

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE – ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES**

CONCOURS D'ADMISSION 2013

FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE – (XEULC)

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

Présentation générale.

Ce sujet comporte deux parties indépendantes. Dans la première partie nous vous invitons à découvrir les zéolithes, des minéraux poreux provenant des cendres volcaniques, et dans la deuxième partie nous vous proposons d'étudier la synthèse du rippertenol, une molécule utilisée par les termites pour se défendre de leurs prédateurs.

L'utilisation de la calculatrice n'est pas autorisée. Les masses, rayons atomiques, électronégativités et numéros atomiques de certains atomes, les distances interatomiques de certaines liaisons et d'autres données sont fournis en fin du sujet.

Première partie : CHIMIE GÉNÉRALE

Les zéolithes : des solides microporeux

Préambule

Les zéolithes sont des minéraux microporeux, qui sont actuellement utilisées dans plusieurs domaines, tels que la catalyse, l'adsorption de métaux toxiques et la formulation des lessives. Ce sont des alumino-silicates hydratés présents à l'état naturel. Ils se sont formés, il y a des millions d'années, par recristallisation des cendres volcaniques dans des lacs. Ces solides ont été décrits pour la première fois par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt en 1756. Leur nom vient du grec $\zeta\acute{\epsilon}\omega$ (zeô) "bouillir" et $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ (lithos) "pierre". En effet, comme ces solides présentent une grande surface spécifique, ils peuvent contenir une quantité importante d'eau, qui peut être évacuée en chauffant, d'où le nom "pierre qui bout".

La découverte des zéolithes se fera à travers un parcours de questions commençant par les oxoacides moléculaires, en passant par la notion de polyacidité pour enfin comprendre l'acidité de ces solides. De plus, la porosité de ces solides sera étudiée. Ces deux propriétés, acidité et grande surface, sont à la base de leurs applications en catalyse acide et dans la

séparation de constituants.

I Les oxoacides

Nous vous proposons de découvrir la spécificité des oxoacides par rapport aux autres acides, et de retrouver la relation entre leur structure et leur acidité (pK_A). Lorsque le pK_A d'un oxoacide HA sera mentionné, il est sous-entendu qu'il s'agira du pK_A du couple acide/base HA/A^- .

I.A De l'exemple à la définition

1. Donner la structure de Lewis des acides nitrique, carbonique et sulfurique. Indiquer leur géométrie par rapport à l'atome central en la justifiant.
2. Donner la valeur du pK_A de l'acide éthanoïque (valeur approximative). Comparer ce pK_A à celui de l'alcool primaire le plus proche en structure, que l'on précisera, et justifier la différence d'acidité.
3. Selon le même raisonnement, justifier l'évolution des pK_A dans la série suivante : $HClO$, $HClO_2$ et $HClO_3$ (Tableau (1)).
4. Pour la série de la question (3), écrire chacun des acides en utilisant la formule générale des oxoacides suivante : $X(O)_n(OH)_p$, avec $X = Cl$. En déduire une équation linéaire approximative qui permet de retrouver leur pK_A .
5. Déterminer le pK_A de $HClO_4$.
6. Un écart entre la valeur estimée par la relation approximative établie en (4) et la valeur expérimentale est observé car l'acidité est modulée par l'atome X. Proposer une explication à cette différence dans le cas des acides chlorique et iodique.

Acide	Nom	pK_{A1}	pK_{A2}	pK_{A3}
HNO_3	acide nitrique	-1,4		
HF	acide fluorhydrique	3,2		
HCl	acide chlorhydrique	-7		
HClO	acide hypochloreux	7,5		
$HClO_2$	acide chloreux	2,0		
$HClO_3$	acide chlorique	-2,7		
$HClO_4$	acide perchlorique	...		
HIO_3	acide iodique	0,8		
H_2CO_3	acide carbonique	3,9	10,3	
H_3BO_3	acide borique	9,2	12,7	13,8
H_2SO_3	acide sulfureux	1,8	7,2	
H_2SO_4	acide sulfurique	-2	2	
H_3PO_4	acide phosphorique	2,1	7,2	12,4
H_3PO_3	acide phosphoreux	2,0	6,7	
H_3AsO_4	acide arsénique	2,2	7,0	11,5
H_4SiO_4	acide orthosilicique	...	...	...

Tableau 1 : Valeurs de pK_A pour différents acides.

I.B L'acide borique : un oxoacide un peu spécial

7. Proposer la structure de Lewis de l'acide borique, sachant que c'est un acide de Lewis.
8. Ecrire l'équation de la réaction exprimant l'acidité de cette molécule dans l'eau, sachant que l'acide borique n'exprime pas son acidité par la rupture d'une liaison O-H préexistante

II Des monoacides aux polyacides : étude détaillée

(P. Chaquin, *L'Actualité Chimique* **2012**, 359, 37-41)

II.A pK_A et structure

9. Ecrire l'équation de la réaction (E1) de dissociation d'un oxoacide en solution aqueuse, traduisant la première acidité. Par souci de simplification, il sera noté HA_{aq} . Etablir l'expression de l'enthalpie de cette réaction en fonction des données thermodynamiques suivantes :
 - enthalpies de solvation ΔH°_s de HA_{gaz} et des ions H^+ et A^- à l'état gazeux ;
 - affinités électroniques A_E que l'on précisera ;
 - énergies d'ionisation E_i que l'on précisera ;
 - énergie de liaison D que l'on précisera.

On dessinera le cycle thermodynamique utilisé pour cette étude en précisant la nature et l'état physique des espèces impliquées.

10. Montrer que le pK_{A1} de l'oxoacide HA peut s'écrire sous la forme : $pK_{A1} = a + b (D_{HA} - AE(A) - T\Delta_r S^\circ)$

où a et b désignent des termes invariants pour la famille des oxoacides et où $\Delta_r S^\circ$ désigne l'entropie standard de la réaction de dissociation de l'oxoacide HA et T la température absolue. Expliciter les approximations effectuées, et donner les expressions de a et b en fonction des données.

10. Ecrire l'équation de la réaction (E2) qui traduit la première acidité de HA en phase gazeuse. Pour la famille des oxoacides, à T fixée, les représentations de pK_A en fonction des enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ_g$ et des enthalpies standard $\Delta_r H^\circ_g$ de cette réaction prennent la forme de deux droites parallèles (Figure (1)). Dédire une propriété du terme entropique pour la réaction traduisant l'acidité de HA en phase gazeuse pour la famille des oxoacides représentés.

