

A 98 Chimie PC

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 1998

CHIMIE

Filière : PC

(Durée de l'épreuve : 4 heures)

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :
CHIMIE 98 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculette est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte onze pages.

L'épreuve est constituée de deux parties A et B indépendantes portant chacune sur un thème différent.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition que ces remarques s'inscrivent dans le cadre du programme du concours et du problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé. A titre indicatif, la partie A représentera 60% des points environ.
- Le candidat devra indiquer clairement la numérotation de la question à laquelle il s'efforce de répondre.
- Si au cours de l'épreuve le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

| |
|---|
| Partie A - CHIMIE GENERALE : QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DU CHROME |
|---|

Le chrome est un élément essentiel de la métallurgie moderne. Son nom, proposé par Vauquelin qui avait isolé ce métal en 1798, vient d'un mot grec signifiant « couleur », car des colorations vives et variées sont observées dans les nombreux dérivés étudiés. Goldschmidt en 1898, découvrit l'aluminothermie qui, seule, permettait de préparer de grandes quantités de chrome pur. Nous proposons de saluer ce double centenaire en 1998, en étudiant quelques propriétés chimiques de l'élément chrome et de ses principaux composés, largement utilisés dans la vie courante. Certains dérivés, tel Cr₂O₃ vert sont employés comme pigments dans les peintures. Par chromage, on recouvre pour les protéger le cuivre, le fer, des aciers. Les aciers à forte teneur en chrome (18%) sont inoxydables. Certains alliages permettent de réaliser des aimants permanents, des résistances chauffantes, des couples thermoélectriques.

A I. Le chrome et ses oxydes

Données : Pression de référence : P° = 10⁵ Pa soit P° = 1 bar

Tableau 1 : propriétés physiques de quelques corps purs

| Nom | Formule | Température de fusion (°C) | Température d'ébullition (°C) |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Aluminium | Al | 660 | 2520 |
| Alumine | Al ₂ O ₃ | 2050 | 2980 |
| Chrome | Cr | 1910 | 2670 |
| Oxyde de chrome(III) | Cr ₂ O ₃ | 2440 | 4000 |

Tableau 2 : grandeurs thermodynamiques standard (supposées indépendantes de la température)

| Formule | État | $\Delta_f H^\circ$ | S° | $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ | $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ |
|--------------------------------|--------|---------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|
| | | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | |
| Al | solide | 0 | 27 | 10 | 290 |
| Al ₂ O ₃ | solide | -1700 | 51 | 110 | |
| Cr | solide | 0 | 24 | 20 | 350 |
| CrO ₃ | solide | -590 | 73 | | |
| Cr ₂ O ₃ | solide | -1140 | 81 | | |
| O ₂ | gaz | 0 | 205 | | |

Le trioxyde de chrome(VI)

Ce composé est utilisé dans la synthèse des rubis artificiels, solutions solides d'alumine et d'oxyde de chrome(III). On étudie ci-dessous sa stabilité à l'air libre.

On considère la réaction suivante : $4 \text{CrO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$

1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction, puis son enthalpie libre standard à 300 K.

2. Montrer que le trioxyde de chrome est instable à 300 K en présence d'air (on prendra $p_{\text{O}_2} = 0,2$ bar dans l'air). Que doit-il advenir, théoriquement, d'un cristal de trioxyde de chrome laissé à l'air ambiant ?

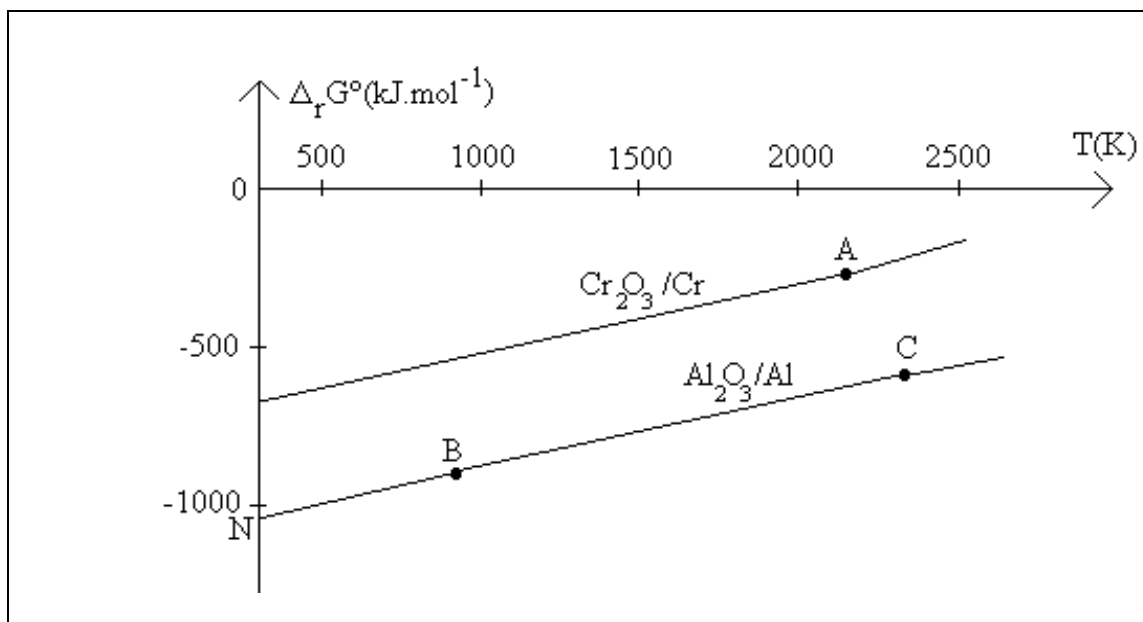
On donne : $\text{RTLn } 0,2 \approx -4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 300 K.

