Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2018, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : toxicité du monoxyde de carbone
- Problème 1, parties II et III : synthèse du monoxyde de carbone et du phosgène
- Problème 2, partie I : synthèse de la (+)-lupinine
- Problème 2, partie II : synthèse du (-)-épiquinamide

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/2018/chimie

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

CHIMIE

Jeudi 3 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 2 problèmes indépendants.

Problème 1 : pages 2 à 8.
Données : page 9.

Problème 2 : pages 10 à 15.
Données : pages 16 et 17.

Chaque problème est constitué de parties indépendantes.

PROBLÈME 1

Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone, de formule brute CO, est à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Il s'agit d'un gaz incolore, inodore et très toxique pour les mammifères. Chez l'être humain, il est la cause d'intoxications domestiques fréquentes, parfois mortelles. Son émanation provient d'une combustion incomplète de composés carbonés, accentuée par une mauvaise alimentation en air frais ou une mauvaise évacuation des produits de combustion. Il apparaît comme un gaz impliqué de façon majeure dans les effets néfastes de la pollution atmosphérique. Cependant, à l'échelle industrielle, plusieurs centaines de millions de tonnes de monoxyde de carbone sont produites chaque année dans le monde, destinées à être utilisées comme réactif de synthèses variées telles que celle du phosgène ou celle d'aldéhydes par réaction d'hydroformylation.

Partie I - Toxicité du monoxyde de carbone

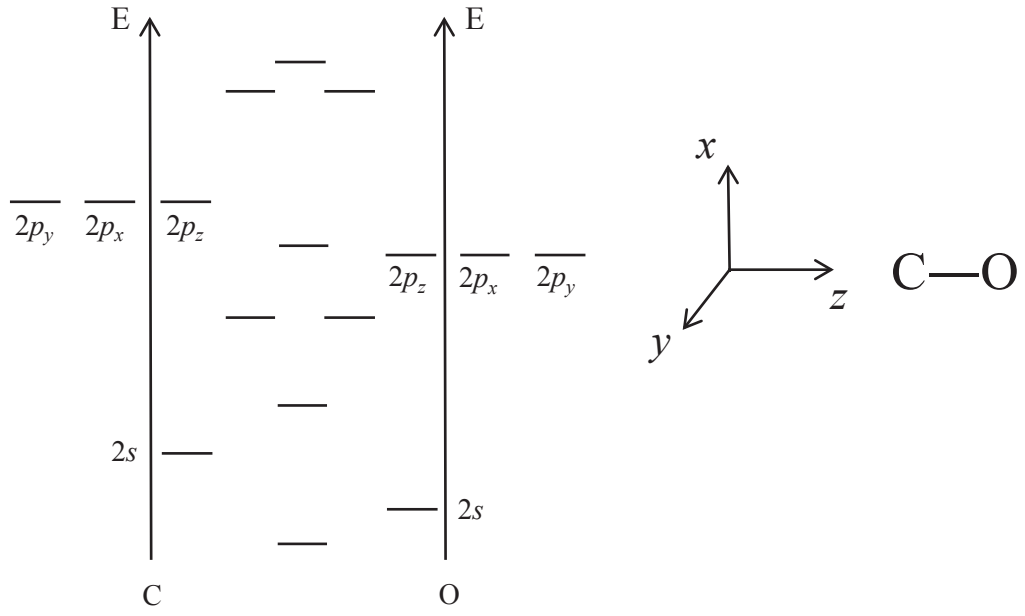
I.1 - Fixation du monoxyde de carbone par l'hémoglobine

Q1. Donner la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène et y repérer les électrons de valence.

Q2. Proposer deux formules mésomères pour le monoxyde de carbone. La longueur de la liaison CO dans le monoxyde de carbone vaut 113 pm. Commenter cette valeur.

Q3. On trace le diagramme des orbitales moléculaires (O.M.) du monoxyde de carbone en combinant les orbitales atomiques (O.A.) de valence des atomes C et O (**document 1**). Reproduire ce diagramme sur la copie. Relier par des lignes pointillées les O.A. permettant d'obtenir chacune des O.M. représentées sur le diagramme d'énergie par combinaison linéaire et identifier la symétrie σ ou π de chacune de ces O.M. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque O.M. Placer les électrons dans ce diagramme.

Document 1 - Diagramme d'O.M. de CO

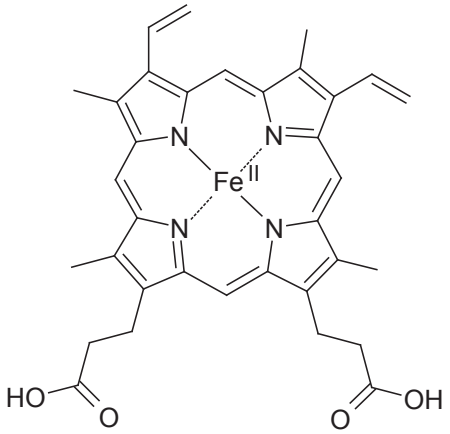


Q4. Expliquer si la formule mésomère la plus représentative de CO est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des O.M.

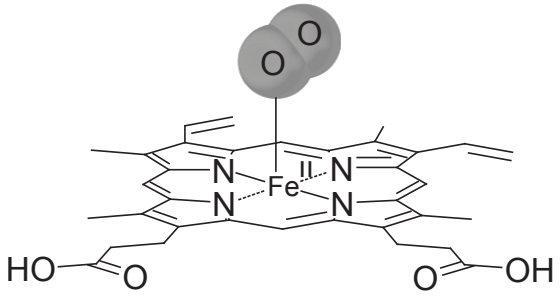
Q5. Identifier l'orbitale la plus haute occupée (H.O.) et l'orbitale la plus basse vacante (B.V.) de CO et proposer pour chacune une représentation conventionnelle simplifiée.

Document 2 - Fixation du dioxygène et du monoxyde de carbone par l'hémoglobine

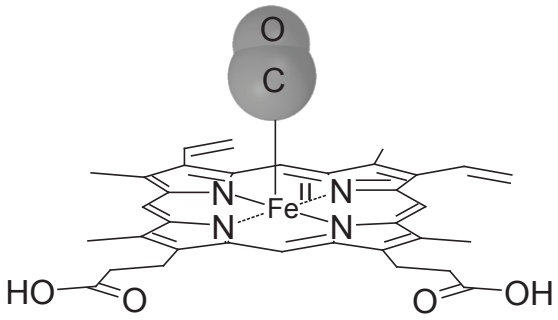
L'hémoglobine est formée de quatre sous unités polypeptidiques associées chacune à un cofacteur lié : l'hème. L'hème est constitué d'un atome de fer (II) complexé par une porphyrine.



L'atome de fer (II) 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. Lors des intoxications au monoxyde de carbone, ce dernier se fixe à l'atome de fer (II), empêchant la fixation du dioxygène. Les complexes obtenus lors de la fixation du dioxygène et du monoxyde de carbone sont représentés de façon simplifiée ci-dessous :



complexe hémoglobine-O_2



complexe hémoglobine-CO

Pour simplifier l'étude, on ne considère que l'interaction entre l'atome de fer (II) et le monoxyde de carbone CO.

