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

CONCOURS D'ADMISSION 2011

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC
Durée de l'épreuve : 4 heures

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

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie
CHIMIE 2011 - Filière PC

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

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 20 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.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

DEBUT DE L'ENONCE

Partie A

L'hydroxylamine

L'hydroxylamine NH_2OH joue un rôle important dans l'industrie chimique. Plus de 95 % de la production mondiale d'hydroxylamine, estimée à 800 000 tonnes / an, est utilisée pour la synthèse de l'oxime de la cyclohexanone, précurseur de l'ε-caprolactame. Plusieurs procédés industriels ont été mis au point pour permettre sa synthèse. Parmi les plus utilisés on peut citer le procédé Raschig (réaction du carbonate d'ammonium avec le dioxyde de soufre) ou encore l'hydrogénation catalytique de l'acide nitrique en hydroxylamine. Ils présentent cependant plusieurs désavantages : les synthèses sont peu sélectives et une grande quantité de sous-produits est obtenue, il est ainsi difficile de produire de l'hydroxylamine en grande quantité. Les recherches ont donc été orientées vers la mise au point d'un procédé sélectif permettant d'obtenir de l'hydroxylamine en grande quantité. Nous allons étudier dans la première partie l'électrosynthèse de l'hydroxylamine.

Tracé d'une courbe densité de courant - potentiel

La Figure A1 représente les courbes de densité de courant j en fonction du potentiel, E_{ESH}, d'une électrode de platine, exprimée par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). L'électrode de platine est au contact d'une solution d'acide sulfurique (4,7 mol . L^{-1}) dans laquelle on fait barboter un gaz (monoxyde d'azote ou argon), à la pression d'un bar.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

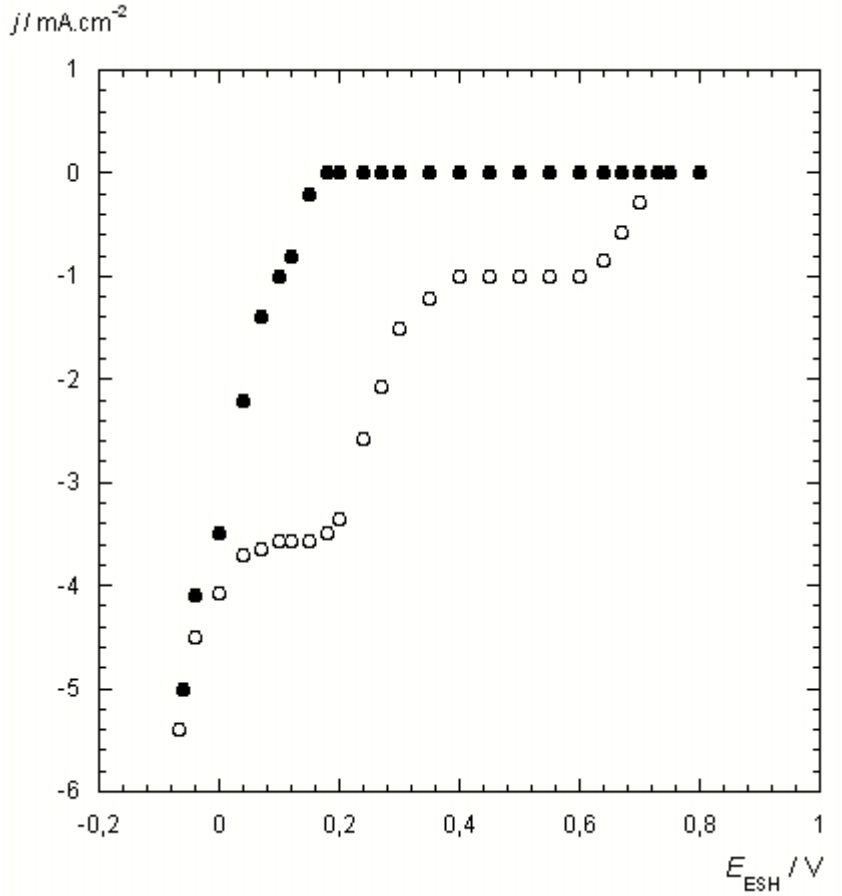


Fig. A1 : Courbes densité de courant - potentiel enregistrées à 25°C. ● :barbotage d'argon dans la solution. ○ : barbotage de monoxyde d'azote.

1- Faire un schéma du montage permettant de tracer les courbes de la figure A1. Indiquer le nom et le rôle de chacune des électrodes utilisées.

2- À quel phénomène est due l'existence des paliers ? Expliquer brièvement.

Avant de faire barboter le monoxyde d'azote dans la solution, on fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant une solution d'hydroxyde de sodium concentrée. Le but de cette opération est d'éliminer le dioxyde d'azote NO_2 pouvant se former par oxydation du monoxyde d'azote par le dioxygène de l'air.

3- Donner l'équation de la réaction consommant le dioxyde d'azote. Comment s'appelle la réaction mise en jeu ?

4- Calculer la valeur des potentiels standard des couples NO_2/NO_2^- et NO_3^-/NO_2 en considérant une valeur de pH= 14. Conclure quant à l'intérêt de faire barboter le gaz dans une solution basique.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

On souhaite maintenant identifier les réactions électrochimiques mises en jeu lorsque l'on fait barboter du monoxyde d'azote dans une solution acide (○, figure A1).
Expérimentalement, lorsque l'on fixe la valeur du potentiel de l'électrode de travail à un potentiel inférieur à E_{ESH} = 0,73V on observe un dégagement gazeux au voisinage de l'électrode. Le gaz est analysé par spectroscopie d'absorption infrarouge. Le spectre présente plusieurs bandes dont une vers 2250 cm^{-1} et une autre à 1200 cm^{-1}.
Dans les conditions de l'expérience, seuls le diazote et le protoxyde d'azote sont gazeux.

5- Donner la structure de Lewis du diazote N_2 et du protoxyde d'azote N_2O.

6- Quel est le gaz formé ? Justifier simplement le raisonnement.

7- Écrire la demi-équation rédox correspondante.

On impose, à l'électrode de travail une densité de courant égale à -3,6 $mA.cm^{-2}$. Après plusieurs heures, on prélève 10,0 mL de la solution électrolytique (de volume total : 1,00 L). Le mélange ainsi prélevé est ensuite titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,500 $mol.L^{-1}$. La courbe de dosage obtenue est présentée figure A2.

