Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2024, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : le zirconium métallique
- Problème 1, partie II : la zircone, co-catalyseur de la synthèse du méthanol
- Problème 2 : synthèse des salicylihalamides A et B

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/2024/chimie

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

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, bleu clair ou turquoise, 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 interdites.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants.

Des données sont disponibles à la fin de chacun des deux problèmes.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PROBLÈME 1
Le zirconium et la zircone

Partie I - Le zirconium métallique

I.1 - Atomistique

Du fait de sa forte résistance à la corrosion, le zirconium métallique est employé dans l'industrie chimique utilisant des agents corrosifs. Il sert également dans les revêtements des moteurs à réaction ou en tant qu'élément d'alliages aux caractéristiques mécaniques améliorées. En raison de ses propriétés qu'il conserve à température élevée et couplé à sa faible absorption des neutrons, le zirconium est aussi utilisé dans la construction de réacteurs nucléaires fonctionnant à une température pouvant atteindre 400 °C.

Q1. Énoncer, **explicitement** et en les **nommant**, les règles de construction de la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

Q2. Écrire la configuration électronique du zirconium dans son état fondamental. En déduire les nombres d'oxydation extrêmes du zirconium.

Q3. Déterminer le numéro atomique de l'hafnium, de symbole Hf, situé dans la même colonne de la classification périodique que le zirconium et à la période suivante. Justifier.

I.2 - Hydrure de zirconium ZrH_x

Le dihydrogène H_2 constitue un combustible de choix dans les propergols destinés aux fusées spatiales. Son stockage, problématique, peut être toutefois envisagé sous forme atomique au sein de divers matériaux : métaux et alliages par exemple. Ainsi, l'action directe du dihydrogène H_2 sur le zirconium métallique engendre un hydrure, de formule ZrH_x, avec x entier naturel à déterminer. La structure cristalline du zirconium métallique est de type cubique faces centrées (CFC). Dans la structure cristalline de l'hydrure ZrH_x, les atomes d'hydrogène H s'insèrent dans des sites interstitiels du réseau CFC du zirconium métallique.

Q4. Quelle est la nature de la réaction conduisant à la formation d'hydrure de zirconium ZrH_x à partir de dihydrogène et de zirconium métallique ? Justifier.

Q5. Représenter la maille conventionnelle du réseau CFC du zirconium métallique. Situer explicitement les centres des sites interstitiels de type octaédrique, notés O, et de type tétraédrique, notés T, du réseau CFC du zirconium métallique.

On note r_O et r_T le rayon d'un atome assimilé à une sphère, et r(Zr) le rayon du zirconium métallique. Les indices O et T représentant respectivement les sites octaédriques et tétraédriques, dans lesquels peuvent s'insérer l'atome sans déformation du réseau CFC du zirconium métallique.

Q6. Déterminer les rapports r_O / r(Zr) et r_T / r(Zr).

Les atomes d'hydrogène H se situent dans la totalité des sites interstitiels tétraédriques, l'occupation de ces sites assurant à l'hydrure de zirconium ZrH_x une meilleure cohésion.

Q7. En déduire la formule brute de l'hydrure ZrH_x.

L'aptitude au stockage du dihydrogène par un métal, noté Mét, s'exprime par sa capacité volumique d'absorption, notée C_{va}(Mét). Celle-ci est définie comme le rapport $\frac{m(H)}{V}$, avec m(H) la masse d'atomes d'hydrogène H absorbés dans la maille conventionnelle du métal Mét et V le volume de la maille conventionnelle du métal Mét pur.

Q8. Exprimer la capacité volumique d'absorption C_{va}(Zr) du zirconium métallique, en fonction de la masse molaire de l'hydrogène M(H) et du rayon du zirconium métallique r(Zr).

I.3 - Étude de la liaison zirconium – dihydrogène

Afin d'interpréter la rupture de la liaison H–H, lors de la formation de l'hydrure ZrH_X, l'interaction entre le zirconium métallique et le dihydrogène H_2 est modélisée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires (OM). Pour simplifier, la surface du métal est réduite à un seul atome métallique de zirconium. Cet atome est positionné à l'origine d'un repère orthonormé *Oxyz*. L'approche du dihydrogène H_2, représentée **figure 1**, se fait selon l'axe *Oz*, les 2 atomes d'hydrogène demeurant dans un plan parallèle au plan *Oxy*. L'axe internucléaire de la liaison H–H est choisi parallèle à l'axe *Oy* et perpendiculaire à l'axe *Oz*.

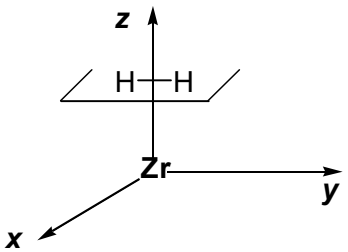


Figure 1 - Approche du dihydrogène H_2

Pour cette étude, seules les orbitales atomiques (OA) *d* de valence du zirconium sont prises en compte. Leur allure est indiquée en fin de problème. Les valeurs d'énergie des OM du dihydrogène H_2 et des OA *d* de valence du zirconium sont également fournies.

Q9. Représenter le diagramme énergétique des OM du dihydrogène H_2 et associer à chaque niveau d'énergie la représentation conventionnelle de l'OM correspondante. Préciser le caractère liant, non-liant ou anti-liant de ces OM, ainsi que leur symétrie σ ou π.

Q10. Rappeler les deux conditions d'interaction entre deux orbitales. Identifier les OA *d* de valence du zirconium pouvant interagir avec les OM de H_2.

Q11. Montrer, à l'aide de la représentation de deux diagrammes énergétiques distincts, que deux transferts d'électrons sont possibles : $H_2 \rightarrow Zr$ (donation) et $Zr \rightarrow H_2$ (rétrodonation). Que dire alors de la liaison H–H lorsque le dihydrogène se lie au zirconium métallique ? Justifier.

