Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2005, filière PC

Chimie 2

Ce que traite le sujet

- Partie A, I : la molécule d'eau
- Partie A, II : effets de taille sur les équilibres
- Partie B, I : synthèse asymétrique de l'impéranène
- Partie B, II : de l'eugénol à la vanilline

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours a été retiré ; le contenu de l'énoncé est complet.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2005/chimie2

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Les calculatrices sont autorisées

N.B. : *Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Partie A

Avertissement

Aucune connaissance sur la notion de tension interfaciale n'est nécessaire pour traiter ce problème. On supposera dans tout ce qui suit que les gaz possèdent un ***comportement de gaz parfait****.*

Les parties I et II sont totalement indépendantes. Dans chacune des parties, certaines questions peuvent être traitées séparément.

L'eau est un élément essentiel permettant la vie sur notre planète. Le corps humain en contient près de 60%. Le cycle de l'eau conditionne notre environnement et une modification même minime des paramètres de notre atmosphère, due à l'activité humaine par exemple, peut avoir des conséquences irréversibles et dramatiques sur notre avenir. Il est essentiel de préserver les ressources en eau de notre planète et d'en respecter les cycles naturels. Les scientifiques peuvent aider à cette prise de conscience et participer aux actions qui en découlent en apportant leurs connaissances sur cette molécule et sur ses propriétés physico-chimiques.
Dans ce cadre, le problème proposé a pour objectif d'examiner quelques comportements de l'eau sous ses différents états et de montrer l'importance des effets de *surface* dans les phénomènes d'échange.

DONNEES

- Données physiques sur l'eau :
  - longueur de liaison covalente O-H, $l_{O\text{-}H} = 100$ pm
  - longueur de liaison hydrogène intermoléculaire $l_H = 180$ pm
  - angle entre les liaisons covalentes H-O-H, $\alpha_{\widehat{HOH}} = 105°$

Tournez la page S.V.P.

- Masse atomique en g. mol^{-1} : H : 1 $g.mol^{-1}$; O : 16 $g.mol^{-1}$
- Données thermodynamiques à 298 K :
  - enthalpie molaire standard de liaison en $kJ.mol^{-1}$:

    $\Delta_l H°(O\text{-}H) = 460$; $\Delta_l H°(H\text{-}H) = 435$; $\Delta_l H°(O{=}O) = 500$
  - entropie molaire standard en $J.mol^{-1}.K^{-1}$:

    $S_m°(H_2gaz) = 130$; $S_m°(O_2gaz) = 205$; $S_m°(H_2Oliq) = 70$
- Pression de vapeur d'eau à l'équilibre liquide-vapeur, $P^*_{eau,g}$, en bar, en fonction de la température exprimée en degrés Celsius, θ (°C) :

$P^*_{eau,g}$ (bar)	0,012	0,073	0,307
θ (°C)	10	40	70

- Potentiel redox standard $E^\circ_{Ox/red}$, en volt, V, à 298 K :

$$E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\ V\ ;\ E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36\ V\ ;\ E^\circ_{S_2O_8^{2-}/HSO_4^-} = 2{,}16\ V$$

- Surtension η en volt, V, sur électrode de platine à 298 K :
  - surtension anodique η_a : $\eta_a(Cl^-) = 0{,}1$ V ; $\eta_a(HSO_4^-) = 0{,}5$ V
  - surtension cathodique η_c : $\eta_c(H^+) = -0{,}1$ V
- Charge élémentaire : $e = 1{,}6.10^{-19}$ C
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$
- Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$
- Debye, D : $1\ D = 3{,}33\times10^{-30}$ C.m
- Données relatives à la gibbsite $Al(OH)_3(s)$ à 298 K :
  - équilibre de solubilité de la gibbsite dans l'eau :

$$Al(OH)_3(s) \overset{K_s}{=} Al^{3+}(aq) + 3\ HO^-(aq) \qquad pK_S = 32$$

  - formation de complexes d'aluminium(III) dans l'eau :

$$Al^{3+}(aq) + 4\ HO^-(aq) \overset{\beta_4}{=} Al(OH)_4^-(aq) \qquad \log \beta_4 = 34$$

  - masse volumique du cristal de gibbsite : $2{,}42\times10^3\ kg.m^{-3}$
  - masse molaire de la gibbsite : $78\ g.mol^{-1}$

On rappelle que la constante d'autoprotolyse de l'eau, K_e, vaut 10^{-14} à 298 K.

