Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2009, filière PC

Chimie 1

Ce que traite le sujet

- Partie 1, questions 1.1 à 1.3 : atome de soufre et blende
- Partie 1, questions 1.4 à 1.6 : solubilité et dosage du dioxyde de soufre
- Partie 1, questions 1.7 à 1.9 : oxydation de SO2 et binaire SO3-H2SO4
- Partie 2 : synthèse de la pseudoptérosine A

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

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

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2009/chimie1

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

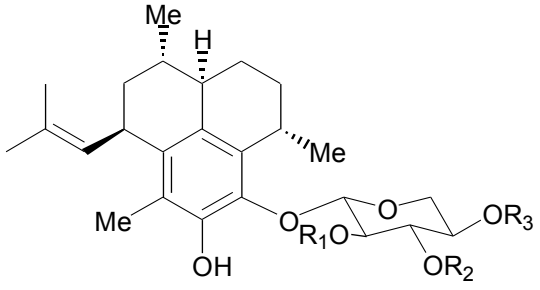
Les calculatrices sont autorisées

N.B. *Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. 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 prises. Toute réponse devra être clairement* ***justifiée****.*

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Toutes les données utiles au problème sont regroupées en fin de sujet.

On trouve dans la biomasse marine des molécules uniques qu'on ne trouve pas dans la biomasse terrestre animale ou végétale. Le secteur des biotechnologies marines connaît une évolution rapide au niveau mondial. La demande en biomolécules est en croissance (24 % par an), en particulier dans les segments pharmaceutiques, nutritionnels et cosmétiques. Les biomolécules marines sont utilisées pour leurs propriétés texturantes, antimicrobiennes, antioxydantes ou antitumorales.
Ainsi, un extrait de corail, la ***pseudoptérosine C***, est utilisé dans des savons, gels ou crèmes pour la peau pour ses propriétés anti-inflammatoires et analgésiques. Les différentes ***pseudoptérosines*** se distinguent, entre autre, par la structure du sucre, par la position de ce dernier sur le noyau aromatique. Certaines de ces structures (***pseudoptérosine A-D***) sont représentées ci-dessous :



Pseudoptérosine **1**

1	R_1	R_2	R_3
A	**H**	**H**	**H**
B	Ac	H	H
C	H	Ac	H
D	H	H	Ac

Ac = CH_3CO

Nous étudierons, dans la deuxième partie de cette épreuve, quelques aspects de la chimie développée autour de la synthèse de molécules de la famille des ***pseudoptérosines*** et plus particulièrement de la ***pseudoptérosine A***.

1- Etude de quelques propriétés du soufre

Nous étudions dans cette première partie quelques propriétés physico-chimiques de l'élément soufre et de ses oxydes.

1.1 Atomistique

1.1.1 Rappeler précisément chacune des règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

1.1.2 Donner la configuration électronique des atomes de phosphore et de soufre dans leur état fondamental. En déduire leur nombre d'électrons de valence.

1.1.3 Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du soufre. Quel anion peut former l'élément soufre ?

1.2 On mesure les énergies de première ionisation du phosphore et du soufre :

Elément	Phosphore	Soufre
Energie de première ionisation	1012 $kJ.mol^{-1}$	1000 $kJ.mol^{-1}$

1.2.1 Définir l'énergie de première ionisation en précisant les états physiques des espèces mises en jeu.

1.2.2 Exprimer, sur l'exemple du soufre, l'énergie de première ionisation en fonction des énergies, $\varepsilon_{ns,np}$, des différentes orbitales atomiques de l'atome et de son ion.

1.2.3 Calculer, à l'aide des constantes de Slater, les valeurs des charges nucléaires effectives, perçues par les électrons de valence du soufre et du phosphore ainsi que celles de leurs ions, nécessaires au calcul de l'énergie de première ionisation de ces atomes.

1.2.4 En déduire les valeurs des énergies de première ionisation, en eV et en $kJ.mol^{-1}$, du phosphore et du soufre. Comparer aux valeurs expérimentales et commenter vos résultats.

1.3 Le soufre cristallise avec le zinc dans la structure de type blende ZnS de paramètre de maille noté *a.*

1.3.1 Représenter, sur trois schémas distincts, les centres des ions effectivement présents, en se limitant à une seule maille du réseau :
- sur un plan correspondant à une face du cube
- sur un plan parallèle à une face du cube et passant par le milieu du cube
- sur un plan contenant deux arêtes parallèles et n'appartenant pas à une même face du cube.

