

CHIMIE
Durée : 3 heures 30 minutes

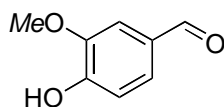
L'usage d'une calculatrice et de toute table numérique est interdit pour cette épreuve.

Cette épreuve est constituée de trois parties totalement indépendantes traitant toutes du dosage et de la séparation de constituants d'un mélange.

Régiosélectivité de l'acylation des aromatiques

Les notations *Me* et *Ph* représentent respectivement les groupes méthyle et phényle.

1. La vanilline (arôme naturel de la vanille, de structure donnée ci-dessous) est traitée par de l'iodométhane en présence de carbonate de potassium K_2CO_3 pour donner le véatraldéhyde ($C_9H_{10}O_3$). On rappelle : $pK_A (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,2$.

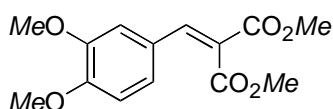


Vanilline

1.1. Donner la formule semi-développée du véatraldéhyde et proposer un mécanisme pour sa formation.

1.2. Dans quel sens évoluerait probablement le rendement de la réaction si l'on partait du cyclohexanol au lieu de la vanilline ? Justifier.

2. Le véatraldéhyde réagit à chaud avec le malonate de diméthyle (propanedioate de diméthyle) en présence de méthanolate de sodium *MeONa* pour conduire au composé **1** donné ci-dessous.



1

2.1. Proposer une méthode de préparation du méthanolate de sodium *MeONa*.

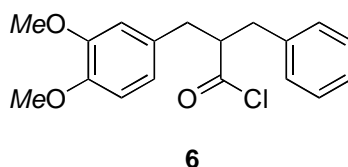
2.2. Proposer un mécanisme pour la réaction de formation du composé **1**.

3. Donner la formule semi-développée du produit, que l'on notera **2**, obtenu lors du traitement de **1** par du dihydrogène en présence de palladium, à température et pression ambiantes. Justifier brièvement ces conditions opératoires.

4. Le composé **2** réagit avec du bromure de benzyle (bromophénylméthane) et du méthanolate de sodium dans le solvant méthanol. Après traitement, on isole un composé de formule brute $C_{21}H_{24}O_6$ que l'on notera **3**.

Donner la formule semi-développée de **3**.

5. Le composé **3** est traité à chaud par un excès de soude ; après acidification du mélange réactionnel, on isole un composé organique neutre que l'on notera **4**. Ce produit **4** est ensuite chauffé pour donner **5**. Le composé **5** est enfin traité par du chlorure de thionyle pour conduire au produit **6** indiqué ci-dessous.



5.1. Obtention du produit **4**

5.1.1. Donner la formule semi-développée de **4** et indiquer le mécanisme de sa formation (on pourra noter la molécule **3** de façon abrégée et indiquer le mécanisme sur un seul des groupes caractéristiques concernés).

5.1.2. Dans quelle gamme de pH faut-il se placer pour récupérer quantitativement le produit **4** lors de la phase d'acidification et d'isolement de ce composé ?

5.2. Obtention et purification du produit **5**

5.2.1. Donner la formule semi-développée de **5**. Comment s'appelle cette réaction de passage de **4** à **5** ?

5.2.2. Le produit **5** est purifié par recristallisation dans l'hexane. Rappeler brièvement la mise en œuvre de cette technique. Quel est le principe de cette méthode de purification ?

5.2.3. On trouve dans la littérature la température de fusion du produit **5** : $T_f = 102\text{ }^\circ\text{C}$. Avec quel appareil mesure-t-on couramment une telle température de fusion au laboratoire ? Rappeler brièvement l'utilisation de cet appareil.

5.2.4. Que peut-on prévoir à propos de la température de fusion du produit **5** brut (c'est-à-dire avant recristallisation) ? Comment vérifier que la purification est efficace ?

5.3. Rappeler l'équation-bilan de la formation de **6** à partir de **5** et de chlorure de thionyle.

6. On considère la réaction entre le benzène et le chlorure d'éthanoyle en présence de chlorure d'aluminium anhydre, suivie d'hydrolyse acide.

