

CCINP PC 2022 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](https://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Le dioxyde de carbone

A.I Le carbone ^{14}C

Le carbone possède deux isotopes stables : le ^{12}C , isotope le plus abondant et le ^{13}C . Parmi d'autres isotopes, le ^{14}C est radioactif et le moins instable. Cet isotope est produit en permanence dans la haute atmosphère constituant ainsi un réservoir en ce radionucléide. Comme tout isotope du carbone, le ^{14}C se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone $^{14}\text{CO}_2$. Par le biais du $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique ou de celui dissous dans les océans, le ^{14}C est incorporé dans tous les végétaux via le processus de la photosynthèse. Les organismes vivants l'ingèrent à travers la chaîne alimentaire. Si les échanges avec le réservoir de ^{14}C cessent au sein d'un échantillon de carbone (mort d'un organisme), la teneur en ^{14}C décroît alors du fait de sa désintégration radioactive selon une cinétique d'ordre 1.

On note λ , la constante radioactive ou constante cinétique de la désintégration du ^{14}C et T , la période radioactive ou temps de demi-vie. L'activité $A(t)$ d'un radionucléide tel que le ^{14}C est définie, à l'instant t , par :

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} \quad (1)$$

$N(t)$ représentant à l'instant t la population de radionucléides de ^{14}C .

La datation au ^{14}C repose sur la connaissance, à l'instant de la mort d'un organisme, de l'activité du ^{14}C prise comme activité initiale A_0 . La mesure de l'activité $A(t)$, due à la quantité de ^{14}C résiduel, permet de déterminer la durée écoulée depuis la mort du fossile.

Q.1. Préciser la composition du noyau du carbone ^{14}C .

Solution : L'atome de carbone est composé de 6 protons et de $14 - 6 = 8$ neutrons.

Q.2. Établir l'expression de $N(t)$ en fonction de t , de la constante radioactive λ et de N_0 , population des noyaux de ^{14}C à un instant choisi comme instant initial $t = 0$. En déduire l'expression de l'activité $A(t)$ du ^{14}C en fonction de l'activité initiale, notée A_0 .

Solution : On a une cinétique de désintégration radioactive d'ordre 1, donc

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad \Rightarrow \quad N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$$

D'où, d'après (1) :

$$A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N_0 \exp(-\lambda t) \quad \Rightarrow \quad A(t) = A_0 \exp(-\lambda t)$$

Q.3. Définir le terme « période » dans ce contexte et établir son expression en fonction de la constante radioactive λ .

Solution : La période radioactive, aussi appelée temps de demi-vie, est le temps au bout duquel la moitié des radionucléotides ont réagi (= se sont désintégrés), c'est-à-dire $N(T) = \frac{N_0}{2}$.

En remplaçant dans l'équation trouvée précédemment, on trouve que $T = \frac{\ln(2)}{\lambda}$

Découverte en 1994, la grotte Chauvet recèle de nombreux charbons de bois issus de torches, de feux d'éclairage et de foyers destinés à la fabrication des pigments picturaux des nombreuses fresques qui ornent ses nombreuses salles. Un échantillon de $10 \mu\text{g}$ de pigment pictural, prélevé dans la grotte Chauvet et assimilé à du carbone, présente une activité de $0,25 \times 10^{-5}$ désintégrations par minute.

Actuellement, 1 g de carbone en équilibre avec l'atmosphère a une activité de 13,6 désintégrations par minute. L'écart relatif $\Delta^{14}\text{C}$, exprimé en ‰, du rapport isotopique entre la population du ^{14}C et celle du ^{12}C est défini par :

$$\Delta^{14}\text{C} = 1000 \left(\frac{r(t)}{r(\text{actuel})} - 1 \right) \quad (2)$$

$r = \frac{N_{^{14}\text{C}}}{N_{^{12}\text{C}}}$ étant le rapport isotopique à l'instant t ou actuel.

La période radioactive du ^{14}C est de 5730 ans.

L'évolution de $\Delta^{14}\text{C}$, de -8000 ans/avant JC jusqu'à nos jours, est représenté figure 1.

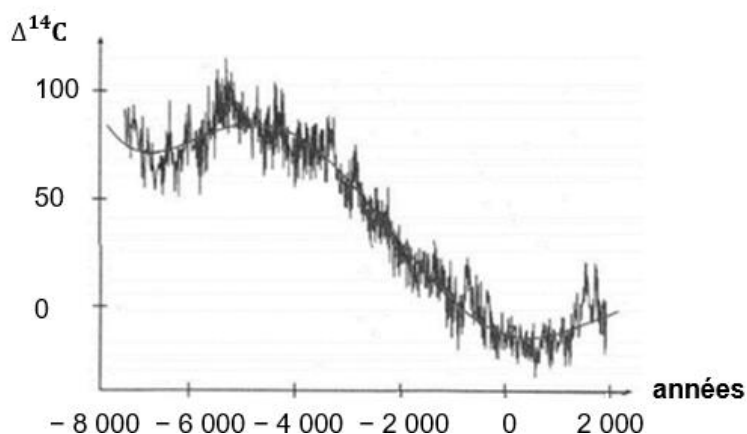


FIGURE 1 – Évolution de l'écart relatif $\Delta^{14}\text{C}$ de -8000 ans/JC jusqu'à nos jours

Q.4. Déterminer l'âge approximatif des peintures de la grotte Chauvet. Quelles critiques peut-on apporter à cette méthode de datation au vu de la figure 1 ?

Solution :

- Premièrement, calculons l'activité de notre échantillon pour 1 g : $A = \frac{0,25 \times 10^{-5}}{10 \times 10^{-6}} = 0,25$ désintégrations par minutes pour 1 g d'échantillon.
- Deuxièmement, on note t_e l'âge de notre échantillon. La donnée trouvée avant est $A(t_e)$. Or par la question d'avant, on sait que $A(t_e) = A_0 \exp(-\lambda t_e) = A_0 \exp\left(-\frac{\ln(2)}{T} t_e\right)$.

Il faut comprendre que A_0 est l'activité initiale de l'échantillon et on va supposer que cette valeur est la même qu'aujourd'hui (ce point sera discuté après) : $A_0 = 13,6$ désintégrations par minutes.

En isolant t_e , on obtient :

$$t_e = \frac{T}{\ln(2)} \ln\left(\frac{A_0}{A(t_e)}\right)$$

$$t_e = 3,3 \times 10^4 \text{ années}$$

La grosse hypothèse de calcul provient du fait que l'on suppose qu'il y a la même proportion de carbone 14 aujourd'hui et il y a 3300 ans. Cependant, on voit figure 1 que ce n'est pas le cas, mais la différence étant faible (de l'ordre de 5%), cela permet de dater rapidement un objet.

Remarque

On remarque que pour certaines valeurs de $\Delta^{14}\text{C}$ on a plusieurs datations possibles, ce qui est un vrai problème pour la datation.

A.II Étude de la structure électronique du dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physicochimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O_2 « étiré » et un atome de carbone représentés figure 2. L'axe internucléaire O–C–O est nommé Oz , l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.

