Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2022, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, sections 1 et 2 : carbone 14 et structure électronique du CO2
- Problème 1, section 3 : stockage océanique du dioxyde de carbone
- Problème 1, section 4 : stockage géologique du dioxyde de carbone
- Problème 2 : synthèse d'analogues du péloruside A

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/2022/chimie

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

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

CHIMIE

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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Chaque problème est constitué de parties indépendantes.

Des données sont disponibles à la fin de chaque problème.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PROBLÈME 1
Le dioxyde de carbone

1 - Le carbone ^{14}C

Le carbone possède deux isotopes stables : le ^{12}C, isotope le plus abondant et le ^{13}C. Parmi d'autres isotopes, le ^{14}C est radioactif et le moins instable. Cet isotope est produit en permanence dans la haute atmosphère constituant ainsi un réservoir en ce radionucléide. Comme tout isotope du carbone, le ^{14}C se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone $^{14}CO_2$. Par le biais du $^{14}CO_2$ atmosphérique ou de celui dissous dans les océans, le ^{14}C est incorporé dans tous les végétaux *via* le processus de la photosynthèse. Les organismes vivants l'ingèrent à travers la chaîne alimentaire. Si les échanges avec le réservoir de ^{14}C cessent au sein d'un échantillon de carbone (mort d'un organisme), la teneur en ^{14}C décroit alors du fait de sa désintégration radioactive selon une cinétique d'ordre 1.
On note λ, la constante radioactive ou constante cinétique de la désintégration du ^{14}C et *T*, la période radioactive ou temps de demi-vie. L'activité $A(t)$ d'un radionucléide tel que le ^{14}C est définie, à l'instant *t*, par :

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$$

$N(t)$ représentant à l'instant *t* la population de radionucléides de ^{14}C.

La datation au ^{14}C repose sur la connaissance, à l'instant de la mort d'un organisme, de l'activité du ^{14}C prise comme activité initiale A_0. La mesure de l'activité $A(t)$, due à la quantité de ^{14}C résiduel, permet de déterminer la durée écoulée depuis la mort du fossile.

Q1. Préciser la composition du noyau du carbone ^{14}C.

Q2. Établir l'expression de $N(t)$ en fonction de *t*, de la constante radioactive λ et de N_0, population des noyaux de ^{14}C à un instant choisi comme instant initial *t* = 0. En déduire l'expression de l'activité $A(t)$ du ^{14}C en fonction de l'activité initiale, notée A_0.

Q3. Définir le terme " période " dans ce contexte et établir son expression en fonction de la constante radioactive λ.

Découverte en 1994, la grotte Chauvet recèle de nombreux charbons de bois issus de torches, de feux d'éclairage et de foyers destinés à la fabrication des pigments picturaux des nombreuses fresques qui ornent ses nombreuses salles. Un échantillon de 10 µg de pigment pictural, prélevé dans la grotte Chauvet et assimilé à du carbone, présente une activité de $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ désintégrations par minute.

Actuellement, 1 g de carbone en équilibre avec l'atmosphère a une activité de 13,6 désintégrations par minute. L'écart relatif $\Delta^{14}C$, exprimé en ‰, du rapport isotopique entre la population du ^{14}C et celle du ^{12}C est défini par :

$$\Delta^{14}C = 1\,000 \left(\frac{r(t)}{r(actuel)} - 1 \right)$$

$r = \frac{N_{14_C}}{N_{12_C}}$ étant le rapport isotopique à l'instant *t* ou actuel

La période radioactive du ^{14}C est de 5 730 ans.

L'évolution de $\Delta^{14}C$, de – 8 000 ans/avant JC jusqu'à nos jours, est représentée **figure 1**.

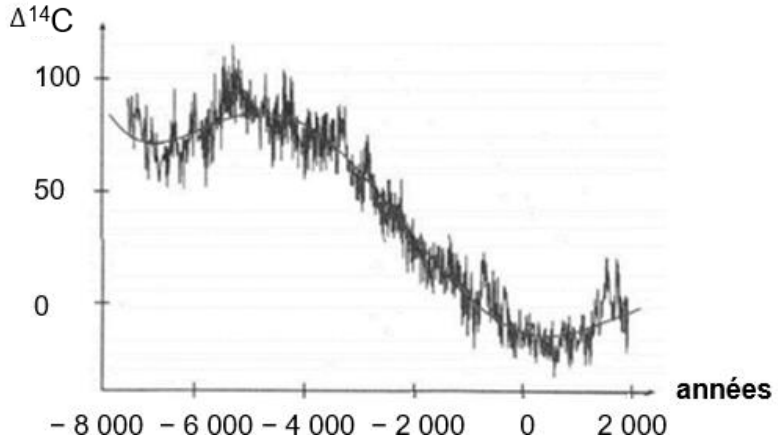


Figure 1 - Évolution de l'écart relatif $\Delta^{14}C$ de – 8 000 ans/JC jusqu'à nos jours[1]

Q4. Déterminer l'âge approximatif des peintures de la grotte Chauvet. Quelles critiques peut-on apporter à cette méthode de datation au vu de la **figure 1** ?

2 - Étude de la structure électronique du dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O_2 " étiré " et un atome de carbone représentés **figure 2**. L'axe internucléaire O–C–O est nommé O*z*, l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.

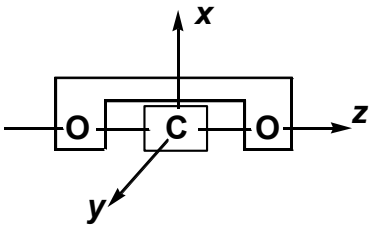


Figure 2 - Fragmentation du CO_2 en O_2 " étiré " et un atome de carbone

Le diagramme énergétique des OM du fragment O_2 " étiré " est supposé **sans interaction s – p**. Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O_2 " étiré " et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin du problème 1, **tableaux 1** à **3**.

Q5. Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.