I.4 - Complexe du zirconium

Le zirconium intervient également dans la formation de certains complexes, de type métallocène notamment. Ces derniers permettent de réaliser des réactions de polymérisation par coordination d'alcènes, comme par exemple celle du propylène (ou propène d'après la nomenclature officielle)[1]. Le complexe de zirconium est noté, pour simplifier, $[Cp_2ZrX_2]$, Cp étant l'acronyme du groupe cyclopentadiényle, de formule C_5H_5, X représentant un halogène ou un groupe méthyle CH_3. L'utilisation de métallocènes à base de zirconium permet, entre autres, de contrôler les enchaînements des motifs dans la macromolécule de polypropylène formée.

[1] Thèse, *Synthèses et études cinétiques de précatalyseurs zirconocènes utilisés pour la polymérisation isosélective des α-oléfines*, Xavier DÉSERT, 2022

Q12. Justifier, par l'écriture de formes mésomères limites, la relative stabilité de l'anion cyclopentadiényle $Cp^{\ominus}$, de formule $C_5 H_5^{\ominus}$.

Le mécanisme simplifié de cette réaction de polymérisation par coordination du propylène est proposé **figure 2**. L'enchaînement des ***étapes ii$_{(n)}$*** et ***iii$_{(n)}$***, avec n = 1, 2, 3..., conduit à la croissance de chaîne de la macromolécule de polypropylène. Une étape de terminaison (précisée ultérieurement et non représentée **figure 2**) conduit à la macromolécule de polypropylène.

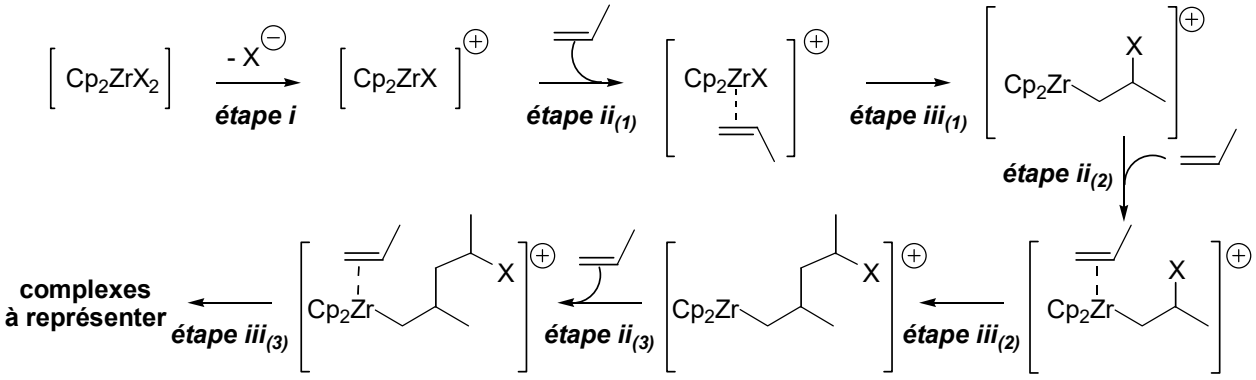


Figure 2 - Mécanisme simplifié de la polymérisation par coordination du propylène

Q13. Représenter les deux complexes susceptibles d'être formés à l'issue de l'étape ***iii$_{(3)}$*** du mécanisme simplifié de la réaction de polymérisation.

On suppose que l'enchaînement des motifs est celui observé lors des ***étapes iii$_{(n)}$*** du mécanisme représenté **figure 2**. Une étape de terminaison possible pour cette réaction de polymérisation par coordination du propylène est une β-élimination (ou élimination-1,2) non réductrice, conduisant à une macromolécule de polypropylène.

Q14. Représenter la macromolécule de polypropylène obtenue à l'issue de l'étape de β-élimination (ou élimination-1,2) non réductrice.

Partie II - Le dioxyde de zirconium, co-catalyseur dans la synthèse du méthanol

II.1 - Étude thermodynamique de la synthèse du méthanol

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 ou zircone, est considéré, au même titre que le charbon solide C(s), comme un support stable de différents catalyseurs métalliques[2,3] et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircone est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction (**1**), transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc ZnO et le cuivre métallique Cu solides sont les catalyseurs de la réaction (**1**), modélisée par l'équation-bilan ci-dessous :

$$CO_2(g) + 3\,H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g) \qquad (\mathbf{1})$$

[2] Thèse, *Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO_2 et H_2*, Sofiane ARAB, 2018
[3] Thèse, *Hydrogénation catalytique de CO_2 en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD*, Maxwell Josias QUEZADA FELIZ, 2020

Q15. Déterminer la variance d'un système physico-chimique siège de la réaction (**1**). Que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3 (proportion stœchiométrique de la réaction (**1**)) ?

Q16. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{(1)}$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ de la réaction (**1**). Commenter les signes de ces valeurs.

Q17. Calculer, à 300 K, la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{(1)}$ de la réaction (**1**). Commenter.

Q18. Définir le rendement η en méthanol formé au cours de la réaction (**1**). Exprimer la constante d'équilibre $K^\circ_{(1)}$ de la réaction (**1**) en fonction de η, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On étudie l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol η, exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $\eta(T)$ sont représentées **figure 3** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

