

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2003

FILIÈRE PC

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **n'est pas autorisée**.
L'épreuve comporte deux problèmes indépendants.

Premier problème

Étude d'une source chimique de dioxygène singlet :
le système $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$

Données Numériques

Terme $[(RT/F) \ln 10]$ à 298 K : 0,060 V

Potentiels standard d'oxydoréduction (en V)

couple	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}(\text{s})$	$\text{MoO}_3(\text{s})/\text{Mo}^{3+}$	$\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
E°	0,00	1,23	-0,20	0,32	0,15	1,77	0,69

 pK_a du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 : 11,6.

Le terme dioxygène « singlet »¹, noté $^1\text{O}_2$, désigne le premier état excité de la molécule de dioxygène ; il possède un excès d'énergie par rapport au dioxygène fondamental « triplet »¹, noté $^3\text{O}_2$ ou plus simplement O_2 . C'est un réactif de synthèse organique très sélectif qui donne en particulier lieu à des réactions de cycloaddition avec une large variété de composés. Habituellement produit par photosensibilisation, $^1\text{O}_2$ peut aussi être généré efficacement par action d'un molybdate alcalin sur le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) en milieu aqueux basique.

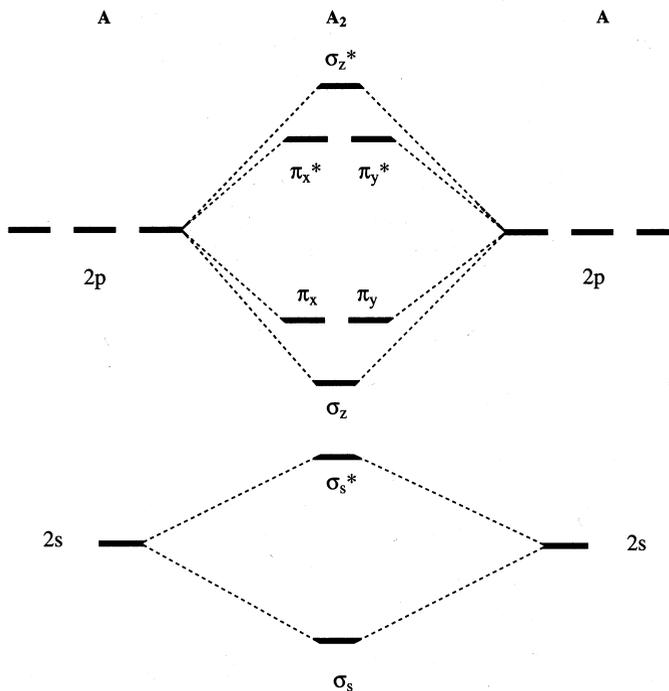
¹Les qualificatifs « singlet » et « triplet » sont donnés ici sans justification. Il n'est pas utile d'en comprendre le sens dans le cadre du problème.

I - Étude atomistique et stabilité thermodynamique

1. Le dioxygène singulet $^1\text{O}_2$.

Les propriétés des états électroniques excités du dioxygène peuvent s'interpréter correctement en utilisant le diagramme des orbitales moléculaires de O_2 .

a) Rappeler la configuration électronique de l'atome d'oxygène. On donne ci-dessous le diagramme simplifié des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires constituées à partir des éléments de la deuxième ligne de la classification périodique.



Préciser l'occupation de chacune des orbitales dans l'état fondamental de la molécule O_2 . Calculer l'indice de liaison associé à ce dernier.

b) L'écriture de Lewis de la molécule O_2 respectant la règle de l'octet est-elle en accord avec la configuration électronique précédente ?

c) Quelles configurations électroniques proches en énergie peut-on envisager a priori pour $^1\text{O}_2$?



d) $^1\text{O}_2$ réagit avec le (*E,E*)-hexa-2,4-diène pour donner quantitativement le composé ci-contre. Donner un nom et un mécanisme pour cette réaction.

