

SESSION 2003

---

**Filière PC**

---

**CHIMIE**

ENS de Cachan

Durée : 5 heures

---

*L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

Aucun document n'est autorisé.

Ce sujet comporte quatre parties pratiquement indépendantes. Ces parties sont regroupées dans le Problème 1 (Parties A et B) et dans le Problème 2 (Parties C et D). Les deux problèmes sont totalement indépendants.

Une page d'annexes (Annexes 1 et 2 représentant des spectres RMN) fait partie de l'énoncé.

**Tournez la page S.V.P.**

**PROBLEME 1****AMMONIAC : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS**

*Ce problème se compose de 2 parties totalement indépendantes.*

**Constantes :** gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$   
 $(\ln 10)RT/F = 0,06 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$

**Données structurales :**

	<b>Eau</b>	<b>Ammoniac</b>
Angle de liaison (deg)	105	107
Longueur de liaison (nm)	0,096	0,101

**Données thermodynamiques :**

Enthalpies standard de formation ( $\Delta_f H^\circ$ ), entropies standard ( $S^\circ$ ), et capacités calorifiques molaires standard ( $C_p^\circ$ ) des corps purs suivants (à  $25^\circ\text{C}$ ) :

	<b>N<sub>2</sub>(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>(g)</b>	<b>NH<sub>3</sub>(g)</b>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	0	-46,1
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	191,61	130,68	192,45
$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	29,12	28,82	35,06

Températures de changement d'état (K) à  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  :

	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>Fe</b>
Fusion	63	14	195	1811
Ebullition	77	20	240	3134

**Tournez la page S.V.P.**

Constantes d'autoprotolyse (extrapolées à 25°C) :

	<b>Eau</b>	<b>Ammoniac</b>
pK <sub>e</sub>	14,0	27,7

Potentiels standard (extrapolés à 25°C) dans l'eau (E°<sub>eau</sub>) et l'ammoniac (E°<sub>amm</sub>) :

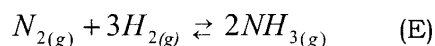
<b>Couple redox</b>	<b>E°<sub>eau</sub> (V)</b>	<b>E°<sub>amm</sub> (V)</b>
Li <sup>+</sup> /Li	-3,04	-2,34
Ca <sup>2+</sup> /Ca	-2,87	-1,81
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,00	0,00
Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34	+0,40
Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,80	+0,76

## **Partie A : Synthèse de l'ammoniac : le procédé Haber**

La synthèse de l'ammoniac est une des principales réactions de la chimie industrielle : l'ammoniac produit est principalement utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de l'acide nitrique (destiné notamment à la production d'engrais) et de l'urée (production de matières plastiques). Dans cette partie, on s'intéressera aux principales caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de cette réaction.

*Dans toute cette partie, les gaz seront supposés parfaits. La pression standard  $P^\circ$  est prise égale à 1 bar. On note  $P_j$  la pression partielle du gaz  $j$ .*

L'ammoniac est produit à l'état gazeux à partir de dihydrogène et de diazote selon la réaction représentée par l'équilibre (E) suivant :



A1- A partir de quelles matières premières sont obtenus les réactifs utilisés dans la synthèse de l'ammoniac ?

A2- Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  pour l'équilibre (E), ainsi que sa constante d'équilibre  $K$ , à la température ambiante (25°C). Commenter les valeurs obtenues.

A3- Dans le procédé industriel (procédé Haber), la réaction symbolisée par (E) a lieu à 400°C sous une pression de 200 bar, en présence de catalyseur.

A3.1- Sans faire de calcul, justifier a priori les conditions de température et de pression utilisées dans ce procédé.

**Tournez la page S.V.P.**

A3.2- Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  pour (E) à 400°C. Quelle approximation est nécessaire pour valider ce calcul ?

A3.3- Calculer la constante d'équilibre  $K'$  de (E) à 400°C. Commenter la valeur obtenue.

A3.4- Soit  $x_j$  la fraction molaire de l'espèce  $j$  dans le mélange gazeux à l'équilibre.

On note  $R_x$  le rapport : 
$$R_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3}$$

Préciser comment varie  $R_x$  lorsqu'on augmente la pression de 1 à 200 bar à température constante.

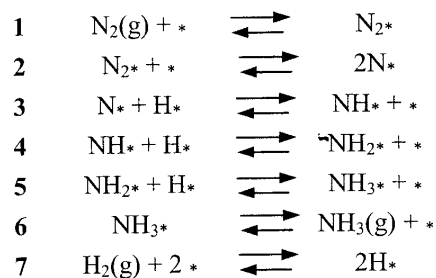
A3.5- On part d'un mélange initial contenant 1 mole de diazote et 3 moles de dihydrogène. Calculer la composition du mélange à l'équilibre dans les conditions du procédé Haber (400°C, 200 bar).

