Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2011, filière PC

Chimie 2

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A, I et II : atome d'argent, complexes et dosage des chlorures
- Partie A, III et IV : nanoparticules d'argent, oxyde et sulfure
- Partie B, I : synthèse de l'intermédiaire A
- Partie B, II et III : acide hydroxypipécolique et swainsonine

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/pc/2011/chimie2

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC

CHIMIE 2

Durée : 4 heures

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 qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées

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

L'argent dans tous ses états

L'argent est un élément chimique faiblement présent dans l'écorce terrestre. Il est néanmoins très utilisé en bijouterie et en argenterie, mais également en photographie ou encore dans de nombreuses applications électriques (conducteurs, interrupteurs, contacts, fusibles, etc…). On se sert également d'alliages à base d'argent comme cathodes dans les batteries.
Le symbole chimique de l'argent est Ag et son numéro atomique vaut *47*. Cet élément est naturellement présent sous deux formes isotopiques, ^{107}Ag et ^{109}Ag, dont les abondances naturelles sont respectivement *51,84 % et 48,16 %*.

I. Configuration électronique et géométrie des complexes d'argent

Données :
Masse d'un électron : $m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg
Masse d'un nucléon : $m_{nu} = 1{,}673 \times 10^{-27}$ kg
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Les constantes d'écran du modèle de Slater sont données dans le tableau ci-dessous :

Electron considéré ↓ — Ecran des autres électrons

	1s	**2s 2p**	**3s 3p**	**3d**	**4s 4p**	**4d**	**4f**	**5s 5p**
1s	0,3							
2s 2p	0,85	0,35						
3s 3p	1	0,85	0,35					
3d	1	1	1	0,35				
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35			
4d	1	1	1	1	1	0,35		
4f	1	1	1	1	1	1	0,35	
5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Pour chaque nombre quantique n, on utilisera les nombres quantiques apparents n^* donnés dans le tableau ci-dessous :

n	1	2	3	4	5
n^*	1	2	3	3,7	4

On rappelle que dans le cadre du modèle de Slater, la contribution énergétique E_i d'un électron i à l'énergie totale de l'atome, appelée énergie orbitalaire est : $E_i = -13{,}6(\frac{Z_i^*}{n_i^*})^2$ (en eV) avec Z_i^* la constante de charge effective. Le rayon orbitalaire associé à l'électron i est donné par : $\rho_i = \frac{n^{*2}}{Z_i^*} a_0$ avec $a_0 = 52{,}9\ pm$ le rayon de l'atome de Bohr.

I.1. Expliquer ce qui distingue les deux isotopes naturels de l'argent.

I.2. Calculer la masse molaire de l'argent naturel.

I.3. Écrire la configuration électronique de l'argent dans son état électronique fondamental prévue par la règle de Klechkowsky. L'argent présente une anomalie de remplissage. Expliquer pourquoi et donner la configuration électronique réelle.

I.4. Écrire la configuration électronique de l'ion Ag^+ dans son état électronique fondamental.

I.5. En utilisant les règles de Slater, calculer l'énergie de première ionisation de l'argent. Expérimentalement, cette énergie vaut 7,6 eV. Proposer une explication justifiant la différence observée entre la valeur expérimentale et la valeur calculée avec le modèle de Slater.

I.6. Calculer le rayon atomique de l'atome d'argent.

I.7. En présence d'ammoniac NH_3 en solution aqueuse, le complexe $Ag(NH_3)_2^+$ peut se former.
I.7.a. Donner le nom de ce complexe et sa géométrie.
I.7.b. Ce complexe est utilisé comme test caractéristique en chimie organique. Préciser le principe de ce test sur un exemple simple.

II. Dosage des ions chlorures

Données :
À 298 K, $pKs_{AgCl} = 9{,}7$.

On assimilera les conductivités molaires ioniques aux conductivités molaires équivalentes limites ($\lambda°$) données dans le tableau ci-dessous :

	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
$\lambda°$ ($mS.m^2.mol^{-1}$)	5,01	7,63	6,19	7,14

Le dosage des ions chlorures est important car il permet de détecter des fraudes dans le lait et les produits à base de viande. Différentes méthodes utilisant les ions Ag^+ peuvent être utilisées pour effectuer un tel dosage. Nous nous intéresserons ici au titrage des ions chlorures par conductimétrie.

On réalise le mode opératoire suivant :
10,0 cm^3 (volume V_0) de la solution à analyser (contenant du chlorure de sodium de concentration C_0) sont prélevés à la pipette et transférés dans un bécher de 200,0 cm^3. 90,0 cm^3 d'eau (V_e, volume d'eau) sont ensuite ajoutés. La cellule de conductimétrie est alors introduite. La burette est remplie avec une solution de nitrate d'argent de concentration C = 0,10 $mol.L^{-1}$. Un volume V de nitrate d'argent est versé, et, pour chaque valeur de V, la conductance G de la solution est mesurée, ce qui permet ensuite de tracer la courbe $G = f(V)$.
Le volume équivalent est mesuré et vaut $V_{PE} = 15{,}1$ cm^3.
On notera V_t le volume total : $V_t = V_0 + V_e + V$.

