

**DS n°6  
CONCOURS BLANC**

**Problème n°1 : Le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 (Mines-Ponts PC 2020)**

Le cobalt est l'élément de numéro atomique 27. Relativement peu abondant, il est critique pour de nombreuses applications en tant qu'élément de super-alliages, d'aimants, de céramiques, de matériaux pour les batteries ou encore de catalyseurs. Ce problème s'intéresse plus particulièrement aux réactions impliquant le cobalt aux degrés d'oxydation +2 et +3 en solution, ainsi qu'à l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

1- Déterminer la configuration électronique des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ .

On donne le diagramme potentiel-pH (de Pourbaix) du cobalt en solution aqueuse. Les chiffres de 0 à -6 sur les frontières correspondent au logarithme décimal de la concentration en espèce(s) soluble(s).

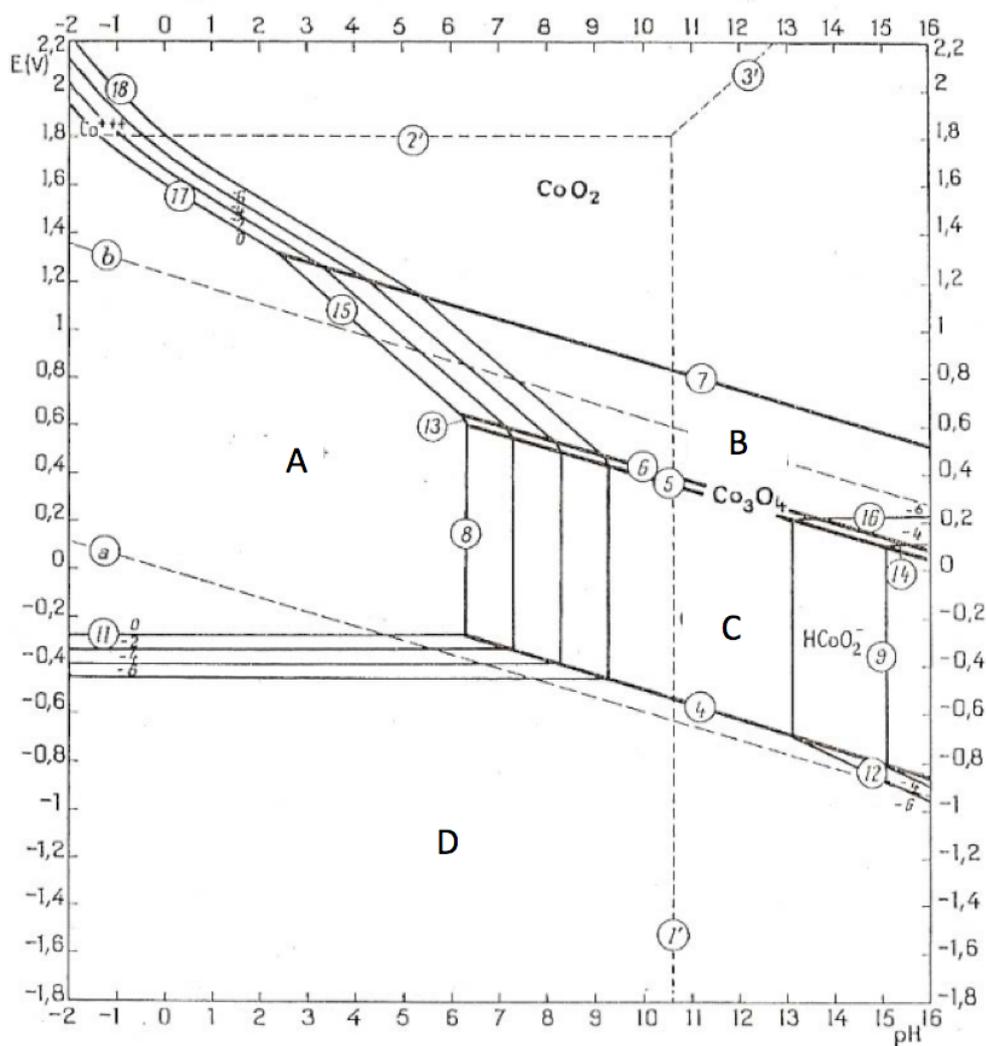


Figure 6 – diagramme potentiel - pH du cobalt en solution aqueuse selon Pourbaix.

2- Affecter aux domaines A, B, C et D les espèces chimiques correspondantes. À quoi correspondent les lignes en pointillés (a) et (b) dans le diagramme ? Retrouver par un calcul la pente de la droite (15) séparant les domaines A et B.

*Les ions  $\text{Co}^{2+}_{\text{aq}}$  en solutions aqueuses précipitent facilement en milieu basique pour former de l'hydroxyde de cobalt, utilisé notamment comme matériau (ou précurseur de matériaux) pour les batteries.*

**3-** Déterminer par le calcul la concentration maximale en ion  $\text{Co}^{2+}_{\text{aq}}$  dans une solution de soude diluée à  $\text{pH} = 9,5$ , et confronter ce résultat au diagramme potentiel-pH. Montrer qu'il est en revanche possible d'obtenir une solution de  $\text{Co(II)}$  de concentration  $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 9,5$  en milieu ammoniacal. On considérera que le seul complexe formé avec l'ammoniac est  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ .

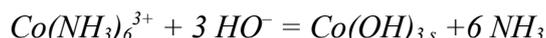
**4-** Calculer le potentiel standard du couple  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ . Comparer la stabilité de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  en milieu ammoniacal par rapport à sa stabilité en milieu aqueux, du point de vue oxydoréduction.

*Dans un article fondateur publié en 1951 sur les cinétiques et mécanismes de substitution dans les complexes en solution, Henry Taube (prix Nobel de chimie en 1983) écrit :*

*"En utilisant les données rapportées par J. Bjerrum, on peut montrer qu'à  $25^\circ\text{C}$  dans les conditions  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_4^+] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , la réaction*



*est quasiment totale à l'équilibre, et seulement 0,01 % environ des ions  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  restent inchangés. La force motrice pour une substitution plus poussée de l'ammoniac est encore plus grande. Malgré cette très grande force motrice favorisant la conversion en complexe aqua en milieu acide, la réaction est incommensurablement lente. Si on considère à présent la réaction en milieu basique*



*et qu'on utilise, en addition aux données de Bjerrum pour la stabilité de  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , la valeur donnée par Latimer pour le produit de solubilité de  $\text{Co}(\text{OH})_{3,\text{s}}$ , on calcule une concentration  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'équilibre avec  $\text{Co}(\text{OH})_{3,\text{s}}$  quand  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La réaction reste lente, quoique plus rapide qu'en milieu acide."*

**5-** Vérifier les deux calculs de H. Taube à l'aide des données en annexe. Que montrent-ils ?

*On peut facilement précipiter des sels de  $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$ , qui se dissolvent en solution aqueuse en formant le complexe  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  dont la réactivité fait l'objet des questions suivantes. On s'intéressera plus particulièrement à deux réactions : la substitution de  $\text{Cl}^-$  et l'oxydation du  $\text{Cr(II)}$ .*

*La substitution de  $\text{Cl}^-$  par  $\text{HO}^-$  est lente (du moins à l'abri de la lumière), ce qui facilite la mise en œuvre expérimentale d'un suivi cinétique. Elle a de fait été très étudiée afin d'en élucider le mécanisme.*

**6-** En supposant un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ , donner la loi cinétique attendue, en notant  $k_0$  la constante cinétique.

En 1966, S.C. Chan réalisa des mesures cinétiques en solutions avec un large excès d'ions  $\text{HO}^-$  et pour des degrés d'avancement faibles en raison de la lenteur de la substitution. Il détermina la constante cinétique de pseudo ordre un, notée  $k_{\text{obs}}$  et définie par  $k_{\text{obs}} = k_0[\text{HO}^-]$ , pour différentes concentrations en ions  $\text{HO}^-$ . Il traça alors le graphe suivant représentant l'évolution de la constante  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration en ions  $\text{HO}^-$  :

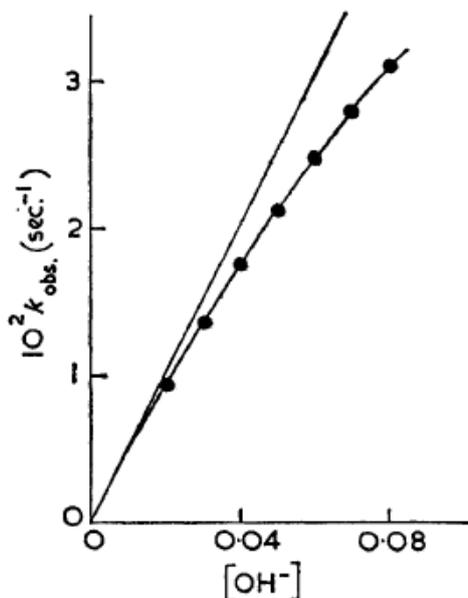
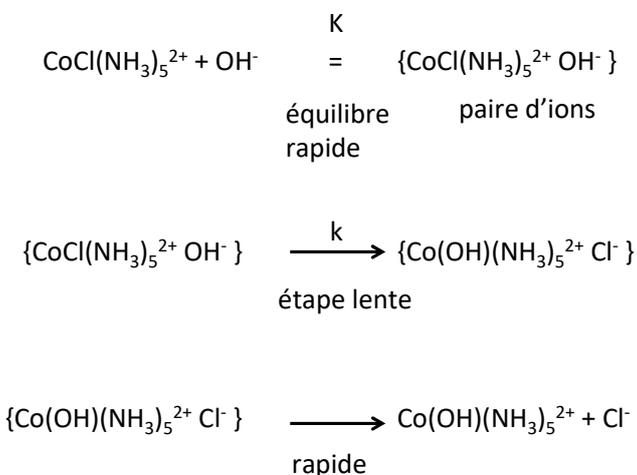


Figure 7 – Evolution de  $k_{\text{obs}}$ , constante de vitesse de pseudo ordre un de la réaction d'hydrolyse de  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ , en fonction de  $[\text{HO}^-]$  à 25 °C.

7- Expliquer pourquoi ce tracé remet en cause l'hypothèse d'un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Afin d'interpréter ses résultats, S.C. Chan proposa le mécanisme suivant, baptisé  $\text{S}_{\text{N}}2$  IP (IP = ion pair) :



On notera  $a$  la concentration initiale en complexe de cobalt et  $x$  la concentration à l'équilibre de la paire d'ions.

8- Exprimer  $x$  en fonction de  $K$ ,  $a$  et  $[\text{HO}^-]$ .

