Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2010, filière PC

Chimie 2

Ce que traite le sujet

- Partie A, I : pyrométallurgie du nickel
- Partie A, II : solutions solides
- Partie A, III : dépôt électrochimique de nickel
- Partie B : synthèse totale de la 11-acétoxy-4-déoxyasbestinine

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/2010/chimie2

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

Les calculatrices sont interdites

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 métallurgie, qui s'intéresse à l'élaboration et aux propriétés des métaux, constitue probablement la branche la plus ancienne des sciences des matériaux : on situe son éclosion avec l'âge du cuivre. La première des préoccupations de l'homme fut alors de maîtriser la fabrication et la mise en forme des métaux, tout d'abord par des techniques rudimentaires de fonderie.
Dans cette partie, nous aborderons différents aspects de la préparation et des propriétés thermodynamiques des métaux en prenant pour exemple le nickel. Ce métal, utilisé depuis très longtemps, fut isolé et découvert par Axel Frederik Cronstedt en 1751. Il intervient aujourd'hui dans de très nombreux alliages technologiques caractérisés par des coefficients de dilatation très faibles (cas des alliages Fe-Ni comme l'invar) ou encore une très bonne résistance à la corrosion (cas des alliages cupronickel). Il reste néanmoins un métal cher dont le record de cotation boursière a atteint plus de 54 $ le kilogramme en mai 2007.

I- La pyrométallurgie du nickel

La production du nickel provient de deux types de minerais : d'une part des minerais sulfurés (65 % de la production mondiale) et d'autre part des minerais oxydés. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier le prototype le plus simple d'oxyde stoechiométrique en nickel : NiO. L'obtention du métal implique alors une réduction du minerai.

La réaction de corrosion (ou d'oxydation) du nickel est donnée par l'équation suivante :

$$2\ Ni_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ NiO_{(s)} \qquad \textbf{(1)} \qquad \text{avec } \Delta_r G_1^0(T) = -490 + 0{,}19.T \ \text{kJ.mol}^{-1}$$

Les températures de fusion sous $P^0 = 1$ bar des deux solides sont d'une part $T_f(Ni) = 1728$ K et d'autre part $T_f(NiO) = 2257$ K.

I-1 Donner l'expression de la pression partielle en oxygène à l'équilibre $P(O_2)_{eq}$ de la réaction **(1)** en fonction de T et de $\Delta_r G_1^0(T)$. Quel nom porte cette pression partielle d'équilibre ?

I-2 Comment s'exprime l'affinité A(T) de la réaction **(1)** en fonction notamment de $\Delta_r G_1^0(T)$ et de la pression partielle en oxygène $P(O_2)$?

En déduire les sens d'évolution de la réaction **(1)** en fonction de $P(O_2)$.

I-3 A 300 K, l'application numérique donne $P(O_2)_{eq} = 4.10^{-76}$ bar. Quelle est l'évolution attendue d'un barreau de nickel exposé dans ces conditions à l'air ? Ce phénomène n'est pas observé : proposer une explication.

On envisage la réduction de NiO par le monoxyde de carbone pour une température comprise entre 1000 K et 1700 K. Le couple CO/CO_2 est décrit par l'équation suivante :

$$2\ CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)} \qquad \textbf{(2)} \qquad \text{avec } \Delta_r G_2^0(T) = -570 + 0{,}17.T \ \text{kJ.mol}^{-1}$$

Les gaz sont supposés parfaits.

I-4 Ecrire l'équation de réduction de NiO par le monoxyde de carbone que l'on notera **(3)** : le coefficient stoechiométrique de NiO pour cette équation sera pris égal à 1.

I-5 Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^0(T)$ de la réaction **(3)** en fonction de $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$.

I-6 Quelle est la variance de l'équilibre **(3)** ? Que peut-on déduire de cette valeur ?

I-7 Soit α le rapport des pressions partielles de gaz défini comme $\alpha = P(CO)/P(CO_2)$. Donner l'expression de ce rapport à l'équilibre α_{eq} en fonction de $\Delta_r G_3^0(T)$ et de T.

I-8 Quelle relation doit satisfaire α pour que la réaction **(3)** se déplace dans le sens de la réduction de NiO ?

Le monoxyde de carbone est produit par la mise en présence de graphite et de dioxyde de carbone selon la réaction :

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} = 2\ CO_{(g)} \qquad \textbf{(4)} \qquad \text{avec } \Delta_r G_4^0(T) = 170 - 0{,}18.T \ \text{kJ.mol}^{-1}$$

I-9 A-t-on intérêt à réaliser la réaction **(4)** à basse ou haute température pour favoriser la production de monoxyde de carbone ? Justifier.

I-10 Quelle est la variance de l'équilibre **(4)** ?

I-11 On introduit de façon isotherme et isobare une quantité dn de moles de monoxyde de carbone dans le système décrit par la réaction **(4)**. Etablir l'expression de la variation d'affinité dA liée à cette perturbation en fonction de T, de dn, du nombre de moles n_{CO} de monoxyde de carbone, et de la fraction molaire x_{CO} en CO. En déduire le sens d'évolution du système.

