Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2026, filière TPC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Problème 1, partie I : l'aluminium métallique
- Problème 1, partie II : l'acide téréphtalique
- Problème 1, partie III : formation du MIL-53(Al) en continu
- Problème 1, partie IV : la liaison aluminium-oxygène
- Problème 2, partie I : succinimide à partir de l'acide tartrique
- Problème 2, partie II : formation de 1,3-oxazines

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tpc/2026/chimie

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

CONCOURS COMMUN INP

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE TPC

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 chaque problème.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

PROBLÈME 1

Les MOFs (Metal-Organic Frameworks)

Introduction

Les solides de type Metal-Organic Frameworks (MOFs) ou polymères de coordination suscitent, depuis leur découverte à la fin des années 1990, un engouement académique et industriel croissant. Il s'agit d'une famille de solides poreux et ordonnés offrant une avancée fondamentale dans le stockage d'énergie ou dans la recherche sur des matériaux poreux capables de stocker des gaz. La recherche scientifique s'est concentrée initialement sur l'élaboration de nouvelles structures d'intérêt sur le plan applicatif dans des domaines en lien avec l'environnement, l'énergie ou encore la santé.

Ces solides présentent, en effet, une structure ordonnée très versatile grâce à :
(i) la possibilité d'ajuster les propriétés physico-chimiques de la charpente de par le choix des métaux constitutifs, ainsi que la nature du ligand organique, sa fonctionnalisation ou l'utilisation de ligands étendus ;
(ii) la large gamme de tailles (0,3 à 7 nm), de formes et d'organisation de pores (cages à tunnels, connectés ou isolés) offrant des surfaces spécifiques accessibles parfois très élevées (de quelques centaines à plus de 7 000 $m^2 \cdot g^{-1}$).

Les MOFs sont ainsi utilisés pour le stockage, la séparation ou la détection de gaz, en catalyse, le transfert de chaleur, la production d'eau potable ou la libération contrôlée de principes actifs...[1]

Dans ce problème, différents modes de préparation du MIL-53(Al) (MIL : Material of Institut Lavoisier, 53e MOF, isolé par l'Institut Lavoisier) sont étudiés. Un de ces modes met en jeu le recyclage de déchets d'aluminium et de bouteilles plastiques en polyéthylène téréphtalate (PET).

Partie I - L'aluminium métallique

I.1 - Atomistique

Q1. Nommer le prix, décerné en 2025 à S. Kitagawa, R. Robson et O. M. Yaghi, pour leurs travaux sur les MOFs. Préciser l'invention du savant dont le prix porte le nom.

L'aluminium Al est situé à la 3e période et dans la 13e colonne de la classification périodique.

Q2. Écrire la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental.

I.2 - Préparation du nitrate d'aluminium nonahydrate à partir de déchets d'aluminium

La préparation du MIL-53(Al) peut se faire directement à partir de déchets d'aluminium, issus par exemple de canettes de boisson. Après lavages et séchage, les déchets d'aluminium sont successivement traités par de l'acide chlorhydrique HCl, puis de l'acide nitrique HNO_3 (acides forts dans l'eau), afin de former le nitrate d'aluminium nonahydrate $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, selon le protocole en 4 étapes décrit ci-après.

Étape 1 : Dans 100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 6 $mol \cdot L^{-1}$, introduire progressivement, à 298 K, 5,0 g de déchets d'aluminium. Contrôler la forte exothermicité ainsi que le dégagement gazeux. Laisser sous agitation pendant 12 h.

Étape 2 : Filtrer la solution obtenue afin d'éliminer les impuretés solides.

Étape 3 : Éliminer l'acide chlorhydrique par distillation et récupérer le solide. Introduire ce solide dans 50 mL de solution d'acide nitrique de concentration 8 $mol \cdot L^{-1}$. Laisser sous agitation pendant 30 min.

Étape 4 : Éliminer la solution d'acide nitrique par distillation et stocker le solide obtenu dans un dessiccateur afin d'éliminer les résidus d'eau.

[1] D'après F. NOUAR, G. MOUCHAHAM, C. SERRE, *Techniques de l'Ingénieur,* M 4 795.

Le diagramme *E*-pH de l'aluminium est représenté **figure 1**. La concentration de tracé c_T est égale à $1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le diagramme est construit, à 298 K, en tenant compte des espèces suivantes :

$$\text{Al(s)},\ \text{Al}^{3+}\text{(aq)},\ \text{Al(OH)}_3\text{(s)}\ \text{et}\ [\text{Al(OH)}_4]^-\text{(aq)}.$$

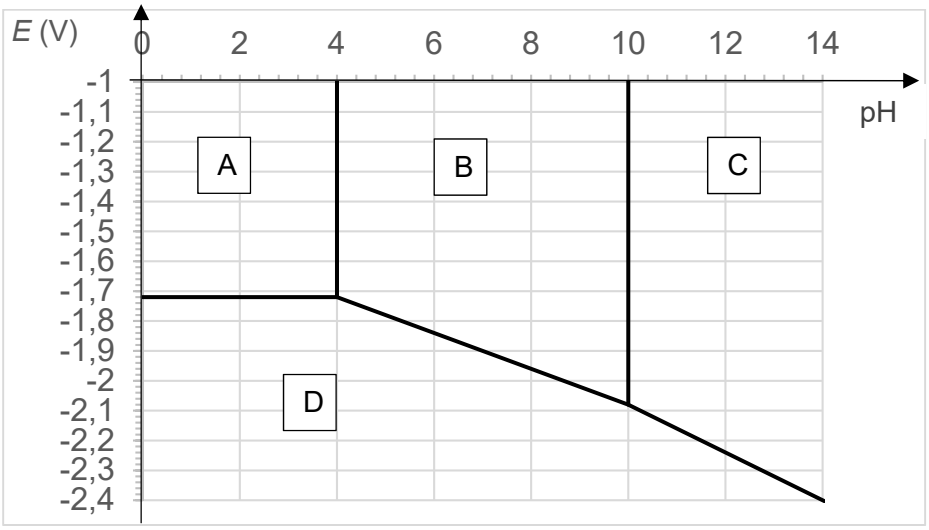


Figure 1 - Diagramme *E*-pH de l'aluminium

Q3. Attribuer, en justifiant la réponse, une espèce à chaque domaine du diagramme *E*-pH de l'aluminium.

