

SESSION 2008

---

**Filière PC (groupe PC)**

Épreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

---

**Filières MP et PC (groupe I)**

Épreuve optionnelle commune aux ENS de Paris et Lyon

---

**CHIMIE**

---

Durée : 5 heures

---

- ▶ Le sujet est composé :
  - d'un problème de **Physico-Chimie** (partie **I**, sous-parties 1, 2, 3 et 4) traitant du potentiel chimique et de son calcul en fonction des espèces et des milieux étudiés
  - d'un problème de **Chimie Organique** (partie **II**, sous-parties 5, 6,7 et 8) s'intéressant à différents types de réactions péricycliques.
- ▶ Les parties **I** et **II** sont indépendantes.
- ▶ Il est rappelé aux candidats que **toutes les réponses doivent être justifiées.**
- ▶ **L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.**
- ▶ Le candidat trouvera les grandeurs et formules utiles pour cette épreuve dans les annexes A et B.

## Première partie

# Thermodynamique : Le Potentiel Chimique

*Les différentes sous-parties de ce problème constituent une progression de complexité croissante. Il est conseillé de les traiter dans l'ordre afin de pouvoir utiliser les résultats déjà établis.*

## 1 Préambule

Soit un système thermodynamique  $\Omega$  dépendant de la température  $T$ , de la pression  $P$  et de la quantité de matière de ses  $N$  composants  $n_1, \dots, n_N$ . On définit l'enthalpie libre de  $\Omega$  comme  $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$ , et on suppose que  $G$  est au moins deux fois dérivable sur l'ensemble des températures, pressions et compositions de  $\Omega$ .

**1.1:** Exprimer la différentielle totale de  $G$ .

**1.2:** En déduire l'expression du potentiel chimique  $\mu_i$  du composant  $i$ , puis de l'entropie  $S$  et du volume  $V$  du système  $\Omega$ .

**1.3:** Démontrer la relation de Gibbs-Duhem sachant que :

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

**1.4:** Que devient la relation précédente à  $T$  et  $P$  constants ? On donnera le résultat en fonction des fractions molaires  $x_i$ .

**1.5:** Exprimer en le justifiant  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$  en fonction du volume molaire partiel du composant  $i$  noté  $V_{m,i}$ .

## 2 Phase gazeuse

Dans cette partie, on étudie le potentiel chimique d'un gaz.

### 2.1 Le Gaz Parfait

**2.1.1:** Donner l'équation d'état du Gaz Parfait. On utilisera le volume molaire partiel  $V_m$  du gaz.

**2.1.2:** Montrer que le potentiel chimique du gaz parfait peut s'écrire sous la forme :

$$\mu(T, P) = \mu_0(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

où on précisera le nom et le sens de  $\mu_0(T)$  sachant que  $P_0 = 1$  bar.

**2.1.3:** Démontrer que le potentiel chimique d'un Gaz Parfait contenu dans un récipient fermé ne dépend que de la température.

**2.1.4:** Justifier physiquement le résultat précédent.

### 2.2 Le Gaz Réel

#### Fugacité

On définit la fugacité  $f$  d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif  $\Psi$  par la pression de ce gaz :

$$f = \Psi P$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression  $P$ .

**2.2.1:** Comment peut-on appeler  $\Psi$  et expliquer son origine physique ? Dans quel(s) cas  $\Psi \rightarrow 1$  ?

**2.2.2:** Que représente  $\mu_0(T)$  pour un gaz réel ?

Soit  $Z = \frac{PV_m}{RT}$  le facteur de compression d'un gaz.

**2.2.3:** Calculer  $Z$  pour un gaz parfait.

2.2.4: Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln \Psi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$$

2.2.5: Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein du gaz quand  $Z < 1$  ? Justifier. Vérifier la cohérence de la réponse si  $Z > 1$ .

### Modèle de Van der Waals

On rappelle l'équation d'état du Gaz de Van Der Waals :

$$\left( P + \frac{A}{V_m^2} \right) (V_m - B) = RT$$

2.2.6: Que représentent  $A$  et  $B$  ? Expliquer qualitativement leur origine physique.

2.2.7: On suppose qu'on néglige les interactions *attractives* au sein du Gaz Réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité  $f$  en fonction de  $P$  et  $T$ .

2.2.8: On suppose qu'on néglige les interactions *répulsives* au sein du Gaz Réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité  $f$  en fonction de  $P$  et  $T$ . On supposera  $\frac{AP}{(RT)^2} \ll 1$ .