I Etude de l'eau

I-1 *Structure de l'eau*

a) Donner la configuration électronique des atomes composant la molécule d'eau. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes. En déduire leur représentation de Lewis.

b) Ecrire la structure de Lewis de la molécule d'eau. En déduire, à partir de la théorie V.S.E.P.R., sa géométrie.

c) Justifier alors la valeur numérique de l'angle, $\alpha_{\hat{HOH}}$, entre les liaisons H-O-H.

I-2 *Moment dipolaire de l'eau*

Le moment dipolaire de l'eau vaut 1,85 D.

a) Déterminer le moment dipolaire (sens et norme) des liaisons O-H en Debye et en C.m.

b) Calculer le pourcentage ionique des liaisons O-H, assimilé à la charge partielle portée par les atomes. Conclure.

I-3 *Potentiel chimique de l'eau liquide pure*

a) Rappeler la définition du potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide (l), noté $\mu^*_{eau,l}$, à partir de la fonction d'état G.

b) Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu^*_{eau,l}$, par rapport à la température T, à pression P fixée. En déduire la variation du rapport $\frac{\mu^*_{eau,l}}{T}$ avec la température T, à pression P fixée. Justifier vos réponses à partir des variations de G.

c) Comment varie la valeur du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu^*_{eau,l}$, lorsque l'on augmente la température ? Justifier.

d) Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu^*_{eau,l}$, par rapport à la pression P, à température T fixée. Justifier votre réponse à partir des variations de G.

I-4 *Etude de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau*

a) Exprimer le potentiel chimique de l'eau pure à l'état gazeux (g), noté $\mu^*_{eau,g}$, à la température T et pour une pression partielle de l'eau (gaz), notée $P_{eau,g}$. On conviendra de noter $\mu°_{eau,g}(T)$ le potentiel chimique standard de l'eau à l'état gazeux.

b) A la température T, et sous la pression totale P supposée égale à 1 bar, écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur. On définit alors, dans ces conditions, la ***pression de vapeur de l'eau à l'équilibre, notée*** $P^*_{eau,g}$. Des valeurs de cette grandeur sont fournies dans les données.

c) Montrer que l'évolution de la pression de vapeur à l'équilibre, $P^*_{eau,g}$, en fonction de la température T du système eau liquide/eau gaz, suit la loi différentielle (1) :

$$\frac{dP^*_{eau,g}}{P^*_{eau,g}} = \frac{\Delta_{vap}H°}{RT^2}dT \qquad (1)$$

avec $\Delta_{vap}H°$ enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau

Tournez la page S.V.P.

Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, $P^*_{eau,g}$, lorsque l'on augmente la température ?

d) En déduire, à partir des données fournies, la valeur de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température T.

I-5 *Etude cristallographique de l'eau solide*

L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. Pour des pressions élevées, la glace a une structure cubique de type diamant.

a) Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de la glace ?

b) Représenter la maille conventionnelle cubique de la glace, sachant que les atomes d'oxygène occupent les emplacements des atomes de carbone dans le diamant (***ne représenter que les atomes d'oxygène***).

c) Les distances entre atomes d'oxygène et d'hydrogène sont-elles toutes identiques dans la glace ? Pourquoi ?

d) Estimer la valeur numérique de la distance O-O en fonction des données. En déduire celle du paramètre de maille.

e) Déterminer le nombre de molécules d'eau et le nombre de liaisons hydrogène par maille. L'enthalpie molaire standard de sublimation de la glace étant de l'ordre de 50 $kJ.mol^{-1}$, estimer l'enthalpie molaire standard des liaisons hydrogène dans la glace

I-6 *Etude thermodynamique de la réaction de formation d'eau*

a) En accord avec les données, écrire l'équation chimique de la réaction associée à l'enthalpie molaire standard de liaison A-B pour une molécule diatomique ? Préciser l'état physique des composés.

b) Calculer, à partir des données, la valeur de l'enthalpie molaire standard de formation de l'eau gaz, puis celle de l'eau liquide à 298 K.

c) La réaction de formation de l'eau, à 298 K sous 1 bar, à partir d'un mélange stœchiométrique de dihydrogène et de dioxygène est-elle thermodynamiquement possible ?

d) Cette réaction a-t-elle lieu spontanément ? Pourquoi ?

