Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2006, filière PC

Chimie 2

Ce que traite le sujet

- Partie I, A : le fer et ses oxydes
- Partie I, B : sorption sur la goethite
- Partie II : polymérisation du styrène
- Partie III : synthèse du mutisianthol et de l'héritol

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/2006/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.*

Les parties I, II et III sont indépendantes et dans chacune d'elles, un certain nombre de questions peuvent être traitées séparément.

Partie I : Chimie du fer et des oxy-hydroxydes de fer

Le fer est le quatrième élément le plus important de la croûte terrestre (5,6% en masse). Des oxydes, hydroxydes ou oxy-hydroxydes de fer apparaissent lors de l'altération des roches pour se retrouver ensuite au niveau des sols. Ils peuvent subir alors des cycles d'oxydoréduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils « oscillent » entre la forme Fe(II) phase mobile dans le milieu géologique et Fe(III) phase peu mobile avec une faible solubilité. Ces oxydes de fer ont la capacité de limiter la migration des polluants dans de nombreux écosystèmes et de réguler la distribution des nutriments apportés aux plantes (phosphore, nitrates, sélénium…).
Ce problème aborde différents aspects de la chimie du fer ainsi que quelques aspects des propriétés complexantes des oxy-hydroxydes de fer.

Données

- Rayons atomiques et masse molaire :
  - *Rayons atomiques du fer et du carbone :* $r_{Fe} = 0{,}124$ nm ; $r_C = 0{,}077$ nm
  - *Masse molaire du fer :* $M_{Fe} = 56\ g \cdot mol^{-1}$

- Données thermodynamiques à 298 K :

- Enthalpies libres molaires standard de formation $\Delta_f G°$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$) :

composés	$H_2O_{(g)}$	$Fe(OH)_{3(s)}$	$Fe_2O_{3(s)}$	$FeO_{(s)}$	$Fe_3O_{4(s)}$	$FeO(OH)_{(s)}$
$\Delta_f G°$	-229	-700	-750	-245	-1016	-500

- Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H°$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$) et entropies molaires standard $S_m°$ (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) :

composés	$Fe_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$FeO_{(s)}$	$Fe_3O_{4(s)}$
$\Delta_f H°$			-265	-1120
$S_m°$	28	200	60	146

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_a = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

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

A- Le fer et ses oxydes

1- *Etude cristallographique du fer*

Le fer α, variété allotropique stable aux pressions et températures usuelles, cristallise dans une structure de type cubique centré. Ce réseau présente des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. Les sites octaédriques sont centrés par exemple au point (½, 0, 0) ou au point (½, ½, 1), alors que les sites tétraédriques sont centrés par exemple au point (½, 0, ¾). Ces sites interstitiels peuvent être occupés par des atomes, notamment par des atomes de carbone, ce qui donne lieu à la formation de solutions solides FeC_x constituant les aciers.

a- Représenter clairement la maille conventionnelle du fer α. Préciser la coordinence ainsi que le nombre de motifs appartenant en propre à cette maille.

b- Calculer la compacité de ce type d'empilement ainsi que la masse volumique du fer α.

c- Représenter un site octaédrique et un site tétraédrique. Quel est leur nombre par maille ?

d- Exprimer la taille maximale d'un atome occupant l'un de ces sites octaédriques et tétraédriques en fonction du rayon du fer, r_{Fe}, en tenant compte pour ce calcul de la plus courte distance entre l'un des sommets de la cavité et le site interstitiel.

e- En déduire, à partir des données numériques, quels sont les sites interstitiels occupés par l'atome de carbone dans le fer α.

2- *Etude des oxydes de fer en phase sèche*

Le fer et plus particulièrement les oxydes de fer(II) ou (III) sont utilisés en tant que catalyseur dans la synthèse industrielle, en phase gazeuse, d'ammoniac à partir de dihydrogène et de diazote. Le catalyseur est à base de magnétite $Fe_3O_{4(s)}$ ou de wüstite $FeO_{(s)}$. On souhaite déterminer dans cette question quel est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement à la température *T* où a lieu la réaction de formation de l'ammoniac. Les équilibres des couples étudiés *Red/Ox* pour la construction du diagramme d'Ellingham du fer et de ses oxydes seront ramenés à **une mole de dioxygène gazeux $O_{2(g)}$**. On supposera qu'il n'y a pas de changement d'état physique dans le domaine de température considéré.

a- Rappeler en quoi consiste l'approximation nécessaire à la construction du diagramme d'Ellingham.

b- Donner l'expression des enthalpies libres standard, $\Delta_r G°$, en fonction de la température *T* exprimée en Kelvin, pour chacun des couples $Fe_{(s)}/FeO_{(s)}$ et $FeO_{(s)}/Fe_3O_{4(s)}$.

c- Tracer sur la copie l'allure des droites $\Delta_r G°$ en fonction de la température T pour $300\ K < T < 1500\ K$.

d- En déduire le domaine de stabilité thermodynamique du fer $Fe_{(s)}$ et des oxydes de fer $FeO_{(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$. Montrer que pour un domaine de température *à préciser* la wüstite $FeO_{(s)}$ n'est pas stable thermodynamiquement. Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité thermodynamique.

e- Déterminer l'expression de $\Delta_r G°$ en fonction de T pour le couple *à considérer* dans le domaine de température où la wüstite $FeO_{(s)}$ n'est pas stable thermodynamiquement. Tracer, sur le diagramme précédent, le segment de droite correspondant et en déduire le domaine de stabilité thermodynamique du fer $Fe_{(s)}$ et de ses oxydes $FeO_{(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$ pour $300\ K < T < 1500\ K$.

f- La synthèse industrielle de l'ammoniac NH_3 a lieu à une température de 400 K. Sous quelle forme se trouve alors le catalyseur, en l'absence des réactifs ?