1.3.2 Calculer le nombre de motifs de la maille conventionnelle ainsi que la coordinence cation-anion de la blende ZnS.

1.3.3 Etablir l'expression du paramètre de maille *a* en fonction des rayons des ions constituant la blende ZnS.

1.3.4 Sachant que la densité de la blende ZnS est de 4,1, calculer une valeur du paramètre de maille *a.*

1.3.5 Calculer, à l'aide des rayons ioniques puis covalents de Zn et S, deux valeurs du paramètre de maille *a*. Comparer ces deux valeurs à celle précédemment calculée. Que dire du caractère de la liaison ZnS de la blende ?

1.4 Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau

On étudie l'équilibre **(1)** de solubilisation dans l'eau du dioxyde de soufre gazeux, supposé parfait. On considère, dans cette question, que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté, noté $SO_2(aq)$, supposé infiniment dilué :

$$SO_2(g) \quad \rightleftarrows \quad SO_2(aq) \qquad \textbf{(1)}$$

1.4.1 Rappeler l'expression de $\left(\frac{\partial \mu^*_{A,GP}}{\partial P}\right)_T$ en fonction de la pression P et de la température T, $\mu^*_{A,GP}$ représentant le potentiel chimique du constituant A gaz parfait pur.

1.4.2 En déduire l'expression du potentiel chimique d'un constituant A gaz parfait pur, $\mu^*_{A,GP}$, à la température T sous la pression P. Tous les termes de cette expression devront être soigneusement définis.

1.4.3 Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un constituant A gaz parfait en mélange, à la température T et sous la pression P, en fonction de la pression partielle en A, P_A, ainsi que l'expression de ce même potentiel chimique en fonction de la fraction molaire en A, y_A.

1.4.4 Exprimer le potentiel chimique d'un constituant A soluté supposé infiniment dilué, $\mu_{A,sol}$, à la température T et sous la pression P, dans l'échelle des concentrations molaires volumiques. Tous les termes de cette expression devront être soigneusement définis.

1.4.5 En déduire une expression approchée de ce même potentiel chimique pour une pression voisine de la pression standard P°. Justifier l'approximation.

1.4.6 Préciser la relation entre les potentiels chimiques lorsque l'équilibre **(1)** est établi à la température T et sous une pression totale fixée à 1 bar.

1.4.7 En déduire, lorsque l'équilibre **(1)** est établi à la température T et sous une pression totale fixée à 1 bar, une relation entre la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté, c_{SO_2}, et la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux, P_{SO_2}.

1.4.8 A partir de la relation précédente, exprimer une constante, notée k_{SO_2}, ne dépendant que de la température T et dimensionnée à des $mol.L^{-1}.bar^{-1}$. Comment se nomme cette constante ?
On mesure, à 298 K et sous 1 bar, une constante : $k_{SO_2} = 1{,}2\ mol.L^{-1}.bar^{-1}$.

1.4.9 Calculer la valeur de la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté, c_{SO_2}, à 298 K et sous 1 bar, en équilibre avec une atmosphère dont la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux est fixée à $1{,}0.10^{-8}$ bar.

1.5 Etude de la solubilité « totale » du dioxyde de soufre dans l'eau

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont :

$$SO_2(aq),\ HSO_3^-(aq)\ \text{et}\ SO_3^{2-}(aq)\ .$$

La température est fixée à 298 K et la pression totale est maintenue à 1 bar.

1.5.1 Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces en solution aqueuse en fonction du pH.

1.5.2 Exprimer la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre, s_{SO_2}, en fonction des concentrations molaires volumiques des différentes espèces en solution aqueuse.

1.5.3 En déduire l'expression de la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre, s_{SO_2}, en fonction de la pression partielle en dioxyde de soufre, P_{SO_2}, de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes thermodynamiques nécessaires, lorsque l'équilibre **(1)** est établi.

1.5.4 Quelle est, ***qualitativement***, l'influence du pH sur la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre ? Justifier simplement la réponse.