3. Montrer, sans calcul supplémentaire, que cette instabilité demeure si $T > 300$ K.

Etude de la réduction de l'oxyde de chrome(III) par l'aluminium métal.

Cette réduction constitue l'étape - clé de la métallurgie du chrome. Si Moissan en 1893 mit au point la réduction de l'oxyde de chrome par le carbone, c'est Goldschmidt qui découvrit l'aluminothermie qui, seule, permettait de préparer de grandes quantités de chrome pur. Etudions, avec les moyens actuels, les aspects thermodynamiques de cette réaction.

4. Le diagramme d'Ellingham des systèmes Cr₂O₃/Cr et Al₂O₃/Al est fourni, entre 300 K et 2500 K :



Ce diagramme représente l'enthalpie libre de formation des oxydes (de chrome ou d'aluminium) pour une mole de dioxygène, en fonction de la température.

Ecrire les équations-bilans donnant la réaction de formation de chaque oxyde avec la convention indiquée.

5. Aux points A, B et C, on observe un faible changement de pente. A quel phénomène physique correspond chacun de ces points ? Donner le sens de variation de la pente, lorsque T augmente, pour le point B, grâce à un raisonnement qualitatif que l'on exposera clairement.

6. Calculer la pente du segment NB, puis celle du segment BC.

Etude de la réaction de réduction.

On précise qu'à l'état solide ou liquide, les espèces Al, Al₂O₃, Cr et Cr₂O₃ sont totalement non miscibles.

7. Écrire l'équation - bilan de la réduction d'une mole de Cr₂O₃, oxyde de chrome(III) par l'aluminium, à 300 K.

8. L'enthalpie standard de cette réaction vaut -560 kJ mol⁻¹. Utiliser le diagramme pour déterminer le signe de l'affinité chimique de cette réaction, à toute température. Conclure sur la possibilité thermodynamique de la réduction de l'oxyde de chrome(III) par l'aluminium et sur l'évolution du système lorsqu'on part des espèces Cr₂O₃ et Al ?

9. On mélange 0,90 mol d'oxyde de chrome(III) et 1,80 mol d'aluminium, à 300 K. On amorce la réaction, qui est alors instantanée. Quelle est la quantité de chrome obtenue ?

On suppose que la chaleur dégagée par la réaction est théoriquement suffisante pour que le chrome et l'alumine se trouvent en totalité à l'état liquide en fin de réaction, pour un système isolé. Calculer la température finale atteinte. L'hypothèse de calcul est-elle correcte ?

On prendra pour capacités calorifiques moyennes sur l'intervalle de température utile :

40 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour le chrome (liquide ou solide) et 120 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour l'alumine (liquide ou solide) .

10. Sachant que la densité de l'alumine liquide est nettement inférieure à celle du chrome liquide, pourquoi est-il intéressant, industriellement, d'obtenir le chrome et l'alumine à l'état liquide ?

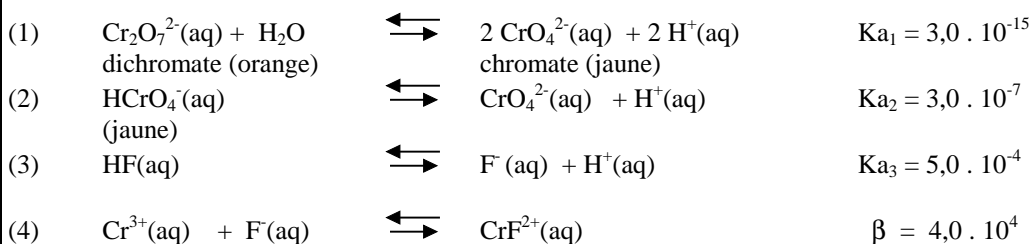
Remarque : En fait, 10 % de la chaleur dégagée est perdue. Industriellement, on ajoute toujours à l'oxyde de chrome(III) une certaine quantité de trioxyde de chrome de façon à obtenir effectivement du chrome et de l'alumine à l'état liquide en fin de réaction.

A II. Le chrome et ses ions en solution aqueuse

On se propose maintenant d'examiner les propriétés du chrome et de ses ions en solution aqueuse, et d'exploiter une partie de ces résultats pour doser la teneur du minerai de chrome le plus important, la chromite .