9- Montrer qu'on peut écrire l'égalité  $kx = k_{\text{obs}}a$  et en déduire l'expression de la constante cinétique du pseudo ordre un  $k_{\text{obs}}$  en fonction de  $K$ ,  $k$  et  $[\text{HO}^-]$ .

S.C. Chan traça alors la courbe suivante :

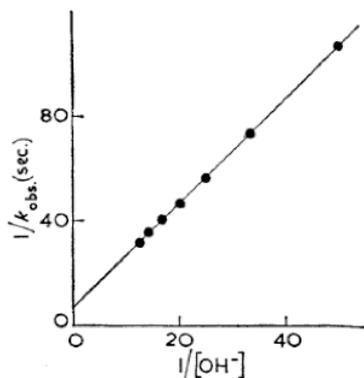
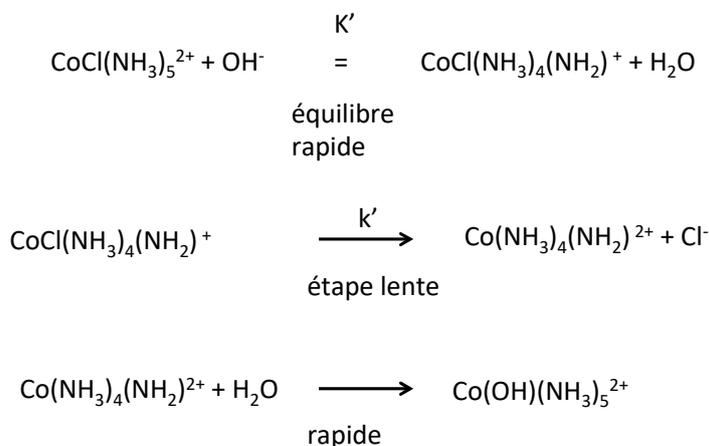


Figure 8 – Evolution de l'inverse de la constante cinétique de pseudo ordre un de la réaction d'hydrolyse de  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  en fonction de l'inverse de la concentration  $[\text{OH}^-]$ , à 25 °C.

10- Ce résultat est-il en accord avec le modèle cinétique  $\text{S}_{\text{N}}2$  IP ? Expliquer comment déterminer les paramètres K et k du modèle.

On considère à présent le mécanisme suivant de type  $\text{S}_{\text{N}}1$  CB (CB=conjugate base) :



11- Montrer que les résultats de l'étude cinétique précédente ne permettent pas de discriminer entre le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  IP proposé par S.C. Chan et un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  CB.

Une étude de fractionnement isotopique de l'oxygène a été menée afin de trancher entre les deux mécanismes.

On appelle fractionnement isotopique le rapport  $f = \frac{[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}] \text{ dans complexe hydroxo}}{[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}] \text{ dans solvant (eau)}}$ .

Le complexe hydroxo étant ici  $\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5^{2+}$ . Chaque entité (ion complexe hydroxo ou molécule d'eau) comportant un (seul) atome d'oxygène, le rapport  $[^{16}\text{O}]/[^{18}\text{O}]$  est égal à la concentration de cette entité où l'oxygène est sous forme  $^{16}\text{O}$  divisée par la concentration de cette même entité où l'oxygène est sous forme  $^{18}\text{O}$ .

On indique que la réaction d'équation  $\text{H}_2^{16}\text{O} + {}^{18}\text{OH}^- = \text{H}_2^{18}\text{O} + {}^{16}\text{OH}^-$  a pour constante d'équilibre :  $K_{ech} = 1,040$  (+/- 0,003) à 25 °C.

Le fractionnement isotopique mesuré pour  $\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5^{2+}$  a pour valeur :  $f = 1,005$  (+/- 0,001).

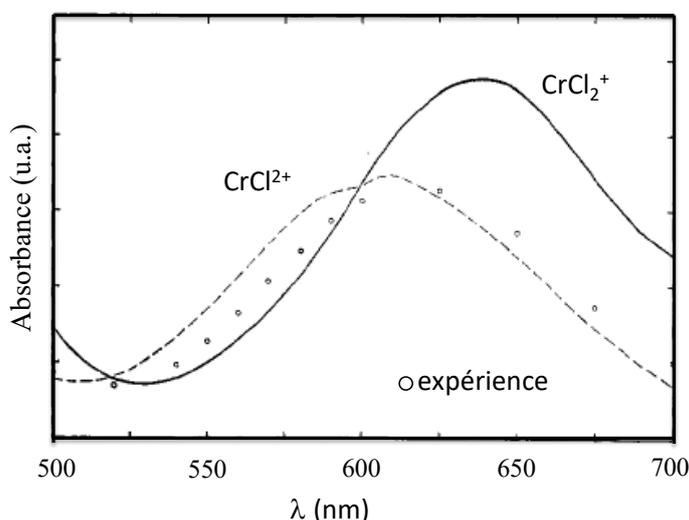
12- Parmi les deux mécanismes potentiels de la réaction de substitution,  $\text{S}_{\text{N}}2$  IP ou  $\text{S}_{\text{N}}1$  CB, quel est celui qui rend le mieux compte de ce résultat ? Proposer une explication au fait de ne pas avoir obtenu pour fractionnement isotopique  $f = 1,000$ .