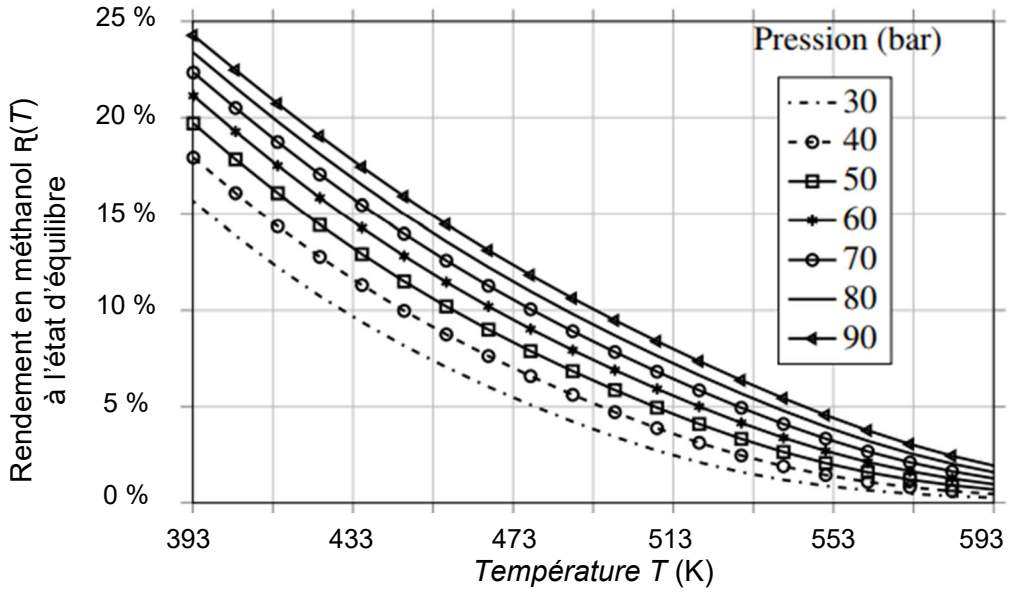


Figure 3 - Courbes représentatives du rendement en méthanol $\eta(T)$, à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P

Q19. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur le rendement en méthanol η à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

Q20. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol η, à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La **figure 4** représente l'évolution du rendement en méthanol η, mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (**1**). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

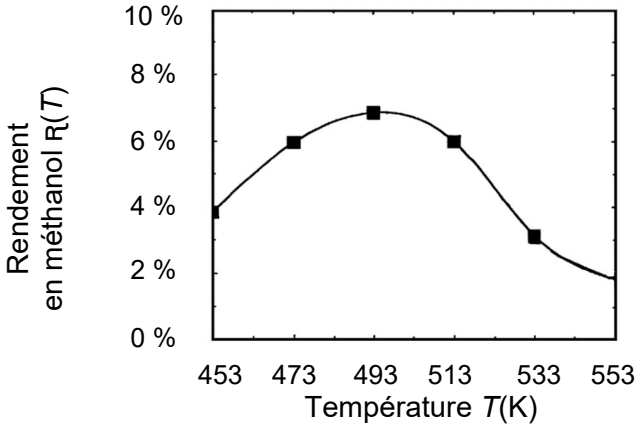


Figure 4 - Rendement en méthanol ϱ(*T*), en fonction de la température *T*, mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (**1**)

Q21. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol ϱ(*T*), représentée **figure 4**.

Le rendement en méthanol ϱ est également affecté par la réaction secondaire (**2**), d'équation-bilan suivante :

$$CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g) \qquad (\mathbf{2})$$

La sélectivité S_{P_i} d'un des produits P_i, formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de produit P_i, notée n_{P_i} sur la quantité de matière totale en produits de réaction $\sum n_{P_i}$:

$$S_{P_i} = \frac{n_{P_i}}{\sum n_{P_i}}.$$

La **figure 5** représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température *T* des sélectivités en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2}. La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3. On note $\xi_{(1)}$ et $\xi_{(2)}$, respectivement, les avancements chimiques molaires des réactions (**1**) et (**2**), n_0 la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone CO_2.

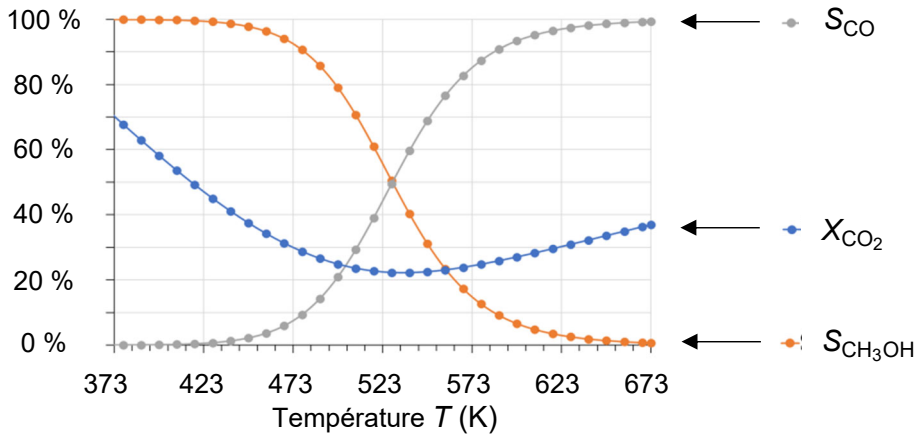


Figure 5 - Influence, à l'état d'équilibre, de la température *T* sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} et les sélectivités *S* en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO}, pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2.

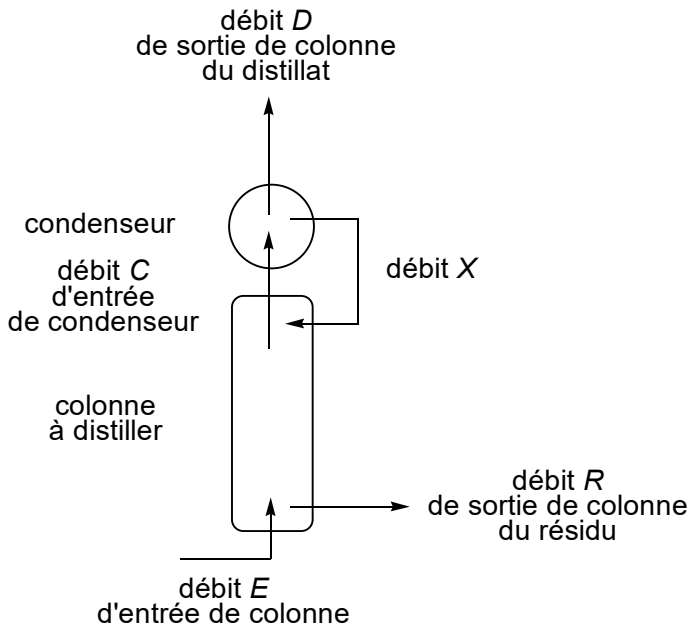
Q22. Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO_2}. À partir des informations de la **figure 5**, interpréter son évolution en fonction de la température T. Quelle information sur la réaction (**2**) est-il possible de déduire des courbes représentées **figure 5** ?