Données :

Constantes d'équilibre en solution aqueuse (à 298 K) :



Numéros atomiques :

O : Z = 8

Cr : Z = 24

Masses molaires (g.mol⁻¹) :

O : 16

Cr : 52

Fe : 56

Potentiels standard d'oxydoréduction (à 298 K) :

Fe³⁺(aq)/Fe²⁺(aq) : 0,77 V

H₂O₂(aq)/H₂O : 1,77 V

Cr₂O₇²⁻(aq)/ Cr³⁺(aq) : 1,33 V

Aspect structural

11. Quelle est la configuration électronique de l'ion Cr³⁺ ?

12. Quelle est la géométrie de l'ion chromate (on n'envisagera que des liaisons Cr-O ou Cr=O) ?

Quelle structure peut-on proposer pour l'ion dichromate ?

Les ions du chrome(VI).

On dissout x mole de chromate de sodium dans un litre d'eau. La solution S obtenue est jaune.

13. Montrer que la solution S est basique (aucun calcul de pH n'est demandé).

14. Montrer que les ions dichromate peuvent aussi donner des ions hydrogénochromate selon un équilibre (2') dont on calculera la constante K_2' .

La position de cet équilibre dépend-elle du pH ? de la dilution ?

15. On ajoute à la solution S, sans variation de volume, un acide fort assez concentré. On obtient une solution S' dont le pH est fixé à 2,0. Quelles sont les espèces du chrome(VI) prédominantes à ce pH ?

La couleur de la solution S' est jaune si x est faible, ou orange si x est grand : expliquer *qualitativement* ces observations en termes de déplacement d'équilibre.

16. Calculer la valeur de x telle que, à l'équilibre dans S', la concentration en ions dichromate soit égale à celle en ions hydrogénochromate.

Propriétés oxydoréductrices

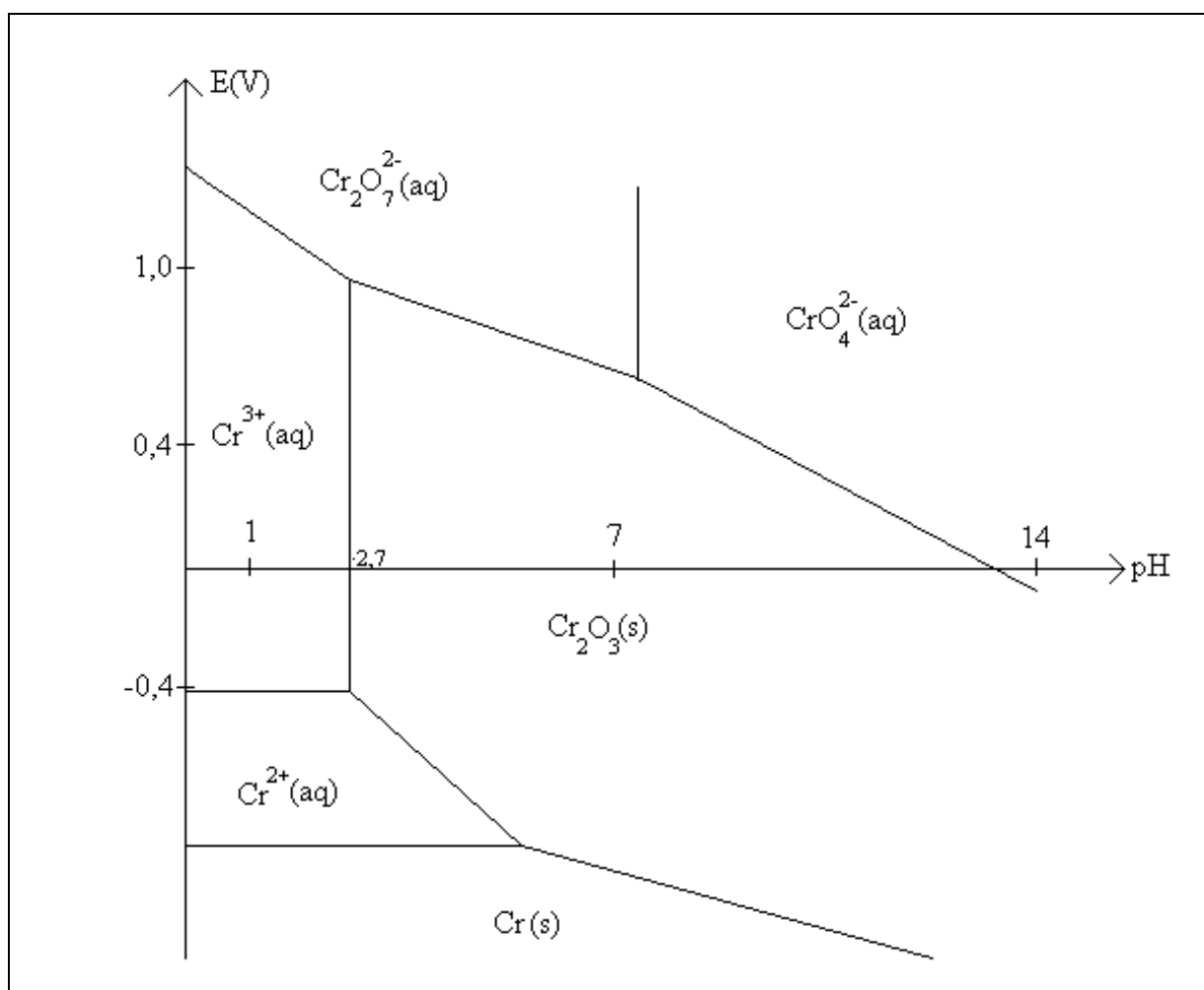
On prend ici : $(RT \ln 10)/F = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

