et Π.

Q47. En déduire que lorsque l'équilibre de physisorption est atteint, on a :

$$\theta = \theta_{eq} = \frac{K.P(H_2)}{1 + K.P(H_2)}$$

Exprimer K (coefficient d'adsorption) en fonction de k_a et k_d.

Q48. Sachant que θ est un paramètre intensif, calculer la variance du système. Justifier que la fonction $\theta_{eq} = f(P(H_2))$ soit appelée « isotherme » de Langmuir.

Dans l'hypothèse où toutes les molécules de dihydrogène seraient non plus physisorbées, mais chimisorbées de façon dissociative à la surface du catalyseur, il est possible de montrer que l'expression de l'isotherme de Langmuir s'écrit :

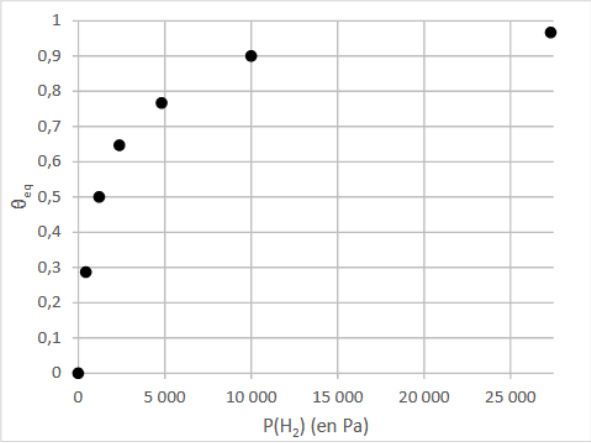
$$\theta_{eq} = \frac{\sqrt{K.P(H_2)}}{1 + \sqrt{K.P(H_2)}}$$

Q49. À partir du document 6, justifier si les molécules de dihydrogène ont plutôt tendance à se physisorber ou à se chimisorber de façon dissociative à la surface du nickel. Toute démarche d'investigation, même non aboutie, sera valorisée.

Document 6

Ci-dessous l'isotherme de Langmuir expérimentale à 298 K associée à l'adsorption du dihydrogène sur une surface de nickel solide. Les abscisses et ordonnées des points expérimentaux sont reportées dans le tableau ci-dessous. Le stockage sous forme solide ne nécessite pas d'utiliser de hautes températures ou pressions comme c'est le cas pour le stockage sous forme gazeuse ou liquide, c'est l'intérêt majeur de ce procédé.

θ_{eq}	$P(H_2)$ (en Pa)
0	0
0,287	440,00
0,500	1 200,0
0,647	2 372,0
0,767	4 812,0
0,900	10 000
0,967	27 326



Problème n°3 : Synthèse de la (+)-synargentolide B (CCINP PC 2020)

Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

1. - Présentation de la (+)-synargentolide B

La (+)-synargentolide B, figure 1, isolée de plantes d'Afrique du Sud, présente un fragment de type δ-lactone α,β-insaturée que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels. Elle possède des propriétés pharmacologiques des plus intéressantes (antitumoral, antibactérien, retardateur de croissance...). Afin d'établir sans ambiguïté sa stéréochimie, différents stéréoisomères ont été synthétisés. Leurs propriétés physico-chimiques ont pu être ainsi comparées à celle de l'espèce isolée.
Ce problème a pour but d'étudier certaines de ces synthèses.

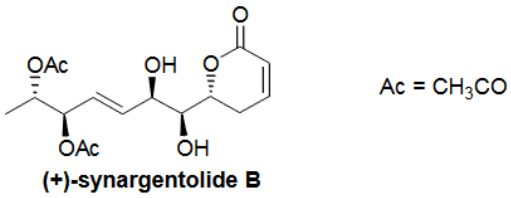


Figure 1

Q1. Quelle propriété physique présente la (+)-synargentolide B ? Pourquoi la (+)-synargentolide B présente-t-elle cette propriété ?

