

## DS5 – Orbitales moléculaires, Cristallographie et Chimie organique (PC)



Chaque problème sera rédigé sur une copie spécifique.  
Le numéro du candidat sera clairement indiqué dans le coin supérieur droit de la copie.



Les deux problèmes sont totalement indépendants :

- Problème 1 : Orbitales moléculaires (diatomiques et fragments) + Cristallographie
- Problème 2 : Orbitales moléculaires (fragments) + Chimie organique

### 1 – Autour du bore

Les espèces chimiques du bore (du persan *burah* qui signifie brillant) sont utilisées depuis des milliers d'années. Dans l'Égypte antique, le procédé de momification dépendait du natron, un minéral contenant notamment des borates. Les Chinois utilisaient une glaise de borax depuis l'an - 300 pour fabriquer le verre.

Cet élément ne fut isolé qu'en 1808 par Sir Humphry Davy, Gay-Lussac et le baron Louis Jacques Thénard, qui obtinrent une pureté de 50 %. Ils n'identifièrent toutefois pas la substance comme un nouvel élément chimique. Ce fut Jöns Jacob Berzélius qui, en 1824, identifia le bore comme un élément. Le premier échantillon de bore pur fut obtenu par le chimiste américain W. Weintraub en 1909. (source : Wikipédia)

#### Données

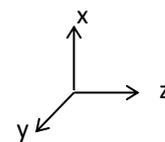
Numéro atomique	$Z(\text{B}) = 5$			
Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$M(\text{B}) = 10,8$	$M(^{10}\text{B}) = 10,01$	$M(^{11}\text{B}) = 11,01$	$M(\text{N}) = 14,0$
Nombre d'Avogadro	$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$			

#### A – Atome de bore

1. Établir la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental.
2. Déterminer les nombres d'oxydation minimum et maximum de l'élément bore. Citer un dérivé du bore couramment mis en œuvre en chimie organique contenant du bore à son nombre d'oxydation maximal.
3. L'élément bore est principalement rencontré sous forme de deux isotopes  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$ . Le  $^{10}\text{B}$  a la propriété d'absorber les neutrons et, à ce titre, très utilisé dans les centrales nucléaires.
  - a. Nommer la grandeur associée aux nombres 10 et 11. Indiquer sa signification physique.
  - b. À l'aide des données fournies, calculer la proportion des deux isotopes dans la nature.

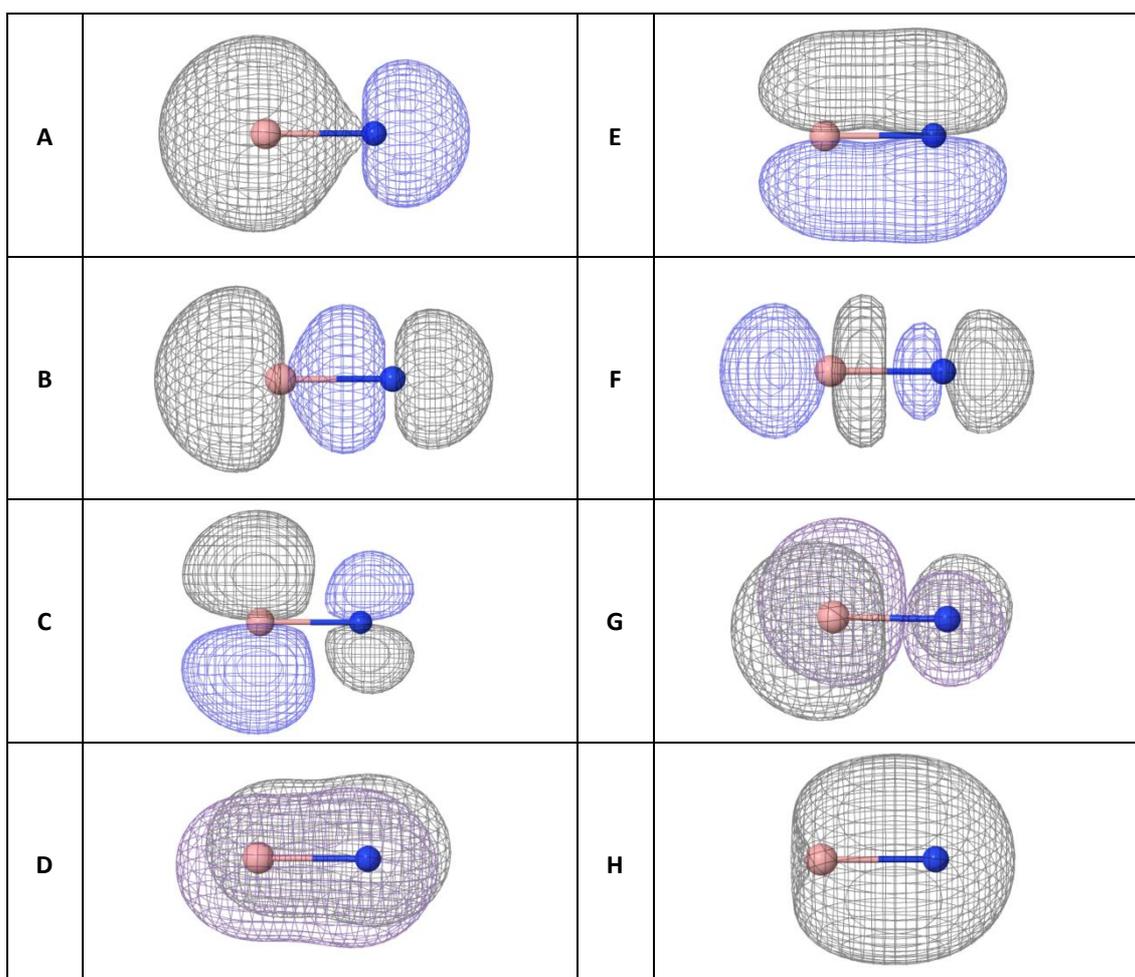
## B – Nitrure de bore BN

À l'état gazeux, le nitrure de bore est constitué de molécules diatomiques hétéronucléaires. Sa formule est BN. Les orbitales moléculaires de la molécule de nitrure de bore ont été extraites de la base Orbimol. Le **tableau 1** précise les valeurs des énergies des orbitales moléculaires (l'unité est arbitraire). La **figure 1** présente les surfaces d'isodensité de ces orbitales moléculaires. Le système de coordonnées utilisé est précisé ci-contre.