Q6. Représenter le diagramme énergétique du fragment O_2 " étiré " et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.

Q7. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O_2 " étiré " à celles des OA dont elles sont issues.

[1] Michel Fontugne, « *Les derniers progrès du calibrage des âges radiocarbone », Quaternaire*, **15**, 2004, p. 245.

Q8. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O_2 " étiré " par rapport aux plans (O*xy*), (O*xz*) et (O*yz*). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.

Q9. Construire le diagramme énergétique des OM **de type π uniquement** du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO_2 et CO_2^+ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.

Q10. Nommer l'orbitale frontalière du CO_2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (cf. partie suivante). Proposer un mécanisme pour sa formation.

3 - Stockage océanique du dioxyde de carbone

Les océans constituent l'un des réservoirs naturels du dioxyde de carbone atmosphérique. Nous étudions dans cette partie la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau et dans l'eau de mer[2]. Le stockage océanique du dioxyde de carbone gazeux représente un volume potentiel très important.
À de faibles profondeurs (de 0 à moins de 1 000 m de profondeur), on suppose que le dioxyde de carbone gazeux est piégé, par dissolution dans l'eau de mer, en $H_2CO_3(aq)$, appelé acide carbonique, représentant le mélange CO_2 - H_2O, selon la réaction d'équation (**1**) :

$$CO_2(g) + H_2O(\ell) \quad \leftrightarrows \quad H_2CO_3(aq) \qquad (\mathbf{1})$$

dont la constante d'équilibre thermodynamique $K°$ vaut $10^{-1,6}$ à 298 K.

L'acidification qui en résulte a toutefois des conséquences catastrophiques sur plusieurs écosystèmes. Pour la résolution des questions **Q13** à **Q15**, le caractère de diacide de l'acide carbonique H_2CO_3 n'est pas pris en compte.

On note $c°$ la concentration molaire standard et $P°$ la pression standard. On suppose que le dioxyde de carbone gazeux suit la loi des gaz parfaits et que la solution aqueuse est infiniment diluée.

Q11. Déterminer, en argumentant votre réponse, la nature physico-chimique des interactions intermoléculaires entre l'acide carbonique H_2CO_3 et l'eau.

Q12. Écrire la relation vérifiée par les potentiels chimiques, à température T fixée et sous une pression totale P fixée à 1 bar, pour un système supposé à l'état d'équilibre, siège de la dissolution dans l'eau du $CO_2(g)$ en acide carbonique H_2CO_3 d'équation (**1**).

Q13. Exprimer, à l'aide de la relation donnée en réponse à la question précédente, la solubilité s du $CO_2(g)$, dimensionnée à une concentration molaire, en fonction de la température T et de la pression partielle du dioxyde de carbone gazeux P_{CO_2}.

Q14. Analyser, à l'aide des données thermodynamiques du **tableau 4**, l'influence de la température T, à pression P fixée, sur l'équilibre de dissolution du $CO_2(g)$ dans l'eau d'équation (**1**). Une réponse argumentée et quantitative est attendue. Cette influence est-elle en accord avec les données expérimentales du **tableau 5** ?

Lors d'extractions liquide-liquide dans certains protocoles expérimentaux de chimie organique, le chlorure de sodium est parfois utilisé pour effectuer une opération dite de " relargage ".

Q15. Rappeler en quoi consiste cette opération et son intérêt. Les résultats présentés pour le dioxyde de carbone dans le **tableau 5** sont-ils en accord avec cette opération ?

[2] Pierre Bachaud, « *Stockage du CO_2 dans les aquifères profonds : étude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération », Thèse de doctorat de l'INP de Lorraine, 7/12/2010.*

Q16. Décrire, qualitativement, l'influence du pH de la solution aqueuse sur la solubilité du $CO_2(g)$, si on tient compte des propriétés de diacide dans l'eau de l'acide carbonique $H_2CO_3(aq)$.

On suppose une solution aqueuse dont le pH est fixé à 8,3 et la pression partielle en dioxyde de carbone P_{CO_2} fixée à $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ bar.

Q17. Écrire l'équation de dissolution du $CO_2(g)$ dans ces conditions. Déterminer, à 298 K, la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à cette réaction de dissolution du $CO_2(g)$. En déduire la valeur de la solubilité *s*, exprimée en $mol \cdot L^{-1}$, du dioxyde de carbone gazeux.

L'injection de dioxyde de carbone gazeux dans l'océan, à des profondeurs supérieures à 3 000 m, devrait former des sortes de lacs de CO_2 sous-marins. On suppose qu'à ces profondeurs, la température de l'océan est de l'ordre de 4 °C, la pression avoisinant 300 bars.

Q18. Attribuer les différents états physiques du dioxyde de carbone dans les domaines numérotés **I** à **IV** du diagramme fourni **figure 3**. Nommer les points **A** et **B** de ce diagramme.

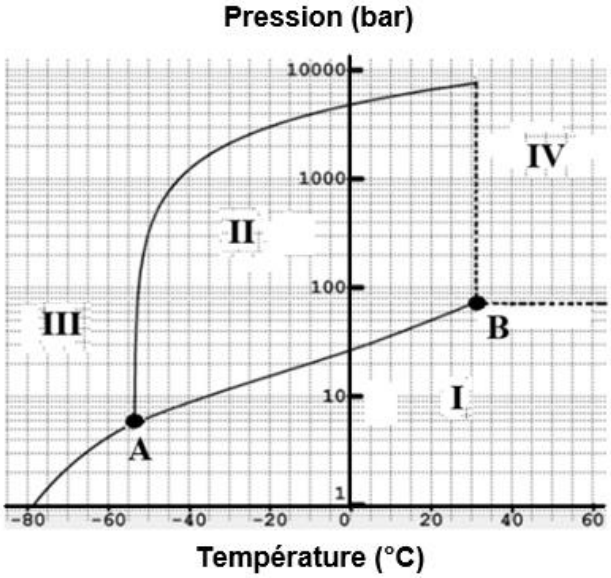


Figure 3 - Diagramme d'état (*P*, *T*) du dioxyde de carbone

Q19. Déterminer l'état physique du CO_2 injecté dans l'océan à des profondeurs supérieures à 3 000 m. Au vu des valeurs de masses volumiques fournies dans le **tableau 6**, l'injection du $CO_2(g)$ à de telles profondeurs semble-t-elle une alternative intéressante ?