Les différentes synthèses, publiées à ce jour et dont s'inspire ce problème, ont été menées à partir d'espèces chimiques telles que l'acide (S)-lactique ou acide (2S)-2-hydroxypropanoïque (présent dans le lait, le vin et certains fruits et légumes ainsi que dans les muscles après un effort physique) ou l'acide (2S,3S)-tartrique (préparé pour la première fois par Louis Pasteur, dans le cadre de son doctorat, à partir du sel double de tartrate isolé des jus de fermentation de raisin) ou encore le D-mannitol (édulcorant naturel présent dans les algues marines) représentés figure 2 :

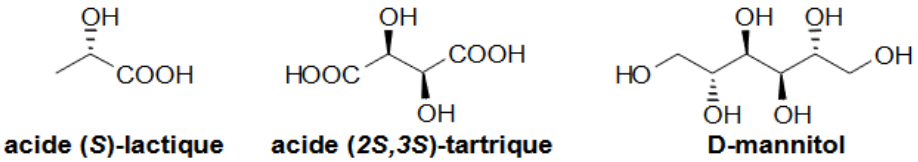


Figure 2

Q2. Expliquer pourquoi les synthèses publiées à ce jour sont menées à partir de ces différentes espèces chimiques.

2. - Étude du ribose

Document 1 – Les oses

Les glycosides constituent une grande famille de molécules du vivant. Ce sont des biopolymères composés d'enchaînements de monosaccharides ou "sucres" liés par une liaison glycosidique. Selon la longueur de la chaîne constituée, on les nomme disaccharide (deux unités), oligosaccharides (quelques unités) ou encore polysaccharides (avec des masses molaires pouvant largement dépasser le million de $g.mol^{-1}$).
Le ribose, représenté schéma 1, est un aldopentose (pentose du type aldose), c'est-à-dire un ose, monomère de glucide, constitué d'une chaîne de 5 atomes de carbone ainsi que d'une fonction aldéhyde. Le ribose joue un rôle important pour les êtres vivants en tant que composant de l'ARN (acide ribonucléique) ou de l'ATP (adénosine triphosphate), du NADH (forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide), et de diverses autres molécules importantes dans les processus métaboliques. En solution aqueuse légèrement acidifiée, la forme linéaire acyclique est minoritaire (<1 %), l'isomère prédominant étant le β-D-ribopyranose (58,5 %), forme cyclique à 6 atomes représentée ci-après en projection de Haworth. À noter qu'il existe d'autres isomères cycliques tels que les ribofuranoses α et β :

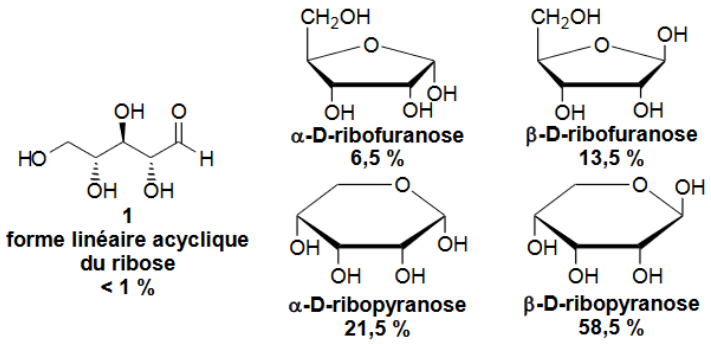


Schéma 1

Q3. Déterminer le descripteur stéréochimique de chacun des centres stéréogènes de la forme linéaire acyclique du ribose **1**. Nommer cette forme en nomenclature systématique.

Q4. Nommer la réaction qui est à l'origine de la formation en solution aqueuse acidifiée, à partir de la forme linéaire acyclique **1**, des formes cycliques de type ribofuranose et ribopyranose. Proposer un mécanisme réactionnel conduisant à la formation de l'une de ces formes cycliques.

Q5. Préciser la relation de stéréochimie liant l'α-D-ribopyranose et le β-D-ribopyranose. Représenter en perspective le stéréoisomère de conformation le plus stable du β-D-ribopyranose. Justifier sa stabilité.

Q6. Quelle grandeur physique permet de suivre la transformation de l'α-D-ribopyranose en β-D-ribopyranose ? Relier cette grandeur physique à l'avancement chimique volumique de la transformation de l'α-D-ribopyranose en β-D-ribopyranose.