Q4. Déterminer, à l'aide du diagramme *E*-pH de l'aluminium, le potentiel standard *E*° du couple $\text{Al}^{3+}\text{(aq)/Al(s)}$.

Q5. Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de l'**étape 1**. Déterminer, à 298 K, la valeur de sa constante d'équilibre thermodynamique. Conclure.

Le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire eau/acide nitrique est représenté **figure 2** :

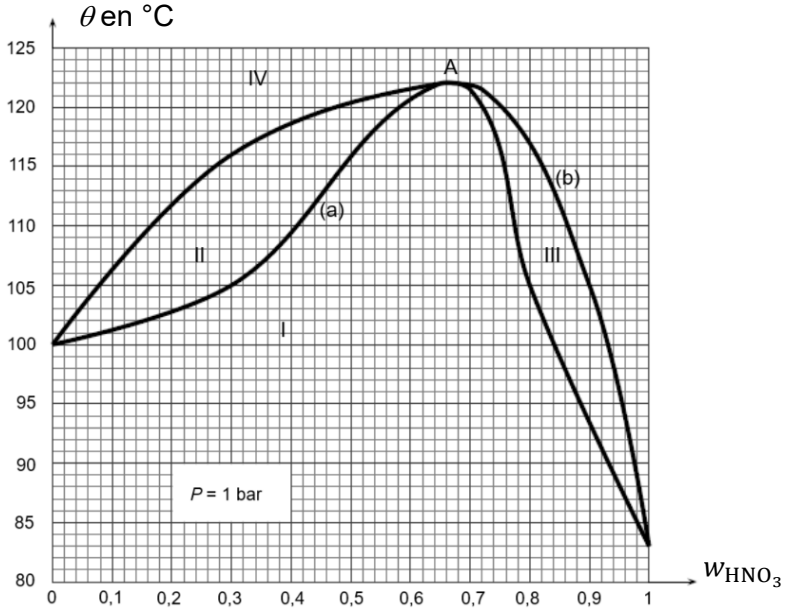


Figure 2 - Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire eau/acide nitrique w_{HNO_3} représentant la fraction massique d'acide nitrique

Les coordonnées du point A sont : w_{HNO_3} (A) = 0,67 et θ (A) = 122 °C. On suppose dans les questions qui suivent (de **Q6** à **Q10**) que la pression *P* est fixée à 1 bar.

Q6. Préciser la nature et la composition des phases dans les domaines I à IV du diagramme. Nommer les courbes (a) et (b).

Q7. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique d'échauffement isobare pour des mélanges, initialement à l'état liquide, de fraction massique en acide nitrique, respectivement égale à w_{HNO_3} = 0,30 et w_{HNO_3} = 0,67 (point A).
Préciser les valeurs de température des points caractéristiques et interpréter les éventuelles ruptures de pente pour le cas w_{HNO_3} = 0,30.

Q8. Nommer le point A en indiquant les caractéristiques physiques d'un mélange, de composition égale à celle du point A, lors de sa vaporisation.
Déterminer et interpréter à l'équilibre le nombre de degrés de liberté pour le système biphasé de la courbe d'analyse thermique d'échauffement isobare de fraction massique en acide nitrique égale à $w_{HNO_3} = 0{,}67$ (point A).

Q9. Déterminer la masse de chacune des phases lorsque 1,0 kg d'un mélange eau/acide nitrique, de fraction massique en acide nitrique égale à $w_{HNO_3} = 0{,}20$, est porté à la température de 105 °C, le système étant supposé fermé.

Lors de l'**étape 4**, une masse de mélange eau/acide nitrique égale à 1,0 kg, de fraction massique en acide nitrique égale à $w_{HNO_3} = 0{,}40$, est introduite dans le bouilleur en vue de sa distillation.

Q10. Déterminer la valeur de la composition, exprimée en fraction massique, du distillat et celle du résidu de distillation. Déterminer la masse de solution acide récupérée une fois que le mélange est entièrement séparé.

I.3 - Obtention de sels d'aluminium par électrolyse

Un autre mode de préparation des sels d'aluminium, en vue de la synthèse du MIL-53(Al), consiste en une électrolyse. L'avantage principal réside dans l'utilisation d'aluminium métallique et non d'un sel d'aluminium en évitant une étape de lavage du MIL-53(Al) lors de la synthèse avec des sels. Par ailleurs, la formation du MIL-53(Al) peut se faire à des températures comprises entre 20 °C et 80 °C et des pressions beaucoup plus faibles (pression atmosphérique) que dans les conditions solvothermales (220 °C, 10 à 100 bars). Les temps de réaction sont également réduits.

À cette fin, de l'acide téréphtalique est dissous dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH (soude). Deux électrodes en aluminium, reliées aux bornes d'un générateur de courant, sont immergées dans cette solution. Le pH de la solution est supposé fixé à 14 et la température égale à 298 K.

On ne prend en compte, en tant qu'espèces électroactives, que l'aluminium et l'eau. Pour simplifier les calculs, on suppose que les activités de toutes les espèces sont égales à 1, excepté pour les ions hydrogène H^+.

Q11. Représenter un schéma annoté de la cellule d'électrolyse décrite, en indiquant la nature et la polarité des électrodes ainsi que la circulation des porteurs de charges. Expliquer comment la soude intervient lors de l'électrolyse et comment elle influence la solubilité de l'acide téréphtalique.

Q12. Écrire, en tenant compte des conditions de l'électrolyse, toutes les équations des réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à la surface de chaque électrode.

Q13. Déterminer, en précisant les conditions de pH et à partir de calculs de potentiels d'oxydoréduction, la réaction électrochimique ayant lieu à la surface de chaque électrode.

Q14. Déterminer, à partir de la représentation de l'allure des courbes courant – potentiel, la valeur de la tension minimale de fonctionnement de la cellule d'électrolyse. Écrire l'équation de l'électrolyse.

L'électrolyse est réalisée, sous une tension de 1,0 V, avec une intensité de 50 mA. La masse d'aluminium réellement consommée pour une heure d'électrolyse s'élève seulement à 14 mg.

Q15. Interpréter l'écart de valeur entre la tension appliquée et celle calculée en **Q14**.

Q16. Déterminer le rendement faradique. Quelle conclusion en tirez-vous ?

