DS6 PC CCINP
4h AVEC calculatrice

Partie I : le dihydrogène

A. Le dihydrogène, un vecteur d'énergie verte 1

Nous nous intéresserons dans cette première partie au couplage entre une pile à combustible et un électrolyseur (document 1). L'étude de ce système combiné a pour objectif d'appréhender les problématiques de production et d'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie.

Étude d'un dispositif expérimental de laboratoire

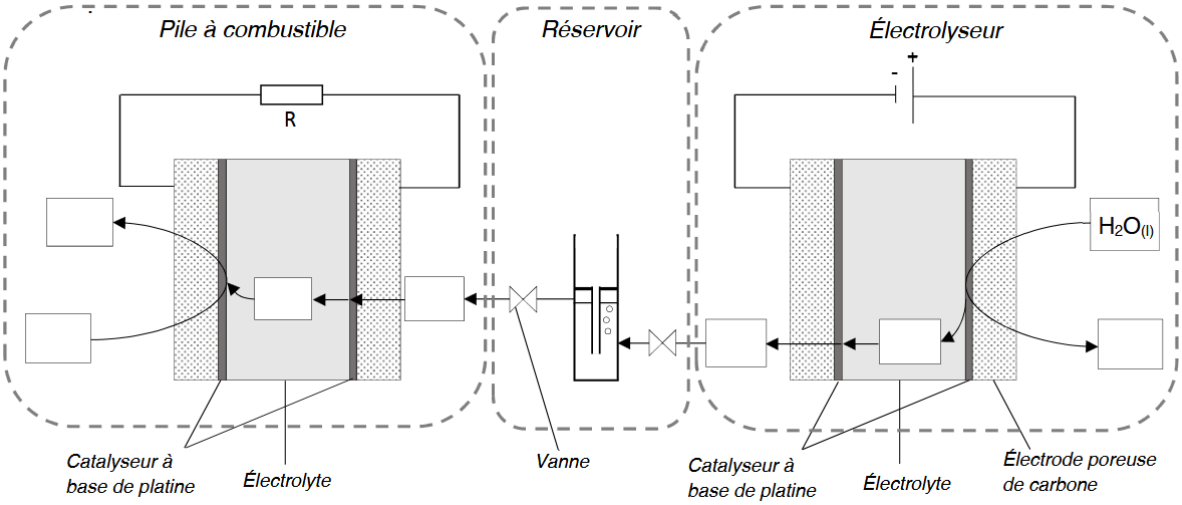
1. Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples $H^+(aq)/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$.
2. Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. À partir du document 1, déduire quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ?
3. Compléter le schéma du dispositif expérimental présenté dans le document 1 et reproduit dans le <u>document réponse</u> (en fin d'énoncé) en indiquant :

• les espèces réagissant aux électrodes ;
• la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode ;
• la nature des porteurs de charge dans les électrolytes ainsi que la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils électriques ;
• les tensions (notées Ue et Up respectivement pour l'électrolyseur et la pile) aux bornes de la résistance (convention récepteur) et du générateur (convention générateur).

Document 1

Le système expérimental étudié est composé d'une cellule d'électrolyse alimentant en continu une pile à combustible en dihydrogène. Une telle pile peut donc, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode. Ci-après un schéma simplifié du dispositif.

Les deux cellules électrochimiques sont séparées par un réservoir à eau à deux compartiments permettant de réguler, à l'aide de vannes, le flux de dihydrogène envoyé vers la pile. Elles possèdent toutes les deux comme « électrolyte » une membrane polymère échangeuse de protons appelée communément PEM (Proton Exchange Transfert).

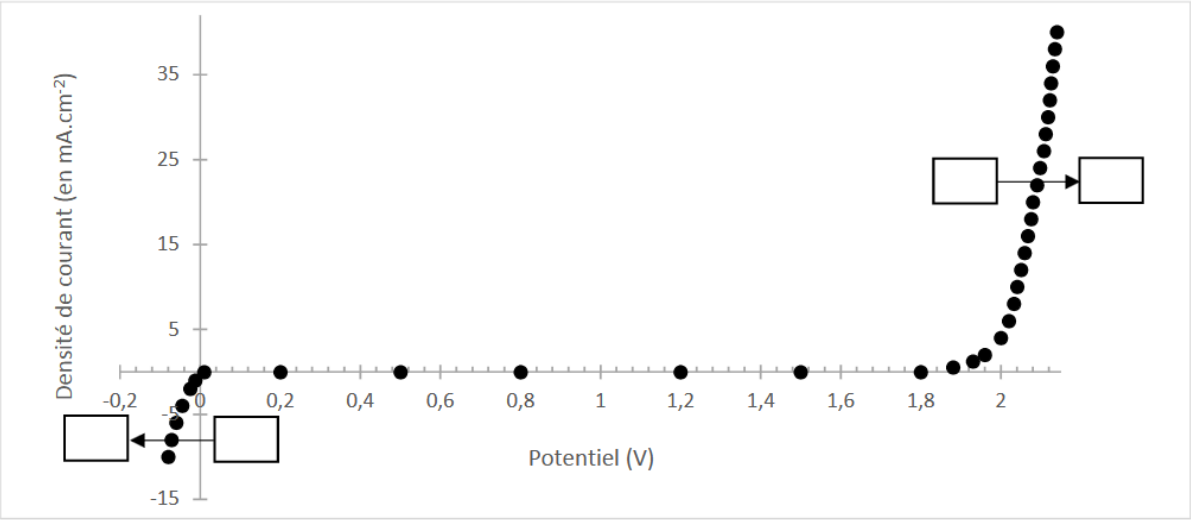


La pile fonctionne en « respiration » : le dioxygène provient de l'air qui est en contact direct avec la cathode par le biais de perforations pratiquées dans le châssis côté cathodique. Le compartiment anodique est équipé d'un diffuseur poreux pour permettre au dihydrogène de se répartir uniformément sur toute la surface de l'anode.

Étude spécifique de la cellule d'électrolyse

Document 2

La courbe courant-potentiel de fonctionnement de la cellule d'électrolyse du dispositif expérimental est donnée ci-dessous. Les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à l'interface électrolyte/catalyseur au Pt.

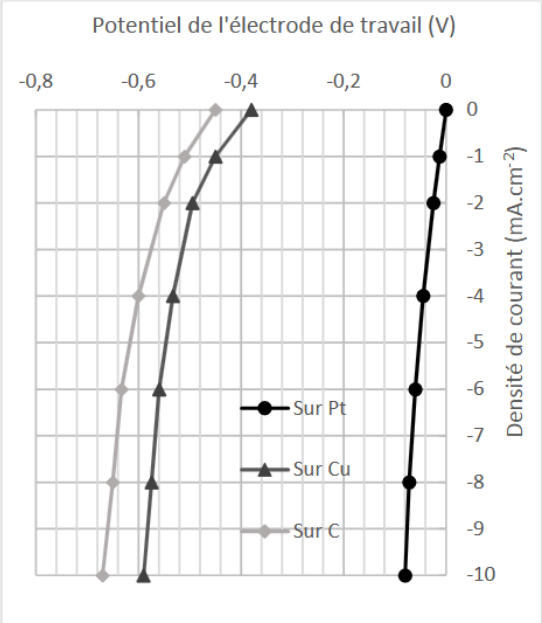


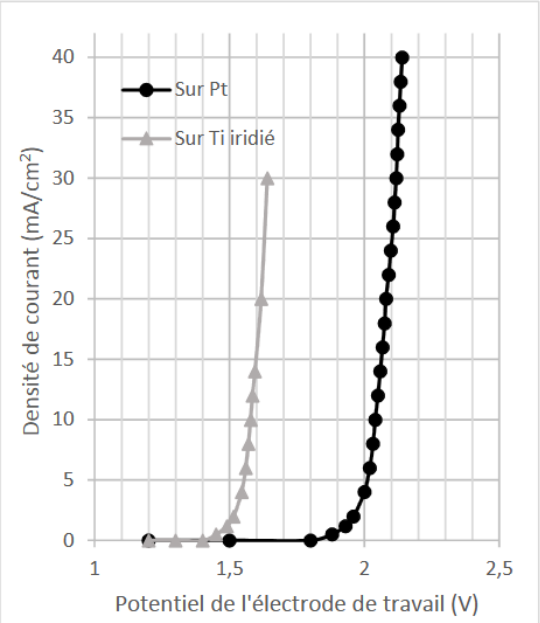
4. Justifier l'allure de la courbe courant-potentiel en complétant la figure du document 2, reproduite dans le <u>document réponse</u> (en fin d'énoncé). Préciser pourquoi on n'observe pas de courant de saturation pour les espèces électroactives.
5. Déterminer numériquement la constante d'équilibre $K_e(298K)$ associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension Ue entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension.
6. Déterminer graphiquement la tension minimale Ue à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Document 3

La tension Ue à appliquer étant relativement importante, des expériences ont été menées afin d'optimiser le dispositif expérimental. Des courbes courant-potentiel ont ainsi été tracées pour plusieurs électrodes de travail de nature différente.