	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$	$\varphi_8$	
Énergie (u.a.)	-1,097	-0,556	-0,393	-0,393	-0,106	0,105	0,105	0,257	
<b>B</b>	2s	0,459	0,761	-	-	0,370	-	-	0,271
	2p <sub>x</sub>	-	-	0,485	-	-	-	0,874	-
	2p <sub>y</sub>	-	-	-	0,485	-	0,874	-	-
	2p <sub>z</sub>	0,274	-0,113	-	-	-0,631	-	-	0,717
<b>N</b>	2s	0,822	-0,487	-	-	0,163	-	-	-0,247
	2p <sub>x</sub>	-	-	0,874	-	-	-	-0,485	-
	2p <sub>y</sub>	-	-	-	0,874	-	-0,485	-	-
	2p <sub>z</sub>	-0,198	-0,413	-	-	0,662	-	-	0,593

**Tableau 1** – Énergies des orbitales moléculaires du nitrure de bore et coefficients des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence de l'azote et du bore dans les expressions de ces OM.



**Figure 1** – Surfaces d'isodensité des orbitales moléculaires du nitrure de bore

4. Proposer un schéma de Lewis de la molécule de nitrure de bore.
5. Prévoir le positionnement énergétique relatif des orbitales atomiques de valence du bore et de l'azote.
6. En exploitant les données du **tableau 1**, représenter le diagramme d'orbitales moléculaires du nitrure de bore. Les traits de corrélation entre les OM et les OA dont elles sont issues seront clairement présentés.
7. Associer chacune des surfaces d'isodensité de la **figure 1** à chaque OM du nitrure de bore. La réponse sera fournie exclusivement sous forme d'un tableau présentant les OM dans l'ordre croissant :  $\varphi_1 / \varphi_2 / \varphi_3 / \text{etc.}$
8. Donner la représentation conventionnelle de l'OM  $\varphi_4$ . Commenter sa polarisation.
9. En justifiant la démarche, proposer une représentation conventionnelle simplifiée de l'OM  $\varphi_8$ .
10. Donner la configuration électronique de nitrure de bore.
11. Identifier la HO et la BV du nitrure de bore. Prévoir sa réactivité nucléophile dans le modèle frontalier. Commenter.
12. Prévoir l'ordre des longueurs de liaison dans  $\text{BN}^{2+}$  et  $\text{BN}$  en justifiant votre réponse.
13. Prévoir les propriétés magnétiques de l'ion  $\text{BN}^{2+}$ . Justifier votre réponse.

À l'état solide, le nitrure de bore constitue une céramique réfractaire ultradure et semiconductrice. Selon les conditions de température et de pression, le nitrure de bore peut adopter l'une des deux variétés allotropiques suivantes :

- une structure cubique (*c*-BN), analogue à celle du diamant, dans laquelle les atomes de bore occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les atomes d'azote, un site tétraédrique sur deux,
- une structure hexagonale (*h*-BN), analogue à celle du graphite, qui peut être décrite comme un assemblage de feuillets plans, parallèles entre eux, associés par des forces de Van der Waals. Au sein de chaque feuillet, les atomes de bore et d'azote forment des hexagones accolés présentant une alternance parfaite entre atomes d'azote et de bore.

Le nitrure de bore *h*-BN est utilisé comme lubrifiant alors que la forme *c*-BN est utilisée comme substitut du diamant car cette espèce, bien que légèrement moins dure, est plus stable chimiquement et thermiquement que le diamant.

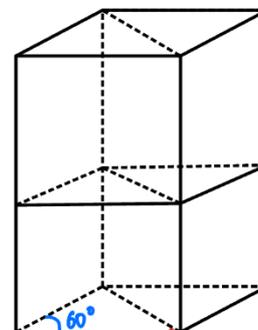
Lorsque la structure cristalline est cubique, la densité du nitrure de bore est de 3,45 à 20 °C.

14. Représenter la maille conventionnelle de la structure sphalérite.
15. Faire une représentation de l'occupation de la maille selon une coupe diagonale de celle-ci.
16. Indiquer la coordinence d'un atome de bore et celle d'un atome d'azote.
17. Déterminer la distance interatomique minimale entre un atome de bore et un atome d'azote dans cette structure.

Lorsque la structure cristalline est de type hexagonal, la densité du nitrure de bore est de 2,25 à 20 °C. Une représentation tridimensionnelle de la structure hexagonale est donnée sur la **figure 2**.

Pour faciliter les calculs, la maille conventionnelle retenue s'étend sur trois plans. Elle est représentée vue de dessus en pointillés sur la **figure 3**. La distance entre deux atomes d'azote (noté A sur la **figure 3**) est de 252 pm, celle entre un atome d'azote et un atome de bore (noté B) est de 145 pm.

18. Représenter l'occupation de la maille conventionnelle de la structure *h*-BN en reproduisant et complétant la vue en perspective de la maille vide ci-contre.
19. Déterminer la coordinence des atomes de bore et d'azote dans la maille hexagonale.
20. Déterminer la population de la maille.
21. Déterminer la distance inter-feuillets.



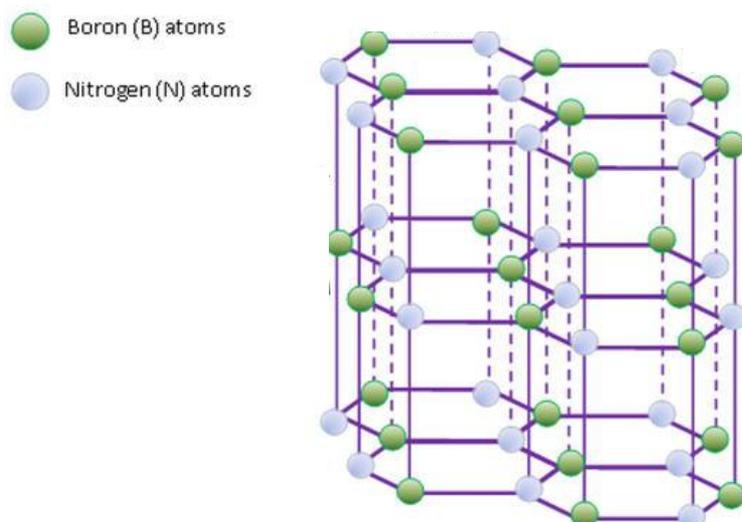


Figure 2 – Vue tridimensionnelle d’une structure hexagonale *h*-BN.