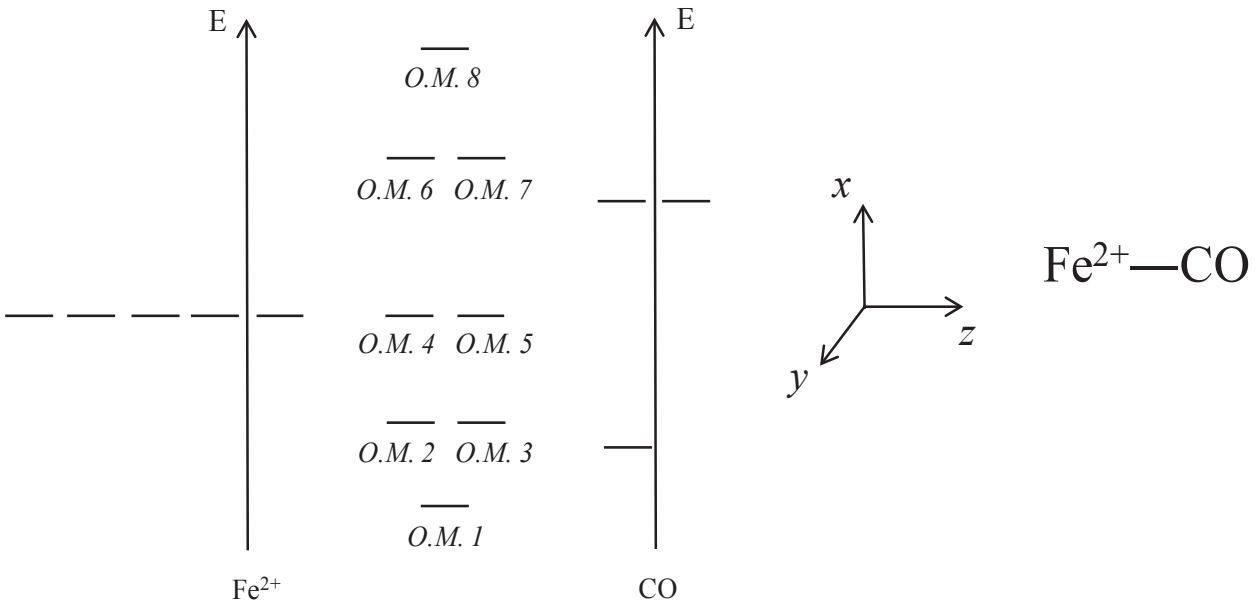
Q6. Dans chacun des complexes représentés dans le **document 2**, justifier par la théorie V.S.E.P.R. les géométries observées au niveau de l'atome du ligand (O_2 ou CO) qui est directement lié au fer et estimer l'angle valenciel correspondant.

Q7. Laquelle des interactions fer(II)-CO ou fer(II)-O2 est-elle *a priori* la plus forte ? L'ion cyanure CN^- se fixe sur l'hémoglobine de façon similaire au monoxyde de carbone rendant ainsi l'ion CN^- toxique. Justifier.

Q8. Donner la configuration électronique de l'ion Fe^{2+}. On approche un ion Fe^{2+} du ligand CO le long de l'axe (O*z*) défini dans le **document 1**. En détaillant votre raisonnement, identifier et nommer les O.A. *d* de Fe^{2+} conduisant à un recouvrement non nul avec la H.O. et la B.V. du monoxyde de carbone, sachant que ce dernier interagit via son atome de carbone.

Q9. L'allure du diagramme d'O.M. simplifié obtenu par interaction des O.A. *d* de Fe^{2+} avec la H.O. et la B.V. de CO est représentée dans le **document 3**. Expliquer de façon détaillée l'allure du diagramme en précisant notamment les différents types de recouvrement mis en jeu, le caractère liant, non liant ou antiliant des O.M. obtenues.

Document 3 - Diagramme d'O.M. de CO



Q10. En utilisant les notions de donation et de rétro-donation, expliquer quels transferts d'électrons ont lieu entre le fer et le monoxyde de carbone et qualifier le ligand en termes de σ/π donneur/accepteur.

I.2 - Intoxication au monoxyde de carbone

Document 4 - Effets du monoxyde de carbone sur l'organisme

Les effets du monoxyde de carbone sur l'organisme humain en fonction de sa concentration en parties par million (0,0001 %) sont énumérés ci-dessous :

- 35 ppm : maux de tête et étourdissements dans un délai de six à huit heures ;
- 100 ppm : légers maux de tête au bout de deux à trois heures ;
- 800 ppm : étourdissements, nausées, convulsions apparaissant dans un délai de 45 minutes ;
- 6 400 ppm : maux de tête et vertiges apparaissant en une à deux minutes. La mort survient en un peu moins de 20 minutes ;
- 12 800 ppm : perte de connaissance immédiate. La mort survient en un peu moins de trois minutes.

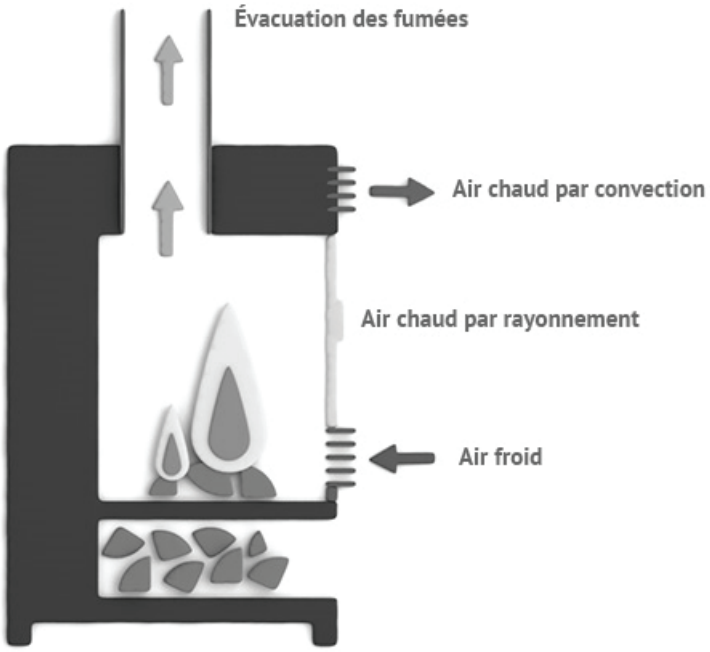
Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Intoxication_au_monoxyde_de_carbone

Document 5 - Chauffage d'une maison par un poêle à bois ou à charbon

Le poêle est un appareil de chauffage dont les premières utilisations remontent au milieu du XIX^{e} siècle. Son principe repose sur la combustion exothermique du carbone solide sous forme de charbon (à des températures d'environ 300 °C) en dioxyde de carbone et en monoxyde de carbone gazeux, la chaleur dégagée se propageant par convection et par rayonnement.