Les courbes ont été obtenues dans l'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} (qui simule la membrane échangeuse de protons) grâce à un potentiostat et en utilisant un montage électrochimique classique à trois électrodes : une électrode de travail (platine, cuivre, carbone ou titane iridié), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre électrode en platine.



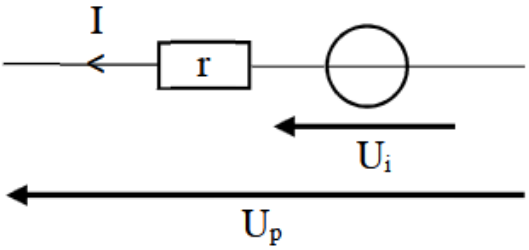


7. Donner l'expression littérale de Eeq(H^+ /H_2) puis calculer sa valeur numérique sachant qu'au cours de l'expérience on suppose que la pression partielle en dihydrogène à la surface de l'électrode de travail est P(H_2) = 1,0 bar.
8. En déduire les surpotentiels « seuils » cathodiques $\eta°_c$ pour chacune des trois électrodes (Pt, Cu et C) et proposer un matériau pour la cathode et un matériau pour l'anode permettant de minimiser la tension Ue (et donc l'énergie) à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

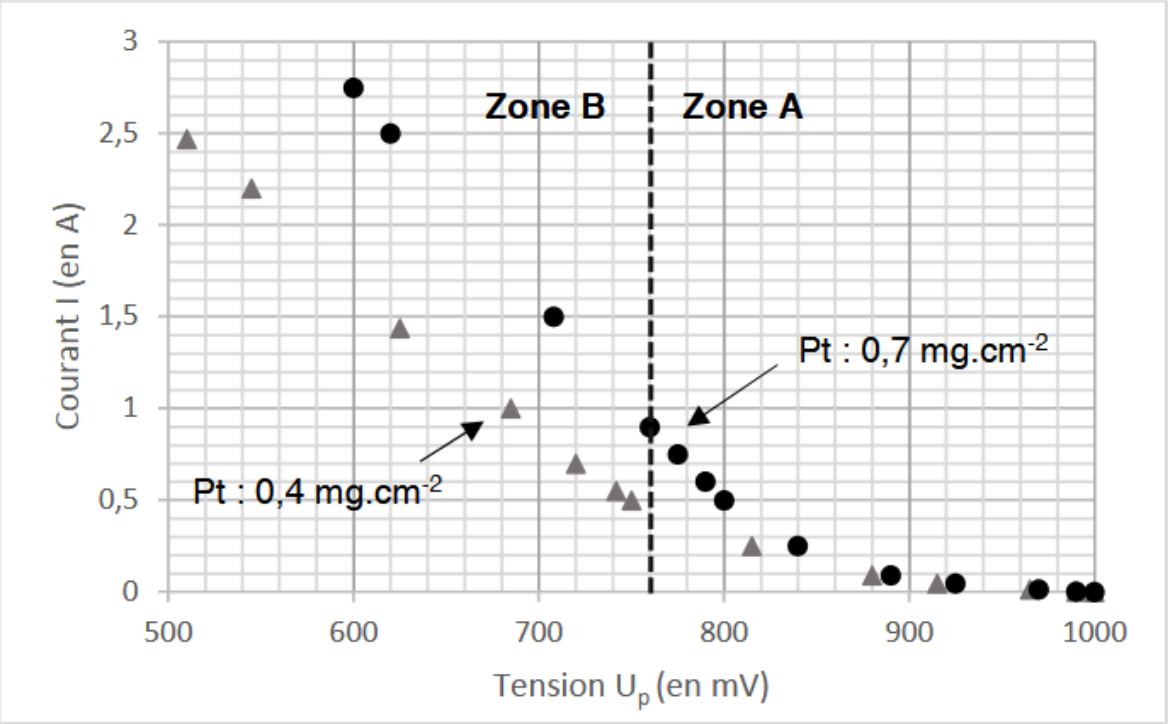
Étude spécifique de la pile à combustible

Document 4

Une pile peut être modélisée par une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin.



Up correspond à la tension réelle débitée par la pile et Ui à la tension débitée par la pile si cette dernière était idéale, r la résistance interne et I le courant débité par la pile.
Des courbes courant-tension ont été tracées pour pouvoir étudier les caractéristiques internes de la pile à combustible et l'optimiser.



Les courbes courant-tension ont été obtenues avec une pile en « respiration » de 25 cm^2 en faisant varier la résistance R du circuit de décharge (voir document 1). Les deux courbes correspondent à deux assemblages membrane-électrodes qui diffèrent par la quantité de platine présente dans les couches catalytiques (0,7 $mg.cm^{-2}$ ou 0,4 $mg.cm^{-2}$). Pour cette expérience, le débit volumique de dihydrogène était de 30 $cm^3.min^{-1}$.

9. D'après la courbe du document 4, dans quelle zone (A ou B) la pile étudiée peut-elle être considérée comme une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin ? En déduire graphiquement la résistance interne des deux dispositifs (Pt : 0,4 $mg.cm^{-2}$ et Pt : 0,7 $mg.cm^{-2}$) étudiés en expliquant succinctement la méthode. Justifier quel assemblage membrane-électrodes est énergétiquement plus intéressant à utiliser.

<u>Données électrochimiques :</u>

Constante de Faraday : F=96485 C

$\alpha = \frac{RTln(10)}{F} \approx 0.06\ V$ à $298\ K$

Potentiels standard à 298K et pH=0 : E°(O_2/H_2O)=1.23V et E°(H^+/H_2)=0.00V

B-Stockage du dihydrogène

S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'électrolyse de l'eau, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire (H_2). L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

10. Représenter la maille cubique de l'alliage de fer/titane.
11. Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact mais pas les atomes de fer entre eux.
12. Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Justifier. Ces derniers seront-t-ils déformés après introduction d'un atome d'hydrogène ? Justifier.
13. Des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites octaédrique de type B. Indiquer le nombre d'atomes de fer, de titane et d'hydrogène par maille. Justifier. En déduire la formule de cet « alliage hydrogéné ».
14. Calculer le volume molaire V_m' du dihydrogène H_2 stocké dans ce composé en supposant qu'il en occupe tout le volume (on prendra pour valeur de a celle trouvée à la question **11.**).

Comparer au volume molaire Vm d'un gaz parfait à T = 25 °C et P = 1 bar. Conclure.

Annexe : Données numériques.

Volume molaire d'un gaz parfait à T = 25 °C et P = 1 bar : Vm = 24 $L \cdot mol^{-1}$.
Rayons métalliques : R(Fe) = 125 pm et R(Ti) = 145 pm.
Rayon atomique de l'hydrogène : *R*(H) = 35 pm.
Na=6.02 10^{23} mol^{-1}

PROBLEME 2 : OBTENTION DU TRIOXYDE D'URANIUM

Avec l'essor du nucléaire dans la production d'électricité, l'industrie de l'extraction de l'uranium et du traitement du minerai d'uranium a connu un développement exceptionnel. Cette activité, qui était pratiquement inexistante jusqu'au début des années 1940 (l'uranium n'était alors qu'un sous-produit des industries du vanadium et du radium), est devenue une grande industrie hydrométallurgique : aucune branche du traitement des minerais n'a connu un développement aussi rapide jusqu'à nos jours.