On considère à présent les propriétés oxydantes du complexe  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  vis-à-vis des ions  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$ , présents en solution sous la forme du complexe  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

Une solution de perchlorate de  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  est mélangée avec une solution de perchlorate de  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$  en léger excès, en milieu acide perchlorique. Les ions perchlorates sont spectateurs pour les réactions considérées.

On observe les faits expérimentaux suivants :

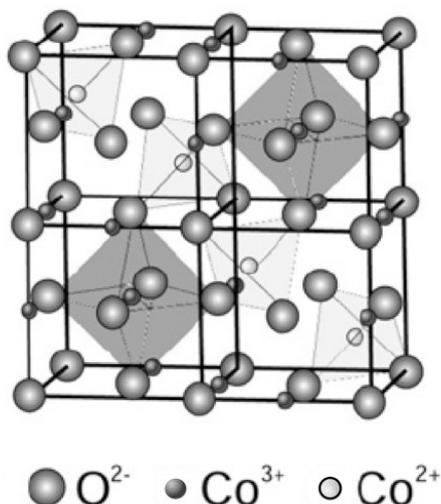
- La couleur de la solution change instantanément de violet, couleur typique des complexes de  $\text{Co}^{3+}$ , à vert, couleur typique des complexes de  $\text{Cr}^{3+}$ .
- Dans l'état final, le ligand chlore a été transféré en totalité du cobalt au chrome.
- L'ajout d'ions  $\text{Ag}^+$  dans le mélange à l'état final ne donne lieu à aucun précipité.
- Si on ajoute des ions chlorure de l'isotope radioactif  ${}^{36}\text{Cl}$  dans la solution de perchlorate de  $\text{Cr}^{2+}$  avant le mélange, on ne détecte pas de  ${}^{36}\text{Cl}$  lié au chrome dans l'état final.
- L'ajout d'ions  $\text{Ag}^+$  à une solution de  $\text{CrCl}_2^+$  ne donne lieu à aucun précipité alors qu'un précipité est observé dans le cas de  $\text{CrCl}_2^+$ .
- Le spectre d'absorption UV-visible du complexe de chrome isolé après réaction est enregistré ainsi que ceux de solutions de  $\text{CrCl}_2^+$  et  $\text{CrCl}^{2+}$  pour des concentrations identiques, le résultat est le suivant :



13- A partir de ces résultats, écrire l'équation de réaction d'oxydation des ions  $\text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$  par  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  et en proposer un mécanisme.

La partie suivante est consacrée à l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et à certaines de ses propriétés.

La structure cristallographique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est celle d'un spinelle. Les ions oxygène forment un empilement cubique à faces centrées, les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent des sites tétraédriques et les ions  $\text{Co}^{3+}$  des sites octaédriques. La structure est représentée ci-après en coupant la maille en deux dans le sens frontal pour faciliter son analyse. Le paramètre de maille vaut 808,4 pm.



- 14- Quelles sont les fractions des sites tétraédriques et octaédriques occupées dans cette structure ?
- 15- Retrouver par le calcul la masse volumique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  indiquée dans les données en annexe.
- 16- Calculer le rayon d'un site tétraédrique et le comparer au rayon ionique de  $\text{Co}^{2+}$ . Commenter.

On étudie à présent la transformation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  par traitement thermique.

- 17- En faisant une ou plusieurs approximation(s) qu'on justifiera, évaluer à l'aide des données la température de décomposition de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  sous air.

L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a suscité l'intérêt en tant qu'électrode positive pour les batteries Li-ion. Contrairement aux matériaux classiques d'insertion, comme ceux à base de graphite, utilisés pour cette électrode, l'oxyde de cobalt est le siège d'une réaction dite de déplacement qu'on peut modéliser globalement par l'équation :



L'état réduit consiste alors en nanoparticules de cobalt métallique insérées dans une matrice d'oxyde de lithium. La viabilité de ce type d'électrode tient en grande partie à la réversibilité ou non de cette réaction.

- 18- Calculer, en  $\text{Ah.g}^{-1}$ , la quantité de charges électriques produites par gramme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (capacité spécifique théorique). Comparer avec des matériaux typiques à base de graphite dont la capacité spécifique théorique est de l'ordre de  $400 \text{mAh.g}^{-1}$ .
- 19- Calculer la variation relative du volume de l'électrode entre l'état totalement chargé et l'état totalement déchargé de la batterie. Quelles sont les conséquences pratiques de la valeur obtenue ?

**Données :**

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

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K :  $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

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

Produit ionique de l'eau à 298 K :  $K_e = 10^{-14}$

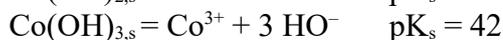
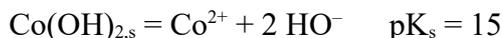
Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K et pH = 0 :

$$E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,77 \text{ V}$$

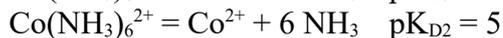
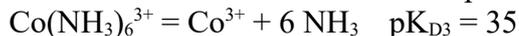
$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$$

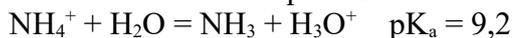
Constantes de solubilité à 298 K :



Constantes de dissociation des complexes à 298 K :



Constante acido-basique à 298 K :



Constante de complexation à 298 K :



