Concours Centrale-Supélec, France

Session 2023, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I.A : synthèse industrielle de l'éthanolamine
- Partie I.B : capture et relargage du dioxyde de carbone
- Partie II.A : étude de la réaction d'hydroboration des alcènes
- Partie II.B : synthèse du (+/-)-kempène-2

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/centrale/pc/2023/chimie

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

CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Chimie

PC 2023

4 heures Calculatrice autorisée

Synthèses chimiques au laboratoire et dans l'industrie

Ce sujet comporte deux parties indépendantes. La première propose d'étudier l'efficacité de la capture de dioxyde de carbone par une solution aqueuse d'éthanolamine et débute par la synthèse industrielle de l'éthanolamine. La deuxième porte sur une synthèse d'un diterpène, le (+/-)-Kempène-2, qui met en œuvre une réaction d'hydroboration dont la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la cinétique sont étudiées au préalable.

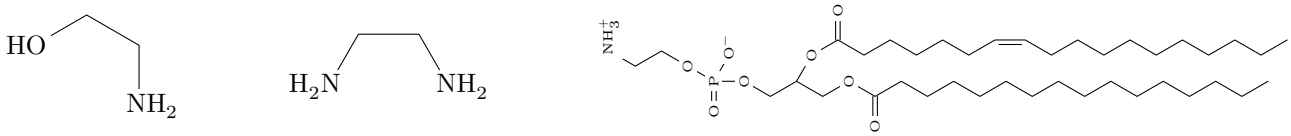
Les numéros entre crochets renvoient aux références bibliographiques situées en fin d'énoncé.

Toutes les données nécessaires sont regroupées à la fin du sujet.

I Les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone

L'éthanolamine, également appelée monoéthanolamine ou 2-aminoéthanol en nomenclature systématique, est un liquide toxique, inflammable, corrosif, incolore et visqueux dont l'odeur est similaire à celle de l'ammoniac.

L'éthanolamine est un ingrédient de base dans la production de savons, détergents, émulsifiants, vernis, inhibiteurs de corrosions, etc. Elle est aussi un intermédiaire chimique, car, par exemple, par réaction avec l'ammoniac, elle conduit à l'éthylènediamine qui est un agent chélateur courant. L'éthanolamine est aussi un additif fréquemment utilisé en cosmétique. Elle intervient, au niveau biologique, dans les groupes de tête hydrophiles des phospholipides qui constituent les membranes cellulaires ; en effet, l'éthanolamine s'associe par estérification au groupe glycérol 3-phosphate fixé à l'extrémité de l'acide gras constituant la partie apolaire du phospholipide. Les solutions aqueuses d'éthanolamine, solutions basiques, permettent de fixer des gaz acides comme le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone.



éthanolamine éthylènediamine phospholipide à tête polaire

Figure 1

I.A – Synthèse industrielle de l'éthanolamine

La synthèse industrielle de l'éthanolamine est réalisée en réacteur ouvert, alimenté d'une part par de l'oxyde d'éthylène et d'autre part par un mélange eau-ammoniac. Dans cette sous-partie sont abordées successivement la synthèse de l'oxyde d'éthylène, la dissolution de l'ammoniac dans l'eau puis l'étude de l'unité de synthèse de l'éthanolamine.

I.A.1) Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Plus de 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont synthétisées annuellement à partir d'éthylène partiellement oxydé par le dioxygène à une température comprise entre 220 et 280 °C et sous une pression de 1 à 3 MPa. En France, seule l'entreprise Ineos Chemicals Lavera produit de l'oxyde d'éthylène avec une capacité de production de 220 000 tonnes par an. La synthèse est modélisée par la réaction d'équation :

$$H_2C{=}CH_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \longrightarrow \underset{(g)}{\triangle^{O}} \qquad (I.1)$$

Les deux réactifs doivent avoir une pureté d'au moins 99,5 % et un catalyseur solide à base d'argent dispersé sur de l'alumine alpha poreuse est nécessaire.

Q 1. Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation de $O_{2\,(g)}$.

Q 2. En s'appuyant sur une étude thermodynamique précise, commenter les conditions industrielles de température et de pression mise en place lors de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. (La justification par l'utilisation de lois de modération ne sera pas acceptée.)

BY-NC-SA

Un métal extrêmement divisé est nécessaire. La surface spécifique du catalyseur est de l'ordre de $10\,m^2$ par gramme.

Q 3. Sachant que l'argent cristallise en réseau cubique faces centrées, déterminer la valeur de la surface d'un cube d'argent pur de masse 1 gramme. Commenter.

I.A.2) Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

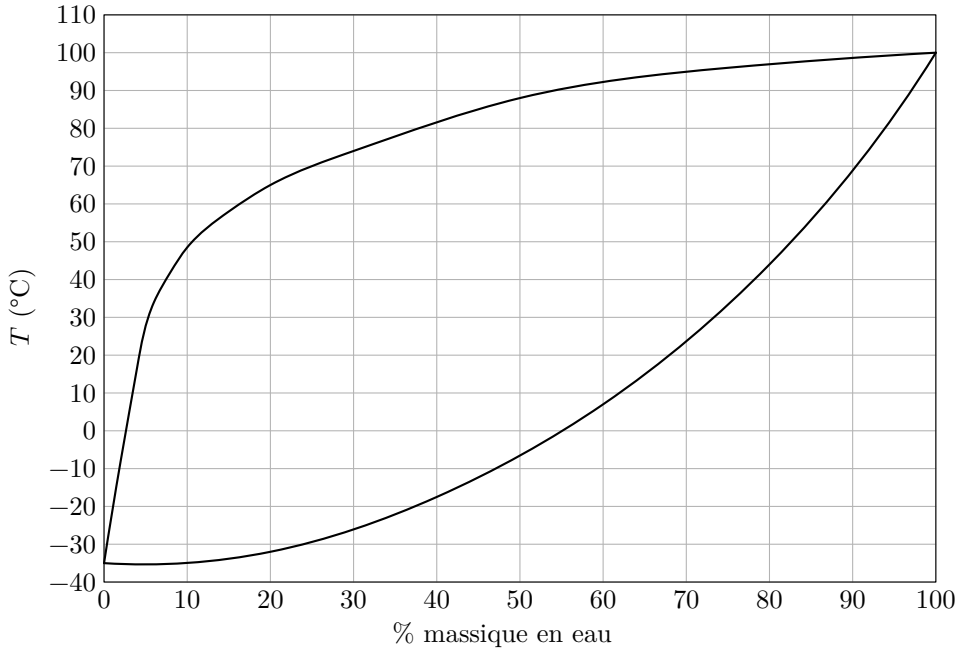


Figure 2 Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar

Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

Q 4. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.

Q 5. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.

Q 6. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20 °C sous une pression de 1 bar. Justifier, à partir de l'allure du diagramme binaire, si cette dissolution est endothermique ou exothermique.

I.A.3) Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

La synthèse de l'éthanolamine est effectuée sous une pression totale de 70 bars dans un réacteur continu dans lequel le mélange est un liquide homogène (figure 3). Les températures et débits d'entrée et de sortie sont précisés dans le tableau 1.

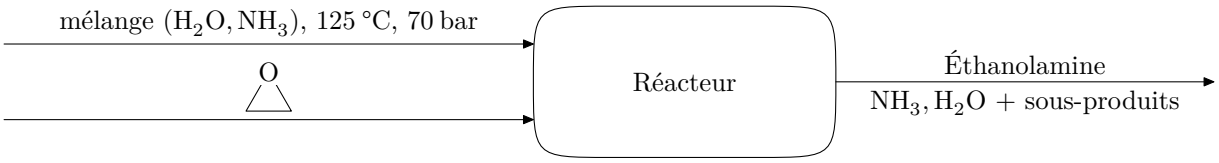


Figure 3

La température d'ébullition de l'eau sous une pression de 70 bar vaut 285 °C. L'enthalpie standard de vaporisation de $NH_{3\,(l)}$ vaut, à 298 K, $20\,kJ{\cdot}mol^{-1}$.

Q 7. En précisant les hypothèses faites, montrer que le mélange eau-ammoniac qui alimente le réacteur est bien liquide dans les conditions de la synthèse.

