PC* 2022/ 2023
Bellevue

DS de chimie 5 – 17 Février

▪*Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la* ***précision*** *et à la* ***concision*** *de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée .*

▪*Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre .*

▪*L'utilisation de la calculatrice est autorisée .*

Le sujet est composé de deux parties totalement indépendantes

Première partie : fonctionnement de réacteurs industriels

Exercice préliminaire :

Une réaction d'ordre 1 en phase liquide de la forme A → B est mise en œuvre en réacteur parfaitement agité continu. Le facteur de fréquence A de la cinétique de réaction est de 1.10^{14} s^{-1}, son énergie d'activation E de 100 $kJ.mol^{-1}$ et le temps de passage τ du RPAC est de 50 s.

Q1. Effectuer un bilan de matière sur le RPAC et en déduire une expression du taux de conversion X_A en fonction de la température et du temps de passage.

Q2. La réaction est caractérisée par une enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H° = 167$ $kJ.mol^{-1}$, supposée indépendante de T .
On considère que les propriétés physico-chimiques du milieu sont celles de l'eau.
Le RPAC est alimenté à une température de 80°C avec une solution de concentration $C_{A0} = 1$ $mol.L^{-1}$.
On souhaite déterminer le point de fonctionnement adiabatique dans ces conditions .
Compléter le script Python permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique en utilisant la méthode de dichotomie sur l'intervalle (293K,373K) puis de déterminer le taux de fonctionnement en mode adiabatique .

Q3. On considère maintenant un fonctionnement non adiabatique , les autres conditions n'étant modifiées : alimentation à une température de 80°C avec une solution de concentration $C_{A0} = 1$ $mol.L^{-1}$ à un débit de 1 $litre.min^{-1}$
Exprimer puis évaluer la quantité de chaleur à retirer du RPAC non adiabatique pour maintenir un fonctionnement du RPAC à une température de 80°C.

Q4. Lors de la conception du réacteur pour cette réaction , un réacteur parfaitement agité fermé a été envisagé . Etablir le bilan thermique pour ce RPAF , moyennant des hypothèses que l'on précisera .

Problème 2 : Désulfuration des gazoles

Les normes antipollution demandent un taux de soufre de plus en plus faible dans les carburants. Dans cette partie, on aborde l'étude de divers réacteurs où peuvent se produire les hydrodésulfurations, c'est-à-dire l'obtention d'hydrocarbures et de sulfure d'hydrogène par réaction entre des composés soufrés et du dihydrogène.

Les composés organiques soufrés considérés dans ce problème ne contiennent qu'un atome de soufre par molécule.

Les transformations chimiques étudiées sont censées se dérouler dans les **réacteurs idéaux** suivants :

- réacteur fermé parfaitement agité (RPAF)
- réacteur parfaitement agité continu (RPAC)
- réacteur piston (RP) : il s'agit d'un réacteur ouvert où réactifs et produits progressent en bloc dans la direction de l'axe du réacteur (comme un piston dans un cylindre) en tranches parallèles successives n'échangeant pas de matière entre elles.

Le catalyseur éventuellement présent demeure intégralement dans le réacteur.

Dans les 3 cas, des transferts énergétiques avec le milieu extérieur sont possibles.

Lors de transformations dans un RPAC ou un RP, seuls les régimes permanents et les fonctionnements isothermes sont considérés.

Q5.Proposer une équation bilan modélisant l'hydrodésulfuration pour un composé organique sulfuré de formule générale **RS** .

Partie A. Étude des réacteurs en milieu pseudo-homogène.

Q6. L'hydrodésulfuration est d'abord réalisée dans un réacteur parfaitement agité fermé de volume V constant.
Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I). La concentration en dihydrogène est considérée comme constante au cours de la transformation.

t /h	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
$[RS]$ /mol.m^{-3}	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de RS au cours du temps dans un RPAF.

Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

Q7. L'hydrodésulfuration est réalisée ensuite dans un réacteur parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux.

7a. Rappeler l'expression du temps de passage τ et indiquer ce qu'il représente .

7b. Exprimer la vitesse de disparition du composé sulfuré r en fonction de ses concentrations en entrée et en sortie $[RS]_e$ et $[RS]_s$.
Indiquer l'intérêt d'un RPAC d'un point de vue cinétique

7c. On note n l'ordre de la réaction , les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant $[RS]_s$, $[RS]_e$, n, τ et k la constante de vitesse.

7d. Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II). Le dihydrogène est en excès, sa consommation est considérée comme négligeable au cours de la transformation. On opère avec le même composé que dans la question A.II.3.
La concentration d'entrée du composé sulfuré est $[RS]_e$ = 30,0 mol.m^{-3}.

τ /h	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[RS]_s$ /mol.m^{-3}	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Tableau II : Évolution des concentrations de RS en fonction du temps de passage dans un RPAC.

Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

Q8. Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs. Conclusion.

Q9.Il peut être utile d'étudier l'évolution aux tous premiers instants de la transformation, lorsque les quantités de produits sont négligeables devant celles des réactifs. On considère alors la vitesse dite « initiale » ou à avancement nul.
Montrer que, lors de l'utilisation d'un RPAC, on ne peut atteindre directement la vitesse « initiale ».
Proposer le principe d'une méthode de détermination de la vitesse « initiale » basée sur une extrapolation.

Q10. *Réacteur piston RP*.

La figure I ci-dessous est une représentation simplifiée d'un réacteur en écoulement piston.

