Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2009, filière PC

Chimie 2

Ce que traite le sujet

- Partie A, I : synthèse de la vapeur d'eau
- Partie A, II : propriétés électrochimiques de l'eau
- Partie A, III : principe d'une pile à combustible et stockage de l'hydrogène
- Partie B, I : synthèse du fragment acide 4
- Partie B, II : synthèse du fragment 5

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/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 A et B sont indépendantes et dans chacune d'elles, un certain nombre de questions peuvent être traitées séparément.

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, la précision et la concision de la rédaction.

Partie A

La conversion d'énergie chimique en énergie électrique est à la base du fonctionnement des accumulateurs, et en particulier des piles à combustible. Découvertes par William Grove en 1839, ces piles, qui mettent en jeu l'oxydation d'un combustible gazeux comme le dihydrogène, n'ont été utilisées qu'à partir des années 1960 dans le cadre de programmes spatiaux de la NASA.
Les piles à combustible connaissent actuellement un regain d'intérêt considérable en raison de la fin annoncée des combustibles fossiles et du fait de leur caractère écologique. En fonction du type de combustible (dihydrogène, méthanol), des électrodes et de l'électrolyte choisis, de la température de fonctionnement, de multiples solutions sont envisagées pour développer ces piles en fonction de l'application visée. L'objectif de ce problème est d'introduire quelques concepts connexes à la problématique des piles à combustible.

Dans toute cette partie, on considèrera les gaz comme parfaits et on prendra la pression standard $P^0 = 1$ bar, la constante des gaz parfaits $R = 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1}, le nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} et la constante de Faraday $F = 96500$ C.mol^{-1}. La constante d'autoprotolyse de l'eau à 300 K est $K_e = 10^{-14}$.

I- La réaction de synthèse de la vapeur d'eau

La réaction de synthèse de l'eau, qui intervient dans le modèle le plus simple de pile à combustible, est tout d'abord envisagée en phase gazeuse. Dans certaines conditions, cette réaction présente un caractère explosif, ce qui peut susciter des craintes en terme de sécurité pour le développement des piles à combustible. L'équation de la réaction est la suivante :

$$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(g)} \qquad \textbf{(1)}$$

avec $\Delta_rH_1^0(300\ K) = -493\ kJ.mol^{-1}$ et $\Delta_rS_1^0(300\ K) = -110\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

On donne les expressions suivantes des capacités calorifiques molaires standard :

$$C_p^0(O_{2(g)}) = 34{,}6 + 1{,}09.10^{-3}\ T\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

$$C_p^0(H_{2(g)}) = 27{,}7 + 2{,}59.10^{-3}\ T\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

$$C_p^0(H_2O_{(g)}) = 29{,}6 + 11{,}4.10^{-3}\ T\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

I-1 Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 1000 K, $\Delta_rH_1^0(1000\ K)$.

I-2 Quelle erreur relative sur $\Delta_rH_1^0(1000\ K)$ commet-on dans le cadre de l'approximation d'Ellingham compte tenu des valeurs données dans l'énoncé ? Conclure.

On adoptera l'approximation d'Ellingham pour toute la suite du problème, avec :

$$\Delta_rG_1^0(T) = -493 + 0{,}11.T\ (kJ.mol^{-1})$$

Compte tenu de la très forte exothermicité de la réaction **(1)**, un mélange de dihydrogène et de dioxygène ne peut subsister que dans des conditions métastables. Lorsqu'un tel mélange est enfermé dans une enceinte, la réaction **(1)** peut devenir explosive selon les conditions de pression et de température : c'est typiquement le cas lorsque la température est comprise entre 400°C et 600°C. On se propose dans la suite d'étudier un mécanisme cinétique de formation de la vapeur d'eau, proposé par Hinshelwood, et valable dans le domaine des plus basses pressions.

I-3 Pourquoi l'équation bilan de synthèse de l'eau **(1)** ne décrit-elle pas un processus élémentaire ?

I-4 Le mécanisme proposé par Hinshelwood pour un mélange en proportions stœchiométriques de dihydrogène et de dioxygène contenu dans une enceinte à la pression totale P est :

(i) $H_2 + p \xrightarrow{k_1} 2H^\bullet + p$ $\qquad v_1 = k_1\,[H_2]$

(ii) $H^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_2} HO^\bullet + {}^\bullet O^\bullet$

(iii) ${}^\bullet O^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_3} HO^\bullet + H^\bullet$

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

(v) $H^\bullet + p \xrightarrow{k_5} H_{paroi}$ $\qquad v_5 = k_5\,[H^\bullet]$

(vi) $HO^\bullet + p \xrightarrow{k_6} HO_{paroi}$ $\qquad v_6 = k_6\,[HO^\bullet]$

p désigne un site actif de la paroi de l'enceinte et k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6 sont les constantes de vitesse associées à chacun des processus élémentaires écrits ci-dessus ; les constantes k_1, k_5 et k_6 dépendent notamment des caractéristiques de l'enceinte.
Les réactions (v) et (vi) aboutissent à l'adsorption des radicaux sur les parois de l'enceinte.

I-4.a A quel type de mécanisme correspond le modèle cinétique proposé par Hinshelwood ? Nommer les phases caractéristiques de ce mécanisme en précisant les processus élémentaires qui s'y réfèrent.

I-4.b Pourquoi ce mécanisme est-il qualifié de divergent ?