Q 8. Préciser l'équation de réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu dans le réacteur. Déterminer si la transformation mise en jeu dans le réacteur est totale ou non.

BY-NC-SA

	Entrée	Sortie
Température (°C)	125	—
Débit massique ($kg \cdot h^{-1}$)	20 000	20 000
Débit en quantité de matière en NH_3 ($kmol \cdot h^{-1}$)	790	690
Débit en quantité de matière en H_2O ($kmol \cdot h^{-1}$)	140	140
Débit en quantité de matière en oxyde éthylène ($kmol \cdot h^{-1}$)	100	≈ 0
Débit en quantité de matière en éthanolamine ($kmol \cdot h^{-1}$)	0	≈ 100

Tableau 1 Caractéristique du réacteur [7]

On peut, en première approximation, considérer la capacité thermique moyenne du mélange constante égale à $C_{moy} \approx 5\,kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$. L'évolution du système au sein du réacteur est adiabatique et le régime est permanent. L'enthalpie standard de réaction est $-55\,kJ \cdot mol^{-1}$.

Q 9. Déterminer la valeur de la température de sortie du réacteur. Commenter.

« *The objective of this project is to design the most efficient and most versatile*[1] *system of reactors for a plant converting ammonia and ethylene oxide into ethanolamines. The three ethanolamines produced in this process are monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), and triethanolamine (TEA). Of these three products, MEA generally produces the highest profit margin. The reactions that take place are all very fast. Thus, the reactor size does not need to be very big. This system features one stainless steel*[2] *plug flow reactor*[3]*, three meters long and thirty centimeters in diameter, to give the most efficient reaction for the space in the reactor. We have to ensure that all of the ethylene oxide reacted. Any ethylene oxide left in the system after the reaction would react with something else downstream and increase corrosion and cause pressure differentials in the downstream processes that would be very damaging to that equipment. In general, the residence time*[4] *of this reactor, based on a goal of 100 million pounds of ethanolamines per year, will be about thirty seconds. If only MEA is desired, the residence time can be reduced since MEA forms most quickly of all the potential products. This could also allow for more ammonia to flow through the reactor, increasing the ammonia/ethylene oxide ratio and thus the percentage of MEA formed.* » (d'après [7]).

Q 10. Identifier si le procédé de synthèse de l'éthanolamine est un procédé continu ou discontinu et nommer le type de modélisation du réacteur utilisé et les raisons de ce choix.

Pour comparer l'efficacité de deux modèles de réacteurs, un réacteur modélisé en écoulement piston et un réacteur modélisé parfaitement agité (RPAC), le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène est déterminé en fonction du temps de passage x. Le taux de conversion est noté $f(x)$ pour le modèle RPAC et $g(x)$ pour le modèle piston.

Les hypothèses suivantes sont supposées vérifiées pour chaque réacteur :

— la réaction est d'ordre apparent 1 par rapport à l'époxyde ;

— la température est constante dans chacun des réacteurs ;

— à cette température, la constante de vitesse apparente est égale à $k = 2 \times 10^{-3}\,s^{-1}$.

Q 11. Établir les expressions des taux de conversion de l'oxyde d'éthylène en fonction de la constante de vitesse apparente k et du temps de passage x, dans les deux modèles de réacteur. Écrire alors les deux fonctions Python `f` et `g` d'entête

```
def f(x:float, k:float) -> float:
def g(x:float, k:float) -> float:
```

qui calculent le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène pour le temps de passage `x` et la constante de vitesse `k`, respectivement pour un réacteur RPAC et un réacteur en écoulement piston.

En utilisant ces deux fonctions, un programme Python permet de visualiser l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de passage pour une constante de vitesse donnée. Le graphe obtenu lors de la mise en œuvre de ce programme est fourni en figure 4.

[1] *versatile* : polyvalent.
[2] *stainless steel* : acier inoxydable.
[3] *plug flow reactor* : réacteur à écoulement piston.
[4] *residence time* : temps de passage.

BY-NC-SA

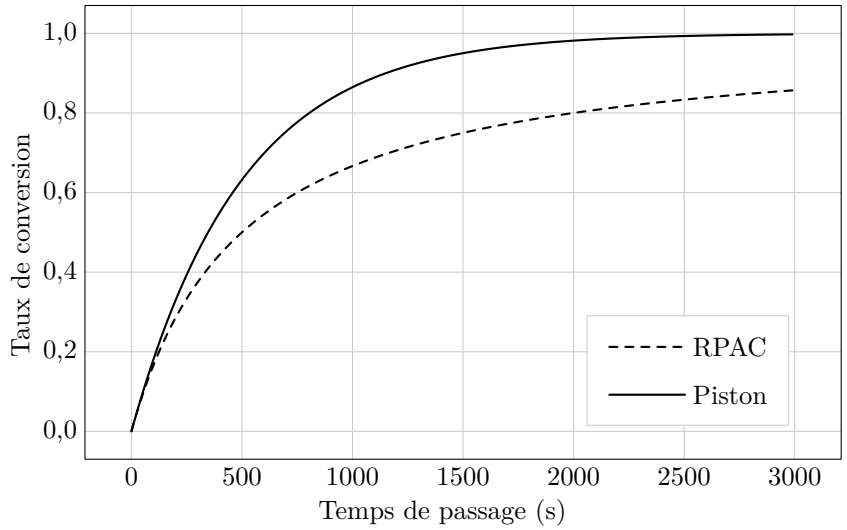


Figure 4 Taux de conversion en oxyde d'éthylène en fonction du temps de passage

Q 12. Comparer l'efficacité des deux modèles de réacteurs.

I.B – Étude de la capture et du relargage du dioxyde de carbone par des solutions aqueuses basiques

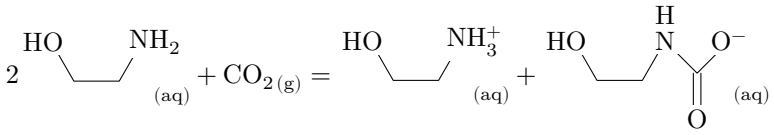
Le dioxyde de carbone possédant des propriétés acides au sens de Brönsted, sa capture, à l'aide d'une solution basique est, à priori, envisageable. Outre l'étude de sa capture, son relargage est aussi analysé afin de pouvoir réutiliser la solution basique pour d'autres captures. Deux solutions sont envisagées pour cela et leur efficacité comparée :

— une solution aqueuse de soude ;

— une solution aqueuse d'éthanolamine.

I.B.1) Suivi par pressiométrie de la capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

La transformation chimique ayant lieu lors de la mise en contact du dioxyde de carbone et de l'éthanolamine est une transformation complexe. Pour la modéliser de manière simple, lorsque CO_2 est en défaut, il est communément admis que le système évolue pour conduire à la formation d'un carbamate. Ce qui peut être modélisé par la réaction d'équation suivante :



(I.2)

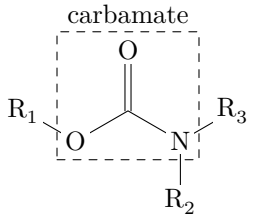


Figure 5 Carbamate

Q 13. Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de cette réaction.

Une étude expérimentale au laboratoire est mise en œuvre afin de déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par une solution aqueuse d'éthanolamine ainsi que l'enthalpie standard de réaction de la réaction (I.2).

Pour cela, 100,0 mL d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration 0,500 mol·L^{-1} sont introduits dans un erlenmeyer de volume intérieur d'environ 360 mL.

Un bouchon équipé d'un robinet 3 voies est vissé hermétiquement sur cet erlenmeyer. L'une des voies permet l'ajout de gaz à l'aide d'une seringue, l'autre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur adapté, la pression totale à l'intérieur de l'erlenmeyer (figure 6). Le volume des tuyaux de connexion est négligé. La valeur de la pression initiale est $P_i = 1005$ hPa (1 hPa = 100 Pa).