On introduit dans le même réacteur à T = 1000 K, $NiO_{(s)}$, $C_{(s)}$ et $CO_{2(g)}$. $NiO_{(s)}$ et $C_{(s)}$ ne sont pas en contact si bien qu'aucune réaction n'est possible entre ces deux solides.

I-12 Justifier que les deux équilibres **(3)** et **(4)** peuvent se produire simultanément dans le réacteur.

I-13 Déterminer l'expression de la pression totale de gaz P_{eq} attendue à l'équilibre en fonction des constantes K_3^0 et K_4^0 des équilibres **(3)** et **(4)**.

I-14 L'application numérique donne à 1000 K : P_{eq} = 55,8 GPa. Pour des raisons de sécurité, la pression totale de l'enceinte est maintenue inférieure à P_{eq} en évacuant régulièrement du gaz de l'enceinte à T = 1000 K. Est-ce favorable ou non à une plus grande réduction de NiO ? Justifier.

II- Approche thermodynamique des solutions solides

Le plus souvent les procédés d'élaboration pyrométallurgiques conduisent à des métaux contenant des impuretés avec lesquelles peuvent se former des solutions solides. Cette partie propose une première approche thermodynamique des propriétés des solutions solides.

On considère dans toute cette partie le cas d'**une mole d'un alliage formé par la solution solide entre n_A mole de A et n_B mole de B, soit $n_A + n_B = 1$**.

Enthalpie libre d'un mélange binaire

II-1 L'enthalpie libre est-elle une grandeur intensive ou extensive ? Donner trois autres exemples de fonctions et/ou variables d'état du même type.

II-2 Rappeler la définition du potentiel chimique μ_A de l'espèce A en fonction de l'enthalpie libre G du système fermé constitué de n_A mole de A et n_B mole de B.

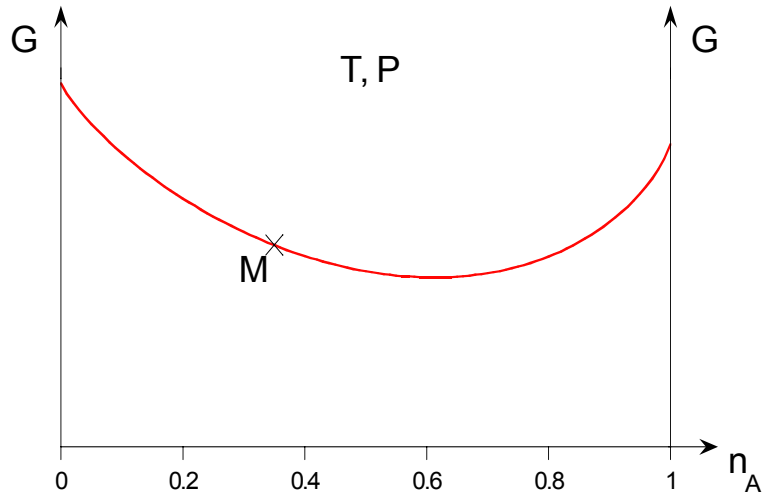
Comment s'exprime G en fonction des potentiels chimiques des 2 espèces ?

Donner l'expression de l'identité thermodynamique donnant la différentielle de G, notée dG, pour ce système binaire fermé en fonction des variables P, T, et des quantités de matière n_A et n_B.

II-3 Dans le cas du système fermé décrit ci-dessus et à T et P constantes, démontrer que

$$\mu_A = G + (1 - n_A)\frac{dG}{dn_A} \text{ et } \mu_B = G - n_A \frac{dG}{dn_A}$$

II-4 Reproduire sur votre feuille l'allure de $G = f(n_A)$ (à T et P constants) donnée ci-dessous. Proposer une méthode de détermination graphique de μ_A et μ_B : l'illustrer sur la courbe $G = f(n_A)$ pour un paramètre de composition n_A quelconque (point M).



Grandeur de mélange et solutions solides idéales

On appelle **grandeur de mélange ΔX_m**, la variation de la grandeur X lors de la formation isobare et isotherme d'une solution à partir des composés pris purs dans leur état le plus stable. Dans le cas d'une mole de solution solide où A et B sont solides dans leur état pur standard, ΔX_m s'identifie à la variation de X pour la réaction suivante :

$$n_A\ A_{(s)} + n_B\ B_{(s)} = (A_{n_A} B_{n_B})_{(s)}$$

II-5 Soit μ_A^* et μ_B^* les potentiels chimiques des corps purs. Exprimer ΔG_m en fonction de l'enthalpie libre de la solution solide G, μ_A^*, μ_B^* et n_A.

II-6 Déterminer l'expression de ΔG_m en fonction de la température, de n_A et des activités a_A et a_B des espèces A et B dans la solution.

II-7 Que devient l'expression précédente de ΔG_m dans le cas d'une solution idéale ?