On donne ci-après le diagramme potentiel - pH du chrome, à 25°C, la concentration des espèces dissoutes étant de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. La verticale séparant le domaine de Cr^{3+} de Cr_2O_3 se situe à pH égal à 2,7.

On rappelle que, pour les couples d'oxydoréduction de l'eau, le potentiel exprimé en Volt varie en fonction du pH selon les lois :

$$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O} \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g}) \quad E = - 0,06 \text{ pH}$$



17. Parmi les six espèces figurant sur le diagramme ci-dessus, quelles sont celles qui sont thermodynamiquement stables dans l'eau, à tout pH ? Quelles sont celles qui sont thermodynamiquement instables, à tout pH ?

18. On constate expérimentalement que le chrome métal n'est apparemment pas attaqué par l'eau dans un vaste domaine de pH (entre pH = 3 et pH = 14). Quel nom porte ce phénomène ? Quelle en est la cause probable ?

19. Calculer la pente du segment séparant les domaines de Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} .

Détermination de la teneur en chrome de la chromite

Les ions dichromate sont souvent utilisés en analyse quantitative. On présente ici une méthode d'analyse de la teneur en chrome de la chromite, FeCr_2O_4 , oxyde mixte de chrome et de fer. Ce minerai naturel est souvent impur (il contient en particulier du carbonate de magnésium) et sa teneur en chrome doit être déterminée au préalable. A l'état pur ou additionnée d'alumine, la chromite sert à fabriquer des briques réfractaires de certains fours industriels.

0,224 g de minerai impur est dissous en milieu basique, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 . On obtient de l'hydroxyde de fer(III), insoluble, et des ions chromate. L'excès de peroxyde d'hydrogène est détruit par chauffage de la solution. Le mélange est filtré, pour éliminer l'hydroxyde de fer(III), puis acidifié. On obtient 200 cm^3 d'une solution de dichromate de concentration x . Avec cette solution, on dose 10 cm^3 d'une solution de Fe^{2+} à $0,060 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré d'oxydo-réduction. On appelle v le volume de solution de dichromate versé à l'équivalence.

20. Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans la chromite sachant que celui du fer est +II ?

21. Quel est le rôle du peroxyde d'hydrogène dans le protocole décrit ?

22. Ecrire le bilan de la réaction de dosage de Fe^{2+} par le dichromate.

Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

23. Si l'on partait de 0,224 g de chromite pure, quelle valeur v_0 obtiendrait-on à l'équivalence ?

24. L'expérience conduit à $v = 25,0 \text{ cm}^3$. Calculer x pour l'échantillon de minerai étudié ; en déduire la teneur pondérale du minerai en chrome, définie comme la masse de chrome contenue dans l'unité de masse de minerai.

Etude d'une cinétique de complexation.

On étudie maintenant la réaction de complexation suivante, en milieu tamponné :



La cinétique est suivie par spectrophotométrie, l'ion CrF^{2+} étant seul à absorber à une longueur d'onde convenablement choisie.

Dans le sens 1 (complexation), la réaction est d'ordre 1 par rapport à Cr^{3+} et d'ordre 1 par rapport à HF ; la constante de vitesse est notée k_1 .

Dans le sens 2, la réaction est d'ordre 1 par rapport à H^+ et d'ordre 1 par rapport à CrF^{2+} ; la constante de vitesse est notée k_2 . Comme la concentration en H^+ est constante (milieu tamponné), on définit la pseudo-constante de vitesse $k_2' = k_2[\text{H}^+]$.

25. Calculer la constante K de l'équilibre (5) en fonction de β et de K_{a3} (valeurs fournies dans le tableau de données).

On définit K' , constante apparente de l'équilibre (5) en milieu tamponné, comme le rapport de K sur la concentration en H^+ .

26. Dans un litre de solution tamponnée à pH = 1,0 on introduit, à l'instant initial, 0,10 mol de chlorure de chrome(III), sel soluble, et 0,20 mol d'acide fluorhydrique.

Calculer $[\text{Cr}^{3+}]_e$, $[\text{HF}]_e$, $[\text{CrF}^{2+}]_e$, concentrations à l'équilibre, en supposant que la réaction est assez avancée, hypothèse que l'on vérifiera a posteriori.

