

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2005

EPREUVE 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 2005-Filière PC

Cet énoncé comporte 13 pages de texte. Il est constitué de deux parties indépendantes.
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.

DEBUT DE L'ENONCE

Il est rappelé qu'aucune réponse non justifiée ne sera prise en compte.

**PARTIE A. ASTROCHIMIE : QUELQUES ASPECTS DE LA
PHYSICOCHEMIE MOLECULAIRE DU MILIEU INTERSTELLAIRE.**

On a longtemps cru que les régions de l'espace séparant deux étoiles constituaient un milieu quasiment vide. En fait, il n'en est rien et on sait maintenant qu'elles renferment de vastes nuages de gaz essentiellement composés d'hydrogène atomique, de dihydrogène et de monoxyde de carbone CO. On a longtemps pensé également que, du fait des conditions physicochimiques très particulières qui prévalent dans ces nuages interstellaires (faibles températures, faibles densités de matière, champs de radiations élevés dus à la présence de proches étoiles, etc.), il était peu probable que des processus chimiques puissent s'y dérouler et que des molécules puissent y survivre. On sait désormais que ce n'est pas le cas et qu'il s'y déroule une chimie extraordinairement riche. A ce jour, près de deux cents espèces chimiques différentes ont été détectées dans le milieu interstellaire et pour la plupart il s'agit de molécules peu courantes sur Terre du fait de leur grande réactivité en milieu dense. On se propose dans ce problème d'étudier quelques aspects de la physicochimie interstellaire au moyen de modèles très simples.

Des données numériques visant à faciliter les calculs sont regroupées à la fin de l'énoncé de cette partie.

Les différentes sections sont indépendantes, mais certains concepts, définitions ou données peuvent être introduits dans une section et réutilisés dans les sections ultérieures. La lecture de la deuxième section est indispensable à la résolution de certaines questions de la troisième section. Dans chaque section, certaines questions sont indépendantes. Dans tout l'énoncé, log désigne le logarithme décimal, ln le logarithme népérien.

Question préliminaire

La densité particulaire η d'une espèce chimique est définie comme le nombre de particules de cette espèce par unité de volume et est exprimée en particules par m^3 . Il est généralement très difficile de déterminer de façon absolue la densité particulaire d'une espèce chimique dans un nuage interstellaire. On préfère utiliser des *abondances relatives*. L'abondance relative d'un composé X, notée [X] par la suite, est définie, pour ce problème, par le rapport :

$$[X] = \frac{\eta(X)}{\eta(\text{H}_2)}$$

où $\eta(\text{H}_2)$ désigne la densité particulaire d'hydrogène moléculaire, constituant très largement majoritaire dans les régions de l'espace qui vont nous intéresser par la suite.

1- Montrer que $P(X)$, pression partielle du composé X supposé être un gaz parfait, est simplement proportionnelle à [X].

I- Le système HCN/HNC

Le radical CN^\cdot figure parmi les premières espèces interstellaires identifiées, suivi par HCN, son isomère HNC, et le cation HCNH^+ . Dans toute cette partie, on notera f le rapport $\frac{[\text{HCN}]}{[\text{HNC}]}$.

La figure 1 donne la valeur de $\log f$ en fonction de $1/T$, où T est la valeur de la température, exprimée en K, de différents nuages interstellaires. Ainsi, la partie gauche de cette figure s'applique à différentes régions du nuage moléculaire « géant » OMC-1 situé derrière la nébuleuse d'Orion, elle-même à 1600 années-lumière de la Terre ; la partie droite s'applique à des nuages dits « sombres », plus froids.

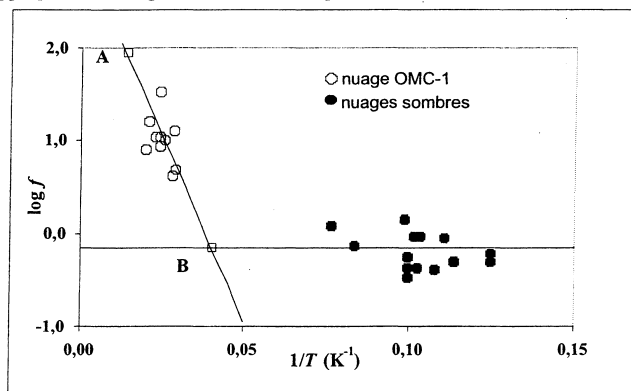
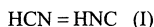


Figure 1 : Variations de $\log f$ pour différents nuages interstellaires caractérisés par leur température T : chaque symbole de ce graphe représente un nuage interstellaire différent, ou éventuellement différentes zones d'un même nuage, pour lequel ont été mesurés T et f .

Les coordonnées du point A sont : (0,014 ; 1,95), ce qui correspond à $T = 71$ K et $f = 89,1$.
 Les coordonnées du point B sont : (0,042 ; -0,161), ce qui correspond à $T = 24$ K et $f = 0,69$.
 La pente de la droite (AB) vaut : $-75,4$ K.

