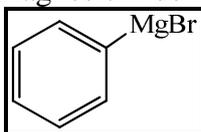


Problème A

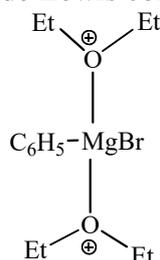
La tétracyclone et quelques dérivés

A.1. Synthèse de la tétracyclone

A.I.1. Le composé B est le bromure de phénylmagnésium de formule :



A.I.2. La polarité de l'éther permet de solvater le composé B polaire essentiellement par la liaison C-Mg. Le caractère nucléophile de l'éther permet aussi de stabiliser le composé B en « comblant » les lacunes du magnésium : une réaction de type acide-base de Lewis conduit à la structure stable suivante :

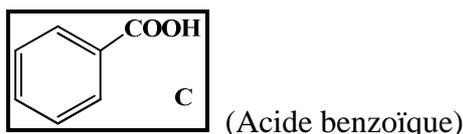


En présence d'eau, l'organomagnésien évoluerait selon la réaction acide base quantitative :

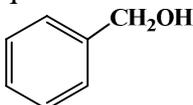


Il est donc aussi important que le solvant ne soit pas protique.

A.I.3. L'addition nucléophile de l'organomagnésien sur le dioxyde de carbone conduit à l'acide carboxylique C de formule :



A.I.4. L'aldéhyde D résulte de **la réduction** de l'acide C. Selon les conditions utilisées, l'aldéhyde pourrait à son tour être réduit en alcool benzylique :



A.I.5. nature des différentes étapes élémentaires :

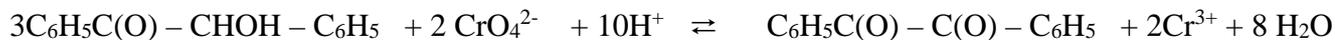
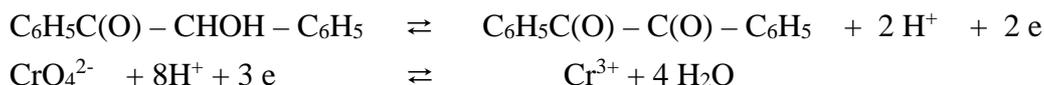
N° étape	1	2	3	4	5	6	7
nature	Addition nucléophile	Réaction acide base		Addition nucléophile	Réaction acide base		Elimination

A.I.6. Le déplacement de l'équilibre acide-base est la **stabilisation de la base conjuguée par mésomérie** liée à l'effet -M du groupe cyano.

A.I.7. Dans l'étape 1, les ions cyanure interviennent en tant que nucléophile carboné et dans l'étape 6, ils interviennent en tant que bon groupe nucléofuge.

Globalement les ions cyanure peuvent être présentés comme un catalyseur de cette réaction de couplage.

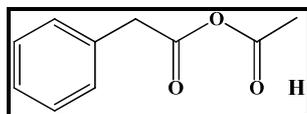
A.I.7. Le composé F résulte de l'oxydation de l'alcool secondaire en cétone .
 Pour écrire l'équation bilan de cette réaction , il faudrait connaître l'oxydant .
 Par exemple on peut utiliser un oxydant à base de chrome : CrO_4^{2-} :



A.I.9. L'acétate de sodium est une base qui par réaction sur l'acide G conduit à un ion carboxylate qui peut ensuite réagir sur l'anhydride éthanique en tant que nucléophile .



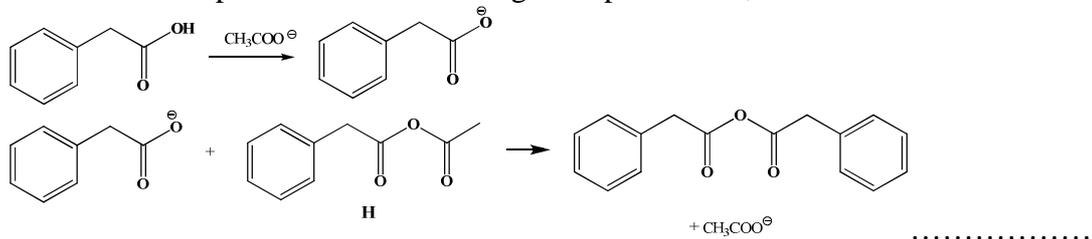
A partir du mécanisme classique $\text{A}_\text{N} / \text{E}$, on obtient