Partie II - L'acide téréphtalique

II.1 - Présentation de l'acide téréphtalique et du PET

L'acide téréphtalique, noté $BDCH_2$, est un diacide carboxylique, utilisé comme matière première dans l'industrie textile et, plus particulièrement, pour la synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET). Le PET est un polymère d'usage courant, largement utilisé pour l'embouteillage des boissons et facilement recyclable. Une macromolécule du PET est représentée **figure 3**.

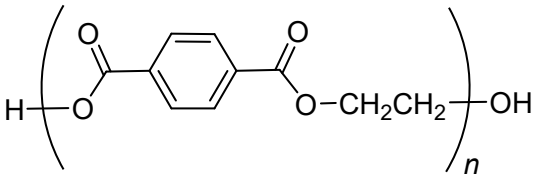


Figure 3 - Macromolécule de PET

Q17. Nommer le groupe fonctionnel à l'origine de la formation du PET. Représenter la formule topologique de l'acide téréphtalique $BDCH_2$ ainsi que celle de l'autre monomère permettant la formation du PET.

II.2 - Obtention de l'acide téréphtalique par hydrolyse du PET

L'hydrolyse du PET est réalisée selon le protocole décrit ci-dessous.

Étape 1 : Introduire, sous agitation magnétique, 0,8 g d'hydroxyde de sodium NaOH dans 10 mL d'eau, puis 40 mg de PET. Chauffer à reflux ce mélange jusqu'à disparition totale du PET et obtention d'un précipité blanc de formule $C_8H_4O_4Na_2$.

Étape 2 : Laisser refroidir et filtrer. Rincer le précipité blanc avec de l'éthanol, puis sécher sous vide. Récupérer le précipité blanc et le dissoudre dans 4 mL d'acide sulfurique H_2SO_4, concentré en **excès**. Transvaser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 20 mL et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Étape 3 : La totalité de la solution précédente (obtenue à l'**étape 2**) est titrée par de la soude, de concentration $C_b = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. On note V le volume versé en soude.

Le titrage est suivi par conductimétrie et pH-métrie. Les courbes correspondantes sont représentées **figure 4**. Les points de la courbe, correspondant aux équivalences du titrage, ont pour abscisses respectives :

V_{e1} = 16 mL et V_{e2} = 29 mL.

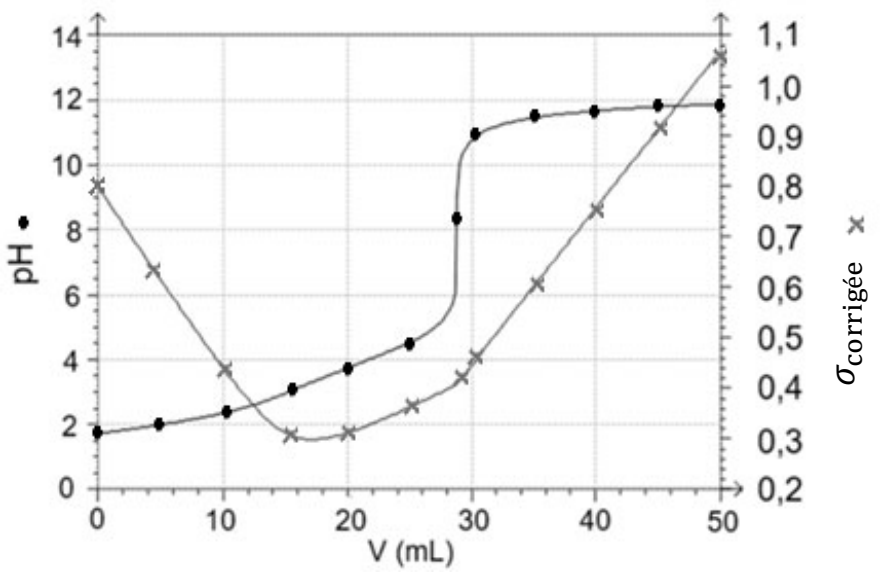


Figure 4 - Courbes de suivi conductimétrique et pH-métrique[2]

La conductivité corrigée de la dilution, $\sigma_{\text{corrigée}} = \frac{\sigma V_{\text{tot}}}{V_0}$, a été tracée en fonction de V, volume de soude versé, V_{tot} représentant le volume total de la solution au cours du titrage, V_0 le volume de solution titrée et σ la conductivité.

Q18. Interpréter les courbes de titrage en s'appuyant sur les domaines de prédominance de l'acide téréphtalique. Écrire les équations des réactions supports du titrage.
Rappel : l'acide sulfurique H_2SO_4 est considéré comme un diacide fort dans l'eau.

Q19. Calculer la valeur du rendement de formation d'acide téréphtalique $BDCH_2$ à partir du PET hydrolysé selon le protocole présenté.

Partie III - Formation du MIL-53(Al) en mode continu

La préparation du MIL-53(Al) est mise en œuvre dans un réacteur parfaitement agité continu (RPAC), de volume $\mathcal{V}$. La réaction chimique ($\mathcal{E}$) de formation du MIL-53(Al), noté Al(BDC)OH, à partir de cations aluminium Al^{3+}, d'anions téréphtalate BDC^{2-} (dibase de l'acide téréphtalique $BDCH_2$) et d'ions hydroxyde HO^-, a pour équation :

$$Al^{3+}(aq) + BDC^{2-}(aq) + HO^-(aq) \rightarrow Al(BDC)OH(s) \qquad (\mathcal{E})$$

Les ions hydroxyde HO^- et les anions BDC^{2-} sont supposés être en large excès par rapport aux cations Al^{3+} dont la concentration entrante est égale à 1,0 mol·L^{-1}.

Dans ces conditions expérimentales, l'ordre observé pour la réaction ($\mathcal{E}$) est égal à 1, de constante cinétique k = 5,0 min^{-1}.

Le réacteur est alimenté avec un débit volumique total Q = 300 L·min^{-1}. Les débits volumiques d'entrée et de sortie du RPAC sont identiques.

On suppose que le taux de conversion des ions aluminium Al^{3+} est égal à 80 %.

On suppose un régime permanent et une masse volumique constante à l'intérieur du réacteur.

[2] Courbes de titrage simulées avec le logiciel Dozzzaqueux.

Q20. Calculer la valeur de la concentration en ions aluminium Al^{3+} en sortie de réacteur.