2- Donner une représentation de Lewis des espèces CN^+ , HCN , HNC et HCNH^+ . Donner, en la justifiant, la structure géométrique du cation HCNH^+ . On veillera particulièrement à la représentation des paires libres (doublets non liants), des orbitales vacantes et des électrons non appariés.

On considère la réaction en phase gazeuse décrite par l'équation suivante :

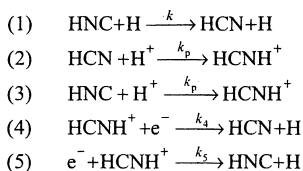


On connaît : $\Delta_r G_1^\circ(298 \text{ K}) = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On admettra que cette valeur est constante sur l'intervalle de températures 5 K - 300 K.

3- Définir la grandeur $\Delta_r G^\circ$. On précisera en particulier la notion d'état standard. Comment est-il possible de justifier que $\Delta_r G_1^\circ$ ne dépende pratiquement pas de la température ? On note $f_{\text{éq}}$ la valeur de f lorsque l'équilibre thermodynamique est établi. Calculer $\log f_{\text{éq}}$ pour quatre valeurs de la température représentatives de celles rencontrées dans le milieu interstellaire : 5, 50, 100 et 200 K. La variation de $\log f_{\text{éq}}$ en fonction de T est-elle en accord avec les données observationnelles représentées sur la figure 1 ? Que peut-on en conclure ?

Remarque : pour cette question et pour toute la suite du problème, on prendra $R \approx 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\log x \approx \frac{\ln x}{2,5}$.

Afin d'étudier les variations de f avec T , on considère le modèle cinétique suivant :



Ce modèle est volontairement simplifié et ne prend en compte que les réactions faisant intervenir les espèces HCN , HNC et HCNH^+ . En particulier, les processus de formation des espèces H^+ et e^- ne sont pas représentés. Cependant, dans toute la suite, on admettra qu'il est possible d'utiliser une approche stationnaire pour tout composé X :

$$\frac{d[X]}{dt} = 0.$$

L'électron et l'ion H^+ seront traités comme toutes les autres espèces et on posera :

$$\begin{aligned} k_4 &= \alpha k_r \\ k_5 &= (1 - \alpha) k_r \end{aligned}$$

k_r étant une constante.

La constante α est appelée rapport de branchement entre les réactions (4) et (5).

Pour exprimer les vitesses des actes élémentaires, on utilisera ici et dans la partie II les abondances relatives au lieu des concentrations molaires des espèces.

4- Donner l'expression de :

$$\frac{d[\text{HCN}]}{dt}, \quad \frac{d[\text{HNC}]}{dt} \quad \text{et} \quad \frac{d[\text{HCNH}^+]}{dt}$$

En déduire, dans le cadre de ce modèle, l'expression de f en fonction de α , k , k_p , $[H]$ et $[H^+]$.

5- A l'aide d'un schéma simple, préciser ce que l'on appelle énergie potentielle d'activation et coordonnée de réaction. Sur un exemple, éventuellement tiré du cours de chimie organique, préciser la différence entre état de transition et intermédiaire réactionnel. Rappeler le postulat de Hammond et le mettre en application sur un exemple précis.

6- En admettant que la relation d'Arrhenius est vérifiée pour la constante de vitesse de l'étape (1), donner l'expression de la constante de vitesse k en fonction de k_0 , facteur pré-exponentiel, et de E_a , énergie molaire d'activation. En déduire, moyennant des approximations supplémentaires qui seront précisées, que f peut se mettre sous la forme :

$$f = \frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{C}{1-\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

C étant une constante positive dont on donnera l'expression.

7- Pour quelle température T_C les deux termes de l'expression précédente donnent-ils une contribution identique à f ? En déduire que l'on a finalement :

$$\begin{aligned} \text{pour } T \ll T_C : f &= \frac{\alpha}{1-\alpha} \\ \text{pour } T \gg T_C : f &= \frac{C}{1-\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \end{aligned}$$

8- Les résultats obtenus à la question précédente permettent-ils de rendre compte des données observationnelles de la figure 1 ? Si oui, en déduire, dans cet ordre, les valeurs de T_C , α , E_a et C .

II- Les chaînes carbonées : $H(CC)_nCN$ et $H(CC)_nH$

Abondances

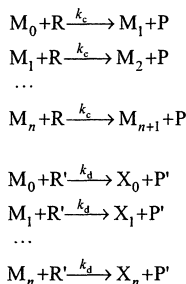
A ce jour, les plus grandes molécules interstellaires détectées appartiennent à la série dite « des longues chaînes carbonées ». On a pu identifier en particulier les molécules $H(CC)_nCN$, que nous noterons M_n par la suite, pour n allant de 0 à 5. $HC_{13}N$, qui correspond à $n = 6$, n'a pas été observée jusqu'à présent. Le tableau 1 fournit les abondances relatives de ces composés telles qu'observées dans le nuage moléculaire TMC-1, situé dans la constellation du Taureau à environ 375 années-lumière de la Terre.