L'entrée d'air froid, renouvelé via la grille d'aération séparant la pièce de l'extérieur, permet d'alimenter la combustion du bois ou du charbon (la pièce considérée étant en dépression par rapport à l'extérieur). Il convient de bien régler le tirage (ou débit d'entrée) de l'installation : si celui-ci est trop bas, le charbon ou le bois brûleront mal et pourront former des gaz polluants. À l'inverse, s'il est trop fort, trop de combustible sera consommé, entraînant un gaspillage énergétique. Les gaz issus de la combustion sont évacués par un conduit menant vers l'extérieur. En cas de mauvais entretien du conduit d'évacuation, celui-ci peut s'encrasser par des dépôts de suie (charbon) et s'obstruer, provoquant le refoulement des gaz à l'intérieur de la pièce.

Le schéma de principe est représenté ci-dessous :



Source : http://www.lenergietoutcompris.fr/travaux-chauffage/poele-a-buches/comment-ca-marche

Q11. Écrire les équations des deux réactions de combustion se déroulant dans le poêle à charbon et justifier leur caractère exothermique.

Q12. Quelle est l'influence d'un tirage trop faible sur le rapport entre la quantité des deux gaz formés par combustion ?

On considère une pièce à une température de 20 °C et une pression P = P° assimilée à un pavé rectangulaire (de dimensions L = 5,2 m ; l = 5,0 m ; h = 2,5 m) au milieu de laquelle un poêle à charbon est installé. On considère une situation de tirage en dioxygène dans laquelle l'oxydation en monoxyde de carbone consomme 12 % de la quantité initiale de carbone. Dans ces conditions, on estime que le charbon brûle à un rythme d'environ 80 g par minute et que les gaz sont répartis de façon homogène dans la pièce.

Q13. À partir du **document 4**, estimer au bout de combien de temps l'accumulation de gaz dans la pièce peut provoquer le décès d'un être humain en cas d'obturation du conduit d'évacuation.

Partie II - Synthèse du monoxyde de carbone

Document 6 - Synthèse industrielle du monoxyde de carbone

L'une des méthodes industrielles la plus couramment employée pour synthétiser du monoxyde de carbone consiste à réaliser une médiamutation du carbone graphite avec le dioxyde de carbone gazeux selon l'équilibre de Boudouard (processus de gazéification) :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2\ CO_{(g)}.$$

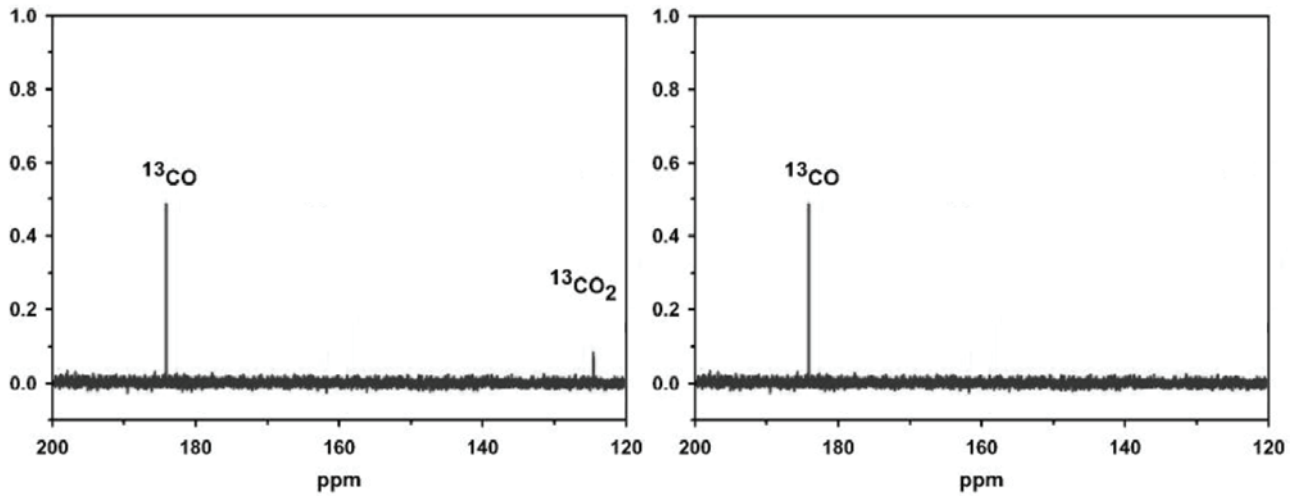
La synthèse consiste à injecter du dioxyde de carbone gazeux à une pression d'environ 2 bars, à une température d'environ 1 200 °C dans un réacteur préalablement vidé d'air dans lequel a été dispersé du coke (carbone solide). En sortie du réacteur, la composition du gaz produit est vérifiée grâce à une analyse par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C) comme présenté sur le **spectre A**.

Le gaz est ensuite injecté dans un circuit de purification, à une température de 25 °C et une pression de 0,5 bar. Il est mis en contact avec une solution du complexe $CuAlCl_4toluène_2$ dont la concentration en chlorure d'aluminium cuivreux est de 2 $mol.L^{-1}$ (CoSorb process®). Ce complexe fixe sélectivement le monoxyde de carbone de façon réversible selon l'équilibre :

$$CuAlCl_4tol_{2(tol)} + CO_{(g)} = CuAlCl_4COtol_{(tol)} + tol_{(l)} \qquad \Delta_{complex}H° = -23{,}5\ kJ.mol^{-1}$$

où tol désigne le toluène (**document 9**).

La solution obtenue est ensuite chauffée à 100 °C à pression atmosphérique et le gaz obtenu, séparé de la phase liquide, est analysé par spectroscopie de RMN ^{13}C (**spectre B**).



