

Interrogation n°5 (28/01/2025) (4h)

Toute réponse ou mot clé non souligné ne sera pas lu.

Toute réponse non justifiée sera considérée comme nulle.

Tout résultat numérique non accompagné de son unité sera considéré comme faux.

Les calculatrices sont INTERDITES, les calculs compliqués seront donnés avec 2 chiffres significatifs.

PARTIE I : LE PHOSPHORE

La découverte de l'élément phosphore est attribuée à Hennig BRANDT à Hambourg (Allemagne) en 1669. Il obtint à partir de l'urine un matériau blanc luisant dans l'obscurité au contact de l'air et qui brûle avec une lumière éclatante. Ainsi, le nom qui lui a été donné vient du grec phosphoros, « qui amène, ou porte, la lumière ». Plus de 80% du phosphore produit sert à la fabrication de l'acide phosphorique et de phosphates utilisés pour la fabrication d'engrais et de détergents ou pour le traitement des métaux contre la corrosion.

A- Atomistique

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15.

- 1- Écrire la configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental et indiquer les électrons de valence. Indiquer sa place dans la classification périodique puis citer un élément de la même famille que le phosphore.
- 2- Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du phosphore.

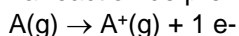
Les énergies de première ionisation EI_1 des éléments de la période du phosphore ont été mesurées :

atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
EI_1 (kJ.mol ⁻¹)	496	738	777	786	1012	1000	1251	1520

Document 1 : Energie d'ionisation

Le potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron (le moins lié) à l'état gazeux et former un ion positif.

La réaction de première ionisation de l'atome A s'écrit :



Une évaluation de l'énergie d'ionisation peut être donnée par $EI = E(A^+) - E(A)$

- 3- Quelle est l'évolution de l'énergie de première ionisation au sein d'une ligne. A l'aide des configurations électroniques du cation et de l'anion, expliquer l'anomalie suivante : pourquoi l'énergie de première ionisation du phosphore est supérieure à celle du soufre.

À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme d'ions phosphate PO_4^{3-} associés à divers cations.

- 4- Représenter les formules mésomères prépondérantes de l'ion phosphate. En déduire la géométrie de cet ion, telle que la prévoit la méthode VSEPR.
- 5- Préciser si les longueurs de liaison et les angles entre les liaisons sont tous identiques. Justifier. Quel(s) est(sont) le(s) ordre de grandeur de valeur d'angle obtenu ?.

B- Le phosphore dans les eaux naturelles

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate PO_4^{3-} . Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.

Dosage du phosphore dans un effluent urbain

La concentration en phosphore des effluents urbains qui contribuent à hauteur de 50-70 % de l'apport total de phosphore dans l'eau potable, peut être déterminée par spectrophotométrie.

L'une des méthodes utilise comme réactif une solution préparée en mélangeant 148 mL d'acide sulfurique

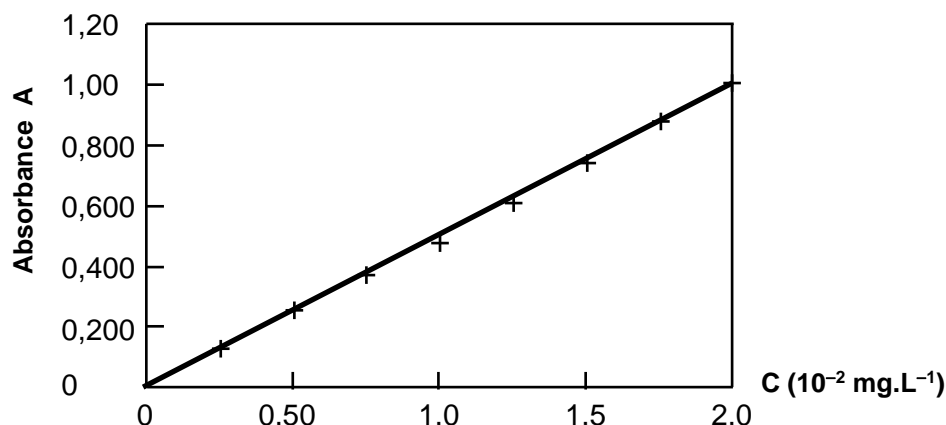
DS5 CCINP

concentré dans un litre d'eau, 12,0 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée et 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à 8 mol.L⁻¹. A 50,0 mL de cette solution, est ajouté 1,00 g d'acide ascorbique. Le mélange ainsi préparé sera appelé par la suite « réactif M ». Ce dernier réagit avec les ions phosphate pour conduire à un complexe de couleur bleue.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage nécessaire au dosage du phosphore dans l'effluent urbain, les solutions étalons suivantes, de concentration massique en phosphore C , ont été préparées à partir d'une solution S_0 de dihydrogénophosphate de potassium de concentration massique en phosphore $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$:

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
Volume de la solution S_0 (mL)	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Volume d'eau (mL)	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
C ($10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$)	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0

À chaque solution S_i sont ajoutés 2,0 mL de « réactif M ». Après 15 minutes d'attente, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 840 nm, longueur d'onde à laquelle seul le complexe bleu absorbe. Toutes les cuves utilisées ont la même longueur. La courbe d'étalonnage $A = f(C)$ obtenue est reproduite ci-dessous :



- 6- Énoncer la loi de Beer-Lambert, en précisant le nom et l'unité des paramètres qui y apparaissent.
- 7- Expliquer comment la longueur d'onde de travail est habituellement choisie en indiquant la courbe qu'il faut tracer au préalable pour estimer expérimentalement cette longueur d'onde.

Afin de déterminer la concentration massique en phosphore d'un effluent urbain, ce dernier est dilué 500 fois, constituant ainsi une solution notée S . Cette dernière est traitée dans les mêmes conditions que les solutions étalons. L'absorbance mesurée vaut $A = 0,549$.

- 8- Déterminer la concentration massique en phosphore C_S de la solution S . (la démarche utilisée sera clairement expliquée). Pourquoi a-t-on dilué la solution d'effluent urbain ?
- 9- En déduire la concentration massique en phosphore C_{effluent} dans l'effluent urbain.