I-7 *Etude cinétique de la réaction de formation d'eau*

La synthèse d'eau vapeur, à partir de dihydrogène et de dioxygène, a lieu sous irradiation lumineuse, d'intensité notée I_0. Le mécanisme suivant est proposé :

$$H_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,H^\bullet \qquad v_1 = k_1 \,.\, I_0$$

$$H^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} HO_2^\bullet$$

$$HO_2^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_3} 2\,HO^\bullet + H^\bullet$$

$$HO^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + H^\bullet$$

$$H^\bullet + \text{paroi} \xrightarrow{k_5} H_{\text{paroi}} \qquad v_5 = k_5\left(T, S_{\text{paroi}}\right)\cdot\left[H^\bullet\right]$$

S_{paroi} étant la surface de la paroi du réacteur

k_i (i = 1 à 5) représentant les constantes de vitesse des différentes étapes

a) Quels sont les intermédiaires de réaction ? Préciser leur charge.
b) Montrer, à partir du bilan des étapes de propagation, que ce mécanisme est en chaîne dite *ramifiée*.
c) Que dire de la dernière étape ? Citer un matériau susceptible d'adsorber l'hydrogène.
d) En appliquant l'A.E.Q.S. aux intermédiaires réactionnels, montrer que la vitesse de formation de l'eau s'exprime en fonction de la concentration en dioxygène selon :

$$v = \frac{2k_1k_2I_0[O_2]}{k_5 - 2k_2[O_2]}$$

Conclure.

I-8 *Etude de la réaction d'électrolyse de l'eau*

a) Préciser les réactions qui se dérouleraient sur chacune des électrodes lors de l'électrolyse d'eau pure. Nommer chacune des électrodes.
b) Afin d'observer une réaction notable, il est nécessaire par exemple d'acidifier la solution. Quel est le rôle de cet acide ? En se servant des données, quel acide peut-on utiliser en souhaitant qu'il n'intervienne pas dans la réaction d'électrolyse ? Justifier.
c) Pour une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 $mol.L^{-1}$, il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à 2,0 V afin d'observer une réaction sur des électrodes de platine. Que peut-on conclure ? Quelle grandeur physique peut-on alors déterminer ? Déterminer la valeur de cette grandeur.
d) Le courant circulant dans l'électrolyseur est de 1 A. Quelle quantité de matière de dihydrogène et de dioxygène produit-on par unité de temps ?
e) Quelle est la principale utilisation industrielle du dihydrogène ? Quelle autre réaction sur l'eau permet d'obtenir le dihydrogène ?

II Tension interfaciale

Lorsque deux phases (α) et (β), non miscibles, sont mises au contact, elles définissent un domaine commun, nommé « ***interface*** », séparant ces deux phases. On note A, l'aire de cette interface. Une modification infinitésimale dA de l'aire interfaciale s'accompagne d'un travail élémentaire δW, dit ***travail interfacial***, tel que :

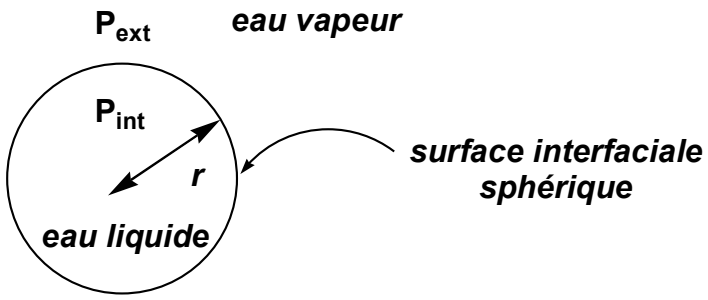
$$\delta W = \gamma dA$$

γ, grandeur intensive, de valeur positive, est nommée ***tension interfaciale***

II-1 *Pression de vapeur à l'équilibre dans le cas d'une goutte d'eau liquide sphérique*

On considère une goutte d'eau liquide sphérique, de rayon *r*, en équilibre avec sa propre vapeur sous une pression totale de 1 bar. On note P_{int}, la pression à l'intérieur de la goutte d'eau liquide, P_{ext}, la pression externe fixée à 1 bar, et $P_{eau,g}$, la pression partielle de la vapeur d'eau :

Tournez la page S.V.P.