27. Quelle est la relation entre k_1 , k_2' et K' ?

28. On utilisera les notations suivantes pour la suite :

■ à $t = 0$, $[\text{Cr}^{3+}]_0 = a_0$; $[\text{HF}]_0 = b_0$; $[\text{CrF}^{2+}]_0 = 0$

■ à t quelconque $[\text{Cr}^{3+}]_t$; $[\text{HF}]_t$; $[\text{CrF}^{2+}]_t$

■ à l'équilibre $[\text{Cr}^{3+}]_e = a_e$; $[\text{HF}]_e = b_e$; $[\text{CrF}^{2+}]_e = c_e$

On pose $\Delta = [\text{Cr}^{3+}]_t - a_e$, écart à l'équilibre, grandeur positive dépendant du temps.

Exprimer $[\text{HF}]_t$ en fonction de Δ et b_e .

Exprimer $[\text{CrF}^{2+}]_t$ en fonction de Δ et c_e .

29. Montrer que : $-d\Delta/dt = k_1\Delta(\Delta + m)$, où m est un paramètre que l'on exprimera en fonction de a_e , b_e et K' .

30. L'état initial étant décrit en **26.**, on mesure la concentration en CrF^{2+} en fonction du temps, à 25°C ; on en déduit Δ et $\ln[\Delta/(\Delta + m)]$.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

| | | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (min) | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 |
| $\ln[\Delta/(\Delta + m)]$ | -1,44 | -2,09 | -2,74 | -3,39 | -4,03 | -4,68 | -5,33 |

Après avoir intégré l'équation différentielle du **29.**, montrer que ces résultats permettent de valider les hypothèses cinétiques par une méthode graphique simple.

Calculer m pour la réaction conduite dans les conditions du **26.**

Donner les valeurs numériques de k_1 et k_2 sans omettre de préciser l'unité de k_1 et k_2 .

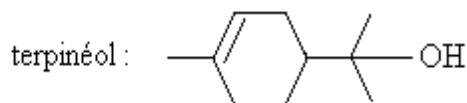
Partie B - CHIMIE ORGANIQUE : LE TERPINÉOL

Le terpinéol est une molécule naturelle extraite de l'essence naturelle de pin. Il est utilisé dans l'industrie de la parfumerie pour son agréable odeur de lilas.

On s'intéresse ici à la structure, aux propriétés chimiques et à la synthèse du terpinéol.

Les questions B-I d'une part, B-II et B-III d'autre part, sont indépendantes.

B I. Etude structurale, spectroscopique et chimique du terpinéol.



1. Donner la formule brute du terpinéol.

Etude stéréochimique.

2. Représenter en perspective cette molécule sachant que le groupement 2-hydroxy-propyle est en position équatoriale.

3. Quel est le seul atome de carbone asymétrique du terpinéol ?

4. Donner la représentation de Cram de la molécule de terpinéol dans sa configuration R (ici, le cycle sera considéré comme plan).

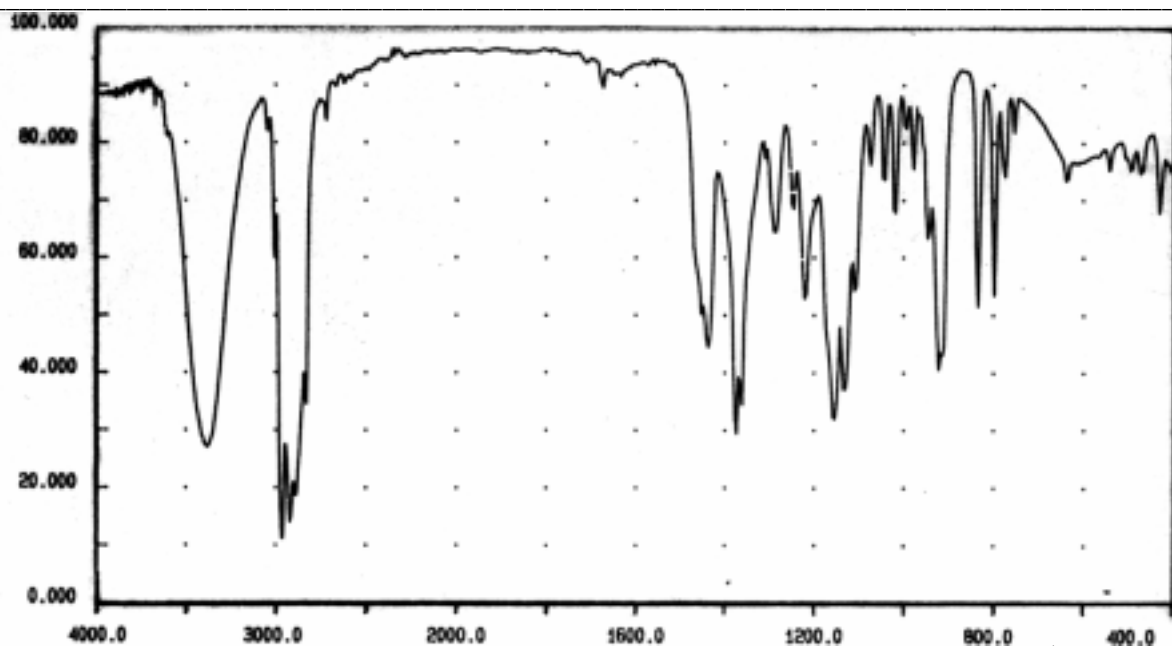
5. L'hydrogénation catalytique du (R)-terpinéol conduit au composé **A**. **A** est-il chiral ? Justifier.

