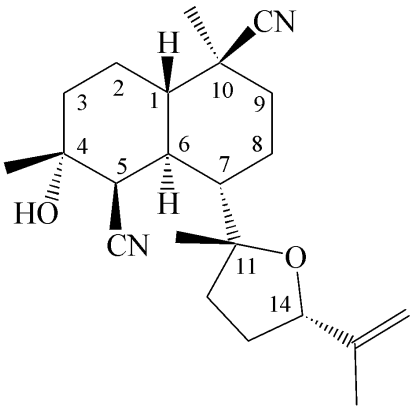
L'utilisation des calculatrices est autorisée.
Chaque partie est indépendante et dans chaque partie de nombreuses questions sont indépendantes.
La stéréochimie des liaisons formées au cours des différentes étapes de la synthèse organique n'est pas étudiée.
Toutes les données utiles sont rassemblées à la fin du sujet.

N.B. : *Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

Nous allons nous intéresser à la synthèse d'un précurseur du **Kalihinol C**, qui a été isolé à partir d'une éponge en 1984. Cette molécule fait partie d'une riche famille de diterpénoïdes marins, appelés les kalihinanes. Plusieurs kalihinanes ont montré une action antimicrobienne, antifongique et plus particulièrement anti-malaria.



Kalihinol C

1 Etude stéréochimique du Kalihinol C

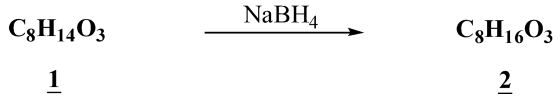
1.1 Cette molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.

1.2 Combien de centres asymétriques possède le **Kalihinol C** ? Donner la configuration absolue des centres C_1, C_4, C_5 en justifiant votre réponse.

Tournez la page S.V.P.

2 Détermination de la structure du produit de départ 2

Ce composé est obtenu à partir du produit commercial de formule brute $C_8H_{14}O_3$.



2.1 Calculer le nombre d'insaturations du composé **1**.

Le spectre IR de ce produit a été effectué. Il présente les bandes caractéristiques suivantes : 1725 et 1750 cm^{-1}.

2.2 Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.

Le spectre RMN ^1H (à 60 MHz) de **1** a été effectué dans $CDCl_3$; il présente les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm	Multiplicité	Intégration du signal
1,45	singulet	9 protons
2,30	singulet	3 protons
3,35	singulet	2 protons

2.3 Attribuer les signaux de ce spectre ; justifier leur multiplicité.

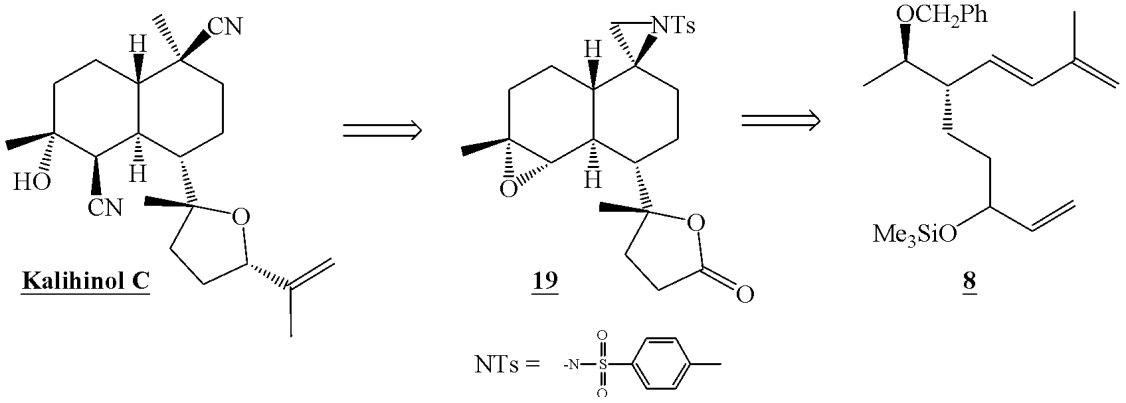
2.4 Déterminer la structure du composé **1**.

Par action sélective de $NaBH_4$ le composé **1** se transforme en dérivé **2** qui présente une bande large, caractéristique en IR, à 3300 cm^{-1}.