BY-NC-SA

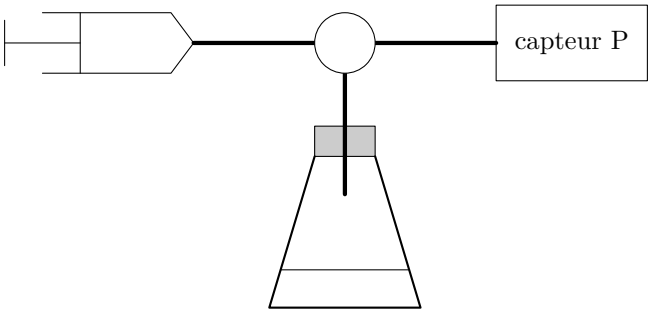


Figure 6

Sous cette pression P_i, 60 mL de CO_2 gazeux sont placés dans la seringue et injectés dans l'erlenmeyer. La température est maintenue constante à 21 °C. Un état d'équilibre est rapidement atteint et une pression totale $P = 1032$ hPa est mesurée.

Q 14. Déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par la solution aqueuse d'éthanolamine dans les conditions de l'expérience.

Q 15. Donner la valeur, à l'équilibre chimique, du quotient réactionnel de la réaction (I.2) dans les conditions de l'expérience.

L'erlenmeyer est ensuite placé dans un bain thermostaté et, à l'équilibre chimique, la pression totale P est mesurée pour différentes températures θ et les quotients réactionnels à l'équilibre $Q_r(\text{eq})$ sont déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

θ (°C)	26	31	36	41	46	51
$Q_r(\text{eq})$	42×10^{-3}	24×10^{-3}	16×10^{-3}	12×10^{-3}	8×10^{-3}	5×10^{-3}

Tableau 2

Q 16. Déduire de ces résultats la valeur de l'enthalpie standard de réaction de la réaction (I.2). Commenter.

I.B.2) Suivi par titrage de la capture et du relargage de dioxyde de carbone par différentes solutions basiques

Deux solutions basiques sont utilisées :

— une solution aqueuse de soude de concentration voisine de 0,50 mol·L^{-1},

— une solution aqueuse d'éthanolamine à une concentration voisine de 0,50 mol·L^{-1}.

Le protocole expérimental mis en œuvre est le suivant :

— introduire dans une burette de 25 mL le réactif titrant, de l'acide chlorhydrique de concentration 0,100 mol·L^{-1} ;

— *premier titrage des solutions basiques*, prélever 2,0 mL de solution basique, les placer dans un bécher de 50 mL, ajouter 20 mL d'eau puis titrer par la solution acide ;

— *deuxième titrage*, reprendre le montage décrit dans la section I.B.1 et introduire, à l'aide de la seringue, 60 mL de dioxyde de carbone (pression $P_i = 1005$ hPa, température $T_i = 21$ °C) dans 20 mL de la solution basique ; agiter cinq minutes à température ambiante. La solution obtenue est notée S_{capture}. Prélever 2,0 mL de la solution S_{capture} et les verser dans un bécher, titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau ;

— *troisième titrage*, porter la solution restante, S_{capture}, à reflux une dizaine de minutes. Prélever à nouveau 2,0 mL de solution, les placer dans un bécher et la titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau.

Six courbes de titrages sont ainsi obtenues :

Solution basique	soude (0,50 mol·L^{-1})	éthanolamine (0,50 mol·L^{-1})
Figure	7	8
Premier titrage	courbe (S1)	courbe (E1)
Deuxième titrage	courbe (S2)	courbe (E2)
Troisième titrage	courbe (S3)	courbe (E3)

Un programme rédigé en langage Python a permis de tracer les courbes des figures 7 et 8 à partir des valeurs expérimentales stockées dans des listes. Ainsi, pour tracer la courbe (S2) sur la figure de gauche de la figure 7, deux listes de même taille `V2` et `PH2` sont utilisées. `V2[i]` et `PH2[i]` correspondent respectivement au volume de réactif titrant introduit et au pH de la solution lors de la mesure `i`.

BY-NC-SA

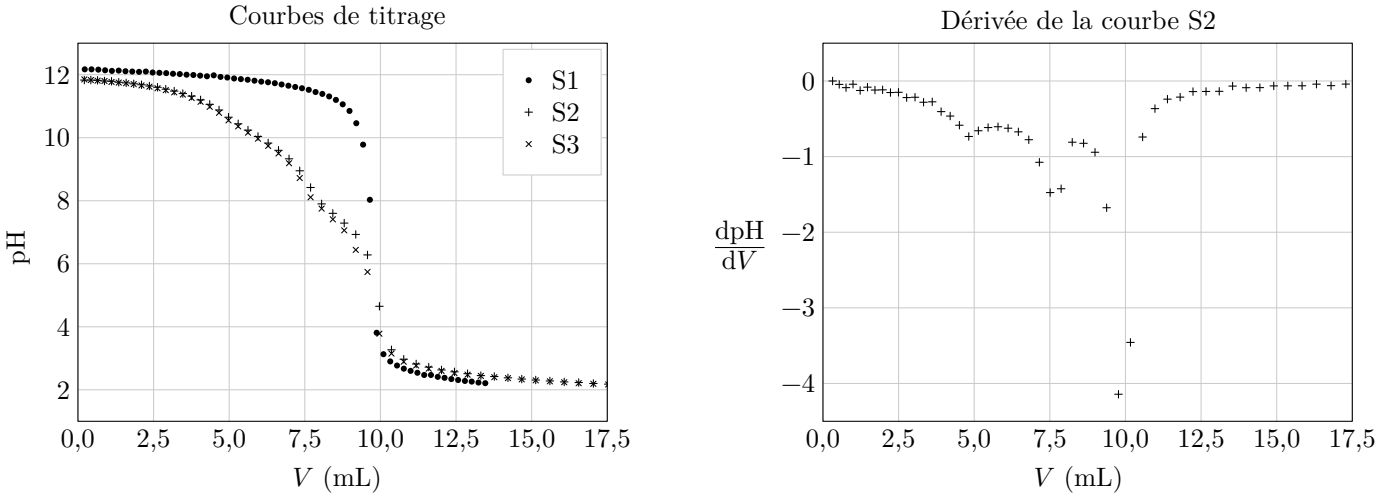


Figure 7 Résultats expérimentaux avec la soude

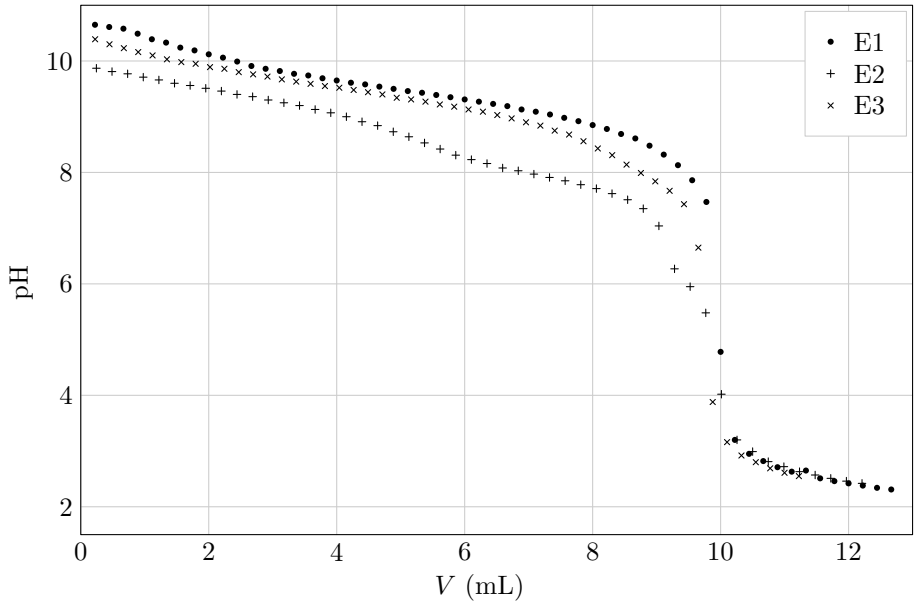


Figure 8 Résultats expérimentaux avec l'éthanolamine

Q 17. Écrire en Python la fonction d'entête

```
def derive(V:list, pH:list) -> (list, list):
```

qui, à partir des valeurs expérimentales de volume et de pH, construit deux nouvelles listes permettant de tracer la courbe dérivée représentée à droite sur la figure 7. Écrire ensuite la fonction d'entête

```
def volequiv(V:list, dpH:list) -> float:
```

qui, à partir des deux listes produites par la fonction `derive`, détermine la valeur du volume correspondant à l'extrémum de la dérivée du pH.