En raison de la tension interfaciale eau liquide/eau vapeur, il existe une différence entre la pression interne et externe, $\Delta P = P_{int} - P_{ext}$. On démontre la relation (2) suivante :

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r} \qquad (2)$$

Pour l'interface eau liquide-vapeur, la valeur de la tension interfaciale vaut : $\gamma = 72\times10^{-3}$ N.m^{-1}.

a) Calculer en bar la valeur de ΔP pour :

i- r = infini. Préciser alors la forme de l'interface.

ii- r = 10 nm. En déduire la valeur de P_{int}.

b) Cette différence de pression entre l'intérieur de la goutte et l'environnement entraîne une modification des propriétés physico-chimiques du système. Ainsi, la pression de vapeur, $P_{eau,g}$, en équilibre avec la goutte d'eau liquide, dépend du rayon r de celle-ci. Ses variations sont décrites par la relation de Kelvin (3) :

$$\ln \frac{P_{eau,g}}{P^*_{eau,g}} = \frac{2\gamma}{r} \frac{V^*_{eau,l}}{T} \qquad (3)$$

$P^*_{eau,g}$ correspond à la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre liquide-vapeur quand $r \to \infty$

$V^*_{eau,l}$ volume molaire de l'eau liquide

i- Calculer la valeur du rapport, $P_{eau,g}/ P^*_{eau,g}$, à 298 K, dans le cas d'une goutte d'eau de rayon r = 10 nm.

ii- Lorsqu'on refroidit brutalement de la vapeur d'eau, on peut observer que celle-ci ne se transforme pas en eau liquide. La phase gazeuse est alors dite "sursaturée". Pouvez-vous expliquer l'apparente stabilité d'un tel système ?

iii- On suppose, à une température T donnée, un brouillard composé de petites gouttelettes d'eau pure présent à la surface d'un lac. Le système est-il stable ? Expliquer.

II-2 *Solubilité dans l'eau de la gibbsite, $Al(OH)_3$, massive à 298K*

On étudie dans cette question, la solubilité dans l'eau de la gibbsite, $Al(OH)_3$, ***massive***, c'est-à-dire constituée de cristaux de taille importante.

a) Exprimer la solubilité de la gibbsite massive dans l'eau, notée s^*, en fonction des concentrations des espèces dissoutes en aluminium(III).

b) Etablir l'expression de s^*, dans l'eau en fonction de la concentration en ions H^+_{aq} de la solution, fixée au moyen d'une solution tampon.

c) Représenter le diagramme de prédominance des espèces dissoutes dans l'eau de l'aluminium(III). Préciser le pH de frontière, délimitant les domaines de prédominance de ces espèces.

d) En tenant compte du diagramme de prédominance établi à la question précédente, en déduire deux expressions approchées de *log(s*)* en fonction du pH de la solution tampon.

e) On réalise une solution à 1,0 x 10^{-4} mol.L^{-1} de gibbsite dans l'eau en milieu acide et on augmente, sans dilution, le pH de la solution. Expliquer *qualitativement* ce que l'on observe.

II-3 *Influence de la taille des cristaux de gibbsite sur leur solubilité dans l'eau à 298K*

Pour tenir compte de l'influence de la taille et de la géométrie des cristaux de gibbsite sur sa solubilité, il a été proposé d'adopter comme expression du potentiel chimique de la gibbsite cristalline, cubique d'arête *r*, l'expression suivante :

$$\mu_{Gib}(T,P,r) = \mu^*_{Gib}(T,P) + \gamma\frac{4}{r}V^*_{Gib}$$

avec V^*_{Gib} ,volume molaire de la gibbsite

et $\mu^*_{Gib}(T,P)$ potentiel chimique de la gibbsite massive, $(r \to \infty)$

tension interfaciale gibbsite solide-eau : $\gamma = 0{,}4$ N.m^{-1}

On se contente d'étudier la solubilité de la gibbsite ***uniquement*** en milieu acide.

a) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un soluté, dans le cas d'une solution infiniment diluée et expliciter les variables introduites.

b) Donner la relation entre les potentiels chimiques des différentes espèces, traduisant les équilibres de solubilité de la gibbsite massive et cristalline dans l'eau, en milieu acide.

c) En déduire, en ***milieu acide***, la relation (4) entre la solubilité de la gibbsite ***massive***, *s*,* et la solubilité, *s,* de ce même composé pris sous une forme cristalline cubique d'arête *r* :

$$s = s^*.\exp\left(\frac{4\gamma V^*_{Gib}}{RTr}\right) \qquad (4)$$

d) Calculer, en milieu acide, le rapport *s*/*s** pour un cristal de gibbsite d'arête *r* = 10 nm.

e) D'une manière générale, lorsqu'on réalise une recristallisation au laboratoire, on constate qu'il est parfois difficile d'obtenir des cristaux à la température ambiante bien que la solution soit sursaturée. Au vu de l'étude précédente, pouvez-vous proposer une explication de ce phénomène ?