A4- Le catalyseur utilisé dans le procédé industriel contient principalement du fer métallique obtenu à partir d'oxyde  $Fe_3O_4$ .

A4.1- Quelle est la principale propriété de cet oxyde ?

A4.2- Indiquer, en justifiant votre réponse, s'il s'agit de catalyse homogène ou hétérogène.

A5- L'ensemble du mécanisme catalytique peut être représenté par le schéma réactionnel suivant, qui fait apparaître les étapes élémentaires du mécanisme :

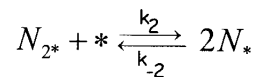


où « \* » représente un site d'adsorption du catalyseur et « j\* » représente l'espèce j adsorbée sur le site « \* ».

Soit  $\theta_j$  le taux de sites d'adsorption occupés par l'espèce j et  $\theta_*$  le taux de sites d'adsorption inoccupés. On supposera que l'activité de « j\* » est égale à  $\theta_j$ , tandis que l'activité de « \* » est égale à  $\theta_*$ .

A5.1- Quelle relation existe-t-il entre les  $\theta_j$  et  $\theta_*$ ?

L'étape cinétiquement déterminante de la réaction globale correspond à la réaction **2**. On note  $k_2$  et  $k_{-2}$  les constantes de vitesse associées à cette réaction :



Par ailleurs, on note  $K_n$  la constante de l'équilibre **n** et  $K$  la constante d'équilibre globale correspondant à (E).

A5.2- Exprimer  $K$  en fonction des constantes  $K_n$ .

A5.3- Exprimer  $\theta_{N_2}$  en fonction de  $P_{N_2}$ ,  $K_1$  et  $\theta_*$ .

A5.4- Exprimer  $\theta_N$  en fonction de  $\theta_*$ ,  $P_{NH_3}$ ,  $P_{H_2}$  et des constantes  $K_n$ .

A5.5- Le mélange initial des réactifs ne contient que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques.

A5.5-1 Montrer que la vitesse globale de réaction  $v$  s'exprime selon l'équation suivante :

$$v = k_2 K_1 \left[ \frac{P_{N_2}}{P^o} - \frac{P_{NH_3}^2 P^o}{K P_{H_2}^3} \right] \theta_*^2$$

A5.5-2 Décrire l'évolution de  $v$  au cours de la réaction.

**Tournez la page S.V.P.**

## **Partie B : Propriétés de l'ammoniac solvant**

Cette partie aborde les principales propriétés de la molécule d'ammoniac utiles pour comprendre son rôle de solvant, par analogie avec la molécule d'eau et les solutions aqueuses.

B1- Quelle est la géométrie de la molécule d'ammoniac ? Indiquer, en justifiant votre réponse, si cette molécule présente un moment dipolaire.

B2- Justifier l'évolution observée dans les longueurs et angles de liaison, entre les molécules d'eau et d'ammoniac.

*Dans la suite, les solutions dans l'ammoniac solvant seront supposées suffisamment diluées pour pouvoir assimiler activité et concentration des solutés.*

B3- On s'intéresse aux propriétés acido-basiques de l'ammoniac en tant que solvant.

B3.1- Tout comme l'eau, l'ammoniac est un solvant ampholyte. Définir ce terme. Ecrire l'équilibre d'autoprotolyse de l'ammoniac.

B3.2- Définir une solution ammoniacale « neutre » du point de vue des propriétés acido-basiques.

B3.3- Afin de pouvoir comparer les propriétés acido-basiques d'un même composé dans l'eau et l'ammoniac, il est utile de définir un « niveau d'acidité absolu » indépendant du solvant considéré.

Ainsi, on dira que le niveau d'acidité est le même dans l'eau et le solvant S si :

$$\mu_{H^+}^{eau} = \mu_{H^+}^S$$

où  $\mu_j^{\text{eau}}$  et  $\mu_j^{\text{S}}$  représentent le potentiel chimique de l'espèce  $j$  respectivement dans l'eau et le solvant S.