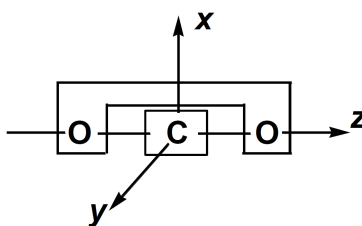


FIGURE 2 – Fragmentation du CO_2 en O_2 « étiré » et un atome de carbone

Le diagramme énergétique des OM du fragment O_2 « étiré » est supposé sans interaction $s-p$. Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O_2 « étiré » et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin du problème, tableaux ?? à ??.

Q.5. Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.

Solution : Les OA de valence du carbone sont les orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.



Pour la $2s$ les nombres quantiques sont $(2,0,0)$ et pour les $2p$, il y a $(2,1,-1)$, $(2,1,0)$ et $(2,1,1)$. Cependant, on ne peut pas attribuer $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ aux nombres quantiques, car ce sont des combinaisons linéaires de $2p_0$, $2p_1$ et $2p_{-1}$.

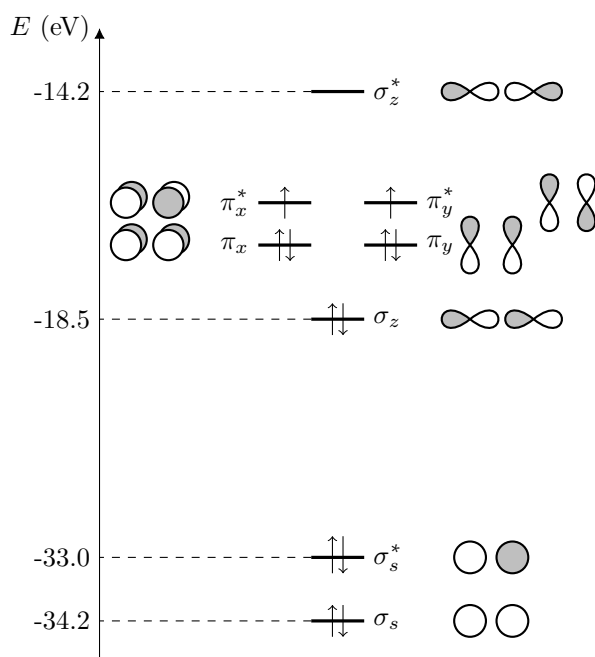
Rapport du jury

Les nombres quantiques n et l sont souvent donnés mais pas le nombre quantique magnétique m_l . Ainsi les sous-couches sont décrites mais pas les OA.

Le 4^e nombre quantique magnétique de spin m_s est parfois lui aussi donné alors qu'il ne quantifie pas les OA.

Q.6. Représenter le diagramme énergétique du fragment O_2 « étiré » et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.

Solution : En s'aidant du tableau des énergies des OM de O_2 étiré, on obtient le diagramme suivant



Dans l'ordre énergétique :

- σ_s : liant
- σ_s^* antiliant
- σ_z : liant
- π_x et π_y : liant
- π_x^* et π_y^* : antiliant
- σ_z^* : antiliant

Q.7. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O_2 « étiré » à celles des OA dont elles sont issues.

Solution : Les niveaux d'énergie des OM du fragment O_2 « étiré » sont très proches des niveaux d'énergie des OA de l'oxygène, car la molécule est étirée, donc la stabilisation et la déstabilisation sont très faibles.

Rapport du jury

De bonnes remarques sont proposées sur l'énergie des orbitales moléculaires de O_2 « étiré ». Cependant, elles ne sont généralement pas justifiées par le recouvrement qui diminue si les noyaux sont éloignés l'un de l'autre.

Q.8. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O_2 « étiré » par rapport aux plans (Oxy), (Oxz) et (Oyz). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.

Solution : Tableau de symétrie :

Orbitale	plan (Oxy)	plan (Oxz)	plan (Oyz)
$2s$	S	S	S
$2p_x$	S	S	A
$2p_y$	S	A	S
$2p_z$	A	S	S
σ_s	S	S	S
σ_s^*	A	S	S
σ_z	S	S	S
π_x	S	S	A
π_y	S	A	S
π_x^*	A	S	A
π_y^*	A	A	S
σ_z^*	A	S	S

Les orbitales ayant la même symétrie peuvent interagir, donc :

- $2s$, σ_s et σ_z interagissent ;
- $2p_x$ avec π_x
- $2p_y$ avec π_y
- $2p_z$ avec σ_s^* et σ_z^*

Rapport du jury

Les interactions entre orbitales de fragments doivent être étudiées à la lumière de la première partie de la question, d'après le terme de la question « en déduire ». Ainsi l'analyse des écarts énergétiques n'est donc pas à réaliser ici.

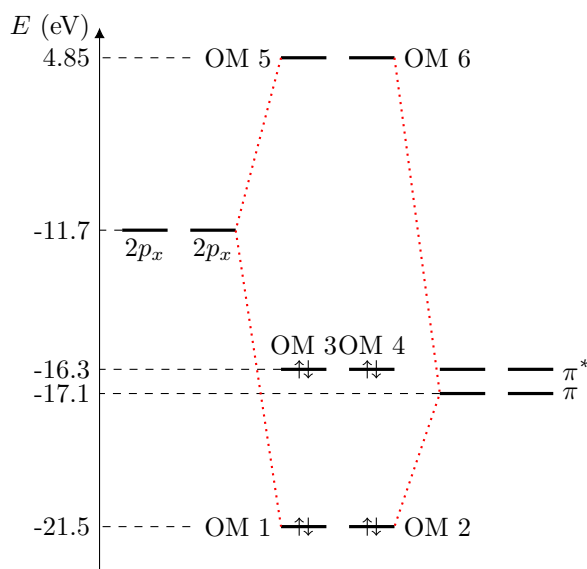
Remarque

Cependant, il ne faudrait pas oublier le critère énergétique :

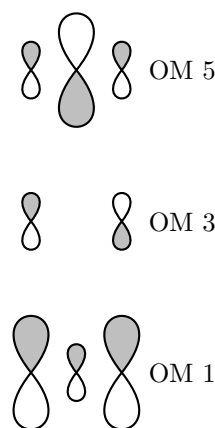
- L'écart entre la $2s$ et la σ_s est de $34.2 - 19.3 = 15$ eV, c'est limite, mais on voit qu'elles interagissent car on ne retrouve pas leur énergie dans CO_2 .
- L'écart entre la $2p_z$ et la σ_s^* est de $33 - 11.7 > 15$ eV, normalement elles n'interagissent pas, mais en réalité si, car leur énergie a changé dans CO_2

Q.9. Construire le diagramme énergétique des OM de type π **uniquement** du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO_2 et CO_2^+ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.

Solution : On a vu que $2p_x$ interagit avec la π_x et que la $2p_y$ interagit avec la π_y . Les π^* n'interagissent pas. On peut s'aider du tableau des valeurs des énergies des OM de CO_2 .



(a) Diagramme d'OM π de CO_2



(b) (Bonus utile pour question suivante) OM π de CO_2

Les OM 2, 4 et 6 sont les mêmes que 1, 3 et 5 mais tourné de 90° autour de l'axe (Oz) : on passe de π selon l'axe x à π selon l'axe y .

Enlever un électron à CO_2 revient à vider à moitié une orbitale faiblement antiliante, d'où une diminution négligeable de longueur de liaison.