Tableau 1 : abondances relatives des espèces $H(CC)_nCN$ dans TMC-1

n	M_n	$10^8 \times [M_n]$	$\log [M_n]$
0	HCN	1,90	-7,7
1	HC ₃ N	0,60	-8,2
2	HC ₅ N	0,25	-8,6
3	HC ₇ N	0,10	-9,0
4	HC ₉ N	0,03	-9,5
5	HC ₁₁ N	0,010	-10

On s'intéresse alors au modèle cinétique suivant, décomposé en une phase de croissance (constante de vitesse k_c) et une phase de destruction (constante de vitesse k_d). Dans ce modèle, les concentrations des espèces M_n ($n \neq 0$)

sont stationnaires. En toute première approximation, tout se passe comme si chaque étape écrite était un acte élémentaire.



R et R' désignent ici deux familles de réactifs possibles, P et P' désignent deux familles de produits possibles : il sera supposé, pour simplifier, que la nature de R, R', P et P' ne dépend pas de n. $\{X_n\}$ est la famille des sous-produits issus de l'étape de destruction des molécules M_n .

9- Donner une formule de Lewis du radical $\cdot C_2H$.

10- Montrer que les étapes de croissance ainsi écrites peuvent traduire la formation des chaînes $H(CC)_nCN$ si M_0 représente HCN et si R représente le radical $\cdot C_2H$. Quelle est alors l'espèce P formée ?

11- Dans l'hypothèse de stationnarité pour $n \neq 0$, montrer que le mécanisme précédent conduit à la relation :

$$[M_n] = [M_0] \gamma^n.$$

Donner l'expression de γ . A quelle condition γ est-elle une constante ?

12- Au vu des données du tableau 1, le modèle précédent est-il vérifié ? Donner une valeur numérique de la constante γ . En déduire quelle serait, selon ce modèle, l'abondance de $HC_{13}N$ dans le nuage moléculaire TMC-1.

Détection

Une molécule peut absorber certains photons en modifiant ses états de vibration : cette propriété est à l'origine des spectres d'absorption infrarouge. En général, une molécule ayant absorbé ce rayonnement infrarouge peut en réémettre une partie en modifiant ses états de rotation : on observe alors un spectre d'émission rotationnelle. Autant les spectres d'absorption infrarouge renseignent sur la nature des groupes caractéristiques présents dans la molécule qui absorbe, autant les spectres d'émission rotationnelle sont de véritables « empreintes digitales » moléculaires qui renseignent sur la nature et la structure géométrique de la molécule.

L'identification des molécules interstellaires se fait au moyen de cette propriété : si un nuage interstellaire est éclairé par une étoile proche, les molécules qu'il contient sont excitées puis se désactivent par émission rotationnelle. Les photons émis lors de ce processus peuvent être détectés par un télescope.

L'intensité $I_X(\nu)$ du signal lumineux recueilli par le télescope pour la fréquence ν dépend de l'abondance relative $[X]$ de l'espèce X qui émet ce rayonnement, de son moment dipolaire μ_X , ainsi que d'un facteur de forme $G(X, \nu)$ dépendant de la structure de la molécule émettrice et de la fréquence émise. L'intensité émise pour la fréquence ν s'exprime simplement par le produit :

$$I_X(\nu) = [X] \mu_X^2 G(X, \nu).$$

Par la suite, pour simplifier, on considérera que le facteur de forme $G(X, \nu)$ est une constante numérique positive, notée G, indépendante de X et de ν .

13- Est-il possible d'utiliser la technique d'émission rotationnelle pour détecter des composés du type HC_nN ? du type $\text{H}(\text{CC})_n\text{H}$? Justifier la réponse.

14- La figure 2 représente la valeur de la norme μ_n du moment dipolaire des espèces $\text{H}(\text{CC})_n\text{CN}$ en fonction de n . Proposer une relation très simple reliant μ_n et n . En déduire, par extrapolation, une valeur de μ_6 .

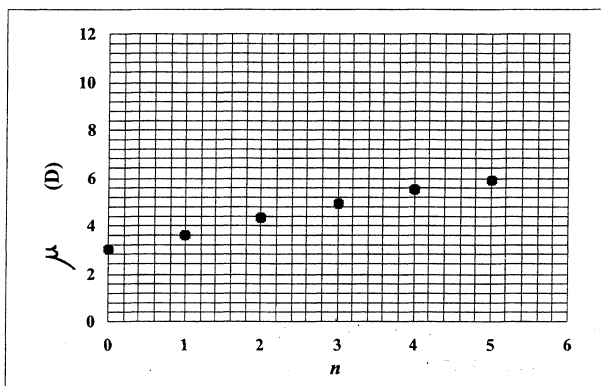


Figure 2 : Norme du moment dipolaire (en Debye) dans la série $\text{H}(\text{CC})_n\text{CN}$.