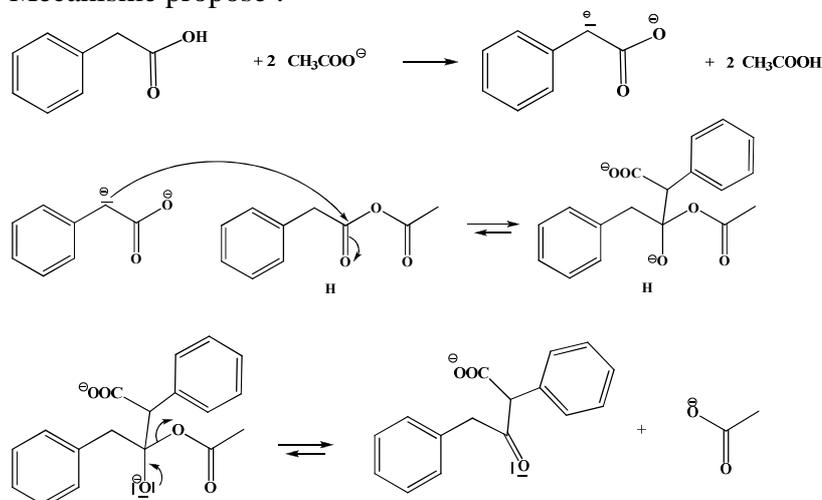
A.I.10. L'ion hydroxyde faciliterait la première étape acide base mais cette réaction génèrerait de l'eau , ce qui pourrait provoquer l'hydrolyse de l'anhydride en acide acétique , beaucoup moins électrophile que l'anhydride .

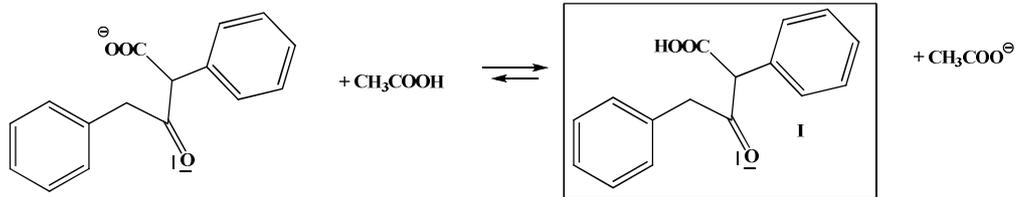
Remarque : l'ion acétate peut réagir en tant que nucléophile sur l'anhydride mais la réaction correspondante a un bilan nul .

A.I.11. Si on reprend un schéma analogue au précédent , il est difficile d'éliminer le CO_2

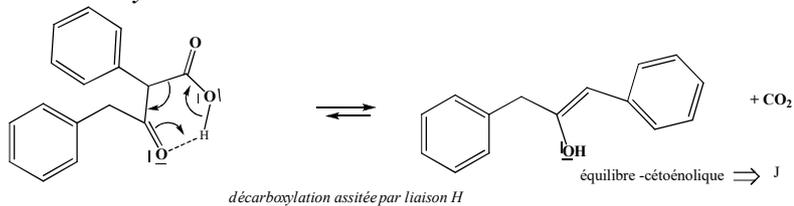


Mécanisme proposé :

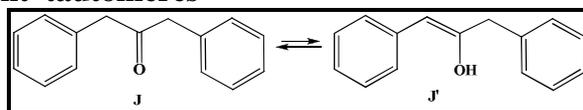




Décarboxylation :