3- *Stabilité thermodynamique du fer et de ses oxydes en atmosphère humide*

Les oxydes de fer(II) ou (III) sont largement répandus dans la nature au niveau des sols ou bien dans l'air sous forme de poussières. Des études réalisées sur des objets archéologiques enterrés montrent l'existence de divers oxydes de fer solides stables tels que la magnétite $Fe_3O_{4(s)}$, l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ et la gœthite $FeO(OH)_{(s)}$.

a- Préciser le nombre d'oxydation de l'élément fer dans les trois espèces citées ci-dessus.

b- Ecrire les équations des réactions de transformation, à 298 K et en présence de ***vapeur d'eau***, de $Fe(OH)_{3(s)}$ d'une part et de l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ d'autre part en gœthite $FeO(OH)_{(s)}$. Calculer, à 298 K, la valeur numérique des enthalpies libres molaires standard associées à ces réactions.

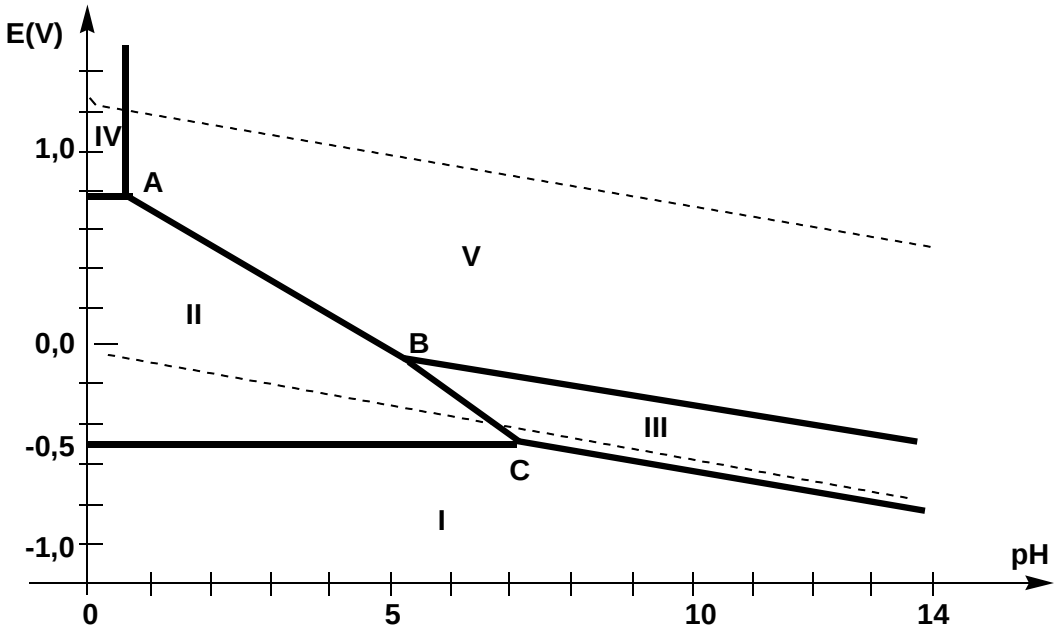
c- En déduire quel est l'oxyde de fer solide le plus stable thermodynamiquement à 298 K et en présence de ***vapeur d'eau***.

d- Déterminer, à 298 K, la pression limite en vapeur d'eau pour l'hydroxylation de l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ en gœthite $FeO(OH)_{(s)}$.

e- Sachant qu'une humidité relative de 100 % pour de l'air correspond, à 298 K, à une pression de 3×10^3 Pa, en déduire le taux d'humidité de l'air (en %) nécessaire à l'hydroxylation de l'hématite $Fe_2O_{3(s)}$ en gœthite $FeO(OH)_{(s)}$ à cette température. Conclure.

4- *Stabilité thermodynamique du fer et de ses oxydes en solution aqueuse*

L'allure du diagramme potentiel-pH du fer est présentée ci-après pour une concentration totale en fer dissous de $10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$. A ce diagramme potentiel-pH du fer est superposé celui de l'eau représenté en pointillé. Ce diagramme tient compte des espèces les plus stables du fer et de ses oxydes : $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe_3O_{4(s)}$ et $FeO(OH)_{(s)}$.



a- Identifier chacun des domaines de prédominance ou d'existence (repérés **I** à **V** sur le diagramme représenté ci-dessus) des espèces du fer prises en compte. Justifier votre réponse à l'aide du degré d'oxydation de l'élément fer.

b- Déterminer la pente des segments de droite (AB) et (BC). Donner la valeur du pH de frontière entre les domaines **IV** et **V**.

c- Préciser les domaines de corrosion, d'immunité ou de passivation du fer. Proposer une méthode pour limiter l'oxydation du fer.

d- Donner les équations des réactions d'oxydation du fer par une solution aqueuse basique ainsi que par une solution aqueuse basique et aérée.