Rapport du jury

Les candidats ne lisent pas tous l'énoncé avec suffisamment de rigueur et construisent un diagramme d'orbitales moléculaires avec des orbitales σ . À l'inverse, les orbitales de fragments donnant lieu à des orbitales non liantes / faiblement antiliantes sont souvent oubliées.

Q.10. Nommer l'orbitale frontalière du CO_2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. Proposer un mécanisme pour sa formation.

Solution : L'eau étant un composé nucléophile, alors CO_2 interagit en tant qu'électrophile, c'est-à-dire via sa BV, qui sont les OM 5 et 6 de la question précédente.

Le plus gros lobe de la BV est sur le carbone, c'est lui l'électrophile.

Ainsi, on a un mécanisme d'addition :

- Addition de la molécule d'eau sur le carbone de CO_2
- Réaction acide-base intramoléculaire.

A.III Stockage océanique du dioxyde de carbone

Les océans constituent l'un des réservoirs naturels du dioxyde de carbone atmosphérique. Nous étudions dans cette partie la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau et dans l'eau de mer. Le stockage océanique du dioxyde de carbone gazeux représente un volume potentiel très important. À de faibles profondeurs (de 0 à moins de 1 000 m de profondeur), on suppose que le dioxyde de carbone gazeux est piégé, par dissolution dans l'eau de mer, en H_2CO_3 (aq), appelé acide carbonique, représentant le mélange $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, selon la réaction d'équation (3) :



dont la constante d'équilibre thermodynamique K° vaut $10^{-1.6}$ à 298 K.

L'acidification qui en résulte a toutefois des conséquences catastrophiques sur plusieurs écosystèmes. Pour la résolution des questions **Q.13** à **Q.15**, le caractère de diacide de l'acide carbonique H_2CO_3 n'est pas pris en compte.

On note c° la concentration molaire standard et P° la pression standard. On suppose que le dioxyde de carbone gazeux suit la loi des gaz parfaits et que la solution aqueuse est infiniment diluée.

Q.11. Déterminer, en argumentant votre réponse, la nature physico-chimique des interactions intermoléculaires entre l'acide carbonique H_2CO_3 et l'eau.

Solution : L'acide carbonique est une molécule polaire et protique, comme l'eau. Il y aura des liaisons hydrogène et des liaisons de Van der Waals entre ces deux composés.

Q.12. Écrire la relation vérifiée par les potentiels chimiques, à température T fixée et sous une pression totale P fixée à 1 bar, pour un système supposé à l'état d'équilibre, siège de la dissolution dans l'eau du CO_2 (g) en acide carbonique H_2CO_3 d'équation (3).

Solution : L'équation (3) permet d'écrire qu'à l'équilibre :

$$\mu_{\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O} \text{ (l)}} + \mu_{\text{CO}_2 \text{ (g)}}$$

Q.13. Exprimer, à l'aide de la relation donnée en réponse à la question précédente, la solubilité s du CO_2 (g), dimensionnée à une concentration molaire, en fonction de la température T et de la pression partielle du dioxyde de carbone gazeux P_{CO_2} .

Solution : La question précédente donne :

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + \mu_{\text{CO}_2(\text{g})} \\
\mu_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})}^\circ + RT \ln(s/c^\circ) &= \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ + \mu_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P^\circ) \\
RT \ln(s/c^\circ) &= -\mu_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})}^\circ + \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ + \mu_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P^\circ) \\
RT \ln(s/c^\circ) &= -\Delta_r G^\circ + RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P^\circ) \\
\ln(s/c^\circ) - \ln(P_{\text{CO}_2}/P^\circ) &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \\
s &= \frac{c^\circ P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)
\end{aligned}$$

Car on a $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$. De plus, on a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$, donc finalement :

$$s = \frac{c^\circ P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ}{RT}\right)$$

qui est bien une expression en fonction de P_{CO_2} et T .

Q.14. Analyser, à l'aide des données thermodynamiques du tableau ??, l'influence de la température T , à pression P fixée, sur l'équilibre de dissolution du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau d'équation (3). Une réponse argumentée et quantitative est attendue. Cette influence est-elle en accord avec les données expérimentales du tableau ?? ?

Solution :

— *Calcul de l'enthalpie standard de réaction :* Par la loi de Hess, on obtient :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

— *Variation de la constante d'équilibre :* $\Delta_r H^\circ < 0$, donc par la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$, donc une augmentation de température entraîne une diminution de la constante d'équilibre.

— Partons d'un état d'équilibre où $Q_r = K^\circ$. Une augmentation de température isobare augmente K° , mais $Q_r = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]P^\circ}{P c^\circ}$ est inchangé (P constant), donc $Q_r < K^\circ$.

Ainsi, $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ) < 0$, donc la réaction s'effectue dans le sens direct.

Ainsi, lorsque la température augmente à P fixée, la solubilité augmente.

— *Observation :* C'est bien ce que l'on observe dans le tableau ??.

Lors d'extractions liquide-liquide dans certains protocoles expérimentaux de chimie organique, le chlorure de sodium est parfois utilisé pour effectuer une opération dite de « relargage ».

Q.15. Rappeler en quoi consiste cette opération et son intérêt. Les résultats présentés pour le dioxyde de carbone dans le tableau ?? sont-ils en accord avec cette opération ?

Solution : Lorsqu'un composé se trouve dans une phase aqueuse et une phase organique, on rajoute une solution aqueuse concentrée en NaCl, ce qui, en augmentant le nombre d'ions en phase aqueuse, pousse les composés non ioniques (comme les molécules en chimie organique) à passer en phase organique.

Cette opération permet de diminuer fortement la solubilité d'une molécule organique en phase aqueuse, ce qui alors permet d'augmenter le rendement de la synthèse (car on ne garde que la phase organique).

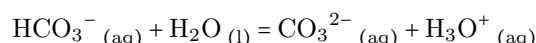
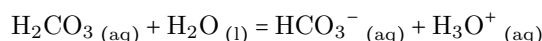
Pour ce qui est du tableau ??, on observe que la solubilité de l'acide carbonique diminue en présence de sel. L'acide carbonique étant non chargé, il va préférer rester sous forme de gaz que de se mettre en solution, d'où la diminution de solubilité.

Rapport du jury

Que de confusions pour la notion de relargage en lien direct avec les compétences expérimentales !

Q.16. Décrire, qualitativement, l'influence du pH de la solution aqueuse sur la solubilité du $\text{CO}_2(\text{g})$, si on tient compte des propriétés de diacide dans l'eau de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

Solution : L'acide carbonique peut réagir avec l'eau pour former HCO_3^- ou CO_3^{2-} .



En augmentant le pH, la quantité de H_3O^+ va diminuer, ce qui va entraîner la formation de HCO_3^- , ce qui va alors diminuer la quantité de H_2CO_3 , donc l'équilibre (3) sera déplacé dans le sens de la formation de H_2CO_3 : la solubilité de CO_2 augmente quand le pH augmente.

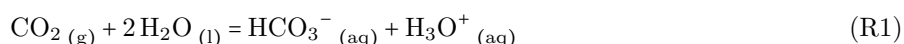
Autrement dit : En augmentant le pH, les réactions de l'acide carbonique avec l'eau vont de plus en plus se faire, ce qui va alors "tirer" l'équilibre (3) dans le sens de la dissolution.

