Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2015, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Chimie atmosphérique : A) Structure
- Chimie atmosphérique : B) Études cinétiques
- La Bétadine
- Synthèse du (-)-FR182877 : préliminaires et synthèse de C
- Synthèse du (-)-FR182877 : fragment B2 et macrocycle A
- Synthèse du (-)-FR182877 : E) dernières étapes

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2015/chimie

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

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES NANCY,
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIÈRE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2015

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC
Durée de l'épreuve : 4 heures

Sujet mis à disposition des concours :
Cycle International, Ecoles des Mines, TELECOM INT, TPE-EIVP

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie

CHIMIE 2015 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculette est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 22 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.
Cette épreuve est constituée de trois parties indépendantes.

CHIMIE ATMOSPHERIQUE

La composition de l'atmosphère terrestre a changé de manière très significative depuis l'ère industrielle. Les conséquences sur la biosphère sont ressenties aujourd'hui plus que jamais. Ce changement est dû aux émissions de polluants principalement d'origine anthropogénique. Les polluants peuvent être regroupés en deux grandes classes : polluants classiques (CO_2, CH_4, HONO, H_2O_2, Composés Organiques Volatils, O_3, ...) et des polluants non classiques (métaux lourds tels que Pb, Zn, Hg, Cd, ...). On s'intéresse ici à la structure et à la réactivité de quelques polluants atmosphériques tels que HONO, O_3, ... Les réactions, les réactifs et les produits issus de ces réactions jouent un rôle très important dans l'environnement. Ce sujet traite de quelques réactions impliquant l'ozone. Ces réactions se produisent dans la basse atmosphère. Elles modifient les concentrations globales et locales de composés chimiques atmosphériques. La température est supposée constante dans ce milieu.

A) Structure

La molécule d'ozone (O_3) possède deux isomères : l'un coudé, l'autre cyclique dont l'existence reste douteuse.

1- Proposer une structure de Lewis pour chacun de ces isomères.

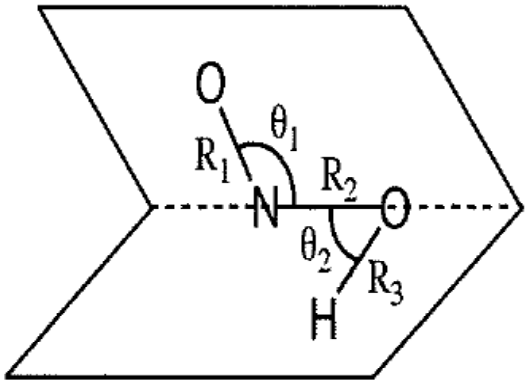
2- En utilisant la méthode VSEPR, justifier la géométrie coudée du premier isomère et montrer que la structure cyclique est fortement déstabilisée.

3- Proposer une structure de Lewis pour la molécule H_2O_2.

La molécule H_2O_2 n'est pas plane. Elle possède deux conformations : une 'droite' et une 'gauche'.

4- Dessiner ces 2 conformations en représentation de Newman. Peut-on parler de chiralité pour la molécule H_2O_2 ?

La molécule HONO possède deux conformères favorisés : le cis et le trans. Le schéma suivant définit les paramètres géométriques (hormis τ) permettant de décrire la molécule.



Les distances R_i sont dans l'ordre O-N-O-H: R_1 correspond à la distance ON terminale, R_2 à NO centrale, R_3 à OH. De même θ_1 correspond à l'angle ONO et θ_2 à NOH.

5- Proposer une structure de Lewis pour chacun des conformères (cis et trans) de HONO.

Le tableau ci-après donne la géométrie d'équilibre de chacune des formes.

	R_1 / pm	R_2 / pm	R_3 / pm	θ_1 / degré	θ_2 / degré	τ / degré
Trans	116,7	142,8	95,7	110,7	102,1	180
Cis	118,5	139,1	97,8	113,6	104,0	0

Tableau 1 : Géométries d'équilibre des formes trans et cis de HONO. Ref. [1].

6- Comment l'angle de torsion τ est-il défini ? Dessiner les deux conformères les plus stables en faisant figurer les doublets non liants des hétéroatomes. Les données du tableau 1 sont-elles conformes à celles prédites par les théories de Lewis et Gillespie ? Commenter en détail les éventuelles différences.

7- Donner, en fournissant les justifications nécessaires, l'allure du diagramme énergétique correspondant à la transformation *cis* → *trans* en fonction de l'angle de torsion τ.

8- Le conformère *trans* est un peu plus stable que le *cis*. En s'aidant d'une projection de Newman le long de la liaison NO centrale, proposer une explication.

9- Proposer une interprétation des différences des R_i et θ_i entre les 2 conformères.

On considère à présent l'évolution des R_i et θ_i tout au long de la transformation cis-trans. L'évolution des angles θ_i selon un calcul ab initio est représentée dans la figure suivante sous forme de la différence $\Delta\theta_i=\theta_i-\theta_{i,trans}$ avec $\theta_{i,trans}$ correspondant à l'angle θ_i du conformère trans.(NB: les valeurs calculées peuvent différer légèrement des valeurs expérimentales du tableau 1).

