Concours Commun INP (CCINP), France

# Session 2014, filière PC

## Chimie 2

Durée : 4 heures

### Ce que traite le sujet

- Partie A : complexes du cobalt
- Partie A : hydroformylation catalysée par un complexe de cobalt
- Partie A : complexes du fer et hémoglobine
- Partie B : approche synthétique de l'andrastine C

**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/2014/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, certaines questions peuvent être traitées séparément.**

**Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.**

Le sujet est constitué de deux parties, elles-mêmes constituées de sous-parties, largement indépendantes.

La partie A traite de quelques aspects de la chimie des métaux de transition, en particulier des complexes de ces métaux. L'accent est mis ici sur deux métaux, le cobalt et le fer.

La partie B traite d'une approche synthétique récente de l'andrastine C, molécule naturelle appartenant à une nouvelle famille d'antitumoraux potentiels. Cette approche permet de construire le squelette tétracyclique caractéristique de l'andrastine C en 36 étapes.

# PARTIE A :
# quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition

Nous nous intéressons ici à la chimie des complexes des métaux de transition, en mettant l'accent sur deux métaux, le cobalt et le fer. Quelques caractéristiques géométriques de complexes du cobalt sont étudiées dans une première partie (**A.1**, questions **A1.1** à **A1.9**). Ces complexes sont importants dans l'industrie, puisqu'ils peuvent catalyser un certain nombre de réactions. L'étude d'une réaction d'hydroformylation catalysée par un complexe de cobalt fait l'objet des questions **A1.10** à **A1.14**. Les complexes du fer sont connus pour la variabilité de leurs nombres d'oxydation (deuxième partie **A.2**, questions **A2.1** à **A2.4**). Ils sont également d'une importance considérable en biologie. Un exemple bien connu est celui de l'hémoglobine présente dans le sang et qui assure le transport du dioxygène. Quelques aspects de la chimie de l'hémoglobine font l'objet des questions **A2.5** à **A2.9**.
Les différentes sous-parties sont largement indépendantes.

## *Données :*

Numéros atomiques $Z$ :

| **Elément** | C | O | Co |
|---|---|---|---|
| **Numéro atomique *Z*** | 6 | 8 | 27 |

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) :

| **Elément** | H | N | O | S | Cl | Co |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)** | 1,0 | 14,0 | 16,0 | 32,0 | 35,5 | 59,0 |

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Pression standard $p° = 1$ bar.

A 298 K : $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$ en volts.

Densité de l'acide sulfurique $d = 1,83$.

$pK_{a1}$ ($H_2CO_3/HCO_3^-$) = 6,1
$pK_{a2}$ ($CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-$) = 3,9.

## A1. Etude de quelques complexes du cobalt

### ◆ Géométrie, stéréochimie et chimie en solution aqueuse de quelques complexes du cobalt

Le cobalt (II) peut former des complexes avec différents ligands, par exemple $Co(H_2O)_6^{2+}$ et $Co(Cl)_4^{2-}$ avec les ligands eau et chlorure. Ces deux complexes sont colorés. Le maximum de l'absorbance du premier complexe se situe à 540 nm ; le maximum du second à 670 nm.

**A1.1** Qu'est-ce qu'un élément de transition ?

**A1.2** Ecrire la configuration électronique du cobalt Co, ainsi que des ions $Co^{2+}$ et $Co^{3+}$, dans leur état fondamental. Combien d'électrons de valence chacune de ces trois espèces possède-t-elle ?

**A1.3** Quelle est la couleur de chaque complexe ? Justifier.
On rappelle que le spectre visible correspond à des longueurs d'onde allant de 390 nm (violet) à 780 nm (rouge).

On s'intéresse maintenant à la géométrie et à la stéréochimie de complexes du cobalt (II) et du cobalt (III).

**A1.4** Représenter, sur la copie, le complexe $Co(H_2O)_6^{3+}$ en montrant sa structure tridimensionnelle et le nommer.

**A1.5** Des réactions de substitutions successives du ligand $H_2O$ par le ligand $NH_3$ peuvent avoir lieu et mener à la formation de six complexes de type :
$Co(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}^{3+}$ avec *n* entier, *n* = 1….6.
Pour *n* = 1, 2 et 3, dénombrer et dessiner tous les stéréoisomères possibles. Préciser, en justifiant, si ces complexes sont chiraux.

**A1.6** On s'intéresse maintenant au ligand éthylènediamine, noté *en*, de formule semi-développée $NH_2CH_2CH_2NH_2$.

**A1.6a** Quelle différence y-a-t-il entre le ligand éthylènediamine et le ligand ammoniac ?

**A1.6b** On considère maintenant les deux complexes suivants : $Co(en)(NH_3)_4^{2+}$ et $Co(en)_3^{2+}$.
Dessiner les stéréoisomères possibles de chacun de ces complexes. Y a-t-il un (des) complexe(s) chiral (chiraux) ? Justifier.