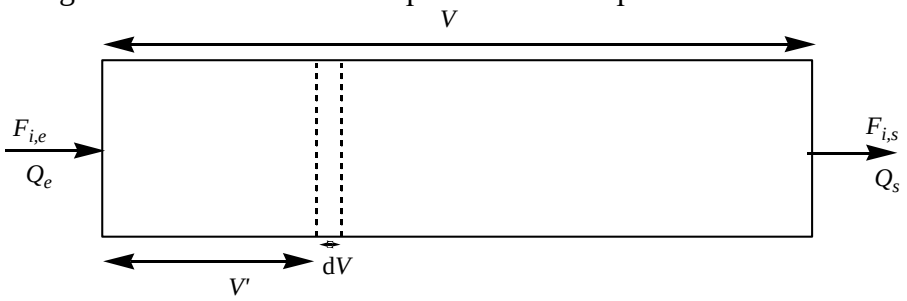


Figure I : Représentation schématique d'un réacteur piston.

On considère une tranche fixe de réacteur, infiniment mince, supposée parfaitement agitée et dont de volume *dV*. Cette tranche est repérée par son abscisse *V'*, comptée en volume depuis l'entrée du réacteur.

Q10a.Écrire le bilan de matière sur le réactif A_i dans un mini-réacteur parfaitement agité de volume *dV*. En déduire une première expression de la vitesse r.

Q10b. En utilisant la relation précédente et la relation existant à l'abscisse *V'* qui relie le flux molaire du composé sulfuré RS et le débit volumique total, établir une deuxième expression de la vitesse *r*. Cette expression se met sous la forme d'une somme de deux termes. Donner une signification chimique à chacun de ces termes.

Q10c. Quelle est l'expression du temps de séjour vrai t_S d'un constituant A_i impliqué dans la réaction étudiée ? Ce temps de séjour varie-t-il avec la nature du constituant ?

Q10d. Peut-on établir une relation entre le temps de séjour vrai t_S et le temps de passage τ ?

Q10 e. On se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée Q_e. On note $r_{V'}$ la vitesse de la réaction à l'abscisse V' ; établir dans ces conditions l'expression de la vitesse $r_{V'}$. Peut-on établir une analogie entre un RPAF et un RP ? Justifier brièvement.

Q10f . on note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Établir une relation liant $[R]_s$, $[R]_e$, n, τ et k la constante de vitesse.

Q11. On se limite aux réacteurs dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux.
Pour chaque réacteur, la concentration du réactif RS à l'entrée est $[RS]_e$; la concentration de ce même constituant à la sortie est $[RS]_s$.
On note τ_A et τ_P les temps de passage respectivement dans un RPAC et un RP, permettant de passer de $[RS]_e$ à $[RS]_s$.

Q11a.Exprimer τ_A et τ_P en fonction de $[RS]_e$ à $[RS]_s$, r .

Q11b.Proposer une méthode graphique, mettant en jeu une courbe dont l'abscisse est la concentration [RS], permettant de comparer τ_A et τ_P.

Q11c.On note n l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Comparer qualitativement τ_A et τ_P pour n >0 et pour n = 0 .

Q12. On définit le taux de conversion X par : $X = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{[RS]_e}$.
Lorsque l'ordre vaut un, on désire un taux de conversion de 99 %. Quelle doit alors être la valeur de V_A/V_P, rapport des volumes V_A d'un RPAC et V_P d'un RP, toutes choses étant égales par ailleurs ? Que devient ce rapport lorsque l'ordre vaut deux ? Commenter brièvement.

Partie B. Étude du fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu.

Le temps de mélange t_m est la durée nécessaire pour atteindre une homogénéisation complète du fluide. On utilise souvent $t_{m,95}$ temps de mélange à 95 % d'homogénéisation.
Pour déterminer si cette valeur est atteinte, on utilise une méthode conductimétrique. Le traceur employé est une solution aqueuse de chlorure de sodium (50 $g.L^{-1}$), le détecteur est une celleule conductimétrique placée au voisinage du fond du réacteur et reliée à un système d'acquisition.

Le protocole opératoire est le suivant :
- remplissage du réacteur avec de l'eau distillée (V = 185 mL) ;
- démarrage de l'agitation et de l'acquisition ;
- injection rapide de 0,20 mL de solution de traceur à l'aide d'une seringue ;
- fin de l'acquisition lorsque le signal de la sonde semble être stabilisé depuis au moins une minute.

La cellule et les points d'injection sont sensiblement dans un même plan vertical.

L'obtention de la courbe de concentration C en chlorure de sodium permet de déterminer le temps pour lequel on atteint à plus ou moins 5 % la concentration à temps dit infini C_{inf} correspondant à l'homogénéisation complète.

La figure II ci-après donne un exemple représentatif de l'évolution du rapport C/C_{inf} au cours du temps obtenu lors d'une expérience.

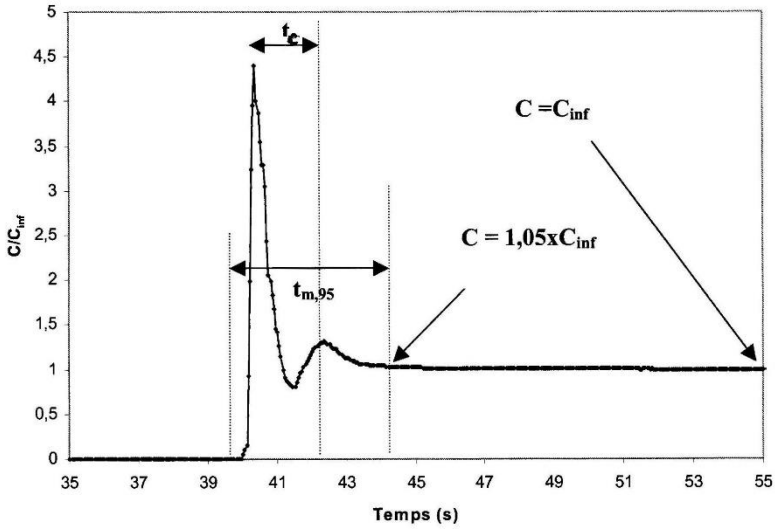


Figure II : Exemple de courbe de concentration normalisée en fonction du temps.