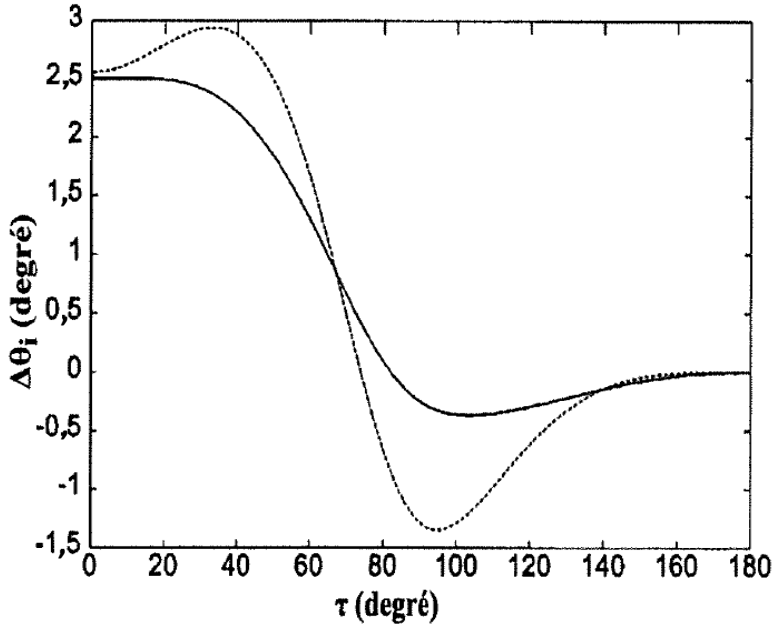


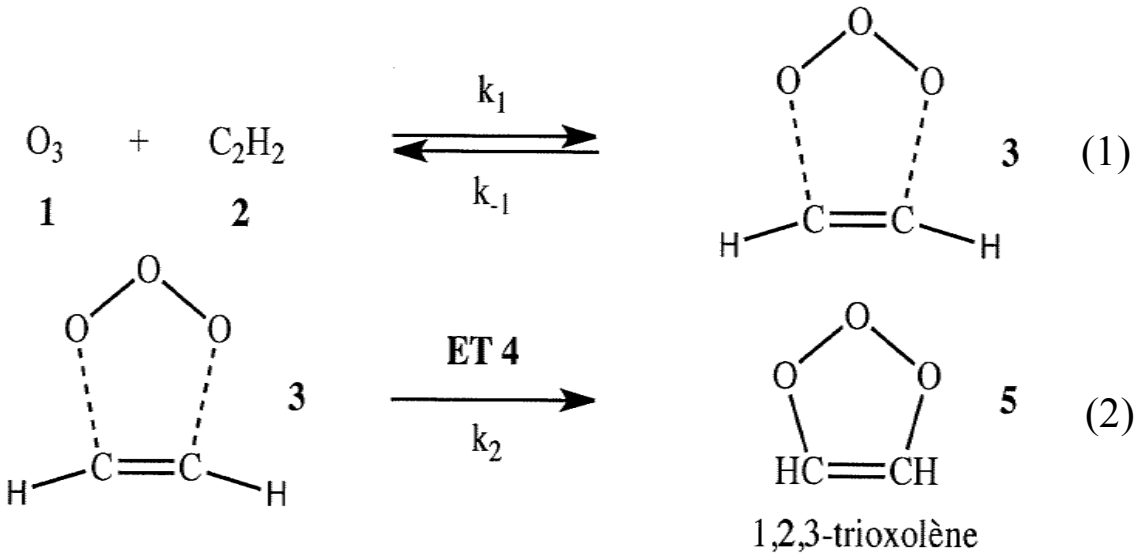
Figure 1: variation des angles θ_i-$\theta_{i,trans}$ en fonction de l'angle de torsion τ.

10- Identifier chaque courbe et proposer une interprétation de la variation des θ_i au cours de la transformation cis-trans.

11- Tracer schématiquement les variations $\Delta R_i = R_i - R_{i,trans}$ en fonction de l'angle de torsion τ au cours de la transformation cis-trans. Justifier l'amplitude des variations.

B) Etudes cinétiques

L'éthyne fait partie des composés organiques volatils. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère. Le mécanisme suivant a été proposé pour l'action de l'ozone sur l'éthyne (Ref. [2]) :



où k_1 et k_{-1} sont les constantes de vitesse de l'équilibre rapide (1) de constante d'équilibre K_1 et k_2 est la constante de vitesse de la réaction (2). ET est un état de transition.
*Le tableau ci-dessous donne les enthalpies libres à 298 K des composés **1** à **5***

1+2	3	ET4	5
-10,8	0	66,7	-205,8

*Tableau 2 : Enthalpies libres des composés **1** à **5** en kJ.mol^{-1}. Ref. [2].*

12- Donner le profil énergétique de la réaction entre l'ozone et l'éthyne. Préciser le rôle joué par **3** sur le chemin réactionnel. Quelle structure peut-on attendre pour **ET4** ?

13- Déterminer l'expression de la vitesse de la réaction de formation de 1,2,3-trioxolène.

Le diméthylsulfure (DMS) est majoritairement émis par les océans dans l'atmosphère terrestre. Il réagit avec l'ozone dans la troposphère selon le mécanisme suivant:

O_3	→ P	k_3	(3)
O_3 + DMS	→ P'	k_4	(4)

où k_3 et k_4 sont les constantes de vitesse des réactions (3) et (4) respectivement, P et P' les produits des réactions (3) et (4) respectivement.

14- Montrer que pour des concentrations initiales de DMS en large excès par rapport à la concentration initiale d'ozone $[O_3]_0$, la vitesse de disparition de $[O_3]$ peut se mettre sous la forme:

$$-d\ \ln[O_3]/dt = (k_3+k_4[DMS]_0)$$

15- Que pouvez-vous déduire du graphe ci-après ?

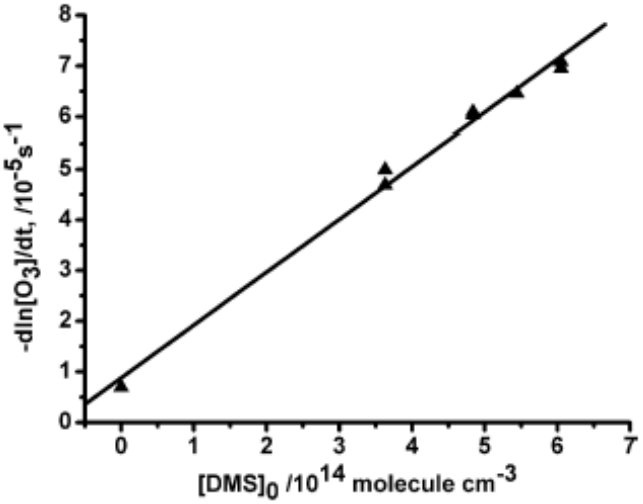


Figure 2 : Variation de –d ln[O_3]/dt en fonction de [DMS]$_0$. Ref. [2].

En réalité, des radicaux OH° produits au cours de la réaction (4) peuvent perturber l'étude cinétique en réagissant eux-mêmes avec le DMS. Les auteurs de l'étude ont donc cherché à trouver des conditions permettant de capter ces radicaux sans perturber les réactions (3) et (4). Pour ce faire, ils ont étudié l'effet de l'introduction de cyclohexane dans le système réactionnel. Le graphe ci-après donne l'évolution de ln([O_3]$_0$/[O_3]) en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales :

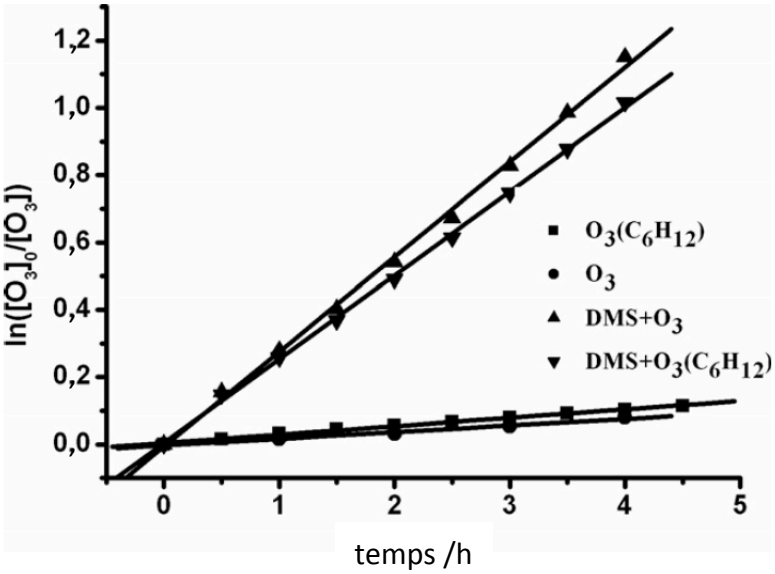


Figure 3 : Variation de $ln([O_3]_0/[O_3])$ en fonction du temps (en heure) pour la réaction de décomposition de l'ozone seul (réaction (3)) et en présence de DMS (réactions (3) + (4)). Ces équilibres sont étudiés en présence et en absence de cyclohexane (concentration 33,6 ppm). La concentration initiale de DMS est de $6{,}05.10^{14}$ molécule.cm^{-3} (Réf. [2]).