15- Donner, en fonction de n , γ et $[M_0]$, l'expression de I_n , intensité du signal d'émission rotationnelle correspondant à l'espèce M_n . Montrer que cette quantité est décroissante en fonction de n .

On note I_{\min} la valeur limite de l'intensité qui peut être enregistrée par les télescopes actuels. Montrer que la détection de l'émission rotationnelle ne sera plus faisable pour détecter les espèces $\text{H}(\text{CC})_n\text{CN}$ dès que n sera supérieur à une valeur critique n_c (la valeur numérique de n_c n'est pas demandée).

16- La limite I_{\min} associée au télescope de l'IRAM, situé dans la Sierra Nevada près de Grenade en Espagne, correspond à une molécule d'abondance relative 10^{-10} ayant un moment dipolaire de 5,4 D. Sous réserve du modèle cinétique considéré jusqu'ici et des approximations drastiques faites pour exprimer les intensités d'émission rotationnelle, ce télescope pourrait-il être utilisé pour détecter la molécule HC_{13}N dans le nuage TMC-1 ?

III- Les chaînes radicalaires carbonées $\cdot\text{C}_n\text{H}$ et $\cdot\text{C}_n\text{N}$

De nombreux radicaux ont été observés dans le milieu interstellaire. Ainsi, on a identifié à ce jour les deux séries $\cdot\text{C}_n\text{H}$ ($n = 1$ à 8) et $\cdot\text{C}_n\text{N}$ ($n = 1$ à 4) dans le nuage TMC-1. Elles sont observées également dans des régions plus chaudes et plus denses, telle que l'enveloppe circumstellaire IRC+10216, située dans la constellation du Lion, à 625 années-lumière de la Terre.

17- Donner une représentation de Lewis de $\cdot\text{C}_3\text{N}$ et $\cdot\text{C}_4\text{H}$. Quelle est la structure géométrique la plus probable de ces composés ?

18- On rappelle que, dans le cadre de la méthode de Hückel, les énergies des orbitales π et π^* de l'éthène sont respectivement $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$. Rappeler la définition et le signe des deux grandeurs α et β . Représenter le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π et π^* de l'éthène et peupler les niveaux d'énergie. Quelle est la valeur de l'indice partiel de liaison π ?

19- L'éthyne (encore appelé acétylène) a pour structure $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. En raisonnant sur la nature des orbitales atomiques mises en jeu dans la formation des orbitales moléculaires de type π , montrer que le diagramme d'orbitales moléculaires de type π de l'éthyne peut être considéré comme la juxtaposition de deux diagrammes d'orbitales moléculaires π de l'éthène (bien entendu, pour une distance interatomique différente de celle de l'éthène). Représenter le diagramme correspondant et peupler les niveaux d'énergie par le nombre d'électrons convenable. Quelle est la valeur de l'indice partiel de liaison π ?

La figure 3 représente les niveaux d'énergie des orbitales de type π et π^* pour la série des radicaux ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{H}$ et le niveau d'énergie d'une orbitale de type σ pratiquement localisée sur l'atome de carbone terminal. On admet que ce niveau ne dépend pratiquement pas de la valeur de n .

20- Sur l'exemple de l'espèce ${}^{\cdot}\text{C}_4\text{H}$, indiquer le nombre d'électrons susceptibles de peupler les niveaux indiqués (de type π et π^* ainsi que le niveau de type σ). Généraliser ce résultat pour toute valeur paire de n .

21- Écrire une formule de Lewis pour l'espèce ${}^{\cdot}\text{C}_3\text{H}$. Sur cet exemple, vérifier que la formule précédente, obtenue pour les valeurs paires de n , est encore valable pour les valeurs impaires de n . On admettra la généralisation de ce résultat.

22- Reproduire le schéma de la figure 3 et procéder alors au peuplement des niveaux d'énergie pour n variant de 2 à 8. Que laisse prévoir ce schéma pour le peuplement des niveaux d'énergie pour le radical ${}^{\cdot}\text{C}_9\text{H}$?

Un radical est dit de type Σ si l'électron non apparié se trouve sur le niveau d'énergie de l'orbitale de type σ pratiquement localisée sur l'atome de carbone terminal, et est dit de type Π si cet électron se trouve sur un niveau d'énergie de type π . Il sera admis ici que, dans la série des radicaux ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{H}$, les radicaux de type Π ont un moment dipolaire élevé (plusieurs Debye), alors que les radicaux de type Σ ont un moment dipolaire faible (quelques dixièmes de Debye).

23- Quels sont alors, dans le cadre du modèle précédent, les radicaux ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{H}$ les plus faciles à détecter dans le milieu interstellaire par la technique d'émission rotationnelle exposée dans la partie précédente ? En reprenant les idées contenues dans le modèle cinétique exposé dans la partie précédente, expliquer pourquoi les deux radicaux Σ de cette série ont cependant pu être détectés. Quelle est l'explication la plus simple de la non-observation du radical ${}^{\cdot}\text{C}_9\text{H}$?