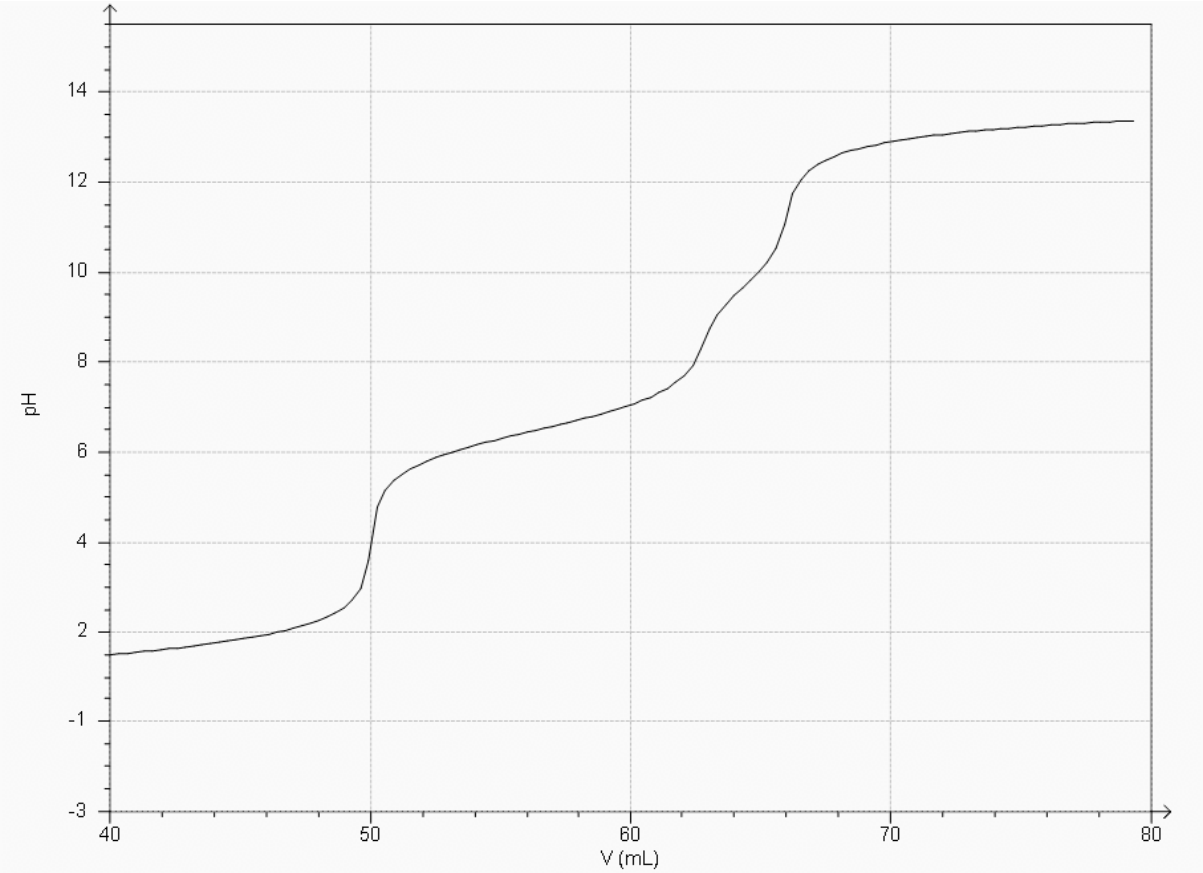


Figure A2 - Dosage de 10,0 mL de la solution électrolytique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,500 $mol.L^{-1}$.

8- À partir de la courbe de dosage, identifier le nombre d'espèces acides en solution.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

9- En utilisant les données, conclure quant aux réactions électrochimiques mises en jeu à un potentiel inférieur à 0,35 V et supérieur à 0,08 V.

10- Identifier les réactions associées à chacun des sauts de pH et calculer leurs constantes d'équilibre.

11- Déterminer la concentration des espèces formées au cours de l'électrolyse à courant imposé. Quelle est la proportion en hydroxylamine ? Conclure.

12- Calculer le pH à la première et à la seconde équivalence.

Synthèse en pile à combustible.

L'idée consiste à produire de l'hydroxylamine au sein d'une pile à combustible. Le système (simplifié) étudié est présenté figure A3 (le circuit extérieur permettant la circulation du courant n'est pas représenté). L'électrolyte est constitué d'une solution concentrée d'acide sulfurique (4,7 mol.L^{-1}). Les électrodes poreuses sont en platine et on supposera que les ions sulfates sont électro-inactifs.

Les zones anodiques et cathodiques sont séparées par une membrane sélective qui ne laisse passer que les ions $H^+(aq)$.

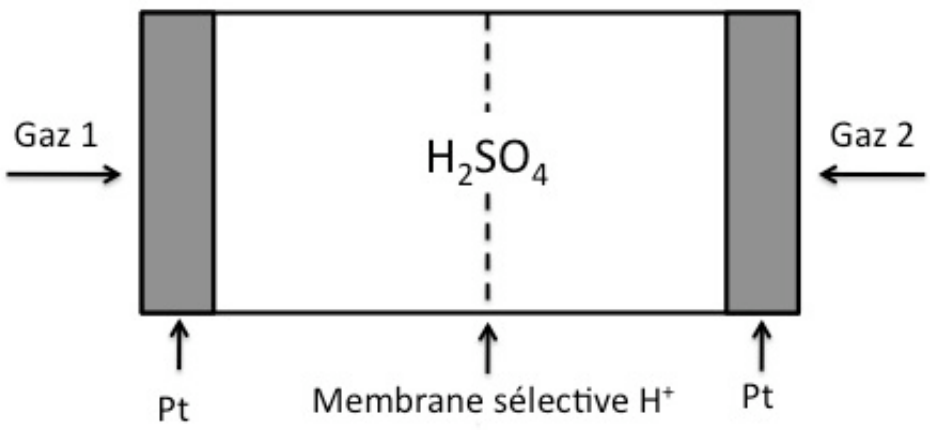


Figure A3 : Schéma de la pile à combustible

13- Choisir les gaz 1 et 2 de façon à réaliser un générateur d'électricité de type pile à combustible pouvant produire de l'hydroxylamine. Justifier.

14- Identifier l'anode et la cathode. Ecrire les réactions pouvant se dérouler aux électrodes.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

15- Quel est l'intérêt principal de cette méthode pour produire de l'hydroxylamine ? Quels sont ses inconvénients ?

16- Avant de faire fonctionner le système, on fait barboter de l'argon pendant une heure dans l'électrolyte. Expliquer la raison de cette procédure.

17- Pourquoi séparer les deux compartiments à l'aide d'une membrane sélective aux ions $H^+_{(aq)}$?

Des études ont montré qu'il était possible d'obtenir une bonne sélectivité au profit de la production d'hydroxylamine en jouant sur certains paramètres expérimentaux.

18- L'hydroxylamine est obtenue de façon sélective dans des conditions où le voltage aux bornes de la pile est compris entre 0 et 0,2 V. Proposer une explication.

19- Identifier les paramètres expérimentaux que l'on peut facilement faire varier dans le système, et expliquer brièvement pourquoi ils peuvent avoir une influence sur la sélectivité de la réaction considérée (on ne demande pas de préciser dans quels cas la sélectivité est meilleure ou moins bonne).

Étude cinétique du traitement des gaz de dissolution du procédé Purex.