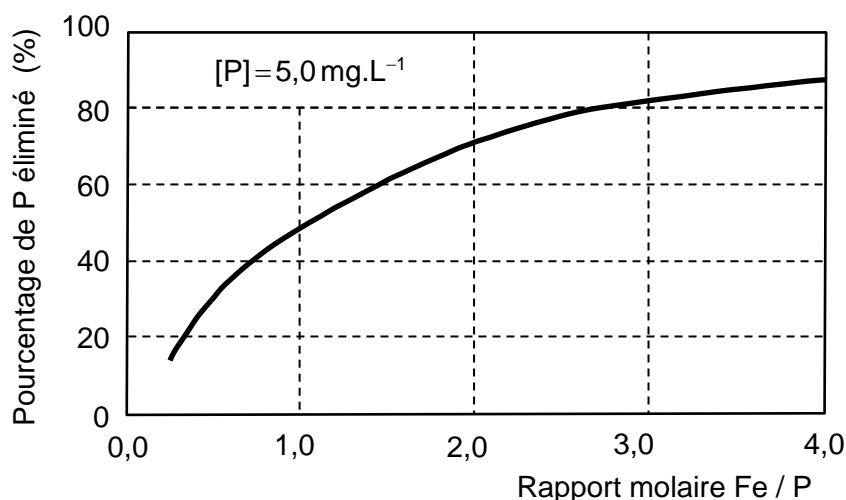
Déphosphatation chimique des effluents urbains

Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) de phosphore (sous forme de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

- 10- Tracer le diagramme de prédominance des quatre espèces acido-basiques phosphorées.
- 11- Définir la solubilité de $\text{FePO}_4(\text{s})$ s pour tout pH, en fonction de concentrations. Tracer la courbe $\log(s)=f(\text{pH})$ en précisant les comportements asymptotiques.
- 12- FePO_4 est-il plus soluble en milieu acide ou basique ? Justifier qualitativement.
- 13- On se place maintenant à pH=8,5, écrire la réaction prépondérante de formation du phosphate de fer $\text{FePO}_4(\text{s})$. Quelle est sa constante d'équilibre et conclure.
- 14- En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à 1,0 m³ d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.
- 15- Calculer la concentration en PO_4^{3-} dans l'eau après la formation du phosphate de fer puis montrer que, dans ces conditions, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite.

Pour déterminer la quantité de chlorure de fer (III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en plus de celle de FePO_4 . Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé ci-dessous :



- 16-** À l'aide de la courbe précédente, déterminer le rapport molaire Fe/P appliqué pour diminuer la concentration massique en phosphore de $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ à $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. En déduire la masse réelle de FeCl_3 à utiliser pour traiter $1,0 \text{ m}^3$ d'effluent.

La précipitation chimique constitue un procédé simple à mettre en œuvre et ajustable en fonction des fluctuations occasionnelles de la charge en phosphore. Cependant, elle représente une surproduction de boues (sous forme de FePO_4 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$) qui n'est en général pas économiquement envisageable pour des stations d'épuration de grande capacité.

Données

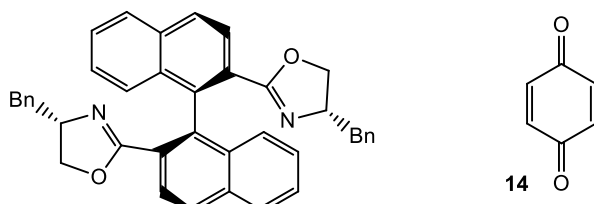
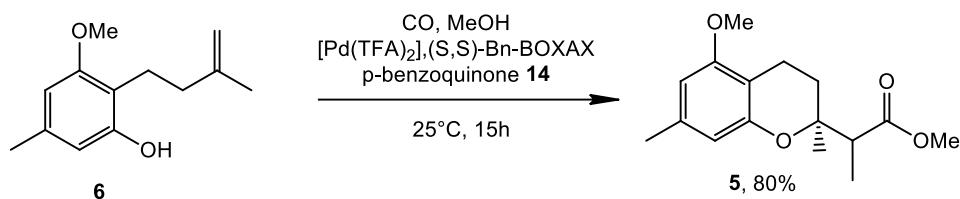
Constantes d'acidité : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^- : pK_{a1} = 2,1$ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-} : pK_{a2} = 7,2$
 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-} : pK_{a3} = 12,4$

Produit de solubilité : $\text{FePO}_4 : pK_{s1} = 22,0$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 : pK_{s2} = 38,6$

Elément	Symbole	Z	Masse atomique molaire (g.mol^{-1})	Composé	Masse molaire (g.mol^{-1})
Hydrogène	H	1	1,00	FeCl_3	162,3
Carbone	C	6	12,0	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	106,8
Azote	N	7	14,0	FePO_4	150,8
Oxygène	O	8	16,0	PCl_3	137,5
Phosphore	P	15	31,0		
Chlore	Cl	17	35,5		
Fer	Fe	26	55,8		

PARTIE II : COMPLEXE

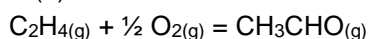
On s'intéresse à la synthèse du composé **5** à partir du composé **6** grâce à une réaction dérivée du procédé WACKER :



(S,S)-Bn-BOXAX : ligand chiral noté \mathbf{L}^*

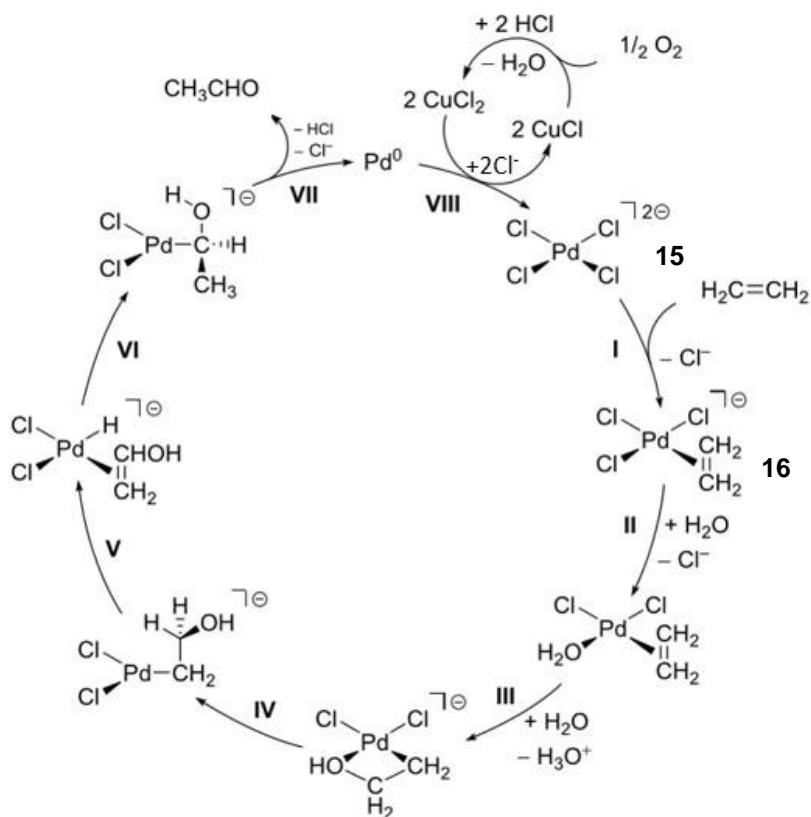
SCHEMA 3

Dès 1894, F. C. PHILLIPS réalise la réaction stœchiométrique d'oxydation aérobie de l'éthène en éthanal par le chlorure de palladium (II) PdCl_2 . Cette réaction a été ensuite perfectionnée dans l'industrie par l'ajout de chlorure de cuivre (II) CuCl_2 donnant naissance au procédé WACKER décrit par l'équation de réaction :



$$\Delta_r H^\circ(25^\circ\text{C}) = -218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