La situation pour les radicaux de la série ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{N}$ est l'inverse de celle rencontrée pour les radicaux ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{H}$: le moment dipolaire des radicaux Π est ici très faible alors que celui des radicaux Σ est très élevé.

24- Quelle « relation électronique » y a-t-il entre les deux radicaux ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{N}$ et ${}^{\cdot}\text{C}_{n+1}\text{H}$?

Expliquer alors, à l'aide d'une hypothèse très simplificatrice, pourquoi et comment il est possible d'utiliser le diagramme de la figure 3 pour prévoir le caractère Σ ou Π des radicaux ${}^{\cdot}\text{C}_n\text{N}$.

25- Les résultats obtenus sont-ils alors cohérents avec les observations astrophysiques (on rappelle qu'à ce jour seuls les termes $n = 1$ à 4 ont été observés) ?

Le radical ${}^{\cdot}\text{C}_5\text{N}$ a été très longtemps particulièrement difficile à étudier en laboratoire. De même, les calculs théoriques ont eu beaucoup de difficulté à trancher de façon certaine entre un radical de type Π et un radical de type Σ . En revanche, ces calculs prédisent avec une très bonne précision le spectre d'émission rotationnelle

attendu dans les deux cas et s'accordent pour dire que si ${}^1\text{C}_5\text{N}$ est de type Π , la norme de son moment dipolaire est de l'ordre de 0,2 D, mais qu'il est de l'ordre de 3,3 D s'il est de type Σ .

26- D'où provient, selon vous, la difficulté de prédire la nature du radical ${}^1\text{C}_5\text{N}$ par le calcul théorique ?

Sachant que ${}^1\text{C}_5\text{N}$ n'est pas détecté dans TMC-1 (ni d'ailleurs dans IRC+10216) par le télescope de l'IRAM, en déduire une limite supérieure de l'abondance de ${}^1\text{C}_5\text{N}$ dans ce nuage.

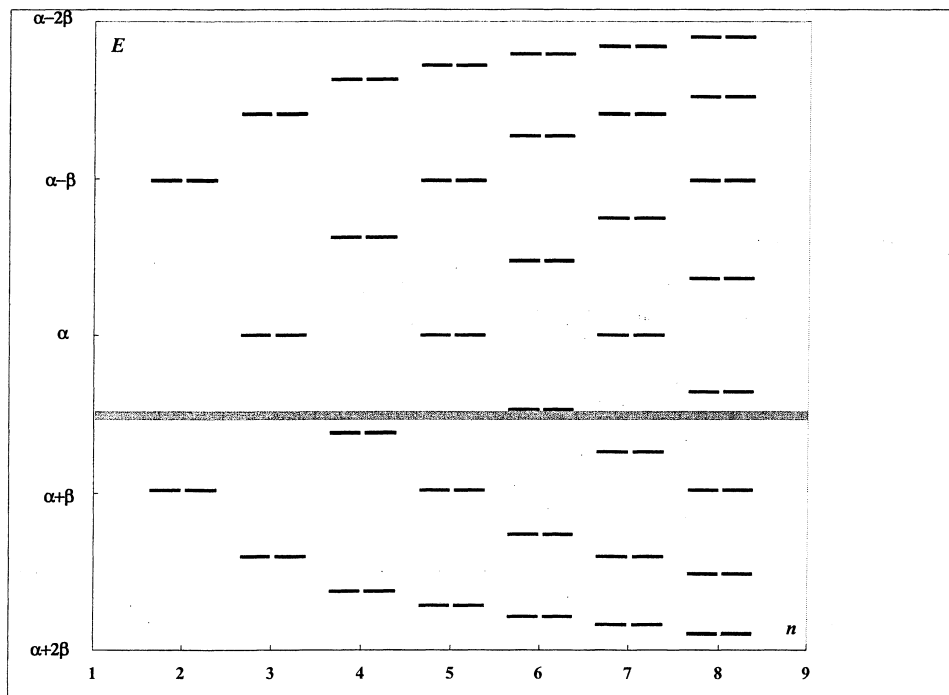


Figure 3 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de type π pour la série des radicaux ${}^1\text{C}_n\text{H}$. La zone grisée représente la position de l'orbitale σ pratiquement localisée sur le carbone terminal.

Données numériques :

De manière à simplifier les calculs numériques, on pourra prendre les valeurs approchées suivantes :

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\log x \approx \frac{\ln x}{2,5}$$

$$10^{-0,46} \approx 0,35$$

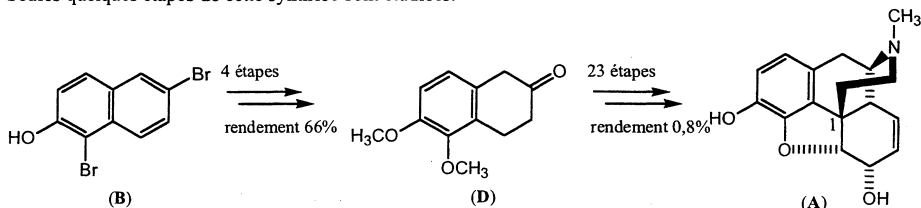
$$\exp(7,85) \approx 2565$$

PARTIE B. SYNTHÈSE DE LA MORPHINE

La morphine (A) est le principal alcaloïde contenu dans l'opium, extrait de *Papaver somnerifum*. Le premier à l'avoir isolé est Friedrich Serturmer en 1805. Les alcaloïdes à structure morphinique sont utilisés pour le traitement de la douleur.