B- Etude des phénomènes de sorption sur la gœthite

On définit la *sorption* comme l'ensemble des processus aboutissant au transfert d'un soluté vers la surface d'un solide immergé en solution aqueuse, nommé *sorbant*. On distingue deux catégories de *sorption* en fonction de la nature des interactions intermoléculaires soluté-*sorbant* mises en jeu : la *physisorption* et la *chimisorption*. Ces phénomènes de *sorption* aux interfaces *sorbant*-solution aqueuse sont responsables de la migration dans les milieux géologiques de composés toxiques cationiques ou anioniques. Les milieux géologiques « réels » étant trop complexes, des *sorbants* simples tels les oxy-hydroxydes de fer, représentés par la gœthite $FeO(OH)_{(s)}$, seront étudiés dans la suite du problème.

Par la suite les conventions suivantes seront adoptées :
*Un **sorbant** solide sera noté avec le symbole « ≡ » précédant l'espèce solide, par exemple pour la gœthite : ≡FeO(OH), notée plus simplement ≡FeOH.*
*On adoptera pour exprimer la concentration volumique d'un soluté en solution aqueuse la notation usuelle « [] » et la notation {} pour exprimer la concentration de surface, exprimée en $mol \cdot kg^{-1}$, c'est-à-dire le nombre de moles d'une espèce sorbée pour 1 kg de **solide sorbant**.*
*On admettra que l'activité d'une espèce **sorbée** est égale au rapport de sa concentration de surface, exprimée en $mol \cdot kg^{-1}$, sur la concentration de surface standard de 1 $mol \cdot kg^{-1}$.*
On se propose donc dans cette partie d'étudier le mécanisme de sorption d'un cation métallique sur la gœthite ≡FeOH, ainsi que la complexation sur ce même *sorbant* d'un dérivé anionique du sélénium.

5- ***Etude cinétique***

Une modélisation simple du mécanisme de complexation d'un cation métallique M^{2+} sur un *sorbant* est calquée sur les mécanismes de complexation en phase homogène. Dans le cas d'une complexation en phase hétérogène sur de la gœthite solide, ≡FeOH, d'un cation métallique M^{2+} hexahydraté, initialement en solution aqueuse et noté $M(H_2O)_6^{2+}$, le mécanisme réactionnel est proposé ci-dessous (l'équilibre (1) est considéré comme rapide devant l'étape (2), étape la plus lente) :

$$M(H_2O)_6^{2+} + \equiv FeOH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \equiv FeOH^{\cdots}M(H_2O)_6^{2+} \qquad (1)$$

$$\equiv FeOH^{\cdots}M(H_2O)_6^{2+} \xrightarrow{k_{ads}} \equiv Fe-O\overset{H}{\underset{M(H_2O)_5{}^{2+}}{\diagup\diagdown}} + H_2O \qquad (2)$$

$$\equiv Fe-O\overset{H}{\underset{M(H_2O)_5{}^{2+}}{\diagup\diagdown}} \xrightarrow{k_3} \equiv FeO\text{-}M(H_2O)_5^{+} + H_{aq}{}^{+} \qquad (3)$$

On présente ci-après le mécanisme de complexation en phase homogène aqueuse du cation $Fe(H_2O)_6^{2+}$ par un ligand anionique noté L^{n-} :

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + L^{n-} \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftarrows}} Fe(H_2O)_6L^{(2-n)+} \qquad (1')$$

$$Fe(H_2O)_6L^{(2-n)+} \xrightarrow{k'_2} Fe(H_2O)_5L^{(2-n)+} + H_2O \qquad (2')$$

a- Donner la configuration électronique du fer, $^{56}_{26}Fe$ et du cation ferreux $^{56}_{26}Fe^{2+}$. Déterminer leurs nombres d'électrons de valence.

b- Justifier que le cation ferreux Fe^{2+} soit en solution aqueuse hexahydraté. Comparer sa stabilité à celle du complexe $Fe(H_2O)_6L^{(2-n)+}$.

c- Peut-on appliquer l'AEQS (Approximation des Etats Quasi-Stationnaires) au complexe $Fe(H_2O)_6L^{(2-n)+}$? Justifier votre réponse.

d- Donner l'expression de la vitesse de formation en phase homogène aqueuse du complexe $Fe(H_2O)_5L^{(2-n)+}$, noté plus simplement $FeL^{(2-n)+}$ en fonction des différentes constantes de vitesse et des concentrations $\left[Fe(H_2O)_6^{2+}\right]$ et $\left[L^{n-}\right]$.

e- Donner l'expression de la vitesse de formation surfacique $d\{\equiv FeO\text{-}M(H_2O)_5^{+}\}/dt$, notée simplement $d\{\equiv FeO-M^{+}\}/dt$, en fonction des différentes constantes de vitesse et des concentrations $\{\equiv FeOH\}$ et $\left[M(H_2O)_6^{2+}\right]$, sachant que l'équilibre (1) est rapide et que l'étape (2) est lente.

6- ***Dérivés du sélénium***

Le sélénium, dont l'isotope $^{79}_{34}Se$ (de période ≈ 65000 ans) est un des produits de fission de l'uranium, contribue à la radioactivité de longue durée de certains déchets radioactifs. On trouve le

sélénium dans l'environnement, sous forme d'ions séléniure, Se^{2-}, d'ions sélénite SeO_3^{2-} ou d'ions sélénate SeO_4^{2-}, soit essentiellement sous forme anionique.

