Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2017, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1 : noyau et atome de sodium, métal et électrolyse
- Problème 1 : accumulateur sodium-soufre et hydrure de sodium
- Problème 2 : synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine

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/2017/chimie

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PC

CHIMIE

Jeudi 4 mai : 14 h - 18 h

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

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Il est recommandé d'utiliser, uniquement pour l'écriture des mécanismes, des représentations simplifiées des molécules pour ne faire apparaître que le seul groupe caractéristique concerné par la transformation étudiée.

Des données sont disponibles en fin de sujet.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PROBLÈME 1
Le sodium

Étude du noyau du sodium

Document 1 - Le sodium

Le sodium, de symbole Na, est un élément présent à hauteur de 2,6 % dans la couche terrestre. Il est présent dans de nombreuses roches sous forme de silicates et de silicoaluminates de sodium. On le trouve également sous forme de sels tels que le chlorure ou le carbonate de sodium. Les applications industrielles du sodium et de ses dérivés sont aussi nombreuses que variées.

Le sodium est situé dans la première colonne et dans la troisième période de la classification périodique. Il possède une vingtaine d'isotopes identifiés. Seul le noyau du sodium ^{23}Na est stable, ce qui en fait un élément monoisotopique, la plupart des autres radioisotopes du sodium ayant une demi-vie inférieure à une minute, voire une seconde. Le sodium ^{22}Na et le sodium ^{24}Na, dont les abondances naturelles sont très faibles, ont respectivement une demi-vie de 2,6 ans et de 15 heures. Le sodium ^{22}Na, émetteur β^+, est utilisé comme source de positrons ${}^{0}_{1}e$. Le sodium ^{24}Na, émetteur β^- d'électrons ${}^{0}_{-1}e$, est utilisé en médecine nucléaire pour mesurer notamment le volume sanguin d'un patient (cf. question **Q.4**).

Le sodium métallique, de rayon R_{Na} = 186 pm, a un aspect blanc argenté, légèrement rosé. Ce métal cristallise dans une structure de type cubique centrée. Dans une telle structure cristalline, seuls les sommets et le centre du cube de la maille conventionnelle sont occupés par un atome de sodium, la coordinence valant [8].

Par ailleurs, le sodium métallique flotte sur l'eau, mais réagit avec elle de manière violente et quantitative. La chaleur libérée par la réaction peut alors conduire à une explosion. Le sodium métallique se transforme lentement au contact de l'air en un oxyde qui se dissout aisément dans l'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue vire au rose fuchsia lorsque quelques gouttes de phénolphtaléine sont ajoutées.

Q1. Écrire la configuration électronique du sodium dans son état fondamental et nommer la famille à laquelle appartient cet élément. Préciser la composition du noyau du sodium ^{23}Na.

Q2. Rappeler la définition de la « demi-vie » d'un radionucléide. Pourquoi utiliser en médecine nucléaire le sodium ^{24}Na et non le sodium ^{22}Na ?

Q3. Écrire les équations de réaction modélisant les transformations nucléaires des isotopes du sodium ^{22}Na et ^{24}Na. Exprimer la loi de vitesse de ces transformations et la « demi-vie » notée T d'un radionucléide. On notera k la constante cinétique.

Afin de mesurer le volume sanguin V_{sang} d'un patient masculin d'une masse de 80 kg, on lui injecte dans le sang, à l'instant $t = 0$, un volume V_0 = 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ^{24}NaCl de concentration molaire $C_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Au bout de 6 heures, on lui prélève un échantillon sanguin de 10 mL. À cet instant, on mesure dans cet échantillon une quantité de matière de sodium ^{24}Na égale à $1{,}5.10^{-8}$ mol. On suppose que le sodium ^{24}Na s'est uniformément réparti dans le sang de l'individu et que la décroissance par élimination biologique est négligeable sur cette durée. Pour information, le volume sanguin d'un homme est en moyenne de 75 mL/kg.

Q4. Évaluer le volume sanguin V_{sang} de ce patient. Commenter cette valeur.

Propriétés physico-chimiques du sodium

Q5. Justifier que le sodium flotte sur l'eau en estimant la valeur d'une grandeur physique caractéristique de ce métal.

Q6. Écrire l'équation de la réaction du sodium métallique avec l'eau. Exprimer et évaluer à 298 K, en fonction des données fournies, une constante d'équilibre permettant de justifier le caractère quantitatif de cette réaction.

On souhaite évaluer, dans la question suivante, la température maximale atteinte par la solution aqueuse lorsque 230 mg de sodium métallique sont introduits dans 100 mL d'eau initialement à 298 K, la pression étant fixée à 1 bar.

Q7. Quelle grandeur thermodynamique faut-il considérer pour ce calcul ? Évaluer cette grandeur à partir des données fournies. Commenter. En exposant votre raisonnement et en particulier les hypothèses posées, évaluer la température maximale atteinte par la solution aqueuse.

Q8. Proposer une formule de l'oxyde de sodium. Écrire l'équation de sa formation ainsi que celle de sa dissolution dans l'eau. Interpréter la coloration prise par la solution en présence de phénolphtaléine.

Q9. Proposer un moyen de conserver, au laboratoire, le sodium métallique.

