Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2016, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- L'urée : A) Structure et B) Réaction de formation
- L'urée : C) Décomposition dans l'eau
- L'urée : D) Conversion électrolytique en dihydrogène
- L'urée : E) Reformage en phase vapeur
- Synthèse du (±)-2-thiocyanatonéopupukéanane : stéréochimie et cycloaddition
- Synthèse du (±)-2-thiocyanatonéopupukéanane : alkylation et fin de synthèse

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/2016/chimie

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

École des PONTS ParisTech,
ISAE-SUPAERO, ENSTA ParisTech,
TÉLÉCOM ParisTech, MINES ParisTech,
MINES Saint-Etienne, MINES Nancy,
TÉLÉCOM Bretagne, ENSAE ParisTech (Filière MP)

CONCOURS D'ADMISSION 2016

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC
Durée de l'épreuve : 4 heures

Sujet mis à disposition des concours :
Concours Commun TPE/EIVP, Concours Mines-Télécom, Concours Centrale-Supélec (Cycle international)

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

CHIMIE 2016 - Filière PC

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

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 21 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 deux parties indépendantes.

L'urée

L'urée est un composé organique de formule $(NH_2)_2CO$. L'urée est soluble dans l'eau, à hauteur de 119 grammes pour 100 grammes d'eau à 25 °C.
L'urée s'utilise jusqu'à des concentrations de 10 mol/L en tant que dénaturant de protéines car elle perturbe leurs liaisons non covalentes. Cette propriété peut être utilisée pour augmenter la solubilité de certaines protéines.

A) Structure

1- Donner la formule de Lewis de l'urée. Décrire les formes mésomères de l'urée.

2- Expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.

3- Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard, en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode.

4- Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_fH°(\text{urée(s)}) = -333{,}2\ \text{kJ.mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

B) Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.
La réaction de formation de l'urée s'écrit:

$$2NH_3(g) + CO_2(g) = OC(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$$

5- Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_rH°$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

6- Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_rS°$ à 298 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K ; 350K].

7- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G°$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_r G°$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 50°C. Déterminer la température d'inversion T_i, c'est-à-dire la température pour laquelle $\Delta_r G^0(T_i) = 0$.

8- Comment varie la constante de réaction en fonction de la température ? En déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

9- Comment varie le quotient de réaction en fonction de la pression totale ? En déduire l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres.

On part d'un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K.

10- Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement de la réaction x_e et de la pression totale P_{Tot} à l'équilibre. En déduire la pression initiale du mélange nécessaire pour obtenir un rendement de 90% (le rendement est défini par le rapport entre la quantité de produit réellement obtenue et la quantité maximale de produit possible).

C) Décomposition de l'urée dans l'eau

L'urée se décompose dans l'eau chaude selon le mécanisme global:

$$CO(NH_2)_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NCO^- + NH_4^+$$

$$NCO^- + 2H_3O^+ \xrightarrow{k_2} CO_2 + NH_4^+ + H_2O$$

Nous admettrons que dans les conditions étudiées toutes les espèces restent dissoutes en solution aqueuse et qu'il n'y a pas d'échange avec l'atmosphère.

11- Si cette dernière hypothèse n'était pas vérifiée, quel(s) gaz pourrai(en)t être produit(s) lors de la décomposition de l'urée ?

12- Donner la formule de Lewis du cyanate NCO^-

13- Proposer un mécanisme pour la formation du cyanate.

L'hypothèse que l'intermédiaire réactionnel ne soit pas le cyanate mais le carbamate d'ammonium, comme dans la réaction décrite en B), a été émise.

14- Proposer un mécanisme pour la décomposition de l'urée en passant par un intermédiaire carbamate.

15- Proposer un protocole permettant de trancher entre les deux hypothèses, sachant que le cyanate et le carbamate précipitent tous deux en présence d'un sel d'argent dissous.

On admet que l'approximation d'état quasi-stationnaire (AEQS) peut s'appliquer au cyanate.

16- Exprimer alors la vitesse de formation de CO_2 en fonction des concentrations en urée (qu'on notera u pour alléger l'écriture), en ammonium (notée n) et en H+ (notée h).

Dans un réacteur fermé, on chauffe 950 mL d'une solution de chlorure d'ammonium (de 0,5 à 1 mol/L) à une température d'étude de la décomposition de l'urée (entre 85°C et 100°C). On met en route une burette automatique qui permet de maintenir le pH à une valeur de consigne (entre 3,6 et 5,2) par ajout d'une solution concentrée de HCl. On introduit alors 50mL d'une solution d'urée (concentration voisine de 0,2 mol/L) préchauffée à une température où sa vitesse de décomposition est très faible, et on suit au cours du temps l'évolution du volume d'acide ajouté par la burette.

17- Montrer que ce protocole permet de considérer que u, n et h sont constantes dans l'expérience.

18- Exprimer alors la concentration en CO_2 dissous (notée c) en fonction de u,n et h et du temps t.

19- Sous quelle(s) forme(s) trouve-t-on CO_2 dissous dans les conditions de pH de l'expérience ? On admettra que les valeurs de pK_a à 25°C données en annexe n'ont pas beaucoup changé à la température de l'expérience. Montrer qu'on peut négliger l'existence de la base associée à l'ammonium dans les conditions expérimentales.

20- Exprimer la concentration en acide ajouté h_{aj} (c'est-à-dire la concentration qu'aurait eue l'acide ajouté dans le réacteur s'il n'avait pas été consommé) en fonction de la concentration en CO_2 dissous.

21- Expliquer comment on peut alors déterminer k_1 et le rapport k_{-1}/k_2.

D) Conversion électrolytique de l'urée en dihydrogène.

L'urée peut en principe servir de source d'hydrogène pour les piles à hydrogène[1]. L'urée présente dans l'urine ou les eaux usées peut être utilisée directement (bien que l'urée soit rapidement dégradée par des bactéries). La production d'hydrogène est ici envisagée par électrolyse d'une solution d'urée en milieu basique (5 mol/L KOH).
L'urée est oxydée à l'anode au potentiel standard de -0,46V (/ENH), il se dégage du diazote et du dioxyde de carbone qui en milieu basique se retrouve sous forme de carbonate. La réduction de l'eau en milieu basique a lieu à la cathode à un potentiel de -0,83V.

22- Ecrire les deux demi-équations et l'équation bilan. Quel est le principal avantage de ce système par rapport à l'électrolyse de l'eau ?

Des études ont montré que l'anode au nickel était un électrocatalyseur nettement supérieur aux métaux nobles comme le platine. En fait il se forme de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ en surface de l'électrode, qui s'oxyde de façon réversible en NiOOH. L'urée s'adsorbe très facilement sur ce dernier.

23- Citer une application où intervient ce même couple du nickel.

24- Ecrire la demi-réaction d'électro-oxydation de l'urée en faisant intervenir l'électrocatalyseur NiOOH, écrire la réaction qui permet de régénérer ce dernier.

25- L'électrolyse est effectuée avec une différence de potentiel de 1,5 V. En prenant un prix de l'électricité à 10 centimes le kWh, quel serait le prix du kilogramme de dihydrogène produit par électrolyse de l'urée si son rendement était de 100% ?

E) Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur

Outre l'électrolyse, on peut envisager de produire du dihydrogène à partir d'urée par reformage en phase vapeur avec de l'eau. Quelques années après avoir brillamment réussi vos concours, vous êtes devenu(e) ingénieur(e) et on vous demande de monter ce procédé. On vous fournit les documents suivants, provenant de l'article: V. Dupont et al, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 10260-10269. Nous reprenons la numérotation des figures originales, certaines figures ne sont pas reprises ici. Les auteurs étudient différents paramètres sur la réaction de reformage, dont la température, la pression, la formation de carbone solide sur le catalyseur, l'introduction de CaO(s), le rapport "steam to carbon S:C" qui correspond au rapport molaire eau/urée. Les auteurs calculent les grandeurs thermodynamiques d'intérêt et entre autres le "ΔH ratio" qui rapporte le coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par ce procédé au coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par la réaction de dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène, le procédé étant économiquement viable si ce rapport est inférieur à 1. Le séparateur décimal est noté par un point dans les documents suivants. On rappelle

[1] Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. Bryan K. Boggs, Rebecca L. King and Gerardine G. Botte ; Chem. Comm. 2009, 4859-4861

que "yield" se traduit par "rendement", dans l'article il correspond au rapport du nombre de moles de certains produits sur le nombre de moles d'urée, il peut donc être supérieur à 1 selon les nombres stoechiométriques impliqués.

Table 1 – Main reactions identified in the urea–water equilibrium system from composition of the equilibrium mixture and their (forward) reaction enthalpy at 298 K for the provided molar stoichiometry.

	Reaction	Stoichiometry (mol)	$\Delta H_{R,298K}$ (kJ)→
R1	Gaseous urea decomposition to CO→	$CO(NH_2)_{2,g} \rightarrow CO + 2H_2 + N_2$	125.0
R2	Methanation of CO→/←Steam methane reforming (SMR)	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O_g$	−206.2
R3	Water gas shift→/←Reverse WGS	$CO + H_2O_g \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	−41.2
R4	Ammonia synthesis→/←ammonia cracking	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	−91.9
R5	Gaseous urea decomposition to isocyanic acid→	$CO(NH_2)_{2,g} \rightarrow HCNO + NH_3$	87.9
R6	Boudouard reaction (disproportionation of CO)→	$2CO \rightarrow C_{(S)} + CO_2$	
		Graphitic $C_{(S)}$	−185.2
		Filamentous $C_{(S)}$	−166.7
		Amorphous $C_{(S)}$	−138.7
R7	Methanation of CO_2→/complete SMR	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O_g$	−165.0
R8	Carbonation of $CaO_{(S)}$→/←Decarbonation	$CaO_{(S)} + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_{3(S)}$	−177.3
R9	Hydration of $CaO_{(S)}$→/←Dehydration	$CaO_{(S)} + H_2O(g) \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(S)}$	108.2
R10	Carbonation of $Ca(OH)_2$→/←Decarbonation	$Ca(OH)_{2(S)} + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_{3(S)} + H_2O_g$	−69.1

Additional enthalpy data on phase change:
Sublimation of urea: ΔH_{354K} of $CO(NH_2)_{2,(S)} \rightarrow CO(NH_2)_{2,g}$ = 97.6 kJ/mol.
Vaporisation of water: ΔH_{298K} of $H_2O_{liq} \rightarrow H_2O_g$ = 44.0 kJ/mol.

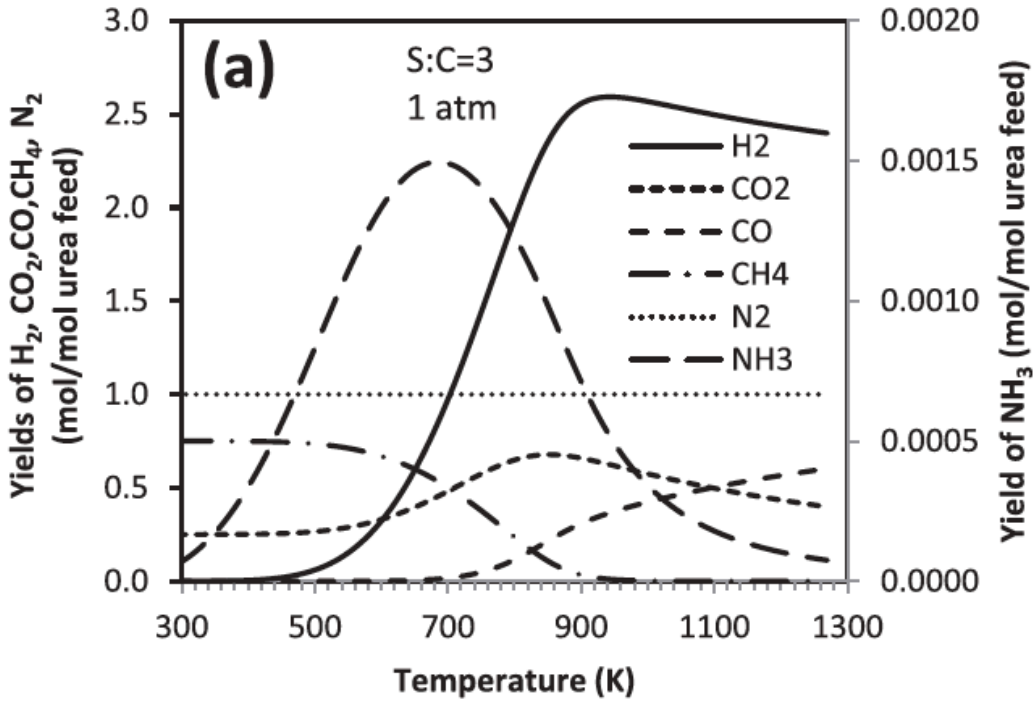


Fig. 1: rendement en différents produits en fonction de la température, en l'absence de CaO et sans considérer la formation de C(s).

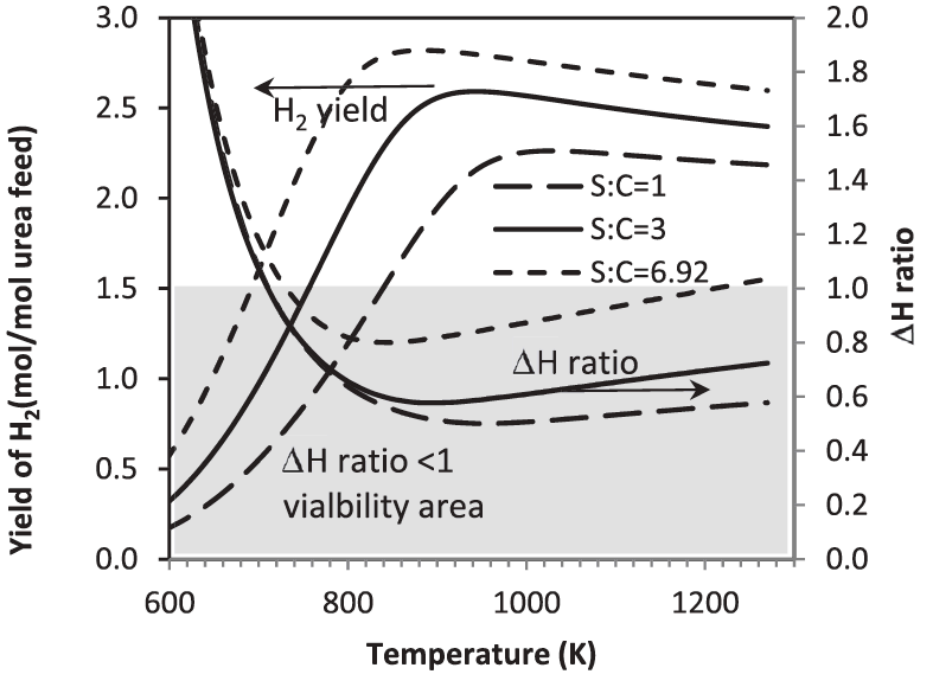


Fig. 2 – Effect of S:C ratio on H_2 yield and ΔH ratio with reaction temperature.