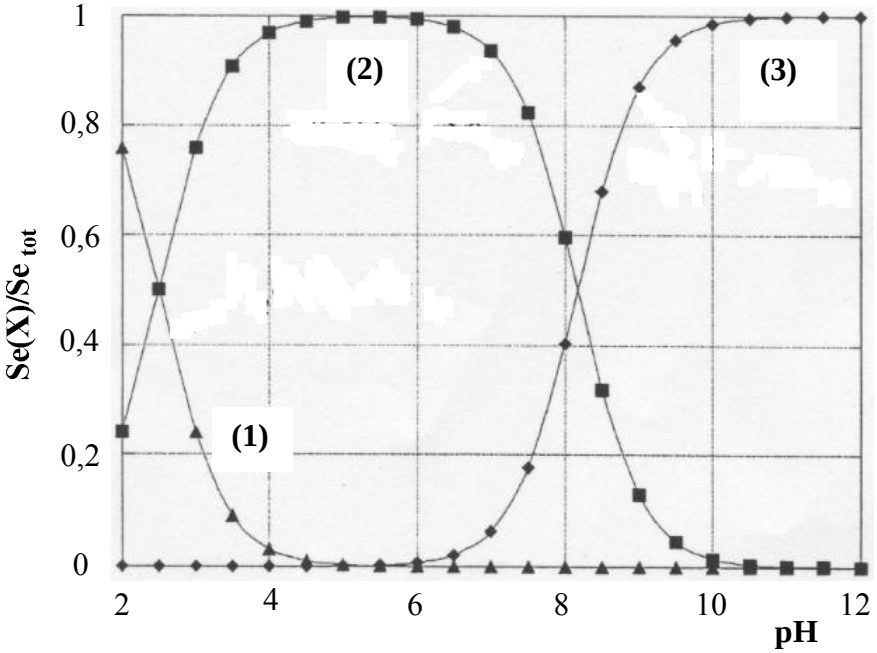
a- Donner les configurations électroniques de l'atome de sélénium $^{79}_{34}Se$ et de l'ion séléniure Se^{2-} dans leur état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons de valence du sélénium.

b- Préciser les nombres d'oxydation minimal et maximal du sélénium.

c- Représenter les formes mésomères les plus probables des ions sélénite SeO_3^{2-} et sélénate SeO_4^{2-}. Préciser, pour chacun de ces anions, la géométrie autour de l'atome central de sélénium ainsi que le nombre d'oxydation de cet élément.

7- ***Solution aqueuse d'ions sélénite***

Les ions sélénite SeO_3^{2-} présentent des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. Le graphe ci-dessous donne les courbes de distribution de ces ions sélénite SeO_3^{2-} en fonction du pH de la solution :



a- Quel est le comportement acido-basique des ions sélénite SeO_3^{2-} en solution aqueuse ? Ecrire les équations des réactions traduisant ce comportement.

b- Identifier chacune de ces courbes de distribution, numérotées sur le graphe ci-dessus de **(1)** à **(3)**, à une espèce dérivant des ions sélénite SeO_3^{2-}. Justifier *simplement* votre réponse.

c- Déterminer, à partir des trois courbes de distribution, les valeurs numériques des constantes d'acidité associées aux couples acido-basique $H_iSeO_3^{i-2} / H_{i-1}SeO_3^{i-3}$, avec i = 1 ou 2.

d- Estimer, *en justifiant les approximations faites*, le pH d'une solution aqueuse de sélénite de sodium, Na_2SeO_3, de concentration 0,001 $mol \cdot L^{-1}$.

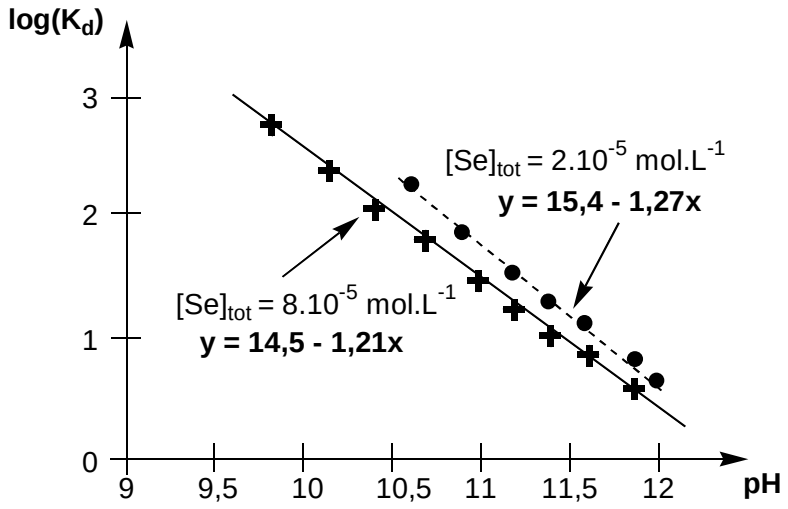
8- ***Type de complexes formés par les ions sélénites SeO_3^{2-} sur la gœthite***

La cinétique de sorption ou de désorption des ions sélénites SeO_3^{2-} sur la gœthite ≡FeOH est extrêmement rapide. On souhaite établir dans cette question si les ions sélénites SeO_3^{2-} se fixent sur un ou deux sites hydroxylés de la gœthite. Il y a alors formation respectivement soit de $\equiv FeOSeO_2^-$, soit de $(\equiv FeO)_2 SeO$. On définit le coefficient de distribution K_d des ions sélénites SeO_3^{2-} : $K_d = \dfrac{\{\equiv SeO_3^{2-}\}}{[SeO_3^{2-}]}$, où $\equiv SeO_3^{2-}$ représente les ions sélénites *sorbés* sur la gœthite, sous forme de $\equiv FeOSeO_2^-$ ou de $(\equiv FeO)_2 SeO$.

a- Donner les équations des réactions d'échange d'un ion sélénite SeO_3^{2-}, initialement en solution aqueuse de pH fixé à 5, avec un ou deux groupes hydroxylés OH de la gœthite ≡FeOH, et exprimer leurs constantes d'équilibre.