On suppose une solution aqueuse dont le pH est fixé à 8,3 et la pression partielle en dioxyde de carbone P_{CO_2} fixée à $4,0 \times 10^{-4}$ bar.

Q.17. Écrire l'équation de dissolution du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans ces conditions. Déterminer, à 298 K, la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à cette réaction de dissolution du $\text{CO}_2(\text{g})$. En déduire la valeur de la solubilité s , exprimée en mol/L, du dioxyde de carbone gazeux.

Solution : A pH = 8.3 on est dans le domaine de prédominance de HCO_3^-

L'équation de la réaction de dissolution devient :



de constante d'équilibre $K_{(\text{R1})}^\circ = K^\circ \times K_{a_1} = 10^{-1.6-6.4} = 10^{-8}$.

La solubilité doit normalement prendre en compte l'existence des 3 formes acide-base de l'acide carbonique, mais on ne gardera que la concentration en hydrogénocarbonate HCO_3^- car les deux autres sont largement négligeables à $pH = 8.3$.

Alors $s = [\text{HCO}_3^-]$ et on a $K_{(\text{R1})}^\circ = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]P^\circ}{(c^\circ)^2 P_{\text{CO}_2}}$

On obtient finalement :

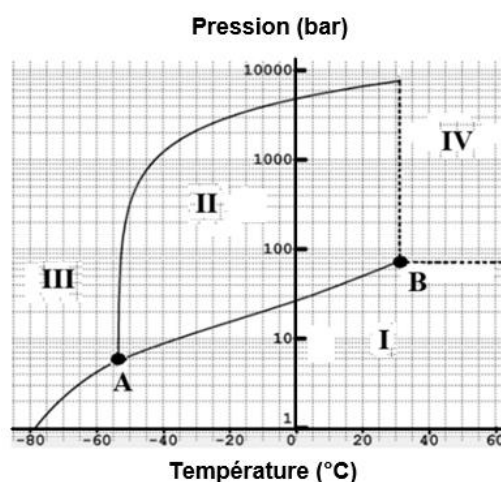
$$s = \frac{K_{(\text{R1})}^\circ (c^\circ)^2 P_{\text{CO}_2}}{10^{-pH} P^\circ} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'injection de dioxyde de carbone gazeux dans l'océan, à des profondeurs supérieures à 3 000 m, devrait former des sortes de lacs de CO_2 sous-marins. On suppose qu'à ces profondeurs, la température de l'océan est de l'ordre de 4°C, la pression avoisinant 300 bars.

Q.18. Attribuer les différents états physiques du dioxyde de carbone dans les domaines numérotés **I** à **IV** du diagramme fourni figure 4. Nommer les points **A** et **B** de ce diagramme.

Solution :

- **I** : gaz
- **II** : liquide
- **III** : solide
- **IV** : fluide supercritique
- Point **A** : point triple
- Point **B** : point critique

FIGURE 4 – Diagramme d'état (P, T) du dioxyde de carbone

Q.19. Déterminer l'état physique du CO_2 injecté dans l'océan à des profondeurs supérieures à 3 000 m. Au vu des valeurs de masses volumiques fournies dans le tableau ??, l'injection du CO_2 (g) à de telles profondeurs semble-t-elle une alternative intéressante ?

Solution : Le CO_2 est liquide. D'après le tableau ??, on peut stocker environ 500 fois plus de liquide que de gaz pour un même volume.

De plus, l'eau de mer a une densité de l'ordre de $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, donc le dioxyde de carbone est parfois plus dense que l'eau de mer, donc avoir un lac sous-marin de CO_2 est parfois possible.

A.IV Stockage géologique du dioxyde de carbone

Les gisements d'hydrocarbures en cours d'épuisement et les veines inexploitées de charbon mais dans lesquelles du gaz naturel est présent, sont également autant de réservoirs alternatifs de stockage du dioxyde de carbone.

On suppose qu'aux profondeurs où se situent ces réservoirs, la pression est voisine de 100 bars, la température de 40°C .

Q.20. L'injection et le stockage du dioxyde de carbone dans les veines inexploitées de charbon semblent-ils une autre alternative intéressante au vu des différentes isothermes d'adsorption présentées figure 5 ci-après ? Quelle serait la nature du gaz récupéré en surface ?

Solution : Le volume stocké de CO_2 est assez important et est beaucoup plus grand que pour le méthane par exemple.

Le stockage de dioxyde de carbone va alors libérer le méthane (le dioxyde de carbone prend la place du méthane).

Remarque

Le méthane est cependant un gaz à effet de serre ...

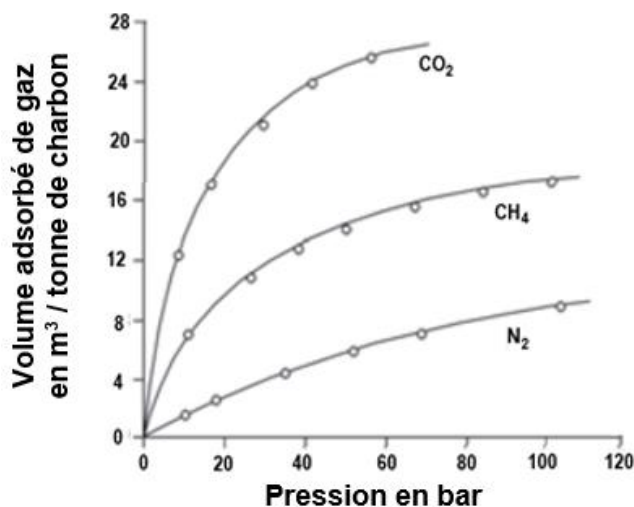


FIGURE 5 – Isothermes d'adsorption à 40°C du dioxyde de carbone, du méthane et du diazote

Q.21. Préciser l'état physique du CO₂ injecté dans ces différents réservoirs. Évaluer la variation de volume alors observée pour 1 tonne de CO₂ (g) injecté, supposé initialement à 15°C et sous une pression P fixée à 1 bar.

Solution : A 100 bars et 40°C le dioxyde de carbone est sous forme de fluide supercritique.

Initialement : $T_i = 15^\circ\text{C}$ et $P_i = 1$ bar ; Finalement : $T_f = 40^\circ\text{C}$ et $P_f = 100$ bar.

Or, par la loi des gaz parfaits : $V = \frac{nRT}{P} = \frac{mRT}{PM}$

$$\Delta V = \frac{mR}{M} \left(\frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right)$$

On obtient : $|\Delta V| = 538 \text{ m}^3$.

Explication : On passe d'un volume $V = 543.9 \text{ m}^3$ (phase gazeuse) à un volume $V = 5.9 \text{ m}^3$ (fluide supercritique).

Un autre mode de stockage géologique potentiel du CO₂ est son enfouissement par minéralisation dans certaines roches riches en oxyde de calcium ou de magnésium et donc à caractère basique. C'est le cas par exemple de la diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (température de fusion : 1 390°C) ou de l'anorthite $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ (température de fusion : 1 550°C).

Q.22. Déterminer les charges, notées x et y , des ions silicate SiO_3^x et orthosilicate SiO_4^y . Comparer les longueurs de liaison dans ces deux ions à l'aide des schémas de Lewis correspondant et de la mésomérie.