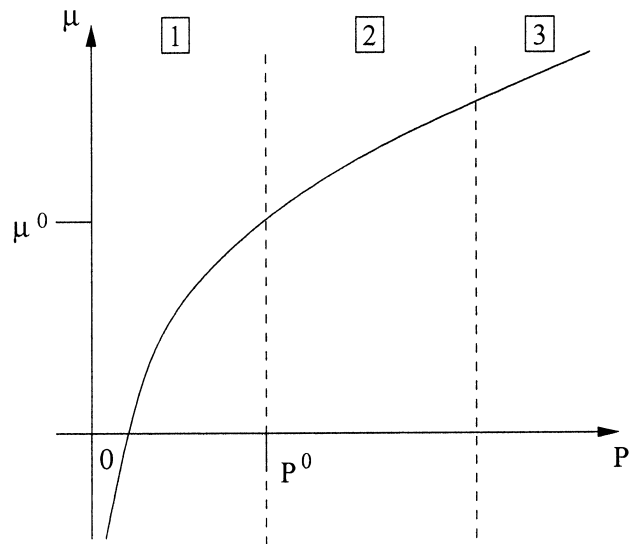
On rappelle que  $\sqrt{1+x} \underset{x \rightarrow 0}{\approx} 1 + \frac{1}{2}x$ .

On donne, sous  $P = 10$  atm et  $27^\circ\text{C}$ , pour l'Argon  $A_{Ar} = 1,80$  atm.L<sup>2</sup>.mol<sup>-2</sup> et  $B_{Ar} = 3,00 \cdot 10^{-2}$  L.mol<sup>-1</sup>.

2.2.9: Calculer  $\Psi$  en négligeant les interactions *attractives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en  $B$ .

2.2.10: Calculer  $\Psi$  en négligeant les interactions *répulsives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en  $A$ .

**2.2.11:** On donne le potentiel chimique du gaz parfait sur le graphe suivant, pour une température  $T$  fixée :



Reporter ce graphe en représentant l'allure de  $\mu$  en fonction de  $P$  pour un gaz de Van Der Waals à cette même température. On justifiera cette allure pour les zones **1**, **2** et **3**.

### 3 Phase Condensée

Une phase condensée (solution liquide ou solution solide) n'existe que par la présence d'interactions entre les molécules qui la forment. Le calcul exact du potentiel chimique des constituants est donc généralement impossible et nécessite différentes approximations.

#### 3.1 Mélange de corps purs

On note  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$ . On suppose que le potentiel chimique de ce constituant peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

où  $\gamma_i$  est son *coefficient d'activité*.

**3.1.1:** Exprimer  $\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$  en fonction de  $\mu_i^0(T)$  et du volume molaire  $V_{m,i}$ .

**3.1.2:** En supposant que le volume molaire d'un constituant en phase condensée varie peu avec la température et la pression, estimer la variation de potentiel chimique de l'eau à 27°C passant de 1 bar à 10 bars (on considérera que le volume molaire de l'eau est constant).

**3.1.3:** Comparer cette variation à la différence de potentiel chimique causée par un mélange dont la fraction molaire d'eau passe de 1 à 0,9. Commenter (on supposera  $\gamma_{\text{eau}} = 1$  et que l'application numérique se limite au premier ordre non nul).

#### 3.2 États de référence

Le potentiel chimique d'un constituant est donc déterminé par le choix de  $\mu_i^0(T)$  et par le calcul du coefficient d'activité  $\gamma_i$ . On utilise les conventions suivantes.

▷ Pour un *État de Référence Corps Pur* (ERCP), on suppose que le potentiel chimique est "idéal" lorsque la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 1.

**3.2.1:** Écrire  $\mu_i(T, x_i)$  en fonction du potentiel chimique standard en ERCP  $\mu_i^{0*}(T)$  et du coefficient d'activité en ERCP  $\gamma_i^*$ . On négligera les variations dues à la pression.

**3.2.2:** Quels sont le nom et le sens de  $\mu_i^{0*}(T)$ ? De quelle information dispose-t-on sur  $\gamma_i^*$ ?

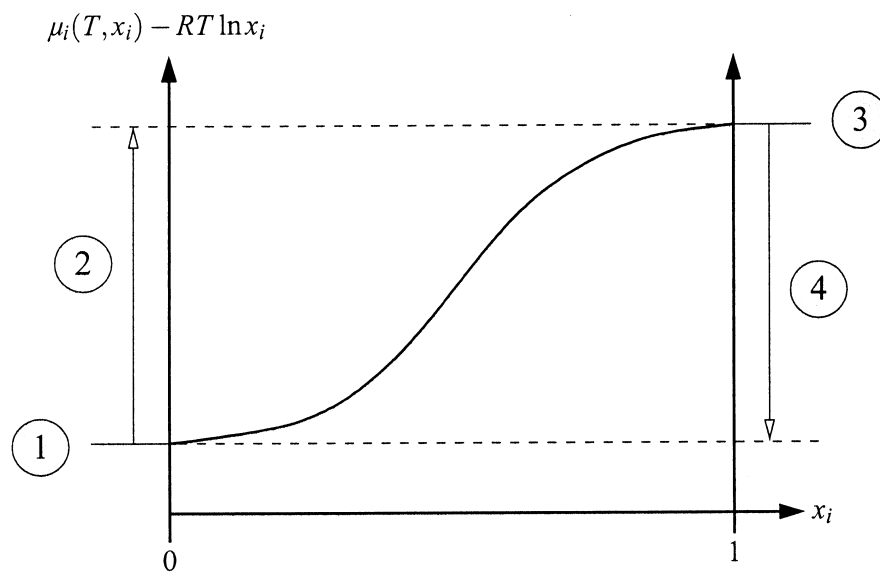
▷ Pour un *État de Référence Infiniment Dilué* (ERID), on suppose que le potentiel chimique est "idéal" lorsque la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 0.