Masses molaires atomiques :

$$M(\text{Co}) = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Li}) = 7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Rayons ioniques :

$$r_{\text{Co}^{2+}} \text{ (en environnement tétraédrique)} = 56 \text{ pm} ; r_{\text{Co}^{3+}} = 69 \text{ pm} ; r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$$

Masses volumiques :

$$\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 6,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{Co}) = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{CoO}) = 6,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{Li}_2\text{O}) = 2,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard (à 298 K)

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Li <sub>2</sub> O <sub>(s)</sub>	-599	37,8
Li <sub>(s)</sub>	0	29,1
Co <sub>(s)</sub>	0	30,1
CoO <sub>(s)</sub>	-238	52,8
Co <sub>3</sub> O <sub>4(s)</sub>	-910	114,4
O <sub>2(g)</sub>	0	205

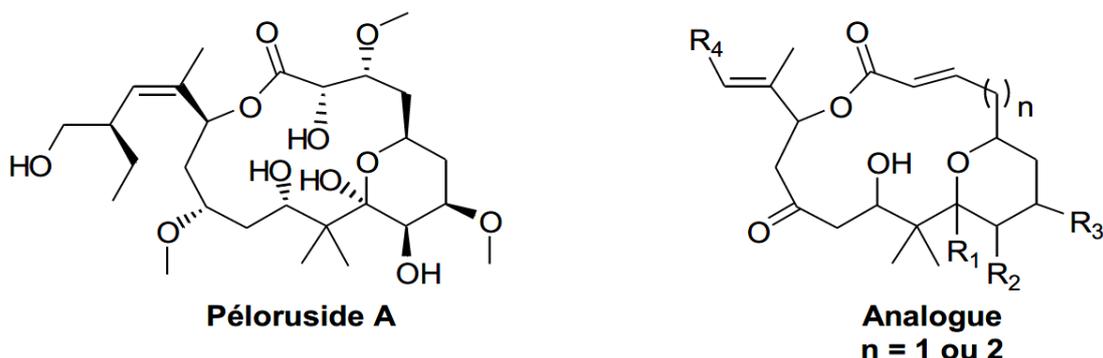
## Problème n°2 : Synthèse d'analogues du péloruside A (CCINP PC 2022)

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**.

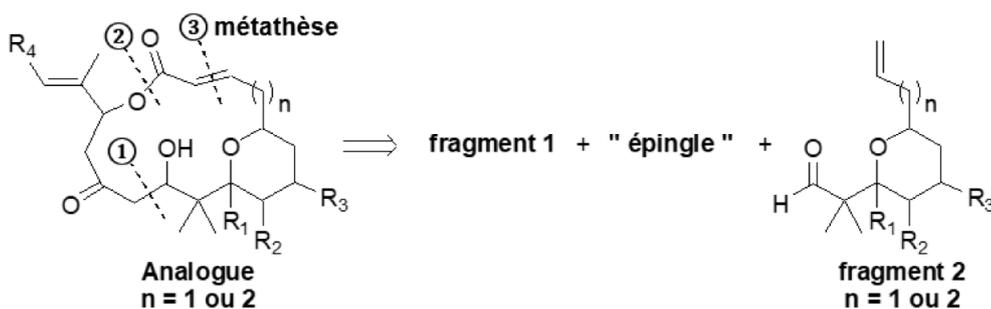


$R_i, i = 1 \text{ à } 4$ , étant différents groupes précisés ultérieurement

**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**

**Q1.** Nommer les transformations permettant les formations des liaisons ① et ②. Représenter la formule topologique du **fragment 1**.

**Q2.** Une molécule possible pour « l'épingle » est l'acide prop-2-énoïque. Représenter sa formule topologique.

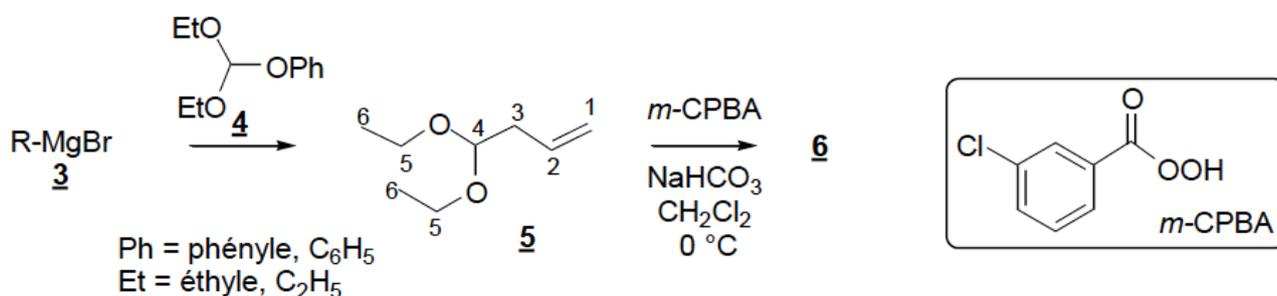
**Q3.** Proposer des conditions opératoires optimales pour la formation de la liaison ②.

**Q4.** 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , le composé **5**, représenté **figure 7**, est isolé avec un rendement de plus 80 %.

Le composé **5** est ensuite traité par l'acide *m*-chloroperbenzoïque (noté *m*-CPBA), en présence d'un excès d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ , dans le dichlorométhane à  $0^\circ\text{C}$ , pour obtenir le composé **6**.



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

**Q5.** Représenter la formule topologique du bromure d'allylmagnésium **3**. Proposer des conditions opératoires (réactifs, solvant, précautions à prendre...) pour sa préparation.