Dans ce qui suit, on étudie le complexe $[Co(Cl)(NH_3)_5]Cl_2$. Ce complexe est synthétisé au préalable sous forme d'un sel solide et on cherche à le caractériser en déterminant, par exemple, sa masse molaire. Pour cela, une masse m = 0,10 g du solide est dissoute dans l'eau et la solution obtenue est mise en contact avec une résine échangeuse de cations. Cette résine a été au préalable plongée dans une solution d'acide chlorhydrique, ce qui permet à des ions $H^+$ de se fixer sur la résine. Quand la solution de complexe est introduite, un échange de cations se produit et les ions $Co(Cl)(NH_3)_5^{2+}$ se fixent alors sur la résine.

**A1.7** Ecrire l'équation de la réaction d'échange des ions sur la résine.

Par entraînement à l'eau distillée, on recueille ensuite tous les ions $H^+$ échangés dans un volume total de 100 $cm^3$. On prélève alors un quart de cette solution que l'on dose avec une

solution de soude de concentration molaire 0,020 mol.$L^{-1}$. L'équivalence du dosage est repérée à l'aide de la phénolphtaléine et correspond à un volume de soude versé de 10 $cm^3$.

**A1.8** Déduire de ce protocole la quantité d'ions $Co(Cl)(NH_3)_5^{2+}$ présents initialement dans la solution.

**A1.9** En déduire la masse molaire du complexe $\left[Co(Cl)(NH_3)_5\right]Cl_2$. Est-ce le résultat attendu ?

### ◆ Un complexe de cobalt comme catalyseur de la réaction d'hydroformylation

Dans tout ce qui suit, les gaz sont considérés comme parfaits.

**A1.10** Les complexes des métaux de transition sont souvent utilisés comme catalyseurs, que ce soit en catalyse homogène ou hétérogène. Un exemple est celui de la réaction d'hydroformylation qui consiste à faire réagir un alcène avec un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène sous pression pour former un aldéhyde. Cette réaction doit en partie son nom au formaldéhyde, car tout se passe comme s'il y avait addition de méthanal, appelé aussi formaldéhyde, sur la double liaison.
Un exemple de ce type de transformation est donné dans le cas du propène selon l'équation de réaction ci-dessous :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_{2(g)} + CO_{(g)} + H_{2(g)} = C_4H_8O_{(g)}.$$

Le produit $C_4H_8O$ est en réalité le mélange d'un aldéhyde linéaire (le butanal) et d'un aldéhyde ramifié (le 2-méthylpropanal).
L'enthalpie standard de la réaction à 298 K vaut $\Delta_r H° = -150$ kJ.$mol^{-1}$.
Cette réaction est importante industriellement et le but de cette partie est d'analyser les différents paramètres utilisés pour optimiser la formation des aldéhydes par hydroformylation.

**A1.10a** Industriellement, la réaction a lieu à température élevée. Pourquoi ?

**A1.10b** A température et composition fixées, quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale sur l'état d'équilibre ? Quel est l'effet d'une augmentation, à température et volume constants, de la quantité initiale d'alcène ? On justifiera les réponses en raisonnant avec l'affinité chimique.

On part d'un mélange initial contenant 300 moles de propène, 100 moles de monoxyde de carbone et 100 moles de dihydrogène dans une enceinte indéformable. A l'état d'équilibre, 60 moles de propène ont été transformées en aldéhyde. La température est fixée à 550 K. La pression totale est de 30 bar.

**A1.11** Donner le schéma de Lewis du monoxyde de carbone CO. Commenter.

**A1.12** Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 550 K et la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 550 K.

**A1.13** On se place dans l'approximation d'Ellingham.

**A1.13a** Rappeler les hypothèses de cette approximation.

**A1.13b** Déterminer la valeur de l'entropie standard de la réaction à 550 K. Commenter son signe.

**A1.14** Le procédé industriel classique utilise un catalyseur à base de cobalt, l'hydrure de cobalt tétracarbonyle $HCo(CO)_4$.

**A1.14a** Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

**A1.14b** Tracer le diagramme d'énergie potentielle correspondant à une réaction que l'on supposera endothermique. Montrer comment ce diagramme est modifié en présence d'un catalyseur. Faire apparaître un (des) intermédiaire(s) réactionnel(s) et un (ou des) état(s) de transition.

**A1.14c** L'utilisation du catalyseur au cobalt dans la réaction d'hydroformylation correspond à une catalyse homogène. Quelle est, industriellement, la difficulté principale liée à une catalyse homogène ?

## A2. Etude de complexes du fer

### ◆ Tracé d'une partie du diagramme potentiel-pH du fer

Dans cette partie, on utilisera les constantes de formation des deux complexes solubles $[Fe(SO_4)^+]$ et $[FeSO_4]$ qui valent respectivement $K_{f3} = 10^{4,1}$ et $K_{f2} = 10^{2,6}$. On rappelle que le complexe $[Fe(SO_4)^+]$ est formé à partir de l'ion fer(III) tandis que le complexe $[FeSO_4]$ dérive de l'ion fer(II).