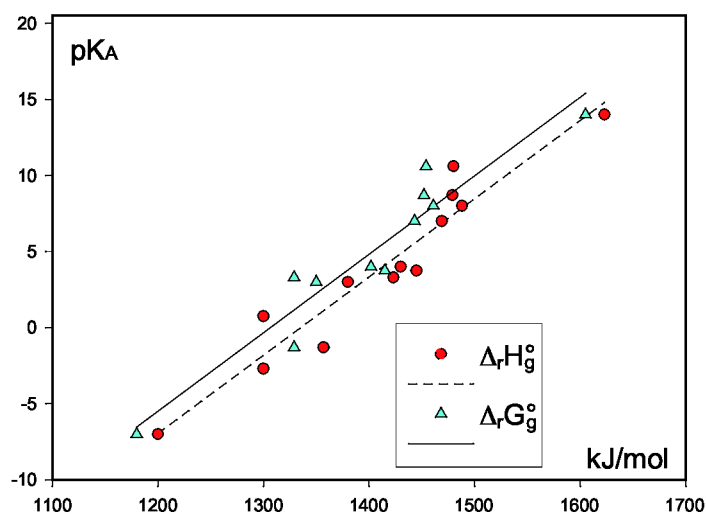


Figure 1 : pK_A en solution aqueuse en fonction de $\Delta_r H_g^\circ$ et $\Delta_r G_g^\circ$ de quelques oxoacides.

12. On admet que cette propriété est encore conservée en phase aqueuse pour l'étude qui est conduite. En outre, en admettant que la rupture homolytique d'une liaison ne dépend quasiment que de la nature des atomes de la liaison et pas des voisins, montrer que le pK_{A1} de l'oxoacide HA se met sous la forme : $pK_{A1} = a' + b'AE(A)$, où a' et b' désignent des termes invariants pour la famille des oxoacides. Donner les expressions de a' et b' .

II.B Utilisation d'un modèle électrostatique simple

On tient compte à présent de la formule générale des oxoacides $X(O)_n(OH)_p$ possédant plusieurs acidités. Pour la $k^{\text{ième}}$ acidité, l'anion formé s'écrit $[X(O)_{n+k}(OH)_{p-k}]^{k-}$.

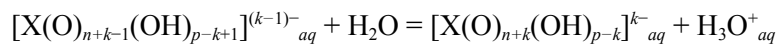
13. Pour l'acide phosphorique ($X = P$), indiquer les anions successivement formés. Sur la forme monobasique, indiquer en le justifiant, le nombre d'atomes d'oxygène de la molécule sur lesquels la charge négative est répartie. Montrer que l'atome P participe également à la délocalisation de la charge négative de la monobase.
14. Pour l'oxoacide de formule $X(O)_n(OH)_p$, indiquer le nombre total d'atomes N qui participent à la délocalisation électronique de la charge négative de la monobase, et exprimer N en fonction de n .
15. L'anion monobase $[X(O)_{n+1}(OH)_{p-1}]^-$ peut être modélisé par une sphère conductrice de rayon R_1 dont le volume est égal au volume total des atomes sur lesquels la charge négative est répartie. En première approximation, on peut considérer tous ces atomes comme des sphères identiques de volume v . Donner l'expression du rayon R_1 de cette sphère en fonction de n et de v .
- 12.

Dans ce modèle, l'énergie électrostatique W_1 de l'anion monobase $[X(O)_{n+1}(OH)_{p-1}]^-$,

noté aussi A^- , sphérique, de rayon R_1 et de charge Q est $W_1 = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon R_1}$, ϵ étant la permittivité du milieu.

En ne prenant en compte que l'énergie électrostatique, montrer simplement que l'on peut relier W_1 et l'affinité électronique de A_g par une relation affine, dont les coefficients sont invariants dans la famille des oxoacides. Déterminer l'expression de W_1 en fonction de n et de v . Dédire une relation entre pK_{A1} et W_1 sous la forme: $pK_{A1} = a'' + b'' W_1$. Donner l'expression de b'' . On ne demande pas d'explicitier a'' .

13. Mettre la relation trouvée ci-dessus sous la forme $pK_{A1} = a'' + C f(n)$, f étant une fonction de n sans dimension à préciser. Donner l'expression de C en fonction de v , T et ϵ . La Figure (2) traduit cette relation pour les oxoacides du chlore dont les pK_A sont donnés dans le Tableau (1). Attribuer les différents points à chacun de ces oxoacides. En déduire graphiquement la valeur de pK_A de l'acide perchlorique. Comparer avec la valeur obtenue en question (5).
12. La $k^{\text{ième}}$ acidité en solution aqueuse est traduite par la réaction (E3) d'équation :



En adaptant l'étude thermodynamique des questions (9) et (10) à l'étude de la réaction (E3), montrer que l'on obtient pour la $k^{\text{ième}}$ acidité, avec $k > 1$

$$pK_{Ak} = \alpha + \beta \cdot (A_{E,k} - A_{E,k-1})$$

où $A_{E,k}$ désigne l'affinité électronique associée au processus de perte de k charges négatives par l'anion de nombre de charge k , et où α et β sont des coefficients invariants dans la famille des oxoacides.

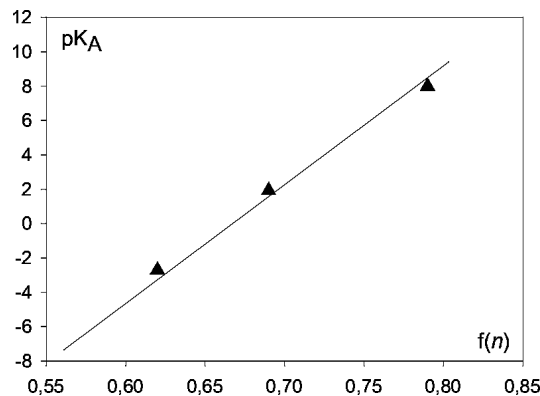


Figure 2 : pK_A des oxoacides du chlore en fonction de $f(n)$.