II.1. Rappeler le principe de fonctionnement d'une cellule conductimétrique. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage. Quelle relation existe-t-il entre la conductance G et la conductivité σ de la solution ? Expérimentalement, comment détermine-t-on la constante de cellule ?

II.2.
II.2.a. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage en faisant intervenir tous les ions présents.
II.2.b. Définir l'équivalence et calculer la concentration en chlorure de sodium dans la solution à analyser.
II.2.c. Pourquoi introduit-on un volume V_e d'eau à la solution à analyser ?
II.2.d. Exprimer les concentrations des différents ions au cours du dosage pour différents volumes V de nitrate d'argent versé : $V = 0$; $V < V_{PE}$; $V = V_{PE}$ et $V > V_{PE}$. On donnera les expressions littérales complètes.
II.2.e. En déduire la conductivité σ de la solution au cours du dosage pour les différents volumes V versés : $V = 0$; $V < V_{PE}$; $V = V_{PE}$ et $V > V_{PE}$. On donnera les expressions littérales complètes.
II.2.f. Donner l'allure de la courbe $G = f(V)$ et commenter les différentes portions du tracé.

III. Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent

Données :

À 298 K, on prendra $\frac{RT}{F}\ln x = 0{,}06 \log x$.

On donne les potentiels standard suivants :

$E_1°(Ag^+/Ag_{(s)})$ = 0,80 V

$E_2°(B(OH)_{3(s)}/BH_4^-)$ = - 0,48 V

$E_3°(H_2BO_3^-/BH_4^-)$ = - 1,24 V

Constante globale β_2 de formation du complexe $Ag(NH_3)_2^+$: $\beta_2 = 10^{7,2}$.

On donne le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Les nanoparticules métalliques sont actuellement très étudiées car elles sont employées pour leurs remarquables propriétés optiques, électriques, catalytiques ou encore biologiques. Les nanoparticules d'argent sont produites à l'échelle industrielle pour diverses applications : plastiques, vernis, peintures, propriétés antimicrobiennes….

III.1. Nous allons d'abord nous intéresser à la première étape de réduction lors de la synthèse de nanostructures d'argent.

III.1.a. Une première possibilité consiste à réduire $AgNO_3$ par le borohydrure de sodium $NaBH_4$ en milieu acide (pour un pH compris entre 3 et 5).
Écrire l'équation de la réaction de réduction de Ag^+ par BH_4^-. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

III.1.b. Déterminer le potentiel standard E_4^0 du couple $Ag(NH_3)_2^+/Ag$.

III.1.c. Une autre possibilité consiste à réduire le complexe $Ag(NH_3)_2^+$ par $NaBH_4$, mais en milieu basique (pour un pH compris entre 9 et 11). Ecrire l'équation de cette réaction de réduction. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

III.2. La section qui suit s'intéresse à la cinétique de formation des nanoparticules d'argent.
Dans les années 1950, M. La Mer a proposé un modèle rendant compte de la formation d'agrégats. Ce modèle peut être étendu à la formation de nanoparticules d'argent de type Ag_n où n est un nombre entier traduisant le nombre d'atomes d'argent dans l'agrégat. Une fois l'étape de réduction achevée, deux étapes sont considérées. La première est un processus de nucléation aboutissant à la formation d'un agrégat :

$$nAg^0 \longrightarrow Ag_n^0$$

La seconde étape est une phase de croissance :

$$Ag^0 + Ag_n^0 \longrightarrow Ag_{n+1}^0$$

De manière simple, ce mécanisme réactionnel peut être schématisé par les deux actes élémentaires ci-dessous qui traduisent une croissance de l'agrégat au niveau de sa surface :

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} 2B$$

La première étape traduit une nucléation lente et continue.
La seconde étape traduit une croissance rapide à la surface de l'agrégat.
L'espèce B correspond aux sites catalytiques actifs à la surface de l'agrégat. L'espèce A correspond à l'agrégat d'argent.

III.2.a. On supposera qu'à l'instant $t = 0$, seul A est présent dans le mélange réactionnel. Exprimer la vitesse de disparition de A en fonction de [A], $[A]_0$ (concentration initiale de A à l'instant $t = 0$), et des constantes de vitesse k_1 et k_2.

III.2.b. Intégrer l'expression précédente afin d'exprimer [A](t) en fonction de $[A]_0$, k_1 et k_2 et du temps t.

On rappelle que : $\int -\frac{dx}{\alpha x + \beta x^2} = \frac{1}{\alpha}[\ln(\frac{\alpha}{x} + \beta)] + \gamma$, où α, β et γ sont des constantes.

III.2.c. Expérimentalement, $k_1 << k_2$ $[A]_0$ et on travaille à des temps pour lesquels $[A]_t < [A]_0$. Montrer que, dans ces conditions, si on trace $f(t) = \ln\frac{[A]_0 - [A]}{[A]}$, on peut en déduire les valeurs de k_1 et k_2 connaissant $[A]_0$.