Par ailleurs, on définit le coefficient de transfert de l'espèce  $j$  entre l'eau et le solvant S, noté  $\Gamma_t(j)$ , par :

$$\Gamma_t(j) = \frac{[j]_{\text{S}}}{[j]_{\text{eau}}}$$

B3.3-1 Exprimer le coefficient de transfert de  $\text{H}^+$  correspondant à un même niveau d'acidité pour l'eau et le solvant S, en fonction des potentiels chimiques standard de  $\text{H}^+$  dans chacun des solvants (notés respectivement  $\mu^{\circ}_{\text{H}^+ \text{eau}}$  et  $\mu^{\circ}_{\text{H}^+ \text{S}}$ ).

B3.3-2 On considère un couple acide-base  $\text{HA}/\text{A}^-$  dont la constante d'acidité vaut  $\text{pK}_a^{\text{eau}}$  dans l'eau et  $\text{pK}_a^{\text{S}}$  dans le solvant S. Exprimer la différence ( $\text{pK}_a^{\text{eau}} - \text{pK}_a^{\text{S}}$ ) en fonction des coefficients de transfert de  $\text{H}^+$ , HA et  $\text{A}^-$  entre l'eau et le solvant S.

Dans le cas où S est l'ammoniac, le coefficient de transfert de  $\text{H}^+$  correspondant au même niveau d'acidité dans l'eau et l'ammoniac est donné par :

$$\log \Gamma_t(\text{H}^+) = 13,3 \text{ (à } 25^\circ\text{C)}.$$

B3.3-3 Que peut-on en conclure quant à la solvatation comparée de  $\text{H}^+$  dans ces deux solvants ? Ce résultat était-il prévisible ?

B3.3-4 A quel pH dans l'eau correspond le même niveau d'acidité que la solution « neutre » ammoniacale définie à la question B3.2 ?

B3.4 On considère le couple  $\text{HF}/\text{F}^-$  de  $\text{pK}_a$  dans l'eau égal à 3,2 (à  $25^\circ\text{C}$ ). On note  $\text{pH}_{\text{eau}}$  et  $\text{pH}_{\text{amm}}$  la valeur de  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  mesurée respectivement dans l'eau et l'ammoniac.

**Tournez la page S.V.P.**

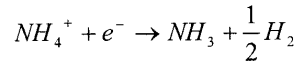


B3.4-1 Ecrire l'équation chimique et représenter la courbe  $\text{pH}_{\text{eau}} = f(\text{volume})$  du titrage de 20 mL d'une solution aqueuse de HF à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  par la soude  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (on indiquera les coordonnées des points significatifs de cette courbe, en justifiant les valeurs numériques).

B3.4-2 En supposant les coefficients de transfert de HF et  $\text{F}^-$  identiques, évaluer le  $\text{pK}_a$  de ce couple dans l'ammoniac. Commenter la valeur obtenue.

B3.4-3 Ecrire l'équation chimique et représenter la courbe  $\text{pH}_{\text{amm}} = f(\text{volume})$  du titrage de 20 mL d'une solution ammoniacale de HF  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  par l'amidure de sodium  $\text{NaNH}_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (on indiquera les coordonnées des points significatifs de cette courbe, en justifiant les valeurs numériques).

B4- L'ammoniac solvant possède également des propriétés oxydo-réductrices. En milieu acide ammoniacal, on observe la réaction :



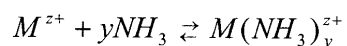
B4.1 De quel type de réaction s'agit-il ? Préciser quel est le couple mis en jeu.

On attribue conventionnellement la valeur  $E^\circ = 0 \text{ V}$  au couple ci-dessus à toute température. On définit ainsi une échelle de potentiels standard dans l'ammoniac, de façon similaire à l'échelle définie dans l'eau.

Soit le couple redox  $\text{M}^{z+}/\text{M}$ , où M désigne un métal et  $\text{M}^{z+}$  le cation métallique de charge z. On note  $E^\circ_{\text{eau}}$  et  $E^\circ_{\text{amm}}$  les potentiels standard de ce couple (extrapolés à  $25^\circ\text{C}$ ), respectivement dans l'eau et l'ammoniac

B4.2 En l'absence de complexation du cation par l'ammoniac, exprimer la différence ( $E^\circ_{\text{eau}} - E^\circ_{\text{amm}}$ ) en fonction du coefficient de transfert du cation  $\text{M}^{z+}$  entre l'eau et l'ammoniac.

B4.3 On suppose qu'existe dans l'ammoniac l'équilibre de complexation suivant, de constante d'équilibre  $K_f \gg 1$  :



B4.3-1 Montrer que la prise en compte de cet équilibre conduit à définir un potentiel standard apparent  $E^{\circ}_{amm}$ .

B4.3-2 Exprimer  $(E^{\circ}_{eau} - E^{\circ}_{amm})$  en fonction de  $K_f$  et  $\Gamma_t(M^{z+})$ .