I-5 On fera dans toute la suite l'hypothèse que l'ordre de réaction de chaque processus élémentaire s'identifie à la molécularité.

I-5.a A la vitesse de quel processus élémentaire du mécanisme s'identifie la vitesse υ de formation de la vapeur d'eau ? Donner son expression en fonction des concentrations des espèces intervenant dans ce processus.

I-5.b Appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour chacun des radicaux et en déduire l'expression de $[HO^{\bullet}]$ en fonction de k_1, k_2, k_4, k_5, k_6, $[O_2]$ et $[H_2]$.

I-5.c Exprimer la vitesse υ de formation de l'eau en fonction des constantes cinétiques du mécanisme et des concentrations en réactifs.

I-6 On suppose un mélange initial de dioxygène et de dihydrogène en proportions stœchiométriques à la température T et sous la pression totale P. La vitesse υ de formation de l'eau à l'instant initial peut alors se mettre sous la forme :

$$v = \frac{\alpha P^3}{\beta + \gamma P - \delta P^2}$$

I-6.a Exprimer $[O_2]$ et $[H_2]$ en fonction de P à l'instant initial.

I-6.b Préciser les expressions de α, β, γ et δ en fonction des données du problème.

I-7 En fonction des paramètres introduits à la question précédente, donner la relation que vérifie la pression totale P_E correspondant à l'explosion du mélange de gaz. De quels paramètres physiques du problème dépend-elle ?

II- Propriétés électrochimiques de l'eau

Pour de faibles températures de fonctionnement, la pile à combustible conduit à la synthèse d'eau liquide. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier certaines des propriétés électrochimiques de l'eau liquide.

II-1 Par rapport à l'ESH, les potentiels standard des couples $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$ à 300 K sont respectivement :

$$E^0_{H^+/H_2} = 0 \text{ V et } E^0_{O_2/H_2O} = 1{,}23 \text{ V}$$

A 300 K, on prendra $\frac{RT\ln 10}{F} = 0{,}06\text{V}$.

II-1.a Donner les demi-équations redox correspondant aux couples $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$. Etablir les expressions des potentiels d'oxydoréduction associés à ces deux couples en fonction notamment des pressions partielles des constituants gazeux exprimées en bar.

II-1.b Comment s'écrit la demi-équation redox correspondant au couple $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ en milieu basique ? Donner l'expression de son potentiel redox en fonction du potentiel standard du couple $H_2O_{(\ell)}/H_{2(g)}$, $E^0_{H_2O/H_2}$.

II-1.c Déterminer $E^0_{H_2O/H_2}$.

II-2 On considère un litre d'eau désaérée initialement neutre sous $P = P^0$. Un fil de zinc pur y est introduit. On donne le potentiel standard suivant : $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ V.

II-2.a Quelles sont les valeurs des potentiels standard apparents des couples $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$, notés respectivement $E^{0*}_{H^+/H_2}$ et $E^{0*}_{O_2/H_2O}$, à pH = 7 ?

II-2.b Donner la réaction chimique qui est thermodynamiquement favorisée avec le fil de zinc. Quelle est sa constante d'équilibre à 300 K ? Conduit-elle à une évolution du pH de la solution ? Préciser le sens de cette évolution si c'est le cas.

II-3 On définit le seuil de corrosion du zinc par la concentration $[Zn^{2+}] = 10^{-6}$ mol.L^{-1}.

II-3.a Calculer le pH de la solution au seuil de corrosion.

II-3.b Quels sont alors les potentiels d'oxydoréduction de chacune des deux demi-équations redox impliquées dans la corrosion du zinc ?

II-3.c Tracer l'allure des courbes de polarisation intensité – potentiel (i = f(V)) relatives à chacune de ces deux demi-réactions dans l'hypothèse d'un système rapide et réversible.

II-4 En fait, l'introduction du fil de zinc pur dans la solution d'eau considérée ne conduit à aucune réaction visible. On donne quelques surtensions anodiques $\eta_a(O_2/H_2O)$ pour le couple $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$, et cathodiques $\eta_c(H_2O/H_2)$ pour le couple $H_2O_{(\ell)}/H_{2(g)}$:

	C (graphite)	Pt	Zn
$\eta_a(O_2/H_2O)$	1,6 V	0,5 V	0,7 V
$\eta_c(H_2O/H_2)$	– 0,5 V	– 0,1 V	– 0,8 V

II-4.a Que traduit l'existence des surtensions indiquées dans le tableau ci-dessus ?

II-4.b Expliquer l'absence de réaction observable pour le zinc dans l'eau. On dessinera pour cela l'allure des courbes de polarisation qu'il faudrait considérer au seuil de corrosion du zinc.

II-4.c Que se passe-t-il si le fil de zinc est mis en contact avec du graphite ? Même question avec du platine. Préciser le cas échéant où se produit le dégagement gazeux.

II-5 En solution, le zinc peut précipiter sous forme d'hydroxyde $Zn(OH)_2$, de couleur blanche : son produit de solubilité est $Ks = 10^{-16}$. On se place dans le cas où la réaction entre l'eau et le fil de zinc se produit.

II-5.a Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $Zn(OH)_2$ au cours de la corrosion du fil de zinc. Les approximations réalisées devront être vérifiées.

II-5.b Quel serait le rôle de cet hydroxyde dans l'évolution attendue du système ?