**3.2.3:** Écrire  $\mu_i(T, x_i)$  en fonction du potentiel chimique standard en ERID  $\mu_i^{0\infty}(T)$  et du coefficient d'activité en ERID  $\gamma_i^\infty$ . On négligera les variations dues à la pression.

**3.2.4:** Quel sont le nom et le sens  $\mu_i^{0\infty}(T)$ ? De quelle information dispose-t-on sur  $\gamma_i^\infty$ ?

**3.2.5:** Donner les valeurs

- ▷ des ordonnées **1** et **3**
- ▷ des différences **2** (en fonction de  $\gamma_i^\infty$ ) et **4** (en fonction de  $\gamma_i^0$ ) indiquées sur le graphe ci-dessous.



### 3.3 Solutions Régulières

On considère un mélange binaire de benzène (composé 1, coefficient d'activité  $\gamma_1$ ) et de tétrachlorure de carbone (composé 2, coefficient d'activité  $\gamma_2$ ). On travaille ici à température et pression constantes.

**3.3.1:** Justifier que ces deux molécules peuvent se mélanger en toutes proportions dans l'état liquide.

**3.3.2:** En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, expliciter la relation différentielle entre  $\ln \gamma_1$ ,  $\ln \gamma_2$  et  $x_2$  la fraction molaire de  $CCl_4$ .

**3.3.3:** Le coefficient d'activité du benzène suit approximativement la relation :

$$\ln \gamma_1 = 0,13x_2^2$$

Quel est l'état de référence choisi dans ce cas pour le benzène ?

**3.3.4:** Exprimer  $\gamma_2$  pour  $CCl_4$  pris dans le même état de référence, en fonction de  $x_2$  puis en fonction de  $x_1$ .

**3.3.5:** Exprimer  $\gamma_2'$  pour  $CCl_4$  pris dans l'autre état de référence, en fonction de  $x_2$  puis en fonction de  $x_1$ .

**3.3.6:** Calculer au premier ordre en  $x_2$  les valeurs de  $\gamma_2$  et  $\gamma_2'$  pour  $CCl_4$  infiniment dilué dans le benzène. Commenter.



### 3.4 Pression Osmotique

Soit un solvant (composant 1) et un *soluté* (composant 2) définis par  $x_2 \ll x_1$  et  $x_1 \simeq 1$ . Par la suite, on prendra le solvant en ERCP (État de Référence Corps Pur) et le soluté en ERID (État de Référence Infiniment Dilué) pour l'écriture des potentiels standard. La pression standard sera prise à  $P_0 = 1 \text{ atm}$  et la température sera considérée comme constante et égale à 300K. On réalise le montage des figures F1 et F2. Les compartiments gauche et droite sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant, et les pistons de chaque compartiment permettent d'y imposer la pression voulue.

▷ État Initial : les pistons fixent initialement la pression  $P_0$  dans chacun des compartiments.

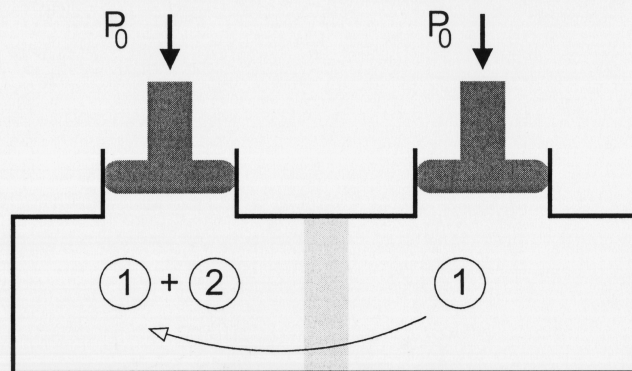


Figure F1 : Système initial hors équilibre

3.4.1: Expliquer pourquoi le système n'est pas à l'équilibre et justifier que les molécules de solvant passent de droite à gauche.

▷ État Final : pour s'opposer à la montée du liquide, on applique une surpression  $\Pi$  au compartiment de gauche.  $\Pi$  est appelée la *pression osmotique*.