16- Décrire l'effet du cyclohexane sur les réactions (3) et (4). Le cyclohexane est-il un choix judicieux ?

17- Donner l'ordre de grandeur de la correction ainsi apportée sur la valeur de la constante cinétique de la réaction entre le DMS et l'ozone.

Références:

[1] Richter et al. J. Chem. Phys. ***120****, 1306 (2004).*

[2] Du et al. Chem. Phys. Letters ***436****, 36 (2007).*

LA BETADINE®

Le diiode possède des propriétés redox (et électrophiles) avec pour conséquence une activité antibactérienne. Différents antiseptiques iodés existent :

- *la teinture d'iode (solution alcoolique de diiode) ou la solution de Lugol (ions I_3^- dans l'eau) ;*
- *les molécules iodées organiques (par exemple, le iodoforme CHI_3) ;*
- *les iodophores.*

La solubilité s du diiode I_2 à 298 K dans l'eau et divers solvants organiques est donnée dans le tableau suivant:

solvant	*eau*	*éthanol*	*éther*	*cyclohexane*	*heptane*
$s(g.L^{-1})$	*0,33*	*210*	*250*	*27*	*15*

18- L'élément iode a pour structure électronique $[I]=[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^5$. Interpréter cette écriture. Quel est le numéro atomique de l'élément iode ?

19- Pourquoi le diiode est-il si peu soluble dans l'eau ?

Un iodophore est un complexe formé de diiode (sous forme de I_2, I_3^- ou I_5^-) et d'une molécule polymérique transporteuse qui augmente la solubilité des molécules de diiode dans la phase aqueuse tout en permettant leur libération lente, prolongeant ainsi l'effet antibactérien. Ces iodophores ne présentent pas les inconvénients thérapeutiques des solutions classiques d'iode à savoir : irritation, brûlures et coloration de la peau.

La polyvinylpyrrolidone iodée (PVP-I, polyvidone ou povidone iodée) présente dans la Bétadine® est un complexe de polyvinylpyrrolidone et de diiode. Ce polymère de synthèse est le transporteur de diiode le plus utilisé depuis 1952. En fait, suivant la méthode de préparation du complexe, l'iode est lié à la polyvinylpyrrolidone sous forme de molécule I_2 ou d'ions I_3^-. Dans les deux cas, seule une faible quantité de diiode n'est pas complexée et est présente dans la solution sous forme libre (0,04%).

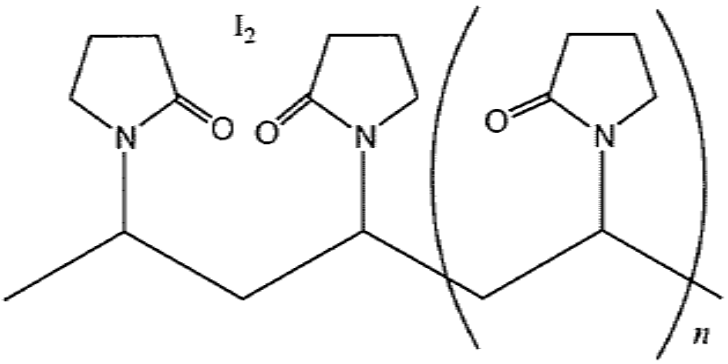


Figure 4: Représentation simplifiée de la PVP-I. Entre parenthèses, on retrouve une entité monomérique de masse molaire égale à 111 g/mol.

La povidone iodée peut être considérée comme un réservoir de diiode.
L'étiquette d'un flacon de Bétadine® dermique à 10% donne la composition suivante :

- *povidone iodée 10 g/100 mL,*
- *nonoxinol 9 (tensioactif non ionique, stabilise la solution),*
- *acide citrique monohydraté, hydroxyde de sodium, phosphate disodique dihydraté (fixe la valeur du pH autour de 5,5).*

Un brevet récent propose la synthèse suivante de la polyvinylpyrrolidone iodée. On prépare dans 1,00 L d'eau distillée une solution contenant 100 g de polyvinylpyrrolidone (M_{PVP} = 58000 g.mol^{-1}), 15,26 g d'iodure de potassium KI (91,9 mmol) et 3,93 g d'iodate de potassium KIO_3 (18,4 mmol), puis on acidifie le mélange avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir pH = 4. À la fin de la réaction, la solution aqueuse donne un test négatif aux ions iodure. La solution est laissée 24 h au repos, puis l'eau est partiellement évaporée et le complexe rouge est filtré.

On donne ci-après le diagramme potentiel standard apparent en fonction du pH (diagramme $E°_{app}$ - pH) de l'iode dans lequel les espèces physico-chimiques prises en compte sont :
$I^-_{(aq.)}$, $IO_3^-{}_{(aq.)}$ et $I_{2(aq.)}$. Toute espèce a une activité égale à l'unité, à l'exception des ions H_3O^+. Dans un souci de lisibilité, on notera :

couples	IO_3^-/I_2	I_2/I^-	IO_3^-/I^-
notation potentiel standard apparent $E°_{app,i}$	$E°_{app,1}$	$E°_{app,2}$	$E°_{app,3}$
notation potentiel standard $E°_i$	$E°_1$	$E°_2$	$E°_3$

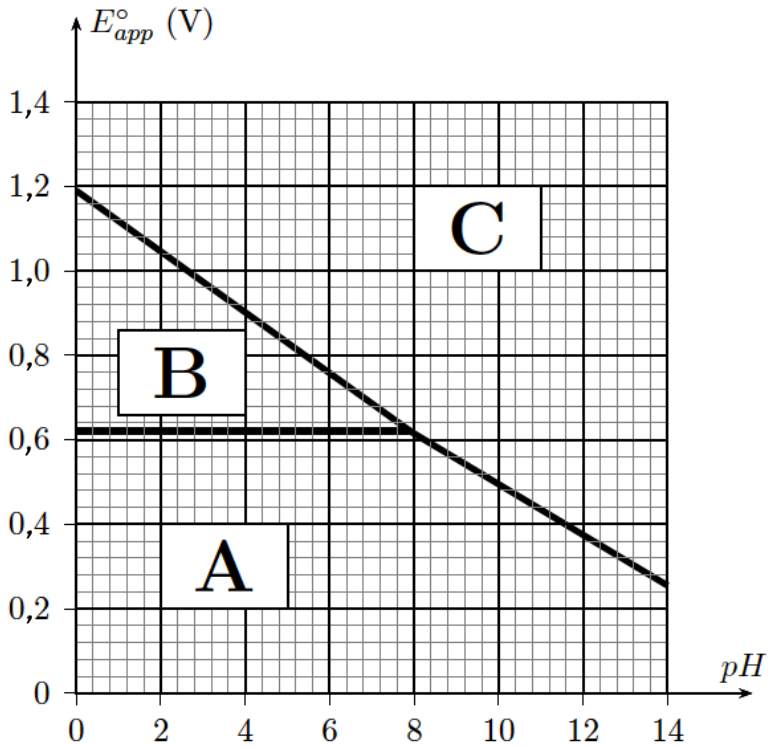


Figure 5: Diagramme potentiel standard apparent de l'iode en fonction du pH.