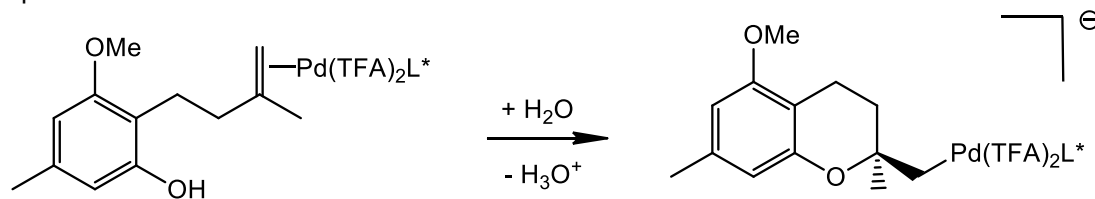
Le cycle catalytique rendant compte de la formation de l'éthanal décrit par le groupe de GODDARD est représenté sur le **SCHEMA 4**. En solution aqueuse, PdCl_2 est sous la forme de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.



SCHEMA 4

- 17- Indiquer l'intérêt d'introduire du chlorure de cuivre (II) CuCl_2 lors de la synthèse industrielle de l'éthanal.
- 18- Nommer les étapes élémentaires **V** et **VI**.
- 19- Déterminer la variation du nombre d'oxydation du palladium au cours de l'étape **VI**.

Lors de la synthèse du composé **5**, le catalyseur subit une réaction d'oxypalladation selon des étapes analogues aux étapes élémentaires **III** et **IV** présentées dans le cycle catalytique (**SCHEMA 4**). Le bilan de l'oxypalladation est décrit par le **SCHEMA 5**.



SCHEMA 5

- 20-** Justifier la formation d'un intermédiaire énantiopur à l'issue de l'oxypalladation alors que le composé **6** est achiral.
21- Expliquer pourquoi la réaction d'oxypalladation ne peut pas être suivie d'une étape analogue à l'étape élémentaire **V**.

DOCUMENT 6 – A PROPOS DE LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'ÉTHANAL

Le procédé WACKER de production de l'éthanal $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$ à partir de l'éthène $\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$ et du dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ fut développé dans ses deux versions, l'une catalytique, l'autre stœchiométrique :

- la première, moins coûteuse en investissement puisque réalisée dans un réacteur unique, nécessite l'emploi de dioxygène pur, avec les problèmes de sécurité que pose son mélange avec l'éthène. L'oxydation s'effectue entre 120 °C et 130 °C sous 3 à 4 bar.
- la seconde, plus coûteuse en investissement, nécessite de résoudre le problème du pompage d'une suspension de métal et de sels dans une solution saline très corrosive ; elle permet, par contre d'utiliser l'air comme oxydant ; sa sélectivité est comparable à celle du procédé catalytique.

- 22-** Pour justifier le choix d'une pression supérieure à la pression atmosphérique, montrer qu'une élévation de la pression contribue à optimiser la synthèse.
23- Discuter du choix de la température. Prévoir s'il est préférable d'un point de vue thermodynamique d'utiliser de l'air ou du dioxygène pur.

Le complexe de ZEISE **16** qui intervient dans le cycle catalytique a été synthétisé dès 1830. Il présente une importance historique dans le domaine de la chimie organométallique puisqu'il s'agit d'un des premiers complexes connus où un alcène joue le rôle de ligand. On cherche à comprendre pourquoi la longueur de la liaison carbone-carbone est de 133,7 pm dans l'éthène libre alors qu'elle est de 137,5 pm dans le complexe de ZEISE.

Le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant au bloc d du complexe de ZEISE **16** peut être construit par l'interaction des orbitales du bloc d du complexe ML_3 avec les orbitales haute occupée et basse vacante de l'éthène (**FIGURE 5**). Dans le cas du complexe de ZEISE **16**, les orbitales du bloc d du fragment ML_3 sont peuplées de 8 électrons alors que l'orbitale haute occupée de l'éthène est peuplée de 2 électrons.

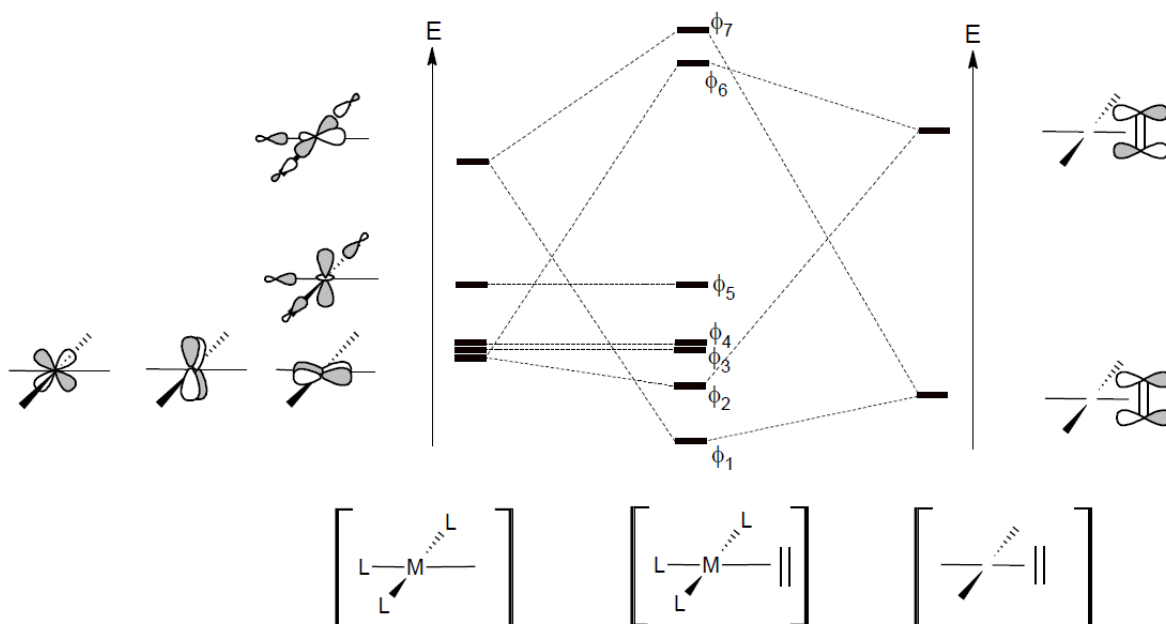


FIGURE 5

- 24- Parmi les orbitales ϕ_1 à ϕ_7 , indiquer celles qui sont peuplées puis représenter les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 . Expliquer soigneusement pourquoi la liaison carbone-carbone est plus courte dans l'éthène libre que dans le complexe de ZEISE 16.