4 - Stockage géologique du dioxyde de carbone

Les gisements d'hydrocarbures en cours d'épuisement et les veines inexploitées de charbon mais dans lesquelles du gaz naturel est présent, sont également autant de réservoirs alternatifs de stockage du dioxyde de carbone.

On suppose qu'aux profondeurs où se situent ces réservoirs, la pression est voisine de 100 bars, la température de 40 °C.

Q20. L'injection et le stockage du dioxyde de carbone dans les veines inexploitées de charbon semblent-ils une autre alternative intéressante au vu des différentes isothermes d'adsorption présentées **figure 4** ci-après ? Quelle serait la nature du gaz récupéré en surface ?

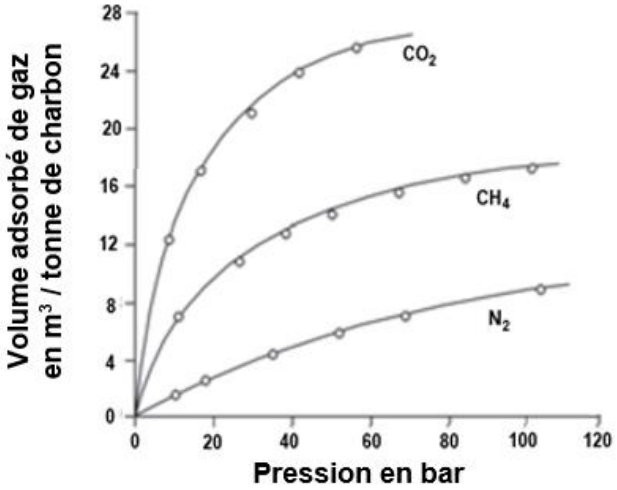


Figure 4 - Isothermes d'adsorption à 40 °C du dioxyde de carbone, du méthane et du diazote

Q21. Préciser l'état physique du CO_2 injecté dans ces différents réservoirs. Évaluer la variation de volume alors observée pour 1 tonne de $CO_2(g)$ injecté, supposé initialement à 15 °C et sous une pression *P* fixée à 1 bar.

Un autre mode de stockage géologique potentiel du CO_2 est son enfouissement par minéralisation dans certaines roches riches en oxyde de calcium ou de magnésium et donc à caractère basique. C'est le cas par exemple de la diopside $CaMg(SiO_3)_2$ (température de fusion : 1 390 °C) ou de l'anorthite $CaAl_2(SiO_4)_2$ (température de fusion : 1 550 °C).

Q22. Déterminer les charges, notées *x* et *y*, des ions silicate SiO_3^x et orthosilicate SiO_4^y. Comparer les longueurs de liaison dans ces deux ions à l'aide des schémas de Lewis correspondant et de la mésomérie.

Un mélange de diopside $CaMg(SiO_3)_2$ et d'anorthite $CaAl_2(SiO_4)_2$ solides, quelle que soit sa composition, possède une température de début de fusion de 1 270 °C, la composition des premières gouttes de liquide étant de 60 % en masse de diopside.

Q23. Représenter l'allure du diagramme d'équilibre isobare solide–liquide du mélange diopside/anorthite. Indiquer la nature et la composition des phases présentes dans les différents domaines.

Q24. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare de refroidissement pour un mélange de diopside et d'anorthite de fraction massique en diopside de 60 % et celle pour une composition de fraction massique en diopside de 20 %. Indiquer, sur chaque partie des courbes, la nature des phases présentes. Justifier l'existence de ruptures de pente ou de paliers pour la courbe d'analyse thermique de fraction massique en diopside de 20 %.

La minéralisation du dioxyde de carbone dans une roche riche en anorthite est modélisée par la réaction d'équation (**2**) :

$$CO_2(g) + CaAl_2(SiO_4)_2(s) \rightarrow CaCO_3(s) + 2\,SiO_2(s) + Al_2O_3(s) \qquad (\mathbf{2})$$

Q25. Évaluer, à 298 K, la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction d'équation (**2**). Commenter.

Données relatives au Problème 1

Numéro atomique

Élément	C	O	Mg	Al	Si	Ca
Numéro atomique	6	8	12	13	14	20

Valeurs des énergies d'orbitales atomiques OA et d'orbitales moléculaires OM en eV

Énergie en eV des OA de C	− 19,3	− 11,7

Tableau 1 - Valeurs des énergies des orbitales atomiques de valence du carbone

Énergie en eV des OM de O_2 étiré	− 34,2	− 33,0	− 18,5	− 17,1	− 16,3	− 14,2
Nombre des OM dégénérées	1	1	1	2	2	1

Tableau 2 - Valeurs des énergies des orbitales moléculaires du fragment O_2 " étiré " et nombre d'orbitales moléculaires dégénérées

Énergie en eV des OM de CO_2	− 41,8	− 40,5	− 22,1	− 21,5	− 18,8	− 16,3	4,85	67,0	120
Nombre des OM dégénérées	1	1	1	2	1	2	2	1	1

Tableau 3 - Valeurs des énergies des orbitales moléculaires du CO_2 et nombre d'orbitales moléculaires dégénérées

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}

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

Constantes d'acidité du dioxyde de carbone hydraté $H_2CO_{3\,(aq)}$ à 298 K

$K_{a1}(\mathrm{H_2CO_3(aq)/HCO_3^-(aq)}) = 10^{-6,4}$; $K_{a2}(\mathrm{HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)}) = 10^{-10,3}$

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ et entropie molaire standard S_m° supposées indépendantes de la température T