III- Principe d'une pile à combustible

Pour comprendre le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, nous allons considérer le modèle simple d'une cellule électrochimique composée de deux compartiments constitués d'une électrode en platine plongeant dans un électrolyte d'acide phosphorique (pH = 0), séparés par une jonction électrolytique supposée idéale. Un des compartiments est alimenté en continu par du dihydrogène tandis que l'autre est alimenté par du dioxygène.

III-1 Faire un schéma de principe de la pile à combustible décrite ci-dessus en indiquant le nom de chaque électrode ainsi que la réaction dont elle est le siège, la polarité de la pile, le sens conventionnel du courant et le sens de circulation des électrons.

III-2 Quel est le rôle de l'électrolyte et quelle est la réaction globale de fonctionnement de la pile ? On notera **(2)** cette réaction.

III-3 Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^0(T)$ de la réaction globale de fonctionnement de la pile en fonction de la température en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham. Pour cela, on s'appuiera sur l'expression de $\Delta_r G_1^0(T)$ indiquée à la question **I-2**, sachant que la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 373 K est $L_m = 41$ kJ.mol^{-1}.

III-4 Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu, de la température T et des pressions partielles P_{H_2} et P_{O_2} d'alimentation en gaz des électrodes.

De même, exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de $\Delta_r G_2^0(T)$, T, P_{H_2} et P_{O_2}.

Dans toute la suite du problème, on se place dans le cas où $P_{H_2} = P_{O_2} = 1$ bar.

III-5 Calculer la force électromotrice de la pile à T = 350 K.

III-6 Le rendement thermodynamique ρ de la pile est défini comme le rapport de l'énergie électrique δW_e échangée par le système sur l'énergie totale échangée avec le milieu extérieur :

$$\rho = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q}$$

III-6.a Appliquer le premier principe de la thermodynamique à la cellule en considérant le travail des forces de pression et le travail électrique. En déduire les expressions de dH et dG en fonction de P, S, T, V et δW_e dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible de la pile.

III-6.b Dans des conditions de fonctionnement réversible isotherme et isobare ($P = P^0$), exprimer ρ en fonction de dH et dG.

III-6.c Exprimer dH et dG en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r H_2^0$ et $\Delta_r G_2^0$ de la réaction globale de fonctionnement de la pile. En déduire l'expression de ρ en fonction de ces mêmes grandeurs.

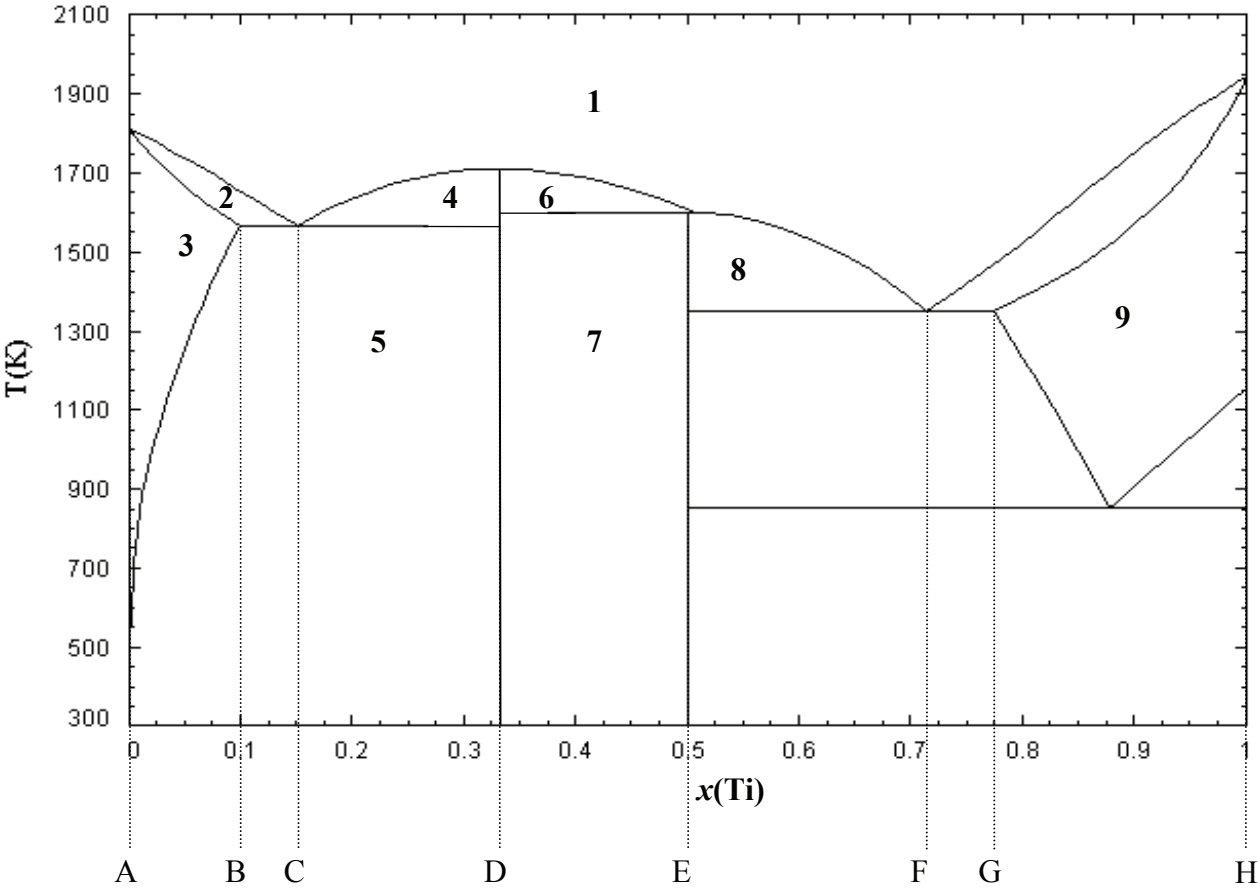
III-6.d Calculer ρ à T = 350 K.

