

**DS n°6**  
**CONCOURS BLANC**

**Problème n°1 : Le tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$  (CCINP PC 2020)**

**1. Présentation du bore et du  $\text{NaBH}_4$**

Le bore, élément de la 2<sup>e</sup> période et de la 13<sup>e</sup> 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 tétrahydroborate de sodium  $\text{NaBH}_4$ , aussi appelé borohydrure de sodium, est un solide blanc, utilisé notamment dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'agent réducteur source d'ions hydrure  $\text{H}^-$  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 tétrahydroborate  $\text{BH}_4^-$  et préciser la géométrie autour de l'atome central de bore. Justifier sa dénomination d'« hydrure ».

**2. Pouvoir énergétique du dihydrogène**

**Document 2 – Stockage de l'énergie**

Le dihydrogène est considéré comme le plus prometteur des modes de stockage, sous forme chimique, de l'énergie électrique. Il n'est ni polluant, ni toxique. Il peut être formé par électrolyse de l'eau ou selon la réaction de reformage à partir du gaz naturel. Il est utilisé dans les piles à combustible ou comme carburant dans des moteurs thermiques. Sa combustion ne génère que de l'eau. Son énergie massique de combustion dans l'air est supérieure à  $100 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Par comparaison, 1,0 kg de dihydrogène est équivalent à 2,8 kg d'essence. Cependant, le principal verrou technologique au développement du dihydrogène comme source énergétique est son stockage, de manière sûre et sur du long terme, ce gaz étant hautement inflammable.

**Q27.** Rappeler le principe d'une électrolyse. Schématiser le dispositif expérimental légendé d'une cellule d'électrolyse et indiquer le sens de circulation des porteurs de charge lors de son fonctionnement.

**Q28.** Proposer, en argumentant votre réponse, parmi les solutions données ci-après, celle(s) permettant de réaliser l'électrolyse de l'eau sur électrode de platine :

- solution aqueuse d'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diacide dont les deux acidités seront supposées fortes dans l'eau ;
- eau désionisée ;
- solution aqueuse d'acide chlorhydrique,  $\text{HCl}$  acide fort dans l'eau.

On suppose que les activités des différentes espèces électrochimiques actives sont égales à 1.

**Q29.** Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, en fonction de(s) la solution(s) retenue(s) et en ne prenant en compte que les espèces majoritaires.

**Q30.** Déterminer, à 298 K, la valeur de l'énergie massique de combustion du dihydrogène dans l'air à partir des données tabulées. Confronter votre résultat aux informations fournies dans le document de présentation du stockage de l'énergie.

**Q31.** Vérifier, en développant un raisonnement quantitatif, s'il y a bien « équivalence entre 1,0 kg de dihydrogène et 2,8 kg d'essence ». À quel volume d'essence cela correspond-il ? L'essence est assimilée à de l'octane liquide  $C_8H_{18(l)}$ .

### 3. Formation et structure du $NaBH_4$ solide

#### Document 3 – Voies de synthèse du tétrahydruoborate de sodium

De nombreuses voies de synthèse du tétrahydruoborate de sodium  $NaBH_4$  ont été explorées. C'est actuellement la transformation qui se produit entre le triméthoxyborane  $B(OCH_3)_3$  solide et l'hydruure de sodium  $NaH$  solide à haute température, qui permet de produire du  $NaBH_4$  à l'échelle industrielle. Le méthanolate de sodium  $CH_3ONa$  solide, également produit lors de cette transformation, peut être recyclé par traitement avec du diborane  $B_2H_6$  gazeux, selon une transformation exothermique modélisée par la réaction (1) :



La transformation (1) est une alternative industrielle, intéressante, à la formation du  $NaBH_4$ . De nouvelles voies de synthèse sont aujourd'hui étudiées. Elles ont pour principal objectif de recycler le métaborate de sodium  $NaBO_2$ , produit d'hydrolyse du  $NaBH_4$ . Cependant, aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité industrielle suffisante.

**Q32.** Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique du triméthoxyborane  $B(OCH_3)_3$  solide avec l'hydruure de sodium  $NaH$  solide. Commenter pourquoi cette réaction de formation de  $NaBH_4$  ne serait pas, au niveau industriel, la plus intéressante.

**Q33.** Déterminer la valeur de la variance d'un système physico-chimique qui, après transformation modélisée par la réaction (1), a atteint un état d'équilibre. Conclure.

**Q34.** Prévoir le signe de l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction (1). Comment peut-on optimiser cette réaction ? Justifier votre réponse à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

Le tétrahydruoborate de sodium  $NaBH_4$  solide cristallise selon une structure de type  $NaCl$ , les anions constituant un réseau de type cubique faces centrées et les cations occupant l'ensemble des sites interstitiels octaédriques de ce réseau. Le paramètre de maille  $a$  vaut 0,610 nm. Des valeurs de rayons covalents et ioniques sont fournies dans les données.

**Q35.** Représenter, dans une maille conventionnelle cubique, les positions des centres des anions tétrahydruoborate  $BH_4^-$ . Établir la relation de « non-contact » entre ces anions. Conclure.