Tournez la page S.V.P.

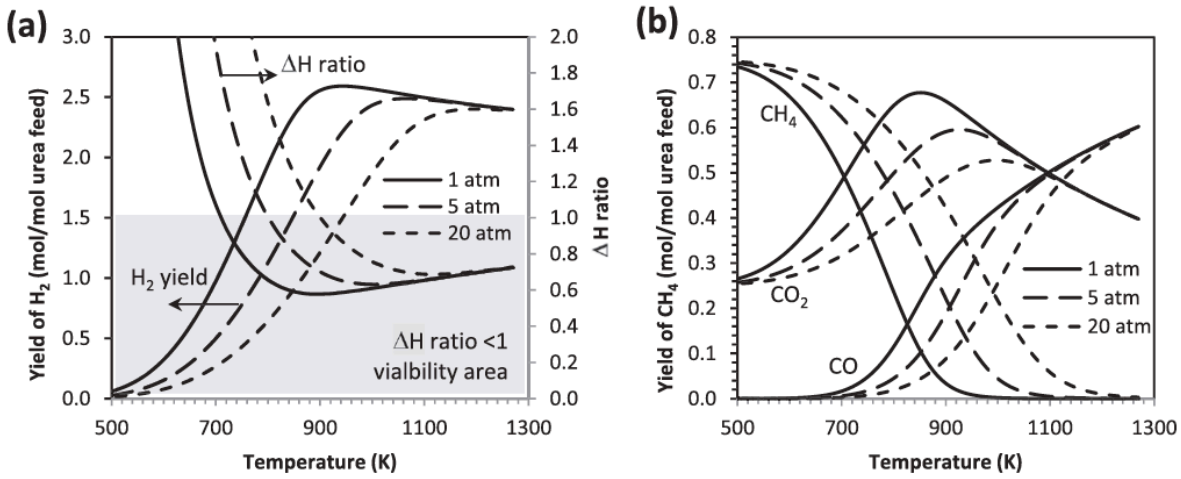


Fig. 6 – Effect of pressure on (a) H_2 yield and ΔH ratio (b) Carbon products yield for S:C = 3. Calculations performed without $CaO_{(S)}$ in the reactants, and without $C_{(S)}$ in the products.

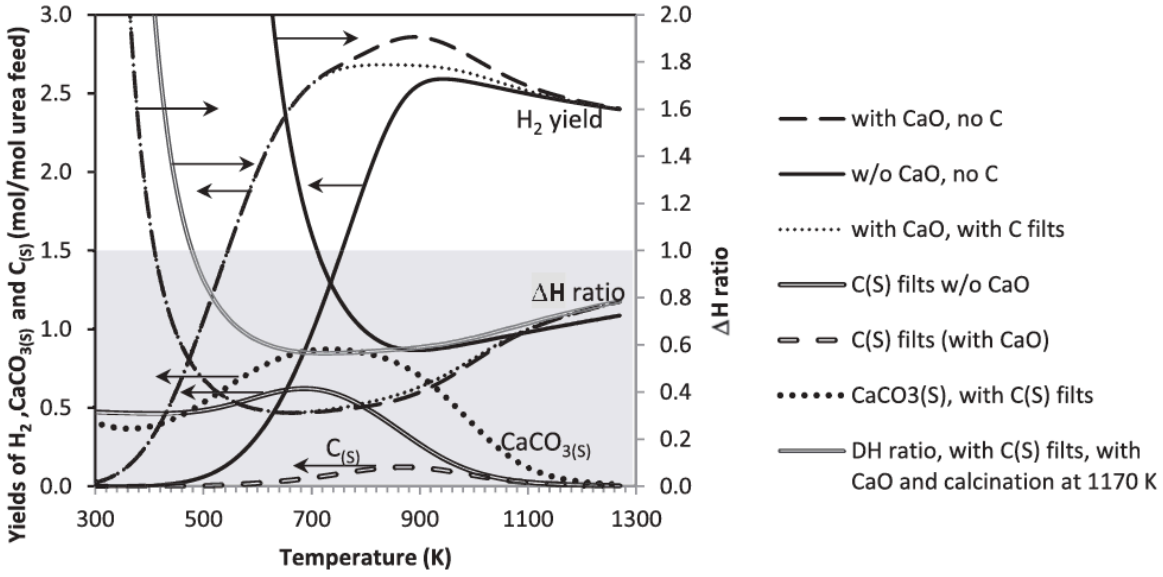


Fig. 7 – Effect of $CaO_{(S)}$ in the reactants (Ca:C = 1) on H_2 yield and ΔH ratio at S:C = 3, 1 atm. Calculations with and without filamentous $C_{(S)}$ in products.

Table 2 – Best equilibrium outputs (minimum ΔH_{total} and ΔH ratio, maximum H_2 yield and maximum H_2 purity in the dry gas) at their respective temperatures, for S:C of 1, 3 and 6.92 at 1 atm and without $C_{(s)}$ in the products. 'no calcin./with calcin.' mean calculations not including/including $CaCO_3$ regeneration to CaO at 1170 K respectively.

S:C ratio	Conditions	Min ΔH_{total} (kJ/mol H_2)	@T (K)	Min ΔH ratio	@T (K)	Max H_2 yield (mol H_2/mol urea feed)	@T (K)	Max H_2 purity (%)	@T (K)
1	Without CaO	158.0	940	0.50	950	2.26	1030	53.1	1030
1	With CaO, no calcin.	111.8[a]	940	0.35[a]	940	2.45	970	63.6	860
1	With CaO, with calcin.	147.6	690	0.49	710	2.45	970	63.6	860
3	Without CaO	180.4	880	0.58	890	2.59	940	56.4	940
3	With CaO, no calcin.	94.0	660	0.31	660	2.86	890	71.6	810
3	With CaO, with calcin.	173.0	720	0.56	850	2.86	890	71.6	810
6.92	Without CaO	248.1	840	0.80	850	2.82	880	58.5	880
6.92	With CaO, no calcin.	168.1	650	0.56	670	2.97	840	73.5	760
6.92	With CaO, with calcin.	244.4	700	0.80	770	2.97	840	73.5	760

a This condition had ΔH_{total} monotonically increasing with temperature (no minimum), the value entered in the table corresponds to the ΔH_{total} with CaO not including regeneration, at the temperature of the minimum ΔH_{total} without CaO.

26- Quelle réaction globale souhaite-t-on faire dans ce procédé ?

27- Quelles sont les réactions que l'on souhaite éviter ? Justifier.

28- Expliquer l'effet du rapport S:C sur le rendement en dihydrogène et "ΔH ratio" à une température donnée.

29- Expliquer l'allure des courbes des figures 6(a) et (b).

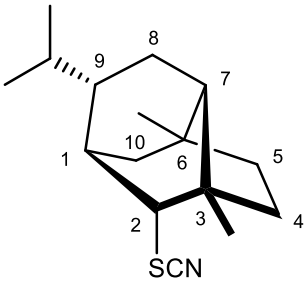
30- Expliquer l'allure de la courbe de rendement en dihydrogène en fonction de la température de la figure 1.

31- Quel est l'effet d'ajout de CaO(s) dans le procédé ? Expliquer.