Élaboration industrielle du sodium métallique

Document 2 - Cellules d'électrolyse Downs

Le sodium métallique est généralement fabriqué par électrolyse du chlorure de sodium fondu dans des cellules de type Downs (mises au point par J.C. Downs en 1921). Pour des raisons technologiques, on utilise le chlorure de sodium en mélange avec du chlorure de calcium et du chlorure de baryum. Ce mélange permet de travailler alors à environ 600 °C. Les cellules sont actuellement constituées par 4 anodes cylindriques en graphite entourées par 4 cathodes en acier, séparées par un diaphragme constitué par une fine toile en acier. Chaque cellule contient 8 tonnes de chlorure de sodium fondu. Les principales caractéristiques d'une cellule sont les suivantes :

Intensité	50 000 A	Consommation d'énergie	10 000 kWh/t
Tension	7 V	Puissance	350 kW

Tableau 1 – Caractéristiques d'une cellule d'électrolyse de type Downs

Le sodium liquide se forme au sein du bain et est évacué par un collecteur situé dans la partie supérieure de la cellule. Le sodium liquide est moins dense que le chlorure de sodium et non soluble dans le sel fondu à cette température. Le sodium liquide obtenu contient certaines impuretés (de 0,5 à 1 %) facilement éliminées. Un gaz verdâtre formé à l'anode est quant à lui évacué par un collecteur en nickel. Les cellules sont alimentées de façon continue en chlorure de sodium, la fusion de ce dernier étant effectuée par effet Joule.

D'après le site internet « Métaux et alliages » de la Société Chimique de France
http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/metaux/na/cadna.htm

Q10. Pourrait-on réaliser l'électrolyse à partir de chlorure de sodium dans un autre état physique : liquide pur, solide pur, ou en solution aqueuse… ? Une réponse argumentée est attendue.

Pour la question suivante, on suppose que le sel fondu n'est composé que de chlorure de sodium et de chlorure de calcium. Ces deux solides sont supposés non miscibles et ne donnant pas de composés définis ou de solutions solides.

Q11. Expliquer, à l'aide de la construction simplifiée d'un diagramme de phase, pourquoi la présence de chlorure de calcium dans le chlorure de sodium permet de travailler avec un sel fondu aux alentours de 600 °C. Préciser la nature et la composition des phases dans les différents domaines et indiquer un point représentatif de ce diagramme pour lequel cette condition (sel fondu aux alentours de 600 °C) est obtenue.

Q12. Quelle est la nature chimique du gaz qui se forme à l'anode ? Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu sur chaque électrode.

Q13. Évaluer, à 298 K, la tension minimale qui devrait être appliquée pour réaliser cette électrolyse en solution aqueuse. Comparer cette valeur à celle fournie par le site de la Société Chimique de France (**document 2**, page 3). Commenter.

Q14. Identifier la nature des impuretés présentes dans le sodium liquide obtenu par électrolyse.

Utilisation du sodium métallique

Document 3 - Accumulateur soufre-sodium

Le soufre est un non métal se trouvant à l'état natif ou se formant, dans certaines conditions, par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S émis par l'activité volcanique ou par des bactéries. Le soufre possède de nombreuses formes allotropiques aussi bien à l'état solide, liquide que gazeux. Le soufre est instable dans l'eau en milieu alcalin.

Les accumulateurs soufre-sodium ont été développés en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques et le stockage à grande échelle de l'énergie électrique. Ils présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré. Ils fonctionnent à température élevée (supérieure à 350 °C) et sont composés de deux compartiments :

- compartiment (**1**) contenant du soufre liquide ;
- compartiment (**2**) contenant du sodium liquide.

Ces deux compartiments sont séparés par une paroi à base d'oxyde d'aluminium qui, à la température de fonctionnement de l'accumulateur, est perméable aux seuls cations sodium. Ces derniers migrent, lors du fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge, vers le compartiment (**1**). Le soufre liquide est transformé, quant à lui, dans le compartiment (**1**), en anions trisulfure S_3^{2-}. Le trisulfure de sodium Na_2S_3 ainsi formé est solide et insoluble dans le soufre liquide du compartiment (**1**).

La tension, mesurée à intensité nulle aux bornes de l'accumulateur, est de 1,79 V à 350 °C. Elle diminue de 0,90 mV par degré Celsius. Un prototype d'accumulateur présente les caractéristiques suivantes :

Masse	1,75 kg	Capacité	240 A.h
Intensité de décharge	24 A	Tension de décharge	1,65 V

Tableau 2 – Caractéristiques du prototype d'accumulateur soufre-sodium

D'après les Ressources documentaires des Techniques de l'Ingénieur
Référence D3355 – Jack Robert, Jean Alzieu (10 août 2005)

Q15. Pour le diagramme E-pH relatif à l'élément soufre fourni en **figure 14**, page 14, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F). Justifier que le soufre se forme naturellement par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S.

Q16. Écrire les équations des transformations chimiques possibles du soufre dans l'eau en milieu alcalin. Nommer ces transformations.

Q17. Représenter un schéma de Lewis de l'anion trisulfure S_3^{2-} en supposant que cet anion est acyclique. Prévoir la géométrie autour de l'atome central.

Q18. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge. Indiquer, sur un schéma simplifié, le sens de déplacement des porteurs de charge.

Q19. Montrer que la force électromotrice ou *fem* de l'accumulateur décrit est égale à la force électromotrice standard ou *fem*°. En déduire une valeur de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ du trisulfure de sodium Na_2S_3 à 350 °C en détaillant la démarche suivie.