**Q36.** Indiquer la position des centres des sites interstitiels octaédriques occupés par les cations sodium  $Na^+$ . Établir la relation de « contact » entre les cations sodium  $Na^+$  et les anions tétrahydruoborate  $BH_4^-$ . En déduire une valeur du rayon de l'anion tétrahydruoborate  $BH_4^-$ .

**Q37.** Comparer cette valeur à celles pouvant être calculées à partir des données fournies. Conclure quant à la nature de la liaison B–H dans l'anion tétrahydruoborate.

#### 4. Capacité de stockage et décomposition du $\text{NaBH}_4$

##### Document 4 – Capacité de stockage massique en dihydrogène

La capacité de stockage massique en dihydrogène est calculée comme le rapport entre la masse de dihydrogène stockée et la masse de l'ensemble du système de stockage. Elle dépend de la quantité d'eau mise en jeu dans l'ensemble du système de stockage : l'eau servant à dissoudre  $\text{NaBH}_4$  en ses ions et l'eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse de  $\text{BH}_4^-$ .

L'augmentation de la capacité de stockage en hydrogène est totalement dépendante de la réaction entre l'eau et le tétrahydroborate de sodium solide. Ainsi, la réaction entre le  $\text{NaBH}_4$  solide et la quantité d'eau nécessaire entraîne la formation de métaborate de sodium  $\text{NaBO}_2$  solide et fait passer la capacité de stockage massique en dihydrogène à une dizaine de pourcents en masse. Toutefois, cette dernière transformation n'aboutit jamais à la formation du métaborate de sodium anhydre, mais à la formation de borate de sodium hydraté, de formule  $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . L'eau, en tant que réactif, est donc également « piégée » par le borate. La capacité de stockage en dihydrogène dépend alors directement du degré d'hydratation du borate de sodium formé, c'est-à-dire de la valeur de  $x$ . Plus le borate de sodium a un degré d'hydratation élevé, plus la capacité de stockage en dihydrogène est faible. Par exemple, elle chute à 5,5 % si l'on forme  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Une solution (S), dite « stabilisée », préparée à partir de 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}$ , à la concentration molaire  $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dans laquelle est ajouté 36 g de  $\text{NaBH}_4$  (limite de solubilité à 25 °C), a, quant à elle, une capacité de stockage massique en dihydrogène de quelques pourcents en masse.

**Q38.** Justifier, en exploitant le diagramme  $E$ - $pH$  fourni en annexe, que l'anion  $\text{BH}_4^-$  est thermodynamiquement instable dans l'eau, et ce quel que soit le  $pH$  de la solution aqueuse.

**Q39.** Écrire l'équation de la réaction de décomposition de l'anion  $\text{BH}_4^-$  dans une solution aqueuse de  $pH$  fixé à 14 et évaluer, à 298 K, sa constante d'équilibre. En déduire la valeur de la capacité de stockage massique en dihydrogène de la solution aqueuse stabilisée (S) en supposant que la densité de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  est égale à 1.

On ne tient pas compte, dans la question suivante, de la formation éventuelle de borate de sodium hydraté.

**Q40.** Écrire l'équation de la réaction de formation de dihydrogène à partir de  $\text{NaBH}_4$  solide et de la quantité d'eau nécessaire entraînant la formation, supposée totale, de  $\text{NaBO}_2$  solide. Calculer la valeur de la capacité de stockage massique de  $\text{NaBH}_4$  solide.

**Q41.** Montrer, sans calculs supplémentaires, que la capacité de stockage massique de  $\text{NaBH}_4$  solide diminue s'il y a formation de borate hydraté tel que  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Une solution aqueuse basique ( $pH = 14$ ) de  $\text{NaBH}_4$  peut être utilisée directement comme combustible anodique. Le compartiment anodique est pré-rempli ou alimenté en continu dans une « pile à borohydrure direct  $\text{BH}_4^-/\text{O}_2$  ». Ce type de pile a une énergie spécifique théorique, ou énergie massique théorique, inférieure à celle de la pile à combustible  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , mais une efficacité de conversion énergétique supérieure. L'énergie spécifique théorique d'une pile est définie comme le rapport du travail utile maximal récupéré par le milieu extérieur sous forme de travail électrique par unité de masse.

**Q42.** Calculer, à 298 K et à  $pH = 14$ , la valeur de la force électromotrice de la pile à borohydrure direct  $BH_4^-/O_2$ . En déduire la valeur de l'énergie spécifique théorique de la pile à borohydrure direct à cette température. On assimile, pour ce calcul, la masse de la pile à celle du combustible utilisé uniquement et on suppose un fonctionnement de la pile en mode générateur, dans les conditions standard.