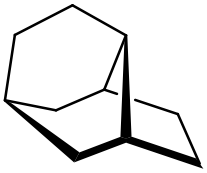
32- Finalement, quelles conditions choisiriez-vous pour le procédé ? Justifier vos choix en fonction de critères prioritaires, de compromis éventuels et d'hypothèses sur certains coûts.

Synthèse du (±)-2-thiocyanato*neo*pupukeanane

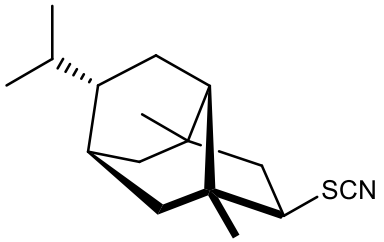
Le (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane et le (-)-4-thiocyanatoneopupukeanane sont des composés qui ont été isolés en 1991 à partir d'éponges de la région d'Okinawa (Japon) et de Pohnpei (Micronésie).
Les thiocyanatoneopupukeananes sont intéressants à plus d'un titre. D'une part, certains de ces composés ont montré une activité sélective contre des tumeurs solides. D'autre part, les composés naturels comportant le groupe thiocyanato –SCN sont extrêmement rares. Enfin, de par leur motif isotwistane remarquable, ces molécules sont des cibles synthétiques intéressantes.



(-)-2-thiocyanatoneopupukeanane



isotwistane



(-)-4-thiocyanatoneopupukeanane

*Ce problème est adapté des publications T. Uyera et al., Tetrahedron Lett., 2001, **42**, 699-702 et A. Srikrishna et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, 3191-3193.*

33- Quelle est la relation d'isomérie entre les molécules de (-)-2-thiocyanato*neo*pupukeanane et de (-)-4-thiocyanato*neo*pupukeanane? Justifier.

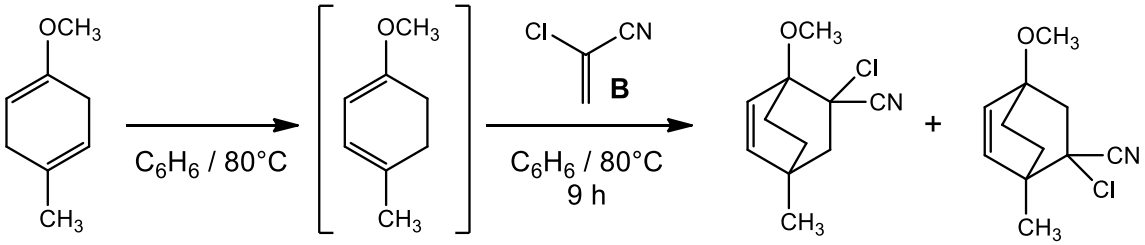
34- Que signifie le symbole (-) dans (-)-2-thiocyanato*neo*pupukeanane ?

35- Quels sont les atomes de carbones asymétriques de la molécule de (-)-2-thiocyanato*neo*pupukeanane ?

36- Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique R ou S de l'atome de carbone 2 de la molécule de (-)-2-thiocyanato*neo*pupukeanane.

Synthèse du (±)-2-thiocyanatoneopupukeanane

*Dans du benzène, on introduit du 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,4-diène **A** et du 2-chloroacrylonitrile **B**, puis le milieu est porté au reflux pendant 9h. Dans le milieu réactionnel, **A** s'isomérise facilement en 1-méthoxy-4-méthylcyclohexa-1,3-diène **A'** qui réagit ensuite avec **B** pour donner **C** et **C'** avec un rendement global de 72%.*



A **A'** **C** **C'**

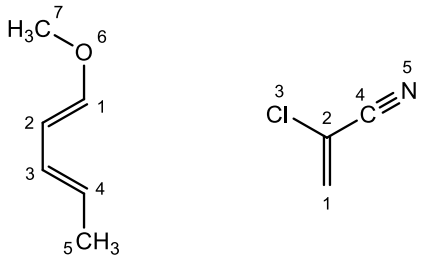
37- Comment s'appelle la réaction qui se produit entre **A'** et **B** ?

38- Pourquoi l'isomérisation de **A** en **A'** est-elle qualifiée de "facile" ?

*Expérimentalement, on observe que la réaction précédente est très fortement régiosélective puisque dans le mélange final, on a plus de 99,9% de **C** et moins de 0,1% de **C'**.*

39- A l'aide du Document 1 ci-dessous, proposer une explication au fait qu'on obtient plus de **C** que de **C'**. On détaillera soigneusement la démarche suivie, notamment pour le décompte des électrons des systèmes π et la détermination des orbitales HO et BV.

Document 1 : *On suppose que la réaction entre **A'** et **B** est analogue à la réaction « modèle » entre **A''**, de structure voisine de **A'**, et **B** (**A''** et **B** sont représentés ci-dessous). On suppose également que ces deux réactions (entre **A'** et **B** d'une part, et entre **A''** et **B** d'autre part) sont sous contrôle orbitalaire donc sous contrôle cinétique.*



A" **B**

*Les orbitales moléculaires Ψ_i des systèmes π de **A''** et **B**, obtenues par la méthode « Hückel simple », sont détaillées dans les Tableaux 1 et 2 ci-dessous. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques $(2p_z)_j$ des atomes de chaque molécule, notées Φ_j.*

*Dans une molécule de **A''**, chaque groupe méthyle est considéré comme un hétéro-atome apportant deux électrons au système π, engagés dans la structure électronique par une seule « orbitale atomique ». L'atome d'oxygène intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π.*

*Dans une molécule de **B**, l'atome de chlore intervient par une paire libre, il apporte donc deux électrons au système π. De plus, les atomes de carbone et d'azote du groupe –C≡N apportent chacun un électron au système π.*

α représente l'intégrale coulombienne pour un atome de carbone, β l'intégrale de résonance pour une liaison carbone-carbone (on précise que $\alpha < 0$ et $\beta < 0$). Le coefficient c_{ij} représente le coefficient de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome numéroté j dans l'orbitale moléculaire Ψ_i.

Tableau 1 – Orbitales moléculaires de A''

		Coefficient c_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ''_i						
	Énergie	*atome 1*	*atome 2*	*atome 3*	*atome 4*	*atome 5*	*atome 6*	*atome 7*
Ψ''_1	$\alpha + 2{,}89\beta$	*-0,24*	*-0,10*	*-0,04*	*-0,02*	*-0,01*	*-0,76*	*-0,59*
Ψ''_2	$\alpha + 2{,}29\beta$	*-0,04*	*-0,11*	*-0,21*	*-0,37*	*-0,90*	*0,02*	*0,05*
Ψ''_3	$\alpha + 1{,}67\beta$	*-0,40*	*-0,43*	*-0,32*	*-0,10*	*0,21*	*-0,30*	*0,64*
Ψ''_4	$\alpha + 1{,}31\beta$	*-0,04*	*-0,42*	*-0,51*	*-0,25*	*0,26*	*0,46*	*-0,47*
Ψ''_5	$\alpha + 0{,}36\beta$	*-0,51*	*-0,41*	*0,36*	*0,54*	*-0,23*	*0,28*	*-0,12*
Ψ''_6	$\alpha - 0{,}77\beta$	*0,60*	*-0,32*	*-0,35*	*0,59*	*-0,15*	*-0,18*	*0,05*
Ψ''_7	$\alpha - 1{,}66\beta$	*-0,40*	*0,59*	*-0,58*	*0,38*	*-0,07*	*0,09*	*-0,02*