3. - Synthèse du synthon 7 - Transformation du ribose

La synthèse de la (+)-synargentolide B ou de l'un de ses stéréoisomères débute par la préparation du composé **3**, à partir d'un mélange d'α-D-ribofuranose et de β-D-ribofuranose, selon la séquence réactionnelle suivante (schéma 2) :

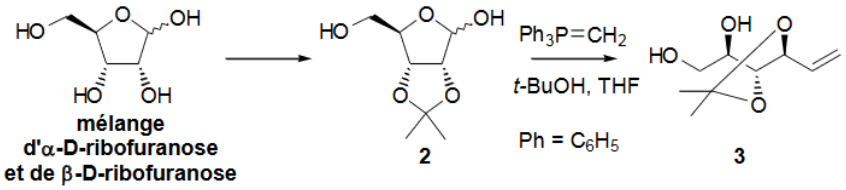


Schéma 2

Q7. Nommer la réaction conduisant à la formation de l'acétonide **2** et écrire son équation. Proposer, à partir des informations fournies dans le tableau 1, des conditions opératoires (réactifs, solvant, précurseur de catalyseur éventuel...) permettant de réaliser la transformation conduisant à l'acétonide **2** à partir du mélange de ribofuranose.

	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Densité à 20 °C	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
ribofuranose	150	0,83	99	331
propanone	58	0,78	-95	56
2,2-diméthyoxypropane	104	0,85	-47	83
HCl 12 $mol.L^{-1}$		1,19	-26	48
APTS (*)	172	1,24	103	140
eau	18	1	0	100
benzène	78	0,88	5,5	80
dichlorométhane	85	1,33	-95	40

(*) APTS : acide para-toluènesulfonique CH_3-C_6H_4-SO_3H

Tableau 1

Les diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur eau-benzène et eau-dichlorométhane présentent un point hétéroazéotropique dont la composition, exprimée en fraction massique en eau, et la température d'ébullition T_H sont données dans le tableau 2 :

hétéroazéotrope	Fraction massique en eau	T_H
eau-dichlorométhane	1 %	38 °C
eau-benzène	9 %	69 °C

Tableau 2

Q8. Nommer et expliquer l'intérêt du dispositif expérimental permettant d'optimiser usuellement la formation d'un composé tel que l'acétonide **2**. Ce dispositif peut-il être utilisé pour la transformation étudiée ? Argumenter votre réponse et conclure.

~~**Q9.** Expliquer pourquoi la transformation de l'acétonide **2** en composé **3** est possible. Proposer une suite de transformations permettant de préparer $Ph_3P{=}CH_2$ à partir de tout réactif organique ou inorganique de votre choix.~~

Le composé **3** est ensuite traité par du periodate de sodium $NaIO_4$ dans un mélange eau-THF, puis par $NaBH_4$ dans le méthanol pour obtenir **4**. Ce dernier composé est alors transformé par du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyle (CH_3-C_6H_4-SO_2Cl), appelé aussi chlorure de para-toluènesulfonyle ou chlorure de tosyle noté TsCl, en présence de triéthylamine Et_3N. Le composé **5**, alors isolé, est traité par une solution de tétrahydruroaluminate de lithium $LiAlH_4$ dans le THF, puis par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 3 mol.L^{-1}. On obtient alors le diol **6** qui est transformé en diester **7** (schéma 3) :

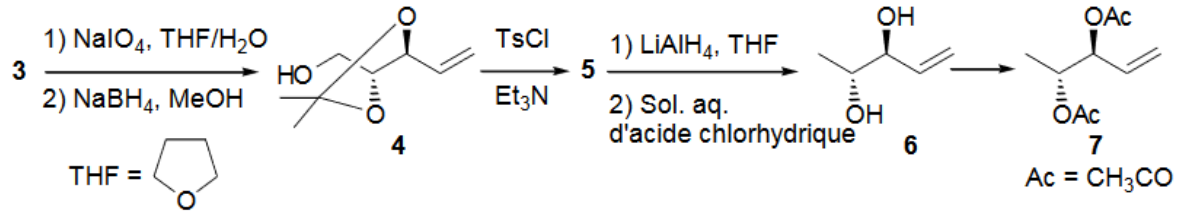


Schéma 3

Q10. Effectuer une représentation spatiale topologique du composé obtenu par action du periodate de sodium $NaIO_4$ sur **3**. Quel est le rôle du mélange eau-THF ?

Le spectre RMN ^{1}H du composé **4** présente, entre autres, les signaux suivants :
un signal [δ = 1,43 ppm, (singulet, 6H)] ;
un signal [δ = 5,38 ppm, (doublet de doublets de doublets,1H)].

Q11. Attribuer, en justifiant leur multiplicité, les signaux observés dans le spectre RMN ^{1}H du composé **4**. Quelle(s) bande(s) caractéristique(s) peu(ven)t être observée(s) dans le spectre infrarouge du composé **4** ?