En adaptant le modèle électrostatique précédent aux anions intervenant dans la réaction (E3), déduire l'expression de pK_{Ak} en fonction de la variation d'énergie électrostatique $\Delta W_k = W_k - W_{k-1}$ entre la base et l'acide conjugué de la $k^{\text{ième}}$ acidité. Montrer que :

$$pK_{Ak} = C \left(\frac{k^2}{\sqrt[3]{n+k+1}} - \frac{(k-1)^2}{\sqrt[3]{n+k}} \right) + D, \text{ où } C \text{ et } D \text{ sont des termes invariants. } \text{ où } C \text{ et } D \text{ sont des termes invariants.}$$

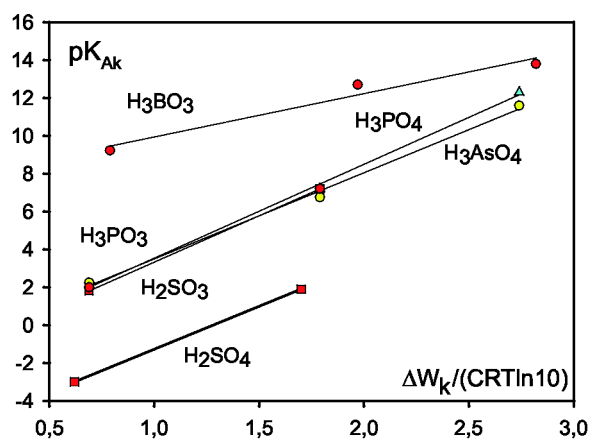


Figure 3 : pK_{Ak} successifs de plusieurs polyacides en fonction de $\Delta W_k / (CRT \ln 10)$.

19. Le modèle électrostatique décrit plus haut est appliqué au cas des polyacides représentés en Figure (3).
- L'application de ce modèle paraît-elle convenable dans le cas de l'acide phosphorique ?
 - Pourquoi les droites correspondant aux acides sulfureux, arsénique et phosphorique sont-elles quasiment confondues ?
 - Justifier la position de la droite correspondant à l'acide sulfurique.
 - Proposer une structure de Lewis pour l'acide phosphoreux H_3PO_3 qui soit en accord avec la droite observée dans ce cas.
 - En faisant référence à la question (8), le modèle explicité convient-il à l'estimation des pK_A de l'acide borique ? Argumenter la réponse.
 - En se basant sur les résultats décrits en Figure (3), proposer une valeur pour la première acidité de l'acide orthosilicique H_4SiO_4 , en explicitant la démarche utilisée.

III Les zéolithes : des solides poreux

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallisés basés sur un réseau de tétraèdres $[TO_4]$ reliés par leurs sommets ($T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}, \dots$). Dans le cas de la zéolithe ZSM-5 la formule générale est $[Na_n(H_2O)_{16}][Al_nSi_{96-n}O_{192}]$ avec $n < 27$. Tous les ions sodium de la structure peuvent être échangés par d'autres ions comme K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , etc. Par ailleurs, toutes les molécules d'eau peuvent être éliminées par chauffage à $500^\circ C$. La structure de cette zéolithe est représentée dans la Figure (4)-A, dans laquelle chaque tétraèdre correspond à une entité $[TO_4]$. Dans la représentation des pores, les petites et grosses sphères correspondent respectivement aux atomes T (Si ou Al) et O (Figure (4)-B).

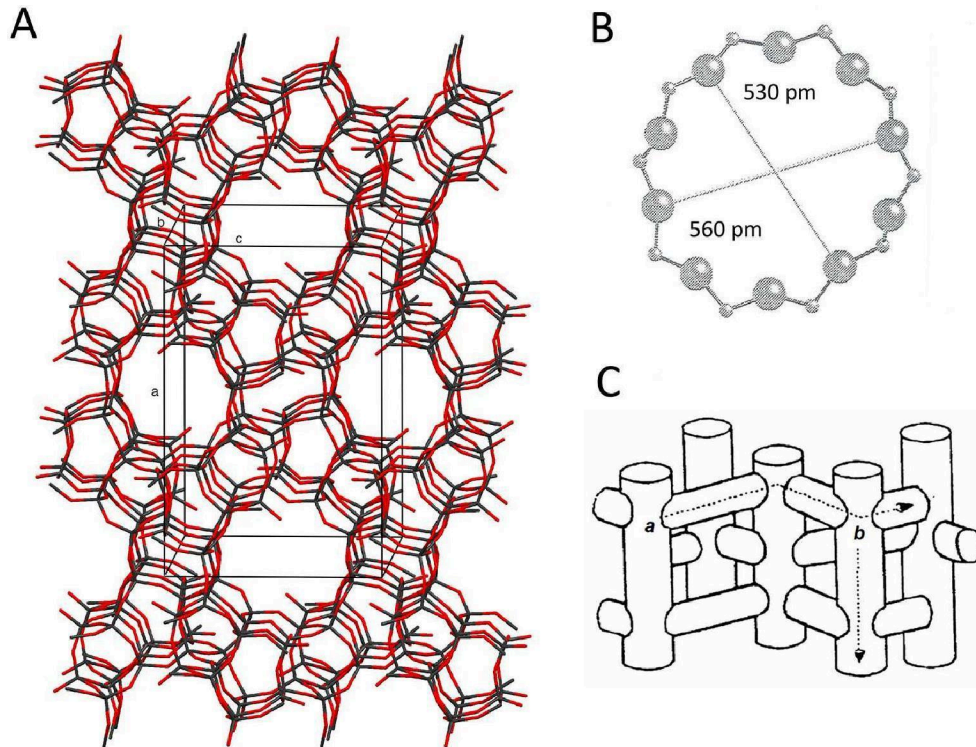


Figure 4 : (A) Structure de la zéolithe ZSM-5 (type MFI) ; les cations ne figurent pas sur la figure pour mieux montrer la porosité. (B) Détail des fenêtres des pores, d'après l'"Atlas of Zeolite Framework Types". (C) Système de canaux de la zéolithe ZSM-5 : un sinusoïdal (a) et l'autre droit (b).

III.A Estimation structurale de la surface spécifique de la zéolithe ZSM-5

La surface de la zéolithe est souvent ramenée à sa masse, elle est alors appelée surface spécifique et s'exprime en $m^2.g^{-1}$. Pour simplifier, nous allons considérer la forme purement silicique de cette zéolithe, dans laquelle tous les atomes Al sont remplacés par des atomes Si, c'est à dire $n = 0$ dans la formule précédente et dans laquelle on négligera les molécules d'eau, qui sont le plus souvent absentes lors de son utilisation. On tiendra compte des données cristallographiques fournies dans le Tableau (2).

Distances (pm)			Angles (deg.)		
a	b	c	α	β	γ
2009	1974	1314	90,0	90,0	90,0

Tableau 2 : Paramètres de maille de la zéolithe purement silicique de formule $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$, d'après les Tables Internationales de Cristallographie.

