CHIMIE

(Durée : 50 minutes)

L'utilisation des calculatrices est autorisée pour cette épreuve.

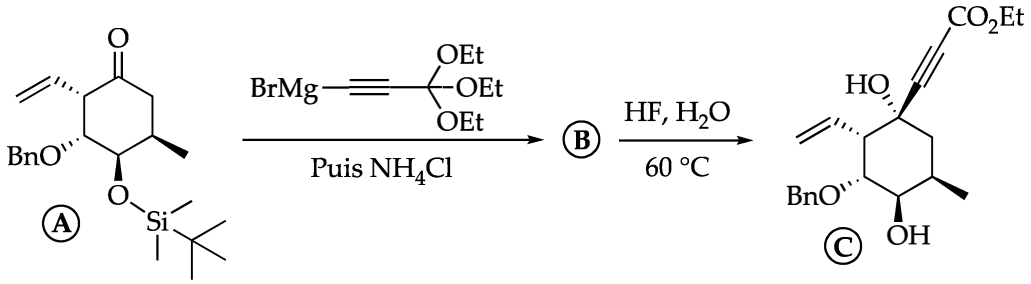
⋆⋆⋆

En 2004, Süssmuth et ses collaborateurs ont rapporté l'isolement de l'Abyssomicine C, présentant une forte activité antibactérienne et une architecture moléculaire complexe. On s'intéresse ici aux étapes clés de sa synthèse réalisée par Bihelovic et Saicic en 2012.

Données

Couple HF/F^- : $pK_a = 3{,}2$.
Potentiels standards : $E^\circ_{Au^+/Au} = 1{,}69$ V, $E^\circ_{Au^{3+}/Au^+} = 1{,}40$ V.
Constante globale de formation du complexe $[(dppe)_2Au]^+$: $\beta = 10^{35}$.
Énergies de liaisons : $E_{Si-F} = 540$ kJ.mol^{-1}, $E_{Si-O} = 450$ kJ.mol^{-1}.
Énergie de la liaison π d'une double liaison C=C : $E_\pi = 265$ kJ.mol^{-1}.

La synthèse débute par la préparation d'un intermédiaire **C** selon la séquence suivante :