6. Montrer que **A** possède deux diastéréoisomères. Les représenter dans leur conformation la plus stable.

Etudes spectroscopique IR

les études qui suivent pourront être menées à l'aide de la table de données figurant en annexe.

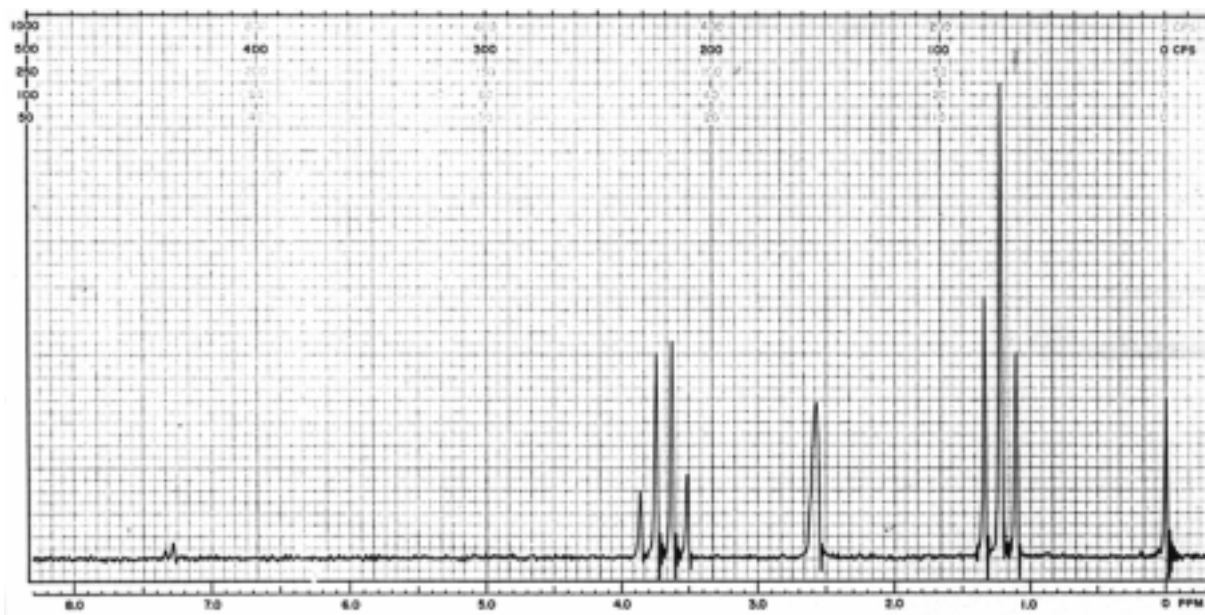
7. A l'issue d'une tentative de synthèse du terpinéol, on récupère un produit, chimiquement pur, dont le spectre infrarouge est donné ci-dessous. Montrer que ce spectre est compatible avec la formule du terpinéol.



Specre infrarouge : transmittance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})

Spectroscopie de RMN.

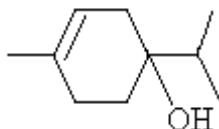
8. Le spectre de RMN de l'éthanol est fourni ci-dessous. Donner la signification des coordonnées (I, δ) du spectre présenté. Interpréter complètement ce spectre en précisant l'attribution des pics, et en justifiant les multiplicités observées.



Specre de RMN de l'éthanol : courbe I (unité arbitraire) - δ (ppm)

9. Le spectre de RMN du terpinéol montre, entre autres, les signaux suivants :
 $\delta = 1,15$ ppm (singulet, 6 H), $\delta = 1,65$ ppm (singulet, 3 H), $\delta = 5,40$ ppm (mal résolu, 1 H).
Attribuer ces trois signaux aux protons correspondants.

10. A la fin du siècle dernier, la formule (inexacte) suivante a été proposée pour le terpinéol :



Quelles différences majeures pourrait-on observer entre le spectre de RMN de cet isomère du terpinéol et celui du terpinéol décrit au **9** ?

B II. Synthèse historique du terpinéol (Perkin, 1904)

Le terpinéol est une des premières molécules complexes synthétisées. La méthode utilisée par Perkin (1838 - 1907) fait appel à des réactions bien connues à l'époque.

Le composé de départ est **B**, 2-cyanoacétate d'éthyle : $\text{NC-CH}_2\text{-COOEt}$, où Et est le groupement éthyle.