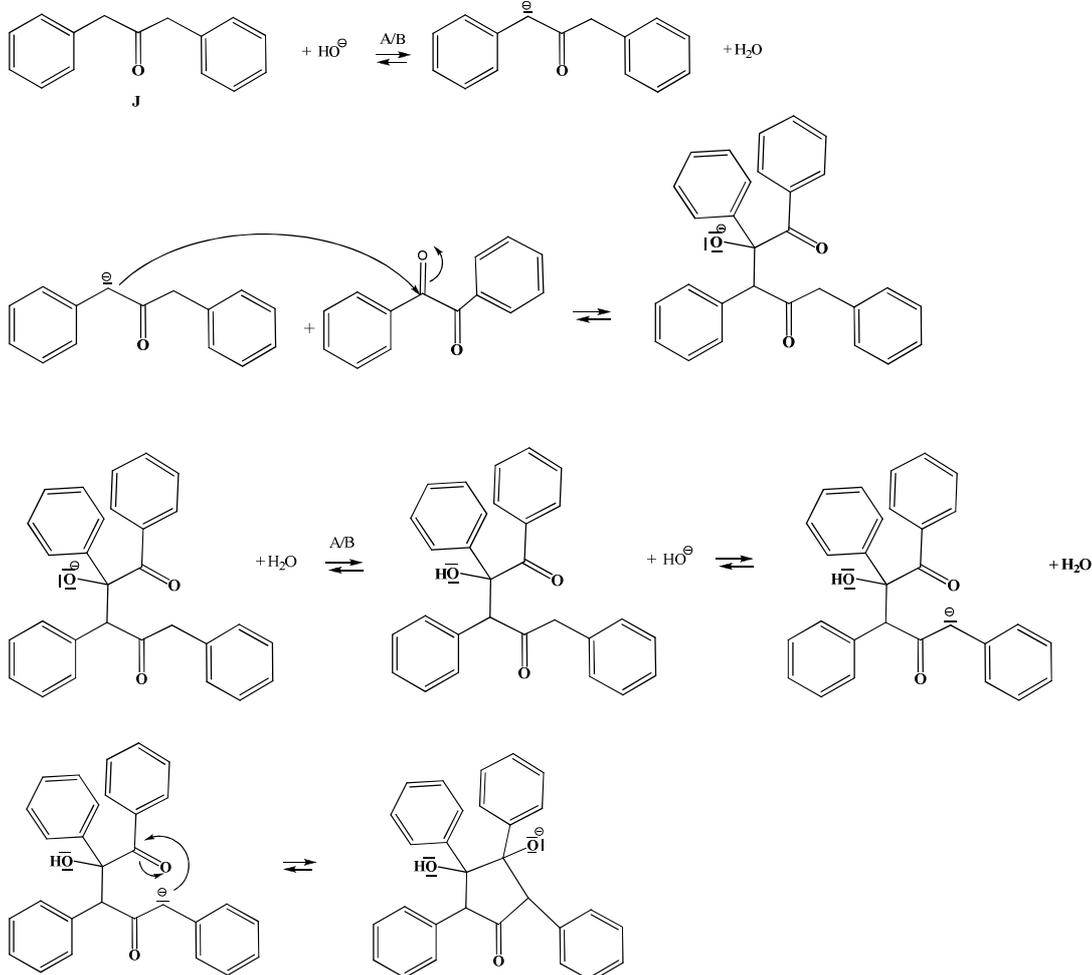


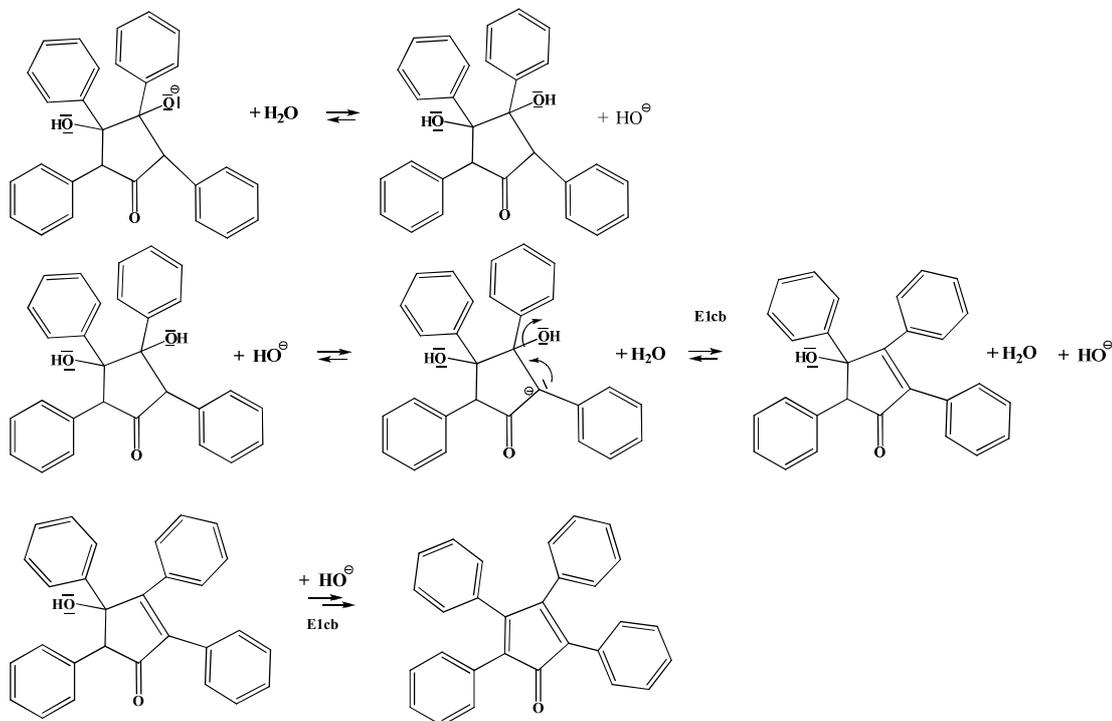
A.I.12. Les isomères J et J' sont tautomères