Solution : La charge totale de $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ est zéro, donc on a :

$$\begin{aligned} \text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 &= \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{SiO}_3^x \\ 0 &= 2 + 2 + 2x \\ x &= -2 \end{aligned}$$

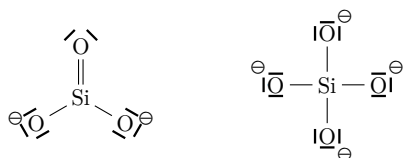
L'ion est SiO_3^{2-} .

La charge totale de $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ est zéro, donc on a :

$$\begin{aligned}\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2 &= \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_4^y \\ 0 &= 2 + 2 \times 3 + 2y \\ y &= -4\end{aligned}$$

L'ion est SiO_4^{4-} .

Formules de Lewis :



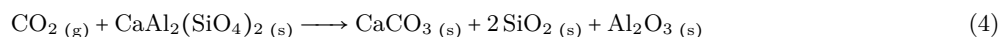
SiO_3^{2-} a un indice de liaison de 4/3 (à cause de la mésomérie), alors que SiO_4^{2-} a un indice de liaison de 1 (toutes les liaisons sont simples). La liaison dans SiO_3^{2-} est donc plus courte que dans SiO_4^{4-} .

PARTIE HORS-PROGRAMME :

Un mélange de diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ et d'anorthite $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ solides, quelle que soit sa composition, possède une température de début de fusion de 1 270°C, la composition des premières gouttes de liquide étant de 60% en masse de diopside.

- Q.23.** Représenter l'allure du diagramme d'équilibre isobare solide-liquide du mélange diopside / anorthite. Indiquer la nature et la composition des phases présentes dans les différents domaines.
- Q.24.** Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare de refroidissement pour un mélange de diopside et d'anorthite de fraction massique en diopside de 60% et celle pour une composition de fraction massique en diopside de 20%. Indiquer, sur chaque partie des courbes, la nature des phases présentes. Justifier l'existence de ruptures de pente ou de paliers pour la courbe d'analyse thermique de fraction massique en diopside de 20%.

La minéralisation du dioxyde de carbone dans une roche riche en anorthite est modélisée par la réaction d'équation (4) :



- Q.25.** Évaluer, à 298 K, la constante d'équilibre thermodynamique associée à la réaction d'équation (4). Commenter.

Solution : Par la loi de Hess, on a :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) + 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2) \\ &= -56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{CaCO}_3) + 2 \times S^\circ(\text{SiO}_2) + S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2) \\ &= -176.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -3373 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K^\circ &= \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) \\ &= 3.90\end{aligned}$$

La réaction ne se fait que très peu.

B 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.

B.I 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 6.

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**.

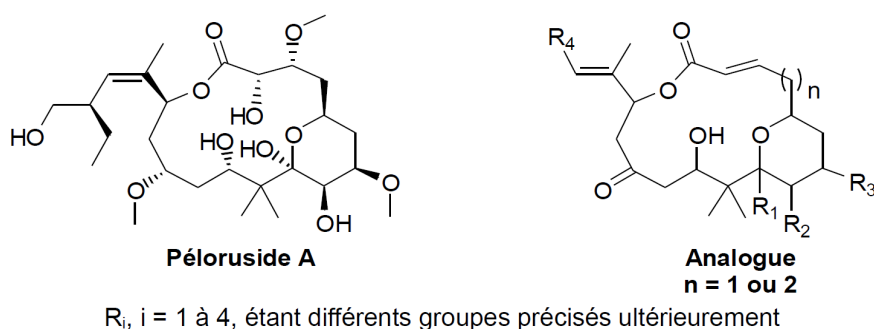


FIGURE 6 – **Péloruside A** et analogues

Une partie de la rétrosynthèse de l'un de ces analogues du **péloruside A** est présentée figure 7. 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 7.

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**.

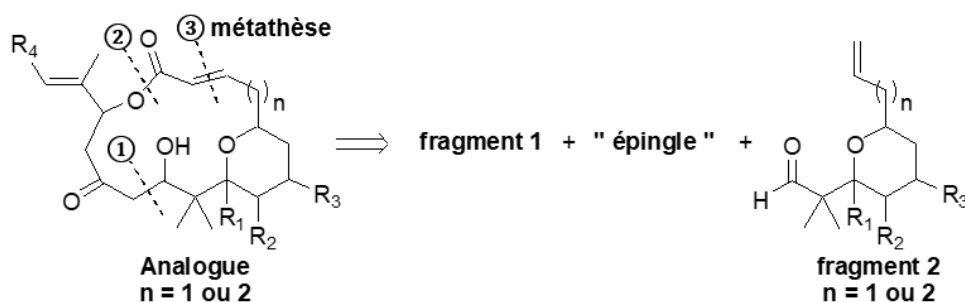


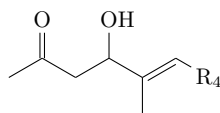
FIGURE 7 – Rétrosynthèse d'un analogue de **péloruside A**

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

Solution :

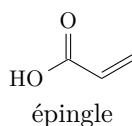
- La liaison ① vient d'une aldolisation
- La liaison ② vient d'une estérification

Ainsi, la formule du fragment 1 est :



Q.27. (HP) Proposer une formule topologique possible de « l'épingle ». On précise que la réaction de métathèse permettant la formation du macrocyclyque de l'analogie du **péloruside A** s'accompagne d'un dégagement gazeux d'éthène $H_2C=CH_2$.

Solution : Il nous faut un acide carboxylique pour créer l'ester et un alcène pour faire la métathèse.



Q.28. Proposer, en fonction de la structure retenue pour « l'épingle », des conditions opératoires optimales pour la formation de la liaison ②.

Solution : On fait une estérification donc :

- Montage de Dean-Stark
- Présence d'une quantité catalytique d'APTS
- Solvant non miscible à l'eau et moins dense que l'eau : le cyclohexane.

Attention ! Ne pas confondre conditions opératoires et schéma de synthèse.

Q.29. Dans quel ordre convient-il de réaliser les formations des liaisons ① et ② ? Justifier votre réponse.

Solution :

Rapport du jury

De bonnes discussions de stratégie de synthèse sont proposées et acceptables, dès lors où une réflexion est engagée sur l'enchaînement des réactions.

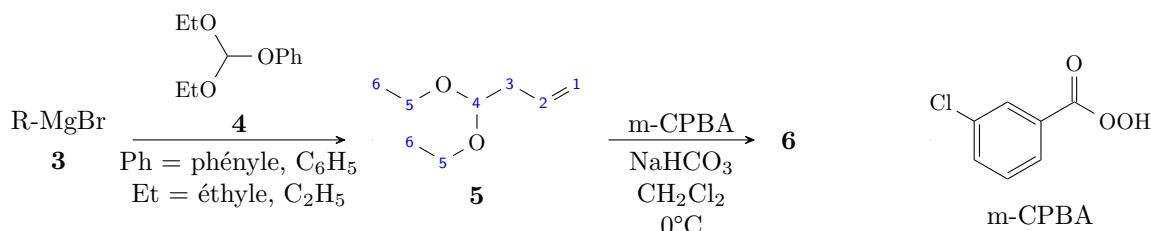
Càd que les deux réponses sont acceptées, du moment que vous justifiez.

