

**ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES
ÉCOLE DES MINES DE PARIS**

CONCOURS D'ADMISSION SESSION 2024

**FILIÈRE BCPST
COMPOSITION DE CHIMIE**

Épreuve commune aux ENS de Lyon, Paris, Paris-Saclay, à l'ENPC et aux Mines Paris

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

Le sujet comprend 15 pages numérotées de 1 à 15

Ce sujet comporte trois parties, nommées A, B et C, indépendantes les unes des autres, traitant de l'élément manganèse et plus spécifiquement de l'utilisation de ses propriétés d'oxydo-réduction dans divers domaines de la chimie.

Afin de permettre la résolution de ces problèmes, des données et une aide au calcul figurent en fin d'énoncé. Lorsque des applications numériques sont effectuées, les résultats sont attendus à 10 % près.

Il est attendu des candidat·es des réponses justifiées de manière précise et concise.

* * * * * Début de l'épreuve * * * * *

Partie A : Étude cinétique de l'oxydation d'alcools α,β -insaturés par le manganèse (IV)

L'utilisation de sels de manganèse est courante en chimie organique pour oxyder des molécules organiques. Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude du mécanisme de l'oxydation d'alcools α,β -insaturés en acides carboxyliques α,β -insaturés par du phosphate de manganèse (IV) sans risquer d'affecter la double liaison voisine.

Deux substrats représentatifs sont utilisés : le prop-2-èn-1-ol (appelé alcool allylique) et le but-2-èn-1,4-diol (appelé butènediol). Leurs structures sont représentées sur la figure 1.

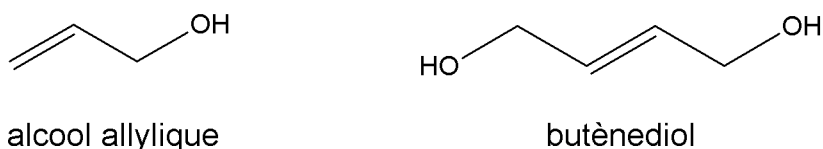


Figure 1 : structure et nom simplifié des substrats oxydés

1. Donner la configuration électronique de l'atome de manganèse dans son état fondamental. Proposer une configuration électronique pour les ions Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} dans leur état fondamental.

2. Représenter une ou plusieurs formules de Lewis rendant compte de la structure de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et des ions phosphate (PO_4^{3-}).

Pour élucider le mécanisme de la transformation, une étude cinétique est menée en mélangeant deux solutions notées respectivement **S** et **Ox**.

La solution **S** contient le substrat (l'alcool α,β -insaturé) à une concentration variant entre 0,05 et 0,25 mol L^{-1} et de l'acide phosphorique à une concentration de 3 mol L^{-1} .

La solution **Ox** contient le phosphate de manganèse (IV), introduit sous la forme d'un sel ionique neutre. Elle est préparée par réaction de MnO_2 avec de l'acide phosphorique (3 mol L^{-1}), puis filtrée pour éliminer les résidus solides. La concentration résultante en ions manganèse (IV) est comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mol L^{-1} .

Lors de la réaction d'oxydo-réduction, quatre équivalents de manganèse (IV) sont nécessaires pour oxyder un équivalent d'alcool. Dans le milieu final, les seules espèces de manganèse présentes possèdent des nombres d'oxydation de +III et +IV.

3. Donner l'équation de réaction ajustée décrivant la formation du phosphate de manganèse selon le protocole détaillé ci-dessus.

4. Déterminer la masse d'oxyde de manganèse nécessaire pour préparer 1 L de solution de phosphate de manganèse à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

5. Donner l'équation de réaction ajustée décrivant l'oxydation de l'alcool allylique par le phosphate de manganèse (IV).

L'étude de la cinétique de la réaction se fait en utilisant le mode opératoire suivant :

À plusieurs échantillons de solution **Ox** de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en manganèse (IV) sont ajoutées des solutions **S** de concentrations reportées dans le tableau ci-dessous pour deux substrats (l'alcool allylique et le butènediol). La cinétique de la réaction est suivie par spectroscopie UV-visible en mesurant l'absorbance de la solution à 390 nm, longueur d'onde à laquelle seule l'espèce de manganèse (IV) absorbe.

Le traitement des données pour les cinq concentrations retenues permet de montrer que l'on obtient une cinétique d'ordre 1 par rapport au réactif Mn^{IV} avec les constantes apparentes figurant dans le tableau ci-dessous.

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| [Substrat] / mol L ⁻¹ | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 |
| $10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$ (alcool allylique) | 1,05 | 2,17 | 3,13 | 4,35 | 5,27 |
| $10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$ (butènediol) | 1,72 | 3,25 | 5,10 | 6,60 | 8,70 |

Le script (en langage Python) ci-dessous a été utilisé pour traiter ces données.

La fonction `np.polyfit` prend deux listes et un entier comme arguments. Lorsque l'entier vaut 1, elle effectue la régression linéaire exprimant la deuxième liste en fonction de la première. Elle renvoie deux valeurs : la pente de la droite de régression et son ordonnée à l'origine.

La fonction `plt.scatter` avec les options utilisées permet l'affichage de + gris représentant la liste donnée en deuxième argument en fonction de celle donnée la première.

La fonction `plt.plot` avec les options utilisées est semblable mais relie les points par des segments pointillés.

```

1  import matplotlib.pyplot as plt
2  import numpy as np
3
4  substrat = [0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25]
5  alcool_allylique = [0.00, 1.05, 2.17, 3.13, 4.35, 5.27]
6
7  pente, ordonnee_origine = np.polyfit(substrat,alcool_allylique,1)
8
9  def ajustement(x):
10     return pente * x + ordonnee_origine
11
12  ajustement_alcool_allylique = []
13
14  for index in range(len(substrat)):
15     ajustement_alcool_allylique.append(ajustement(substrat[index]))
16
17  plt.scatter(substrat,alcool_allylique,marker='+',color='gray')
18  plt.plot(substrat,
19         ajustement_alcool_allylique,linestyle=':',color='gray')
20
21  plt.xlabel(r"[Substrat] / mol $\rm{L}^{-1}$")
22  plt.xlim(0,0.3)
23  plt.ylabel(r"$k_{\rm{obs}}$ / $10^3$ $\rm{s}^{-1}$")
24  plt.ylim(0,10)
25  plt.show()
26
27

```

L'exécution de ce script donne la figure 2.