20. De quel système cristallographique cette maille fait-elle partie ?
21. Calculer le volume de maille en nm^3 (valeur approximative).
22. Donner les expressions de la masse volumique et du volume poreux spécifique, sachant que la porosité correspond à 45% du volume. Proposer une application numérique approximative de ces deux grandeurs ; la masse volumique sera donnée en g.cm^{-3} , et le volume poreux spécifique en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.
23. La zéolithe ZSM-5 possède deux systèmes de canaux, l'un droit et l'autre sinusoïdal (Figure (4)-C). Nous allons considérer dans la suite que ces deux types de canaux possèdent le même diamètre de 540 pm. Calculer, dans un premier temps, la surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ en supposant que les canaux sont droits et qu'ils ne se croisent pas.
24. Sachant que la valeur du volume poreux est imposée, calculer maintenant la surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) en tenant compte des croisements qui sont au nombre de trois par maille, en supposant deux fenêtres par croisement, et en considérant une section circulaire (Figure (4)-B).

III.B Mesure expérimentale de la surface spécifique d'une zéolithe

Expérimentalement, cette surface est mesurée par adsorption d'un gaz tel que l'argon ou le diazote à une température proche de la température de liquéfaction du gaz. La méthode s'appuie sur la formation de monocouches adsorbées sur sa surface. Expérimentalement pour la zéolithe ZSM-5 on trouve une surface spécifique de $420 \pm 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

25. Indiquer le type d'interaction qui intervient entre l'argon ou le diazote avec la surface lors de l'adsorption.
26. En considérant les canaux de la zéolithe toujours parfaitement cylindriques (diamètre 540 pm), calculer de manière approximative la longueur de canal occupée par atome d'argon. Pour faire ce calcul, dessiner un schéma représentant le remplissage d'un cylindre par trois sphères (atomes d'argon) qui soient en contact entre elles et avec les parois du cylindre pour donner un remplissage optimal. Vérifier d'abord le nombre de contacts entre atomes d'argon puis calculer la longueur de cylindre par sphère.
27. Dédurre la surface de cylindre par atome d'argon adsorbé dans les conditions de la question précédente. Comparer cette valeur à la surface recouverte par un atome d'argon dans le cas d'une molécule plane. Sachant que les mesures expérimentales de surface spécifique sont toujours données en appliquant le modèle de la surface plane, quelle sera la surface spécifique mesurée pour une zéolithe ZSM-5 en tenant compte de l'estimation de la question précédente.

III.C Les zéolithes : des tamis moléculaires

Les zéolithes sont qualifiées de "tamis moléculaires" car leurs pores (trous dans la structure) sont d'une taille équivalente à celle de nombreuses molécules (350 - 1200 pm). Selon les dimensions des pores, on peut ainsi séparer des molécules en fonction de leur taille, comme par exemple l'*ortho*-xylène et le *para*-xylène (Figure (5)).

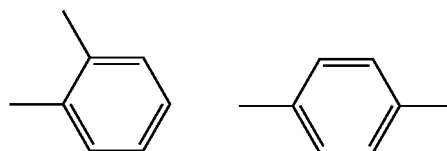


Figure 5 : Structure de l'*ortho*-xylène et du *para*-xylène.

28. A partir de la structure de l'*ortho*-xylène et du *para*-xylène (Figure (5)), déterminer pour chaque isomère le diamètre le plus petit par lequel la molécule peut pénétrer dans un canal restreint. On tiendra compte pour ce calcul du rayon covalent de H dans la liaison C-H, qui est de 37 pm.
29. En déduire, en justifiant votre réponse, la(les)quelle(s) des zéolithes du Tableau (3) permettra(ont) de séparer ces deux isomères.

Zéolithe	Diamètre des fenêtres/pm
ZMS-5	530 et 560
Chabazite	380
Zéolithe Y	740
Zéolithe BETA	560 et 770

Tableau 3 : Valeurs du diamètre des fenêtres d'une série de zéolithes, d'après l'"Atlas of Zeolite Framework Types".

IV Les zéolithes : des acides solides

La présence d'aluminium dans la structure de la zéolithe confère des propriétés très acides à ces solides. En effet, dans le cristal, des Si^{4+} étant remplacés par des Al^{3+} , une compensation de charge est nécessaire pour assurer la neutralité de l'ensemble. Ce rôle peut être joué par des protons.

30. Les zéolithes sont ainsi capables de protoner des molécules telles que H_2 et CH_4 en formant H_3^+ et CH_5^+ (voir Figure (6)). Ce sont des espèces instables qui évoluent avec libération d'une espèce plus stable. Ecrire la réaction dans le cas de CH_5^+ .



Figure 6 : H_3^+ et CH_5^+

Cette superacidité des zéolithes est mise à profit dans les procédés de méthylation du toluène pour former du xylène. Le rapport relatif des différents xylènes est donné dans la Figure (7).

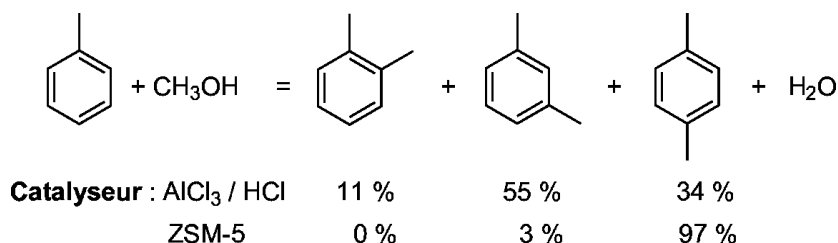


Figure 7 : Méthylation du toluène.

31. Lorsque cette réaction est effectuée avec AlCl_3/HCl , indiquer son nom. Proposer également un mécanisme pour le cas de la zéolithe ZSM-5. On pourra utiliser la représentation schématique de la surface de la zéolithe donnée en Figure (8) pour détailler ce mécanisme.
32. Expliquer la grande sélectivité de la ZSM-5 en faveur de la production du *p*-xylène.

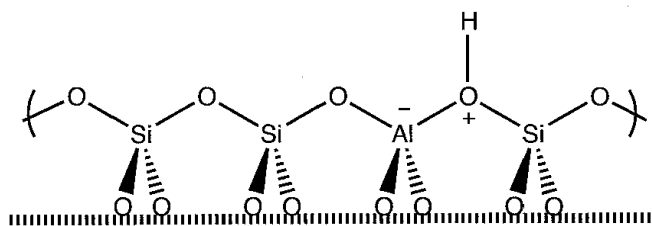


Figure 8 : Représentation schématique de la surface de la zéolithe.