- Il faudrait plutôt faire l'aldolisation avant l'estérification, car l'énolate formé peut venir attaquer l'ester formé à la liaison ②.
 - Vu que l'estérification nous fait se placer en milieu acide, il y a un risque que l'alcool qui est à côté de la liaison ① se déshydrate, formant ainsi un alcène. Cette réaction est assez facile, car l'on forme un système conjugué.
- Ainsi, il faut faire l'estérification (②) avant l'aldolisation (①).

Cependant, il faut faire attention à ne pas choisir une base nucléophile comme HO^- ou EtO^- , ce qui risquerait de saponifier ou transestérifier l'ester.

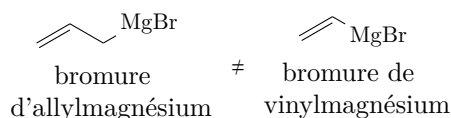
B.II Synthèse des fragments 2 et 1

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 8, est isolé avec un rendement de plus 80%. Le composé **5** est ensuite traité par l'acide méta-chloroperoxybenzoïque (noté m-CPBA), en présence d'un excès d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$, dans le dichlorométhane à $0^\circ C$, pour obtenir le composé **6**.

FIGURE 8 – Séquence réactionnelle de préparation du composé **6**

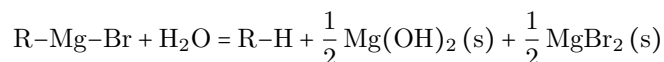
Q.30. Représenter la formule topologique du bromure d'allylmagnésium **3**. Proposer des conditions opératoires (réactifs, solvant, précautions à prendre ...) pour sa préparation.

Solution :

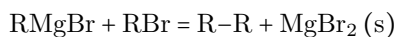


Remarque : *allyl* c'est $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$ alors que *vinyl* c'est $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$.

- Réactifs : 2-bromoprop-1-ène + magnésium solide
- Solvant : anhydre et qui stabilise l'organomagnésien : diéthyléther ou THF (tétrahydrofurane)
- Précautions :
 - Verrerie sèche + garde à CaCl_2 : évite la réaction acide-base entre l'organomagnésien et l'eau :



- Ajout du dérivé halogéné goutte-à-goutte afin d'éviter le couplage de Wurtz



- Atmosphère inerte afin d'éviter des réactions parasites avec CO_2 ou O_2
- Présence d'un réfrigérant (et pas de chauffage) car la réaction est exothermique

Q.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.

Solution : Il s'agit d'une $\text{S}_{\text{N}}2$. Les deux groupes partants sont PhO^- ou EtO^- .

- Dans PhO^- la charge est stabilisée par mésomérie dans tout le cycle, ce qui en fait un bon nucléofuge.
- Dans EtO^- le groupement éthyle fait un effet inductif donneur, ce qui déstabilise la charge négative de l'oxygène. C'est un moins bon nucléofuge.

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) ;

Q.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.

Solution :

- $\delta = 1.20$ (triplet, 6H) ; Ce sont les 6H des carbones numérotés 6. Ils sont couplés aux 2H du carbone 5, d'où le triplet.
- $\delta = 2.40$ (doublet de doublets, $J = 7.0 \text{ Hz}$, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 2H) ; Carbone 3 : couplé avec H4 et H2.
- $\delta = 3.45 - 3.70$ (quadruplet, 4H) ; Carbones 5 : couplés avec les 3H du carbone 6
- $\delta = 4.52$ (triplet, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 1H) ; Carbone 4 : couplé avec les 2H du carbone 3.
- $\delta = 5.09$ (multiplet, 2H) ; Carbone 1 : 2H, je comprends pas pourquoi un multiplet, il n'y a que le carbone 2 comme voisin, donc on devrait avoir un doublet.
- $\delta = 5.80$ (multiplet, 1H) ; Carbone 2, 1H, multiplet car couplé avec 1H du carbone 3 et 2H du carbone 1, donc ça fait 6 pics.

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

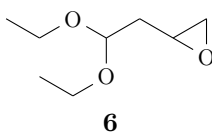
À une solution du composé **5** (1,4 g ; 9,7 mmol) refroidie à 0°C dans 20 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2 , en présence d'un excès de d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (2,1 g ; 25 mmol), est ajouté, par petites portions, du m-CPBA (3,1 g à 70 – 75% massique ; 12 mmol).

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 mol/L, 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.

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

Solution : On met un alcène en présence de m-CPBA, on fait une époxydation



L'ion hydrogénocarbonate déprotonne l'acide carboxylique formé, afin notamment de le passer en phase aqueuse afin de l'éliminer.

Remarque

Le fait d'enlever des H^+ (indirects) évite aussi l'hydrolyse acide des époxydes lors de l'ajout d'eau à l'étape suivante.

Q.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 la partie B, tableau ??.

Solution : On doit utiliser une ampoule à décanter.

D'après les potentiels standard la réduction du m-CPBA en acide carboxylique par $S_2O_3^{2-}$ est une réaction favorisée. De même que la réaction entre le m-CPBA et I^- , qui forme I_2 qui en présence d'empois d'amidon donne une coloration bleue.

Ainsi : L'ajout de thiosulfate permet d'éliminer l'excès de m-CPBA. Pour savoir s'il en reste, on rajoute I^- , et s'il en reste, alors on forme I_2 , donc le papier est bleu. On repère alors la fin de la réaction d'élimination de l'excès de m-CPBA par la disparition de la couleur bleue.

Le composé **6** est traité, de nouveau, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3** selon la séquence réactionnelle présentée figure 9. 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.

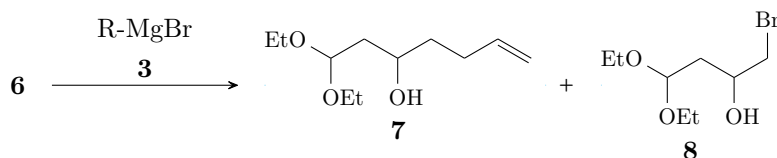


FIGURE 9 – Séquence réactionnelle de préparation du composé **6**

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

Solution : On ouvre l'époxyde par le côté le moins encombré.

Mécanisme :

La sélectivité se fait par la gêne stérique dans notre cas.

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

Solution : On peut utiliser du sodium pour déprotoner l'alcool, puis faire une Williamson intramoléculaire.

Remarque

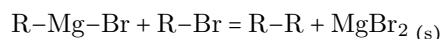
Si on veut utiliser une base pour déprotoner l'alcool, il faut faire attention à ne pas une E_2 avec le H en alpha du C-Br.

Il faut donc utiliser une base, un peu forte, mais pas trop : comme un alcoolate.

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

Q.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.

Solution : Il s'agit du couplage de Wurtz :



Pour limiter sa formation, il suffit de rajouter très lentement le dérivé halogéné, avec notamment une ampoule de coulée isobare.

De plus, le dérivé halogéné est dilué dans du solvant afin d'éviter encore plus cette réaction.

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

Solution : Seul le carbone de l'alcool est asymétrique, aucune stéréochimie n'était présente avant, donc a priori les deux configurations sont possibles.

Ainsi, il y a deux stéréoisomères, qui sont des énantiomères, donc non physiquement séparables.

