

Le sujet comporte 36 questions pour un total de 110 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

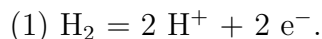
I) Le dihydrogène, un vecteur d'énergie verte [E3A PC 2020]

Nous nous intéresserons dans cette première partie au couplage entre une pile à combustible et un électrolyseur (document 1). L'étude de ce système combiné a pour objectif d'appréhender les problématiques de production et d'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie.

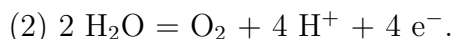
Étude d'un dispositif expérimental de laboratoire

1. Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples $(\text{H}_{(aq)}^+ / \text{H}_{2(g)})$ et $(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)})$. (2)

Solution: La demi-équation associée au couple $(\text{H}_{(aq)}^+ / \text{H}_{2(g)})$ est :

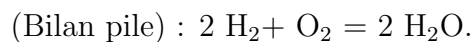


La demi-équation associée au couple $(\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)})$ est :

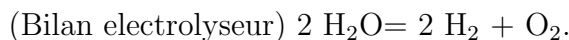


2. Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. À partir du document 1, déduire quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ? (4)

Solution: L'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible est :



Le fonctionnement de l'électrolyseur correspond à la réaction inverse :



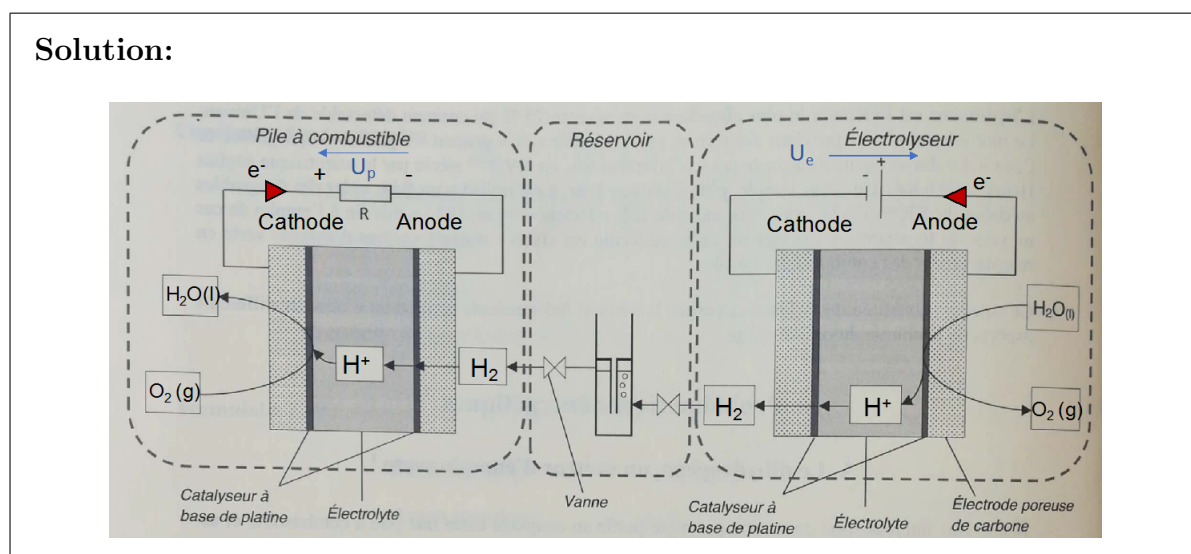
Dans la pile, le dihydrogène H_2 est oxydé, l'électrode correspondante est donc l'anode et le dihydrogène joue le rôle de combustible.

Dans la pile, le dioxygène O_2 est réduit, l'électrode associée est donc la cathode et le dioxygène joue le rôle de comburant.

3. Compléter le schéma du dispositif présenté dans le document 1 (**rendre le sujet avec la copie**) en indiquant :

- les espèces réagissant aux électrodes ;
- la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode ;
- la nature des porteurs de charge dans les électrolytes ainsi que la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils électriques ;
- les tensions (notées U_e et U_p respectivement pour l'électrolyseur et la pile) aux bornes de la résistance (convention récepteur) et du générateur (convention générateur).

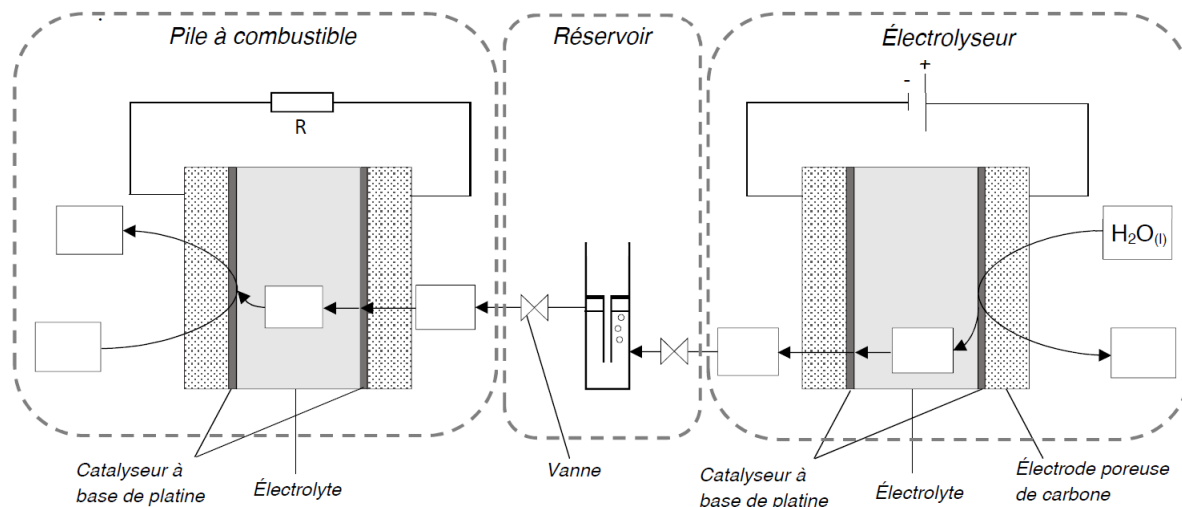
(4)



Document 1

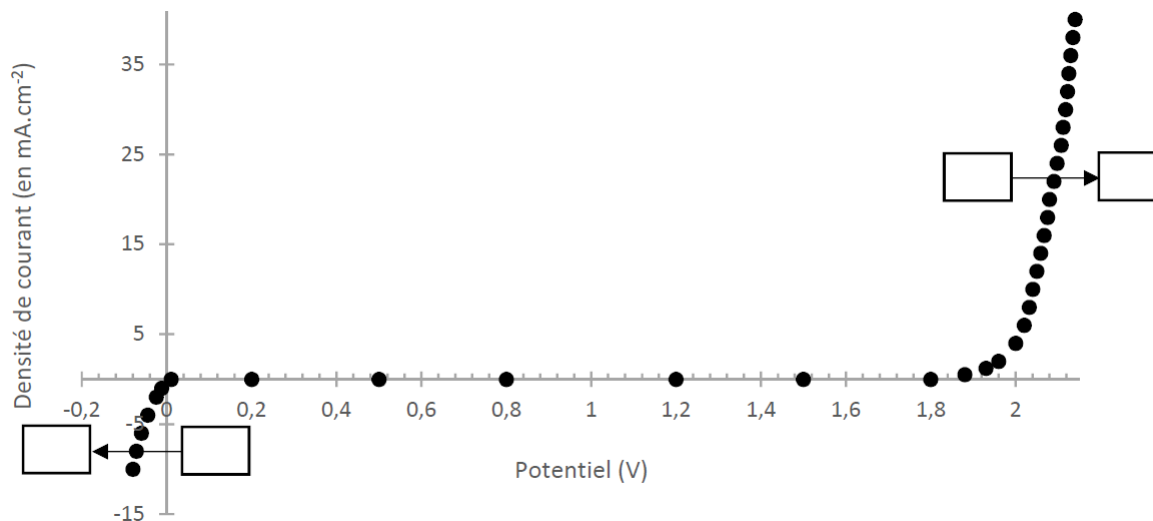
Le système expérimental étudié est composé d'une cellule d'électrolyse alimentant en continu une pile à combustible en dihydrogène. Une telle pile peut donc, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode. Ci-après un schéma simplifié du dispositif. Les deux cellules électrochimiques sont séparées par un réservoir à eau à deux compartiments permettant de réguler, à l'aide de vannes, le flux de dihydrogène envoyé vers la pile. Elles possèdent toutes les deux comme électrolyte une membrane polymère échangeuse de protons appelée communément PEM (Proton Exchange Transfert).

La pile fonctionne en respiration : le dioxygène provient de l'air qui est en contact direct avec la cathode par le biais de perforations pratiquées dans le châssis côté cathodique. Le compartiment anodique est équipé d'un diffuseur poreux pour permettre au dihydrogène de se répartir uniformément sur toute la surface de l'anode.