Q21. Déterminer le temps de passage τ pour la valeur souhaitée du taux de conversion des ions aluminium Al^{3+}. En déduire la valeur du volume $\mathcal{V}$ du réacteur.

La solution introduite dans le RPAC a une capacité thermique massique moyenne supposée constante et égale à $C_{\text{moy}} \approx 5\,\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sa masse volumique est proche de $1\,\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'évolution du système au sein du réacteur est supposée adiabatique.

L'enthalpie standard de la réaction ($\mathcal{E}$) a pour valeur $\Delta_r H° = -65\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q22. Établir un bilan thermique dans les conditions proposées et déterminer la variation de température $\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$, entre l'entrée et la sortie du réacteur. Commenter.

Partie IV - Étude de la liaison aluminium-oxygène dans le MIL-53(Al)

IV.1 - Étude du diagramme énergétique des OM du complexe d'aluminium plan-carré

Le MIL-53(Al) est constitué de chaînes de cations aluminium Al^{3+}, représentées **figure 5**, maintenues parallèles entres elles par le ligand téréphtalate BDC^{2-}. Ces chaînes sont formées par des octaèdres aux centres desquels est positionné le cation Al^{3+}. Les ligands hydroxo HO^- relient les octaèdres par leurs sommets. La coordinence de Al^{3+} est complétée par les fonctions carboxylates du ligand téréphtalate dans une géométrie plan carré dont les deux atomes d'oxygène d'une même fonction carboxylate pontent deux octaèdres :

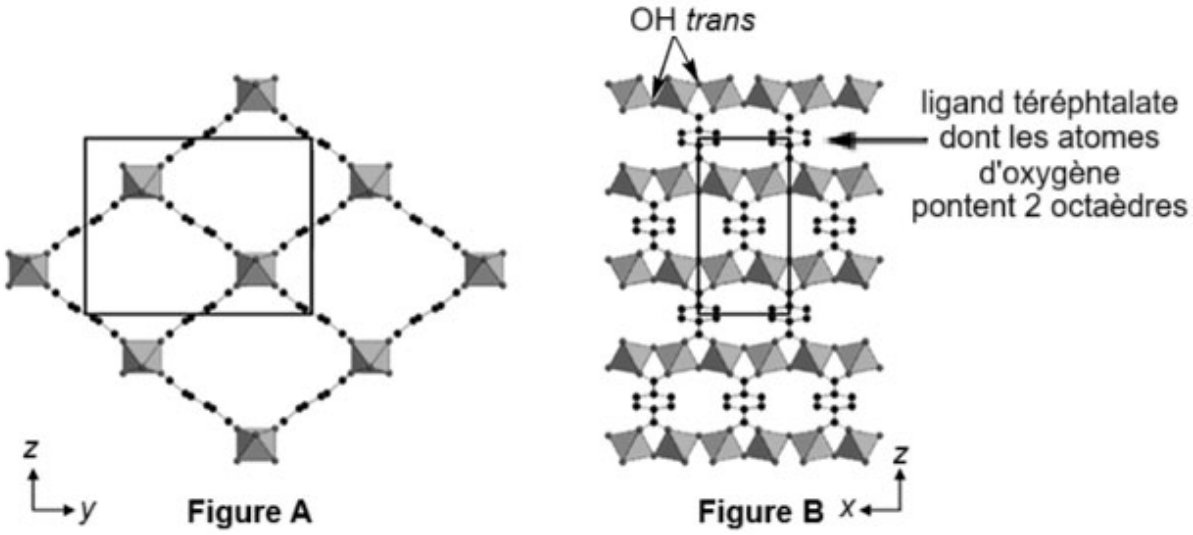


Figure 5 - Représentation du MIL-53(Al)

Figure A représentée dans le plan (*y*,*z*) – **Figure B** représentée dans le plan (*x*,*z*)

Position des atomes ou des ions : les cations Al^{3+} sont au centre des octaèdres,
Les oxygènes des ligands téréphtalates et hydroxo HO^- sont aux sommets des octaèdres.
Seule la moitié de l'environnement octaédrique de chaque cation Al^{3+} est représentée[3].

On étudie dans cette sous-partie la construction du diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) du complexe d'aluminium [AlL_4], de géométrie plan-carré. Les ligands téréphtalate BDC^{2-} sont modélisés, pour simplifier, par 4 ligands σ-donneurs purs, notés L, assimilables à des atomes d'hydrogène H. Les 4 ligands sont positionnés sur les axes O*x* et O*y*, le cation Al^{3+} étant situé à l'origine du repère.

[3] Raynald GIOVINE, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2018 - *Utilisation de méthodes avancées en RMN des solides pour la caractérisation de matériaux de type Metal-Organic Framework : étude de transformations structurales et des effets de la vapeur d'eau*.

La représentation conventionnelle des 4 OM du fragment L_4, supposées quasi-dégénérées, est donnée **figure 6**. Les énergies des OM du complexe $[AlL_4]$ et celles des orbitales atomiques (OA) de valence de l'aluminium y sont également indiquées.