II.2 - Étude du procédé industriel de rectification continue

Le processus de distillation fractionnée industrielle ou rectification continue, d'un mélange équimolaire eau/méthanol issu de la réaction (**1**), se fait selon le procédé suivant :

- introduction, dans une colonne à distiller, d'un mélange équimolaire eau/méthanol ;
- à l'issue de la rectification continue, le distillat présente une fraction massique en l'un des constituants du mélange, noté **1**, égale à 95 % ;
- le résidu de distillation, recueilli en bas de colonne, présente une fraction massique égale à 99 % en l'autre constituant du mélange, noté **2** ;
- une partie des vapeurs recondensées du distillat sont réintroduites dans la colonne au niveau d'une unité appelée condenseur. Cette opération assure, à chaque étage de la colonne, un flux de vapeur ascendante et de liquide descendant.

Le schéma simplifié du procédé de rectification continue du mélange équimolaire eau/méthanol dans lequel apparaissent les débits massiques utiles est représenté **figure 6**.



D : débit massique de sortie de colonne du distillat de fraction massique 95 % en composé **1**.

X : débit massique de la partie des vapeurs recondensées du distillat et réintroduites dans la colonne au niveau du condenseur.

C : débit massique d'entrée dans le condenseur (C = 7 000 kg·h^{-1}).

R : débit massique de sortie de colonne du résidu de fraction massique 99 % en composé **2**.

E : débit massique d'entrée de colonne du mélange équimolaire eau/méthanol (E = 5 000 kg·h^{-1}).

Le taux de reflux, noté τ_{reflux}, est défini par le rapport des débits massiques $\frac{X}{D}$.

Figure 6 - Schéma simplifié du procédé de rectification continue

Q23. Représenter l'allure du diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange eau/méthanol, espèces supposées miscibles à l'état liquide en toutes proportions et ne présentant pas de mélange homoazéotrope. Indiquer, pour chaque domaine, la nature ainsi que la composition des phases en présence et nommer les courbes séparant les différents domaines.

Q24. Interpréter, à l'aide du diagramme représenté, la distillation fractionnée d'un mélange eau/méthanol. Préciser la composition du distillat et celle du résidu pour une distillation qui serait menée jusqu'à son terme.

Q25. Déterminer un ordre de grandeur des débits massiques R et D ainsi que du taux de reflux τ_{reflux}.

Données relatives au problème 1

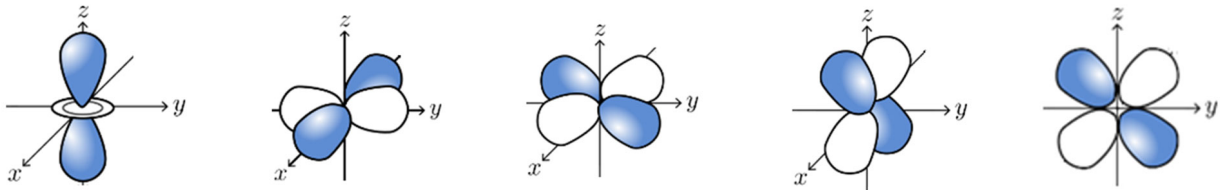
Données d'atomistique

Élément	Numéro atomique
H	1
Zr	40

Valeurs d'énergie des OM de H_2 et des OA *d* de valence du Zr

Énergie des OM du dihydrogène H_2	– 18 eV	4,2 eV
Énergie des OA *d* de valence du zirconium	– 8,3 eV	

Représentation conventionnelle des orbitales atomiques *d*



d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{xz} d_{yz}

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ et entropie molaire standard $S_m°$ à 300 K, supposées indépendantes de la température

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ·mol^{-1})	– 400		– 200	– 240
$S_m°$ (J·K^{-1}·mol^{-1})	220	130	240	190

Masses molaires et températures d'ébullition du méthanol et de l'eau sous pression standard *P°*

	CH_3OH	H_2O
Masse molaire (g·mol^{-1})	32	18
Température d'ébullition (°C)	65	100

Constante des gaz parfaits : R = 8,3 J·K^{-1}·mol^{-1}

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}0 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Valeurs numériques : $\sqrt{2} = 1{,}4$; $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1{,}2$

PROBLÈME 2

Synthèse des salicylihalamides A et B

Avertissement : les représentations topologiques de certains composés, désignés par leur nom ou leur acronyme, ainsi que les abréviations de certains groupes fonctionnels sont fournies dans les données du problème (**page 15**).

Introduction

Les éponges marines fournissent des composés aux architectures moléculaires et aux propriétés pharmacologiques des plus intéressantes. Il y a une vingtaine d'années, une paire de composés, nommés salicylihalamides A et B, représentés **figure 7**, a été isolée d'une éponge marine recueillie au large des côtes de l'Australie-Occidentale. Les différents tests réalisés avec ces composés ont permis d'établir qu'ils possèdent un nouveau mécanisme d'action sur les cellules cancéreuses. Ils seraient donc une cible synthétique intéressante pour le développement potentiel d'une nouvelle classe d'antitumoraux. Ce problème porte sur l'étude d'une synthèse du (–)-salicylihalamide A[4].