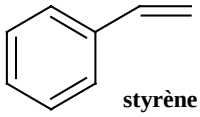
b- En déduire qu'à faible taux de sorption des ions sélénites SeO_3^{2-}, le logarithme du coefficient de distribution, $\log(K_d)$, de ces ions est une fonction affine du pH.

c- Le graphe ci-dessous donne l'évolution de $\log(K_d)$ en fonction du pH pour une concentration totale en ions sélénites, $[Se]_{tot}$, soit de 2×10^{-5} mol.L^{-1}, soit de 8×10^{-5} mol.L^{-1}. En déduire quel est le complexe probablement formé.

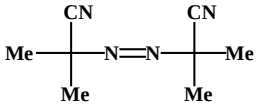


Partie II : Polymérisation du styrène

On se propose d'étudier la polymérisation radicalaire en solution dans le toluène du styrène amorcée par l'AIBN (azobisisobutyronitrile) à 60°C.



styrène



AIBN

Cette polymérisation se déroule en trois phases : l'amorçage, la propagation et la terminaison. En ce qui concerne l'étape d'amorçage, on fera l'hypothèse que l'efficacité de l'amorceur est égale à 1. De plus, l'étape de terminaison s'effectue par recombinaison (aussi appelé couplage).

Les conditions expérimentales sont les suivantes :
$[AIBN]_0 = 4\times10^{-2}$ mol.L^{-1}; $[Styrène]_0 = 1$ mol.L^{-1}.

Par la suite, on utilisera comme notation :

A pour l'amorceur AIBN

$I^{\bullet}$ pour les radicaux issus de la décomposition de l'amorceur
M pour le monomère (styrène)

$R_n^{\bullet}$ pour le radical issu de l'addition d'un radical sur le monomère
k_a et V_a pour la constante de vitesse et la vitesse d'amorçage
k_d pour la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur
k_p et V_p pour la constante de vitesse et la vitesse de propagation
k_t et V_t pour la constante de vitesse et la vitesse de terminaison

1- Présenter les équations de réaction associées à chacune des trois phases de la polymérisation en **l'absence de transfert de chaîne** en utilisant les notations indiquées ci dessus. En supposant que la réactivité des chaînes actives est indépendante de leur degré de polymérisation moyen, on établira les relations entre vitesse, constante de vitesse, et concentrations des espèces impliquées dans chacune des phases de la polymérisation.

2- En supposant un état quasi-stationnaire en centres actifs et une terminaison par recombinaison des chaînes actives, établir la relation qui relie V_t et V_a. En déduire comment varie la concentration totale en macroradicaux.

3- Justifier pourquoi on peut assimiler la vitesse globale de polymérisation à la vitesse de propagation.

4- Montrer alors que la vitesse initiale de propagation V_p varie comme : $V_p = K.[Styrène]_0[AIBN]_0^{1/2}$, où K est fonction de k_p, k_d et k_t.

5- On mesure une vitesse initiale d'amorçage $V_a = 1{,}6\times10^{-10}$ mol.L^{-1}.s^{-1} ainsi qu'une vitesse initiale de propagation $V_p = 1{,}86\times10^{-7}$ mol.L^{-1}.s^{-1}. Le rapport des constantes de vitesse de propagation et de terminaison k_p/k_t est égal à $2{,}5\times10^{-6}$. En déduire k_d, k_p et k_t en précisant les unités de chacune des constantes de vitesse.

6- Compte tenu de la méthode de synthèse utilisée, quelle tacticité vont présenter les chaînes de polystyrène ainsi obtenues ?

On compare les propriétés thermomécaniques du polystyrène obtenu précédemment avec celles d'un polystyrène syndiotactique homologue en terme de masse molaire et de polymolécularité.

7- En inscrivant les atomes de carbone de la chaîne principale dans un plan, donner une représentation de la chaîne de polystyrène syndiotactique.

8- La figure 1 représente la variation avec la température du module d'Young pour les deux polystyrènes précédemment décrits. Attribuer en le justifiant chacun des comportements présentés à une tacticité particulière.

