

Préparation du CCB : Cristallographie et chimie organique

L'usage de la calculatrice est **autorisé**.

Il vous est demandé d'apporter le plus grand soin à la rédaction. Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées. De plus, aucun point ne sera attribué à toute réponse non justifiée ou application numérique sans unité.

EXERCICE 1 : ETUDE DE LA CARBOGLACE (20MIN)

La température de sublimation (solide \rightarrow gaz) du dioxyde de carbone est de -78°C . En-deçà de cette température, le CO_2 se solidifie dans une structure cristalline appelée carbo glace. Les atomes de carbone occupent un réseau cubique à faces centrées, de paramètre de maille $a = 558 \text{ pm}$. Les molécules sont orientées selon les diagonales des faces des cubes

DONNEES :

Rayons atomiques $r_{\text{C}} = 77,0 \text{ pm}$ $r_{\text{O}} = 73,0 \text{ pm}$

1. Représenter la structure de Lewis du dioxyde de carbone ($Z(\text{C})=6$ et $Z(\text{O})=8$).

2. Représenter la maille **en projection côtée** et déterminer la population.

3. Déterminer la distance l entre deux atomes de carbone voisins. Commenter cette valeur, en comparaison avec la longueur d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ dans la molécule de CO_2 , $d_{\text{C}=\text{O}} = 120 \text{ pm}$.

4. A quelle famille de cristaux appartient la carboglace ? Commenter la valeur de la température de sublimation.

5. Déterminer la compacité de cette structure. Conclure.

EXERCICE 2 : LA SONDE « ZIRCONE » (40MIN)

Il est souvent nécessaire de mesurer la concentration en dioxygène de milieux portés à hautes températures (gaz d'échappement, métaux fondus, etc...). On utilise pour cela la conductivité ionique de la zirconite stabilisée.

La zirconite cristallise à très haute température ($T \geq 2370^\circ\text{C}$) dans une structure de type fluorite CaF_2 . Dans cette structure, les ions Zr^{4+} forment un réseau cubique à faces centrées dont les sites tétraédriques sont occupés par les ions O^{2-} . Le paramètre de maille de cette structure vaut $a = 509 \text{ pm}$.

DONNEES :

Rayons ioniques : $r_{\text{Zr}^{4+}} = 84 \text{ pm}$ $r_{\text{O}^{2-}} = 138 \text{ pm}$

Masses molaires : $M(\text{Zr}) = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

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

1. Faire un schéma en perspective de la maille de la zirconite et préciser par des représentations en coupe (une face du cube, plan parallèle à une face passant par le centre et un plan contenant 2 arêtes parallèles mais n'appartenant pas aux mêmes faces) les positions des différents ions dans la maille..

Perspective :

Face du cube :

Plan parallèle à une face passant par le centre

Plan contenant 2 arêtes parallèles mais n'appartenant pas aux mêmes faces

2. Déterminer la stoechiométrie du cristal.

3. Quelle est la coordinence d'un anion ? d'un cation ? Justifier succinctement les réponses.

4. Identifier les sites vacants dans le cristal.

5. Calculer la masse volumique de ce cristal en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

6. Rappeler les hypothèses sur lesquelles repose le modèle du cristal ionique parfait.

7. Déterminer la valeur minimale que doit prendre, dans ce modèle, le rapport des rayons ioniques $\frac{r_{Zr^{4+}}}{r_{O^{2-}}}$ pour que cette structure existe. Commenter le résultat.

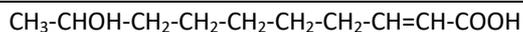
EXERCICE 3 : SYNTHÈSE D'UNE PHEROMONE DE LA REINE DES ABEILLES (1H)

Les glandes tarsales et mandibulaires des reines d'abeilles (*Apis mellifera mellifera*) produisent des phéromones permettant entre autres d'inhiber les ovaires des ouvrières, d'assurer la cohésion de la colonie, de commander le nourrissage, le toilettage et le léchage de la reine. On décrit ici une méthode de synthèse de l'acide (E) 9-oxodéc-2-énoïque (noté QMP par la suite) qui joue un rôle prépondérant dans les phéromones royales.