Composés	$CaAl_2(SiO_4)_2$(s)	$CaCO_3$(s)	Al_2O_3(s)	SiO_2(s)	CO_2(g)	H_2CO_3(aq)	H_2O(ℓ)
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	− 4 245	− 1 210	− 1 675	− 905	− 394	− 700	− 285
S_m° (J·mol^{-1}·K^{-1})	199	91,7	50,9	46,9	214	187	69,9

Tableau 4 - Valeurs des enthalpies standard de formation et des entropies molaires standard

Solubilité du dioxyde de carbone exprimée en fraction molaire d'acide carbonique $x_{H_2CO_{3(aq)}}$ pour différentes conditions de température *T*, de pression partielle P_{CO_2} et de concentration en chlorure de sodium C_{NaCl}

T = 50 °C ; C_{NaCl} = 0 mol·L^{-1}		T = 100 °C ; C_{NaCl} = 0 mol·L^{-1}		T = 100 °C ; C_{NaCl} = 3 mol·L^{-1}	
P_{CO_2} (bar)	$x_{H_2CO_3(aq)}$	P_{CO_2} (bar)	$x_{H_2CO_3(aq)}$	P_{CO_2} (bar)	$x_{H_2CO_3(aq)}$
51,0	0,014	50,5	0,008	50,4	0,004
105	0,020	101	0,014	103	0,008
202	0,023	195	0,020	190	0,011

Tableau 5 - Solubilité du CO_2

Masse volumique de l'eau de mer et du dioxyde de carbone selon son état*

Masse volumique de l'eau de mer variant, selon la température et la salinité, de 1 020 à 1 030 kg·m^{-3}.

État* du CO_2	Masse volumique (kg·m^{-3})
I	1,75 à 1,84
II	920 à 1 100
III	1 560
IV	379 à 480

* Les états numérotés **I** à **IV** du dioxyde de carbone font référence à ceux rencontrés dans le diagramme d'état du dioxyde de carbone présenté **figure 3**.

Tableau 6 - Masse volumique du CO_2 selon son état physique

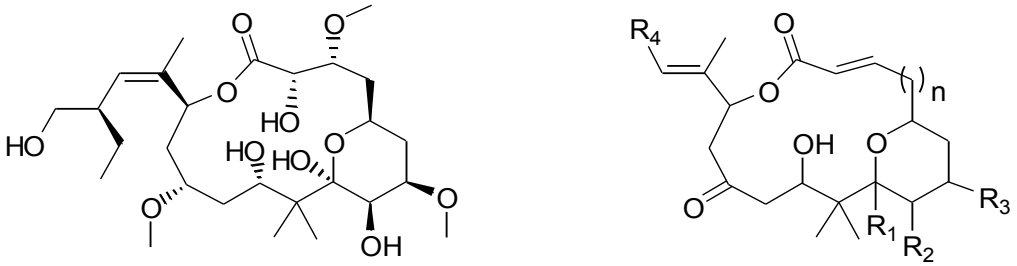
PROBLÈME 2
Synthèse d'analogues du péloruside A

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.

1 - Présentation de la rétrosynthèse d'analogues du péloruside A

Un des axes de recherche du Cancéropôle Grand Ouest porte sur la " valorisation des produits de la mer " afin de les tester contre des cellules cancéreuses. L'un des objectifs du Cancéropôle est la synthèse de molécules telles que le **péloruside A**, isolé d'éponges *Mycales*. Cette synthèse se doit d'être la plus modulable possible afin de pouvoir offrir un grand nombre de molécules à tester, nommées **analogues,** représentés **figure 5**.

Cette partie du problème porte sur l'étude de la synthèse, réalisée au cours de travaux de thèse[3], de l'un de ces **analogues** du **péloruside A**.



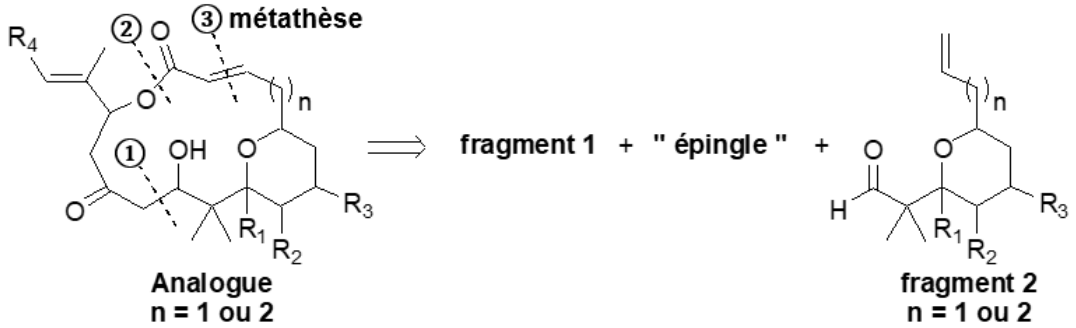
Péloruside A — **Analogue n = 1 ou 2**

R_i, i = 1 à 4, étant différents groupes précisés ultérieurement

Figure 5 - Péloruside A et analogues

Une partie de la rétrosynthèse de l'un de ces **analogues** du **péloruside A** est présentée **figure 6**. Trois coupures principales de liaison, notées ①, ② et ③, sont envisagées. Ces différentes coupures de liaison conduisent à une " **épingle** ", molécule à nombre d'atomes limité, et à deux **fragments**, notés **1** et **2**. Seul le fragment **2** est représenté **figure 6**.

Le couplage des **fragments 1** et **2** est réalisé lors de la formation de la liaison ①. " L'**épingle** " est fixée lors de la formation de la liaison ②. La formation de la liaison ③, selon une réaction de métathèse, conduit à la formation du macrocycle de l'**analogue** du **péloruside A**.