2. L'élément molybdène.

a) Le molybdène Mo est un métal de numéro atomique $Z = 42$. Indiquer sa position dans la classification périodique, puis donner le remplissage attendu des couches de valence ns et $(n-1)d$ dans l'état fondamental. Quelle autre configuration peut-on envisager sachant que les niveaux ns et $(n-1)d$ sont d'énergies voisines ?

b) Le diagramme potentiel-pH simplifié du système molybdène-eau est présenté sur la *Figure 1*. Il est limité aux espèces les plus stables : $\text{Mo}(s)$, $\text{Mo}^{3+}(\text{aq})$, $\text{MoO}_2(s)$, $\text{MoO}_3(s)$, $\text{HMoO}_4^-(\text{aq})$ et $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$.

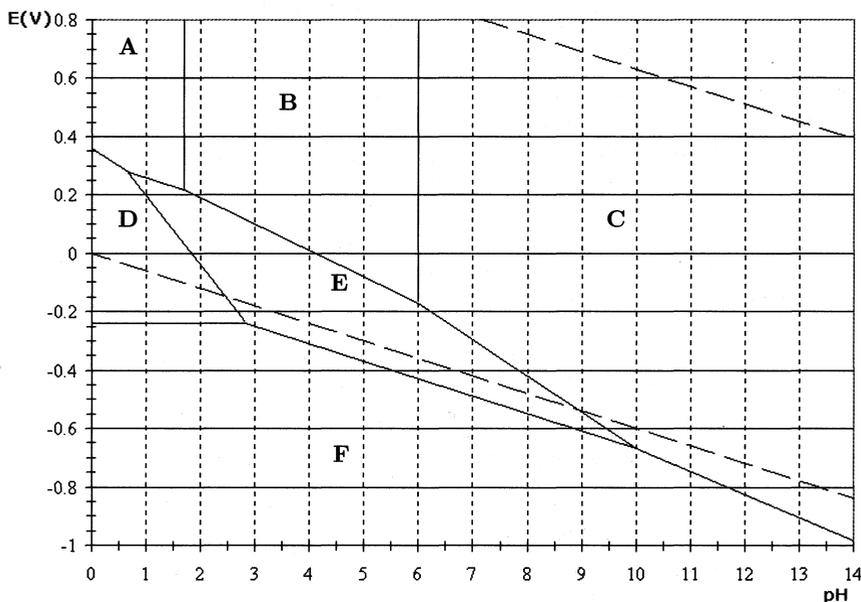


Figure 1

Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à C_{tot} ,
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.

Indiquer pour chacun des domaines (A, B, ...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence (espèce solide) ou de prédominance (espèce dissoute), en justifiant brièvement les réponses et sans reproduire le diagramme.

c) Dédire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée C_{tot} . Dédire de même la constante d'acidité du couple acido-basique impliquant l'ion molybdate.

d) Sur le diagramme ont été portées en pointillés les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles.

Indiquer lesquels des domaines précédents correspondent à une zone de corrosion, d'immunité ou de passivité du métal. Jusqu'à quel pH la passivation du métal est-elle envisageable? On admettra qu'une couche d'oxyde peut protéger le métal.

e) Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une solution aqueuse désaérée d'une suspension de dioxyde de molybdène? Écrire les équations-bilan correspondantes.

II - Étude cinétique et mécanistique

En milieu aqueux basique, l'ion molybdate catalyse la production de $^1\text{O}_2$ à partir d'eau oxygénée. En utilisant une molécule A appelée capteur qui fixe uniquement le dioxygène singulet, il est ainsi possible de doser la quantité de $^1\text{O}_2$ produite au cours de cette réaction.