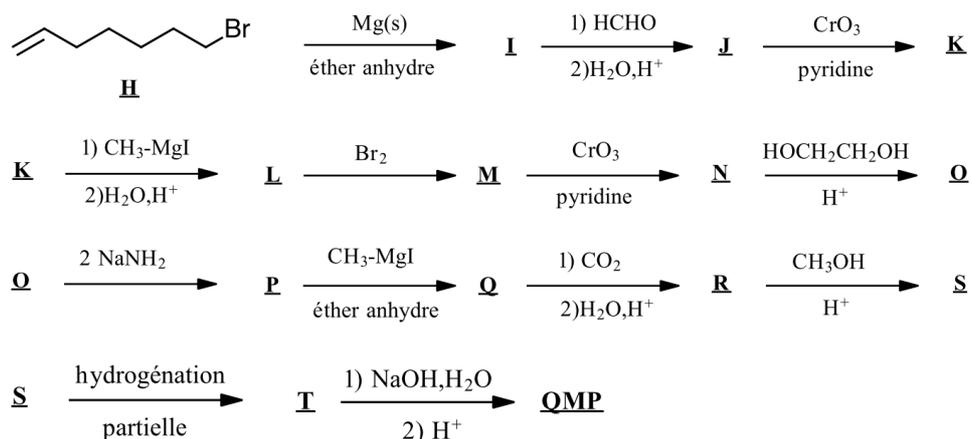
1. Représenter la molécule QMP.

2. Nommer les fonctions chimiques de la molécule QMP.

3. On pourrait envisager une synthèse par oxydation du 9-hydroxydéc-2-énoïque $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$. Quels sont les sources de stéréochimie de configuration de cette molécule ? Combien peut-on avoir de stéréoisomères. Les représenter en indiquant leurs configurations absolues et le lien entre eux. Une réponse bien justifiée est attendue

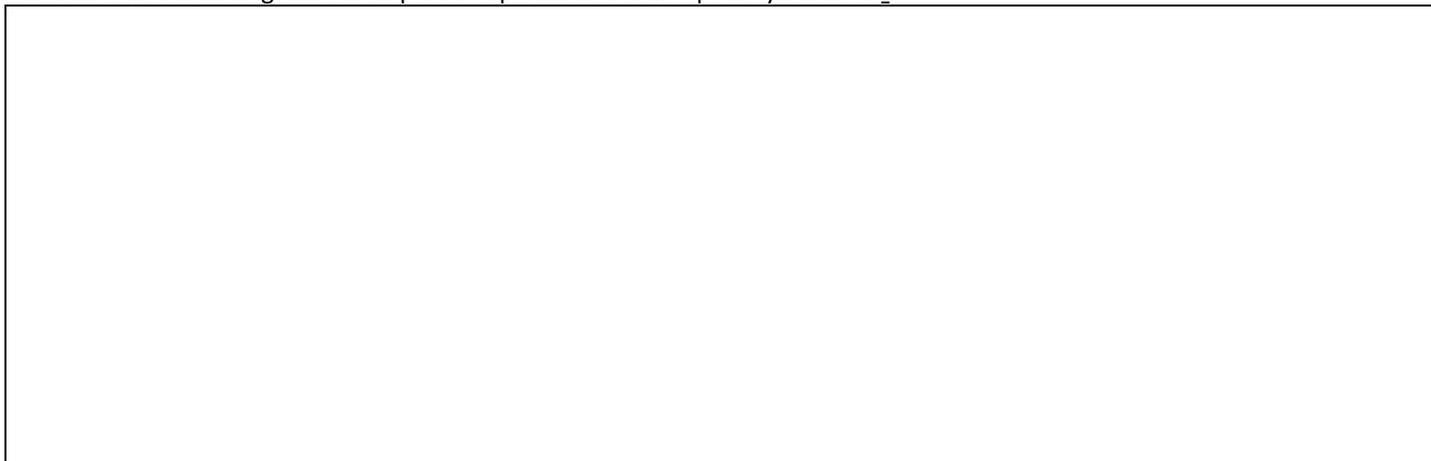


La séquence réactionnelle d'une méthode de synthèse de la molécule QMP est donnée ci-dessous :



Au début de la synthèse du composé **I** on observe une ébullition et une opalescence de la solution. Le composé **I** est ensuite traité par le méthanal (en réalité par du paraformaldéhyde ou polyoxyméthylène préalablement séché). Lorsque la réaction est terminée, on ajoute à basse température une solution aqueuse glacée à 5 % d'acide sulfurique (on observe un dégagement gazeux). À l'aide d'une ampoule à décanter, on recueille la phase organique, on la traite par une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 % (on observe de nouveau un dégagement gazeux) puis elle est lavée à l'aide d'eau distillée. La phase organique est alors séchée et le solvant est éliminé. On recueille le composé **J**.

4. Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour synthétiser **I**.



5. Écrire les équations bilans des deux étapes de la transformation I → J.

6. Pourquoi observe-t-on une ébullition du milieu réactionnel lors de la formation de I ?

7. Donner le nom du composé J.

8. Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique ? Préciser l'intérêt de ces conditions opératoires.