Il est possible de mesurer expérimentalement les variations du potentiel d'oxydoréduction de certains couples en fonction du pH. On enregistre pour cela la valeur du pH de la solution et la différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.
On travaille ici à 298 K avec une solution de volume V = 1 L contenant $1{,}0 \times 10^{-2}$ mole de sulfate ferreux ($FeSO_4$), $1{,}0 \times 10^{-2}$ mole de sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$) et 5 $cm^3$ d'acide sulfurique concentré. Un volume $V_0$ = 100 $cm^3$ de cette solution est ensuite versé dans un bécher. Trois électrodes (électrode de verre ; électrode de platine ; électrode au calomel saturée) sont alors immergées dans ce bécher.
L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.

**A2.1** Préciser le rôle de chaque électrode.

**A2.2** Quelle est la concentration molaire des ions sulfate $SO_4^{2-}$ dans la solution initiale ?

**A2.3** Montrer qu'à l'état initial, la quasi-totalité des ions fer(III) sont présents sous la forme du complexe $FeSO_4^+$ et que plus de 95 % du fer(II) est complexé par les ions sulfate. On donnera la concentration à l'équilibre de toutes les espèces solubles du fer.

**A2.4** Le potentiel mesuré dans la solution initiale est de 0,67 V/ENH. En déduire la valeur du potentiel standard du couple $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$.
Une solution de soude très concentrée (environ 10 $mol.L^{-1}$) est ajoutée dans le bécher. Après chaque addition de soude, le pH de la solution et son potentiel sont mesurés. La soude étant concentrée, on néglige la dilution dans la question suivante.
L'apparition d'un précipité est observée pour un pH égal à 3,5. L'expérience est poursuivie jusqu'à une valeur de pH environ égale à 7.

**A2.5** Le potentiel mesuré est constant jusqu'à une valeur de pH égale à 3,5 puis il décroît linéairement. La partie décroissante de la courbe est due à l'accumulation d'un précipité d'hydroxyde de fer(III), $Fe(OH)_{3(s)}$.
Quelle est la valeur de la pente ? Justifier. Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(III). On raisonnera avec les ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ et $Fe_{(aq)}^{3+}$.

Dans la suite du problème, on s'intéresse à l'hémoglobine, symbolisée par « Hb ». L'hémoglobine est une protéine, dont la principale fonction est le transport du dioxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. L'hémoglobine se trouve essentiellement à l'intérieur des globules rouges du sang.

Dans l'hémoglobine, on trouve, entre autres, l'hème qui est constitué d'un ion fer au degré d'oxydation II, complexé par une porphyrine (voir schéma 1 ci-dessous). L'ion fer est fixé au centre de la porphyrine grâce à l'interaction avec les atomes d'azote. C'est à cet ion que se fixe le dioxygène lors de l'oxygénation du sang.

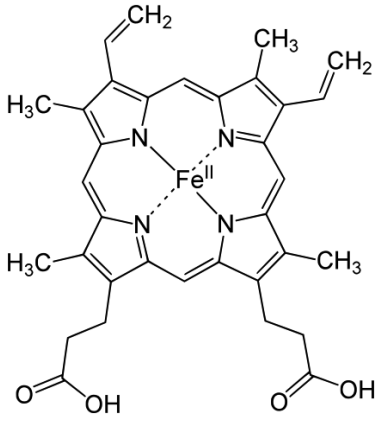



**Schéma 1** : structure de l'hème de l'hémoglobine

### ◆ Régulation du pH sanguin

Dans ce qui suit, on assimile le sang à une solution aqueuse ionique dont le pH, d'une valeur voisine de 7,4, est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles variations. La régulation de ce pH provient essentiellement du couple $H_2CO_3/HCO_3^-$ dont les deux espèces sont présentes dans le sang.

**A2.6** Quelle est la valeur du rapport $\left[HCO_3^-\right]/\left[H_2CO_3\right]$ dans le sang ?

**A2.7** Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Proposer trois méthodes de fabrication d'une solution tampon.

Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique ($CH_3CHOHCOOH$) qui est transféré dans le sang et qui réagit avec les ions hydrogénocarbonate.

**A2.8** Ecrire l'équation de la réaction correspondante et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

**A2.9** Dans le sang, avant l'effort musculaire, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes : $\left[HCO_3^-\right] = 2,7 \text{ x } 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ et $\left[H_2CO_3\right] = 1,4 \text{ x } 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$. Dans un volume de 100 mL de sang apparaît alors après l'effort $3,0.10^{-4}$ mole d'acide lactique. Faire le bilan de matière des différentes espèces présentes dans le sang après l'effort et en déduire alors la valeur du pH local du sang. Conclure.

**A2.10** Afin d'éviter cette variation du pH sanguin, l'hémoglobine (notée Hb), ainsi que le phénomène de respiration, interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone dissous (on rappelle que le dihydrogénocarbonate correspond à du dioxyde de carbone dissous dans l'eau). Les échanges entre les gaz dissous dans le sang peuvent être modélisés par la réaction d'équation :

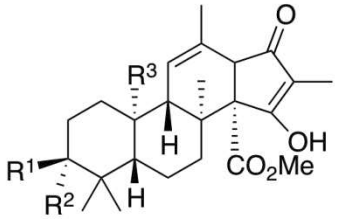
$$HbO_{2\,(aq)} + CO_{2\,(aq)} = HbCO_{2\,(aq)} + O_{2\,(aq)}.$$

Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

# PARTIE B : approche synthétique de l'andrastine C

Pour l'écriture des mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de ne se concentrer que sur les groupes caractéristiques concernés. Les données spectrales sont mentionnées en fin de sujet.