Tournez la page S.V.P.

Partie B

Les parties I et II sont totalement indépendantes.
Dans la partie I, certaines questions peuvent être traitées séparément.

DONNEES

Electronégativités de quelques atomes (échelle de Pauling) :

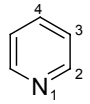
C	Si	O	Cl
2,5	1,8	3,5	3,0

Propriétés acido-basiques :

ROH/RO^- pKa = 16-18

$(Et)_3HN^+/Et_3N$ pKa = 11

Formule de la pyridine :

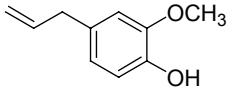


INFRA-ROUGE

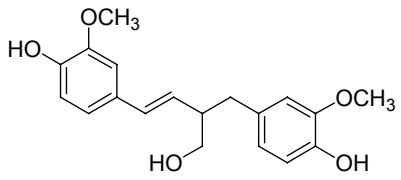
Nombres d'onde (en cm^{-1}) de vibration de quelques groupements C=O:

cétone	1725-1705
aldéhyde	1740-1720
acide carboxylique	1725-1700
ester	1750-1730
amide	1700-1630
anhydride	1850-1800

I L'impéranène est un composé phénolique qui a été isolé en 1995 des rhizomes d'une plante *Imperata cylindrica* utilisée en médecine traditionnelle chinoise pour ses propriétés anti-inflammatoires et diurétiques. L'impéranène naturel a été isolé sous la forme d'un seul énantiomère dont la configuration absolue n'a pas été déterminée. En 2001 (*Organic Letters* **2001**, *3*, 3021), une équipe de chercheurs américains a réalisé la synthèse énantiosélective de chacun des deux énantiomères de l'impéranène à partir de l'eugénol, à l'aide d'une réaction d'alkylation stéréosélective comme étape clé.



Eugénol



Impéranène

Schéma 1

I-1 En synthèse totale, il est souvent nécessaire de protéger les groupes hydroxyle. Une protection classique consiste à transformer un alcool en éther silylé qui pourra ultérieurement être déprotégé sélectivement par l'action d'ions fluorure (en particulier par le fluorure de tétrabutylammonium).

Ces deux réactions (protection et déprotection) sont dues à la forte affinité du silicium pour l'oxygène et pour le fluor.

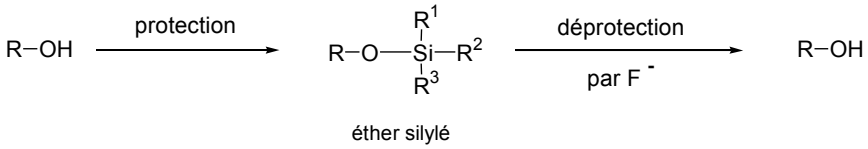


Schéma 2

Le traitement d'un alcool ROH par le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (un équivalent), en présence de triéthylamine (un équivalent), dans le dichlorométhane, permet sa transformation en éther silylé.

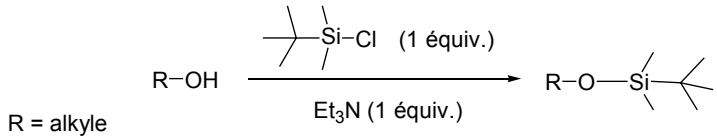
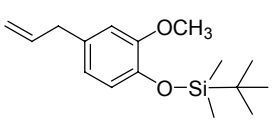


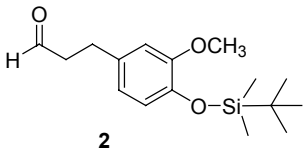
Schéma 3

a) Quelle est la polarisation de la liaison Si-Cl ?
b) On rappelle que l'ion chlorure est un bon groupe partant. Quel est le type de réaction mis en jeu dans la formation de l'éther silylé ? Quel autre produit se forme au cours de la réaction ?
c) Quel est le rôle de la triéthylamine **?**
d) On peut accélérer cette transformation par addition d'une quantité catalytique de 4-(*N*,*N*-diméthylamino)pyridine (DMAP). Donner la formule de ce composé. L'atome d'azote intra-cyclique de la DMAP est-il plus ou moins basique que celui de la pyridine ?
e) Proposer un mécanisme pour la réaction de déprotection d'un éther silylé par le fluorure de tétrabutylammonium. La présence d'eau dans le milieu ou une hydrolyse ultérieure permettent finalement d'isoler l'alcool.