III.2.d. Expérimentalement, on mesure, en fonction du temps de réaction, l'évolution de l'absorbance à 420 nm, longueur d'onde correspondant au maximum de la bande d'absorption de l'argent. Ensuite, la concentration d'argent peut être calculée. Rappeler la relation qui lie l'absorbance d'une espèce chimique à sa concentration en solution. Préciser la signification des différents termes et leurs unités respectives. Quel est le nom donné à cette relation ?

III.2.e. Différentes valeurs de la fonction *f(t)* en fonction du temps sont données dans le tableau ci-dessous. Dans le deuxième cas, on a ajouté 0,5 % de polymère au mélange réactionnel. Donner les valeurs de k_1 et k_2 dans ces deux cas. On prendra $[A]_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}.
Quel est l'effet de l'ajout d'un polymère sur les valeurs des constantes de vitesse ?

temps (s)	120	300	420	600	720	900	1200	1500
f(t) (sans polymère)	108,00	282,60	399,00	573,60	690,00	864,60	1155,60	1446,60
f(t) (avec polymère)	40,49	114,92	164,54	238,97	288,59	363,02	487,07	611,12

IV. Oxyde et sulfure d'argent

Données :
La constante d'état des gaz parfaits vaut $R = 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1}.
On considère que l'oxyde d'argent est solide dans toute la gamme de température étudiée.
Température de fusion de l'argent : 1235 K
Enthalpie molaire standard de fusion de l'argent : $\Delta_{fus}H^0_{Ag} = 11{,}3$ kJ.mol^{-1}
Le tableau ci-dessous donne les valeurs des enthalpies molaires standard de formation et des entropies molaires standard des différentes espèces à 298 K :

composé	O_2(g)	Ag(s)	Ag_2O(s)	Ag_2S(s)	SO_2(g)
$\Delta_fH°$ (kJ.mol^{-1})			-31,1	-32,6	-296,8
$S°$(J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	42,5	121,0	144,0	248,0

On rencontre aussi bien l'argent à l'état natif que dans des minéraux. Un minéral naturel important est l'argentite, Ag_2S. L'argent apparaît également dans les minerais dont on extrait l'or, le plomb, le cuivre et le zinc.
Les questions qui suivent s'intéressent à l'oxyde d'argent Ag_2O et à l'argentite Ag_2S.

IV.1. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. En quoi consiste cette approximation ?

Dans toute la suite, on fera intervenir une mole de dioxygène dans l'écriture des équations-bilan.

IV.2. Pour une température inférieure à 1235 K, écrire l'équation de la réaction d'oxydation (1) de l'argent solide. Calculer la variance de cet équilibre. Commenter cette valeur.

IV.3. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G°_1$, en fonction de la température, dans l'intervalle de température [298 K-1235 K]. On commentera le signe de la pente de la droite obtenue. L'oxyde d'argent est-il stable à 298 K ? Si oui, à partir de quelle température se décompose-t-il ?

IV.4. Calculer la pression partielle de dioxygène nécessaire pour oxyder l'argent à 298 K. Conclure.

IV.5. Par la même méthode que précédemment, on obtient pour trois autres métaux, à 298 K, les enthalpies libres standard de formation des oxydes suivants : Al_2O_3, CuO et Au_2O_3. Les enthalpies libres standard ci-dessous correspondent à la formation des oxydes à partir d'une mole de dioxygène.
$\Delta_r G°$ Al_2O_3 = -1117,0 kJ.mol^{-1}
$\Delta_r G°$ CuO = -259,4 kJ.mol^{-1}
$\Delta_r G°$ Au_2O_3 = 108,8 kJ.mol^{-1}
Calculer la pression partielle de corrosion pour ces trois métaux à 298 K. Classer alors les quatre métaux selon leur ordre de stabilité face à la corrosion.

IV.6. Quels métaux sont corrodés à l'air à 298 K ? Que fait-on pour les protéger ? On supposera que la valeur de la pression totale de l'air à 298 K est égale à 1 bar.

IV.7. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°_2$, en fonction de la température, dans l'intervalle de température [1235 K-2000 K] de la réaction d'oxydation (2) de l'argent liquide. On commentera le signe de la pente de la droite obtenue.

IV.8. Le sulfure d'argent est mis en présence de dioxygène. Dans ces conditions, écrire la réaction de formation de l'argent à partir du sulfure d'argent à 298 K pour une mole de $O_{2(g)}$ mise en jeu. Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorable ? Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.