Analogue n = 1 ou 2 — **fragment 2 n = 1 ou 2**

Figure 6 - Rétrosynthèse d'un **analogue** du **péloruside A**

[3] Alexis du Fou de Kerdaniel, « *Synthèse de macrocycles apparentés au péloruside, anticancéreux d'origine marine* », Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, 5/02/2008.

Q26. Nommer les transformations permettant les formations des liaisons ① et ②. Représenter la formule topologique du **fragment 1**.

Q27. Proposer une formule topologique possible de " l'**épingle** ". On précise que la réaction de métathèse permettant la formation du macrocylique de l'**analogue** du **péloruside A** s'accompagne d'un dégagement gazeux d'éthène $H_2C{=}CH_2$.

Q28. Proposer, en fonction de la structure retenue pour " l'**épingle** ", des conditions opératoires optimales pour la formation de la liaison ②.

Q29. Dans quel ordre convient-il de réaliser les formations des liaisons ① et ② ? Justifier votre réponse.

2 - Synthèse des fragments 2 et 1

La synthèse du **fragment 2** (pour n = 2) débute par la préparation d'une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, noté R-MgBr. La solution obtenue est traitée par l'orthoformiate **4**. Après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl, le composé **5**, représenté **figure 7**, est isolé avec un rendement de plus 80 %.

Le composé **5** est ensuite traité par l'acide *méta*-chloroperbenzoïque (noté *m*-CPBA), en présence d'un excès d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$, dans le dichlorométhane à 0 °C, pour obtenir le composé **6**.

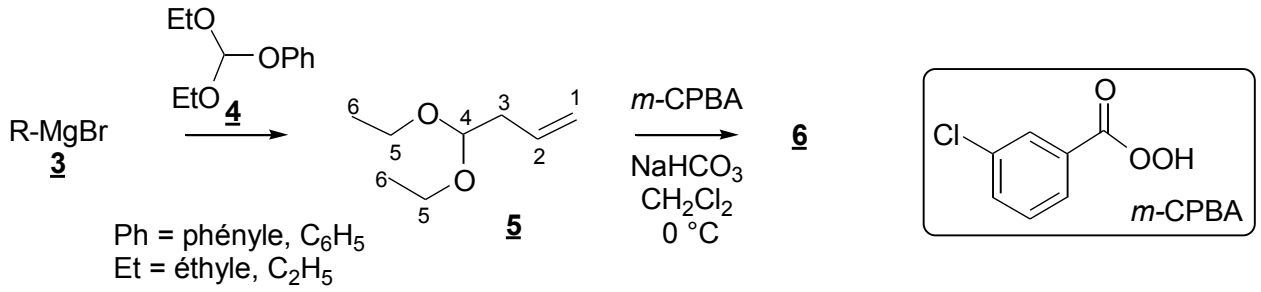


Figure 7 - Séquence réactionnelle de préparation du composé **6**

Q30. Représenter la formule topologique du bromure d'allylmagnésium **3**. Proposer des conditions opératoires (réactifs, solvant, précautions à prendre…) pour sa préparation.

Q31. Indiquer la nature de la réaction entre l'orthoformiate **4** et le bromure d'allylmagnésium **3**. Justifier que l'un des groupes de l'orthoformiate **4** soit meilleur nucléofuge que les autres.

Le spectre RMN ^1H du composé **5**, enregistré dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, présente les signaux suivants de déplacement chimique δ (en ppm) :

δ = 1,20 (triplet, 6H) ;
δ = 2,40 (doublet de doublets, J = 7,0 Hz, J = 5,8 Hz, 2H) ;
δ = 3,45 - 3,70 (quadruplet, 4H) ;
δ = 4,52 (triplet, J = 5,8 Hz, 1H) ;
δ = 5,09 (multiplet, 2H) ;
δ = 5,80 (multiplet, 1H).

Q32. Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H du composé **5** en respectant la numérotation imposée pour les atomes de carbone porteurs de protons. Justifier les multiplicités observées.

Le protocole expérimental de la transformation **5** → **6** est le suivant :

> À une solution du composé **5** (1,4 g ; 9,7 mmol) refroidie à 0 °C dans 20 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2, en présence d'un excès de d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ (2,1 g ; 25 mmol), est ajouté, par petites portions, du *m*-CPBA (3,1 g à 70 – 75 % massique ; 12 mmol).
>
> Après 4 heures de réaction, le mélange réactionnel est lavé avec 20 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration 0,5 mol·L^{-1}, puis testé avec du papier iodo-amidonné (papier imbibé d'une solution d'empois d'amidon et d'iodure de potassium KI). Si le papier iodo-amidonné prend une coloration bleue, des lavages supplémentaires avec la solution de thiosulfate de sodium sont réalisés jusqu'à ce que le test au papier iodo-amidonné soit négatif (le papier ne prend pas alors de coloration bleue).
>
> La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau et de la solution saturée en chlorure de sodium NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium $MgSO_4$ anhydre. Le solvant éliminé, le composé **6**, de formule $C_8H_{16}O_3$ (1,4 g ; 8,7 mmol), est isolé sans autre purification.

Q33. Représenter la formule topologique du composé **6**. Expliquer le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Q34. Quelle verrerie doit être utilisée pour réaliser les lavages successifs ? Indiquer le rôle du lavage avec la solution de thiosulfate de sodium. Préciser les éventuelles espèces chimiques révélées par le test au papier iodo-amidonné. Une liste des valeurs de potentiel standard d'oxydoréduction est fournie en fin de problème 2, **tableau 8**.

Le composé **6** est traité, de nouveau, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 8**. Un mélange des composés **7** et **8** est alors obtenu après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl. Le composé **8** peut être recyclé en **6** selon des conditions opératoires adéquates.