III-7 Le rendement global d'une pile à combustible est bien inférieur au rendement thermodynamique (d'un facteur ½ environ). On considère ainsi un dispositif de piles à combustible capable de délivrer une tension de 0,7 V à T = 350 K et $P = P^0$.

Quel est le volume de dihydrogène consommé pendant 1 h à puissance constante égale à 60 kW ?

III-8 Un des problèmes lié au développement des piles à combustibles utilisant du dihydrogène réside dans le stockage de ce combustible. Une des voies envisagées consiste à stocker réversiblement l'hydrogène en l'insérant dans des composés intermétalliques pour former des hydrures. Un cas simple de composé intermétallique présentant de telles propriétés d'insertion se rencontre dans le diagramme de phase entre le fer et le titane.

Un diagramme de phase isobare simplifié du système fer-titane est donné ci-dessous en fonction de la fraction molaire en titane, x(Ti), pour $P = P^0$.



Les domaines 3 et 9 décrivent des phénomènes de miscibilité partielle : ils correspondent à des solutions solides, notées $Fe_{1-x}Ti_x$ pour le domaine 3 et $Ti_{1-y}Fe_y$ pour le domaine 9. Le titane est de structure type hexagonal compact pour T < 1155 K (forme Ti_α) et cubique centré pour 1155 K < T < 1935 K (forme Ti_β).

III-8.a Quel qualificatif donnez-vous aux compositions D et E d'une part, et C, F d'autre part ?

III-8.b Déterminer les formules des composés correspondant aux points A, D, E et H.

III-8.c Déterminer les limites de solution solide x_ℓ du titane dans le fer (domaine 3) et y_ℓ du fer dans le titane (domaine 9).

III-8.d Donner les phases présentes dans les domaines 1, 2, 4, 5, 6, 7 et 8.

III-8.e Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique correspondant au refroidissement isobare ($P = P^0$) depuis 2000 K d'un mélange de composition D, d'un mélange de composition comprise entre D et E, et d'un mélange de composition H. On indiquera sur chaque partie des courbes la nature des phases présentes et on justifiera l'existence de ruptures de pente ou de paliers.

III-9 Un des composés intermétalliques du diagramme Fe-Ti présente de bonnes propriétés de stockage de l'hydrogène. Sa structure est cubique : le fer occupe les sommets de la maille et le titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont situés au milieu de chaque arête et de chaque face.

III-9.a Représenter la structure de ce composé intermétallique. Quelle est sa composition ? Quel est le nombre total de sites octaédriques par maille ?

III-9.b Combien de types de sites interstitiels de géométrie octaédrique peut-on distinguer si l'on tient compte de la nature des atomes aux sommets pour les différencier ? Quels sont leurs nombres respectifs par maille ?

III-9.c Faire un schéma de chaque type de site octaédrique. Pour chacun de ces types de site, établir les expressions des principales distances des sommets au centre de l'octaèdre, et reporter ces distances dans les schémas faits précédemment.

III-9.d Sachant que les rayons atomiques du fer et du titane sont respectivement $r_{Fe} = 124$ pm et $r_{Ti} = 145$ pm, calculer le paramètre de maille idéal **a** de l'intermétallique considéré.

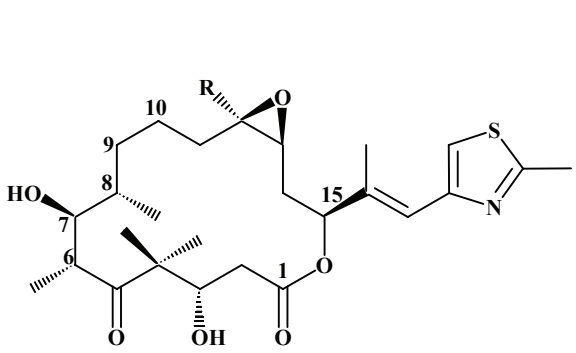
III-9.e L'hydrogène, de rayon atomique 37 pm, occupe un des types de site octaédrique de la structure. Justifier le type de site qui vous semble le plus apte à l'insertion d'hydrogène en considérant une déformation minimale de la maille lors de l'insertion.

III-9.f Quelle est la formule de l'hydrure idéal correspondant à l'occupation totale d'un des types de site octaédrique ? En terme de stockage, à quel volume molaire équivalent de dihydrogène cette composition correspond-elle ? Quelle pression faudrait-il appliquer à un gaz de dihydrogène pour atteindre ce volume molaire à 300 K ?