Le procédé actuellement mis en oeuvre pour traiter les combustibles nucléaires usés est, de façon quasi-exclusive, le procédé Purex (Plutonium Uranium Refining EXtraction). La première opération du traitement consiste à rendre accessible le combustible pour que puisse s'effectuer son attaque chimique par l'acide nitrique. La dissolution dans l'acide nitrique à chaud est l'étape clef du procédé. Elle fait passer en solution les éléments contenus dans le combustible. Ainsi, l'uranium et le plutonium sont mis en solution sous forme de nitrates.
La dissolution des combustibles produit des effluents gazeux composés : des oxydes d'azote formés par la réaction de l'acide nitrique sur le combustible, des produits de fission gazeux (Kr, Xe, I), des composés volatils, des composés de produits de fission comme l'oxyde de ruthénium RuO_4, des aérosols radioactifs ainsi que des gaz de balayage ou de bullage. Ces gaz doivent être traités avant leur rejet par la cheminée de l'usine par lavage pour arrêter les particules entraînées, transformer les oxydes d'azote en acide nitrique et piéger l'iode. L'hydroxylamine est utilisée dans le traitement des gaz de dissolution pour piéger l'iode et les vapeurs nitreuses par lavage à contre-courant.
(Source : CEA)

Nous allons nous intéresser dans cette partie du problème à l'étude cinétique de la réaction de réduction du diiode par l'hydroxylamine. Dans la suite, on supposera que les réactions correspondent à des actes élémentaires et que les équilibres acide - base sont établis.

Des résultats expérimentaux sont donnés sur la figure A4 suivante. Nous allons tester différents modèles pour essayer de les interpréter.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

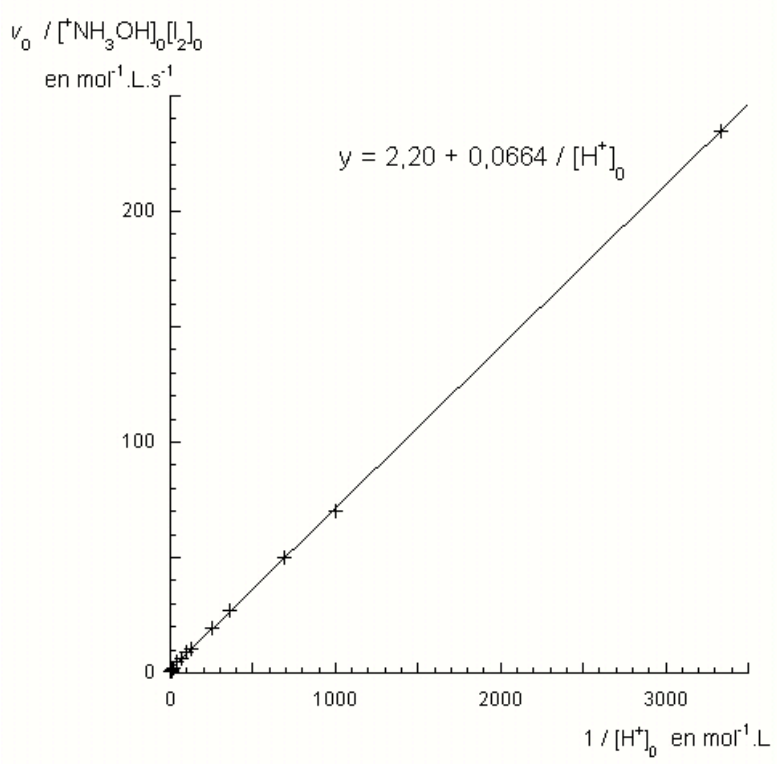


Figure A4 : Influence de la concentration en ions hydronium sur la vitesse initiale de la réaction. v_0 est la vitesse initiale de disparition du diiode. Les expériences sont réalisées à 25°C dans les conditions :

$[I_2]_0 = 5{,}9.10^{-4}$ mol.L^{-1}, $[^+NH_3OH]_0 = 5{,}9.10^{-3}$ mol.L^{-1}, $[I^-]_0 = 2{,}6.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

Premier modèle

Le mécanisme proposé pour cette réaction de réduction s'écrit

$$\mathrm{I_2 + NH_2OH \rightleftarrows INHOH + I^- + H^+} \qquad (k_a, k_{-a})$$
$$\mathrm{INHOH \rightarrow I^- + HNO + H^+} \qquad k_b$$
$$\mathrm{HNO + I_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+} \qquad k_c$$

Les espèces INHOH et HNO ne sont pas détectables.

20- S'agit-il d'un mécanisme en séquence ouverte ou fermée ? Justifier.

21- Déduire l'équation de la réaction de réduction du diiode par l'hydroxylamine.

22- Exprimer la vitesse v de disparition du diiode en fonction de $[I_2]$, $[^+NH_3OH]$, $[I^-]$,$[H^+]$ et des constantes données dans l'énoncé.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

23- Montrer qu'on peut considérer que $k_{-a}\left[I^-\right]_0\left[H^+\right]_0 << k_b$, l'indice 0 indiquant le temps initial.

24- Donner l'expression de la vitesse initiale, v_0, de disparition du diiode.

25- Expliquer pourquoi la courbe de la figure A4 est incompatible avec le mécanisme proposé.

Deuxième modèle

Le modèle précédent s'avérant un peu trop simple, il est affiné :

$$\begin{aligned}
&\mathrm{I_2 + NH_2OH \rightleftarrows INHOH + I^- + H^+} && (k_1, k_{-1})\\
&\mathrm{INHOH \rightarrow I^- + HNO + H^+} && k_3\\
&\mathrm{I_2 + {}^+NH_3OH \rightleftarrows {}^+INH_2OH + I^- + H^+} && (k_4, k_{-4})\\
&\mathrm{{}^+INH_2OH \rightarrow I^- + HNO + 2\,H^+} && k_6\\
&\mathrm{HNO + I_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+} && k_8
\end{aligned}$$

Les espèces INHOH, $^+INH_2OH$ et HNO ne sont pas détectables.

26- En commentant l'effet des ions H^+ sur le mécanisme, justifier l'intervention des ions $^+NH_3OH$.

27- Donner, dans ces conditions, l'expression de v_0, vitesse initiale de disparition du diiode.

28- Déterminer à l'aide de la figure A4 les valeurs des constantes k_1 et k_4, commenter.