La structure particulière de la morphine a été élucidée au siècle dernier, sans le moindre moyen spectroscopique. Ce composé a fait l'objet de nombreuses études et sa synthèse est un défi pour les chimistes, au vu de sa structure polycyclique complexe.

Le problème est fondé sur la synthèse diastéréosélective et énantiosélective la plus récente de ce composé, publiée dans le *Journal of American Chemical Society* (2002, 124, 12416-12417) par D. F. Taber et T. D. Neubert, de l'Université du Delaware (Etats-Unis). Le précurseur est le composé (B) représenté ci-dessous. Seules quelques étapes de cette synthèse sont étudiées.



27- La morphine naturelle est-elle chirale ? Combien le composé (A) possède-t-il de stéréo-isomères de configuration ? La réponse devra être justifiée.

28- Indiquer en le justifiant le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome C1 (atome numéroté 1 sur le schéma du composé (A) représenté ci-dessus).

29- Définir en deux lignes ce que signifie « synthèse énantiosélective ». Pourquoi ce type de synthèse est-il souvent préférable pour des produits à activité biologique ?

30- Représenter la conformation privilégiée du cycle contenant l'atome d'azote, en indiquant clairement la position des groupes substituants. Justifier la réponse.

Dans 80 mL de DMF (*N,N*-diméthylméthanamide, solvant polaire non protogène – ou encore, solvant dipolaire aprotique), sont introduits 0,33 mol de (B) et 0,84 mol de carbonate de potassium anhydre. A cette suspension, et sous agitation magnétique vigoureuse, sont additionnés goutte à goutte 0,66 mol d'iodométhane. Après agitation pendant 3 heures à température ambiante, le mélange solidifié est partitionné entre l'eau et le dichlorométhane. Après extraction par le dichlorométhane du contenu de la phase aqueuse, les phases organiques sont rassemblées, séchées et les solvants sont évaporés. Une masse de composé (C) égale à 0,10 kg est obtenue (rendement 97 %).

31- Quel est le rôle du carbonate de potassium ?

32- Indiquer en justifiant la réponse la nature du mécanisme de formation de (C). Donner la structure de (C).

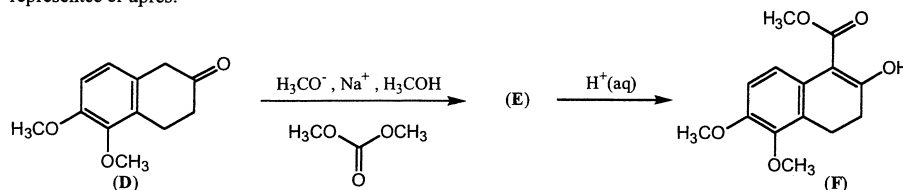
33- Donner la structure du DMF. Rendre compte de la forte polarité de ce composé ($\mu = 3,8$ D). Montrer que ce solvant peut facilement solvater les cations, mais très difficilement les anions.

34- A l'aide d'un diagramme énergétique comparatif, justifier la plus grande facilité de la réaction étudiée dans le DMF par rapport à ce qui serait observé dans l'éthanol, par exemple.

En trois étapes qui ne sont pas étudiées ici, le composé (C) est transformé en (D).

A une solution de méthanolate de sodium (0,30 mol) dans le méthanol (200 mL) sont ajoutés 0,40 mol de carbonate de diméthyle et 0,25 mol de composé (D). Après chauffage à reflux pendant 2 heures, la solution est

refroidie. Elle contient alors le composé (E). On y ajoute un excès de solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) – 0,8 mol. Après agitation, puis traitement, on isole 0,15 mol de composé (F) dont la structure est représentée ci-après.



Les signaux observés sur le spectre de RMN ^1H de (F), enregistré en solution dans CDCl_3 à la fréquence de 300 MHz, sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 – Spectre de RMN ^1H du composé (F)

δ (ppm)	Intégration	allure du signal	Constantes de couplage J (Hz)
13,11	1 H	singulet	
7,39	1 H	doublet	9,3
6,76	1 H	doublet	9,3
3,90	3 H	singulet	
3,86	3 H	singulet	
3,78	3 H	singulet	
2,89	2 H	triplet	7,8
2,47	2 H	triplet	7,8

35- Proposer une méthode de préparation de la solution de méthanolate de sodium dans le méthanol. Il est rappelé que le $\text{p}K_{\text{A}}$ du couple méthanol/méthanolate est de l'ordre de 16.