Nous allons aborder une partie des différentes étapes de l'industrie de l'uranium permettant d'obtenir du combustible nucléaire, utilisé dans les centrales, à partir du minerai d'uranium (Figure 1).

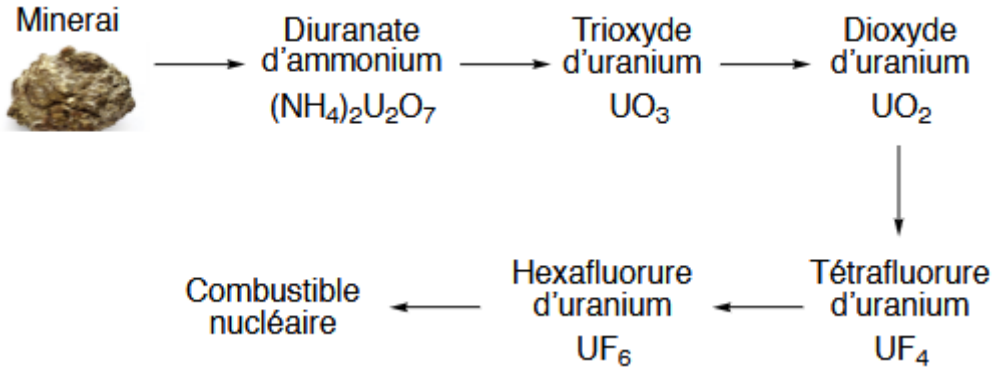


Figure 1. Production du combustible nucléaire d'uranium

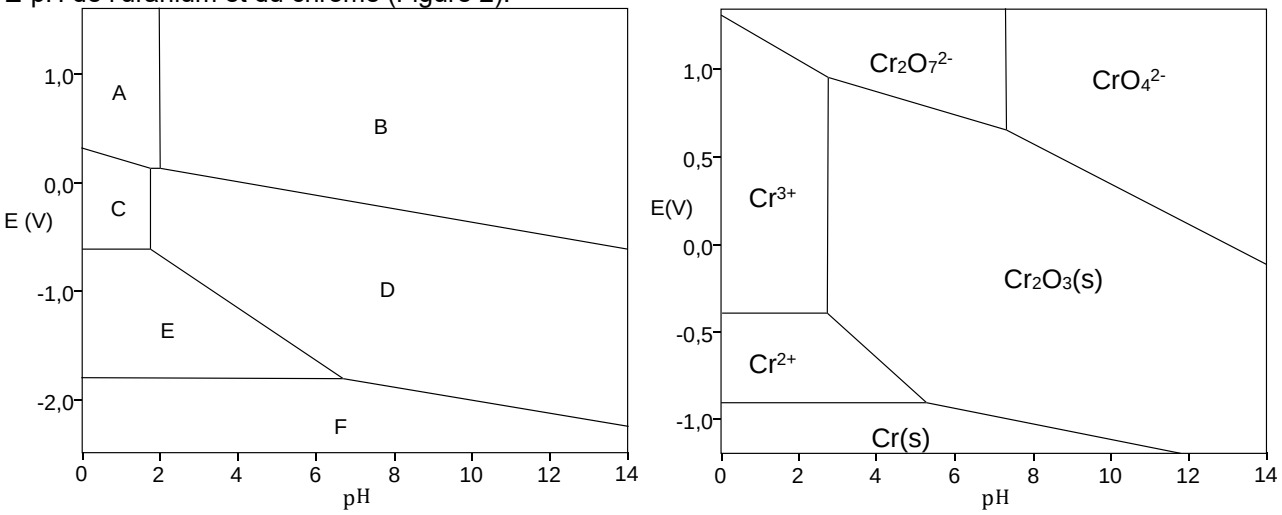
Obtention du trioxyde d'uranium

Le minerai uranifère est dissous dans de l'acide nitrique, et une oxydation en ion U(VI) est réalisée, permettant l'obtention des ions uranyle UO_2^{2+} . Il est intéressant à ce stade de titrer les ions uranyle obtenus afin de contrôler la quantité d'uranium extraite du minerai (Document 1).

Document 1. *Titrage des ions uranyles UO_2^{2+}.*

Étape 1. À une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à 2 mol·L^{-1}, sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de phénosafranine à 0,025 % (indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge). Une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à 0,5 mol·L^{-1} par de l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique à 0,1 mol·L^{-1}) est ajoutée goutte à goutte jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis un léger excès est ajouté.
Étape 2. Pendant quelques instants, de l'air est mis à barboter jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur.
Étape 3. Enfin un dosage par une solution de permanganate de potassium est réalisé.

Afin de pouvoir étudier le principe de ce dosage, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les diagrammes E-pH de l'uranium et du chrome (Figure 2).



Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à 1 mol·L^{-1} et en se limitant aux espèces suivantes pour l'uranium : $U_{(s)}$, U^{3+}(aq), $U^{4+}_{(aq)}$, $UO_2^{2+}{}_{(aq)}$, $U(OH)_3$ (s), $U(OH)_4$ (s), $UO_2(OH)_2$ (s).
Figure 2*. Diagrammes* E-pH *de l'uranium (gauche) et du chrome (droite).*

15. Pour le diagramme E-pH de l'uranium, attribuer les différents domaines de prédominance ou d'existence (numérotés de A à F, Figure 2) parmi les différentes espèces considérées. Justifier.
16. Calculer la pente de la frontière entre les domaines A et C.
17. Déterminer les pH des frontières A/B et C/D à partir d'un calcul fondé sur des valeurs de constantes thermodynamiques.
18. À la lecture des deux diagrammes E-pH(Figure 2), quelles sont les espèces chimiques obtenues à partir des ions uranyle et des ions chrome(II) lors de l'étape 1 du protocole de dosage (Document 1) ? Donner l'équation de réaction correspondante

Il faut ensuite éliminer les ions chrome(II) versés en excès, ce qui est fait lors de l'étape 2 grâce au dioxygène de l'air (Document 1).

19. Quelle transformation subissent les ions chrome(II) au cours de cette étape (aucune équation de réaction n'est demandée) ?
20. Écrire la réaction de titrage qui a lieu lors de l'étape 3 (Document 1), en considérant que les ions chrome ne sont pas impliqués.
21. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique K° de cette réaction à 25 °C.

Une fois le dosage réalisé, des étapes de purification peuvent avoir lieu : une extraction avec un solvant ou une résine échangeuse d'ions, concentration puis précipitation du diuranate d'ammonium $(NH_4)_2U_2O_7$ par addition d'ammoniac NH_3. La calcination du diuranate d'ammonium produit le trioxyde d'uranium.

22. Proposer une équation de réaction modélisant la calcination du diuranate d'ammonium, sachant que de l'ammoniac est également formé.

Annexe 4. *Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C.*
MnO_4^-/Mn^{2+} : $E°_1$ = 1,5 V ; U^{3+}/U : $E°_2$ = –1,8 V ; U^{4+}/U^{3+} : $E°_3$ = –0,6 V ; UO_2^{2+}/U^{4+} : $E°_4$ = 0,3 V.
Annexe 5*. Produits de solubilité à 25°C.*
$U(OH)_3$: pKs = 19 ; $U(OH)_4$: pKs = 49 ; $UO_2(OH)_2$: pKs = 24.

