

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

CONCOURS D'ADMISSION 2004

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2004-Filière PC

Cet énoncé comporte 16 pages de texte.

Si, au cours de l'épreuve, un 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.

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ

PARTIE A : LE COBALT

Le cobalt Co (Z = 27) est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre (teneur moyenne voisine de 10 ppm – parties par millions). À l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments, comme le cuivre (sous forme d'oxydes) dans les minerais du Zaïre et de Zambie, le nickel dans les minerais de Nouvelle-Zélande, ou à l'arsenic sous forme d'arséniures (comme dans la smaltite de formule CoAs_2).

Il a été isolé à l'état métallique par Georg Brandt en 1755. Son intérêt est apparu aux métallurgistes dès 1910 quand il a été mis en évidence qu'il améliorait les aciers à coupe rapide.

Le cobalt est essentiellement un co-produit des productions de cuivre (pour environ 55 % de la production mondiale) et de nickel (pour 40 % de la production mondiale). En 1995 il a été produit environ 20 000 tonnes de ce métal. Il faut noter que le recyclage contribue pour une grande part (pour plus de 20 % aux États-Unis) à sa production.

Les secteurs d'utilisation sont les « superalliages » (alliages réfractaires pour turbines à gaz et turbo-réacteurs dans l'aéronautique, contenant 20 % en masse de cobalt), les aimants (comme les aimants Al-Ni-Co, utilisés dans les systèmes de freinage ABS), les alliages durs (utilisés notamment dans la robinetterie électro-nucléaire, en particulier dans le circuit primaire des réacteurs à eau sous pression), la céramique (sous forme d'oxydes colorés comme Co_3O_4) et la chimie (notamment sous forme de complexes neutres, catalyseurs de nombreux procédés chimiques). Les isotopes radio-actifs comme le ^{60}Co sont utilisés en radio-thérapie et radiographie industrielle.

Le cobalt est un oligo-élément qui intervient dans des processus métaboliques. Il est un des constituants de la vitamine B12.

ERRATA

sujet de chimie en PC :

Page 9, entre les questions 38 et 39, au lieu de

"A réagit sur le (-)-menthol à **9 °C**, sans catalyseur, pour donner un composé B."

lire

"A réagit sur le (-)-menthol à **90 °C**, sans catalyseur, pour donner un composé B."

Page 16, dernier tableau, remplacer (deux fois) le mot « **Fréquence** » par «

Nombre d'onde ».

Ce problème s'intéresse à de nombreux aspects de la chimie des composés du cobalt. Nous passerons en revue la structure du cobalt métallique, l'étude de l'oxyde de cobalt(II), composé « non stœchiométrique », la préparation, la structure et l'analyse de complexes du cobalt(III).

Les différentes parties sont totalement indépendantes. Au sein de chacune d'elles, de nombreuses questions sont indépendantes et la réponse à fournir est souvent brève.

Il est précisé qu'aucune connaissance particulière sur la chimie du cobalt n'est nécessaire pour la résolution des questions posées.

Données numériques (les valeurs numériques ont été arrondies) :

Pression standard : $P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Concentration molaire standard : $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$, F étant la constante de Faraday.

Numéros et masses molaires atomiques :

	H	C	N	O	K	Co	I
Z	1	6	7	8	19	27	53
M (g.mol ⁻¹)	1,0	12	14	16	40	59	127

Rayons ioniques et/ou atomiques :

$r_{\text{Co}} = 125 \text{ pm}$ $r_{\text{Co}^{2+}} = 79 \text{ pm}$ $r_{\text{Co}^{3+}} = 69 \text{ pm}$ $r_{\text{O}^{2-}} = 126 \text{ pm}$

Potentiels standard d'oxydoréduction E° (V) à $T = 298 \text{ K}$ et à $\text{pH} = 0$:

$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} / \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	$\text{I}_3^- / \text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$E^\circ_1 = 0,57 \text{ V}$	$E^\circ_2 = 0,52 \text{ V}$	$E^\circ_3 = 0,08 \text{ V}$	$E^\circ_6 = 1,45 \text{ V}$	$E^\circ_7 = 1,51 \text{ V}$	$E^\circ_8 = -0,60 \text{ V}$

$\text{p}K_A$ des couples acide-base, à $T = 298 \text{ K}$:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H} / \text{H}_3\text{CCO}_2^-$
1,2	4,2	6,4	10,6	4,8

I L'élément et le corps simple

1- Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt, de l'ion Co^{2+} et de l'ion Co^{3+} dans leur état fondamental.

2- Le cobalt métallique, à une température supérieure à 500°C , cristallise dans la structure cubique faces centrées. La masse volumique du corps simple est : $\rho = 8,8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Dessiner clairement la maille conventionnelle de la structure cristalline du cobalt. Montrer comment cette structure peut être décrite par un empilement de plans de compacité maximale.