Les andrastines A–D sont des molécules naturelles de structure tétracyclique (figure 1), inhibitrices de l'enzyme farnésyl transférase. Depuis leur découverte en 1996 dans des cultures de Penicillium sp. FO-3929, ces molécules ont montré leur capacité d'inhibition de la farnésylation d'un certain nombre de protéines intracellulaires. Des résultats précliniques ont ainsi révélé leur efficacité dans l'inhibition de la prolifération cellulaire tumorale, *in vitro* comme *in vivo*, ce qui en fait de bons candidats pour le traitement de divers cancers.




andrastine A : $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = CHO$
andrastine B : $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_2OH$
andrastine C : $R^1 = OAc$, $R^2 = H$, $R^3 = Me$
andrastine D : $R^1 = R^2 = O$, $R^3 = CHO$

**Figure 1**

Du fait de leurs propriétés biologiques, ces molécules constituent des cibles de choix pour les chimistes organiciens. Dans ce contexte, en 2013, deux équipes de chercheurs japonais ont décrit une approche synthétique de l'andrastine C (*The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 93–103) en préparant le composé **28** à partir de la 2-méthylcyclohexane-1,3-dione **1** *via* les intermédiaires **7**, **15** et **23** (schéma 1) :

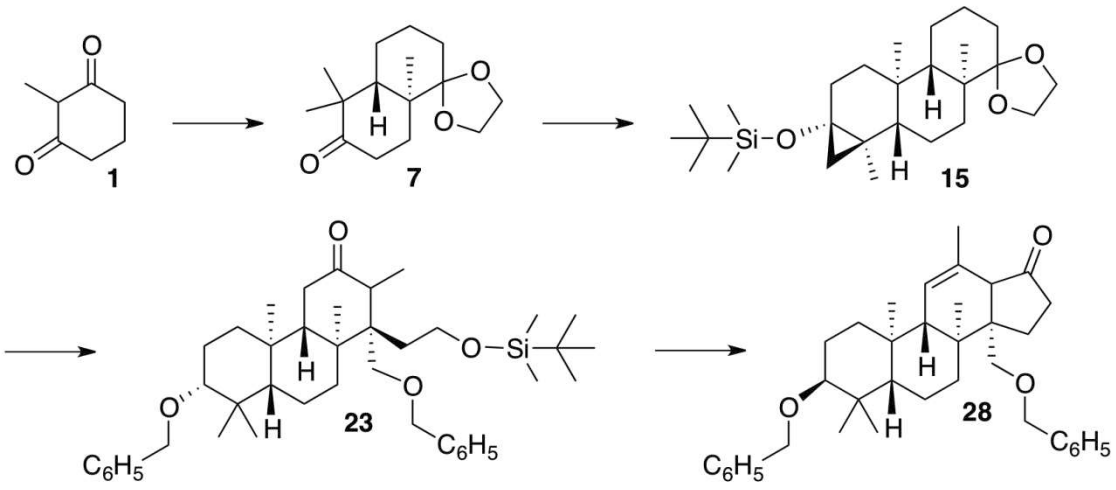



**Schéma 1**

## B1. Synthèse de l'intermédiaire 7

La 2-méthylcyclohexane-1,3-dione **1** réagit avec une solution d'éthanolate de sodium (EtONa) dans l'éthanol (EtOH) pour donner un anion **2** (schéma 2) :

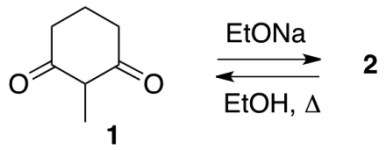



**Schéma 2**

**B1.1** Représenter l'anion **2**. Expliquer pourquoi il est formé sélectivement.

Le composé bicyclique **5** peut être obtenu sous la forme d'un mélange racémique à partir de l'anion **2** en suivant la séquence réactionnelle ci-dessous (schéma 3) :

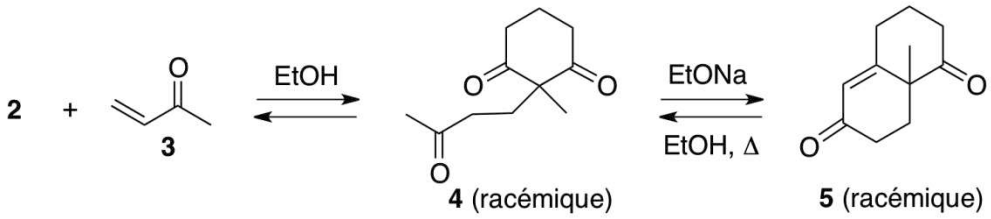



**Schéma 3**

**B1.2** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **4** à partir de l'anion **2** et de la méthylvinylcétone **3**.