Q20. Évaluer les masses minimales de soufre et de sodium nécessaires pour atteindre la capacité indiquée dans le **tableau 2** (**document 3**, page 4). Commenter.

Polarité de la liaison Na-H

Document 4 - Hydrure de sodium

L'hydrure de sodium NaH est un solide ionique pouvant être envisagé comme solution de stockage de dihydrogène généré à partir de cet hydrure et d'un réactif adéquat. L'hydrure de sodium NaH est également utilisé comme base forte en synthèse organique. Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) de l'hydrure de sodium permet une interprétation possible de la polarité de la liaison Na-H et de son caractère ionique.

Q21. Indiquer, sur le schéma de Lewis de NaH à représenter, la polarité de la liaison. Proposer un exemple de réactif adéquat susceptible de transformer NaH en dihydrogène ainsi qu'un exemple de transformation, en chimie organique, nécessitant l'utilisation entre autres de NaH en tant que base forte.

Pour construire le diagramme des OM de NaH, on suppose que, si l'écart énergétique entre deux orbitales atomiques (OA) est supérieur à 10 eV, on néglige alors l'interaction entre ces deux OA. On nomme l'axe internucléaire Oz. Les valeurs d'énergie d'orbitales atomiques sont fournies dans les données.

Q22. Indiquer les interactions possibles entre les OA de l'hydrogène et du sodium. Représenter sur un diagramme d'énergie l'allure des OM de NaH. Préciser la symétrie (σ ou π), le caractère liant, anti-liant ou non-liant de ces OM.

Q23. Écrire la configuration électronique de NaH dans son état fondamental. Le diagramme permet-il de retrouver la polarité de la liaison et son caractère ionique ?

PROBLÈME 2
Synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine

L'émergence de bactéries multi-résistantes à différentes classes d'antimicrobiens a intensifié, ces dernières années, les programmes de recherche en nouveaux antibiotiques. Les streptogramines sont des macrolides antibiotiques, utilisés dans le cas d'infections pulmonaires atypiques telles que la légionellose. Les effets secondaires et les interactions médicamenteuses sont limités, aucun germe bactérien ne présentant de résistance acquise aux streptogramines. La griséoviridine **1**, représentée **figure 1**, appartient à l'un des groupes des streptogramines :

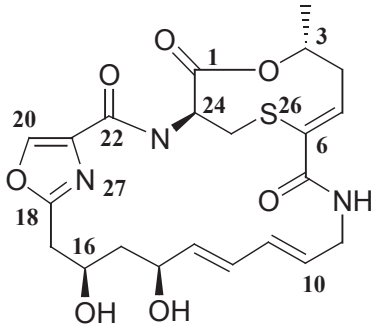
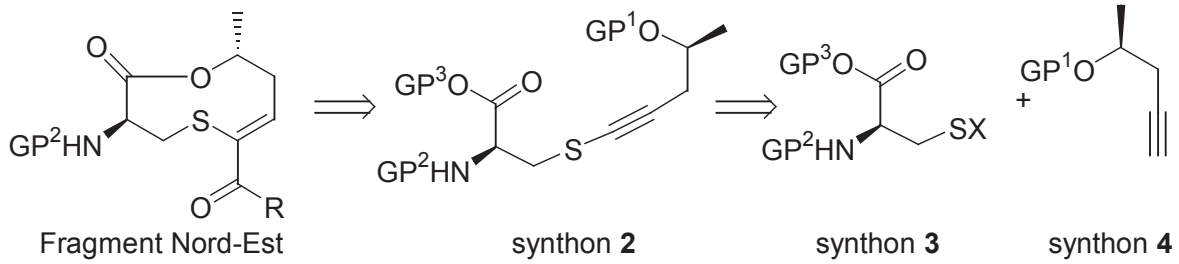


Figure 1 – Représentation de la griséoviridine **1**

Stéréochimie de la griséoviridine

Q24. La griséoviridine **1** est-elle chirale ? Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique (configuration absolue) *R* ou *S* des deux atomes de carbone numérotés **3** et **24** de la griséoviridine **1**.

On s'intéresse, dans la suite de ce problème, à une voie de synthèse du fragment Nord-Est de la griséoviridine **1** inspirée du mémoire de Thèse de G. Chaume : *Vers la synthèse totale de la griséoviridine, antibiotique de type streptogramine* (thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2003). Le schéma rétrosynthétique de l'élaboration de la lactone (ester cyclique) soufrée correspondant au fragment Nord-Est de la griséoviridine **1** est présenté **figure 2** :



Fragment Nord-Est — synthon **2** — synthon **3** — synthon **4**

GP^i (i = 1 à 3) et X sont des groupes dont les structures seront précisées ultérieurement.

Figure 2 – Analyse rétrosynthétique de l'élaboration du fragment Nord-Est de la griséoviridine **1**

Nous étudions principalement la préparation des différents synthons, ainsi que l'étape de macrolactonisation du synthon **2** en fragment Nord-Est.