3- Calculer la valeur théorique de la compacité du cristal et donner l'expression du paramètre de maille, a, en fonction de la masse volumique ρ .

II L'oxyde de cobalt(II) : un composé non stœchiométrique

À température élevée, en présence de dioxygène O_2 , l'oxyde de cobalt(II) CoO est un composé non stœchiométrique, semi-conducteur de type p . On se propose de rendre compte de ces propriétés.

4- La structure cristalline de l'oxyde de cobalt stœchiométrique est du type $NaCl$. Représenter la maille conventionnelle de la structure cristalline de CoO .

5- Vérifier la compatibilité des valeurs des rayons ioniques des ions Co^{2+} et O^{2-} avec la structure de l'oxyde. La réponse devra être justifiée.

Données : $\sqrt{2} \approx 1,41$, $\sqrt{3} \approx 1,73$.

Pour une pression partielle de dioxygène supérieure à 10^{-3} P°, les résultats expérimentaux montrent que la non-stœchiométrie de l'oxyde de cobalt résulte uniquement de la formation de « lacunes de cobalt simplement ionisées ». Il est commode de représenter les éléments de structure dans la notation de Kröger-Vink qui est précisée ci-après :

- Les ions cobalt(II) et oxyde en position normale dans les sous-réseaux cationique et anionique sont notés respectivement Co_{Co}^{\times} et O_{O}^{\times} . La croix en exposant indique que la charge effective q_e de cet élément de structure (définie comme la différence entre la charge q_r de l'espèce qui occupe réellement le site et la charge q_n de l'espèce qui devrait l'occuper dans la structure idéale : $q_e = q_r - q_n$) est nulle.
- Une lacune en ion cobalt, résultant du départ du cristal d'un ion Co^{2+} du sous-réseau cationique, est notée V_{Co}'' (abréviation de *vacancy* qui, en anglais, signifie lacune). La double apostrophe en exposant indique que la lacune porte une charge effective égale à $(-2e)$, résultant de la déficience d'une charge $(+2e)$ par rapport à la charge de l'espèce Co^{2+} devant normalement occuper le site.
- Ces lacunes peuvent être éventuellement porteuses de charges. Tel est le cas de l'oxyde de cobalt étudié, pour lequel il se forme des « lacunes de cobalt simplement ionisées », pour laquelle la notation est V_{Co}^{\cdot} . L'apostrophe unique indique la présence, pour cet élément de structure, d'une charge effective égale à $(-e)$, résultant de la déficience d'une charge $(+e)$ par rapport à la charge d'un ion Co^{2+} devant normalement occuper le site.
- Il peut aussi se former des « défauts électroniques de charge positive », résultant de la perte d'un électron par des éléments de structure du sous-réseau cationique. Dans le cas de l'oxyde de cobalt, un ion Co^{2+} ayant perdu un électron, c'est-à-dire un ion Co^{3+} , est noté Co_{Co}^{\bullet} , le signe \bullet indiquant que cet élément de structure possède une charge effective $(+e)$, résultant de la déficience d'une charge $(-e)$ par rapport à l'ion Co^{2+} devant occuper normalement ce site.
- Le cristal idéal, stœchiométrique, est noté « 0 ».

6- Écrire, dans la notation de Kröger-Vink, l'équation de la réaction quasi-chimique notée (1) traduisant la formation du cristal non stœchiométrique à partir de dioxygène et du cristal idéal stœchiométrique avec la mise en place d'un ion oxyde en surface et création concomitante d'une lacune V_{Co}^{\cdot} et d'un défaut électronique de charge positive Co_{Co}^{\bullet} . Le nombre stœchiométrique du dioxygène sera pris égal à 1/2.

La thermodynamique statistique permet de définir un potentiel chimique pour chacun des éléments de structure de l'oxyde non stœchiométrique, y compris les lacunes. Nous considérons que les éléments de structure (autres que les éléments normaux Co_{Co}^{\times} et O_{O}^{\times}) sont en quantité suffisamment faible dans le cristal pour que le potentiel chimique de ces espèces prenne l'expression suivante, valable en solution infiniment diluée :

$$\mu_k = \mu_k^{\circ}(T) + RT \ln x_k$$

expression dans laquelle x_k désigne la fraction molaire de l'élément de structure. Compte tenu de la faible valeur de cette grandeur, x_k peut être assimilée au rapport de la quantité de matière d'élément de structure et de la

quantité de matière de cristal : $x_k = \frac{n_k}{n_{\text{CoO}}}$.

Le potentiel chimique des éléments de structure normaux est pris égal au potentiel chimique standard correspondant, ce qui revient à dire que les éléments normaux de structure constituent le « solvant » des éléments non normaux.

Le dioxygène est assimilé à un gaz parfait.

Notons K_1° la constante thermodynamique de l'équilibre (1).

7- Rappeler la définition de l'état standard d'un solvant. Par analogie avec l'état standard d'un soluté en solution aqueuse, définir l'état standard d'un soluté, compte tenu de l'expression ci-dessus.

8- Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait.

9- Exprimer la condition d'équilibre quasi chimique entre le cristal et le dioxygène, traduite par l'équation (1).

En déduire la relation entre les fractions molaires des lacunes ionisées V_{Co}^\bullet , des cations $\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet$ et la pression partielle du dioxygène, lorsque l'équilibre est établi.

10- Quelle relation supplémentaire est-il possible d'écrire entre les fractions molaires des lacunes ionisées V_{Co}^\bullet et des cations $\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet$? En déduire l'expression de la fraction molaire en lacune ionisée en fonction de la pression partielle de dioxygène, lorsque l'équilibre entre le cristal et le dioxygène est établi.

11- La conductance du cristal, semi-conducteur de type p , est proportionnelle à la fraction molaire en cations $\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet$. Proposer, à l'aide d'un schéma simple, un mécanisme de conduction de l'électricité dans le cristal non stœchiométrique en équilibre avec le dioxygène.

La variation de la masse du cristal à l'équilibre avec la pression partielle de dioxygène, pour des valeurs de la température comprises entre 1000 °C et 1200 °C, sous une pression de dioxygène comprise entre 10^{-3} P° et P°, a été étudiée par N.G. Eror et J.B. Wagner (*J. Phys. Chem. Solids*, 1968). Les résultats sont rassemblés sur la figure 1. Nous allons montrer que ces résultats sont en accord avec le modèle précédent.

12- Notons m_S la masse d'un échantillon du cristal stœchiométrique (sous une pression partielle de dioxygène égale à 0) et m_{NS} la masse du même échantillon en équilibre avec le dioxygène à la pression partielle P. Établir la relation entre la fraction molaire en lacune V_{Co}^\bullet et les masses m_S et m_{NS} . On introduira les masses molaires de l'oxygène et de l'oxyde de cobalt, respectivement M_O et M_{CoO} .

13- En déduire la relation liant les masses m_{NS} et m_S à la pression de dioxygène. Le modèle proposé rend-il compte des résultats expérimentaux dans le domaine de pression étudié ?

14- Montrer que l'on peut déduire des résultats expérimentaux présentés les valeurs de K_1° pour les températures θ et θ' ainsi que l'enthalpie standard de la réaction (1), en supposant que cette grandeur est constante dans l'intervalle de température étudié. Aucune valeur numérique n'est exigée.

15- La formule de composition du cristal non stœchiométrique peut se mettre sous la forme Co_{1-p}O . Indiquer en fonction de p les quantités de matière de tous les éléments de structure présents dans un échantillon d'une mole de cristal non stœchiométrique.

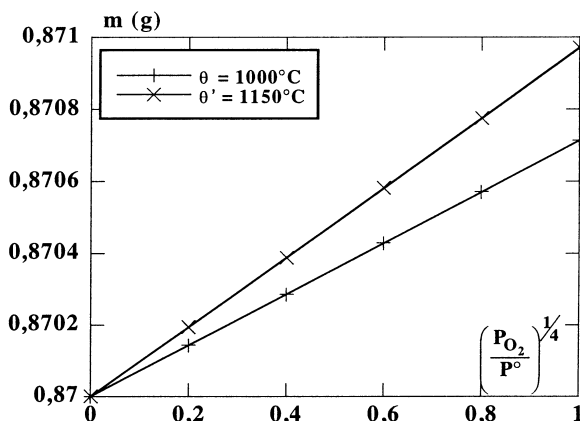


Figure 1 – Évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la pression en dioxygène

III Complexes du cobalt(III)

L'étude des complexes du cobalt(III) a permis à Werner et Jorgensen de mettre en place, dans les années 1890–1930, l'essentiel des connaissances sur la structure des ions complexes et leur mode de réactivité. En effet, les complexes du cobalt(III) sont excessivement nombreux et souvent très stables en solution aqueuse. La vitesse d'échange entre ligands est, à ce propos, souvent très faible, ce qui a permis de préciser les mécanismes de ces réactions. Dans la très grande majorité de ces complexes, l'ion cobalt(III) a un environnement de type octaédrique, ce qui induit des propriétés stéréochimiques intéressantes.

III-1 Structure d'ions complexes du cobalt(III)

16- Rappeler en quelques lignes le principe de la théorie du champ cristallin appliquée aux ions complexes des métaux de transition. Tracer qualitativement le diagramme d'énergie des orbitales 3d du cobalt dans un environnement octaédrique.

17- Représenter, sur le diagramme précédent, les deux possibilités de remplissage électronique des niveaux pour un complexe octaédrique de l'ion Co^{3+} .

18- La très grande majorité des complexes de l'ion Co^{3+} sont diamagnétiques. Qu'est-il possible d'en déduire ?

19- Les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ forment avec les ions Co^{3+} l'ion complexe $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ de structure octaédrique. Donner le nom de ce complexe en nomenclature systématique.