B4.4 Etant donné que les coefficients de transfert des cations de mêmes charges sont du même ordre de grandeur, commenter l'évolution des potentiels standard observée entre l'eau et l'ammoniac. Quelle(s) valeur(s) de coefficient de transfert peut-on en déduire ? La(es) calculer.

**PROBLEME 2 :****SYNTHESES D'UNE HORMONE STEROIDE**

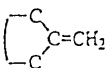

*Ce problème se compose de deux parties indépendantes.*

**Données :**

1) Masses molaires atomiques :

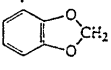




H : 1 g.mol<sup>-1</sup> C : 12 g.mol<sup>-1</sup> N : 14 g.mol<sup>-1</sup> O : 16 g.mol<sup>-1</sup>

2) RMN du proton : déplacements chimiques  $\delta$  caractéristiques de quelques protons

proton	$\delta$	proton	$\delta$
	4,6	-CO-OH	8,5 - 13
-C=CH <sub>2</sub>	5,3	C=C-OH	11 - 17
-C=CH-	5,1		7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,7 - 5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,2 - 7,1
Ar-H	9,0 - 7,0	R-NH-	0,6 - 5
-C=CH-CO	5,9	Ar-NH-	2,9 - 4,7
-CH=C-CO	6,8	R-CO-NH-	5 - 8,5
R-CHO	9,9		
Ar-CHO	9,9		
H-CO-O-	8,0	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-N	8,0	H <sub>2</sub> O	~ 5,0

**Tournez la page S.V.P.**

2) RMN du proton : déplacements chimiques  $\delta$  caractéristiques de quelques protons

CH <sub>3</sub> -		-CH <sub>2</sub> -		-CH<	
proton	$\delta$	proton	$\delta$	proton	$\delta$
CH <sub>3</sub> -C	0,9	-C-CH <sub>2</sub> -C (cycliques)	1,3 1,5	-C-CHC (en état de proton)	1,5 2,2
CH <sub>3</sub> C-C-C=C	1,1	-C-CH <sub>2</sub> -C-C=C	1,7		
CH <sub>3</sub> -C-O	1,4	-C-CH <sub>2</sub> -C-O	1,9	-C-CH-C-O	2,0
CH <sub>3</sub> -C=C	1,6	-C-CH <sub>2</sub> -C=C	2,3		
CH <sub>3</sub> -Ar	2,3	-C-CH <sub>2</sub> -Ar	2,7	-CH-Ar	3,0
CH <sub>3</sub> -CO-R	2,2	-C-CH <sub>2</sub> -CO-R	2,4	-C-CH-CO-R	2,7
CH <sub>3</sub> -CO-Ar	2,6	-C-CH <sub>2</sub> -CO-O-R	2,2		
CH <sub>3</sub> -CO-O-R	2,0	-C-CH <sub>2</sub> -O-R	3,4		
CH <sub>3</sub> -CO-O-Ar	2,4	-C-CH <sub>2</sub> -O-H	3,6		
CH <sub>3</sub> -CO-N-R	2,0	-C-CH <sub>2</sub> -O-Ar	4,3		
CH <sub>3</sub> -O-R	3,3	-C-CH <sub>2</sub> -O-CO-R	4,1	-C-CH-O-R	3,7
CH <sub>3</sub> -OH	3,4	-C-CH <sub>2</sub> -N	2,5	-C-CH-O-H	3,9
CH <sub>3</sub> -O-Ar	3,8	-C-CH <sub>2</sub> -S	2,4		
CH <sub>3</sub> -O-CO-R	3,7	-C-CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	4,4	-C-CH-O-CO-R	4,8
CH <sub>3</sub> -N	2,3	-C-CH <sub>2</sub> -C-NO <sub>2</sub>	2,1	-C-CH-N	2,8
CH <sub>3</sub> N <sup>⊖</sup>	3,3	-C-CH <sub>2</sub> -C=C-CO	2,4		
CH <sub>3</sub> S	2,1	-C=C(CH <sub>3</sub> )-CO	2,4		
			5,9		
CH <sub>3</sub> -C-NO <sub>2</sub>	1,6			-C-CH-NO <sub>2</sub>	4,7
CH <sub>3</sub> -C=C-CO	2,0	-C-CH <sub>2</sub> -Cl	3,4	-C-CH-Cl	4,0
-C=C(CH <sub>3</sub> )-CO	1,8	-C-CH <sub>2</sub> -C-Cl	1,7	-C-CH-C-Cl	1,6
		-C-CH <sub>2</sub> -Br	3,3	-C-CH-S-	3,6
		-C-CH <sub>2</sub> -C-Br	1,7	-C-CH-C-Br	1,7
CH <sub>3</sub> -Cl	3,0	-C-CH <sub>2</sub> -I	3,1	-C-CH-I	4,2
CH <sub>3</sub> -C-Cl	1,5	-C-CH <sub>2</sub> -C-I	1,8	-C-CH-C-I	1,9
		-C-CH <sub>2</sub> -CN	2,3	-C-CH-CN	2,7
CH <sub>3</sub> -Br	2,7	-CO-CH <sub>2</sub> -Ar	3,8		
CH <sub>3</sub> -C-Br	1,7		0,3		0,7
CH <sub>3</sub> -I	2,2		2,6		3,1
CH <sub>3</sub> -C-I	1,9				
CH <sub>3</sub> -CN	2,0				