Pour $n_A = 0$ et $n_A = 1$, calculer ΔG_m et déterminer les pentes des tangentes à la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$.

Quelle est la valeur de n_A pour laquelle ΔG_m est extremum ?

II-8 En déduire l'allure de la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$ dans le cas d'une solution idéale et justifier pourquoi il est difficile d'obtenir des matériaux de très haute pureté.

En vous aidant des questions II-5 et II-3, préciser les grandeurs qui peuvent être déterminées à partir de la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$ par une exploitation graphique analogue à celle développée à la question II-4.

L'enthalpie ΔH_m et l'entropie ΔS_m de mélange sont reliées à l'enthalpie libre de mélange par la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\ \Delta S_m$$

II-9 Déterminer les expressions de ΔS_m et ΔH_m dans le cas d'une solution idéale.

Quelle est la valeur de n_A pour laquelle ΔS_m est extremum ? S'agit-il d'un minimum ou d'un maximum ? Commenter.

II-10 On considère une solution solide où A et B pris purs cristallisent dans le système cubique avec Z atomes par maille : leurs paramètres de maille sont respectivement c_A et c_B à l'état pur.

II-10.a Calculer le volume de mélange ΔV_m associé à la formation de la solution solide supposée idéale, sachant que : $\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P} \right)_{T,n_A}$

II-10.b En déduire une relation entre le paramètre de maille c de la solution solide, c_A et c_B.

Sachant que $c_B = (1+\varepsilon)c_A$ avec $\varepsilon << 1$, on admettra que la relation précédente permet de démontrer la loi de Végard qui stipule une évolution linéaire du paramètre de maille c de la solution solide entre c_A et c_B en fonction du paramètre de composition de l'alliage n_A.

Le système nickel - cuivre est un exemple quasi-parfait de solution idéale. Le nickel cristallise dans le système cubique en formant un empilement c.f.c. (cubique à faces centrées).

II-11 Représenter la maille du nickel pur. Donner le nombre d'atomes par maille Z et la coordinence N des atomes de nickel.

II-12 Les rayons du nickel et du cuivre sont respectivement r_{Ni} = 125 pm et r_{Cu} = 128 pm. Est-ce que ces deux métaux conduisent à des solutions solides de substitution ou d'insertion ? Justifier.

II-13 Quel est selon vous le type structural du cuivre pur ? Justifier.

II-14 On considère une mole de solution solide constituée de n_{Ni} mole de Ni et n_{Cu} mole de Cu, et on note c le paramètre de maille de la solution solide. En attribuant un rayon moyen aux atomes de la solution solide, qui tient compte de la composition de l'alliage, déterminer la relation entre c, n_{Ni} et les paramètres de maille c_{Ni} et c_{Cu} des corps purs Ni et Cu. Ce résultat constitue la loi de Végard.

III- Procédé de dépôt électrochimique

Les procédés électrochimiques peuvent être mis en jeu pour la purification des métaux : c'est le cas notamment de la méthode dite d'anode soluble. L'électrochimie peut également être mise à profit pour lutter contre la corrosion : par exemple, un métal comme le fer peut être recouvert par un dépôt d'un métal plus noble comme le nickel. Ce procédé, appelé nickelage électrochimique, fait l'objet de cette partie du problème.

On se place à **T = 298 K et P = P^0 = 1 bar**.

On donne les potentiels standard des couples suivants à 298 K par rapport à l'ESH (Electrode Standard Hydrogène) :

	$H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$	$Ni^{2+}_{(aq)}/Ni_{(s)}$	$Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$	$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
E^0 (V)	0	1,23	– 0,25	– 0,43	2,01

Les ions SO_4^{2-} ne sont pas électro-actifs pour la réduction dans les solutions aqueuses envisagées dans ce problème.

On rappelle que la première acidité de H_2SO_4 est forte dans l'eau, alors que sa deuxième acidité est décrite par la constante $K_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 10^{-2}$.

Enfin, on prendra $\frac{RT\ln 10}{F} = 0{,}06\ V$ et pour constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

III-1 Un litre de solution de concentration $c_0 = [Ni^{2+}] = 0{,}1\ mol.L^{-1}$ est obtenu en ajoutant à un litre d'eau pure et neutre 0,1 mol. de $NiSO_4$ sans variation de volume : ce sel est totalement soluble dans l'eau. Montrer que cette préparation ne conduit pas à une variation de pH. Pour cela, vous pourrez notamment vous appuyer sur des considérations d'électroneutralité et de conservation de la matière.

III-2 Les ions Ni^{2+} peuvent précipiter sous la forme de l'espèce neutre hydroxyde.

III-2.a Donner l'équation de précipitation de cet hydroxyde.

III-2.b Le produit de solubilité de l'hydroxyde de nickel (II) est $K_s = 10^{-15}$. En déduire la valeur de la solubilité du nickel au pH de la solution préparée à la question III-1.

III-2.c Quel moyen peut être utilisé pour augmenter la solubilité de l'ion Ni^{2+} en solution aqueuse ?