L'application des fonctions précédentes aux données expérimentales de la courbe S2 fournit un résultat de 9,8 mL pour la fonction `volequiv`.

Q 18. Écrire la ou les équations des réactions support du titrage, mises en jeu lors du second titrage pour la solution basique de soude (courbe S2).

Q 19. Déterminer le pourcentage de dioxyde de carbone gazeux capté par la soude. Confronter ce résultat à celui obtenu question 14.

Q 20. Exploiter qualitativement les résultats expérimentaux pour conclure quant à la possibilité de relargage ou non du dioxyde de carbone soit par la solution aqueuse de soude, soit par la solution aqueuse d'éthanolamine.

Q 21. Indiquer s'il est possible de récupérer le dioxyde de carbone gazeux en ajoutant un acide fort à la solution S_{capture} obtenue lors du second titrage. Conclure.

BY-NC-SA

I.B.3) Étude d'une unité de capture de dioxyde de carbone sur un site industriel

Dans le but de réduire l'émission de gaz à effet de serre, l'Union européenne a décidé, depuis les accords de Kyoto, de fixer des quotas d'émission. Au-delà, d'un certain seuil, les entreprises doivent payer une taxe de l'ordre de 30 € la tonne de dioxyde de carbone émise.

Le traitement du dioxyde de carbone émis sur un site industriel n'est pas toujours possible. Une piste envisagée consiste alors à :

— alimenter, sur ce site, une colonne de traitement du dioxyde de carbone gazeux émis, avec à contre-courant, une solution d'éthanolamine ;

— transférer les solutions aqueuses recueillies sur un second site industriel à l'aide de pompes et de pipelines ;

— traiter les solutions aqueuses sur le second site industriel afin de récupérer le dioxyde de carbone gazeux pour l'exploiter ou l'enfouir et de régénérer la solution d'éthanolamine.

Q 22. Expliquer le traitement à mettre en œuvre sur le second site et justifier le choix de l'éthanolamine plutôt que la soude.

L'éthanolamine ne possède pas de propriétés oxydantes notoires, malgré tout, les solutions d'éthanolamine favorisent l'oxydation du fer en fer(II), ce qui constitue un inconvénient pour l'utilisation des colonnes de traitement, pompes, pipelines et autres dispositifs de stockage métalliques.

Q 23. Représenter l'allure des courbes intensité-potentiel permettant d'interpréter l'oxydation d'un métal en milieu acide.

Q 24. Justifier si l'oxydation du fer en fer(II) par des solutions aqueuses d'éthanolamine peut s'interpréter :

(a) par le fait que la solution aqueuse d'éthanolamine est basique ;

(b) par le fait que l'éthanolamine forme des complexes avec les ions fer(II) en solution.

II Synthèse du (+/-)-Kempène-2

Le (+/-)-Kempène-2 est un diterpène tétracyclique isolé des sécrétions de défense émises par les termites soldats Nasutitermitunae. Deux étapes de la synthèse proposée par William G. Dauben *et al.* font intervenir une hydroboration dont l'une utilise un dialkylborane à la place du borane. L'hydroboration des alcènes trouve de nombreuses applications en synthèse organique, car elle présente une régiosélectivité et une stéréosélectivité intéressante. Largement étudiée par H.C. Brown, elle lui a valu le prix Nobel de chimie en 1979.

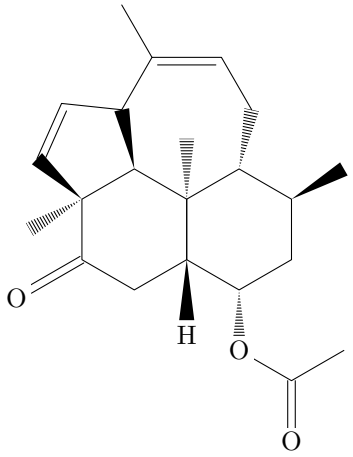


Figure 9 (+/-)-Kempène-2

Une étude de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité ainsi qu'une étude cinétique de la réaction d'hydroboration sont abordées en préliminaire de la synthèse du (+/-)-Kempène-2.

II.A – Étude de la réaction d'hydroboration des alcènes

II.A.1) Régiosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes

Diverses expériences ont été réalisées afin d'étudier la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration. Quelques résultats obtenus par Herbert C. Brown et son équipe entre 1960 et 1981, sont rassemblés dans le tableau 3 qui donne la proportion a/b des régioisomères borés formés :

$$\text{a/b} = \frac{\text{quantité de matière de produit dans lequel le bore est fixé sur l'atome de carbone a}}{\text{quantité de matière de produit dans lequel le bore est fixé sur l'atome de carbone b}}$$

BY-NC-SA

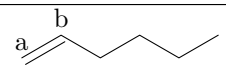
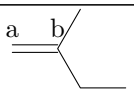
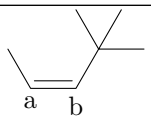
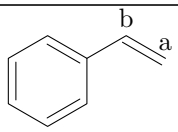
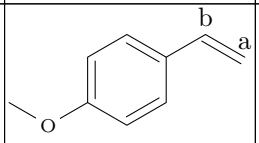
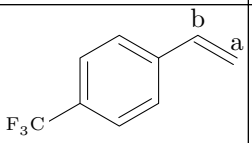
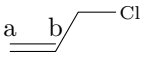
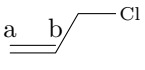
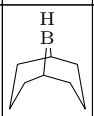
Expérience	Alcène	Réactif	Rapport a/b
1		BH_3	94/6 [1]
2		BH_3	99/1 [1]
3		BH_3	58/42 [1]
4		BH_3	81/19 [3]
5		BH_3	93/7 [3]
6		BH_3	66/34 [3]
7		BH_3	60/40 [5]
8		 9-BBN	99/1 [5]

Tableau 3 Résultats expérimentaux relatifs à la régiosélectivité de l'hydroboration de différents alcènes

Q 25. Représenter une structure de Lewis du borane, BH_3 et justifier sa géométrie.

Q 26. Déterminer les informations apportées par les expériences 1, 2 et 3 sur la réaction d'hydroboration.

Q 27. Déterminer les informations apportées par les expériences 4, 5 et 6 sur la réaction d'hydroboration ; on pourra examiner les effets électroniques.

Q 28. Déterminer les informations apportées par les expériences 7 et 8 sur la réaction d'hydroboration.

L'hydroboration des alcènes étant sous contrôle cinétique, un contrôle frontalier de la réaction est envisageable.

Q 29. Citer l'orbitale frontalière de l'alcène que l'on doit prendre en considération pour cette étude.

Le tableau 4 donne la valeur absolue du coefficient de la combinaison linéaire dans l'orbitale frontalière concernée sur les carbones a et b de l'alcène mis en œuvre dans les expériences numérotées de 1 à 7.

Alcène de l'expérience n°	1	2	3	4	5	6	7
Carbone a	0,473	0,519	0,391	0,157	0,106	0,181	0,322
Carbone b	0,355	0,333	0,407	0,079	0,036	0,111	0,270

Tableau 4 Valeur absolue du coefficient de la combinaison linéaire dans l'orbitale frontalière concernée sur les carbones a et b de l'alcène (source : logiciel ChimPackPro)

Q 30. Conclure, en argumentant, quant à la validité de l'hypothèse d'un contrôle frontalier pour la réaction d'hydroboration.

II.A.2) Stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes

L'aspect stéréochimique de la réaction d'hydroboration a été étudié sur 4 alcènes deutérés : le (E)-1,2-dideutérohex-1-ène noté E-1, le (Z)-1,2-dideutérohex-1-ène noté Z-1, le (E)-1-deutérohex-1-ène noté E-2, le (Z)-1-deutérohex-1-ène noté Z-2.