Troisième modèle

Le mécanisme précédent demeure cependant incomplet car lorsqu'on considère attentivement la zone des valeurs de pH très acides, on observe une déviation par rapport à la linéarité comme le montre la figure A5.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

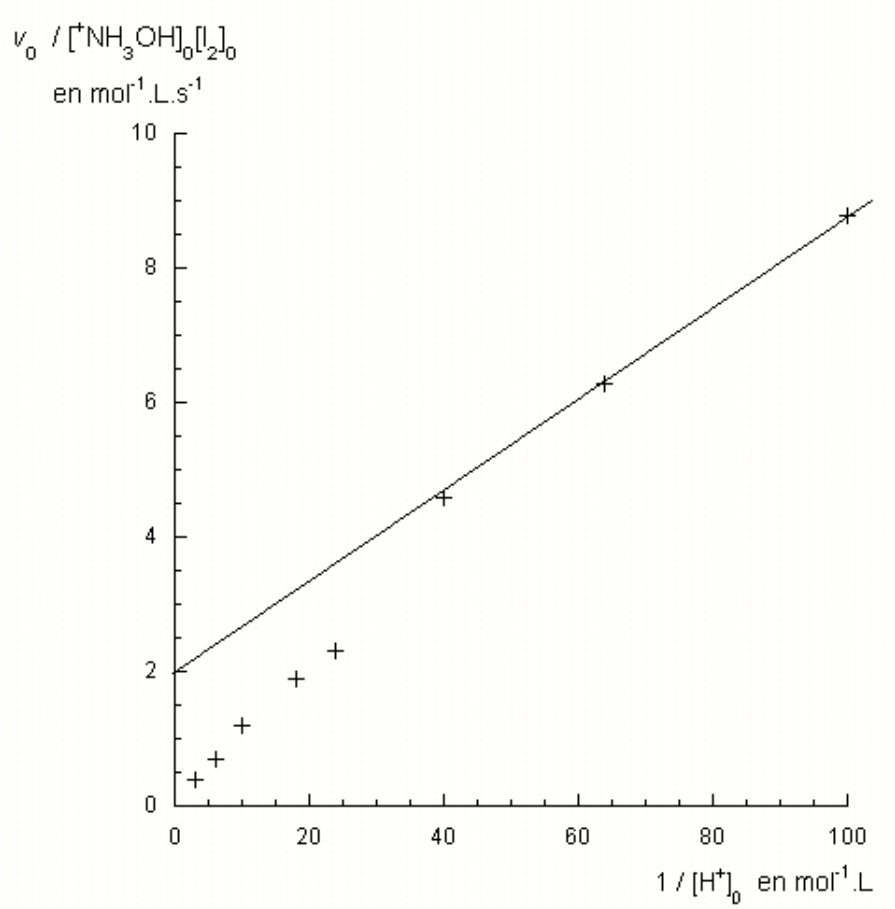


Figure A5 Influence de la concentration en ions hydronium sur la vitesse initiale de la réaction. Les expériences sont réalisées à 25°C *dans les conditions* $[I_2]_0 = 5{,}5.10^{-4}$ *mol.L*$^{-1}$, $[{}^+NH_3OH]_0 = 2{,}8.10^{-2}$ *mol.L*$^{-1}$, $[I^-]_0 = 3{,}5.10^{-6}$ *mol.L*$^{-1}$.

Afin d'expliquer ce phénomène, on introduit des étapes supplémentaires. Le mécanisme suivant est alors proposé.

$$I_2 + NH_2OH \rightleftarrows INHOH + I^- + H^+ \qquad (k_1, k_{-1})$$

$$INHOH + H^+ + H_2O \rightarrow NH_2OH + H_2OI^+ \qquad k_2$$

$$INHOH \rightarrow I^- + HNO + H^+ \qquad k_3$$

$$I_2 + {}^+NH_3OH \rightleftarrows {}^+INH_2OH + I^- + H^+ \qquad (k_4, k_{-4})$$

$${}^+INH_2OH + H^+ + H_2O \rightarrow {}^+NH_3OH + H_2OI^+ \qquad k_5$$

$${}^+INH_2OH \rightarrow I^- + HNO + 2\,H^+ \qquad k_6$$

$$I^- + H_2OI^+ \rightarrow I_2 + H_2O \qquad k_7$$

$$HNO + I_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+ \qquad k_8$$

Les espèces INHOH, $^+INH_2OH$, H_2OI^+ *et HNO ne sont pas détectables.*

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

29- Donner, à l'aide de la figure A5, une estimation du pK_A de l'acide H_2OI^+. Justifier.

30- Donner l'expression théorique du rapport $\frac{v_0}{\left[{}^+NH_3OH\right]_0[I_2]_0}$ dans le cas général. On posera $\alpha = \frac{k_2}{k_3} \approx \frac{k_5}{k_6}$ et $\beta = \frac{k_{-1}}{k_3} \approx \frac{k_{-4}}{k_6}$

31- Déterminer, à l'aide de la figure A6, la valeur des constantes α et β.

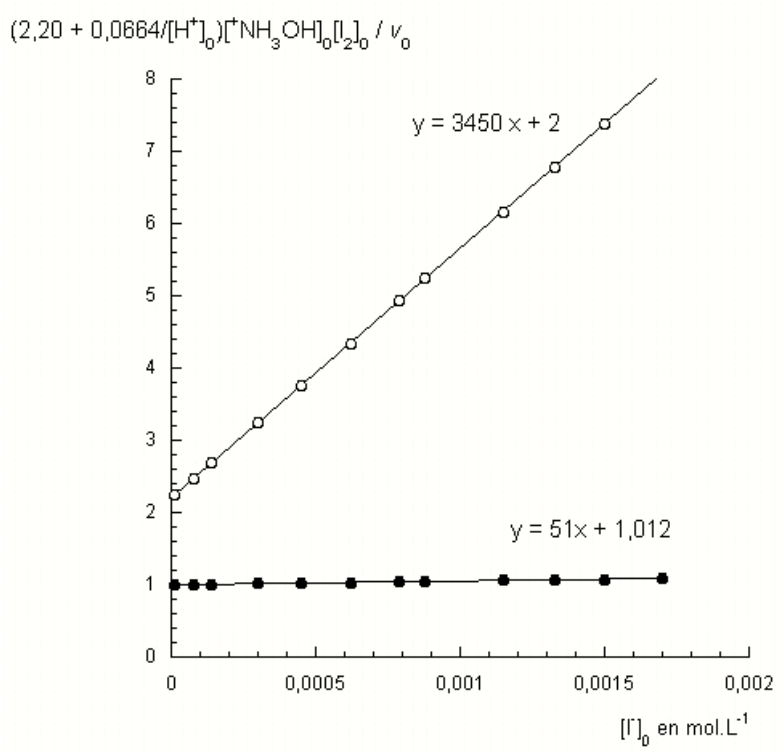


Figure A6 : Dépendance du rapport $\left(2{,}20 + \frac{0{,}0664}{[H^+]_0}\right)\frac{\left[{}^+NH_3OH\right]_0[I_2]_0}{v_0}$ *en fonction de la concentration initiale en ions iodure. Les expériences sont réalisées à 25°C dans les conditions* $[I_2]_0 = 6{,}2.10^{-4}$ *mol.L*$^{-1}$, $[{}^+NH_3OH]_0 = 3{,}1.10^{-2}$ *mol.L*$^{-1}$, ●*:* $[H^+]_0 = 10^{-3}$ *mol.L*$^{-1}$ *;* ○*:* $[H^+]_0 = 10^{-1}$ *mol.L*$^{-1}$

32- Discuter, à l'aide du mécanisme réactionnel et des résultats précédents, l'influence des ions iodure sur la vitesse de la réaction.