III-3 La solution préparée à la question III-1 est acidifiée jusqu'à un pH = 4 par addition, supposée sans variation de volume, d'acide sulfurique pur. Quelle quantité d'acide faut-il ajouter pour réaliser cette opération ?

III-4 Un électrolyseur est utilisé pour réaliser un dépôt de nickel sur une lame de fer à partir de la solution d'ions Ni^{2+} préparée ci-dessus. Faire un schéma de principe de l'électrolyseur dans le cas d'une contre-électrode en Pt à la lame de fer. Indiquer sur ce schéma l'anode et la cathode en précisant la polarité.

III-5 Donner les demi-équations redox des réactions envisageables à chacune des électrodes.

Quels sont leurs potentiels standard apparents E^{0*} à pH = 4 ? On rappelle que le potentiel standard apparent est la valeur du potentiel de Nernst lorsque l'activité de tous les constituants autres que les ions H^+ est égale à 1.

III-6 Tracer l'allure des courbes de polarisation intensité – potentiel ($i = f(V_{/ESH})$) pour chacune des réactions considérées à la question précédente en supposant tout d'abord les systèmes rapides. Pour chaque couple, on assimilera le potentiel d'équilibre et le potentiel standard apparent. On se placera dans le cadre de cette hypothèse pour toute la suite.

Des surtensions anodiques et cathodiques sont en réalité observées et elles n'excèdent pas en valeur absolue 0,5 V. Ainsi, lors de l'électrolyse, une des électrodes se trouve être le siège de deux réactions concurrentes.

III-7 Quelles sont les réactions qui se produisent effectivement aux électrodes ?

En déduire la réaction bilan associée à la formation du dépôt de nickel.

III-8 Le potentiel de l'électrode où se produit la réduction des ions Ni^{2+} est mesuré en cours d'électrolyse à – 0,65 V. Décrire un montage permettant de mesurer ce potentiel d'électrode.

Quelle est la surtension η_{Ni} associée à la réduction des ions Ni^{2+} ? Que pouvez-vous en déduire de la surtension d'électrode associée à la réaction concurrente de celle de réduction des ions Ni^{2+} ?

La vitesse de dépôt du nickel, notée ϑ_{Ni}, supposée constante, est définie comme la variation d'épaisseur e du dépôt sur l'électrode de fer en fonction du temps. L'intensité du courant I utile à la formation de ce dépôt ne représente qu'une fraction τ du courant total d'électrolyse I_T : τ définit le rendement de dépôt du nickel.

III-9 Déterminer l'expression littérale de ϑ_{Ni} en fonction de I, de la masse molaire de nickel M(Ni), de sa masse volumique ρ(Ni), de la constante de Faraday F et de la surface S de l'électrode en fer.

III-10 L'augmentation progressive du courant total d'électrolyse I_T conduit aux observations suivantes :

- tout d'abord τ augmente avec le courant
- pour de fortes intensités I_T, on observe une chute du rendement de dépôt.

Commenter chacune de ces observations en vous appuyant sur une analyse des courbes de polarisation, limitées aux réactions se produisant sur la lame de fer.

Partie B

Les C2-C11 cembranoides cyclisés sont des métabolites secondaires d'une variété de coraux qui incluent les asbestinines, les eunicellines, les briarellines et les sarcodictines.
Plusieurs synthèses totales de ces composés ont été réalisées ces dernières années. Nous allons nous intéresser à la synthèse d'une asbestinine, la 11-acétoxy-4-déoxyasbestinine, mise au point par M.T. Crimmins (*J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1649-1660). La rétrosynthèse est présentée dans le Schéma 1. Elle aboutit à l'éther de benzyl et de glycidol ou époxy alcool protégé **4**.