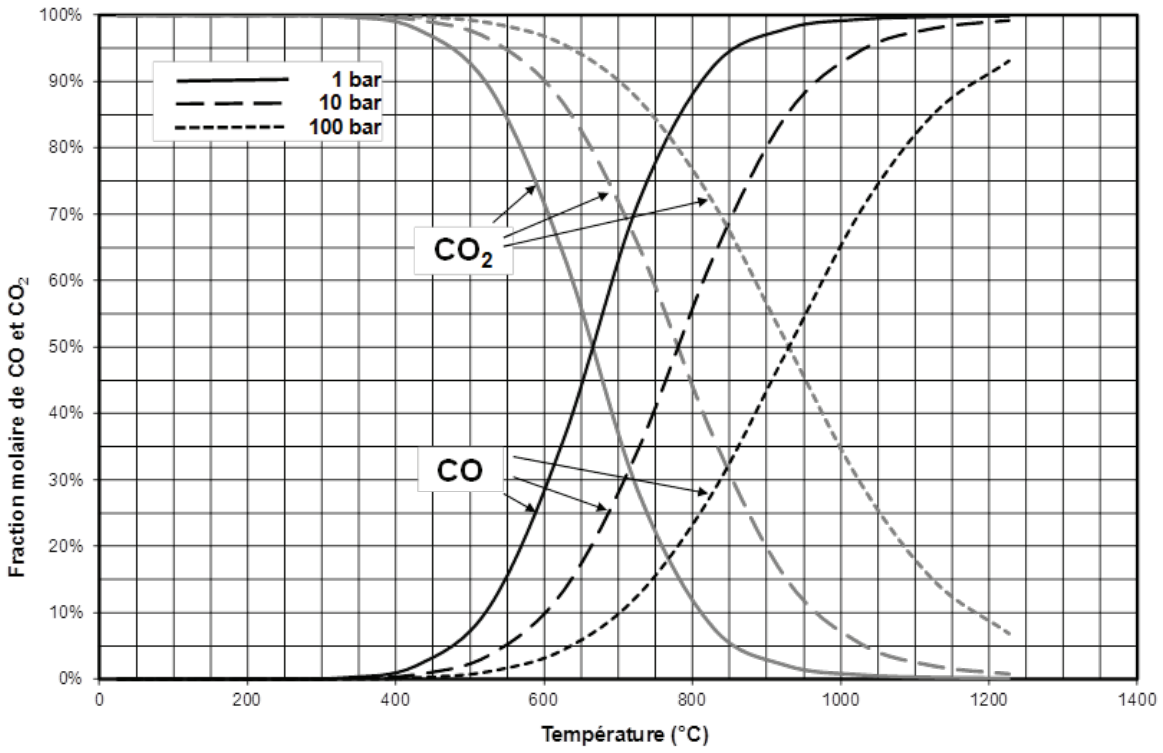
Spectre A **Spectre B**

Principe de la spectroscopie RMN du ^{13}C : *les atomes ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P présentent des spins ½ comme le proton ^{1}H et peuvent être détectés par RMN. Le ^{13}C est intéressant pour l'étude des molécules organiques mais son abondance isotopique est de 1,11 %, ce qui nécessite un appareillage très sensible et plusieurs enregistrements successifs pour amplifier le signal. Avec les appareils actuels, un spectre de RMN ^{13}C exploitable peut être obtenu avec quelques milligrammes de produit en 30 min environ.*

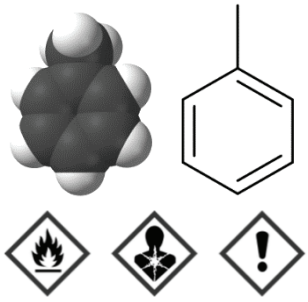
Document 7 - Purification du monoxyde de carbone par Pressure Swing Adsorption (PSA)

Il existe un autre procédé de purification du monoxyde de carbone que le CoSorb process® décrit au **document 6** : il s'agit du Pressure Swing Adsorption (PSA) qui consiste à envoyer le gaz en sortie de réacteur à une pression d'environ 10 bars et une température d'environ 50 °C sur une phase solide contenant du cuivre et de l'aluminium oxydés, adsorbant sélectivement le monoxyde de carbone. Une réduction ultérieure de la pression permet alors de désorber le monoxyde de carbone et de le récupérer sous forme de gaz. Cette méthode donne une pureté légèrement inférieure à celle du CoSorb process®.

Document 8 - Équilibre de Boudouard - Évolution des fractions molaires de CO et CO_2 en fonction de la température pour différentes pressions totales



Document 9 - Propriétés du toluène



- Masse molaire : M = 92,14 g.mol^{-1}
- Densité : d = 0,867
- T_{fus} = – 95,0 °C
- $T_{éb}$ = 110,6 °C
- H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
- H361d - Susceptible de nuire au fœtus
- H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
- H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
- H315 - Provoque une irritation cutanée
- H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges

Source : http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_74

Q14. Justifier le fait que l'équilibre de Boudouard peut être considéré comme une médiamutation. Dans le poêle à charbon présenté dans le **document 5** pour lequel la température avoisine 300 °C, expliquer à l'aide des documents si le contact entre le charbon et le dioxyde de carbone formé peut être considéré comme un danger.

Q15. Pourquoi est-il possible de fixer à la fois la pression et la température dans le réacteur ? Justifier de façon détaillée. En utilisant les divers documents, expliquer les choix de conditions de température et de pression dans le réacteur pour la synthèse du monoxyde de carbone. Expliquer qualitativement comment ces résultats auraient pu être prévisibles.

Q16. Retrouver la valeur de la fraction molaire en CO du **document 8** pour P = P° et T = 1 000 K.

Q17. En raisonnant avec la notion d'affinité chimique, expliquer quelle serait la conséquence d'un ajout de gaz inerte, tel que le diazote, dans le réacteur sur le rendement, à pression P et température T constantes. Commenter le choix de vider le réacteur d'air.

Q18. À la fin de l'étape de purification (CoSorb process®), justifier l'utilité de porter la solution à 100 °C à pression atmosphérique. Cette étape de purification est-elle efficace dans le cas présenté ? Justifier.

Q19. Dans le complexe $CuAlCl_4tol_2$ utilisé lors du CoSorb process®, donner les nombres d'oxydation du cuivre, de l'aluminium et du chlore, en justifiant. À l'aide des données, expliquer l'intérêt d'utiliser $CuAlCl_4tol_2$, contrairement par exemple à CuCl. On pourra pour cela considérer le complexe $CuAlCl_4tol_2$ comme l'association d'un ion aluminium, d'un complexe tétrachlorocuivre et de deux molécules de toluène. On mènera l'intégralité du raisonnement en solution aqueuse à pH nul, la conclusion pouvant être extrapolée dans le solvant toluène.

Q20. Comparer les deux procédés de purification du monoxyde de carbone CoSorb process® et PSA présentés dans les **documents 6** et **7** en termes d'avantage(s) et d'inconvénient(s).

Partie III - Synthèse du phosgène à partir du monoxyde de carbone

Document 10 - Synthèse du phosgène

Le phosgène est un composé inorganique de formule $COCl_2$. Gazeux à une température de 20 °C sous pression atmosphérique, ce composé toxique a été utilisé comme arme chimique. Le phosgène est aujourd'hui majoritairement employé dans la production de polymères, dont les polyuréthanes et les polycarbonates. Il est aussi utilisé pour produire des isocyanates et des chlorures d'acyle destinés aux industries pharmaceutiques et à la fabrication des détergents et des pesticides.

Le phosgène est produit industriellement par l'introduction de dichlore et de monoxyde de carbone gazeux sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire à 250 °C ; le monoxyde de carbone est introduit en excès afin que le gaz obtenu en sortie de réacteur contienne une quantité infime de dichlore, ce dernier interférant avec le phosgène vis-à-vis des applications citées précédemment. La réaction se produisant dans le réacteur est la suivante :

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} = COCl_{2(g)}.$$

L'expérience montre que cette réaction admet un ordre non classique et que sa vitesse a pour expression $v = k[CO]^a[Cl_2]^b$. Afin de déterminer les ordres partiels a et b, on réalise deux séries d'expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle en phosgène au cours du temps dans une enceinte de volume V maintenu constant, à température T constante :

Expérience 1 : pressions initiales en réactifs $P(Cl_2)_0 = 4{,}0.10^2$ mmHg et $P(CO)_0 = 4{,}0$ mmHg

t (min)	0	14,3	34,5	69,1	∞
$P(COCl_2)$ (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Expérience 2 : pressions initiales en réactifs $P(Cl_2)_0 = 1{,}6.10^3$ mmHg et $P(CO)_0 = 4{,}0$ mmHg

t (min)	0	1,8	4,3	8,6	∞
$P(COCl_2)$ (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Q21. Montrer que, dans les conditions opératoires dans lesquelles les deux expériences sont réalisées, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k'[CO]^a$. On explicitera notamment l'expression de la constante k' en considérant tous les gaz parfaits.