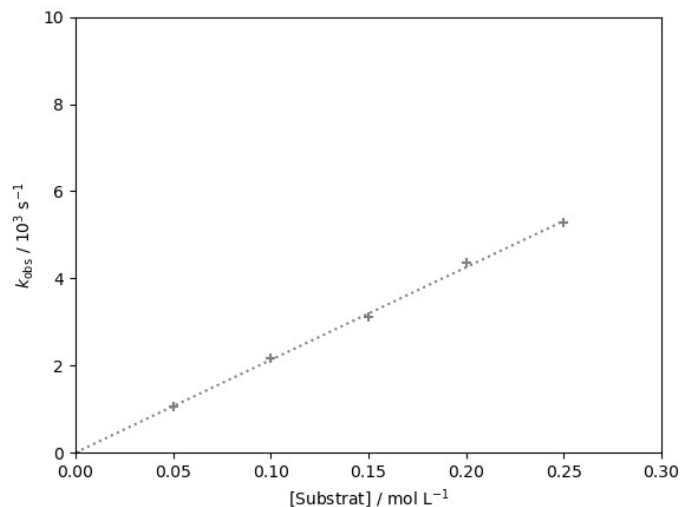


Figure 2 : résultat de l'exécution du script fourni

6. Préciser, au regard de l'étude cinétique menée, l'intérêt de choisir une concentration de 3 mol L⁻¹ en acide phosphorique.

7. Expliquer, en développant les aspects mathématiques nécessaires, en quoi le suivi temporel de l'absorbance à 390 nm permet de remonter aux constantes cinétiques apparentes, dans les conditions opératoires explicitées précédemment.

8. Déterminer, en étudiant la figure 2, l'ordre de la réaction par rapport au substrat dans le cas de l'alcool allylique.

9. Expliquer le rôle des lignes 9 à 15 du script de traitement des données.

Dans les consignes suivantes, le pluriel est utilisé sans qu'il ne faille en déduire quoi que ce soit sur le nombre de lignes concernées.

Pour répondre à la question 10 :

– en cas de suppression de lignes, indiquer le numéro des lignes supprimées :

exemple : supprimées : lignes X, Y

– en cas de modification de lignes, donner leur numéro et réécrire la nouvelle formulation :

exemple : ligne X : nouveau code X

ligne Y : nouveau code Y

– en cas d'ajout de lignes, préciser les numéros de lignes entre lesquelles l'insertion a lieu et donner le code à insérer :

exemple : entre lignes X et X+1 : code inséré

10. Modifier ce script pour afficher sur un même graphique les données et la droite de tendance concernant l'alcool allylique et le butènediol.

Deux mécanismes réactionnels (A et B) ont été proposés pour rendre compte des résultats expérimentaux. **S** représente le substrat et **P** (ou **P²⁺**) un produit intermédiaire qui donnera le produit final par des étapes rapides d'oxydation ultérieures et d'échange de protons et/ou de molécules de solvant.

Seules les étapes d'oxydo-réduction les plus lentes sont détaillées. Les constantes de vitesse associées à chacune des étapes sont explicitées à droite de chaque équation de réaction.

On précise que la notation **S^{•-}** fait référence au radical anion issu de l'espèce **S**, c'est-à-dire l'espèce que l'on obtient par ajout d'un électron à **S**.

La vitesse globale de la réaction peut être définie par :

$$v = - \frac{d[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{dt}$$

| Mécanisme A | | Mécanisme B | |
|--|----------|--|----------|
| $\text{Mn}^{4+} + \text{S} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{S}^{\bullet-}$ | k_{A1} | $\text{Mn}^{4+} + \text{S} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{P}^{2+}$ | k_{B1} |
| $\text{Mn}^{4+} + \text{S}^{\bullet-} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{P}$ | k_{A2} | $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Mn}^{3+}$ | k_{B2} |

11. Justifier la définition choisie pour la vitesse globale de la réaction.

12. Montrer, à l'aide d'une (de plusieurs) hypothèse(s) à justifier, que les données expérimentales ne permettent pas de trancher entre les mécanismes A et B.

Dans le cas du butènediol, plusieurs produits sont envisageables.

13. Donner les structures des produits dont la formation est envisageable dans les conditions présentées.

14. En admettant que la stœchiométrie de la réaction impliquant le butènediol est la même que pour l'alcool allylique, déterminer le produit le plus probable et proposer une explication rendant compte de cette sélectivité.

Partie B : Précipitation de sels de manganèse

Le manganèse possède une riche chimie en solution aqueuse. Dans cette partie, on s'intéresse à la formation de solides à partir de solutions aqueuses.

Le diagramme potentiel-pH tracé à 25 °C pour une concentration totale en manganèse de 1 mol L⁻¹ est fourni sur la figure 3.

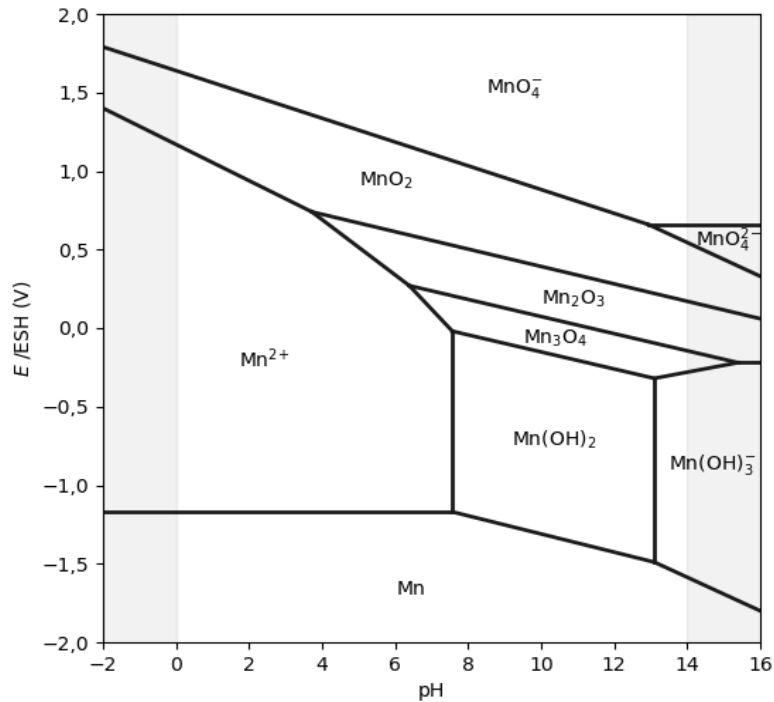


Figure 3 : diagramme E-pH de l'élément manganèse (25 °C, 1 mol L⁻¹)
Toutes les espèces non ioniques sont solides en milieu aqueux.