PARTIE B

Synthèse totale de l'acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique et de la (–)-swainsonine

L'acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique est le constituant de nombreux composés d'intérêt biologique comme la (–)-swainsonine (figure 1). La (–)-swainsonine est un alcaloïde isolé en 1973 à partir d'un champignon, *Rhizoctonia leguminicola*. Elle se retrouve aussi dans diverses plantes comme *Swainsona canescens* (légumineuse de l'ouest de l'Australie), *Astragalus lentiginosus* ou encore *Oxytropis sericea* (plantes de l'ouest des Etats-Unis). Elle a fait l'objet de nombreuses études et est maintenant reconnue pour ses activités antitumorales et immunologiques. Elle est devenue depuis une vingtaine d'années une cible de choix pour les chimistes organiciens.



acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique (–)-swainsonine

Figure 1

Dans ce problème, nous nous proposons d'étudier les synthèses asymétriques de l'acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique et de la (–)-swainsonine décrites par le groupe de J.-P. Genêt (*Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 2031–2034 et *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 615–621) à partir du même intermédiaire **B** lui-même obtenu à partir de **A** (schéma 1) :

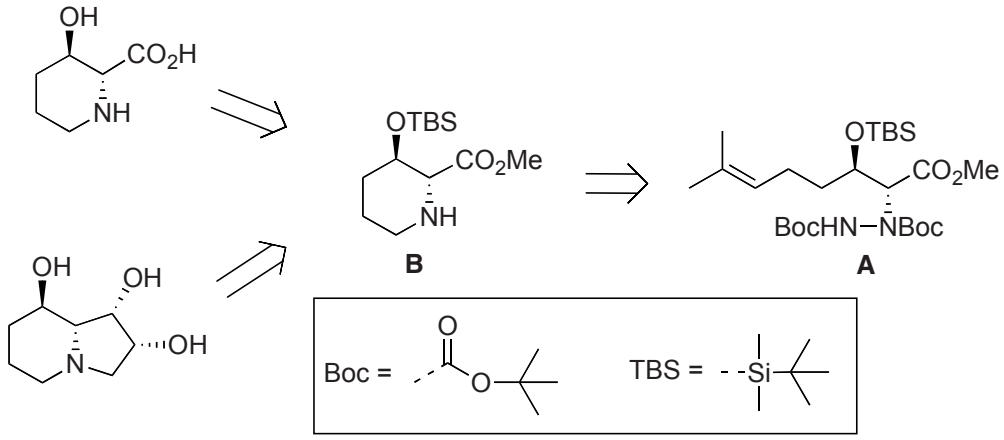


Schéma 1

I- Synthèse de l'intermédiaire A

La première étape de la synthèse de l'intermédiaire **A** correspond à l'hydrogénation asymétrique du β-cétoester **1** en présence d'un catalyseur chiral du ruthénium [Ru*]. Les deux stéréoisomères **2a** et **2b** sont ainsi obtenus en mélange dans un rapport 99:1 (schéma 2) :

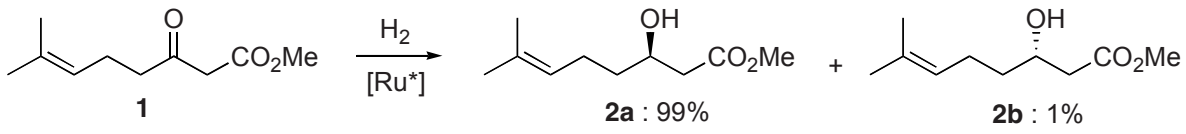


Schéma 2

I-1 Quelle relation d'isomérie lie **2a** et **2b** ?

I-2 Les auteurs donnent pour le mélange : $[\alpha]_D^{25} = -15°$ (c = 1,2 dans $CHCl_3$). Quel est le nom du symbole $[\alpha]_D^{25}$? Indiquer brièvement le principe de sa mesure. Que signifie le signe « moins » devant le nombre 15 ?

Les auteurs ont mesuré la proportion des deux isomères par un dosage en chromatographie gazeuse. Pour cela, ils ont effectué une séquence réactionnelle dans laquelle ces isomères sont obtenus en mélange racémique (schéma 3) :

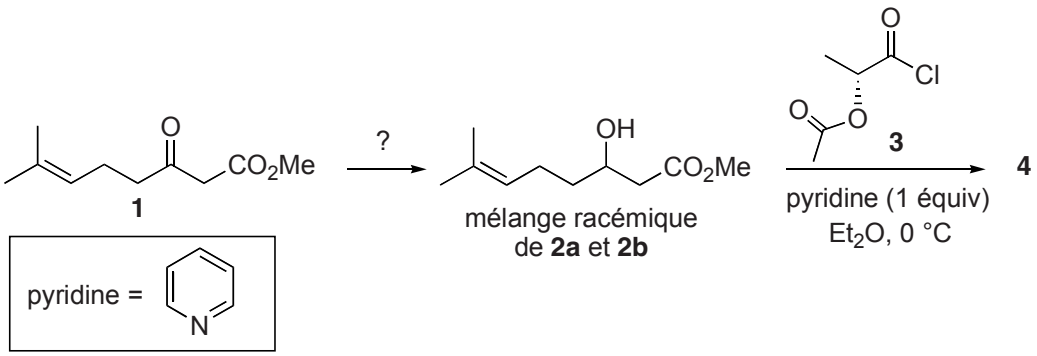


Schéma 3

I-3 Donner la définition d'un mélange racémique. Proposer des conditions expérimentales pour obtenir le mélange racémique de **2a** et **2b** à partir de **1**.