Une orbitale du bloc d du complexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 15 est représentée ci-dessous (FIGURE 6) :

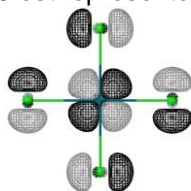


FIGURE 6

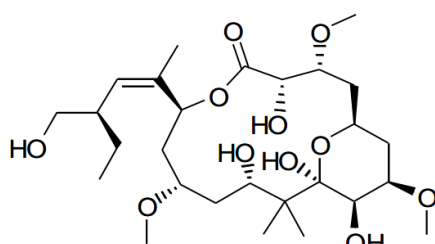
- 25- Indiquer quelle propriété du ligand Cl a été négligée lors de la construction des orbitales du bloc d du complexe de ZEISE 16.

PARTIE III : SYNTHÈSE D'ANALOGUES DU PÉLORUSIDE A

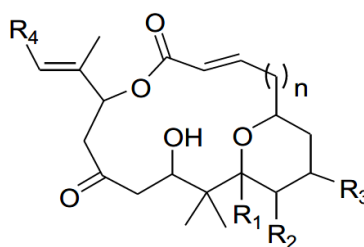
Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

1 - Présentation de la rétrosynthèse d'analogues du péloruside A

Un des axes de recherche du Cancéropôle Grand Ouest porte sur la "valorisation des produits de la mer" afin de les tester contre des cellules cancéreuses. L'un des objectifs du Cancéropôle est la synthèse de molécules telles que le **péloruside A**, isolé d'éponges *Mycales*. Cette synthèse se doit d'être la plus modulable possible afin de pouvoir offrir un grand nombre de molécules à tester, nommées **analogues**, représentés **figure 5**. Cette partie du problème porte sur l'étude de la synthèse, réalisée au cours de travaux de thèse, de l'un de ces **analogues** du **péloruside A**.



Péloruside A

Analogue
n = 1 ou 2

R_i, i = 1 à 4, étant différents groupes précisés ultérieurement

Figure 5 - Péloruside A et analogues

Une partie de la rétrosynthèse de l'un de ces **analogues** du **péloruside A** est présentée **figure 6**. Trois coupures principales de liaison, notées ①, ② et ③ sont envisagées. Ces différentes coupures de liaison conduisent à une "épingle", molécule à nombre d'atomes limité, et à deux **fragments**, notés 1 et 2. Seul le fragment 2 est représenté **figure 6**.

Le couplage des **fragments 1** et 2 est réalisé lors de la formation de la liaison ①. "L'épingle" est fixée lors de la formation de la liaison ②. La formation de la liaison ③, selon une réaction de métathèse, conduit à la formation du macrocycle de l'**analogue** du **péloruside A**.

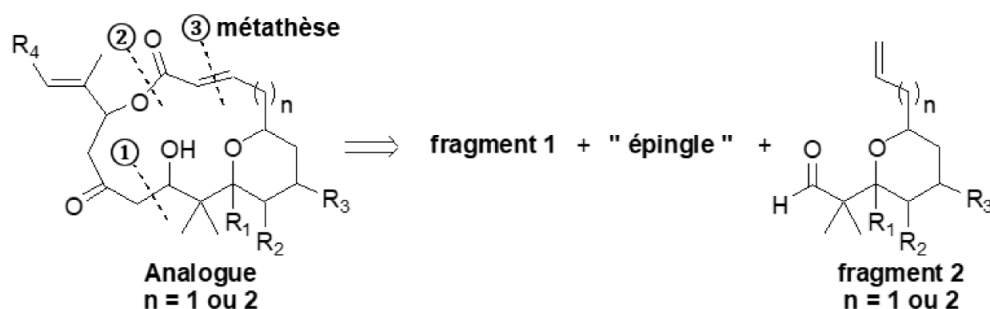


Figure 6 - Rétrosynthèse d'un analogue du péloruside A

- 26- Nommer les transformations permettant les formations des liaisons ① et ②. Représenter la formule topologique du **fragment 1**.

- 27- Proposer une formule topologique possible de "l'épingle". On précise que la réaction de métathèse est

développée dans le document A et permet la formation du macrocyclique de l'**analogue** du **péloruside** A s'accompagne d'un dégagement gazeux d'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.

Document A : <https://perso.ens-lyon.fr/manon.leconte/pedago/fichiers/orga/alcenes/alcenes.pdf>

B/ Métathèse des alcènes

La **métathèse** est une réaction de couplage entre deux fonctions alcènes. Elle fut l'objet du Prix Nobel de chimie de 2005, décerné à Chauvin, Grubbs et Schrock.

Elle peut se faire au sein de la même molécule. On parle alors de **métathèse cyclisante** ou **RCM** (*ring closing metathesis*).

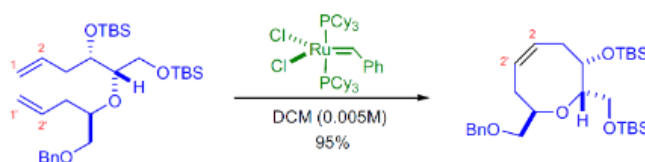


Figure 14 – Métathèse cyclisante (Source : Kürti (p. 11)).

Cette réaction peut également se faire dans le sens inverse. On parle alors d'ouverture de cycle ou **ROM** (*ring opening metathesis*).

Elle peut également se faire entre deux molécules différentes. Elle est alors appelée **métathèse croisée** ou **CM** (*cross metathesis*). Enfin, elle peut conduire à la formation d'une macromolécule si une molécule possède deux fonctions alcènes.

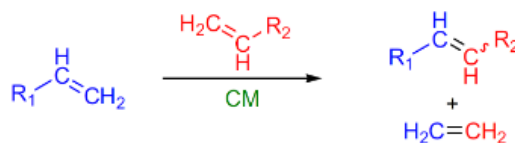


Figure 15 – Métathèse croisée (Source : Kürti (p. 10)).

- 28-** Proposer, en fonction de la structure retenue pour " l'épingle ", des conditions opératoires optimales pour la formation de la liaison ②.
- 29-** Dans quel ordre convient-il de réaliser les formations des liaisons ① et ② ? Justifier votre réponse.