**B1.3** Le produit bicyclique **5** est obtenu sous la forme d'un mélange racémique. Représenter tous les composés du mélange obtenu en convention spatiale de Cram et indiquer leurs proportions relatives.

**B1.4** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit bicyclique **5**. Quels noms portent les réactions impliquées dans cette transformation ?

Le composé **5** peut également être préparé en utilisant la L-proline **6** à la place de l'éthanolate de sodium. L'intermédiaire **7** est ainsi obtenu sous la forme d'un unique isomère (schéma 4) :

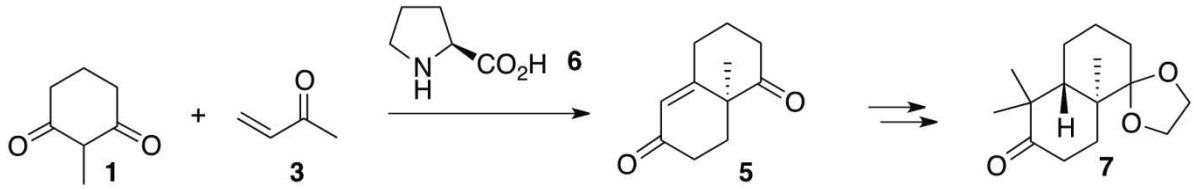



**Schéma 4**

**B1.5** Pour l'intermédiaire **7** obtenu, on trouve dans la littérature $[\alpha]_D^{22} = -35$ deg.dm$^{-1}$.g$^{-1}$.cm$^3$ dans le chloroforme ($CHCl_3$). Quel nom porte le symbole $[\alpha]_D^{22}$ ? Que signifie le signe « moins » devant le nombre 35 ?

## B2. Synthèse de l'intermédiaire 15

Les auteurs préparent tout d'abord le composé bicyclique **9** à partir du composé **7** en deux étapes décrites ci-dessous (schéma 5) :

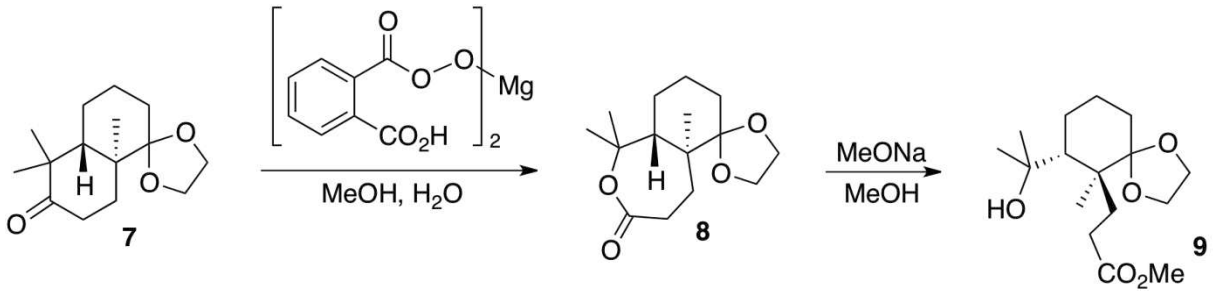



**Schéma 5**

**B2.1** Quelle fonction organique est créée lors de la formation du produit **8** ?

**B2.2** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **9**.

La déshydratation de l'alcool **9** à l'aide du trichlorure de phosphoryle ($POCl_3$) conduit ensuite à l'alcène **10** en mélange avec un composé **10bis** de même formule brute (schéma 6) :

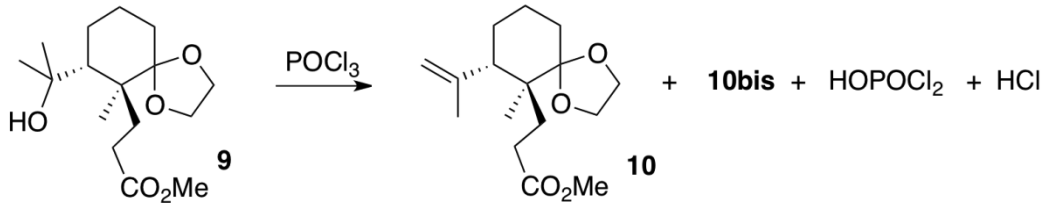



**Schéma 6**

**B2.3** Dans la molécule de trichlorure de phosphoryle ($POCl_3$), l'atome de phosphore est lié aux trois atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner son schéma de Lewis. Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison.