**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  $s^{-1}$ .

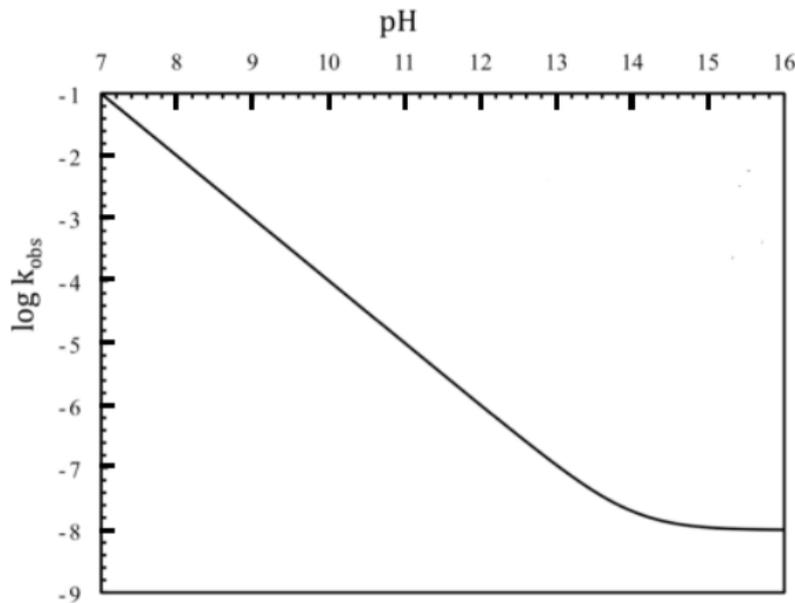
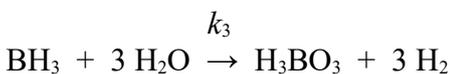
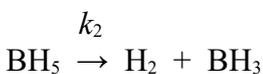
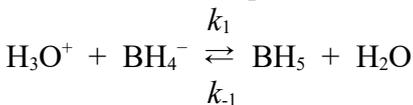


Figure 4

**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 :



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  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à  $\text{BH}_5$  et  $\text{BH}_3$ . Commenter.

## 6. Structure de $\text{BH}_5$

On envisage, dans le but de prévoir la structure de l'intermédiaire réactionnel  $\text{BH}_5$ , la construction, à l'aide de la méthode des fragments, du diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (ou OM) de  $\text{BH}_4^-$  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  $O_x$  et  $O_y$ , 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  $\text{H}_2$ . Préciser la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  et le caractère liant ou anti-liant de ces OM.

**Q47.** Montrer que le diagramme d'énergie des OM du fragment  $\text{H}_4$  est constitué de 3 niveaux d'énergie, dont l'un est dégénéré. Attribuer, à chacune des OM du fragment  $\text{H}_4$  représentées dans les données, un niveau d'énergie.

**Q48.** Indiquer les interactions possibles entre les OA du bore et les OM du fragment  $\text{H}_4$ . Représenter, sur un diagramme d'énergie, l'allure conventionnelle des 4 OM de  $\text{BH}_4^-$ , 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.

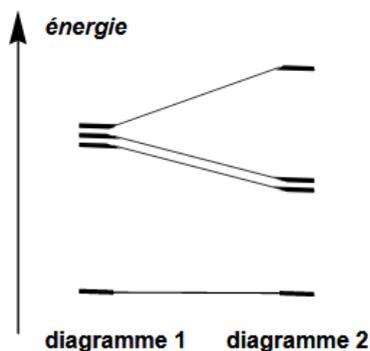


Figure 5

**Q49.** Attribuer chacun de ces diagrammes d'énergie à une géométrie possible de  $\text{BH}_4^-$ . 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  $\text{BH}_5$ .

**Données relatives au problème**

**Données à 298 K**

**Constantes :** Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $(RT/F) \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$  avec  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Rayons covalents et ioniques en nm :**

Espèce	H	B	Na
Rayon covalent (nm)	0,040	0,080	
Rayon ionique (nm)	0,160 (hydrure H <sup>-</sup> )	0,030	0,1

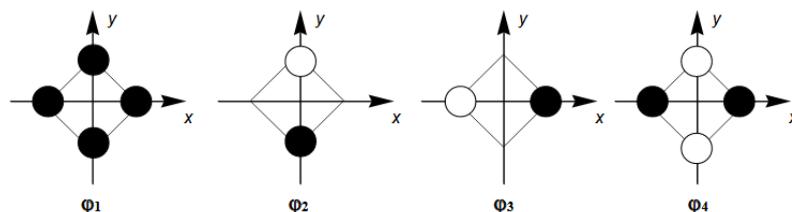
**Électronégativité (Pauling) :**  $\chi(\text{B}) = 2,04$  ;  $\chi(\text{H}) = 2,20$

**Masse molaire en g·mol<sup>-1</sup> :**  $M(\text{H}) = 1,0$  ;  $M(\text{B}) = 11$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{Na}) = 23$

**Valeurs d'énergie des orbitales atomiques de valence du bore :**  $-14,7 \text{ eV}$  et  $-5,7 \text{ eV}$

**Valeurs d'énergie des orbitales moléculaires du fragment H<sub>4</sub> :**  
 $-16,6 \text{ eV}$ ,  $-13,6 \text{ eV}$  (niveau d'énergie dégénéré) et  $-9,6 \text{ eV}$

**Allure conventionnelle des orbitales moléculaires du fragment H<sub>4</sub> :**



**Coefficients des OA pour les 4 OM de BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, dans sa géométrie « réelle », de plus faibles valeurs d'énergie :**