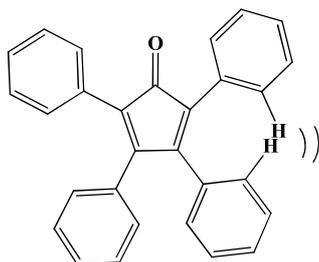
La forte conjugaison pour l'énol explique que dans ce cas sa proportion n'est pas négligeable .

A.I.13 . Mécanisme de formation du composé K





A.I.14. TOUS les atomes de carbone sont caractérisés par une structure VSEPR AX_3 : on pourrait envisager une molécule entièrement plane . Cependant si tel est le cas , il y aurait des contraintes stériques fortes au niveau des H (cf TP10 :la phénantroline n'est qu'une mono base ...)



Aussi , il est vraisemblable que la molécule ne soit pas entièrement plane.

A.I.15. Les valeurs du nombre d'onde indiquées sont caractéristiques de la vibration d'élongation d'une liaison $\text{C}=\text{O}$.

A.I.16. Pour le composé F la conjugaison des deux liaisons $\text{C}=\text{O}$ avec le cycle phényle diminue leur force (diminution de k) d'où un nombre d'onde plus faible que dans le composé J .

La valeur observée pour le composé K , très proche de celle de J permet de conclure que la double liaison $\text{C}=\text{O}$ n'est pas impliquée dans la délocalisation électronique .

A.I.17 . Deux isotopes n'ont pas la même masse .

$$\text{On a : } \left(\frac{\bar{\nu}(\text{C}^{16}\text{O})}{\bar{\nu}(\text{C}^{18}\text{O})} \right)^2 = \frac{k(\text{C}^{16}\text{O}) \mu(\text{C}^{18}\text{O})}{k(\text{C}^{18}\text{O}) \mu(\text{C}^{16}\text{O})} = \frac{\mu(\text{C}^{18}\text{O})}{\mu(\text{C}^{16}\text{O})} = \frac{M(\text{C})M(\text{C}^{18}\text{O})}{M(\text{C})+M(\text{C}^{16}\text{O})} \frac{M(\text{C})+M(\text{C}^{18}\text{O})}{M(\text{C})M(\text{C}^{16}\text{O})}$$

$$\text{En conclusion } \left(\frac{\bar{\nu}(\text{C}^{16}\text{O})}{\bar{\nu}(\text{C}^{18}\text{O})} \right)^2 = \frac{M(\text{C}^{18}\text{O})}{M(\text{C}^{16}\text{O})} \frac{M(\text{C})+M(\text{C}^{16}\text{O})}{M(\text{C})+M(\text{C}^{18}\text{O})}$$

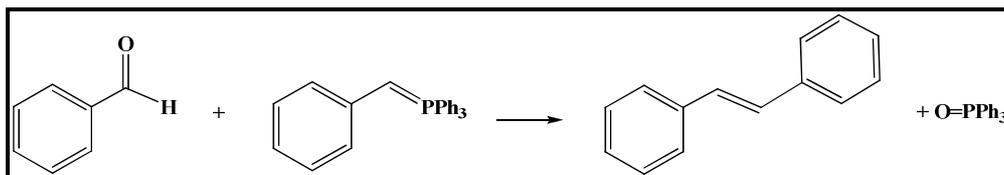
$$\text{A.I.18. Numériquement : } \left(\frac{\bar{\nu}(\text{C}^{16}\text{O})}{\bar{\nu}(\text{C}^{18}\text{O})} \right)^2 = 1,05 \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{\bar{\nu}(\text{C}^{16}\text{O})}{\bar{\nu}(\text{C}^{18}\text{O})} = 1,025}$$

Pour $\bar{\nu}(C = {}^{16}O) = 1720\text{cm}^{-1}$, on obtient $\bar{\nu}(C = {}^{18}O) = 1678\text{cm}^{-1}$: les deux signaux seront bien différenciés.

A.I.19. L'enrichissement isotopique est utilisé pour confirmer le mécanisme ; il permet par exemple de confirmer que l'oxygène présent dans K est celui initialement présent dans J.