CrO₃ dans la pyridine est un oxydant qui permet l'oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes selon le bilan suivant :

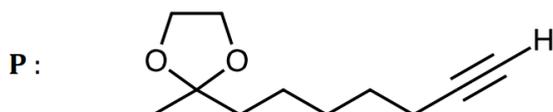


9. Ecrire la formule topologique de K et proposer un mécanisme pour la réaction de CH₃MgI avec K.

10. Indiquer alors la formule topologique de L. Discuter du passage K → L : quel(s) stéréoisomère(s) de L obtient-on ? La réaction est-elle stéréosélective ? Le produit L obtenu possède-t-il une activité optique ?

Reprenons la synthèse quelques étapes plus loin... il nous manque encore quelques connaissances pour aborder certaines étapes de cette synthèse !

La structure de **P** est la suivante :



Noté
simplement :



11. Quelle est la nature de la réaction entre **P** et CH_3MgBr ? Indiquer la nature du dégagement gazeux, et proposer la formule (topologique, ou simplifiée) de **Q**.

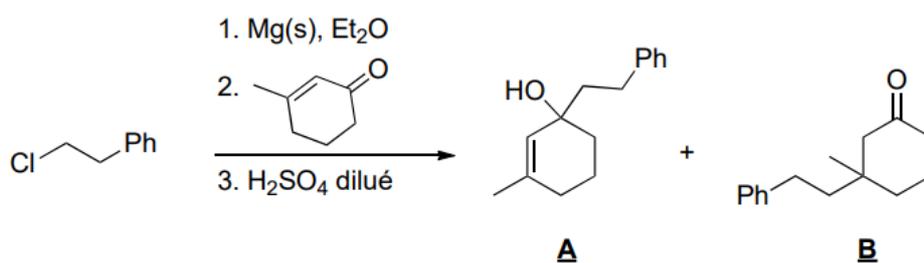
12. **Q** réagit sur la carboglace (CO_2 solide) à $-40^\circ C$. Proposer un schéma réactionnel, et indiquer la formule de **R** obtenu après une hydrolyse acide.

La fin de la synthèse se termine par la réaction du composé **R** avec le méthanol pour conduire à l'ester **S**, lequel conduira à la molécule QMP.

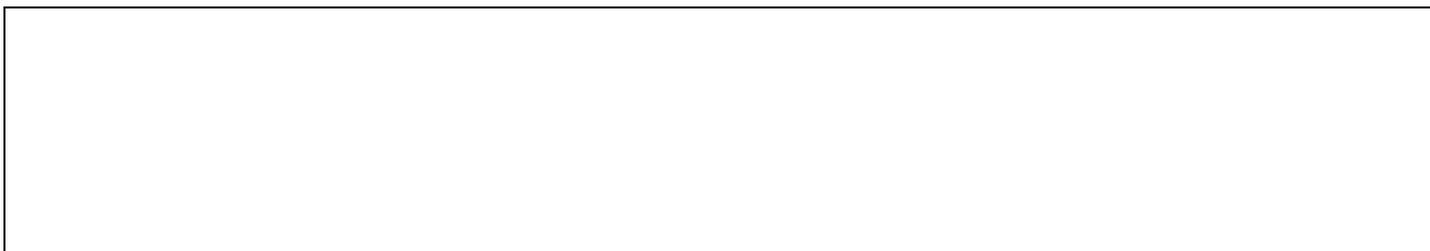
EXERCICE 4 : EN ROUTE POUR LA SYNTHÈSE DE LA CEPHALOTAXINE... POUR CEUX QUI VEULENT ALLER ENCORE PLUS LOIN ! (15 MIN)

La Céphalotaxine est un précurseur d'antileucémique très intéressant. C'est un alcaloïde extrait de *Cephalotaxus*, conifère originaire du sud de la Chine à croissance extrêmement lente, et en voie d'extinction. Leur synthèse est nécessaire pour une utilisation thérapeutique qui s'affranchisse de la ressource naturelle. Nous nous proposons d'étudier une étape de sa synthèse.

On considère la réaction suivante conduisant à un mélange de produits **A** et **B**.



1. En dessinant les formes limites mésomères du réactif de l'étape 2 identifier deux sites électrophiles. Expliquer alors la formation des deux produits **A** et **B**.



2. Proposer des mécanismes permettant d'expliquer la formation des deux produits **A** et **B**.



3. Par analogie avec la réactivité mise en évidence précédemment, en déduire un mécanisme permettant de justifier la transformation suivante, utilisée pour la synthèse du Céphalotaxine.

