

CORRECTION

Exercice I : La galène

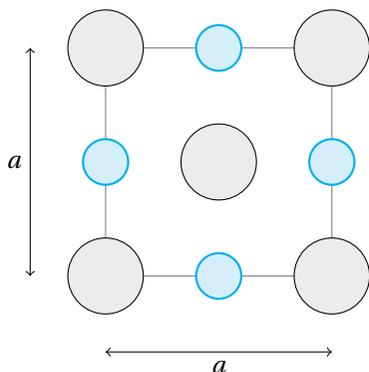
d'après écrits CCINP PC 2014

I.1. Sachant que les cations occupent une **maille CFC**, ils sont au nombre de **4 cations par maille**. Sachant que les anions occupent la totalité des sites octaédriques, ils sont au nombre de **4 anions par maille**. Il y a bien **1 anion pour 1 cation**, d'où une stœchiométrie respectée pour le solide $\text{PbS}_{(s)}$.

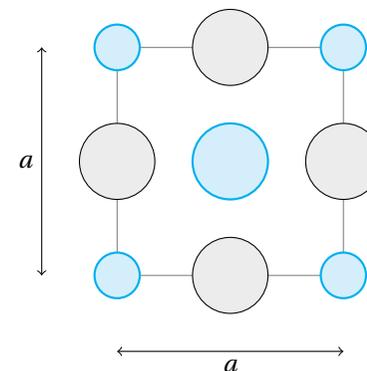
I.2. La maille de PbS peut être représentée selon les trois axes de visée suivants, les anions étant représentés en gris et les cations en bleu.

● **Remarque** : il y avait une erreur d'énoncé sur la disposition des anions et des cations. Fondamentalement, cela ne change rien mais pour le calcul du rayon d'habitabilité en fin de sujet, cela peut porter à confusion.

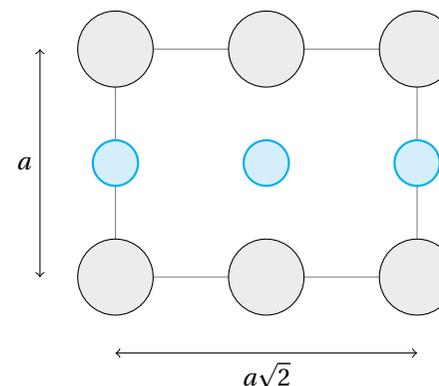
Plan d'une face de cube :



Plan parallèle à une face passant par le centre de cube :



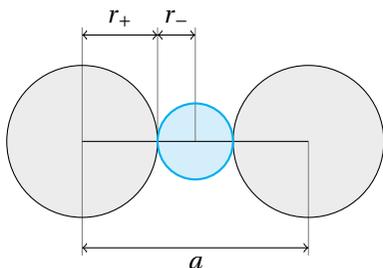
Plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à une même face :



I.3. Grâce à la première question, on sait qu'il y a **4 cations et 4 anions par maille**. Il y a donc 4 entités PbS dans une maille conventionnelle.

La **coordination cation-anion est de [6]** : en effet, chaque anion est contenu dans un octaèdre (figure à 6 sommets) formé par les cations.

I.4. Les cations et anions sont tangents sur une arête du cube :



Il vient donc :

$$a = 2(r_+ + r_-)$$

Application numérique : $a = 2 \times (120 + 180) = 600$ pm

1.5. La **condition d'insertion** du cation au sein de l'anion s'écrit :

$$4r_- < a\sqrt{2}$$

Cela permet d'écrire :

$$4r_- < 2\sqrt{2}(r_+ + r_-)$$

$$\frac{r_+}{r_-} > \sqrt{2} - 1 = \mathbf{0,414}$$

D'après les valeurs numériques fournies, $\frac{r_+}{r_-} = 0,667$ donc la **condition est vérifiée**.