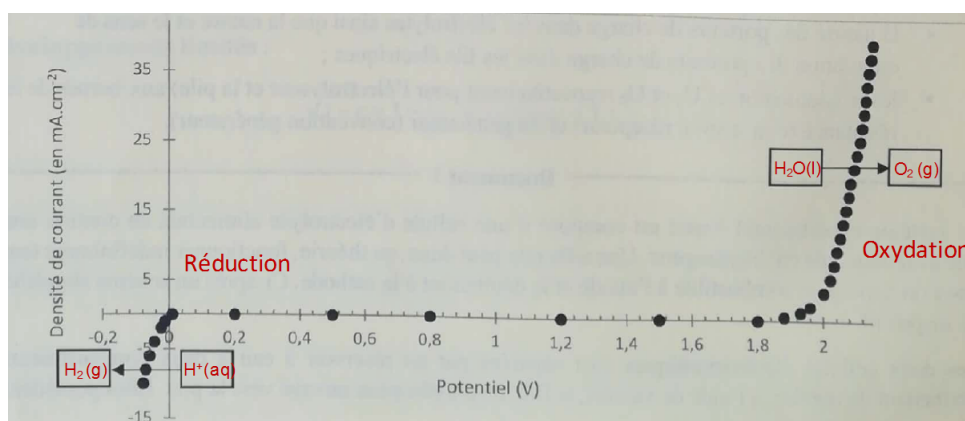
Étude spécifique de la cellule d'électrolyse

La courbe courant-potential de fonctionnement de la cellule d'électrolyse du dispositif expérimental est donnée ci-dessous. Les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à l'interface électrolyte/catalyseur au Pt.



4. Justifier l'allure de la courbe courant-potential en complétant la courbe courant-potential. Préciser pourquoi on n'observe pas de plateau de diffusion pour les espèces électroactives. (2)

Solution:



L'espèce électroactive étant le solvant (H₂O pour la branche d'oxydation et H⁺ pour la branche de réduction), il n'y a pas de palier de diffusion observé car le transfert de matière ne devient jamais limitant.

5. Déterminer numériquement la constante d'équilibre $K_e(298K)$ associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension U_e entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension. (4)

Solution: Les combinaisons d'équations sont :

$$(\text{Bilan électrolyseur}) = (2) - 2 \cdot (1).$$

On a donc les combinaisons de grandeurs de réaction suivantes :

$$\Delta_r G^o = \Delta_r G_2^o - 2 \cdot \Delta_r G_1^o$$

On a donc :

$$-R.T.\ln(K_e) = 4.F.E_2^o - 2.2.F.E_1^o$$

Finalement :

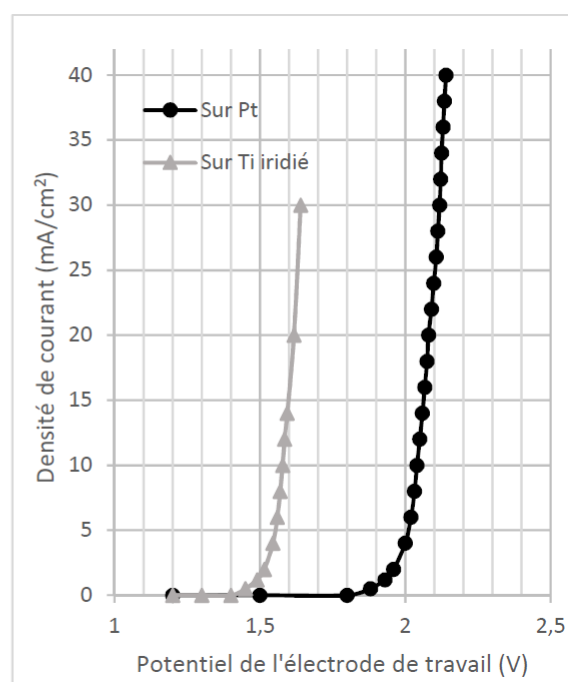
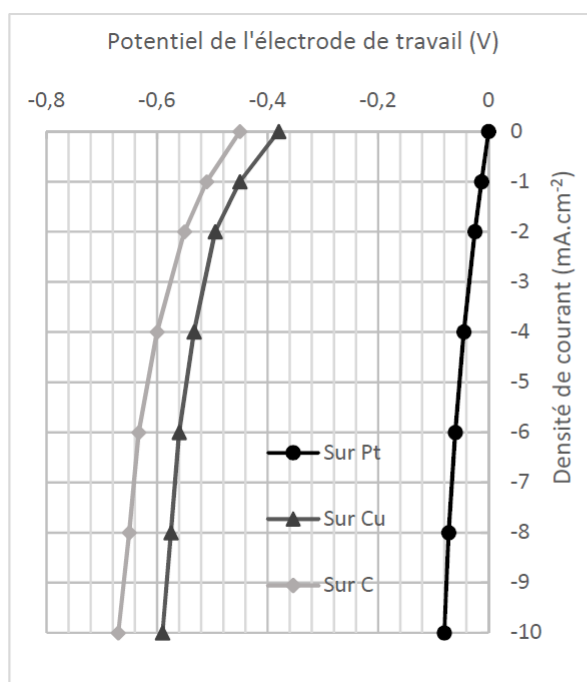
$$K_e = 10^{-82}$$

La constante d'équilibre K_e est inférieure à 1, donc la réaction est thermodynamiquement défavorable aux produits. Il faut donc imposer une tension entre les électrodes pour permettre à la réaction d'avoir lieu.

6. Déterminer graphiquement la tension minimale U_e à appliquer pour observer la formation de dihydrogène. (1)

Solution: Par lecture graphique, on trouve $U_e = 2,1$ V.

La tension U_e à appliquer étant relativement importante, des expériences ont été menées afin d'optimiser le dispositif expérimental. Des courbes courant-potential ont ainsi été tracées pour plusieurs électrodes de travail de nature différente. Les courbes ont été obtenues dans l'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} (qui simule la membrane échangeuse de protons) grâce à un potentiostat et en utilisant un montage électrochimique classique à trois électrodes : une électrode de travail (platine, cuivre, carbone ou titane iridié), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre électrode en platine.



On définit les surtensions $\eta = E - E_{eq}$ avec E le potentiel de l'électrode de travail et E_{eq} le potentiel d'équilibre du couple Ox/Red impliqué.

7. Donner l'expression littérale de $E_{eq}(H^+/H_2)$ puis calculer sa valeur numérique sachant qu'au cours de l'expérience on suppose que la pression partielle en dihydrogène à la surface de l'électrode de travail est $P(H_2) = 1,0$ bar. (2)

Solution: On utilise la formule de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2 \cdot P^{\circ}}{c^{\circ 2} \cdot P_{H_2}}\right) = 0 \text{ V.}$$

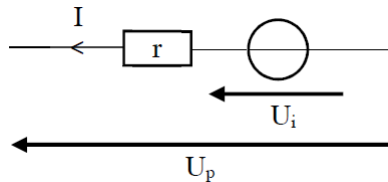
8. En déduire les surtensions seuils cathodiques η_c pour chacune des trois électrodes (Pt, Cu et C) et proposer un matériau pour la cathode et un matériau pour l'anode permettant de minimiser la tension U_e (et donc l'énergie) à appliquer pour observer la formation de dihydrogène. (3)

Solution: Par lecture graphique sur le document 3, on trouve que les surtensions cathodiques suivantes : $\eta(C, Pt) = 0 \text{ V}$; $\eta(C, Cu) = -0,38 \text{ V}$; $\eta(C, C) = -0,42 \text{ V}$

Pour la cathode, il vaut mieux choisir du platine, qui présente une surtension nulle. Pour l'anode, on voit que la surtension anodique est plus faible sur le titane iridié que sur le platine. Il vaut mieux choisir une électrode de titane iridié pour l'anode.

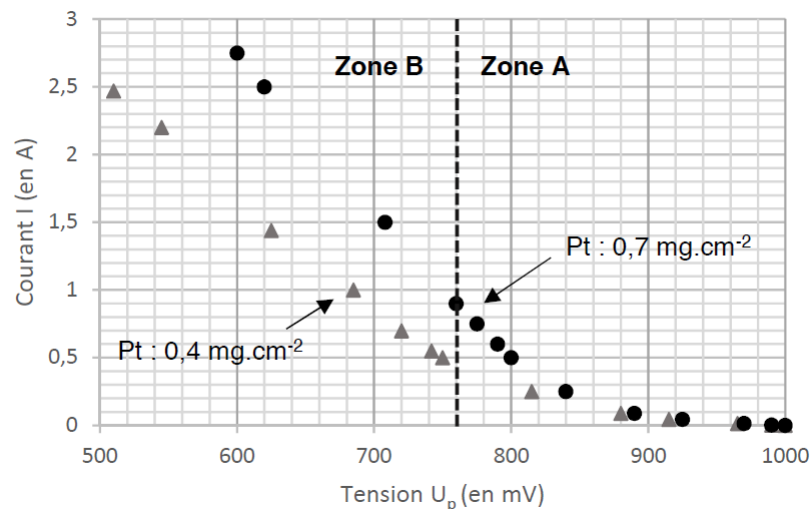
Étude spécifique de la pile à combustible

Une pile peut être modélisée par une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin.