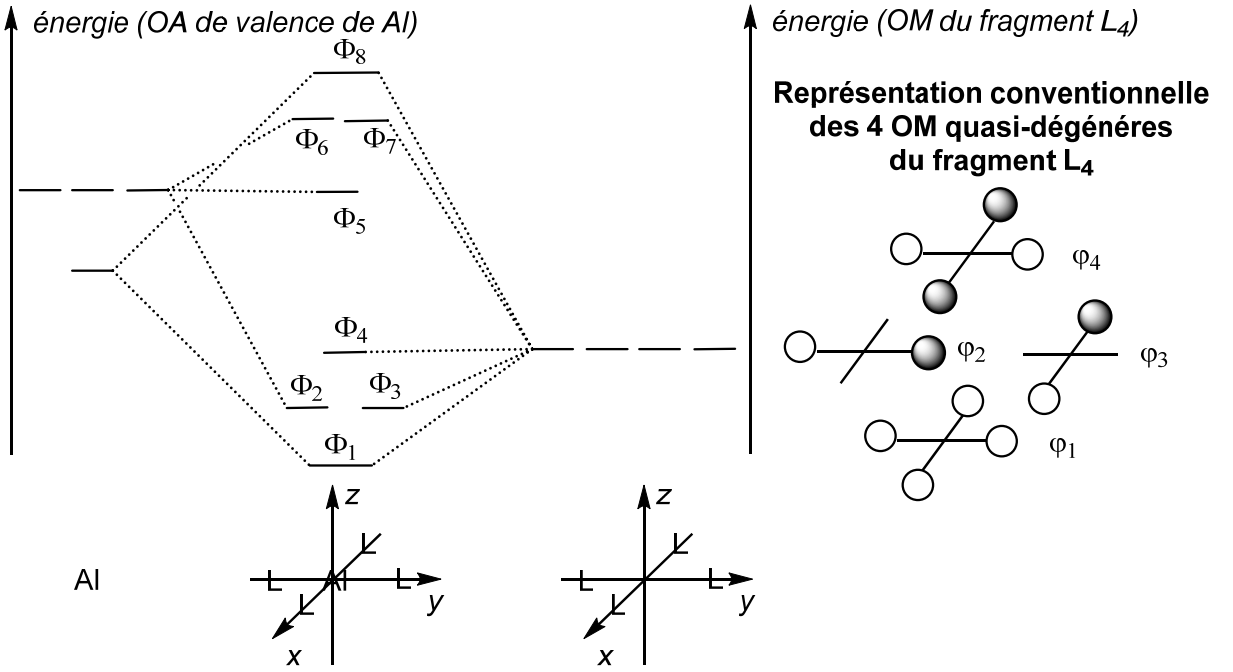


Figure 6 - Diagramme énergétique des OM du complexe d'aluminium $[AlL_4]$, de géométrie plan carré

Q23. Dessiner la représentation conventionnelle des 4 OM, Φ_1 à Φ_4, du complexe plan carré $[AlL_4]$ les plus basses en énergie. Indiquer leur caractère liant, non-liant ou anti-liant.

Q24. Identifier les orbitales frontalières du complexe plan carré $[AlL_4]$. On suppose que le complexe $[AlL_4]$ a 8 électrons de valence.

IV.2 - Interactions des OF du complexe d'aluminium AlL_4 avec le ligand hydroxo HO^-

Q25. Construire le diagramme énergétique des OM du ligand hydroxo HO^- en ne considérant que les interactions entre orbitales atomiques d'écart énergétique inférieur à 10 eV. Identifier et dessiner la représentation conventionnelle de ses orbitales frontalières.

On suppose que le ligand hydroxo HO^- approche le complexe plan carré $[AlL_4]$ selon l'axe O*z*.

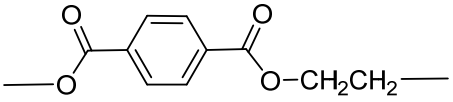
Q26. Identifier les orbitales frontalières du complexe $[AlL_4]$ et du ligand hydroxo HO^- (nucléophile) qui interagissent, et représenter par un schéma cette interaction orbitalaire.

Q27. Expliquer pourquoi le ligand hydroxo HO^- ponte deux complexes plan carré $[AlL_4]$.

Données relatives au problème 1 à 298 K

Solubilité de l'acide téréphtalique dans l'eau : $s = 1{,}02 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}

Masse molaire du motif du PET



M(motif du PET) = 192 g·mol^{-1}

Masse molaire de l'aluminium : M(Al) = 27 g·mol^{-1}

p*K*a de l'acide téréphtalique (noté $BDCH_2$)

Couple	$BDCH_2$ / $BDCH^-$	$BDCH^-$ / BDC^{2-}
p*K*a	3,5	4,5

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

Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0

Couple	$[Al(OH)_4]^-$(aq)/Al(s)	H^+(aq)/H_2(g)	O_2(g)/$H_2O(\ell)$
$E°$ (V)	– 1,18	0	1,23

Surpotentiel cathodique, à intensité nulle, sur Al(s) à pH = 14

Couple	$H_2O(\ell)/H_2(g)$
η^c (V)	$-1{,}0$

Surpotentiels anodiques, à intensité nulle, sur Al(s) à pH = 14

Couple	$[Al(OH)_4]^-$(aq)/Al(s)	O_2(g)/$H_2O(\ell)$
η^a (V)	$+0{,}5$	$+1{,}0$

Constante de Faraday : $F \approx 10^5$ C·mol^{-1}

Valeur numérique : $\frac{RT\ln 10}{F} \approx 0{,}06$ V

Conductivités ioniques molaires

Ions	H_3O^+	HO^-	Na^+	$BDCH^-$	BDC^{2-}
Conductivités ioniques molaires en mS·m^2·mol^{-1}	35	20	5	≈ 3	≈ 7

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

Valeurs d'énergie des OA de valence de l'hydrogène H et de l'oxygène O

Énergie de l'OA de valence de l'hydrogène H	– 13,6 eV	
Énergie des OA de valence de l'oxygène	– 33,9 eV	– 17,6 eV

Temps de passage

Le temps de passage τ est égal au rapport du volume $\mathcal{V}$ du réacteur sur le débit volumique Q :

$$\tau = \frac{\mathcal{V}}{Q}$$

Aide numérique

$$\frac{6}{11} \approx 0{,}55\ ;\ \frac{5}{11} \approx 0{,}45\ ;\ \frac{7}{8} \approx 0{,}88\ ;\ 4{,}8 \times 1{,}3 \approx 6{,}2\ ;\ 5{,}0 \times 3{,}6 = 18$$

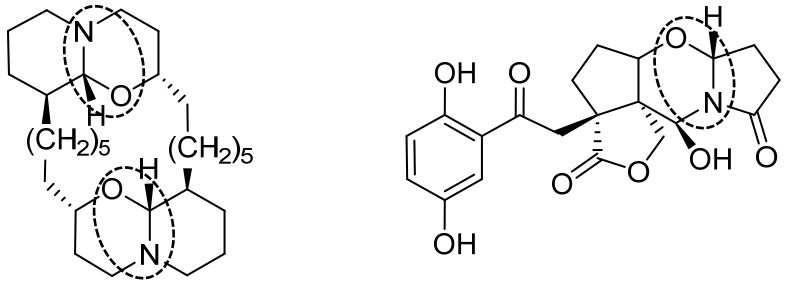
PROBLÈME 2

Synthèse de 1,3-oxazines

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

Introduction

De nombreux composés organiques se distinguent dans leur structure par la présence d'un ou plusieurs hétéro-éléments (N, O, S, P ou Se). Les motifs hétérocycliques comportant un atome d'azote sont des sous-structures se retrouvant dans de nombreuses familles de produits d'origine naturelle. Parmi ces dernières, les 1,3-oxazines, groupe fonctionnel mis en évidence (**figure 7**) sur la xestopongine C 12 (inhibeur du récepteur IP_3) et sur le sinensilactame 13 (possible agent de traitement de l'insuffisance rénale), appartenant aux alcaloïdes, possèdent une grande diversité d'activités biologiques[4].



