

DS n° 5 chimie (4h)

Chimie organique – thermodynamique de l'oxydo-réduction – diagrammes E-pH – cristallographie
Calculatrice autorisée

- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

Le sujet comporte 6 problèmes qui ne peuvent être tous résolus en 4h :

- A traiter obligatoirement problèmes 1 et 2 : cristallographie, thermo rédox et E-pH
- Au choix pour les problèmes 3 à 6 : chimie organique

Problème 1 : Etude cristallographique

Données

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires :

$M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{Pu}) = 244 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{Fe}) = 56,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

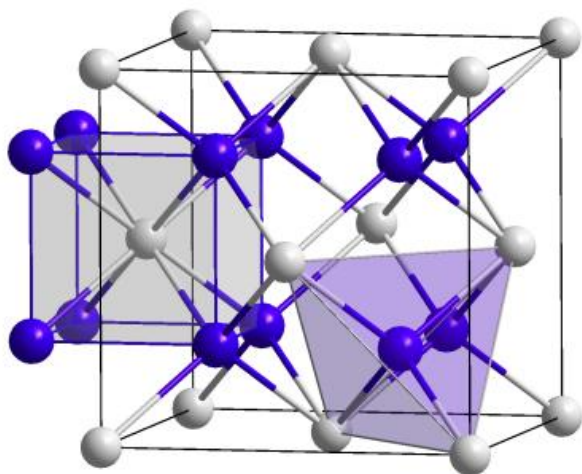
$M(\text{Ba}) = 137 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{As}) = 75,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

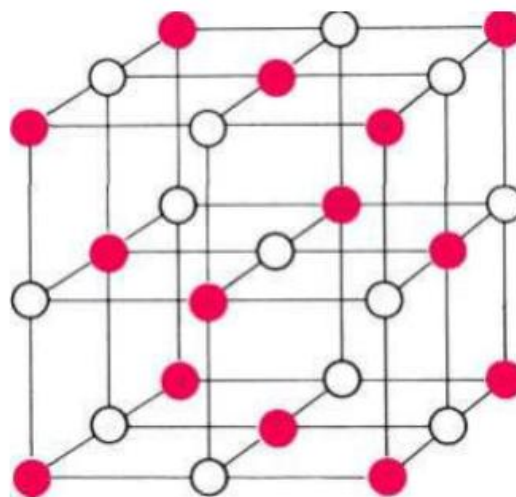
Combustible nucléaire MOX

Le combustible nucléaire MOX est utilisé dans certains réacteurs nucléaires. Il s'agit d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium dans lequel ce dernier élément intervient à environ 8 %.

L'oxyde de plutonium Pu_xO_y , qui entre dans la composition du combustible MOX, est un solide ionique constitué d'ions Pu^{4+} et O^{2-} . Il cristallise dans l'une des structures représentées ci-dessous :



Structure A



Structure B

1. Déterminer, pour chaque structure et pour chaque entité, le nombre d'entités en propre dans la maille concernée. Montrer qu'une seule des deux structures est possible pour Pu_xO_y . Donner alors la formule de cet oxyde et le nombre de motifs par maille.
2. Déterminer la coordinence de chacun des ions dans la structure choisie à la question précédente.

On donne respectivement le rayon ionique de l'ion oxyde O^{2-} et la masse volumique de l'oxyde de plutonium : $R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ et $\rho(\text{Pu}_x\text{O}_y) = 11,5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

3. En admettant la tangence anion-cation, calculer le rayon ionique du plutonium Pu^{4+} . Commenter le résultat obtenu sachant que la valeur trouvée dans la littérature est de 86 pm.
4. Calculer la compacité de cette structure. Commenter la valeur obtenue.

Supraconducteur à base de fer

Depuis la découverte du phénomène de supraconductivité, une partie de la recherche dans ce domaine vise à découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute température critique. En effet, les matériaux actuels nécessitent d'utiliser un système de refroidissement pour obtenir ces températures critiques au maximum de l'ordre de 130 K (-140°C). Une partie de la recherche sur ces matériaux consiste à en découvrir de nouveaux qui deviennent supraconducteurs à de hautes températures proches de la température ambiante (matériaux dit à "haute" température critique). En 2008, des chercheurs ont synthétisé des supraconducteurs contenant des atomes de fer ce qui a permis de mieux comprendre ce phénomène et constitue un pas vers la découverte de matériaux hautes températures.

À pression ambiante, le fer peut cristalliser sous différentes formes :

- pour des températures inférieures à 912°C : le fer, appelé fer- α , cristallise dans un système cubique centré (CC). La structure cristallographique est donnée en figure 1 ;
- pour des températures entre 912°C et 1538°C : le fer, appelé fer- γ , cristallise dans un système cubique faces centrées (CFC).

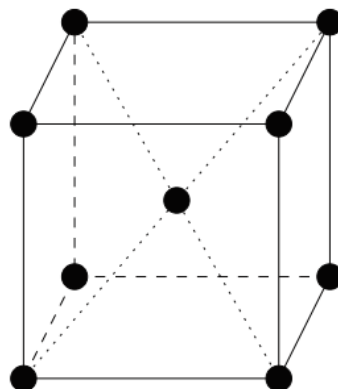


Fig. 1 – Structure cubique centré (CC).

5. Représenter la maille élémentaire de type CFC.
6. Pour les deux structures, quel est le nombre d'atomes de fer par maille ?
7. Dans chaque structure, comment s'effectue le contact entre les atomes dans le cas de la compacité maximale ? En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique r dans chacune des structures dans cette situation particulière.
8. En déduire les masses volumiques théoriques du fer- α et du fer- γ .

On donne la structure d'un supraconducteur haute température contenant du fer, du baryum et de l'arsenic, de formule chimique $\text{Ba}_x\text{Fe}_y\text{As}_z$ (figure 2). On représente aussi une coupe selon la diagonale (ABCD) de la maille rectangulaire pour plus de clarté.

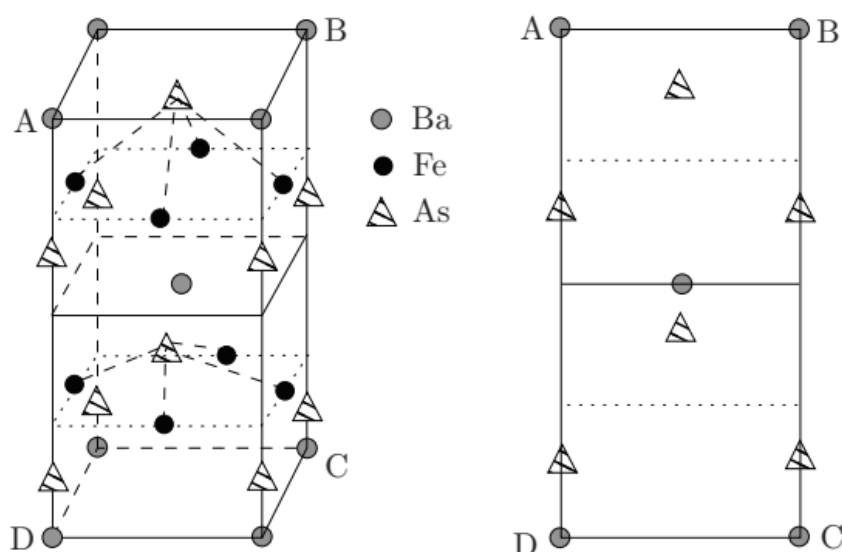


Fig. 2 – Représentation d'une maille de la structure cristallographique de $\text{Ba}_x\text{Fe}_y\text{As}_z$ et une coupe selon (ABCD).

9. Calculer le nombre d'atomes de baryum (Ba), de fer (Fe) et d'arsenic (As) dans une maille du supraconducteur représenté figure 2.
10. En déduire la formule de l'alliage du supraconducteur pour laquelle x est le plus petit entier possible.

Problème 2 : Thermodynamique électrochimique du Vanadium en solution aqueuse (Mines)

Données

Annexe 1. Constantes usuelles et approximation de calculs.

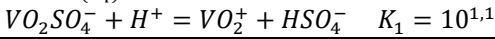
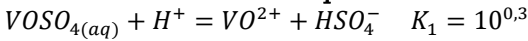
Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Il sera considéré que $\frac{RT}{\mathcal{F}} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$

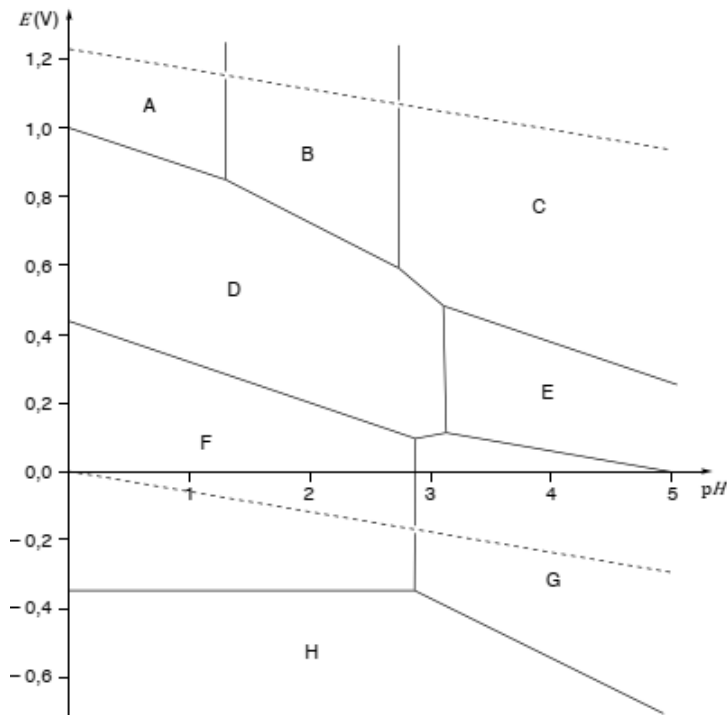
Annexe 2. Potentiels standards

Couple	$V^{2+}/V_{(s)}$	V^{3+}/V^{2+}	$H^+/H_{2(g)}$	$VO^{2+}/V_2O_3(s)$	$V_2O_4(s)/V_2O_3(s)$	VO^{2+}/V^{3+}	VO_2^+/VO^{2+}	$O_{2(g)}/H_2O$
$E^0 \text{ (V)}$	-1,13	-0,35	0,00	0,05	0,30	0,44	1,00	1,23

Annexe 3. Constantes d'équilibre.