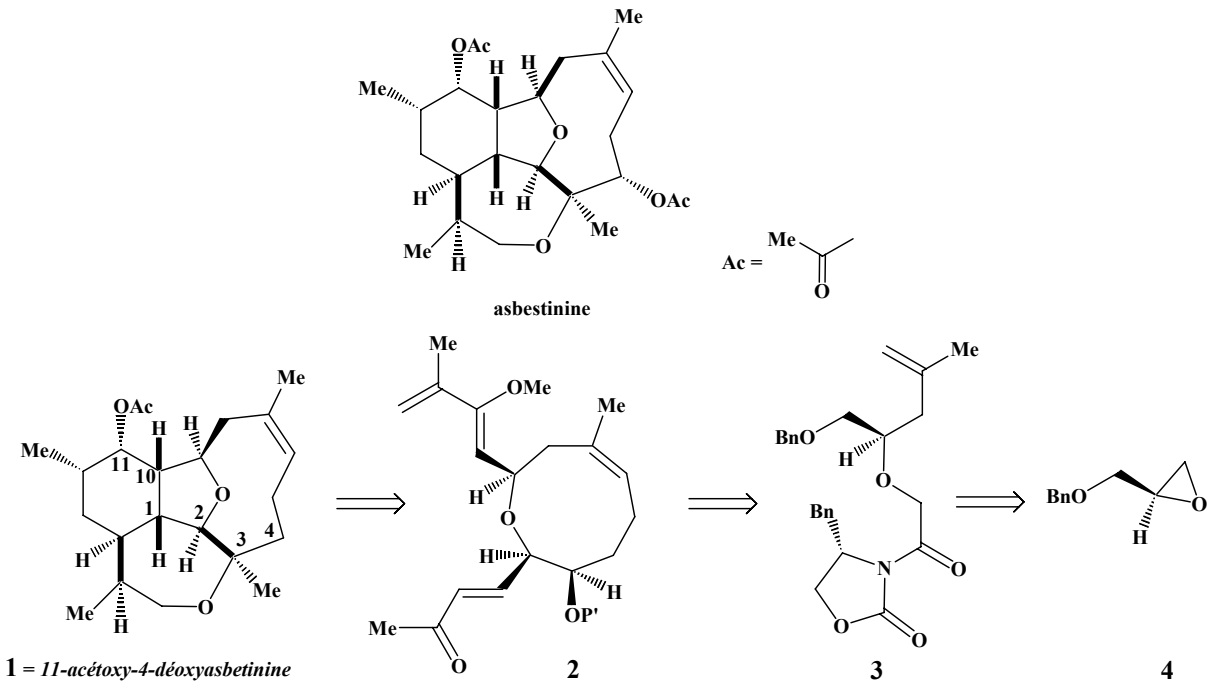


Schéma 1

Au cours de la synthèse, les fonctions alcool seront protégées par différents groupes protecteurs, tels que AcO (acétate), Bn (benzylique Ph-CH_2) ou non définis tels que P et P'.

I-Synthèse du composé 3

Une synthèse formelle de l'époxy alcool protégé **4** est présentée dans le Schéma 2. L'alcool allylique **A** est protégé par le groupe benzylique puis il est époxydé en deux étapes par action de l'acide hypochloreux préparé *in situ*, suivi d'un traitement basique.

Le dichlore est instable en milieu aqueux acide ou basique. En milieu acide, la dissolution du dichlore dans l'eau conduit, entre autres, à la formation de l'acide hypochloreux HOCl [$pK_a(HOCl/ClO^-) = 7,5$].

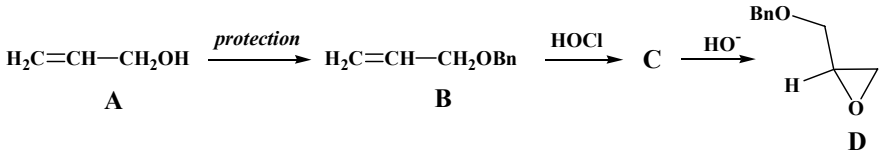


Schéma 2

I-1 Donner en nomenclature officielle le nom de l'alcool allylique **A**.

I-2 Quel est le nombre d'oxydation du chlore dans l'acide hypochloreux ? Représenter la structure spatiale de HOCl ($\chi_O = 3,4$; $\chi_{Cl} = 3,2$).

I-3 Ecrire l'équation de la réaction du dichlore sur l'eau en milieu acide, puis en milieu basique.

I-4 Donner le mécanisme de la réaction de l'acide hypochloreux sur l'alcool protégé **B**. Quel(s) type(s) de réaction entre(nt) en jeu ? Représenter la formule topologique de **C**.

I-5 Donner le schéma mécanistique des étapes conduisant à la formation de l'époxy alcool protégé **D**. L'époxy alcool **D** présente-t-il une stéréochimie définie ? Justifier.

I-6 Proposer une autre méthode de préparation du composé **D** à partir de l'alcool allylique protégé **B**.

L'addition du bromure de 2-propénylmagnésium sur l'époxy alcool protégé (*R*) **4** conduit au composé **5** qui est ensuite alkylé par l'acide 2-bromoacétique en présence d'hydrure de sodium NaH pour former le composé **6**. Le traitement de **6** par la (*S*)-benzyl-1,3-oxazolidin-2-one (**E**), dans des conditions qui ne seront pas précisées, fournit le produit **3** (Schéma 3).

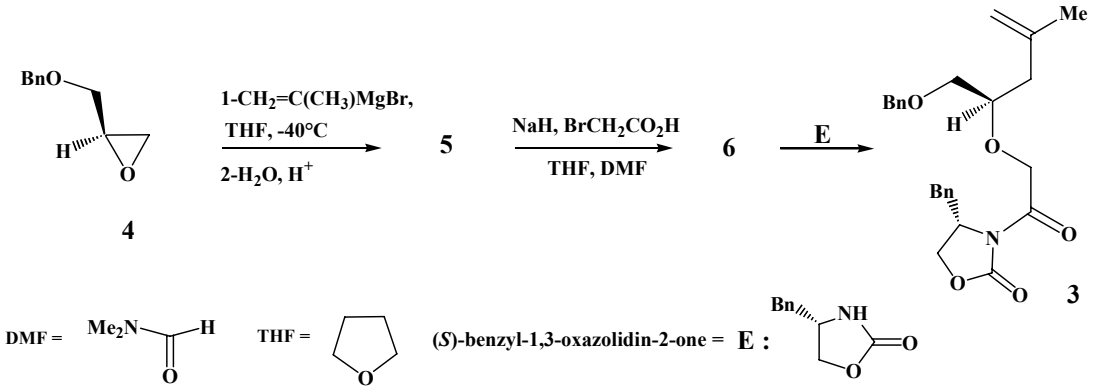


Schéma 3

I-7 Présenter un schéma mécanistique de la réaction conduisant au composé **5**. Représenter la formule topologique de **5**. Justifier le sens de l'ouverture de l'époxyde **4**.