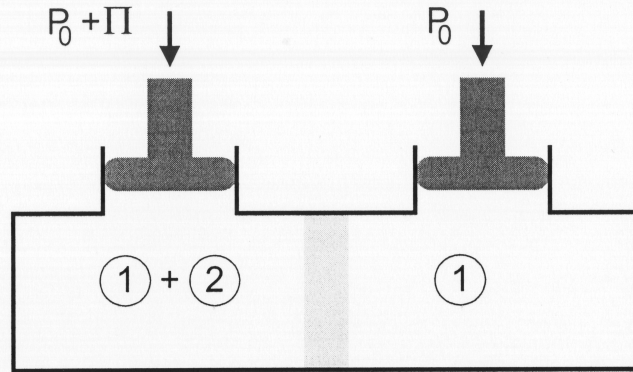


Figure F2 : Système final en équilibre

**3.4.2:** Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $x_2$  et de  $V_{m,1}$ , le volume molaire du solvant, en supposant que  $\Pi \ll P_0$ .

**3.4.3:** Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $C_2$ , la concentration en soluté dans le compartiment gauche.

**3.4.4:** Les mesures expérimentales montrent que  $\Pi = \Phi RT C_2$ . Quelle est la signification physique du *coefficient osmotique*  $\Phi$  ?

**3.4.5:** Démontrer que  $\mu_1 = \mu_1^0 - RT V_{m,1} C_2 \Phi$ .

**3.4.6:** Montrer que dans ce cas, le coefficient d'activité du soluté  $\gamma_2^\infty$  peut se calculer comme :

$$\ln \gamma_2^\infty = \Phi - 1 + \int_0^{C_2} \frac{\Phi - 1}{C} dC$$

On écrira la relation de Gibbs-Duhem avec  $x_1 \simeq 1$ .

## 4 Gaz de Soluté de MacMillan-Mayer

Ce modèle a été développé dans les années 1940 par MacMillan et Mayer dans le cadre de la mécanique statistique décrivant les interactions entre un soluté et un solvant comme dans la partie précédente. Le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique s'effectue en considérant qu'un soluté n'est que la perturbation d'un solvant moyen. Grossièrement, cela revient à dire que les molécules de soluté existent dans un solvant uniforme au même titre que des molécules de gaz existent au sein du vide. En quelque sorte, on ignore "explicitement" l'espèce majoritaire, mais on tient compte "implicitement" de son effet par le calcul de potentiels d'interaction effectifs entre molécules de soluté.

Si  $C$  est la concentration molaire du soluté, le coefficient osmotique du solvant est, d'après la partie précédente :

$$\Phi = \frac{\Pi}{RT C}$$

Néanmoins, dans une approche microscopique, on exprime ce coefficient en fonction de  $\rho$ , la *concentration particulaire*, et  $\beta = \frac{1}{kT}$  où  $k$  est la constante de Boltzmann, ce qui donne :

$$\Phi = \frac{\beta \Pi}{\rho}$$

La théorie de MacMillan-Mayer permet d'exprimer  $\Phi$  en fonction du potentiel d'interaction  $V$  entre particules de soluté *si celui-ci ne dépend que de la distance entre DEUX particules de soluté*. La mécanique statistique fournit le résultat suivant :

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{6} \int_0^{+\infty} g(r) \frac{\partial(\beta V(r))}{\partial r} 4\pi r^3 dr$$

où  $g(r)$  est la *densité de paires*. On utilisera ici

$$g(r) = e^{-\beta V(r)}$$

Dans ces conditions, l'équation d'état microscopique de Van Der Waals s'écrit :

$$(\Pi + a\rho^2) \left( \frac{1}{\rho} - b \right) = kT$$

en supposant que la pression de ce gaz de soluté est la pression osmotique  $\Pi$  au sein du liquide.

## 4.1 Sphères Dures (SD)

On suppose que les particules de soluté sont assimilables à des sphères dures de rayon  $\sigma$ . On note  $V_{SD}(r)$ , le potentiel d'interaction de ce système tel que :

$$V_{SD}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases}$$

4.1.1: Représenter  $V_{SD}(r)$ .

4.1.2: Justifier la plausibilité de ce modèle en indiquant ses origines physiques.

4.1.3: On donne la fonction de Heaviside  $\mathcal{H}(u)$  définie comme

$$\mathcal{H}(u) = \begin{cases} 0 & \text{si } u < 0 \\ 1 & \text{si } u \geq 0 \end{cases}$$

En utilisant la valeur de  $g(r)$  donnée dans l'énoncé, reformuler l'expression intégrale de  $\Phi$  en fonction de la dérivée de  $\mathcal{H}(x - \sigma)$ .