Le diagramme potentiel-pH (E-pH) partiel du vanadium en solution aqueuse à 298 K possède huit domaines attribués à certaines espèces parmi : VO_2^+ , VO^{2+} , $V_{(s)}$, V^{2+} , V^{3+} , $V_2O_5(s)$, $VO_{(s)}$, $V_2O_3(s)$, $V_4O_{12}^{4-}$ et $V_2O_4(s)$ (Figure 1).



Conventions de tracé : pour des équilibres entre deux espèces dissoutes, les concentrations sont égales ; la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figure 1. Diagramme E-pH partiel du vanadium en solution aqueuse.

1. Identifier les nombres d'oxydation des espèces du vanadium considérées.
2. Attribuer chaque zone du diagramme à une espèce, en justifiant pourquoi deux d'entre elles n'apparaissent pas dans le diagramme (voir annexe).
3. Calculer l'équation de la frontière entre les zones D et G (voir annexe).

En augmentant le pH d'une solution, initialement très acide (pH = 0), de l'espèce prépondérante en A (Figure 1) un début de précipitation est observé à pH = 1,28.

4. Écrire une équation-bilan possible pour la dissolution de ce précipité quand le pH diminue et calculer la constante d'équilibre de la réaction associée (on considèrera que la concentration totale en élément vanadium dissous est de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
5. Calculer le potentiel standard du couple $V_2O_5(s)/VO^{2+}$.

La variété des nombres d'oxydation du vanadium rend possible des applications dans des systèmes de batteries, et en particulier des batteries à flux rédox (RFB). Le principe est le suivant : deux réservoirs contiennent des solutions où des espèces appartenant à deux couples rédox distincts sont présentes (Figure 2). Le transfert électronique se fait par l'intermédiaire d'électrodes, généralement en carbone, et une membrane semi-perméable fait la connexion électrique entre les deux compartiments, en étant perméable à des ions comme H^+ . Dans le cas du vanadium, les deux compartiments sont occupés par les couples V^{+V}/V^{+IV} et V^{+III}/V^{+II} en milieu fortement acide.

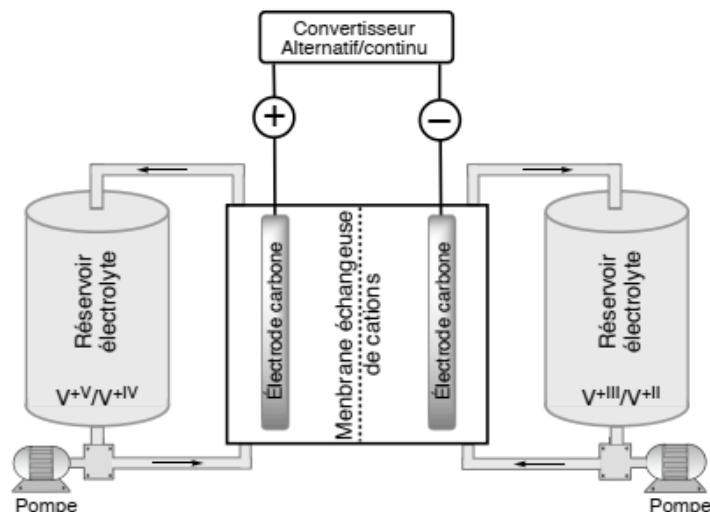


Figure 2. Schéma de principe d'une batterie à flux redox.

6. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction se produisant dans la batterie, en supposant que les espèces prédominantes sont les mêmes que précédemment (Figure 1, on se placera dans le sens producteur d'énergie). D'après le diagramme E-pH (Figure 1) à quelle réaction parasite pourrait-on s'attendre ?

En fait, cette réaction parasite ne se produit que marginalement, pour des raisons cinétiques.

7. Exprimer la différence de potentiel entre les deux compartiments en fonction des potentiels standard, du pH et des concentrations des différentes espèces du vanadium. Préciser les facteurs susceptibles d'améliorer les performances de la pile.

Des mesures à différentes températures montrent un coefficient de température de la pile $\frac{d\Delta E^\circ}{dT}$ de l'ordre de $1 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$.

8. Calculer, à 298 K, les valeurs de $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

À volume de réservoir constant, un des moyens de stocker plus d'énergie est d'augmenter la concentration en vanadium dissous. La plupart des systèmes commerciaux fonctionnent avec une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique, dans laquelle les espèces $\text{VO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ et VO_2SO_4^- peuvent être identifiées. Des études ont été menées afin de déterminer la solubilité des espèces de vanadium +IV et +V en solution sulfurique (Figure 3).

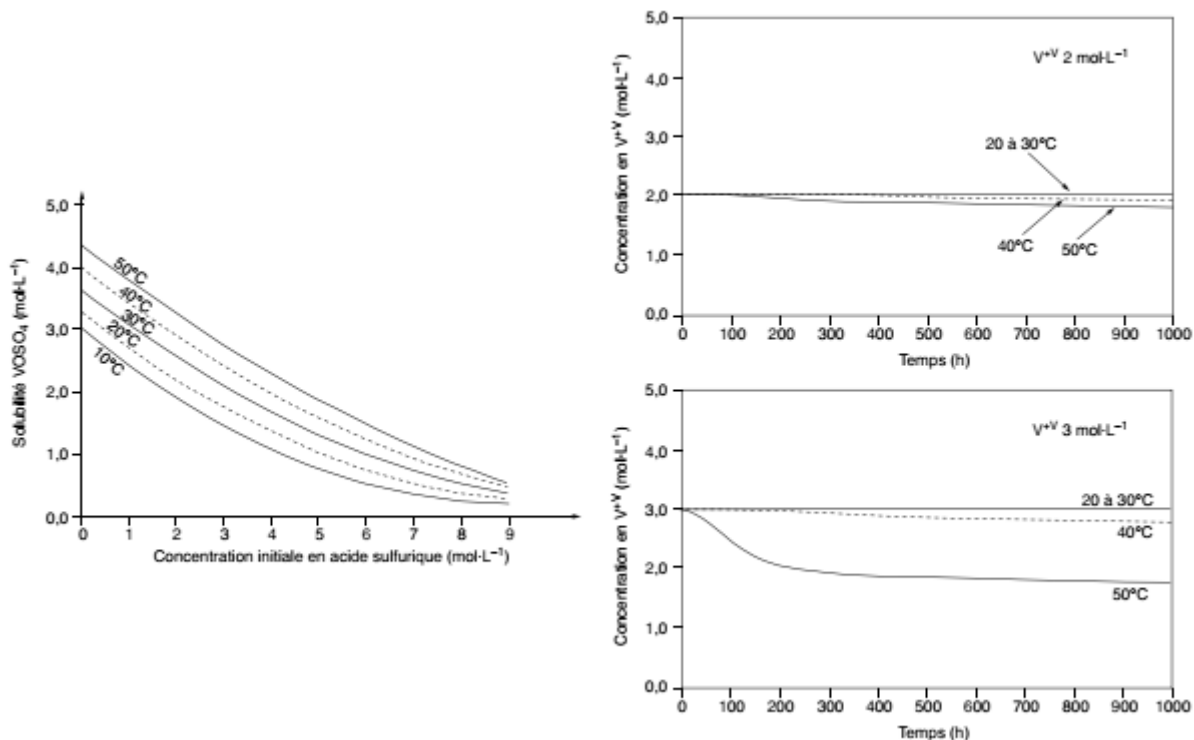


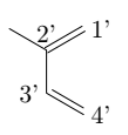
Figure 3. Étude des solubilités d'espèces de vanadium +IV (à gauche) et +V (à droite) en milieu aqueux sulfurique.

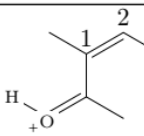
9. Discuter la nature des espèces de V^{+IV} et V^{+V} présentes dans une solution d'acide sulfurique, où $[H^+] = [HSO_4^-] = 2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (voir annexe).
10. Commenter l'influence des différents paramètres (Figure 3) et identifier des conditions optimales pour le fonctionnement d'une RFB à base de vanadium (des éléments issus de questions antérieures pourront également être évoqués).