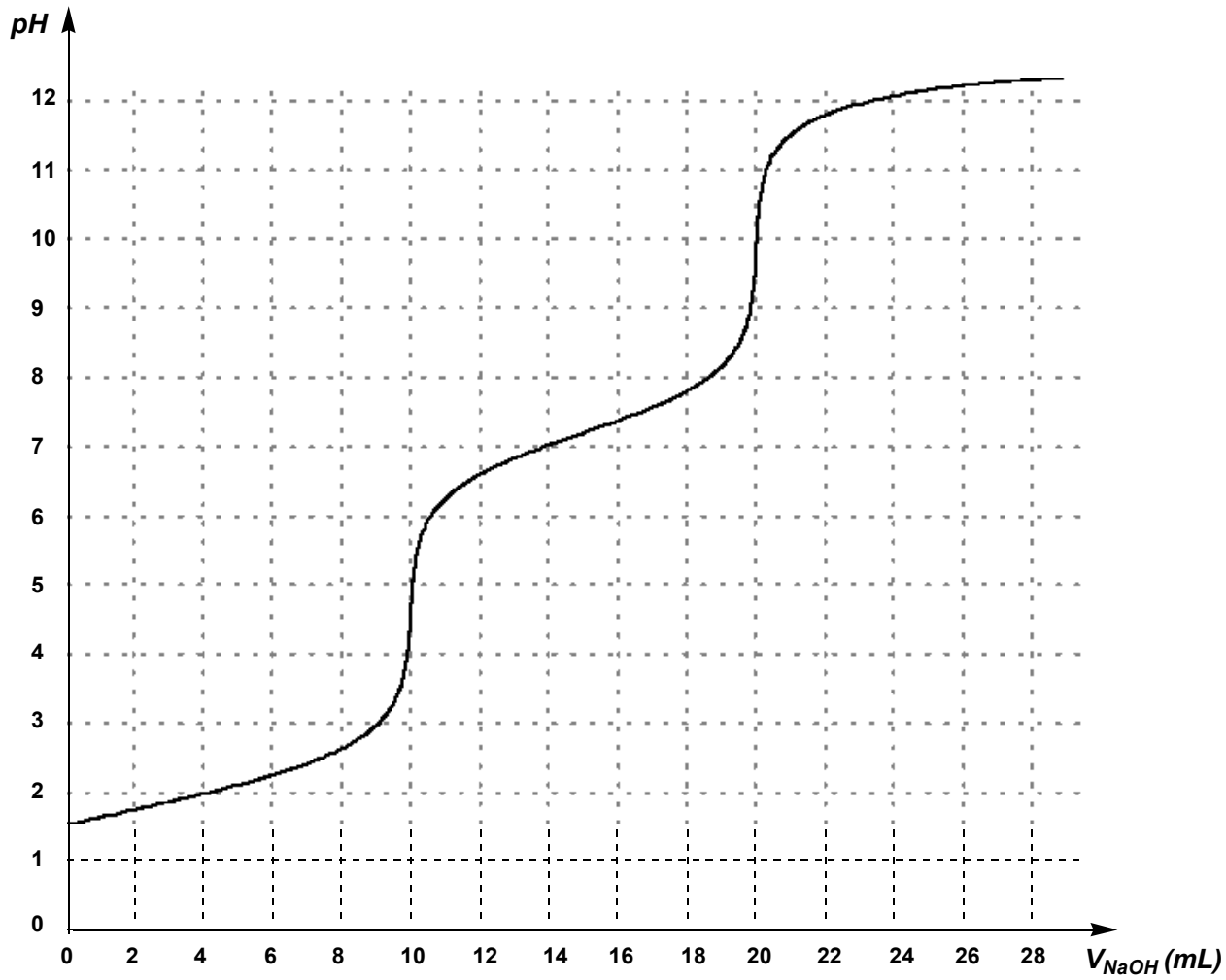
1.6 Dosage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre

On étudie le dosage de 10,0 mL d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée c_{SO_2}, par une solution aqueuse de soude, NaOH, de concentration $1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}. On note V_{NaOH} le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée et représentée ci-après.

1.6.1 Ecrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leur constante thermodynamique d'équilibre.

1.6.2 Pourquoi observe-t-on lors de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2}.

1.6.3 Calculer les valeurs de pH pour les volumes de soude versés suivants :
V = 0 mL, 10 mL, 15 mL et 20 mL.



Courbe de dosage d'une solution de SO_2(aq) par une solution aqueuse de soude

1.7 On étudie dans cette question la réaction, notée **(2)**, d'oxydation en phase gazeuse du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :

$$2\ SO_2(g) \quad + \quad O_2\ (g) \quad \rightleftarrows \quad 2\ SO_3(g) \qquad \textbf{(2)}$$

On charge un réacteur, de volume fixé, avec un mélange équimolaire de dioxygène et de dioxyde de soufre à une température maintenue à 700 K.

1.7.1 Calculer, en utilisant une approximation thermodynamique à citer et à justifier, la valeur de l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G_2^\circ$, de la réaction **(2)** à 700 K.

1.7.2 En déduire, à 700 K, la valeur de la constante thermodynamique de l'équilibre **(2)**, notée K_2°.

1.7.3 Etablir l'expression du rendement de la réaction **(2)**, noté θ, en fonction des pressions partielles en dioxyde de soufre et trioxyde de soufre gazeux, notées respectivement P_{SO_2} et P_{SO_3}.

1.7.4 Exprimer le rendement θ de la réaction **(2)**, l'équilibre **(2)** étant établi, en fonction de la constante d'équilibre K_2° et de la pression partielle en dioxygène, P_{O_2}, à l'équilibre.