20- Affecter aux lettres de ce diagramme les espèces iodées prédominantes des domaines considérés en justifiant votre réponse.

21- Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple redox en milieu acide et préciser les expressions de leur potentiel standard apparent $E°_{app,i}$ en fonction du *pH*.

22- Calculer la valeur du potentiel standard du couple $IO_3^-{}_{(aq.)}/I^-{}_{(aq.)}$ noté $E°_3$.

23- Interpréter le protocole expérimental à l'aide du diagramme fourni et indiquer la nature et l'équation de la réaction mise en jeu.

24- Calculer la valeur du *pH* à partir duquel le mélange d'ions iodate et iodure considéré ici devient thermodynamiquement instable.

25- Quelle(s) opération(s) expérimentale(s) faut-il réaliser pour obtenir le complexe $PVPH^+$-I_3^- ?

Nous allons à présent chercher à titrer le diiode total dans la Bétadine® commerciale. Le protocole est le suivant:
Dans un bécher de 100 mL, prélever un volume V_1 = 10,0 mL de solution de Bétadine® commerciale et titrer à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration molaire $c_2 = 5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1} (quelques gouttes d'empois d'amidon seront

ajoutées vers la fin du titrage). L'équivalence est obtenue pour un volume de solution aqueuse de thiosulfate de sodium égal à 16,4 mL.

26- Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? Ecrire l'équation de réaction du titrage réalisé. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K.

27- Quelle est la concentration molaire en diiode dans la solution commerciale de Bétadine® ?

28- En supposant que la Bétadine® contient exactement 10,0 g de PVP-I pour 100 mL de solution, estimer le nombre d'entités monomériques par molécule de diiode I_2.

29- Proposer un protocole expérimental permettant d'extraire sélectivement le diiode de la solution de Bétadine®.

Synthèse totale du (−)-FR182877

Le FR182877 a été isolé d'une souche de Streptomyces en 1998 par des scientifiques du laboratoire pharmaceutique japonais Fujisawa au cours d'un programme de criblage de nouveaux agents antimitotiques d'origine microbienne. Ce composé présente une activité antitumorale contre plusieurs types de lignées cellulaires cancéreuses comme MCF-7, A549 et HT-29.
*On s'intéresse dans ce problème à l'élaboration du **(−)**-FR182877, en particulier à la voie de synthèse proposée par l'équipe de David A. Evans de l'université d'Harvard et publiée dans la revue J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 13531.*
*L'analyse rétrosynthétique de **(−)**-FR182877 est présentée dans la figure ci-après.*

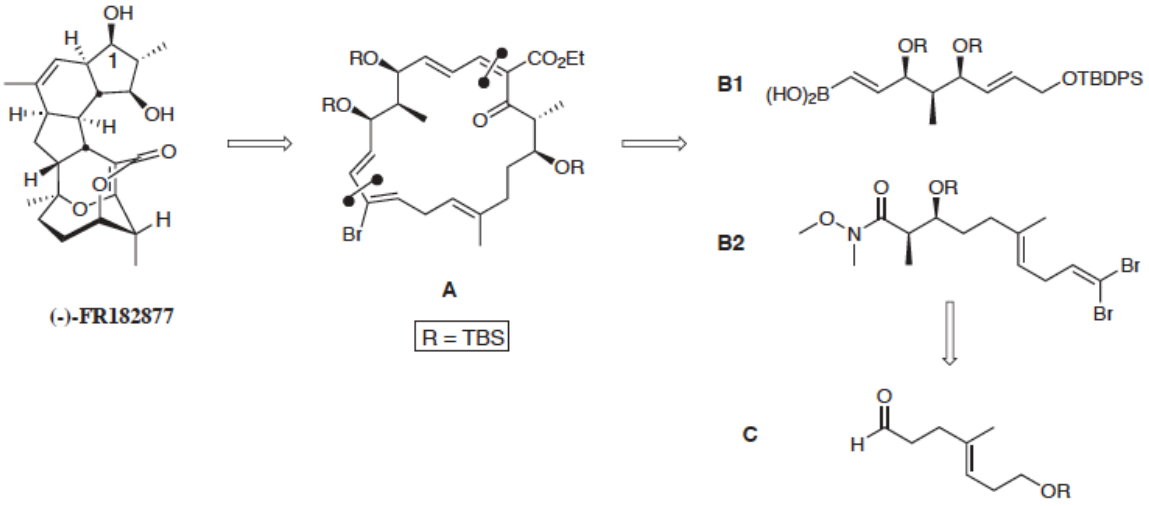


Figure 6: Analyse rétrosynthétique du ***(−)****-FR182877*

Le schéma rétrosynthétique fait apparaître un premier intermédiaire macrocyclique ***A****. Ce composé est issu des molécules* ***B1*** *et* ***B2****, elles-mêmes issues du composé* ***C****.*

A) Préliminaires.

30- La molécule de **(−)**-FR182877 (représentée sur la figure 6) est-elle chirale ? Justifier.

31- Que signifie (−) dans le nom de la molécule ? Comment peut-on mesurer expérimentalement la grandeur physique correspondante ?

32- Donner le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome de carbone numéroté **1** du **(−)**-FR182877 (cf figure 6), en détaillant le raisonnement.

B) Synthèse de **C**.

Nous considérons à présent la synthèse du précurseur ***C****.*
Le composé ***C*** *est préparé à partir du but-3-én-1-ol, noté* ***1****, selon la séquence représentée sur la figure 7.*