Q13. Rappeler (15 lignes maximum) le principe de la conductimétrie.

Q14. Quelle que soit la hauteur du point d'injection, on obtient une courbe présentant deux maxima au cours du temps. Proposer une interprétation de cette observation.

Q15. Pourquoi cherche-t-on à atteindre ce temps de mélange ?

En pratique, les réactions d'hydrodésulfuration se déroulent en présence d'un catalyseur. Dans la suite du problème on utilise du sulfure de molybdène promu par du cobalt et supporté sur alumine.
Pour chacune des expériences, la température du réacteur est maintenue à 340 °C ; la pression vaut 3,1 MPa et le débit volumique de gazole (liquide) reste égal au débit d'entrée Q_e.
On utilise un gazole de masse volumique ρ_{GO} = 863 kg.m^{-3}, supposée constante lors des transformations et dont la concentration massique initiale en soufre total est C_{mass} = 7600 ppm, soit 7600.10^{-6} g de soufre dans 1g de gazole.
On rappelle la masse molaire du soufre : M_S = 32.10^{-3} kg.mol^{-1}.

On note
- R, la vitesse de transformation exprimée en molh^{-1} et $_{RHDS}$ son homologue ramenée à la masse m_{cat} de catalyseur employée ; R_{HDS} est la vitesse d'hydrodésulfuration globale exprimée en mol.h^{-1}.kg^{-1}.
- τ_C, le temps de contact, défini par le rapport du volume du catalyseur V_{cat} au débit volumique de gazole Q_e :

$$\tau_C = \frac{V_{cat}}{Q_e}.$$

Une réaction en catalyse hétérogène comporte des étapes de diffusion . On souhaite vérifier que les conditions opératoires choisies font que l'hydrodésulfururation est bien conduite en régime chimique, c'est à dire que la vitesse n'est pas imposée par des limitations diffusionnelles.

Q16. Sur un exemple précis du programme , décrire les étapes d'une réaction procédant par catalyse hétérogène. D'un point de vue cinétique, préciser la nature physique ou chimique de chacune d'entre elles.

On note :
$C_{tot,e}$: la concentration totale en soufre à l'entrée du réacteur, exprimée en mol.m^{-3} ;
$C_{tot,s}$: la concentration totale en soufre en sortie du réacteur, exprimée en mol.m^{-3} ;
x : le taux de conversion, $x = \dfrac{C_{tot,e} - C_{tot,s}}{C_{tot,e}}$.

Q17. Quelle est la valeur de $C_{tot,e}$ dans le gazole étudié ?

Q18. Etablir la relation exprimant R_{HDS} en fonction de $C_{tot,e}$, x, τ_c et ρ_{cat}, masse volumique du catalyseur.

Influence de l'agitation.

Toutes les expériences de ce paragraphe ont été conduites avec un même débit entrant de dihydrogène et un même débit volumique de gazole Q_e = 0,5 mL.min^{-1}.
Une première série d'expériences a été faite avec une masse m_{cat} = 1,9 g et une taille moyenne de grains de catalyseur égale à 0,15 mm. Une seconde série d'expériences a été faite avec une masse m_{cat} = 3,4 g et une taille moyenne de grains de catalyseur égale à 1,25 mm. Dans chaque cas la vitesse d'agitation est comprise entre 300 et 1300 tr.min^{-1}.
La figure III présente, pour les deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la vitesse d'agitation.

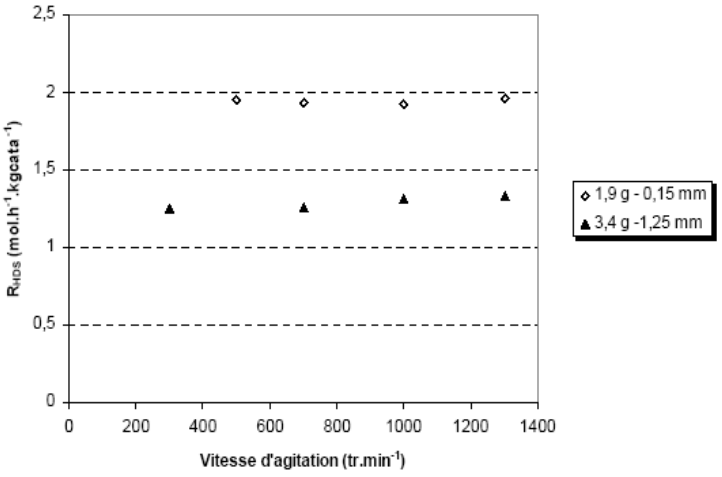


Figure III : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la vitesse d'agitation pour deux tailles moyennes de grains de catalyseur.

Q19. Qu'observe-t-on pour chaque série d'expériences. Que peut-on en déduire concernant le régime cinétique ?

Q20. Justifier la différence entre les deux vitesses.

Q21. Calculer le taux de conversion moyen dans chacune des deux séries d'expériences.