Seconde partie : CHIMIE ORGANIQUE

Le Rippertenol

Préambule

Le rippertenol **1** est une molécule utilisée par les termites pour se défendre de leurs prédateurs. Cette molécule est un défi synthétique car elle présente un grand nombre de centres stéréogènes mais est dépourvue de groupe fonctionnel pouvant permettre de contrôler la formation d'une entité aussi complexe. Récemment le groupe de Snyder a proposé une synthèse totale et stéréocontrôlée de cette molécule et nous nous proposons ici de l'étudier (*J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8850–8853).

V Etude de la synthèse du rippertenol

33. Préciser le nombre de centres stéréogènes présents dans le rippertenol (Figure (9)).
34. Donner la configuration absolue des centres stéréogènes 3 et 12.

La première étape de la synthèse est la suivante : le composé **2** réagit avec l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) dans le dichlorométhane à température ambiante, pour donner après traitement (neutralisation et extraction), le composé **3** de formule brute $C_7H_{10}O_2$

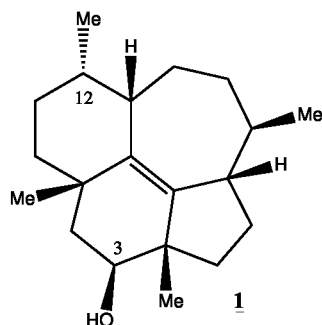


Figure 9 : Structure du rippertenol.

Celui-ci réagit avec une base (diisopropyléthylamine) et l'anhydride éthanoïque (ou anhydride acétique, Ac_2O) pour conduire à **4** avec un rendement de 81% sur les deux étapes. (Figure (10)).

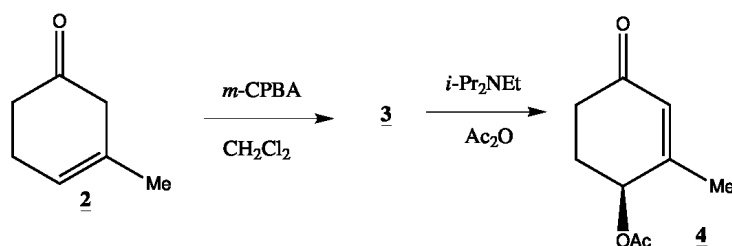


Figure 10 : Synthèse de **4** à partir de **2**.

35. Donner le nom de **2** en nomenclature officielle.
36. Donner la structure de **3**. Combien de stéréoisomères obtient-on et en quelles proportions ? Pour la suite du problème on ne conservera que le composé **3** dont les descripteurs stéréochimiques sont $3R, 4S$, que l'on représentera.
37. Proposer un mécanisme permettant de passer de **3** à **4**.

La réaction de **4** dans le méthanol en présence de carbonate de sodium donne **5**. La fonction apparue dans **5** est alors protégée sous forme d'un éther de *tert*-butyldiphénylsilyle qui se forme par réaction de **5** avec le chlorure de *tert*-butyldiphénylsilyle (noté TBDPSCI) en présence d'un excès d'imidazole dans le diméthylformamide (DMF) à $25^\circ C$ (Figure (11)).

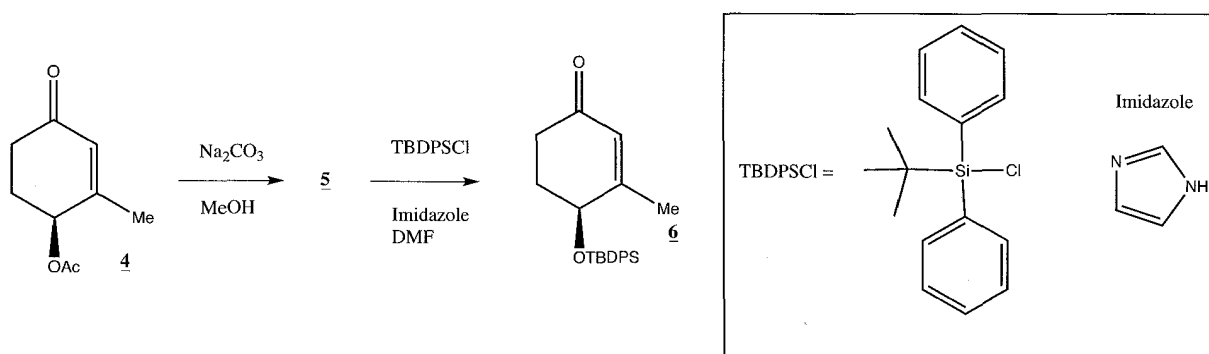


Figure 11 : Synthèse de **6** à partir de **4**.

Le groupement TBDPS est un groupement protecteur, il restera présent sur cet oxygène jusqu'à la fin de la synthèse, la déprotection n'ayant lieu qu'à la dernière étape.

38. Proposer une structure pour **5** sachant qu'il présente en infra-rouge une bande large vers 3300 cm^{-1} et que l'éthanoate de méthyle est le sous-produit de la réaction.
39. Proposer un mécanisme pour la réaction $4 \rightarrow 5$.
40. Interprétez le spectre RMN ^1H de **6** dans CDCl_3 à 400 MHz (Figure (12)). On ne fera pas de distinction entre les différents protons aromatiques, ni entre les protons des CH_2 inclus dans le cycle.