2 - Synthèse des fragments 2 et 1

La synthèse du **fragment 2** (pour $n = 2$) débute par la préparation d'une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, noté R-MgBr . La solution obtenue est traitée par l'orthoformiate **4**. Après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl , le composé **5**, représenté **figure 7**, est isolé avec un rendement de plus 80 %.

Le composé **5** est ensuite traité par l'acide méta-chloroperbenzoïque (noté $m\text{-CPBA}$), en présence d'un excès d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 , dans le dichlorométhane à 0°C , pour obtenir le composé **6**.

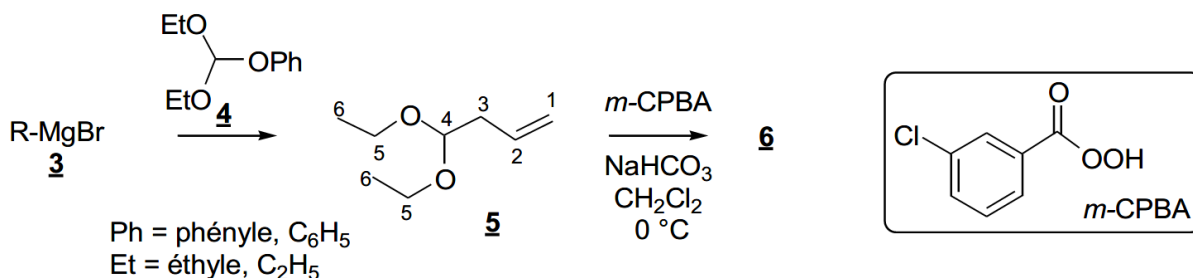


Figure 7 - Séquence réactionnelle de préparation du composé **6**

- 30-** Représenter la formule topologique du bromure d'allylmagnésium **3**. Proposer des conditions opératoires (réactifs, solvant, précautions à prendre...) pour sa préparation.
- 31-** Indiquer la nature de la réaction entre l'orthoformiate **4** et le bromure d'allylmagnésium **3**. Justifier que l'un des groupes de l'orthoformiate **4** soit meilleur nucléofuge que les autres.

Le spectre RMN ^1H du composé **5**, enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , présente les signaux suivants de déplacement chimique δ (en ppm) :

- $\delta = 1,20$ (triplet, 6H) ;
- $\delta = 2,40$ (doublet de doublets, $J = 7,0 \text{ Hz}$, $J = 5,8 \text{ Hz}$, 2H) ;
- $\delta = 3,45 - 3,70$ (quadruplet, 4H) ;
- $\delta = 4,52$ (triplet, $J = 5,8 \text{ Hz}$, 1H) ;
- $\delta = 5,09$ (multiplet, 2H) ;
- $\delta = 5,80$ (multiplet, 1H).

- 32-** Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H du composé **5** en respectant la numérotation imposée pour les atomes de carbone porteurs de protons. Justifier les multiplicités observées.

Le protocole expérimental de la transformation **5** \rightarrow **6** est le suivant :

À une solution du composé **5** (1,4 g ; 9,7 mmol) refroidie à 0°C dans 20 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2 , en présence d'un excès de d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (2,1 g ; 25 mmol), est ajouté, par petites portions, du m-CPBA (3,1 g à 70 – 75 % massique ; 12 mmol). Après 4 heures de réaction, le mélange réactionnel est lavé avec 20 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis testé avec du papier iodo-amidoné (papier imbibé d'une solution d'empois d'amidon et d'iodure de potassium KI). Si le papier iodo-amidoné prend une coloration bleue, des lavages supplémentaires avec la solution de thiosulfate de sodium sont réalisés jusqu'à ce que le test au papier iodo-amidoné soit négatif (le papier ne prend pas alors de coloration bleue).

La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau et de la solution saturée en chlorure de sodium NaCl , puis séchée sur sulfate de magnésium MgSO_4 anhydre. Le solvant éliminé, le composé **6**, de formule $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ (1,4 g ; 8,7 mmol), est isolé sans autre purification.

- 33-** Représenter la formule topologique du composé **6**. Expliquer le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium.

- 34-** Quelle verrerie doit être utilisée pour réaliser les lavages successifs ? Indiquer le rôle du lavage avec la solution de thiosulfate de sodium. Préciser les éventuelles espèces chimiques révélées par le test au papier iodo-amidoné. Une liste des valeurs de potentiel standard d'oxydoréduction est fournie en fin de problème 2, **tableau 8**.

Le composé **6** est traité, de nouveau, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 8**. Un mélange des composés **7** et **8** est alors obtenu après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl . Le composé **8** peut être recyclé en **6** selon des conditions opératoires adéquates.

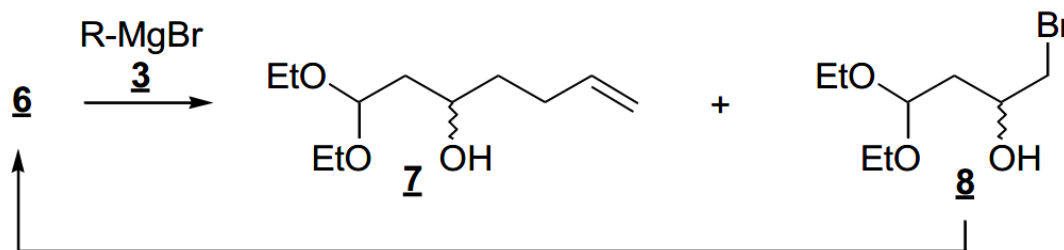


Figure 8 - Formation d'un mélange des composés **7** et **8**

- 35-** Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation **6** \rightarrow **7**. Indiquer le(s) type(s) de sélectivité que présente cette transformation.

- 36-** Proposer des conditions opératoires pour recycler le composé **8** en **6**.

L'auteur de la thèse propose, comme explication à la formation concomitante des composés **7** et **8**, la présence de bromure de magnésium MgBr_2 .

- 37-** Nommer la réaction à l'origine de la formation de MgBr_2 lors de la préparation du bromure d'allylmagnésium **3**. Écrire l'équation de réaction modélisant sa formation. Proposer un dispositif expérimental permettant de limiter cette réaction.

- 38-** Dénombrer les stéréoisomères de configuration du composé **7** formés au cours de la séquence réactionnelle présentée. Indiquer s'ils sont physiquement séparables. Justifier.

Afin de ne former qu'un seul stéréoisomère de configuration du composé **7**, la séquence réactionnelle suivante a été développée. Le composé **6** est partiellement hydrolysé, à température ambiante et pendant 20 h, en présence du catalyseur de Jacobsen " activé ", représenté **figure 9**.