Partie B

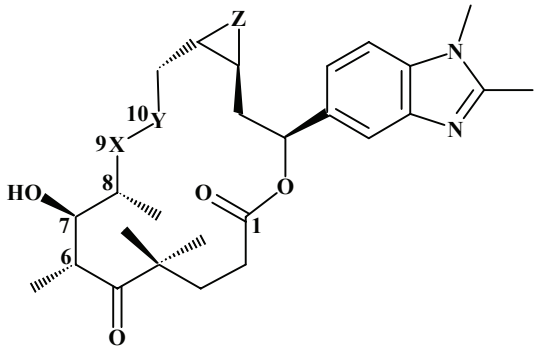
Synthèse totale d'épothilones hypermodifiées

Durant la dernière décade, une variété de produits naturels a été identifiée pour lutter contre la croissance des cellules cancéreuses en agissant sur la stabilisation des microtubules. Ces composés se comportent comme les anticancéreux commerciaux bien connus, le Taxol et le Taxotère. Les plus étudiés sont des composés bactériens naturels, les épothilones **A** et **B** (Figure 1). La synthèse d'analogues très modifiés tels que **1, 2, 3** semble intéressante pour la recherche de molécules plus efficaces. Diverses stratégies de synthèse ont été élaborées.



épothilone **A :** R = H

épothilone **B** : R = CH_3



1- X-Y : CH_2-CH_2 ; Z = CH_2
2- X-Y : (*E*)-CH=CH ; Z = CH_2
3- X-Y : CH_2-CH_2 ; Z = O

Figure 1

Les auteurs (*Organic Letters* **2008**, *10*, 1183-1186) proposent pour les structures **1** et **2** l'analyse rétrosynthétique suivante (Figure 2) :

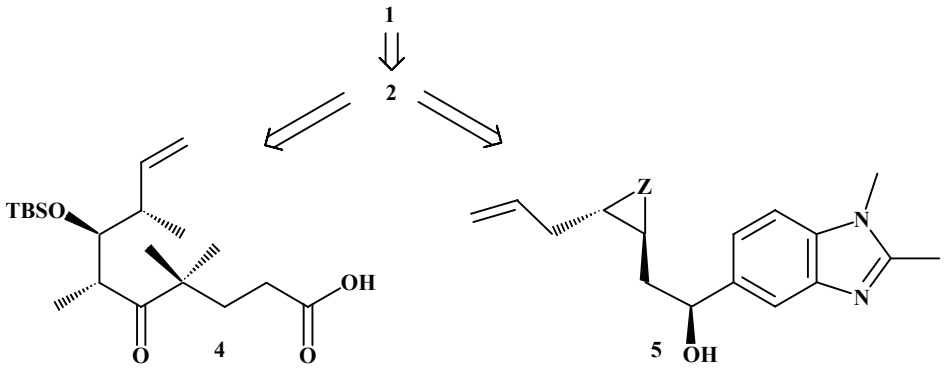


Figure 2

Nous nous proposons d'étudier dans ce problème la synthèse des fragments **4** et **5** puis celle de l'épothilone **2**.

I- Synthèse du fragment 4

La rétrosynthèse du fragment **4** est présentée dans le Schéma 1:

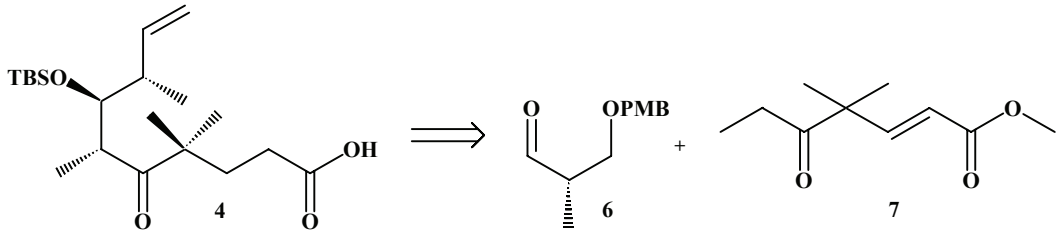


Schéma 1

L'aldéhyde **6** est préparé en plusieurs étapes à partir de l'ester commercial **9**, appelé ester de Roche (Schéma 2).

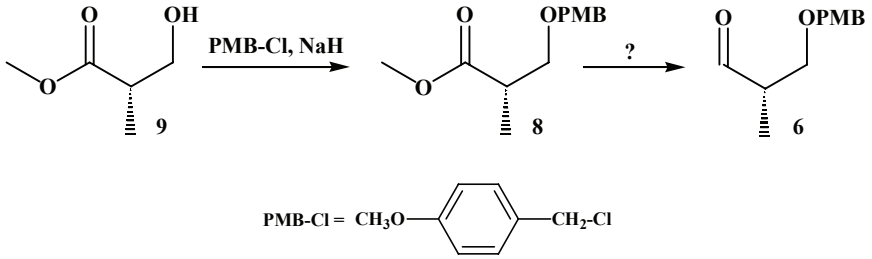


Schéma 2

I-1 Ecrire l'équation-bilan des différentes étapes de la réaction de l'ester **9** avec le chlorure de *para* méthoxybenzyle (PMB-Cl) et préciser le mécanisme de la deuxième étape. Pourquoi faut-il introduire ce groupe en début de synthèse totale ?

I-2 Proposer une suite de réactions permettant de transformer l'ester de Roche modifié **8** en composé **6**. Pour chacune des étapes, préciser les réactifs nécessaires.