I-4 Écrire l'équation-bilan de la réaction du mélange racémique de **2a** et **2b** avec le chlorure d'acide *O*-acétyl-L-lactique **3**. De quel type de réaction s'agit-il ? Quel est le rôle de la pyridine ? Écrire le mécanisme de la réaction.

I-5 Combien d'isomères **4** se forment-ils ? Les représenter. Quelle relation d'isomérie existe-t-il entre ces isomères ? Sont-ils séparables, et si oui par quelle(s) méthode(s) ? Justifier votre réponse.

L'isomère **2a** est mis à réagir avec 2 équivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA). L'intermédiaire **[5]** ainsi obtenu est traité par l'azodicarboxylate de di-*tert*-butyle (BocN=NBoc) pour donner après hydrolyse le produit **6**. Ce dernier est alors silylé pour conduire à **A** (schéma 4) :

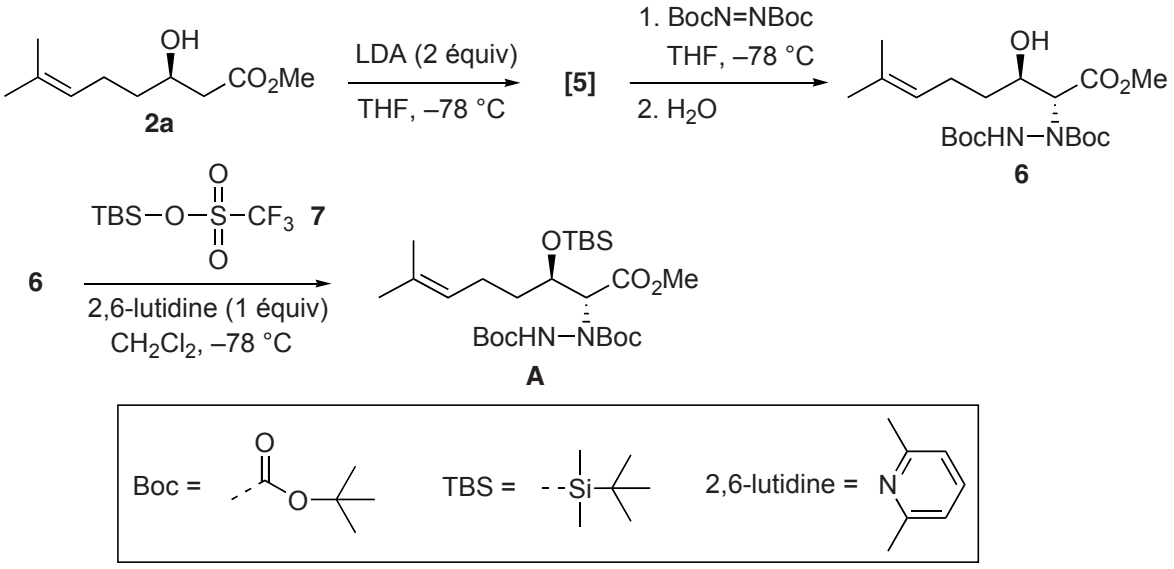


Schéma 4

I-6 Décrire brièvement les conditions opératoires à respecter pour former le LDA à partir de l'amine correspondante et du *n*-butyllithium. Quelles sont les propriétés du LDA ?

I-7 Représenter l'intermédiaire **[5]** et justifier l'emploi de 2 équivalents de LDA. Quel type de réaction est mis en jeu ? Proposer une explication au fait que les auteurs n'ont pas utilisé du *n*-butyllithium à la place du LDA.

I-8 Le silicium est en dessous du carbone dans la classification périodique et présente de ce fait une réactivité comparable. Il présente aussi une forte affinité avec l'oxygène en formant une liaison très stable.

I-8.a Quelle est la polarisation de la liaison Si–O ?

I-8.b Pourquoi le groupement $CF_3SO_3^-$ est-il un excellent groupe partant ?

I-8.c Proposer un mécanisme pour la formation de **A** à partir du composé **6** et du triflate de *tert*-butyldiméthylsilyle **7**.