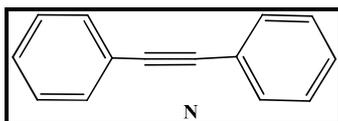
A.II Synthèse de l'hexa-péri-hexabenzocoronène

A.II.1. Une **réaction de Wittig** peut être envisagée, ce qui suppose de faire réagir sur l'aldéhyde D un **ylure de phosphore** selon la réaction d'équation bilan :



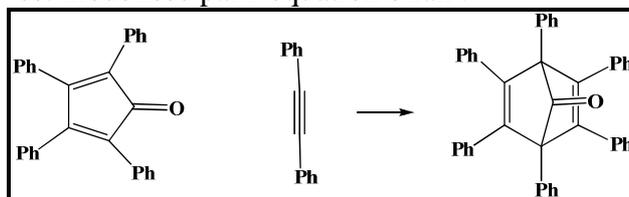
A.II.2. L et L' sont des diastéréoisomères.

A.II.3. Les conditions « base forte, température élevée » favorisent une double élimination conduisant à un alcyne :

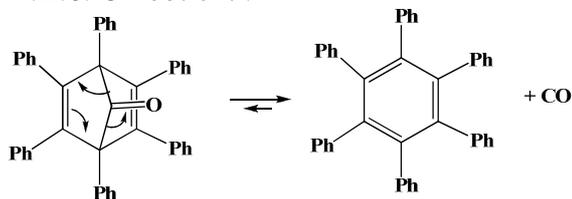


A.II.4. K intervient en tant que diène et N en tant que diéophile.

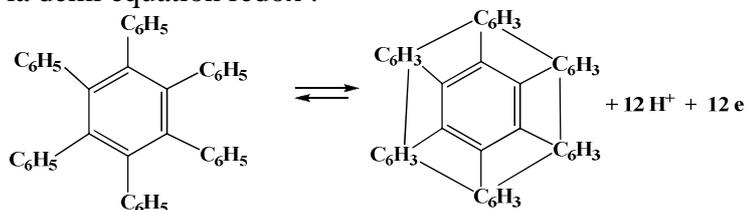
A.II.5. La cycloaddition 2+4 est modélisée par l'équation bilan :



A.II.6. On obtient :

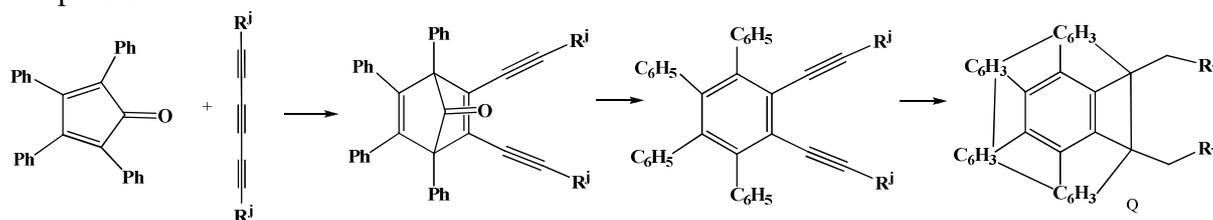


A.II.7. Comme le suggère le libellé de la question le composé P résulte de l'oxydation du composé O selon la demi équation redox :

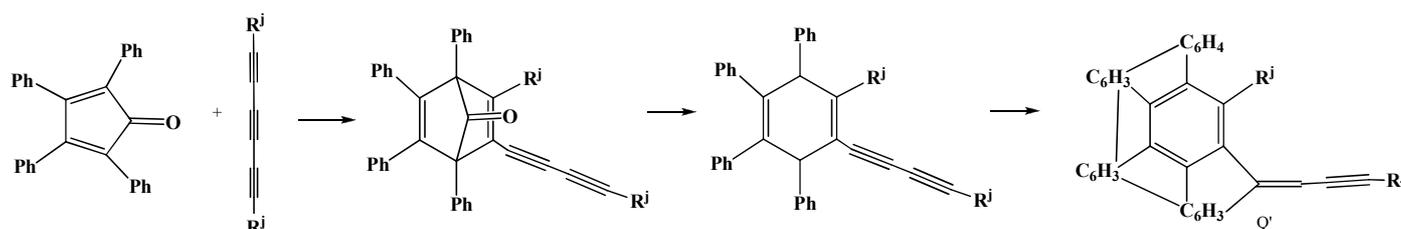


A.II.18. On envisage une réaction de Diels Alder impliquant toujours le composé K comme diène .
Pour le triène en tant que diénophile , on peut faire intervenir soit la triple liaison centrale , soit une triple liaison liée au groupe R^j :

1^{ère} possibilité :



2^{ème} possibilité :



A.II.9. Le groupe $-\text{Si}(\text{iPr})_3$ est un groupe électrodonneur .