Le composé **7** est traité par du diisopropylamidure de lithium noté LDA (préparé par action du lithium sur la diisopropylamine) dans le tétrahydrofurane (THF) à basse température. Le composé **6** est additionné sur l'intermédiaire **A** formé pour conduire au composé **10** en plusieurs étapes présentées dans le Schéma 3 :

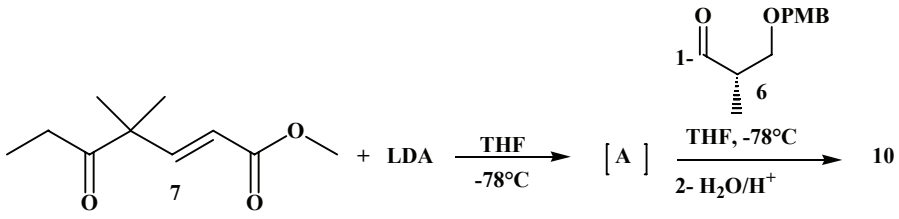


Schéma 3

I-3 A quelle classe d'amine appartient la diisopropylamine ? Représenter la structure du diisopropylamidure de lithium autour de l'atome d'azote d'après la théorie VSEPR.

I-4 Nommer les fonctions présentes dans le composé **7**. Donner la stéréochimie de la double liaison. Quelle particularité présente-t-elle ?

I-5 Ecrire la structure de l'intermédiaire **A** formé.

I-6 Donner le mécanisme de la réaction de **A** avec l'aldéhyde **6**. Quel est le nom de cette réaction ?

I-7 Combien d'atomes de carbone asymétriques sont créés dans la réaction ? Combien d'isomères de configuration sont susceptibles de se former ? Les représenter sous forme simplifiée et préciser l'isomère majoritaire **10**.

I-8 Quelle relation stéréochimique existe entre ces composés ? Est-il possible de les séparer ? Par quelle(s) méthode(s) ? Justifier votre réponse.

Le composé **10** est ensuite transformé en plusieurs étapes en acide **4**.
La fonction alcool de l'isomère majoritaire **10** est protégée par le groupe terbutyldiméthylsilyle (TBS), la double liaison est réduite et enfin la fonction alcool primaire est déprotégée spécifiquement. Le composé **11** obtenu est ensuite transformé en 3 étapes en acide **4** (Schéma 4).

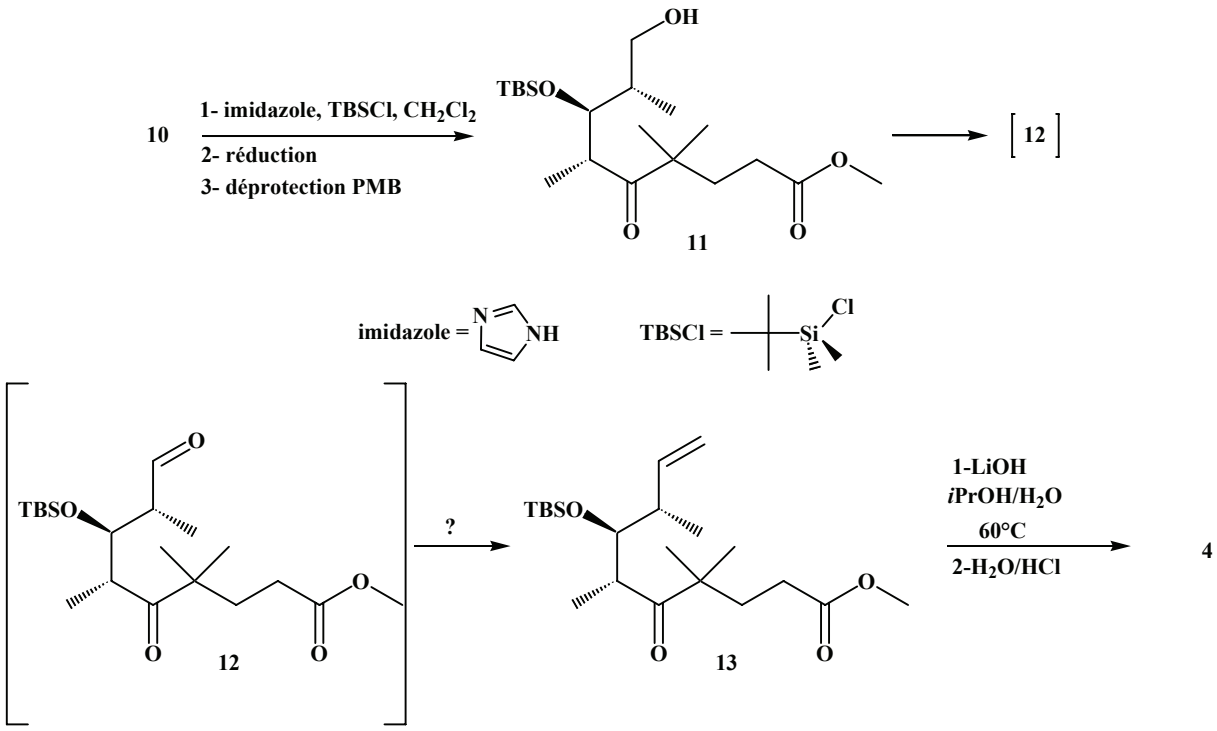


Schéma 4

I-9 Sachant que le silicium présente des propriétés identiques à celles du carbone, quel type de réaction est mise en jeu dans la première étape de la formation du composé **11** ?

I-10 Proposer un réactif spécifique pour réduire la double liaison du composé **10**. Ecrire le schéma mécanistique de cette réduction.

I-11 Proposer différents réactifs permettant la transformation d'un alcool en aldéhyde et d'un alcool en acide.

Une petite quantité d'aldéhyde **12** (Figure 3) est isolée afin de l'identifier.