20- Représenter dans l'espace cet ion complexe. Montrer qu'il est chiral. Combien possède-t-il de stéréoisomères de configuration ? Quelle est la nature de la stéréoisomérisation de configuration ?

21- Les deux énantiomères de ce complexe ont pu être séparés par précipitation fractionnée avec un composé bien choisi, organique ou non. Rappeler en quelques lignes (5 maximum) le principe de la séparation de deux énantiomères.

Remarque : la séparation des énantiomères de tels ions complexes a permis à Werner d'apporter la preuve de l'environnement octaédrique dans les complexes et de montrer que la chiralité moléculaire pouvait être observée en l'absence d'atomes de carbone asymétriques.

III-2 Préparation et analyse d'un complexe du cobalt

Dans cette partie, la synthèse et l'analyse du complexe $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ sont étudiées.

III-2-1 Mode opératoire de synthèse

Le mode opératoire suivant est proposé :

- Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, introduire une masse $m_1 = 5,0$ g d'acide oxalique (sous forme de cristaux de formule $\{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}\}$) et une masse $m_2 = 15$ g d'oxalate de potassium (sous forme de cristaux de formule $\{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}\}$). Chauffer jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Ajouter alors une masse $m_3 = 4,8$ g de carbonate de cobalt (sous forme de cristaux de formule CoCO_3). Observer un dégagement gazeux. Agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Sous agitation vigoureuse, ajouter alors une masse $m_4 = 4,8$ g de dioxyde de plomb (sous forme de cristaux de formule PbO_2), puis un volume $V_5 = 5$ mL d'acide éthanóique H_3CCOOH pur.
- Agiter pendant une heure, période au cours de laquelle la solution passe du rouge au vert intense.
- Éliminer par filtration l'excès éventuel de dioxyde de plomb, puis refroidir le filtrat dans un bain d'eau glacée et ajouter de l'éthanol jusqu'à ce qu'un solide vert précipite.
- Laisser reposer à froid jusqu'à cristallisation complète, puis collecter le solide par filtration sous pression réduite.
- Laver le solide avec de l'éthanol refroidi, puis essorer le solide. Sa masse est $m_6 = 14,0$ g.

Les valeurs des différentes quantités de matière sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Réactif	quantité apportée	quantité de matière
$\{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}\}$	$m_1 = 5,0$ g	$n_1 = 0,040$ mol
$\{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}\}$	$m_2 = 15$ g	$n_2 = 0,080$ mol
CoCO_3	$m_3 = 4,8$ g	$n_3 = 0,040$ mol
PbO_2	$m_4 = 4,8$ g	$n_4 = 0,020$ mol
H_3CCOOH	$V_5 = 5$ mL	$n_5 \approx 0,085$ mol

22- Quelle est la nature du dégagement gazeux observé au point **b** ? Justifier la réponse. En déduire l'équation de la réaction conduisant des réactifs utilisés aux ions $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$.

23- Quel est le rôle du dioxyde de plomb ? Écrire l'équation de la réaction entre les ions $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ et le dioxyde de plomb en milieu acide.

24- Calculer la valeur de la constante thermodynamique de cet équilibre. Qu'est-il possible de déduire du résultat obtenu ?

25- Commenter les proportions de réactifs utilisées.

III-2-2 Analyse du solide

Le mode opératoire suivant, permettant dans un premier temps le dosage des ions oxalate puis celui des ions cobalt contenus dans le solide, est proposé.

- Dans un erlenmeyer, introduire une masse de solide m , précisément connue, voisine de 0,9 g. Ajouter 50 mL d'eau, puis 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire voisine de 2 mol.L^{-1} .

- i. Chauffer à ébullition, puis filtrer sur papier filtre. Rincer le solide avec de l'eau chaude. Rassembler les phases aqueuses.
- j. Refroidir la phase aqueuse, puis la transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 0,1000 L et compléter au trait de jauge. La solution (S) est obtenue.
- k. Dans un bécher, introduire un volume $V = 25,00$ mL de la solution (S). Ajouter un volume d'environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire voisine de 2 mol.L^{-1} . Porter à la température de 60 °C.
- l. Sous agitation, titrer par une solution étalonnée de permanganate de potassium de concentration molaire égale à c_T . La solution se colore en violet pour un volume de titrant ajouté égal à V_8 .
- m. Transférer le papier filtre (point i du protocole) et son contenu dans un bécher. Ajouter un volume d'environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire voisine de 2 mol.L^{-1} , puis introduire une masse $m_8 \approx 1,7$ g d'iodure de potassium solide. Agiter et observer la dissolution progressive du solide, ainsi que l'apparition d'une coloration marron intense.
- n. Laisser reposer 30 minutes, puis titrer la solution obtenue par une solution étalonnée de thiosulfate de sodium de concentration molaire égale à c'_T . Lorsque le contenu du bécher est jaune très pâle, ajouter un peu d'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'à décoloration complète. Le volume de solution titrante ajouté est alors V_9 .