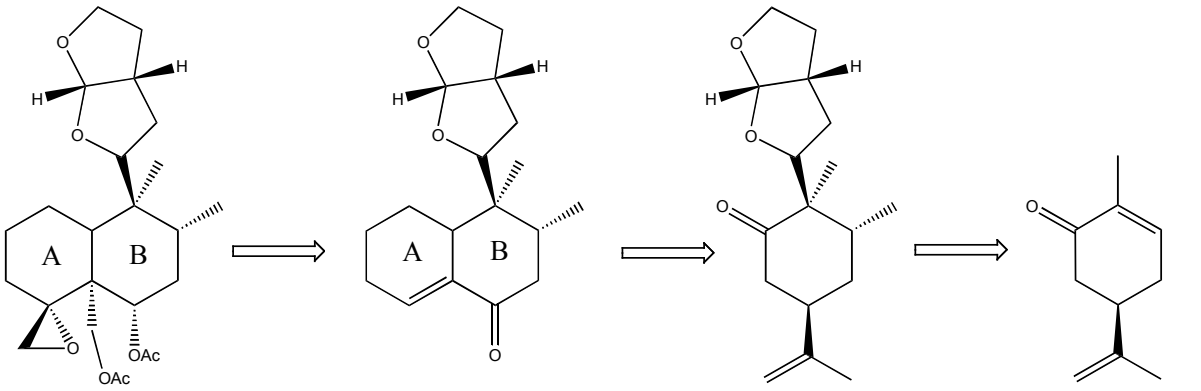
33- Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la réduction du diiode par l'hydroxylamine.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

Partie B

Synthèse d'un clérodane de type jodrelline à activité antiappétente.

Depuis de nombreuses années, les chercheurs ont tenté de développer des méthodes permettant de lutter contre les insectes ravageurs de cultures. Une de ces méthodes consiste à utiliser les capacités propres à certaines plantes de se protéger des insectes phytophages. Ces plantes se protègent de ces insectes en produisant des métabolites secondaires ayant pour effet d'inhiber le processus de prise alimentaire chez l'insecte, sans le tuer directement. Cette propriété se nomme l'antiappétence.
L'étude de telles plantes a permis d'isoler et de caractériser différentes familles de composés chimiques présentant ce type d'activité biologique. Nous allons nous intéresser dans ce problème à la synthèse de la dihydroclérodine qui appartient à la famille des clérodanes (figure B1), selon la procédure publiée par l'équipe du professeur De Groot dans J. Org. Chem., 1999, 64, 9178 – 9188. Les 4 sous-parties de ce problème sont assez largement indépendantes.



Dihydroclérodine (-)-Carvone

Fig. B1 – Dihydroclérodine et ses précurseurs : analyse rétrosynthétique

*I) Synthèse du 2-méthoxyhexahydrofurofurane **F***

*Le 2-méthoxyhexahydrofurofurane est synthétisé en six étapes à partir de l'ester **A**. Le schéma synoptique de l'élaboration de l'acétal **F** est proposé figure B2.*

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

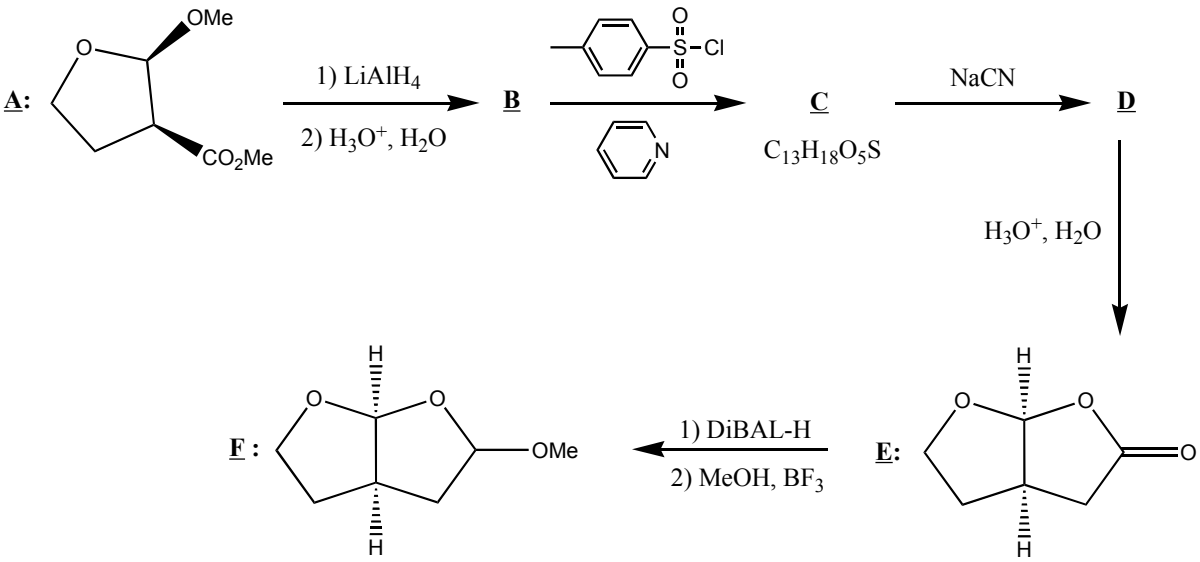


Fig. B2 – Synthèse du composé **F**

*L'ajout de tétrahydruroaluminate de lithium ($LiAlH_4$) à l'ester **A** en solution dans l'éthoxyéthane conduit, après hydrolyse acide, à la formation d'un composé **B** présentant en spectroscopie d'absorption infrarouge une bande large centrée à $\sigma = 3300\ cm^{-1}$. Ce composé est ensuite placé en solution dans le chloroforme, puis de la pyridine et du chlorure de p-toluènesulfonyle sont ajoutés. Un composé **C** de formule brute $C_{13}H_{18}O_5S$ est obtenu. L'ajout au composé **C** de cyanure de sodium fournit **D** qui présente en infrarouge une bande fine centrée à $\sigma = 2200\ cm^{-1}$. Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit à la formation du composé **E** dont le spectre RMN ^1H est présenté dans le tableau donné plus loin. **E** est réduit dans le toluène par le DiBAL-H. Après une heure de réaction, du méthanol et un acide de Lewis sont ajoutés au mélange réactionnel. Le composé **F** est finalement isolé.*

34- Donner la structure du composé **B**. On admettra que le cycle de **A** n'est pas affecté par les conditions expérimentales.

35- En remarquant l'analogie de structure entre le chlorure de p-toluènesulfonyle et un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme entre le composé **B** et le chlorure de p-toluènesulfonyle. En déduire la structure de **C**.

36- Quel est le rôle de la pyridine ? On précise qu'à 298 K le pK_A du couple pyridinium / pyridine est voisin de 5.

37- Donner la formule topologique de **D**.

38- À quel type de mécanisme correspond l'action du cyanure de sodium sur le composé **C** ? Justifier votre réponse.

39- Quel est l'intérêt de la transformation de **B** en **C** ?

