

Préambule : annélation de Robinson

26- D'après la formule brute, la molécule **1** possède deux insaturations.

Le spectre IR présente une bande à 1745 cm^{-1} ce qui indique la présence d'une liaison C=O qui est une cétone (pas de H qui résonne vers 10 ppm en RMN).

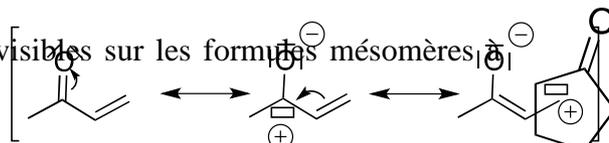
La seconde insaturation est soit un cycle soit une C=C mais aucun proton vinylique vers 5-7 ppm n'est présent sur le spectre de RMN. De plus la molécule est symétrique car il n'y a que deux signaux de RMN.

Il y a 2 x 2 protons équivalents légèrement déblindés par C=O à 2,16 ppm couplés (puisque le signal est un triplet) avec 2 autres protons. Les autres protons aliphatiques sortent sous la forme d'un multiplet vers 1,97 ppm. Il s'agit en fait de deux groupes CH₂ couplés entre eux et avec les protons à 2,16 ppm.

1 est la cyclopentanone.

NB : à cause de la rigidité du cycle les familles de CH₂ sont chimiquement équivalents mais pas magnétiquement, d'où le couplage entre eux. Le signal à 2,16 ppm est en réalité également un multiplet...

27- Les deux centres électrophiles sont C2 et C4 visibles sur les formules mésomères, charges séparées avec lacunes électroniques.



28- On se place dans l'approximation des orbitales frontalières (approximation de Fukui), *i.e.* qu'on ne considère que les interactions entre orbitales frontalières (HO/BV).

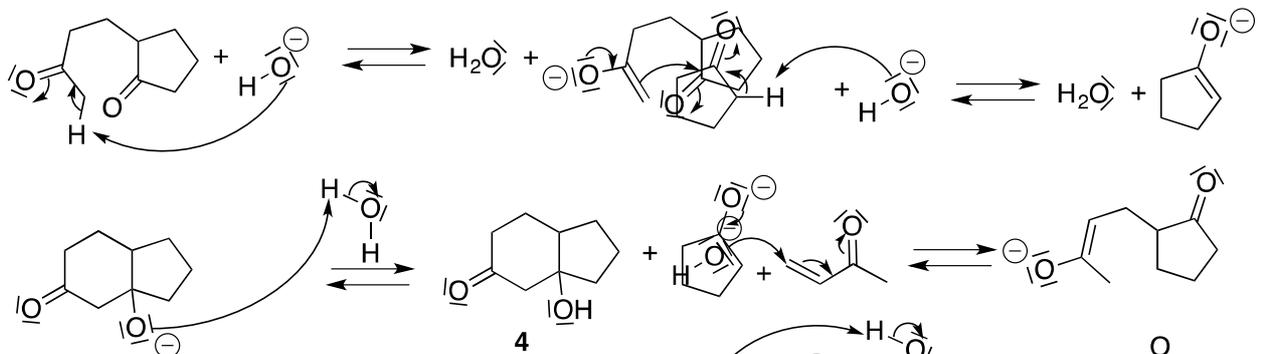
L'interaction majeure est celle qui présente un écart énergétique le plus faible possible et un recouvrement maximal.

La buténone étant l'électrophile, sa réactivité peut se déduire par l'étude de sa BV ϕ_4 fortement développée sur l'atome C4 donc le nucléophile s'additionnera sur C4 pour optimiser le recouvrement orbitalaire.

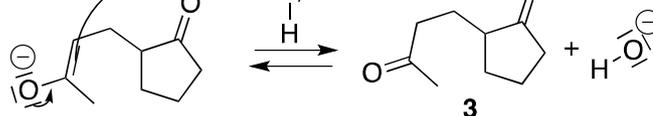
29- Le sujet ne mentionne pas explicitement la base utilisée. On choisit de prendre HO⁻ comme base ici comme pour les questions suivantes.