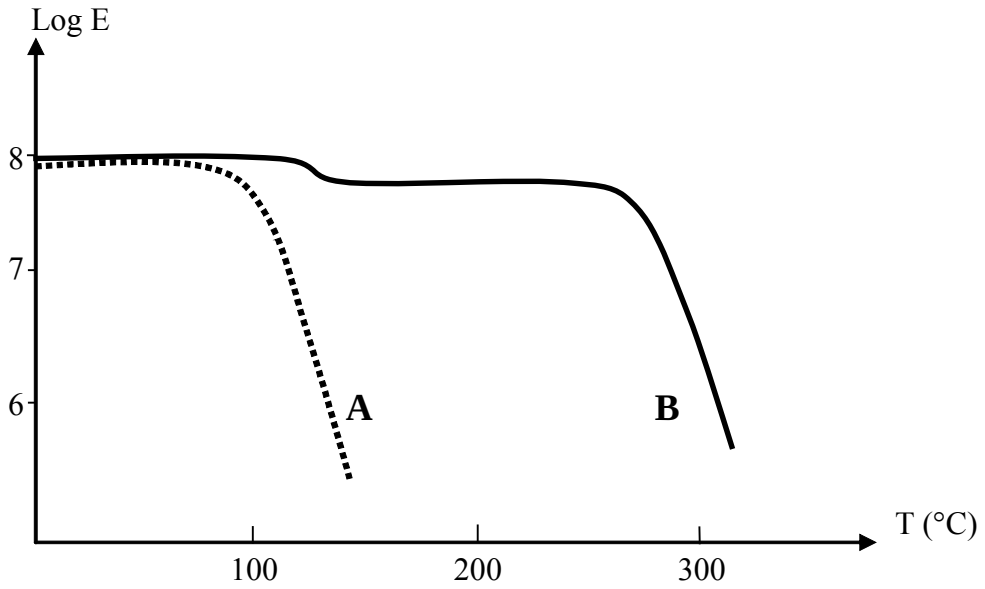


Figure 1 : Variation avec la température du module d'Young pour deux polystyrènes de tacticités différentes.

Partie III : Synthèse de sesquiterpènes

Données

Electronégativité (Echelle de Pauling) : **C** **2,5** **O** **3,5** **F** **4**

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Groupe fonctionnel	**OH alcool** libre	**OH alcool** lié	**OH acide** lié	**C=O** cétone	**C=O** acide	**C=O** cétone conjuguée
$\overline{\upsilon}$ (cm^{-1})	3650-3590	3550-3400	3200-2240	1725-1705	1720-1710	1690-1675
Groupe fonctionnel	**C=O** ester conjugué	**C=O** lactone conjuguée	**C=C**	**C=C** conjuguée		
$\overline{\upsilon}$ (cm^{-1})	1720	1740-1750	1670-1640	1650-1600		

RMN DU PROTON

	CH_3-C	**CH_3**-C-Ar	-C-**CH_2**-C-	**CH_3**-Ar	-**CH_2**-Ar	**CH**$(CO_2R)_2$
δ en ppm	0,9-1,1	1,2-1,3	1,2-2,7	2-2,5	2,7-2,9	3,1-3,2
	-**CH_2**-CO-Ar	**CH_3**-O-CO-	**CH_3**-O-Ar	**H**-C=C	**C_6H_5**-X	
δ en ppm	2,6-2,8	3,65-3,8	3,8-3,9	4,5-6,8	6,8-8,5	

Les sesquiterpènes phénoliques tels que le mutisianthol **1** et l'héritol **3** sont extraits de substances naturelles. Ces composés présentent des propriétés biologiques intéressantes. Ils ont été synthétisés à partir d'un intermédiaire commun, la tétralone **2** selon le Schéma 1

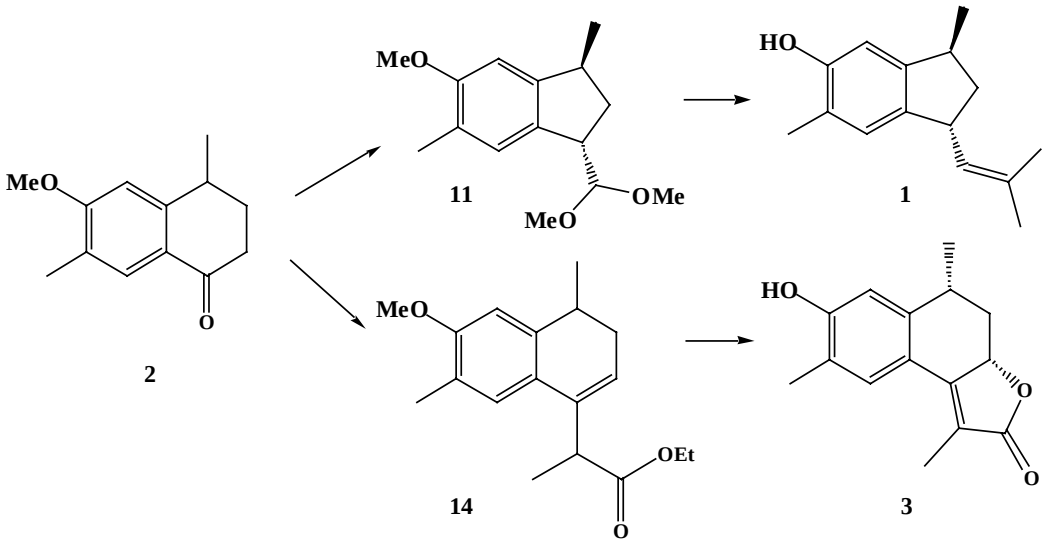


Schéma 1

A- Synthèse de la tétralone

La synthèse des composés **1** et **3** nécessite tout d'abord la mise au point de la préparation de la tétralone **2**.
Le 2-méthylanisole, produit commercial et bon marché est transformé en tétralone en six étapes présentées dans les schémas suivants.
La première étape met en jeu le 2-méthylanisole **4** et l'anhydride succinique, dans une réaction catalysée par le chlorure d'aluminium.