**Q6.** 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  $^1\text{H}$  du composé **5**, enregistré dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ , présente les signaux suivants de déplacement chimique  $\delta$  (en ppm) :

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

**Q7.** Attribuer les différents signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, en présence d'un excès de d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub> (2,1 g ; 25 mmol), est ajouté, par petites portions, du *m*-CPBA (3,1 g à 70 – 75 % massique ; 12 mmol).

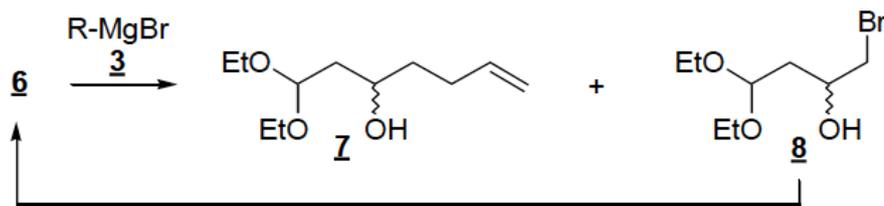
Après 4 heures de réaction, le mélange réactionnel est lavé avec 20 mL d'une solution de thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de concentration 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, puis testé avec du papier iodo-amidoné (papier imbibé d'une solution d'empois d'amidon et d'iodure de potassium 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<sub>4</sub> anhydre. Le solvant éliminé, le composé **6**, de formule C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (1,4 g ; 8,7 mmol), est isolé sans autre purification.

**Q8.** Représenter la formule topologique du composé **6**. Expliquer le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium.

**Q9.** 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<sub>4</sub>Cl. Le composé **8** peut être recyclé en **6** selon des conditions opératoires adéquates.



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

**Q10.** Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation **6** → **7**. Indiquer le(s) type(s) de sélectivité que présente cette transformation.

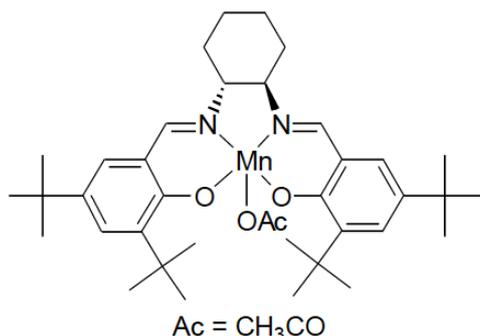
**Q11.** Proposer des conditions opératoires pour recycler le composé **8** en **6**.

L'auteur de la thèse propose, comme explication à la formation concomitante des composés **7** et **8**, la présence de bromure de magnésium MgBr<sub>2</sub>.

**Q12.** Nommer la réaction à l'origine de la formation de MgBr<sub>2</sub> 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.

**Q13.** Dénombrer les stéréoisomères de configuration du composé **7** formés au cours de la séquence réactionnelle présentée. Indiquer s'ils sont physiquement séparables. Justifier.

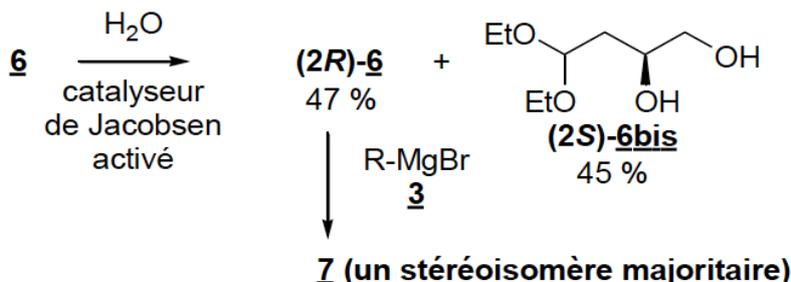
Afin de ne former qu'un seul stéréoisomère de configuration du composé **7**, la séquence réactionnelle suivante a été développée. Le composé **6** est partiellement hydrolysé, à température ambiante et pendant 20 h, en présence du catalyseur de Jacobsen « activé », représenté **figure 9**.



**Figure 9** - Catalyseur de Jacobsen « activé »

Un des stéréoisomères du composé **6**, de stéréodescripteur *2R* et noté **(2R)-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 *2S* (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 **(2S)-6bis**.

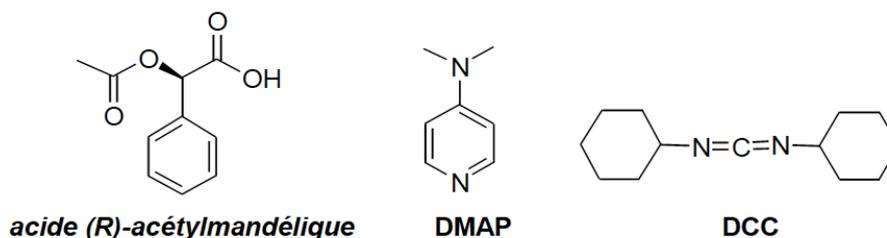
Le stéréoisomère **(2R)-6** est ensuite transformé, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, en un stéréoisomère du composé **7**, majoritairement obtenu. La séquence réactionnelle est résumée **figure 10** :



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

**Q14.** Représenter les formules topologiques spatiales du composé **(2R)-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 <sup>1</sup>H. 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.