PROBLEME 3 : PRODUCTION INDUSTRIELLE D'ETHYLENE GLYCOL

Schéma général de l'unité de production

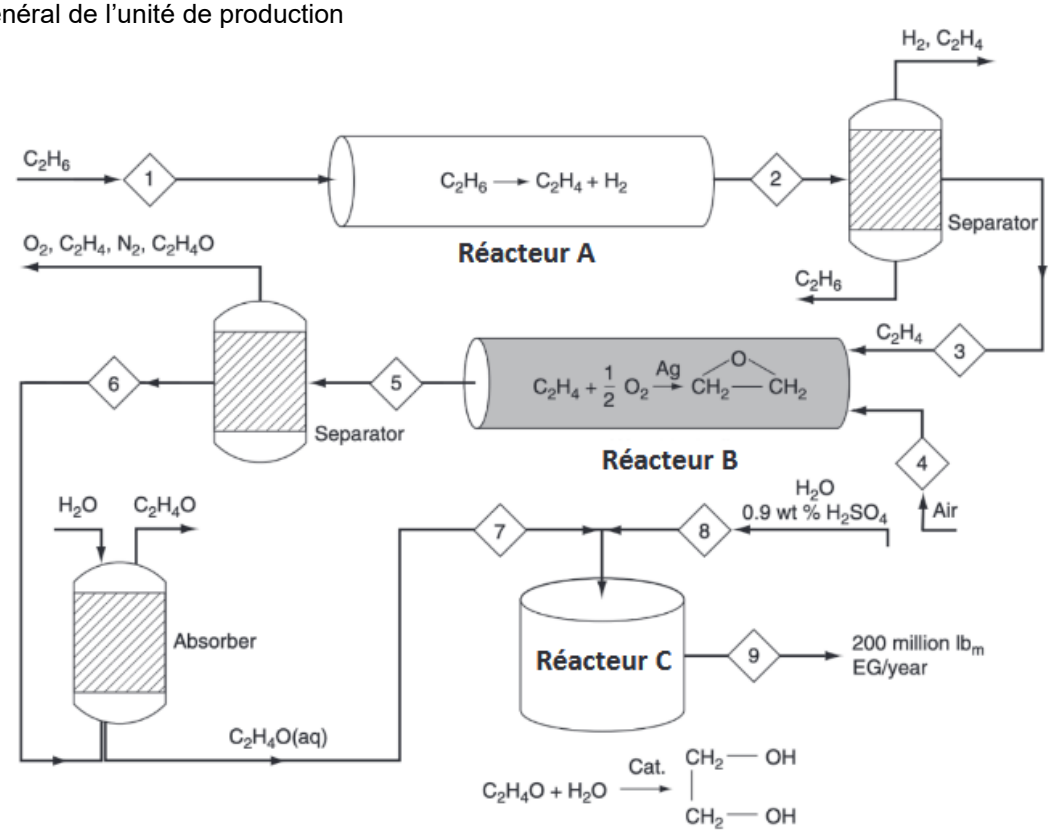


Figure 8 – Schéma d'une unité de production industrielle d'éthylèneglycol

Un schéma général de l'unité de production d'éthylèneglycol est représenté sur la **figure 8**. Cette unité est conçue pour produire 300 tonnes d'éthylèneglycol par jour. La transformation chimique mise en œuvre dans le réacteur **C** consiste à transformer l'oxyde d'éthylène en éthylèneglycol.
Elle s'effectue dans un réacteur alimenté par une solution aqueuse d'acide sulfurique et par une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène.
Les notations « EO » et « EG » symbolisent respectivement l'oxyde d'éthylène et l'éthylèneglycol,
À 55°C, la réaction modélisant cette transformation EO(aq) + $H_2O(\ell)$ = EG(aq) est associée à une enthalpie standard de réaction $\Delta rH° = -25$ kJ·mol^{-1} et à une énergie d'activation Ea= 75 kJ·mol^{-1}. Dans ces conditions, la loi de vitesse postulée est de la forme $v = k_{app}[EO]$ avec $k_{app} = k\,[H^+]$.

Le réacteur industriel **C** est ici modélisé par un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). Ce réacteur modèle est considéré fonctionner en régime stationnaire et à température constante. Le mélange réactionnel est idéalement agité de sorte que la composition et la température du mélange réactionnel sont uniformes dans l'ensemble du réacteur. Le mélange prélevé en sortie du réacteur a la même composition que le mélange réactionnel au sein du réacteur.

Les notations suivantes sont adoptées :

- F_{ie} et F_{is} : flux molaire, respectivement entrant et sortant du réacteur, relatif à l'espèce chimique d'indice « i », exprimé en mol·s^{-1},
- X : taux de conversion de l'oxyde d'éthylène,
- v : vitesse volumique de la réaction,
- τ : temps de passage défini comme le rapport $\tau = V/D_v$ où D_v représente le débit volumique de fluide traversant le réacteur, supposé constant entre l'entrée et la sortie, et V le volume utile du réacteur.

Comme le montre le schéma de l'unité de production (figure 8), le réacteur **C** est alimenté par deux solutions aqueuses entrant chacune au débit volumique $D_V/2$ (repères « 7 » et « 8 »). La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène EO a pour concentration C_0 = 16 mol·L^{-1}, alors que celle de la solution aqueuse d'acide sulfurique est 0,10 mol·L^{-1}.

L'eau est considérée en large excès. Dans les conditions de réalisation de la transformation, la température dans le réacteur est maintenue constante (55 °C).

La loi de vitesse s'écrit : $v = k_{app}\cdot[EO]$ avec $k_{app} = 5\cdot10^{-3}$ s^{-1}.

23. Établir la relation suivante entre le taux de conversion X d'oxyde d'éthylène et le temps de passage τ. Proposer une analyse physique de cette relation en identifiant les paramètres d'influence et leur effet sur le taux de conversion.

$$X = 1 - \frac{1}{1+\tau k_{app}} = \frac{\tau k_{app}}{1+\tau k_{app}}$$

24. Déterminer le débit volumique total D_v à régler pour produire 300 tonnes d'éthylèneglycol par jour avec un taux de conversion de 80 %. En déduire le volume V du réacteur à utiliser.
25. On souhaite savoir l'espace gagné si la même réaction était menée avec les mêmes conditions mais dans un réacteur piston. Calculer le rapport $\alpha = V/V_{RP}$ où V serait le volume du RPAC déterminé à la **question 24** et V_{RP} le volume du réacteur piston pour avoir le même taux de conversion de 80%.

<u>Réalisation dans un RPAC calorifugé</u>

Le réacteur est désormais considéré comme parfaitement calorifugé. Le volume du réacteur est $V = 6{,}7$ m^3. Il est alimenté avec un débit volumique $D_v = 8{,}8$ L·s^{-1} pour un flux molaire d'oxyde d'éthylène en entrée $F_{EOe} = 70$ mol·s^{-1}.

L'objectif de cette partie est de déterminer l'effet de la température du mélange à l'entrée du réacteur sur le taux de conversion en sortie.

La capacité thermique du mélange réactionnel est assimilée à celle de l'eau contenue dans le réacteur. Elle est supposée suffisamment grande devant celle du réacteur pour négliger cette dernière.

26. Adapter l'expression établie à la **question 23** pour qu'elle fournisse la valeur du taux de conversion X en fonction de la température T dans le réacteur.
27. - Par analogie avec l'étude menée en réacteur fermé, montrer que la température dans le réacteur est reliée au taux de conversion par une expression de la forme $T = T_e + JX$ où T_e est la température du mélange à l'entrée du réacteur et J une constante à exprimer en fonction des données du problème. Déterminer la valeur de J. Préciser la signification physique de cette grandeur.

La recherche du point de fonctionnement du système, c'est-à-dire le couple taux de conversion – température du réacteur, nécessite une résolution numérique. Le graphique de la figure 13 superpose deux lois d'évolution du taux de conversion X en fonction de la température : l'une a été obtenue par un bilan de matière **(question 26),** l'autre, par un bilan d'énergie **(question 27)**. Deux températures d'entrée du mélange réactionnel sont envisagées ici : 10 °C et 30 °C.

28. Déterminer le point de fonctionnement (T,X) pour chaque température d'entrée. Interpréter l'effet de la température sur le taux de conversion final de l'oxyde d'éthylène.