Problème II : Étude de deux synthèses organiques

d'après e3a PC 2016

Partie A : Formation de liaisons carbone-azote par catalyse au palladium

II.A.1. Le diacétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ est un **précurseur de catalyseur**.

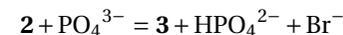
II.A.2. Au cours de la l'étape **1**, le palladium est passé du nombre d'oxydation 0 au nombre d'oxydation +II et a donc augmenté de deux unités.

II.A.3. L'étape **1** est donc une **addition oxydante** (augmentation du nombre d'oxydation du palladium de deux unités) et l'étape **2** une **élimination réductrice** (diminution du

nombre d'oxydation du palladium de deux unités).

II.A.4. Le phosphate de potassium K_3PO_4 est une **base** qui vient déprotoner l'amine coordonnée.

II.A.5. L'équation de réaction s'écrit :



Partie B : Synthèse totale de la (\pm)-culmorine

II.B.1. (★) Le symbole « - » signifie que la molécule est **lévogyre**. Elle **dévie le plan de polarisation** d'une lumière **polarisée rectilignement** dans le **sens anti-horaire** (trigonométrique) pour un-e observateur-trice qui reçoit la lumière.

II.B.2. La curcumine possède 6 carbones stéréogènes.

II.B.3. D'après les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG, le carbone annoté d'une étoile est de stéréodescripteur (S).

Partie C : Synthèse du fragment 7

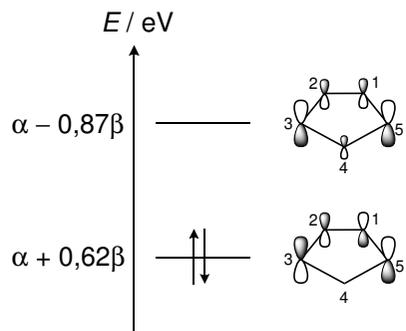
II.C.1. La dimérisation du cyclopentadiène correspond à une **réaction de DIELS-ALDER**.

II.C.2. L'autre isomère qui aurait pu être obtenu est le composé **exo** :



Ce sont des **diastéréoisomères**.

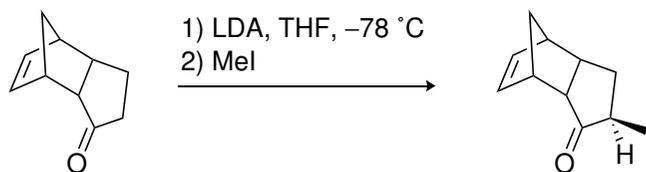
II.C.3. Pour représenter les orbitales frontalières du cyclopentadiène, il faut s'aider des coefficients fournis dans le tableau.



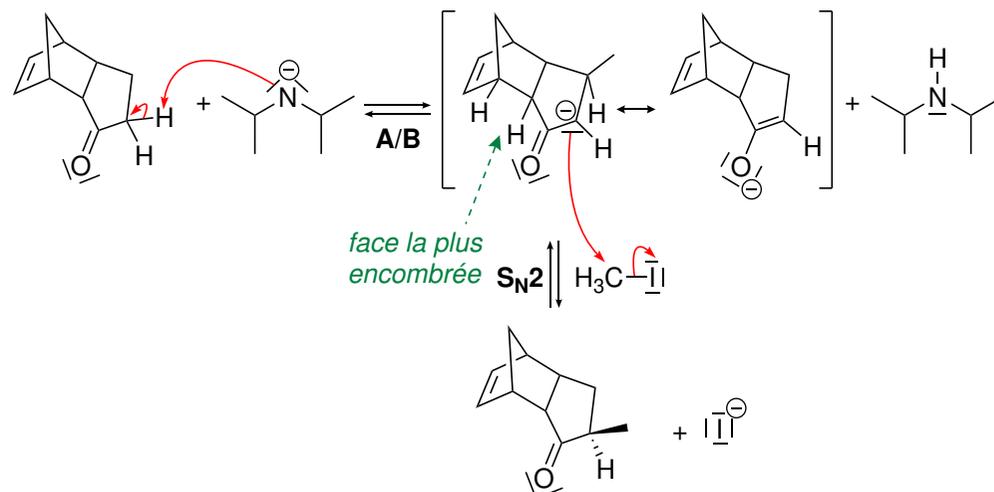
II.C.4. Les interactions secondaires favorisent la formation du composé endo : c'est la règle de l'endo. Voir schéma du cours.