**B2.4** Représenter le produit **10bis**.

Les auteurs obtiennent ensuite l'intermédiaire **15** à partir de l'alcène **10** selon la séquence réactionnelle suivante (schéma 7) :

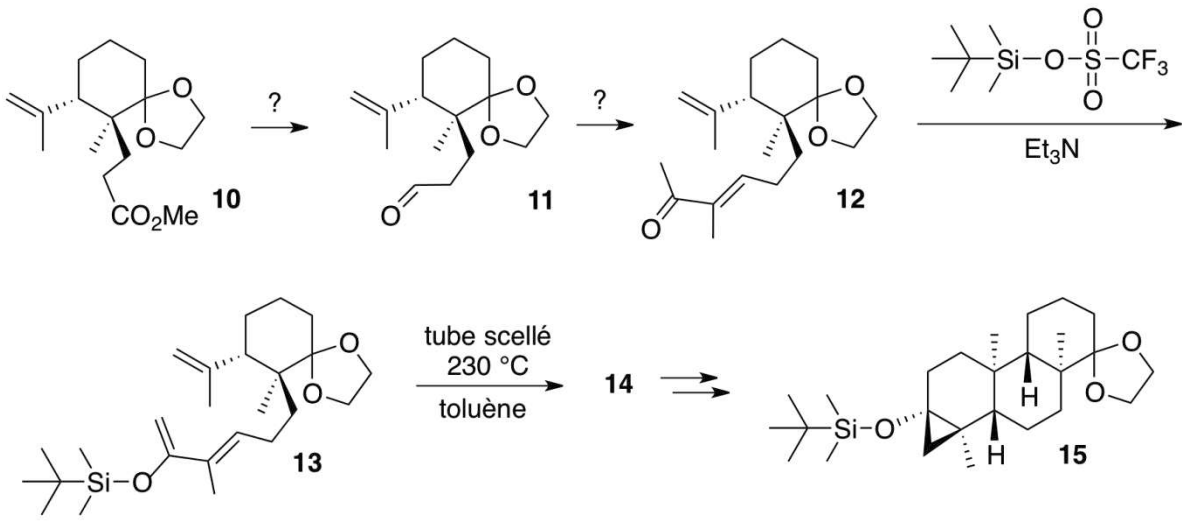



**Schéma 7**

**B2.5** Proposer une séquence de réactions permettant d'obtenir l'aldéhyde **11** à partir du composé **10**.

**B2.6** Les auteurs décrivent le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $^1$H) du produit **11** obtenu à 400 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$). Ce spectre présente, entre autres, deux signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques $\delta$ (exprimés en ppm, partie par million), les multiplicités, les constantes de couplage et le nombre d'hydrogènes correspondants sont donnés ci-dessous :

1,75 (singulet large, 3 H)
9,70 ppm (t, $^3J$ = 2 Hz, 1 H).

Attribuer chacun des signaux à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du composé **11** en RMN $^1$H. Justifier la multiplicité du signal à 9,70 ppm.

**B2.7** Proposer un réactif permettant d'obtenir le produit **12** à partir de l'aldéhyde **11**.

**B2.8** Le composé **12** conduit rapidement au triène **13** qui, chauffé à 230 °C en tube scellé, donne un produit tétracyclique **14** de même formule brute que le triène **13**. Représenter le produit **14** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

## B.3. Synthèse de l'intermédiaire 23

Tout d'abord, le composé tricyclique **20** est synthétisé à partir de l'intermédiaire **15**, selon la suite de réactions ci-dessous (schéma 8) :

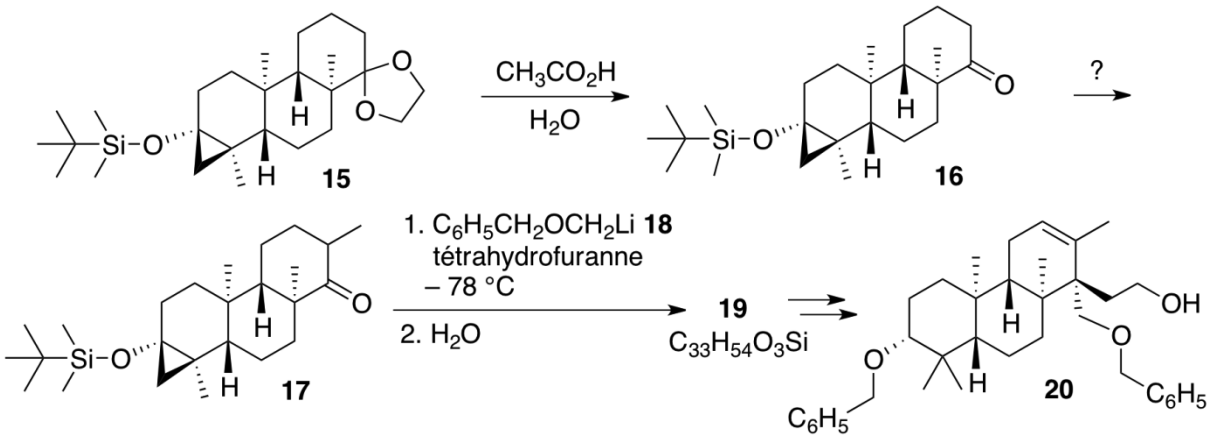



**Schéma 8**

**B3.1** Dans la première étape, l'hydrolyse de la fonction acétal de **15** conduit au produit **16**. Expliquer quel a été le rôle de cette fonction dans la synthèse du composé **15**.