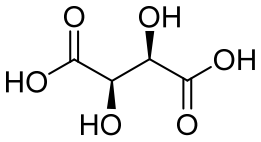
xestopongine C 12 **sinensilactame 13**

Figure 7 - Structures de la xestopongine C 12 et du sinensilactame 13

Partie I - Formation d'un succinimide à partir de l'acide (+)-tartrique

I.1 - Étude stéréochimique de l'acide (+)-tartrique

L'acide tartrique est présent dans de nombreuses plantes et fut isolé pour la première fois en 1769, par le chimiste Carl Scheele. Sous sa forme naturelle, c'est le principal acide du vin. La représentation topologique spatiale de l'acide (+)-tartrique est donnée **figure 8** :



acide (+)-tartrique

Figure 8 - Représentation topologique de l'acide (+)-tartrique

Q28. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes de l'acide (+)-tartrique. Nommer cet acide en nomenclature officielle.

Q29. Dénombrer et représenter les stéréoisomères de configuration de l'acide (+)-tartrique.

Q30. Donner l'adjectif associé à la mention " (+) " ainsi que sa définition. Attribuer, s'il y a lieu, une mention analogue aux autres stéréoisomères de configuration de l'acide (+)-tartrique.

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

I.2 - Transformation de l'acide (+)-tartrique

L'acide (+)-tartrique est transformé en composé **1**, selon le schéma réactionnel présenté **figure 9** :

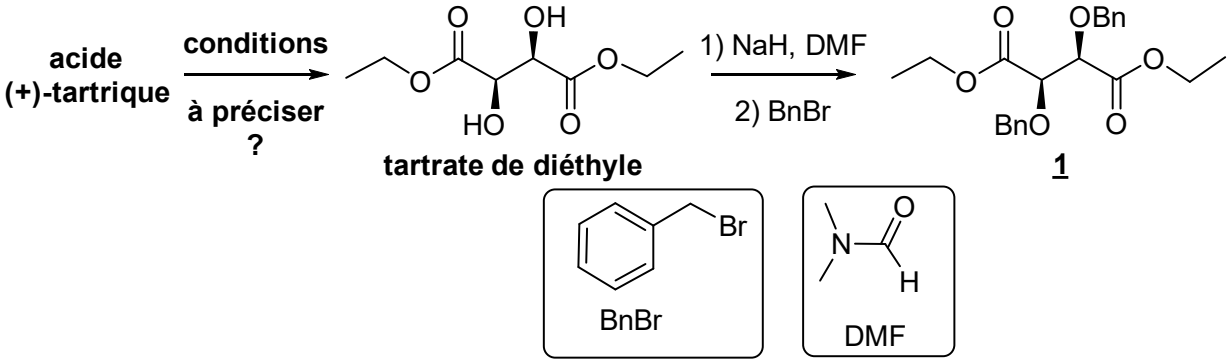


Figure 9 - Transformation de l'acide (+)-tartrique en composé **1**

Q31. Proposer des conditions opératoires pour former le tartrate de diéthyle à partir d'acide (+)-tartrique. Préciser les conditions pour lesquelles un montage Dean-Stark permettrait d'optimiser sa formation. Argumenter la réponse.

Q32. Nommer les fonctions créées lors de la formation du composé **1**. Indiquer le rôle du NaH.

Q33. Indiquer le rôle du DMF. Justifier certaines de ses propriétés et leur intérêt vis-à-vis des réactifs utilisés lors de la formation du composé **1**.

Q34. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **1** à partir du tartrate de diéthyle. Le composé **1** formé présente-t-il une activité optique ?

Les données du spectre RMN ^{1}H du composé **1** sont présentées dans le **tableau 1**.

Déplacements chimiques δ (ppm)	Intégrations	Multiplicités	Constantes de couplage J (Hz)
1,16	6 H	triplet	7,2
4,12	4 H	quadruplet	7,2
4,37	2 H	singulet	
4,60	4 H	singulet	
7,30	10 H	multiplet	

Tableau 1 - Données RMN ^{1}H du composé **1**

Q35. Attribuer les différents signaux observés dans le spectre RMN ^{1}H du composé **1** en justifiant notamment les multiplicités.

I.3 - Formation du succinimide 4

Le succinimide **4** est préparé à partir du composé **1**, selon la séquence réactionnelle de la **figure 10** :

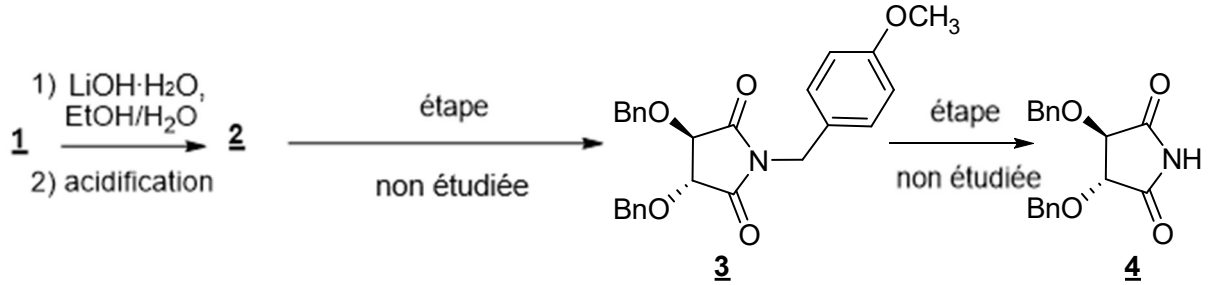


Figure 10 - Formation du succinimide **4**

Lors de la transformation **1** → **2**, le protocole expérimental suivant est réalisé :

- au composé **1** (5 g, 13 mmol) en solution dans un mélange éthanol/eau (3/1 en volume, 30 mL) est ajouté, sous agitation, de la lithine monohydrate $LiOH{\cdot}H_2O$ (2,2 g, 52 mmol) à 0 °C ;
- après 24 h, l'éthanol est éliminé sous pression réduite, le résidu est acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH 2. Le mélange résultant est alors extrait avec de l'éthanoate d'éthyle (4 x 100 mL). Les phases organiques regroupées sont alors lavées avec une solution saturée de NaCl, puis séchées sur sulfate de magnésium $MgSO_4$ anhydre ;
- après filtration et élimination du solvant, le composé **2**, de formule $C_{18}H_{18}O_6$, se présentant sous forme d'une huile incolore (4,27 g, 13 mmol) est isolé.