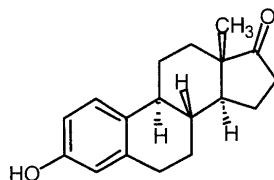
3) Infrarouge : nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation de quelques groupes fonctionnels

liaison	nature	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	intensité
O-H alcool libre	valence	3580 - 3670	F ; large
O-H alcool lié	valence	3200 - 3400	F ; large
N-H amine	valence	3100 - 3500	m
imine			
N-H amide	valence	3100 - 3500	F
C <sub>di</sub> -H	valence	3300 - 3310	m ou f
C <sub>tri</sub> -H	valence	3000 - 3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	valence	3030 - 3080	m
C <sub>tét</sub> -H	valence	2800 - 3000	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	valence	2750 - 2900	m
O-H acide carboxylique	valence	2500 - 3200	F à m ; large
C≡C	valence	2100 - 2250	f
C≡N	valence	2120 - 2260	F ou m
C=O anhydride	valence	1700 - 1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	valence	1770 - 1820	F
C=O ester	valence	1700 - 1740	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	1650 - 1730	F
		abaissement de 20 à 30 cm <sup>-1</sup>	
		si conjugaison	
C=O acide	valence	1680 - 1710	F
C=C	valence	1625 - 1685	m
C=C aromatique	valence	1450 - 1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1510 - 1580	F ; 2 bandes
		1325 - 1365	
C=N	valence	1600 - 1680	F
N-H amine ou amide	déformation	1560 - 1640	F ou m
C <sub>tét</sub> -H	déformation	1415 - 1470	F
C <sub>tét</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	déformation	1365 - 1385	F ; 2 bandes
C-O	valence	1050 - 1450	F
C-C	valence	1000 - 1250	F
C-F	valence	1000 - 1040	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	déformation	730 - 770	F ; 2 bandes
		690 - 770	
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué	déformation	735 - 770	F
m-disubstitué	déformation	750 - 810	F et m ; 2 bandes
		680 - 725	
p-disubstitué	déformation	800 - 860	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique trisubstitué	déformation	770 - 800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685 - 720	
1,2,4	déformation	860 - 900	F et m ; 2 bandes
		800 - 860	
1,3,5	déformation	810 - 865	F ; 2 bandes
		675 - 730	
C-Cl	valence	700 - 800	F
C-Br	valence	600 - 750	F
C-I	valence	500 - 600	F

F : fort ; m : moyen ; f : faible

Tournez la page S.V.P.

L'estrone est une hormone stéroïde découverte en 1932. Elle maintient des caractères sexuels secondaires chez la femme, provoque une atrophie de l'ovaire et inhibe l'ovulation.



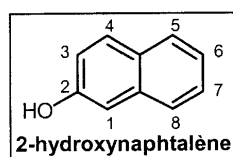
Estrone

Différentes synthèses de cette molécule ont été réalisées dans le but de simplifier la synthèse totale et d'augmenter le rendement global. Ainsi Johnson en 1962, Vollhardt en 1977, Roussel Uclaf, Torgov et Grieco ont présenté différentes voies de synthèse.

Dans un premier temps, on étudiera la synthèse de Johnson puis le début de celle proposée par Roussel Uclaf.

### **Partie C : Synthèse de l'estrone selon Johnson en 1962**

Le 2-hydroxynaphtalène, placé en présence de carbonate de potassium et d'iodométhane, conduit au composé **A** de formule brute  $C_{11}H_{10}O$ .



C1- Quelle est la fonction chimique dans le 2-hydroxynaphtalène ?