I-2 La synthèse de l'impéranène commence par la préparation de l'aldéhyde **2** à partir de l'eugénol silylé **1**.



1



2

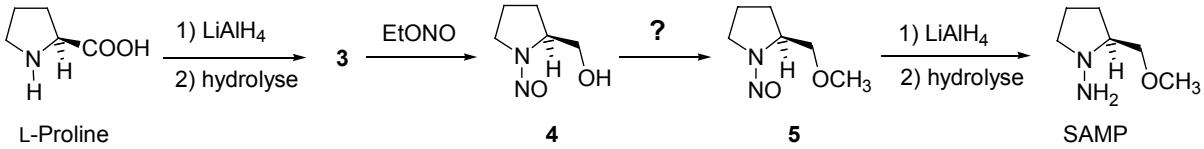
Schéma 4

Proposer une séquence réactionnelle permettant de transformer **1** en **2**. Indiquer les réactifs nécessaires pour réaliser ces transformations.

I-3 L'étape clé d'induction asymétrique est réalisée selon la méthode d'Enders par alkylation diastéréosélective d'hydrazone chirale préparée à l'aide de la (*S*)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine (notée SAMP) ou de son énantiomère de configuration *R* (noté RAMP) comme auxiliaire chiral.

Tournez la page S.V.P.

1-3.1 La (*S*)-1-amino-2-méthoxyméthylpyrrolidine (SAMP) est préparée en 4 étapes avec un rendement global de 50% à partir d'un acide aminé naturel, la L-proline (schéma 5). La réduction de la fonction acide de la L-proline par $LiAlH_4$ (réaction analogue à celle d'un ester) fournit l'aminoalcool **3** qui est nitrosé par le nitrite d'éthyle EtONO pour fournir la nitrosamine **4**. La méthylation de **4** conduit à **5** dont la réduction par $LiAlH_4$ permet l'accès à la SAMP.



Quelle est la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de la L-proline ? **Schéma 5**

a) Justifier votre réponse.
b) Représenter la formule semi-développée tridimensionnelle de **3**.
c) Donner le schéma de Lewis de EtONO. Par analogie avec le mécanisme d'addition d'un nucléophile sur un ester, proposer un mécanisme permettant d'expliquer le passage de **3** à **4**.
d) Proposer des conditions réactionnelles permettant de transformer **4** en **5**.

1-3.2 L'énantiomère de la L-proline n'étant pas naturel, son coût est élevé. Aussi la synthèse de la RAMP est-elle réalisée à partir d'un autre composé issu du réservoir chiral, l'acide glutamique de configuration absolue *R* (schéma 6). Le chauffage de celui-ci, dans l'eau, permet une réaction de cyclisation qui conduit à la formation du produit **6** de formule brute $C_5H_7NO_3$ qui présente, entre autres, en infra-rouge deux bandes intenses à 1668 cm^{-1} et à 1722 cm^{-1}. L'estérification de **6** par le diazométhane conduit à **7** qui est complètement réduit par $LiAlH_4$ pour donner l'énantiomère du composé **3** noté ent-**3** qui est transformé en RAMP par une séquence réactionnelle analogue à celle présentée au schéma 5 pour passer de **3** à la SAMP.

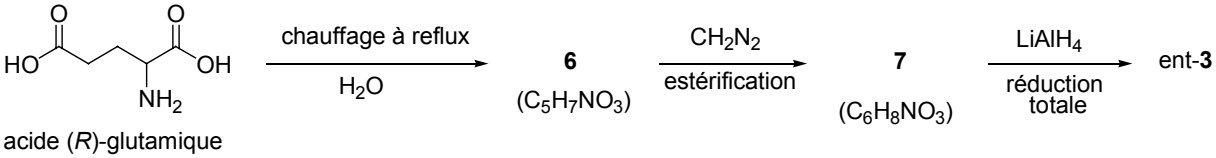


Schéma 6

a) Donner une représentation de Cram de l'acide (*R*)-glutamique.
b) Donner la structure de **6** en la justifiant à l'aide des données infra-rouge.
c) Spécifier les sites électrophiles et nucléophiles engagés dans la réaction de formation de **6**.
d) Représenter le schéma de Lewis de la molécule de diazométhane.
e) Proposer un mécanisme en deux étapes rendant compte de l'estérification d'un acide carboxylique par le diazométhane, la première étape étant une réaction acide/base.
f) Donner la structure de **7**. Quels sont les groupes caractéristiques présents dans celui-ci ? En quels groupes sont-ils réduits par l'action de $LiAlH_4$?