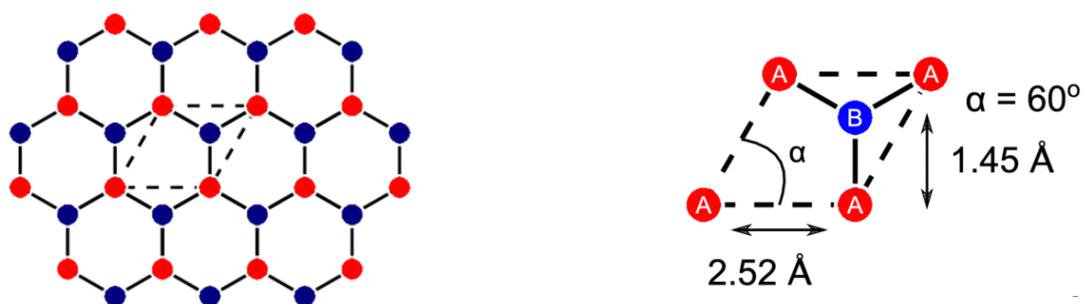


Figure 3 – Vue de dessus de la maille conventionnelle de la structure *h*-BN.

### C – Structure électronique du diborane

Le borane  $\text{BH}_3$ , souvent cité dans les manuels de chimie organique, existe plutôt sous forme de dimère  $\text{B}_2\text{H}_6$ , nommé diborane. Des études cristallographiques portant sur le diborane ont permis d’établir la géométrie présentée **figure 4**.

La structure électronique du diborane a suscité de nombreuses interrogations dans la communauté des chimistes. En effet, les douze électrons de valence apportés par les atomes de bore et d’hydrogène ne suffisent pas à décrire les huit liaisons écrites dans la représentation conventionnelle du diborane. Cette partie vise à interpréter la formation de cette entité dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires. Le système d’axes utilisé est le même que précédemment.

À cet effet, les OM de  $\text{B}_2\text{H}_6$  seront construites à partir de celles de deux fragments :  $(\text{BH}_2)_2$  et  $\text{H}_2$ .

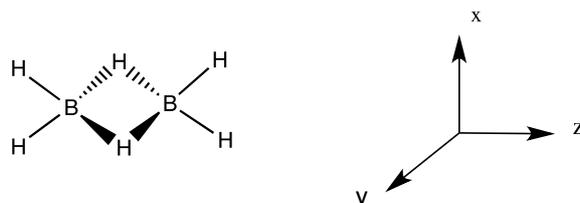
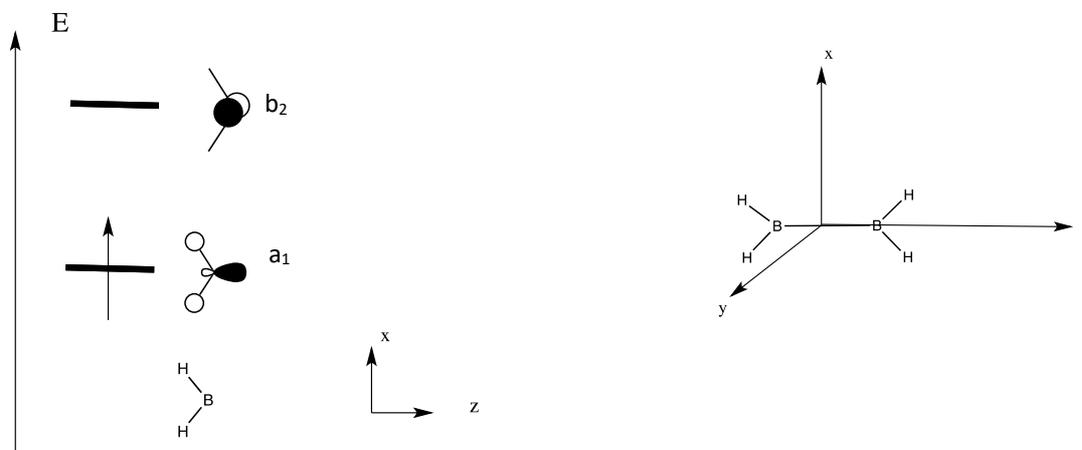


Figure 4 – Géométrie expérimentale du diborane et système d’axes utilisé pour la modélisation orbitale

22. Proposer un argument classique pour justifier l'existence du borane  $BH_3$ .

### Construction partielle du diagramme d'OM de $(BH_2)_2$

Une partie du diagramme d'OM de  $(BH_2)_2$  est construite par combinaison des orbitales de deux fragments  $BH_2$ . L'étude est volontairement limitée aux OM étiquetées  $a_1$  et  $b_2$  apparaissant dans la **figure 5**. Seule l'OM  $a_1$  est occupée.



**Figure 5** – Orbitales  $a_1$  et  $b_2$  du fragment  $BH_2$  et géométrie retenue pour l'étude. Les quatre atomes d'hydrogène appartiennent au plan  $xOz$ .

23. Identifier les interactions possibles entre les orbitales des deux fragments  $BH_2$ . Justifier.

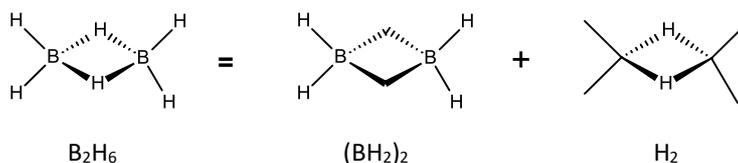
24. Représenter les OM résultant de l'interaction des deux fragments  $BH_2$ . Qualifier ces OM à l'aide des termes liant, non liant, antiliant,  $\sigma$  et  $\pi$ .

25. Représenter le diagramme d'interaction énergétique issu de l'interaction des fragments  $BH_2$ . On admettra que l'ordre énergétique des OM est tel que l'OM la plus basse et l'OM la plus haute sont de type  $\sigma$ .

Par la suite, ces 4 OM construites sont notées  $\psi_1$  à  $\psi_4$  par ordre d'énergie croissante.