C2- Le pKa de cette fonction est de l'ordre de 9 pour le 2-hydroxynaphtalène.

C2.1- Ecrire l'équilibre acido-basique concernant ce pKa.

C2.2- Comparer cette valeur de pKa à celle des fonctions alcool. Justifier la différence observée.

C3- Détailler le mécanisme de formation de **A** et représenter cette molécule.

C4- En absorbant deux équivalents de dihydrogène et en présence de nickel de Raney, **A** est transformé en **B** de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Puis sous l'action de l'oxyde chromique, **B** donne **C** avec apparition d'une fonction carbonyle en position 5.

C4.1- Dessiner les structures semi-développées de **B** et **C**.

C4.2- Ecrire les demi-équations correspondant à la transformation **B** → **C** ainsi que l'équation chimique.

C4.3- A quel type de réaction appartient la transformation **B** → **C** ?

C4.4- Qu'est-ce que le nickel de Raney ? Comment est-il obtenu ?

C4.5- Quel est le rôle de l'étape 2-hydroxynaphtalène → **A** ?

C5- La réaction de l'organomagnésien vinylique CH<sub>2</sub>=CH-Mg-Br sur **C** conduit au composé **D** (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), puis en milieu acide sulfurique concentré à **E** (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O).

C5.1- Ecrire l'équation chimique de la formation de cet organomagnésien.

C5.2- Indiquer les conditions expérimentales.

C5.3- Dessiner le montage d'une synthèse magnésienne. Citer deux moyens différents pour faire démarrer la réaction si cela est nécessaire.

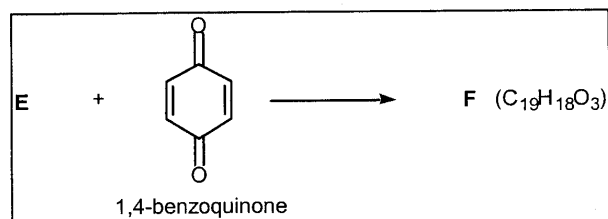
C5.4- Détailler le mécanisme de formation de **D** et représenter **D**.

C5.5- Détailler le mécanisme de formation de **E** et représenter **E**.

C5.6- Justifier la facilité de formation de **E**.

**Tournez la page S.V.P.**

C6- **E** réagit avec la 1,4-benzoquinone dans le toluène à 100°C selon la réaction suivante :



C6.1- Quel est le nom donné à la transformation **E** → **F** ?

C6.2- La molécule **E** présente-t-elle la conformation adéquate pour réagir ? Quel est le nom de cette conformation ?

C6.3- Quel est le mécanisme de cette réaction ?

C6.4- Quelles sont les caractéristiques de ce type de réaction ?

C6.5- Représenter un énantiomère de **F**.

C6.6- Comment peut-on faciliter ce type de réaction dans le cas général ? Justifier.

C7- Dans des conditions expérimentales convenables, une mole de **F** peut être très facilement hydrogénée par une mole de dihydrogène en **G**, en présence de palladium sur carbone. La bande d'absorption infrarouge du carbonyle se déplace de 1640 à 1670 cm<sup>-1</sup>.

C7.1- Quelle est l'origine de ce déplacement en absorption infrarouge ?

C7.2- Dessiner la structure semi-développée de **G**.

C7.3- Détailler le mécanisme d'hydrogénation.

C7.4- Quel type de catalyse utilise-t-on ici ?

C8- Une solution de dibrome dans le toluène se décolore rapidement en présence de **G**, de même qu'une solution aqueuse de permanganate de potassium diluée.

C8.1- Qu'indiquent ces deux réactions ?



C8.2- Détailler le mécanisme de la réaction en présence de dibrome dans le toluène. Quelle est la configuration du produit obtenu ?

C8.3- Quel est le produit obtenu lors de la réaction en présence de permanganate de potassium ? Quelle est la configuration obtenue ?

C9- Dans de l'éthanol, quatre moles de **G** réagissent avec 1 mole de tétrahydruroborate de sodium pour donner le produit **H**.

C9.1- Détailler le mécanisme de l'action du tétrahydruroborate de sodium dans l'éthanol sur **G**.

C9.2- Peut-on utiliser le tétrahydruroaluminat de lithium à la place du tétrahydruroborate de sodium dans ces conditions expérimentales ? Justifier.

C10- En présence de **H**, une solution alcoolique de 2,4-dinitro-phénylhydrazine donne un précipité jaune-orangé.

C10.1- Quelle donnée structurale indique cette réaction ?

C10.2- Dessiner la structure semi-développée de la 2,4-dinitro-phénylhydrazine.