Obtention du synthon 4

Document 5 - Protocole expérimental

L'un des stéréoisomères du synthon **4**, noté **4a**, est préparé à partir de l'oxyde de propylène **5** en deux étapes présentées **figure 3** :

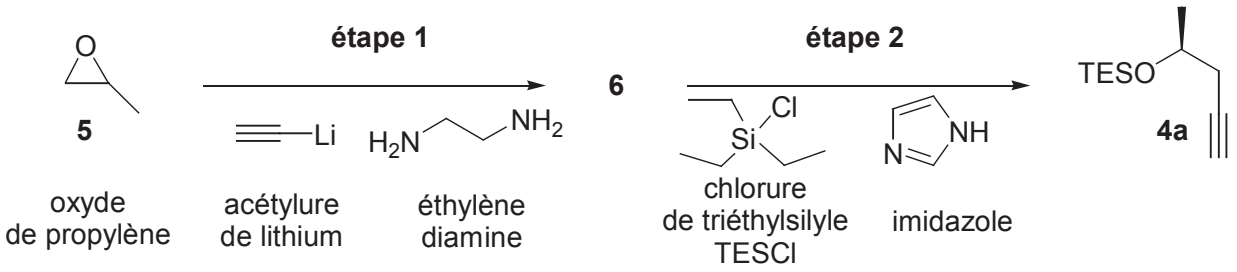


Figure 3 – Préparation de **4a**

L'obtention du composé **6** (**étape 1**) se fait selon le protocole opératoire suivant :

À une suspension du complexe acétylure de lithium–éthylènediamine (15,9 g, 0,17 mol) dans 120 mL de diméthylsulfoxyde de formule $(CH_3)_2SO$ (DMSO) refroidi à 5 °C sous atmosphère de diazote, est ajouté l'oxyde de propylène (5,8 g, 100 mmol). Le milieu réactionnel est laissé 12 heures sous agitation et à température ambiante puis refroidi à 0 °C. On ajoute alors une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl puis 120 mL de diéthyléther. La suspension alors obtenue est extraite avec du diéthyléther (3 fois 120 mL), les phases organiques regroupées sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique refroidie (5 fois 50 mL) et de chlorure de sodium (50 mL), puis séchées. Après élimination des solvants, le composé **6** (10 g, 80 mmol) de formule C_5H_8O, obtenu sous forme d'huile, est ensuite engagé, sans autre purification, dans la transformation suivante (**étape 2**).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire RMN ^1H du composé **6**, réalisé dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, présente les signaux regroupés dans le **tableau 3** :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration
H_a	1,26	doublet	3 H
H_b	1,98	singulet large	1 H
H_c	2,04	triplet	1 H
H_d	2,29 - 2,39	multiplet	2 H
H_e	3,96	multiplet	1 H

Tableau 3 – Signaux du spectre RMN ^1H du composé **6**

Q25. Proposer une voie de synthèse de l'oxyde de propylène **5**, sous forme racémique, à partir d'un substrat et de tout réactif organique et inorganique de votre choix.

Q26. Quelle est la nature de la réactivité de l'acétylure de lithium ? Pourquoi opérer sous atmosphère de diazote ?

Q27. Proposer, à l'exclusion de dérivés d'éléments de la famille du lithium, un réactif autre que l'acétylure de lithium, de réactivité et de structure analogues, permettant de réaliser la transformation de **5** en **6**. Indiquer une méthode de préparation de ce réactif, à partir entre autres, d'acétylène HC≡CH et de tout composé organique ou inorganique de votre choix.

Q28. Donner des éléments de justification à l'utilisation du DMSO, dans le protocole opératoire décrit pour la formation de **6**.

Q29. Écrire la formule topologique du composé **6**. Proposer un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.

Q30. Expliquer l'intérêt des opérations de lavage des phases organiques regroupées. Proposer une technique de séchage de la phase organique et de purification du composé **6**.

Q31. Attribuer les différents signaux, observés en RMN ^{1}H, aux protons du composé **6** désignés par une lettre indiciaire dans le **tableau 3** en justifiant leur multiplicité.

Q32. Commenter les quantités de réactifs introduites et déterminer le rendement brut pour l'étape de transformation **5** → **6**.

Q33. Peut-on utiliser un mélange racémique d'oxyde de propylène **5** pour former sélectivement le stéréoisomère **4a** ? Justifier. Représenter, dans le cas contraire, le stéréoisomère de **5a** permettant de former sélectivement **4a** à l'issue de ces deux étapes.

Q34. Justifier que l'imidazole utilisé dans l'**étape 2** est un composé basique. Indiquer le site responsable de cette propriété. Préciser le rôle de l'imidazole dans cette étape.

Obtention du synthon 3 : activation électrophile de la cystine

Document 6 - La cystine et le groupe Boc

La cystine, représentée **figure 4**, est un dipeptide naturel formé de deux unités cystéine liées par un pont disulfure (liaison soufre-soufre). La cystéine intervient notamment dans la synthèse de la mélanine, pigment naturel de la peau et des cheveux et dans celle du coenzyme A.