Dosage des ions oxalate :

26- Le diagramme potentiel-pH du cobalt, limité aux espèces usuelles en solution aqueuse, est représenté sur la figure 2. Il est tracé pour une concentration totale en cobalt dissous égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces envisagées sont le métal Co, les ions Co^{2+} et Co^{3+} , les solides Co(OH)_2 et Co(OH)_3 . En justifiant le raisonnement tenu, attribuer aux diverses espèces les différents domaines délimités par les courbes tracées. Préciser s'il s'agit de domaines d'existence ou de domaines de prédominance.

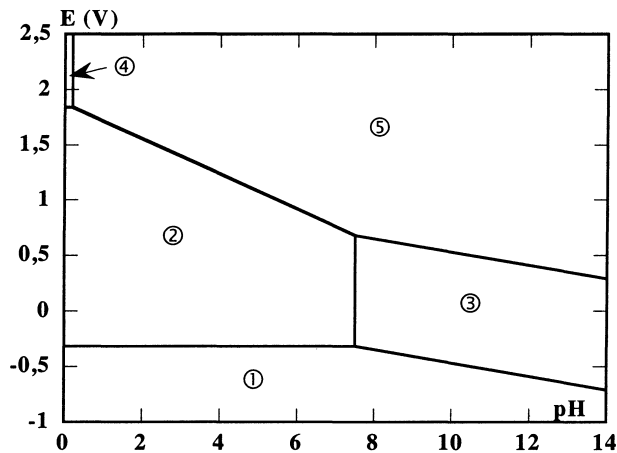


Figure 2 - Diagramme potentiel-pH du cobalt

27- Quelle est la nature du solide obtenu au point i du protocole ? Justifier la réponse. Écrire l'équation de la réaction de formation de ce solide à partir des réactifs apportés.

28- Écrire l'équation de la réaction entre les ions oxalate et les ions permanganate, en milieu acide. Que peut-on dire de cette réaction ?

29- Des résultats expérimentaux, déduire la quantité de matière d'ions oxalate présente dans l'échantillon de masse m . Elle sera exprimée sous forme littérale à l'aide de c_T et V_8 .

Dosage du cobalt :

30- Quelle est la nature de l'espèce chimique responsable de l'apparition de la coloration marron intense (point **m** du protocole) ? Écrire l'équation de la réaction de formation de cette espèce à partir des réactifs apportés.

31- Sur quelle base est choisie la valeur de la quantité d'iode de potassium apportée ? Comment est-il possible de vérifier expérimentalement que la quantité apportée est convenable ?

32- Quel est l'intérêt d'ajouter de l'empois d'amidon en fin de titrage (point **n** du protocole) ?

33- Des résultats expérimentaux, déduire la quantité de matière n_{Co} de cobalt présente dans l'échantillon de masse m . Elle sera exprimée sous forme littérale à l'aide de c'_T et V_9 .

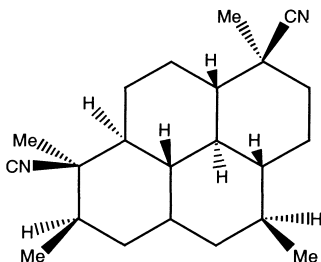
34- En fait, le solide obtenu dans le papier filtre (point **i** du protocole) est l'oxyde de cobalt(III) de formule Co_2O_3 . Cela modifie-t-il les conclusions précédentes ?

35- Application numérique : $c_T = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$, $c'_T = 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,880 \text{ g}$, $V_8 = 29,8 \text{ mL}$, $V_9 = 40,1 \text{ mL}$.

Vérifier la cohérence des résultats avec la formule annoncée du complexe. Proposer alors une formule pour le composé solide obtenu au point **g** du protocole.

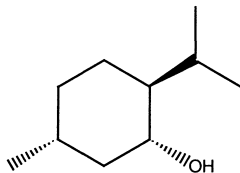
PARTIE B : SYNTHÈSE DU 7,20-DIISOCYANOADOCIANE

Ce problème a été conçu d'après la synthèse réalisée par E.J. Corey et P.A. Margriotis en 1986 de ce produit naturel (*JACS*, **1987**, *109*, 287).



Formule topologique du 7,20-diisocyanoadociane

Cette synthèse utilise le (-)-menthol composé naturel, dont la formule est la suivante :



(-)-menthol

36- Représenter les conformations chaise de cette molécule. Indiquer la conformation la plus stable, justifier.

37- Établir la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de cette molécule. Expliquer le raisonnement.