Le deutérium, de symbole D, est un isotope de l'hydrogène, qui n'est pas observé en RMN ^{1}H. En nomenclature officielle, il est désigné par le préfixe deutéro. Pour les règles CIP, le deutérium est prioritaire devant l'hydrogène.

BY-NC-SA

L'hydroboration de E-1 et Z-1 est réalisée par le dicyclohexylborane $HB(Cy)_2$. L'hydroboration de E-2 et de Z-2 est réalisée par le dicyclohexylborane deutéré $DB(Cy)_2$. Le protocole mis en œuvre permet d'obtenir, pour chacun des alcènes étudiés, un unique mélange racémique du régioisomère boré majoritaire qui est étudié par RMN ^{1}H. Le tableau 5 rassemble les résultats obtenus.

Expérience	Réactif	Alcène	Mélange racémique	Constante de couplage du doublet du produit obtenu
1	$HB(Cy)_2$	E-1	3	3,6 Hz
2	$HB(Cy)_2$	Z-1	4	12,4 Hz
3	$DB(Cy)_2$	E-2	4	12,4 Hz
4	$DB(Cy)_2$	Z-2	3	3,6 Hz

Tableau 5 Résultats expérimentaux relatifs à la stéréosélectivité de l'hydroboration de différents alcènes [4]

Q 31. Dessiner une représentation topologique spatiale en représentation de Cram des quatre stéréoisomères obtenus à l'issue des deux transformations étudiées sans attribuer les mélanges racémiques 3 ou 4 correspondants. Préciser les relations de stéréoisomérie qui les lient.

Q 32. Représenter la projection de Newman d'un des quatre stéréoisomères dans la conformation la plus stable.

La valeur de la constante de couplage J entre deux protons liés à deux atomes de carbone C et C' voisins dépend de l'angle dièdre Φ entre les plans définis par les liaisons C'-C-H et C-C'-H'. Des calculs effectués par Karplus ont permis d'établir la courbe donnant la valeur de la constante de couplage J en fonction de la valeur de l'angle dièdre Φ. La courbe de Karplus est reproduite en figure 10.

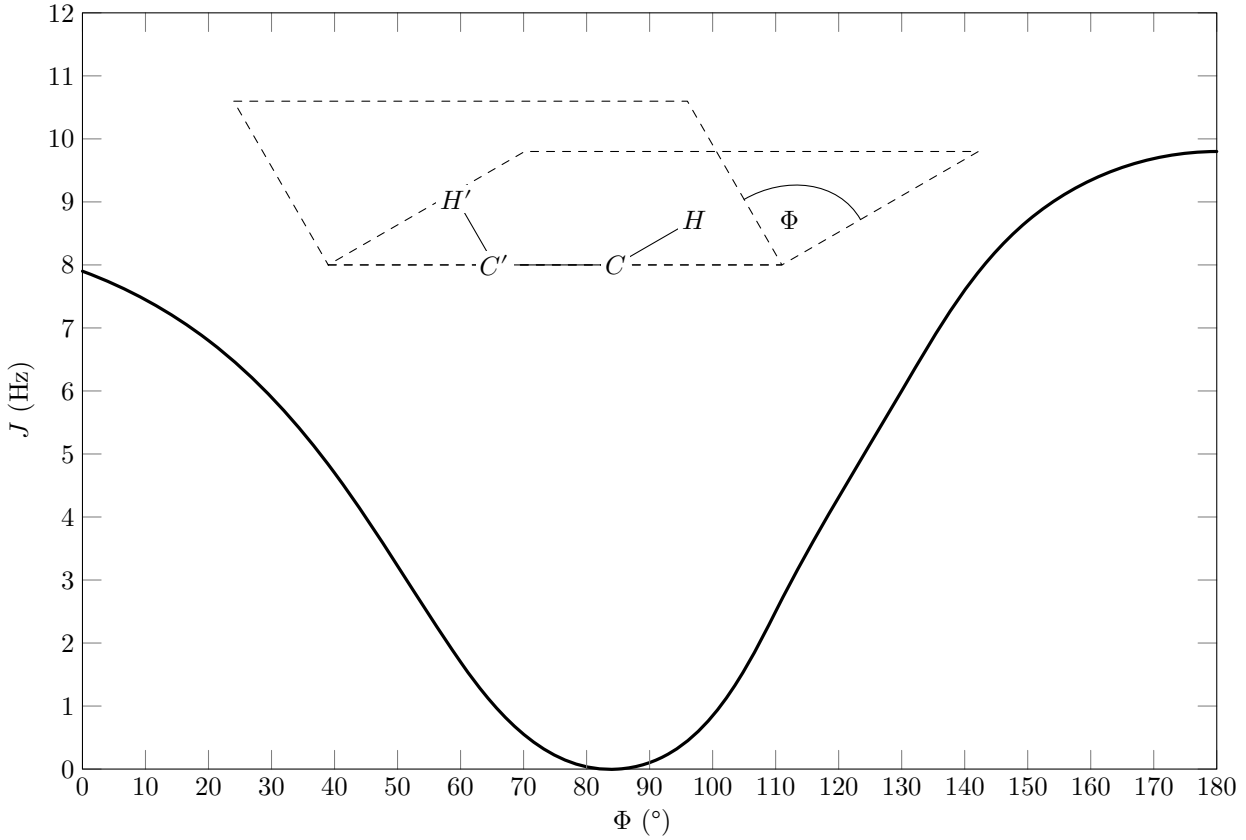


Figure 10 Courbe de Karplus [8]

Q 33. En supposant la présence exclusive de la conformation la plus stable et en s'appuyant sur la courbe de Karplus, attribuer précisément la composition des mélanges racémiques 3 et 4.

Q 34. Conclure si l'hydroboration des alcènes est une addition *syn* ou *anti* et si elle est stéréospécifique.

BY-NC-SA

II.A.3) Étude cinétique d'une réaction d'hydroboration

L'étude cinétique porte sur la réaction du disiamylborane, $HB(sia)_2$, sur les cycloalcènes à 0 °C [2].

a) Préparation de la solution de disiamylborane $HB(sia)_2$

Les solutions de disiamylborane n'étant pas stables, elles doivent être utilisées in situ juste après leur préparation.



Figure 11 Tétrahydrofurane

Dans un bicol de 200 mL parfaitement sec, parcouru par un courant de diazote, sont introduits 20,00 mL d'une solution de 2-méthylbut-2-ène dans le tétrahydrofurane (THF,figure 11) anhydre à la concentration de 6,00 mol·L^{-1}. Le ballon est refroidi à −20 °C et un volume de 24,30 mL de solution de borane de concentration 2,47 mol·L^{-1} dans le THF anhydre est additionné lentement. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 9 h afin d'atteindre un taux de transformation du 2-méthylbut-2-ène de 99 %. 85,5 mL de THF anhydre sont ensuite rajoutés au milieu réactionnel et la solution de disiamylborane dans le THF anhydre, ramenée à une température de −2 °C, est prête à l'emploi pour les études cinétiques.

Q 35. Justifier le choix du solvant.

Q 36. Établir une représentation topologique du disiamylborane formé.

b) Étude cinétique de la réaction du disiamylborane sur le cyclopentène à 0 °C

Une solution de cyclopentène de concentration 3,00 mol·L^{-1} dans le THF anhydre est préparée et maintenue à 0 °C.

Pour réaliser la transformation chimique intervenant entre le disiamylborane et le cyclopentène à 0 °C, 20,00 mL de la solution de cyclopentène sont ajoutés à la solution de disiamylborane. Pour suivre la transformation chimique, des prélèvements de 0,50 mL de solution sont réalisés à différentes dates t. Chaque échantillon prélevé est placé dans un tube à hémolyse contenant 0,10 mL de 1-décène et est ensuite stocké à −78 °C. Les échantillons sont analysés par la suite par chromatographie en phase vapeur. L'exploitation du chromatogramme permet d'accéder à la concentration en cyclopentène dans le milieu réactionnel. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6.

t (s)	610	1270	1950	2530	4320	5820	7080	8760
[cyclopentène] (mol·L^{-1})	0,284	0,216	0,176	0,153	0,113	0,090	0,077	0,063

Tableau 6 Concentration du cyclopentène à différents dates t au cours de la transformation chimique intervenant entre le disiamylborane ($HB(sia)_2$) et le cyclopentène à 0 °C

Q 37. Préciser le rôle du 1-décène dans les différents prélèvements.