OA \ OM	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	sH <sub>1</sub>	sH <sub>2</sub>	sH <sub>3</sub>	sH <sub>4</sub>
1a <sub>1</sub>	0,50	0	0	0	0,24	0,24	0,24	0,24
1t <sub>2z</sub>	0	0	0	0,40	0	0	0,52	-0,52
1t <sub>2y</sub>	0	0	0,40	0	0,52	-0,52	0	0
1t <sub>2x</sub>	0	-0,40	0	0	0,37	0,37	-0,37	-0,37

**Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  :**

Espèce	C <sub>8</sub> H <sub>18(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	-230	-240	-390

**Masse volumique de l'octane :**  $\rho(\text{C}_8\text{H}_{18(l)}) = 720 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

**Potentiels standard d'oxydoréduction  $E^\circ$  en volt :**

Couple	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$	$\text{BO}_2^-_{(\text{aq})}/\text{BH}_4^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$
$E^\circ$ (V)	-2,70	-0,41	0,00

Couple	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
$E^\circ$ (V)	+0,17	+1,23	+1,36	+1,96

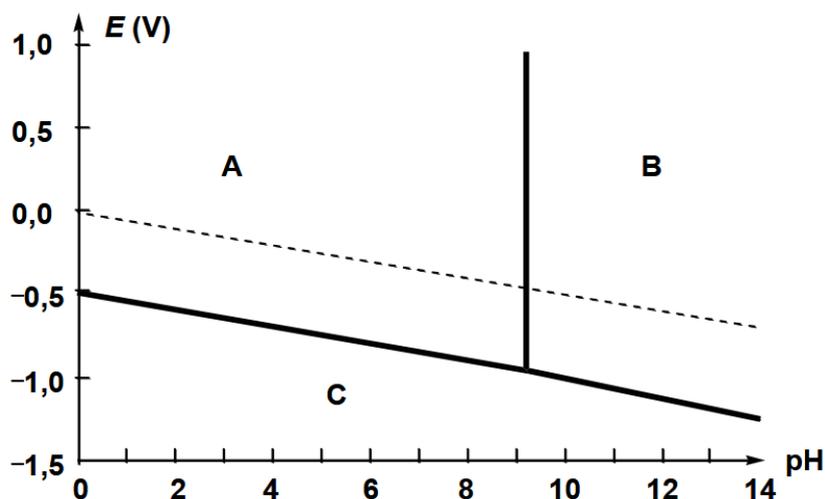
**Surpotentiel anodique  $\eta_a$  sur Pt en volt :**

Couple	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
$\eta_a$ (V)	+0,3	+0,1	+0,1

**Surpotentiel cathodique  $\eta_c$  sur Pt en volt :**

Couple	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$	$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}/\text{SO}_{2(\text{g})}$
$\eta_c$ (V)	-0,1	-0,4	-1,4

**Diagramme  $E$ - $pH$  simplifié du bore construit en ne tenant compte que des espèces suivantes :**



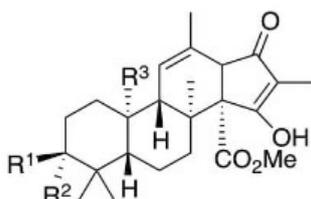
La concentration totale des espèces dissoutes est égale à  $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
La droite tracée en traits pointillés délimite une partie du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

**Constante d'acidité :**  $\text{p}K_a (\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BO}_2^-) = 9,2$

### Problème n°2 : Approche synthétique de l'andrastine C (CCINP PC2 2014)

Pour l'écriture des mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de ne se concentrer que sur les groupes caractéristiques concernés. Les données spectrales sont mentionnées en fin de sujet.

Les andrastines A–D sont des molécules naturelles de structure tétracyclique (figure 1), inhibitrices de l'enzyme farnésyl transférase. Depuis leur découverte en 1996 dans des cultures de *Penicillium* sp. FO-3929, ces molécules ont montré leur capacité d'inhibition de la farnésylation d'un certain nombre de protéines intracellulaires. Des résultats précliniques ont ainsi révélé leur efficacité dans l'inhibition de la prolifération cellulaire tumorale, *in vitro* comme *in vivo*, ce qui en fait de bons candidats pour le traitement de divers cancers.



- andrastine A :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{CHO}$   
andrastine B :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{OH}$   
andrastine C :  $R^1 = \text{OAc}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Me}$   
andrastine D :  $R^1 = R^2 = \text{O}$ ,  $R^3 = \text{CHO}$

Figure 1

Du fait de leurs propriétés biologiques, ces molécules constituent des cibles de choix pour les chimistes organiciens. Dans ce contexte, en 2013, deux équipes de chercheurs japonais ont décrit une approche synthétique de l'andrastine C (*The Journal of Organic Chemistry* **2013**, 78, 93–103) en préparant le composé **28** à partir de la 2-méthylcyclohexane-1,3-dione **1** *via* les intermédiaires **7**, **15** et **23** (schéma 1) :