**B3.2** Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir le composé **17** à partir de la cétone **16**.

**B3.3** Un organolithien présente une réactivité comparable à celle d'un organomagnésien vis-à-vis d'une cétone. L'organolithien **18** réagit ainsi avec la cétone **17** pour donner le produit **19** de formule brute $C_{33}H_{54}O_3Si$ après hydrolyse. Représenter le composé **19** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

Le composé tricyclique **20** permet ensuite d'accéder en trois étapes à l'intermédiaire **23** selon la séquence suivante (schéma 9) :

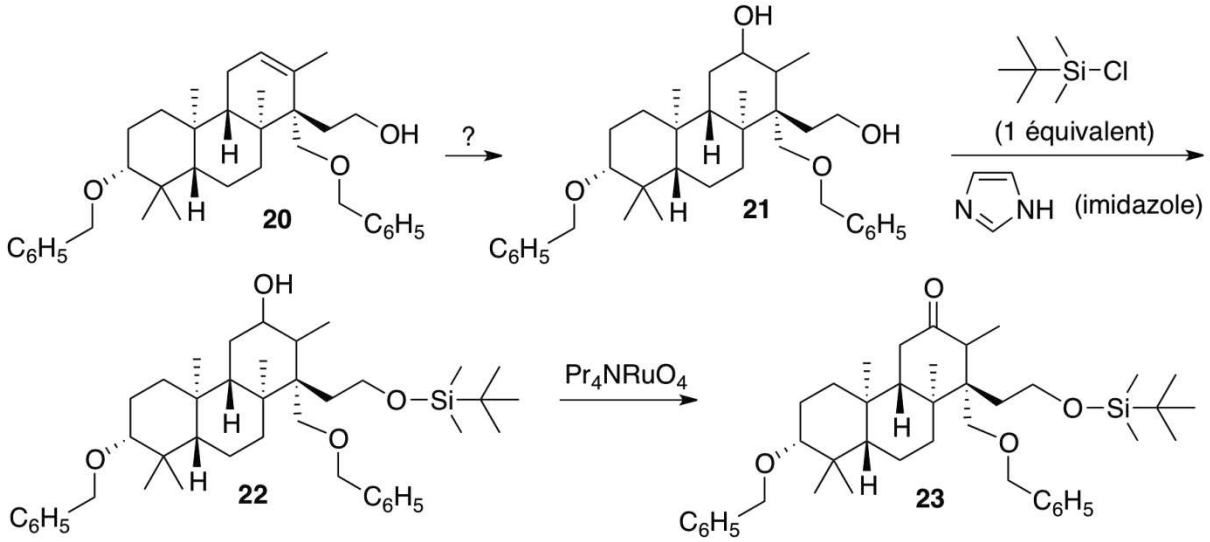



**Schéma 9**

**B3.4** Proposer une séquence réactionnelle rendant compte de la transformation du composé **20** en produit **21**. Combien de stéréoisomères peuvent être formés lors de cette transformation ? Justifier la réponse. Représenter tous les stéréoisomères formés en convention spatiale de Cram. Quelle relation d'isomérie les lie ?

**B3.5** L'imidazole utilisé dans la formation du produit **22** (schéma 9) est-il un composé aromatique ? Préciser lequel des deux atomes d'azote de l'imidazole possède le caractère le plus basique. Justifier les réponses.

**B3.6** Le silicium se trouve en dessous du carbone dans la classification périodique et possède de ce fait une réactivité similaire. En considérant la réactivité du silicium identique à celle du carbone, proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **22** en précisant bien le rôle de l'imidazole. Justifier pourquoi seul un groupe hydroxyle de la molécule **21** réagit.

**B3.7** Le spectre de l'intermédiaire **23** obtenu par spectroscopie infrarouge (IR) présente, entre autres, une bande d'absorption intense au nombre d'onde de 1 705 $cm^{-1}$. Proposer une attribution de cette bande d'absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans l'intermédiaire **23**.

## B4. Accès à l'intermédiaire 28

La fin de la synthèse de l'intermédiaire **28** est effectuée en quelques étapes à partir du composé **23** (schéma 10) :