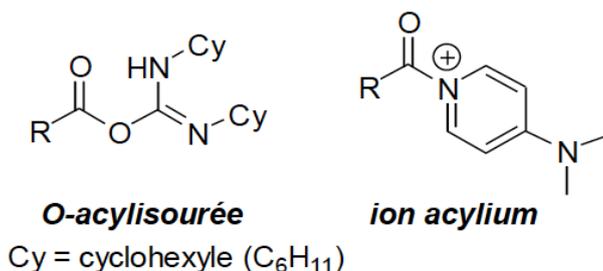


**Figure 11** - Structure de l'acide mandélique, de la DMAP et du DCC

**Q15.** 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 RCO<sub>2</sub>H ;
- 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.

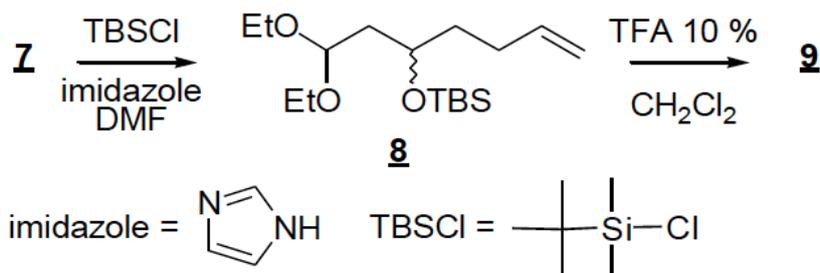


**Figure 12** - Structure de O-acylisourée et d'ion acylium

**Q16.** Identifier le site à caractère basique de la DMAP. En déduire un mécanisme pour la formation de la O-acylisourée.

**Q17.** 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<sub>2</sub>NCHO 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 (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>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**

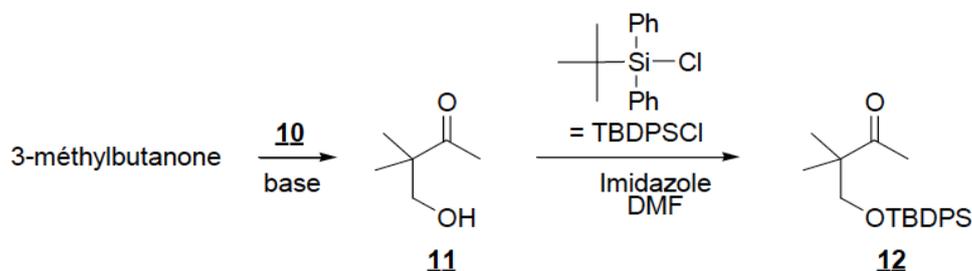
Le spectre RMN <sup>1</sup>H, enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl<sub>3</sub>, du composé **9** présente, entre autres, un signal triplet à 9,71 ppm, intégrant pour 1H. Son spectre IR présente une bande intense vers 1 725 cm<sup>-1</sup>.

**Q18.** Écrire l'équation bilan modélisant la transformation **7** → **8**.

**Q19.** 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** :

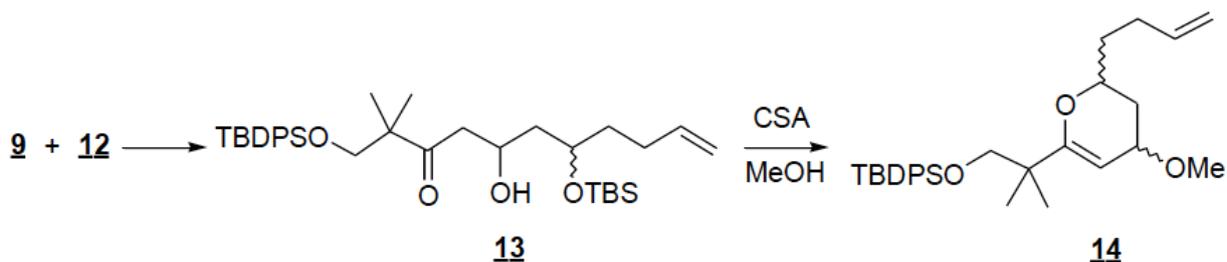
- mise en solution aqueuse de la 3-méthylbutanone en présence de base ;
- ajout du composé **10**, de structure à identifier, pour obtenir le composé **11** ;
- action sur le composé **11** du chlorure de tert-butyldiphénylsilane, noté TBDPSCI, en présence d'imidazole dans le DMF ;



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

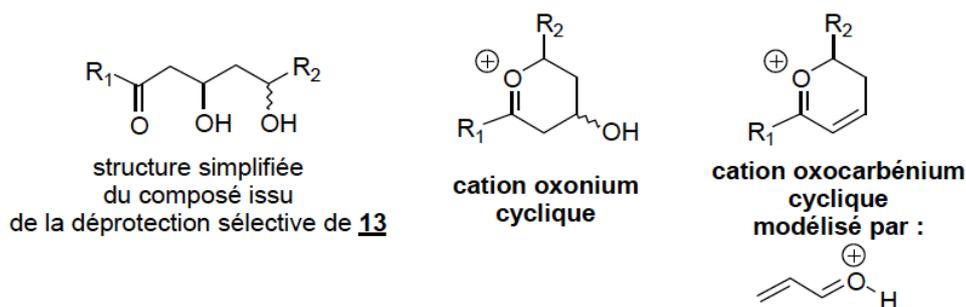
**Q20.** Nommer la réaction d'isomérisation de la 3-méthylbutanone ayant lieu en milieu basique. Identifier le composé **10** permettant de former **11**.