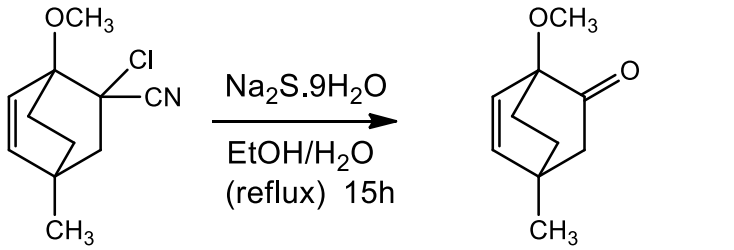
Tableau 2 – Orbitales moléculaires de B

		Coefficient a_{ij} de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i				
	Énergie	*atome 1*	*atome 2*	*atome 3*	*atome 4*	*atome 5*
Ψ_1	$\alpha + 2{,}16\beta$	*0,16*	*0,35*	*0,88*	*0,24*	*0,16*
Ψ_2	$\alpha + 1{,}67\beta$	*-0,22*	*-0,37*	*0,45*	*-0,57*	*-0,54*
Ψ_3	$\alpha + 0{,}80\beta$	*-0,62*	*-0,50*	*0,17*	*0,15*	*0,57*
Ψ_4	$\alpha - 0{,}51\beta$	*-0,63*	*0,32*	*-0,05*	*0,48*	*-0,52*
Ψ_5	$\alpha - 1{,}61\beta$	*0,39*	*-0,63*	*0,07*	*0,60*	*-0,31*

40- Les produits **C** et **C'** comprennent en fait chacun 4 stéréoisomères: représenter les 4 stéréoisomères obtenus pour **C** en expliquant leur formation.

41- Le mélange correspondant à **C** est-il optiquement actif ? Justifier.

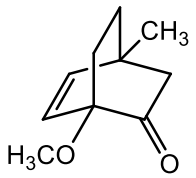
*Lors de l'hydrolyse basique de **C**, on observe que le motif chloronitrile est converti en groupe carbonyle (le détail de cette réaction n'est pas étudié ici): on obtient ainsi **D** sous forme d'un mélange racémique avec un rendement de 75%.*



C **D** (racémique)

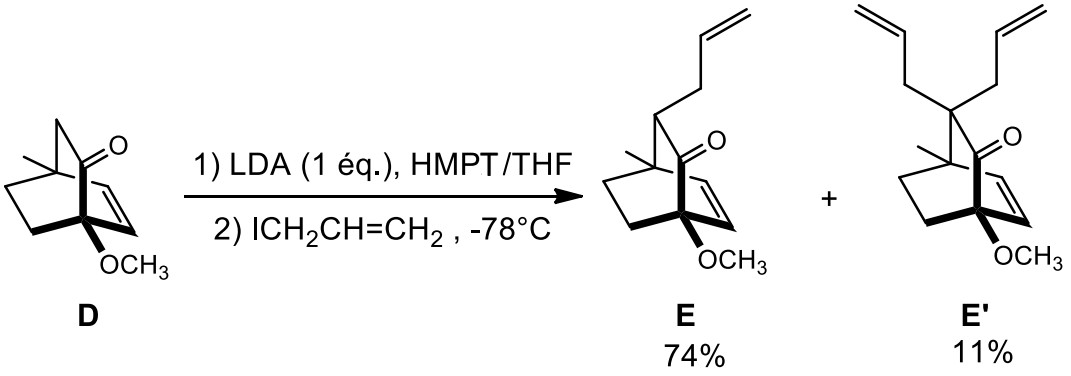
42- Analyser le spectre RMN de **D** ci-dessous et attribuer chaque signal au(x) noyau(x) qui en est (sont) responsable(s).

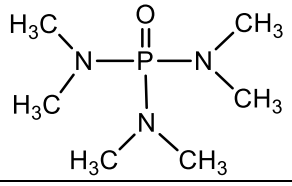
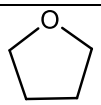
Spectre RMN ^{1}H du composé D : (s = singulet, d = doublet, m = multiplet)

Déplacement chimique δ / ppm	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage J / Hz	
1,27	3H	s	-	
1,35-2,20	6H	m	-	
3,45	3H	s	-	
6,05	1H	d	8,6	
6,22	1H	d	8,6	

D

*Dans la suite de la synthèse, par commodité de lecture, on ne représentera qu'un seul énantiomère pour les composés suivants (**E**, **E'**, **F**, etc .) qui sont tous racémiques.*
*On ajoute un équivalent de diisopropylamidure de lithium (LDA) à la cétone **D** en solution dans un mélange tétrahydrofurane (THF) / hexaméthylphosphoramide (HMPT) puis un équivalent de 3-iodopropène à -78°C suivi du réchauffement jusqu'à température ambiante. On obtient la cétone allylée **E** avec un rendement de 74% ainsi que la cétone bis-allylée **E'** avec un rendement de 11%.*



Solvant	Structure	T_{fus} / °C sous 1bar	T_{vap}/ °C sous 1bar	Moment dipolaire μ / D à 25°C
HMPT		7,20	235	5,54
THF		-108,4	66,0	1,75

Définition du Debye : $1D = 3{,}336\times10^{30} C.m$

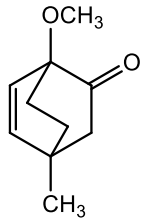
43- À quelle catégorie de solvants le THF et le HMPT appartiennent-ils ?

44- Pourquoi n'est-il pas possible de faire la réaction ci-dessus **D** → **E** + **E'** en utilisant le HMPT comme seul solvant ?

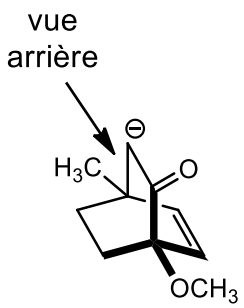
45- Le moment dipolaire du HMPT est particulièrement grand ($\mu = 5{,}54$ D). Proposer une explication.

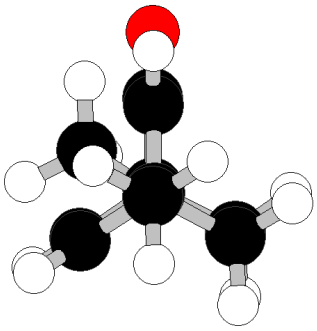
46- Proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation des composés **E** et **E'**. On pourra utiliser une représentation plane telle que celle donnée ci-après pour **D**.

D

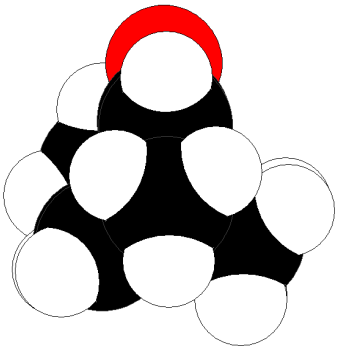


47- À l'aide des représentations de l'anion issu de **D** ci-après, proposer une explication au fait que **E** est le composé majoritaire par rapport à son stéréoisomère **F** dont il est question par la suite.