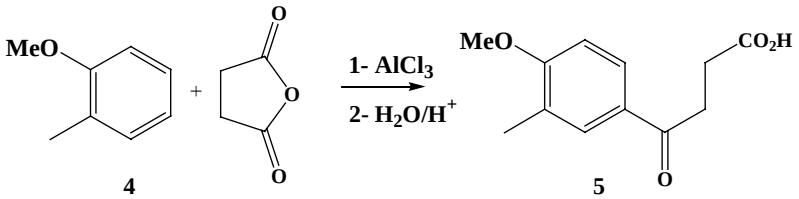


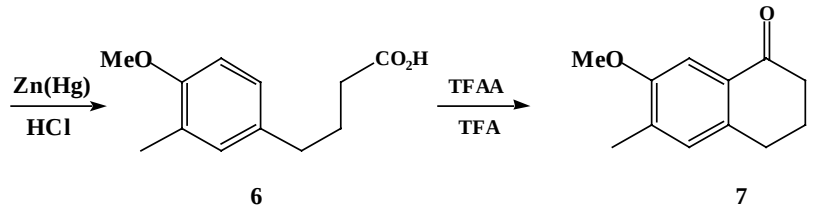
Schéma 2

1- Ecrire le mécanisme de la réaction du chlorure d'éthanoyle sur le benzène en présence d'$AlCl_3$.

2- Quel est le nom de cette réaction ? Ecrire une structure de Lewis pour $AlCl_3$. Préciser son rôle dans la réaction. Combien d'équivalents en $AlCl_3$ sont nécessaires ? Pourquoi est-il nécessaire d'hydrolyser le milieu réactionnel ?

3- Par analogie, proposer un mécanisme pour la première étape de la synthèse de la tétralone.

Le céto-acide obtenu **5** est ensuite réduit par l'amalgame de zinc. L'acide **6** formé est traité par un mélange d'acide trifluoroéthanoïque (TFA) et d'anhydride trifluoroéthanoïque (TFAA) pour conduire au composé bicyclique **7**.



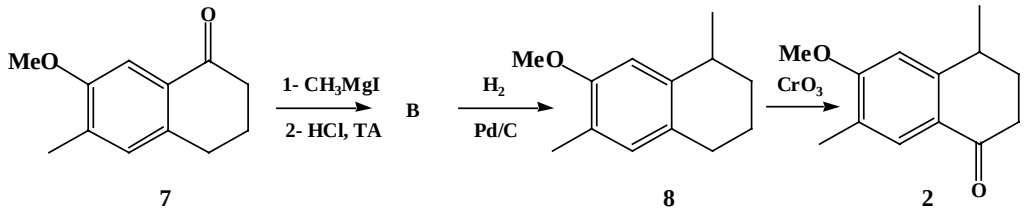
6 **7**

Schéma 3

4- Ecrire la formule semi-développée de l'acide trifluoroéthanoïque. Quel est l'effet inductif du fluor ? Représenter le déplacement des électrons dans la liaison C-F.

5- Quel rôle joue l'acide trifluoroéthanoïque vis-à-vis du groupe COOH ? Quel intermédiaire est formé ? En déduire un mécanisme de formation de **7**. A quel type de réaction pouvez-vous rattacher cette cyclisation ?

L'action sur la cétone bicyclique **7** de l'iodure de méthylmagnésium en solution dans l'éther donne un produit **A** qui par traitement à HCl 10% à température ambiante (TA) conduit au produit **B**.



7 **8** **2**

Schéma 4

6- Ecrire le mécanisme de la réaction **7** $\longrightarrow$ **B**

7- Représenter les composés **A** et **B**.

L'hydrogénation catalytique du produit **B** conduit au composé bicyclique **8**.

8- Représenter schématiquement le mécanisme de la catalyse hétérogène dans le cas de l'hydrogénation.

L'oxydation de **8** par l'oxyde de chrome conduit à la tétralone **2** qui présente en infrarouge deux bandes à 1680 cm^{-1} et 1610 cm^{-1}. Le spectre RMN ^1H (90 MHz) dans $CDCl_3$ présente les signaux suivants :

Déplacement chimique δ en ppm	Multiplicité	Intégration du signal
1,4	doublet	3 protons
1,8	multiplet	2 protons
2,2	singulet	3 protons
2,6	multiplet	2 protons
3,0	multiplet	1 proton
3,8	singulet	3 protons

9- Attribuer les bandes infrarouge caractéristiques aux liaisons correspondantes.

10- Attribuer en RMN ^1H chaque signal au proton correspondant. Justifier dans chaque cas la multiplicité des signaux (il est demandé de faire un tableau pour plus de clarté).

B- Synthèse du (±)-mutisianthol

La tétralone **2** est ensuite transformée en 6 étapes en (±)-mutisianthol (*Tetrahedron*, **2003**, *59*, 5817) selon les Schéma 5 et 6. La première étape est la réduction de la tétralone **2** en tétralol **9** qui, traité par l'acide *p*-toluène sulfonique (TsOH) en quantité catalytique, conduit au composé **10**. Cet intermédiaire, soumis au traitement par le trinitrate de thallium dans le méthanol, fournit le composé **11** dans lequel on observe une contraction de cycle. (Schéma 5)

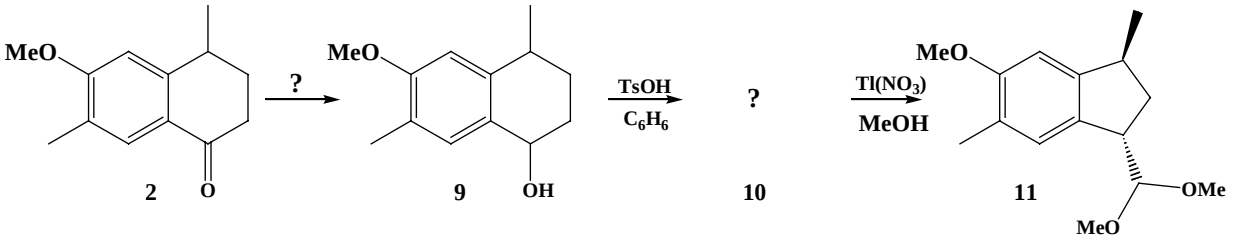


Schéma 5

11- Proposer des conditions opératoires permettant de transformer **2** en **9.**

12- Sachant que l'acide *p*-toluène sulfonique joue le même rôle qu'un acide tel que H_2SO_4, représenter la formule du composé **10**. A quel type de mécanisme appartient la réaction **9** ⟶ **10** ?