Q22. Soit une réaction d'équation A → B d'ordre 1 par rapport à A dont la constante de vitesse est notée k. Déterminer, en justifiant, les expressions des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ en fonction de k, puis donner la relation existant entre $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$.

Q23. Déterminer l'ordre partiel a en exploitant les données expérimentales sans calcul.

Q24. Déterminer l'ordre partiel b à partir des valeurs expérimentales.

Q25. Commenter le choix d'introduire un excès de monoxyde de carbone d'un point de vue cinétique.

Données du problème 1

Numéros atomiques

Élément	C	N	O	Al	Cl	Fe	Cu
Z	6	7	8	13	17	26	29

Longueurs de liaison covalente

Liaison	C–O	C=O	C≡O
Longueur d (pm)	143	122	112

Masses molaires

Élément	C	O
M ($g.mol^{-1}$)	12,0	16,0

Enthalpies molaires standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	– 110,5	– 393,5

Entropies molaires standard (supposées indépendantes de la température)

Espèce	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$S°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	5,7	197,6	213,8

Potentiels standard à pH = 0 (supposés indépendants de la température)

Couple	$Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$	$CuCl_4^{3-}{}_{(aq)}/Cu_{(s)}$	$CO_{2(g)}/CO_{(g)}$	$CuCl_{(aq)}/Cu_{(s)}$
E° (V)	– 1,66	– 0,82	– 0,12	0,12

Volume molaire des gaz parfaits à 293 K et P° = 1 bar : $V_m = 24{,}0.10^{-3}\ m^3.mol^{-1}$

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

Conversion d'unités de température : $T = \theta + 273$ avec T en K et θ en °C

Conversion d'unités de pression : $1\ Pa = 7{,}5.10^{-3}$ mmHg

Composition de l'air : 78 % de diazote N_2, 21 % de dioxygène O_2, 1 % de divers gaz (dioxyde de carbone CO_2, gaz nobles…)

PROBLÈME 2
Synthèse de la (+)-lupinine et du (–)-épiquinamide

Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

Présentation générale

La (+)-lupinine et le (–)-épiquinamide sont deux alcaloïdes quinolizidiniques (**figure 1**). La (+)-lupinine est présente dans les plantes de la famille des Fabacées comme le lupin. Le (–)-épiquinamide quant à lui est extrait de la peau de *Epipedobates tricolor*, petite grenouille de la forêt amazonienne. C'est un antagoniste des récepteurs nicotiniques.

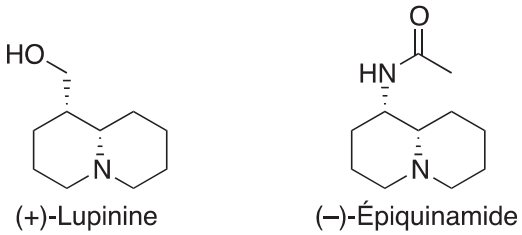


Figure 1

Une synthèse asymétrique de ces deux alcaloïdes impliquant des réactions d'hydroformylation a récemment été décrite conjointement par les groupes de Bernhard Breit et André Mann (*Organic Letters* **2010**, *12* (3), 528–531).

Partie I - Synthèse de la (+)-lupinine

La synthèse de la (+)-lupinine débute par la préparation d'une oxazolidinone **6** obtenue à partir du (+)-phénylalaninol selon la séquence réactionnelle suivante (**schéma 1**) :

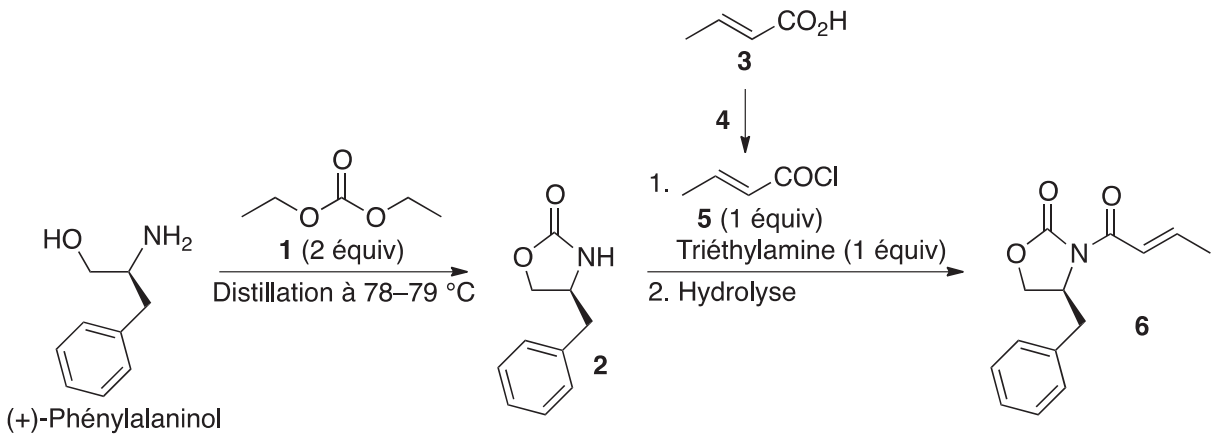


Schéma 1

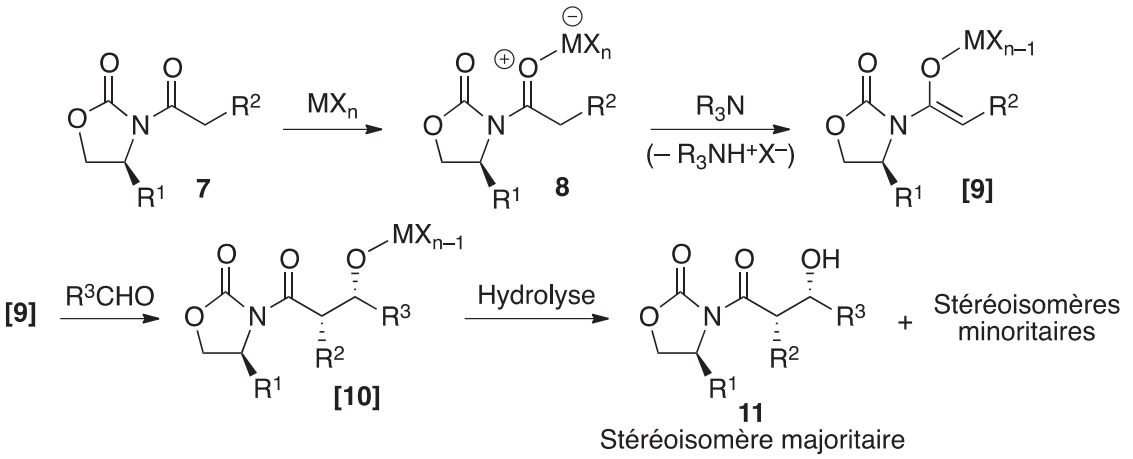
Q26. Donner la configuration absolue du carbone asymétrique du (+)-phénylalaninol. Justifier la réponse.