Q36. Nommer la réaction mise en jeu lors du traitement du composé **1** par de la lithine monohydrate. Représenter la formule topologique spatiale du composé **2**.

Q37. Analyser l'intérêt d'utiliser un mélange éthanol / eau pour la formation du composé **2**. Justifier pourquoi il est nécessaire d'éliminer l'éthanol avant acidification.

Q38. Expliquer la nécessité d'acidifier le résidu après élimination de l'éthanol. Justifier le choix de procéder à 4 extractions avec 100 mL d'éthanoate d'éthyle pour chacune des extractions, plutôt qu'à une unique extraction avec 400 mL d'éthanoate d'éthyle.

Q39. Expliquer le rôle du lavage des phases organiques avec une solution saturée de chlorure de sodium et pourquoi il faut éviter de les laver avec de l'eau.

Partie II - Formation de 1,3-oxazines

II.1 - Tentative de transformation du succinimide 4 en composé 7

Une tentative de transformation du succinimide **4** en composé **7** (**figure 11**), précurseur potentiel de 1,3-oxazine, a échoué. La transformation **4** → **5** nécessite d'activer la nucléophilie du succinimide **4** avant de le mettre en réaction avec un réactif noté **R2**.

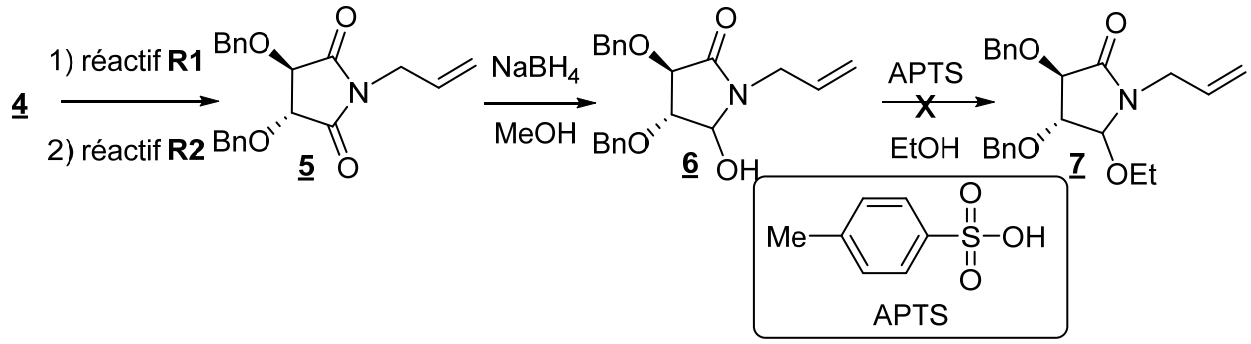


Figure 11 - Tentative de formation du composé **7** à partir du succinimide **4**

Q40. Proposer, parmi la liste suivante, un réactif **R1** susceptible d'activer la nucléophilie du succinimide **4** en justifiant la réponse :

- acide sulfurique H_2SO_4,
- acide para-toluène sulfonique APTS,
- pyridine C_5H_5N,
- hydroxyde de sodium NaOH,
- hydrure de sodium NaH,
- bromure de méthylmagnésium CH_3MgBr.

Q41. Représenter l'ion **4bis** obtenu après activation nucléophile du succinimide **4** et justifier, par l'écriture de formes mésomères limites, sa relative stabilité.

Q42. Proposer un réactif **R2** susceptible de réagir avec l'ion **4bis** pour former le composé **5**.

Le spectre infrarouge du composé **6** présente, entre autres, une large bande centrée autour de 3 340 cm^{-1} ainsi qu'une bande intense vers 1 675 cm^{-1}.

Q43. Attribuer les bandes observées dans le spectre infrarouge du composé **6**.

L'échec de la formation du composé **7** est surprenant alors que le même type d'enchaînement a été réalisé avec succès sur le succinimide **8** (**figure 12**) transformé en **9** avec un rendement de 70 % sur les deux étapes :

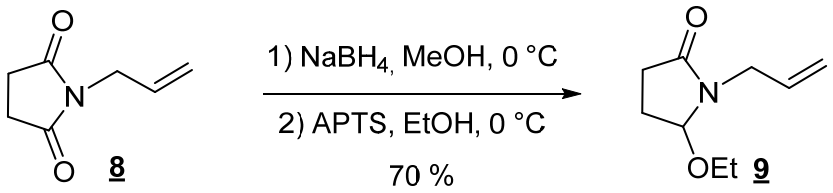


Figure 12 - Formation du composé **9**

Q44. Écrire un mécanisme simplifié pour la formation du composé **9** à partir de **8**. On indique que chacune des étapes de la transformation **8** → **9** est suivie d'une hydrolyse.