1. Efficacité du système.

a) Donnez l'équation-bilan de formation de $^1\text{O}_2$ à partir de l'eau oxygénée catalysée par MoO_4^{2-} . Comment s'appelle ce type de réaction?

b) La cinétique de la peroxydation de A par une source produisant à vitesse v_f constante de l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ peut être décrite de la façon suivante :

- Formation de $^1\text{O}_2$: $\text{source de } ^1\text{O}_2 \longrightarrow ^1\text{O}_2$
(étape se déroulant à vitesse constante v_f , et que l'on ne cherchera pas à expliciter plus avant),
- Désactivation de $^1\text{O}_2$ par le solvant : $^1\text{O}_2 \xrightarrow{k_d} {}^3\text{O}_2$
- Fixation de $^1\text{O}_2$ par le capteur : $^1\text{O}_2 + \text{A} \xrightarrow{k_{\text{fix}}} \text{AO}_2$
(actes élémentaires où k_d et k_{fix} désignent les constantes de vitesse des réactions correspondantes).

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.), établir la vitesse de disparition de A en fonction de la vitesse v_f de formation de $^1\text{O}_2$. Indiquer si la réaction admet un ordre. Discuter ces résultats en fonction de la valeur des constantes de vitesse.

c) Montrer qu'à l'instant t , la quantité totale de $^1\text{O}_2$ produit est proportionnelle à : $[\text{A}]_0 - [\text{A}]_t + \beta \ln ([\text{A}]_0/[\text{A}]_t)$ où $[\text{A}]_0$ et $[\text{A}]_t$ sont les concentrations du capteur à l'instant initial $t = 0$ et à l'instant t , et β une constante à déterminer.

d) La *Figure 2* représente les résultats d'une série de mesures, à un instant t_1 fixé, pour différentes concentrations initiales $[A]_0$ du capteur, des quantités X et Y définies par :

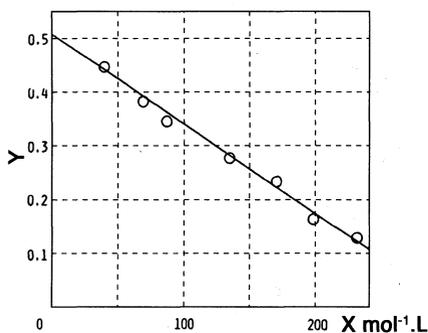


Figure 2

$$Y = ([A]_0 - [A]_{t_1}) / ([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_{t_1}),$$

$$X = \ln ([A]_0 / [A]_{t_1}) / ([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_{t_1}).$$

Les concentrations $[A]_{t_1}$ sont mesurées par chromatographie. $[H_2O_2]_{t_1}$ est la concentration en eau oxygénée à l'instant t_1 . Conditions : $t_1 = 1$ h, $[MoO_4^{2-}]_0 = 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[H_2O_2]_0 = 20 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Quelle méthode peut-on utiliser pour doser la quantité d'eau oxygénée dans la solution ? Relier Y au rendement en 1O_2 du système H_2O_2/MoO_4^{2-} puis évaluer graphiquement la constante β . Que peut-on en conclure quant à la réaction de capture de 1O_2 ? Que représente la valeur extrapolée pour $X = 0$? En déduire l'efficacité du système H_2O_2/MoO_4^{2-} pour la production de dioxygène singulet.

2. Étude par RMN du ^{95}Mo des solutions de molybdate-eau oxygénée.

Cette étude a pour but de déterminer le précurseur actif de la production de 1O_2 .

Remarque préliminaire :

La RMN du ^{95}Mo est analogue à celle du proton sans couplage avec les noyaux des atomes voisins. Un pic identifie une espèce comportant un seul noyau de ^{95}Mo .

Les spectres de RMN de l'isotope ^{95}Mo d'une solution à 1 mol.L⁻¹ de molybdate de sodium à 0°C, en présence de quantités d'eau oxygénée variables, sont présentés sur la *Figure 3* ci-contre (spectres (b) à (g)), le pH résultant étant également mesuré. Le spectre (a) est obtenu en dissolvant 1 mole de tétraperoxomolybdate de sodium $Na_2MoO_8 \cdot 4H_2O$ dans de l'eau oxygénée 12,5 mol.L⁻¹.