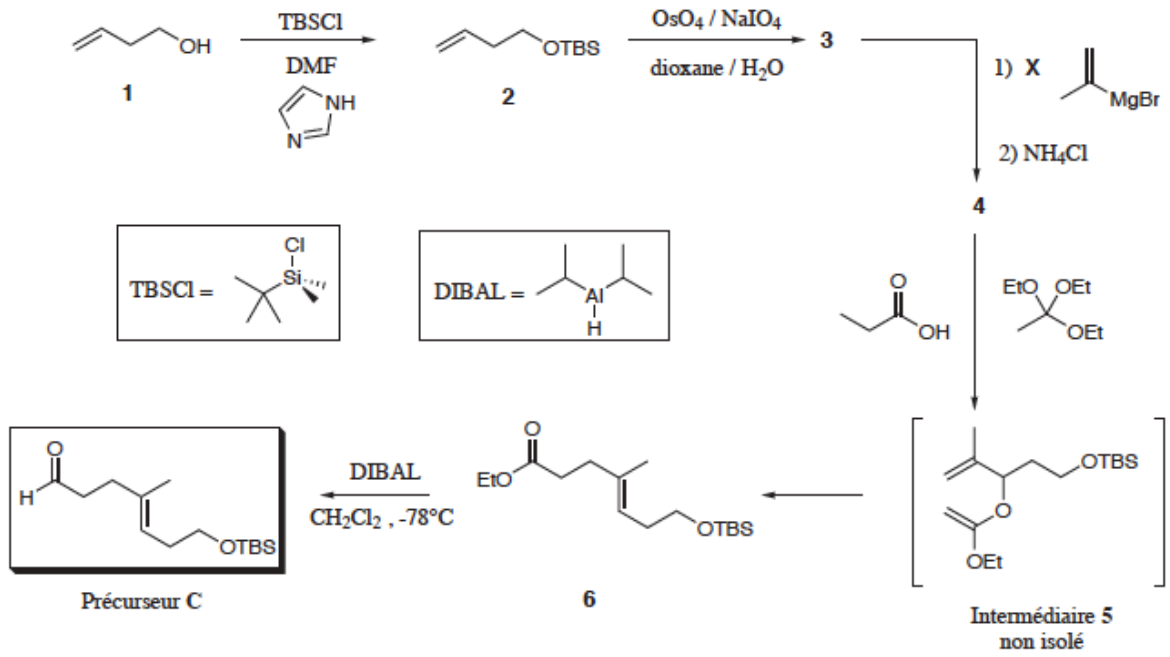


*Figure 7: Préparation de l'aldéhyde **C.***

*Le composé **2** est solubilisé dans un mélange d'eau et de dioxane. Celui-ci est traité, à la température $\theta = -20°C$, par du tétraoxyde d'osmium OsO_4. Lorsque la solution devient sombre, de l'iodate de sodium $NaIO_4$ est ajouté. Le milieu est laissé sous agitation à température ambiante. Après traitement le composé **3** est obtenu avec un rendement de 83%. Le spectre d'absorption IR du composé **3** présente une bande intense vers 1720 cm^{-1}.*
*A une solution de bromure d'isopropénylmagnésium (composé **X** sur la figure 7), sous une atmosphère d'argon et à une température $\theta = 0°C$, on ajoute goutte à goutte une solution du composé **3**. Le composé **4** est obtenu, après traitement, sous la forme d'une huile incolore. Ce composé est utilisé sans purification dans l'étape suivante. Le spectre d'absorption IR du composé **4** présente notamment une bande large vers 3400 cm^{-1}.*

33- Quel est l'intérêt du passage de **1** à **2** ? Proposer un autre réactif qui aurait permis de réaliser cette étape, en précisant les conditions expérimentales appropriées.

34- Donner la formule topologique de la molécule **3**.

35- Préciser la structure du composé **4**.

36- Pourquoi la synthèse a-t-elle été réalisée sous argon ?

37- Proposer un mécanisme schématique pour expliquer la formation de **4**. La transformation mise en jeu est-elle stéréosélective ? Justifier.

*L'huile obtenue à l'étape précédente est solubilisée dans du 1,1,1-triéthoxyéthane fraîchement distillé contenant une faible quantité d'acide propanoïque. Le mélange obtenu est chauffé à reflux pendant une heure. Après évaporation sous pression réduite, le composé **6** est isolé avec un rendement de 75% après chromatographie sur colonne.*

38- Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la transformation de **4** en **5**.

*La transformation de **5** en **6** est une transposition de CLAISEN. Cette transformation a fait l'objet de nombreuses études qui suggèrent un transfert d'électrons intramoléculaire au sein du composé **5**, conduisant à **6** via un état de transition cyclique à 6 centres, en conformation chaise. On supposera par ailleurs que cette transformation est sous contrôle cinétique.*

39- A l'aide des représentations de Lewis, schématiser les transferts électroniques conduisant de **5** à **6** en un seul acte élémentaire.

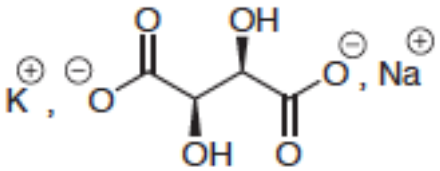
*Afin de simplifier l'étude, on ne s'intéresse dans la suite qu'à l'énantiomère (R) de **5**.*

40- Représenter les états de transition possibles sous forme chaise.

41- Indiquer la structure des composés issus des états de transition précédents. Par quelle relation de stéréochimie sont-ils reliés ?

42- Quel est le produit majoritaire ? Justifier.

*Le composé **6** en solution dans le dichlorométhane est traité à -78°C par un équivalent molaire d'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL-H). Un composé intermédiaire neutre noté **6'**, possédant 3 atomes d'oxygène et un atome d'aluminium, est obtenu. Une fois achevée l'addition de DIBAL-H, une solution aqueuse de sel de Seignette est ajoutée (tartrate de sodium et de potassium, figure ci-après).*



sel de Seignette

*La solution est agitée à température ambiante pendant 12 heures. Après purification, le précurseur **C**, dont le spectre RMN ^1H est présenté dans le tableau suivant, est obtenu avec un rendement de 97%. Le spectre IR fait apparaître notamment des bandes à σ = 2929 cm^{-1} et à σ = 1727 cm^{-1}.*

déplacement chimique δ en ppm	*multiplicité*	*intégration*	*J(Hz)*
9,76	*singulet*	*1*	
5,18	*triplet*	*1*	*7,6*
3,57	*triplet*	*2*	*7,3*
2,52	*triplet*	*2*	*7,3*
2,33	*triplet*	*2*	*7,3*
2,22	*doublet de triplets*	*2*	*7,3 ; 7,6*
1,64	*singulet*	*3*	
0,89	*singulet*	*9*	
0,05	*singulet*	*6*	

*spectre RMN ^1H du composé **C** enregistré à la fréquence de 500 MHz dans $CDCl_3$.*

43- Analyser la polarité de la liaison Al-H. En déduire le rôle de DIBAL-H.