II- Synthèses de l'acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique et de l'intermédiaire B

L'acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique et l'intermédiaire **B** sont obtenus à partir de **A** selon une séquence réactionnelle dont la première étape correspond à une ozonolyse (schéma 5) :

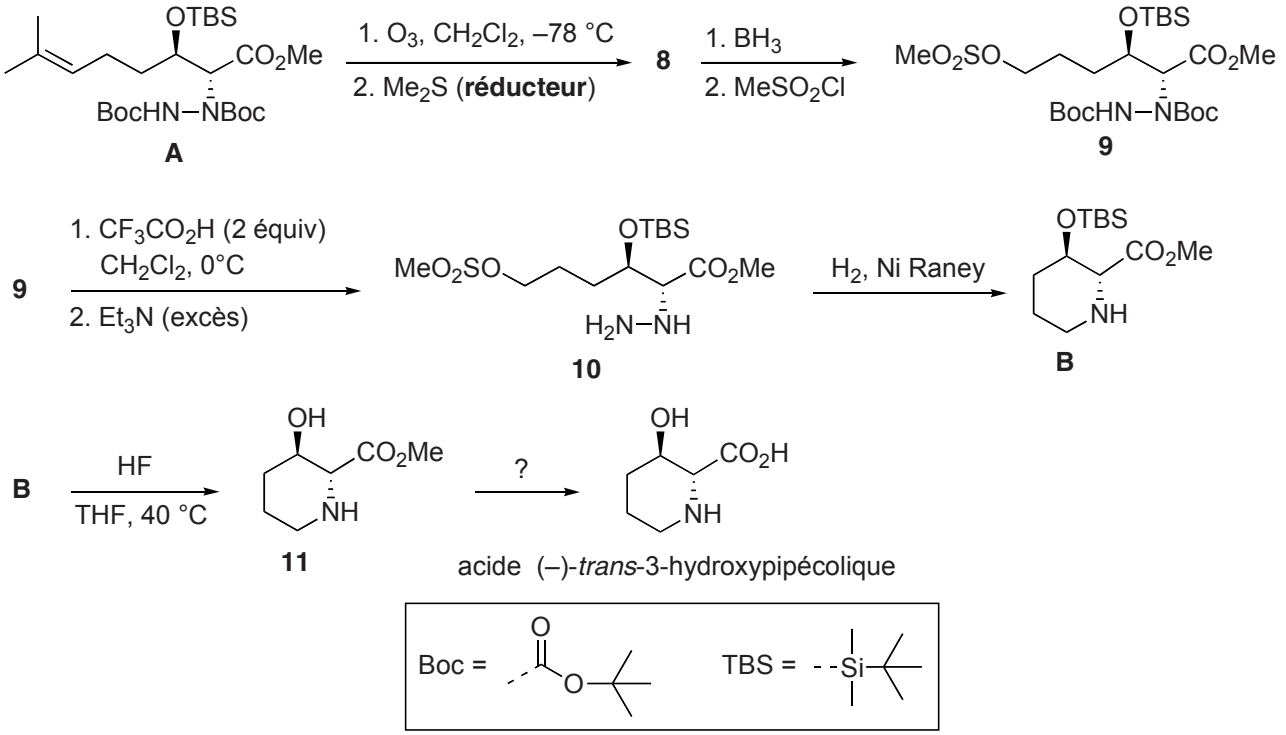


Schéma 5

II-1 L'ozone (O_3) est une molécule acyclique. Donner sa structure de Lewis. Quelle est la géométrie de cette molécule par la méthode VSEPR (abréviation de Valence Shell Electron Pair Repulsion, c'est-à-dire, Répulsion des Paires d'Électrons des Couches de Valence) ? Indiquer la valeur théorique de l'angle de liaison.

II-2 Représenter le produit **8** obtenu avec la propanone par ozonolyse de **A**. En l'absence d'ozone, proposer une autre séquence réactionnelle pour la transformation de **A** en **8**.

II-3 La déprotection des atomes d'azote du composé **9** pour donner **10** est effectuée avec l'acide trifluoroacétique. Cette déprotection a lieu en deux étapes (schéma 6) :

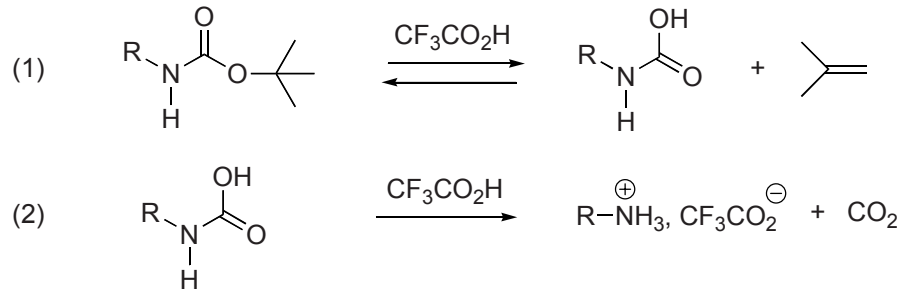


Schéma 6

II-3.a Proposer un mécanisme pour l'étape (1) de la déprotection.

II-3.b A quoi sert la triéthylamine dans la transformation de **9** en **10** ?

II-4 L'ion fluorure a une très grande affinité pour le silicium et se lie de façon covalente avec lui pour former une liaison extrêmement stable. Proposer un mécanisme pour le passage de l'intermédiaire **B** au produit déprotégé **11**.

II-5 Donner des conditions opératoires permettant d'obtenir l'acide (–)-*trans*-3-hydroxypipécolique à partir de **11**. Quelles sont les fonctions présentes dans le produit obtenu ?