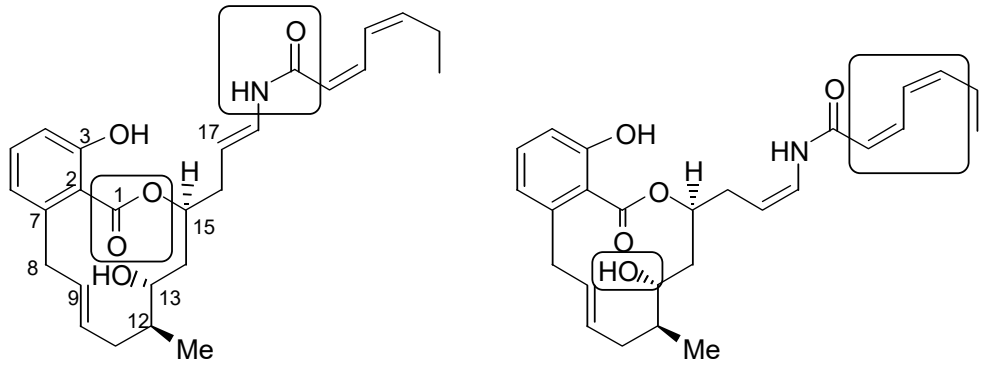


Figure 7 - Structure des (–)-salicylihalamides A et B

Une partie de la rétrosynthèse du composé **1**, précurseur des salicylihalamides A et B possédant le macrocycle à 12 atomes de ces composés, est présentée **figure 8**. Elle met en jeu deux étapes-clés :

- une réaction de couplage de Stille entre le vinylstannane **2**, R désignant un groupe alkyle de structure à préciser, et le composé **3** ;
- une macrolactonisation pour former le composé **1**, P étant un groupe protecteur, de structure précisée ultérieurement.

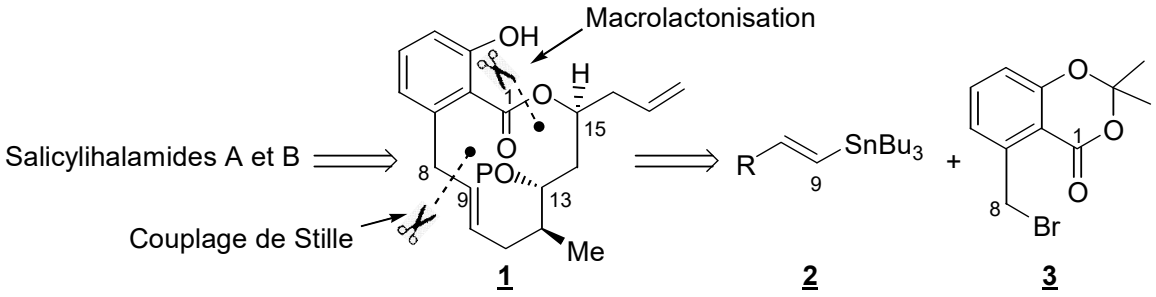


Figure 8 - Schéma rétrosynthétique de la synthèse du composé **1**

[4] Georgina A. Holloway, Helmut M. Hügel, and Mark A. Rizzacasa, *J. Org. Chem.,* 2003, *68*, 2200-2204

1 - Structure du (–)-salicylihalamide A

Q26. Nommer les quatre groupes fonctionnels, encadrés **figure 7** dans les représentations des (–)-salicylihalamides A et B.

Q27. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes C13 et C15 du (–)-salicylihalamide A.

2 - Réaction de couplage de Stille

La réaction de couplage de Stille utilise différents dérivés du palladium dont le diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$, l'anion acétate étant noté $AcO^{\ominus}$ (ou éthanoate de formule $CH_3COO^{\ominus}$). Le cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille, entre un vinylstannane, noté $RCH=CHSnBu_3$, avec Bu le groupe butyle, et un dérivé bromé, noté R'-Br, R et R' désignant des groupes alkyles, est présenté **figure 9**.

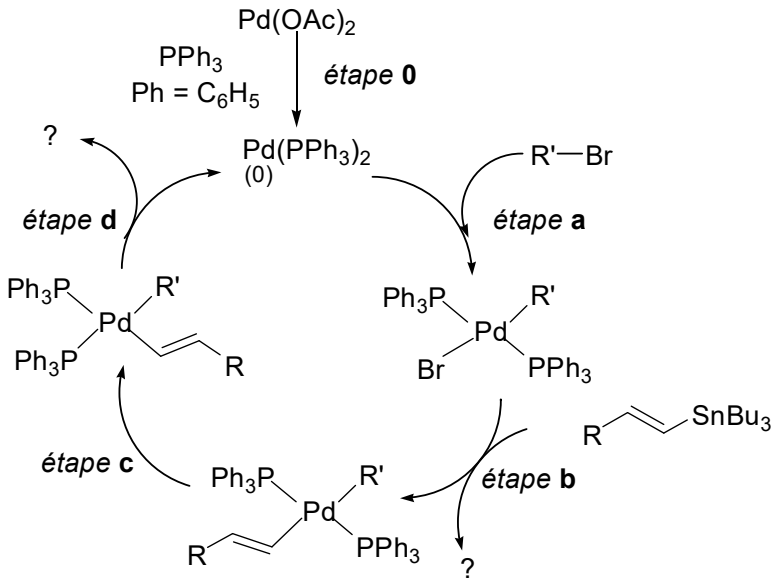


Figure 9 - Cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille

Q28. Indiquer la nature des étapes **a** et **d** du cycle catalytique de la réaction de Stille. Justifier.

Q29. Identifier le catalyseur de la réaction de couplage de Stille. Préciser le rôle du diacétate de palladium $Pd(OAc)_2$.

Q30. Représenter, en utilisant les notations R et R' et sans tenir compte de la stéréochimie, le composé obtenu lors de l'étape **d**.

Q31. Écrire, à partir du cycle catalytique, l'équation-bilan modélisant la réaction de couplage de Stille.

La réaction de couplage de Stille, entre le vinylstananne **2** et le dérivé bromé **3**, conduit au composé **4** selon le schéma présenté **figure 10** :

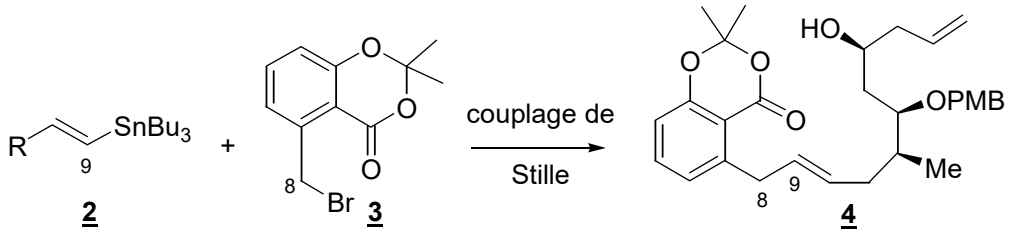


Figure 10 - Réaction de couplage de Stille

Q32. Représenter la formule topologique du vinylstannane **2** permettant la formation du composé **4** à partir de **3**, en précisant notamment la structure du groupe R.