Q 38. Justifier le fait que les conditions opératoires permettent la détermination de l'ordre global de la réaction.

Q 39. Déterminer l'ordre global de la réaction et la valeur de la constante cinétique de la réaction à la température de 0 °C.

Q 40. Donner une représentation topologique du produit obtenu à l'issue de la transformation.

c) Influence de la taille du cycle

L'étude précédente a été menée dans les mêmes conditions sur le cyclohexène et sur le cycloheptène. Le tableau 7 fournit les constantes cinétiques obtenues dans chaque étude.

composé	cyclohexène	cycloheptène
k (L·mol^{-1}·s^{-1})	13×10^{-6}	72×10^{-4}

Tableau 7 Constantes cinétiques de la réaction du disiamylborane sur différents cycloalcènes à 0 °C

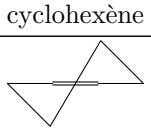
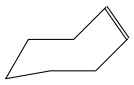
Composé	cyclopentène	cyclohexène	cycloheptène
Conformation la plus stable			

Tableau 8 Représentation des cycloalcènes dans la conformation la plus stable

BY-NC-SA

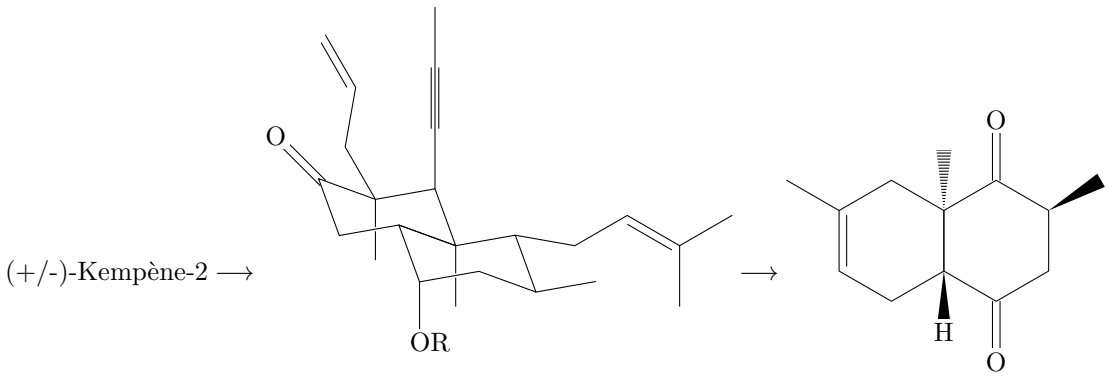
Q 41. Proposer une interprétation des faits expérimentaux.

II.A.4) Conclusion sur l'étude de la réaction d'hydroboration des alcènes

Q 42. En faisant référence à l'ensemble des résultats expérimentaux, proposer, sur un exemple pertinent, un mécanisme réactionnel pour la réaction d'hydroboration des alcènes par le borane et donner l'allure du profil énergétique correspondant.

II.B – Synthèse du (+/-)-Kempène-2 à partir de la 2,6-diméthylbenzoquinone 1

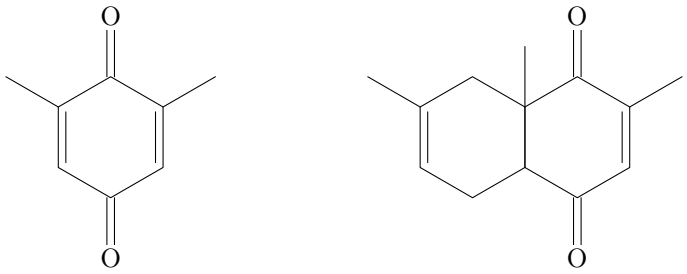
Une analyse rétrosynthétique proposée par Melanie Schubert et Peter Metz [10] met en évidence la nécessité de former en premier lieu la jonction de cycle entre les cycles à 6 chainons (figure 12).



3

Figure 12

C'est également la première étape de la synthèse du (+/-)-Kempène-2 proposée par William G. Dauben *et al.* [6] qui est l'objet de l'étude qui suit. Une première transformation permet l'obtention du composé 2 à partir du composé 1 (figure 13).



1 2

Figure 13 Composés 1 et 2

Q 43. Proposer un réactif permettant l'obtention du composé 2 à partir du composé 1.

Q 44. Donner une représentation topologique spatiale du (ou des) stéréoisomère(s) du composé 2 obtenu(s).

Les stéréoisomères isolés sont ensuite chauffés à reflux dans de l'acide éthanoïque en présence de zinc. Le traitement du brut réactionnel permet d'obtenir le composé 3 (figure 12) avec un rendement de 13 % à partir du composé 1.

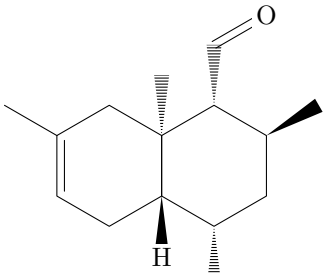
Q 45. À l'aide d'un ou de plusieurs réducteurs proposés dans le tableau 9 et de tout réactif jugé nécessaire, proposer une voie de synthèse multi-étapes permettant d'obtenir le composé 4 (figure 14) à partir du composé 3 sans se préoccuper de la stéréochimie.

Q 46. Indiquer le rôle du OBn dans la différenciation des fonctions cétones.

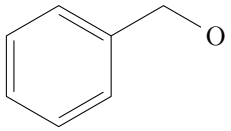
Une suite de réactions non explicitée ici permet d'obtenir le composé 5 (figure 15) à partir du composé 3 avec un rendement de 39 %.

Le composé 5 est ajouté à un équivalent de disiamylborane, $HB(sia)_2$, dans le THF à 40 °C pendant 72 h puis le milieu est refroidi à 0 °C et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans une solution de soude est rajouté. Le composé 6 est isolé avec un rendement de 82 %.

BY-NC-SA



4

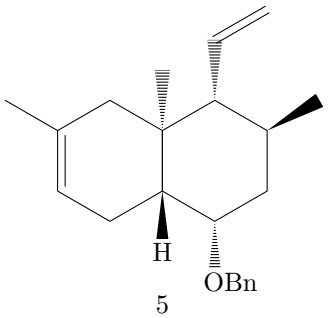


OBn

Figure 14 Composé 4

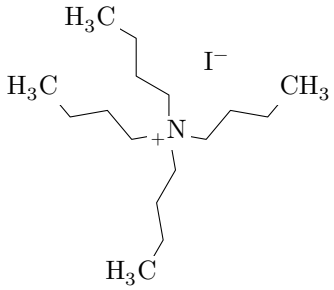
Réducteur	Caractéristiques
$LiAlH_4$	C'est un hydrure très général, il réduit en alcool la plupart des composés chimiques tels que les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les nitriles. Il est peu sélectif.
$NaBH_4$	C'est un réducteur assez doux, qui permet de réduire les cétones, les aldéhydes et les chlorures d'acide en alcool. Les esters et autres dérivés d'acide réagissent lentement ou pas du tout.
DiBAlH	Le DiBAl (aussi noté DiBAlH, pour DiisoButylAluminiumHydrid) est aussi un agent de réduction, mais pas aussi fort que $LiAlH_4$, il est donc plus sélectif. Il permet en particulier de réduire un ester en aldéhyde.
L-Sélectride	La L-Sélectride® (trisiamylborohydrure de Lithium) est un agent réducteur très sélectif du fait de son encombrement stérique. Il conduit à des réductions régiosélectives et stéréosélectives des aldéhydes et des cétones en alcool. Une hydrolyse acide du milieu réactionnel permet d'obtenir l'alcool.