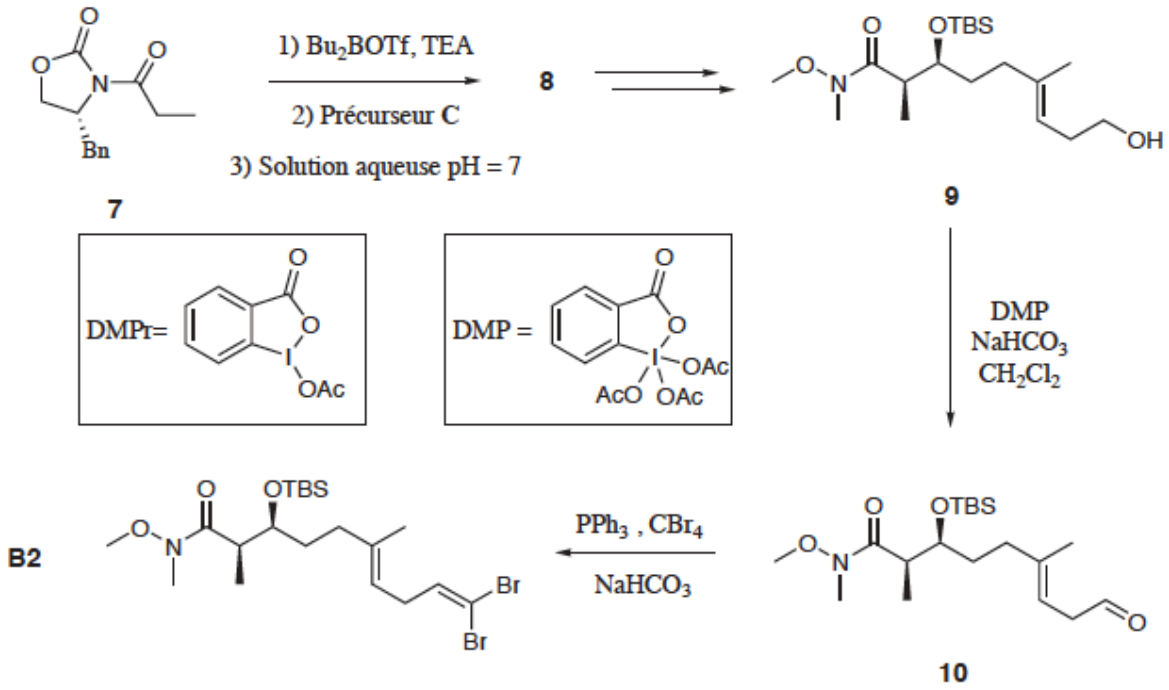
44- Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation de **6'**.

45- Quel peut être le rôle du sel de Seignette ?

46- Attribuer, dans la mesure du possible, les signaux de RMN aux noyaux qui en sont responsables et commenter leur multiplicité. Indiquer sur un schéma de la molécule les valeurs des déplacements chimiques des noyaux et des constantes de couplage entre noyaux.

C) Synthèse de **B2.**

*Par souci de simplification nous ne considérerons que **B2** et pas **B1**. Le fragment **B2** est préparé à partir du composé **C** selon la séquence suivante:*



*Le composé **7** est dissous dans du dichlorométhane. On y ajoute ensuite, à 0°C, du Bu_2BOTf, considéré comme un simple acide de Lewis, puis un excès de triéthylamine (TEA). La solution est ensuite refroidie à -78°C et le précurseur **C** est ajouté. Après hydrolyse par une solution tampon de pH=7 et purification, le composé **8** est obtenu, stéréoisomériquement pur avec un rendement de 88%. Le spectre d'absorption IR du composé **8** fait apparaître (entre autres) une bande vers 3500 cm^{-1}.*

47- Proposer un mécanisme pour la formation de **8**. Quel est le rôle de Bu_2BOTf ? On ne cherchera pas à interpréter la sélectivité observée.

48- Justifier l'ordre d'introduction des réactifs.

*Une suite de transformations non étudiées permet d'obtenir le composé **9**. Ce dernier est traité sous atmosphère inerte à 0°C par le périodinane de Dess-Martin (DMP). A l'issue de la réaction, le périodinane se trouve sous la forme DMPr. Après extraction, l'aldéhyde **10** est obtenu mais non purifié.*

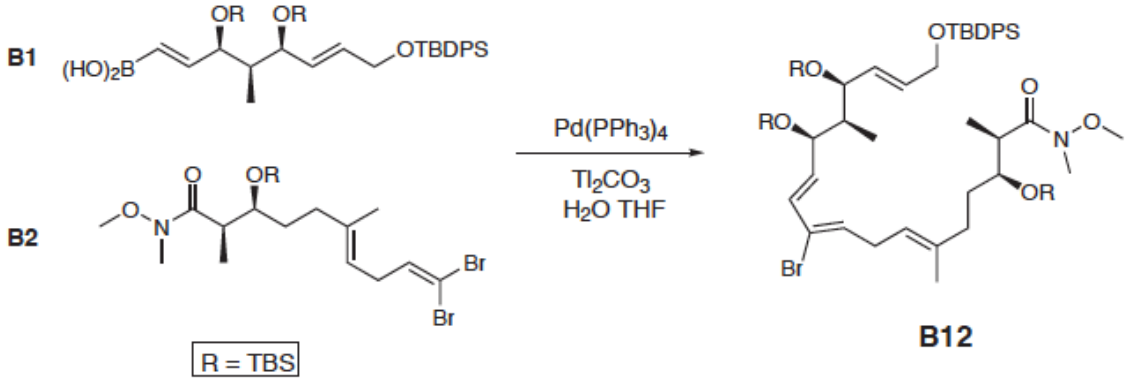
49- Déterminer le degré d'oxydation de l'iode dans le DMP et le DMPr.

50- En déduire le rôle joué par le périodinane de Dess-Martin.

51- Ecrire l'équation bilan de la réaction faisant passer de **9** à **10**.

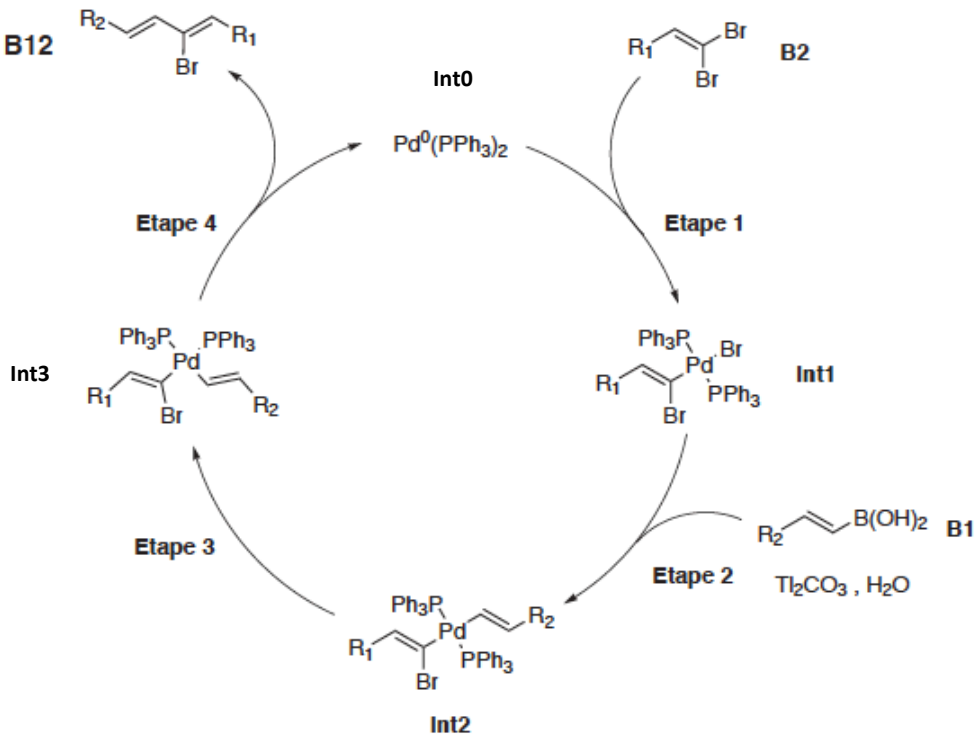
D) Synthèse de **A**.