La tension réelle débitée par la pile s'exprime suivant la relation $U_p = U_i - r \cdot I$ avec U_i la tension débitée par la pile si cette dernière était idéale, r la résistance interne et I le courant débité par la pile.

Des courbes courant-tension ont été tracées pour pouvoir étudier les caractéristiques internes de la pile à combustible et l'optimiser.



Les courbes courant-tension ont été obtenues avec une pile en respiration de 25 cm^2 en faisant varier la résistance R du circuit de décharge. Les deux courbes correspondent à deux assemblages membrane-électrodes qui diffèrent par la quantité de platine présente dans les couches catalytiques ($0,7 \text{ mg/cm}^2$ ou $0,4 \text{ mg/cm}^2$). Pour cette expérience, le débit volumique de dihydrogène était de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

9. D'après la courbe, dans quelle zone (A ou B) la pile étudiée peut-elle être considérée comme une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin ? En déduire graphiquement la résistance interne des deux dispositifs (Pt : $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ et Pt : $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$) étudiés en expliquant succinctement la méthode. Justifier quel assemblage membrane-électrodes est énergétiquement plus intéressant à utiliser.

(3)

Solution: La pile étudiée suit le modèle de Thévenin dans la zone B du diagramme. On détermine graphiquement les résistances des deux systèmes.

Pour le dispositif (Pt : 0,4 mg.cm⁻²), on a :

$$R = -\frac{2,5 - 0,5}{500 - 740} = 8,3 \cdot 10^{-3} \Omega.$$

Pour le dispositif (Pt : 0,7 mg.cm⁻²), on a :

$$R = -\frac{2,75 - 0,9}{600 - 760} = 1,2 \cdot 10^{-2} \Omega.$$

C'est le dispositif (Pt : 0,4 mg.cm⁻²) qui a la résistance la plus faible et qui sera donc le plus intéressant énergétiquement à utiliser.

Données numériques

Données numériques générales

Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Unité de pression : 1 bar = 10⁵ Pa

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) :

H	C	N	O
1,0	12,0	14,0	16,0

Données électrochimiques

Constante de Faraday : $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$

$$\alpha = \frac{RT \ln(10)}{F} \approx 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Potentiels standard à 298 K et pH = 0 :

Couple Oxydant/Réducteur	O _{2(g)} /H ₂ O _(l)	H ⁺ _(aq) /H _{2(g)}
E° (en V)	1,23	0,00

II) Utilisation du sodium métallique [CCP PC 2017]

Le soufre est un non métal se trouvant à l'état natif ou se formant, dans certaines conditions, par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S émis par l'activité volcanique ou par des bactéries. Le soufre possède de nombreuses formes allotropiques aussi bien à l'état solide, liquide que gazeux. Le soufre est instable dans l'eau en milieu alcalin.

Les accumulateurs soufre-sodium ont été développés en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques et le stockage à grande échelle de l'énergie électrique. Ils présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré. Ils fonctionnent à température élevée (supérieure à $350\text{ }^\circ\text{C}$) et sont composés de deux compartiments :

- compartiment (1) contenant du soufre liquide ;
- compartiment (2) contenant du sodium liquide.

Ces deux compartiments sont séparés par une paroi à base d'oxyde d'aluminium qui, à la température de fonctionnement de l'accumulateur, est perméable aux seuls cations sodium. Ces derniers migrent, lors du fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge, vers le compartiment (1). Le soufre liquide est transformé, quant à lui, dans le compartiment (1), en anions trisulfure. Le trisulfure de sodium Na_2S_3 ainsi formé est solide et insoluble dans le soufre liquide du compartiment (1).

La tension, mesurée à courant nul aux bornes de l'accumulateur, est d'environ $1,79\text{ V}$ à $350\text{ }^\circ\text{C}$. Elle diminue de $0,90\text{ mV}$ par degré Celsius. Un prototype d'accumulateur présente les caractéristiques suivantes :

Masse	1,75 kg	Capacité	240 A.h
Intensité de décharge	24 A	Tension de décharge	1,65 V

10. Pour le diagramme E-pH relatif à l'élément soufre fourni en fin de sujet, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F). Justifier que le soufre se forme naturellement par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S . (4)

Solution:

Domaine	A	B	C	D	E	F
Espèce	HSO_4^-	S	H_2S	HS^-	S^{2-}	SO_4^{2-}

Le domaine B étant au dessus de C, on en déduit que le soufre se forme naturellement par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S .

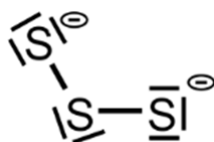
11. Écrire les équations des transformations chimiques possibles du soufre dans l'eau en milieu basique. Nommer ces transformations. (3)

Solution: En milieu basique, S peut se dismuter en HS^- et SO_4^{2-} ou S^{2-} et SO_4^{2-} :



12. Représenter un schéma de Lewis de l'anion trisulfure S_3^{2-} en supposant que cet anion est acyclique. Prévoir la géométrie autour de l'atome central. (2)

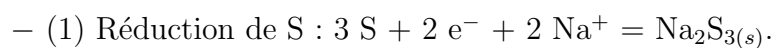
Solution:



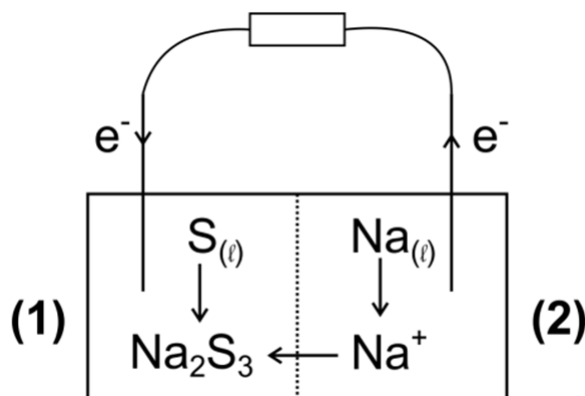
Géométrie de type AX_2E_2 pour l'atome de soufre central : coudé avec un angle voisin de 109° .

13. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge. Indiquer, sur un schéma simplifié, le sens de déplacement des porteurs de charge. (4)

Solution: À la décharge :



On en déduit l'équation (3) de la réaction : $3 \text{S} + 2 \text{Na} = \text{Na}_2\text{S}_{3(s)}$.



14. Montrer que la force électromotrice ou fem de l'accumulateur décrit est égale à la force électromotrice standard ou fem°. En déduire une valeur de l'enthalpie standard de formation du trisulfure de sodium Na₂S₃ à 350 °C en détaillant la démarche suivie. (6)

Solution: Les activités de Na_(l), S_(l) et Na₂S_{3(s)} valent 1 donc la fem vaut la fem standard.

L'enthalpie standard de réaction de l'équation (3) s'écrit :

$$\Delta_r H_3^o = \Delta_r G_3^o + T \cdot \Delta_r S_3^o = \Delta_r G_3^o - T \cdot \frac{d\Delta_r G_3^o}{dT}.$$

On a également :

$$\Delta_r G_3^o = \Delta_r G_1^o + 2 \cdot \Delta_r G_2^o = -2 \cdot F \cdot E_1^o + 2 \cdot F \cdot E_2^o = -2 \cdot F \cdot (E_2^o - E_1^o) = -2 \cdot F \cdot \Delta E^o.$$

On a donc : $\frac{d\Delta_r G_3^o}{dT} = -2 \cdot F \cdot \frac{d\Delta E^o}{dT}.$

Finalement :

$$\Delta_r H_3^o = -2 \cdot F \cdot \Delta E^o + 2 \cdot F \cdot T \cdot \frac{d\Delta E^o}{dT} = -454. \text{ kJ/mol à } 350 \text{ °C}.$$

L'hydruure de sodium NaH est un solide ionique pouvant être envisagé comme solution de stockage de dihydrogène généré à partir de cet hydruure et d'un réactif adéquat. L'hydruure de sodium NaH est également utilisé comme base forte en synthèse organique. Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) de l'hydruure de sodium permet une interprétation possible de la polarité de la liaison Na-H et de son caractère ionique.