II.C.5. Pour former **7** à partir de **6**, il faut procéder par une C-alkylation. Pour cela, il faut utiliser une base forte la plus encombrée possible pour éviter la formation de l'énolate thermodynamique et favoriser la formation de l'énolate cinétique.

Bilan :



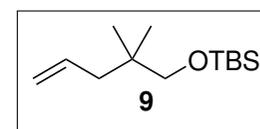
Mécanisme :



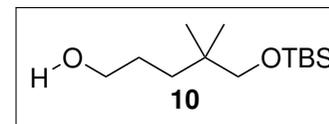
Remarque : lors de la seconde étape, un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ est le plus probable dans la mesure où le carbocation éventuellement formé H_3C^+ , nullement instable.

Partie D : Synthèse du fragment 11

II.D.1. Le composé **9** est obtenu à partir d'une substitution nucléophile sur le chlorure de tétrabutylsilane TBSCl.

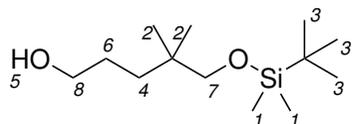


II.D.2. Le composé **10** est obtenu à partir d'une séquence d'hydroboration-oxydation.



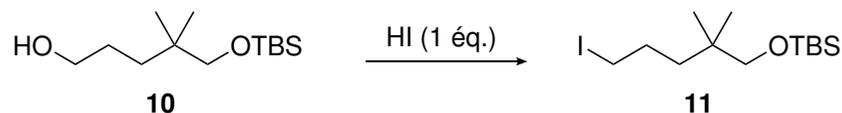
II.D.3. Les signaux attribués sont rassemblés dans le tableau suivant :

proton	δ / ppm	multiplicité	intégration	proposition/attribution
H ₁	0,01	singulet	6 H	très proche de la référence
H ₂	0,83	singulet	6 H	seul groupe de 6 après H ₁
H ₃	0,88	singulet	9 H	seul groupe de 9
H ₄	1,21 – 1,29	multiplet	2 H	
H ₅	1,41	singulet	1 H (large)	caractéristique alcool
H ₆	1,46 – 1,58	multiplet	2 H	
H ₇	3,24	singulet	2 H	aide tables
H ₈	3,61	triplet	2 H	seul groupe de 2 avec 2 voisins

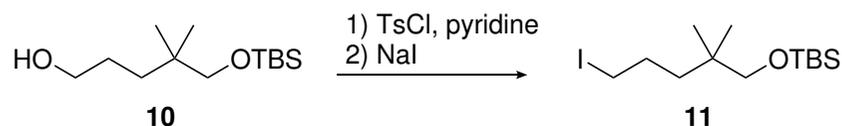


II.D.4. Il y a plusieurs possibilités pour former l'iodoalcane **11** à partir de l'alcool **10**.