Tableau 9 Quelques réducteurs mis en œuvre en chimie organique et leurs caractéristiques [9]

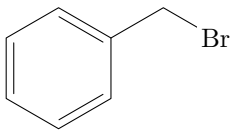


5

Figure 15 Composé 5



Iodure de tétrabutylammonium



Bromure de benzyle

Figure 16

Le composé 6 est ensuite placé pendant 48 h dans une solution d'hydrure de sodium NaH dans le THF en présence d'un équivalent de bromure de benzyle BnBr et d'iodure de tétrabutylammonium pour conduire au composé 7 avec un rendement de 98 %.

Le composé 7 est mis en présence de borane dans le THF à 0 °C pendant 6 h puis du peroxyde d'hydrogène dans une solution de soude est rajouté. Le composé 8 est isolé avec un rendement de 77 %.

Une suite de réactions non explicitée ici permet d'obtenir le composé 9 (figure 17) avec un rendement de 53 %.

BY-NC-SA

Q 47. Compte tenu de la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes, proposer une représentation topologique spatiale pour les composés 6 et 7.

Q 48. Indiquer le rôle de l'iodure de tétrabutylammonium dans l'obtention du composé 7.

Q 49. Donner une représentation topologique spatiale du composé 8.

Q 50. Commenter le choix des réactifs borés dans les deux hydroborations.

Le composé 9, placé dans le toluène en présence de $EtAlCl_2$ et d'un équivalent de 2-méthylbut-1,3-diène (ou isoprène), est chauffé à 80 °C pendant 24 h. Le composé 10 est isolé avec un rendement de 66 %.

Une suite de réactions non explicitée ici permet d'obtenir le composé 11 (figure 17) à partir du composé 10 avec un rendement de 68 %.

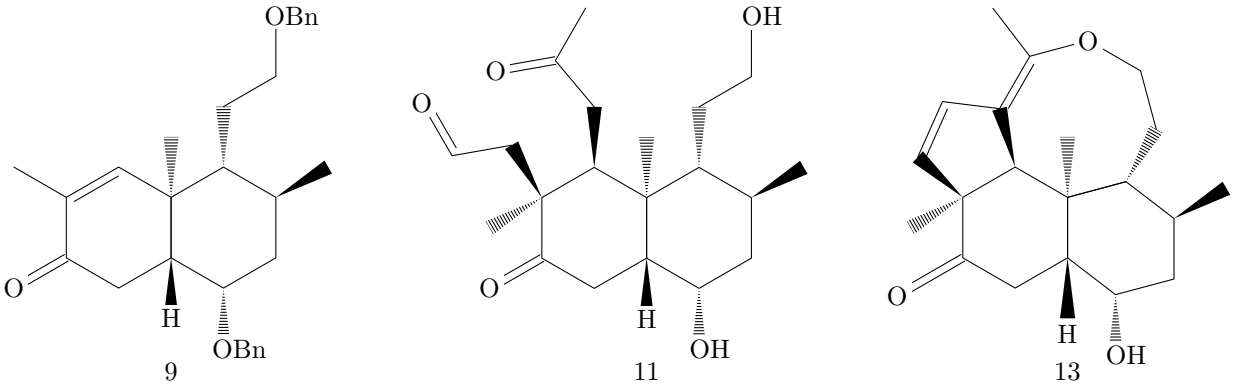


Figure 17 Les composés 9, 11 et 13

Le composé 11 est placé en présence d'isopropylamidure de lithium (LDA) dans le THF pour conduire au composé 12 après traitement du brut réactionnel. Le composé 12, de formule brute $C_{20}H_{32}O_5$, est un composé tricyclique présentant deux cycles à 6 atomes de carbone et un cycle à 5 atomes de carbone.

Le composé 12 est chauffé à 80 °C pendant deux heures dans le benzène en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique (APTS). Le composé 13 (figure 17) est isolé avec un rendement de 61 % (passage de 11 à 13).

Le composé 13 mis en présence de chlorure d'éthanoyle dans la pyridine conduit au composé 14 qui est isolé avec un rendement de 66 %.

Q 51. En supposant que la transformation du composé 9 en composé 10 est sous contrôle frontalier, prévoir la régiosélectivité de la réaction.

Q 52. Indiquer le rôle du $EtAlCl_2$ utilisé lors de la transformation du composé 9 en composé 10.

Q 53. Donner une représentation topologique spatiale du composé 10 sachant que le stéréodescripteur des deux nouveaux centres stéréogènes est S.

Q 54. Donner une représentation topologique du composé 12.

Q 55. Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage du composé 11 au composé 12 et justifier la régiosélectivité prenant place lors de la cyclisation.

Q 56. Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage du composé 12 au composé 13 sachant qu'il y a formation d'un hémiacétal cyclique intermédiaire.

Q 57. Donner une représentation topologique spatiale du composé 14.

Une suite de transformations non détaillées ici permet la formation du (+/-)-Kempène-2 avec un rendement de 13 % à partir du composé 14.

Q 58. Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse. Commenter.

BY-NC-SA

Données

Constantes physiques

Constante d'Avogadro	$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constantes d'acidité à 298 K

	$NH^+_{4\,(aq)}/NH_{3\,(aq)}$	$H_2CO_{3\,(aq)}/HCO^-_{3\,(aq)}$	$HCO^-_{3\,(aq)}/CO^{2-}_{3\,(aq)}$
pK_a	9,2	6,2	10,3

Masses molaires atomique et moléculaires ($g\cdot mol^{-1}$)

Éthanolamine	Argent	Eau	Ammoniac	Oxyde d'éthylène	Dioxyde de carbone
61	108	18	17	44	44

Informations diverses

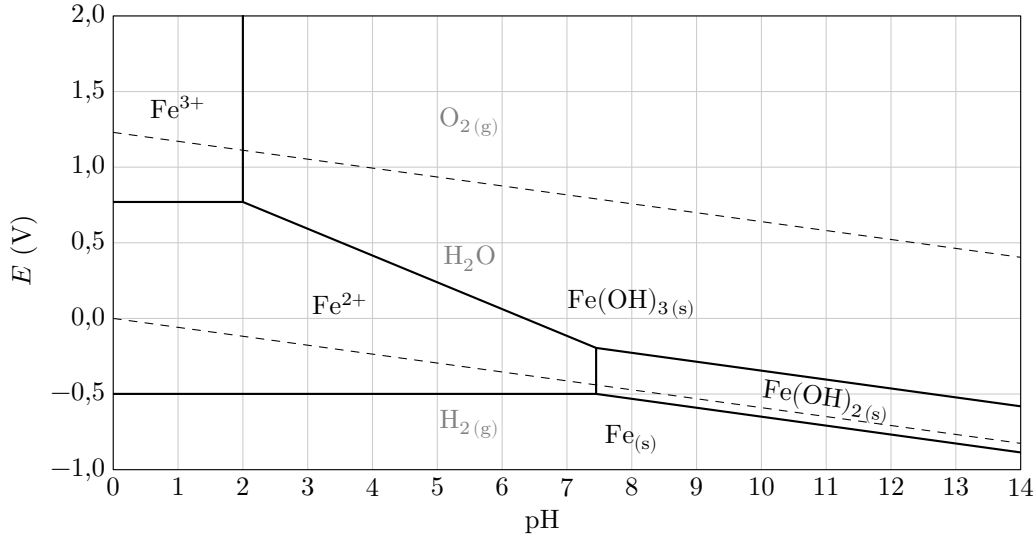
— L'éthanolamine est liquide à température ambiante, sa densité est de 1,02.

— Le rayon atomique de l'argent vaut 160 pm.

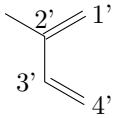
Enthalpies standard de formation à 298 K

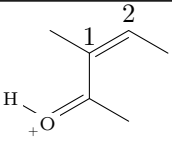
	$H_2C{=}CH_{2\,(g)}$	$O_{2\,(g)}$	
$\Delta_f H^\circ$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	50	0	−50

Diagramme potentiel-pH de l'élément fer (concentration de tracé 0,01 $mol\cdot L^{-1}$), avec superposition, en pointillé, du diagramme potentiel-pH de l'eau.