1. Diagramme potentiel-pH

15. Pour chacune des espèces présentes dans le diagramme, à l'exception de Mn₃O₄, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément manganèse.

16. Écrire l'équation ajustée en milieu acide reliant Mn₃O₄ et Mn(OH)₃⁻ et en déduire la valeur de la pente de la droite séparant les deux domaines. Commenter son signe.

17. Déterminer, en utilisant entre autres une lecture graphique, le produit de solubilité de l'espèce Mn(OH)₂.

18. Préciser, en supposant le potentiel d'électrode fixé à $E = -0,8 \text{ V / ESH}$, les observations expérimentales successives que l'on pourrait faire lors de l'ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une solution de chlorure de manganèse (II) à 1,0 mol L⁻¹ prise initialement à pH = 5,0.

19. Commenter l'existence de solutions aqueuses de permanganate de potassium (KMnO₄) dans un laboratoire.

2. Dosage de solutions de sels de manganèse

Des expérimentateurs se sont intéressés à l'ajout d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à différents sels de manganèse. Des solutions contenant chacune 20 mmol de deux sels (chlorure de manganèse (Figure 4, courbe en tirets) et sulfate de manganèse (Figure 4, courbe pleine)) ont été dosées par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. À l'état initial, les solutions sont homogènes.

La figure 4 représente l'évolution du pH en fonction du rapport molaire (R) défini comme le quotient de la quantité d'ions hydroxyde introduits par la quantité d'ions manganèse (II) initialement présents en solution. L'utilisation de cette grandeur R permet de s'affranchir du volume de la solution.

Quatre zones de rapport molaire sont séparées par des pointillés sur la figure et permettent de simplifier l'étude des courbes en s'intéressant successivement à chacune d'entre elles.

La quasi-superposition des courbes entre $R = 0,00$ et $R = 1,00$ est une coïncidence et aucune interprétation de ce phénomène n'est attendue dans ce problème.

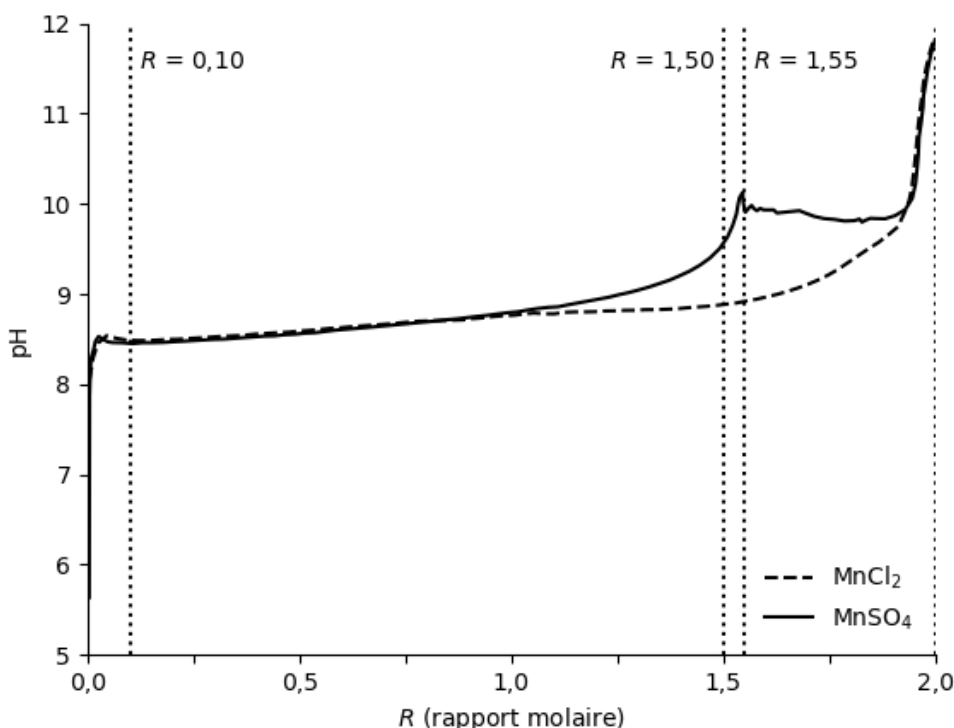


Figure 4 : évolution du pH en fonction du rapport molaire lors de l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à deux solutions de sels de manganèse

Dosage de la solution de chlorure de manganèse

20. À l'aide du diagramme étudié en sous-partie 1, proposer une équation support en accord avec la courbe de titrage représentée avec des tirets.

21. À l'aide d'un argument cinétique, suggérer une explication à la légère diminution de pH observée dans la zone entre $R = 0,00$ et $R = 0,10$.

Dosage de la solution de sulfate de manganèse

22. Commenter l'évolution inattendue du pH décrit par la courbe pleine, correspondant au dosage de la solution de sulfate de manganèse, lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium pour des rapports molaires compris entre $R = 1,55$ et $R = 1,90$.

L'hypothèse des expérimentateurs pour expliquer la forme originale de cette courbe est la précipitation d'un solide **X** plus complexe de formule $Mn_x(OH)_y(SO_4)_z$ dans un premier temps, suivie de la transformation de ce sel en $Mn(OH)_2$. La réaction de précipitation de **X** est supposée totale.

23. Établir une relation entre x , y et z .

24. En tenant compte de l'évolution de la courbe pleine et par comparaison avec la question 20, établir une inégalité reliant x et y compatible avec la précipitation du solide **X**.

On s'intéresse dans un premier temps au dosage dans la zone correspondant à des rapports molaires compris entre $R = 0,10$ et $R = 1,55$.