Méthode in-situ à l'aide d'acide iodhydrique



Méthode ex-situ à l'aide d'un ester sulfonique

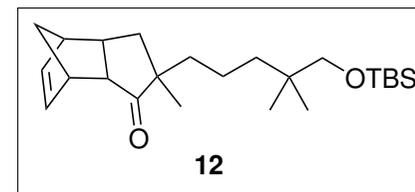


Partie E : Synthèse de l'intermédiaire 9

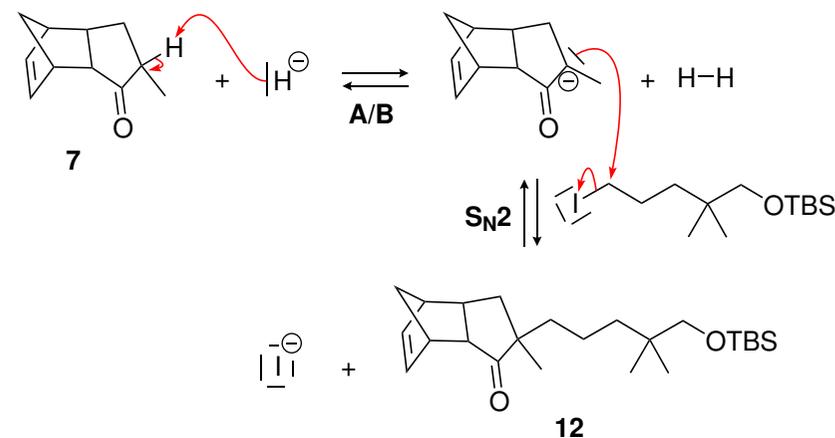
II.E.1. Lors de la première étape n° 1 de la synthèse de **12** à partir de **7**, l'hydrure de sodium NaH est utilisé en temps que base. Ainsi, le dégagement gazeux observé correspond à du dihydrogène gazeux formé lorsque l'ion H⁻ capte un proton H⁺.

II.E.2. Il s'agit d'effectuer un **relargage**. Le relargage consiste à saturer une phase aqueuse en ions afin de récupérer un maximum de résidus de molécules d'eau se trouvant en phase aqueuse.

II.E.3. Le composé **12** obtenu est issu d'une C-alkylation.

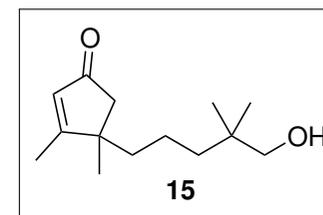


Mécanisme :

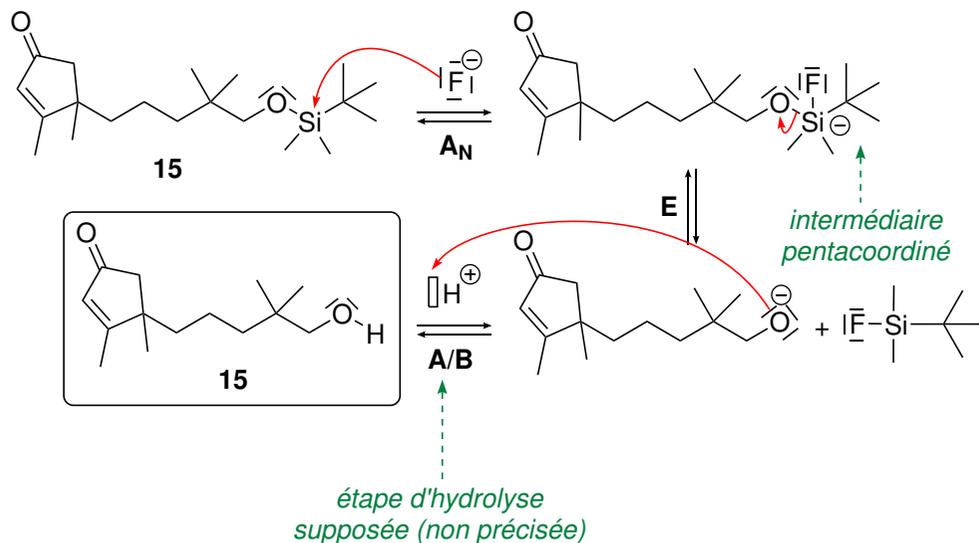


II.E.4. Il s'agit d'une réaction de *rétro*-DIELS-ALDER. Le sous-produit de cette réaction est le cyclopentadiène.