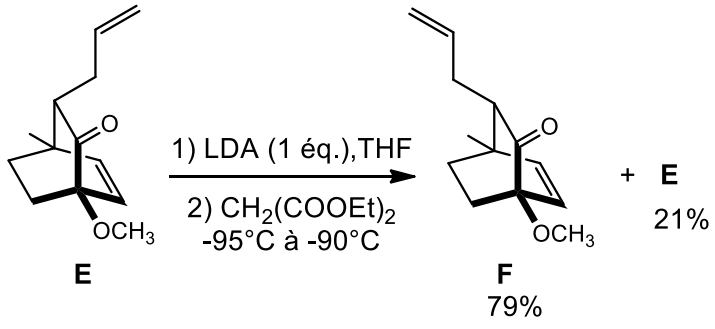
Vue arrière en représentation type « modèle moléculaire »



Vue arrière en représentation type « sphères de Van der Waals »

Légende : sphères blanches = atomes d'hydrogène, sphères noires = atomes de carbone, sphères grises = atomes d'oxygène

*Pour préparer la cétone allylée **F**, stéréoisomère de **E**, on forme l'énolate de lithium à partir de **E**, avec un équivalent de LDA, puis on le fait réagir avec du malonate de diéthyle $CH_2(COOEt)_2$ dans le THF entre -95 et -90°C. On obtient un mélange composé de 79% de **F** et 21% de **E**.*



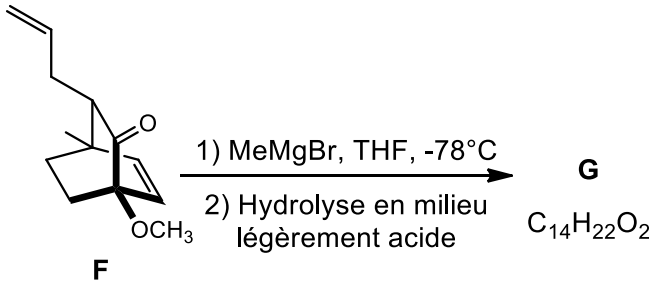
E **F** 79%

48- Cette réaction est-elle sous contrôle cinétique ou sous contrôle thermodynamique ? Justifier.

49- **E** est l'acide d'un couple acidobasique de $pK_a = 20$ et le malonate de diéthyle est l'acide d'un couple acidobasique de $pK_a = 13$. Comment peut-on expliquer une telle différence de pK_a ?

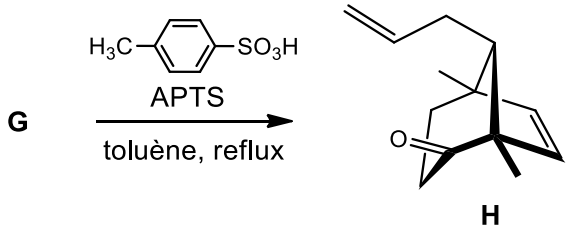
50- Comment expliquer que dans ces conditions **F** est le produit majoritaire ?

*La cétone **F** réagit avec du bromure de méthylmagnésium dans le THF à -78°C et on obtient comme produit majoritaire l'alcool **G** avec un rendement de 76% à partir de **E**.*



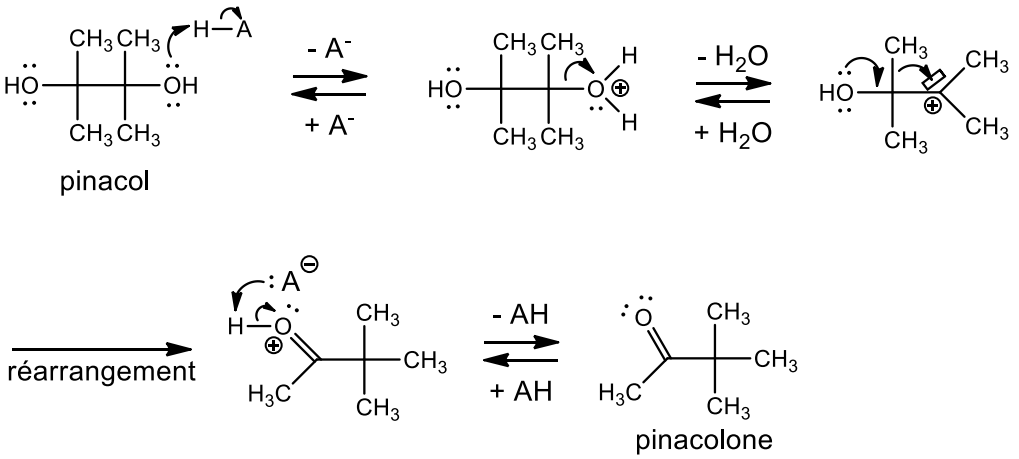
51- Donner la structure de l'alcool **G** .

*Le composé G est dissous dans du toluène et mis au reflux pendant 1,5h avec une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique ou APTS (0,3 éq.). Un réarrangement de type « pinacolique » de **G** donne **H**, un des intermédiaires clés pour cette synthèse, avec un rendement de 96%.*

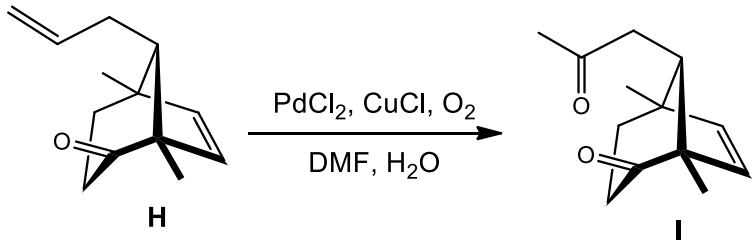


52- En vous aidant du document 2 suivant, proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **G** à **H**.

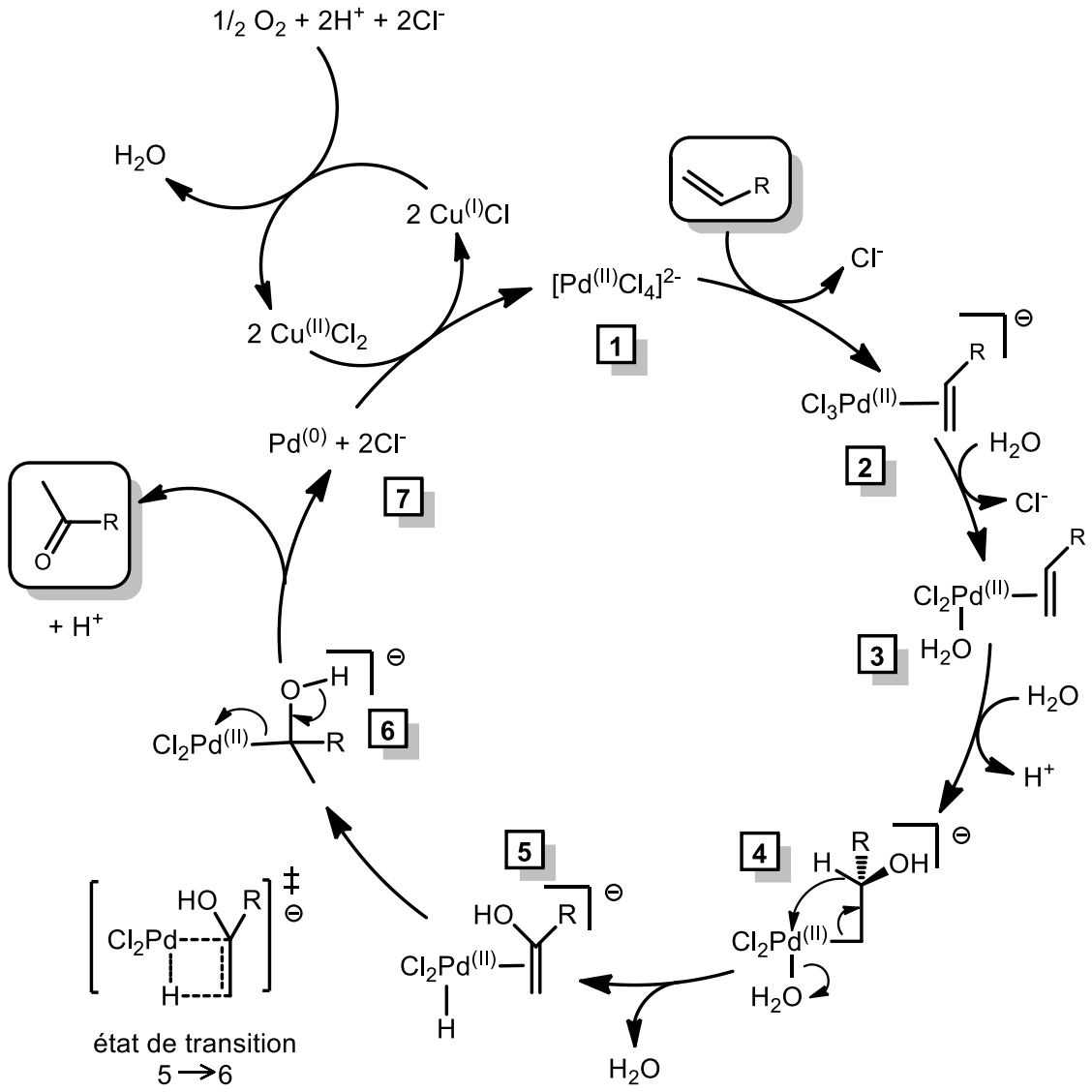
Document 2 *: Mécanisme du réarrangement appelé « pinacolique » en milieu acide dans le cas du pinacol (ou 2,3-diméthyl-2,3-diol). A-H désigne ici un acide de Brønsted.*