25. À partir d'une lecture graphique, faire le lien entre la valeur $R = 1,55$ repérée sur la courbe pleine et le rapport y/x attendu dans la formule du composé **X**.

Sur la base d'études, en particulier spectroscopiques, sortant du cadre de ce problème, les expérimentateurs ont proposé que le solide **X** pourrait avoir comme formule brute $Mn_4(OH)_6(SO_4)$.

26. Proposer une formule brute, autre que celle proposée ci-dessus, acceptable pour le produit **X** compte tenu de la relation établie à la question 23 et de l'inégalité reliant x et y établie à la question 24.

*Pour les questions suivantes, on admettra la formule brute proposée par les auteurs pour **X** : $Mn_4(OH)_6(SO_4)$. On négligera toutes les réactions autres que celles faisant intervenir des espèces de manganèse et on admettra que $Mn(OH)_2$ n'apparaît qu'à partir de $R = 1,55$.*

27. En faisant un tableau de bilan de matière à $R = 1,50$ et à $R = 1,55$, déterminer l'excès (en quantité de matière) d'ions hydroxyde apportés par l'ajout de la solution titrante et la quantité de solide **X** précipité pour chacun de ces rapports.

On s'intéresse maintenant au dosage dans la zone correspondant à des valeurs supérieures à $R = 1,55$.

28. Écrire l'équation ajustée décrivant la transformation de **X** en $Mn(OH)_2$.

29. Déterminer la quantité d'ions hydroxyde nécessaire pour convertir l'intégralité de **X** en $Mn(OH)_2$. Calculer la quantité d'ions hydroxyde qui seront effectivement ajoutés dans le milieu lors du titrage à partir de $R = 1,55$.

30. À l'aide des questions 27 à 29, expliquer qualitativement la diminution du pH décrite par la courbe pleine après $R = 1,55$.

Partie C : Synthèse totale d'aldéhydes podophylliques

Les oxydes de manganèse ont des propriétés oxydantes particulièrement utiles en synthèse organique. En particulier, des oxydations d'alcools chimiosélectives peuvent être exploitées en fonction de l'oxyde utilisé et des conditions dans lesquelles la réaction est effectuée. Cette synthèse illustre l'utilisation d'un tel oxyde en synthèse totale.

Dans cette partie, des représentations réduites des molécules pourront être introduites pour les mécanismes si elles sont explicitement définies dans la copie ou dans l'énoncé.

La podophyllotoxine est un composé naturel de la famille des cyclolignans. On le trouve dans la résine de Podophyllum, présente chez une famille de plantes répandues en particulier en Asie (plus spécifiquement en Afghanistan et en Chine). De nombreux dérivés ont été synthétisés et ont montré des propriétés cytotoxiques, antivirales, insecticides...

Parmi ces composés, on s'intéresse plus particulièrement dans ce problème à la synthèse de deux aldéhydes podophylliques connus pour leurs propriétés anti-tumorales.

Cette partie est organisée en trois sous-parties indépendantes, chacune s'intéressant à l'une des étapes de la synthèse représentée sur la figure 5. La sous-partie 1 concerne la synthèse du composé cible **C** à partir du précurseur **1**. La sous-partie 2 détaille la formation d'un second composé cible **A** à partir du produit précédemment formé. Enfin, la sous-partie 3 précise l'élaboration du précurseur **1** à partir d'une molécule plus simple (**13**).