III-Accès à la (–)-swainsonine

L'accès à la (–)-swainsonine est ensuite effectué à partir de l'intermédiaire **B**. La fin de la synthèse débute ainsi (schéma 7) :

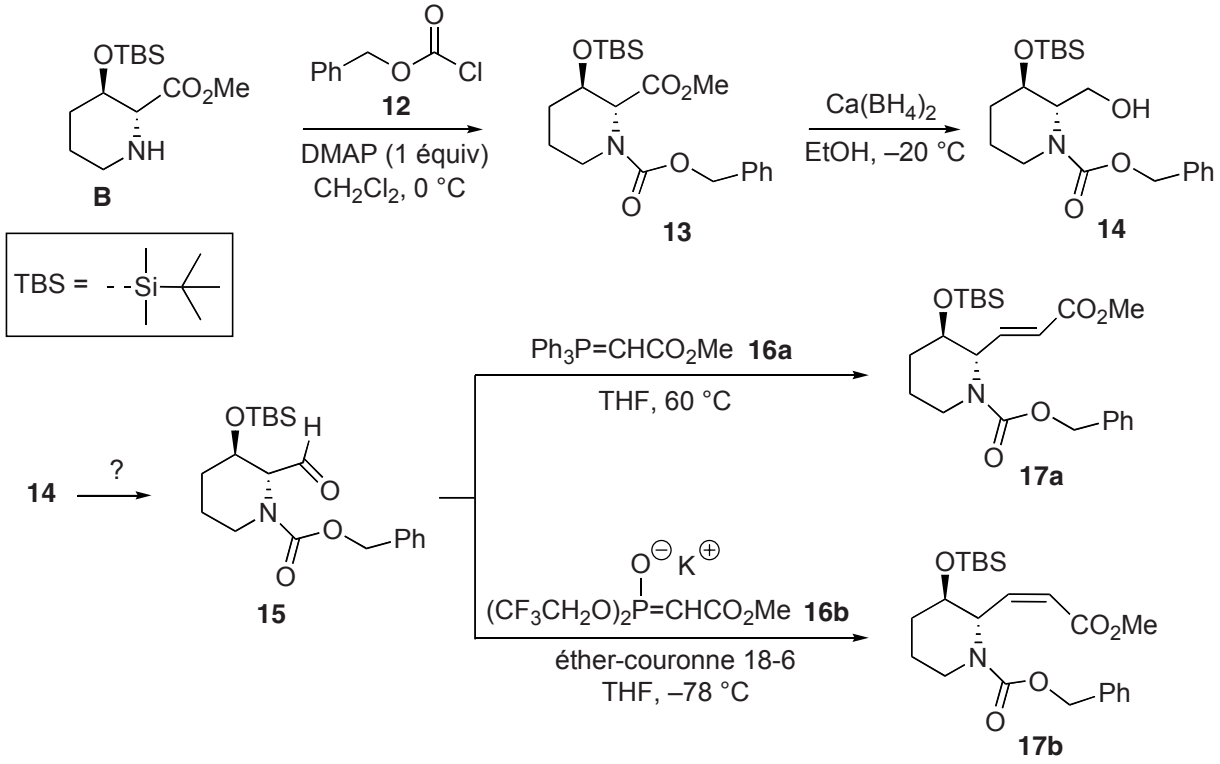


Schéma 7

III-1 Le composé **13** est obtenu par réaction de **B** avec le chloroformiate de benzyle **12** en présence de 4-(*N,N*-diméthylamino)pyridine (DMAP).

III-1.a Représenter la DMAP. Est-ce un composé aromatique ? Justifier votre réponse.

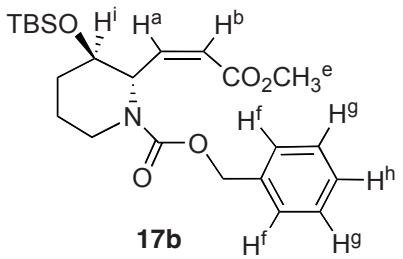
III-1.b Quel est l'atome d'azote le plus nucléophile de la DMAP ? Justifier votre réponse.

III-2 Proposer un réactif permettant de transformer **14** en aldéhyde **15**.

III-3 Quel nom porte la réaction de l'aldéhyde **15** avec **16a** ? Proposer une méthode de préparation du réactif **16a**.

III-4 Quelle est la configuration de la double liaison de **17a** ? Justifier votre réponse. Quelle particularité présente cette double liaison ?

Les auteurs utilisent en fait un autre réactif **16b** pour obtenir, via une réaction analogue à la précédente, l'isomère **17b**. L' isomère **17b** est purifié et analysé.



17b

Figure 2

• Une chromatographie sur couche mince (CCM) sur gel de silice $60F_{254}$ effectuée avec un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle dans les proportions 1/3 donne : $R_f = 0,63$.