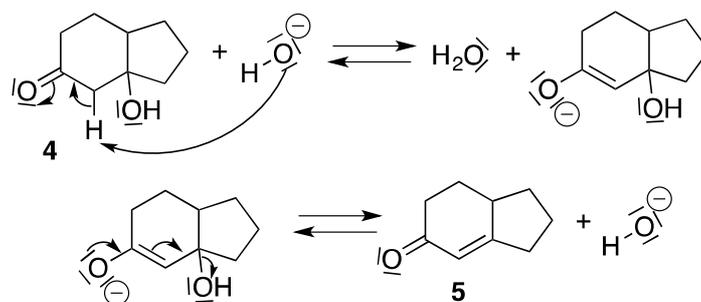
Mécanisme de formation de **3** : A_N-1,4 ou addition de Michael

30- Mécanisme de formation de **4** : céto-lisation intramoléculaire



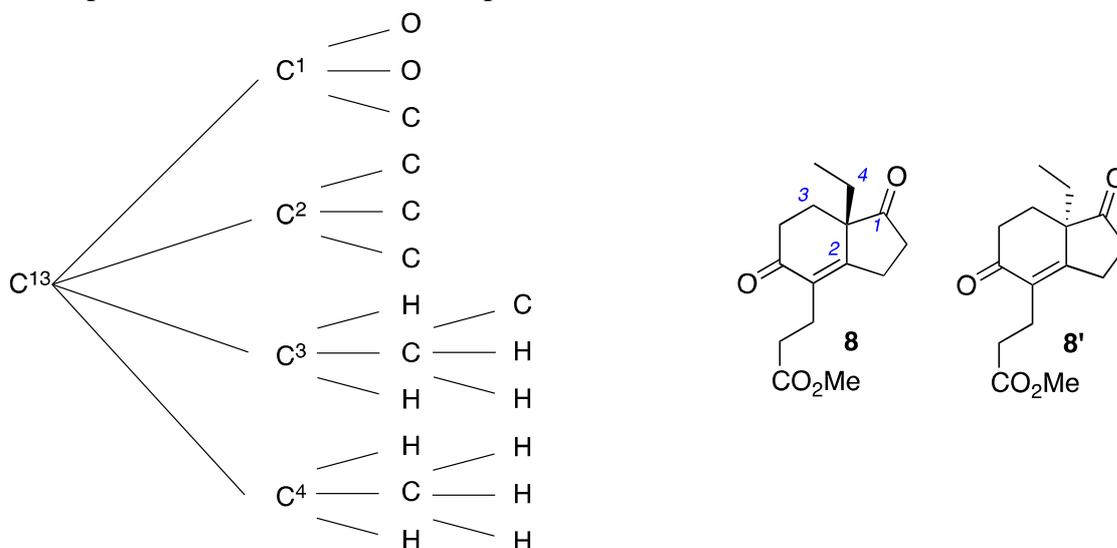
31- Mécanisme de formation de **5** : β -E1_{CB}





Application de l'annélation de Robinson à la synthèse du THG

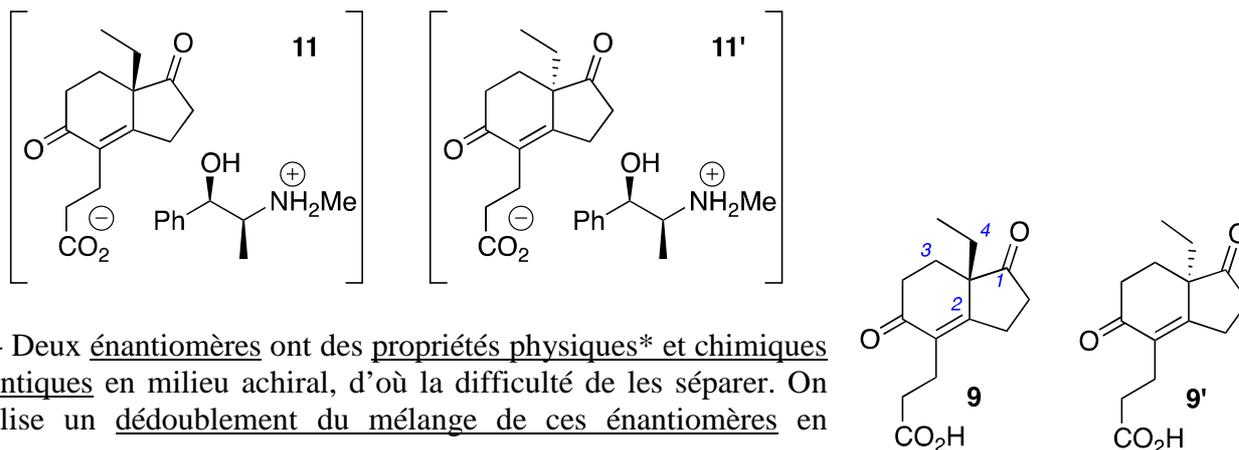
32- **8** et **8'** sont deux énantiomères issus de l'annélation de Robinson et possédant un unique atome asymétrique. D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog et en utilisant la notation « > » pour signifier « prioritaire devant », l'ordre de priorité est : $C1 > C2 > C3 > C4$ (voir ci-dessous) :