Influence de la masse de catalyseur.
On réalise une série d'expériences en maintenant constants le débit d'entrée de dihydrogène, la taille moyenne des grains de catalyseur et le temps de contact.

Deux séries de mesures de vitesse sont réalisées : l'une avec 1,9 g de catalyseur, l'autre avec 4,1 g pour une même taille moyenne de grains de catalyseur.

La figure IV présente, pour ces deux séries d'expériences, les variations de R_{HDS} en fonction de la concentration en sortie de soufre total $C_{tot,s}$.

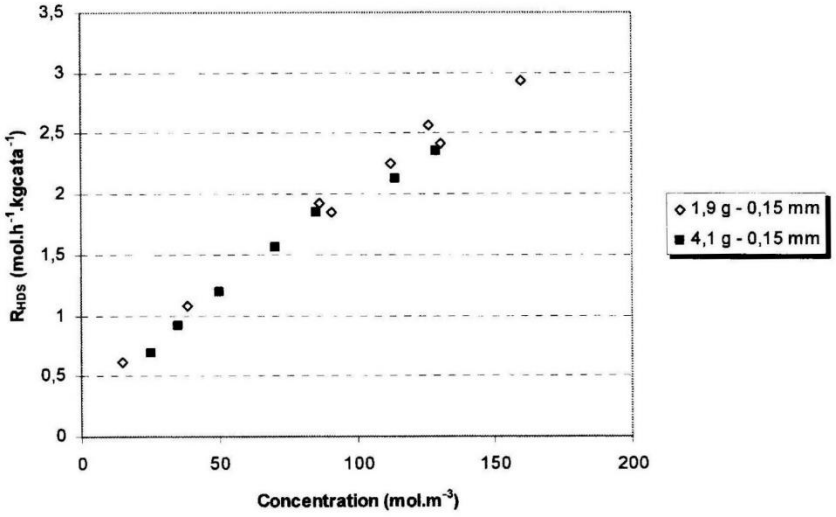


Figure IV : Vitesse d'hydrodésulfuration globale en fonction de la concentration en sortie de soufre totale pour deux masses de catalyseur.

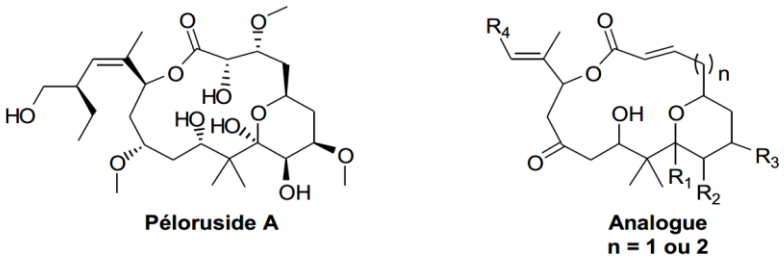
Q22.Que peut-on déduire de ces résultats quant au régime cinétique ?

Deuxième partie : Synthèse d'analogues du péloruside A

Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.
Des données utiles à la résolution sont fournies à la fin de l'enoncé de cette partie , en page 15

1 - Présentation de la rétrosynthèse d'analogues du péloruside A

Un des axes de recherche du Cancéropôle Grand Ouest porte sur la " valorisation des produits de la mer " afin de les tester contre des cellules cancéreuses. L'un des objectifs du Cancéropôle est la synthèse de molécules telles que le **péloruside A**, isolé d'éponges ***Mycales***. Cette synthèse se doit d'être la plus modulable possible afin de pouvoir offrir un grand nombre de molécules à tester, nommées **analogues,** représentés **figure 5**.
Cette partie du problème porte sur l'étude de la synthèse, réalisée au cours de travaux de thèse, de l'un de ces **analogues** du **péloruside A**.



Ri, i = 1 à 4, étant différents groupes précisés ultérieurement
Figure 5 - Péloruside A et analogues

Une partie de la rétrosynthèse de l'un de ces **analogues** du **péloruside A** est présentée **figure 6**. Trois coupures principales de liaison, notées ①, ② et ③ sont envisagées. Ces différentes coupures de liaison conduisent à une " **épingle** ", molécule à nombre d'atomes limité, et à deux **fragments**, notés **1** et **2**. Seul le fragment **2** est représenté **figure 6**.
Le couplage des **fragments 1** et **2** est réalisé lors de la formation de la liaison ①. " L'**épingle** " est fixée lors de la formation de la liaison ②. La formation de la liaison ③, selon une réaction de métathèse, conduit à la formation du macrocycle de l'**analogue** du **péloruside A**.

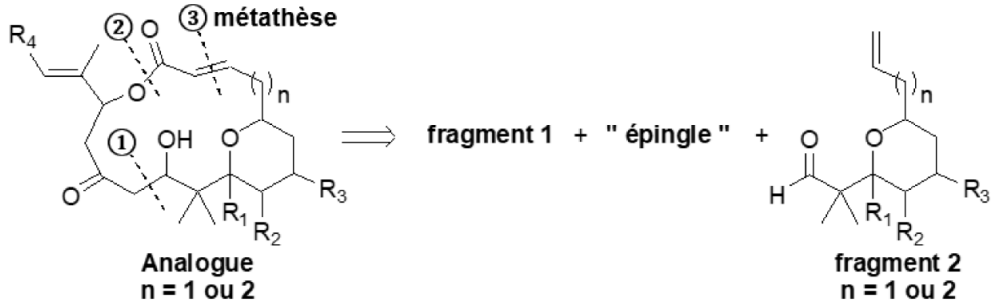
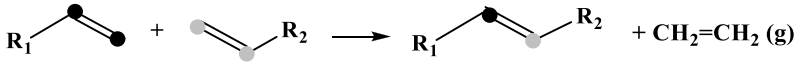


Figure 6 – Rétrosynthèse d'un **analogue** du **péloruside A**

Q26. Nommer les transformations permettant les formations des liaisons ① et ②. Représenter la formule topologique du **fragment 1**.