1.8 Influence de paramètres physico-chimiques sur l'équilibre **(2)**

1.8.1 Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre **(2)** à pression et composition fixées ?

1.8.2 Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre **(2)** à température et composition fixées ?

1.8.3 Quelle est l'influence sur le rendement de la réaction **(2)** de la présence de diazote à 700 K et sous pression fixée ? Justifier la réponse par un calcul d'affinité.

1.9 Etude du diagramme binaire solide-liquide SO_3-H_2SO_4

On souhaite construire et exploiter le diagramme binaire solide-liquide de SO_3-H_2SO_4, mélange couramment utilisé en chimie organique pour effectuer une sulfonation d'un composé aromatique. On présente ci-après un réseau de courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare (9 courbes au total) permettant de suivre l'évolution de la température d'un système SO_3-H_2SO_4, de différentes fractions massiques en SO_3, indiquées à côté de la courbe correspondante. On note w_{SO_3} la fraction massique en SO_3 du mélange, la pression étant fixée à 1 bar.

1.9.1 Justifier les ruptures de pente observées sur certaines courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare.

1.9.2 Il apparaît pour les fractions massiques, $w_{SO_3} = 0{,}19$ et $0{,}60$, des courbes d'analyse thermique remarquables.

1.9.2.1 Quel nom peut-on donner aux points du diagramme binaire solide-liquide de SO_3-H_2SO_4 en ces deux compositions ?

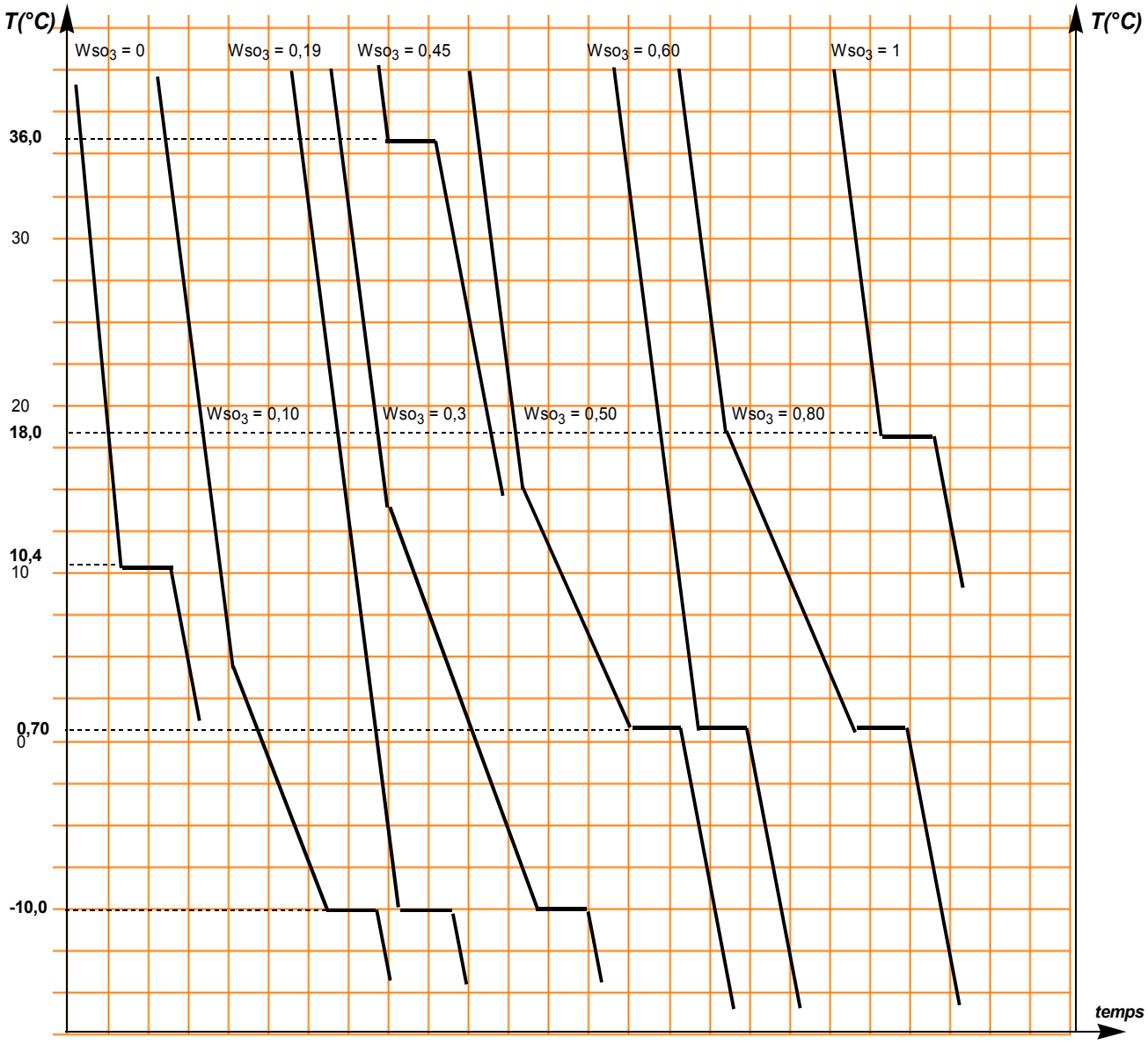
1.9.2.2 Quelle propriété physique remarquable présentent les mélanges correspondants ?