15. Indiquer, sur le schéma de Lewis de NaH à représenter, la polarité de la liaison. Proposer un exemple de réactif adéquat susceptible de transformer NaH en dihydrogène. (2)

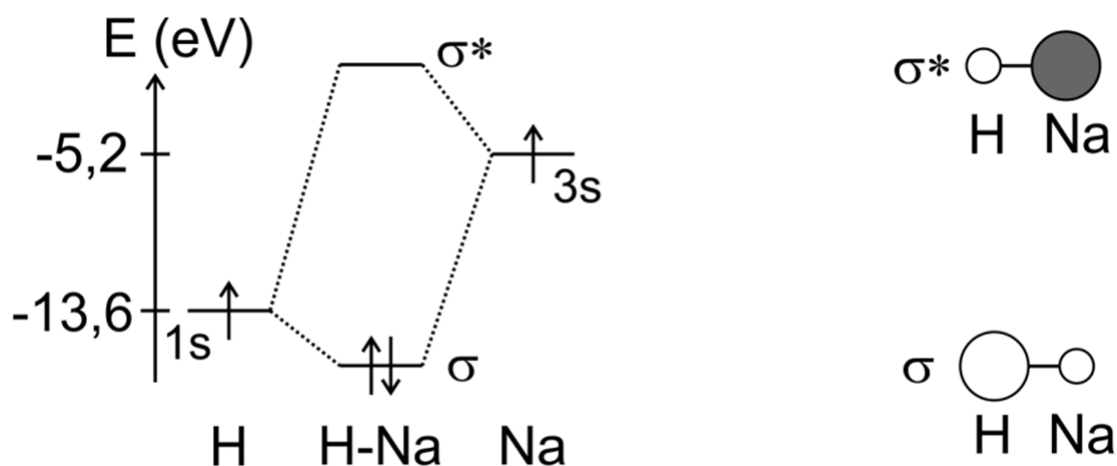
Solution: H est plus électronégatif que Na d'où la polarisation $\delta^+ \text{Na}-\text{H}^{\delta-}$.



Pour construire le diagramme des OM de NaH, on suppose que, si l'écart énergétique entre deux orbitales atomiques (OA) est supérieur à 10 eV, on néglige alors l'interaction entre ces deux OA. On nomme l'axe internucléaire Oz. Les valeurs d'énergie d'orbitales atomiques sont fournies dans les données.

16. Indiquer les interactions possibles entre les OA de l'hydrogène et du sodium. Représenter sur un diagramme d'énergie l'allure des OM de NaH. Préciser la symétrie (σ ou π), le caractère liant, anti-liant ou non-liant de ces OM. (4)

Solution: Les OA 3p(Na) et 1s(H) elles n'interagissent pas : écart d'énergie trop important. L'interaction 3s(Na)/1s(H) est la seule possible.



On forme 2 Om

- σ : OM liante localisée majoritairement sur H.
- σ^* : OM antiliante localisée majoritairement sur Na.

17. Écrire la configuration électronique de NaH dans son état fondamental. Le diagramme permet-il de retrouver la polarité de la liaison et son caractère ionique ? (2)

Solution: Configuration électronique de l'état fondamental : σ^2 ; les électrons sont localisés majoritairement sur H d'après la forme de l'OM, en accord avec la question précédente.

Données

- Numéros atomiques : $Z(\text{Na}) = 11$ et $Z(\text{S}) = 16$.
- Faraday : $1F = 96500 \text{ C/mol}$.
- Énergies des OA 3s et 3p du sodium : $-5,2 \text{ eV}$; $-3,1 \text{ eV}$
- Énergie de l'OA 1s de l'hydrogène : $-13,6 \text{ eV}$
- Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du soufre représenté ci-après sont les suivantes : $\text{S}_{(s)}$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{HS}_{(\text{aq})}^-$, $\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}$.

Les droites frontières des couples de l'eau sont superposées au diagramme E-pH du soufre et représentées en pointillé.

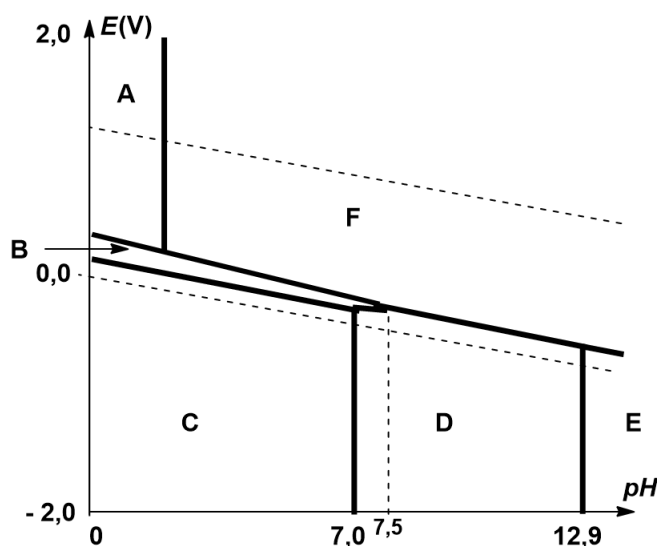


Diagramme E-pH du soufre tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- Données thermodynamiques :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol^{-1})	C_p° (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$\text{Na}^+(\text{aq})$	-240	50
$\text{HO}^-(\text{aq})$	-230	-150
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-290	80
$\text{H}_2(\text{g})$		30
$\text{Na}(\text{s})$		30

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Potentiel standard E° à 298 K et pH = 0

Couple	$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})/\text{Ca}(\text{s})$	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})/\text{Ba}(\text{s})$
$E^\circ(\text{enV})$	1,36	1,23	0,00	-2,71	-2,87	-2,91

III) Serricornine [CCINP PC 2019]

La synthèse asymétrique de la serricornine racémique décrite par R. A. Pilli et M. M. Murta, au Brésil, (Synthetic Communications 1988, 18 (9), 981-993) utilise comme substrat de départ le composé **1**, la 2-méthyl-2-triméthylsilyloxy-pentan-3-one :

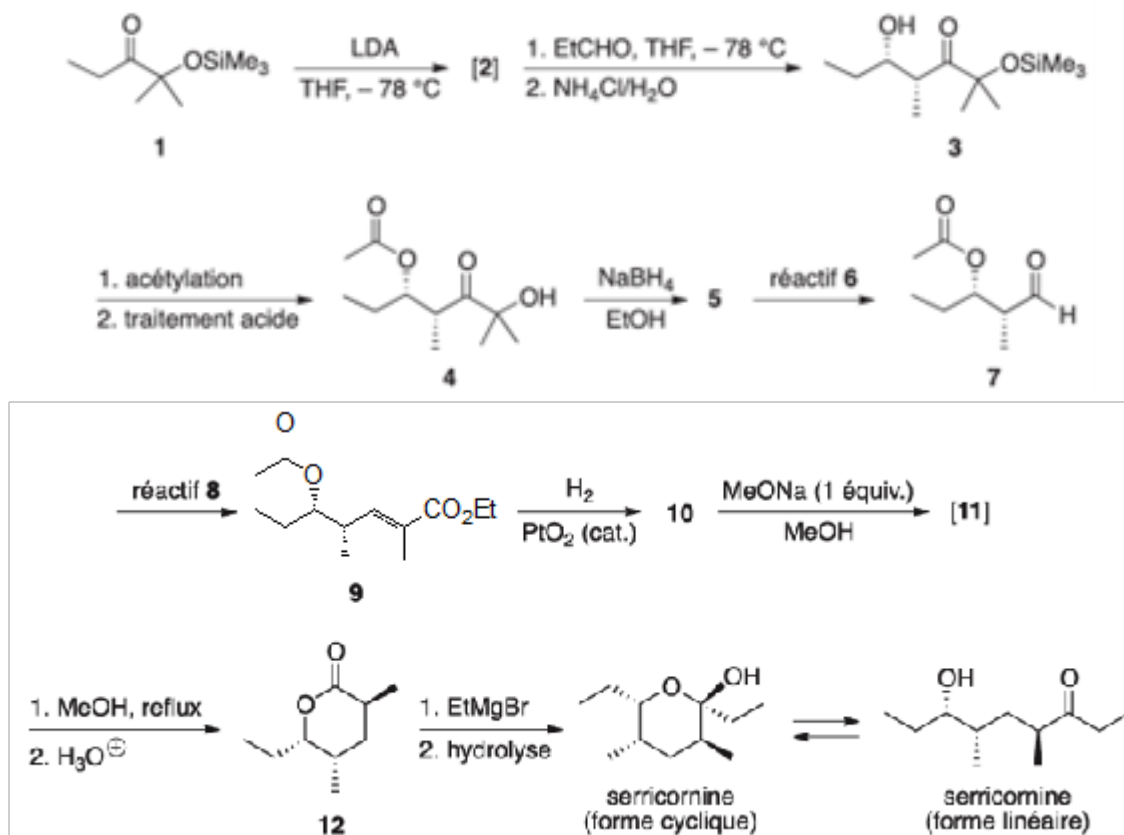
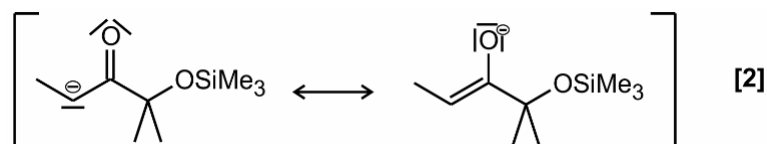