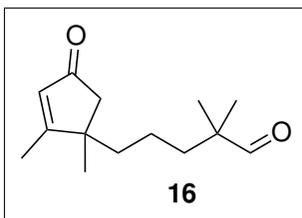
II.E.5. Le composé **15** est issu de la déprotection de groupement protecteur silylé de **14**.



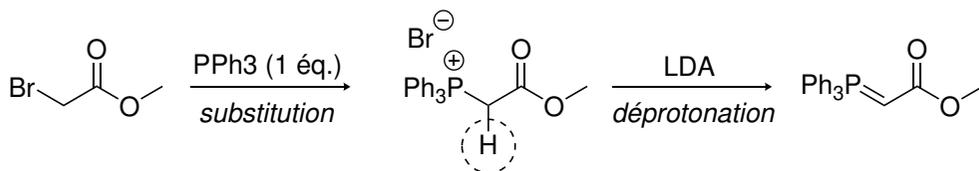
Le mécanisme passe par un intermédiaire possédant un atome de silicium pentacoordiné.



II.E.6. Le composé **16** est issu de l'oxydation douce de la fonction alcool de **15** grâce au PCC.

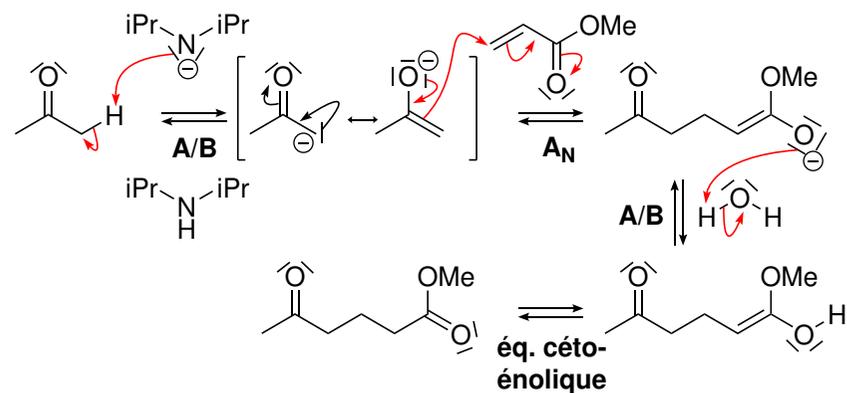


II.E.7. Pour synthétiser le dérivé phosphoré **17**, il est possible de suivre la séquence suivante à partir du bromoéthane :

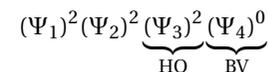


● **Remarque** : question « grand classique » de l'ancien programme. Limite de nos jours, elle n'est pas à l'abri de tomber à nouveau dans les sujets actuels...

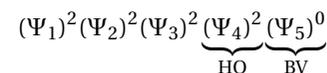
II.E.8. Il s'agit d'une addition de MICHAEL.



Puisque l'ion énolate possède 6 électrons, sa configuration électronique à l'état fondamental est la suivante :



Puisque l'acrylate de méthyle possède 8 électrons, sa configuration électronique à l'état fondamental est la suivante :



Le calcul des deux différences d'énergies HO-BV donne :

$$\Delta\mathcal{E}_1 = \left| \mathcal{E}_{\text{enolate}}^{\text{HO}} - \mathcal{E}_{\text{acrylate}}^{\text{BV}} \right| = \left| \alpha + 0,41\beta - (\alpha - 0,44\beta) \right| = \left| 0,85\beta \right|$$

$$\Delta\mathcal{E}_2 = \left| \mathcal{E}_{\text{acrylate}}^{\text{HO}} - \mathcal{E}_{\text{enolate}}^{\text{BV}} \right| = \left| \alpha + \beta - (\alpha - 1,33\beta) \right| = \left| 2,33\beta \right|$$