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 10.

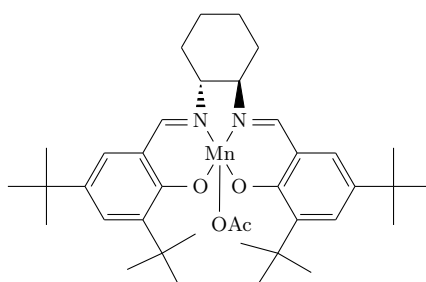


FIGURE 10 – Catalyseur de Jacobsen « activé » (Ac = CH₃CO)

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 8 étant respectée), avec un rendement de 45%. Le diol-1,2, représenté figure 11, est noté (2*S*)-**6bis**.

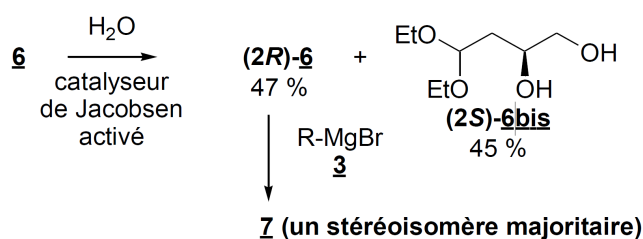
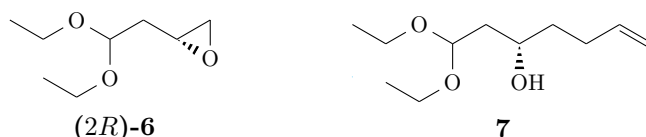


FIGURE 11 – Formation d'un stéréoisomère du composé **7**

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

Solution :



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 12, selon une réaction d'estérification.

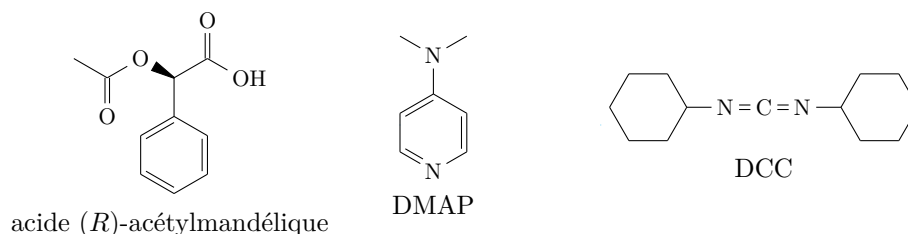


FIGURE 12 – Structure de l'acide mandélique, de la DMAP et du DCC

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

Solution : Après estérification, on forme deux diastéréoisomères, qui ont potentiellement des spectres RMN ^1H différents.

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 RCO_2H ;
- transformation par le DCC d'un dérivé de l'acide (*R*)-acétylmandélique en O-acylisourée représentée figure 13 ;
- transformation par la DMAP de la O-acylisourée en ion acylium représenté figure 13 ;
- estérification de l'alcool par l'ion acylium.

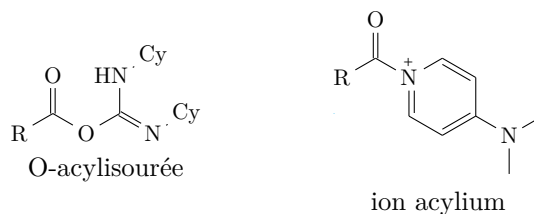


FIGURE 13 – Structure de O-acylisourée et d'ion acylium (Cy = cyclohexyle (C_6H_{11}))

Q.41. Identifier le site à caractère basique de la DMAP. En déduire un mécanisme pour la formation de la O-acylisourée.

Solution : Seul l'azote faisant partie du cycle est basique, le doublet non liant de l'autre azote participe à la mésomérie.

Mécanisme :

L'énoncé nous invitait à faire une acide-base, puis une attaque du O^- sur le DCC.

Q.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.

Solution : Il faut d'abord faire une acide-base afin de libérer le doublet non liant de l'azote. Puis on a un mécanisme d'addition élimination.

L'ion acylium est beaucoup plus réactif, car le DMAP est un très bon groupe partant, bien plus que HO^- .

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 14. 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.

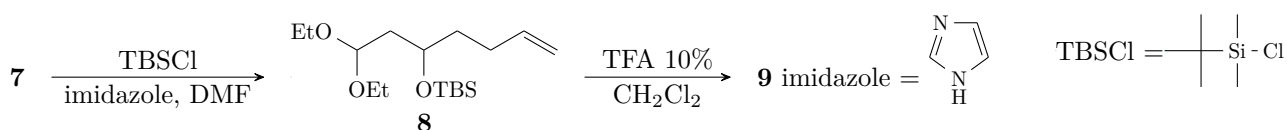
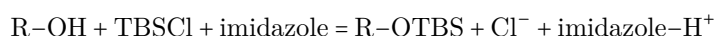


FIGURE 14 – Séquence réactionnelle de transformation du composé **7** en **9**

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 1725 cm^{-1} .

Q.43. Écrire l'équation bilan modélisant la transformation **7** $\longrightarrow$ **8**.

Solution : **Attention !** Il ne faut pas oublier que l'imidazole joue le rôle de base !



Q.44. Représenter la formule topologique du composé **9** en interprétant les données spectrales. Proposer un mécanisme pour sa formation.

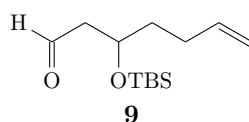
Solution : La bande IR vers 1725 cm^{-1} nous indique la présence d'une liaison C=O .

Le signal à 9.71 ppm, nous indique la présence d'un aldéhyde.



Le composé **8** contient une fonction acétal, qui va donc effectuer un mécanisme de rétroacélation en milieu acide dilué.

Mécanisme :

**Remarque**

On pouvait aussi s'aider de la figure 16.

Le composé **12** est préparé selon la séquence réactionnelle présentée figure 15 :

- 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 TBDPSCl, en présence d'imidazole dans le DMF ;

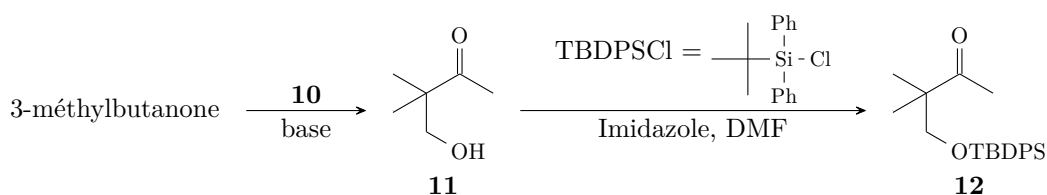


FIGURE 15 – Séquence réactionnelle conduisant à la formation du composé **12**

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

Solution : Il y a une tautomérisation céto-énolique.

On a fait une aldolisation à l'aide du méthanal de formule $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.

Le composé **9** est ensuite couplé au composé **12** pour former le composé **13**, représenté figure 16. Une déprotection sélective, réalisée sur le composé **13** par de l'acide camphorsulfonique (CSA) en quantité catalytique dans le méthanol anhydre, permet d'obtenir le dihydropyrane **14**.