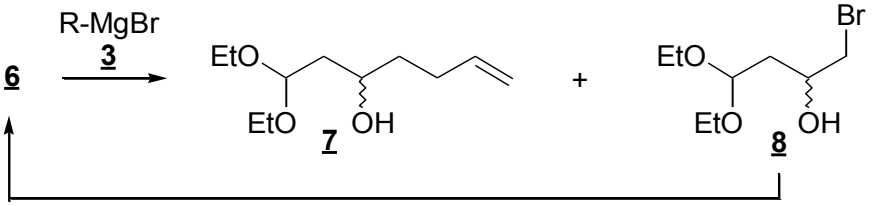


Figure 8 - Formation d'un mélange des composés **7** et **8**

Q35. Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation **6** → **7**. Indiquer le(s) type(s) de sélectivité que présente cette transformation.

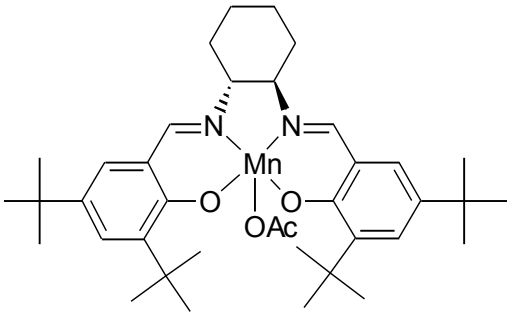
Q36. Proposer des conditions opératoires pour recycler le composé **8** en **6**.

L'auteur de la thèse propose, comme explication à la formation concomitante des composés **7** et **8**, la présence de bromure de magnésium $MgBr_2$.

Q37. Nommer la réaction à l'origine de la formation de $MgBr_2$ lors de la préparation du bromure d'allylmagnésium **3**. Écrire l'équation de réaction modélisant sa formation. Proposer un dispositif expérimental permettant de limiter cette réaction.

Q38. Dénombrer les stéréoisomères de configuration du composé **7** formés au cours de la séquence réactionnelle présentée. Indiquer s'ils sont physiquement séparables. Justifier.

Afin de ne former qu'un seul stéréoisomère de configuration du composé **7**, la séquence réactionnelle suivante a été développée. Le composé **6** est partiellement hydrolysé, à température ambiante et pendant 20 h, en présence du catalyseur de Jacobsen " activé ", représenté **figure 9**.



Ac = CH_3CO

Figure 9 - Catalyseur de Jacobsen " activé "

Un des stéréoisomères du composé **6**, de stéréodescripteur 2*R* et noté **(2*R*)-6**, est alors isolé avec un rendement de 47 %. La formation de ce composé s'accompagne de celle d'un diol-1,2, de stéréodescripteur 2*S* (la numérotation des atomes de carbone proposée **figure 7** étant respectée), avec un rendement de 45 %. Le diol-1,2, représenté **figure 10**, est noté **(2*S*)-6bis**.

Le stéréoisomère **(2*R*)-6** est ensuite transformé, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, en un stéréoisomère du composé **7**, majoritairement obtenu. La séquence réactionnelle est résumée **figure 10** :

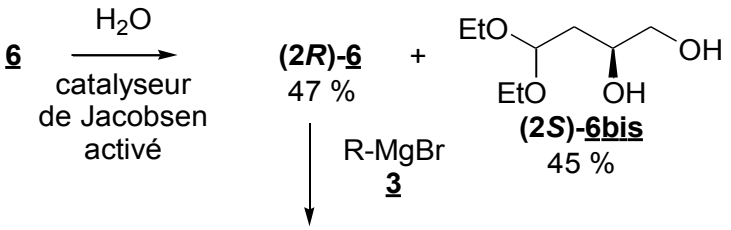
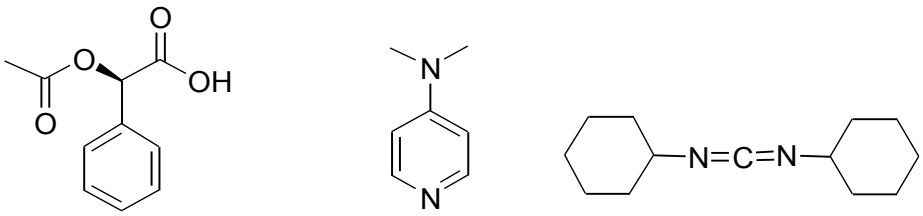


Figure 10 - Formation d'un stéréoisomère du composé **7**

Q39. Représenter les formules topologiques spatiales du composé **(2*R*)-6** et du stéréoisomère **7** obtenu majoritairement par cette séquence réactionnelle.

La mesure de l'excès en stéréoisomère du composé **7** est réalisée par analyse RMN ^1H. Le composé **7** est au préalable transformé avec l'acide (*R*)-acétylmandélique, en présence de diméthylaminopyridine (DMAP) et de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) représentés **figure 11**, selon une réaction d'estérification.



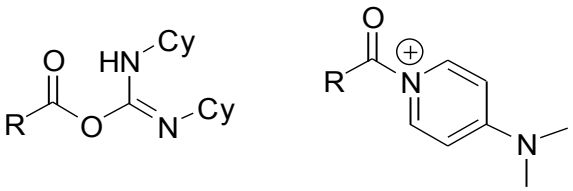
acide (R)-acétylmandélique **DMAP** **DCC**

Figure 11 - Structure de l'acide mandélique, de la DMAP et du DCC

Q40. Expliquer pourquoi cette séquence réactionnelle permet de mesurer l'excès en stéréoisomère du composé **7**.

Les principales étapes-clés du mécanisme simplifié de cette estérification, dans ces conditions opératoires, sont les suivantes :

- activation nucléophile par la DMAP de l'acide (*R*)-acétylmandélique, noté RCO_2H ;
- transformation par le DCC d'un dérivé de l'acide (*R*)-acétylmandélique en O-acylisourée représentée **figure 12** ;
- transformation par la DMAP de la O-acylisourée en ion acylium représenté **figure 12** ;
- estérification de l'alcool par l'ion acylium.



O-acylisourée ***ion acylium***

Cy = cyclohexyle (C_6H_{11})

Figure 12 - Structure de O-acylisourée et d'ion acylium

Q41. Identifier le site à caractère basique de la DMAP. En déduire un mécanisme pour la formation de la O-acylisourée.