3 - Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane 2

Le composé **11**, précurseur du vinylstannane **2**, est préparé à partir de l'aldéhyde **5** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 11** :

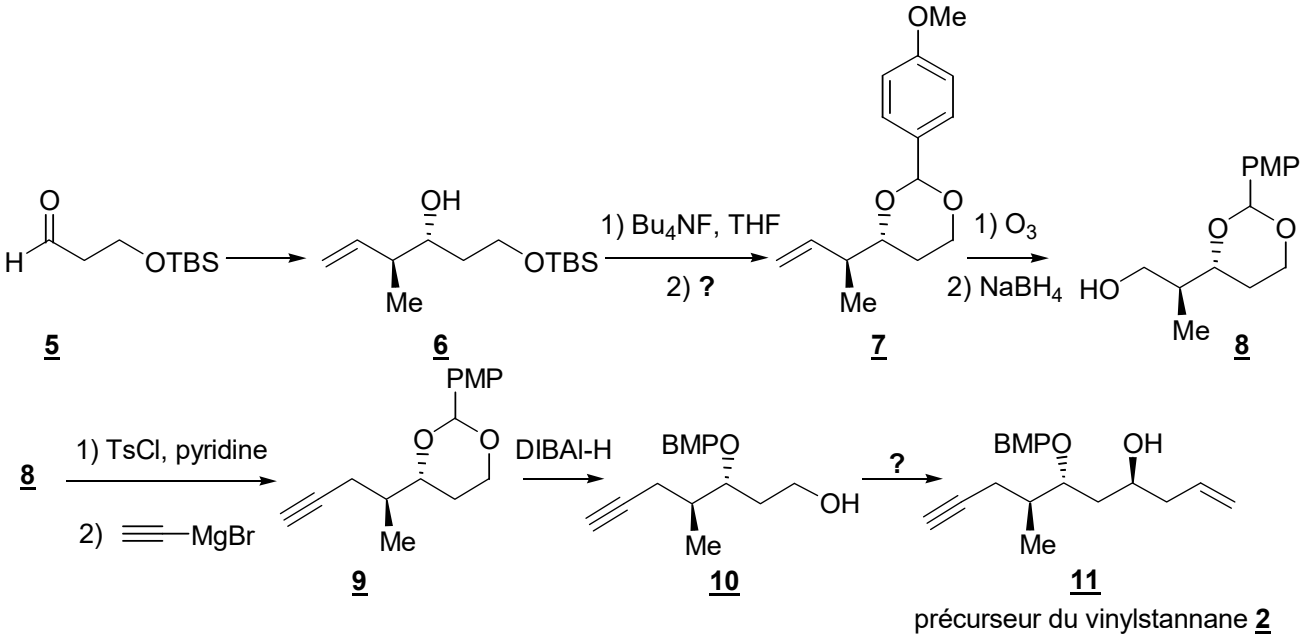


Figure 11 - Synthèse du composé **11**

La transformation **5** → **6** utilise, entre autres réactifs, l'allylborane de représentation topologique suivante :

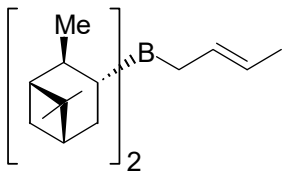


Figure 12 - Représentation de l'allylborane

L'allylborane est intermédiairement transformé en carbanion avant de réagir avec l'aldéhyde **5**.

Q33. Identifier, en justifiant votre réponse, les protons à caractère acide de l'allylborane.

Q34. Quelle est la nature de la sélectivité observée lors de la transformation **5** → **6** ?

L'action de sels de fluorure, tels que le fluorure de potassium KF ou le fluorure de tétrabutylammonium Bu_4NF, permet de transformer un éther de silyle R-OTBS en alcool R-OH (étape 1 de la transformation **6** → **7**).

Q35. Représenter le composé **6'** obtenu par action de Bu_4NF sur le composé **6**. Proposer des conditions opératoires optimales (réactifs, montage et solvant) pour former le composé **7** à partir de **6'** (étape 2 de la transformation **6** → **7**).

Q36. Proposer, en fonction des conditions opératoires retenues, un mécanisme pour la transformation **6'** → **7**.

Sous l'action de l'ozone O_3, suivie de celle de $NaBH_4$, le composé **7** est transformé en alcool **8**.

Q37. L'ozone est-il polaire ? Justifier.

Le composé **8** est ensuite successivement traité par le chlorure de tosyle TsCl, en présence de pyridine, puis par le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C–MgBr pour obtenir le composé **9**. Le traitement de ce dernier composé par le DIBAl-H conduit alors à l'alcyne terminal **10** (réaction non étudiée). Ce dernier est finalement transformé, selon une séquence réactionnelle à préciser, en précurseur **11** du vinylstannane **2**.

Q38. Quel est l'intérêt de transformer le composé **8** avec le chlorure de tosyle TsCl en présence de pyridine ? Représenter le composé **8'** alors obtenu.

Q39. Proposer, en s'aidant des ordres de grandeurs de constante d'acidité fournis dans les données, des réactifs à partir desquels le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C–MgBr peut être formé.

Q40. Proposer une séquence réactionnelle permettant la transformation de **10** en précurseur **11** du vinylstannane **2**. Quels seraient les inconvénients d'une telle séquence ?