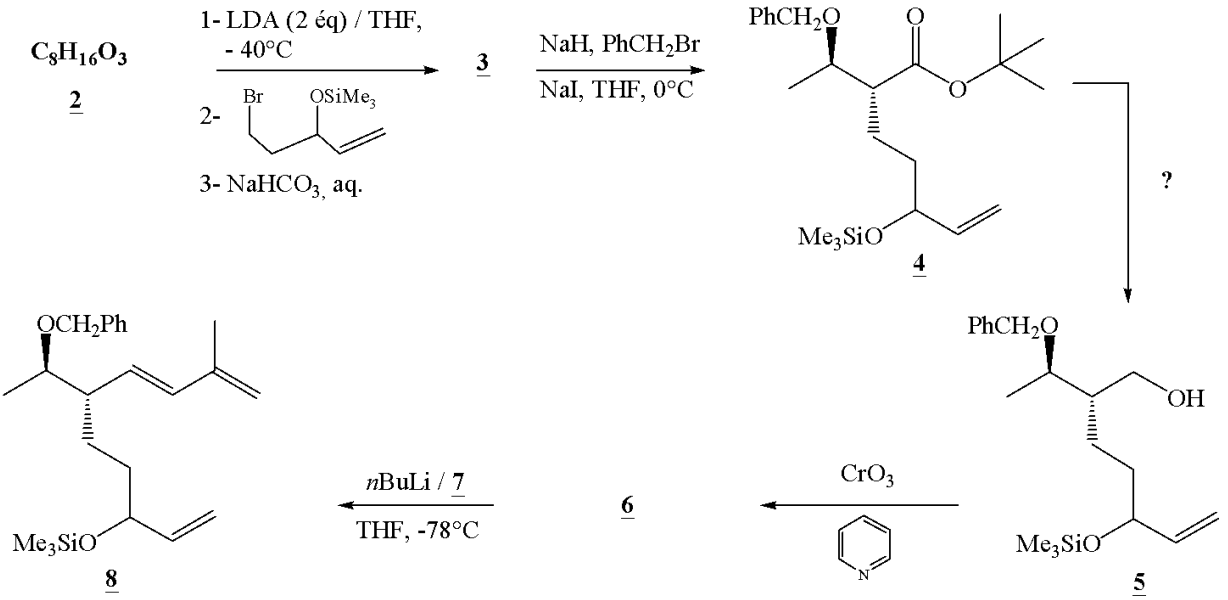
2.5 Déterminer la structure du composé **2**. Justifier votre réponse.

3 Etude de la synthèse du triène 8

Le **Kalihinol C** est obtenu à partir de la lactone **19** qui elle-même est obtenue à partir du triène **8**. Nous allons nous intéresser à la synthèse de ces deux composés, selon le schéma suivant :



La structure bicyclique du **Kalihinol C** est mise en place lors d'une réaction thermique intramoléculaire du composé **8**. Celui-ci a été obtenu selon la suite réactionnelle ci-dessous :



3.1 Donner la structure du composé **3**. Pourquoi doit-on utiliser 2 équivalents de base diisopropylamidure de lithium (LDA) ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

La fonction alcool secondaire du dérivé **3** est ensuite protégée sous la forme –O-CH_2-Ph. Le composé **4** ainsi obtenu est transformé en alcool primaire **5**. Celui-ci est mis en réaction en présence du mélange CrO_3, pyridine pour former le composé **6**.

3.2 Proposer un réactif permettant la formation du dérivé **5** à partir de **4**.

3.3 Donner la structure du composé **6** sachant qu'il présente une bande en IR à 1720 cm^{-1}. À quelle bande de vibration correspond cette valeur ? (On indique qu'aucune bande vers 3400 cm^{-1} n'est observée). Nommer la fonction chimique formée.

Le composé **6** est traité par une solution composée du réactif **7** et de *n*-butyllithium en solution dans le tétrahydrofurane (THF).

3.4 En étudiant la structure du composé **8** formé, donner la formule topologique du réactif **7**. Donner l'équation-bilan de la réaction du *n*-butyllithium sur le dérivé **7**.

4 Structure cristalline de la chromite ; obtention de trioxyde de chrome.

Lors de la synthèse du **Kalihinol C**, au cours du passage du composé **5** au composé **6**, on utilise le trioxyde de chrome CrO_3 dans la pyridine. Le trioxyde de chrome est un oxydant fort, très utilisé au laboratoire. Il est obtenu industriellement à partir de la chromite de formule $Fe_xCr_yO_z$ qui est le principal minerai du chrome. Nous nous intéressons dans cette partie à la structure cristalline de la

Tournez la page S.V.P.

chromite (ce qui nous permet de déterminer x, y et z ainsi que le degré d'oxydation (t) du chrome dans le minerai). Puis nous étudierons brièvement les étapes permettant d'obtenir le trioxyde de chrome à partir de la chromite.