I-8 Ecrire les équations-bilan des réactions conduisant à la formation du composé **6** à partir de **5**. Quels types de réactions sont mis en jeu ? Représenter la formule topologique de **6** et donner le nom de la fonction créée.

I-9 Le composé **E** est assimilé à une amine secondaire R_1R_2NH. Ecrire l'équation-bilan de l'action de cette amine secondaire sur le composé **6** si la réaction est réalisée à température ambiante. Représenter le produit formé.

I-10 En quel dérivé doit être transformé le composé **6** pour obtenir, par action de l'amine secondaire R_1R_2NH, un analogue du composé **3** avec un bon rendement ? Nommer la nouvelle fonction formée. Quelle famille de composés naturels présente cette fonction ?

I-11 Donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques du composé **3** en justifiant.

II-Synthèse du tétraène 2

II-1 Le composé **3** est ensuite transformé en composé **7** (Schéma 4). La synthèse du diène **7** nécessite au préalable la préparation du réactif, le pent-4-énal. Celui-ci est obtenu en deux étapes.

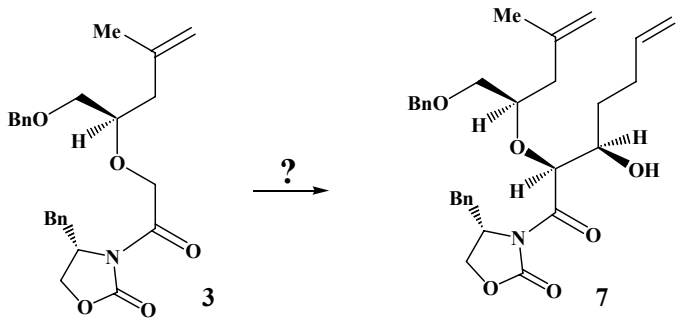


Schéma 4

1° étape :

Dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à addition et d'un thermomètre, sont ajoutés le chlorure d'allylmagnésium (C_3H_5ClMg) (1,6 mol) et 880 mL de THF. La solution est refroidie à - 20 °C. L'époxy alcool appelé glycidol ($C_3H_6O_2$) (533,3 mmol) dissous dans 800 mL de THF est ajouté goutte à goutte en maintenant la température à - 20 °C. Le mélange est agité pendant 1h à - 20 °C puis traité par une solution aqueuse saturée de NH_4Cl. La phase organique est lavée à l'eau salée puis séchée sur Na_2SO_4 ; le solvant est évaporé sous vide et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne pour donner l'hex-5-èn-1,2-diol sous forme d'huile avec un rendement de 93 %.

II-1a Proposer le schéma de synthèse à partir du mode opératoire décrit ci-dessus en précisant les formules topologiques des composés mis en jeu.

II-1b Quelles précautions doivent être prises lors de la 1° étape de la synthèse ? Ecrire les réactions qui peuvent se produire si ces précautions ne sont pas observées.

II-1c Pourquoi la phase organique est-elle lavée avec de l'eau salée ? Comment traite-t-on classiquement le milieu réactionnel dans la première étape ? En déduire le rôle de NH_4Cl ($pK_a = 9,25$).

2° étape :

Dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique sont ajoutés l'hex-5-èn-1,2-diol (562,2 mmol), 800 mL de CH_2Cl_2 et 800 mL d'eau. Le periodate de sodium $NaIO_4$ (1,1245 mol) est ajouté à la solution biphasique qui est agitée pendant 1h.

La réaction est arrêtée par traitement avec une solution aqueuse saturée de $NaHCO_3$. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse à 10 % de $Na_2S_2O_3$ puis séchée sur Na_2SO_4. Le solvant est évaporé sous vide à 0 °C jusqu'à un volume de 100 mL. La distillation sous une pression d'un bar du volume restant

fournit l'aldéhyde, liquide incolore, de point d'ébullition E_b = 96°C, avec un rendement de 63 %. (Infrarouge = IR : ν (film) cm^{-1} : 3081, 2726, 1727, 1644).

II-1d Quel est le nombre d'oxydation de l'atome d'iode dans $NaIO_4$? Expliquer son action sur l'hex-5-èn-1,2-diol.

II-1e Pourquoi la solution est-elle qualifiée de biphasique ? Quel est le rôle de la solution de $NaHCO_3$? Citer une utilisation classique du thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$.