Q42. Nommer les étapes du mécanisme réactionnel mis en jeu pour la formation de l'ion acylium (on ne demande pas l'écriture de ces mécanismes). Comparer la réactivité de l'acide carboxylique à celle de l'ion acylium vis-à-vis de l'alcool.

Le composé **7**, en solution dans le diméthylformamide (Me_2NCHO ou DMF), est traité par du chlorure de *tert*-butyldiméthylsilane, noté TBSCl, en présence d'un excès d'imidazole. On isole le composé **8** représenté **figure 13**. À une solution du composé **8** dans le dichlorométhane est ajouté, sous agitation vigoureuse, une solution aqueuse d'acide trifluoroéthanoïque (CF_3CO_2H ou acide trifluoroacétique ou TFA) à 10 %. Au bout de 6 h de réaction, le composé **9** est isolé.

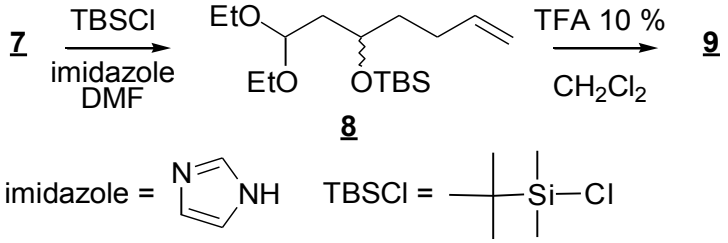


Figure 13 - Séquence réactionnelle de transformation du composé **7** en **9**

Le spectre RMN ^1H, enregistré dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, du composé **9** présente, entre autres, un signal triplet à 9,71 ppm, intégrant pour 1H. Son spectre IR présente une bande intense vers 1 725 cm^{-1}.

Q43. Écrire l'équation bilan modélisant la transformation **7** → **8**.

Q44. Représenter la formule topologique du composé **9** en interprétant les données spectrales. Proposer un mécanisme pour sa formation.

Le composé **12** est préparé selon la séquence réactionnelle présentée **figure 14** :

- mise en solution aqueuse de la 3-méthylbutanone en présence de base ;
- ajout du composé **10**, de structure à identifier, pour obtenir le composé **11** ;
- action sur le composé **11** du chlorure de *tert*-butyldiphénylsilane, noté TBDPSCl, en présence d'imidazole dans le DMF ;

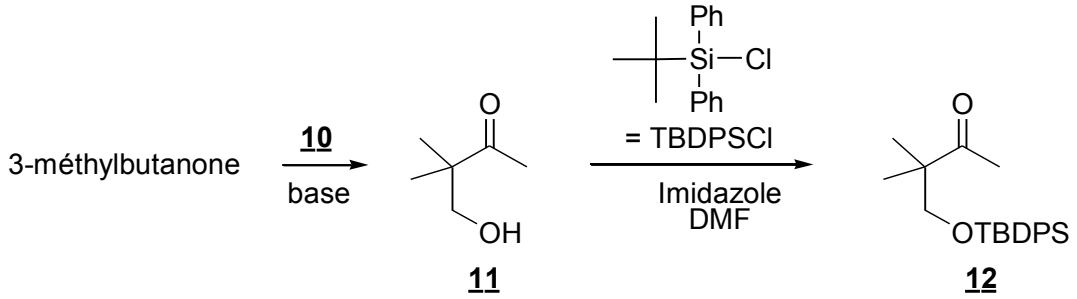


Figure 14 - Séquence réactionnelle conduisant à la formation du composé **12**

Q45. Nommer la réaction d'isomérisation de la 3-méthylbutanone ayant lieu en milieu basique. Identifier le composé **10** permettant de former **11**.

Le composé **9** est ensuite couplé au composé **12** pour former le composé **13**, représenté **figure 15**. Une déprotection sélective, réalisée sur le composé **13** par de l'acide camphosulfonique (CSA) en quantité catalytique dans le méthanol anhydre, permet d'obtenir le dihydropyrane **14**.

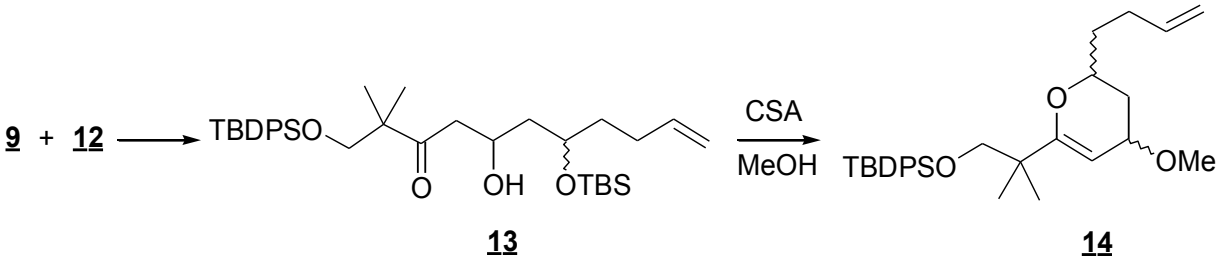
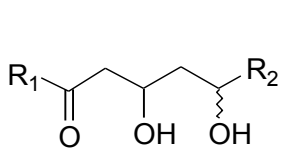
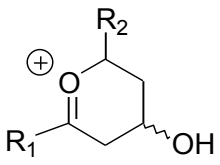


Figure 15 - Formation du dihydropyrane **14**

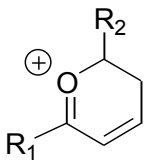
Le mécanisme proposé pour la transformation **13** → **14** passe par la formation d'un cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13**. La structure simplifiée du composé issu de la déprotection sélective de **13** est représentée **figure 16**. Le cation oxonium cyclique est ensuite transformé en un cation oxocarbénium cyclique. Une addition de type Michaël du méthanol permet alors la formation du dihydropyrane **14**. Le cation oxocarbénium cyclique est modélisé par le propénal – H^+.