1.9.2.3 Justifier, pour ces mélanges, l'existence d'un palier dans la courbe d'analyse thermique.

1.9.3 Mêmes questions pour la courbe d'analyse thermique de fraction massique, $w_{SO_3} = 0{,}45$.

1.9.4 Calculer la valeur de la fraction molaire, x_{SO_3}, pour la fraction massique, $w_{SO_3} = 0{,}45$, et en déduire la composition de la phase solide apparaissant pour une température inférieure à 36°C en ce point du diagramme binaire solide-liquide.

1.9.5 Construire, grâce au réseau de courbes, l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare $T=f(w_{SO_3})$ du mélange SO_3-H_2SO_4. Indiquer, le nombre et la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme.



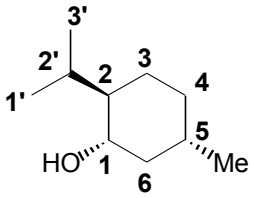
Courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare

2- Etude d'une synthèse de la *pseudoptérosine A*

On étudie dans cette partie une voie de synthèse de la ***pseudoptérosine A***. Il est recommandé d'utiliser, ***uniquement*** pour l'écriture des mécanismes, des ***représentations simplifiées*** des molécules ne pouvant faire apparaître que la seule fonction organique concernée par la transformation chimique étudiée.

2.1 Stéréochimie du **(+)-*menthol***

Le **(+)-*menthol* 2**, représenté ci-après, a été utilisé comme produit de départ dans une des synthèses de la **(-)-*pseudoptérosine A*** :



***(+)-menthol* 2**

2.1.1 Que signifie le signe **(+)** ? Représenter le **(-)-*menthol*** en adoptant une représentation spatiale similaire à celle utilisée ci-dessus pour le **(+)-*menthol***.

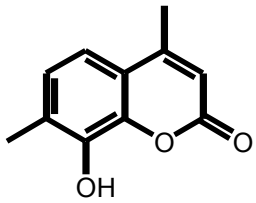
2.1.2 Combien de centres asymétriques possède le **(+)-*menthol*** ? En déduire le nombre de stéréoisomères de configuration du menthol.

2.1.3 Déterminer la configuration absolue des centres asymétriques du **(+)-*menthol*** en justifiant la réponse.

2.1.4 Quel est l'intérêt de partir du **(+)-*menthol*** en vue de la synthèse de la **(-)-*pseudoptérosine*** ? Argumenter la réponse.

2.2 Etude de la réactivité du sulfate de diméthyle

La lactone **3** est traitée par de la potasse, KOH, en présence de sulfate de diméthyle, $(CH_3)_2SO_4$ dans le DMSO. Le sulfate de diméthyle réagit de manière analogue à l'iodométhane, CH_3I.



***lactone* 3**

2.2.1 Ecrire le schéma de Lewis de l'ion sulfate, SO_4^{2-}. Prévoir la géométrie autour de l'atome central de soufre. Préciser le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion sulfate, SO_4^{2-}.

2.2.2 En déduire le schéma de Lewis du sulfate de diméthyle, $(CH_3)_2SO_4$.

2.2.3 Proposer une réaction illustrant la réactivité de l'iodométhane vis-à-vis d'un nucléophile.

2.2.4 Justifier, à l'aide des questions précédentes, que le sulfate de diméthyle a une réactivité analogue à celle de l'iodométhane vis-à-vis d'un nucléophile.

2.3 Réactivité de la lactone **3**

On suppose dans les questions **2.3.1** à **2.3.4** que l'action première de la potasse, KOH, dans le DMSO (ou diméthylsulfoxyde, C_2H_6SO) est celle d'une base.

2.3.1 Quel est le rôle du DMSO ? Rappeler ses principales caractéristiques physiques expliquant son intérêt dans la transformation chimique étudiée. Argumenter la réponse en s'aidant du schéma de Lewis du DMSO.