• Le spectre infrarouge du produit pur présente les bandes caractéristiques suivantes :

υ (cm^{-1})	**Intensité**
1720	Forte
1697	Forte
1625	Faible

• Le spectre de RMN ^1H (Résonance Magnétique Nucléaire) à 200 MHz dans $CDCl_3$ présente les signaux figurant dans le tableau suivant (certains signaux ne sont pas donnés) :

δ (ppm)	**Multiplicité**	**Couplage (Hz)**	**Intégration**
7,32	m		5
6,29	dd	11,6 et 8,4	1
5,87	d	11,6	1
3,95	m		1
3,67	s		3

(ppm = partie par million)

III-5 Combien d'atomes de carbone « asymétriques » comporte **17b** ? Donner la configuration absolue de chacun d'eux en justifiant votre réponse.

III-6 Rappeler brièvement le principe de la chromatographie sur couche mince en précisant le rôle de l'éluant. Donner la définition de R_f. Quel est le but de cette technique ici ?

III-7 Attribuer les 3 bandes caractéristiques du spectre infrarouge.

III-8 En utilisant les notations de la figure 2, proposer une attribution à chacun des protons de **17b** (présenter impérativement vos résultats sous la forme d'un tableau). Justifier la multiplicité des signaux à 3,67 et 5,87 ppm.

La fin de la synthèse se déroule ensuite de la façon suivante à partir de l'isomère **17b** (schéma 8) :

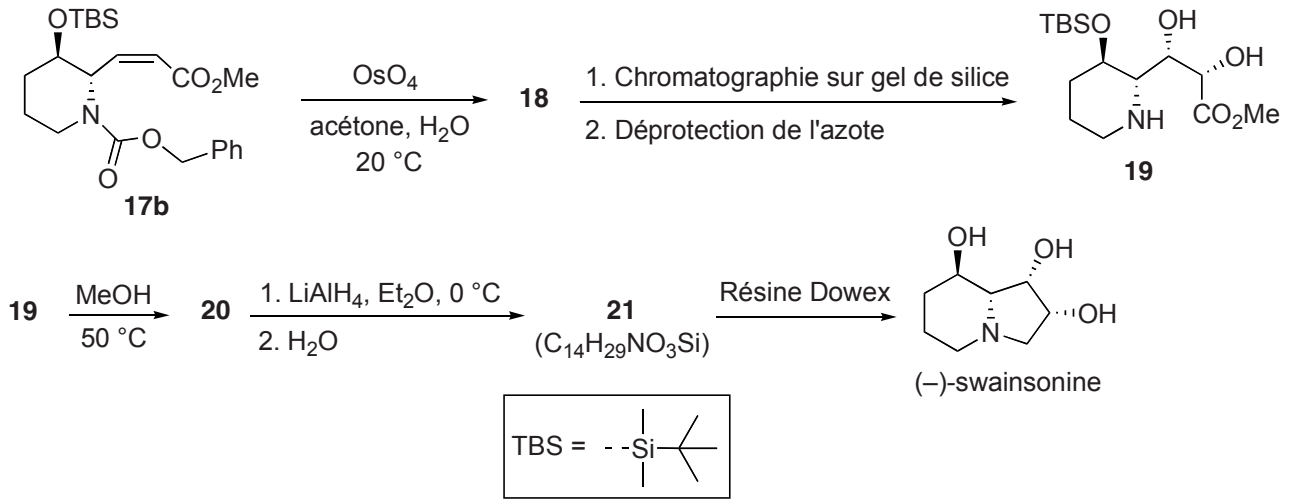


Schéma 8

III-9 Combien de produits **18** peuvent se former ? Justifier votre réponse. Les représenter tous.

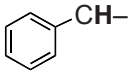
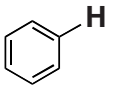
III-10 Quel est le but de la chromatographie sur gel de silice dans la transformation **18** → **19** ?

III-11 Le composé **19** n'est pas très stable et se cyclise rapidement par chauffage pour donner un produit **20**. Représenter **20** et donner son mécanisme de formation.

III-12 Proposer une structure pour le composé **21** qui par traitement avec une résine acide (Dowex) fournit la (–)-swainsonine.

Données spectrales :

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques

Protons	δ (ppm)
–C**H**–CH=CH–	1,7–2,4
	2,3–2,8
R–CO_2–C**H**–	3,5–4,5
–C**H**–N–	3,5–4,5
–C**H**–O–	3,5–4,5
RC**H**=C**H**R’	5,0–6,5
	7,2–7,9

Infrarouge : nombre d’onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	υ (cm^{-1})	Intensité
C=O ester saturé	1735–1750	Forte
C=O ester conjugué	1715–1730	Forte
C=O aldéhyde	1720–1740	Forte
C=O cétone	1705–1725	Forte
C=O acide	1700–1720	Forte
C=O carbamate (ROCONR’)	1690–1710	Forte
C=C alcène	1640–1690	Faible
C=C alcène conjugué	1600–1650	Faible

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
- Titrages et dosages
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

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

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