6.1. Rappeler le produit et le mécanisme de cette réaction.

6.2. Expliciter le rôle du chlorure d'aluminium. En quelles proportions doit-il être introduit dans ce cas ? Pourquoi ?

6.3. Quel est le rôle de l'hydrolyse ?

7. Par réaction intramoléculaire du composé **6** en présence de chlorure d'aluminium anhydre suivie d'hydrolyse, trois produits isomères comportant tous un cycle à cinq atomes sont susceptibles de se former.

7.1. Donner les formules semi-développées de ces trois produits isomères.

On admet que le produit le plus encombré des trois ne se forme pas. On note **7** le composé dans lequel le cycle à cinq atomes est accolé au cycle aromatique comportant les deux groupes *OMe* et **8** celui dans lequel le cycle à cinq atomes est accolé au cycle aromatique non substitué par *OMe*.

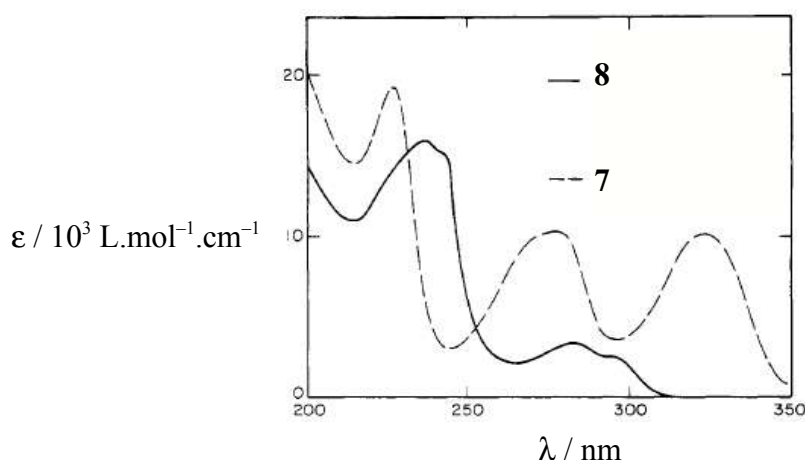
7.2. Lorsque la réaction est conduite avec 1,1 équivalent de chlorure d'aluminium anhydre par rapport au composé **6** (c'est-à-dire 1,1 fois plus de chlorure d'aluminium anhydre que de composé **6**), le produit **7** est obtenu majoritairement. Proposer une justification à ce résultat expérimental.

7.3. Lorsque la réaction est conduite avec 3,1 équivalents de chlorure d'aluminium anhydre par rapport au composé **6** (c'est-à-dire 3,1 fois plus de chlorure d'aluminium anhydre que de composé **6**), le produit **8** devient majoritaire.

7.3.1. Écrire une formule de LEWIS du complexe obtenu par réaction acido-basique (au sens de LEWIS) entre l'anisole (*Ph-O-Me*) et le chlorure d'aluminium.

7.3.2. En déduire une justification possible à la régiosélectivité de la réaction intramoléculaire de **6** en présence de 3,1 équivalents de chlorure d'aluminium.

7.4. On donne ci-dessous les spectres UV-visible (longueur d'onde en abscisse, coefficient d'extinction molaire en ordonnée) des composés **7** (tireté) et **8** (trait plein) dans le solvant méthanol. Proposer une méthode précise fondée sur cette spectroscopie pour déterminer la composition d'un mélange constitué exclusivement de ces deux produits.



7.5. Le spectre de RMN de **7** pur présente un singulet à 6,86 ppm intégrant pour un proton et celui de **8** pur un massif à 6,73 ppm intégrant pour trois protons.

Le spectre d'un mélange de **7** et **8** présente un massif à 6,73 ppm et un singulet à 6,86 ppm ; l'aire du massif à 6,73 ppm est exactement double de celle du singulet à 6,86 ppm. En déduire les proportions des produits **7** et **8** dans ce mélange.

Dosage et séparation des ions iodure et iodate

On donne, à 298 K :

$$E_1^\circ (\text{IO}_3^- (\text{aq}) / \text{I}_2 (\text{aq})) = 1,20 \text{ V}$$

$$E_2^\circ (\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})) = 0,60 \text{ V}$$

$$E_3^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})) = 0,08 \text{ V}$$

$$\text{On prendra } \ln 10 \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V.}$$

$$pK_{S1} (\text{AgIO}_3) = 7,5$$

$$pK_{S2} (\text{AgI}) = 16,0$$

$$pK_{S3} (\text{Pb}(\text{IO}_3)_2) = 12,0$$

$$pK_{S4} (\text{PbI}_2) = 8,0$$

$$pK_e (\text{H}_2\text{O}) = 14,0$$

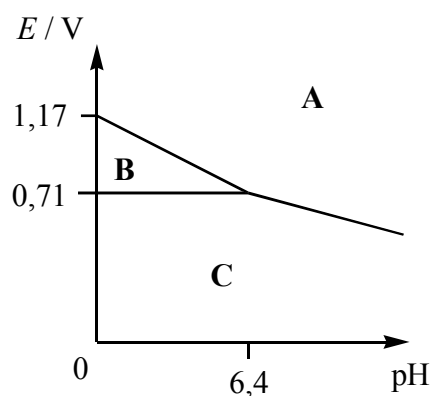
1. Diagramme potentiel-pH simplifié de l'iode

On fournit ci-contre le diagramme potentiel-pH simplifié de l'iode pour une concentration totale en élément iode $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.1. Attribuer les domaines de prédominance des espèces $\text{I}_2 (\text{aq})$, $\text{I}^- (\text{aq})$ et $\text{IO}_3^- (\text{aq})$ aux différentes zones. Justifier succinctement.

1.2. Retrouver par le calcul la pente de la droite séparant les domaines A et C.

1.3. Lorsque l'on porte une solution de diiode en milieu basique, on constate la disparition de la couleur jaune caractéristique de I_2 . Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le diiode et les ions hydroxyde et calculer sa constante.



On considère une solution aqueuse, notée S , contenant des ions iodate IO_3^- et iodure I^- de concentrations respectives C_1 et C_2 , inconnues, à un pH tel qu'il n'y a pas de réaction entre ces deux ions.

2. Dosage des ions iodate

À $V_0 = 200,0 \text{ mL}$ de solution S , on ajoute 10^{-3} mol d'iodure de sodium et quelques gouttes d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} . La solution devient alors brune, et ce mélange est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: la solution redevient incolore pour un volume de thiosulfate introduit $V_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$.

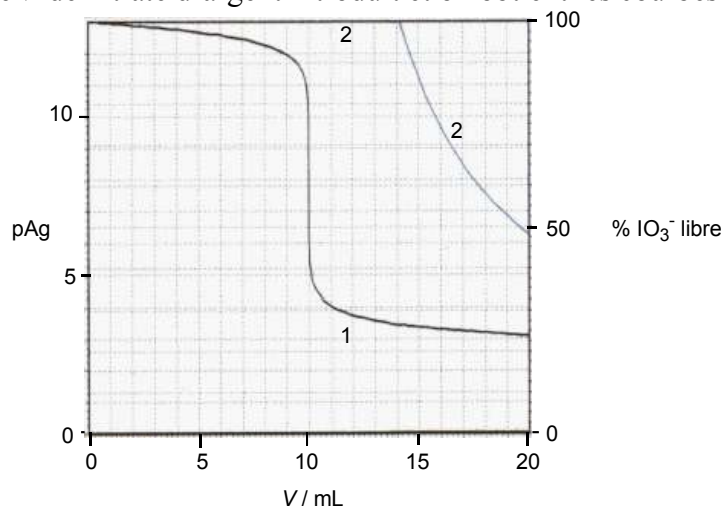
2.1. Écrire les équations-bilan des réactions se produisant lors des deux phases de la manipulation : ajout d'ions iodure et d'acide sulfurique ; dosage par le thiosulfate.

2.2. Pourquoi est-il nécessaire d'ajouter *a priori* une quantité d'ions iodure ? Est-il utile de connaître précisément cette quantité ? Justifier brièvement.

2.3. Calculer C_1 .

3. Dosage des ions iodure

On dose $V_0 = 100$ mL de solution S par une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On suit le dosage en mesurant $\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+]$ en fonction du volume V de nitrate d'argent introduit et on obtient les courbes suivantes :



Courbe 1 : pAg

Courbe 2 : pourcentage d'ions IO_3^- en solution par rapport à la quantité initiale d'ions IO_3^-

On admet la présence d'un point anguleux peu visible sur la courbe 1 vers $V = 14$ mL et on rappelle : $10^{-0,5} \approx 0,3$.