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 dihydropyran **14**

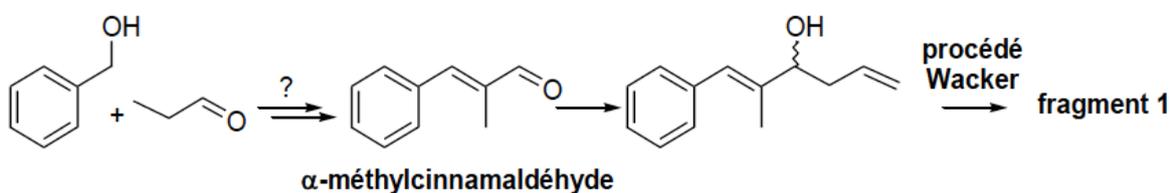
Le mécanisme proposé pour la transformation **13** → **14** passe par la formation d'un cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13**. La structure simplifiée du composé issu de la déprotection sélective de **13** est représentée **figure 16**. Le cation oxonium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



**Figure 16** - Structure simplifiée du composé **13**  
et des cations cycliques oxonium et oxocarbenium modélisé par le propenal-H<sup>+</sup>

**Q21.** 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 dihydropyran **14**, à l'aide des orbitales frontalières à identifier, notées OF1 et OF2 et présentées en fin du problème 2, **tableau 9**.

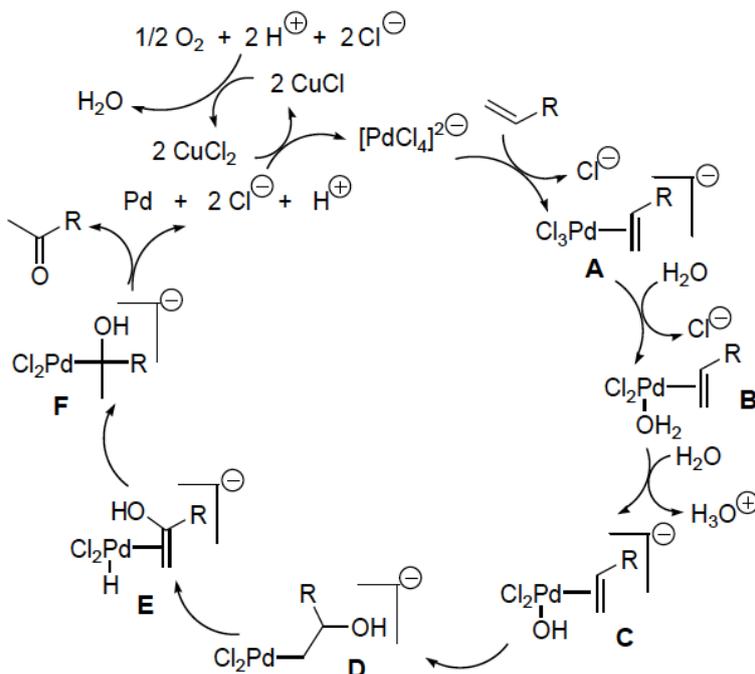
Le **fragment 1** peut être préparé selon la séquence réactionnelle suivante :



**Figure 17** - Préparation du **fragment 1**

**Q22.** Proposer une séquence réactionnelle en précisant les conditions opératoires requises pour réaliser la transformation de l'alcool benzylique et du propanal en  $\alpha$ -méthylcinnamaldéhyde, représentés **figure 17**.

La description du cycle catalytique du procédé Wacker, ne transformant que les doubles liaisons C=C monosubstituées, est donnée **figure 18** :



**Figure 18** - Description du cycle catalytique du procédé Wacker

**Q23.** Indiquer le(s) espèce(s) catalytique(s) du procédé Wacker. Nommer les étapes suivantes du cycle catalytique : **A** → **B**, **C** → **D** et **D** → **E**.

**Q24.** En utilisant les notations simplifiées proposées **figure 18**, écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique du procédé Wacker.

**Q25.** 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 :**

**Constantes d'acidité à 298 K**

Acide	<i>m</i> -CPBA	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
pK <sub>a</sub>	7,6	6,4	10,3	0,3

**Tableau 7** - Constantes d'acidité

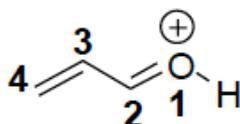
**Potentils standard E° d'oxydoréduction à 298 K**

Couples redox	H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub> * / H <sub>2</sub> O	I <sub>2(aq)</sub> / I <sub>(aq)</sub> <sup>-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (aq) / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)
E° (V)	1,77	0,63	0,09

\* le pouvoir oxydant du *m*-CPBA est comparable à celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Tableau 8** - Valeurs de potentiels standard d'oxydoréduction

**Orbitales frontalières**



Orbitales frontalières	Énergie	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
OF <sub>1</sub>	- 4,2 eV	0,42	- 0,56	- 0,24	0,65
OF <sub>2</sub>	- 14,6 eV	- 0,33	- 0,05	0,71	0,62

**Tableau 9** - Orbitales frontalières du propenal-H<sup>+</sup>

**Données RMN <sup>1</sup>H**

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN <sup>1</sup>H

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 <sup>-1</sup> )	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 – 1750