Q27. Proposer une formule topologique possible de " l'**épingle** ".
On précise que la réaction de métathèse permettant la formation du macrocylique de l'**analogue** du **péloruside A** suit le schéma suivant :



Q28. Proposer, en fonction de la structure retenue pour " l'**épingle** ", des conditions opératoires optimales pour la formation de la liaison ②.

Q29. Dans quel ordre convient-il de réaliser les formations des liaisons ① et ② ? Justifier votre réponse.

2 - Synthèse des fragments 2 et 1

La synthèse du **fragment 2** (pour n = 2) débute par la préparation d'une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, noté R-MgBr. La solution obtenue est traitée par l'orthoformiate **4**. Après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl, le composé **5**, représenté **figure 7**, est isolé avec un rendement de plus 80 %.
Le composé **5** est ensuite traité par l'acide méta-chloroperbenzoïque (noté m-CPBA), en présence d'un excès d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$, dans le dichlorométhane à 0 °C, pour obtenir le composé **6**.

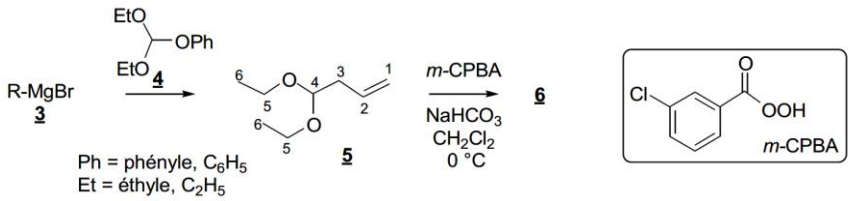


Figure 7 - Séquence réactionnelle de préparation du composé **6**

Q30. Représenter la formule topologique du bromure d'allylmagnésium **3**. Proposer des conditions opératoires (réactifs, solvant, précautions à prendre...) pour sa préparation.

Q31. Indiquer la nature de la réaction entre l'orthoformiate **4** et le bromure d'allylmagnésium **3**. Justifier que l'un des groupes de l'orthoformiate **4** soit meilleur nucléofuge que les autres.

Le spectre RMN ^1H du composé **5**, enregistré dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, présente les signaux suivants de déplacement chimique δ (en ppm) :

δ = 1,20 (triplet, 6H) ;
δ = 2,40 (doublet de doublets, J = 7,0 Hz, J = 5,8 Hz, 2H) ;
δ = 3,45 - 3,70 (quadruplet, 4H) ;
δ = 4,52 (triplet, J = 5,8 Hz, 1H) ;
δ = 5,09 (multiplet, 2H) ;
δ = 5,80 (multiplet, 1H).

Q32. Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H du composé **5** en respectant la numérotation imposée pour les atomes de carbone porteurs de protons. Justifier les multiplicités observées.

Le protocole expérimental de la transformation **5** → **6** est le suivant :

À une solution du composé **5** (1,4 g ; 9,7 mmol) refroidie à 0°C dans 20 mL de dichlorométhane CH_2Cl_2, en présence d'un excès de d'hydrogénocarbonate de sodium

$NaHCO_3$ (2,1 g ; 25 mmol), est ajouté, par petites portions, du m-CPBA (3,1 g à 70 – 75 % massique ; 12 mmol).
Après 4 heures de réaction, le mélange réactionnel est lavé avec 20 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration 0,5 $mol{\cdot}L^{-1}$, puis testé avec du papier iodo-amidonné (papier imbibé d'une solution d'empois d'amidon et d'iodure de potassium KI). Si le papier iodo-amidonné prend une coloration bleue, des lavages supplémentaires avec la solution de thiosulfate de sodium sont réalisés jusqu'à ce que le test au papier iodo-amidonné soit négatif (le papier ne prend pas alors de coloration bleue).
La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau et de la solution saturée en chlorure de sodium NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium $MgSO_4$ anhydre. Le solvant éliminé, le composé **6**, de formule $C_8H_{16}O_3$ (1,4 g ; 8,7 mmol), est isolé sans autre purification.

Q33. Représenter la formule topologique du composé **6**. Expliquer le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Q34. Quelle verrerie doit être utilisée pour réaliser les lavages successifs ? Indiquer le rôle du lavage avec la solution de thiosulfate de sodium. Préciser les éventuelles espèces chimiques révélées par le test au papier iodo-amidonné. Une liste des valeurs de potentiel standard d'oxydoréduction est fournie en fin de problème 2, **tableau 8**.

Le composé **6** est traité, de nouveau, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3** selon la séquence réactionnelle présentée **figure 8**. Un mélange des composés **7** et **8** est alors obtenu après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl. Le composé **8** peut être recyclé en **6** selon des conditions opératoires adéquates.

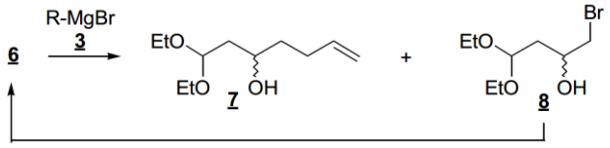


Figure 8 - Formation d'un mélange des composés **7** et **8**

Q35. Proposer un mécanisme rendant compte de la transformation **6** → **7**. Indiquer le(s) type(s) de sélectivité que présente cette transformation.