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

*Le traitement de **D** en milieu acide aqueux conduit intermédiairement à la formation d'un composé **D'** de formule brute $C_6H_{10}O_4$. Le spectre infrarouge d'un tel composé présente notamment une bande large entre 2500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} et une bande fine centrée à σ =1665 cm^{-1}.*

40- Indiquer la formule topologique du composé **D'**.

41- Discuter la position de la bande à σ =1665 cm^{-1} par rapport aux données en annexe.

42- En déduire le mécanisme de formation de **E** (à partir de **D'**).

43- Analyser le spectre RMN de **E** et attribuer chaque signal au(x) noyau(x) qui en est (sont) responsable(s).

Spectre RMN ^1H du composé **E** (t=triplet, d=doublet, m=multiplet):

Déplacement chimique δ (en ppm)	Multiplicité	Intégration
2,00	td	2
2,65	d	2
3,17	m	1
4,00	t	2
6,10	d	1

44- Le DiBAL-H est un réducteur, donneur d'hydrure comme $NaBH_4$ et $LiAlH_4$, de formule brute $(iBu)_2AlH$. En considérant la formule semi-développée de **F**, proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

*II) Formation du composé **I***

*La synthèse de la dihydroclérodine s'effectue à partir d'un produit naturel : la (-)-carvone dont la structure est présentée figure B3. L'addition de Me_2CuLi sur la (-)-carvone conduit après hydrolyse à la formation de **G**. Le composé **G** est ensuite mis en présence de l'acétal **F** synthétisé préalablement.*
*Un catalyseur acide est ajouté. On observe la formation du composé **H**. Ce composé est ensuite transformé en **I** à l'aide d'une suite de réactions non étudiées ici.*

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

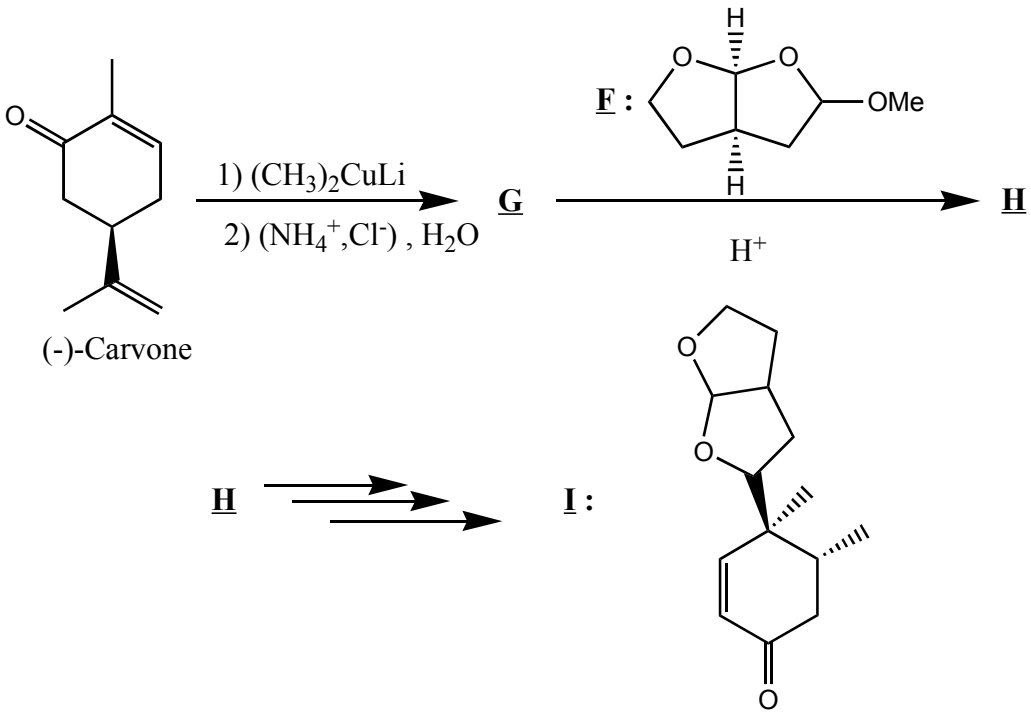


Fig. B3 – Synthèse du composé **I**

45- En justifiant la réponse, donner le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome de carbone asymétrique de la (-)-carvone.

46- Donner la structure de **G** (composé majoritaire).

47- La réaction de formation de **G** est stéréosélective. Expliquer l'origine de cette sélectivité et dessiner le stéréoisomère majoritaire.

48- Donner, lors de la réaction de **G** avec **F** en milieu acide la structure du nucléophile et de l'électrophile mis en jeu ainsi que les mécanismes de leurs formations.

III) Formation des cycles A et B (figure B1)

*Sous atmosphère inerte, le 5-bromopent-1-ène est placé en solution dans l'éthoxyéthane anhydre. Cette solution est ajoutée lentement à une solution d'éthoxyéthane contenant des copeaux de magnésium. L'espèce formée en solution est titrée puis ajoutée à une solution contenant un demi-équivalent de bromure de cuivre CuBr. Le dialkylcuprate ainsi formé est noté **J**. **J** est additionné au composé **I**. Après hydrolyse acide modérée (NH_4Cl) le composé **K** est isolé. Ce composé subit ensuite une ozonolyse suivi d'un traitement réducteur ce qui permet d'obtenir le composé **L**. Ce composé est ensuite placé en solution dans le toluène en présence d'un acide organique faible. On obtient le composé **M**, de formule brute $C_{18}H_{26}O_3$, qui présente en infrarouge une bande intense centrée à σ = 1692 cm^{-1} ainsi qu'une bande faible centrée à σ =1621 cm^{-1}.*

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

49- Justifier les précautions prises pour la préparation de l'organomagnésien: "atmosphère inerte", solvant "anhydre", ajout "lent" sur le magnésium.

*Pour justifier la régiosélectivité observée lors de la formation du composé **K**, on peut utiliser la théorie des orbitales frontières en supposant que la réaction est sous contrôle orbitalaire. La molécule **I** est modélisée par la pent-3-èn-2-one. Dans le cadre de l'approximation de Hückel simple, chaque substituant méthyle est décrit comme un hétéroatome à deux électrons pour le système π ; seuls les coefficients sur l'atome d'oxygène et sur les atomes de carbone éthyléniques sont fourni ; la numérotation utilisée est celle de la nomenclature.*

Niveaux d'énergie	α+2,43β	α+2,24β	α+1,55β	α+0,87β	α-0,50β	α-1,60β
C_2	0,436	-0,133	0,358	-0,068	-0,563	0,584
C_3	0,262	0,074	0,304	-0,624	-0,203	-0,633
C_4	0,201	0,299	0,114	-0,477	0,664	0,431
O	0,304	-0,107	0,646	0,535	0,375	-0,224

Coefficients et énergies des orbitales moléculaires de type π de la pent-3-èn-2-one

50- Identifier les orbitales frontières de la pent-3-èn-2-one. Pour cela détailler le calcul du nombre d'électrons de type π.

51- Lors de la réaction de la pent-3-èn-2-one avec un nucléophile, quelles orbitales faut-il considérer ? Justifier.