structure simplifiée
du composé issu
de la déprotection sélective de **13**



cation oxonium cyclique



cation oxocarbénium cyclique modélisé par :

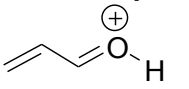
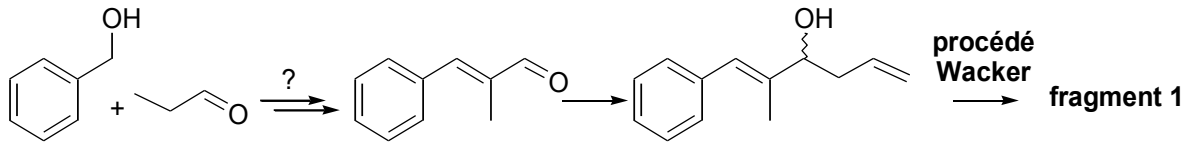


Figure 16 - Structure simplifiée du composé **13**
et des cations cyliques oxonium et oxocarbénium modélisé par le propénal – H^+

Q46. Proposer un mécanisme pour la formation du cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13**. Indiquer l'élément " moteur " de la formation du cation oxocarbénium cyclique. Interpréter la formation du dihydropyrane **14**, à l'aide des orbitales frontalières à identifier, notées OF_1 et OF_2 et présentées en fin du problème 2, **tableau 9**.

Le **fragment 1** peut être préparé selon la séquence réactionnelle suivante :



α-méthylcinnamaldéhyde

Figure 17 - Préparation du **fragment 1**

Q47. Proposer une séquence réactionnelle en précisant les conditions opératoires requises pour réaliser la transformation de l'alcool benzylique et du propanal en α-méthylcinnamaldéhyde, représentés **figure 17**.

La description du cycle catalytique du procédé Wacker, ne transformant que les doubles liaisons C=C monosubstituées, est donnée **figure 18** :

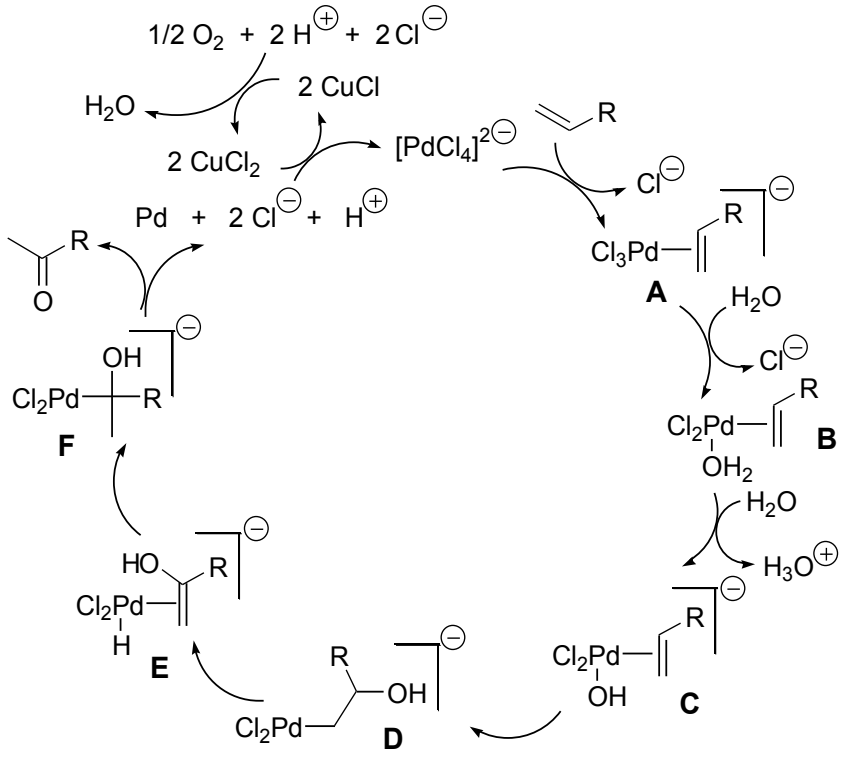


Figure 18 - Description du cycle catalytique du procédé Wacker

Q48. Indiquer le(s) espèce(s) catalytique(s) du procédé Wacker. Nommer les étapes suivantes du cycle catalytique : **A** → **B**, **C** → **D** et **D** → **E**.

Q49. En utilisant les notations simplifiées proposées **figure 18**, écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique du procédé Wacker.

Q50. Représenter la formule topologique de l'isomère de fonction du **fragment 1** également isolé. Indiquer l'étape du cycle catalytique expliquant la formation de cet isomère.

Données relatives au Problème 2

Constantes d'acidité à 298 K

Acide	*m*-CPBA	H_2CO_3	HCO_3^-	CF_3CO_2H
pK_a	7,6	6,4	10,3	0,3

Tableau 7 - Constantes d'acidité

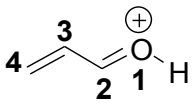
Potentiels standard *E*° d'oxydoréduction à 298 K

Couples redox	$H_2O_2(aq)^*/H_2O$	$I_2(aq)/I^-(aq)$	$S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$
E°(V)	1,77	0,63	0,09

* le pouvoir oxydant du *m*-CPBA est comparable à celui de H_2O_2

Tableau 8 - Valeurs de potentiels standard d'oxydoréduction

Orbitales frontalières



Orbitales frontalières	Energie	O_1	C_2	C_3	C_4
OF_1	– 4,2 eV	0,42	– 0,56	– 0,24	0,65
OF_2	– 14,6 eV	– 0,33	– 0,05	0,71	0,62

Tableau 9 - Orbitales frontalières du propénal – H^+

Données RMN ^{1}H

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en 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

Données INFRAROUGE

Nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 – 1 750

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 22 1172 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- 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