Q27. Le composé **2** est obtenu en faisant réagir le (+)-phénylalaninol avec le carbonate de diéthyle **1**. Au cours de la réaction, un liquide incolore est distillé à une température de 78–79 °C.
Identifier ce liquide et justifier l'intérêt de la distillation.

Q28. Proposer un réactif **4** pour transformer l'acide crotonique **3** en chlorure d'acide **5**.
Justifier l'intérêt de cette transformation.

Document 11 - L'aldolisation stéréosélective d'Evans

L'aldolisation stéréosélective d'Evans, réaction très utilisée en synthèse organique, consiste en l'addition d'un énolate d'oxazolidinone chirale de configuration *Z* sur un aldéhyde :



L'aldolisation d'Evans est conduite en présence d'un acide de Lewis MX_n qui facilite la formation de l'énolate *Z* **[9]** par déprotonation avec une amine tertiaire. Après hydrolyse, le composé **11** est isolé avec une excellente stéréosélectivité.

La suite de la synthèse comporte une aldolisation stéréosélective d'Evans (**document 11**) au cours de laquelle l'oxazolidinone **6** est transformée en composé **13** (**schéma 2**) :

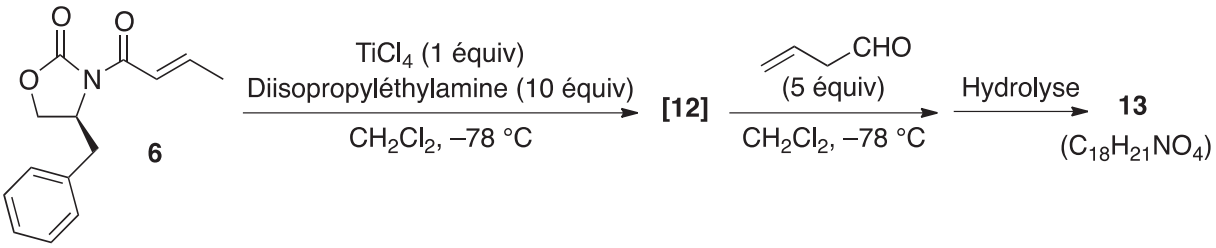


Schéma 2

Q29. Quels sont les atomes d'hydrogène les plus acides de l'oxazolidinone **6** ? Justifier la réponse en écrivant les structures appropriées.

Q30. Représenter l'énolate **[12]**.

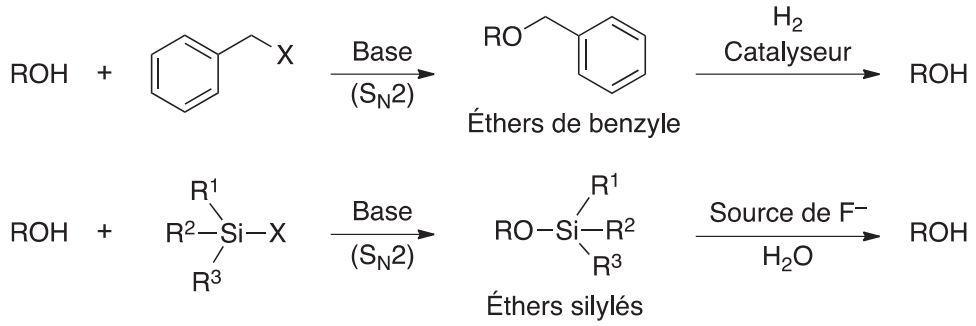
Q31. Représenter le stéréoisomère **13** obtenu majoritairement. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de sa formation à partir de l'énolate **[12]**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

Q32. Combien de stéréoisomères minoritaires sont obtenus lors de la formation du composé **13** ? Justifier la réponse. Les représenter et nommer leur(s) relation(s).

Q33. Quel stéréoisomère majoritaire serait obtenu selon la même séquence réactionnelle en partant de l'énantiomère de l'oxazolidinone **6** ? Justifier la réponse.

Document 12 - La protection de la fonction alcool

Dans une synthèse, le groupe hydroxyle de la fonction alcool peut être protégé, par exemple sous forme d'éther de benzyle ou d'éther silylé, *via* des réactions de type S_N2. La fonction alcool peut facilement être régénérée par hydrogénolyse (H_2 en présence d'un catalyseur métallique) de l'éther de benzyle, ou par l'action d'ions fluorure sur l'éther silylé :



La synthèse se poursuit à partir du composé **13** qui est transformé en (+)-lupinine selon la séquence réactionnelle suivante (**schéma 3**) :

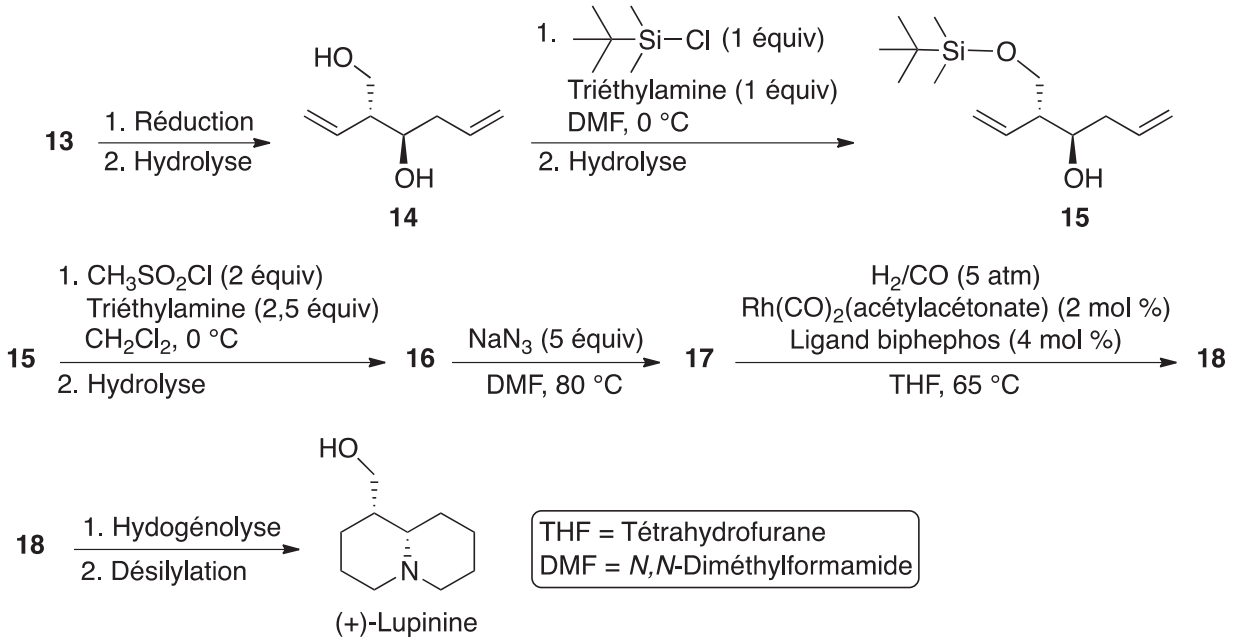


Schéma 3

Q34. Proposer une interprétation à l'excellente sélectivité observée lors de la monoprotection du diol **14** sous forme d'éther silylé **15**.