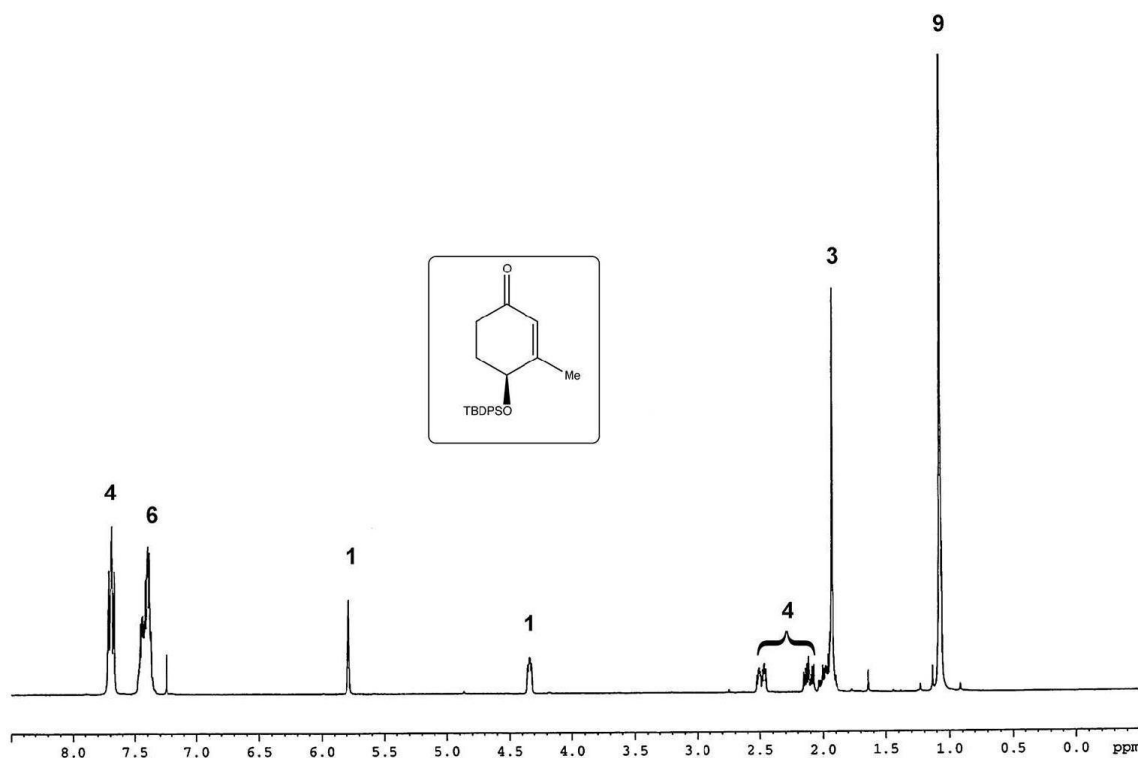


Figure 12 : Spectre RMN ^1H de **6** dans CDCl_3 . Les intégrations sont indiquées sur les pics.

41. Lors du passage de **5** à **6** l'imidazole joue à la fois le rôle de nucléophile et de base. Ecrire la formule protonée de l'imidazole en justifiant le site de protonation.

La réaction entre un équivalent de diisopropylamide de lithium ($i\text{-Pr}_2\text{NLi} = \text{LDA}$) et un équivalent du composé **6** conduit à un intermédiaire qui est ensuite mis en présence d'un

équivalent d'iodométhane pour fournir le composé **7**. L'action de l'organomagnésien **8** en présence de cuivre (I) dans le THF sur le composé **7** conduit au dérivé **9** de formule brute $C_{30}H_{42}O_4Si$ isolé avec un rendement de 86 %. En présence d'acide *para*-toluènesulfonique et d'eau, **9** est chauffé au reflux du benzène pendant 48 h et conduit tout d'abord à un intermédiaire **A** qui, dans ces conditions réactionnelles, se cyclise en fournissant **10** (Figure (13)).

42. Le LDA est préparé *in situ* par réaction entre un équivalent de diisopropylamine et un équivalent de butyllithium. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
43. Proposer une structure pour **7**, sachant que l'on obtient un nouveau centre stéréogène et que l'on observe un nouveau signal en RMN 1H intégrant pour trois protons et sous forme de doublet. On ne se préoccupera pas de la stéréochimie du nouveau centre stéréogène formé.

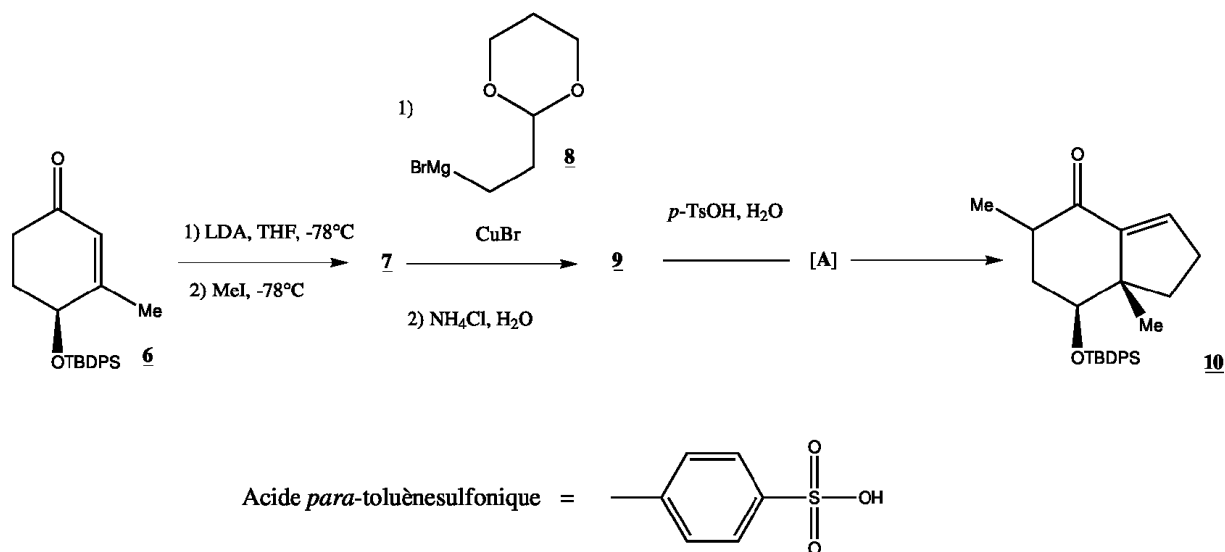


Figure 13 : Synthèse de **10** à partir de **6**.

44. Donner le mécanisme de formation de **7**.
45. Pouvait-on utiliser, à la place du LDA, de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou du butyllithium (BuLi) lors du passage de **6** à **7** ? Justifier votre réponse.
46. Proposer une synthèse en deux étapes de l'organomagnésien **8** à partir du 3-bromopropanal **B** (Figure (14)). On prendra soin de discuter l'ordre relatif de ces 2 étapes.

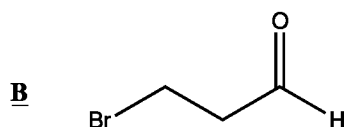


Figure 14 : Composé **B**.

44. Rappeler les conditions expérimentales pour synthétiser un magnésien à partir d'un halogénoalcane. On précisera en particulier les réactions parasites à éviter et les précautions à prendre.
45. Dessiner le montage d'une synthèse magnésienne. Donner deux moyens pour faire démarrer la réaction si cela se révèle nécessaire.
46. Donner la structure de **9** sachant que dans son spectre infra-rouge on observe la disparition de la bande présente à 1591 cm^{-1} dans le spectre de **7**, que la bande à 1678

cm^{-1} pour **7** se décale à 1711 cm^{-1} pour **9**, et qu'il comporte de plus une fonction acétal. Par ailleurs, l'action de l'organomagnésien **8** en présence de cuivre (I) dans le THF sur le composé **7** conduit au dérivé **9** selon un processus analogue à celui obtenu avec un organocuprate de lithium.