Problème 3 : Synthèse du (+/-)-Kempène-2 (Centrale)

Données

Énergie des orbitales frontalières et valeur absolue des coefficients dans la combinaison linéaire de l'orbitale frontalière (calculs effectués avec le logiciel ChimPackPro)

2-méthylbu-1,3-diène ou isoprène			
		BV : 0,2 eV	HO : -9,6 eV
	C1'	0,275	0,390
	C2'	0,169	0,198
	C3'	0,148	0,123
	C4'	0,338	0,248

Modélisation du composé 9			
		BV : -6,3 eV	HO : -15,1 eV
	C1	0,011	0,404
	C2	0,339	0,201

Le (+/-)-Kempène-2 est un diterpène tétracyclique isolé des sécrétions de défense émises par les termites soldats *Nasutitermitunae*. Deux étapes de la synthèse proposée par William G. Dauben et al. font intervenir une hydroboration dont l'une utilise un dialkylborane à la place du borane. L'hydroboration des alcènes trouve de nombreuses applications en synthèse organique, car elle présente une régiosélectivité et une stéréosélectivité intéressante. Largement étudiée par H.C. Brown, elle lui a valu le prix Nobel de chimie en 1979.

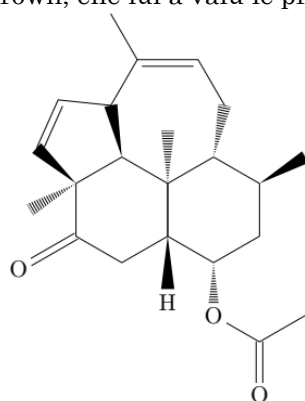


Figure 1. Structure du (+/-)-Kempène-2

Une étude de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration sont abordées en préliminaire de la synthèse du (+/-)-Kempène-2.

Régiosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes

Diverses expériences ont été réalisées afin d'étudier la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration. Quelques résultats obtenus par Herbert C. Brown et son équipe entre 1960 et 1981, sont rassemblés dans le **tableau 1** qui donne la proportion a/b des régioisomères borés formés :

$$\frac{a}{b} = \frac{\text{quantité de matière de produit dans lequel le bore est fixé sur l'atome de carbone } a}{\text{quantité de matière de produit dans lequel le bore est fixé sur l'atome de carbone } b}$$

1. Représenter une structure de Lewis du borane, BH_3 et justifier sa géométrie.
2. Déterminer les informations apportées par les expériences 1, 2 et 3 sur la réaction d'hydroboration.
3. Déterminer les informations apportées par les expériences 4, 5 et 6 sur la réaction d'hydroboration ; on pourra examiner les effets électroniques.
4. Déterminer les informations apportées par les expériences 7 et 8 sur la réaction d'hydroboration.

L'hydroboration des alcènes étant sous contrôle cinétique, un contrôle frontalier de la réaction est envisageable.

5. Citer l'orbitale frontalière de l'alcène que l'on doit prendre en considération pour cette étude.

Expérience	Alcène	Réactif	Rapport a/b
1		BH ₃	94/6 [1]
2		BH ₃	99/1 [1]
3		BH ₃	58/42 [1]
4		BH ₃	81/19 [3]
5		BH ₃	93/7 [3]
6		BH ₃	66/34 [3]
7		BH ₃	60/40 [5]
8			99/1 [5]

Tableau 1. Résultats expérimentaux relatifs à la régiosélectivité de l'hydroboration de différents alcènes

Le tableau 2 donne la valeur absolue du coefficient de la combinaison linéaire dans l'orbitale frontalière concernée sur les carbones a et b de l'alcène mis en œuvre dans les expériences numérotées de 1 à 7.

Alcène de l'expérience n°	1	2	3	4	5	6	7
Carbone a	0,473	0,519	0,391	0,157	0,106	0,181	0,322
Carbone b	0,355	0,333	0,407	0,079	0,036	0,111	0,270

Tableau 2. Valeur absolue du coefficient de la combinaison linéaire dans l'orbitale frontalière concernée sur les carbones a et b de l'alcène (source : logiciel ChimPackPro)

6. Conclure, en argumentant, quant à la validité de l'hypothèse d'un contrôle frontalier pour la réaction d'hydroboration.

Séréosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes

L'aspect stéréochimique de la réaction d'hydroboration a été étudié sur 4 alcènes deutérés : le (E)-1,2-dideutérohex-1-ène noté E-1, le (Z)-1,2-dideutérohex-1-ène noté Z-1, le (E)-1-deutérohex-1-ène noté E-2, le (Z)-1-deutérohex-1-ène noté Z-2.

Le deutérium, de symbole D, est un isotope de l'hydrogène, qui n'est pas observé en RMN 1H. En nomenclature officielle, il est désigné par le préfixe deutéro. Pour les règles CIP, le deutérium est prioritaire devant l'hydrogène.

L'hydroboration de E-1 et Z-1 est réalisée par le dicyclohexylborane HB(Cy)₂. L'hydroboration de E-2 et de Z-2 est réalisée par le dicyclohexylborane deutéré DB(Cy)₂. Le protocole mis en œuvre permet d'obtenir, pour chacun des alcènes étudiés, un unique mélange racémique du régioisomère boré majoritaire qui est étudié par RMN 1H. Le tableau 3 rassemble les résultats obtenus.

Expérience	Réactif	Alcène	Mélange racémique	Constante de couplage du doublet du produit obtenu
1	HB(Cy) ₂	E-1	3	3,6 Hz
2	HB(Cy) ₂	Z-1	4	12,4 Hz
3	DB(Cy) ₂	E-2	4	12,4 Hz
4	DB(Cy) ₂	Z-2	3	3,6 Hz

Tableau 3. Résultats expérimentaux relatifs à la stéréosélectivité de l'hydroboration de différents alcènes

7. Dessiner une représentation topologique spatiale en représentation de Cram des quatre stéréoisomères obtenus à l'issue des deux transformations étudiées sans attribuer les mélanges racémiques 3 ou 4 correspondants. Préciser les relations de stéréoisomérisie qui les lient.
8. Représenter la projection de Newman d'un des quatre stéréoisomères dans la conformation la plus stable.

La valeur de la constante de couplage J entre deux protons liés à deux atomes de carbone C et C' voisins dépend de l'angle dièdre Φ entre les plans définis par les liaisons $C'-C-H$ et $C-C'-H'$. Des calculs effectués par Karplus ont permis d'établir la courbe donnant la valeur de la constante de couplage J en fonction de la valeur de l'angle dièdre Φ . La courbe de Karplus est reproduite en figure 2.

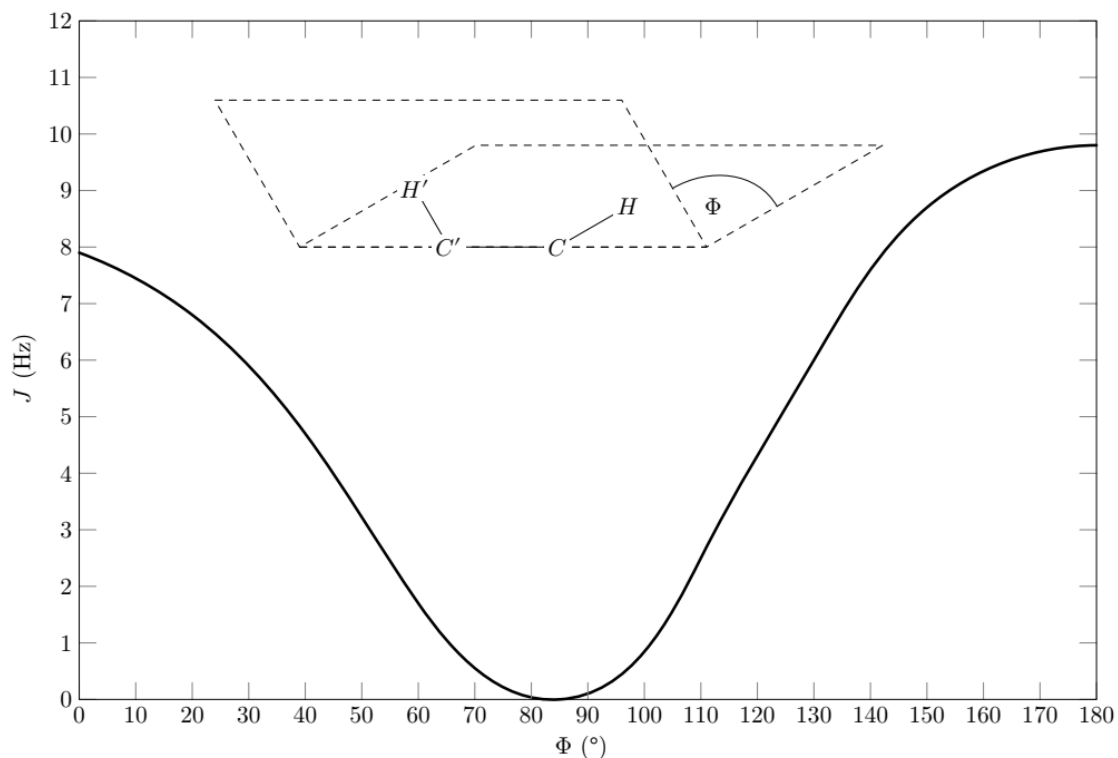


Figure 2. Courbe de Karplus

9. En supposant la présence exclusive de la conformation la plus stable et en s'appuyant sur la courbe de Karplus, attribuer précisément la composition des mélanges racémiques 3 et 4.
10. Conclure si l'hydroboration des alcènes est une addition syn ou anti et si elle est stéréospécifique.