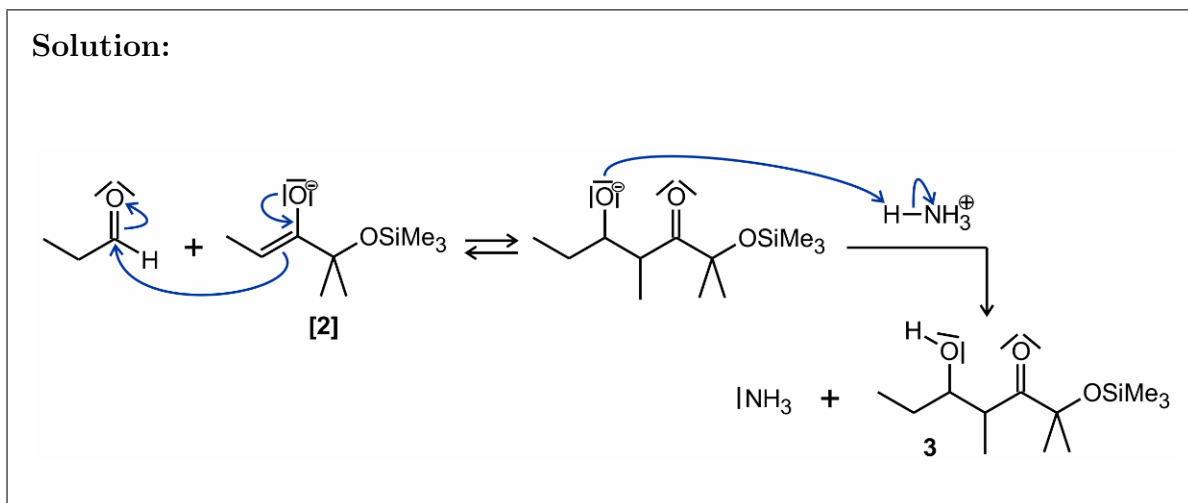
schéma 2

18. Représenter l'intermédiaire **[2]** obtenu par réaction du composé **1** avec le diisopropylamide de lithium (LDA = $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$) dans le tétrahydrofurane (THF). (2)

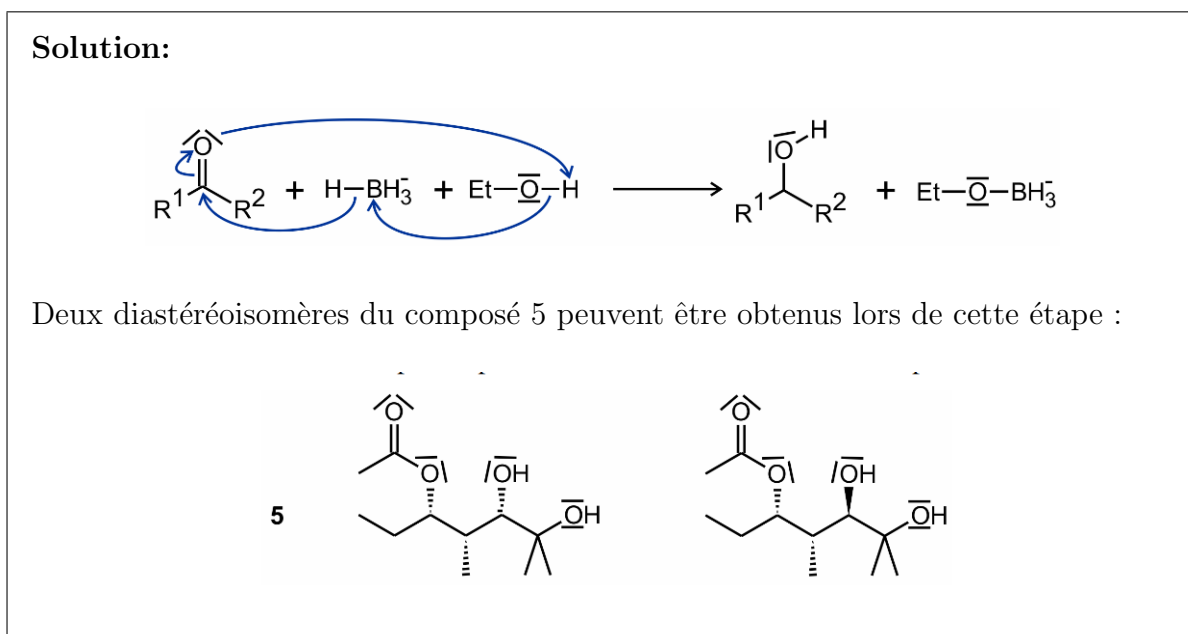
Solution: On effectue la réaction acido-basique entre le LDA (base) et le H en α de la C=O. On l'effectue du côté le moins encombré (contrôle cinétique) :



19. Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la β -hydroxycétone **3** à partir de l'intermédiaire [2]. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction. (3)



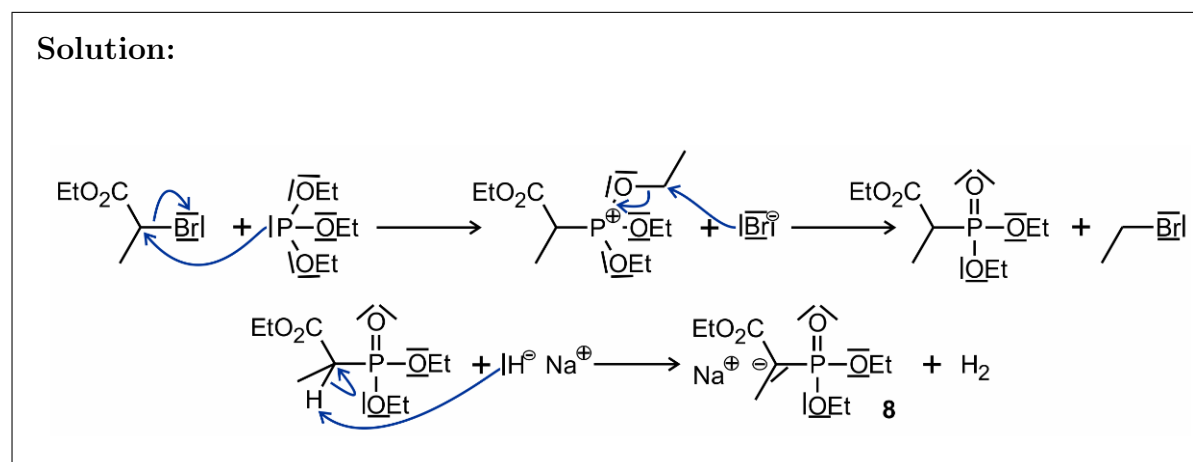
20. Représenter tous les stéréoisomères du composé **5** qui peuvent être obtenus. Préciser la (les) relation(s) d'isomérisie qui les lie(nt). Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation du composé **5**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction. (5)



21. À l'aide du document 1, proposer un réactif **8** pour préparer l'ester α,β -insaturé **9** avec une excellente sélectivité (E) et permettant une purification facile. Proposer une

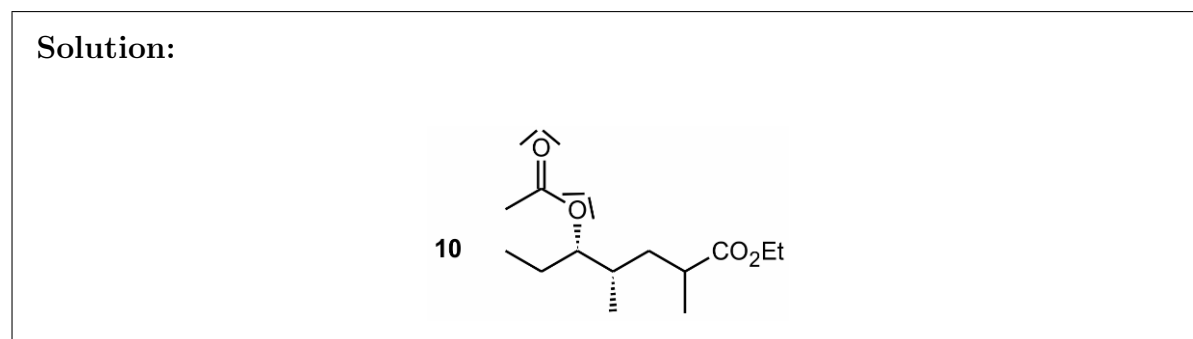
séquence réactionnelle en deux étapes pour la synthèse du réactif **8**. Proposer un schéma mécanistique pour chaque étape de cette séquence.