Q36. Proposer des conditions opératoires pour recycler le composé **8** en **6**.
L'auteur de la thèse propose, comme explication à la formation concomitante des composés **7** et **8**, la présence de bromure de magnésium $MgBr_2$.

Q37. Nommer la réaction à l'origine de la formation de $MgBr_2$ lors de la préparation du bromure d'allylmagnésium **3**. Écrire l'équation de réaction modélisant sa formation. Proposer un dispositif expérimental permettant de limiter cette réaction.

Q38. Dénombrer les stéréoisomères de configuration du composé **7** formés au cours de la séquence réactionnelle présentée. Indiquer s'ils sont physiquement séparables. Justifier.

Afin de ne former qu'un seul stéréoisomère de configuration du composé **7**, la séquence réactionnelle suivante a été développée. Le composé **6** est partiellement hydrolysé, à température ambiante et pendant 20 h, en présence du catalyseur de Jacobsen " activé ", représenté **figure 9**.

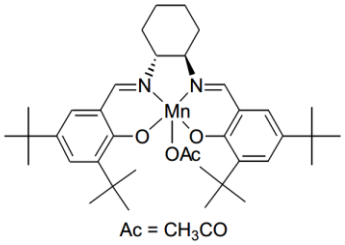


Figure 9 - Catalyseur de Jacobsen " activé "

Un des stéréoisomères du composé **6**, de stéréodescripteur 2*R* et noté **(2*R*)-6**, est alors isolé avec un rendement de 47 %. La formation de ce composé s'accompagne de celle d'un diol-1,2, de stéréodescripteur 2*S* (la numérotation des atomes de carbone proposée **figure 7** étant respectée), avec un rendement de 45 %. Le diol-1,2, représenté **figure 10**, est noté **(2*S*)-6bis**.
Le stéréoisomère **(2*R*)-6** est ensuite transformé, avec une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, en un stéréoisomère du composé **7**, majoritairement obtenu. La séquence réactionnelle est résumée **figure 10** :

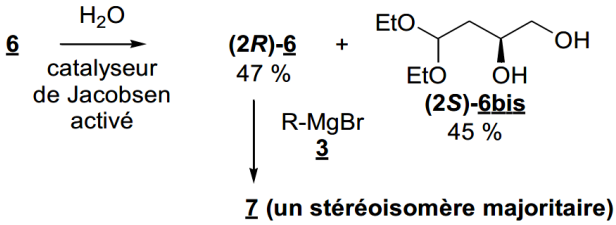


Figure 10 - Formation d'un stéréoisomère du composé **7**

Q39. Représenter les formules topologiques spatiales du composé **(2*R*)-6** et du stéréoisomère **7** obtenu majoritairement par cette séquence réactionnelle.
La mesure de l'excès en stéréoisomère du composé **7** est réalisée par analyse RMN ^{1}H. Le composé **7** est au préalable transformé avec l'acide (*R*)-acétylmandélique, en présence de diméthylaminopyridine (DMAP) et de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) représentés **figure 11**, selon une réaction d'estérification.

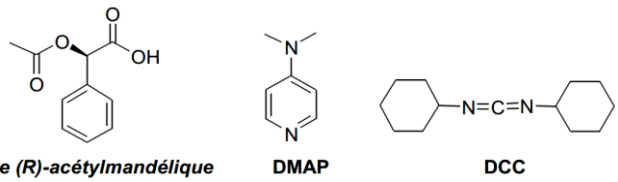


Figure 11 - Structure de l'acide mandélique, de la DMAP et du DCC

Q40. Expliquer pourquoi cette séquence réactionnelle permet de mesurer l'excès en stéréoisomère du composé **7**.
Les principales étapes-clés du mécanisme simplifié de cette estérification, dans ces conditions opératoires, sont les suivantes :

- activation nucléophile par la DMAP de l'acide (R)-acétylmandélique, noté RCO2H ;
- transformation par le DCC d'un dérivé de l'acide (R)-acétylmandélique en O-acylisourée représentée **figure 12** ;
- transformation par la DMAP de la O-acylisourée en ion acylium représenté **figure 12** ;
- estérification de l'alcool par l'ion acylium.

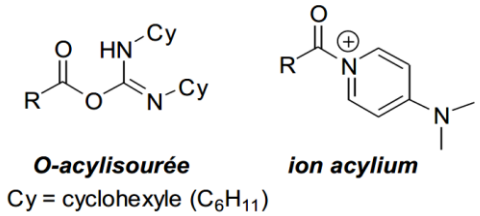


Figure 12 - Structure de O-acylisourée et d'ion acylium

Q41. Identifier le site à caractère basique de la DMAP. En déduire un mécanisme pour la formation de la O-acylisourée.

Q42. Nommer les étapes du mécanisme réactionnel mis en jeu pour la formation de l'ion acylium (on ne demande pas l'écriture de ces mécanismes). Comparer la réactivité de l'acide carboxylique à celle de l'ion acylium vis-à-vis de l'alcool.

Le composé **7**, en solution dans le diméthylformamide (Me_2NCHO ou DMF), est traité par du chlorure de tert-butyldiméthylsilane, noté TBSCl, en présence d'un excès d'imidazole. On isole le composé **8** représenté **figure 13**. À une solution du composé **8** dans le dichlorométhane est ajouté, sous agitation vigoureuse, une solution aqueuse d'acide trifluoroéthanoïque (CF_3CO_2H ou acide trifluoroacétique ou TFA) à 10 %. Au bout de 6 h de réaction, le composé **9** est isolé.