4.1 La chromite $Fe_xCr_yO_z$ est le principal minerai du chrome. Elle cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent certains sites octaédriques.

4.1.1 Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-}. Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'<u>un</u> site tétraédrique et d'<u>un</u> site octaédrique.

4.1.2 Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille.

4.1.3 Sachant que les ions Fe^{2+} occupent 1/8 des sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{t+} par maille.

4.1.4 En déduire la formule de la chromite $Fe_xCr_yO_z$. Quel est le degré d'oxydation (t) du chrome dans le cristal ?

4.1.5 Le paramètre de la maille vaut a = 419 pm et le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(O^{2-})$ = 140 pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents).

4.1.6 En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(Fe^{2+})$ = 76 pm $r(Cr^{t+})$ = 61,5 pm. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter.

4.1.7 Calculer la masse volumique de la chromite en $kg.m^{-3}$.

4.2 Le procédé industriel permettant l'obtention de trioxyde de chrome CrO_3 à partir de la chromite met en jeu deux réactions successives :

1) la chromite est traitée à haute température par du carbonate de sodium Na_2CO_3 ; on obtient du chromate de sodium Na_2CrO_4.
2) le chromate de sodium Na_2CrO_4 est traité par de l'acide sulfurique H_2SO_4 ; on obtient le trioxyde de chrome CrO_3.

4.2.1 Donner la configuration électronique du chrome (on rappelle que cet élément désobéit à la règle de Klechkovski). En déduire son degré d'oxydation maximal.

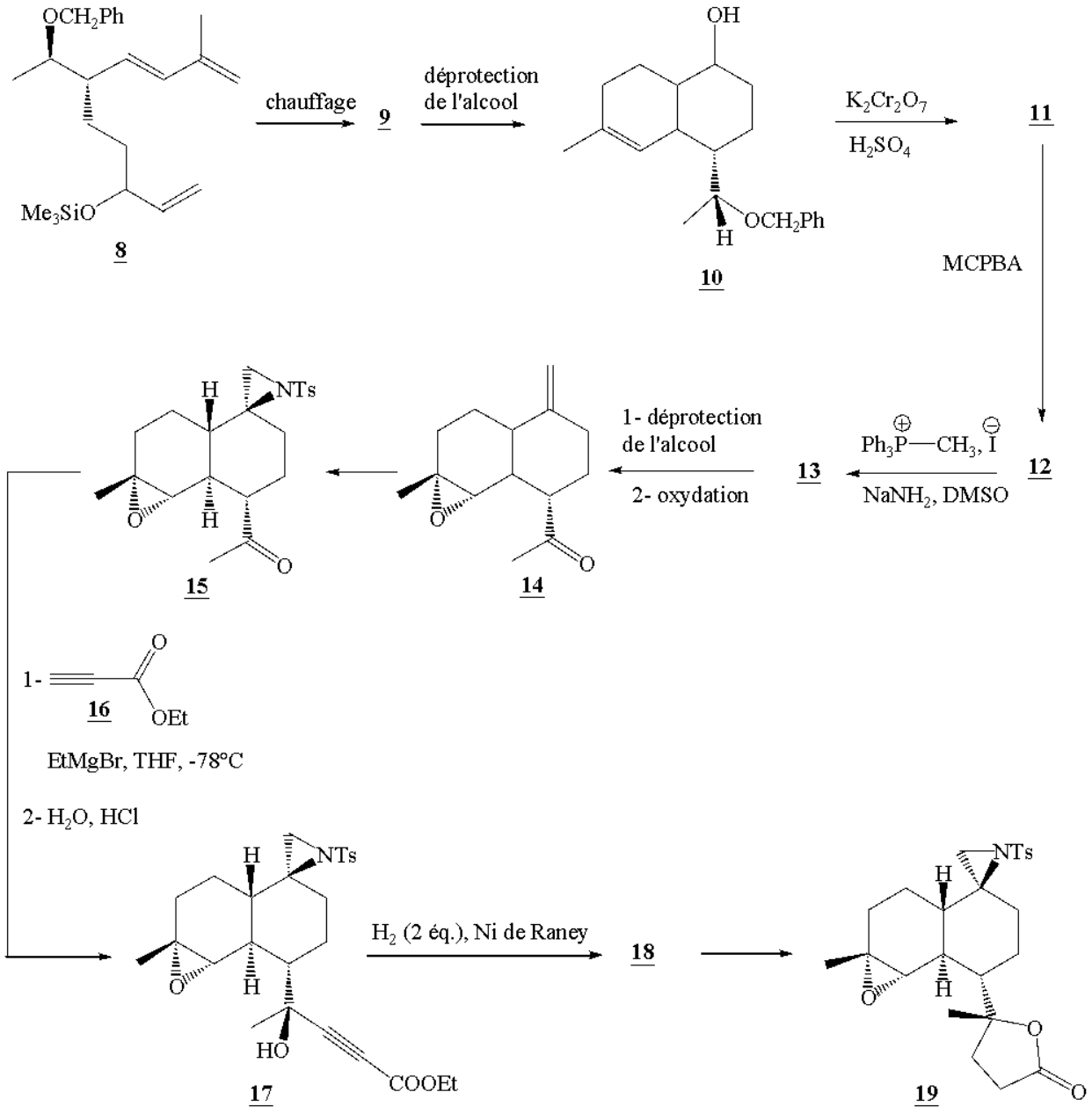
4.2.2 Calculer le nombre d'oxydation du chrome dans le chromate de sodium Na_2CrO_4 et dans le trioxyde de chrome CrO_3.