### Construction du diagramme d'OM de $B_2H_6$

La fragmentation envisagée pour obtenir les OM de  $B_2H_6$  est représentée à la **figure 6**. L'origine du repère est le milieu commun des segments  $[BB]$  et  $[HH]$ .



**Figure 6** – Fragmentation retenue pour construire les OM du diborane

26. Par une analyse des symétries, identifier et justifier les orbitales des fragments pouvant être combinées.

27. Le diagramme des OM de  $B_2H_6$  est reproduit dans le document-réponse. Compléter le diagramme et représenter toutes les OM de  $B_2H_6$ . Préciser leur caractère liant, non liant ou antiliant.

28. Identifier les orbitales moléculaires liantes permettant de modéliser la partie cyclique du diborane. Commenter.

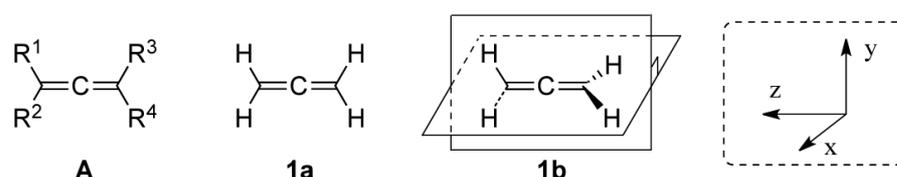
## 2 – Autour des allènes

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels : les formules utilisées dans les réponses aux questions portant un astérisque (\*) après leur numéro devront obligatoirement être des formules de Lewis et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Pour décrire le mécanisme dans les schémas réactionnels, l'écriture des entités pourra être simplifiée à leur partie pertinente (abréviation avec le sigle R ou R' par exemple).

### Première partie : structure et réactivité des allènes

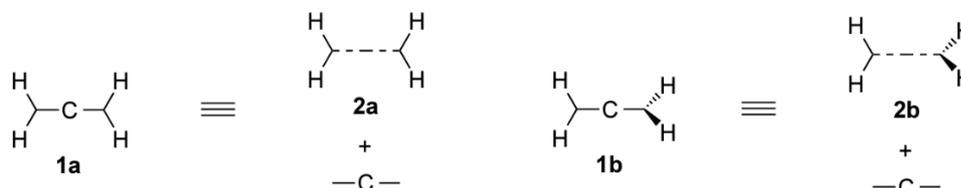
Les allènes sont des espèces chimiques comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C portées par un même atome de carbone (**Figure 7** structure **A**, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes, espèces présentant un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons.

Le premier membre de la famille des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel  $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ . Ce diène 1,2 présente deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH<sub>2</sub> appartiennent à deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la **Figure 7**.



**Figure 7** – Structure générale d'un allène (**A**) et du propa-1,2-diène sous deux configurations **1a** et **1b**

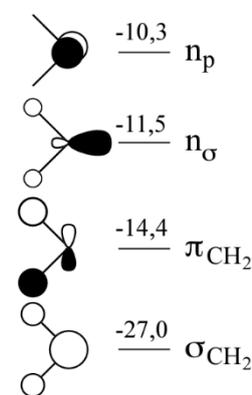
Afin de déterminer la configuration **1a** ou **1b** la plus stable, les orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment [CH<sub>2</sub>---CH<sub>2</sub>] – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH<sub>2</sub> dans des plans orthogonaux) en accord avec la **Figure 8**.