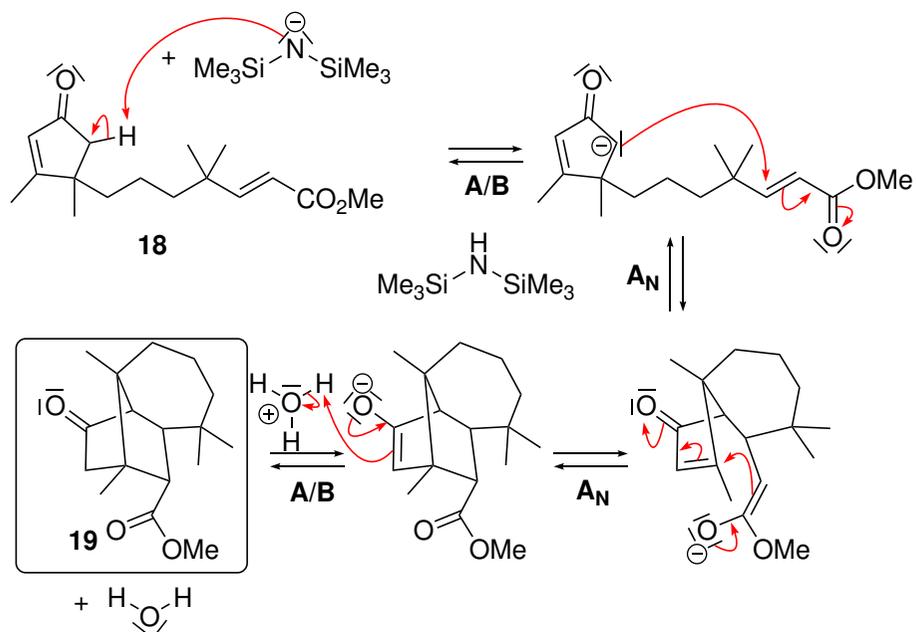
$\Delta\mathcal{E}_1 < \Delta\mathcal{E}_2$ donc :

- l'ion énolate interagit via son orbitale frontalière HO (la plus haute occupée);
- l'acrylate de méthyle interagit via son orbitale frontalière BV (la plus basse vacante).

● **Remarque** : ce résultat était prévisible puisque l'ion énolate joue le rôle de nucléophile donc il apporte des électrons, ceux situés dans son orbitale frontalière HO d'après l'approximation des orbitales frontalières.

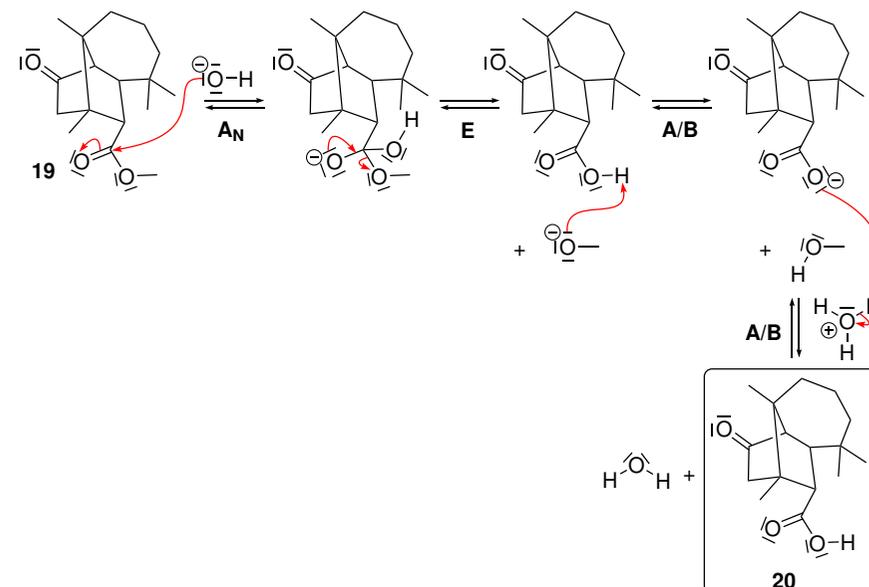
Sous contrôle orbitalaire, c'est l'interaction entre les atomes de plus gros coefficients en valeur absolue qui est majoritaire car elle maximise la valeur du recouvrement orbitalaire. Ainsi, l'observation des coefficients C_i des atomes au sein des orbitales frontalières adéquates montre qu'en valeur absolue les coefficient des atomes de carbone n° 1 de l'acrylate de méthyle (0,67) et n° 3 (0,77) de l'énolate qui sont les plus grands. Cela explique la régiosélectivité car la liaison formée en plus grande majorité concerne ces deux atomes.