4.2.3 Proposer une structure de Lewis pour l'ion CrO_4^{2-} et pour CrO_3. La liaison Cr–O est-elle plus courte dans CrO_4^{2-} ou dans CrO_3 ?

4.2.4 A l'aide de la méthode VSEPR, prévoir la géométrie de ces deux molécules.

5 Etude de la synthèse de la lactone 19 précurseur du Kalihinol C

Nous allons maintenant étudier la formation de la lactone **19**.



Par chauffage du triène **8**, le composé **9** est obtenu.

5.1 Donner la structure du composé **9**. Nommer la réaction correspondante.

L'alcool silylé est ensuite déprotégé. Le produit obtenu est mis en réaction avec le mélange $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4. Le composé **11** ainsi obtenu est mis à réagir en présence de l'acide méta-chloroperbenzoïque (MCPBA). Le produit **12** obtenu est mis en présence d'un dérivé du phosphore et d'une base.

Tournez la page S.V.P.

5.2 Donner la structure des composés **11** et **12**. Nommer la fonction chimique obtenue lors de la formation de **12**.

5.3 Donner la structure du composé **13**. Quel est le nom de cette réaction ? Quel est le sous-produit phosphoré de cette réaction ?

Ce dérivé **13** subit une déprotection de la fonction alcool suivie d'une réaction d'oxydation. La cétone **14** ainsi obtenue est ensuite transformée en dérivé **15** en une étape, non détaillée ici.

La réaction suivante s'effectue en deux temps : le bromure d'éthylmagnésium réagit sur le composé **16** puis le réactif ainsi obtenu se condense sur le composé **15**. Après hydrolyse, on obtient le composé **17**.

5.4 Ecrire l'équation-bilan de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur le composé **16**. Cette réaction est en compétition avec une autre réaction ; écrire l'équation-bilan de cette autre réaction.

5.5 Ecrire le mécanisme réactionnel de formation du composé **17** à partir de la molécule **15**.

Par hydrogénation de **17**, en présence de nickel de Raney, le composé **18** est obtenu.

5.6 Donner la structure de **18**.

5.7 Dans des conditions expérimentales non détaillées ici, le composé **18** subit une réaction intramoléculaire pour conduire à la molécule finale **19**. Proposer un mécanisme de formation du composé **19**. Il est indiqué que cette réaction est analogue à celle qui se produirait entre un alcool et un chlorure d'acyle.

6 Dosages d'une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

La transformation du composé **10** en composé **11** nécessite l'utilisation d'une solution de dichromate de potassium, acidifiée par l'acide sulfurique. Dans cette partie, on étudiera la stabilité des solutions de dichromate de potassium en milieu acide, puis on envisagera une méthode pour doser une solution de dichromate de potassium.

6.1 Etude du diagramme potentiel-pH du chrome.

Le diagramme potentiel-pH simplifié du chrome est fourni à la fin de ce paragraphe (**Figure 1**). Les espèces considérées sont Cr (s), Cr^{2+}, Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $Cr(OH)_3$ (s). On y a superposé les droites correspondant aux deux couples de l'eau.