B est l'acide conjugué d'un carbanion **B'**, écrit $\text{NC-CH}^-\text{-COOEt}$.

Le pKa du couple **B/B'** est environ égal à 12 dans l'eau.

11. Justifier le caractère acide de **B**.

12. Le passage de **B** à **B'** se fait par action sur **B** d'une solution d'éthanolate de sodium (EtONa) dans l'éthanol. Pourquoi ne faut-il pas utiliser une solution aqueuse de soude pour effectuer cette transformation ?

13. Le carbanion **B'** réagit avec le 3-iodopropanoate d'éthyle ($\text{I-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOEt}$) dans l'éthanol. On obtient **C** qui, traité par l'éthanolate de sodium dans l'éthanol, donne un carbanion **C'**. **C'** réagit à son tour avec le 3-iodopropanoate d'éthyle ; on obtient finalement **D**, de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$.

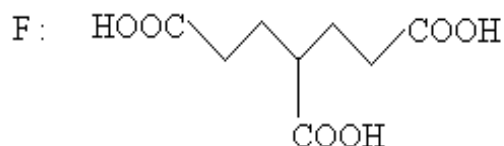
Donner les formules développées de **C** et **D**.

14. Préciser le mécanisme réactionnel du passage de **B'** à **C**.

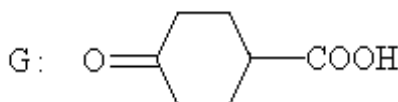
15. On fait réagir **D** avec des ions OH^- par action d'une solution d'hydroxyde de potassium solide dissous dans l'éthanol pur, appelée « potasse alcoolique », chauffée à reflux ; puis on acidifie le milieu réactionnel. On obtient un tétraacide carboxylique **E** se décarboxylant aisément à chaud en un triacide **F**.

Donner la formule développée de **E**.

Quelle est la nature des réactions effectuées lors du chauffage à reflux ?



16. Le composé **F**, chauffé en présence d'anhydride acétique, donne **G**.



Sachant que la réaction $\text{F} \rightarrow \text{G}$ produit également du dioxyde de carbone, écrire le bilan de cette réaction.

Nota Bene : aucune étape réactionnelle n'est demandée.

17. Quel peut être le rôle de l'anhydride acétique ?

18. **G** est traité par un excès d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre. On observe un dégagement gazeux lors d'une réaction parasite de celle, principale, que l'on souhaite effectuer. Lorsque la réaction principale est terminée, on acidifie prudemment par une solution aqueuse diluée de sulfate d'ammonium.

On isole après extraction un composé **H**, dont le spectre infrarouge montre principalement une bande large vers 3300 cm^{-1} et une bande intense autour de 1720 cm^{-1} .

Sachant que le groupe COOH possède un hydrogène mobile, quelle est la nature du dégagement gazeux observé ?

19. Donner la formule développée du composé **H**. Interpréter les données du spectre infrarouge.

20. Le traitement de **H** par HBr concentré conduit à **I** ; **I** est ensuite chauffé à reflux dans la potasse alcoolique concentrée. Il se forme de manière majoritaire un composé **J**, dont le spectre infrarouge ne montre aucune bande au voisinage de 3300 cm^{-1} . Après acidification du mélange réactionnel, on isole **K** de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Donner la formule développée de **I**. Quelle est la nature de la réaction $\text{H} \rightarrow \text{I}$?

21. Donner la formule développée de **J**. Il se forme, en même temps que **J**, un composé **J'** très minoritaire. Quel est **J'** ? Pourquoi est-il minoritaire ? Donner également la formule développée de **K**.

22. Une tentative pour fabriquer **K** à partir de **H** directement, par chauffage en milieu acide, se solde par un échec : il se forme, à côté du produit attendu **K**, une grande quantité d'un produit **K'** bicyclique, isomère de **K**. Quelle est la formule développée de **K'** ?

23. L'action de l'éthanol en présence de traces d'acide fort sur le composé **K** donne **L**. Le spectre infrarouge de **L** présente, entre autres, une bande assez faible vers 1680 cm^{-1} , et une autre, plus intense, vers 1750 cm^{-1} .

Quelle est la formule de **L** ? Justifier les données des spectres infra-rouges de **L**.

24. Donner le mécanisme de la réaction $\text{K} \rightarrow \text{L}$.

25. Enfin, le traitement de **L** par l'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre, suivi d'une hydrolyse en milieu faiblement acide, donne le terpinéol.

Donner un schéma mécanistique simple de la réaction $\text{L} \rightarrow \text{terpinéol}$.

26. Pourquoi doit-on absolument éviter d'effectuer l'hydrolyse en milieu trop acide ?

27. Le terpinéol ainsi synthétisé présente-t-il une activité optique ? Justifier.

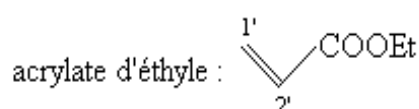
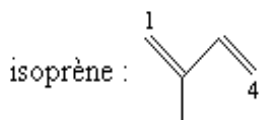
B III. Une synthèse plus moderne (1940)

La réaction de Diels-Alder a permis de simplifier considérablement un grand nombre de synthèses, dont celle du terpinéol.