Synthèse du (+/-)-Kempène-2 à partir de la 2,6-diméthylbenzoquinone 1

Une analyse rétrosynthétique proposée par Melanie Schubert et Peter Metz met en évidence la nécessité de former en premier lieu la jonction de cycle entre les cycles à 6 chaînons (figure 3).

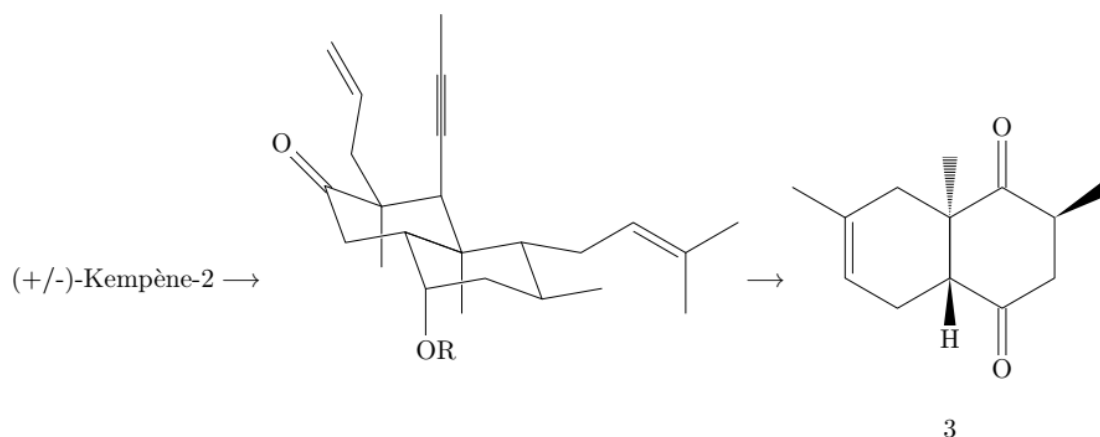


Figure 3

C'est également la première étape de la synthèse du (+/-)-Kempène-2 proposée par William G. Dauben et al. qui est l'objet de l'étude qui suit. Une première transformation permet l'obtention du composé **2** à partir du composé **1** (figure 4).

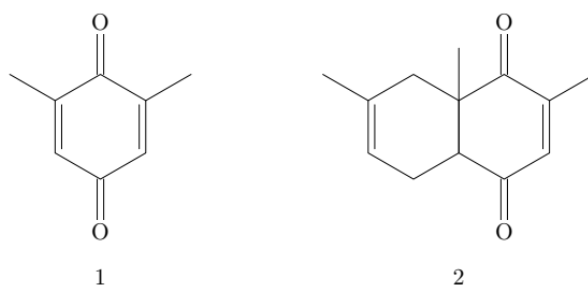


Figure 4

11. Proposer un réactif permettant l'obtention du composé **2** à partir du composé **1**.

12. Donner une représentation topologique spatiale du (ou des) stéréoisomère(s) du composé **2** obtenu(s).

Les stéréoisomères isolés sont ensuite chauffés à reflux dans de l'acide éthanoïque en présence de zinc. Le traitement du brut réactionnel permet d'obtenir le composé **3** (figure 3) avec un rendement de 13% à partir du composé **1**.

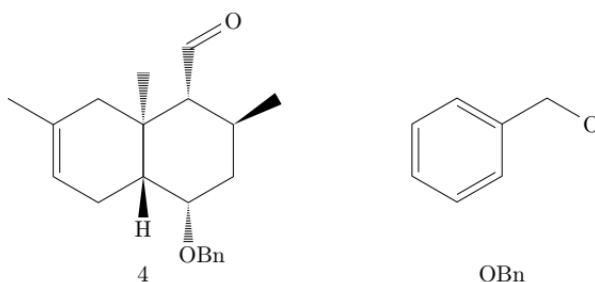


Figure 5

Réducteur	Caractéristiques
LiAlH ₄	C'est un hydrure très général, il réduit en alcool la plupart des composés chimiques tels que les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les nitriles. Il est peu sélectif.
NaBH ₄	C'est un réducteur assez doux, qui permet de réduire les cétones, les aldéhydes et les chlorures d'acide en alcool. Les esters et autres dérivés d'acide réagissent lentement ou pas du tout.
DiBAIH	Le DiBAL (aussi noté DiBAIH, pour DiisoButylAluminiumHydrid) est aussi un agent de réduction, mais pas aussi fort que LiAlH ₄ , il est donc plus sélectif. Il permet en particulier de réduire un ester en aldéhyde.
L-Sélectride	La L-Sélectride® (trisiamylborohydrure de Lithium) est un agent réducteur très sélectif du fait de son encombrement stérique. Il conduit à des réductions régiosélectives et stéréosélectives des aldéhydes et des cétones en alcool. Une hydrolyse acide du milieu réactionnel permet d'obtenir l'alcool.

Tableau 4. Quelques réducteurs mis en œuvre en chimie organique et leurs caractéristiques

13. À l'aide d'un ou de plusieurs réducteurs proposés dans le tableau 4 et de tout réactif jugé nécessaire, proposer une voie de synthèse multi-étapes permettant d'obtenir le composé **4** (figure 5) à partir du composé **3** sans se préoccuper de la stéréochimie.

14. Indiquer le rôle du OBn dans la différenciation des fonctions cétones.

Une suite de réactions non explicitée ici permet d'obtenir le composé **5** (figure 6) à partir du composé **3** avec un rendement de 39%.

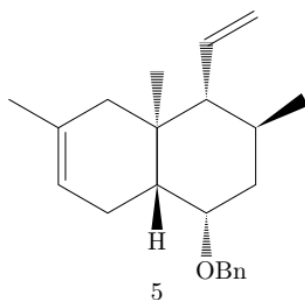
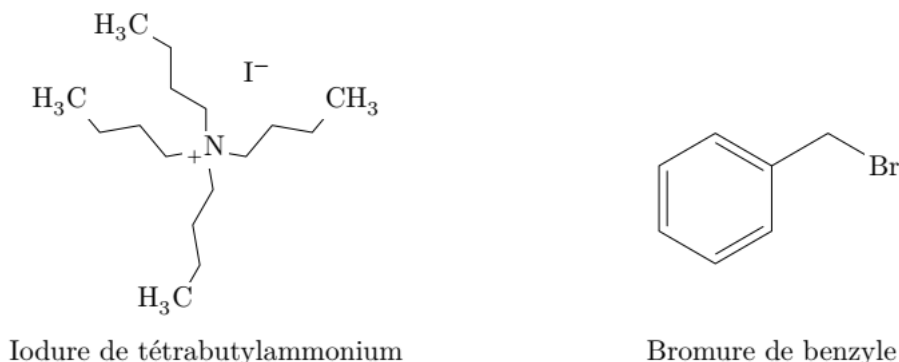


Figure 6

Le composé **5** est ajouté à un équivalent de disiamylborane, $\text{HB}(\text{sia})_2$, dans le THF à 40°C pendant 72 h puis le milieu est refroidi à 0 °C et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans une solution de soude est rajouté. Le composé **6** est isolé avec un rendement de 82%.

Le composé **6** est ensuite placé pendant 48 h dans une solution d'hydrure de sodium NaH dans le THF en présence d'un équivalent de bromure de benzyle BnBr et d'iodure de tétrabutylammonium pour conduire au composé **7** avec un rendement de 98%.



Le composé **7** est mis en présence de borane dans le THF à 0 °C pendant 6 h puis du peroxyde d'hydrogène dans une solution de soude est rajouté. Le composé **8** est isolé avec un rendement de 77%.

Une suite de réactions non explicitée ici permet d'obtenir le composé **9** (figure 7) avec un rendement de 53%.

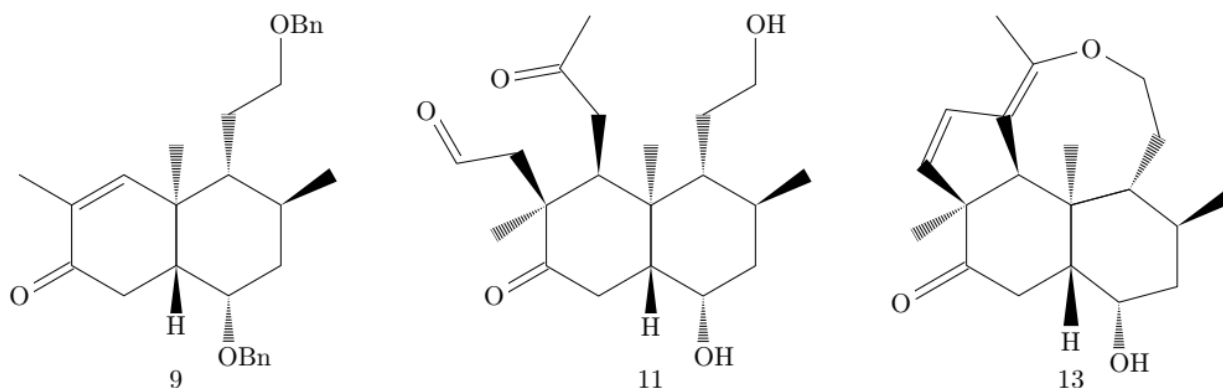


Figure 7

15. Compte tenu de la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration des alcènes, proposer une représentation topologique spatiale pour les composés **6** et **7**.
16. Indiquer le rôle de l'iodure de tétrabutylammonium dans l'obtention du composé **7**.
17. Donner une représentation topologique spatiale du composé **8**.
18. Commenter le choix des réactifs borés dans les deux hydroborations.