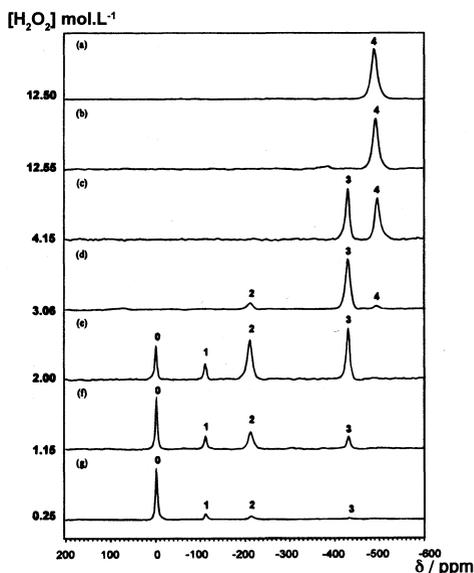


Figure 3

a) Identifier les pics 0 à 4, en indiquant à quelles espèces, de formule brute $(\text{Mo}(\text{O}_2)_n\text{O}_{4-n})^{2-}$, ils correspondent. Justifier ces attributions. Aucun couplage du ^{95}Mo avec l'oxygène n'est à envisager ici.

b) Écrire les équilibres successifs (1) à (4), qui traduisent la formation des peroxomolybdates à partir de molybdate et d'eau oxygénée. On appellera K_i ($i = 1$ à 4) les constantes des équilibres correspondants.

c) Le graphe de la *Figure 4* donne la fraction en moles de chaque espèce en fonction de la concentration totale en eau oxygénée; les *points expérimentaux* sont obtenus à partir des spectres RMN ^{95}Mo par intégration des pics correspondants : pic 0 : ■; pic 1 : ◇; pic 2 : ▲; pic 3 : ○; pic 4 : ●.

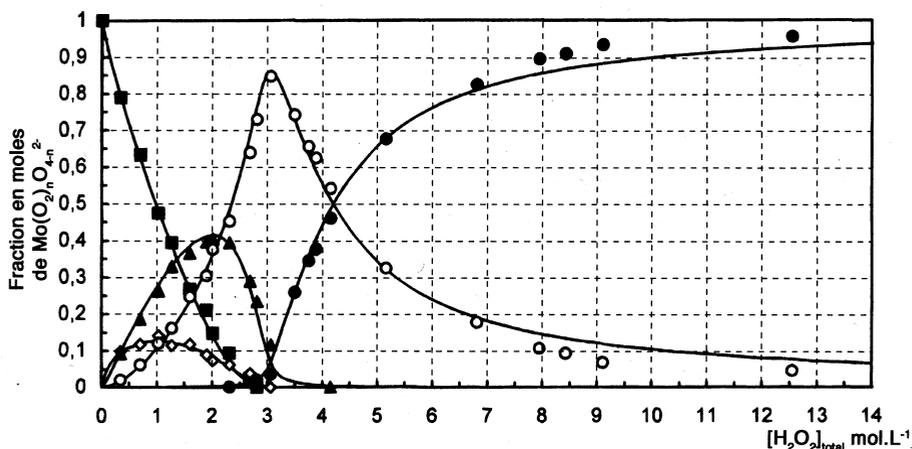


Figure 4

Montrer qu'il est possible d'évaluer assez précisément (erreur 10% maximum) à partir de ce graphe la constante K_4 .

d) En partant du rapport K_n/K_{n-1} , que l'on exprimera, on détermine les valeurs suivantes des constantes K_i

i	1	2	3
K_i	170	1150	160

Que peut-on dire de la concentration de H_2O_2 libre en fonction de la concentration totale introduite?

3. Le précurseur de $^1\text{O}_2$.

L'étude précédente permet d'identifier le peroxomolybdate responsable de la production de $^1\text{O}_2$. La courbe donnant la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée en fonction de la concentration introduite dans une solution de molybdate de concentration 1 mol.L^{-1} est représentée sur la *Figure 5*.