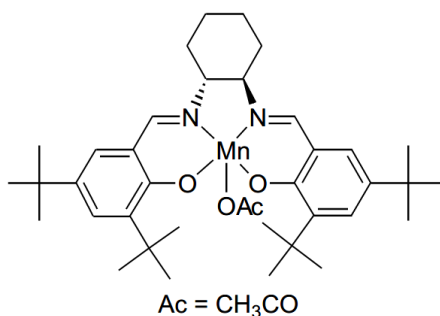


Figure 9 - Catalyseur de Jacobsen " activé "

Un des stéréoisomères du composé **6**, de stéréodescripteur 2*R* et noté **(2*R*)-6**, est alors isolé avec un rendement de 47 %. La formation de ce composé s'accompagne de celle d'un diol-1,2, de stéréodescripteur 2*S* (la numérotation des atomes de carbone proposée **figure 7** étant respectée), avec un rendement de 45 %. Le diol-1,2, représenté **figure 10**, est noté **(2*S*)-6bis**.

Le stéréoisomère **(2*R*)-6** est ensuite transformé, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, en un stéréoisomère du composé **7**, majoritairement obtenu. La séquence réactionnelle est résumée **figure 10** :

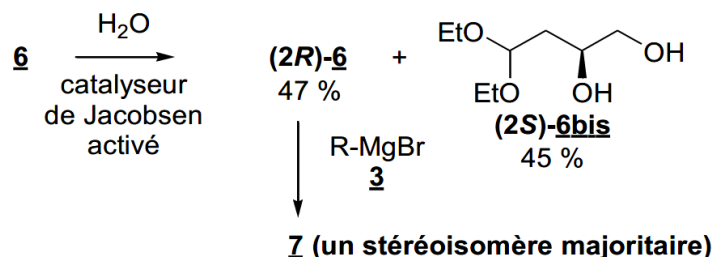


Figure 10 - Formation d'un stéréoisomère du composé **7**

39- Représenter les formules topologiques spatiales du composé **(2*R*)-6** et du stéréoisomère **7** obtenu majoritairement par cette séquence réactionnelle.

La mesure de l'excès en stéréoisomère du composé **7** est réalisée par analyse RMN ¹H. Le composé **7** est au préalable transformé avec l'acide (*R*)-acétylmandélique, en présence de diméthylaminopyridine (DMAP) et de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) représentés **figure 11**, selon une réaction d'estérification.

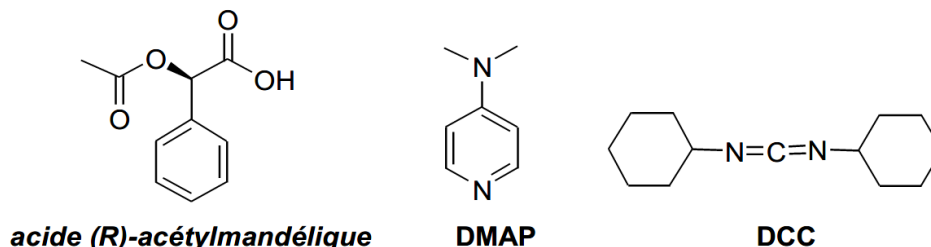


Figure 11 - Structure de l'acide mandélique, de la DMAP et du DCC

40- Expliquer pourquoi cette séquence réactionnelle permet de mesurer l'excès en stéréoisomère du composé **7**.

Les principales étapes-clés du mécanisme simplifié de cette estérification, dans ces conditions opératoires, sont les suivantes :

- activation nucléophile par la DMAP de l'acide (*R*)-acétylmandélique, noté RCO₂H ;
- transformation par le DCC d'un dérivé de l'acide (*R*)-acétylmandélique en O-acylisourée représentée **figure 12** ;
- transformation par la DMAP de la O-acylisourée en ion acylium représenté **figure 12** ;
- estérification de l'alcool par l'ion acylium.

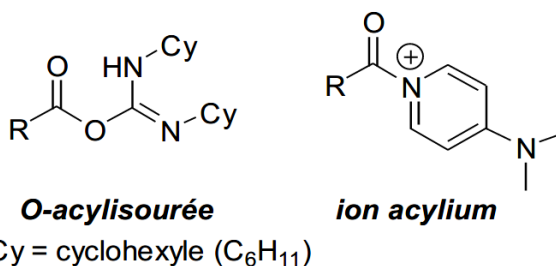


Figure 12 - Structure de O-acylisourée et d'ion acylium

- 41- Identifier le site à caractère basique de la DMAP. En déduire un mécanisme pour la formation de la O-acylisourée.
- 42- Nommer les étapes du mécanisme réactionnel mis en jeu pour la formation de l'ion acylium (on ne demande pas l'écriture de ces mécanismes). Comparer la réactivité de l'acide carboxylique à celle de l'ion acylium vis-à-vis de l'alcool.

Le composé **7**, en solution dans le diméthylformamide (Me_2NCHO ou DMF), est traité par du chlorure de tert-butyldiméthylsilane, noté TBSCl, en présence d'un excès d'imidazole. On isole le composé **8** représenté **figure 13**. À une solution du composé **8** dans le dichlorométhane est ajouté, sous agitation vigoureuse, une solution aqueuse d'acide trifluoroéthanoïque ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou acide trifluoroacétique ou TFA) à 10 %. Au bout de 6 h de réaction, le composé **9** est isolé.

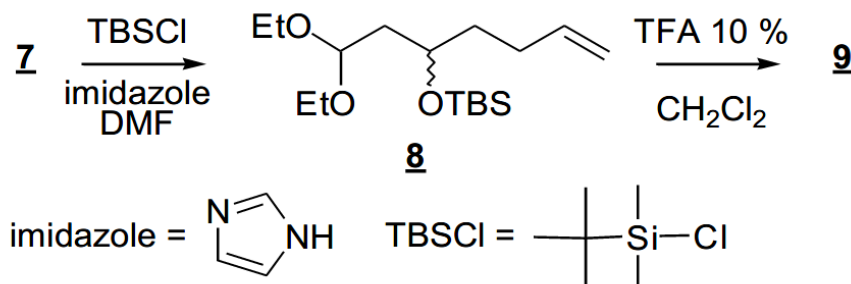


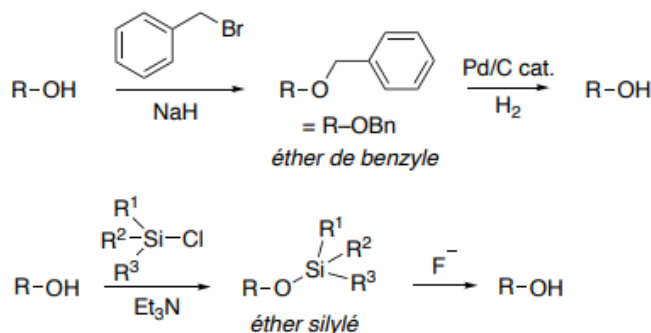
Figure 13 - Séquence réactionnelle de transformation du composé **7** en **9**

Le spectre RMN ^1H , enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , du composé **9** présente, entre autres, un signal triplet à 9,71 ppm, intégrant pour 1H. Son spectre IR présente une bande intense vers $1\,725\text{ cm}^{-1}$.