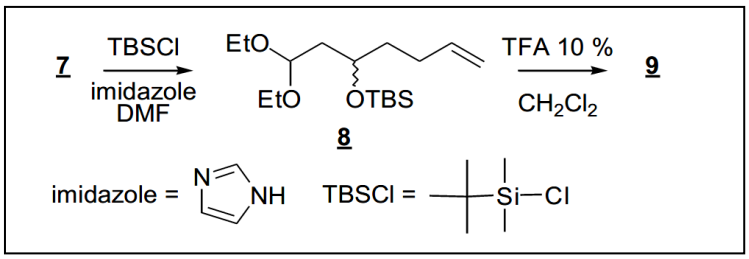


Figure 13 - Séquence réactionnelle de transformation du composé **7** en **9**

Le spectre RMN ^1H, enregistré dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, du composé **9** présente, entre autres, un signal triplet à 9,71 ppm, intégrant pour 1H. Son spectre IR présente une bande intense vers 1 725 cm^{-1}.

Q43. Écrire l'équation bilan modélisant la transformation **7** → **8**.

Q44. Représenter la formule topologique du composé **9** en interprétant les données spectrales. Proposer un mécanisme pour sa formation.

Le composé **12** est préparé selon la séquence réactionnelle présentée **figure 14** :

- mise en solution aqueuse de la 3-méthylbutanone en présence de base ;
- ajout du composé **10**, de structure à identifier, pour obtenir le composé **11** ;
- action sur le composé **11** du chlorure de tert-butyldiphénylsilane, noté TBDPSCl, en présence d'imidazole dans le DMF ;

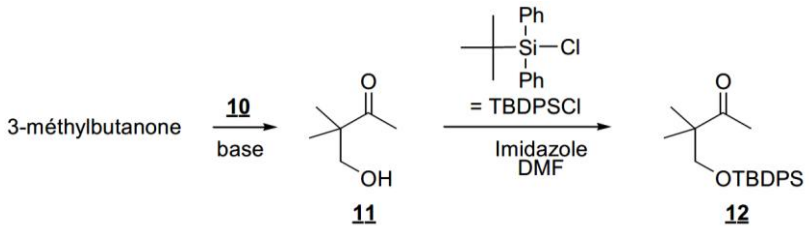


Figure 14 - Séquence réactionnelle conduisant à la formation du composé **12**

Q45. Nommer la réaction d'isomérisation de la 3-méthylbutanone ayant lieu en milieu basique. Identifier le composé **10** permettant de former **11**.

Le composé **9** est ensuite couplé au composé **12** pour former le composé **13**, représenté **figure 15**. Une déprotection sélective, réalisée sur le composé **13** par de l'acide camphosulfonique (CSA) en quantité catalytique dans le méthanol anhydre, permet d'obtenir le dihydropyrane **14**.

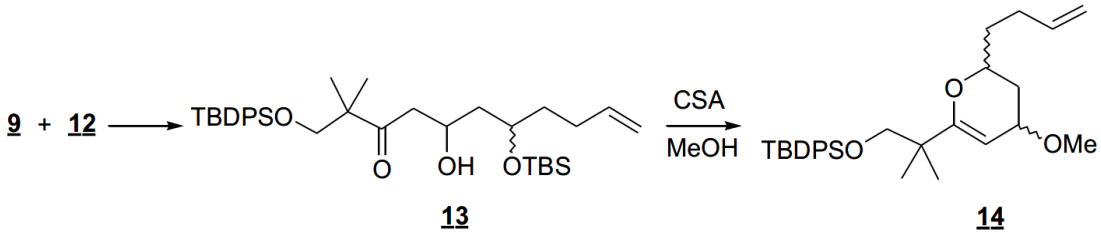


Figure 15 - Formation du dihydropyrane **14**

Le mécanisme proposé pour la transformation **13** → **14** passe par la formation d'un cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13.** La structure simplifiée du composé issu de la déprotection sélective de **13** est représentée **figure 16**. Le cation oxonium cyclique est ensuite transformé en un cation oxocarbénium cyclique. Une addition de type Michaël du méthanol permet alors la formation du dihydropyrane **14.** Le cation oxocarbénium cyclique est modélisé par le propénal – H^+.

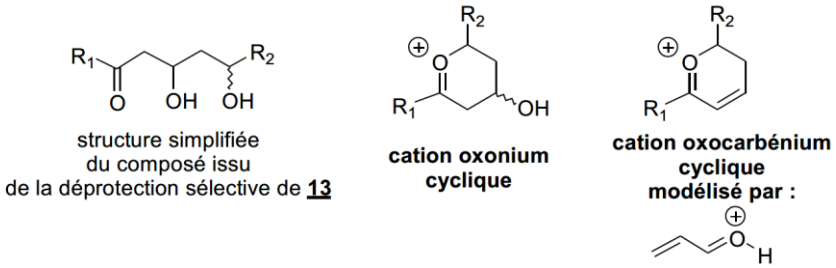


Figure 16 - Structure simplifiée du composé **13** et des cations cyliques oxonium et oxocarbénium modélisé par le propénal – H+

Q46. Proposer un mécanisme pour la formation du cation oxonium cyclique à partir du composé issu de la déprotection sélective de **13.** Indiquer l'élément " moteur " de la formation du cation oxocarbénium cyclique. Interpréter la formation du dihydropyrane **14,** à l'aide des orbitales frontalières à identifier, notées OF1 et OF2 et présentées en fin du problème 2, **tableau 9**.