Le composé **9**, placé dans le toluène en présence de EtAlCl_2 et d'un équivalent de 2-méthylbut-1,3-diène (ou isoprène), est chauffé à 80°C pendant 24 h. Le composé **10** est isolé avec un rendement de 66 %.

Une suite de réactions non explicitée ici permet d'obtenir le composé **11** (figure 7) à partir du composé **10** avec un rendement de 68 %.

Le composé **11** est placé en présence d'isopropylamide de lithium (LDA) dans le THF pour conduire au composé **12** après traitement du brut réactionnel. Le composé **12**, de formule brute $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$, est un composé tricyclique présentant deux cycles à 6 atomes de carbone et un cycle à 5 atomes de carbone.

Le composé **12** est chauffé à 80 °C pendant deux heures dans le benzène en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique (APTS). Le composé **13** (figure 7) est isolé avec un rendement de 61% (passage de **11** à **13**).

Le composé **13** mis en présence de chlorure d'éthanoyle dans la pyridine conduit au composé **14** qui est isolé avec un rendement de 66%.

19. En supposant que la transformation du composé **9** en composé **10** est sous contrôle frontalier, prévoir la régiosélectivité de la réaction.
20. Indiquer le rôle du EtAlCl_2 utilisé lors de la transformation du composé **9** en composé **10**.
21. Donner une représentation topologique spatiale du composé **10** sachant que le stéréodescripteur des deux nouveaux centres stéréogènes est S.
22. Donner une représentation topologique du composé **12**.
23. Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage du composé **11** au composé **12** et justifier la régiosélectivité prenant place lors de la cyclisation.

24. Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage du composé **12** au composé **13** sachant qu'il y a formation d'un hémiacétal cyclique intermédiaire.
25. Donner une représentation topologique spatiale du composé **14**.

Une suite de transformations non détaillées ici permet la formation du (+/-)-Kempène-2 avec un rendement de 13% à partir du composé **14**.

26. Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse. Commenter.

Problème 4 : Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène (Mines)

Données

Orbitales frontalières simplifiées, énergies (en eV) et coefficients du cyclopentadiène et de l'acrylate de méthyle.

Cyclopentadiène			Acrylate de méthyle		
Perspective	Vue dessus	Energie (eV)	Perspective	Vue dessus	Energie (eV)
BV		0,48			-0,01
HO		-9,08			-11,07

Le graphène a été découvert en 2004 par deux physiciens russes, A. Geim et K. Novoselov, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Ce nouveau matériau, issu du carbone graphite, présente des propriétés extraordinaires. Sa mobilité électronique 120 fois supérieure à celle du silicium, sa très grande conductivité thermique, sa résistance mécanique et sa transparence font de lui un matériau aux applications prometteuses.

Le graphène est préexistant dans le graphite. En effet, la structure du graphite est un empilement de plans décalés de graphène (Figure 1). Dans cet empilement, la moitié des atomes des hexagones du plan B sont positionnés au-dessous des centres des hexagones du plan A.

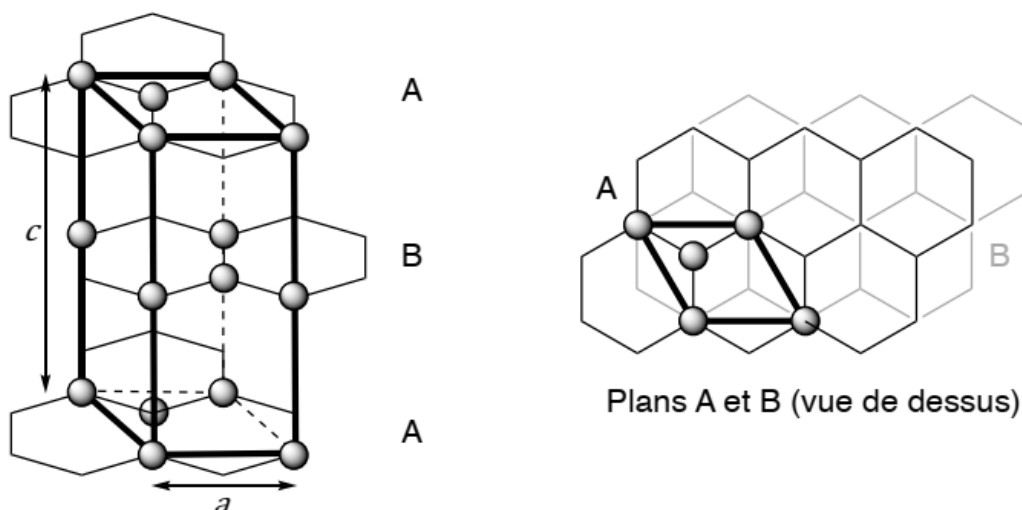


Figure 1. Structure du graphite.

1. Quelles interactions se font entre les plans de graphène ?
2. Justifier le caractère conducteur du graphite.

On considère dès lors l'arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau dit en « nid d'abeilles ». La structure cristallographique du graphène peut être décrite par la cellule unitaire en gras (Figure 2).

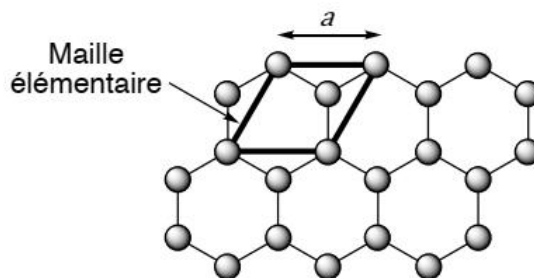


Figure 2. Structure du graphène.

3. A quelle famille de cristaux appartient le graphène ?

Une méthode chimique peut également être employée pour produire du graphène via une réaction Diels-Alder réversible à partir du graphite. Le graphite est mis en réaction avec le tétracyanoéthylène (TCNE) conduisant à des adduits de Diels-Alder graphite-TCNE par formation de liaisons covalentes sur les feuilles de graphène (Schéma 1). La fixation de ces groupements volumineux sur les feuillets de graphène entraîne l'éloignement des feuillets et permet une exfoliation mécanique par sonication en adduits de graphène-TCNE. Le graphène pur peut ensuite être récupéré par une réaction de rétro-Diels-Alder par chauffage à 100°C des adduits de graphène-TCNE.

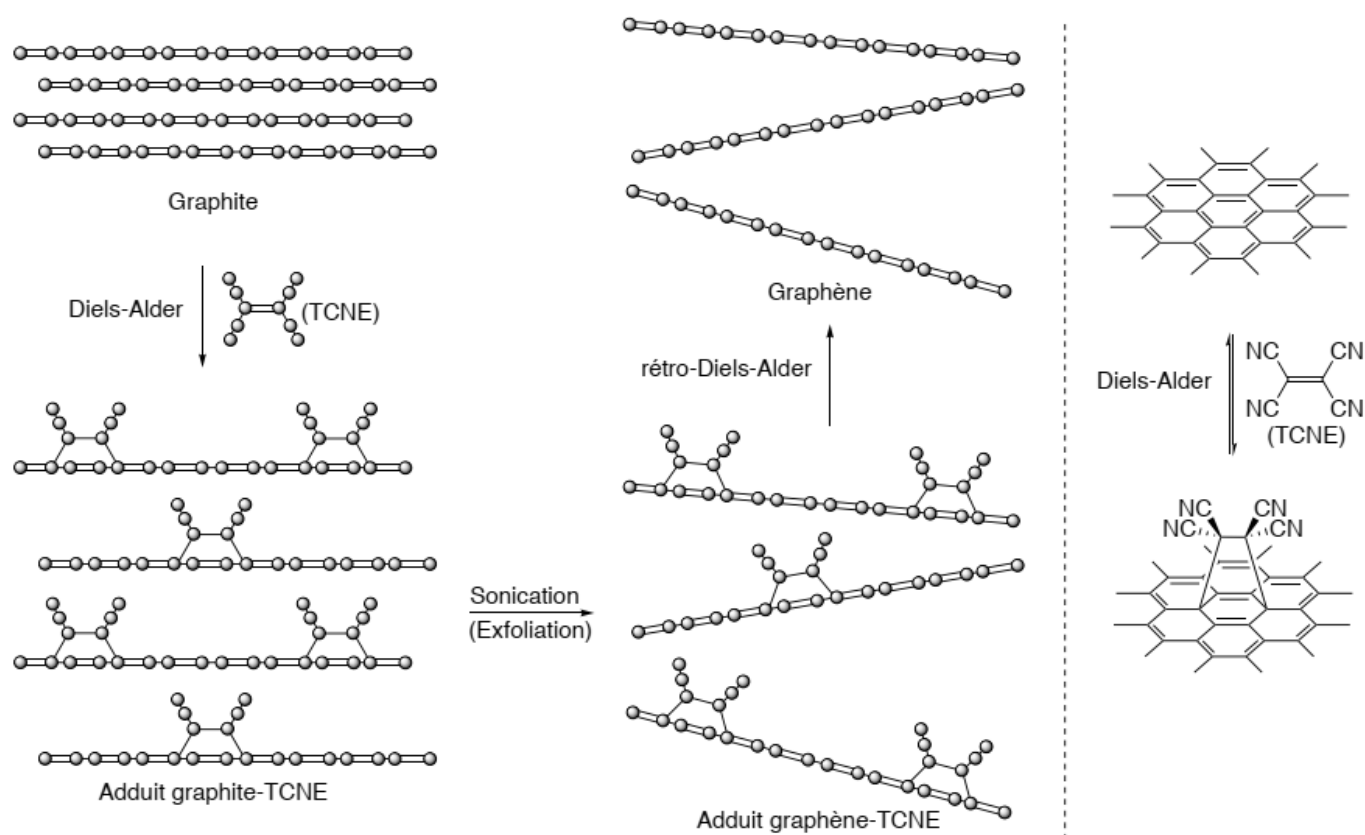


Schéma 1. Production de graphène par exfoliation du graphite via une réaction de Diels-Alder réversible.