Le tracé a été réalisé pour une concentration totale en chrome dissous égale à 10^{-1} mol.L^{-1} et en considérant qu'il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

6.1.1 En justifiant votre raisonnement, attribuer aux diverses espèces les différents domaines repérés par les numéros 1 à 6. Indiquer s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

6.1.2 Etablir l'équation de la frontière entre Cr^{3+} et $Cr(OH)_3$ (s).

6.1.3 A partir des données, établir l'équation de la frontière entre $Cr(OH)_3$ (s) et Cr^{2+}.

6.1.4 Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction entre $Cr(OH)_3$ (s) et CrO_4^{2-}. En déduire la pente de la droite séparant leurs domaines.

6.1.5 Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Ecrire la réaction correspondante.

6.1.6 On constate expérimentalement que le chrome métal ne réagit pas avec l'eau dans un vaste domaine de pH. Expliquez ce phénomène en vous appuyant sur la lecture du diagramme potentiel-pH.

6.1.7 Ecrire la réaction du dichromate de potassium $Cr_2O_7^{2-}$ sur l'eau. A quelle condition sur le pH les solutions de dichromate de potassium sont-elles stables (aucun calcul n'est attendu) ? En pratique, on utilise parfois au laboratoire des solutions qui n'obéissent pas à cette condition ; expliquez pourquoi ceci est possible.

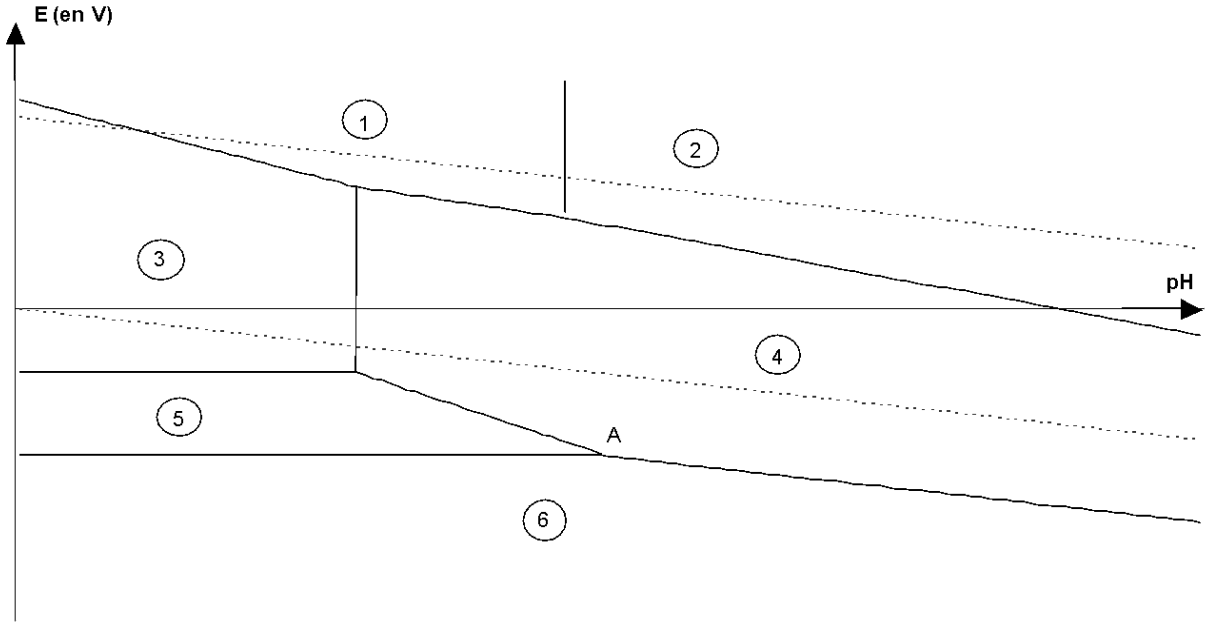


Figure 1 : diagramme potentiel-pH simplifié du chrome pour une concentration totale en chrome dissous égale à 10^{-1} mol.L^{-1} et égalité des concentrations à la frontière.

6.2 Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire

On dose v_0= 20 mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration c_0 par de la soude décimolaire. On note v le volume de soude ajouté et c = 10^{-1} mol.L^{-1} la concentration de la soude. La courbe de dosage est fournie page 8 (**Figure 2**).
L'acidité des solutions de dichromate de potassium peut être interprétée grâce à l'équilibre :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \qquad K = 10^{-14,4}$$

6.2.1 Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.