Q35. Représenter le composé **16**. Quelle est l'utilité de sa formation ?

Q36. La réaction du composé **16** avec l'azoture de sodium (NaN_3) a lieu selon un mécanisme S_N2. Représenter le produit **17** en justifiant la réponse.

Q37. L'hydroformylation est une voie de synthèse pour produire des aldéhydes (RCH_2CH_2CHO) à partir d'alcènes terminaux ($RCH{=}CH_2$). Elle est conduite sous atmosphère de CO et H_2 en présence de catalyseurs et de ligands.
Représenter le produit **18** issu de l'hydroformylation du composé **17**.

Le composé **18** est analysé par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^{1}H) à 400 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$). Les spectres obtenus présentent, entre autres :

- en IR : une bande d'absorption intense à 1 725 cm^{-1} ;
- en RMN ^{1}H : deux signaux triplets intégrant chacun pour un hydrogène avec une constante de couplage ^3J = 1,4 Hz aux déplacements chimiques δ = 9,80 et 9,78 ppm (partie par million).

Q38. Attribuer les deux signaux observés sur le spectre de RMN ^{1}H à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du composé **18**. Justifier la multiplicité.

Q39. Proposer une attribution à la bande d'absorption observée sur le spectre IR du composé **18**.

Q40. Expliquer pourquoi la protection sous forme d'éther silylé a été préférée à la protection sous forme d'éther de benzyle dans cette séquence (**document 12**).

Partie II - Synthèse du (–)-épiquinamide

La synthèse stéréosélective du (–)-épiquinamide débute par la séquence réactionnelle ci-dessous permettant d'accéder au composé **21** à partir de la (–)-*N*-benzyloxycarbonylméthionine (**schéma 4**) :

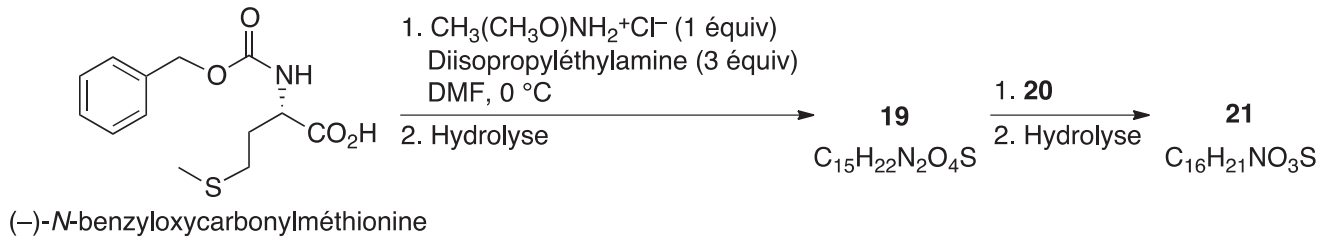
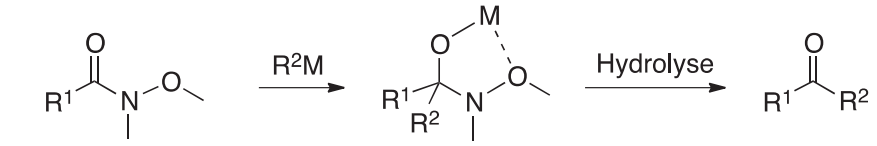


Schéma 4

Document 13 - Les amides de Weinreb

Les *N*-méthoxy-*N*-méthylamides ou amides de Weinreb, du nom du chimiste américain S. M. Weinreb qui les a introduits dans les années 1980, sont d'importants intermédiaires de synthèse en chimie organique*. Obtenus notamment à partir des acides et de leurs dérivés, ils permettent la préparation de cétones par réaction avec des organométalliques *via* la formation d'un intermédiaire tétraédrique dans lequel un atome métallique est coordiné par le groupement méthoxy :



**Source : http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/amides.htm*

Q41. Représenter l'amide de Weinreb **19** obtenu par réaction de la (–)-*N*-benzyloxycarbonylméthionine avec le chlorhydrate de la *N*-méthoxy-*N*-méthylamine ($CH_3(CH_3O)NH_2^+Cl^-$) en milieu basique (**document 13**).

Document 14 - Synthèse du composé 21

*Préparation de l'organométallique **20***

Sous argon, dans un ballon bicol de 500 mL surmonté d'une ampoule de coulée isobare, sont placés des tournures de magnésium (9,75 g) et du diéthyléther anhydre (120 mL). Le milieu réactionnel est refroidi à 0 °C, puis quelques cristaux de diiode sont ajoutés. À 0 °C, une solution de 1-bromoprop-2-ène (14,3 mL) dans le diéthyléther anhydre (165 mL) est additionnée goutte-à-goutte à l'aide de l'ampoule de coulée. La solution grisâtre d'organométallique **20** ainsi préparée est dosée par le butan-2-ol en présence d'une petite quantité de bisquinoléine. Une concentration égale à 0,48 $mol.L^{-1}$ est obtenue.

*Synthèse du composé **21***

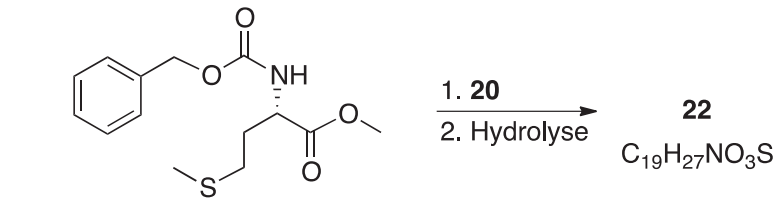
Sous argon, dans un ballon bicol de 1 L surmonté d'une ampoule de coulée isobare, l'amide de Weinreb **19** (21,5 g) est solubilisé dans le tétrahydrofurane anhydre (140 mL). Le mélange est refroidi à – 15 °C à l'aide d'un mélange de glace et de chlorure de sodium. À – 15 °C, la solution précédente d'organométallique **20** fraîchement préparée (288 mL) est additionnée goutte-à-goutte à l'aide de l'ampoule de coulée. À la fin de l'addition, l'agitation est poursuivie 1 h à – 15 °C, puis le milieu réactionnel est hydrolysé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 1 $mol.L^{-1}$ (160 mL). Le mélange est réchauffé à température ambiante, puis extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 × 160 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau (160 mL) puis avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium (160 mL). Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif pour donner le composé **21** sous la forme d'un solide blanc (18,4 g).