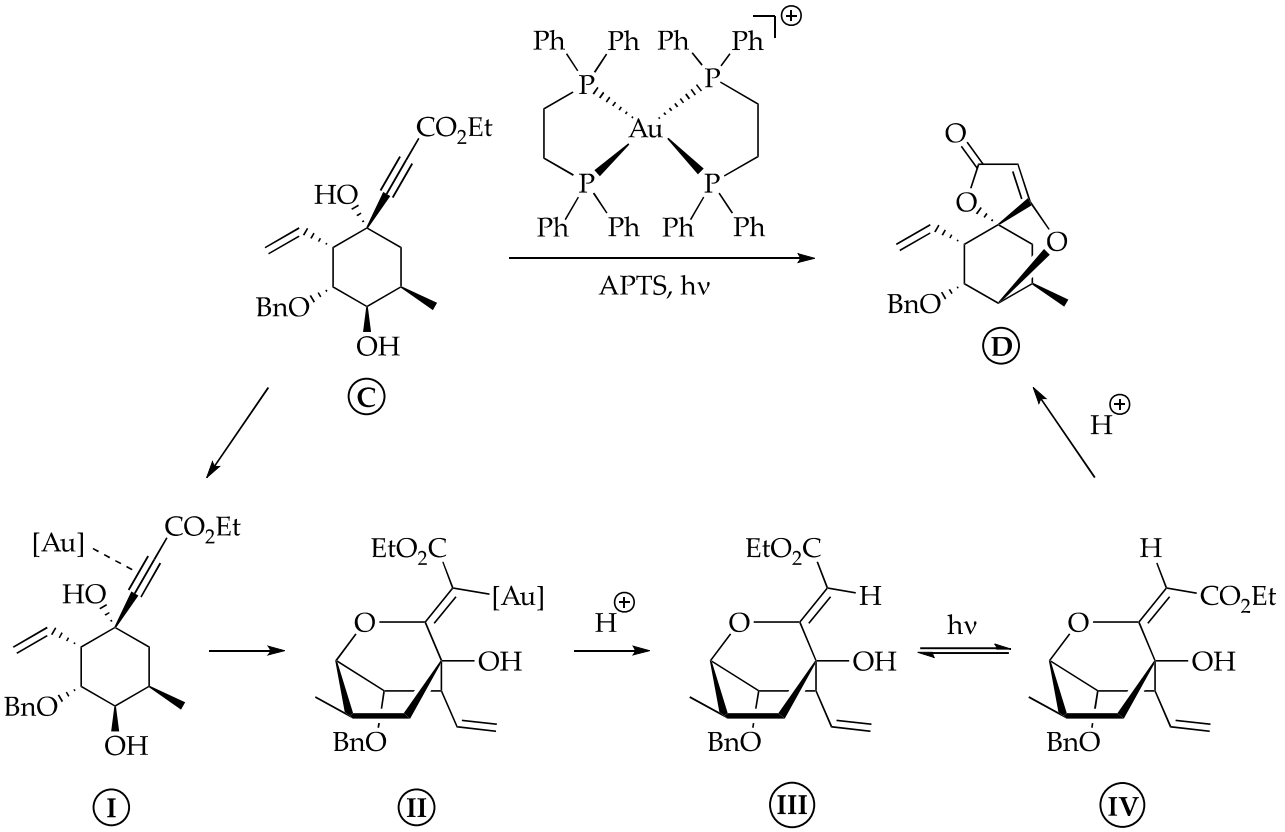


1. Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration de la molécule **A**. Identifier le carbone asymétrique de configuration (S).
2. Donner la structure du composé **B**. Quelles sont les précautions à prendre pour l'utilisation d'un organomagnésien ?
3. La solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF utilisée dans l'étape **B** $\rightarrow$ **C** est préparée à partir d'une solution commerciale de titre massique $t = 48$ % et de densité $d = 1{,}15$, que l'on dilue 250 fois. Déterminer le pH de la solution obtenue.
4. Quelles sont les transformations réalisées par l'acide fluorhydrique lors du passage de **B** vers **C** ? En sachant que le silicium possède une réactivité proche de celle du carbone, proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **C**.
5. Le suivi de cette transformation est réalisé par RMN ^{1}H. Sont reportés ci-dessous quelques signaux du spectre expérimental du composé **C**. Attribuer chacun des signaux.

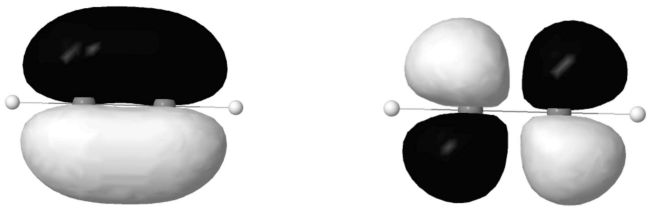
δ 0,98 (3H, d), 1,24 (3H, t), 4,15 (2H, q), 4,62 (2H, s), 5,01 (1H, dd), 5,21 (1H, dd), 6,01 (1H, ddd), 7,25-7,45 (5H, m).

L'étape clé de la synthèse, la transformation de **C** en **D**, est présentée sur le schéma page suivante. Le complexe d'or réactif est représenté de façon simplifiée par [Au]. Les différents intermédiaires réactionnels de cette étape sont également représentés. Elle fait intervenir à la fois une catalyse à l'or et une irradiation du milieu réactionnel.

6. Déterminer le nombre d'oxydation du métal dans le complexe $[(dppe)_2Au]^+$ utilisé dans cette étape où dppe est le ligand $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$.
7. En utilisant les données, expliquer pourquoi on n'utilise pas un sel d'or comme AuCl pour jouer le rôle de catalyseur lors de cette transformation.



Afin d'expliquer le rôle de l'or lors du passage de l'intermédiaire **I** à l'intermédiaire **II**, on considère l'interaction orbitalaire entre les orbitales frontières de l'or et celles de l'alcyne. L'axe inter-nucléaire de l'alcyne est noté (Oz). Afin de simplifier l'étude, on ne s'intéressera qu'à l'une des HO et BV de l'alcyne (représentées ci-dessous) et on modélisera le cation Au^+ par son orbitale BV 6s ($E_{BV} = -9{,}5$ eV) et l'une de ses orbitales d, que l'on déterminera, joue le rôle de HO ($E_{HO} = -11{,}0$ eV).



L'une des HO de l'alcyne π_x $E_{HO} = -12{,}5$ eV

L'une des BV de l'alcyne π_x^* $E_{BV} = -6{,}8$ eV

8. Déterminer l'orbitale d jouant le rôle de HO pour le cation Au^+ puis tracer le diagramme d'interactions entre les orbitales frontières de l'alcyne et du cation Au^+. Expliquer alors le rôle de l'or dans cette transformation et la formation de l'intermédiaire **II**.
9. L'isomérisation est réalisée sous irradiation lumineuse constante monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 254$ nm. Expliquer en quoi cette irradiation permet l'isomérisation de l'alcène et pourquoi cette isomérisation est indispensable au bon déroulement de la transformation de **C** en **D**.
10. La constante de vitesse de l'isomérisation **III** $\rightarrow$ **IV** est $k_1 = 7{,}0 \times 10^{-3}$ s^{-1}. On suit la disparition de l'intermédiaire **III** préalablement isolé, en l'absence d'APTS, dont le coefficient d'absorption molaire vaut $\varepsilon_{III} = 1{,}6 \times 10^4$ L.mol^{-1}.cm^{-1}, par mesure de l'absorbance à $\lambda = 254$ nm. L'irradiation et l'analyse sont effectuées dans la même cellule en quartz, de trajet optique $d = 1{,}0$ cm. On mesure $A_0 = 0{,}080$ sur une solution de **III** pur. Calculer la vitesse initiale de disparition de **III** (exprimée en molécules par seconde) sachant que le volume de la cellule d'irradiation est de 3,0 cm^3.
11. Donner le mécanisme de formation du composé **D** à partir de l'intermédiaire **IV**.