Formation des cycles A et B du THG

33- Les fonctions esters ont été saponifiées donc après neutralisation on obtient **9** et **9'** :

34- Un acide carboxylique RCOOH appartient au couple acide/base $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$ de $\text{p}K_A \approx 4-5$. Une amine tertiaire $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ appartient au couple acide/base $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+/\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ de $\text{p}K_A \approx 9-10$. Il se produit une réaction acide-base entre l'éphédrine et les énantiomères **9** et **9'** conduisant à deux ions ammonium et carboxylate, qui constituent ainsi deux paires d'ions 11 et 11'. La formation de ces sels ioniques conduit à l'utilisation du terme de salification. **11** et **11'** sont diastéréoisomères.



35- Deux énantiomères ont des propriétés physiques* et chimiques identiques en milieu achiral, d'où la difficulté de les séparer. On réalise un dédoublément du mélange de ces énantiomères en

formant deux diastéréoisomères, séparables physiquement (par recristallisation ici).

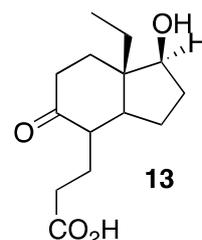
* à l'exception de leur pouvoir rotatoire spécifique

36- Pour récupérer **9** à partir de **11**, il suffit d'**acidifier le milieu**. **9** est alors mélangé avec l'éphédrine protonnée. On effectue donc une extraction liquide-liquide avec un solvant organique (ex : AcOEt). Le solvant organique est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif pour isoler **9**.

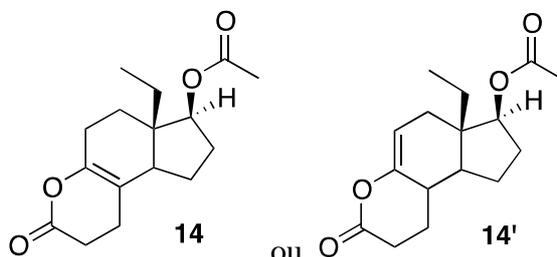
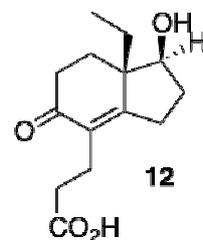
37- On peut supposer que le groupe éthyle induit une gêne stérique sur une des faces du C=O. L'approche de l'hydrure se fera préférentiellement par l'arrière. On attend donc comme produit majoritaire :

NB : Il est probable que les conditions expérimentales soient différentes pour éviter la réduction de l' α -énone qui, dans ces conditions, subirait également une réduction.

38- Structure du composé **13** issu de l'hydrogénation de C=C :



39- Structure de **14**, la fonction alcool a été estérifiée :



Pour les composés **14** et **14'**, la position de la liaison double C=C issu de l'énol est discutable. **14** est vraisemblablement le produit le plus stable (C=C plus substituée).