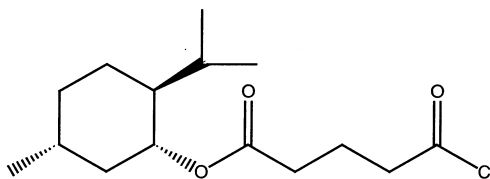
On va faire réagir le (-)-menthol sur un composé **A**, de formule brute $C_5H_6O_3$, dont on va établir la structure. Le spectre RMN du proton du composé **A** présente un quintuplet à 1,95 ppm, d'intensité relative 1, et un triplet à 2,75 ppm d'intensité relative 2. **A** ne présente pas d'absorption infrarouge significative au-dessus de 3000 cm^{-1} , et possède deux bandes d'absorption relativement intenses vers 1750 et 1800 cm^{-1} .

38- Trouver la formule développée de **A**, en indiquant le raisonnement complet.

A réagit sur le (-)-menthol à $9\text{ }^\circ\text{C}$, sans catalyseur, pour donner un composé **B**.

39- Donner la formule développée de **B**. Donner le mécanisme de la réaction.

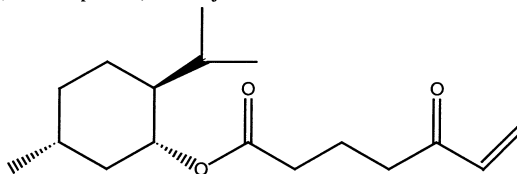
B est transformé en composé **C** de formule :



Composé **C**.

40- Donner une méthode pour obtenir le composé **C** à partir de **B** (le mécanisme et les conditions opératoires ne sont pas demandés).

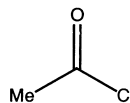
On fait réagir l'organométallique $(n\text{-Bu})_3\text{Sn-CH=CH}_2$ sur **C** en proportions équimolaires, en présence d'un catalyseur, $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$. Le composé **D**, très majoritaire, est obtenu avec un rendement de 90% :



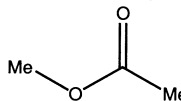
Composé **D**.

Pour rendre compte de la régiosélectivité de la réaction, on étudie les orbitales frontières des réactifs, la réaction étant sous contrôle orbitalaire.

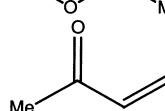
La fonction chlorure d'acyle du composé **C** est modélisée par le fragment :



La fonction ester du composé **C** est modélisée par le fragment :



La fonction énone du composé **D** est modélisée par le fragment :



Le tableau 1 donne les orbitales frontières des fragments précédents.

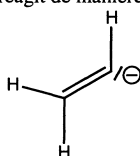
41- Dédurre du tableau 1 les orbitales frontières du système π du composé C.

42- Rappeler quels sont les produits de la réaction (après hydrolyse du milieu réactionnel) d'un organomagnésien, sur un chlorure d'acyle, et sur un ester. Donner le mécanisme schématique de chaque réaction.

Type d'orbitale	Énergie	Coefficients des orbitales moléculaires
Basse vacante	$\alpha - 0,79 \beta$	
Haute occupée	$\alpha + 1,40 \beta$	
BV	$\alpha - 0,92 \beta$	
HO	$\alpha + 1,26 \beta$	
BV	$\alpha - 0,41 \beta$	
HO	$\alpha + \beta$	

Tableau 1

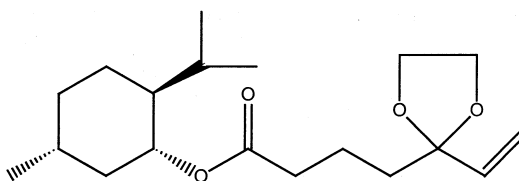
En première approximation, l'organo-stanneux réagit de manière analogue au nucléophile :



43- À l'aide des questions précédentes, interpréter la formation du composé D.

44- À l'aide des données du tableau 1, comparer la réactivité de C et de D vis-à-vis d'un nucléophile. Ce résultat est-il compatible avec la formation quasi-exclusive de D dans l'expérience ? Proposer une explication qualitative.

Le composé D est transformé en composé E :



Composé E.

45- Quel est le groupe caractéristique introduit dans le composé E ?

46- Indiquer une méthode permettant de passer du composé D au composé E. Donner le mécanisme de la réaction utilisée.

Le composé E est traité par la diisopropylamide de lithium (LDA) dans le tétrahydrofurane (THF) à -78°C .

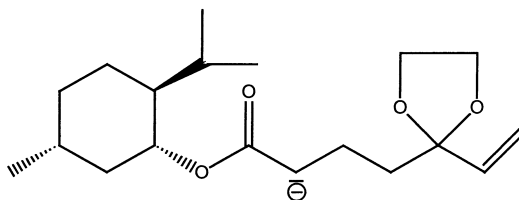


Tétrahydrofurane.

47- Comment obtient-on cette température de -78°C au laboratoire ?

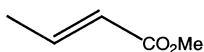
48- Quel est le rôle du LDA ? Pourquoi utilise-t-on le THF comme solvant dans cette réaction ?