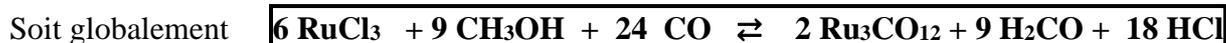
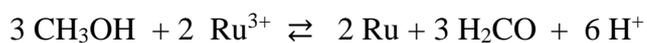
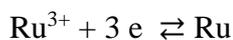
Si la réaction de Diels Alder est à demande normale (diène riche en électrons) elle est d'autant plus favorisée que le diénophile est pauvre en électrons et alors le composé majoritaire sera le composé Q .

A.III Un complexe du ruthénium et de tétracyclone.

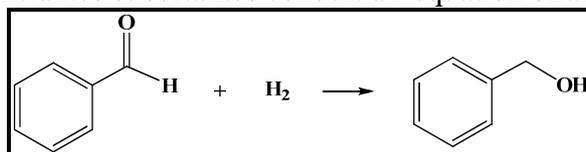
A.III.1. Dans le composé RuCl_3 , le ruthénium est au degré d'oxydation +III tandis que dans le complexe final il est au degré d'oxydation 0 : il faut envisager une réduction .

A priori il s'agit d'une réduction chimique , ce qui suppose de trouver dans le milieu un réducteur qui lui sera oxydé : CH_3OH oxydé en méthanal .

On peut procéder à la décomposition suivante :

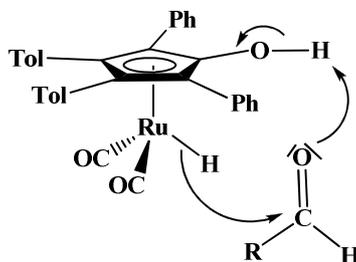


A.III.2. Le bilan des espèces entrantes et sortantes conduit à l'équation bilan :



A.III.3. Les structures $[1-Ru(H_2)]$ et $[1-Ru]$ en équilibre avec le complexe permettent de fixer et libérer le dihydrogène ...ou alors simplement le complexe est le précurseur du catalyseur .

A.III.4. L'acte étant qualifié d'élémentaire , le mécanisme suppose simplement un réarrangement électronique permettant de passer de l'aldéhyde à l'alcool en utilisant la coordination aux complexes .



A.III.5. La coordination du H sur le ruthénium (complexe $[1-Ru(H_2)]$) confère à cet hydrogène un **caractère nucléophile** (cf caractère π -accepteur du ligand H_2) , d'où la possibilité de l'addition sur l'atome de carbone électrophile de l'aldéhyde .

Pour le deuxième hydrogène (fixé sur l'oxygène) on conserve le caractère **électrophile** « classique » qui est nécessaire à la fixation sur l'oxygène de l'aldéhyde .

Globalement on peut dire que le complexe $[1-Ru(H_2)]$ a polarisé la molécule H_2 .

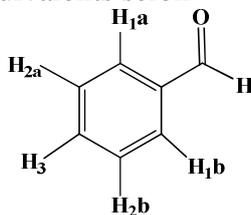
A.III.6. Dans le complexe $[2-Ru]$ on observe H lié à Ru et H lié à O , cependant l'aspect stérique gêne sûrement l'approche de l'aldéhyde . Cet encombrement stérique est moindre dans le complexe $[1-Ru(H_2)]$, d'où une augmentation de la vitesse .

A.III.7. Lors de la synthèse du complexe , le propanol intervient en tant que réducteur (il est oxydé en cétone) et permet de fixer sur le complexe les 2 H nécessaires à la réduction de l'aldéhyde .

Ainsi il intervient aussi en tant que donneur d'hydrure et de H^+ .

A.III.8. Le déplacement chimique du signal D' est caractéristique du proton d'un aldéhyde .