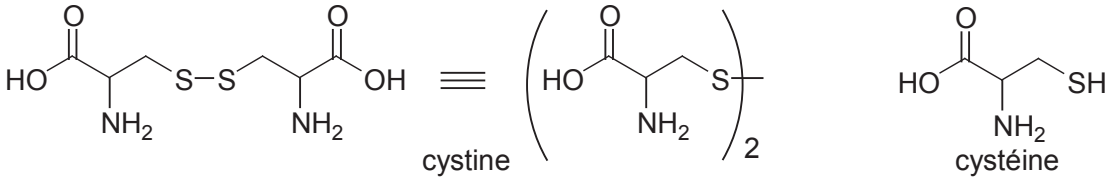


Figure 4 – Représentations de la cystine et de la cystéine

Le dicarbonate de di-*tert*-butyle, noté Boc_2O et représenté **figure 5**, permet la transformation, en présence de triéthylamine Et_3N, d'une amine primaire R_1NH_2 (ou secondaire R_1R_2NH, avec R_1 et R_2 des groupes alkyles) en carbamate dont la formation s'accompagne de *tert*-butanol (2-méthylpropan-2-ol) et de dioxyde de carbone :

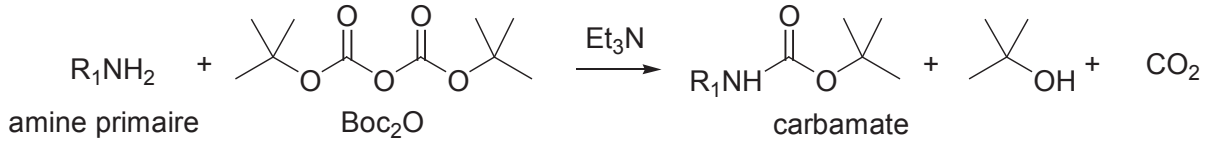


Figure 5 – Transformation d'une amine primaire en carbamate avec le dicarbonate de di-*tert*-butyle

Q35. Préciser la nature de la transformation de la cystéine en cystine. Justifier votre réponse.

Le synthon **3** est préparé à partir de la D-(+)-cystine **7** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 6** :

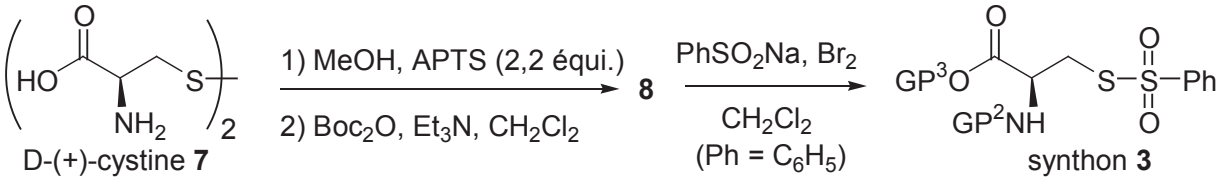


Figure 6 – Préparation du synthon **3**

Q36. Représenter la formule topologique du composé **7b** formé à partir de la D-(+)-cystine **7** et du méthanol en présence de 2,2 équivalents d'acide para-toluène sulfonique (APTS). Préciser le rôle de l'APTS, son intérêt et discuter des proportions (2,2 équivalents) utilisées. Proposer un mécanisme pour la formation de **7b**.

Q37. Proposer deux protocoles expérimentaux pouvant être mis en œuvre pour optimiser la formation du composé **7b** à partir de la D-(+)-cystine **7**.

Q38. Représenter la formule topologique du composé **8**. Proposer un mécanisme pour la formation du *tert*-butanol, du dioxyde de carbone et du composé **8** à partir de **7b**. Il est recommandé d'adopter une écriture simplifiée des molécules concernées pour décrire ce mécanisme.

Q39. Justifier que la transformation de **8** en synthon **3** permet d'activer l'électrophilie du soufre de la cystéine.

Formation du synthon 2 : formation de la liaison S-C

Le composé **4a** est traité à basse température par une solution de méthyllithium (MeLi) dans le THF. On observe alors un dégagement gazeux. Lorsque celui-ci cesse, le synthon **3** est additionné. Après traitement opératoire usuel, le synthon **2** est alors isolé avec un rendement de 74 % :

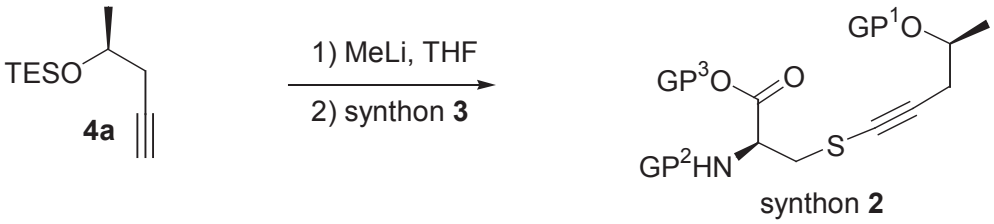


Figure 7 – Transformation du composé **4a** en synthon **2**

Q40. Indiquer la formule du gaz formé ainsi que la nature de la transformation mise en jeu lors de sa formation.

L'hydrolyse du synthon **2** en alcool **9**, de formule $C_{14}H_{23}O_5NS$, est réalisée dans le méthanol à l'aide d'Amberlyst 15 solide. L'Amberlyst 15 est une résine dont le motif est représenté **figure 8** :

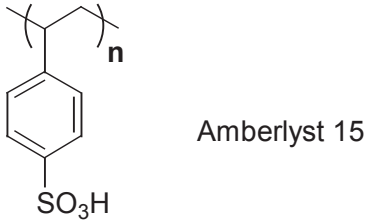
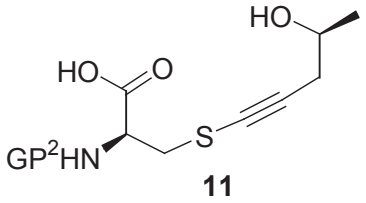


Figure 8 – Représentation du motif de l'Amberlyst 15

Q41. Préciser la formule topologique du monomère susceptible de conduire à la formation d'Amberlyst 15. Préciser le rôle et l'intérêt de cette résine dans l'étape de transformation de **2** en **9**.