52- Sur quel atome de la pent-3-èn-2-one l'attaque nucléophile se fait-elle ? Justifier et conclure quant à la régiosélectivité de la réaction donnant **K**.

53- Donner la structure des composés **K**, **L** et **M** .

54- Proposer en milieu acide, un mécanisme permettant d'expliquer la formation de **M**.

55- Commenter le spectre infrarouge de **M.**

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

IV) Fonctionnalisation de M et synthèse de la dihydroclérodine

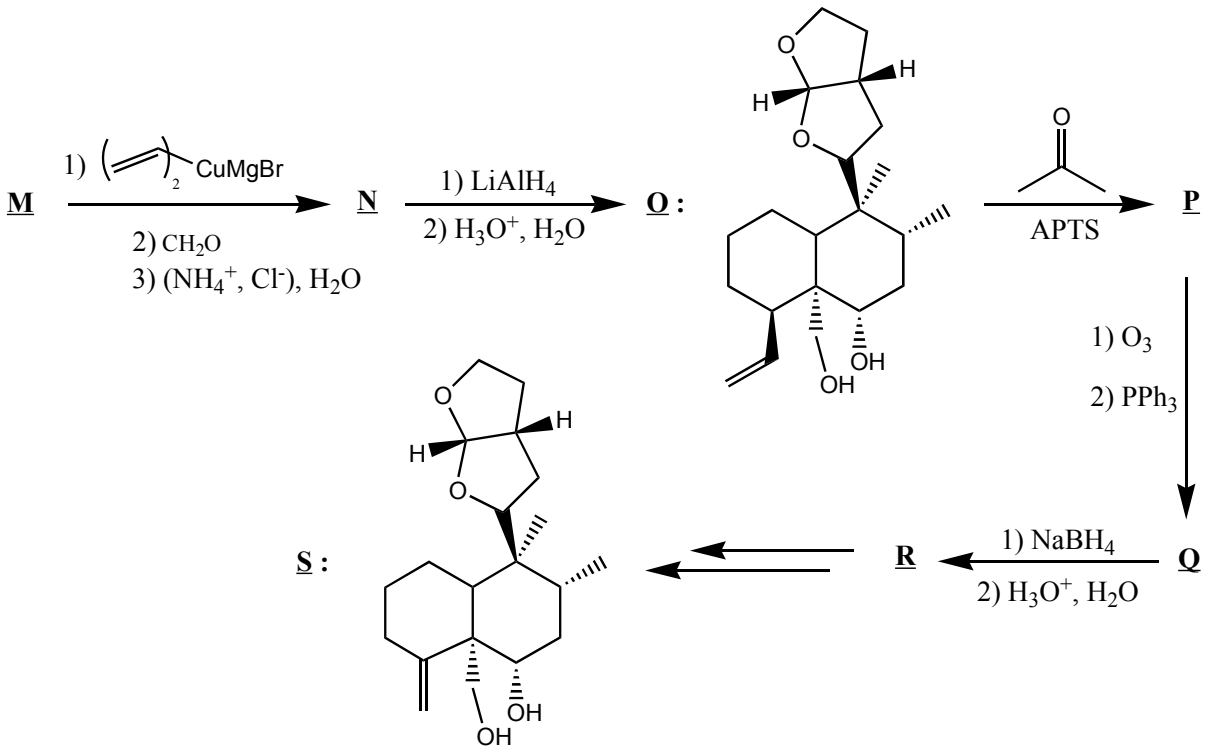


Fig. B4 – Synthèse du composé **S**

M *est mis en présence de* $(CH_2=CH)_2CuMgBr$*. L'intermédiaire anionique formé est piégé par du méthanal ce qui permet la formation, après hydrolyse acide, de* ***N****.* ***N*** *est ensuite traité par le tétrahydruroaluminate de lithium* ($LiAlH_4$)*. Le diol* ***O*** *formé après hydrolyse acide réagit avec la propanone en milieu acide (APTS) pour conduire au composé* ***P****. L'ozonolyse de* ***P*** *suivi d'un traitement réducteur à l'aide de* PPh_3 *conduit à la formation de* ***Q*** *qui réagit avec le borohydrure de sodium* ($NaBH_4$) *dans le méthanol pour conduire, après hydrolyse acide modérée, à* ***R****. Ce composé est ensuite transformé en* ***S*** *à l'aide d'une suite de réactions non étudiées ici.*
S *est ensuite traité par un excès d'anhydride éthanoïque en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) en quantité catalytique et de pyridine. Le composé* ***T*** *formé est ensuite transformé en dihydroclérodine.*

56- Donner la structure des composés **N** et **P**.

57- Proposer un mécanisme pour la transformation de **O** en **P**.

58- Indiquer les conditions opératoires précises permettant d'obtenir le composé **P** avec un bon rendement.

59- Donner la structure des composés **Q** et **R**.

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

60- En en décrivant les inconvénients éventuels, proposer une méthode pour transformer le composé **R** en composé **S**.

61- Donner la structure de **T**.

62- Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de **T**.

63- Quel réactif proposeriez-vous pour réaliser la dernière étape transformant **T** en dihydroclérodine ? À quel type de réaction correspond cette dernière étape ?

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

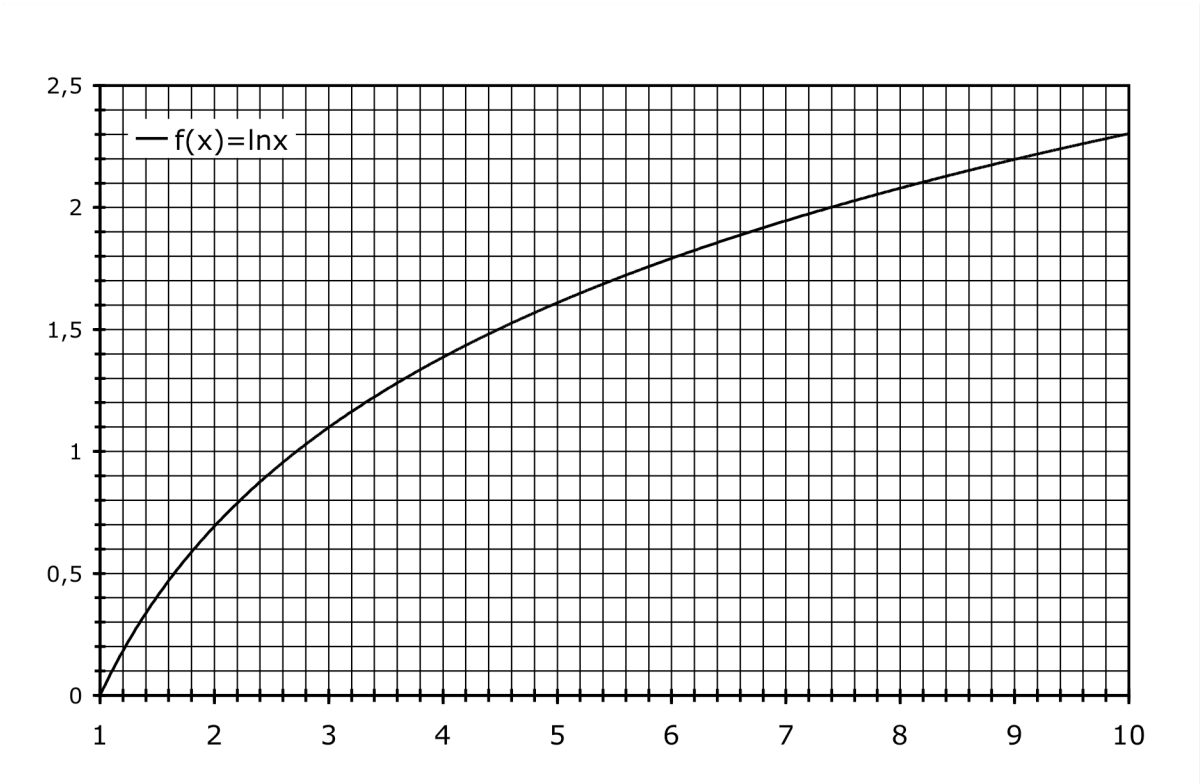
Données:
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits :R= 8,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$