Les signaux A', B' et C' sont attribuables aux protons du cycle benzénique . Plus précisément , on distingue pour ces protons trois groupes de protons équivalents selon



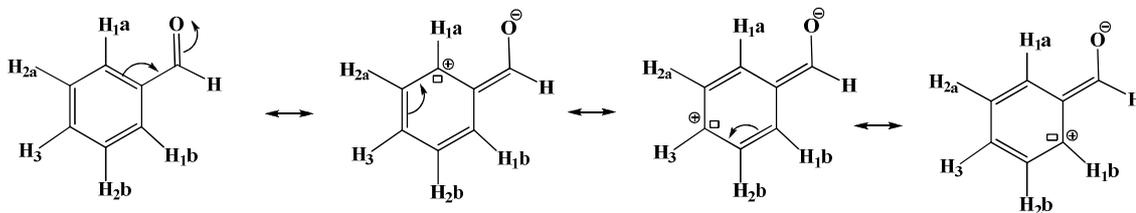
Protons H_1 (2H) : couplage à 1 H_2 donc doublet

Protons H_3 (1H) : couplage à 2 H_2 : triplet

Protons H_2 (2H) couplage à 1 H_1 et à 1 H_3 : doublet de doublet (constantes de couplage différentes) ou triplet (même constante de couplage)

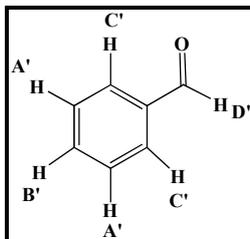
En utilisant l'intégration , on attribue le signal B' à H_3 .

Pour différencier les signaux C' et A' , on s'intéresse à la densité électronique autour des protons en considérant les formes mésomères :



Il apparait que les protons H₁ sont plus déblindés que les protons H₂.

Conclusion :



A.III.9 Le proton H₃ peut être couplé aux deux H₁ et aux deux H₂ avec des constantes de couplage différentes, d'où le triplet de triplet.

A.III.10. Lors de la réduction, on observe la disparition du signal D' facilement repérable. On observe l'apparition d'un signal autour de 3-4 ppm correspondant au groupe CH₂.

Remarque : ne pas proposer le signal associé au proton du groupe hydroxyle car difficile à localiser

A.III.11. En supposant les deux premiers équilibres rapidement atteints :

$$K = K_1 K_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad \text{ou} \quad \frac{k_2}{k_{-1}} = K \frac{k_{-2}}{k_1} \quad \text{A.N.} \quad \frac{k_2}{k_{-1}} = 1,9 \frac{3,01 \cdot 10^{-5}}{3,8 \cdot 10^{-4}} = 0,15$$

A.III.12. En présence de benzaldéhyde, la concentration de [1-Ru(H₂)] est pratiquement nulle alors que celle de [2-Ru] reste pratiquement constante : on peut en déduire que la constante de vitesse k₃ est grande devant les autres.

Le complexe [1-Ru] est formé parallèlement à la disparition de [1-Ru(H₂)]

Quand le benzaldéhyde a été totalement consommé, il ne se forme plus du complexe [1-Ru] ; l'augmentation de la concentration en [1-Ru(H₂)] ne peut être interprétée que par le déplacement de l'équilibre 1 dans le sens [2-Ru] → [1-Ru(H₂)] , ce qui est compatible avec la diminution de la concentration en [2-Ru] .

A.III.13. La vitesse de consommation (ou disparition) du benzaldéhyde s'exprime selon $v = v_3$,

L'acte 3 étant un acte élémentaire, on obtient $v = k_3 [\text{RCHO}][1\text{-Ru}(\text{H}_2)]$

En se plaçant au début de la réaction, on obtient $v_0 = k_3 [\text{RCHO}]_0 [1\text{-Ru}(\text{H}_2)]_0$

Or $v_0 = \left(-\frac{d[\text{RCHO}]}{dt} \right)_0$ s'identifie au coefficient directeur de la tangente à l'origine de la courbe donnant les variations de [RCHO] en fonction du temps ; on lit sur la figure 3 $v_0 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$.

On en déduit la concentration initiale en complexe

$$[1 - \text{Ru}(\text{H}_2)]_0 = \frac{v_0}{k_3 [\text{RCHO}]_0} = \frac{3,4 \cdot 10^{-4}}{0,965 \cdot 40} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

A.III.14. La vitesse de disparition de 2-Ru s'exprime selon $v = -\frac{d[2-Ru]}{dt} = v_1 - v_{-1}$ mais on ne donne pas la valeur de k_{-1} et on a considéré plus haut que l'équilibre est atteint, ce qui conduirait à $v=0$. Alors, il semblerait que la vitesse initiale de disparition attendue pour le complexe [2-Ru] s'identifie à la vitesse du sens direct de l'équilibre 1 : $v_1 = k_1 [2-Ru]_0$.