4.1.4: Exprimer  $\Phi$  en fonction de  $\rho$  et  $\sigma$ .

On rappelle que

▷  $\mathcal{H}'(u) = \delta(u)$  est la distribution de Dirac

▷ et pour  $u_0 > 0$

$$\int_0^{+\infty} f(u)\delta(u - u_0)du = f(u_0)$$

4.1.5: Exprimer  $\Phi$  pour un gaz de Van der Waals **sans interactions attractives**. En déduire le coefficient  $b$  du gaz de Van der Waals en fonction de  $\sigma$ .

On rappelle que  $1/(1-x) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} 1+x$ .

4.1.6: Sous forme microscopique, la relation trouvée à la fin de la partie 3.4 s'écrit maintenant :

$$\ln \gamma = \Phi - 1 + \int_0^\rho \frac{\Phi - 1}{\rho} d\rho$$

Exprimer le coefficient d'activité du soluté  $\gamma$  en fonction de  $\sigma$  et  $\rho$ .

4.1.7: Que se passe-t-il quand  $\sigma \rightarrow 0$  ?

## 4.2 Sphères Collantes (SC)

Le potentiel d'interaction  $V_{SC}(r)$  se décompose en deux termes :

- une partie répulsive  $V_R(r)$  égale au potentiel des Sphères Dures
- une partie attractive donnée par :

$$V_A(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{si } r \leq \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 & \text{si } r > \sigma \end{cases}$$

**4.2.1:** Représenter  $V_{SC}(r) = V_R(r) + V_A(r)$  pour  $r$  variant de 0 à  $5\sigma$ .

**4.2.2:** Calculer  $\Phi$ . On effectuera ce calcul en hypothèse de champ moyen, ce qui revient à poser  $g(r) = 1$  dans l'équation intégrale définissant  $\Phi$ .

**4.2.3:** Pour un gaz de Van der Waals, exprimer  $\Phi$  en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $\rho$  (on supposera que  $b \ll 1/\rho$ ).

**4.2.4:** Identifier  $a$  et  $b$  de l'expression précédente en fonction de  $\sigma$ ,  $\beta$  et  $\varepsilon$ . Commenter leurs variations en fonction de  $\varepsilon$ .

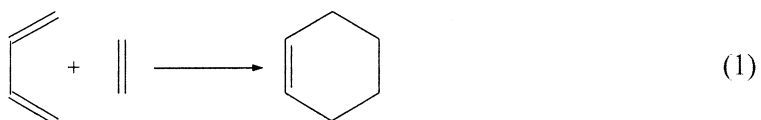
## Deuxième partie

# Chimie Organique : Réactions de Diels-Alder

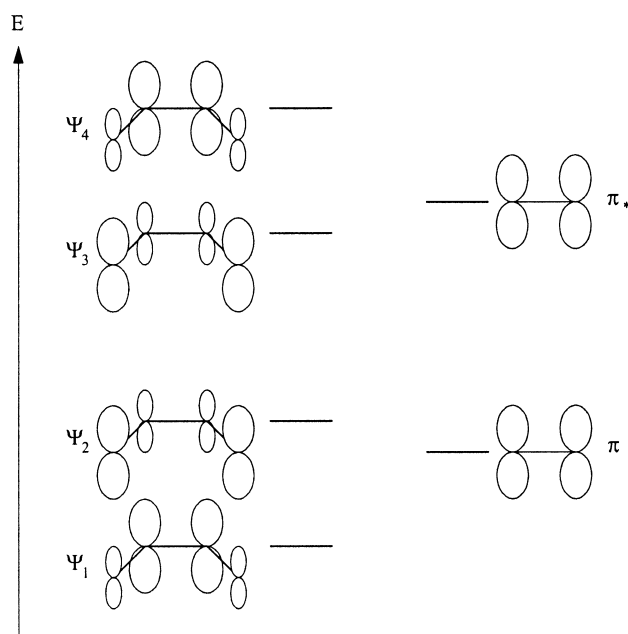
Les différentes sous-parties de ce problème constituent une progression de complexité croissante. Il est conseillé de les traiter dans l'ordre afin de pouvoir utiliser les résultats déjà établis. Les formules de Lewis sont exigées dans l'écriture des mécanismes.

## 5 Diènes/Diènophiles

On considère la réaction du buta-1,3-diène sur l'éthène impliquant le système  $\pi$  de ces molécules.



**5.1:** Reporter le diagramme d'orbitales moléculaires suivant et le compléter avec le signe des fonctions d'onde et le remplissage électronique. Commenter les éléments de symétrie de ces orbitales (obtenues par la méthode de Hückel simple).