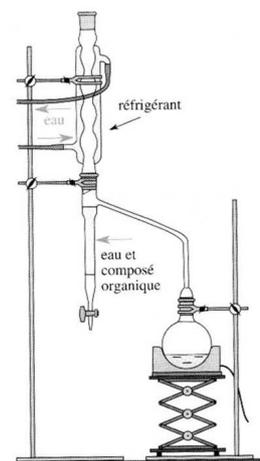
40- Dans un ballon de 1 L, on dissout sous agitation la 5-bromopentan-2-one (28 g, 0,17 mol, 124 mL) dans 500 mL de toluène distillé. On ajoute une quantité sub-stœchiométrique d'APTS (0,05 équivalent, 1,4 g) et l'éthane-1,2-diol (0,17 mol, 9,5 mL). Le ballon est ensuite surmonté d'un montage Dean-Stark et mis au reflux.

Choix :

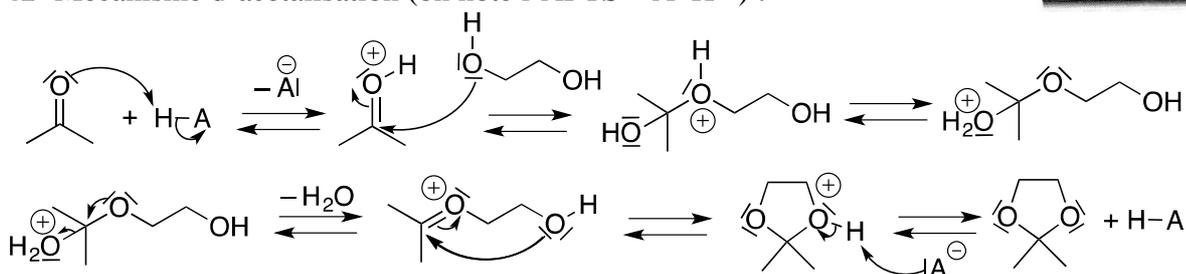
- ♦ Le solvant est choisi de sorte à former un hétéroazéotrope avec l'eau afin de déplacer l'équilibre grâce à l'utilisation d'un décanteur de Dean-Stark. Le solvant doit également présenter une densité plus faible que l'eau. Le dichlorométhane est plus dense que l'eau : l'utilisation de ce solvant est exclue. En revanche, le cyclohexane et le toluène sont tous les deux envisageables : densités plus faibles que celle de l'eau (respectivement 0,78 et 0,87). La température hétéroazéotrope, qui est également la température de réaction, est plus faible dans le cas du cyclohexane que dans celui du toluène (70 °C contre 85 °), ce qui pourrait diminuer légèrement la vitesse de réaction. On choisit donc au final le toluène, d'autant qu'il est plus souvent distillé – et donc disponible – au laboratoire que le

cyclohexane, et ce même s'il est ensuite plus difficile à évaporer pour isoler l'acétal en fin de réaction. On prend un volume de toluène de sorte à avoir une concentration « raisonnable » en réactif (autour de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$). On réglera le thermostat vers 100°C de sorte à atteindre facilement 85°C dans le milieu réactionnel. On peut calorifuger le montage avec de la laine de verre empaquetée dans du papier d'aluminium.

- ♦ On choisit comme catalyseur l'APTS, acide fort organique, solide peu hygroscopique, soluble dans le toluène. On exclut l'utilisation de l'acide chlorhydrique pour limiter un apport inutile d'eau en début de réaction.

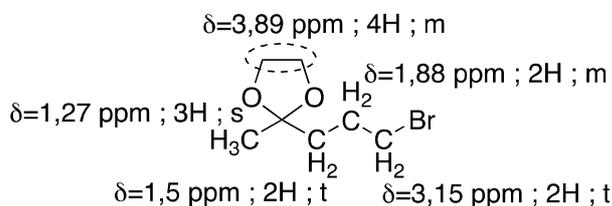


41- Mécanisme d'acétalisation (on note l'APTS « A-H ») :



42- Avant acétalisation : présence d'une bande de vibration d'élongation de la liaison C=O 1720 cm^{-1} .

Après acétalisation : absence de bande de vibration d'élongation de la liaison C=O et présence de deux bandes de vibration d'élongation des liaisons C-O (dans « l'empreinte digitale » vers 1200 cm^{-1}).