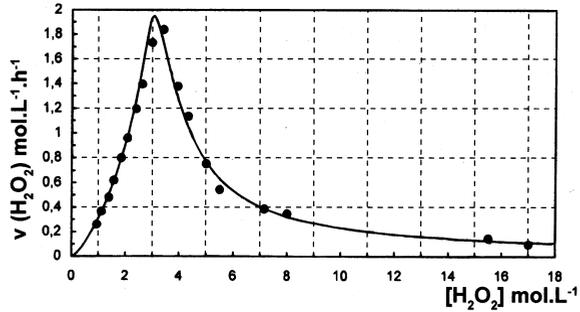


Figure 5

En déduire l'espèce active principalement responsable de la production d'oxygène singulet par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$. Proposer une équation-bilan.

Fin du premier problème

Deuxième problème

Caractérisation et synthèse de l'acide shikimique

La partie I doit être abordée en premier.

Les parties II et III peuvent être traitées dans un ordre quelconque.

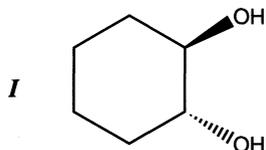
L'acide shikimique, qui sera noté **A**, de formule brute $C_7H_{10}O_5$, est un monoacide polyhydroxylé naturel, optiquement actif, précurseur biogénétique dans le règne végétal de plusieurs acides aminés fondamentaux, comme la L-tyrosine ou le L-tryptophane. Un pK_a de 4,1 a été mesuré pour **A**, et les principales bandes observées dans son spectre infrarouge se situent à 3480, 3390, 3220 et 1680 cm^{-1} .

Données infra-rouge (ν , cm^{-1})

-OH (alcool)	-COOR (ester)	-CO-(cétone)	-COOH
3650-3600 (libre) 3500-3250 (lié)	1750-1730	1710	1700-1670

I - Préliminaires

En milieu aqueux l'ion periodate IO_4^- oxyde à froid les 1,2-diols en formant intermédiairement un ester periodique cyclique qui subit une ouverture pour conduire à la formation de deux groupements carbonyle et à un anion iodate IO_3^- .



a) Écrire dans le cas du (*R,R*)-cyclohexane-1,2-diol **I** l'équation-bilan correspondant à cette coupure oxydante en précisant la formule développée du *seul* produit organique obtenu. Que donnerait le composé méso, le (*R,S*)-cyclohexane-1,2-diol **II**, soumis au même traitement ?

b) En présence de deux équivalents d'acide periodique, le glycérol (propan-1,2,3-triol) fournit un mélange de méthanal et d'acide méthanoïque. Donner la formule semi-développée des produits obtenus par action du premier équivalent d'acide periodique sur le glycérol.

c) Sachant qu'en milieu acide les aldéhydes additionnent facilement une molécule d'eau pour conduire réversiblement à un diol géminé, c'est-à-dire un 1,1-diol, justifier la formation d'acide méthanoïque lors de la coupure oxydante du glycérol. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation du 1,1-diol.

d) Les 1,2-diols peuvent être protégés de l'oxydation par chauffage préalable avec de l'acétone (propanone) en présence d'un acide et d'un déshydratant. Le diol **II** réagit ainsi beaucoup plus facilement et rapidement que le diol **I** avec la propanone pour donner un composé bicyclique **III**, de formule brute $C_9H_{16}O_2$. Écrire l'équation-bilan correspondant à la formation de **III**, dont la formule semi-développée sera précisée. Comment s'appelle cette réaction ? On ne cherchera pas à justifier la différence de réactivité des deux diols vis-à-vis de la propanone.

II - Caractérisation de l'acide shikimique (formule brute $C_7H_{10}O_5$)

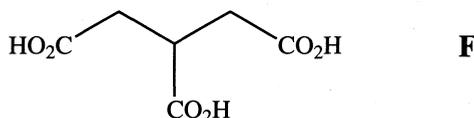
1. Lorsque l'acide shikimique **A** est traité par quatre équivalents d'iodure de méthylmagnésium dans le diéthoxyéthane anhydre, un dégagement de quatre équivalents de méthane est observé, le produit de départ étant récupéré inchangé après hydrolyse acide.

a) Préciser le nombre d'insaturations du composé **A**, sachant que **A** contient un cycle carboné.

b) À quel type de réaction avec l'iodure de méthylmagnésium donnent lieu les groupements fonctionnels de **A** ? Écrire schématiquement cette réaction sur un des groupements de **A**.

c) En déduire la nature et le nombre des groupements fonctionnels oxygénés présents dans **A**.