**5.2:** Définir les orbitales frontières.

**5.3:** Donner les conditions générales favorisant la combinaison d'orbitales moléculaires.

**5.4:** Pourquoi n'observe-t-on pas d'interaction entre les plus hautes orbitales occupées ?

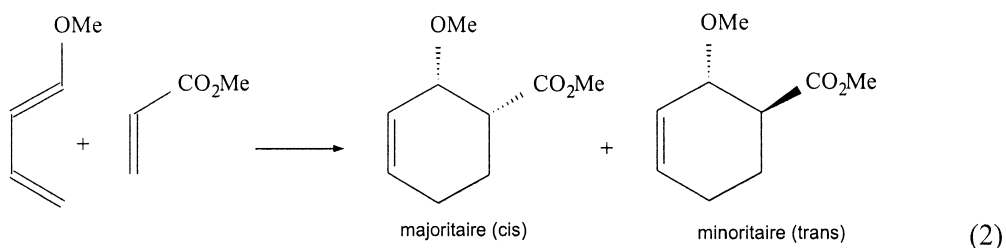
**5.5:** Donner la représentation usuelle du mécanisme (formalisme des flèches) pour la réaction (1).

**5.6:** Indiquer sur un diagramme d'orbitales les échanges électroniques entre orbitales frontières et critiquer la représentation formelle de la question précédente en terme de doublets électroniques.

*Par la suite, on ne s'intéressera qu'aux interactions entre orbitales frontières.*

## 6 Effets des substituants sur la réaction de Diels-Alder

On modifie maintenant le butadiène en le substituant par un groupe *donneur* méthoxy (MeO–), et on modifie également l'éthène en lui substituant un groupe *accepteur* méthylester (–CO<sub>2</sub>Me). La réaction de Diels-Alder devient alors :



On appelle :

- ▷ (*cis*) l'isomère dont les groupes accepteurs et donneurs se retrouvent du même côté par rapport au plan du diène initial
- ▷ (*trans*) l'isomère dont les groupes accepteurs et donneurs se retrouvent des deux côtés du plan du diène initial.

### 6.1 Régiosélectivité

#### Notations

Les calculs des orbitales moléculaires par la méthode de Hückel fournissent les résultats qui seront indiqués dans des tables. Les paramètres utilisés sont :

$$\begin{aligned}\alpha &= \text{énergie coulombienne} \quad (\alpha < 0) \\ \beta &= \text{énergie de résonance} \quad (\beta < 0)\end{aligned}$$

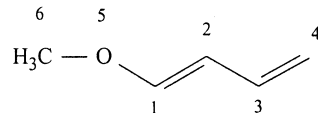
Les tables fournissent classiquement pour chaque orbitale moléculaire :

- ▷ son nom
- ▷ son énergie
- ▷ les coefficients des orbitales de base.



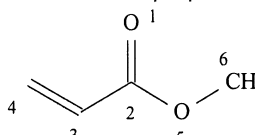
## Étude des Orbitales Frontières

Orbitales Moléculaires du 1-méthoxybutadiène



Orbitale	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\Delta_4$	$\Delta_5$	$\Delta_6$
Énergie	$\alpha + 2,718\beta$	$\alpha + 1,750\beta$	$\alpha + 1,425\beta$	$\alpha + 0,465\beta$	$\alpha - 0,711\beta$	$\alpha - 1,646\beta$
C(1)	0,26	0,37	0,02	0,50	0,61	0,41
C(2)	0,12	0,41	0,39	0,47	-0,29	-0,69
C(3)	0,05	0,35	0,54	-0,28	-0,41	0,58
C(4)	0,02	0,20	0,38	-0,60	0,58	-0,35
O(5)	0,75	0,30	-0,46	-0,30	-0,19	-0,09
CH <sub>3</sub> (6)	0,59	-0,66	0,45	0,11	0,04	0,01

Orbitales Moléculaires du propénoate de méthyle



Orbitale	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$
Énergie	$\alpha + 2,767\beta$	$\alpha + 1,930\beta$	$\alpha + 1,336\beta$	$\alpha + 1,000\beta$	$\alpha - 0,436\beta$	$\alpha - 1,597\beta$
O(1)	0,19	0,48	0,45	0,58	0,38	0,24
C(2)	0,33	0,45	0,15	0,00	-0,54	-0,61
C(3)	0,14	0,32	0,26	-0,58	-0,29	0,63
C(4)	0,05	0,17	0,19	-0,58	0,67	-0,39
O(5)	0,74	0,08	-0,63	0,00	0,19	0,14
CH <sub>3</sub> (6)	0,54	-0,65	0,53	0,00	-0,04	-0,02

**6.1.1:** En utilisant les tables ci-dessus, identifier les orbitales frontières mises en jeu dans la réaction (2). Représenter ces orbitales sur un diagramme. On rappelle qu'un groupe méthyle apporte ici 2 électrons au système  $\Pi$  de la molécule.