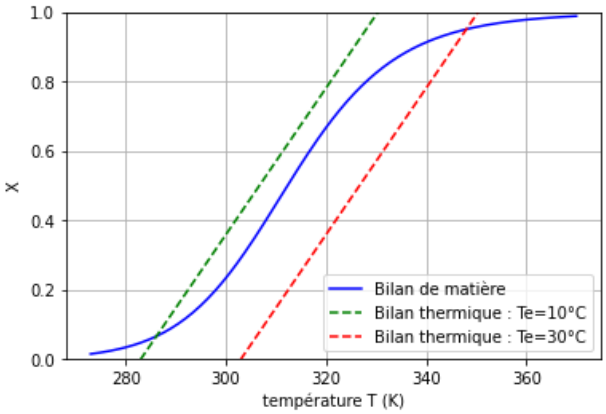


Figure 13 – Évolution du taux de conversion avec la température en condition isobare et adiabatique.

Données :

Masse molaire (g/mol) : C :12,0 ; H :1,01 ; O : 16,0

Masse volumique de l'eau : ρ=1.00 kg.L^{-1}

Capacité thermique massique de l'eau : c=4.18 J.K^{-1}.g^{-1}

PROBLÈME 4 : SYNTHESE DES SALICYLIHALAMIDES A ET B

Avertissement : les représentations topologiques de certains composés, désignés par leur nom ou leur acronyme, ainsi que les abréviations de certains groupes fonctionnels sont fournies dans les données du problème.

Introduction

Les éponges marines fournissent des composés aux architectures moléculaires et aux propriétés pharmacologiques des plus intéressantes. Il y a une vingtaine d'années, une paire de composés, nommés salicylihalamides A et B, représentés **figure 7**, a été isolée d'une éponge marine recueillie au large des côtes de l'Australie-Occidentale. Les différents tests réalisés avec ces composés ont permis d'établir qu'ils possèdent un nouveau mécanisme d'action sur les cellules cancéreuses. Ils seraient donc une cible synthétique intéressante pour le développement potentiel d'une nouvelle classe d'antitumoraux. Ce problème porte sur l'étude d'une synthèse du (-)-salicylihalamide A.

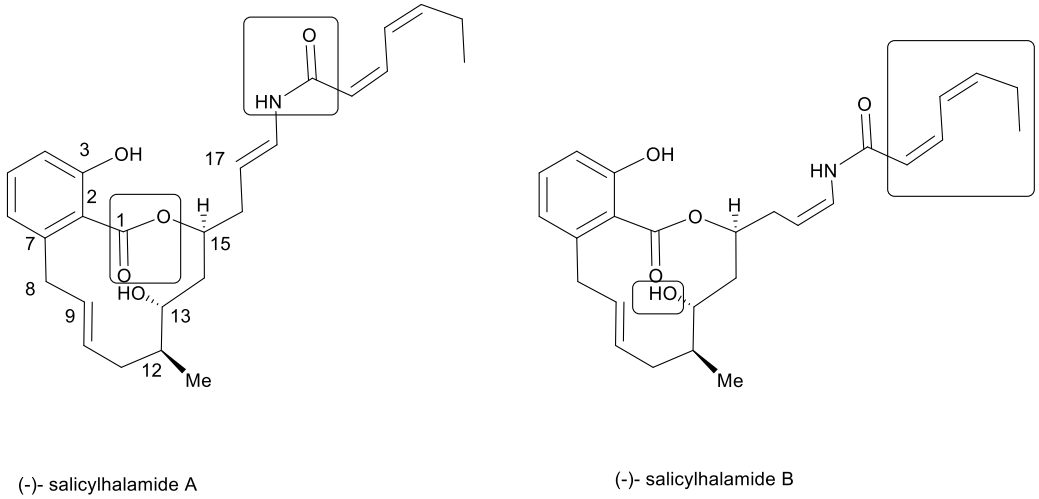


Figure 7 - Structure des (-)-salicylihalamides A et B

Une partie de la rétrosynthèse du composé **1**, précurseur des salicylihalamides A et B possédant le macrocycle à 12 atomes de ces composés, est présentée **figure 8.** Elle met en jeu deux étapes-clés :

- une réaction de couplage de Stille entre le vinylstannane 2, R désignant un groupe alkyle de structure à préciser, et le composé **3** ;
- une macrolactonisation pour former le composé **1**, P étant un groupe protecteur, de structure précisée ultérieurement.

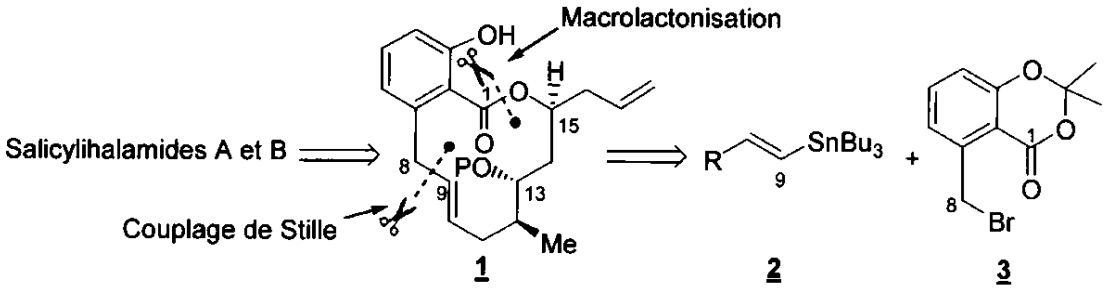


Figure 8 - Schéma rétrosynthétique de la synthèse du composé 1

1 - Structure du (-)-salicylihalamide A

29. Nommer les quatre groupes fonctionnels, encadrés **figure 7** dans les représentations des (-) -salicylihalamides A et B.
30. Déterminer, en justifiant la réponse, le stéréodescripteur des centres stéréogènes C13 et C15 du (-)-salicylihalamide A.

2 - Réaction de couplage de Stille

La réaction de couplage de Stille utilise différents dérivés du palladium dont le diacétate de palladium Pd(OAc)2, l'anion acétate étant noté AcO (ou éthanoate de formule CH_3COO). Le cycle catalytique de la

réaction de couplage de Stille, entre un vinylstannane, noté RCH=CHSnBu$_3$,avec Bu le groupe butyle, et un dérivé bromé, noté R'-Br, R et R' désignant des groupes alkyles, est présenté **figure 9**.

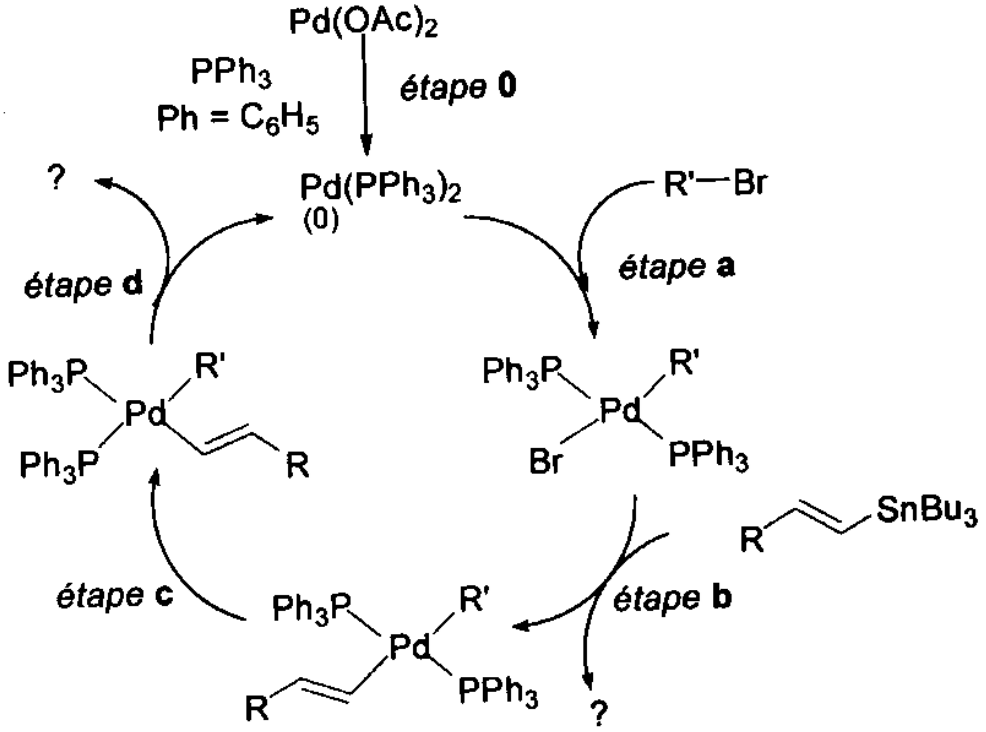


Figure 9 - Cycle catalytique de la réaction de couplage de Stille

31. Indiquer la nature des étapes **a** et **d** du cycle catalytique de la réaction de Stille. Justifier.
32. Identifier le catalyseur de la réaction de couplage de Stille. Préciser le rôle du diacétate de palladium Pd(OAc)$_2$.
33. Représenter, en utilisant les notations R et R' et sans tenir compte de la stéréochimie, le composé obtenu lors de l'étape d.
34. Écrire à partir du cycle catalytique, l'équation-bilan modélisant la réaction de couplage de Stille.