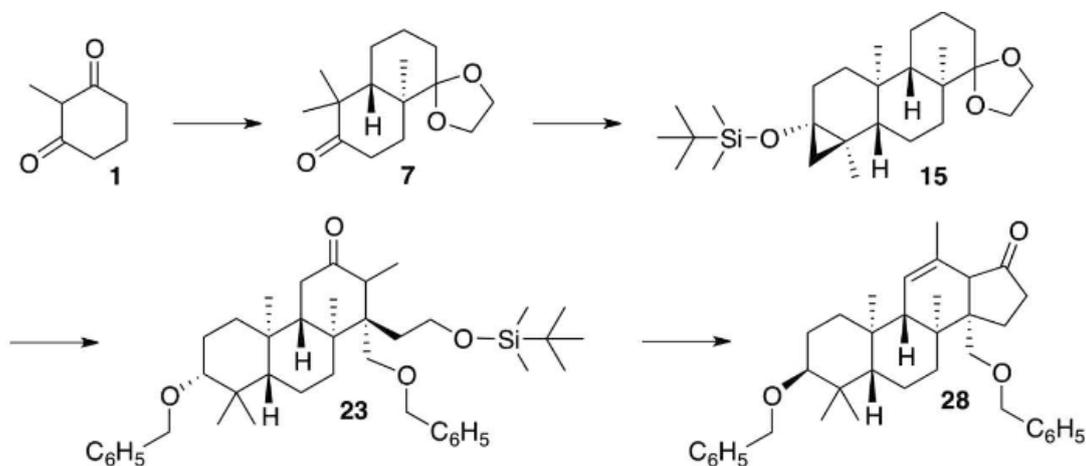


Schéma 1

### B1. Synthèse de l'intermédiaire 7

La 2-méthylcyclohexane-1,3-dione **1** réagit avec une solution d'éthanolate de sodium (EtONa) dans l'éthanol (EtOH) pour donner un anion **2** (schéma 2) :

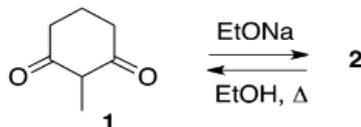


Schéma 2

**B1.1** Représenter l'anion **2**. Expliquer pourquoi il est formé sélectivement.

Le composé bicyclique **5** peut être obtenu sous la forme d'un mélange racémique à partir de l'anion **2** en suivant la séquence réactionnelle ci-dessous (schéma 3) :

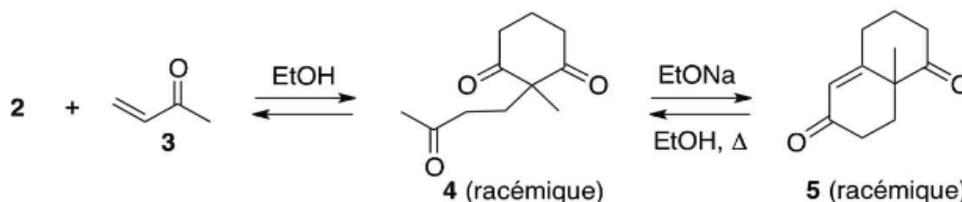


Schéma 3

**B1.2** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **4** à partir de l'anion **2** et de la méthylvinylcétone **3**.

**B1.3** Le produit bicyclique **5** est obtenu sous la forme d'un mélange racémique. Représenter tous les composés du mélange obtenu en convention spatiale de Cram et indiquer leurs proportions relatives.

**B1.4** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit bicyclique **5**. Quels noms portent les réactions impliquées dans cette transformation ?

Le composé **5** peut également être préparé en utilisant la L-proline **6** à la place de l'éthanolate de sodium. L'intermédiaire **7** est ainsi obtenu sous la forme d'un unique isomère (schéma 4) :

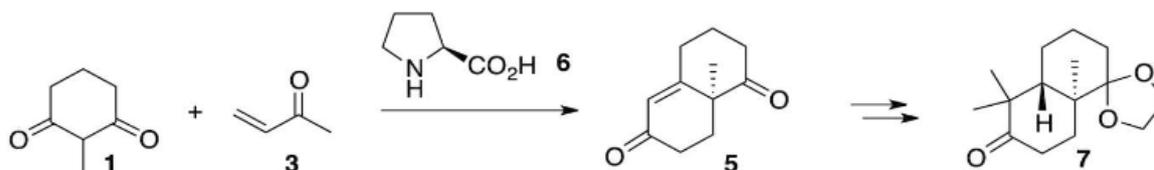


Schéma 4

**B1.5** Pour l'intermédiaire **7** obtenu, on trouve dans la littérature  $[\alpha]_D^{22} = -35 \text{ deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  dans le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). Quel nom porte le symbole  $[\alpha]_D^{22}$  ? Que signifie le signe « moins » devant le nombre 35 ?

## B2. Synthèse de l'intermédiaire 15

Les auteurs préparent tout d'abord le composé bicyclique **9** à partir du composé **7** en deux étapes décrites ci-dessous (schéma 5) :