36- Rappeler les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction d'aldolisation du propanal.

37- Expliquer pourquoi la propanone (engagée dans un couple de $\text{p}K_{\text{A}}$ voisin de 20) est nettement moins acide que le 3-oxobutanoate de méthyle (engagé dans un couple de $\text{p}K_{\text{A}}$ voisin de 12).

38- Dédurre des deux questions précédentes la structure et le mécanisme de la réaction de formation de (E).

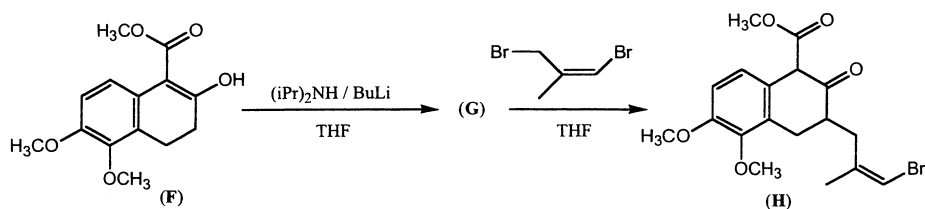
39- Comment est-il possible de justifier la formation du composé (F) au détriment de son tautomère, en général considéré comme bien plus stable ?

40- Attribuer autant que faire se peut les différents signaux de RMN ^1H (données de RMN ^1H à la fin de l'énoncé). Justifier la multiplicité des signaux.

41- Comment le spectre RMN permet-il de différencier le composé (F) de son régio-isomère, que l'on représentera, qui aurait pu aussi se former dans cette réaction ?

42- Comment est-il possible de justifier la régiosélectivité de la formation de (F) ?

A une solution de diisopropylamine (0,18 mol) dans le tétrahydrofurane (THF) est ajoutée goutte à goutte une solution de butyllithium (0,17 mol) dans l'hexane. Après cessation du dégagement gazeux, la solution est agitée à 0°C pendant 30 minutes. Une solution de 0,076 mol de (F) dans le THF est alors introduite. La solution obtenue est agitée pendant une heure, puis une solution de (Z)-1,3-dibromo-2-méthylprop-1-ène (0,076 mol) dans le THF est ajoutée. Après agitation et traitement du milieu réactionnel, on isole le composé (H) représenté ci-après.



43- Quelle est la nature de la première transformation réalisée dans ce protocole ? Quelle en est l'équation de réaction ?

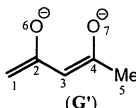
44- Dans la deuxième étape du protocole, il se forme un dianion (G). Justifier ce résultat et proposer une structure pour ce dianion.

45- Proposer un mécanisme pour la troisième étape du protocole, conduisant à la formation de (H). Justifier la réponse.

46- Interpréter la régiosélectivité de cette réaction au niveau du composé dibromé.

47- Combien se forme-t-il de stéréo-isomères dans cette réaction ?

On s'intéresse à la régiosélectivité de la réaction vis-à-vis de (G). Le système anti-symétrique π du dianion (G) est modélisé par celui de l'anion (G') représenté ci-après. La numérotation des atomes est précisée sur le schéma.



Les orbitales moléculaires Ψ_i , obtenues dans la méthode « Hückel simple », sont détaillées dans le tableau 3. Elles sont obtenues par combinaison linéaire des orbitales $(2p_z)_j$ des atomes du dianion, notées Φ_j . Le groupe méthyle est considéré comme un hétéro-atome apportant deux électrons au système π , engagé dans la structure électronique par une seule « orbitale atomique ». α représente l'intégrale coulombienne pour un atome de carbone, β l'intégrale de résonance pour une liaison carbone-carbone. Le coefficient a_{ij} représente le coefficient de l'orbitale atomique Φ_j sur l'atome numéroté j dans l'orbitale moléculaire Ψ_i .

Dans ce tableau apparaissent aussi les charges nettes portées par chaque atome.

Tableau 3 – Orbitales moléculaires

		coefficient a_{ij} de l'orbitale Φ_j sur l'atome j dans l'OM Ψ_i						
	Energie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
OM Ψ_1	$\alpha + 2,48\beta$	0,09	0,22	0,26	0,44	0,63	0,24	0,48
OM Ψ_2	$\alpha + 2,21\beta$	0,2	0,44	0,15	-0,1	-0,33	0,77	-0,17
OM Ψ_3	$\alpha + 1,87\beta$	-0,01	-0,01	0,05	0,12	-0,63	-0,09	0,76
OM Ψ_4	$\alpha + 1,14\beta$	0,36	0,41	0,53	0,19	-0,16	-0,54	-0,25
OM Ψ_5	$\alpha + 0,36\beta$	-0,67	-0,24	0,47	0,41	-0,18	0,14	-0,24
OM Ψ_6	$\alpha - 0,83\beta$	0,51	-0,42	-0,26	0,64	-0,16	0,13	-0,2
OM Ψ_7	$\alpha - 1,73\beta$	0,34	-0,59	0,58	-0,41	0,08	0,14	0,09
charge nette q_j / e		-0,25	0,06	-0,20	0,15	0,06	-0,93	-0,90

48- Dénombrer le nombre d'électrons décrits par le système d'orbitales moléculaires mis en jeu dans le système π du dianion.