Numériquement : $v_1 = 3,8 \cdot 10^{-4} * 3,8 \cdot 10^{-3} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

A.III.15. Pour 1 dissociation de [2-Ru], on forme 1 [1-Ru(H₂)], à partir duquel on va faire N fois le cycle représenté, c'est-à-dire N fois l'étape 3. On peut alors exprimer N selon $N = \frac{v_3}{v_1}$

A.N. $N = 3,4 \cdot 10^{-4} / 1,4 \cdot 10^{-6} = 242$.

A.III.16. On suppose que la vitesse de la réaction de réduction écrite en A.III.2 admet un ordre partiel par rapport à l'aldéhyde et par rapport au H₂ : $v = k [RCHO]^\alpha [H_2]^\beta$.

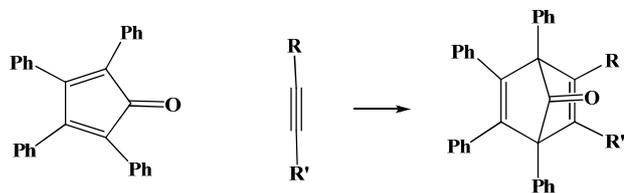
En début de réaction, on peut considérer la concentration en [1-Ru(H₂)] comme constante et donc la concentration en H₂ comme constante, alors $v = k' [RCHO]^\alpha$.

L'observation d'une droite sur la figure 5 pour $t < 30$ minutes permet de conclure que $\alpha = 1$ et la pente de cette droite s'identifie à $k [H_2]_0^\beta$.

Pour déterminer β , on refait l'expérience avec une concentration différente en complexe (en H₂).

AIV . Tétracyclones et membranes polyphénylènes échangeuses de protons

A.IV.1. A titre de rappels, le schéma réactionnel est le suivant :



On peut alors proposer la motif structural pour U : $\text{Ph} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ et pour que la chaîne macromoléculaire

puisse croître, il faut un monomère bifonctionnel soit finalement



A.IV.2. Le terme « moti » désigne ici l'unité de répétition. On compte pour chaque unité de répétition 4 groupes $-\text{SO}_3\text{H}$, d'où $\text{CEI}_{\text{th}} = 4 / 1080$ $\text{CEI}_{\text{th}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mo}(\text{SO}_3\text{H})\text{g}^{-1}$

A.IV.3. Après avoir séjourné dans la solution de chlorure de sodium, on suppose qu'il y a eu échange de tous les protons labiles H^+ (c'est-à-dire ceux portés par les groupes sulfoniques $-\text{SO}_3\text{H}$) par des cations Na^+ .

La solution dosée contient ces protons ; le titrage par la solution de soude repose sur la réaction de dosage : $\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

La relation à l'équivalence s'écrit alors $n(\text{HO}^-)_0 - v_e = n(\text{H}^+)$, soit $n(\text{H}^+) = CV_e = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Si m désigne la masse de la membrane, la CEI_{exp} s'exprime selon $\text{CEI}_{\text{exp}} = \frac{CV_e}{m}$

A.IV.4. La masse de la membrane peut être évaluée selon $m = V \mu = (S \cdot e) \mu$

A.N. $m = (2 \cdot 2 \cdot 100 \cdot 10^{-4}) \cdot 1,25 = 0,05 \text{ g}$ $CEI_{exp} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$

On obtient $CEI_{exp} < CEI_{th}$.

Or l'estimation de CEI_{exp} est basée sur l'hypothèse que tous les protons ont été échangés : cette hypothèse n'est pas validée .

A.IV.5. C'est sûrement pour faire en sorte que l'hypothèse citée ci-dessus soit vérifiée au mieux ...

A.IV.6. La figure 7b montre que la conductivité est d'autant plus importante que le taux d'humidité est important .

A.IV.7. Soit V_{hum} le volume de la membrane humide , on peut proposer l'expression suivante :

$$CEI_{hum} = \frac{N(SO_3H)}{V_{hum}} = CEI_{th} \mu_{sec} \frac{V_{sec}}{V_{hum}}$$

A.N. Pour $V_{hum} = 2 V_{sec}$, $m_{sec} = 1,25 \text{ g cm}^{-3}$ $CEI_{hum} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol (SO}_3\text{H) cm}^{-3}$

A.IV.8. Lors de son utilisation dans les piles , la membrane est placée en milieu humide : il est plus intéressant d'avoir ses caractéristiques en milieu humide .

Par ailleurs , le volume occupé par la membrane est sûrement un facteur déterminant dans l'optimisation des piles d'où l'échelle volumétrique .

A.IV.9. Une membrane MW a une CEI nettement plus importante que celle des membranes Nafion , et aussi une conductivité ionique plus importante : 2 avantages considérables !