L'oléfine terminale de ***H*** *est transformée en la cétone méthylée de* ***I*** *avec un rendement de 93% par une oxydation catalytique de Wacker-Tsuji (traitement avec du chlorure de palladium (II) en quantité catalytique, du chlorure de cuivre (I) et du dioxygène dans le DMF aqueux).*



On admettra, que dans le milieu réactionnel, le $PdCl_2$ initial est intégralement converti en $PdCl_4^{2-}$ dès le début de la réaction. On fournit dans le document 3 suivant la description du cycle catalytique de l'oxydation de Wacker-Tsuji.



document 3

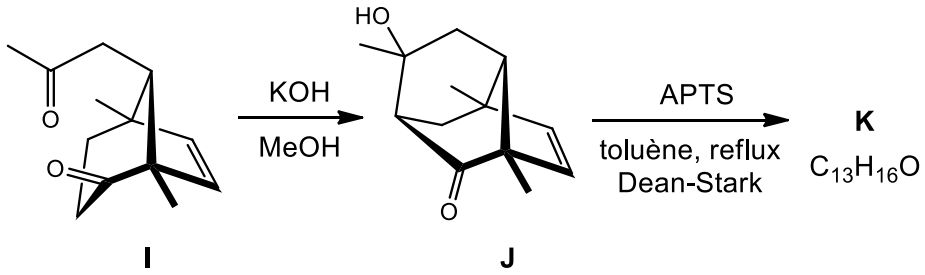
53- Quelle espèce est le catalyseur de l'oxydation de Wacker-Tsuji ? Justifier.

54- À quels types de réactions appartiennent les étapes **1** → **2**, **2** → **3**, **5** → **6** et **6** → **7** ?

55- Établir l'équation de la réaction (**H** à **I**) à partir du cycle catalytique fourni. On pourra utiliser les notations simplifiées R-CH=CH_2 pour **H** et R-CO-CH_3 pour **I**.

***I** est ensuite traité par KOH (4 équivalents) dans le méthanol à température ambiante pendant 1h. Le composé **J** formé est mis ensuite à réagir dans le toluène à reflux avec de l'acide paratoluènesulfonique ou APTS (0,5 équivalent) dans un montage contenant*

*l'appareil de Dean-Stark. On obtient la diénone tricyclique **K** avec un rendement de 68% à partir de **I**.*

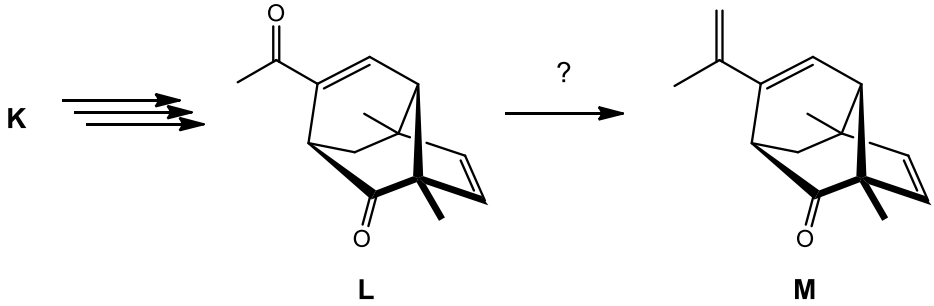


56- Proposer un mécanisme pour expliquer la transformation de **I** en **J**.

57- Donner la structure du composé **K**.

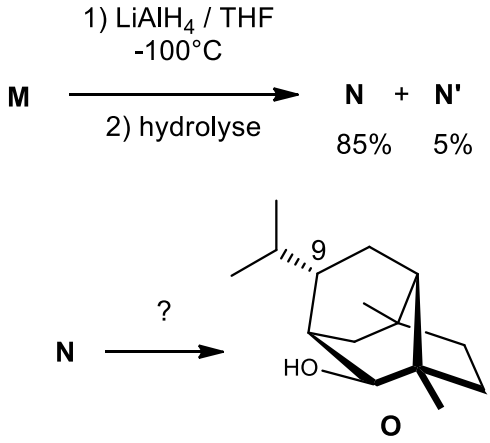
58- Proposer un mécanisme pour la transformation de **J** en **K** en précisant l'intérêt de l'utilisation d'un montage contenant un appareil de Dean-Stark.

*Le composé **K** est ensuite transformé en **L** à l'aide d'une suite de réactions non étudiées ici. Le composé **L** est ensuite transformé en **M**.*



59- Proposer des réactifs et des conditions expérimentales pour passer de **L** à **M**. Comment peut-on expliquer qu'il est possible de ne convertir en alcène qu'un seul des deux groupes carbonyle de **L** pour obtenir **M** comme composé majoritaire ?