Énergie des orbitales frontalières et valeur absolue des coefficients dans la combinaison linéaire de l'orbitale frontalière (calculs effectués avec le logiciel ChimPackPro)

2-méthylbu-1,3-diène ou isoprène			
		BV : 0,2 eV	HO : −9,6 eV
	C1'	0,275	0,390
	C2'	0,169	0,198
	C3'	0,148	0,123
	C4'	0,338	0,248

Modélisation du composé 9			
		BV : −6,3 eV	HO : −15,1 eV
	C1	0,011	0,404
	C2	0,339	0,201

BY-NC-SA

Tableau périodique des éléments

Hydrogène **1** **H** 1,008																	Hélium **2** **He** 4,00260
Lithium **3** **Li** 7	Beryllium **4** **Be** 9,01218											Bore **5** **B** 10,8	Carbone **6** **C** 12,01	Azote **7** **N** 14,01	Oxygène **8** **O** 16,00	Fluor **9** **F** 18,9984032	Néon **10** **Ne** 20,18
Sodium **11** **Na** 22,9897693	Magnésium **12** **Mg** 24,3											Aluminium **13** **Al** 26,98154	Silicium **14** **Si** 28,1	Phosphore **15** **P** 30,9737620	Soufre **16** **S** 32,1	Chlore **17** **Cl** 35	Argon **18** **Ar** 40
Potassium **19** **K** 39,098	Calcium **20** **Ca** 40,1	Scandium **21** **Sc** 44,9559	Titane **22** **Ti** 47,87	Vanadium **23** **V** 50,94	Chrome **24** **Cr** 52,00	Manganèse **25** **Mn** 54,9380	Fer **26** **Fe** 55,8	Cobalt **27** **Co** 58,9332	Nickel **28** **Ni** 58,69	Cuivre **29** **Cu** 63,5	Zinc **30** **Zn** 65,4	Gallium **31** **Ga** 69,72	Germanium **32** **Ge** 72,6	Arsenic **33** **As** 74,9216	Sélénium **34** **Se** 79,0	Brome **35** **Br** 79,9	Krypton **36** **Kr** 83,80
Rubidium **37** **Rb** 85,468	Strontium **38** **Sr** 87,6	Yttrium **39** **Y** 88,906	Zirconium **40** **Zr** 91,2	Niobium **41** **Nb** 92,9064	Molybdène **42** **Mo** 96	Technétium **43** **Tc** [98]	Ruthénium **44** **Ru** 101,1	Rhodium **45** **Rh** 102,9055	Palladium **46** **Pd** 106,4	Argent **47** **Ag** 107,868	Cadmium **48** **Cd** 112,4	Indium **49** **In** 114,82	Étain **50** **Sn** 118,7	Antimoine **51** **Sb** 121,76	Tellure **52** **Te** 127,6	Iode **53** **I** 126,90	Xénon **54** **Xe** 131,3
Césium **55** **Cs** 132,905452	Baryum **56** **Ba** 137,3	Lanthanides 57–71	Hafnium **72** **Hf** 178,5	Tantale **73** **Ta** 180,9479	Tungstène **74** **W** 184	Rhénium **75** **Re** 186,21	Osmium **76** **Os** 190	Iridium **77** **Ir** 192,22	Platine **78** **Pt** 195,1	Or **79** **Au** 196,96657	Mercure **80** **Hg** 200,6	Thallium **81** **Tl** 204,4	Plomb **82** **Pb** $2{,}1 \times 10^2$	Bismuth **83** **Bi** 208,9804	Polonium **84** **Po** [209]	Astate **85** **At** [210]	Radon **86** **Rn** [222]
Francium **87** **Fr** [223]	Radium **88** **Ra** [226]	Actinides 89–103	Rutherfordium **104** **Rf** [267]	Dubnium **105** **Db** [268]	Seaborgium **106** **Sg** [269]	Bohrium **107** **Bh** [270]	Hassium **108** **Hs** [277]	Meitnerium **109** **Mt** [278]	Darmstadtium **110** **Ds** [281]	Roentgenium **111** **Rg** [282]	Copernicium **112** **Cn** [285]	Nihonium **113** **Nh** [286]	Flérovium **114** **Fl** [289]	Moscovium **115** **Mc** [289]	Livermorium **116** **Lv** [293]	Tennesse **117** **Ts** [294]	Oganesson **118** **Og** [294]

Lanthanides	Lanthane **57** **La** 138,91	Cérium **58** **Ce** 140,12	Praséodyme **59** **Pr** 140,9077	Néodyme **60** **Nd** 144,2	Prométhium **61** **Pm** [145]	Samarium **62** **Sm** 150	Europium **63** **Eu** 152,0	Gadolinium **64** **Gd** 157	Terbium **65** **Tb** 158,925	Dyprosium **66** **Dy** 162,50	Holmium **67** **Ho** 164,9303	Erbium **68** **Er** 167,26	Thulium **69** **Tm** 168,9342	Ytterbium **70** **Yb** 173	Lutecium **71** **Lu** 174,967
Actinides	Actinium **89** **Ac** [227]	Thorium **90** **Th** 232,04	Protactinium **91** **Pa** 231,0359	Uranium **92** **U** 238,0289	Neptunium **93** **Np** [237]	Plutonium **94** **Pu** [244]	Américium **95** **Am** [243]	Curium **96** **Cm** [247]	Berkélium **97** **Bk** [247]	Californium **98** **Cf** [251]	Einsteinium **99** **Es** [252]	Fermium **100** **Fm** [257]	Mendélévium **101** **Md** [258]	Nobélium **102** **No** [259]	Lawrencium **103** **Lr** [266]

Masse atomique relative (d'après CIAAW, Atomic weights of the elements 2020)

CC BY-NC-SA

Références

[1] Herbert C. Brown and George Zweifel, *Hydroboration. VII. Directive Effects in the Hydroboration of Olefins*, Journal of the American Chemical Society, 1960, vol. 82, n°17, pp. 4708–4712.

[2] Herbert C. Brown and A. W. Moerikofer, *Hydroboration. X. Rates of Reaction of Bis-3-methyl-2-butylborane with Representative Cycloalkenes and Isomeric cis-trans Alkenes*, Journal of the American Chemical Society, 1961, vol. 83, n°16, pp. 3417–3422.

[3] Herbert C. Brown and Richard L. Sharp, *Hydroboration. XXIV. Directive Effects in the Hydroboration of Some Substituted Styrenes*, Journal of the American Chemical Society, 1966, vol. 88, n°24, pp. 5851–5854.

[4] George W. Kabalka, Ray J. Newton Jr. and John Jacobus, *Stereochemistry of the Hydroboration of Alkenes*, The Journal of Organic Chemistry, 1978, vol. 43, n°8, pp. 1567–1569.

[5] Herbert C. Brown and Jackson C. Chen, *Hydroboration. 57. Hydroboration with 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane of Alkenes Containing Representative Functional Groups*, The Journal of Organic Chemistry, 1981, vol. 46, n°20, pp 3978–3988.

[6] William G. Dauben, Imre Farkas, Dominique P. Bridon, Che Ping Chuang and Kevin E. Henegar, *Total Synthesis of(+/-)-Kempene-2*, Journal of the American Chemical Society, 1991, vol. 113, n°15, pp. 5883–5884.

[7] Chris Ruehl, Connie Hou, Raul Lee and Lincoln Armstrong, *Design of a system of ethanolamine reactors*, Rice University, 1997.

[8] Robert M. Silverstein, Clayton G. Basler, Terence C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, De Boeck, 1998.

[9] Nicolas Rabasso, *Chimie Organique – Hétéroéléments, Stratégie de Synthèse et Chimie Organométallique*, De Boeck, 2009.

[10] Melanie Schubert and Peter Metz, *Enantioselective Total Synthesis of the Diterpenes Kempene-2, Kempene-1, and 3-epi-Kempene-1 from the Defense Secretion of Higher Termites*, Angewandte Chemie International Edition, 2011, vol. 50, n°13, pp. 2954–2956.

• • • FIN • • •

BY-NC-SA

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
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Procédés industriels continus et réacteurs ouverts
- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Réactions acide-base
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Bases de Python : expressions, types, instructions, fonctions

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/centrale/pc