47. Expliquer à l'aide d'un modèle simple, pourquoi la bande à 1678 cm^{-1} se décale à 1711 cm^{-1} lors du passage de **7** à **9**.
 48. Quel est le rôle du traitement acide lors du passage de **7** à **9** ? Peut-on utiliser $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ pour effectuer ce traitement acide ?
 49. En présence d'acide *para*-toluènesulfonique et d'eau, **9** donne tout d'abord un produit monocyclique **A** dont le spectre RMN ^1H présente un proton ayant un déplacement chimique à 9 ppm. Proposer une structure pour cet intermédiaire **A**.
53. Donner le mécanisme pour le passage de **9** à **A**.
54. Proposer un mécanisme permettant de rendre compte de la formation de **10** à partir de **A**. Justifier la régiosélectivité de la dernière étape de cette séquence.
- Le composé **10** en milieu acide réagit avec la 4-chlorobutan-2-one pour conduire au composé **11**. Celui-ci se cyclise en présence d'une base, le *tert*-butanolate de potassium, pour former **12**. La fonction alcool de **12** réagit ensuite avec le chlorure de méthanesulfonyle (MsCl), puis une réaction d'élimination d'acide méthanesulfonique à partir du mésylate formé *in situ* conduit à **13**. (Figure (15)).

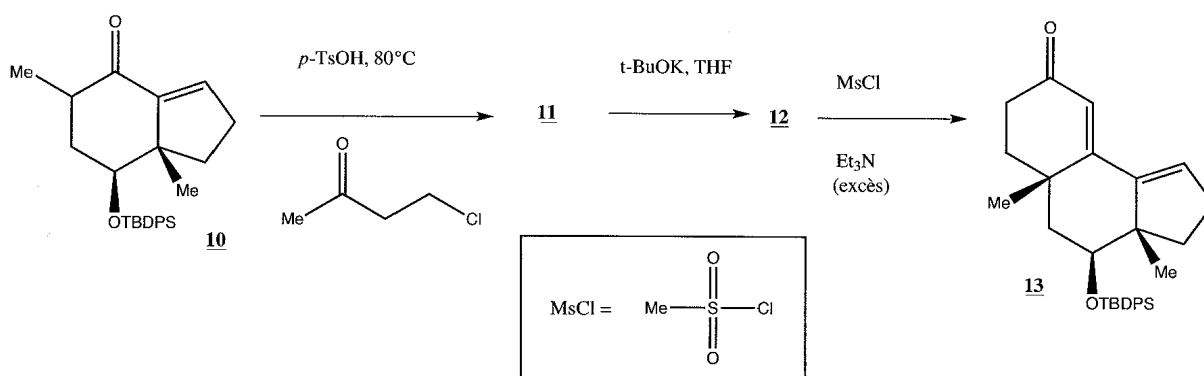


Figure 15 : Synthèse de **13** à partir de **10**.

55. Donner la structure de **11** ainsi que le mécanisme de sa formation. Justifier la stéréosélectivité de la réaction. Préciser le rôle de l'acide *para*-toluènesulfonique.
56. Proposer une structure pour le composé tricyclique **12**.
57. Donner le mécanisme de la réaction mise en jeu lors du passage de **11** à **12**.
58. L'action du chlorure de méthanesulfonyle sur un alcool en présence de triéthylamine permet de réaliser la réaction représentée dans la Figure (16). Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant que la triéthylamine permet l'élimination d'une molécule d' HCl à partir du chlorure de méthanesulfonyle (MsCl).
59. Cette réaction permet de transformer la fonction hydroxyle en un bon groupe partant. Justifier.

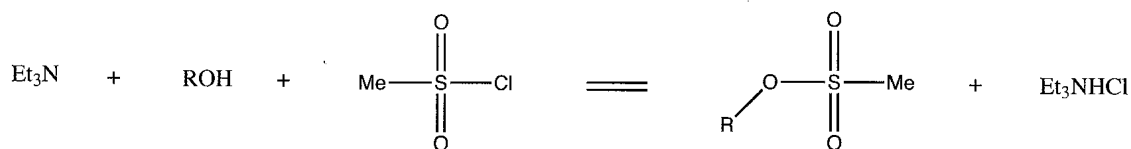


Figure 16 : Action du chlorure de méthanesulfonyle sur un alcool en présence de triéthylamine.

60. Donner la suite de transformations conduisant de **12** à **13**.
61. Préciser le type de mécanisme mis en jeu dans la réaction d'élimination conduisant à **13**. Tracer le profil réactionnel [$E_p = f(\text{coordonnée réactionnelle})$] correspondant et préciser la loi cinétique ainsi que les ordres partiels et l'ordre global.

Le composé **13** donne le composé **14** par une réaction de Diels-Alder (Figure (17)).

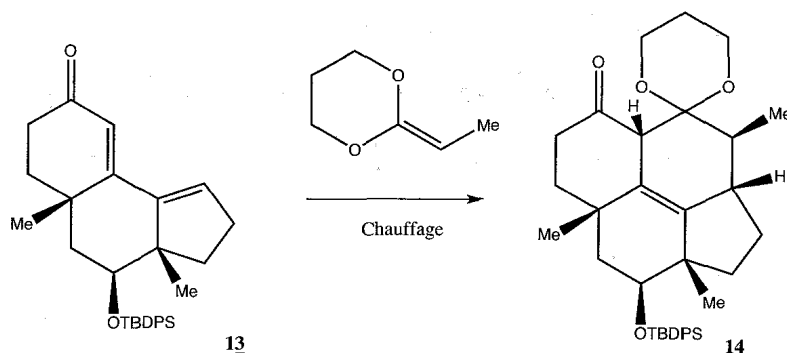


Figure 17 : Synthèse de **14** à partir de **13**.

62. Rappeler la règle d'Alder.
63. Pour justifier la régiosélectivité de la réaction, le diène a été modélisé par la molécule **15** et le diénophile par la molécule **16** (Figure (18)).



Figure 18 : Molécules **15** et **16**.

On donne les énergies associées à chacune des orbitales moléculaires du système π notées ψ_i obtenues par la méthode de Hückel. On note φ_i l'orbitale atomique 2p de l'atome i correspondant.

On considère que le groupement méthoxy se comporte comme un seul atome avec un doublet libre qui participe aux orbitales moléculaires π localisées.