2.3.2 Indiquer le(s) proton(s) acide(s) de la lactone **3** vis-à-vis de la potasse, KOH. Justifier la réponse.

2.3.3 Représenter la lactone **4,** intermédiairement formée en présence de sulfate de diméthyle, $(CH_3)_2SO_4$, et de potasse, KOH, agissant comme base.

2.3.4 Proposer un mécanisme pour la transformation de **3** en **4**.

On suppose dans la suite des questions que l'action de la potasse, KOH, ne se limite plus à celle d'une base.

2.3.5 Représenter le composé **5**, ce dernier pouvant être ionique, résultant de l'action de la potasse, KOH, sur la lactone **4**.

2.3.6 Proposer un mécanisme pour la transformation de **4** en **5**.

Le composé **5** se transforme dans le milieu réactionnel en **6**, de formule brute $C_{14}H_{18}O_4$.

2.3.7 Quel est le nombre d'insaturations de **6** ?

2.3.8 Représenter le composé **6** finalement formé par action de la potasse, KOH, et du sulfate de diméthyle sur la lactone **3** . Nommer les différentes fonctions organiques du composé **6**.

2.3.9 Combien d'équivalents de potasse KOH et de sulfate de diméthyle sont-ils nécessaires pour réagir sur un équivalent de la lactone **3** ?

2.4 Hydrogénation de **6**

L'étape suivante est une réaction d'hydrogénation chimio-sélective du composé **6** conduisant à l'obtention de **7**, de formule brute $C_{14}H_{20}O_4$.

Le spectre infrarouge (IR) du composé **7** présente, entre autre, les bandes caractéristiques suivantes :

- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande intense vers 1750 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1600 cm^{-1}.

Le spectre RMN ^1H du composé **7** présente les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm du signal	Intensité relative du signal	Multiplicité des raies
1,2	3	doublet
2,2	3	singulet
2,3	2	doublet
2,6	1	multiplet
3,6	3	singulet
3,7	3	singulet
4,3	3	singulet
7,1	1	doublet
7,4	1	doublet

2.4.1 Rappeler les conditions opératoires requises pour effectuer une réaction d'hydrogénation.

2.4.2 Ecrire une représentation schématique simplifiée du mécanisme de la réaction d'hydrogénation.

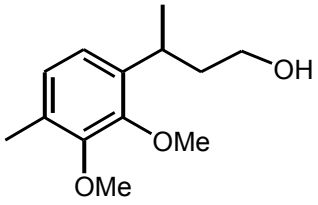
2.4.3 Pourquoi la réaction d'hydrogénation de **6** peut-elle être chimio-sélective ? Représenter le composé **7** alors obtenu.

2.4.4 Attribuer les bandes de vibration du spectre IR de **7** correspondantes aux trois valeurs indiquées.

2.4.5 Attribuer, aux différents protons de **7**, les signaux du spectre RMN ^1H ; justifier leur multiplicité.

2.4.6 Quelle pourrait être la multiplicité théorique du multiplet observé à 2,6 ppm dans l'hypothèse de constantes de couplage identiques avec les protons voisins ?

L'action d'un réactif adéquat sur le composé **7** permet alors d'obtenir l'alcool **8**, dont la structure est représentée ci-dessous :

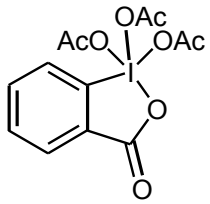


***alcool* 8**

2.4.7 Proposer un réactif ainsi qu'un solvant, dont on justifiera le choix, pour effectuer la transformation de **7** en alcool **8**.

2.5 Oxydation de **8** et réaction d'Horner-Wadsworth-Emmons

L'oxydation de l'alcool **8** en aldéhyde **9** se fait en présence du periodinane de Dess-Martin, représenté ci-dessous (les doublets d'électrons non-liants n'étant pas représentés) :



Periodinane de Dess-Martin

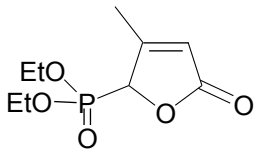
Ac- = CH_3CO-

2.5.1 Justifier la valence aussi élevée de l'iode dans le periodinane de Dess-Martin.

2.5.2 Préciser le nombre d'oxydation de l'iode dans le periodinane de Dess-Martin et prévoir la géométrie autour de cet atome.

2.5.3 Proposer un autre réactif dont le nom et la composition seront précisés permettant de réaliser la transformation de l'alcool **8** en aldéhyde **9**.