49- Identifier le niveau le plus haut occupé (HO) et le niveau le plus bas vacant (BV).

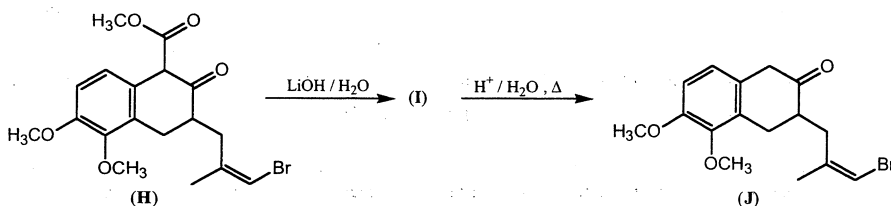
50- La réaction du dianion sur le composé halogéné est « sous contrôle cinétique ». Que signifie cette expression ?

51- En admettant que la réaction soit « sous contrôle de charge », sur quel atome du dianion se fixe l'électrophile ?

52- En admettant que la réaction soit « sous contrôle orbitalaire », sur quel atome du dianion se fixe l'électrophile ?

53- Commenter alors la régiosélectivité de la réaction.

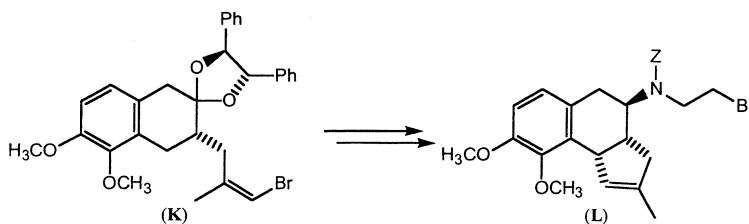
Le composé (H) est mis en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium, à chaud. Après acidification et chauffage du milieu, on isole le composé (J).



54- Quelle est la première étape de cette transformation conduisant à (I) ? Proposer un mécanisme.

55- Par analogie avec la dernière étape de la synthèse malonique, proposer un mécanisme pour la seconde étape de cette transformation.

La synthèse conduit au composé (J) sous forme d'un mélange racémique dont les composants doivent être séparés. Pour cela, (J) est traité par le (1*S*, 2*S*)-1,2-diphényléthane-1,2-diol en présence d'acide 4-méthylbenzènesulfonique (acide *para*-toluènesulfonique). Il se forme deux isomères séparés par chromatographie sur colonne de silice, dont le produit recherché (K).

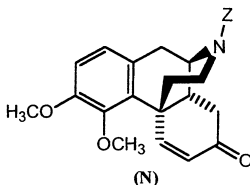


56- Représenter l'autre composé (K') obtenu. Quelle est la relation d'isomérisme qui le lie à (K) ?

57- Comment est-il possible de recycler l'isomère (K') pour augmenter l'efficacité de la préparation de (K) ?

Le composé (K) est transformé, en plusieurs étapes, en (L) représenté ci-dessus. Z est un groupe protecteur résistant aux conditions opératoires utilisées dans la suite de la synthèse (il s'agit du groupe SO_2Ph). L'ozonation de (L) (traitement par l'ozone à $\theta = -78^\circ\text{C}$) suivie d'un traitement **réducteur** par la triphénylphosphine PPh_3

conduit après purification par chromatographie à (M) dont le spectre de RMN ^1H présente un signal d'intégration 1 H vers 9,7 ppm. Le composé (M) est immédiatement mis en présence de bromure de tétrabutylammonium (dont le rôle ne sera pas interprété) et de carbonate de potassium en solution dans le toluène. Après agitation à reflux du solvant pendant 2 heures, suivie de purification, on isole le composé (N) représenté ci-après, possédant 3 des 4 cycles de la morphine.



58- Donner la structure du composé (M).

59- Quel est l'atome d'hydrogène le plus acide de (M) ?

60- Il se forme intermédiairement un composé tricyclique dont le spectre de RMN ^1H fait apparaître un signal très déblindé ($\delta > 9,5$ ppm) intégrant pour un noyau. Expliquer sa formation.

61- Ce composé évolue *in situ* pour donner (N). Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Données de RMN ^1H :

Déplacements chimiques des noyaux d'hydrogène. L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille de caractère plus grande.

Type de noyau ^1H	δ (ppm)
RCH₃	0,8 - 1,0
RCH₂R	1,2 - 1,4
C₆H₅CH₃	2,2 - 2,5
RCH₂CO₂R	2,0 - 3,0
ROCH₂R	3,3 - 3,9
RCOH	9,0 - 10,0
RCO₂H	9,5 - 13,0

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE.