

## CCP Chimie 2 PC 2000 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sébastien Taillemite (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et Sébastien Desreux (ENS Ulm); il a été relu par Alain Rudloff (ENS Ulm) et Marion Giraud (ENS Lyon).

---

Ce sujet comporte deux problèmes.

La première partie aborde la synthèse organique d'un produit naturel : le ver-tinolide. Cette synthèse est décomposée en trois grandes parties, dans lesquelles on trouve les questions « standard » de la chimie organique : stéréochimie, RMN, IR, organomagnésiens, fonctions alcène, alcool, acide, et alkylation.

La seconde partie, plus originale, a pour but l'explication du mode de fonctionnement des verres photochromes. On est guidé par un grand nombre de questions (prévoir plus de quatre pour faire cette épreuve) traitant essentiellement de cristallographie, de cinétique et d'orbitales moléculaires. De nombreux schémas en trois dimensions sont à faire.

### Indications

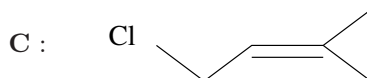
L'usage de la calculette étant interdit le jour du concours, il est important de « jouer le jeu » et de faire tous les calculs à la main.

- A.I.3 Un organomagnésien  $\text{RMgX}$  se comporte comme une base  $\text{R}^{\ominus}$  de  $\text{pK}_a$  très élevé (bien plus que celui d'un alcool).
- A.I.6 L'interprétation d'un spectre RMN s'effectue pic par pic en analysant pour chacun d'entre eux l'intégration, la multiplicité et l'ordre de grandeur du déplacement chimique.
- A.II.12 Ne pas oublier les réactions acido-basiques entre solvant et produit.
- A.III.18 La justification est d'ordre thermodynamique.
- A.III.22 Deux étapes sont nécessaires.
  - B.I.3.c Une liaison chimique peut être ionique, covalente et métallique mais également un « mélange » de deux de ces types.
  - B.II.2 Raisonner pour une maille élémentaire puis extrapoler à tout le cristal.
  - B.II.3.a Écrire la loi d'action de masse de l'équilibre (1).
  - B.II.4.c Quelles sont les particules responsables du volume d'un atome ou d'un ion ?
- B.III.4.a Écrire la structure électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .
- B.III.5.a La structure électronique de l'ion  $\text{Ag}^+$  comporte une exception à la règle de Klechkowski (ordre de remplissage des orbitales atomiques).

## Partie A

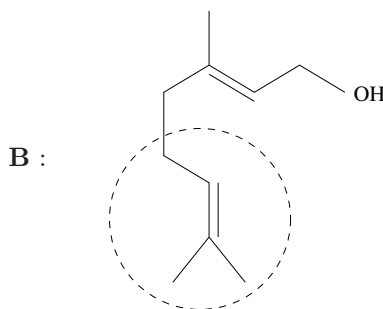
## I. Synthèse du géraniol

**A.I.1** Le composé C est le suivant :

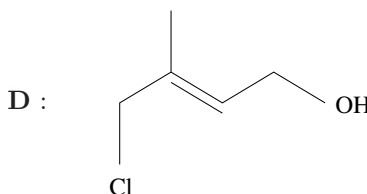


1-chloro-3-méthylbut-2-ène

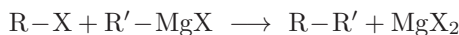
Il correspond à la partie suivante du squelette du composé B :



Le composé D qui réagit sur le magnésien C pour former B doit donc avoir la structure suivante :



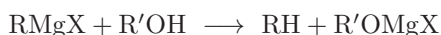
La réaction de « Würtz » étant :



**A.I.2** Le protocole expérimental à suivre pour la préparation d'un organomagnésien est le suivant.

On recouvre le magnésium d'éther ou de THF (solvant anhydre) et on introduit une petite quantité de composé halogéné. On initie la réaction par chauffage ou par ajout d'iode, puis on ajoute goutte à goutte le composé halogéné dans l'éther ou le THF. Il est nécessaire d'ajouter lentement le réactif afin d'éviter une réaction de « Würtz » qui détruirait l'organomagnésien. La réaction doit s'effectuer en milieu strictement anhydre : solvant, verrerie et atmosphère, également pour éviter la destruction du magnésien. Une garde à  $CaCl_2$  ou un courant d'azote peuvent être utiles à cette fin.

**A.I.3** L'organomagnésien peut être détruit par l'alcool suivant la réaction ci-dessous :



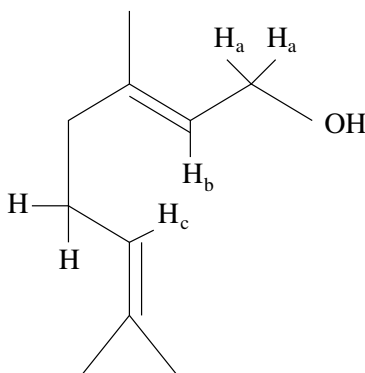
Il faut donc soit protéger la fonction alcool, soit mettre deux équivalents d'organo-magnésien pour un équivalent d'alcool.

**A.I.4** Dès la fin de la réaction, il faut hydrolyser puis extraire la phase aqueuse. On réunit les phases organiques, que l'on sèche et que l'on filtre. Après évaporation du solvant, on distille le géraniol sous pression réduite (car le point d'ébullition, 230° C, est élevé).

**A.I.5** Le composé **B** ne présente pas de carbone asymétrique ; en revanche, il possède deux doubles liaisons dont une peut être Z ou E (celle en  $\beta$  de la fonction alcool). Il y a donc **deux stéréoisomères**, qui sont diastéréoisomères entre eux.

Le composé représenté est **E** car les deux groupements principaux (selon le classement CIP) ne sont pas du même côté de la double liaison.

**A.I.6** Interprétation du spectre RMN :



- $\delta = 4,15$  ppm : il s'agit d'un doublet, ce qui signifie couplé à un proton. D'après l'annexe 1 ce sont les deux protons en  $\alpha$  de la fonction alcool H<sub>a</sub>.
- $\delta = 5,1$  ppm : il s'agit d'un triplet, ce proton couple donc avec deux autres protons. D'après l'annexe 1, c'est le proton éthylénique H<sub>c</sub>.
- $\delta = 5,4$  ppm : il s'agit d'un triplet, ce proton couple donc avec deux autres protons. D'après l'annexe 1, c'est le proton H<sub>b</sub>.

La différence entre les protons H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub> se fait grâce à la proximité du groupe alcool qui déblindé plus le proton H<sub>b</sub> que le proton H<sub>c</sub> (soit  $\delta(H_b) > \delta(H_c)$ ).  
La multiplicité et l'intégration des signaux est en accord avec la formule de **B**.

**A.I.7** La constante de couplage se calcule de la manière suivante :

$$J = \nu_{\text{appareil}} \times \Delta\delta = 200 \times 0,037$$

- $\nu_{\text{appareil}}$  est la fréquence à laquelle le spectromètre RMN fonctionne, et plus précisément la fréquence du courant qui traverse la bobine supraconductrice, ce qui a pour effet de générer un intense champ magnétique. Comme toute fréquence, son unité est le Hertz.
- $\Delta\delta$  est la différence de déplacement chimique entre les deux pics du signal. C'est une grandeur sans unité.

$$J = 7,4 \text{ Hz}$$

$\nu_{\text{appareil}}$  est la fréquence à laquelle le spectromètre RMN fonctionne, et plus précisément la fréquence du courant qui, en traversant la bobine supraconductrice, génère un intense champ magnétique. Comme toute fréquence, son unité est le Hertz.  $\delta$  est la différence de déplacement chimique entre les deux pics du signal. C'est une grandeur sans dimension.

## II. Synthèse de l'acide 3,4-dihydroxy-4,8-diméthylnon-7-énoïque

**A.II.8** Pour passer de B à E, il faut réaliser une **époxydation**. E appartient à la famille des éthers et des alcools. Il appartient également à la famille des alcènes, mais il s'agit d'une fonction secondaire (d'après le classement des fonctions selon la norme IUPAC) par rapport aux deux précédentes.

**A.II.9** Le réactif courant pour ce type de réaction est l'acide 3-chloroperbenzoïque (m-CPBA) :