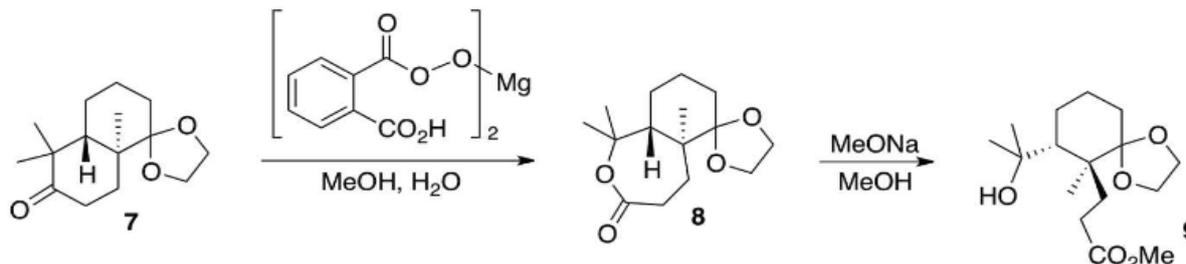


Schéma 5

**B2.1** Quelle fonction organique est créée lors de la formation du produit **8** ?

**B2.2** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **9**.

La déshydratation de l'alcool **9** à l'aide du trichlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>) conduit ensuite à l'alcène **10** en mélange avec un composé **10bis** de même formule brute (schéma 6) :

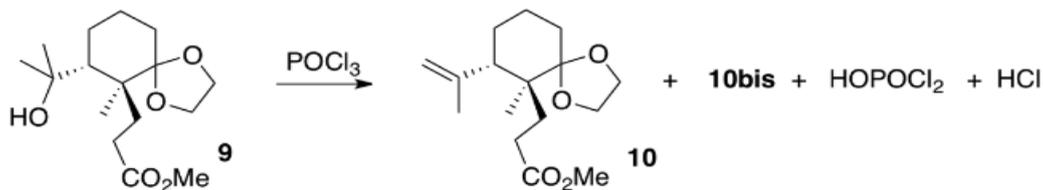


Schéma 6

**B2.3** Dans la molécule de trichlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>), l'atome de phosphore est lié aux trois atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner son schéma de Lewis. Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison.

**B2.4** Représenter le produit **10bis**.

Les auteurs obtiennent ensuite l'intermédiaire **15** à partir de l'alcène **10** selon la séquence réactionnelle suivante (schéma 7) :

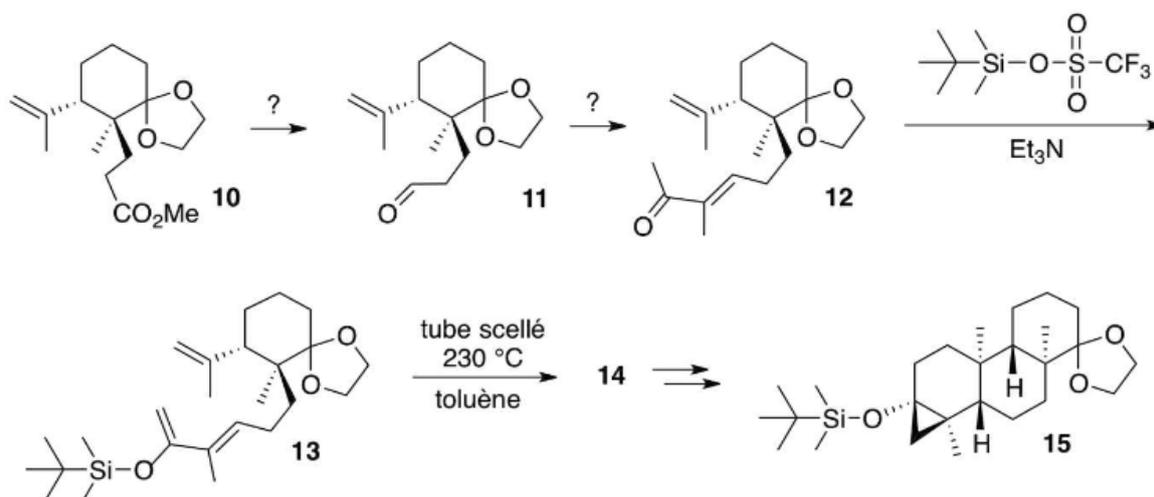


Schéma 7

**B2.5** Proposer une séquence de réactions permettant d'obtenir l'aldéhyde **11** à partir du composé **10**.

**B2.6** Les auteurs décrivent le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup>H) du produit **11** obtenu à 400 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>). Ce spectre présente, entre autres, deux signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques δ (exprimés en ppm, partie par million), les multiplicités, les constantes de couplage et le nombre d'hydrogènes correspondants sont donnés ci-dessous :

1,75 ppm (singulet, 3 H)  
9,70 ppm (triplet, <sup>3</sup>J = 2 Hz, 1 H).

Attribuer chacun des signaux à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du composé **11** en RMN <sup>1</sup>H. Justifier la multiplicité du signal à 9,70 ppm.

**B2.7** Proposer des réactifs permettant d'obtenir le produit **12** à partir de l'aldéhyde **11**.

**B2.8** Le composé **12** conduit rapidement au triène **13** qui, chauffé à 230 °C en tube scellé, donne un produit tétracyclique **14** de même formule brute que le triène **13**. Représenter le produit **14** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

### B.3. Synthèse de l'intermédiaire 23

Tout d'abord, le composé tricyclique **20** est synthétisé à partir de l'intermédiaire **15**, selon la suite de réactions ci-dessous (schéma 8) :