4. La réaction de Diels-Alder est sous contrôle orbitalaire. Justifier ce terme.
5. En vous appuyant sur la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'acrylate de méthyle (Figure 3), représenter les approches des molécules conduisant respectivement au produit endo et exo (voir Données).

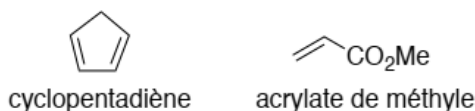


Figure 3

6. Justifier que, dans la réaction de Diels-Alder, le graphène peut se comporter à la fois comme un diène et comme un diénophile.

L'anthrone (Schéma 2), et ses dérivés, se sont avérés particulièrement intéressants pour réaliser l'exfoliation du graphite, du fait de leur très grande réactivité dans les réactions de Diels-Alder. Dans les années 90, l'équipe de Rickborn a montré que l'anthrone, qui est en équilibre avec sa forme énol, le 9-hydroxyanthracène, réagit 10 000 fois plus vite que l'anthracène sur le N-méthylmaléimide (Schéma 2).

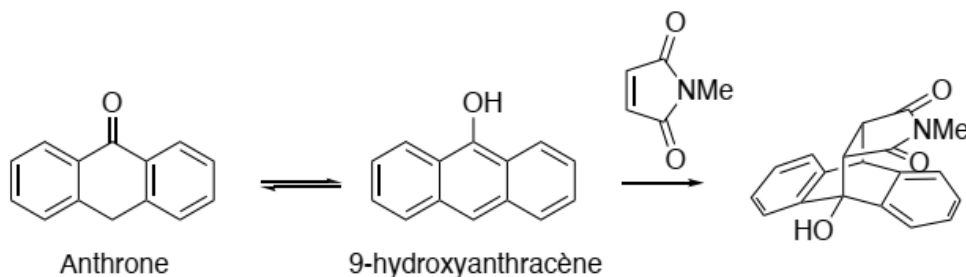
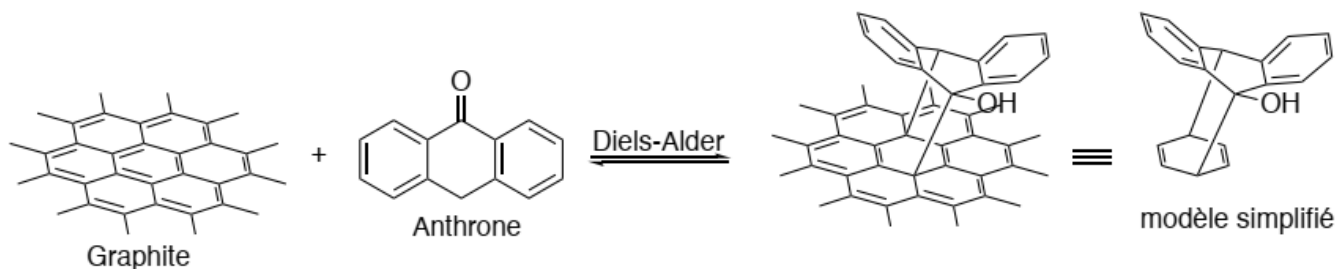
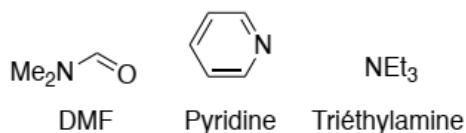


Schéma 2. Exfoliation du graphite par réaction de Diels-Alder avec l'anthrone et réactivité de l'anthrone.

7. Justifier le fait que le 9-hydroxyanthracène réagisse plus vite que l'anthracène dans une réaction de Diels-Alder.
8. L'équilibre céto-énolique anthrone/9-hydroxyanthracène est fortement dépendant du solvant et il apparaît que la forme cétonique est favorisée dans des solvants non polaires tandis que la forme énol existe majoritairement dans des solvants tels que le DMF, la pyridine ou la triéthylamine (représentés ci-dessous). Proposer une justification.



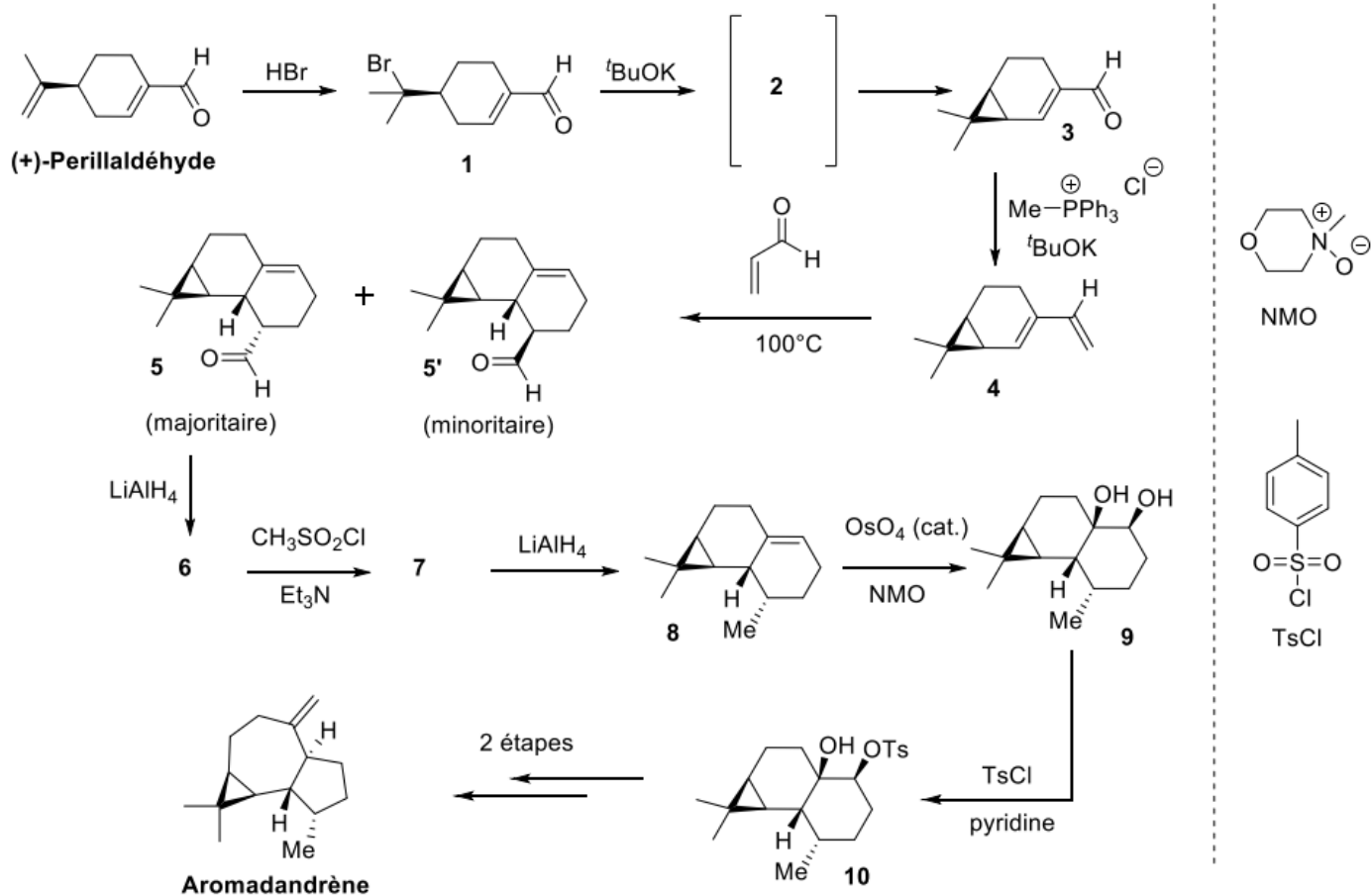
9. Proposer un mécanisme pour la formation du 9-hydroxyanthracène à partir de l'anthrone en milieu basique (HO^- sera utilisé comme base).

L'intérêt de la réaction de Diels-Alder est qu'elle est réversible. Après exfoliation du graphite, la réaction de rétro Diels-Alder permet d'obtenir le graphène (Schéma 2).