4 - Préparation du dérivé bromé 3

Le dérivé bromé **3** a été préparé à partir de l'acide **12** selon la séquence réactionnelle suivante :

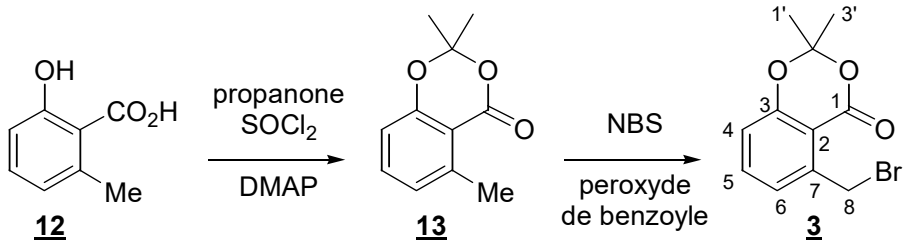


Figure 13 - Préparation du dérivé bromé **3**

Le spectre infrarouge du composé **3** présente, entre autres, deux bandes caractéristiques à 1 748 cm^{-1} et 1 608 cm^{-1}.

Q41. Attribuer les bandes observées en infrarouge.

Le spectre RMN ^1H du composé **3**, enregistré à 500 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$), présente les signaux répertoriés dans le **tableau 1** suivant :

déplacement chimique δ (ppm)	multiplicité	intégration relative
1,69	singulet	6H
2,67	singulet	2H
6,79	doublet, J = 8,0 Hz	1H
6,91	doublet, J = 8,0 Hz	1H
7,37	triplet, J = 8,0 Hz	1H

Tableau 1 - Signaux du spectre RMN ^1H du composé **3**

Q42. Attribuer aux protons correspondants les différents signaux du spectre RMN ^1H. Pour l'attribution des signaux du spectre RMN ^1H, prenez soin de présenter votre réponse sous forme de tableau en **conservant pour les atomes de carbone la numérotation** adoptée **figure 13** pour le composé **3**.

On suppose que le chlorure de thionyle $SOCl_2$ permet de transformer uniquement l'acide carboxylique **12** en chlorure d'acyle correspondant. La DMAP agit alors en tant que base et la propanone en tant qu'électrophile.

Q43. Comparer la réactivité électrophile de l'acide carboxylique **12** à celle du chlorure d'acyle correspondant. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **13** à partir du chlorure d'acyle issu de **12**.

Il est possible d'utiliser directement du dibrome au lieu du NBS, donneur d'atomes de brome, pour réaliser la transformation **13** → **3** dont le mécanisme réactionnel est proposé ci-dessous. On se place alors sous irradiation lumineuse, à une longueur d'onde bien particulière, pour favoriser la formation d'atomes de brome $Br^{\bullet}$ par rupture homolytique de la liaison Br-Br lors de l'étape renversable (**1**). Le " $^{\bullet}$ " représente un électron de valence célibataire de l'atome de brome $Br^{\bullet}$ ou du radical $R^{\bullet}$:

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Br^{\bullet} \qquad (\mathbf{1})$$

$$Br^{\bullet} + R\text{-}H \xrightarrow{k_2} H\text{-}Br + R^{\bullet} \qquad (\mathbf{2})$$

$$R^{\bullet} + Br\text{-}Br \xrightarrow{k_3} R\text{-}Br + Br^{\bullet} \qquad (\mathbf{3})$$

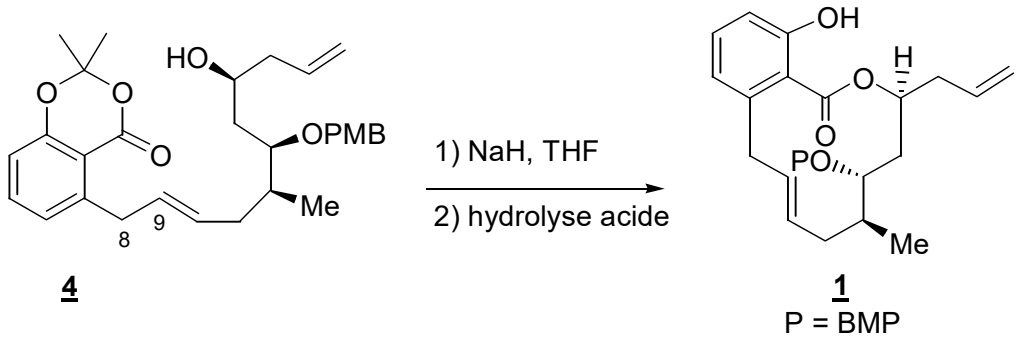
Q44. Déterminer, en exploitant les valeurs d'énergie de liaison données en fin de problème, un ordre de grandeur de la longueur d'onde à laquelle il conviendrait de se placer pour former, lors de l'étape (**1**), des atomes de brome $Br^{\bullet}$.

Q45. Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé et en appliquant l'AEQS aux atomes de brome $Br^{\bullet}$ et aux radicaux $R^{\bullet}$, la loi de vitesse de cette réaction de bromation.

Q46. Expliquer pourquoi, au laboratoire, l'usage du dibrome est limité et pourquoi l'utilisation du NBS lui est préférée.

5 - Macrolactonisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé 1

Le composé **4**, issu de la réaction de couplage de Stille est ensuite transformé en composé **1**, selon une réaction de macrolactonisation réalisée sous l'action de NaH dans le THF **figure 14**. La macrolactonisation est favorisée par une dilution élevée. Le composé **1** est alors obtenu après une hydrolyse acide.



4 **1**

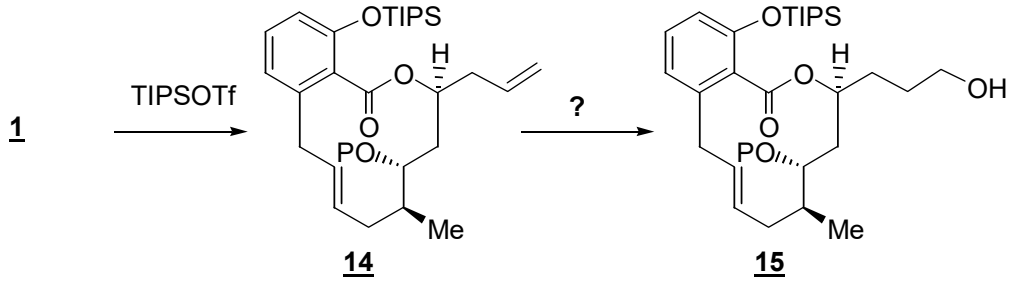
P = BMP

Figure 14 - Macrolactonisation

Q47. Expliquer le rôle du NaH dans la réaction de macrolactonisation réalisée sur le composé **4**. Justifier que cette réaction soit réalisée à forte dilution.