Lors de la transformation du composé **4** en composé **5**, le protocole opératoire suivant est mis en œuvre :

À une solution du composé **4** (0,20 g, 1,3 mmol) dans du dichloromethane CH_2Cl_2 (8 mL) anhydre, additionner de la triéthylamine Et_3N (0,36 mL, 2,53 mmol).
Refroidir cette solution à 0 °C puis additionner, pendant 30 minutes, du chlorure de 4-méthylbenzènesulfonyle (0,30 g, 1,6 mmol). Agiter, pendant 3 heures, tout en laissant revenir à température ambiante.
Verser une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1 mol.L^{-1}, 2 mL) et extraire avec du dichlorométhane CH_2Cl_2 technique (2×15 mL). Laver successivement les phases organiques regroupées avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ (10 mL) et de l'eau (10 mL). Sécher sur sulfate de magnésium anhydre $MgSO_4$ et évaporer, sous pression réduite, le solvant.
Le composé **5** (0,38 g, 1,2 mmol) isolé sous forme d'huile est ensuite purifié par chromatographie séparative sur colonne de silice SiO_2 (éluant éthanoate d'éthyle / hexane, 1:9).

Q12. Effectuer une représentation spatiale topologique du composé **5**. Quel est l'intérêt de la transformation du composé **4** en composé **5** ?

~~**Q13.** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **5** en précisant le rôle de la triéthylamine Et_3N. On suppose que TsCl réagit selon un mécanisme analogue à celui d'un chlorure d'acyle.~~

Q14. Analyser, dans le protocole opératoire décrivant l'obtention du composé **5**, les différentes opérations réalisées après les 3 h d'agitation à température ambiante.

Q15. Par analogie avec la chromatographie sur couche mince, expliciter le principe de la chromatographie sur colonne de silice. Quelle est la finalité de ce type de chromatographie ? Pourquoi utiliser un mélange éthanoate d'éthyle/hexane et non pas de l'hexane ou de l'éthanoate d'éthyle pur ?

Q16. Pourquoi, lors du passage du composé **5** au composé **6**, l'action de $LiAlH_4$ se fait-elle dans le THF ? Pourrait-elle se faire dans le méthanol comme lors de l'utilisation de $NaBH_4$? Expliciter l'enchaînement des transformations se produisant lors du passage du composé **5** au composé **6**.

~~**Q17.** Pourrait-on transformer le diol **6** en diester **7** avec de l'acide éthanoïque ? Argumenter votre réponse. Proposer, en cas de réponse négative, des conditions opératoires pour réaliser cette transformation.~~

La formation d'un stéréoisomère du composé **6** a été réalisée à partir du (S)-lactate d'éthyle, préparé à partir de l'acide (S)-lactique. Par chauffage et en présence de traces d'acide, l'acide (S)-lactique forme un lactide, de formule $C_6H_8O_4$. Le spectre infrarouge de ce lactide ne présente pas de bandes au-delà de 3100 cm^{-1}. Son spectre RMN ^1H présente deux massifs, un doublet peu déblindé d'intensité relative 3 et un quadruplet plus fortement déblindé d'intensité relative 1.

Q18. Proposer une structure plane du lactide en accord avec les données spectrales et en prenant soin de les analyser. Dénombrer les stéréoisomères de configuration possibles du lactide.

Q19. Proposer une suite de transformations mettant en jeu, entre autres, une synthèse magnésienne et conduisant à la formation d'un stéréoisomère du composé **6** à partir de l'acide (S)-lactique. Seules la nature et la finalité des transformations sont attendues ainsi que la structure de l'organomagnésien pour la formation duquel les conditions opératoires (choix des réactifs, solvant, précautions expérimentales particulières...) seront détaillées.

4. - Formation d'acide polylactique

L'acide (S)-lactique polymérise facilement pour donner l'acide polylactique ou PLA, un matériau biodégradable mais de faible ductilité, ce qui limite ses applications. L'adjonction d'additifs plastifiants limite ses avantages écologiques. Un autre mode de formation du PLA utilise le lactide. On obtient alors un polymère de masse moléculaire plus élevée, dont les propriétés physiques sont les suivantes :
– température de transition vitreuse : 60 °C ;
– température de fusion : 150 °C.