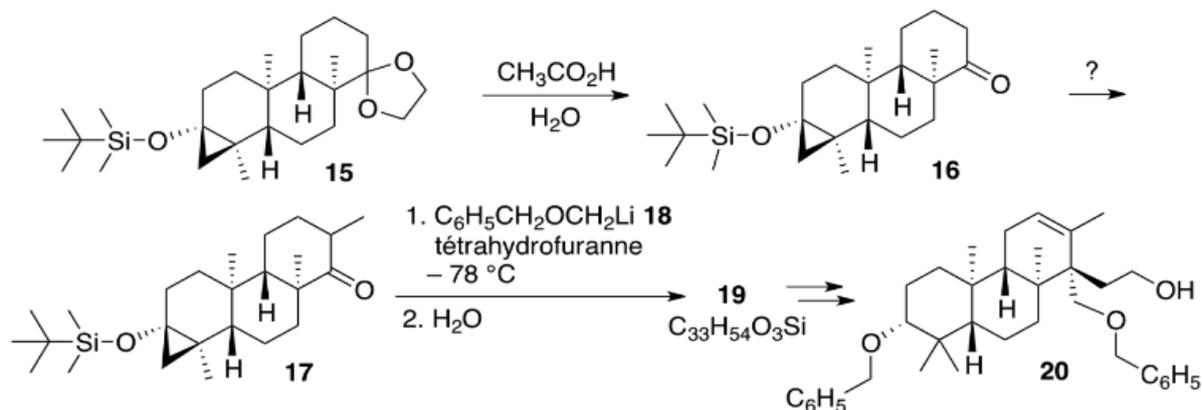


Schéma 8

**B3.1** Dans la première étape, l'hydrolyse de la fonction acétal de **15** conduit au produit **16**. Expliquer quel a été le rôle de cette fonction dans la synthèse du composé **15**.

**B3.2** Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir le composé **17** à partir de la cétone **16**.

**B3.3** Un organolithien présente une réactivité comparable à celle d'un organomagnésien vis-à-vis d'une cétone. L'organolithien **18** réagit ainsi avec la cétone **17** pour donner le produit **19** de formule brute  $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{Si}$  après hydrolyse. Représenter le composé **19** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

Le composé tricyclique **20** permet ensuite d'accéder en trois étapes à l'intermédiaire **23** selon la séquence suivante (schéma 9) :

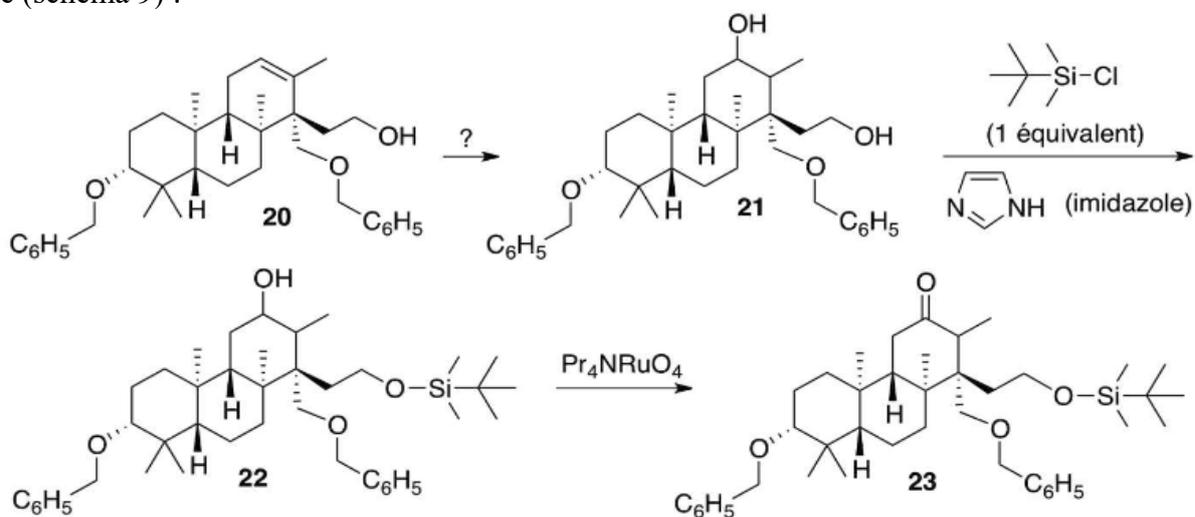


Schéma 9

**B3.4** Proposer une séquence réactionnelle rendant compte de la transformation du composé **20** en produit **21**. Combien de stéréoisomères peuvent être formés lors de cette transformation ? Justifier la réponse. Représenter tous les stéréoisomères formés en convention spatiale de Cram. Quelle relation d'isomérisation les lie ?

**B3.5** L'imidazole utilisé dans la formation du produit **22** (schéma 9) est un composé dit aromatique car il possède 6 électrons de type  $\pi$  délocalisés dans un cycle. Préciser lequel des deux atomes d'azote de l'imidazole possède le caractère le plus basique. Justifier la réponse.

**B3.6** Le silicium se trouve en dessous du carbone dans la classification périodique et possède de ce fait une réactivité similaire. En considérant la réactivité du silicium identique à celle du carbone, proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **22** en précisant bien le rôle de l'imidazole. Justifier pourquoi seul un groupe hydroxyle de la molécule **21** réagit.