II.E.9. Le mécanisme consiste en une double addition de MICHAEL.



Partie F : Fin de la synthèse

II.F.1. Il s'agit d'une saponification (hydrolyse de la fonction ester en milieu basique) suivie d'une hydrolyse.

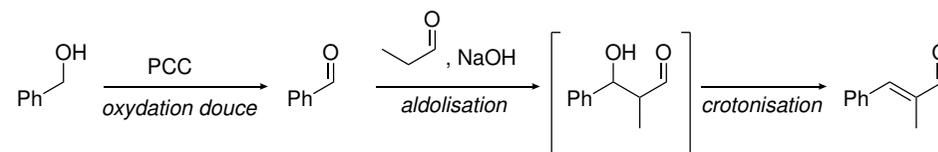


II.F.2. Il s'agit de la **réduction** d'une cétone en alcool secondaire. Sans prendre en compte les aspects stéréochimiques, le **tétrahydroborate de sodium** NaBH_4 peut être utilisé.

Exercice III : Procédé Wacker

d'après écrits CCINP PC 2022

III.1. La séquence suivante permet de réaliser la transformation :



III.2. Le complexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ joue le rôle de catalyseur. CuCl_2 aussi : on parle alors de co-catalyseur.

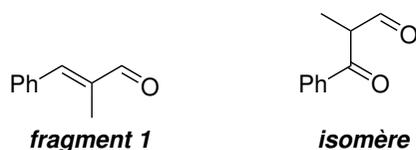
Les transformations sont :

étape	nom
A → B	substitution de ligand
C → D	insertion 1,2
D → E	élimination non réductrice

III.3. L'équation de la réaction s'écrit :



III.4. Le fragment 1 et son isomère sont représentés ci-après :

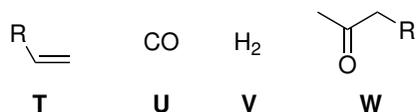


C'est lors de la formation de **A** (dans le cycle) que l'on peut expliquer la formation de cet isomère de fonction.

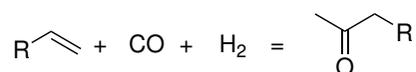
Exercice IV : Hydroformylation

d'après écrits CCINP PC 2019

IV.1. L'ensemble des espèces impliquées est donné ci-après :



L'équation de la réaction s'écrit alors :



IV.2. Nom des étapes :

étape	nom
Q → R	insertion 1,1
R → S	addition oxydante
S → M	élimination réductrice

L'étape **R → S** est une **addition oxydante**. Le rhodium voit son nombre d'oxydation augmenter de **deux unités**.

L'étape **S → M** est une **élimination réductrice**. Le rhodium voit son nombre d'oxydation diminuer de **deux unités**.

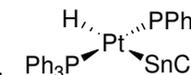
Exercice V : Hydrogénation catalytique

d'après écrits agrégation externe de physique 2020

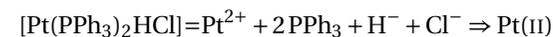
V.1. L'équation ajustée de la réaction s'écrit :



V.2. Le précurseur de catalyseur est [Pt(PPh₃)₂HCl] et le catalyseur est :



V.3. En décomposant l'ensemble du complexe de platine (précatalyseur), il vient :



V.4. Nom des étapes :

étape	nom
(a)	association de ligand
(b)	insertion 1,2
(c)	addition oxydante
(d)	élimination réductrice

Fin du corrigé