49- Par analogie avec la formation de l'énolate d'une cétone énolisable, justifiez la régiosélectivité de la formation de l'ion F.



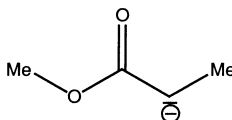
Ion F.

Le composé G est ajouté au mélange réactionnel précédent.



Composé G.

L'ion F est, pour les orbitales moléculaires de son système π , modélisé par :

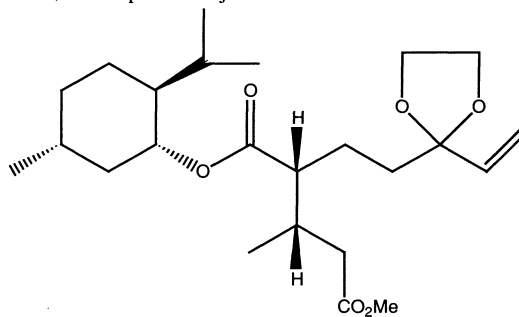


Le tableau 2 donne les orbitales frontières des systèmes π des réactifs en présence dans le milieu réactionnel.

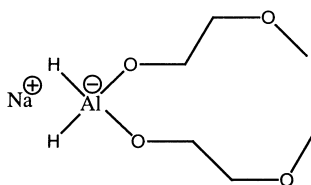
Type d'orbitale	Énergie	Coefficients des orbitales moléculaires
BV	$\alpha - 0,52 \beta$	
HO	$\alpha + 0,87 \beta$	
BV	$\alpha - 1,40 \beta$	
HO	$\alpha + 0,24 \beta$	

Tableau 2

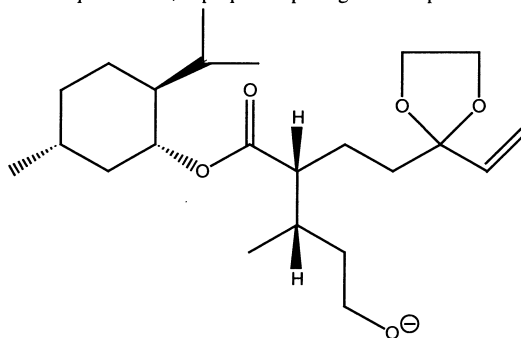
50- À l'aide des données du tableau 2, justifier, sans discuter de la stéréochimie de la réaction, la formation, après hydrolyse acide du milieu, du composé **H** majoritaire.

Composé **H**.

Le composé **H** est réduit par le dihydruro-bis(2-méthoxyéthoxy)aluminat de sodium (**Red-Al**[®]). Ce composé se comporte de façon analogue au tétrahydrualuminat de lithium (**LiAlH₄**), mais avec seulement deux atomes d'hydrogène réactifs.

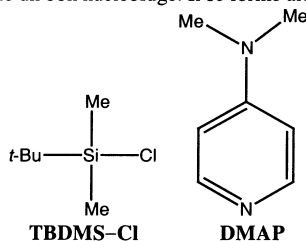
Dihydruro-bis(2-méthoxyéthoxy)aluminat de sodium (**Red-Al**[®]).

51- En utilisant les résultats de la question 42, expliquez le passage du composé **H** à l'alcoolate **I**.

Alcoolate **I**.

52- Pourquoi ne pas avoir utilisé directement LiAlH_4 pour effectuer la réaction précédente ?

Après protonation, **I** donne **J** qui est purifié. **J** est traité par le *tert*-butylchlorodiméthylsilyle (**TBDMSCl**) en solution dans le dichlorométhane, en présence de triéthylamine et de 4-(*N,N*-diméthyl)aminopyridine (**DMAP**). On rappelle que l'ion chlorure constitue un bon nucléofuge. Il se forme alors le composé **K**.



53- Quels sont les sites basiques du **DMAP** ? Justifier la plus grande basicité de l'atome d'azote intra-cyclique.

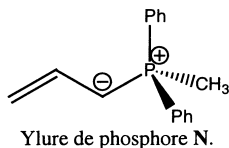
54- Quel est le type de réaction mis en jeu dans la formation du composé **K** ? On raisonnera par analogie avec une réaction connue des alcools. Écrire la formule semi-développée de **K**.

K est traité par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther. Après hydrolyse acide, on obtient un composé **L**. Celui-ci est opposé au dichromate de pyridinium, réactif présentant le même comportement que le trioxyde de chrome dans la pyridine, mais plus stable. On obtient le composé **M**, qui présente, dans son spectre RMN du proton, un singulet, d'intégration 1 à 9,8 ppm, et dans son spectre infrarouge, aucune bande d'absorption large au-dessus de 3000 cm^{-1} , une petite bande d'absorption vers 2720 cm^{-1} , une bande intense vers 1730 cm^{-1} .

55- Donner la formule de **L**.