~~**Q20.** Représenter l'unité de répétition du PLA. Quel est l'avantage de réaliser la formation du PLA à partir du lactide au lieu de l'acide (S)-lactique ? Décrire les différents états physiques du PLA en fonction de la température.~~

5. - Synthèse du synthon 9 - Formation d'alcool homoallylique

L'autre partie de la synthèse se fait à partir d'un stéréoisomère du composé **4** représenté au schéma 3. Le stéréoisomère, noté **4bis** et représenté schéma 4, est traité par un complexe de trioxyde de chrome CrO_3 et de pyridine C_5H_5N dans le dichlorométhane pour obtenir le composé **8**. Le spectre infrarouge de **8** présente, entre autres, une bande vers 1720 cm^{-1} et, son spectre RMN ^1H, un signal vers 10 ppm, d'intensité relative 1. Le composé **8** est ensuite transformé, à l'aide d'une solution d'allyltributylstannane dans le dichlorométhane et en présence de quantités catalytiques de (R)-Binol et de $Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_4$, pour former le composé **9**. Ce dernier est ensuite transformé en composé **10** :

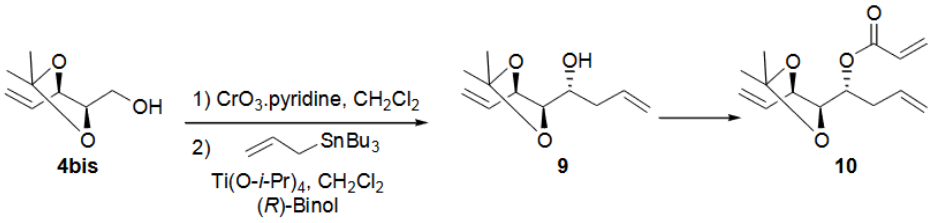


Schéma 4

Q21. Représenter le composé **8** formé à partir du composé **4bis** par action du complexe de trioxyde de chrome et de pyridine. Quelle est la nature de cette transformation ?

Q22. Quel composé, de réactivité analogue à celle de l'allyltributylstannane $H_2C{=}CHCH_2SnBu_3$, aurait-il été possible d'utiliser pour la transformation du composé **8** en composé **9** ? Quel serait le principal inconvénient de son utilisation pour la formation du composé **9** ? Quel est le rôle du (R)-Binol, représenté figure 3 (les traits en gras représentant des liaisons en avant du plan de représentation), dans la formation du composé **9** ?

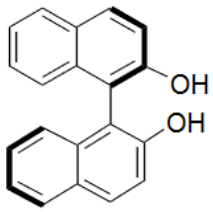


Figure 3

6. - Couplage des deux synthons

~~**Q23.** Nommer la transformation qui permet de former, à partir du composé **10**, le cycle de la (+)-synargentolide B. Quel est son élément « moteur » ? Représenter la structure plane du produit présentant également un cycle à 6 atomes pouvant se former lors de cette transformation.~~

Les auteurs ont montré que ce produit secondaire ne se forme pas et que la transformation envisagée pour la formation du cycle de la (+)-synargentolide B pouvait être réalisée à partir du composé **7bis**, énantiomère de **7** et du composé **10** représentés schéma 5 :

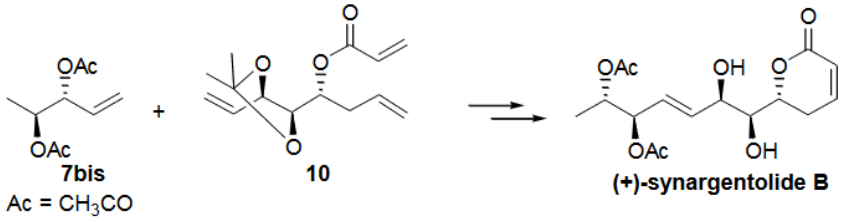


Schéma 5

~~**Q24.** Proposer une suite de transformations conduisant à la formation de la (+)-synargentolide B à partir des composés **7bis** et **10**. Commenter.~~

Données relatives au problème

Données RMN ^{1}H

Proton H	-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

Table 1 – Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ^{1}H

	-C**H**-C**H**-	cis-C**H**=C**H**-	trans-C**H**=C**H**-	**H**C≡C-C**H**-
J (Hz)	6 – 20	0 – 10	12 – 18	1 – 3

Table 2 – Valeurs de constantes de couplage en RMN ^{1}H

Données infrarouge

liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3300 – 3600	2910 – 2970	1580 – 1620	1710 – 1750

Table 3 – Nombre d'onde σ de vibration de quelques liaisons