43-

Le signal le plus déblindé (3,89 ppm) correspond aux protons en α de O. Il y a 4H formant plusieurs familles couplées entre elles d'où le multiplet.

Le singulet à $\delta = 1,27 \text{ ppm}$ correspond aux protons du groupe méthyle aliphatique, non couplés.

Les protons correspondant au signal d'une part à $\delta = 1,5 \text{ ppm}$, d'autre part à $\delta = 3,15 \text{ ppm}$, sont couplés avec les 2 protons sortant à $1,88 \text{ ppm}$ d'où les triplets.

Le signal à $\delta = 3,15 \text{ ppm}$ correspond aux protons en α de l'atome de brome qui justifie le déblindage.

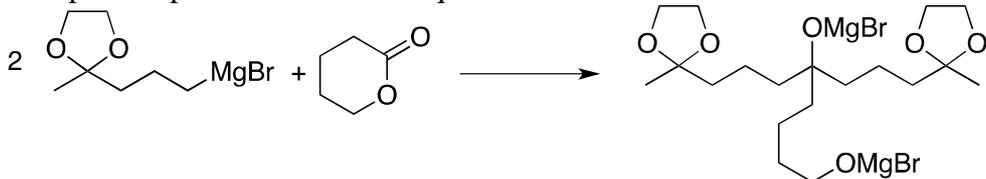
44- Un organomagnésien mixte est obtenu par addition lente du composé halogéné dilué dans le solvant de réaction sur du magnésium solide en suspension dans ce solvant. Cette addition lente limite le couplage de Wurtz : $\text{RMgX} + \text{RX} \rightarrow \text{R-R} + \text{MgX}_2$. Elle évite également l'emballement de la réaction qui est exothermique.

On utilise un solvant polaire, aprotique et base de Lewis, pour stabiliser le produit (éther diéthylique ou tétrahydrofurane par exemple). En effet, l'organomagnésien est basique et peut réagir avec l'eau ou toute source de proton labile A-H, suivant la réaction $\text{RMgX} + \text{A-H} \rightarrow \text{R-H} + \text{"AMgX"}$. On place également une garde à CaCl_2 pour déshydrater l'air.

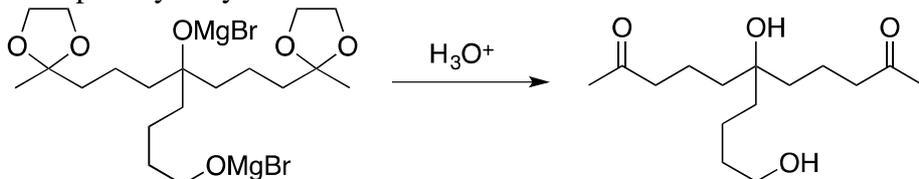
Pour éviter d'autres réactions parasites avec des constituants de l'air, telle que la réaction de l'organomagnésien avec CO_2 ou O_2 , on peut aussi réaliser la synthèse sous atmosphère inerte (diazote ou argon).

Enfin, un bain de glace doit être à proximité en cas d'emballement car la réaction est très exothermique.

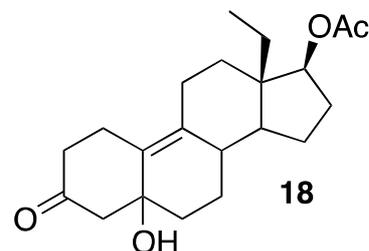
45- Structure du produit par action de deux équivalents de **15** sur **17** :



46- Après hydrolyse acide :



47- Structure de **18**, issu d'une réaction de céto-lisation intramoléculaire (avant crotonisation menant au composé **19**) :



Fin de la synthèse du THG

48- On oxyde l'alcool secondaire présent dans **21** en cétone (réactif de Jones par exemple, $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide H_2SO_4) puis addition de $EtMgBr$ suivi d'une hydrolyse douce acide. La dernière étape forme l'alcool tertiaire et déprotège l' α -énone par la même occasion. La protection de l' α -énone était nécessaire car elle aurait pu réagir avec l'organomagnésien.