II-1f Proposer une explication au fait que le solvant soit évaporé sous vide à 0 °C. Justifier le choix de la méthode de purification de l'aldéhyde et donner une représentation commentée du montage nécessaire à cette purification.

II-1g Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H (80 MHz) enregistré dans $CDCl_3$ (Chloroforme Deutéré) du pent-4-énal présente les signaux figurant dans le tableau ci-dessous **:**

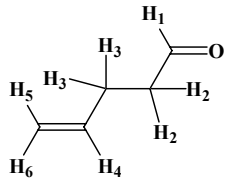


Figure 1

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
2,5	m	4
5,00-5,04	m	2
5,84	ddt	1
9,75	t	1

ppm = partie par million

Attribuer chacun des protons du pent-4-énal aux signaux correspondants (présenter impérativement les résultats sous forme de tableau en utilisant les notations de la Figure **1**). Expliquer la multiplicité du signal à 9,75 ppm.

II-1h Les valeurs des bandes de vibration relevées dans le spectre IR du pent-4-énal sont-elles en accord avec sa structure ? Justifier.

II-2 Préciser les réactifs nécessaires pour transformer **3** en **7**. Ecrire le mécanisme de cette réaction (en utilisant une représentation simplifiée du composé **3**) et donner son nom.

Dans les conditions utilisées par les auteurs, le diène **7** est obtenu très majoritairement avec la stéréochimie représentée dans le Schéma 4.

II-3 Combien d'isomères de configuration sont susceptibles de se former ? Préciser la relation stéréochimique qui les relie. Proposer une méthode physico-chimique permettant d'isoler l'isomère **7**.

Le diène **7** est ensuite transformé en composé cyclisé **8** en plusieurs étapes qui ne seront pas détaillées. Le composé **8** subit une série de transformations décrites dans le Schéma 5 conduisant au triène **12**.

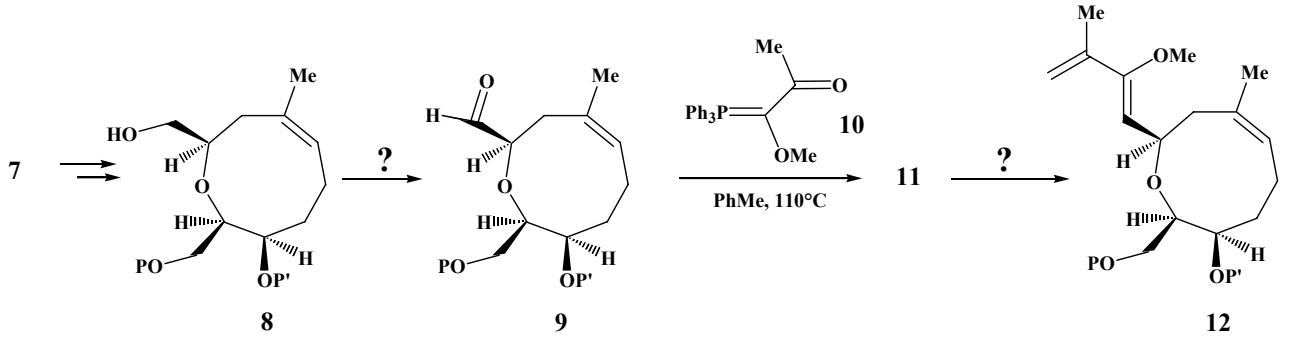


Schéma 5

II-4 Nommer la réaction qui entre en jeu dans la transformation de **8** en **9**. Proposer les réactifs nécessaires à cette réaction.

II-5 Ecrire l'équation-bilan de la transformation du composé **9** représenté sous la forme simplifiée **RCHO** en composé **11** et donner le nom de cette réaction. Proposer une voie de synthèse du réactif **10**.

II-6 Proposer un réactif pour transformer le composé **11** en triène **12**.

Le tétraène **2** peut être obtenu après 3 étapes semblables aux précédentes (Schéma 6).