(5)



22. Représenter le composé **10**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction.

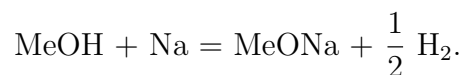
(1)



23. Proposer une méthode pour préparer une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH).

(2)

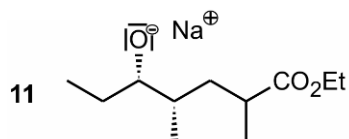
Solution: Pour préparer une solution de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH) on peut ajouter du sodium dans du méthanol :



24. Représenter l'intermédiaire [**11**] obtenu par réaction du composé **10** avec un équivalent de méthanolate de sodium (MeONa) dans le méthanol (MeOH) et dont la formation s'accompagne de la libération d'acétate de méthyle (MeCO_2Me).

(1)

Solution:



25. Proposer une méthode de préparation du bromure d'éthylmagnésium (EtMgBr) en précisant, sans les justifier, trois précautions opératoires à respecter. (4)

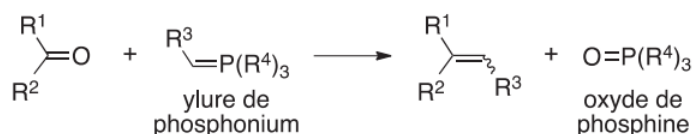
Solution: Pour préparer le bromure d'éthylmagnésium on peut introduire du bromoéthane sur du magnésium en copeaux.

Précautions opératoires :

- solvant anhydre, aprotique, base de Lewis
- verrerie sèche
- utilisation d'une garde à CaCl₂ anhydre
- ajout goutte à goutte de la solution de bromoéthane sur le magnésium

Document 1 - La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons

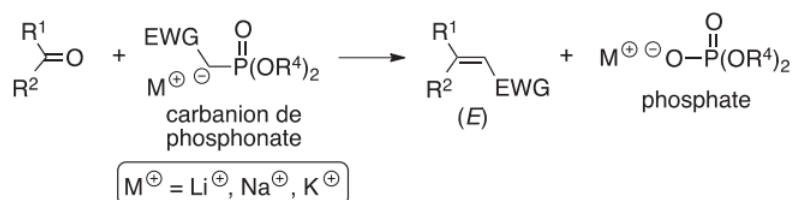
La réaction de Wittig est l'une des réactions les plus connues pour la formation de doubles liaisons carbone–carbone. La réaction de Wittig implique généralement la réaction d'un ylure de phosphonium avec un aldéhyde ou une cétone pour donner l'alcène et l'oxyde de phosphine correspondants :



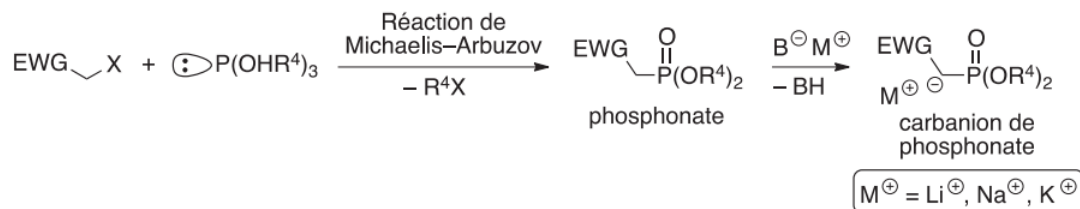
Bien que très employée en synthèse au laboratoire, la réaction de Wittig présente quelques inconvénients :

- emploi d'une base forte pour générer l'ylure de phosphonium ;
- difficulté à séparer l'oxyde de phosphine du milieu réactionnel ;
- contrôle de la configuration de la double liaison très sensible aux conditions opératoires et à la nature du groupement R^3 sur l'ylure de phosphonium.

La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons est une modification de la réaction de Wittig qui implique la réaction d'un carbanion de phosphonate stabilisé par un groupement mésomère attracteur (EWG = CO_2R , CN , SO_2R , etc.) avec des composés carbonylés :



Les carbanions de phosphonate utilisés sont générés par déprotonation des phosphonates eux-mêmes obtenus à partir des phosphites correspondants à l'aide de la réaction de Michaelis–Arbuzov :



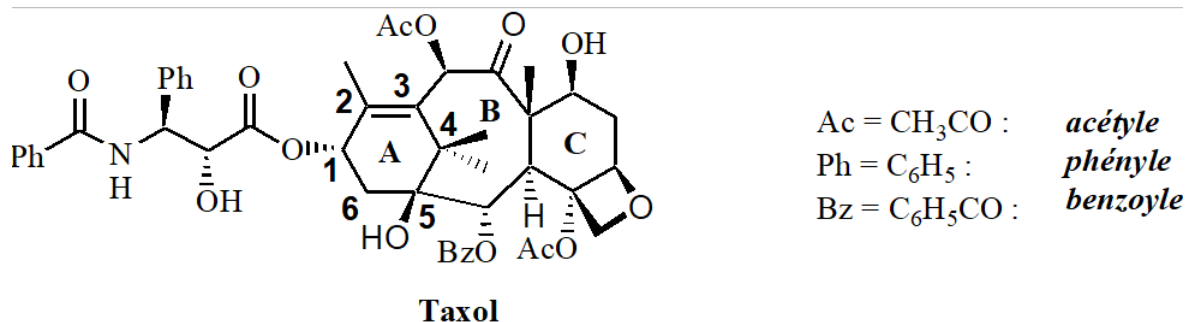
La réaction de Michaelis–Arbuzov peut être conduite sans solvant. En utilisant le triéthylphosphite $\text{P}(\text{OEt})_3$ et un dérivé bromé ($\text{X} = \text{Br}$), le sous-produit généré est volatil. Dans ces conditions, le phosphonate peut alors être utilisé dans la réaction de Horner–Wadsworth–Emmons sans purification.

La réaction de Horner–Wadsworth–Emmons présente plusieurs avantages sur la réaction de Wittig :

- les carbanions de phosphonates peuvent être générés avec des bases variées (par exemple Et_3N , MeONa , EtONa , $t\text{BuOK}$, NaH , $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NK}$) et sont nettement plus réactifs (nucléophiles) que les ylures de phosphonium ;
- les phosphates libérés sont solubles dans l'eau et donc facilement séparables de l'oléfine préparée ;
- la réaction est hautement sélective pour donner l'oléfine de configuration (E).

IV) Le taxol [CCINP PC 2012]

Au début des années 1960, un vaste programme américain lancé par le National Cancer Institute et le Département Fédéral de l'Agriculture a conduit, dans le cadre de recherches de nouvelles sources d'anticancéreux, à la découverte du taxol, extrait des écorces d'if :



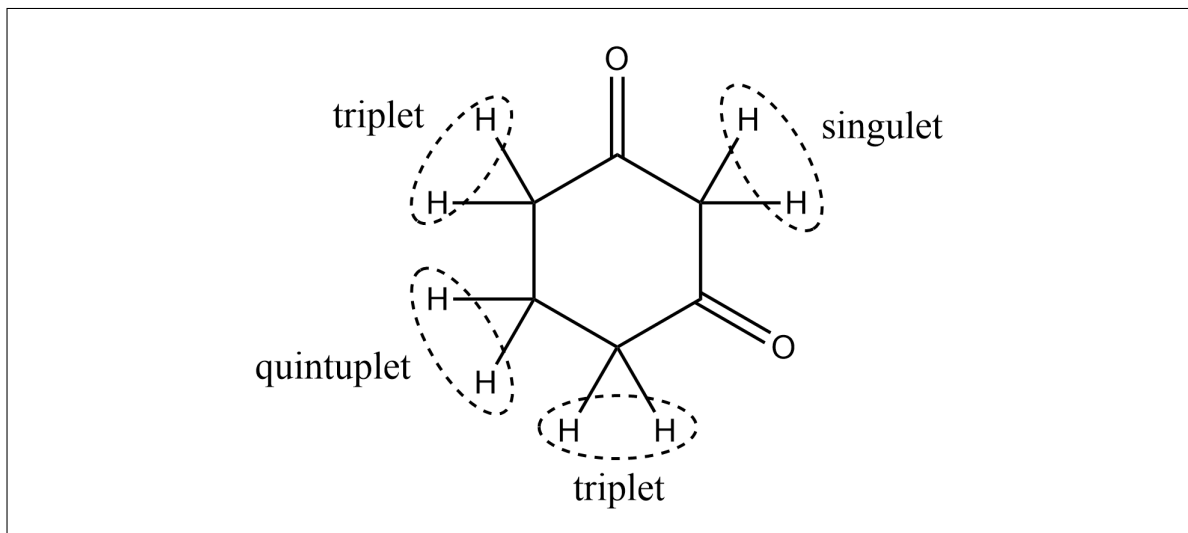
Le réactif de départ du cycle **A** du taxol est la cyclohexane-1,3-dione **1**, en équilibre avec un composé **2**, largement majoritaire. **2** présente, entre autres, en infrarouge une bande très large entre 2200 et 3200 cm⁻¹, centrée sur 2800 cm⁻¹, ainsi qu'une bande intense à 1585 cm⁻¹. Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ¹H de **2** présente quatre massifs distincts :