2. Dans les conditions de l'hydrogénation catalytique **A** donne principalement un monoacide **B** de formule brute $C_7H_{12}O_5$. Le traitement de l'ester *méthylrique* de **B**, noté **C**, par deux équivalents d'acide periodique (voir question I-b)) donne naissance à une molécule d'acide méthanoïque et à un composé **D**, de formule brute $C_7H_{10}O_4$, qui peut être aisément oxydé en un diacide **E** achiral. Ce dernier fournit par saponification, suivie de neutralisation, le triacide **F**.



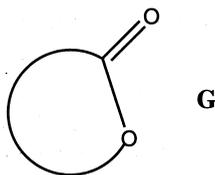
a) Quelle information apporte l'obtention du monoacide **B** ? Attribuer toutes les insaturations de **A**.

b) Déduire de cette série de réactions les formules semi-développées de **E** et **D**.

c) Proposer une formule semi-développée pour **C**, en justifiant.

d) L'acide shikimique **A** n'étant pas susceptible de présenter le phénomène de tautomérie céto-énolique, en déduire sa formule stérique *plane*. Combien de stéréoisomères peuvent correspondre à cette formule ?

3. Par chauffage en présence d'une trace d'acide, le monoacide **B** conduit à une lactone cyclique **G**, de formule brute $C_7H_{10}O_4$, optiquement active, et qui demeure inattaquée par l'acide periodique.



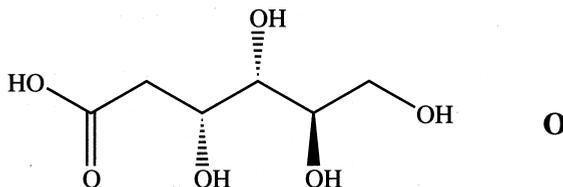
a) Représenter les deux énantiomères de la lactone **G** qui sont compatibles avec ces informations. Indiquer leurs carbones asymétriques ainsi que la configuration absolue de ces derniers.

b) Quelles sont les formules semi-développées possibles envisageables pour l'acide shikimique **A**? Préciser les relations d'énantiomérisie ou de diastéréoisomérisie existant entre ces isomères.

4. Afin de déterminer complètement sa structure, l'acide **A** est alors traité dans un excès de méthanol en milieu acide pour fournir le composé **H**, qui est ensuite agité dans de la propanone en présence d'une trace d'acide pour donner naissance à **I**, de formule brute $C_{11}H_{16}O_5$ (voir question **I-d**). Ce dernier est finalement soumis à un chauffage avec de l'anhydride éthanoïque (noté Ac_2O) dans la pyridine, ce qui permet d'obtenir **J**, de formule brute $C_{13}H_{18}O_6$.

Écrire sur un des composés proposés pour **A** les réactions de protection conduisant à **J** en donnant les formules semi-développées de tous les produits intermédiairement obtenus de **H** à **J**.

5. L'action sur **J** d'un peracide tel que CH_3CO_3H engendre un intermédiaire **K** qui évolue spontanément dans le milieu acide aqueux pour donner **L**. Ce dernier traité par l'acide periodique conduit à **M** de formule brute $C_{13}H_{18}O_8$. Une oxydation de **M** par le brome dans l'acide éthanoïque, réactif qui est connu pour provoquer une décarboxylation *oxydante* des α -cétosters (donc transformer le motif $-CO-COOR$ en $-COOH$), fournit l'acide **N** de formule brute $C_{11}H_{16}O_7$. Une réduction ultérieure de **N** par le borohydrure de sodium, $NaBH_4$, suivie d'une hydrolyse totale au reflux d'acide chlorhydrique aboutit alors à l'acide D-2-désoxygluconique **O**, dont la formule topologique est donnée ci-après :