3.1. Proposer un dispositif expérimental précis permettant de mesurer pAg au cours de ce dosage.

3.2. On cherche à présent à interpréter ce dosage.

3.2.1. Écrire les équations-bilan des réactions se produisant lors des différentes phases de ce dosage. Justifier leur ordre.

3.2.2. En déduire C_2 .

3.2.3. Que se passe-t-il pour des valeurs de V comprises entre 10 et 14 mL ? Sans tenir compte de la dilution, retrouver par le calcul une valeur approchée du volume V à partir duquel l'iodate d'argent solide commence à se former.

4. Séparation des ions iodure et iodate par précipitation sélective

À $V_0 = 200,0$ mL de solution S , on ajoute peu à peu du nitrate de plomb (II), sel totalement soluble, sans variation de volume.

4.1. Montrer que l'iodure de plomb solide ne peut se former que si de l'iodate de plomb solide est présent. Calculer la concentration résiduelle en ions iodate au moment où l'iodure de plomb apparaît.

4.2. Lorsque les deux solides sont présents, calculer le rapport des concentrations en ions iodure et iodate en solution, $[\text{I}^-] / [\text{IO}_3^-]$.

4.3. On cherche par cette méthode à précipiter les ions iodate initialement présents dans la solution *S* de façon à récupérer une solution d'ions iodure la plus exempte possible d'ions iodate. Quel est l'inconvénient d'une telle méthode si l'on souhaite une solution très appauvrie en ions iodate ?

Dédoubllement cinétique d'un alcool allylique

1. Excès énantiomérique

1.1. Rappeler la définition de la notion d'énantiométrie.

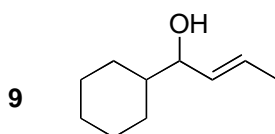
1.2. On définit l'excès énantiomérique (noté *ee*) d'un mélange de deux énantiomères, l'un dextrogyre noté *d*, l'autre lévogyre noté *l* :

$$ee = \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l}$$

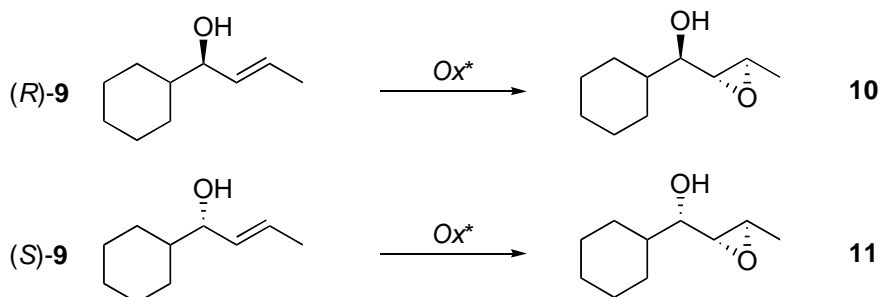
où n_d et n_l désignent respectivement les quantités de *d* et *l* dans le mélange.

Entre quelles valeurs extrêmes l'excès énantiomérique peut-il varier ? À quels cas correspondent ces valeurs extrêmes ?

2. Proposer un enchaînement synthétique pour obtenir l'alcool allylique **9** indiqué ci-dessous à partir d'éthanal, de bromocyclohexane, de tout réactif minéral et de tout solvant nécessaire.



3. On cherche à dédoubler l'alcool **9** racémique, c'est-à-dire à séparer ses énantiomères par réaction avec un réactif chiral noté Ox^* (tétraisopropylate de titane, (-)-tartrate de diisopropyle, hydroperoxyde de tertio-butyle) réagissant à des vitesses différentes avec les deux énantiomères de **9** (époxydation par la méthode dite de SHARPLESS). On note (*R*)-**9** et (*S*)-**9** respectivement les isomères *R* et *S* du composé **9**, on précise que (*S*)-**9** est dextrogyre.



Cette réaction est beaucoup plus rapide avec l'isomère (*R*) de **9** qu'avec l'isomère (*S*). Ainsi, au cours de la réaction entre **9** racémique et Ox^* , l'isomère (*R*) est rapidement consommé tandis que l'isomère (*S*) reste pratiquement intact.