10. Proposer un mécanisme pour cette étape de rétro Diels-Alder en utilisant le modèle simplifié (Schéma 2).

Problème 5 : Synthèse de l'aromadendrène (X-ENS)

L'aromadendrène est un sesquiterpène d'origine naturelle qui contribue à la forte odeur et à l'arôme particulier du piment jamaïcain. Celui-ci peut être préparé, selon le schéma synthétique ci-dessous, en 11 étapes à partir du (+)-perillaldéhyde, monoterpène aisément obtenu par extraction d'une plante d'origine asiatique.



Dans une première étape, le perillaldéhyde est mis en présence d'un équivalent de bromure d'hydrogène pour conduire au composé **1**, lequel est ensuite soumis à l'action d'une base, le tert-butanolate de potassium, pour conduire au cyclopropane **3**. Après réaction avec le chlorure de (méthyl)triphénylphosphonium en conditions basiques, le diène **4** obtenu est alors engagé dans une réaction de Diels-Alder avec le propenal pour obtenir le composé tricyclique **5** en mélange avec son isomère **5'** (minoritaire).

- Proposer un mécanisme pour la formation de **1** en raisonnant par analogie avec l'hydratation acide des alcènes. Discuter de la régiosélectivité de cette réaction d'addition sur le (+)-perillaldéhyde.
- Quel rôle joue le tert-butanolate de potassium, noté ^tBuOK ? En déduire la structure de **2** et justifier sa stabilité.
- Proposer un mécanisme pour la formation de **3** à partir de **2**.
- Lors de la réaction **4** → **5** + **5'**, quels autres diastéréoisomères des produits auraient pu être obtenus ?
- En ce qui concerne le mélange **5/5'**, distinguer le produit obtenu par une approche endo du produit obtenu par une approche exo. Justifier votre réponse.

L'aldéhyde **5** est alors soumis à l'action d'hydrure double d'aluminium et de lithium (LiAlH₄) pour donner **6**, qui est ensuite converti en **7** avec du chlorure de méthanesulfonyle en présence de pyridine. L'utilisation de LiAlH₄ permet alors d'obtenir l'alcène **8** qui, dans des conditions de dihydroxylation basées sur l'utilisation d'une quantité catalytique de tétraoxyde d'osmium et d'une quantité stoechiométrique d'oxyde de N-méthylmorpholine (NMO), mène au diol **9**.

Finalement, après action de chlorure de 4-toluènesulfonyle (TsCl) en présence de pyridine comme base, le tosylate **10** est obtenu régiosélectivement, lequel est un précurseur de l'aromadendrène en seulement deux étapes.

- Proposer une structure pour le composé **6**.
- Proposer une structure pour le composé **7**; proposer un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation du composé **7** à partir de **6**, on procédera par analogie avec la réaction entre un chlorure d'acyle et un alcool.
- Quel type de réaction a lieu lors de la formation de **8** à partir de **7** ? Donner le mécanisme de formation de **8** à partir de **7** et l'ordre global de la réaction. Justifier le choix du mécanisme. Donner l'allure du profil énergétique de la réaction.

9. Expliquer pourquoi il est nécessaire de passer par la formation du composé **7** pour obtenir **8** à partir de **6**.
 10. Le passage par un époxyde, permet-il d'obtenir le composé **9** à partir de **8** ? Justifier.
 11. Proposer une explication concernant la régiosélectivité observée lors de l'étape conduisant au tosylate **10**.

Problème 6 : Synthèse de la (+)-julifloridine (X-ENS)

Données

Déplacements chimiques du proton en RMN.

Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH	δ
Liés à un C type AX₃		Liés à un C type AX₃		Liés à un C type AX₃	
H ₃ C-C	0,9	H ₂ C-C	1,3	HC-C	1,5
H ₃ C-C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,2	H ₂ C-C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	HC-C-OH (ou OR)	1,6-2,0
H ₃ C-C-Ar	1,3	H ₂ C-C-Ar	1,6	HC-C-Cl	1,6
H ₃ C-C-OH (ou OR)	1,1-1,3	H ₂ C-C-OH (ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation		En α d'une insaturation		En α d'une insaturation	
H ₃ C-C=C	1,6	H ₂ C-C=C	2,1-2,3	HC-C=C	2,5
H ₃ C-CO-OR	2,0	H ₂ C-C≡C	2,6	HC-C≡N	2,7
H ₃ C-CO-OH	2,1	H ₂ C-CO-OR	2,2	HC-CO-OH	2,6
H ₃ C-CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,0-2,1	H ₂ C-CO-OH	2,4	HC-CO-R	2,5-2,7
H ₃ C-C=C-C=O	2,0	H ₂ C-CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2	HC-Ar	3,0
H ₃ C-CO-R	2,1-2,2	H ₂ C-C=C-C=O	2,4	HC-CO-Ar	3,3
H ₃ C-Ar	2,3-2,4	H ₂ C-CO-R	2,4		
H ₃ C-CO-Ar	2,6	H ₂ C-Ar	2,7		
		H ₂ C-CO-Ar	2,9		
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome	
H ₃ C-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,3	H ₂ C-NH ₂ (ou NR ₂)	2,5	HC-NH ₂ (ou NR ₂)	2,9
H ₃ C-NH-COR	2,8-2,9	H ₂ C-NH-COR	3,3	HC-NH-COR	3,8-4,1
H ₃ C-OR	3,3	H ₂ C-OR	3,4	HC-OR	3,7
H ₃ C-OH	3,4	H ₂ C-OH	3,6	HC-OH	3,9
H ₃ C-OCOR	3,7	H ₂ C-OCOR	4,2	HC-OCOR	4,8-5,1
H ₃ C-OAr	3,8	H ₂ C-OAr	4,0	HC-OAr	4,0
H ₃ C-NO ₂	4,3	H ₂ C-NO ₂	4,4	HC-NO ₂	4,5-4,7
Protons liés à C insaturé		Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
-C≡CH	1,8-3,1	OH		NH	
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5		Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-) : 0,6-5,0	
ArH	6,5-8,2 (benzène : 7,27)	Phénol (Ar-OH) : 4,5-7,1		Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) : 2,9-4,7	
RCH=O	9,5-10,0	Amide (-CO-NH ₂ , -CO-NH-) : 6,0-8,5			
ArCH=O	9,7-10,5	Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			

Constantes de couplage entre protons portés par des carbones vicinaux.

Structure	Gamme de ³ J _{HH} (en Hz)
H ₃ C—CH ₂ —	6 – 8
H ₃ C—C$\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$	5 – 7
—H ₂ C—CH ₂ —	5 – 8
$\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & - & \text{C} \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$	0 – 8
<math>\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & \\ > \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$	4 – 11
<math>\begin{matrix} & & & & \text{H} \\ & & & & \\ > \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$	6 – 13
$\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & \\ > \text{C} & - & \text{CHO} \end{matrix}$	0 – 3
$\begin{matrix} & & \text{H} \\ & & \\ > \text{C} = & \text{C} & - & \text{CHO} \end{matrix}$	5 – 8
—HC$\begin{matrix} \text{cis} \\ \text{C} \\ \text{CH} \end{matrix}$—	0 – 12
—HC$\begin{matrix} \text{trans} \\ \text{C} \\ \text{CH} \end{matrix}$—	12 – 18

Le composé **1** est un triglycéride que l'on trouve en grande quantité dans l'huile de colza et l'huile de moutarde ; il est employé ici comme précurseur dans la synthèse de la (+)-julifloridine.