Q48. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **1** à partir de **4**.

Le composé **1** est ensuite traité par le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf pour obtenir **14**. On précise que l'anion triflate $TfO^{\ominus}$ a pour formule $CF_3\ SO_3^{\ominus}$. La chaîne latérale du composé **14** est fonctionnalisée, selon des conditions opératoires à préciser, afin de former l'alcool **15** représenté **figure 15** :



14 **15**

Figure 15 - Formation de l'alcool **15**

Q49. Quel est l'intérêt de la transformation **1** → **14** ? Pourquoi utiliser le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf au lieu du chlorure correspondant TIPSCl ?

Q50. Proposer des conditions opératoires adéquates pour réaliser la transformation **14** → **15**.

Données relatives au problème 2

Constante de Planck : $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s

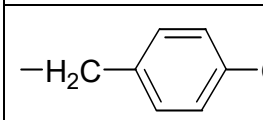
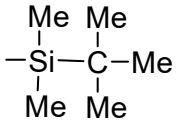
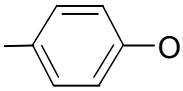
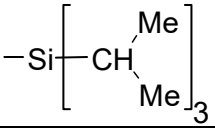
Célérité de la lumière : $c = 3{,}0 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1}

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}0 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

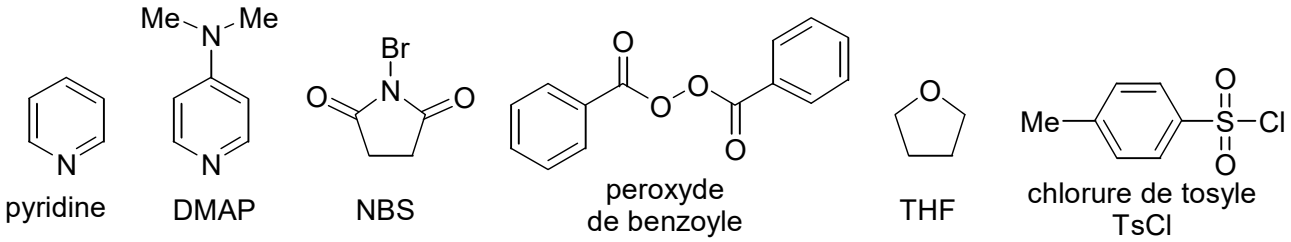
Numéros atomiques *Z* et électronégativités χ de Pauling

Élément	H	C	O	F	Si	Cl
Z	1	6	8	9	14	17
χ	2,20	2,55	3,44	3,98	1,90	3,16

Formules topologiques de groupes fonctionnels désignés par leur acronyme

PMB ou P *para*-méthoxybenzyle	TBS *tert*-butyldiméthylsilyle	PMP *para*-méthoxyphényle	TIPS triisopropylsilyle
			

Formules topologiques de certains composés désignés par leur acronyme ou leur nom



Énergies de liaison

Liaison	Br-Br	C-Br	C-H	C-C
Energie (kJ·mol^{-1})	190	280	415	350

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

Nombres d'onde σ de vibration d'élongation de quelques liaisons en infrarouge

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

Oxydants couramment utilisés en chimie organique

CrO_3, pyridine	H_2CrO_4, H_2SO_4, acétone
Oxydation des alcools primaires en aldéhydes Oxydation des alcools secondaires en cétones	Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques Oxydation des alcools secondaires en cétone

Ordre de grandeurs de constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température ; les valeurs > 14 sont extrapolées)

Couple acido-basique	pK_a
Acide carboxylique $RCO_2\mathbf{H}$(aq) / $RCO_2^{\ominus}$(aq)	3 – 5
4-diméthylaminepyridinium $C_7H_{10}N_2\mathbf{H}^{\oplus}$ (aq)/DMAP(aq)	10,1
Phénol $C_6H_5O\mathbf{H}$(aq)/$C_6H_5O^{\ominus}$ (aq)	10
Alcool RO**H**/$R^{\ominus}$	16 – 18
Aldéhyde/cétone $R^1R^2C\mathbf{H}COR^3$/$R^1R^2CCOR^{3\ominus}$	~ 22
Alcyne R-C≡C**H**/ R-C≡$C^{\ominus}$	~ 25
$\mathbf{H}_2$/$H^{\ominus}$	35
Amine $[(CH_3)_2CH]_2N\mathbf{H}$/$[(CH_3)_2CH]_2N^{\ominus}$	36
R**H**/ RMgX	40 – 44

R, R^1, R^2, R^3 désignant des groupes alkyles, X un halogène.

Données relatives à certaines espèces chimiques[5]

Dibrome	
Formule brute	Br_2
Masse molaire	159,8 g·mol^{-1}
Propriétés physiques	
Température de fusion	−7,2 °C
Température d'ébullition	58,8 °C
Densité à 20 °C	3,12
Pression de vapeur saturante à 20 °C	23,3 kPa[9]
Mentions de danger 	H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

N-bromosuccinimide	
Formule brute	$C_4H_4BrNO_2$
Masse molaire	177,9 g·mol^{-1}
Propriétés physiques	
Température de fusion	175 °C
Température d'ébullition	221 °C
Pression de vapeur saturante à 20 °C	Donnée non disponible
Mentions de danger 	H272 Peut aggraver un incendie ; comburant. H290 Peut être corrosif pour les métaux. H315 Provoque une irritation cutanée. H317 Peut provoquer une allergie cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H341 Susceptible d'induire des anomalies génétiques. H400 Très toxique pour les organismes aquatiques. H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

FIN

[5] Extraites du site du fournisseur de produits chimiques Sigma-Aldrich.

IMPRIMERIE NATIONALE – 24 1101 – 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

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires

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