II.2 - Formation du précurseur de l'oxa-Michael

Une autre approche conduisant au composé **12** (**figure 13**) a été mise au point à partir du composé **5**, mettant en jeu notamment une réaction de condensation aldolique (aldolisation suivie d'une crotonisation) :

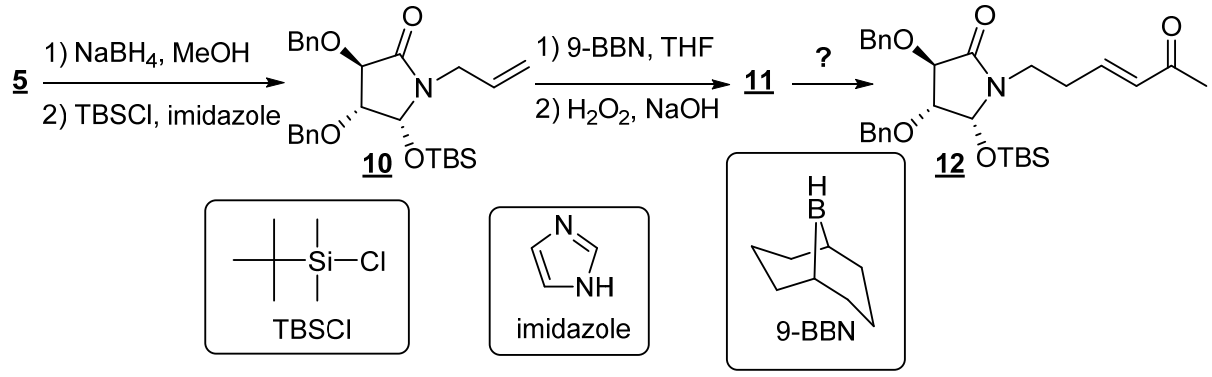


Figure 13 - Formation du composé **12**

Q45. Analyser le rôle de l'imidazole lors de la formation du composé **10**. Identifier, en justifiant la réponse, le site responsable de l'action de l'imidazole.

Le 9-BBN est un borane utilisé en chimie organique comme réactif lors de réactions d'hydroboration, sa réactivité étant analogue à celle de BH_3.

Q46. Expliquer l'intérêt d'utiliser le 9-BBN plutôt que le borane BH_3 dans la transformation **10** → **11**. Représenter le composé **11**.

Q47. Proposer une séquence réactionnelle permettant de réaliser la transformation **11** → **12**, faisant intervenir, entre autres, une condensation aldolique.

II.3 - Réaction de formation de 1,3-oxazine selon une oxa-Michael

La réaction d'oxa-Michael met en jeu une addition nucléophile d'un alcoolate RO^- sur un accepteur de Michael, une α-énone. Contrairement à la réaction de Michael qui conduit à la formation de liaison carbone-carbone, la réaction d'oxa-Michael conduit à la formation de liaison carbone-oxygène.

Q48. Représenter la formule topologique du composé issu de la réaction de Michael entre la cyclopenta-1,3-dione et la buténone. Rappeler les conditions opératoires (choix de la base, solvant…) optimisant sa formation et proposer un mécanisme.

La réaction d'oxa-Michael a été mise en œuvre sur le composé **12**. Après traitement de ce dernier par des sels fluorés (fluorure de tétrabutylammonium TBFA, de formule $Bu_4N^{\oplus}$, $F^{\ominus}$) afin de générer la fonction alcoolate RO^- à partir de l'éther de silyle ROTBS, le composé **12** est transformé en 1,3-oxazine **13**, (**figure 14**) :

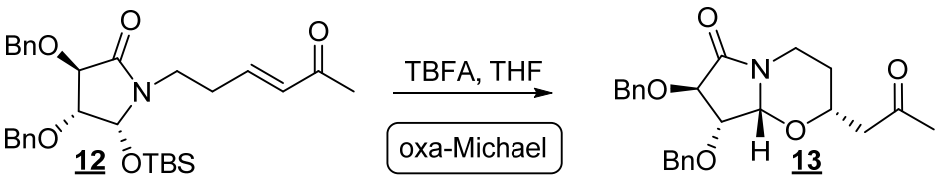


Figure 14 - Formation de la 1,3-oxazine 13

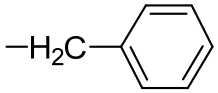
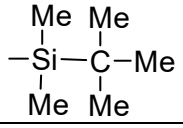
Q49. Représenter le stéréoisomère de configuration de **13** susceptible de se former lors de l'oxa-Michael réalisée sur **12**. Est-il possible de séparer physiquement ce stéréoisomère du composé **13** ? Justifier.

Données relatives au problème 2

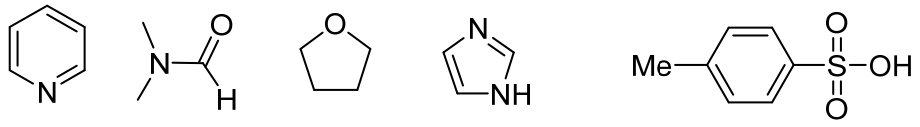
Numéros atomiques *Z* et électronégativités χ de Pauling

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

Formules topologiques de groupes fonctionnels désignés par leur acronyme

Benzyle : –Bn	*tert*-Butyldiméthylsilyle : –TBS
	

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



pyridine DMF THF imidazole acide para-toluènesulfonyle APTS

Caractéristiques physiques du DMF

Moment dipolaire : 3,85 D ; Permittivité relative : 38

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

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

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	1 675 – 1 750

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

Ordres de grandeur 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
ImdH$^+$ $C_3H_4N_2\mathbf{H}^{\oplus}$ /imidazole Imd	6,9
Cyclopenta-1,3-dione/base conjuguée	8,9
Alcool RO**H**/$RO^{\ominus}$	16 – 18
Aldéhyde/cétone $R^1R^2C\mathbf{H}COR^3$/$R^1R^2C^{\ominus}COR^3$	~ 22
$\mathbf{H}_2$/$H^{\ominus}$	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 désignent des groupes alkyles et X un halogène.

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 cétones

Données relatives à certaines espèces chimiques[5]

4-Méthoxybenzylamine

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles :

- État physique : liquide
- Couleur : incolore à jaune
- Densité : 1,05
- Température d'ébullition : 236 °C à 237 °C

Mention d'avertissement :



Ammoniac anhydre

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles :

- État physique : gaz liquéfié
- Couleur : incolore
- Odeur : piquante
- Seuil olfactif : 0,6 à 53 ppm
- Température de fusion : – 78 °C ; température d'ébullition : – 33 °C
- Gaz inflammable

Mention d'avertissement :



Ammoniaque (*d* = 0,91) 25 %

(Synonymes Ammonia solution ; Ammonia water ; Ammonium hydrate)

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles :

- État physique : liquide
- Couleur : incolore
- Odeur nauséabonde
- Température de fusion : – 58 °C

Mention d'avertissement :



FIN

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

IMPRIMERIE NATIONALE – 26 1030 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TPC 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

- Diagrammes potentiel-pH
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base
- Procédés industriels continus et réacteurs ouverts

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/tpc