I-4 Le traitement de l'aldéhyde **2** par la SAMP, à température ambiante fournit l'hydrazone **8** qui est traitée par un équivalent de diisopropylamidure de lithium à froid puis par le

benzyloxychlorométhane **9** (schéma 7). Cette réaction conduit avec un très bon rendement et une excellente diastéréosélectivité au composé **10** accompagné d'un autre diastéréoisomère **10'** séparable par chromatographie (proportions 10/10' = 95/5).

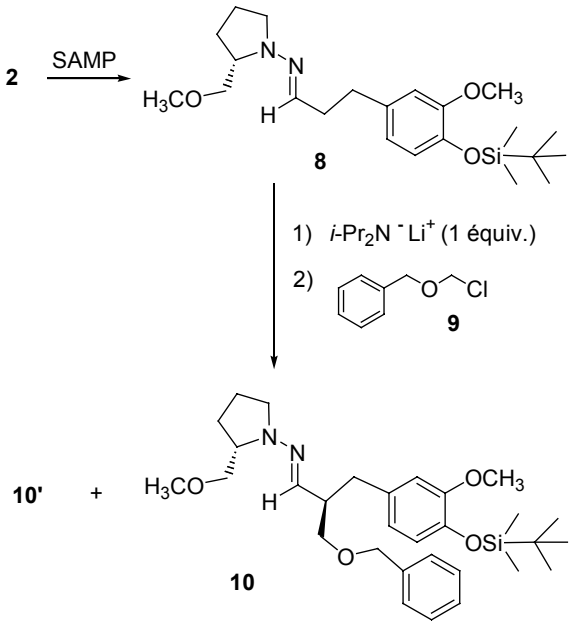


Schéma 7

a) Proposer un mécanisme pour la réaction entre l'aldéhyde **2** et la SAMP conduisant à la formation de l'hydrazone **8**.

b) Quelle est l'action du diisopropylamidure de lithium sur l'hydrazone **8** ? Représenter l'intermédiaire formé lors de la réaction du diisopropylamidure de lithium avec **8** et justifier sa stabilité relative.

c) Donner le mécanisme de la réaction de cet intermédiaire avec **9** conduisant à **10** et **10'** (sans expliquer la stéréochimie).

d) Représenter **10'** en précisant sa stéréochimie. Expliquer pourquoi **10** et **10'** sont séparables par chromatographie.

I-5 L'ozonolyse de **10** permet la coupure oxydante de la double liaison C=N et conduit à **5** qui peut être recyclé en SAMP et à l'aldéhyde **11**. Donner la structure de **11** et la configuration absolue de son atome de carbone asymétrique en justifiant votre réponse.

I-6 Pour accéder au squelette de l'impéranène, l'aldéhyde **11** va être soumis à une réaction de Wittig. Le sel de phosphonium nécessaire **15** a été préparé en trois étapes à partir du 2-méthoxy-4-méthylphénol **12** (schéma 8). Le passage de **13** à **14** est une monobromation radicalaire en position benzylique, c'est-à-dire sur le groupe méthyle présent en position 4 du substrat de départ. Le couplage de l'aldéhyde **11** et de **15** en présence de *n*-butyllithium conduit au mélange des alcènes **16** et **16'** respectivement de configurations *E* et *Z* en proportions 5/1.

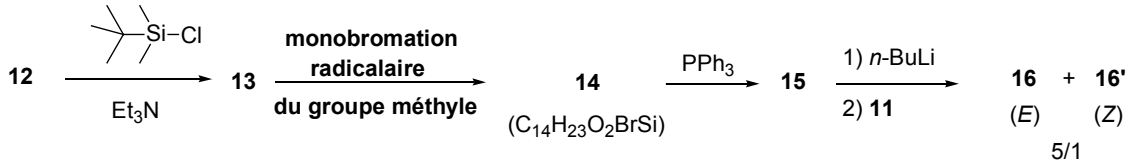


Schéma 8

- Donner les structures de **12**, **13**, **14**, **15**, **16** et **16'**.