La réaction de couplage de Stille, entre le vinylstananne **2** et le dérivé bromé **3**, conduit au composé **4** selon le schéma présenté **figure 10**:

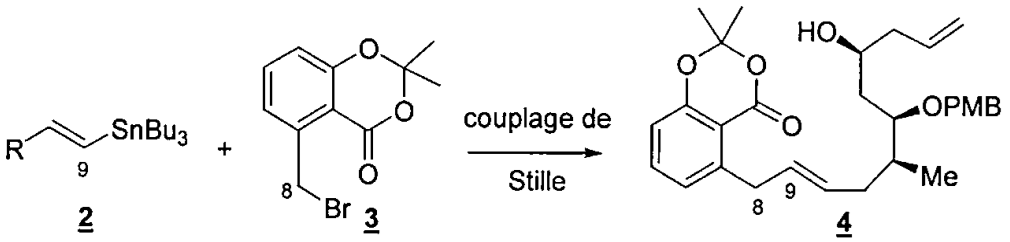


Figure 10 - Réaction de couplage de Stille

35. Représenter la formule topologique du vinylstannane **2** permettant la formation du composé **4** à partir de **3**, en précisant notamment la structure du groupe R.

3 - Préparation du composé 11, précurseur du vinylstannane 2

Le composé **11**, précurseur du vinylstannane **2**, est préparé à partir de l'aldéhyde **5** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 11** :

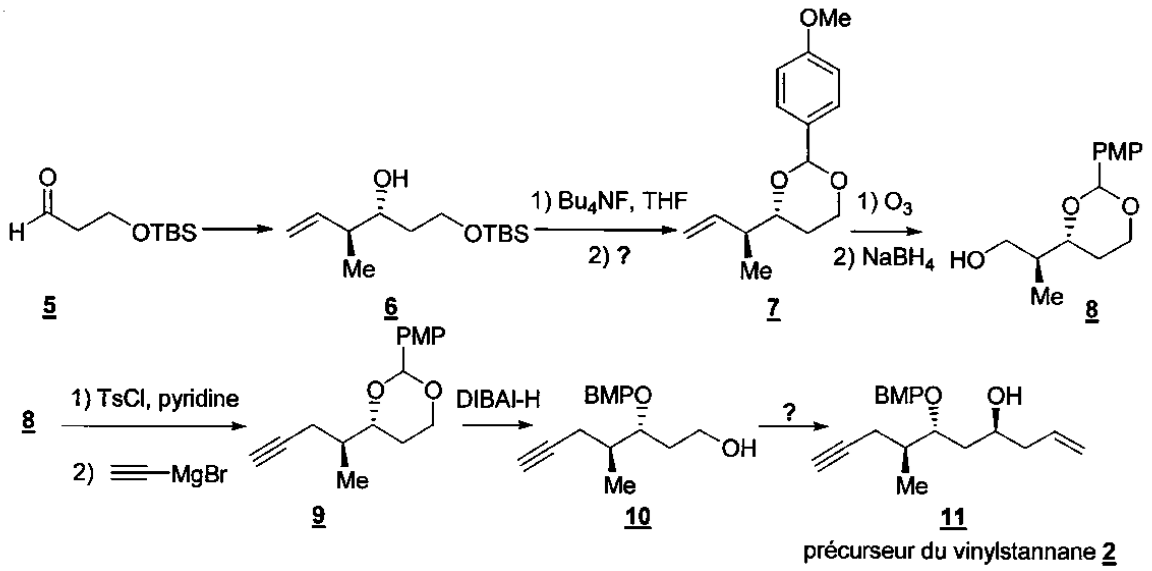


Figure 11 - Synthèse du composé 11

La transformation **5** → **6** utilise, entre autres réactifs, l'allylborane de représentation topologique suivante:

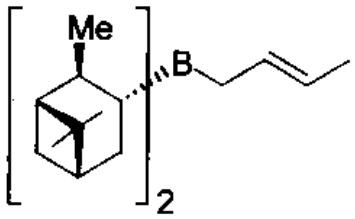


Figure 12-Représentation de l'allylborane

L'allylborane est intermédiairement transformé en carbanion avant de réagir avec l'aldéhyde **5**.

36. Identifier, en justifiant votre réponse, les protons à caractère acide de l'allylborane.
37. Quelle est la nature de la sélectivité observée lors de la transformation **5**→**6**?

L'action de sels de fluorure, tels que le fluorure de potassium KF ou le fluorure de tétrabutylammonium Bu_4NF, permet de transformer un éther de silyle R-OTBS en alcool R-OH (étape 1 de la transformation **6**→**7**).

38. Représenter le composé **6'** obtenu par action de Bu_4NF sur le composé **6**. Proposer des conditions opératoires optimales (réactifs, montage et solvant) pour former le composé **7** à partir de **6'** (étape 2 de la transformation **6**→**7**).

39. Proposer, en fonction des conditions opératoires retenues, un mécanisme pour la transformation **6'**→**7**.

Sous l'action de l'ozone O_3, suivie de celle de $NaBH_4$, le composé **7** est transformé en alcool **8**.

40. L'ozone est-il polaire ? Justifier.

Le composé **8** est ensuite successivement traité par le chlorure de tosyle TsCl, en présence de pyridine, puis par le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C-MgBr pour obtenir le composé **9**. Le traitement de ce dernier composé par le DIBAL-H conduit alors à l'alcyne terminal **10** (réaction non étudiée). Ce dernier est finalement transformé, selon une séquence réactionnelle à préciser, en précurseur **11** du vinylstannane **2**.

41. Quel est l'intérêt de transformer le composé **8** avec le chlorure de tosyle TsCl en présence de pyridine? Représenter le composé **8'** alors obtenu.
42. Proposer, en s'aidant des ordres de grandeurs de constante d'acidité fournis dans les données, des réactifs à partir desquels le bromure d'acétylure de magnésium HC≡C-MgBr peut être formé.
43. Proposer une séquence réactionnelle permettant la transformation de **10** en précurseur **11** du vinylstannane **2**. Quels seraient les inconvénients d'une telle séquence ?

4 - Préparation du dérivé bromé 3

Le dérivé bromé **3** a été préparé à partir de l'acide **12** selon la séquence réactionnelle suivante:

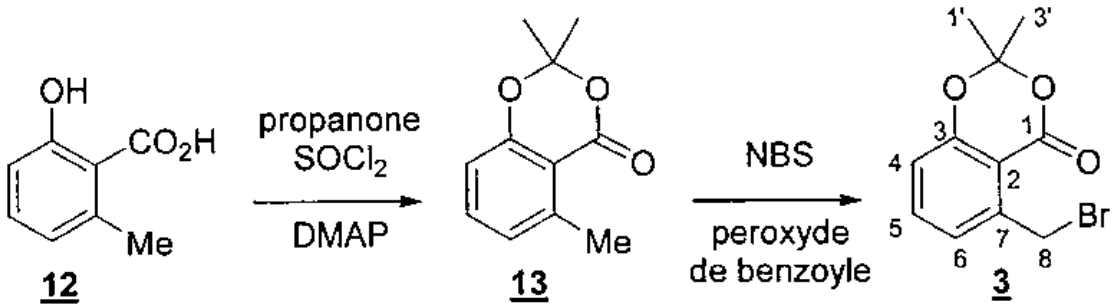


Figure 13 - Préparation du dérivé bromé **3**

Le spectre infrarouge du composé **3** présente, entre autres, deux bandes caractéristiques à 1748 cm^{-1} et 1608 cm^{-1}.