*Les fragments **B1** et **B2** sont couplés à l'aide d'une réaction de Miyaura-Suzuki.*



*couplage de Miyaura-Suzuki des synthons **B1** et **B2**.*

Le cycle catalytique simplifié proposé pour cette transformation est présenté figure suivante:

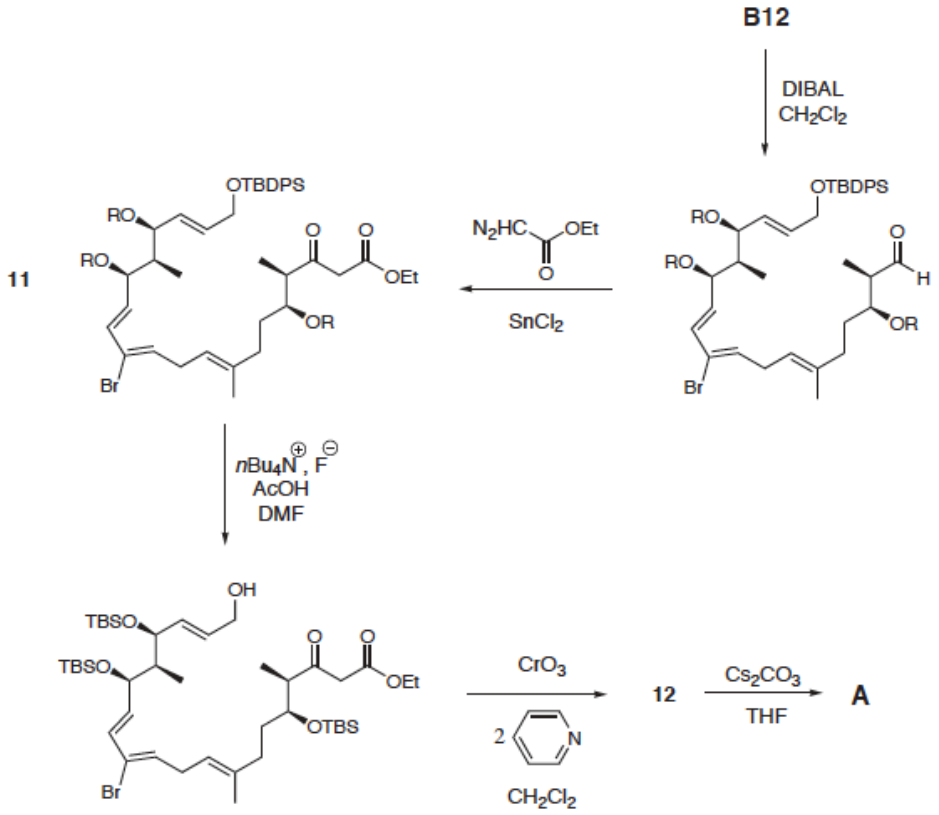


cycle catalytique simplifié de la réaction de couplage de Miyaura-Suzuki.

52- De quel type de catalyse s'agit-il ? Donner le degré d'oxydation du palladium dans les différents intermédiaires réactionnels notés **Int**. En déduire le nom des différentes étapes de ce cycle.

Tournez la page S.V.P.

La synthèse de A est présentée figure suivante:



*Synthèse de **A**.*

***B12** est réduit par le DIBAL-H, l'aldéhyde obtenu est alors ajouté à une solution de chlorure d'étain (en quantité catalytique) et de diazoacétate d'éthyle dans le dichlorométhane. On laisse agiter pendant deux heures. Après extraction et purification, on obtient le composé **11** avec un rendement de 70%.*

53- Ecrire les formules mésomères de la molécule de diazoacétate d'éthyle.

54- Proposer un mécanisme expliquant la formation de **11**. On précise que ce mécanisme se déroule en deux étapes et qu'un gaz se dégage au cours de la seconde. Préciser le rôle du dichlorure d'étain.

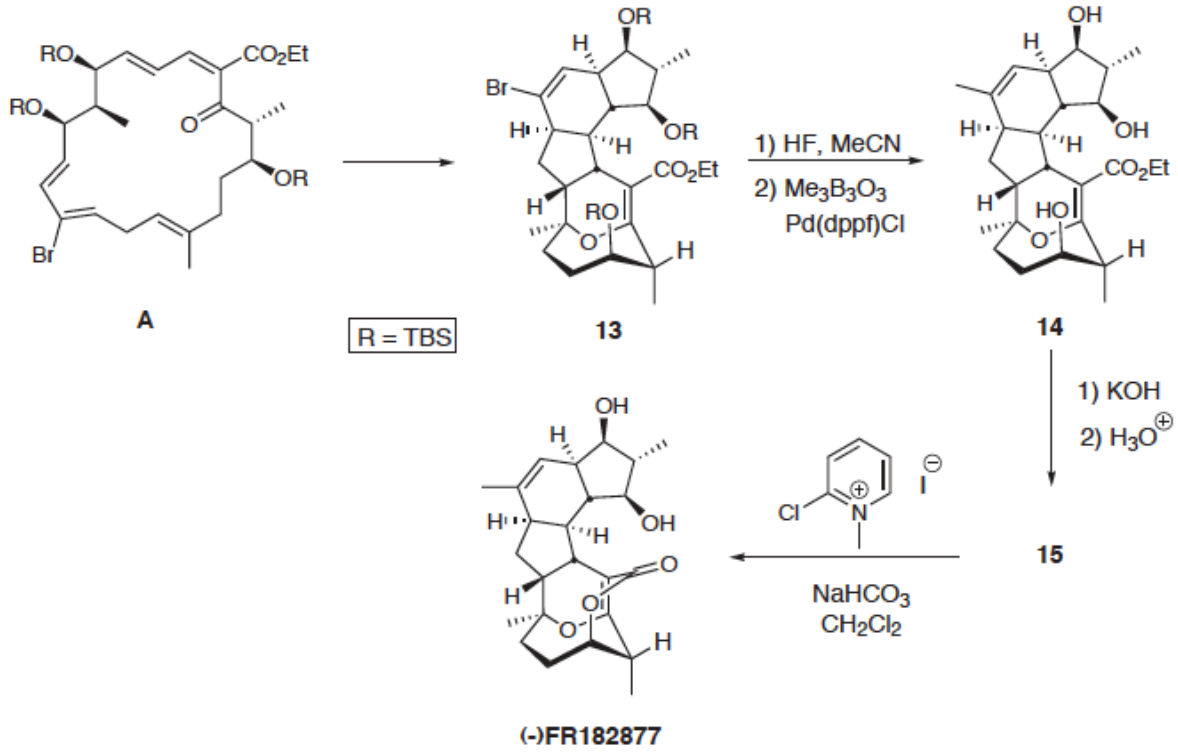
*La déprotection sélective de **11** suivie de l'oxydation par le réactif de Sarett permet d'obtenir l'aldéhyde **12**. Ce dernier est ensuite solubilisé dans une grande quantité de THF. Du carbonate de césium est alors ajouté. La solution est agitée pendant 5 heures puis on ajoute 1mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1}. Une fois le dégagement gazeux fini, la solution est lavée par de l'eau et de la saumure. La purification donne le composé **A** avec un rendement de 77%.*

55- Donner la structure de **12**.