**6.1.2:** Justifier alors la régiosélectivité observée.

**6.1.3:** La réaction de Diels-Alder (2) sur ces composés est-elle plus favorable que la réaction (1)? Justifier.

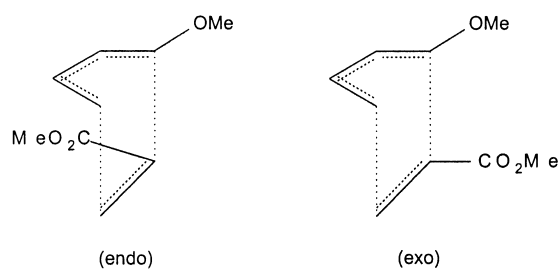
De plus, la réaction du 1-méthoxybutadiène sur lui-même est *a priori* possible.

**6.1.4:** Donner la structure de tous les produits possibles. (On ne représentera que les régioisomères en précisant le nombre de stéréoisomères possibles pour chacun).

**6.1.5:** Expliquer pour quelles raisons cette réaction n'est pas observée.

## 6.2 Stéréosélectivité

La figure suivante représente les deux états de transition possibles pour la réaction (2).



**6.2.1:** Woodward a montré que les interactions orbitales secondaires entre d'une part les C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> du diène et d'autre part les substituants du diénophile sont fortement stabilisantes. En déduire quel état de transition parmi ceux proposés permet d'obtenir le produit de la réaction 2.

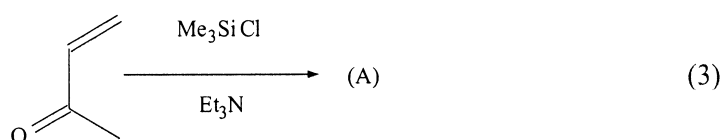
**Pour la suite, on gardera bien à l'esprit le lien entre la nature de l'état de transition et la stéréosélectivité observée.**

## 7 Utilisation des dérivés du silicium

7.1: On donne les enthalpies de formation standard :

Liaison	$H_f^0$
Si – C	$-451,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Si – O	$-799,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On effectue alors la réaction suivante :



Donner la structure du produit (A) obtenu. Détailler le mécanisme. Préciser le rôle de la triéthylamine  $\text{Et}_3\text{N}$ .

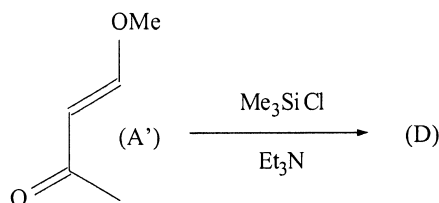
7.2: Une fois formé, le diène peut réagir sur la buténone par simple chauffage suivant une réaction de Diels-Alder. Donner la structure du composé silylé (B) obtenu. Justifier la régiosélectivité à l'aide de charges partielles.

7.3: L'hydrolyse en milieu acide de (B) conduit à une cyclohexanone substituée (C). Donner son mécanisme d'obtention et sa structure.

## 8 Diène de Danishefsky

### 8.1 Synthèse et réactivité

Le diène de Danishefsky (D) est obtenu par action du triméthylchlorosilane sur (A') en présence de triéthylamine.



**8.1.1:** Donner la structure de (D).

**8.1.2:** Le chauffage de (D) en présence de l'anhydride maléique (anhydride de l'acide Z-butènedioïque) conduit à deux produits de cycloaddition (E) et (E'). Représenter les structures des états de transition de cette réaction.

**8.1.3:** Donner la structure des produits silylés (E) et (E'). On insistera sur leur stéréochimie.

**8.1.4:** L'hydrolyse totale de (E) et (E') en milieu acide libre, entre autre, une molécule de méthanol. La spectroscopie infrarouge des produits (F) et (F') révèle la présence d'une fonction carbonyle conjuguée. Proposer un mécanisme de l'hydrolyse et donner la structure des produits (F) et (F') obtenus. On insistera sur leur stéréochimie.

## 8.2 Hétéro Diels-Alder

Un autre intérêt du diène de Danishefsky est qu'il est suffisamment réactif pour s'additionner sur un aldéhyde activé par un acide de Lewis.

Orbitales Moléculaires du méthanal

Orbitale	$\Pi_1$	$\Pi_2$
Énergie	$\alpha + 1,618\beta$	$\alpha - 0,618\beta$
O(1)	0,85	-0,53
C(2)	0,53	0,85

Orbitales Moléculaires du méthanal activé

Orbitale	$\Pi'_1$	$\Pi'_2$
Énergie	$\alpha + 2,851\beta$	$\alpha - 0,351\beta$
O(1)	0,94	-0,33
C(2)	0,33	0,94

**8.2.1:** Comparer sur un diagramme les orbitales frontières du système  $\pi$  du méthanal et du méthanal activé. Commenter et justifier l'évolution des énergies des orbitales moléculaires et des coefficients des orbitales atomiques.