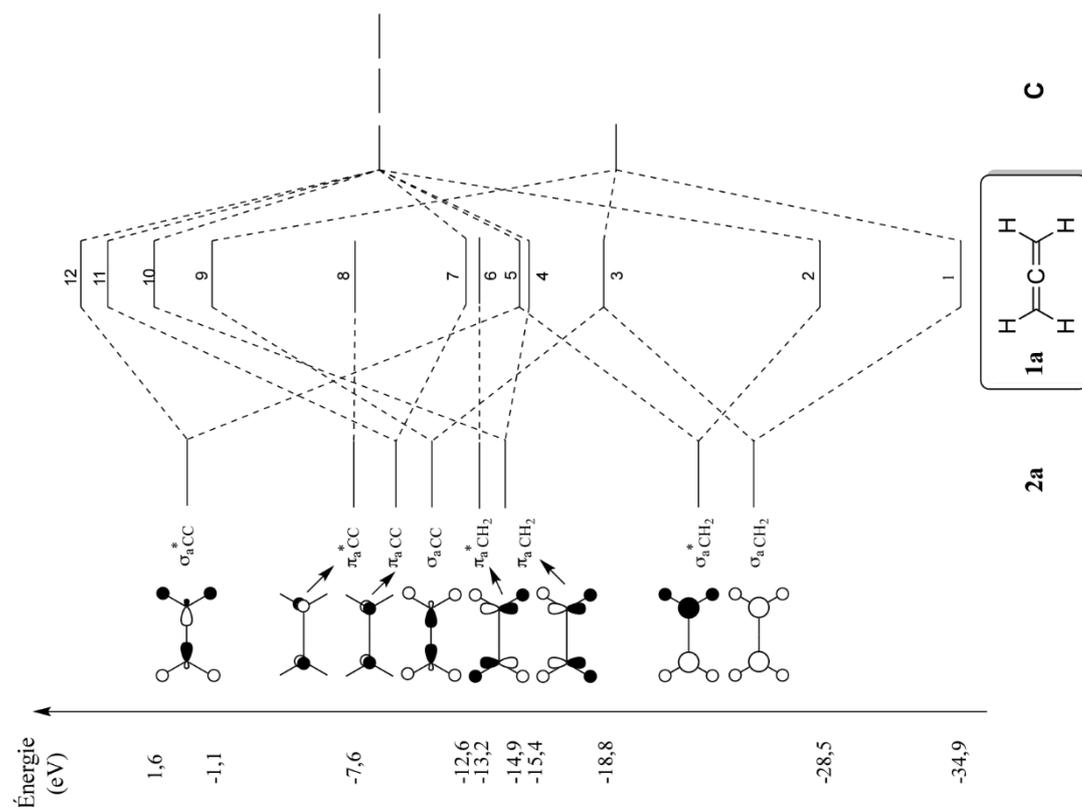
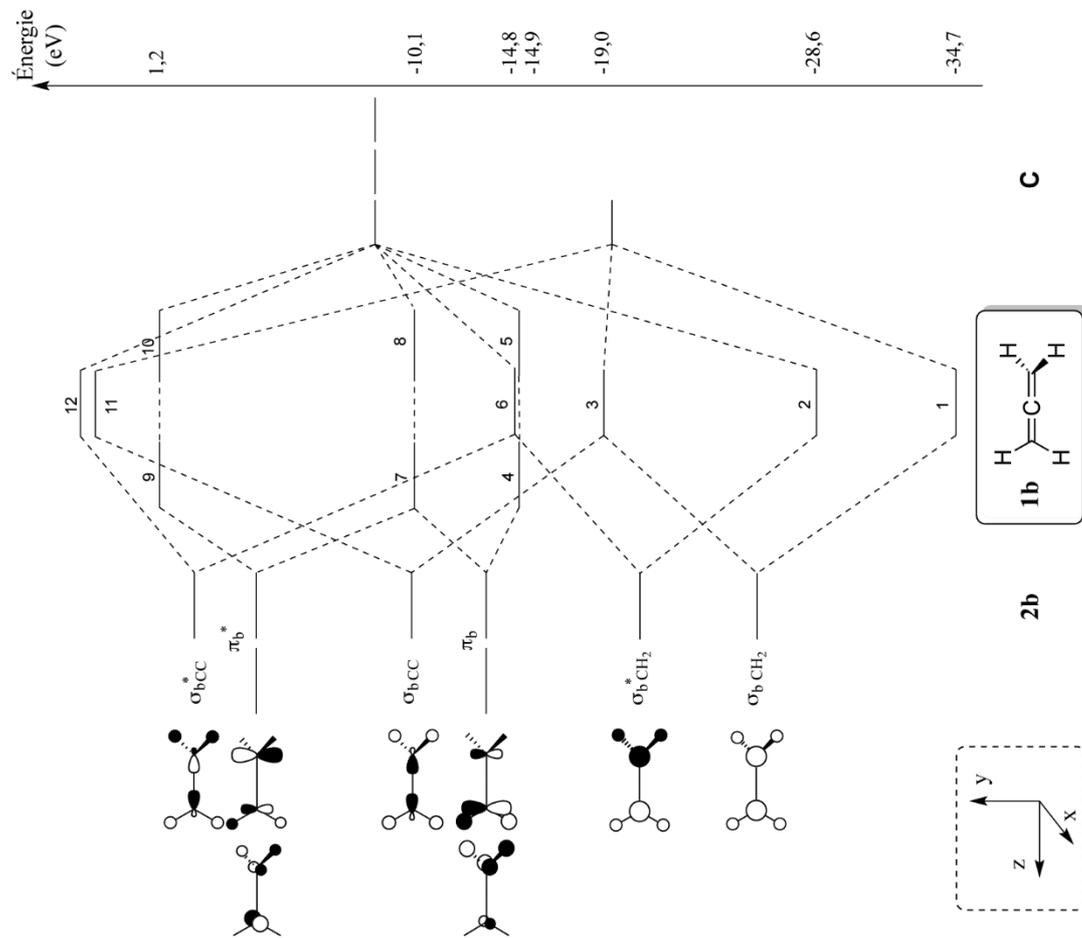
**Figure 8** – Construction des configurations **1a** et **1b** par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, dont la construction découle des fragmentations et géométries de la **Figure 8**, sont proposés en **Figure 10** à la page suivante. Les représentations des OM correspondantes n'y sont pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH<sub>2</sub> les plus basses en énergie représentées sur la **Figure 9** avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème, seules les OA/OM de valence seront prises en compte.

29. Les OM du fragment CH<sub>2</sub> ont été obtenues en combinant les OA de valence d'un atome de carbone et les OM du dihydrogène. Dans le cadre de cette fragmentation, déterminer le caractère liant, antiliant ou non liant de ces quatre OM. Préciser quelles OM n'ont pas été représentées sur ce diagramme et représenter schématiquement l'une d'elles.



**Figure 9** – OM du fragment CH<sub>2</sub>



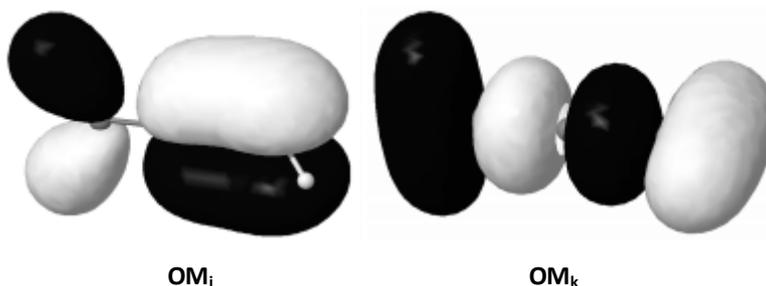
**Figure 10** – Diagrammes de construction des douze premiers niveaux d'énergie des OM dans 1a et 1b  
**Les énergies des niveaux des OM numérotés 1 à 10 sont indiquées pour les deux configurations 1a et 1b**

Dans le **Tableau 2** sont rassemblées les symétries des OM de la forme **2a** de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans nodaux (S = symétrique, A = antisymétrique).

N° Ligne	OM (2a)	yz	xz	xy
1	$\sigma_{a\ CC}^*$	S	S	A
2	$\pi_{a\ CC}^*$	A	S	A
3	$\pi_{a\ CC}$	A	S	S
4	$\sigma_{a\ CC}$	S	S	S
5	$\pi_{a\ CH_2}^*$	S	A	A
6	$\pi_{a\ CH_2}$	S	A	S
7	$\sigma_{a\ CH_2}^*$	S	S	A
8	$\sigma_{a\ CH_2}$	S	S	S

**Tableau 2** – Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée 2a par rapport aux plans nodaux

30. En comparant ces symétries avec celles de OA de valence du carbone, identifier les OM de **2a** pouvant interagir avec les OA du carbone central lors de la construction du diagramme de la configuration **1a** (**Figure 10**).
31. Représenter les OM occupées de **1a** issues d'interactions entre les OM  $\pi$  *liantes* de **2a** (OM des lignes 3 et 6 du **Tableau 2**) avec les OA p du carbone.
32. Les études expérimentales prouvent la plus grande stabilité de la configuration **1b**. En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b** de la **Figure 10**, proposer une explication à la prévalence de cette configuration.
33. Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, les énergies associées aux OM occupées étiquetées OM<sub>j</sub> et OM<sub>k</sub> dans le diagramme de la configuration **1b** dont les représentations extraites de la banque Orbimol sont reproduites dans la **Figure 11**.