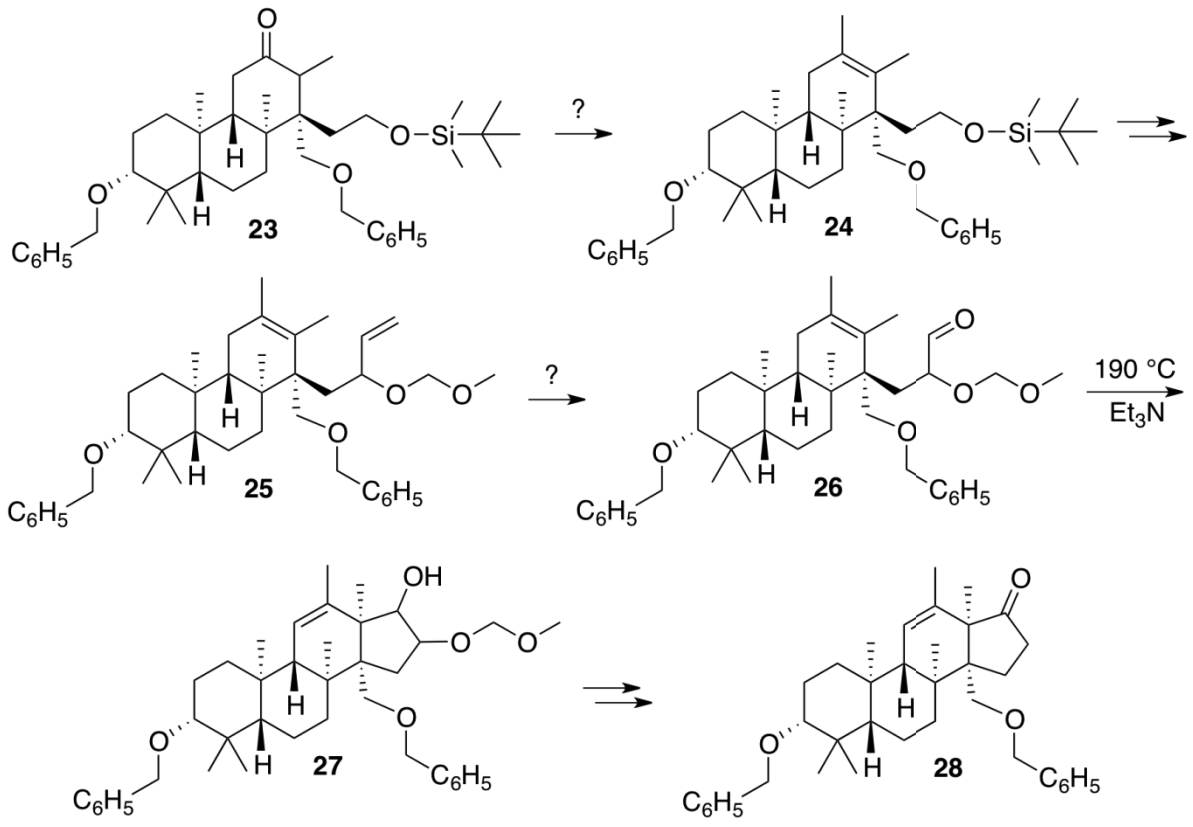



**Schéma 10**

**B4.1** Proposer une séquence réactionnelle pour former l'alcène **24** à partir de la cétone **23**.

**B4.2** Sachant que dans la molécule **25** la double liaison extracyclique est plus réactive que la double liaison intracyclique, proposer une méthode permettant d'obtenir l'aldéhyde **26**.

**B4.3** A 190 °C et en présence de triéthylamine ($Et_3N$), le composé tricyclique **26** conduit à la formation du produit tétracyclique **27** via l'intermédiaire **A** (figure 2) :

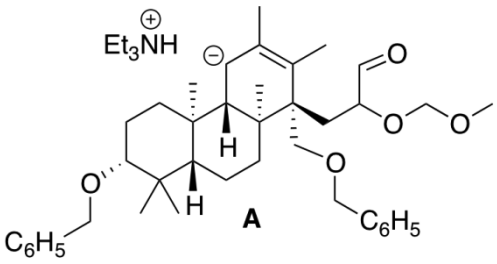


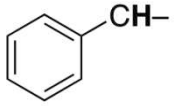
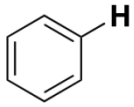
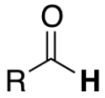

**Figure 2**

**B4.3a** Donner une forme mésomère limite de la partie anionique de l'intermédiaire **A**.

**B4.3b** Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du produit **27** à partir de l'intermédiaire **A** (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

## Données spectrales :

RMN $^1$H : gamme de déplacements chimiques

| Protons | δ (ppm) |
|---|---|
| –C**H**–$CH_2$– | 0,8 – 1,2 |
| –C**H**–CH=CH– | 1,5 – 2,4 |
|  | 2,3 – 2,8 |
| R–$CO_2$–C**H**– | 3,5 – 4,5 |
| –C**H**–N– | 3,5 – 4,2 |
| –C**H**–O– | 3,5 – 4,2 |
| RC**H**=C**H**R’ | 4,6 – 7,0 |
|  | 7,2 – 7,9 |
|  | 9,1 – 10,3 |

Infrarouge : nombre d’onde de vibration de quelques liaisons

| Liaison | υ ($cm^{-1}$) | Intensité |
|---|---|---|
| **O–H** alcool | 3 200 – 3 600 | Intense et large |
| **O–H** acide | 2 500 – 3 300 | Intense et large |
| **C=O** ester | 1 735 – 1 750 | Intense |
| **C=O** ester conjugué | 1 715 – 1 730 | Intense |
| **C=O** cétone | 1 705 – 1 725 | Intense |
| **C=O** acide | 1 700 – 1 720 | Intense |
| **C=O** aldéhyde | 1 700 – 1 710 | Intense |
| **C=O** cétone conjuguée | 1 685 – 1 705 | Intense |
| **C=O** aldéhyde conjugué | 1 680 – 1 690 | Intense |
| **C=C** alcène | 1 640 – 1 690 | Faible |
| **C=C** alcène conjugué | 1 600 – 1 650 | 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
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- 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