L'action sur **9** d'une solution aqueuse de lithine (LiOH) conduit, avec un rendement supérieur à 90 %, à la formation d'un solide ionique **10** dont l'hydrolyse acide conduit au composé **11** représenté **figure 9** :



11

Figure 9 – Représentation du composé **11**

Q42. Proposer une formule topologique pour les composés **9** et **10**. Nommer la transformation **9 → 10**. Pourquoi les transformations **6 → 4a** et **2 → 9** sont-elles nécessaires dans cette approche de synthèse du synthon **2** ?

Macrolactonisation selon la réaction de Mitsunobu

Document 7 - Réaction de Mitsunobu

La réaction de Mitsunobu permet une transformation stéréosélective des alcools par activation de leur électrophilie. Elle est compatible avec une grande variété de groupes fonctionnels nucléophiles tels que les acides carboxyliques. Les conditions opératoires mettent en jeu les réactifs suivants : triphénylphosphine et diéthylazodicarboxylate ou DEAD représentés **figure 10**. Ces conditions permettent l'activation nucléophile de la fonction acide carboxylique par le DEAD et l'activation électrophile de la fonction alcool par la triphénylphosphine Ph_3P. La réaction de Mitsunobu a été développée pour réaliser, entre autres, à haute dilution des macrolactonisations schématisées de façon générale **figure 10** à partir d'acide carboxylique hydroxylé.

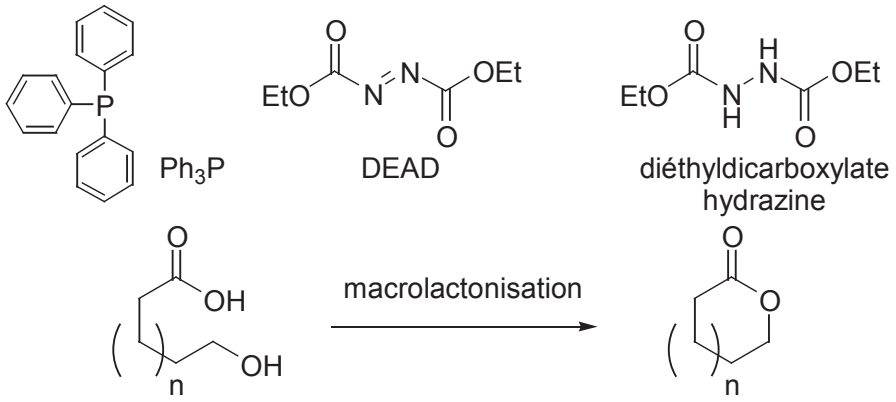


Figure 10 – Représentations de la triphénylphosphine, du DEAD, de la diéthyldicarboxylate hydrazine et schématisation de macrolactonisation à partir d'acide carboxylique hydroxylé

Un des mécanismes décrit pour cette macrolactonisation stéréosélective est le suivant :

- **étape 1** : addition nucléophile de type 1,4 de la triphénylphosphine sur le DEAD ;
- **étape 2** : activation de la nucléophilie de l'acide carboxylique selon un équilibre acidobasique ;
- **étape 3** : activation de l'électrophilie de l'alcool et formation de diéthyldicarboxylatehydrazine représentée **figure 10** ;
- **étape 4** : macrolactonisation selon une étape concertée stéréosélective.

Q43. Montrer que le DEAD présente deux types de sites électrophiles. Proposer un mécanisme pour la macrolactonisation à partir des quatre étapes décrites (**document 7**, page 10). Quel peut être le moteur de la réaction de Mitsunobu par analogie avec une réaction connue ? Nommer le mécanisme limite de l'**étape 4** et préciser la nature de sa stéréosélectivité.

L'étape de macrolactonisation stéréosélective est réalisée à haute dilution à partir du composé **11**.

Q44. Représenter la formule topologique de la macrolactone **12** formée dans ces conditions à partir de **11**.

Aminocarbonylation

La lactone **12** est transformée en iodolactone **13**, représentée **figure 11**, selon une suite de transformations non décrites. L'iodolactone **13**, en solution dans l'acétonitrile CH_3CN, est traitée à 50 °C par du monoxyde de carbone (8 bar), de l'amine propargylique, en présence du complexe de palladium $PdCl_2(PPh_3)_2$, noté $PdCl_2L_2$ avec L = PPh_3. On obtient alors le fragment Nord-Est selon une réaction d'aminocarbonylation mise au point par R.F. Heck, prix Nobel de Chimie en 2010.

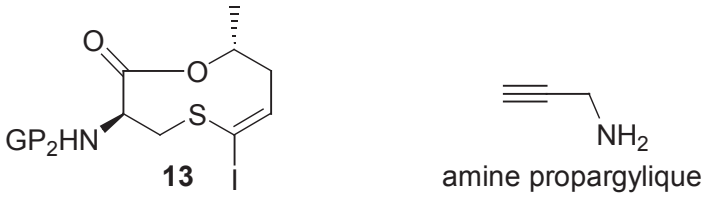


Figure 11 – Représentations de l'iodolactone **13** et de l'amine propargylique

Le cycle catalytique proposé pour cette transformation est présenté **figure 12** dans laquelle l'iodolactone **13** est notée R'-I et l'amine propargylique R_1NH_2.