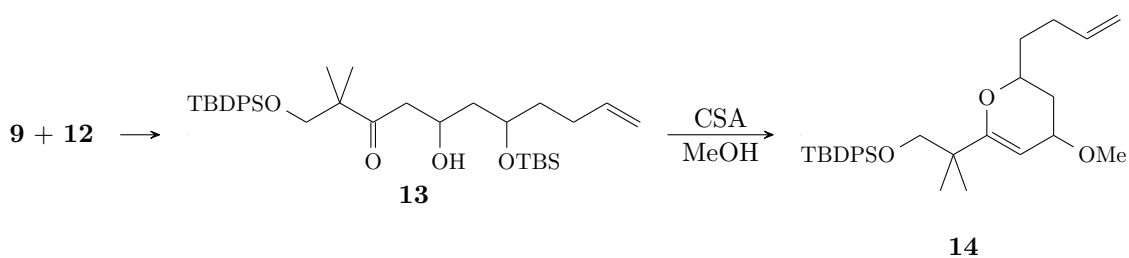


FIGURE 16 – Formation du dihydropyrane **14**

Le mécanisme proposé pour la transformation **13** $\longrightarrow$ **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 17. 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 propénal- H^+ .

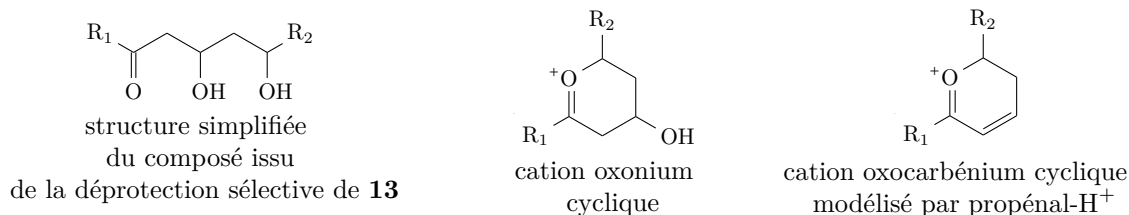


FIGURE 17 – Structure simplifiée du composé **13** et des cations cycliques oxonium et oxocarbenium modélisé par le propénal-H⁺

Q.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 oxocarbenium cyclique. Interpréter la formation du dihydropyrane **14**, à l'aide des orbitales frontalières à identifier, notées OF₁ et OF₂ et présentées en fin de la partie B, tableau ??.

Solution : Mécanisme :

L'élément moteur est la formation d'un cycle à 6, relativement stable.

Vu que c'est le méthanol qui attaque le cation oxocarbenium cyclique, il joue le rôle de nucléophile, donc le cation oxocarbenium joue le rôle d'électrophile, il faut donc regarder son orbitale la plus basse vacante (BV). L'orbitale frontalière la plus haute en énergie est OF₁, c'est la BV. Le plus gros coefficient en valeur absolue de l'orbitale OF₁ est C₄.

C'est le carbone 4 qui va recevoir l'attaque du méthanol, c'est bien ce qui est observé dans la formation de **14**.

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

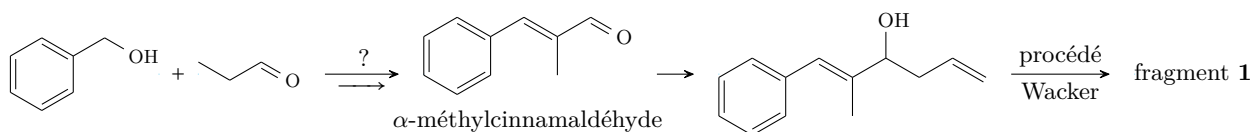


FIGURE 18 – Préparation du fragment **1**

Q.47. Proposer une séquence réactionnelle en précisant les conditions opératoires requises pour réaliser la transformation de l'alcool benzylique et du propanal en α-méthylcinnamaldéhyde, représentés figure 18.

Solution :

1. On transforme l'alcool benzylique en benzaldéhyde avec le réactif de Dess-Martin par exemple.
2. On effectue une réaction de condensation aldolique entre le propanal et le benzaldéhyde. Ethanolate de sodium dans éthanol, et chauffage intense.

La description du cycle catalytique du procédé Wacker, ne transformant que les doubles liaisons C=C monosubstituées, est donnée figure 19 :

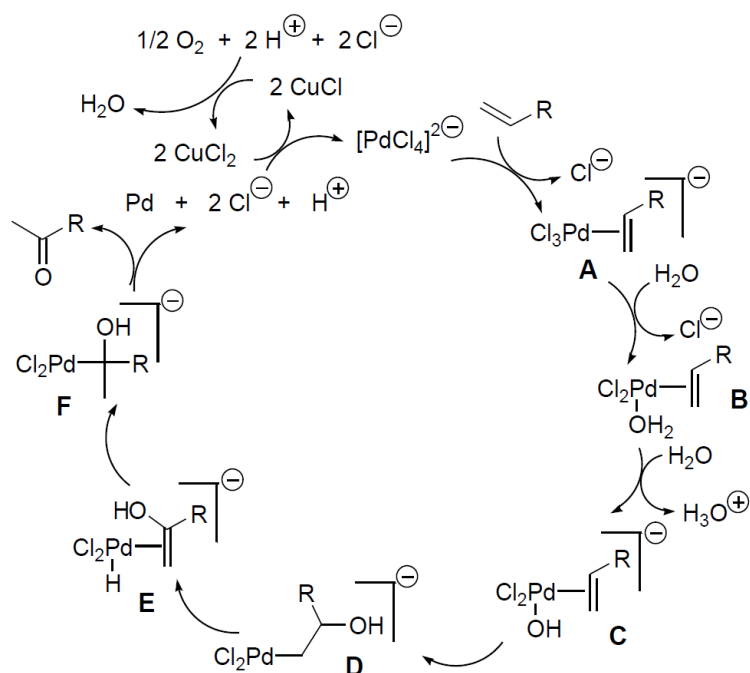


FIGURE 19 – Description du cycle catalytique du procédé Wacker

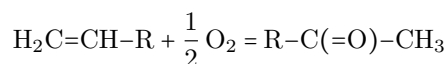
Q.48. Indiquer le(s) espèce(s) catalytique(s) du procédé Wacker. Nommer les étapes suivantes du cycle catalytique : **A** $\longrightarrow$ **B**, **C** $\longrightarrow$ **D** et **D** $\longrightarrow$ **E**.

Solution : $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ est le catalyseur (principal), mais CuCl_2 est aussi introduit en quantité catalytique, il a son propre cycle à lui. Ainsi, les deux espèces catalytiques sont $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ et CuCl_2 .

- **A** $\longrightarrow$ **B** : substitution de ligands
- **C** $\longrightarrow$ **D** : Insertion (1,2)
- **D** $\longrightarrow$ **E** : Désinsertion (1,2)

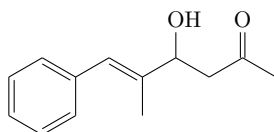
Q.49. En utilisant les notations simplifiées proposées figure 19, écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique du procédé Wacker.

Solution : On fait la somme de tout ce qui rentre et ce qui sort.



Q.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.

Solution :



« fragment **1** »

On aurait pu former un aldéhyde, si on avait inversé les carbones (celui qui se fixe et celui qui se lie à OH) lors de l'étape **C** $\longrightarrow$ **D**.