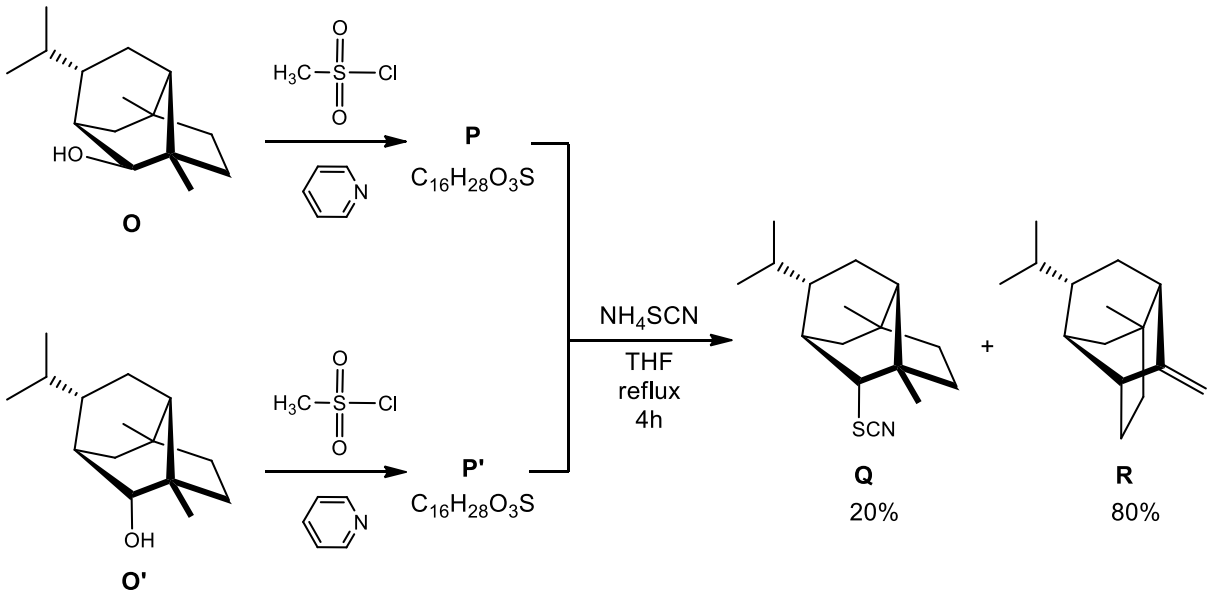
*La réduction de **M** par $LiAlH_4$ dans le THF à -100°C donne deux alcools stéréoisomères **N** et **N'** avec des rendements respectifs de 85% et 5% (la réaction donne d'autres produits que nous ne considérerons pas). Le composé **N** est ensuite transformé en **O**.*



60- Donner la structure des composés **N** et **N'**.

61- Proposer des conditions expérimentales pour transformer **N** en **O**. La justification de la stéréochimie au niveau de l'atome de carbone n°9 de **O** n'est pas demandée.

*Le composé **O** réagit ensuite avec du chlorure de mésyle (= chlorure de méthanesulfonyle) en présence de pyridine : un composé **P** de formule brute $C_{16}H_{28}O_3S$ est obtenu. L'ajout au composé **P** de thiocyanate d'ammonium donne un mélange composé de (±)-2-thiocyanatoneopupukeanane **Q** et de composé **R** en proportions 1 : 4 (rendement global de 75% à partir de **O**). En appliquant la même séquence réactionnelle au composé **O'**, stéréoisomère de **O**, on obtient le même mélange de produits que précédemment : 20% de **Q** et 80% de **R**.*



62- Donner la structure des composés **P** et **P'**. Quel est l'intérêt de cette étape ?

63- Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation des composés **Q** et **R**, compatible avec les résultats expérimentaux.

Données:

Numéros atomiques : $C\ (Z = 6)$, $N\ (Z = 7)$, $O\ (Z = 8)$, $P\ (Z = 15)$

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 : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Constante de Faraday : 96500 C
Volume molaire dans les conditions du problème: V_m = 24 L.mol^{-1}
Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_s H°(C_{(gr)})$ = 720 kJ.mol^{-1}

Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_s H°(\text{urée}_{(s)})$ = 110 kJ.mol^{-1}

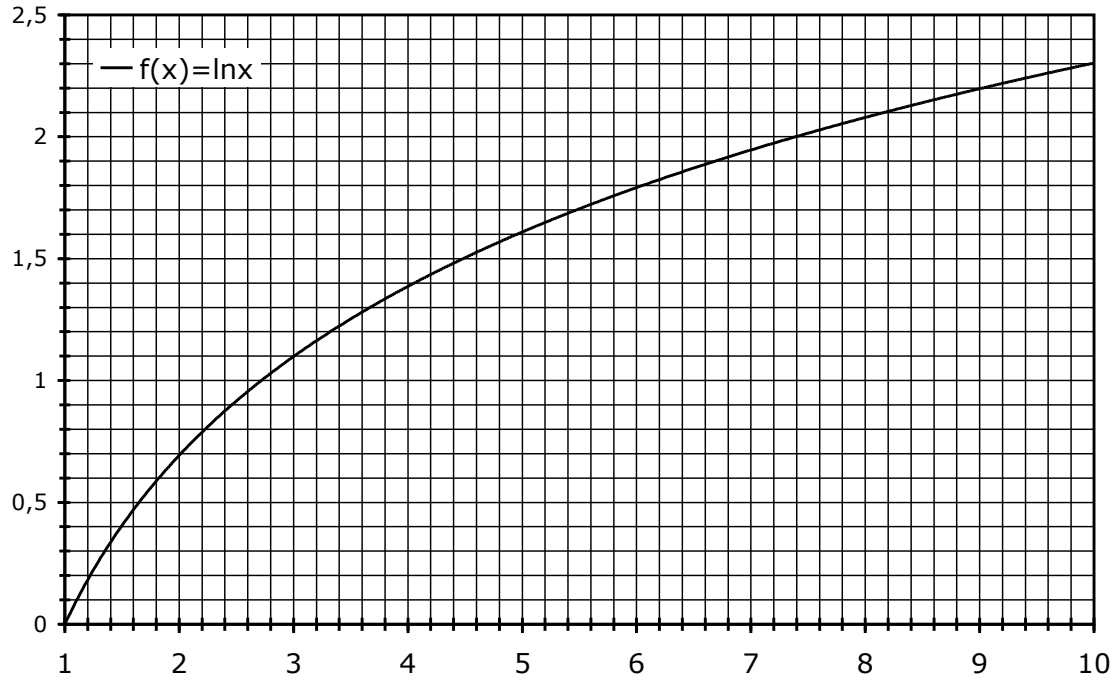
Liaison	H – H	C – N	N – H	C = O	O = O	N ≡N
Enthalpies de dissociation Δ° (en kJ.mol^{-1})	431	293	389	735	494	946

	$NH_{3(g)}$	**$CO_{2(g)}$**	**$H_2O_{(l)}$**	**$OC(NH_2)_{2(s)}$**
$\Delta_f H°_{298K}$ (kJ.mol^{-1})	- 46,1	- 393,5	- 285,8	- 333,2
$S°_{298K}$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	192,3	213,6	69,9	104,6

Couples acide / base	CO_2,H_2O / HCO_3^-	HCO_3^- / CO_3^{2-}	NH_4^+/NH_3
pK_a	6,4	10,3	9,2

Table de déplacements chimiques:

Type de protons		δ (ppm)	Type de protons		δ (ppm)
Alkyle	R-C**H**$_3$ R-C**H**$_2$-R' RR'R''C**H**	~1 à 2	Halogéno-alcane	I-C**H**n Br-C**H**n Cl-C**H**n	~3 à 4
Alcènes	C=C-C**H**n (allylique)	~1.5 à 2	C=O	-C(O)-C**H**n	~2 à 2.5
	C=C-**H**n	~ 5 à 7		-C(O)**H** (aldéhyde)	~ 9.5 à 10
Aromatique	Ph-C**H**n (benzylique)	~ 2 à 2.5		C(O)O**H** (acide carboxylique)	~10 à 13
	Ph-**H** (aromatique)	~ 7			
Alcool et éther	RO-C**H**n et HO-C**H**n	~ 3 à 4	Amine	RR'N-C**H**n	~3 à 4
	HO	0.5 à 10		R-N**H**n	1 à 5



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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Réactions acide-base
- Courbes courant-potentiel

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