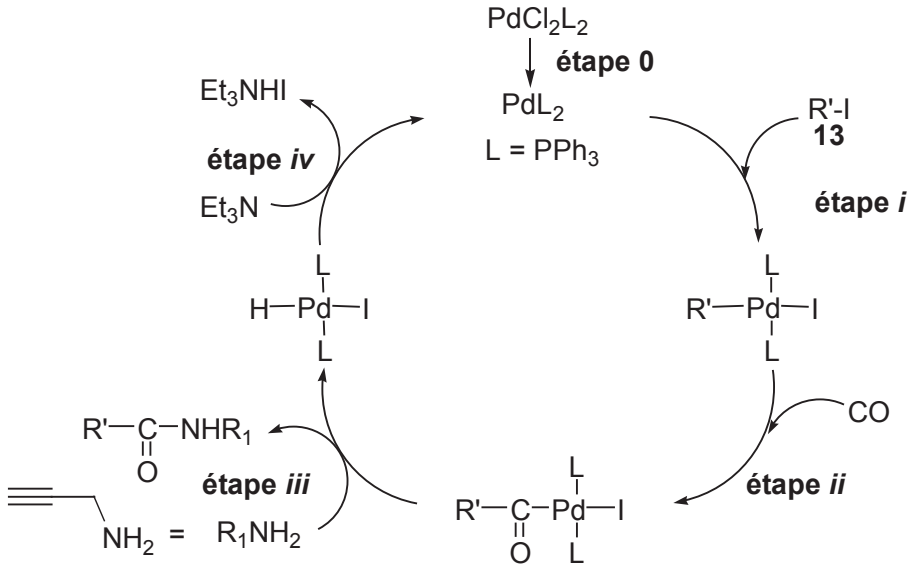


Figure 12 – Cycle catalytique proposé pour la réaction d'aminocarbonylation

Q45. Écrire l'équation de la réaction d'aminocarbonylation réalisée à partir de l'iodolactone. Préciser la nature de la catalyse.

Q46. Identifier le précurseur et le catalyseur de cette transformation. Déterminer la variation du degré d'oxydation du palladium au cours de l'**étape 0** du cycle catalytique et indiquer la nature des **étapes *i***, ***ii*** et ***iv***.

Q47. Représenter la formule topologique du fragment Nord-Est obtenu à partir de **13**.

On étudie grâce à la théorie des orbitales moléculaires la nature de la liaison Pd-CO du complexe formé lors de l'**étape *ii*** du cycle catalytique. On indique, **figure 13**, les niveaux d'énergie et la représentation conventionnelle de l'une des OM du monoxyde de carbone :

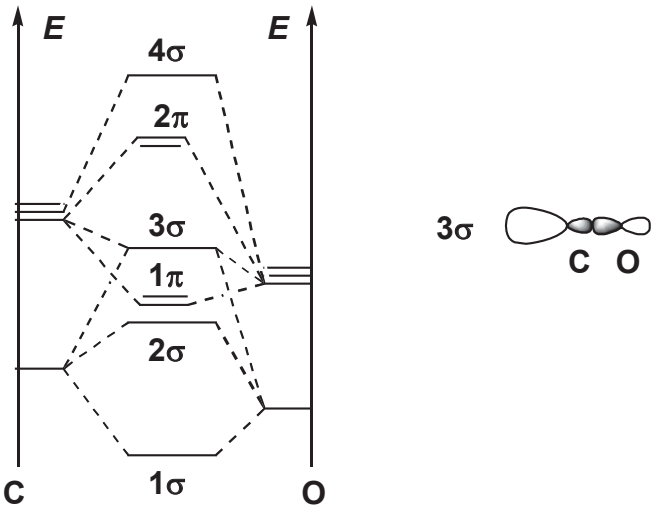


Figure 13 – Représentation du diagramme d'énergie des OM de CO

Pour l'étude de la liaison Pd-CO par la théorie des orbitales moléculaires, on se limite pour les orbitales du palladium aux seules OA *d* et pour celles de CO à ses seules OM frontalières. La liaison métal-CO dans un complexe organométallique peut être décrite par deux phénomènes :

- transfert électronique du ligand vers le métal appelé donation ;
- transfert électronique du métal vers le ligand appelé rétro-donation.

On suppose que le ligand carbonyle CO est lié au palladium selon l'axe *Oz*, axe internucléaire de la liaison CO.

Q48. Justifier que les énergies des orbitales atomiques 2s, 2p de l'oxygène sont plus faibles que celles du carbone. Écrire la configuration électronique du monoxyde de carbone dans son état fondamental. Quel est l'ordre de liaison ?

Q49. Représenter un schéma de Lewis du monoxyde de carbone en accord avec cet ordre de liaison. Indiquer, à partir de ce schéma, l'atome du ligand CO qui se lie au métal.

Q50. Identifier les OM frontalières de CO. Proposer une représentation conventionnelle des OM basses vacantes de CO. En déduire une schématisation des interactions orbitalaires responsables des phénomènes de donation et de rétro-donation mis en jeu dans la liaison Pd-CO.