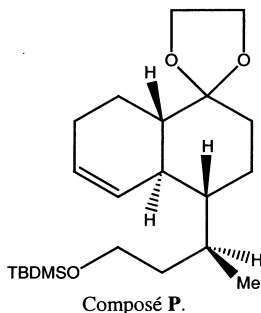
56- Donner la formule semi-développée de **M**. Justifier.

M réagit avec l'ylure de phosphore **N**, dans le **THF** à 0 °C, et donne le composé **O**, qui comporte une double liaison de configuration absolue E.



57- À quelle réaction classique est-il possible de rattacher la formation de **O** ? Donner la formule topologique de **O**.

O est chauffé à 150 °C dans le toluène, et se transforme en **P**.



58- Quelle est la réaction mise en jeu pour effectuer la cyclisation précédente ? Dessiner la molécule **O** avec une formule topologique telle que l'emplacement des divers groupes préfigure la structure de la molécule **P**. Respecter la stéréochimie.

59- Montrer que la position relative des deux atomes d'hydrogène situés à la jonction des deux cycles correspond bien aux propriétés de la réaction étudiée. Une autre disposition est-elle possible ?

60- Le cycle du (-)-menthol n'apparaît plus dans la molécule de **P**. Quel a été le rôle du (-)-menthol dans la synthèse et à quelle étape sa présence a-t-elle été décisive ? Justifier qualitativement la réponse.

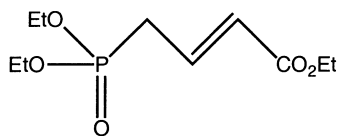
Le groupe **TBDMSO** est transformé en groupe hydroxyle par l'action du fluorure de tétrabutylammonium en solution dans le **THF**. Le composé **Q** est alors formé.

61- Quel a été le rôle du **TBDMSCl** dans cette synthèse ?

On utilise à nouveau le dichromate de pyridinium pour le faire réagir sur **Q**. **R** est alors formé.

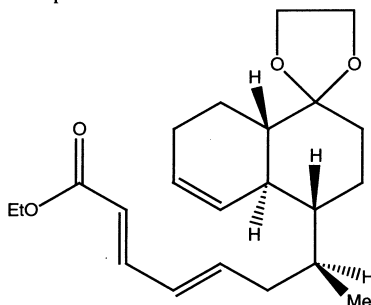
62- Donner la structure de **R**.

On fait réagir le butyllithium dans le **THF** à - 78 °C sur le composé **S**.



Composé S.

On ajoute ensuite le composé R. Le composé T est obtenu.



Composé T.

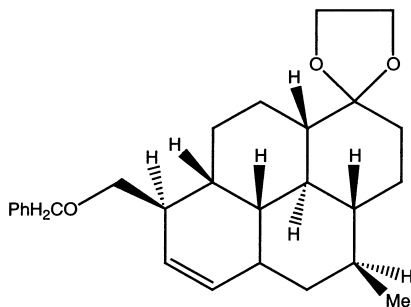
63- Le composé S possède un atome d'hydrogène légèrement acide. En justifiant le raisonnement, indiquer de quel atome il s'agit. En déduire la structure du composé obtenu par action du butyllithium sur S.

64- Expliquer la formation de T en remarquant la similitude avec une réaction que l'on précisera.

Le groupe ester est réduit en alcool pour donner le composé U. U en solution dans le DMSO est traité par une base forte et mis en réaction avec le (chlorométhyl)benzène pour donner le composé V.

65- Donner la formule de V. Proposer un mécanisme précis pour cette réaction, justifier.

V est chauffé à 185 °C dans le toluène et se transforme en W.



Composé W.

66- De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier la stéréochimie.

Une série de réactions permet ensuite d'obtenir le produit désiré.

Données de R.M.N. :

Type de proton	δ / ppm
Alkyle RCH_3	0,8 – 1,0
Alkyle RCH_2R	1,2 – 1,4
Benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2,2 – 2,5
Éther ROCH_2R	3,3 – 3,9
Acide carboxylique RCO_2H	9,5 – 14,0
Aldéhyde RCOH	9,0 – 10,0
Dérivé d'acide $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{R}$	2,0 – 3,0

Déplacements chimiques des protons.

L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille plus grosse.

Données infrarouge.

Groupe fonctionnel	Fréquence / cm^{-1}	Groupe fonctionnel	Fréquence / cm^{-1}
Alcanes $\nu_{\text{C-H}}$	2850 – 2960	Aldéhydes $\nu_{\text{C=O}}$	1720 – 1740
Alcools $\nu_{\text{O-H}}$	3600 libre	Aldéhydes $\nu_{\text{C-H}}$	2700 – 2800
Alcools $\nu_{\text{O-H}}$	3300 – 3550 lié	Anhydride $\nu_{\text{C=O}}$	1740 – 1800
Acides $\nu_{\text{O-H}}$	3000 large	Acides $\nu_{\text{C=O}}$	1740 – 1800

FIN DE L'ÉNONCÉ.