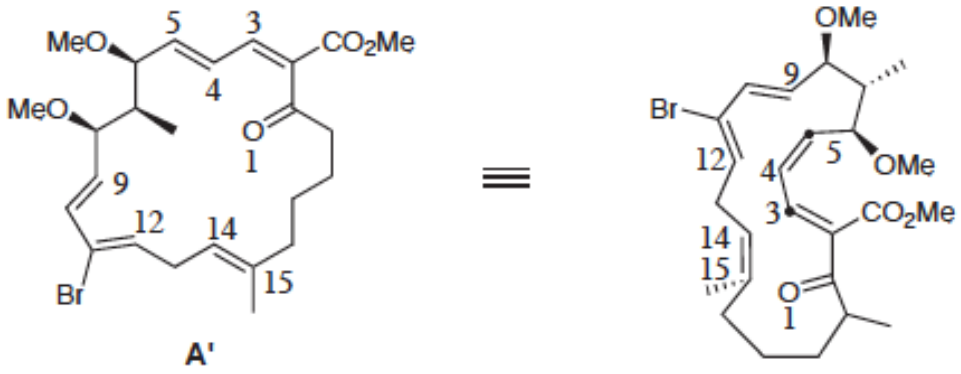
56- Proposer un mécanisme pour la transformation de **12** en **A**. Pourquoi travaille-t-on en milieu dilué ?

E) Synthèse du *(−)-FR182877.*

Le schéma synoptique de la synthèse de *(−)-FR182877* à partir de **A** est donné sur la figure suivante:



*Le composé **A** n'est pas isolable et se transforme spontanément en **13**. Cette transformation s'effectue en deux étapes successives. On modélise la transformation en considérant la molécule **A'** représentée ci-après. La tableau suivant rassemble les valeurs des coefficients a_{ij} des orbitales atomiques $(2p_z)_j$ des atomes de la molécule **A'** dans les orbitales frontières.*



*Modélisation de la transformation de **A** en **13***

HO		*BV*	
atome	a_{ij}	*atome*	a_{ij}
C9	*0,38*	*C5*	*0,51*
C12	*-0,48*	*C4*	*-0,26*
C14	*-0,07*	*C3*	*-0,56*
C15	*0,03*	*O1*	*-0,29*

*Coefficients de l'orbitale $(2p_z)_j$ sur les atomes numérotés dans les orbitales frontières du système π de la molécule **A'**.*

57- De quelle réaction s'agit-il ?

58- On admet que la réaction est sous contrôle orbitalaire. Identifier le cycle qui se forme le premier. Détailler le raisonnement.

59- Ce résultat était-il prévisible ? Justifier.

*Le composé **13** subit une suite de transformations non étudiées ici pour aboutir à **14**. Ce dernier composé est mis en présence d'hydroxyde de potassium dans le THF. Après hydrolyse, le composé **15** est isolé et utilisé sans purification dans l'étape suivante. **15** est solubilisé dans 2 mL de dichlorométhane puis on ajoute de l'hydrogénocarbonate. La solution est dégazée et on ajoute le réactif de Mukaiyama. Le mélange réactionnel est agité pendant 24h. Après purification, **(−)**-FR182877 est obtenu avec un rendement de 62%.*

60- Donner la structure de **15**.

61- Proposer un mécanisme pour la transformation de **14** à **15**.

62- Le réactif de Mukaiyama réagit avec un acide carboxylique RCOOH pour conduire à une paire d'ions. L'espèce chargée positivement a pour formule $RC_7O_2H_7N^+$. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation de cette espèce ionique.

63- Quel est le rôle du réactif de Mukaiyama ?

64- Proposer un mécanisme pour la dernière étape.

Données:

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Numéros atomiques : Z(H) = 1, Z(Be) = 4, Z(B) = 5, Z(C) = 6, Z(N) = 7, Z(O) = 8

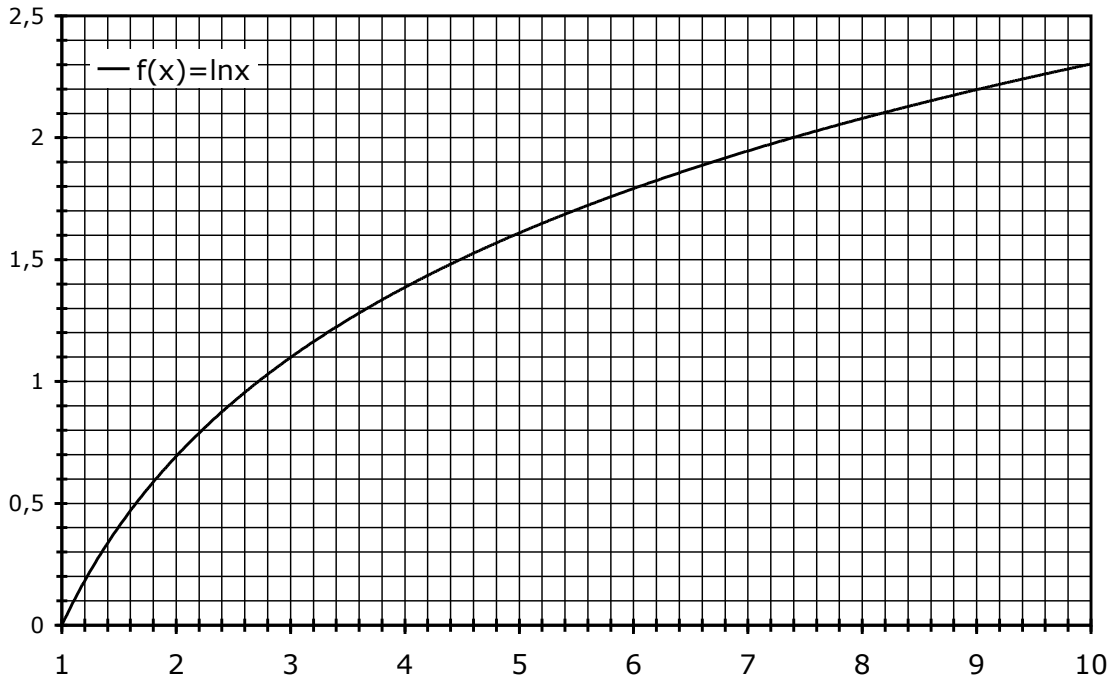
Masse volumique approchée de l'iodure de potassium KI : 3.10^3 kg.m^{-3}.

Electronégativité dans l'échelle de Pauling:

	H	C	O	Al	I
χ_P	2,20	2,55	3,44	1,61	2,66

Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K :

Couples	H_2O_2/H_2O	IO_3^-/I_2	I_2/I^-	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
$E°$ (V)	1,77	1,19	0,62	0,08



Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

Fin de l'énoncé
Fin de l'épreuve

Travailler les chapitres de ce sujet

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

Chapitres liés à ce sujet

- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Stéréochimie des molécules organiques
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Diagrammes potentiel-pH
- Titrages et dosages
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Interactions entre entités, solvants et propriétés physiques

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/mines/pc