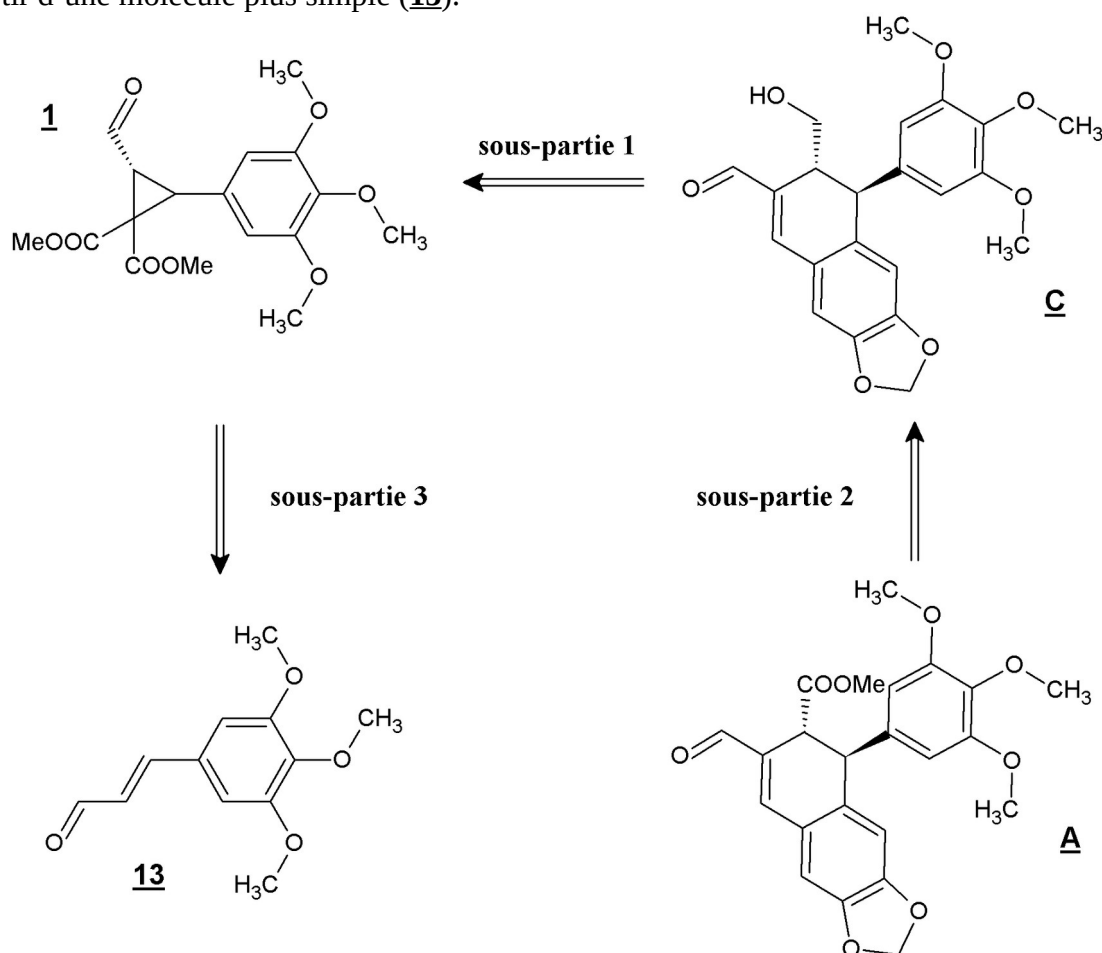


Figure 5 : organisation de la synthèse étudiée dans cette partie

1. Synthèse de l'aldéhyde podophyllique C

La synthèse démarre à partir du précurseur 1 dont la préparation sera étudiée dans la sous-partie 3. Ce composé 1 est mis en contact avec du tétrahydroborate de sodium dans un mélange de tétrahydrofurane (THF) et de méthanol (MeOH). Après hydrolyse du milieu par une solution de chlorure d'ammonium, un composé 2 non purifié est obtenu, puis dissous dans du trichlorométhane contenant de l'acide paratoluènesulfonique (APTS), aboutissant à la formation d'un composé 3 (avec un rendement de 86 % à partir de 1). Ce composé 3 contient un cycle de plus que le composé 2. Une transformation en une étape permet alors d'obtenir le produit 4 avec un rendement de 93 %.

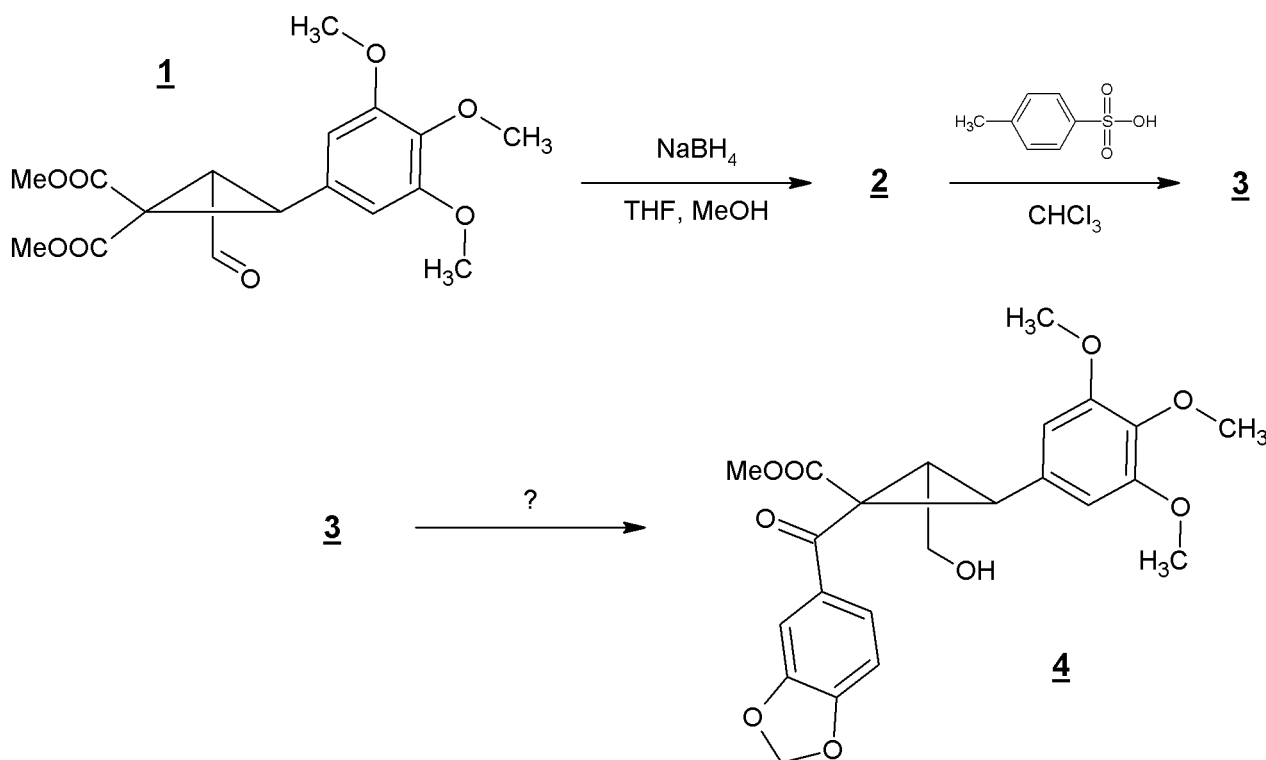


Figure 6 : première phase de la synthèse du composé C

Les principales bandes relevées sur le spectre infrarouge de 3 mesuré en pastille de bromure de potassium sont (toutes les valeurs sont en cm⁻¹) : 3001, 2955, 2835, 1784, 1742, 1591, 1126, 1069.

31. En explicitant plusieurs formules mésomères, comparer l'électrophilie des fonctions esters et aldéhydes.

32. En déduire la chimiosélectivité du réactif NaBH₄ sur le composé 1.

33. Représenter la structure du produit 2 et donner un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.

34. En s'inspirant de la réactivité des dérivés d'acides carboxyliques, proposer un mécanisme pour l'étape 2 → 3.

35. Justifier la sélectivité de cette transformation et représenter la structure du composé 3.

36. Proposer un réactif permettant de transformer en une étape le composé **3** en **4** et justifier la chimiosélectivité inattendue de l'étape **3** → **4**.

Le produit **4** est alors soumis à l'action du chlorure de benzoyle (BzCl) en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane. Le composé **5** est obtenu avec un rendement de 95 %, puis réagit avec du tétrahydroborate de sodium dans un mélange de tétrahydrofurane et de méthanol pour donner le produit **6** avec un rendement de 70 %. Une étape supplémentaire avec le diéthyléthérate de trifluorure de bore dans le 1,2-dichloroéthane aboutit au produit **7** avec un rendement de 70 %. Dans la suite, le diéthyléthérate de trifluorure de bore est noté $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ce qui signifie qu'on l'introduit sous la forme d'un *adduit*, c'est-à-dire une espèce macromoléculaire formée de deux molécules en interaction non covalente. Pour l'étude de la réactivité, ce composé peut être modélisé par l'espèce BF_3 .