I-7 La débenzylation de **16** (passage de $ROCH_2Ph$ à ROH) suivie d'un traitement par le fluorure de tétrabutylammonium conduit à un énantiomère **17** de l'impéranène. Donner sa structure et la configuration absolue de son atome de carbone asymétrique en justifiant votre réponse. Ce n'est pas l'énantiomère naturel. Quelle donnée physique a pu permettre aux chercheurs de s'en apercevoir ? Comment ont-ils pu préparer l'énantiomère naturel de l'impéranène ?

II Le composé **12** peut être préparé en une étape à partir de la vanilline, composé qui donne son odeur caractéristique à la vanille. La vanilline existe à l'état naturel sous forme de glucovanilline dans la gousse du vanillier. Elle peut être préparée au laboratoire par hémisynthèse à partir de l'eugénol qui est lui-même un constituant de plusieurs huiles essentielles, selon le schéma réactionnel ci-après.

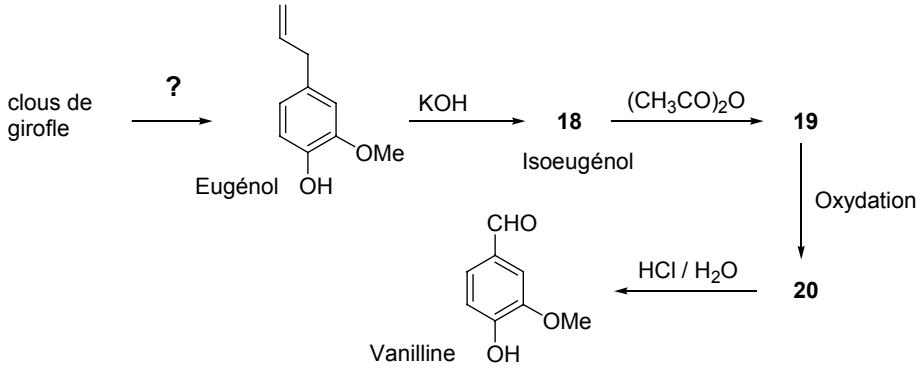


Schéma 9

II-1 La première étape de la synthèse consiste à extraire l'eugénol des clous de girofle concassés. Quelle est la méthode de choix à utiliser pour extraire des huiles essentielles de substances naturelles ? Expliquer succinctement le principe de cette méthode.

II-2 L'eugénol est ensuite isomérisé en isoeugénol **18** ($C_{10}H_{12}O_2$) par réaction avec de la potasse suivi d'un traitement classique. Le spectre de RMN du proton du composé **18** ne fait apparaître que deux hydrogènes éthyléniques. Donner la structure de **18** et le mécanisme de sa formation. Pourquoi cette isomérisation est-elle favorisée ?

II-3 L'isoeugénol **18** est transformé en **19** par traitement avec de l'anhydride éthanoïque [$(CH_3CO)_2O$]. La coupure oxydante de la double liaison de **19** permet d'obtenir l'aldéhyde **20** ($C_{10}H_{10}O_4$) qui, soumis à l'action d'acide chlorhydrique aqueux, à chaud, permet d'obtenir la vanilline. Donner les structures de **19** et **20**.

II-4 Pourquoi a-t-on transformé **18** en **19** avant de réaliser la réaction d'oxydation ultérieure ?

II-5 L'acide carboxylique **21** obtenu facilement à partir de la vanilline est un intermédiaire de synthèse pour la préparation de divers antagonistes des récepteurs de la dopamine D_3. Le traitement de **21** par le chlorure de thionyle permet de préparer **22** qui conduit, en présence d'$AlCl_3$, à l'indanone **23** (schéma 10).

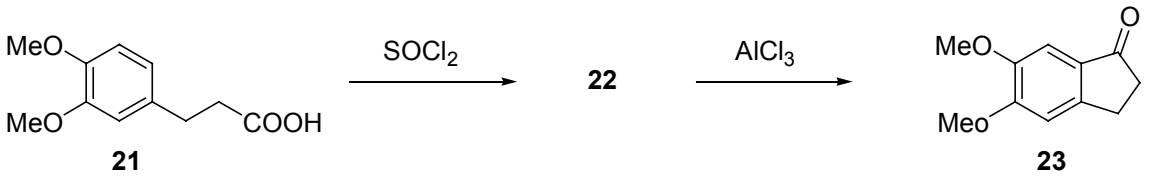


Schéma 10

Donner la structure de **22** et expliquer sa transformation en **23**. Quelle est le nom de la réaction mise en jeu lors du passage de **22** à **23** ?

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/pc