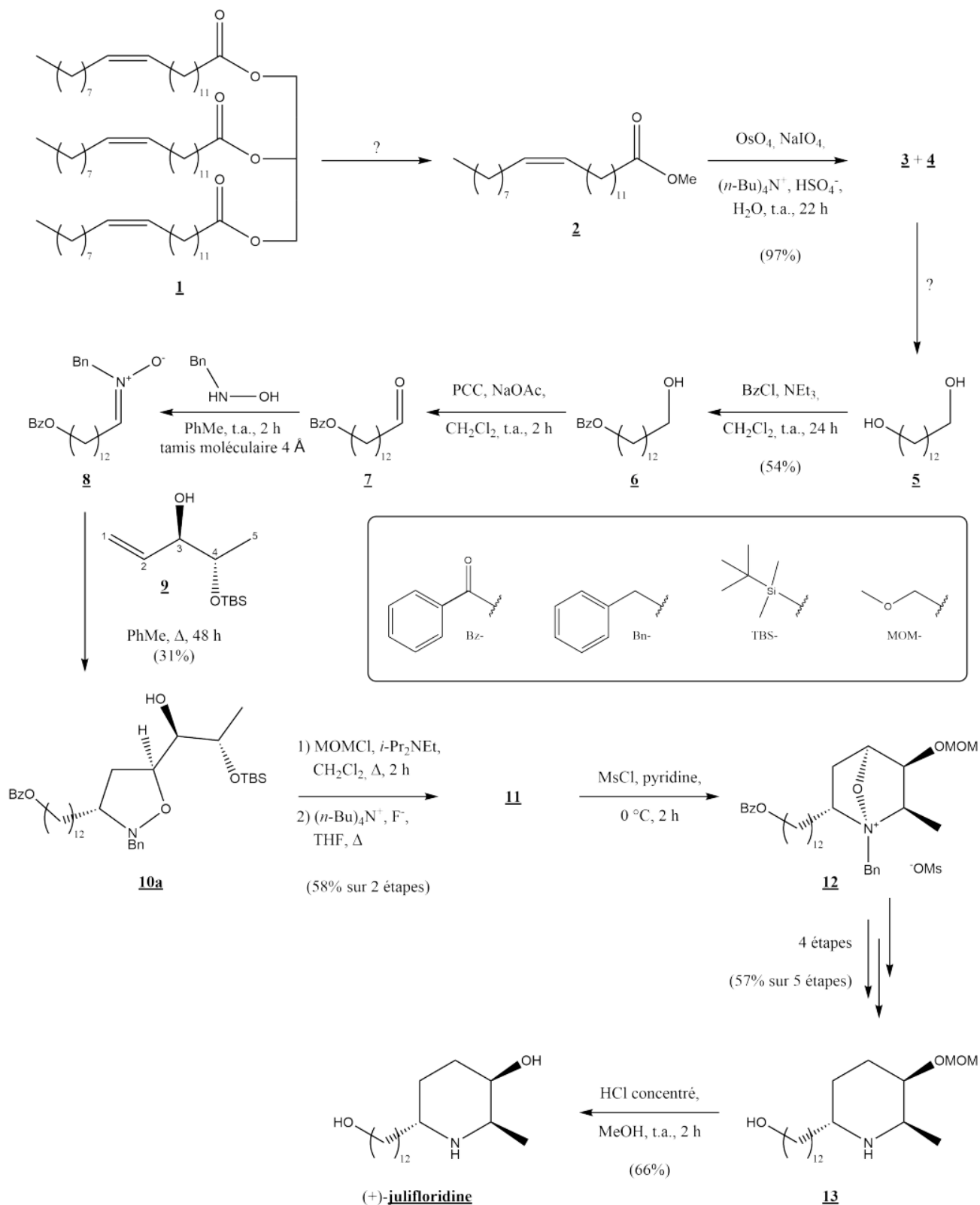
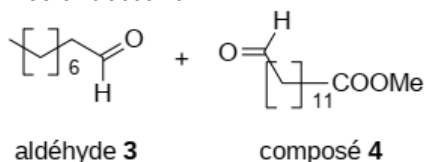


Figure 1 Synthèse de la (+)-julifloridine. Abréviations : PCC pyridinium chlorochromate, MsCl chlorure de méthanesulfonyle, THF tétrahydrofurane, t.a. température ambiante, Δ reflux.

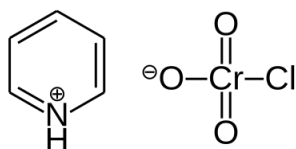
1. Proposer des conditions et représenter le mécanisme réactionnel pour la transformation **1** \rightarrow **2**.

La structure des composés **3** et **4** est donnée ci-dessous :



- Proposer des conditions opératoires qui permettent de transformer le composé **4** en **5**. Représenter le mécanisme correspondant.
- Représenter le mécanisme réactionnel de la transformation **5** → **6**.

La structure du PCC ou pyridinium chlorochromate est donnée ci-dessous :

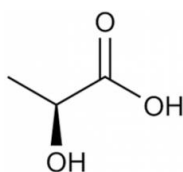


- Démontrer formellement que la transformation **6** → **7** est une réaction d'oxydoréduction. Identifier l'oxydant et le réducteur.

Le composé **7** est instable, et immédiatement mis à réagir avec la N-benzylhydroxylamine en présence de tamis moléculaire 4 Å, un minéral à base de silice ayant une structure cristalline présentant de nombreux canaux et cavités de taille 4 Å.

- Par analogie avec la formation d'acétals, proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **7** → **8**. Justifier le rôle du tamis moléculaire.

La suite de la synthèse implique l'utilisation de l'alcène **9**, qui est synthétisé en quatre étapes à partir de l'acide L-lactique (représenté ci-dessous). Nous allons nous intéresser à la dernière étape de la formation de l'alcène **9**, qui correspond à la formation de la liaison C2–C3.



- Proposer des réactifs et conditions expérimentales pour procéder à la formation de la liaison C2–C3 du composé **9**.

On donne dans le tableau 1 un dépouillement des signaux RMN du proton obtenus pour le composé **9**.

Signal	A	B	C	D	E	F	G	H	I
δ (ppm)	5,74	5,20	5,11	3,94	3,55	2,25	1,00	0,82	0,00
Intégration	1 H	1 H	1H	1 H	1H	1 H	3 H	9 H	6 H
Multiplicité	ddd	dt	dt	m	qd	s large	d	s	s
Constantes	17 Hz	17 Hz	10 Hz	–	6 Hz	–	6 Hz	–	–
de	10 Hz	1,5 Hz	1,5 Hz		4 Hz				
couplage	6 Hz								

Tableau 1 – Signaux de RMN du proton obtenus pour le composé **9**.
Multiplicité : s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet, m multiplet.

- Attribuer les signaux RMN donnés dans le tableau 1. La réponse doit être suffisamment justifiée pour que l'attribution proposée soit univoque.

Les groupements nitro ($C = N-O$, appelé "dipôle-1,3") du composé **8** et alcène (appelé "dipolarophile") du composé **9** réagissent ensemble de manière analogue à un diène et un diénophile lors d'une réaction de Diels–Alder. Cette réaction produit 4 stéréoisomères en proportions variées : **10a** (31%), **10b** (19%), **10c** (7%) et **10d** (1%).

- Donner le descripteur stéréochimique associé aux deux carbones asymétriques du cycle de **10a**. Justifier la réponse.

On donne en figure 1 une représentation des orbitales moléculaires haute occupée (HO) et basse vacante (BV) de modèles du dipôle-1,3 et du dipolarophile.

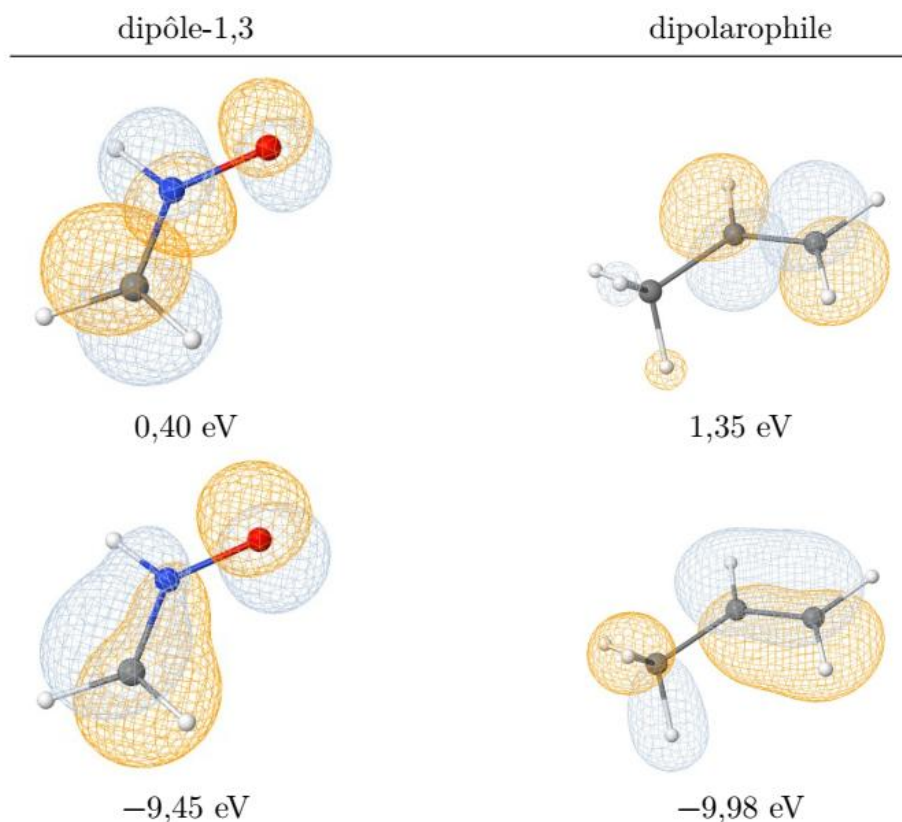


Figure 1 - Orbitales HO et BV de modèles du dipôle-1,3 et du dipolarophile. Source : Orbimol.

9. Justifier l'absence de régioisomères.
10. Représenter l'état de transition permettant d'expliquer la formation du composé **10a**. Donner la structure du composé **10b** ainsi que l'état de transition associé. Quel effet permet d'expliquer la formation majoritaire de ces deux stéréoisomères de configuration ?
11. Identifier, sans le représenter, le mécanisme réactionnel majoritaire lors de la réaction de **10a** avec MOMCl. Argumenter.

L'étape 2 de la transformation **10a** → **11** permet de déprotéger l'alcool protégé sous forme d'éther silylé. L'action du chlorure de mésyle sur le composé **11** en présence de pyridine donne un ester sulfonique **11a** qui se cyclise pour former le composé **12**.

12. Donner la structure des composés **11** et **11a**.
13. Proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation **11a** → **12**. Justifier le choix des chimistes d'utiliser MsCl.
14. Représenter le mécanisme réactionnel pour la transformation **13** → (+)-julifloridine.