6.2.2 Ecrire la condition réalisée à l'équivalence. Lire sur le diagramme la valeur du volume à l'équivalence ; en déduire la concentration de la solution de dichromate de potassium.

6.2.3 Calculer le pH de la solution de dichromate de potassium de concentration c_0.

Tournez la page S.V.P.

6.2.4 Calculer le pH à la demi-équivalence.

6.2.5 La courbe de dosage est analogue à celle du dosage d'un monoacide faible par une base forte. Indiquer, par lecture sur la courbe, quelle serait la valeur du pK_a de ce monoacide faible. Commenter la valeur obtenue.

6.3 Dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude décimolaire en présence d'ions Ba^{2+}.

Pour améliorer la précision du dosage précédent on ajoute 5 mL d'une solution de chlorure de baryum molaire (1 $mol.L^{-1}$) à la solution précédente (v_0= 20 mL) de dichromate de potassium de concentration c_0. On dose la solution obtenue par de la soude décimolaire. On note v le volume de soude ajouté et c = 10^{-1} $mol.L^{-1}$ la concentration de la soude.

6.3.1 Ecrire la réaction qui a lieu quand on ajoute des ions Ba^{2+} à une solution de dichromate de potassium.

6.3.2 Montrer que cette réaction peut être considérée comme totale. En déduire que la solution de dichromate de potassium se comporte alors comme une solution d'acide fort dont on précisera la concentration.

6.3.3 Indiquer la valeur du volume à l'équivalence.

6.3.4 Calculer, brièvement, le pH de la solution pour v = 0 mL, v = v_e / 2, v = v_e et v = 1,5.v_e. (On admettra, pour cette question, que l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$ (s) ne précipite pas au cours du dosage).

6.3.5 Représenter l'allure de la courbe de titrage. Expliquer pourquoi la précision du titrage a été améliorée.

6.3.6 Montrer qu'effectivement l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$ (s) ne précipite pas au cours du dosage.

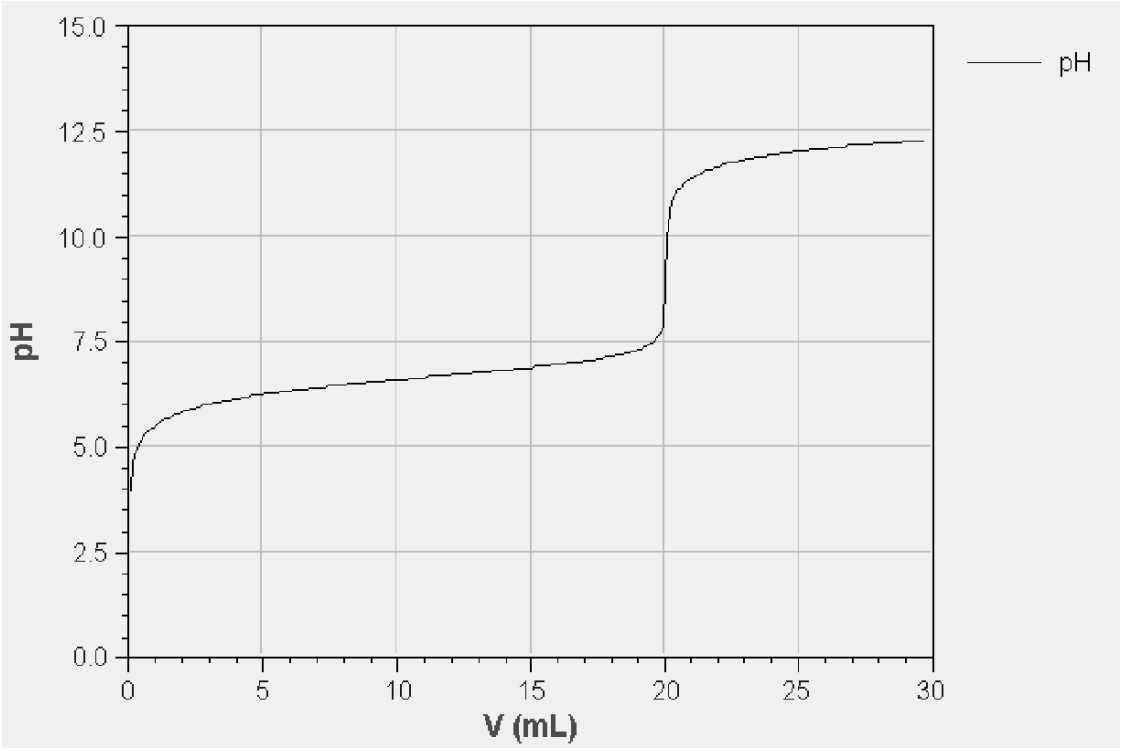


Figure 2 : courbe de dosage d'une solution de dichromate de potassium par de la soude.

7 Obtention du nickel de Sabatier

Au cours de la synthèse du **Kalihinol C**, lors du passage du composé **17** au composé **18**, on réalise une hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney. Ce type de réaction a été découvert par le chimiste français Paul Sabatier qui reçut le prix Nobel de chimie en 1912.
La préparation du nickel de Sabatier s'effectue de la façon suivante :

$$NiCO_3\ (s) = NiO\ (s) + CO_2\ (g) \qquad (1)$$

$$NiO\ (s) + H_2\ (g) = Ni\ (s) + H_2O\ (g) \qquad (2)$$

7.1 Dissociation thermique du carbonate de nickel

On considère l'équilibre : $NiCO_3\ (s) = NiO\ (s) + CO_2\ (g)$

7.1.1 Définir et déterminer la variance du système physico-chimique envisagé. L'expérimentateur peut-il choisir la température et la pression pour lesquelles il y aura équilibre entre tous les constituants ?

7.1.2 En utilisant les données, calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

7.1.3 Quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur l'équilibre ? Justifier succinctement votre réponse.

Tournez la page S.V.P.

7.1.4 Quelle est l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre ? Justifier succinctement votre réponse.

7.1.5 Calculer l'affinité du système à 298 K

si $p(CO_2) = 5$ bars (a)
si $p(CO_2) = 10^{-2}$ bar (b)

Conclure dans chaque cas sur l'évolution du système.

7.2 Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène

On considère l'équilibre : $NiO\ (s) + H_2\ (g) = Ni\ (s) + H_2O\ (g)$.

La **figure 3** représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2000 K, associé aux couples NiO / Ni et H_2O / H_2 (les réactions correspondantes sont ramenées à une mole de dioxygène).

7.2.1 Quelle approximation fait-on lors de la construction d'un diagramme d'Ellingham ? On supposera par la suite que l'on travaille dans le cadre de cette approximation.

7.2.2 Rappeler la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T.

7.2.3 Ecrire cette réaction dans le cas de NiO (s) (on écrira la réaction pour une mole de dioxygène à 300 K).

7.2.4 La **figure 3** représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2000 K, associé au couple NiO / Ni. On y a ajouté le diagramme correspondant à la réaction :

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) = 2\ H_2O\ (g).$$

L'équation de la droite correspondante est :

$$\Delta_r G° = -492 + 0{,}111\ T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

Attribuer à chaque couple la courbe correspondante.

7.2.5 A quel phénomène physique correspond le faible changement de pente observé à 1708 K ? Justifier qualitativement le signe de la très légère variation de pente.

7.2.6 A l'aide des données thermodynamiques rassemblées dans le tableau en annexe, retrouver les équations des segments de droite correspondant au couple NiO / Ni entre 300 K et 2000 K.

7.2.7 Discuter qualitativement, à l'aide du diagramme d'Ellingham, de la possibilité de la réduction de NiO (s) par le dihydrogène gazeux.

7.2.8 Un courant de dihydrogène est envoyé en permanence sur de l'oxyde de nickel NiO (s). On maintient la température et la pression totale constantes (T = 900 K et P = 2 bars). Déterminer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes à l'équilibre.