13- Nommer les fonctions présentes dans le composé **11**.

Après traitement à l'acide acétique (AcOH) aqueux, l'aldéhyde **12** est transformé en deux étapes en (±)-mutisianthol. Il est obtenu à partir de **13** par traitement avec du chlorure d'aluminium et de l'éthanethiol (EtSH) (Schéma 6).

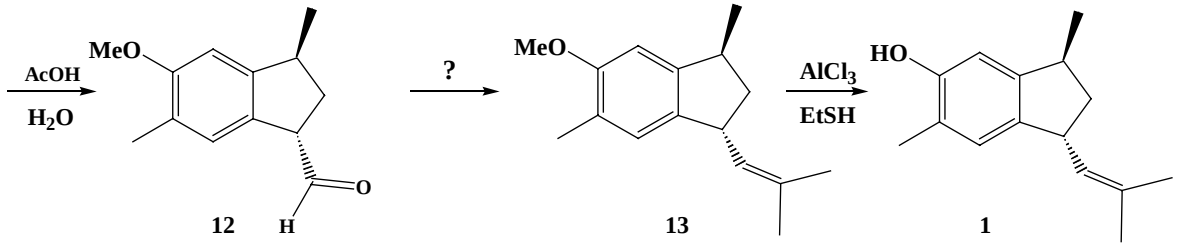


Schéma 6

14- Ecrire le mécanisme de formation l'aldéhyde **12**.

15- Proposer des conditions expérimentales permettant de transformer l'aldéhyde **12** en composé **13**. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

16- Proposer une méthode pour préparer un étheroxyde R-O-R' à partir d'un alcool R-OH.

17- Combien de centres asymétriques possède le (±)-mutisianthol ? Donner la configuration absolue de chaque centre en la justifiant.

C - Synthèse du (±)-héritol

Le (±)-héritol **3** (*Tetrahedron*, **1991**, *47*, 5759) est préparé à partir de la tétralone **2** en 5 étapes (Schémas 7 et 8).
La première étape de la réaction est l'action sur la tétralone **2** d'un mélange de bromopropanoate d'éthyle et de zinc. Il se forme un dérivé organozincique analogue à un organomagnésien. Le composé **14** obtenu, après traitement, sous forme d'un mélange de diastéréoisomères est ensuite déméthylé (étape 2) dans les mêmes conditions que dans le Schéma 6, puis la fonction hydroxyle est protégée sous la forme d'éther tétrahydropyranyle (THP) (étape 3).

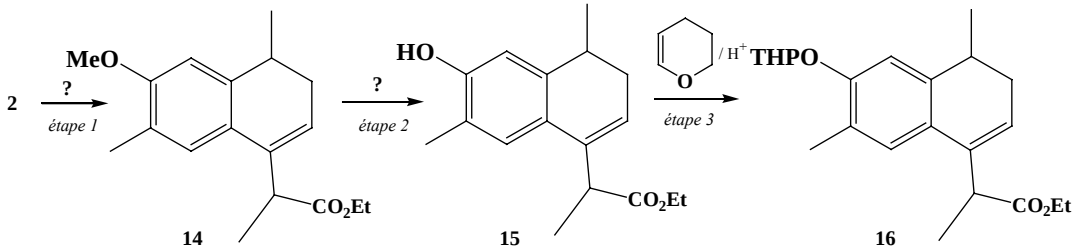


Schéma 7

18- Ecrire la formule semi-développée de l'organozincique formé à partir du 2-bromopropanoate d'éthyle. Quel traitement est nécessaire pour obtenir finalement **14** ?

19- En utilisant la formule ROH pour le composé **15**, écrire le mécanisme de la réaction de protection. Justifier la régiochimie obtenue.

Le traitement par le tétroxyde d'osmium de l'éther **16** (étape 4) fournit un mélange de diastéréoisomères **17**. Ce mélange traité par l'acide *p*-toluène sulfonique (étape 5), conduit à un mélange de deux isomères de formule brute $C_{15}H_{16}O_3$ présentant quatre bandes infrarouge principales à environ 3590 cm^{-1}, 1740 cm^{-1}, 1654 cm^{-1} et 1617 cm^{-1}.

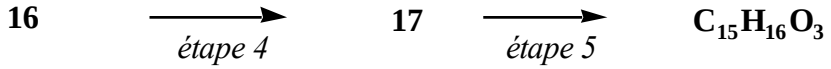


Schéma 8

20- Représenter la formule semi-développée du composé **17**.

21- Représenter les isomères formés dans l'étape 5. Quelles relations d'isomérie existent entre eux ? Attribuer les bandes infrarouge aux vibrations correspondantes.

22- Ces isomères sont-ils séparables ? Justifier. Proposer une méthode de séparation.

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

- Diagrammes potentiel-pH
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Réactions acide-base
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

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