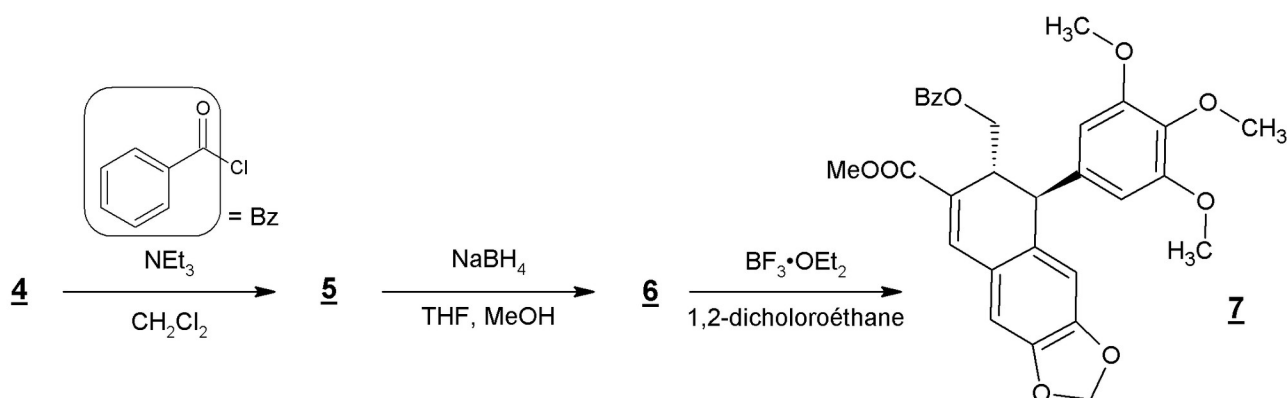


Figure 7 : deuxième phase de la synthèse du composé **C**

37. Représenter la structure du produit **5** et détailler le mécanisme aboutissant à sa formation.

38. Représenter la structure du produit **6**.

39. Représenter une formule de Lewis pour BF_3 et en déduire le type de réactivité du composé introduit.

40. Préciser, à l'aide de la question 39, le rôle de l'éther diéthylique introduit dans l'adduit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

41. Représenter la structure du premier intermédiaire réactionnel formé lors de la transformation **6** → **7** et expliquer précisément l'intérêt, sur le plan de la stratégie de synthèse, de l'étape **4** → **5**.

42. Sans chercher à le justifier précisément, par comparaison entre les structures de **6** et de **7**, repérer, sur une reproduction de la structure du composé **6**, les liaisons carbone-carbone présentes dans **6** qui sont rompues et les atomes de carbone de **6** entre lesquels une liaison est formée lors de la transformation **6** → **7**.

L'aldéhyde podophyllique **C** est obtenu en deux étapes à partir de **7** : le composé **7** réagit avec l'hydru de diisobutylaluminium, un composé donneur d'hydru, dans le dichlorométhane en donnant le composé **8** avec un rendement de 96 % ; ce composé est converti par action de dioxyde de manganèse dans le dichlorométhane en l'aldéhyde **C** avec un rendement de 97 %.

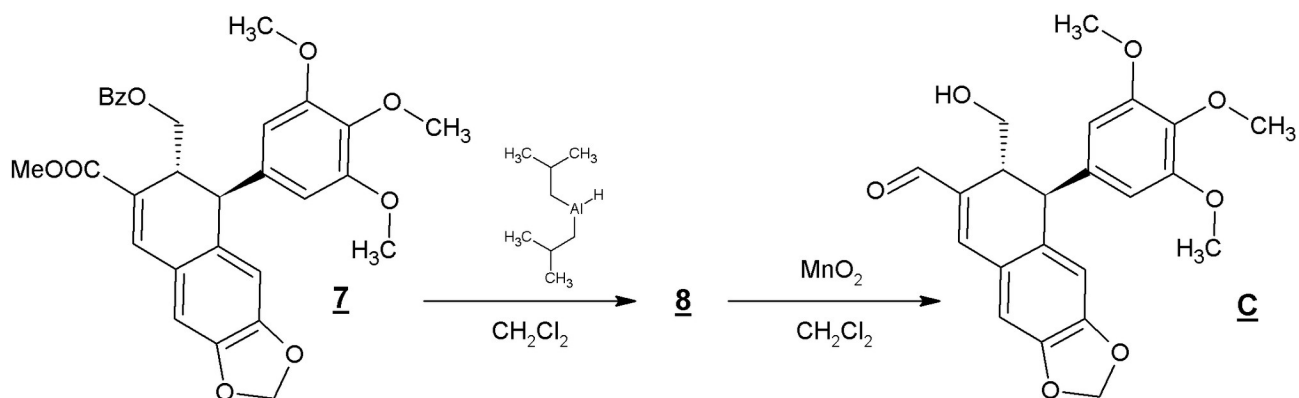


Figure 8 : dernière phase de la synthèse du composé C

Les principales bandes relevées sur deux spectres infrarouges mesurés en pastille de bromure de potassium sont données (toutes les valeurs sont en cm^{-1}) :

8 : 3387, 2934, 1589, 1483, 1126, 1038

C : 3416, 2938, 1667, 1589, 1225, 1125, 1036

Ainsi que les spectres de RMN ^1H mesurés à 400 MHz dans le chloroforme deutéré :

| <u>8</u> | | | <u>C</u> | | |
|----------------|-------------------|----------------------|----------------|-------------------------|----------------------|
| δ (ppm) | multiplicité | intégration relative | δ (ppm) | multiplicité | intégration relative |
| 2,72 | td (6,6, 3,0 Hz) | 1 | 1,78 | dd (6,6, 5,4 Hz) | 1 |
| 3,65 | dd (6,6, 1,5 Hz) | 2 | 3,24-3,29 | m | 1 |
| 3,75 | s | 6 | 3,43 | ddd (10,7, 8,3, 6,6 Hz) | 1 |
| 3,79 | s | 3 | 3,66 | dt (10,7, 8,3 Hz) | 1 |
| 4,03 | d (3,0 Hz) | 1 | 3,73 | s | 6 |
| 4,14 | qd (12,9, 1,0 Hz) | 2 | 3,78 | s | 3 |
| 5,93 | s | 2 | 4,29 | s | 1 |
| 6,28 | s | 2 | 6,02 | s | 2 |
| 6,45 | s | 1 | 6,18 | s | 2 |
| 6,57 | s | 1 | 6,71 | s | 1 |
| 6,67 | s | 1 | 6,87 | s | 1 |
| | | | 7,28 | s | 1 |
| | | | 9,57 | s | 1 |