C10.3- Détailler le mécanisme général de ce type de réaction.

C11- En spectroscopie d'absorption infrarouge, la molécule **H** présente trois bandes caractéristiques :

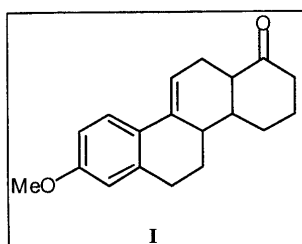
- une bande vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ , large et intense,
- une bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ , fine et intense,
- une bande vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ , d'intensité moyenne.

Quelles sont les origines de ces bandes d'absorption ?

C12- A partir de toutes ces données (questions C9 à C11), dessiner la structure semi-développée de la molécule **H**.

**Tournez la page S.V.P.**

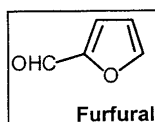
C13- **H** subit une réaction de Wolff-Kishner (transformation du groupe C=O en groupe CH<sub>2</sub>), puis est mis en présence de dichromate de potassium en milieu acide sulfurique et conduit au composé **I**.



C13.1- Quel type de réaction réalise-t-on avec le dichromate de potassium ?

C13.2- Le réactif de Jones aurait-il pu être utilisé ? Justifier.

C14- A une solution de **I** dans l'éthanol en présence d'éthanolate de sodium, est ajoutée goutte-à-goutte, à température ambiante, une solution de furfural. Après chauffage du mélange réactionnel, le produit **J** (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>) est obtenu.



Détailler le mécanisme de formation de **J** à partir de **I** et représenter **J**.

C15- **J** est mis en solution avec de l'iodométhane en présence d'une base forte pour conduire à **K**.

C15.1- A quel type de réaction appartient cette transformation ?

C15.2- Détailler le mécanisme.

C15.3- Dessiner **K**.

C16- On mélange **K** à de l'eau oxygénée et à du tétraoxyde d'osmium, puis on additionne au mélange réactionnel une solution aqueuse de sulfure d'hydrogène (**remarque : seule la fonction créée lors de la question C14 réagit**). La réaction avec l'acide periodique conduit au produit **L** et à un sous-produit.

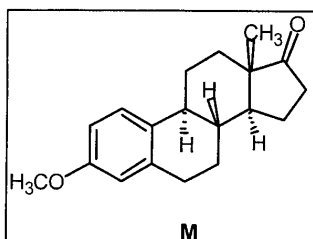
C16.1- Expliciter les différentes réactions en indiquant la ou les structures des produits obtenus.

C16.2- Quel est le sous-produit qui accompagne **L** ?

C16.3- En général, le tétraoxyde d'osmium n'est utilisé qu'en quantité catalytique. Pourquoi ?

C16.4- Quel autre réactif aurait-on pu utiliser et dans quelles conditions expérimentales ?

C17- Après plusieurs traitements sur **L**, on obtient la molécule **M** ci-dessous.



**M** traité en présence d'iodure d'hydrogène conduit à l'estrone.

C17.1- Donner (en justifiant) la configuration du ou des carbone(s) asymétrique(s) de **M**.

C17.2- Détailler le mécanisme de la transformation **M** → estrone.

C17.3- Indiquer le sous-produit de cette réaction.

Tournez la page S.V.P.

### **Partie D : Synthèse de l'estrone selon Roussel Uclaf**

Dans cette partie, sera étudié le début de la synthèse de l'estrone par Roussel Uclaf (légèrement modifiée).

Dans un premier temps, l'acide malonique est mis en présence d'éthanol en milieu acide en chauffant. Le produit obtenu est ajouté à une solution de 3-méthoxybenzaldéhyde en présence d'éthanolate de sodium, ce qui conduit au produit **A'** (C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>). **A'** subit un traitement basique (soude concentrée) puis le pH est ramené à 4 avec une solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L<sup>-1</sup>. Un dégagement gazeux se produit et on obtient **B'**. **B'** réagit en présence de dihydrogène et de platine pour donner **C'**. **C'** est dissous dans du tétrahydrofurane en présence de tétrahydroaluminat de lithium, puis on rajoute goutte-à-goutte au mélange réactionnel de l'eau. La molécule **D'** est ainsi synthétisée. Sous l'action de PBr<sub>3</sub>, **D'** se transforme en **E'** (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrO).

D1- Dessiner l'acide malonique. Donner le nom de ce composé en nomenclature systématique.

D2- Détailler le mécanisme de formation de **A'** à partir de l'acide malonique.