Numero atomique : Z(N) = 7 ; Z(O) = 8.

Potentiels standard des espèces dissoutes à pH= 0 :

couple	H^+/H_2	$NO/^+NH_3OH$	NO/NH_4^+	NO/N_2O	NO/N_2	NO_2/NO_2^-	NO_3^-/NO_2
E°/V	0,00	0,50	0,84	1,59	1,68	0,85	0,83

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
Constantes d'acidité : $K_A(^+NH_3OH/NH_2OH) = 10^{-6}$; $K_A(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,2}$



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

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

ANNEXE I

Table des nombres d'onde de vibrations de valence et de déformation.

Liaison[1]	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité[2]
O–H alcool libre	Valence	3580–3670	m ; fine
O–H alcool lié	Valence	3200–3400	F ; large
N–H amine primaire : 2 bandes amine secondaire : 1 bande imine	Valence	3100–3500	m
N–H amide	Valence	3100–3500	F
C_{dig}–H	Valence	3300–3310	m ou f
C_{trig}–H	Valence	3000–3100	m
C_{trig}–H (composé aromatique)	Valence	3030–3080	m
$C_{tétr}$–H	Valence	2800–3000	F
C_{trig}–H (aldéhyde)	Valence	2750–2900	m ; 2 bandes
O–H (acide carboxylique)	Valence	2500–3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100–2250	f
C≡N	Valence	2120–2260	F ou m
C=O (anhydride)	Valence	1700–1840	F ; 2 bandes
C=O (chlorure d'acide)	Valence	1770–1820	F
C=O (ester)	Valence	1700–1740	F
C=O (aldéhyde et cétone)	Valence	1650–1730[3]	F
C=O (acide)	Valence	1680–1710	F
C=O (amide)	Valence	1650–1700	F
C=C	Valence	1625–1685	m
C=C (aromatique)	Valence	1450–1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510–1580 et 1325–1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600–1680	F
N–H (amine ou amide)	*Déformation*	1560–1640	F ou m
$C_{tétr}$–H	*Déformation*	1415–1470	F
$C_{tétr}$–H (CH_3)	*Déformation*	1365–1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250–1310	F
C–O	Valence	1050–1450	F
C–N	Valence	1020–1220	m
C–C	Valence	1000–1250	F
C–F	Valence	1000–1040	F

(1) tétr = *tétragonal* ; trig = *trigonal* ; dig = *digonal*

(2) F = *fort* ; m = *moyen* ; f = *faible*

(3) abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr

ANNEXE II

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H.

Déplacements chimiques moyens de quelques types de protons
(δ est exprimé en ppm par rapport au TMS pris comme référence)

R est un groupe aliphatique saturé ; Ar est un groupe aromatique.

Protons CH_3	δ	**Protons CH_2**	δ	**Protons CH**	δ
Lié à un C AX_3 :		**Lié à un C AX_3 :**		**Lié à un C AX_3 :**	
CH_3-C	0,9	CH_2-C	1,3	CH-C	1,5
CH_3-C-NH_2 (ou NR_2)	1,15	CH_2-C-NH_2 (ou NR_2)	1,3	CH-C-OH(ou OR)	1,6-2
CH_3-C-Ar	1,25	CH_2-C-Ar	1,6	CH-C-Cl	1,6
CH_3-C-OH(ou OR)	1,15-1,3	CH_2-C-OH(ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation:		**En α d'une insaturation:**		**En α d'une insaturation:**	
CH_3-C=C	1,6	CH_2-C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH_3-CO-OR	2,0	CH_2-C≡C	2,6	CH-C≡N	2,7
CH_3-CO-OH	2,1	CH_2-CO-OR	2,2	CH-CO-OH	2,6
CH_3-CO-NH_2(ou NR_2)	2-2,1	CH_2-CO-OH	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
CH_3-C=C-C=O		CH_2-CO-NH_2 (ou NR_2)	2,1-2,2	CH-Ar	3,0
CH_3-CO-R	2,0	CH_2-C=C-C=O		CH-CO-Ar	3,3
CH_3-Ar	2,1-2,2	CH_2-CO-R	2,4		
CH_3-CO-Ar	2,3-2,4	CH_2-Ar	2,4		
	2,6	CH_2-CO-Ar	2,7		
			2,9		
Lié à un hétéroatome		**Lié à un hétéroatome**		**Lié à un hétéroatome**	
CH_3-NH_2(ou NR_2)	2,1-2,3	CH_2-NH_2(ou NR_2)	2,5	CH-NH_2(ou NR_2)	2,9
CH_3-NH-COR	2,8-2,9	CH_2-NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
CH_3-OR	3,3	CH_2-OR	3,4	CH-OR	3,7
CH_3-OH	3,4	CH_2-OH	3,6	CH-OH	3,9
CH_3-OCOR	3,7	CH_2-OCOR	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
CH_3-OAr	3,8	CH_2-OAr	4,0	CH-OAr	4,0
CH_3-NO_2	4,3	CH_2-NO_2	4,4	CH-NO_2	4,5-4,7

Protons liés à un C insaturé:	δ
-C≡CH	1,8-3,1
-C=CH-	4,5-6,0
ArH	6,5-8,2 (benzène : 7,27)
RCH=O	9,5-10,0
ArCH=O	9,7-10,5

Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.

OH
Alcool (ROH) : 0,7-5,5
Phénol (ArOH) : 4,5-7,1
Amides (-CO-NH_2, CO-NH-) : 6,0-8,5
Acide (R-CO-OH): 10,5-12,5

NH
Amine aliphatique (RNH_2, RNH-) : 0,6-5,0
Amine aromatique ($ArNH_2$, ArNH-) : 2,9-4,7

Fin de l'énoncé
Fin de l'épreuve

Téléchargé gratuitement sur www.prepary.fr