La transformation de l'aldéhyde **9** selon une réaction de Horner-Wadsworth-Emmons se fait en présence de *tert*-butanolate de potassium (ou 2-méthylpropan-2-olate de potassium) et du phosphonate **10** représenté ci-dessous :



***phosphonate* 10**

2.5.4 Quelle peut être l'action du *tert*-butanolate de potassium sur le phosphonate **10** ?

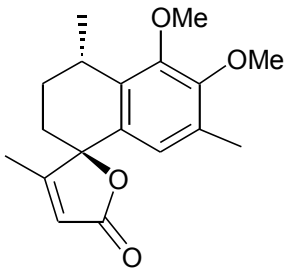
2.5.5 En déduire une représentation de l'anion alors obtenu. Justifier sa stabilité.

2.5.6 Par analogie avec une réaction connue, engageant elle aussi des dérivés du phosphore, représenter le composé **11** obtenu par transformation de l'aldéhyde **9**, selon la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons, en présence de *tert*-butanolate de potassium et du phosphonate **10**.

2.5.7 Préciser le nom de la réaction analogue à celle de Horner-Wadsworth-Emmons.

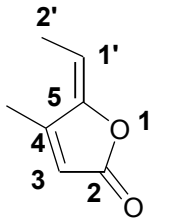
2.6 Formation du composé **12**

Le composé **11** est traité par l'acide trifluoroacétique et conduit à **12** dont une représentation est donnée ci-dessous :



12

Afin d'étudier l'action de l'acide trifluoroacétique, CF_3COOH, sur le composé **11**, ce dernier est modélisé par la lactone **13** :



***lactone* 13**

2.6.1 Représenter les deux intermédiaires cationiques qu'il est possible de former lors de l'action de l'acide trifluoroacétique sur la double liaison exocyclique $C_5=C_{1'}$ de la lactone **13**.

2.6.2 Lequel de ces deux intermédiaires cationiques est le plus stable ? Justifier la réponse par l'écriture de formes mésomères.

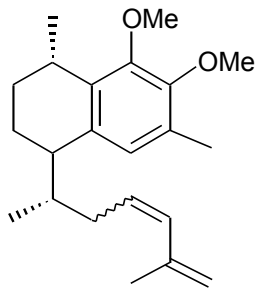
2.6.3 Indiquer quel est l'intermédiaire cationique issu de **11** conduisant à **12**.

2.6.4 Proposer un mécanisme pour la transformation de **11** en **12** sans se soucier de la stéréochimie observée.

2.6.5 Quel est, d'après les règles de Holleman, le substituant de **11** favorisant la régiosélectivité de cette réaction? Justifier la réponse.

2.7 Fin de la synthèse de la ***pseudoptérosine A***

Une suite d'étapes (non détaillées) réalisées à partir de **12**, sans modification du nombre d'atomes de carbone de **12**, conduit à l'alcool **14**, de formule brute $C_{18}H_{28}O_3$. Celui-ci, traité à nouveau par le periodinane de Dess-Martin puis par un réactif adéquat **15**, conduit au diène **16** représenté ci-dessous, dans un mélange 3 : 2 de deux stéréoisomères :



***diène* 16**

2.7.1 Représenter l'alcool **14**.

2.7.2 Préciser la structure du réactif **15** permettant d'obtenir le diène **16**. Quel type de stéréoisomérie présente le diène **16** ?

Le diène **16**, traité par un acide dont le comportement est assimilé, pour simplifier, à celui d'un proton, noté H^+, donne un composé tricylique **17**, ne présentant que des cycles à 6 atomes de carbone.

Pour étudier cette réaction, on fournit, en données, les orbitales moléculaires obtenues par un calcul de Hückel du 2-méthylpenta-1,3-diène modélisant le diène **16**.

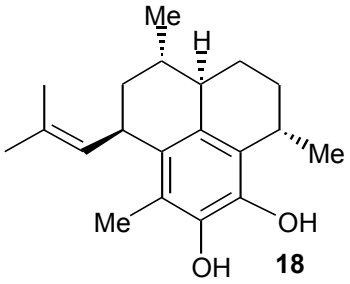
2.7.3 Que représentent en théorie de Hückel α et β ? Les nommer et indiquer leur signe.

2.7.4 Quelles sont les orbitales HO et BV du 2-méthylpenta-1,3-diène ?

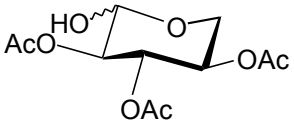
2.7.5 En assimilant, pour simplifier, le comportement de l'acide à celui d'un proton, H^+, quelle interaction prédominante HO-BV faut-il considérer lors de la réaction du 2-méthylpenta-1,3-diène et de H^+ ? En déduire la structure de l'intermédiaire cationique formé lors de l'addition de H^+ sur le 2-méthylpenta-1,3-diène.

2.7.6 Représenter, sans se soucier de sa stéréochimie, le composé tricyclique **17**. Proposer, à l'aide de l'étude orbitalaire précédente, un mécanisme et nommer la réaction responsable de sa formation.