L'étape - clé de la synthèse du terpinéol selon cette voie est une réaction de Diels-Alder entre deux composés commerciaux conduisant directement à **L** ; le passage de **L** au terpinéol se fait ensuite par la méthode exposée en **II**. - préambule de la question 25.

28. Montrer que la réaction de Diels-Alder entre l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) et l'acrylate d'éthyle peut donner a priori deux produits : **L** lui-même ou **L'**, isomère de **L**.

On donnera le mécanisme de cette réaction, « par flèches » symbolisant les transferts électroniques, en dessinant l'isoprène dans la conformation qui convient.



Les numéros indiqués sur les formules ci-dessus seront utiles à la question 3.

29. L'acrylate d'éthyle est un « bon » diénoophile : pourquoi ?

30. L'expérience montre que l'isomère **L'** ne se forme pratiquement pas. Cette régiosélectivité ne peut s'expliquer que par la théorie des orbitales frontières.

Les tableaux ci-dessous fournissent, pour l'isoprène et l'acrylate d'éthyle les énergies des orbitales frontières (plus haute occupée : HO et plus basse vacante : BV) ainsi que les coefficients des orbitales moléculaires π correspondant aux atomes de carbone numérotés 1, 4 (pour l'isoprène) et 1', 2' (pour l'acrylate d'éthyle), pour les orbitales considérées.

| Isoprène | | |
|----------------|------------------------|------------------------|
| | HO | BV |
| Énergie | $\alpha + 0,570 \beta$ | $\alpha - 0,643 \beta$ |
| coefficient C1 | 0,65 | 0,56 |
| coefficient C4 | - 0,55 | 0,62 |

| Acrylate d'éthyle | | |
|-------------------|------------------|------------------------|
| | HO | BV |
| Énergie | $\alpha + \beta$ | $\alpha - 0,436 \beta$ |
| coefficient C1' | - 0,63 | 0,64 |
| coefficient C2' | - 0,54 | - 0,29 |

Les notations α et β sont celles de Hückel : α est l'intégrale coulombienne et β est l'intégrale de résonance. Ces deux grandeurs sont négatives.

Indiquer sur un schéma simple quelle est l'interaction frontalière la plus forte entre l'isoprène et l'acrylate d'éthyle.

31. Montrer que cette interaction privilégiée, se produisant d'abord entre les atomes de carbone possédant les coefficients les plus élevés, permet de justifier la régiosélectivité observée. On traduira ces observations sur un schéma clair.

Annexe

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption infrarouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

| Liaison | Type de composé | Fréquence (cm ⁻¹) | Intensité |
|---------|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| C-H | alcane | 2850 - 2960 | forte |
| =C-H | alcène | 3010 - 3100 | moyenne |
| ≡C-H | alcyne | 3300 | forte |
| C-C | alcane | 600 - 1500 | faible |
| C=C | alcène | 1620 - 1680 | forte à très faible |

| | | | |
|-------------|---|-------------|-----------------|
| $C\equiv C$ | alcynes | 2100 - 2260 | variable |
| $C\equiv N$ | nitriles | 2200 - 2300 | variable |
| C-O | alcools, éthers-oxydes, acides carboxyliques, esters | 1000 - 1300 | forte |
| C=O | aldéhydes | 1720 - 1740 | forte |
| C=O | cétones | 1705 - 1725 | forte |
| C=O | acides carboxyliques | 1700 - 1725 | forte |
| C=O | esters | 1735 - 1750 | |
| O-H | alcools libres | 3590 - 3650 | variable, aiguë |
| O-H | alcools associés | 3200 - 3500 | forte, large |
| O-H | acides carboxyliques associés | 2500 - 3000 | variable, large |

Déplacements chimiques caractéristiques

Les atomes d'hydrogène concernés figurent en **gras**.

| Types d'atomes d'hydrogène | domaine de déplacement chimique (ppm) |
|--|---------------------------------------|
| RCH_3 (alkyle primaire) | 0,8 - 1,0 |
| R_2CH_2-R' (alkyle secondaire) | 1,2 - 1,4 |
| R_3CH (alkyle tertiaire) | 1,4 - 1,7 |
| $R_2C=CR'CH_3$ (H en position allylique) | 1,6 - 1,9 |
| RCH_2OH | 3,3 - 3,9 |
| $RCOCH_3$ (cétone) | 2,1 - 2,6 |
| $RCHO$ (aldéhyde) | 9,5 - 9,6 |
| $R_2C=CH_2$ (alcène terminal) | 4,6 - 5,0 |
| $R_2C=CHR'$ | 5,2 - 5,7 |
| ROH | 0,5 - 5,0 (variable) |

FIN DE L'ENONCE
FIN DE L'EPREUVE