- 43- A l'aide du **document B**, écrire l'équation bilan modélisant la transformation **7** \rightarrow **8**.

Document B : Protection de la fonction alcool via la formation d'éthers

Dans une synthèse, les groupements hydroxy sont, la plupart du temps, protégés. Parmi les groupements protecteurs couramment utilisés, on rencontre les éthers de benzyle ($\text{R}-\text{OBn}$) ou les éthers silylés ($\text{R}-\text{OSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$) qui sont formés via des réactions de substitution.



Les éthers de benzyle sont facilement déprotégés par hydrogénolyse (H_2 , Pd/C cat.), alors que les éthers silylés sont retirés en présence d'ions fluorures (Bu_4NF), permettant de régénérer la fonction alcool. Parmi les éthers silylés courants on rencontre le triméthylsilyle ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$), le *tert*-butyldiméthylsilyle ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$) abrégé TBS ou le *tert*-butyldiphénylsilyle ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$) abrégé TBDPS.

- 44- Identifier les fonctions de **8**. Représenter la formule topologique du composé **9** en interprétant les données spectrales. Proposer un mécanisme pour sa formation.

Le composé **12** est préparé selon la séquence réactionnelle présentée **figure 14** :

- mise en solution aqueuse de la 3-méthylbutanone en présence de base ;
- ajout du composé **10**, de structure à identifier, pour obtenir le composé **11** ;
- action sur le composé **11** du chlorure de tert-butyldiphénylsilane, noté TBDPSCI, en présence d'imidazole dans le DMF ;

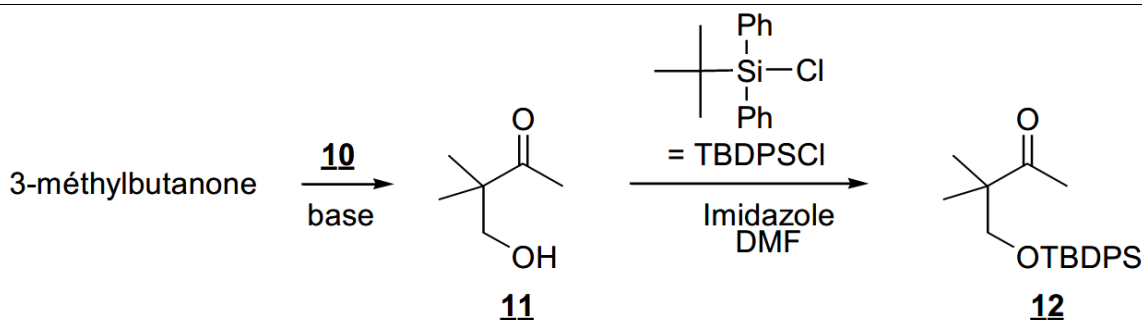


Figure 14 - Séquence réactionnelle conduisant à la formation du composé **12**

45- Nommer la réaction d'isomérisation de la 3-méthylbutanone ayant lieu en milieu basique. Identifier le composé **10** permettant de former **11**.

Le composé **9** est ensuite couplé au composé **12** pour former le composé **13**, représenté **figure 15**. Une déprotection sélective, réalisée sur le composé **13** par de l'acide camphosulfonique (CSA) en quantité catalytique dans le méthanol anhydre, permet d'obtenir le dihydropyrane **14**.

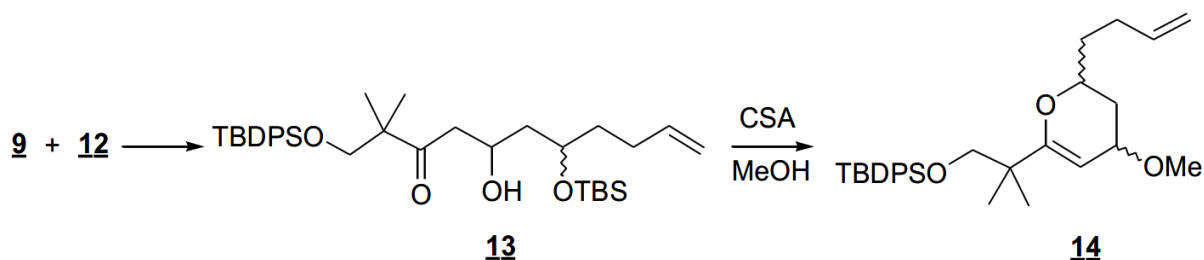


Figure 15 - Formation du dihydropyrane **14**

Le mécanisme proposé pour la transformation **13** → **14** passe par la formation d'un cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13**. La structure simplifiée du composé issu de la déprotection sélective de **13** est représentée **figure 16**. Le cation oxonium cyclique est ensuite transformé en un cation oxocarbénium cyclique. Une addition de type Michaël du méthanol permet alors la formation du dihydropyrane **14**. Le cation oxocarbénium cyclique est modélisé par le propenal – H⁺.

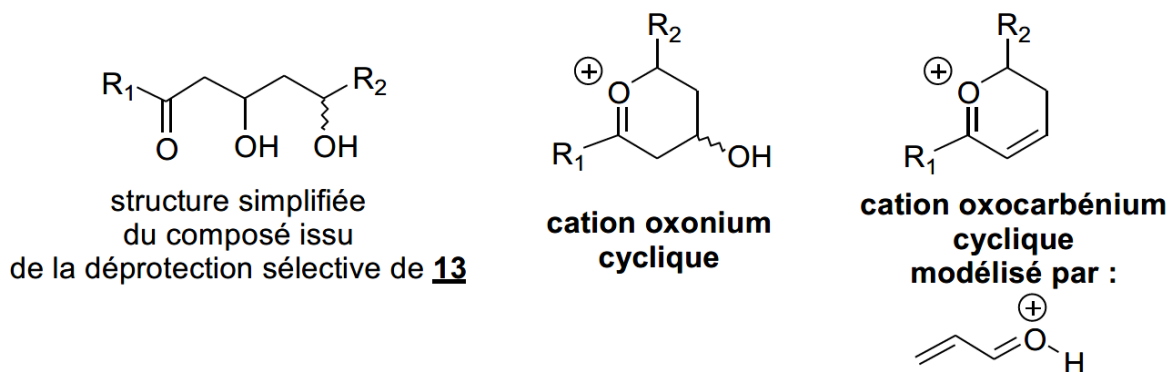


Figure 16 - Structure simplifiée du composé **13** et des cations cycliques oxonium et oxocarbénium modélisé par le propenal – H⁺

46- Proposer un mécanisme pour la formation du cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13**. Indiquer l'élément "moteur" de la formation du cation oxocarbénium cyclique. Interpréter la formation du dihydropyrane **14**, à l'aide des orbitales frontalières à identifier, notées OF1 et OF2 et présentées en fin du problème 2, **tableau 9**.