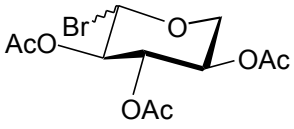
Il a été envisagé, en vue de l'obtention finale de la ***pseudoptérosine A***, de coupler en milieu acide les composés **18** et **19** représentés ci-dessous :



18



19



20

2.7.7 Nommer la fonction chimique obtenue lors du couplage en milieu acide des composés **18** et **19**.

2.7.8 Proposer un mécanisme pour cette réaction de couplage en milieu acide des composés **18** et **19**.

Le couplage du composé **18** et **20** a été également tenté et a conduit à de meilleurs résultats que le précédent.

2.7.9 Proposer un réactif, non acide, pour transformer **19** en **20,** sans se soucier de la stéréochimie de cette transformation. Préciser l'équation-bilan de cette réaction.

2.7.10 Proposer des conditions opératoires adéquates pour un couplage des composés **18** et **20**. Quel problème peut-on rencontrer lors de cette réaction ?

2.7.11 Quelle suite de réactions permettra alors d'obtenir la ***pseudoptérosine A*** ?

Données :

Numéro atomique : Z(P) = 15, Z(S) = 16, Z(I) = 53
Masse molaire (g.mol^{-1}) : H = 1, O = 16, S = 32 et Zn = 65
Electronégativité : on peut considérer que O est plus électronégatif que la plupart des autres atomes sauf F

Règles de Slater :
On rappelle que dans le modèle de Slater l'énergie d'une orbitale atomique associée au nombre quantique principal *n* est donnée par :

$$\varepsilon(n,l) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{eff}}{n} \right)^2 \text{, en eV (1 eV = 1,6.10}^{-19}\text{ J)}$$

La charge effective, Z_{eff} , est calculée par :

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

où Z est le nombre de protons
et σ la constante d'écran calculée à partir du tableau ci-dessous :

groupe de l'électron étudié	contribution des autres électrons					
	niveaux n-2, n-3…	niveau n-1	autres électrons du niveau n			niveaux n+1, n+2…
			1s	s et p	d	
1s			0,30			0
s et p	1,00	0,85		0,35	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0

Rayons covalents et ioniques :

Elément	Zinc	Soufre
Rayon covalent (pm)	125	102
Rayon ionique (pm)	70	180

Données numériques :

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

Données thermodynamiques à 298 K :

$pK_{A1}(SO_2/HSO_3^-) = 1,8$; $pK_{A2}(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2$

Enthalpies standard de formation, $\Delta_f H°$, entropies molaires standard, S_m° et capacités molaires standard à pression fixée, C_P° :

Composé	$\Delta_f H°$ (en kJ.mol^{-1})	S_m° (en J.K^{-1}.mol^{-1})	C_P° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
$SO_2(g)$	-297	250	40
$SO_3(g)$	-395	260	50
$O_2(g)$		200	30

Données spectrales :

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques :

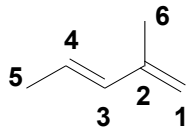
	CH_3-C	-CH_2-CO-	CH-$C_{aromatique}$	R-COOCH-	-CH_2OR	-$CH_{aromatique}$
δ ppm	0,9-1,3	2,0-3,0	2,2-2,7 ppm	3,7-4,5	4,7-6,2	7,0-8,0

INFRAROUGE : nombres d'onde σ de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	**OH**	**CH**	**C=C**	**C=O**
σ (cm^{-1})	3300-3600	2910-2970	1580-1620	1735-1780

Orbitales moléculaires π du 2-méthylpenta-1,3-diène :

On rappelle que le substituant méthyle est décrit, dans cette modélisation, comme un hétéroatome à deux électrons et défini par les paramètres : $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$, $\beta_{C-Me} = 0,7\beta$.



2-méthylpenta-1,3-diène

E	$\alpha + 2,38\beta$	$\alpha + 2,24\beta$	$\alpha + 1,30\beta$	$\alpha + 0,48\beta$	$\alpha - 0,71\beta$	$\alpha - 1,69\beta$
C_1	0,163	- 0,075	0,346	- 0,648	0,546	0,361
C_2	0,387	- 0,168	0,451	- 0,309	- 0,309	- 0,608
C_3	0,263	0,046	0,560	0,400	- 0,337	0,584
C_4	0,239	0,272	0,279	0,501	0,632	- 0,376
C_5	0,439	0,803	- 0,281	- 0,230	- 0,163	0,071
C_6	0,710	- 0,496	- 0,454	0,142	0,101	0,116

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π du 2-méthylpenta-1,3-diène

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 électronique de l'atome et classification périodique
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Réactions acide-base
- Titrages et dosages
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité

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