δ (ppm)	multiplicité	intégration
2,0	multiplet	2 H
2,3 - 2,8	multiplet	4 H
5,5	singulet	1 H
11,3	singulet	1 H

26. Quel est le nombre de signaux observables pour les protons de la cyclohexa-1,3-dione **1** ? Indiquer la multiplicité théorique de ces signaux. Justifier votre réponse. (3)

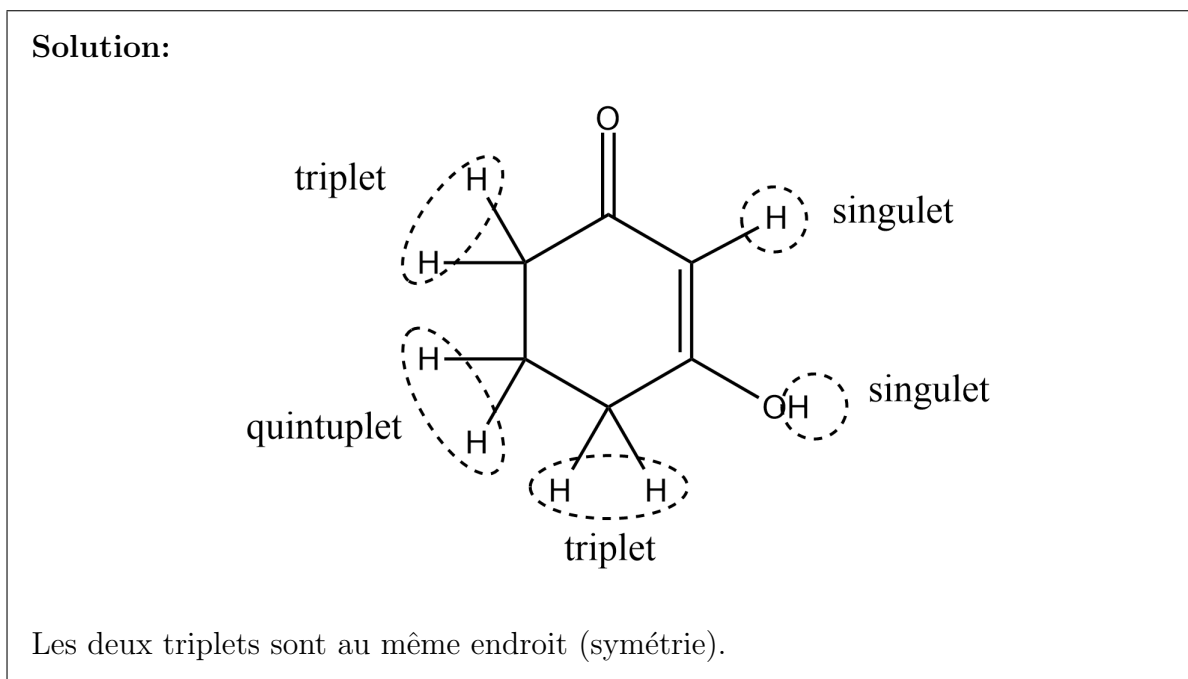
Solution: On s'attend à 3 signaux :

- un singulet pour le CH₂ entre les deux C=O,
- un triplet qui compte pour 4H,
- un quintuplet qui intègre pour 2H.



27. Représenter le composé **2**. Attribuer les signaux observés par RMN ^1H pour les protons de **2**. Pourquoi n'observe-t-on que 4 massifs de signaux ?

(2)



28. Attribuer les bandes d'absorption IR (Infrarouge) observées pour **2** et expliquer la valeur relativement basse du nombre d'onde de la bande à 1585 cm^{-1} .

(3)

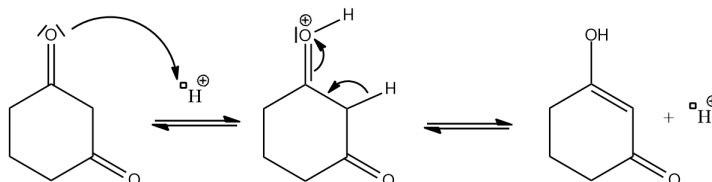
Solution: La bande à 2800 cm^{-1} correspond au H de l'alcène.

La bande à 1585 cm^{-1} correspond à la $\text{C}=\text{O}$. Elle est plus basse que d'habitude car elle forme une forme mésomère avec l'alcène (affaiblissement de la liaison donc diminution du nombre d'onde).

29. Nommer l'équilibre entre la cyclohexane-1,3-dione **1** et le composé **2**. Justifier la stabilité du composé **2** par rapport à la cyclohexane-1,3-dione **1**. Ecrire un mécanisme pour cet équilibre en catalyse acide. (6)

Solution: Il s'agit de l'équilibre céto-énolique. Le composé **2** est stabilisé par mésomérie.

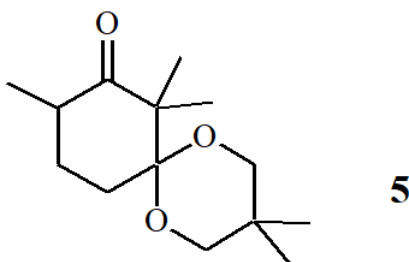
On peut proposer le mécanisme suivant :



Un équivalent de cyclohexane-1,3-dione **1** est traité par un excès de carbonate de potassium, K_2CO_3 et 2,1 équivalents d'iodométhane en solution dans l'acétone (ou propanone). Après 12 h de chauffage au reflux, le composé **3**, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ est obtenu sous forme de cristaux blancs.

L'action sur **3**, en solution dans le benzène, du 2,2-diméthylpropane-1,3-diol et de quantités catalytiques d'APTS (ou acide para-toluènesulfonique), conduit au composé **4**, de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ce dernier, en solution dans le Tetrahydrofurane (THF), est traité à basse température par du LDA (ou DiisopropylAmidure de Lithium) puis par un léger excès d'iodométhane.

On isole un solide blanc **5** de formule topologique plane :

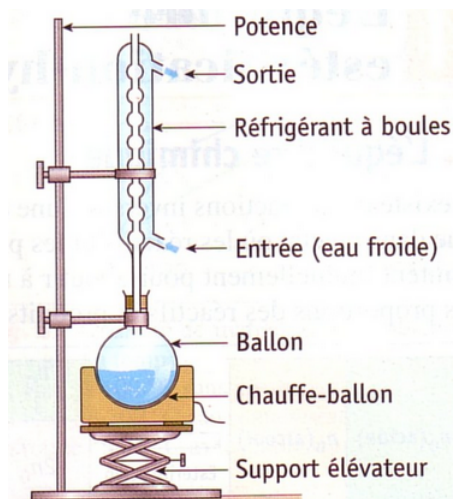


30. Quel est le rôle du carbonate de potassium ? (1)

Solution: Il s'agit d'une base qui permet de réagir avec le H en α de la C=O.

31. Représenter un montage de chauffage à reflux. Nommer la verrerie utilisée. Quel est l'intérêt d'un tel montage ? (3)

Solution:



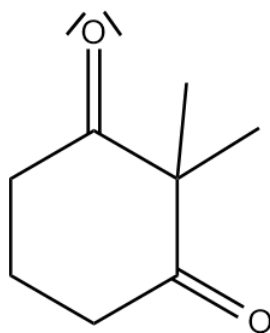
Il permet de chauffer à volume constant.

32. Calculer le nombre d'insaturations de **3**. Ecrire la formule topologique de **3** et proposer un mécanisme réactionnel pour sa formation à partir de **2**. Nommer chacune des étapes de ce mécanisme. (5)

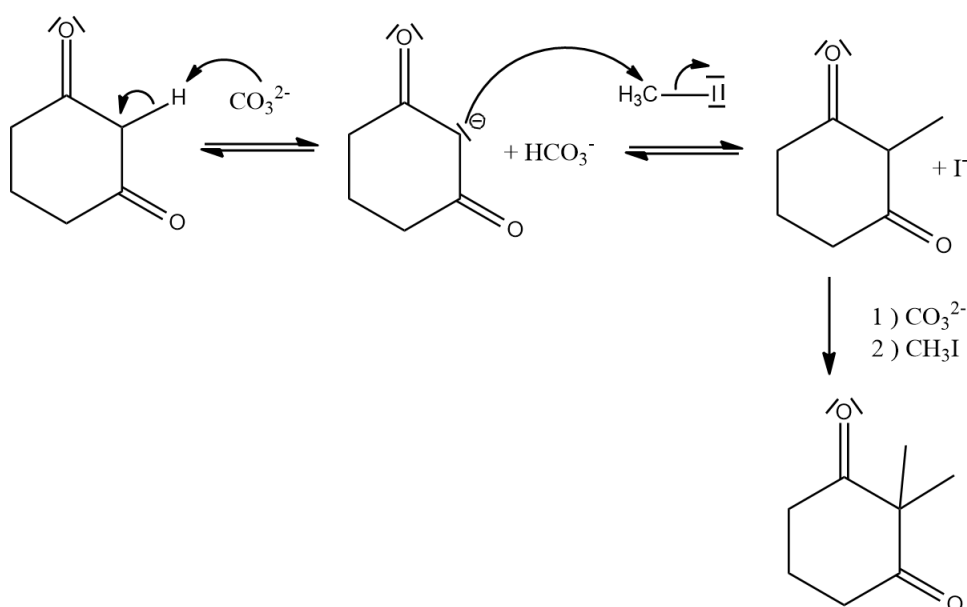
Solution: Le nombre d'insaturations est :

$$i = \frac{2 \cdot (8 + 1) - 12}{2} = 3 \text{ insaturations.}$$

Le composé **3** est :