Abréviations : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet (m)

43. Représenter la structure du composé 8.

44. Identifier les signaux dans les spectres IR et de RMN ^1H qui apparaissent et disparaissent lors de la transformation de 8 en C, et en déduire les groupes fonctionnels modifiés. *On ne cherchera pas à attribuer tous les signaux mais seulement à repérer les différences les plus significatives entre les spectres permettant de conclure sur la transformation effectuée.*

2. Synthèse de l'aldéhyde podophyllique **A**

Dans la famille des aldéhydes podophylliques, deux autres composés peuvent être dérivés de **C** : les aldéhydes podophylliques **A** et **B** qui ne diffèrent entre eux que par une chaîne latérale. Dans cette sous-partie, on s'intéresse à la synthèse de **A**.

Le composé **C** est soumis à l'action du chlorure de benzoyle (BzCl) en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane, aboutissant à un composé **9** avec un rendement de 98 %. Ce composé réagit avec de l'éthylène glycol en présence d'acide paratoluènesulfonique dans le benzène, ce qui donne un produit **10** non isolé, qui réagit par la suite avec de l'hydroxyde de potassium dans le méthanol. Un produit **11** est obtenu avec un rendement de 93 % sur les deux dernières étapes. Le produit **A** peut alors être préparé à partir du composé **11**.

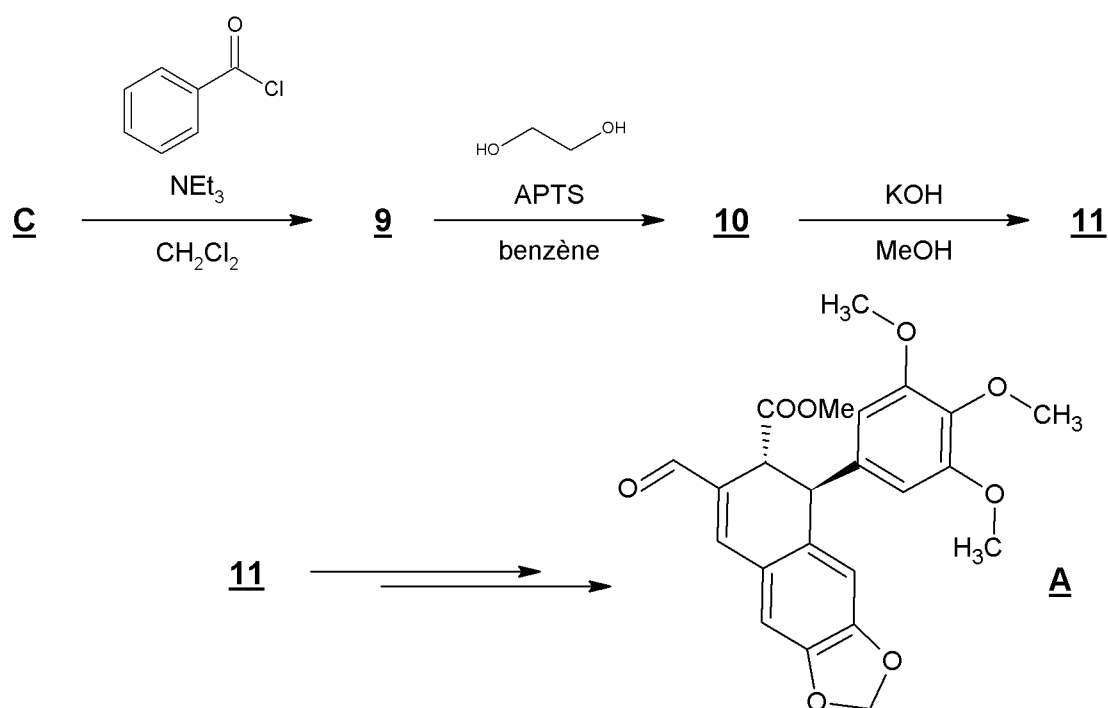


Figure 9 : préparation du produit **A** à partir du composé **C**

45. Représenter la structure de **9**.
46. Représenter la structure de **10** et détailler le mécanisme conduisant à sa formation.
47. Justifier les conditions expérimentales de la transformation **9** → **10**.
48. Représenter la structure de **11** et détailler le mécanisme conduisant à sa formation.
49. Préciser l'intérêt, sur le plan de la stratégie de synthèse, de l'étape **C** → **9**.
50. Proposer une synthèse du composé **A** à partir de **11** en trois étapes au plus (hors éventuelles étapes d'hydrolyse) en détaillant autant que possible les conditions expérimentales à utiliser.

3. Préparation du précurseur de **C**

Le composé **1** (précurseur de **C**) est synthétisé en une seule étape à partir de l' α -bromomalonate de diméthyle **12** et de l'aldéhyde conjugué **13** dans le dichlorométhane en présence de 2,6-lutidine avec un rendement de 91 %. Le catalyseur **14** est introduit dans des proportions de 20 % (par rapport à **13**). L'énantiomère **1** représenté est obtenu en large excès (97,5 %, 2,5 % pour l'autre énantiomère).