Le **fragment 1** peut être préparé selon la séquence réactionnelle suivante :

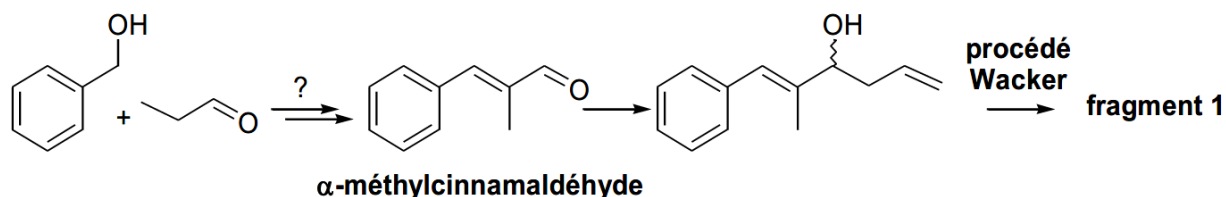


Figure 17 - Préparation du **fragment 1**

47- Proposer une séquence réactionnelle en précisant les conditions opératoires requises pour réaliser

la transformation de l'alcool benzylique et du propanal en α -méthylcinnamalaldéhyde, représentés **figure 17**. Une réactionthèque est proposée en fin de partie.

La description du cycle catalytique du procédé Wacker, ne transformant que les doubles liaisons C=C monosubstituées (il diffère légèrement de celui de la **partie II**), est donnée **figure 18** :

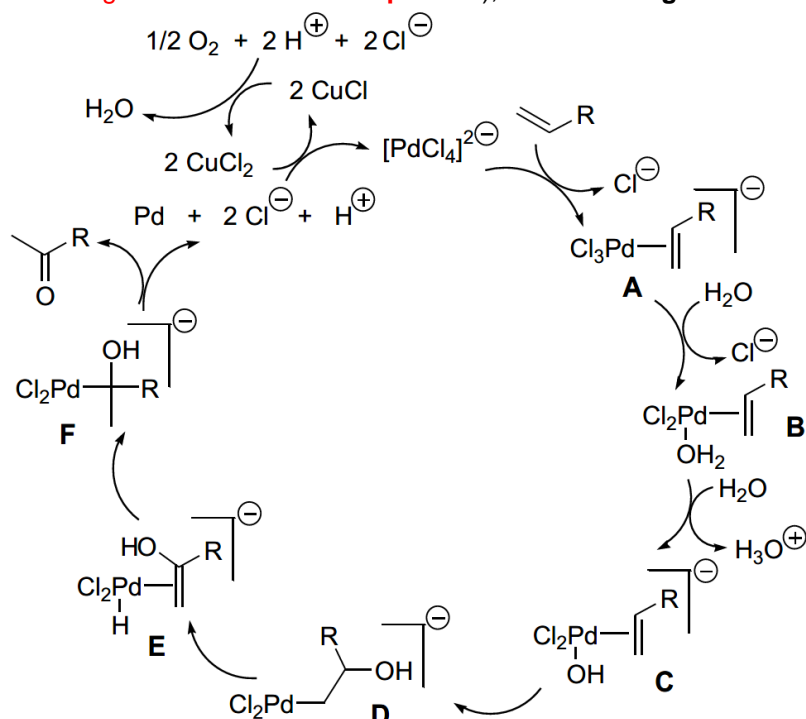


Figure 18 - Description du cycle catalytique du procédé Wacker

- 48- Indiquer le(s) espèce(s) catalytique(s) du procédé Wacker. Nommer les étapes suivantes du cycle catalytique : **A** \rightarrow **B**, **C** \rightarrow **D** et **D** \rightarrow **E**.
- 49- En utilisant les notations simplifiées proposées **figure 18**, écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique du procédé Wacker.
- 50- Représenter la formule topologique de l'isomère de fonction du **fragment 1** également isolé. Indiquer l'étape du cycle catalytique expliquant la formation de cet isomère.

Données relatives au Problème III

Constantes d'acidité à 298 K

Acide	<i>m</i> -CPBA	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CF ₃ CO ₂ H
pKa	7,6	6,4	10,3	0,3

Tableau 7 - Constantes d'acidité

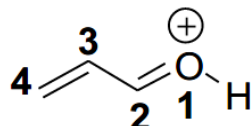
Potentiels standard E^0 d'oxydoréduction à 298 K

Couples redox	H ₂ O ₂ (aq)* / H ₂ O	I ₂ (aq) / I ⁻ (aq)	S ₄ O ₆ ²⁻ (aq) / S ₂ O ₃ ²⁻ (aq)
E^0 (V)	1,77	0,63	0,09

* le pouvoir oxydant du *m*-CPBA est comparable à celui de H₂O₂

Tableau 8 - Valeurs de potentiels standard d'oxydoréduction

Orbitales frontalières



Orbitales frontalières	Energie	O1	C2	C3	C4
OF1	- 4,2 eV	0,42	- 0,56	- 0,24	0,65
OF2	- 14,6 eV	- 0,33	- 0,05	0,71	0,62

Tableau 9 - Orbitales frontalières du propenal – H⁺

Données RMN ¹H

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ¹H

DS5 CCINP

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	H-C≡C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=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

Données INFRAROUGE

Nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm ⁻¹)	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 - 1750

Réactionthèque :

- Oxydants couramment utilisés en chimie organique***

Oxydants	Conditions d'utilisation
CrO ₃ (s), H ₂ SO ₄	Oxydation d'alcools simple non fonctionnalisés, suroxydation possible
Complexe CrO ₃ -pyridine	Oxydation ménagée d'alcools (sans suroxydation), composé sensible aux acides fort
Chlorochromate de pyridinium : ClCrO ₃ ⁻ pyrH ⁺	Oxydation des alcools allyliques en aldéhydes correspondant, oxydation des alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques suivant les conditions

- Réactivité relative des agents réducteurs donneur d'hydrure***

	Chlorure d'acyle	Aldéhyde ou cétone	Ester	Ion carboxylate
LiAlH ₄	alcool	alcool	alcool	alcool
LiAlH(O ^t Bu) ₃	aldéhyde	alcool	alcool	
NaBH ₄		alcool		
DIBAL		alcool	aldéhyde	alcool