Pour **15** :

$$\begin{aligned}
E_1 &= \alpha + 1,94 \beta; \psi_1 = 0,13 \phi_1 + 0,26 \phi_2 + 0,37 \phi_3 + 0,46 \phi_4 + 0,52 \phi_5 + 0,55 \phi_6 \\
E_2 &= \alpha + 1,50 \beta; \psi_2 = -0,37 \phi_1 - 0,55 \phi_2 - 0,46 \phi_3 - 0,13 \phi_4 + 0,26 \phi_5 + 0,52 \phi_6 \\
E_3 &= \alpha + 0,71 \beta; \psi_3 = 0,52 \phi_1 + 0,37 \phi_2 - 0,26 \phi_3 - 0,55 \phi_4 - 0,13 \phi_5 + 0,46 \phi_6 \\
E_4 &= \alpha - 0,24 \beta; \psi_4 = -0,55 \phi_1 + 0,13 \phi_2 + 0,52 \phi_3 - 0,26 \phi_4 - 0,46 \phi_5 + 0,37 \phi_6 \\
E_5 &= \alpha - 1,14 \beta; \psi_5 = 0,46 \phi_1 - 0,52 \phi_2 + 0,13 \phi_3 + 0,37 \phi_4 - 0,55 \phi_5 + 0,26 \phi_6
\end{aligned}$$

Pour **16** :

$$\begin{aligned}
E_1 &= \alpha + 2,32 \beta; \psi_1 = 0,14 \varphi_1 + 0,33 \varphi_2 + 0,94 \varphi_3 \\
E_2 &= \alpha + 0,84 \beta; \psi_2 = -0,73 \varphi_1 - 0,61 \varphi_2 + 0,32 \varphi_3 \\
E_3 &= \alpha - 1,07 \beta; \psi_3 = -0,68 \varphi_1 + 0,72 \varphi_2 - 0,15 \varphi_3
\end{aligned}$$

Identifier les orbitales frontières de **15** et **16**.

- 64.** Les données fournies par la méthode de Hückel permettent-elles de justifier la régiosélectivité observée ?

65. En analysant la nature des orbitales frontières du diène et du diénophile interagissant, justifier que cette réaction soit qualifiée de réaction de Diels-Alder à demande inverse.
66. Proposer un modèle d'approche permettant de justifier la stéréochimie observée lors du passage de **13** à **14**.

Le composé **14** réagit dans les conditions de Takai-Oshima-Lombardo (Zn , TiCl_4 , CH_2Br_2) pour conduire au composé **17** (Figure (19)). Le produit obtenu est similaire à celui qu'aurait donné la réaction entre **14** et l'ylure de phosphore $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}_2$.

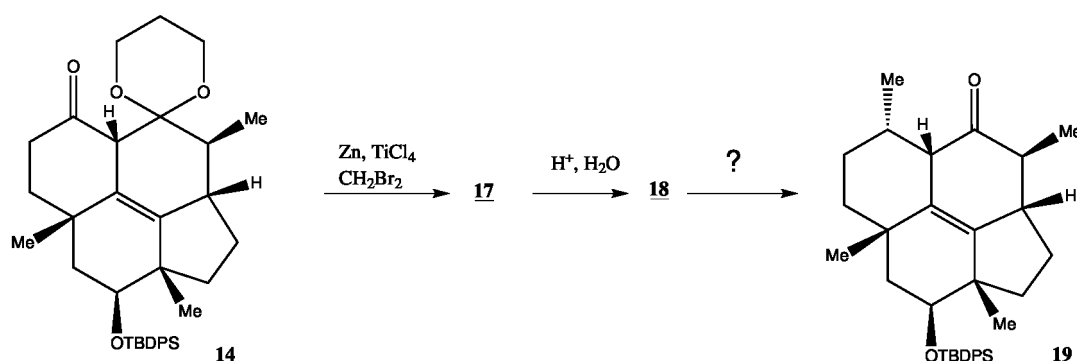


Figure 19 : Synthèse de **19** à partir de **14**.

67. Proposer une synthèse de l'ylure de phosphore $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CH}_2$ à partir d'iodométhane et de tout réactif nécessaire.
68. Donner la structure de **17**.
69. Donner la structure de **18**.
70. Proposer des conditions réactionnelles pour transformer **18** en **19**.

Le rippertenol est ensuite obtenu en trois étapes à partir de **19** par des réactions plus complexes.

VI Données

VI.A Masses et rayons atomiques de Van der Waals

Atome	H	C	N	O	Al	Si	Ar
Masse atomique /g.mol ⁻¹	1	12	14	16	27	28	40
Rayon atomique /pm	120	170	155	152	205	210	188

VI.B Electronegativités selon l'échelle de Pauling

Atome	H	B	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl	Br	I
χ	2,2	2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	1,61	1,9	2,19	2,58	3,16	2,96	2,66

VI.C Numéros atomiques Z

Atome	H	B	C	N	O	F	Si	S	Cl	Br
Z	1	5	6	7	8	9	14	16	17	35

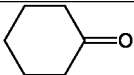
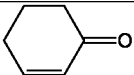
VI.D Distances interatomiques pour certaines liaisons

Liaison	H-H	C-H	C-C	C-N	C-O	C=C	C-C Benzène	N≡N
Distance / pm	74	109	153	147	143	134	140	110

VI.E Déplacements chimiques δ en ppm en RMN du proton

CH ₃ -C-	CH ₃ -C=C-	-C=C-CH-	-CH ₂ -CO-	CH ₃ -O-	-CHOR-	-CH=CH-	C ₆ H ₅ -H
0,8-1,1	1,6-2,0	2,0-2,5	2,2-2,8	3,4-3,8	3,6-4,5	5,2-6,0	7,3

VI.F Nombres d'onde des bandes d'absorption I.R. d'alcools, d'alcènes et de deux cétones en cm⁻¹ (R groupe aliphatique saturé)

R-OH	C=C		
3200-3400	1580-1680	1717	1685

VI.G Autres données

Constante universelle des gaz parfaits $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Tétraèdre AB₄ : $\text{angle}(\text{B-A-B}) = 109,5^\circ = \theta$; $-\cos\theta = 1/3$

Racines : $\sqrt{2} = 1,4$; $\sqrt{3} = 1,7$; $\sqrt{5} = 2,2$; $\sqrt[3]{2} = 1,3$; $\sqrt[3]{3} = 1,4$; $\sqrt[3]{4} = 1,6$; $\sqrt[3]{5} = 1,7$

**

*