**Figure 11** – Représentations de deux OM de **1b** extraites de la banque Orbimol

L'OM3 (niveau n°3) de **1b** s'exprime sur la base de représentation des OA comme suit :

$$OM_3 = -0,28 \times (2s)_{C1} + 0,42 \times (2p_z)_{C1} + 0,43 \times (2s)_{C2} - 0,28 \times (2s)_{C3} - 0,42 \times (2p_z)_{C3} - 0,27 \times \sum_{i=1}^4 (1s)_{Hi}$$

Par exemple, la notation  $(2s)_{C2}$  représente l'OA 2s du carbone numéroté 2 (carbone central).

34. D'après la **Figure 10** et l'expression donnée ci-dessus, expliquer, en argumentant, s'il est correct de considérer l'OM3 de **1b** comme résultant d'une interaction à trois orbitales, mettant en jeu une OA du carbone central et deux orbitales de fragment **2b**.

## Deuxième partie : synthèse de l'aplysiallène

Le motif allène, quoique singulier, est présent dans la structure de plusieurs molécules naturelles d'origine marine ayant des propriétés thérapeutiques remarquables. Le (-)-aplysiallène représenté en **Figure 12** présente une activité notable pour le traitement de certaines arythmies cardiaques. Le groupement actif de ce produit naturel est un motif bromoallène dont la préparation délicate a mobilisé l'imagination des chimistes de synthèse. Des données spectroscopiques sont rassemblées ci-dessous.

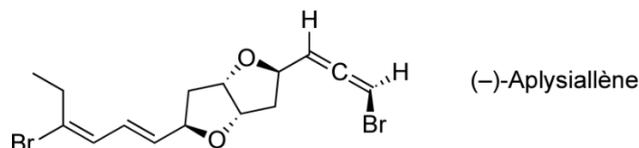
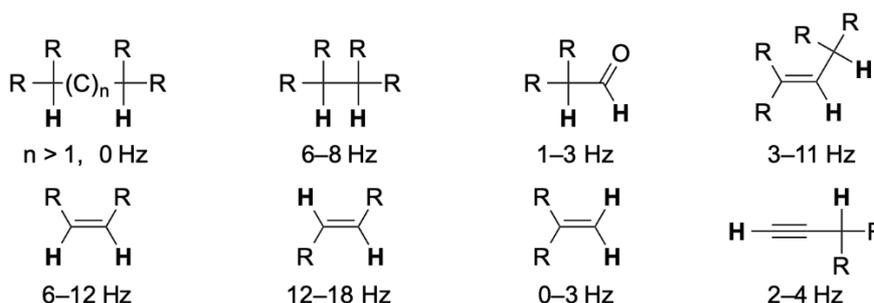


Figure 12 – Structure du (-)-aplysiallène

### Données de spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H

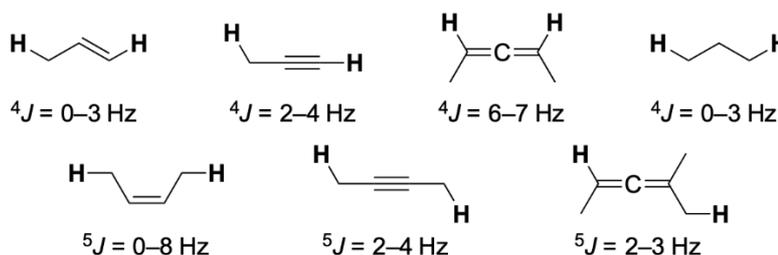
	-C=C-H	CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>	BrCH=C=CH <sub>2</sub>	-CH-C=C-	-CH-O- (cycle à 5)
Déplacement chimique	4,5 – 7,0	4,6	CH = 5,9 CH <sub>2</sub> = 4,8	2,4 – 2,9	3,5 – 4,9

### Déplacements chimiques en RMN du proton (en ppm)



### Constantes de couplage typiques en RMN du proton

Le couplage proton-proton au-delà de trois liaisons est généralement trop faible pour être détecté (< 1 Hz). Cependant, il existe un certain nombre de situations dans lesquelles ce couplage est plus important et influence l'allure du spectre. Sa valeur fournit alors des informations utiles sur la structure de l'espèce étudiée. Les couplages passant par des motifs comportant des liaisons de type  $\pi$  sont les exemples les plus courants de couplages <sup>4</sup>J. On peut citer notamment les couplages allyliques, propargyliques ou encore alléniques. Les couplages sur quatre liaisons dans des systèmes ne comportant que des atomes de carbone saturés ou des hétéroatomes sont plus rares et ne sont généralement observés que dans le cas d'un alignement favorable de la chaîne H-C-C-C-H (« couplage en W »). Des couplages plus longs (<sup>5</sup>J et plus) sont parfois observés, particulièrement dans le cas des éthyne et des allènes.



### Exemples de couplages proton-proton lointains : constantes <sup>4</sup>J et <sup>5</sup>J

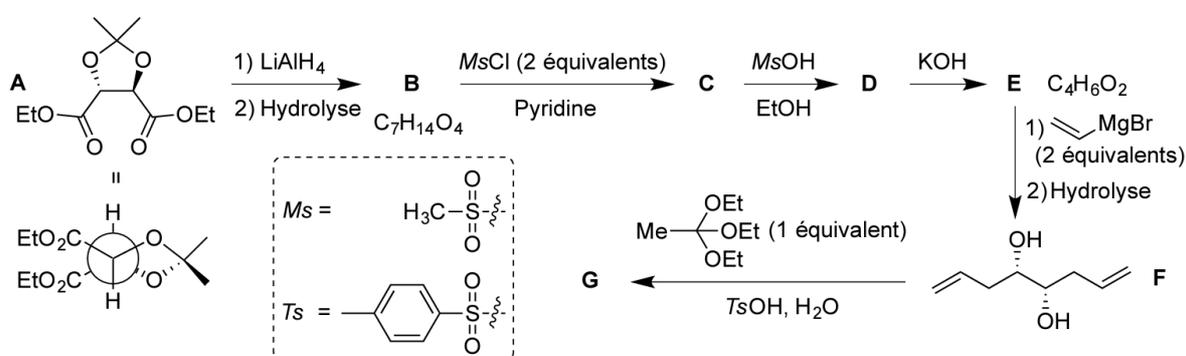
## Spectroscopie infrarouge

Liaison	O-H	C-H	C=O	C=C
$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	3600 – 3250	2970 – 2910	1750 – 1680	1620 – 1580