D3- Le spectre RMN du proton du 3-méthoxybenzaldéhyde dans le chloroforme deutérié est donné en annexe 1. Identifier les protons correspondant aux différents signaux. Justifier la multiplicité et l'intégration de chaque signal, ainsi que les valeurs des déplacements chimiques observées par rapport aux valeurs attendues.

D4- Détailler le mécanisme de formation de **B'** à partir de **A'**.

D5- Quel est le dégagement gazeux observé lors de la synthèse de **B'** ?

D6- Serait-il possible de remplacer l'éthanolate de sodium dans l'éthanol par du méthanolate de sodium dans le méthanol ? Justifier.

D7- Le spectre RMN du proton de **B'** dans le chloroforme deutérié est donné en annexe 2. Identifier les protons correspondant aux différents

signaux. Justifier la multiplicité et l'intégration de chaque signal, ainsi que les valeurs des déplacements chimiques observées par rapport aux valeurs attendues.

D8- Dessiner la structure semi-développée des composés **A'**, **B'**, **C'**, **D'** et **E'**.

En présence d'acétylure de sodium, **E'** se transforme en **F'**. Le produit **F'** réagit en présence d'une base sur le produit de réaction de la diéthylamine sur le formaldéhyde. Ceci aboutit à la molécule **G'** (C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NO). L'hydratation de **G'** se fait en présence de sulfate de mercure (II) dans l'eau, mole à mole. Deux produits **H'**<sub>1</sub> et **H'**<sub>2</sub> sont susceptibles d'être synthétisés.

D9- Détailler le mécanisme de **E'** → **F'**.

D10- De quel type de réaction s'agit-il ?

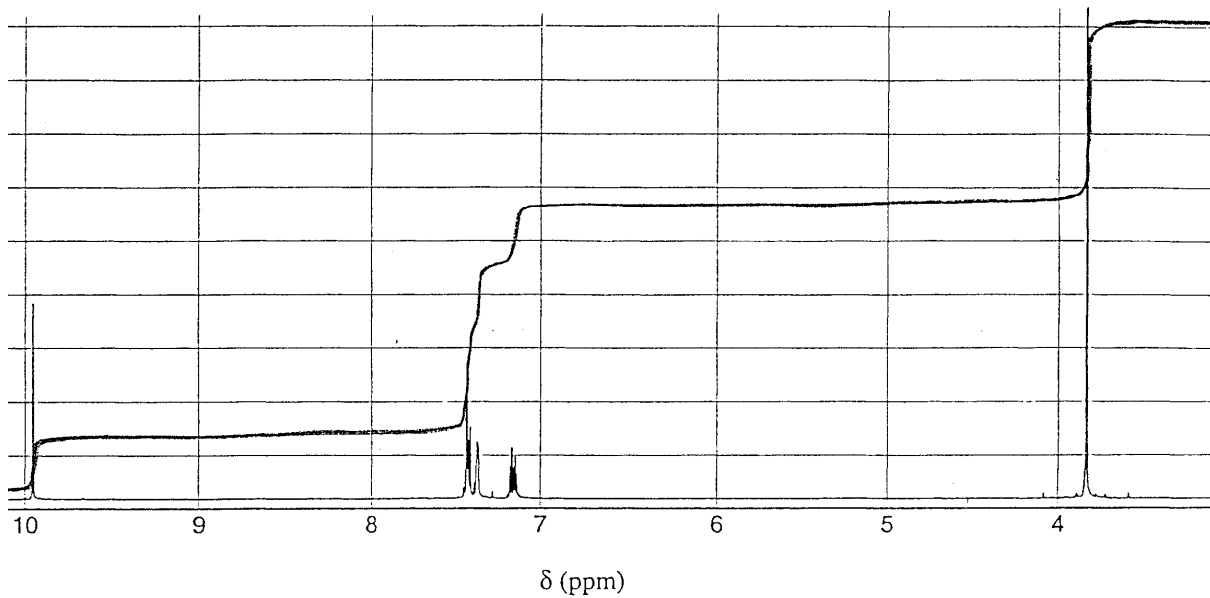
D11- Dessiner le profil énergétique associé à cette réaction.

D12- Détailler le mécanisme de formation de **G'**.

D13- Dessiner la structure semi-développée des composés **F'**, **G'**, **H'**<sub>1</sub> et **H'**<sub>2</sub>.

**ANNEXE 1**

Spectre RMN du proton du 3-méthoxybenzaldéhyde dans le chloroforme deutérié.

**ANNEXE 2**

Spectre RMN du proton de **B'** dans le chloroforme deutérié.