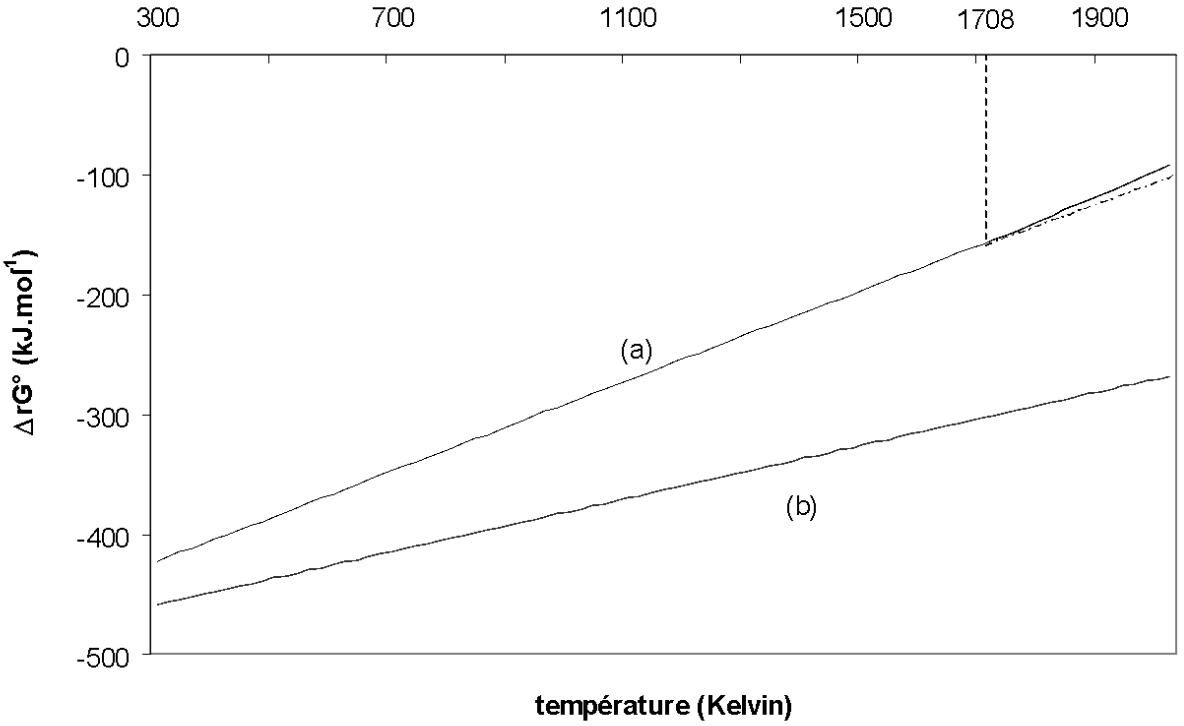


Figure 3 : Diagramme d'Ellingham des couples NiO / Ni et H_2O / H_2

ANNEXE

RMN ^{1}H : gamme de déplacements chimiques :

	C **H_3-C**	**-C** **H_2-C** **H_2**	**-C** **H_2-C** O-	**-CH_2** -O-CO R_1	C**H**R =CR_2
δ ppm	0,9 0-1,45	1,5 5-2,10	2,0 0-3,00	4,50- 5,00	5,50- 6,00

INFRAROUGE : nombres d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	**OH libre**	**OH lié**	**C=O aldéhyde**	**C=O ester saturé**	**C=O cétone**	**C=C**

Tournez la page S.V.P.

υ (cm^{-1})	3600	3300-3550	1720-1740	1735-1750	1705-1725	1640-1690

Données

Masses molaires : O = 16,0 $g.mol^{-1}$ Fe = 55,8 $g.mol^{-1}$ Cr = 52,0 $g.mol^{-1}$.

Numéros atomiques : N : Z = 7 O : Z = 8 Cr : Z = 24

Nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}.

Constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K

$\frac{R.T.\ln(10)}{F}$ = 0,06 V (à 298 K)

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K et à pH = 0

couple	Cr^{2+} / Cr(s)	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}	O_2 (g) / H_2O
E° (en V)	– 0,91	– 0,41	1,33	1,23

pKs ($Cr(OH)_3$ (s)) = 31,0

Produit ionique de l'eau : pKe = 14,0

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$ $K = 10^{-14,4}$

pKs($BaCrO_4$ (s)) = 9,9

pKs ($Ba(OH)_2$ (s)) = 2,3

omposé	température de fusion (°C)	$\Delta_{fus}H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	température d'ébullition (°C)
i	1435	17,5	2913
iO	1990		4000

$\Delta_{fus}H°$ désigne l'enthalpie standard de changement d'état.

omposé		$\Delta_fH°$ (kJ.mol^{-1})	S° (J.K^{-1}.mol^{-1})
i		0	29,9
iO		– 239,7	38
iCO$_3$		– 680,0	118
O$_2$		– 393,5	213
$_2$		0	205,2

$\Delta_fH°$ désigne l'enthalpie standard de formation à 298 K.
S° désigne l'entropie molaire standard à 298 K.

Tournez la page S.V.P.

Fin de l’énoncé