### Nombres d'onde $\sigma$ de vibration de bandes caractéristiques en IR

L'aplysiallène a été isolé au début des années 2000 à partir de *A. Kurodai*, un mollusque récolté près de la ville de Fukui au Japon. Sa structure particulière qui comporte un bicyclic formé de deux cycles tétrahydrofurane accolés et un groupement bromoallène, a rapidement attiré l'intérêt des chercheurs. Quelques années après sa découverte, une équipe canadienne en a proposé une première synthèse totale. La stratégie de synthèse choisie par le professeur canadien Brian Pagenkopf et son équipe, consiste à tout d'abord construire le motif bis-tétrahydrofuranique (les deux cycles à cinq accolés), à poursuivre par l'ajout de la chaîne latérale bromodiène, puis à terminer par la formation de la partie bromoallénique.

La première partie de la synthèse du (-)-aplysiallène utilise le tartrate de diéthyle **A** protégé comme substrat de départ selon la voie décrite sur la **Figure 13**.



**Figure 13** – Début de la synthèse du (-)-aplysiallène : préparation de l'intermédiaire **G**

35. Représenter tous les stéréoisomères de configuration du tartrate de diéthyle [2,3-dihydroxybutanedioate de diéthyle]. Préciser le caractère chiral ou non de ces stéréoisomères.
36. Proposer des réactifs pour obtenir l'espèce **A** à partir de l'un des stéréoisomères de configuration du tartrate de diéthyle. Proposer des conditions opératoires permettant cette synthèse avec une cinétique et un rendement optimisés. Justifier le rôle des conditions opératoires proposées.
37. Identifier les espèces **B** et **C** sachant que le spectre infrarouge (IR) de l'espèce **B** présente une bande très large et très intense autour de 3276 cm<sup>-1</sup>, mais que celui de **C** ne présente plus cette bande.
38. Proposer un mécanisme réactionnel simplifié pour la formation de l'espèce **B**.
39. (\*) L'espèce **C** est ensuite traitée par l'acide méthanesulfonique (*MsOH*, acide fort) dans l'éthanol. Cette transformation forme, outre l'espèce **D**, le 2,2-diéthoxypropane de formule C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OEt)<sub>2</sub>. Sachant que cette transformation conduit à la déprotection du diol, proposer un mécanisme réactionnel plausible pour cette étape. Représenter la structure de l'espèce **D**.
40. Le spectre IR de l'espèce **E** isolés dans l'étape suivante ne présente aucune bande de vibration dans la région de nombre d'onde 1800–1650 cm<sup>-1</sup>, ni dans la zone 3100–3500 cm<sup>-1</sup>. En analysant sa formule moléculaire, proposer une structure pour l'espèce **E**, et préciser les stéréodescripteurs de ses centres stéréogènes.
41. Le spectre de RMN de l'hydrogène de l'espèce **E** présente trois multiplets intégrant dans un rapport 1/1/1. Justifier ce résultat.
42. (\*) Justifier la régiosélectivité de la formation de l'espèce **F** à partir de l'espèce **E**.

La transformation de l'espèce **F** en espèce **G** est permise par l'action d'un équivalent d'orthoacétate de triéthyle  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3]$  en milieu acide. Le produit **G** formé est analogue à celui qui serait obtenu en traitant l'espèce **F** par un équivalent de chlorure d'éthanoyle ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ). Le spectre IR de l'espèce **G** comporte en particulier une bande d'absorption intense à  $1730\text{ cm}^{-1}$  et une bande large à  $3440\text{ cm}^{-1}$ .

43. (\*) Déterminer la structure de **G**, puis attribuer les deux bandes de vibration observées en spectroscopie IR. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation de l'espèce **G**. Proposer un mécanisme réactionnel acido-catalysé pour cette transformation et utilisant le réactif électrophile utilisé par les chercheurs, l'orthoacétate de triéthyle.

44. La transformation de l'espèce **F** en espèce **G** est qualifiée de désymétrisation. Justifier cette appellation.

L'étape suivante de la synthèse consiste en l'oxydation de l'espèce **G** en espèce **H**. Cette oxydation dite de Mukaiyama, se fait sous atmosphère de dioxygène, en présence d'un sel de cobalt et d'hydroperoxyde de *tert*-butyle (*t*-BuOOH). Son mécanisme général est explicité sur la **Figure 14**.

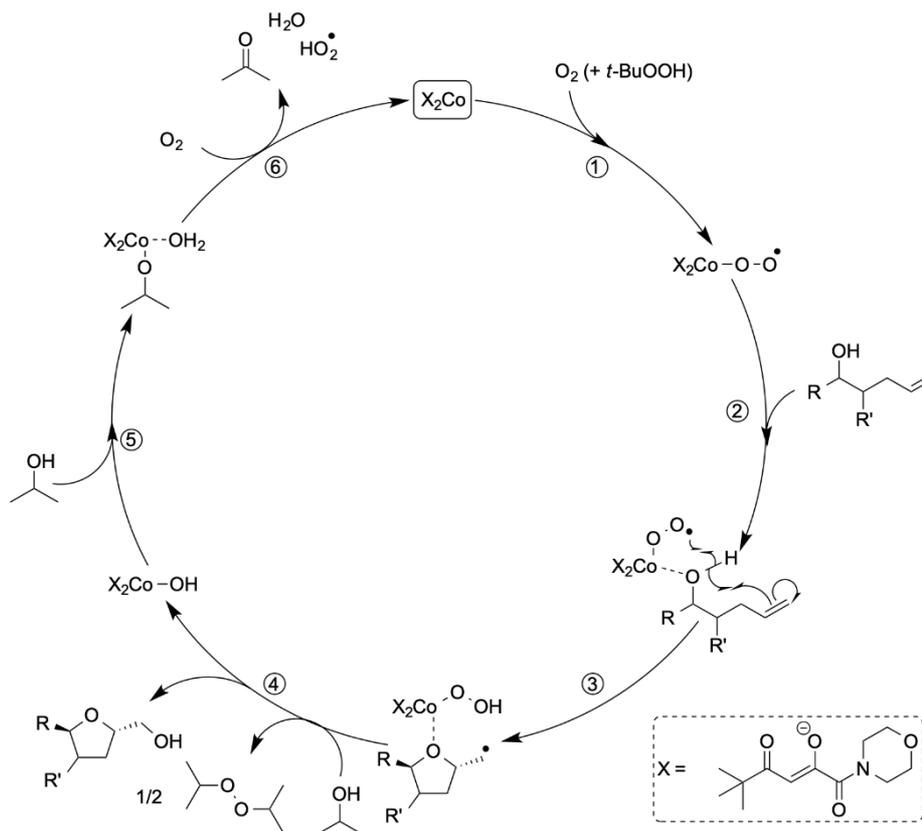
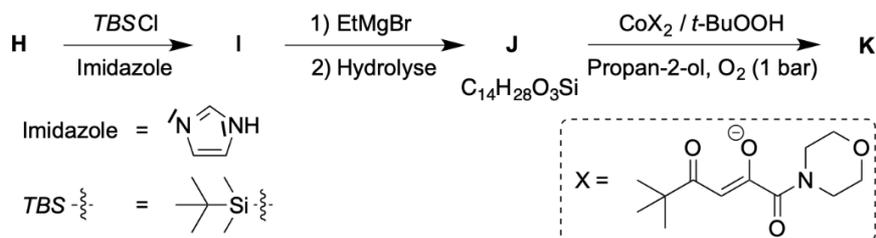