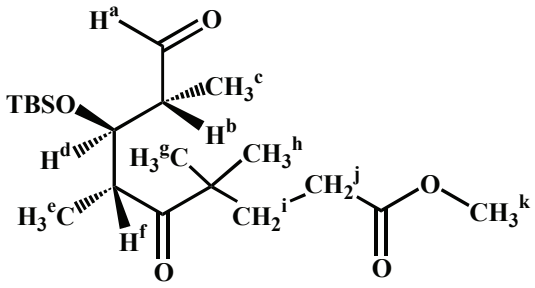


Figure 3

* Une chromatographie sur couche mince (gel de silice 60 F_{254}) effectuée dans un mélange hexane/acétate d'éthyle dans les proportions 5/1 donne : $R_f = 0,30$.
* Le spectre infra rouge du produit pur présente les bandes caractéristiques suivantes : 1740 cm^{-1}, 1720 cm^{-1}, 1715 cm^{-1}.
* Le spectre RMN ^1H (400 MHz) enregistré dans $CDCl_3$ présente les signaux figurants dans le tableau suivant (certains signaux ne sont pas donnés) :

δ (ppm)	Multiplicité	Couplage (Hz)	Intégration
1,13	d	7,10	3
1,14	s		3
1,16	d	7,10	3
1,21	s		3
1,95-1,77	m		2
2,22-2,21	m		2
3,67	s		3
4,16-4,10	m		1
9,72	d	2,09	1

I-12 Donner la définition de R_f. Quel est le rôle du mélange de solvants hexane-acétate d'éthyle ? Préciser la polarité de chacun des solvants et proposer une explication pour les proportions utilisées par les auteurs.

I-13 Expliquer qualitativement pourquoi on observe des bandes et non pas des raies dans un spectre infra rouge. En attribuant les différentes bandes caractéristiques, montrer que le spectre infra rouge est en accord avec la formule de **12**.

I-14 En utilisant les notations de la Figure 3 pour chaque atome d'hydrogène, proposer une attribution pour chacun des protons de l'aldéhyde **12** aux signaux correspondants (présenter impérativement vos résultats sous forme de tableau). Justifier la multiplicité des signaux.

I-15 Quel réactif est nécessaire pour préparer le composé **13** à partir de **12** ? Préciser les étapes de préparation de ce réactif et donner l'équation-bilan de sa réaction avec le composé **13**.

I-16 Comment appelle-t-on la réaction de formation de **4** à partir de **13** ? Ecrire le mécanisme en utilisant une représentation simplifiée de la molécule. Pourquoi ce mélange de solvants est-il utilisé ?

I-17 Combien d'atomes de carbone asymétriques présente l'acide **4** ? Donner la configuration absolue de chacun d'eux en justifiant votre réponse.

I-18 Les auteurs donnent pour l'acide **4** : $[\alpha]_D^{25} = - 8,57$ (c 0,7, $CHCl_3$). Donner le nom du symbole $[\alpha]_D^{25}$. Préciser le principe de sa détermination. Quelle est l'utilité de cette donnée ?

II- Synthèse du fragment 5

La synthèse du fragment **5** a pour point de départ l'aldéhyde **B** préparé en 5 étapes à partir de l'acide 4-fluoro-3-nitrobenzoïque commercial. La première étape est une réaction d'alkylation de la fonction aldéhyde qui introduit un groupement allyle -CH_2-CH=CH_2. Pour ce faire, les auteurs utilisent le réactif **C**, mis au point par H.C. Brown, le *B*-allyl-bis(isopinocamphyl)borane ($(Ipc)_2B$-CH_2-CH=CH_2). Après protection, le composé **14** formé est transformé en 3 étapes en alcool **17**. Celui-ci subit plusieurs réactions qui ne seront pas décrites pour donner le fragment **5**.