Q42. À l'aide du **document 14**, donner la représentation de l'organométallique **20** et du composé **21**.

Q43. Des conditions opératoires utilisées par les auteurs pour la préparation de l'organométallique **20** sont encadrées dans le **document 14**.
Justifier celles-ci, notamment en écrivant les équations des réactions secondaires correspondantes à éviter.

Q44. Avec quel rendement est obtenu le composé **21** à partir de l'amide de Weinreb **19** ? Justifier la réponse.

Q45. Dans les mêmes conditions opératoires, la réaction du (–)-*N*-benzyloxycarbonylméthioninate de méthyle avec l'organométallique **20** conduit à un autre composé **22** (**schéma 5**).
Identifier ce composé.
Expliquer pourquoi le composé **21** ne peut pas être obtenu par cette réaction.



(–)-*N*-Benzyloxycarbonylméthioninate de méthyle

Schéma 5

Ensuite, le (–)-épiquinamide est obtenu à partir du composé **21** à l'aide d'une séquence réactionnelle incluant une réaction d'hydroformylation (**schéma 6**) :

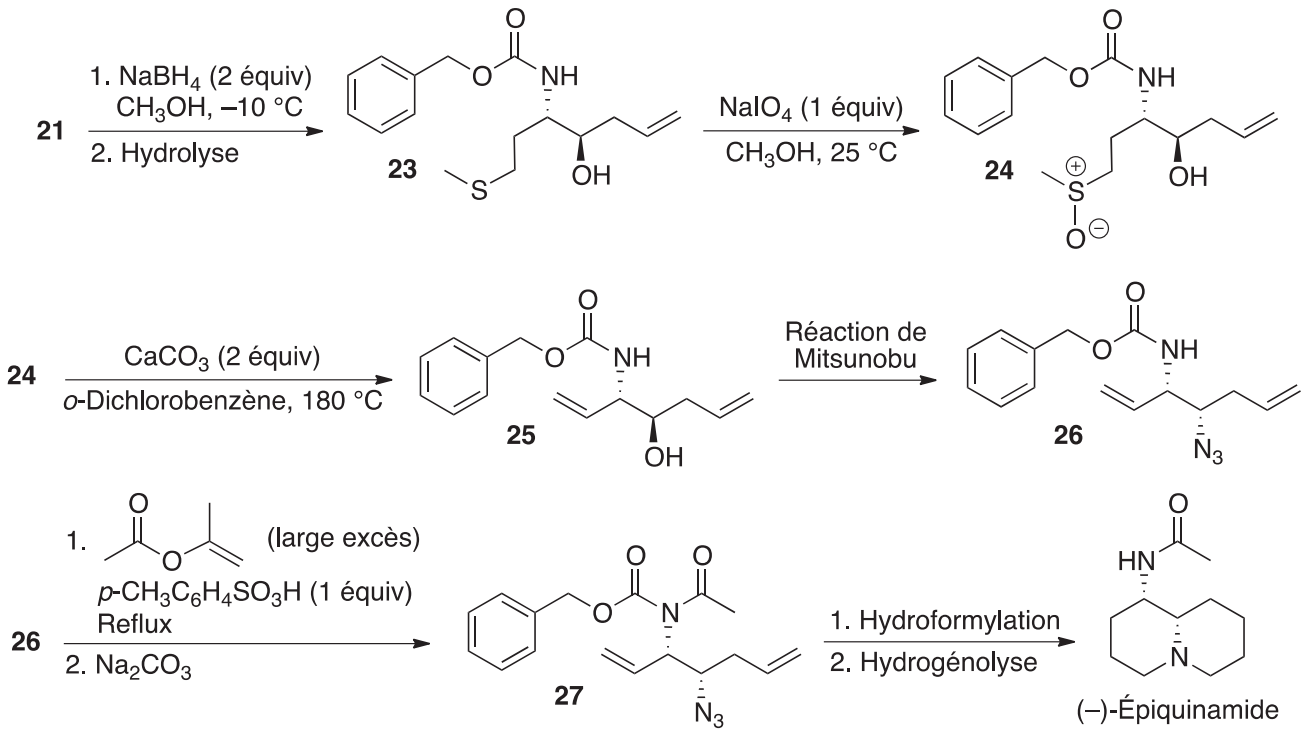


Schéma 6

Q46. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du produit **23**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

La réaction du composé **23** avec le periodate de sodium ($NaIO_4$) conduit au sulfoxyde **24**. Traité par le carbonate de calcium ($CaCO_3$), le sulfoxyde donne l'amine allylique **25** avec le bis(méthylsulfénate) de calcium ($(CH_3SO)_2Ca$) comme sous-produit.

Q47. De combien varie le nombre d'oxydation de l'atome de soufre lors de la formation du sulfoxyde **24** à partir du composé **23** ? Justifier la réponse.

Q48. Donner le schéma de Lewis du sulfénate de méthyle (CH_3SO^-).
Quelle géométrie peut être déduite de la méthode V.S.E.P.R. autour de l'atome de soufre ?
Indiquer la valeur théorique de l'angle de liaison.

Q49. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de l'amine allylique **25**.

Q50. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du produit **27** à partir du composé **26**.

Q51. Quel autre réactif aurait pu être utilisé pour la formation du produit **27** ?
Préciser les conditions opératoires de son utilisation.

Données du problème 2

Numéros atomiques, masses molaires et électronégativités de Pauling de quelques éléments :

Élément	H	C	N	O	S
Z	1	6	7	8	16
M ($g.mol^{-1}$)	1	12	14	16	32
χ	2,2	2,6	3,0	3,4	2,6

Températures d'ébullition à pression atmosphérique de quelques solvants* :

Solvant	Ébullition (°C)
Dichlorométhane	39,8
Diéthyléther	34,6
N,N-Diméthylformamide	189,0
Éthanol	78,5
Méthanol	64,6
o-Dichlorobenzène	180,5
Tétrahydrofurane	66,0

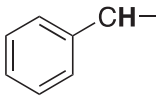
**Source : http://murov.info/orgsolvents.htm*

IR (gamme de nombres d'onde)* :

Groupe fonctionnel	**υ (cm^{-1})**	**Intensité**
O–H alcool	3 200 – 3 650	Intense et large
C=O ester saturé	1 730 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 720 – 1 740	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 705	Intense
C=O cétone conjuguée	1 665 – 1 885	Intense
C=C alcène	1 645 – 1 675	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

**Source : Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc ; W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.*

RMN ^{1}H (gamme de déplacements chimiques)* :

Protons	δ (ppm)
−C**H**−CH=CH−	1,5 – 2,4
	2,3 – 2,8
−C**H**—N−	3,5 – 4,2
−C**H**—O−	3,5 – 4,2
R-C**H**=C**H**−R'	4,6 – 7,0
	9,1 – 10,3

**Source : Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc; W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds.; 1989.*

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 des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Cinétique : évolution temporelle d'un système 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