Figure 14 – Cycle catalytique décrivant l'oxydation de Mukaiyama

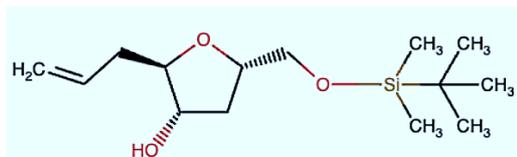
45. À partir de ce cycle catalytique, déterminer la structure du composé **H**, sans donner d'importance à la stéréochimie.

L'espèce **K** est ensuite préparée en trois étapes selon la séquence réactionnelle présentée à la **Figure 15**. Le groupement *tert*-butyldiméthylsilyl (*TBS*) introduit dans l'étape **H**  $\rightarrow$  **I** est un bon groupement protecteur des alcools, et l'on admettra qu'il n'est pas modifié lors des étapes ultérieures.



**Figure 15** – Formation du squelette bicyclique de l'aplysiallène

L'espèce **J** a la structure suivante :

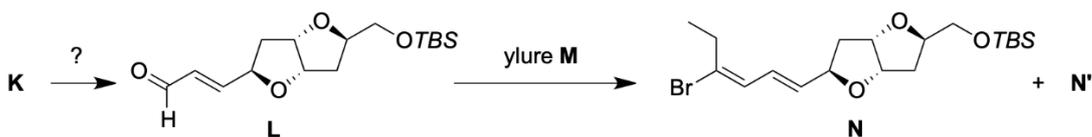


46. Représenter l'espèce **I**.

47. Expliquer le rôle du bromure d'éthylmagnésium EtMgBr pour la conversion de **I**. Nommer le co-produit formé.

48. Sachant que l'espèce **J** subit une nouvelle oxydation de Mukaiyama, proposer une structure pour l'espèce **K**.

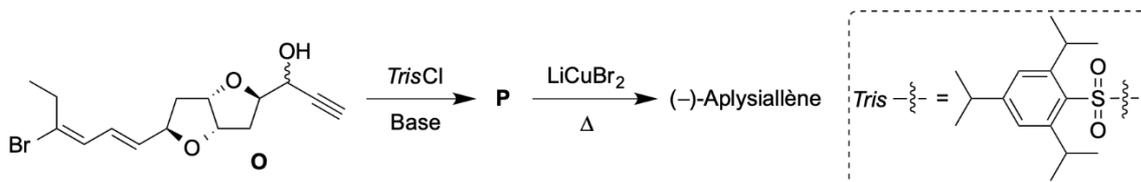
La synthèse se poursuit par la fonctionnalisation du bicyclic **K**, selon la séquence schématisée dans la **Figure 16**.



**Figure 16** – Ajout de la chaîne diénique de l'aplysiallène

49. Proposer une séquence de transformations permettant de transformer **K** pour former l' $\alpha$ -énone **L**.

L'espèce **N** est ensuite convertie par une séquence réactionnelle non décrite ici en une espèce **O** finalement transformée en (-)-aplysiallène grâce à une séquence de deux étapes décrites sur la **Figure 17**.



**Figure 17** – Fin de la synthèse du (-)-aplysiallène

50. (\*) Sachant que LiCuBr<sub>2</sub> est un donneur d'ion bromure Br<sup>-</sup>, proposer un mécanisme pour expliquer la formation du (-)-aplysiallène à partir de **P**, en remarquant que OTris est un analogue d'un groupe partant connu (il n'est pas demandé de discuter la stéréochimie).

Pour vérifier que le produit obtenu est bien l'allène souhaité, la zone de déplacement chimique compris entre 5,3 et 6,5 ppm est étudié. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H a été enregistré à 600 MHz dans le deutériochloroforme (**Tableau 3**, page suivante). La formule brute de l'espèce, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a été déterminée par spectrométrie de masse à haute résolution.

51. En détaillant le raisonnement utilisé, attribuer les différents signaux du **Tableau 3** aux atomes d'hydrogène concernés du (-)-aplysiallène, puis indiquer entre lesquels de ces atomes ont lieu les couplages observés. Justifier finalement que l'allène bromé désiré a bien été obtenu.

Entrée	Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	Multiplicité du signal	Constantes de couplage (Hz)	Intégration
1	6,41	d	J = 11,1	1H
2	6,33	ddd	J = 14,6 ; J = 11,1 ; J = 1,2	1H
3	6,09	dd	J = 6,0 ; J = 2	1H
4	5,61	dd	J = 14,6 ; J = 6,7	1H
5	5,38	dd	J = 6,1 ; J = 6,0	1H

**Tableau 3** – Zone 5,3 – 6,5 ppm du spectre de RMN <sup>1</sup>H du (-)-aplysiallène (d = doublet)

# Document réponse

	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\sigma_{H_2}$	$\sigma^*_{H_2}$
Symétrie /(yOz)						
Symétrie /(xOz)						
Symétrie /(xOy)						