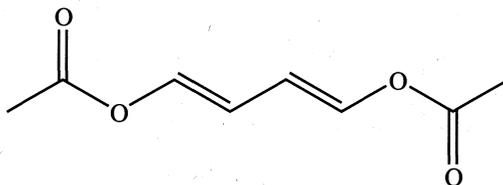
a) Donner la formule semi-développée de l'intermédiaire **K**, puis celle du produit **L**, en précisant son mécanisme d'obtention à partir de **K**.

b) Donner les structures des composés **M** et **N**.

c) Dédurre de la dernière séquence de réactions ci-dessus et de la formule topologique de **O**, la structure stérique exacte de l'acide shikimique **A**.

III - Synthèse de l'acide shikimique

1. L'acide **A** dont la structure a été déterminée dans la première partie a été synthétisé de manière élégante à partir du (*E,E*)-1,4-diacétoxybuta-1,3-diène, qui possède la formule semi-développée ci-dessous :



Ce diester est chauffé dans le toluène à 90°C en présence d'une quantité équimoléculaire d'acide prop-2-énoïque pour conduire à la formation d'un mélange de produits qui ont tous la même formule brute $C_{11}H_{14}O_6$. Par deux recristallisations successives, un produit majoritaire **P** racémique est aisément obtenu pur ; on constate qu'il ne présente pas d'activité optique. Une analyse des constantes de couplage de **P** en RMN du proton permet d'attribuer une configuration *cis* (par rapport au cycle formé) des groupements $OCOCH_3$ et CO_2H voisins.

a) Donner le nom et le mécanisme de la réaction ci-dessus.

b) Représenter les configurations possibles des produits obtenus selon la face du diène et de l'acide propénoïque attaquée.

c) Indiquer pourquoi il est possible de séparer **P** du mélange par recristallisation.

d) Identifier **P** et préciser les atomes de carbone asymétrique.

2. La fonction acide du composé **P** est transformé par action du diazométhane CH_2N_2 dans l'éthoxyéthane (la connaissance de cette réaction n'est pas exigée) en un ester méthylique **Q** qui est ensuite traité par du tétraoxyde d'osmium dans du tétrahydrofurane. L'hydrolyse réductrice de l'ester osmique formé par une solution aqueuse de sulfite de sodium permet d'engendrer un seul produit **R**, qui est alors agité dans l'acétone en présence d'acide *paratoluènesulfonique*, pour donner naissance à **S**, de formule brute $C_{15}H_{22}O_8$.

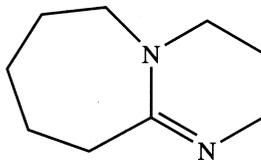
a) Pourquoi n'est-il pas possible d'utiliser des conditions classiques (agitation dans le méthanol acidifié par exemple) pour préparer l'ester méthylique **Q** ?

b) Donner la formule développée de **R**, sachant que les trois substituants initiaux portés par le cycle sont du même côté du plan. Préciser la stéréochimie de la réaction qui a conduit à sa formation. Justifier brièvement, en faisant appel à des considérations stériques, le fait qu'un seul produit soit effectivement obtenu.

c) Préciser la formule topologique du composé **S**.

3. **S** chauffé dans l'éthoxyéthane en présence d'une base non nucléophile encombrée comme le **DBU** représentée ci-après, fournit, par une réaction d'élimination, à côté d'un acétate, un

produit **T**, de formule brute $C_{13}H_{18}O_6$. Ce dernier finalement chauffé dans une solution aqueuse d'acide éthanoïque puis saponifié avec de la soude aqueuse à température ambiante et enfin hydrolysé en milieu acide conduit à l'acide shikimique **A**.

**DBU**

- Identifier l'hydrogène le plus acide de **S**. En déduire les formules semi-développées de **T** et du sel formé.
- Pourquoi faut-il utiliser une base non-nucléophile pour obtenir **T**?
- Écrire l'intermédiaire obtenu lors du chauffage de **T** dans l'acide éthanoïque aqueux, puis donner la formule semi-développée de **A**.
- Cette synthèse est-elle énantiosélective?

* *
*