Données

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Faraday : $F \approx 9{,}65.10^4$ C.mol^{-1}

$\frac{RT}{F} ln 10 \approx 0{,}06$ V à 298 K

Énergies des OA 3s et 3p du sodium : – 5,2 eV ; – 3,1 eV

Énergie de l'OA 1s de l'hydrogène : – 13,6 eV

Température de fusion en °C :

Espèce chimique	$CaCl_2$	NaCl	$CaCl_2$-NaCl pour $x_{NaCl} = 0{,}48$	Ca	Na
Température de fusion (°C)	772	800	500	840	98

Masses molaires : $M_{Na} = 23$ g.mol^{-1} ; $M_S = 32$ g.mol^{-1} ; $M_{eau} = 18$ g.mol^{-1}

Masse volumique : $\rho_{eau} = 1{,}0.10^3$ kg.m^{-3}

Conductivité σ (en S.cm^{-1}) de conducteurs ioniques tels que NaCl :

- à l'état solide : 10^{-16} à 10^{-2}
- à l'état liquide : 10^{-1} à 10^3
- en solution aqueuse (solution saturée à 360 g.L^{-1}) : 1

Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H°$ et capacités thermiques molaires standard à pression fixée C_P° à 298 K :

Composé	$\Delta_f H°$ (en kJ.mol^{-1})	C_P° (en J.K^{-1}.mol^{-1})
$Na^+(aq)$	– 240	50
$HO^-(aq)$	– 230	– 150
$H_2O(\ell)$	– 290	80
$H_2(g)$		30
Na(s)		30

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiel standard E° à 298 K et pH = 0

Couple	$Cl_2(aq)/Cl^-(aq)$	$O_2(g)/H_2O(l)$	$H^+(aq)/H_2(g)$	$Na^+(aq)/Na(s)$	$Ca^{2+}(aq)/Ca(s)$	$Ba^{2+}(aq)/Ba(s)$
E°(enV)	1,36	1,23	0,00	– 2,71	– 2,87	– 2,91

Caractéristiques de la phénolphtaléine :

Phénolphtaléine	Forme acide incolore	Zone de virage pH = 8,2 à pH = 10,0	Forme basique rose

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du soufre représenté ci-après sont les suivantes :

$$S(s),\ HSO_4^-(aq),\ SO_4^{2-}(aq),\ H_2S(aq),\ HS^-(aq),\ S^{2-}(aq).$$

Les droites frontières des couples de l'eau sont superposées au diagramme E-pH du soufre et représentées en pointillé.

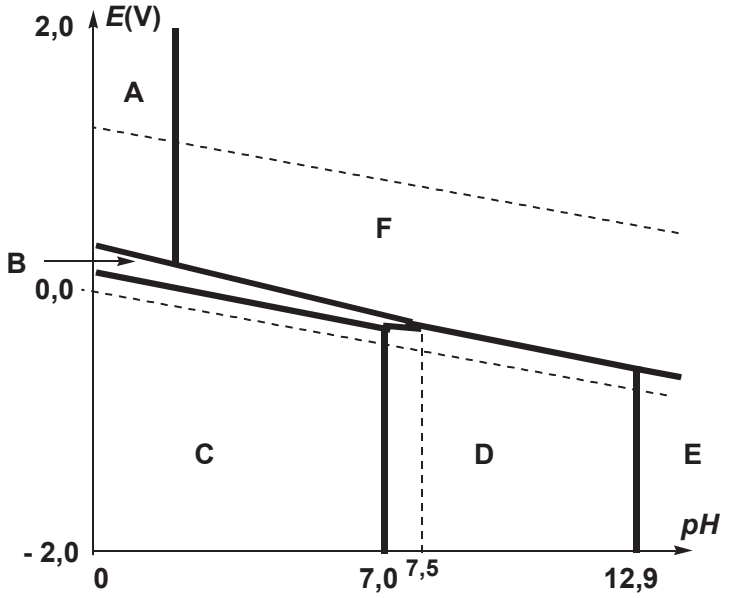


Figure 14 – Diagramme E-pH du soufre tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de 0,1 mol.L^{-1}

Constantes d'acidité à 298 K :

couples	$RCOOH/RCO_2^-$	$R\text{-}NH_2/RNH_3^+$	RSH/RS^-	ROH/RO^-	$RC{\equiv}CH/RC{\equiv}C^-$	H_2/H^-
pKa	4 – 5	9 – 10	10 – 13	16 – 19	25	35

Table 1 – Ordre de grandeur de quelques pKa de couples acido-basiques

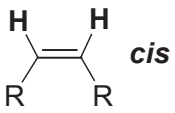
Données RMN ^{1}H :

Proton H	-C**H**-C-	-C**H**-C=C-	**H**-C≡C-	-C**H**-C=O	-C**H**-OR	-C**H**=C-	-C**H**=O
δ (ppm)	0,9 – 1,3	1,6 – 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

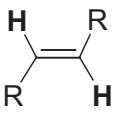
Table 2 – Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ^{1}H

	-C**H**-C**H**-	***cis*-C**H**=C**H**-**	***trans*-C**H**=C**H**-**	**H**C≡C-C**H**-
J (Hz)	6 – 20	0 – 12	12 – 18	1 – 3

Table 3 – Valeurs de constantes de couplage en RMN ^{1}H



cis



trans

FIN

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
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Diagrammes potentiel-pH
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

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

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