44. Attribuer les bandes observées en infrarouge.

Le spectre RMN 1H du composé **3**, enregistré à 500 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$), présente les signaux répertoriés dans le **tableau 1** suivant:

déplacement chimique δ (ppm)	multiplicité	intégration relative
1,69	singulet	6H
2,67	singulet	2H
6,79	doublet, J=8,0 Hz	1H
6,91	doublet, J= 8,0 Hz	1H
7,37	triplet, J=8,0 Hz	1H

Tableau 1 - Signaux du spectre RMN 1H du composé **3**

45. Attribuer aux protons correspondants les différents signaux du spectre RMN ^1H. Pour l'attribution des signaux du spectre RMN ^1H, prenez soin de présenter votre réponse sous forme de tableau en conservant pour les atomes de carbone la numérotation adoptée **figure 13** pour le composé **3**.

On suppose que le chlorure de thionyle $SOCl_2$ permet de transformer uniquement l'acide carboxylique **12** en chlorure d'acyle correspondant. La DMAP agit alors en tant que base et la propanone en tant qu'électrophile.

46. Comparer la réactivité électrophile de l'acide carboxylique **12** à celle du chlorure d'acyle correspondant. Proposer un mécanisme pour la formation du composé **13** à partir du chlorure d'acyle issu de **12**.

Il est possible d'utiliser directement du dibrome au lieu du NBS, donneur d'atomes de brome, pour réaliser la transformation **13**→ **3** dont le mécanisme réactionnel est proposé ci-dessous. On se place alors sous irradiation lumineuse, à une longueur d'onde bien particulière, pour favoriser la formation d'atomes de brome $Br^\bullet$ par rupture homolytique de la liaison Br-Br lors de l'étape renversable (1). Le "•" représente un électron de valence célibataire de l'atome de brome $Br^\bullet$ ou du radical $R^\bullet$:

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Br^\bullet \qquad (1)$$

$$Br^\bullet + R\text{-}H \xrightarrow{k_2} H\text{-}Br + R^\bullet \qquad (2)$$

$$R^\bullet + Br\text{-}Br \xrightarrow{k_3} R\text{-}Br + Br^\bullet \qquad (3)$$

47. Déterminer, en exploitant les valeurs d'énergie de liaison données en fin de problème, un ordre de grandeur de la longueur d'onde à laquelle il conviendrait de se placer pour former, lors de l'étape (1), des atomes de brome $Br^\bullet$.
48. Établir, à partir du mécanisme réactionnel proposé et en appliquant l'AEQS aux atomes de brome $Br^\bullet$ et aux radicaux $R^\bullet$, la loi de vitesse de cette réaction de bromation.
49. Expliquer pourquoi, au laboratoire, l'usage du dibrome est limité et pourquoi l'utilisation du NBS lui est préférée.

5- Macrolactonisation et fonctionnalisation de la chaîne latérale du composé 1

Le composé **4**, issu de la réaction de couplage de Stille est ensuite transformé en composé **1**, selon une réaction de macrolactonisation réalisée sous l'action de NaH dans le THF **figure 14**. La macrolactonisation est favorisée par une dilution élevée. Le composé **1** est alors obtenu après une hydrolyse acide.

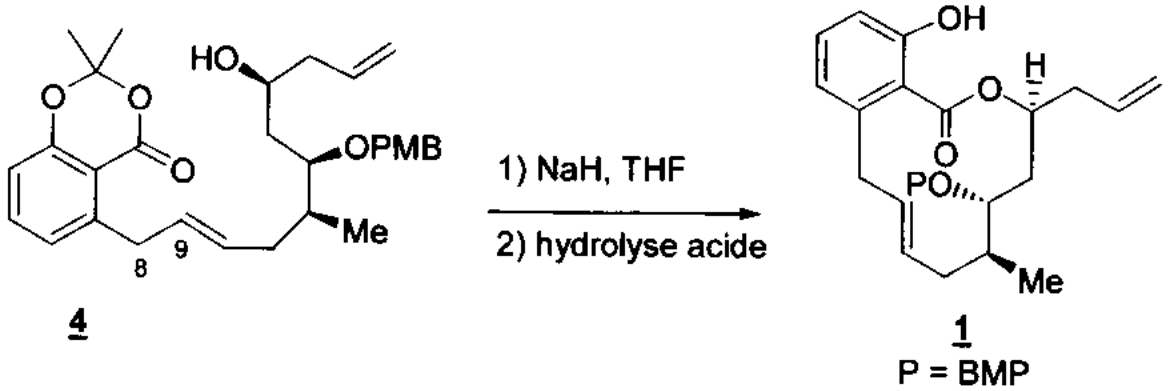


Figure 14- Macrolactonisation

50. Expliquer le rôle du NaH dans la réaction de macrolactonisation réalisée sur le composé **4**. Justifier que cette réaction soit réalisée à forte dilution.
51. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du composé **1** à partir de **4**.

Le composé **1** est ensuite traité par le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf pour obtenir **14**. On précise que l'anion triflate TfO^- a pour formule $CF_3SO_3^-$. La chaîne latérale du composé **14** est fonctionnalisée, selon des conditions opératoires à préciser, afin de former l'alcool **15** représenté **figure 15** :

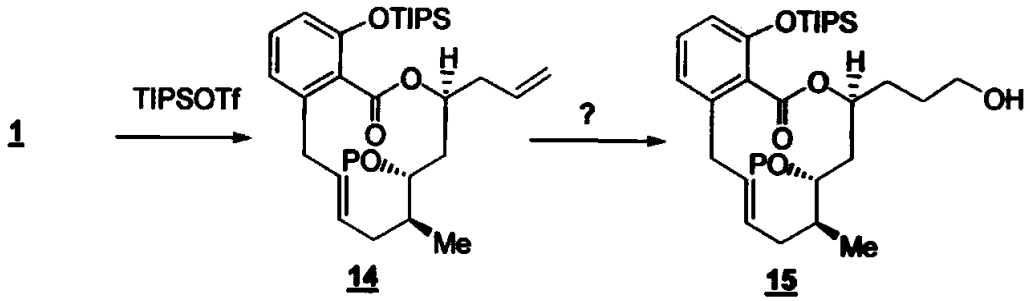


Figure 15- Formation de l'alcool **15**

52. Quel est l'intérêt de la transformation **1**→**14** ? Pourquoi utiliser le triflate de triisopropylsilyle TIPSOTf au lieu du chlorure correspondant TIPSCl?
53. Proposer des conditions opératoires adéquates pour réaliser la transformation **14**→**15**.

Données :

Constante de Planck : $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ J.s

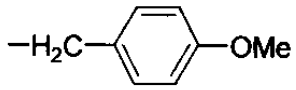
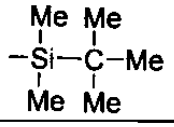
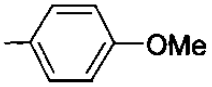
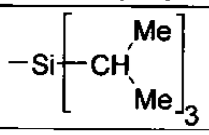
Célérité de la lumière : $c = 3{,}0 \cdot 10^{8}$ m·s^{-1}

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}0 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

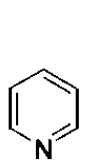
Numéros atomiques Z et électronégativités χ de Pauling

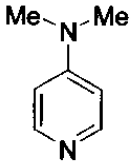
Élément	H	C	O	F	Si	Cl
Z	1	6	8	9	14	17
χ	2,20	2,55	3,44	3,98	1,90	3,16

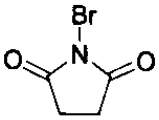
Formules topologiques de groupes fonctionnels désignés par leur acronyme

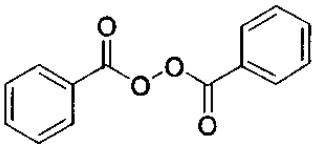
PMB ou P *para*-méthoxybenzyle	TBS *tert*-butyldiméthylsilyle	PMP *para*-méthoxyphényle	TIPS triisopropylsilyle
			