**B3.7** Le spectre de l'intermédiaire **23** obtenu par spectroscopie infrarouge (IR) présente, entre autres, une bande d'absorption intense au nombre d'onde de  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Proposer une attribution de cette bande d'absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans l'intermédiaire **23**.

#### B4. Accès à l'intermédiaire 28

La fin de la synthèse de l'intermédiaire **28** est effectuée en quelques étapes à partir du composé **23** (schéma 10) :

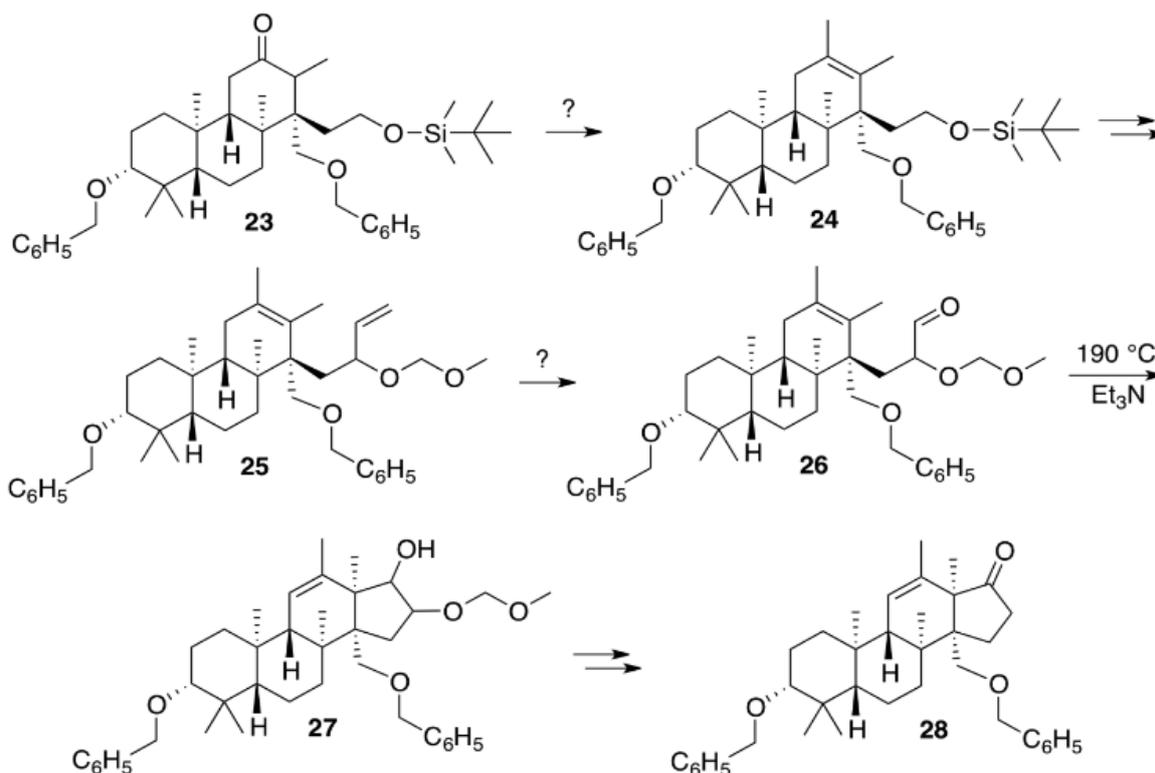
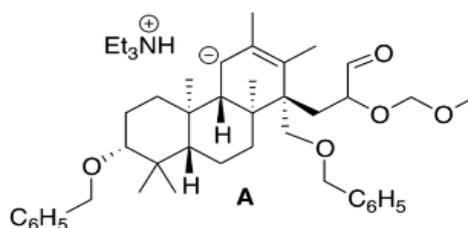


Schéma 10

**B4.1** Proposer une séquence réactionnelle pour former l'alcène **24** à partir de la cétone **23**.

**B4.2** À 190 °C et en présence de triéthylamine ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), le composé tricyclique **26** conduit à la formation du produit tétracyclique **27** via l'intermédiaire **A** (figure 2) :



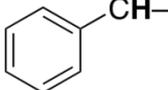
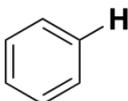
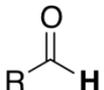
**Figure 2**

**B4.2a** Donner une forme mésomère limite de la partie anionique de l'intermédiaire **A**.

**B4.2b** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **27** à partir de l'intermédiaire **A** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

**Données spectrales :**

RMN <sup>1</sup>H : gamme de déplacements chimiques

Protons	δ (ppm)
-CH-CH <sub>2</sub> -	0,8 – 1,2
-CH-CH=CH-	1,5 – 2,4
	2,3 – 2,8
R-CO <sub>2</sub> -CH-	3,5 – 4,5
-CH-N-	3,5 – 4,2
-CH-O-	3,5 – 4,2
RCH=CHR'	4,6 – 7,0
	7,2 – 7,9
	9,1 – 10,3

Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques liaisons

Liaison	▼ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool	3 200 – 3 600	Intense et large
O-H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester	1 735 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O cétone	1 705 – 1 725	Intense
C=O acide	1 700 – 1 720	Intense
C=O aldéhyde	1 700 – 1 710	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 – 1 650	Faible