Le **fragment 1** peut être préparé selon la séquence réactionnelle suivante :

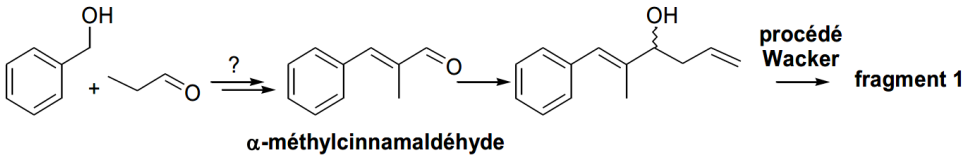
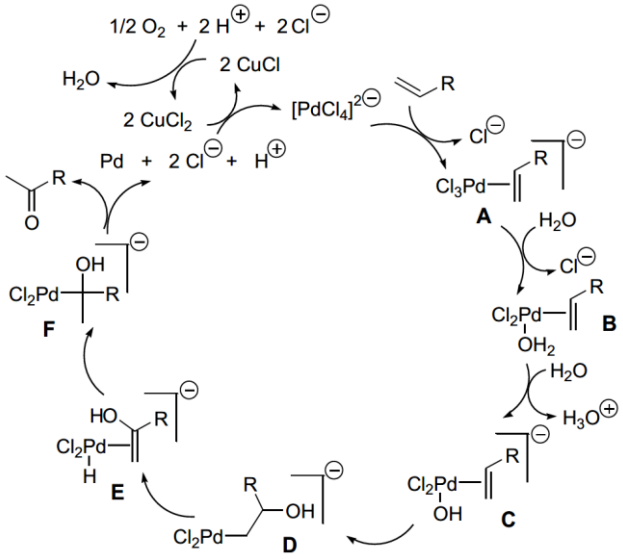


Figure 17 - Préparation du **fragment 1**

Q47. Proposer une séquence réactionnelle en précisant les conditions opératoires requises pour réaliser la transformation de l'alcool benzylique et du propanal en α-méthylcinnamaldéhyde, représentés **figure 17**.
La description du cycle catalytique du procédé Wacker, ne transformant que les doubles liaisons C=C monosubstituées, est donnée **figure 18** :



Q48. Indiquer le(s) espèce(s) catalytique(s) du procédé Wacker. Nommer les étapes suivantes du cycle catalytique : **A** → **B**, **C** → **D** et **D** → **E**.

Q49. En utilisant les notations simplifiées proposées **figure 18**, écrire l'équation de la réaction associée au cycle catalytique du procédé Wacker.

Q50. Représenter la formule topologique de l'isomère de fonction du **fragment 1** également isolé. Indiquer l'étape du cycle catalytique expliquant la formation de cet isomère.

Données relatives au Problème 2

Constantes d'acidité à 298 K

Acide	*m*-CPBA	H2CO3	HCO3 −	CF3CO2H
pKa	7,6	6,4	10,3	0,3

Tableau 7 - Constantes d'acidité

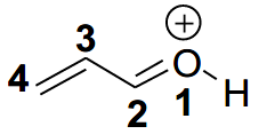
Potentiels standard E^0 d'oxydoréduction à 298 K

Couples redox	H_2O_2 (aq)* / H_2O	I_2 (aq) / I^- (aq)	$S_4O_6^{2-}$ (aq) / $S_2O_3^{2-}$ (aq)
E^0 (V)	1,77	0,63	0,09

* le pouvoir oxydant du *m*-CPBA est comparable à celui de H2O2

Tableau 8 - Valeurs de potentiels standard d'oxydoréduction

Orbitales frontalières



Orbitales frontalières				C3	C4
OF1	– 4,2 eV	0,42	– 0,56	– 0,24	0,65
OF2	– 14,6 eV	– 0,33	– 0,05	0,71	0,62

Tableau 9 - Orbitales frontalières du propénal – H+

Données RMN ^{1H}

Valeurs de déplacements chimiques □ du proton en RMN ^{1H}

Proton H	-C**H**-C-	-C**H**-C=C-	**H**-C≡C-	-C**H**-C=O	-C**H**-OR	-C**H**=C-	-C**H**=O
□ (ppm)	0,9 – 1,3	1,6 – 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

Données INFRAROUGE

Nombres d'onde □ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 - 1750

```
#Point de fonctionnement adiabatique d'une réaction endothermique DS5 - 17 fevrier 2023"

import numpy as np


# Données cinétiques : réaction d'ordre 1 #
k0=10**14 #unité : s-1#
Ea=100000 #unité : J/mol#

#Données thermodynamiques#
DrH0=167000 #unité : J/mol#
R = 8.314 #unité : J/K/mol#
Cp = 4.18e3 #capacité thermique massique moyenne du système chimique , J/K/L #
mu = 1 # masse volumique , kg/L #

#Données relatives au réacteur#
tau=50 #temps de passage en s #
Te= 80+273 #température d'entrée en K #
C0= 1 # concentration de A dans l'alimentation mol/L#
Qe = 1 # L/min

#Intervalle de températures à considérer"
Temp= np.linspace (293, 373,500)

#résolution de l'équation f(x) =0 par dichotomie ; A COMPLETER
def dichotomie (a,b,f,p):




#Fonction f permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique"
J = -C0*DrH0/Cp/mu # coefficient de température adiabatique"

def K(T):
return tau*k0*np.exp(-Ea/R/T)

def f(T):                          # A    COMPLETER#



Tfonct = dichotomie (293,373,f,1)
Xfonct=                                                                  # A   COMPLETER#
print("la température de fonctionnement adiabatique est "+str(Tfonct))
print("le taux de fonctionnement adiabatique est "+str(Xfonct))
```