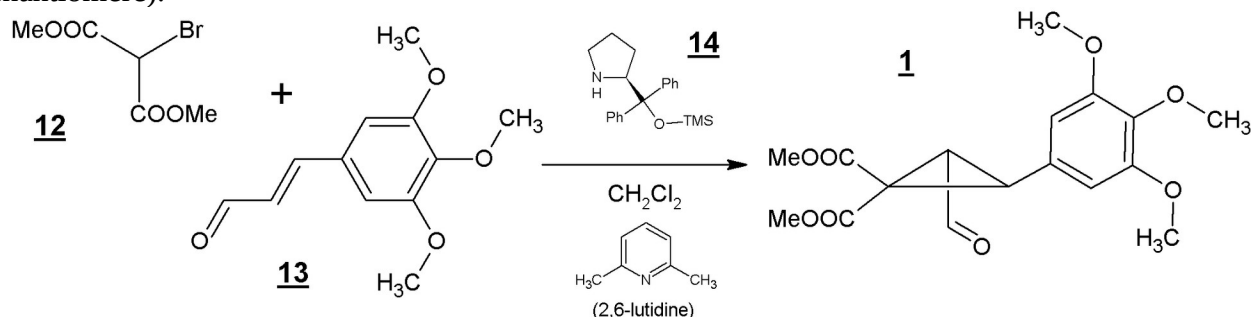


Figure 10 : préparation d'un précurseur du composé **C**
 Dans la structure de **14**, TMS représente $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

51. Préciser la grandeur qui permet de montrer que le composé **1** n'est pas présent sous la forme d'un mélange racémique et détailler à l'aide d'un schéma comment la mesurer.

52. Montrer, sur la base des données expérimentales et sans détailler le mécanisme, que le catalyseur **14** intervient lors de la formation du composé **1**.

Dans des conditions proches de celles de la figure 10, la conversion d'un aldéhyde conjugué **a** en un iminium **b** peut se produire. Chaque étape du mécanisme de cette transformation est réversible.

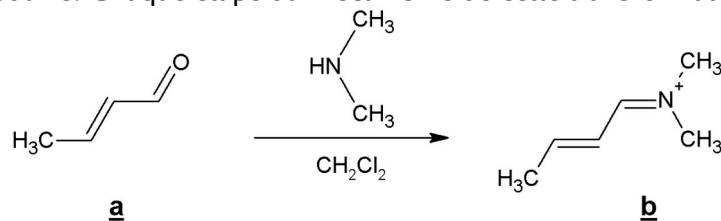


Figure 11 : formation schématique d'un iminium

53. Proposer un mécanisme de formation du produit **b** à partir du réactif **a** et de la diméthylamine.

54. Montrer, en explicitant plusieurs formules mésomères, que le composé **b** présente plusieurs sites électrophiles.

55. Justifier que le composé **12** possède un proton acide.

56. Indiquer, en le justifiant, les propriétés de la 2,6-lutidine intéressantes pour cette transformation.

57. À partir des questions 53 à 56, proposer un mécanisme de formation du produit **1** sans tenir compte de la stéréochimie.

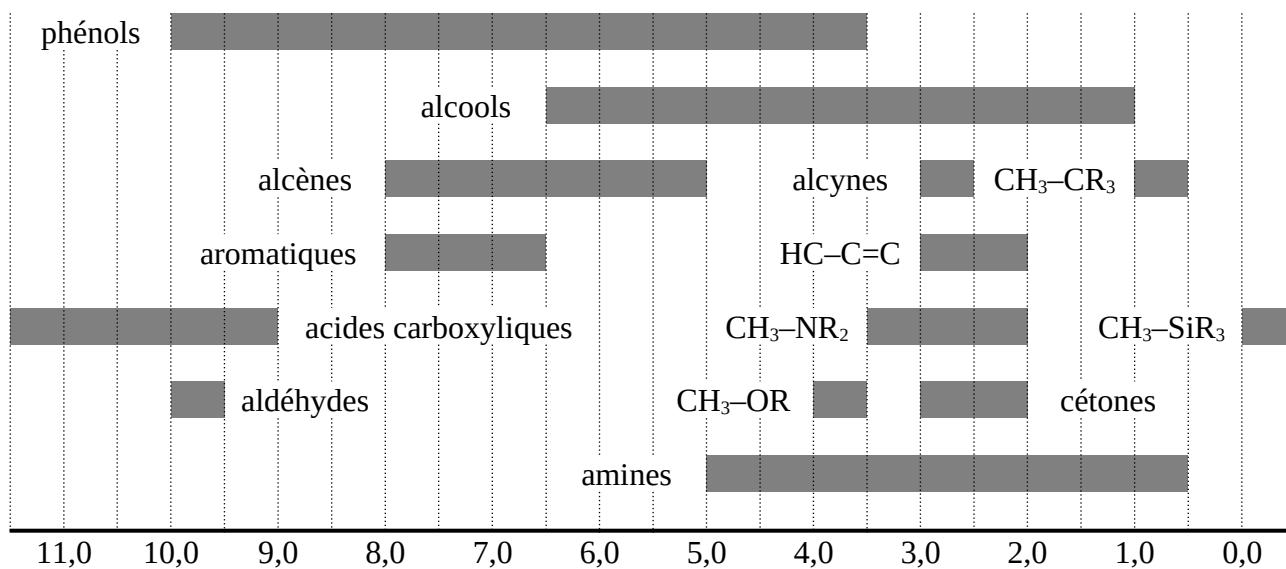
58. Déterminer l'étape du mécanisme à laquelle la stéréochimie du produit **1** est fixée.

***** Fin de l'épreuve *****

Données

1. Table de données de RMN ^1H

Déplacements chimiques (en ppm par rapport au signal du tétraméthylesilane)



2. Données de spectroscopie infrarouge

Bandes de vibration de certains groupes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

| Groupe fonctionnel | Nombre d'onde σ (cm^{-1}) |
|--------------------|---|
| O-H | 3200-3600 |
| C-H | 2850-3100 |
| C=O | 1650-1820 |
| C=C | 1500-1650 |
| C-O | 1100-1300 |

3. Tableau périodique des éléments (numéro atomique et symbole)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 Ba | * | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | ** | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 Nh | 114 Fl | 115 Mc | 116 Lv | 117 Ts | 118 Og |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| * | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| ** | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

4. Masses molaires

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{P}) = 31 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Mn}) = 55 \text{ g mol}^{-1}$$

5. Potentiels standard (à 25 °C et pH = 0)

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V / ESH}$$

$$E^\circ(\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V / ESH}$$

6. Produit ionique de l'eau (à 25 °C)

$$K_e = 1 \times 10^{-14}$$

7. Aide au calcul

$$\text{à } 25 \text{ °C, } \frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$$

| | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| x | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| 10^x | 1,26 | 1,58 | 2,00 | 2,51 | 3,16 | 3,98 | 5,01 | 6,31 | 7,94 |