**8.2.2:** On fera l'hypothèse que les OF du diène (D) sont identiques d'un point de vue qualitatif à celles du diène substitué (A) examiné précédemment. Donner la structure du produit (G) obtenu par cycloaddition de (D) sur le méthanal en justifiant la régiosélectivité observée.

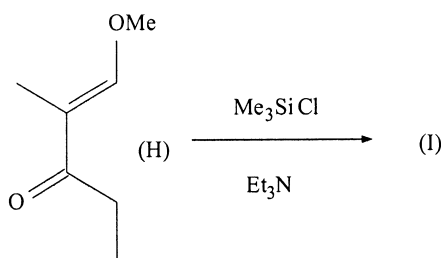
**8.2.3:** Donner la structure de la dihydropyrone de formule brute  $C_5H_6O_2$  obtenue par hydrolyse de (G) en milieu acide.

### 8.3 Stéréosélectivité

Pour un aldéhyde RCHO différent du méthanal (non symétrique), on observe une stéréosélectivité induite par l'acide de Lewis. En effet, on obtient une stéréosélectivité très élevée pour cette réaction même avec des aldéhydes aliphatiques (exemple : éthanal, R = CH<sub>3</sub>) alors que Woodward convient que dans ce cas les interactions orbitales secondaires ne suffisent pas à l'expliquer. On fait donc l'hypothèse que les facteurs stériques, induits par l'acide de Lewis, deviennent alors prépondérants.

**8.3.1:** Pour l'éthanal, l'acide de Lewis ZnCl<sub>2</sub> peut se chélater de deux manières différentes. Représenter ces isomères que l'on nommera Z ou E selon la chélation. Quel est le plus stable ? Justifier.

**8.3.2:** On fait réagir (H) avec du chlorure de triméthylsilane pour obtenir un analogue (I) du diène de Danishevsky. Donner sa structure.

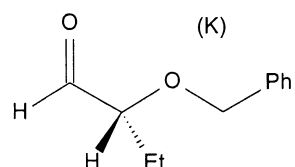


**8.3.3:** On fait réagir (I) sur l'éthanal en présence de ZnCl<sub>2</sub>. On obtient les produits (J) et (J') de type (*cis*). Écrire leur structure en insistant sur leur stéréochimie.

**8.3.4:** Donner la structure détaillée de l'état de transition menant à (J) ou (J') qui tient compte de la gêne stérique causée par la présence de l'acide de Lewis. Cet état de transition est-il qualifié de endo ou exo ?

## 8.4 Inversion de stéréosélectivité

L'introduction d'un groupe alkoxy en  $\alpha$  de l'aldéhyde conduit à une inversion de la stéréosélectivité de cette réaction que nous nous proposons d'expliquer. On considère l' $\alpha$ -alkoxyaldéhyde (K) suivant, que l'on met en présence de l'acide de Lewis  $\text{MgBr}_2$ .



- 8.4.1:** Combien de lacune(s) électronique(s) présente  $\text{MgBr}_2$  ? Justifier et donner sa formule de Lewis.
- 8.4.2:** Représenter l'espèce issue de la chélation de (K) avec  $\text{MgBr}_2$  (chélation à 5 centres).
- 8.4.3:** On fait réagir (I) sur (K) en présence de  $\text{MgBr}_2$ . On obtient les produits (L) et (L') de type (*trans*). Écrire leur structure en insistant sur leur stéréochimie.
- 8.4.4:** Donner la structure détaillée de l'état de transition menant à (L) qui tient compte de la gêne stérique due à la présence de l'acide de Lewis. Cet état de transition est-il qualifié de endo ou exo ?
- 8.4.5:** On hydrolyse totalement (L) et (L') en milieu acide. Donner la structure des dihydropyrones (M) et (M') obtenues. Ces composés servent de précurseurs dans la synthèse de molécules de la famille des brévicomines. La déhydrobrévicomine est un stimulant de l'agressivité chez la souris mâle, et l'exo-brévicomine est une phéromone produite par certains scarabées.

– Fin de l'épreuve –

## Troisième partie

# Annexe

### A Valeurs Numériques Approximatives

Nom	Symbole	Valeur
Constante des Gaz Parfait	R	10 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Température de solidification de l'eau sous 1 bar	T <sub>0</sub>	273 K
Pression Atmosphérique	P <sub>atm</sub>	1000 hPa
Masse molaire de l'hydrogène	M <sub>H</sub>	1 g.mol <sup>-1</sup>
Masse molaire de l'oxygène	M <sub>O</sub>	16 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique de l'eau (25°C, 1 bar)	ρ <sub>eau</sub>	1 kg.L <sup>-1</sup>

### B Développements Limités Usuels

$$e^x = 1 + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{n+1} x^n}{n}$$