Formules topologiques de certains composés désignés par leur acronyme ou leur nom

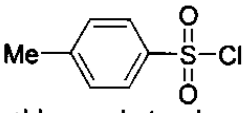

pyridine


DMAP


NBS


peroxyde de benzoyle

THF


chlorure de tosyle TsCl

Énergies de liaison

Liaison	Br-Br	C-Br	C-H	C-C
Energie($kJ\cdot mol^{-1}$)	190	280	415	350

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN 'H

Proton H	-C**H**-C-	-C**H**-C=C-	**H**-C≡C	-C**H**-C=O	-C**H**-OR	- C**H**=C-	-C**H**=O
δ(ppm)	0,9-1,3	1,6 - 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 -6,0	9,5 - 10,0

Nombres d'onde σ de vibration d'élongation de quelques liaisons en infrarouge

Liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ(cm-1)	3300-3600	2910-2970	1580-1620	1710-1750

Oxydants couramment utilisés en chimie organique

CrO_3,pyridine	H_2CrO_4, H_2SO_4, acétone
Oxydation des alcools primaires en aldéhydes Oxydation des alcools secondaires en cétones	Oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques Oxydation des alcools secondaires en cétone

Ordre de grandeurs de constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température ; les valeurs > 14 sont extrapolées)

Couple acido-basique	pK_a
Acide carboxylique RCO_2H(aq) / $RCO_2^{\ominus}$(aq)	3 – 5
4-diméthylaminepyridinium $C_7H_{10}N_2H^{\oplus}$ (aq)/DMAP(aq)	10,1
Phénol C_6H_5OH(aq)/$C_6H_5O^{\ominus}$ (aq)	10
Alcool ROH/$R^{\ominus}$	16 – 18
Aldéhyde/cétone $R^1R^2CHCOR^3/R^1R^2CCOR^{3\ominus}$	~ 22
Alcyne R-C≡CH/ R-C≡$C^{\ominus}$	~ 25
$H_2/H^{\ominus}$	35
Amine $[(CH_3)_2CH]_2NH/[(CH_3)_2CH]_2N^{\ominus}$	36
RH/ RMgX	40 – 44

R, R^1, R^2, R^3 désignant des groupes alkyles, X un halogène.

Données relatives à certaines espèces chimiques

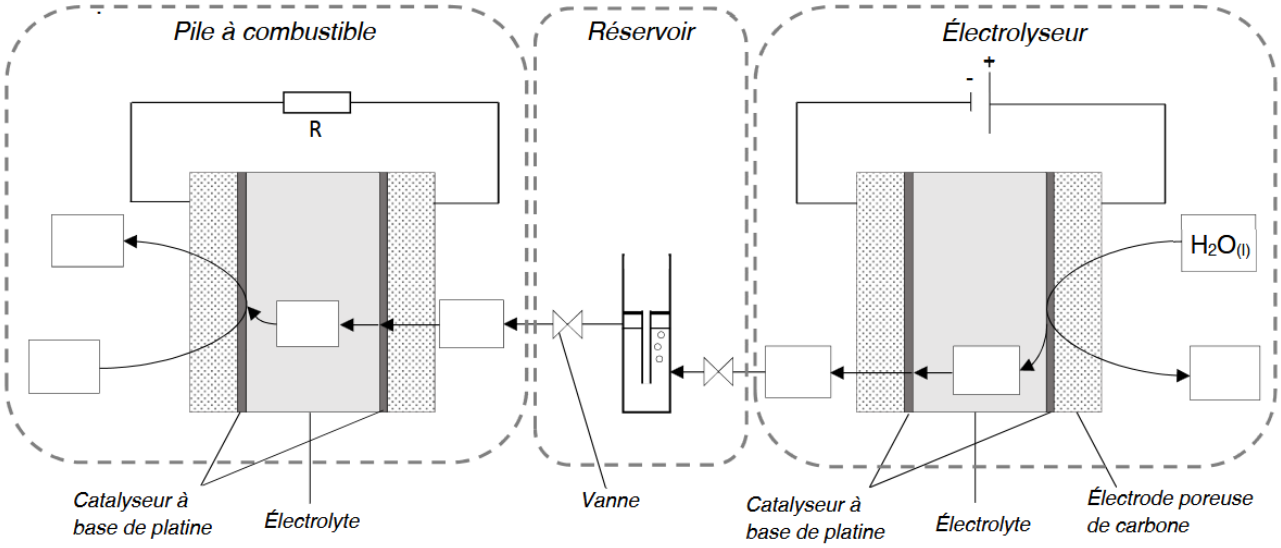
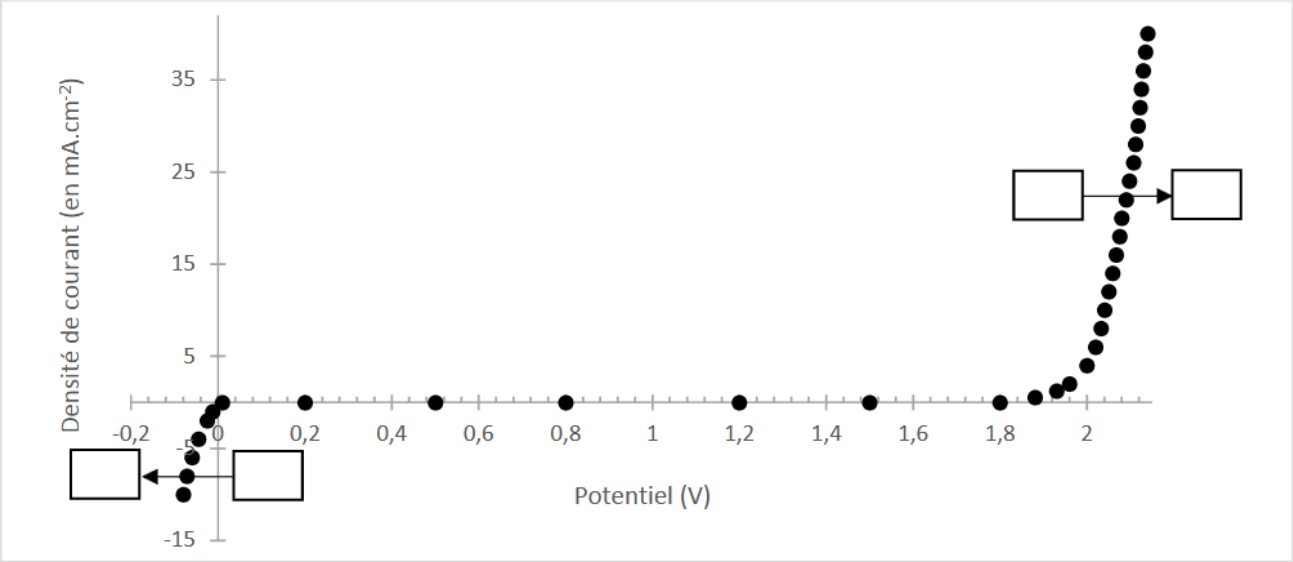
Dibrome	
Formule brute	Br_2
Masse molaire	159,8 $g \cdot mol^{-1}$
Propriétés physiques	
Température de fusion	−7,2 °C
Température d'ébullition	58,8 °C
Densité à 20 °C	3,12
Pression de vapeur saturante à 20 °C	23,3 kPa[9]
Mentions de danger	H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

N-bromosuccinimide	
Formule brute	$C_4H_4BrNO_2$
Masse molaire	177,9 $g \cdot mol^{-1}$
Propriétés physiques	
Température de fusion	175 °C
Température d'ébullition	221 °C
Pression de vapeur saturante à 20 °C	Donnée non disponible
Mentions de danger	H272 Peut aggraver un incendie ; comburant. H290 Peut être corrosif pour les métaux. H315 Provoque une irritation cutanée. H317 Peut provoquer une allergie cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H341 Susceptible d'induire des anomalies génétiques. H400 Très toxique pour les organismes aquatiques. H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H400 Très toxique pour les organismes aquatiques

NOM :

DOCUMENT REPONSE

Document 1 :



Document 2 :