Mines MP 2021

E) Une batterie nucléaire à base d'eau

17. Cours : montage à 3 électrodes

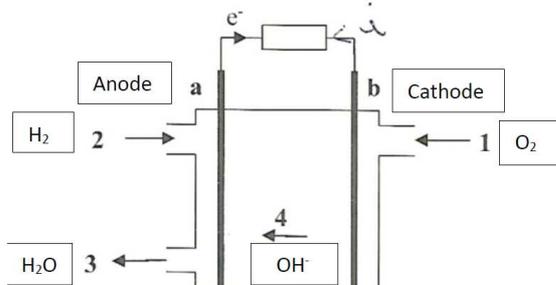
ET = électrode de travail ; CE = contre-électrode ; ER = électrode de référence.

Un voltmètre entre ET et ER permet de mesurer le potentiel de ET par rapport à l'électrode de référence. Un ampèremètre dans le circuit constitué d'un générateur, de ET et CE permet de mesurer l'intensité du courant qui traverse ET.

18. Réaction à l'anode : $H_2 + 2 HO^- = 2H_2O + 2 e^-$ en tenant compte de $pH = 14$

Réaction à la cathode : $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- = 4 HO^-$

Bilan : $O_2 + 2 H_2 = 2 H_2O$



19. Document 2 :

20. Calcul des potentiels

Anode : $H_2 = 2 H^+ + 2 e^-$ donc $E_A = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$ si $P(H_2) = P^\circ$ donc $E_A = -0,84 \text{ V}$

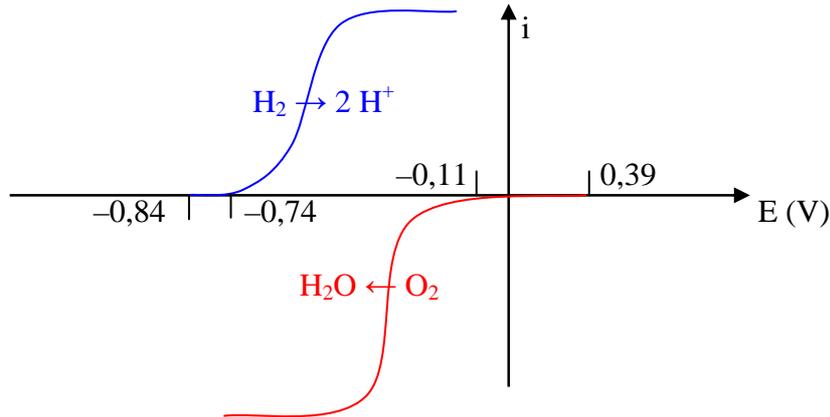
Cathode : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$ donc $E_C = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$ si $P(O_2) = P^\circ$ donc $E_C = +0,39 \text{ V}$

f.e.m.th = $E_C - E_A = 1,23$ V en théorie

Cette f.e.m. est de nature **thermodynamique** et ne tient pas compte de la **cinétique** des réactions électrochimiques (surtensions anodique et cathodique), de l'irréversibilité de la transformation d'énergie chimique en énergie électrique, etc...

21. Allure des courbes intensité-potentiel :

	E_{eq} (V)	surtension (V)	V_{seuil} (V)	palier
Anode : $H_{2(g)} = 2 H^+ + 2 e^-$	- 0,84 V	0,1	- 0,74	oui
Cathode : $O_{2(g)} + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$	+ 0,39 V	0,5	- 0,11	oui



22. Tension à vide cinétique :

f.e.m.cin = $V_{SC} - V_{SA} = E_C - \eta_{SC} - (E_A + \eta_{SA}) = E_C - E_A - \eta_{SA} - \eta_{SC} = 1,23 - 0,60 = 0,63$ V

23. Charge délivrée par la pile pendant 8 ans : $Q = i * \Delta t = 20 \cdot 10^{-6} * (8 * 365 * 24 * 3600) = 5 \cdot 10^3$ C

Cela correspond à la consommation de : $n(O_2) = n(e^-) / 4 = Q / 4F$

Soit **$V(O_2) = QV_m / 4F = 0,3$ L**