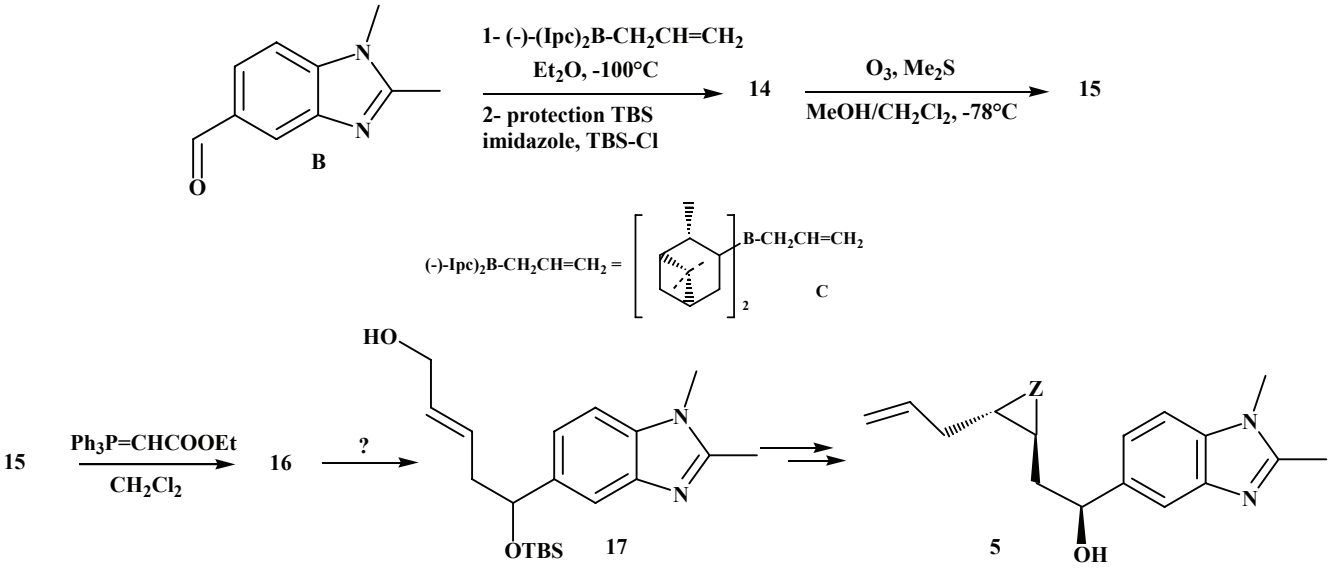


Schéma 5

II-1 Donner la définition d'un composé aromatique. L'imidazole utilisé dans la synthèse du fragment **4** (voir Schéma 4) est-il aromatique ? Justifier votre réponse.

II-2 Représenter la formule semi-développée de l'acide 4-fluoro-3-nitrobenzoïque.

II-3 Décrire les conditions expérimentales nécessaires pour préparer l'acide 3-nitrobenzoïque à partir de l'acide benzoïque. A quel type de réaction appartient cette synthèse ? Donner le mécanisme de la réaction et justifier la position du groupe nitro sur le cycle.

II-4 En absence du composé **C**, proposer un réactif permettant d'effectuer la réaction d'alkylation. Décrire sa préparation en précisant le montage utilisé et les précautions nécessaires. Combien de stéréoisomères sont formés dans ce cas ? Les dessiner. Le produit obtenu présente-t-il une activité optique ?

II-5 Le composé **14** avec la configuration *S* se forme majoritairement par action du composé **C**. Quelle est la formule semi-développée de **14** et la sélectivité de la réaction ?

II-6 Donner les formules semi-développées de **15** et **16** et nommer chacune des réactions mises en jeu.

II-7 Proposer des conditions expérimentales pour transformer **16** en **17**.

Les auteurs synthétisent le composé cyclisé, l'épothilone modifiée **2** à partir de **4** et **5** en trois étapes.

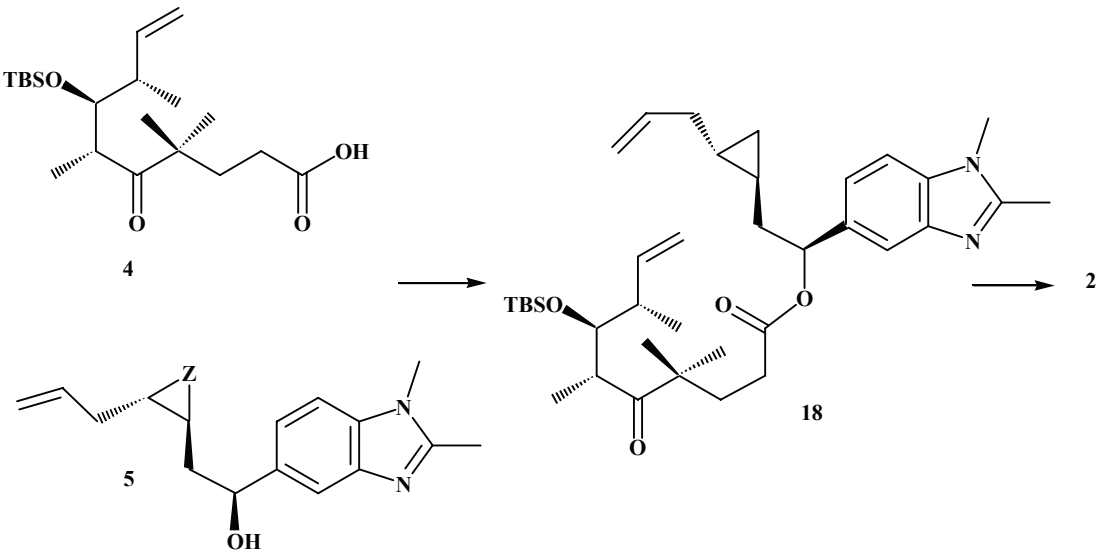


Schéma 6

II-8 Décrire les conditions expérimentales permettant d'obtenir avec un bon rendement le composé **18** (Schéma 6). Quel est le nom de cette réaction ?

La cyclisation de **18** est réalisée grâce à une réaction très développée actuellement, la métathèse avec le catalyseur de Grubbs (prix Nobel 2005).

Données spectrales

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques

protons	C**H$_3$**-C-	-C**H$_2$**-CH$_2$-	-C**H$_2$**-CO-	R-COOC**H**-	-C**H**-O-	-C**H$_2$**-OR	R-C**H**O
δ (ppm)	0,9-1,3	1,55-2,10	2,0-3,0	3,5-4,5	3,5-4,5	4,7-6,2	9,5-10,2

INFRA ROUGE : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels :

Groupe fonctionnel	**C=O ester saturé**	**C=O aldéhyde**	**C=O cétone**	**C=O acide**	**C=O aldéhyde conjugué**	**C=C alcène**
ν (cm^{-1})	1735-1750	1720-1740	1705-1725	1700-1720	1700-1720	1640-1690

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

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Courbes courant-potentiel
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires

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