On peut proposer le mécanisme suivant :



33. Indiquer une méthode de purification adaptée à l'obtention de cristaux purs de **3**. Décrire, en quelques lignes, son principe et le protocole expérimental usuellement mis en œuvre. (3)

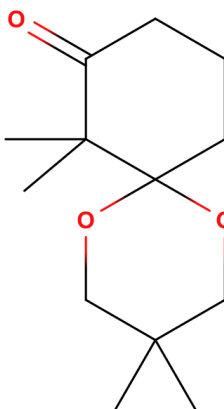
Solution: On peut effectuer une recristallisation. Elle permet d'éliminer les impuretés dans un solvant en jouant sur les différences de solubilité à chaud et à froid du produit et de ses impuretés.

34. Quel est le rôle de l'APTS dans la transformation **3** \rightarrow **4** ? Quel est l'intérêt d'utiliser cette espèce chimique pour cette transformation au lieu par exemple d'acide sulfurique, H_2SO_4 ? (2)

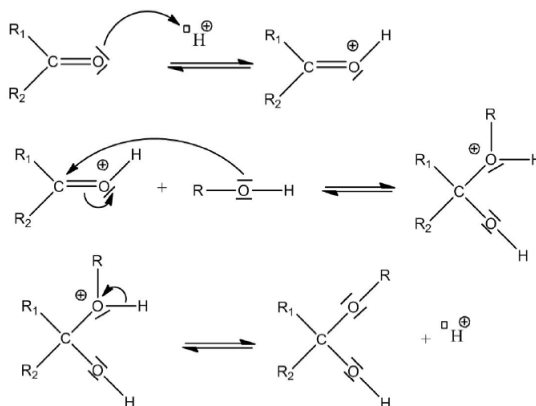
Solution: Il s'agit d'un catalyseur acide. Il est soluble en phase organique contrairement à l'acide sulfurique.

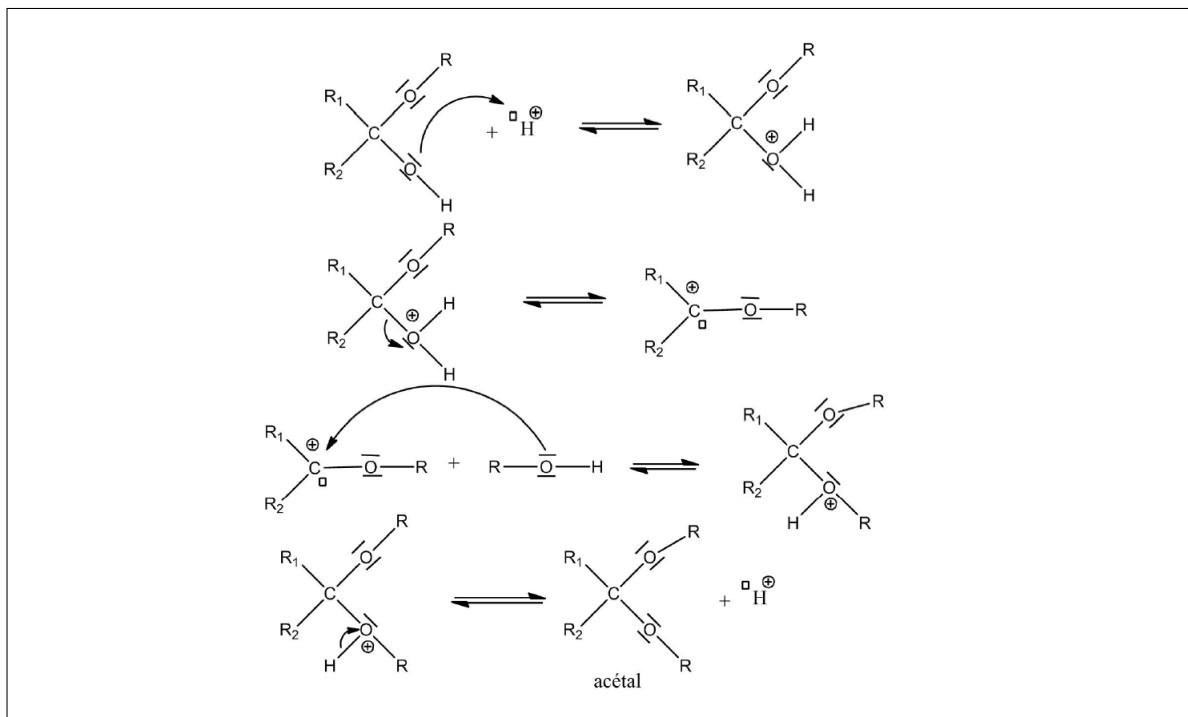
35. Proposer une formule topologique de **4** et écrire le mécanisme de sa formation à partir de **3**. Comment améliorer le rendement de formation de **4** ? (5)

Solution: Le composé **4** est :



On peut proposer le mécanisme suivant :

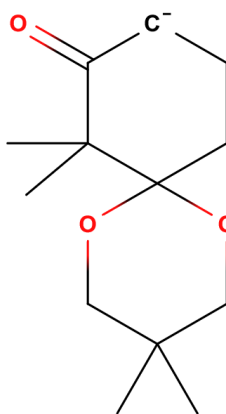




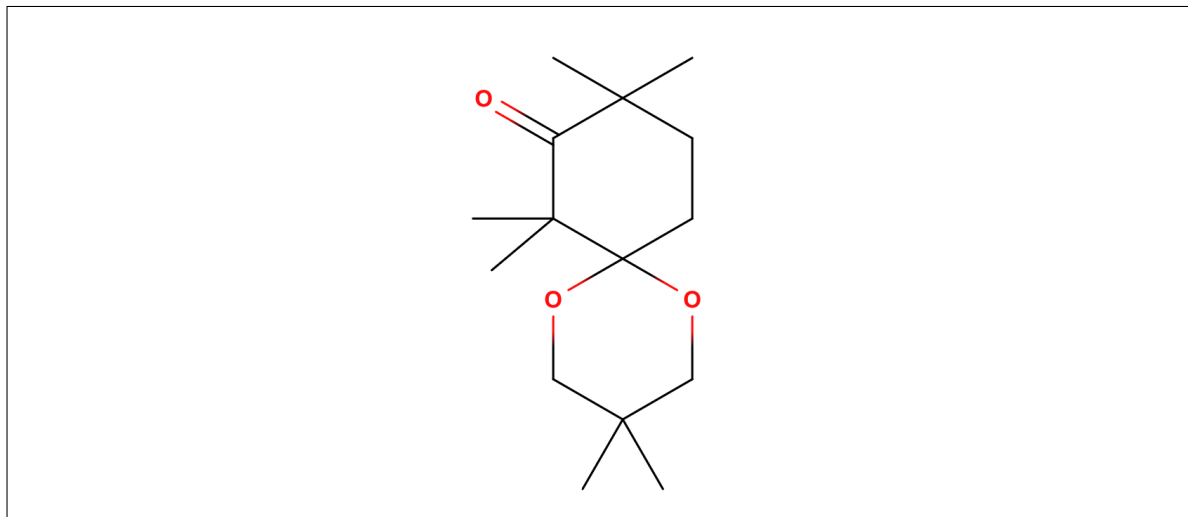
36. Ecrire la formule topologique de l'intermédiaire formé à partir de **4** et de LDA. Quel est la structure possible d'un produit secondaire accompagnant celle de **5** ?

(2)

Solution: L'intermédiaire est :



On pourrait greffer un deuxième groupement méthyle en α :



Données

	CH ₃ -C	-CH ₂ -C-	-CH ₂ -CO-	R-OH	-CH ₂ OR	-HC=C
δ (ppm)	0,6 - 1,1	1,2 - 1,9	2,1 - 2,5	0,6 - 12,0	3,5 - 4,5	4,5 - 6,8

Groupe fonctionnel	OH	CH	C=C	C=O non conjuguée	C=O conjuguée	C-O éther-oxyde cyclique
ν (cm ⁻¹)	3200 - 3600	2910 - 2970	1630 - 1670	1720 - 1750	1670 - 1700	1200 - 1250