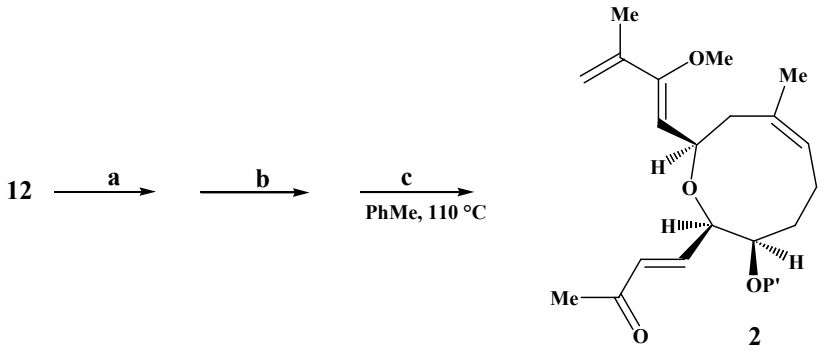


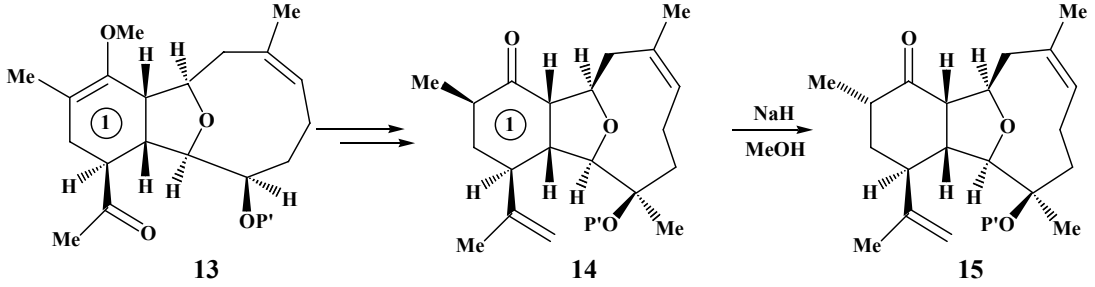
Schéma 6

II-7 Nommer les réactions **a**, **b**, **c** nécessaires à la transformation du triène **12** en tétraène **2**.

III-Synthèse de la 11-acétoxy-4-déoxyasbestinine 1

Dans les conditions de la dernière étape **c**, le tétraène **2** n'est pas isolé et seul le tricycle **13** est obtenu (Schéma 7).

Le tricycle **13** est transformé en composé **14** qui, par action de l'hydrure de sodium dans le méthanol, donne le composé **15**. Celui-ci est réduit pour donner le produit **16** et l'hydroboration de la double liaison terminale fournit l'alcool **17**, précurseur de la 11-acétoxy-4-déoxyasbestinine **1** (Schéma 7).



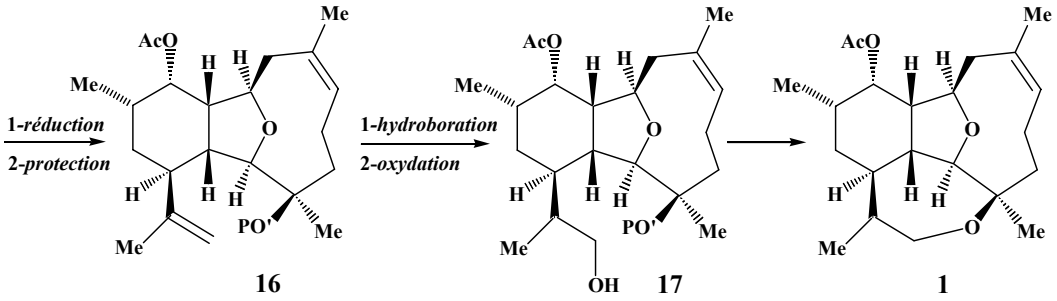


Schéma 7

III-1 Quel est l'intérêt d'un groupe protecteur ? Pourquoi a-t-on utilisé différents groupes protecteurs au cours de cette synthèse totale ?

III-2 Représenter le schéma mécanistique expliquant la formation du composé **13** à partir du tétraène **2** (**2** peut être représenté sous forme simplifiée). Quel est le nom de cette réaction ?

III-3 Représenter la conformation la plus stable de la molécule **14** en utilisant la formule simplifiée de la Figure 2 et en assimilant le cycle **1** à un cyclohexane.

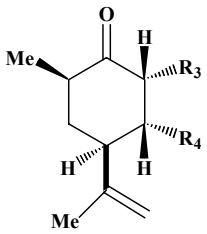


Figure 2

III-4 Représenter le composé intermédiaire obtenu par action de l'hydrure de sodium sur le composé **14** et justifier la formation du composé **15**.

III-5 Proposer un réactif pour réduire la cétone **15** en alcool.

III-6 Préciser les réactifs nécessaires pour passer du composé **16** au composé **17**. Présenter un schéma mécanistique de la réaction d'hydroboration en utilisant un modèle du type **$RCH=CH_2$**. Donner les équations-bilan de chacune des étapes conduisant de **16** à **17**.

III-7 Proposer une méthode pour former le quatrième cycle et ainsi obtenir la 11-acétoxy-4-déoxyasbestinine **1**.

Données spectrales

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques

protons	C**H**$_3$-C-	-C**H**$_2$- C**H**$_2$-	C**H**$_2$-CH=	-C**H**$_2$-CO-	**H**-C=C	R-C**H**O
δ (ppm)	0,90-1,30	1,55-2,10	2,00-2,50	2,00-3,00	3,50-6,80	9,50-10,20

INFRAROUGE : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels :

Groupe fonctionnel	**CH Alcène**	**CH Alcane**	**CH aldéhyde**	**C=O aldéhyde**	**C=O cétone**	**C=C alcène**
ν (cm^{-1})	3030-3080	2800-2970	2700-2800	1720-1740	1705-1725	1620-1680

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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Courbes courant-potentiel
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions acide-base

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