Dans les conditions utilisées, on admet que chacune des réactions est d'ordre 1 par rapport à l'énantiomère de **9** concerné et d'ordre 0 par rapport à toutes les autres espèces. On

note k_R la constante cinétique de la réaction lorsque le réactif est l'isomère (R) de **9** et k_S lorsque c'est l'isomère (S).

On appelle E le rapport des constantes de vitesse k_R et k_S (on supposera dans tout ce problème que E est supérieur ou égal à 1) : $E = k_R / k_S \geq 1$.

La réaction est effectuée dans le solvant dichlorométhane, en partant de **9** racémique de concentration totale C_0 .

3.1. Quel est le lien stéréochimique entre les produits **10** et **11** ?

3.2. Quelle est la concentration initiale en chaque énantiomère de **9** ?

3.3. Exprimer les concentrations C_R et C_S en chaque énantiomère de **9** à un instant t en fonction de k_R , k_S , C_0 et du temps t (on prend l'origine $t = 0$ lors du déclenchement de la réaction).

3.4. Évolution du rapport C_R / C_S

3.4.1. Exprimer le rapport C_R / C_S en fonction de t , E et k_S .

3.4.2. Que vaut ce rapport si $E = 1$? Retrouver ce résultat sans calcul.

3.4.3. Si $E > 1$, vers quoi tend le rapport C_R / C_S quand t devient très grand ? Justifier que ce protocole soit une technique de purification de l'isomère (S) de **9**.

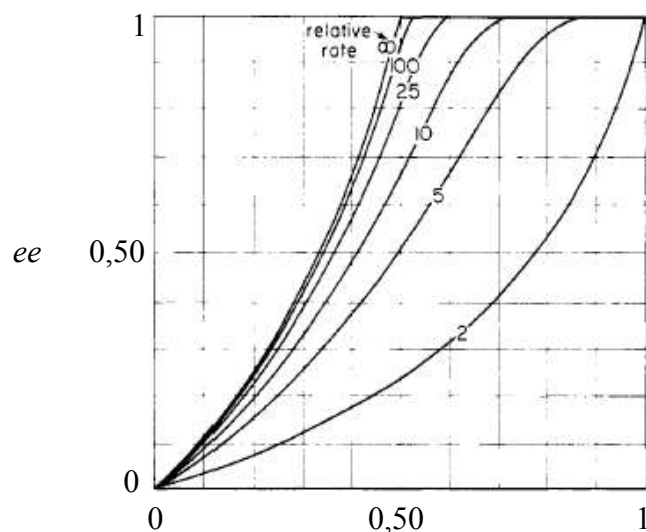
3.4.4. Évaluer le rapport C_R / C_S lorsque C_S a diminué de moitié par rapport à sa valeur initiale, avec $E = 100$. Conclure. On rappelle : $2^{10} \approx 10^3$.

3.5. On note τ le taux d'avancement de la réaction : τ est le quotient de la quantité de **9** ayant réagi sur la quantité initiale de **9** : $\tau = \frac{C_0 - (C_R + C_S)}{C_0}$.

À partir des relations précédentes, on peut déduire les égalités (1) et (2) reliant E , τ et l'excès énantiomérique ee en réactif **9** n'ayant pas réagi :

$$E = \frac{\ln[(1-\tau)(1-ee)]}{\ln[(1-\tau)(1+ee)]} \quad (1) \qquad \frac{1-ee}{(1+ee)^E} = (1-\tau)^{E-1} \quad (2)$$

Ces égalités permettent de tracer le graphe ci-dessous donnant l'excès énantiomérique ee en fonction du taux de conversion τ , pour différentes valeurs de E (appelé « relative rate »), indiquées sur les courbes.



τ

On ne demande ni de démontrer les égalités (1) et (2), ni de justifier l'allure des courbes, mais on pourra utiliser ces données pour répondre aux questions suivantes.

3.5.1. Si $E = 2$, comment doit-on choisir τ pour que l'excès énantiomérique en réactif **9** n'ayant pas réagi soit le plus élevé possible ? Quel est l'inconvénient de cette contrainte ?

3.5.2. Justifier qualitativement que plus E est grand, plus le dédoublement est efficace.

3.5.3. Le dédoublement est-il possible si $E = 1$? Justifier qualitativement.

3.5.4. Si E est infini, quelle valeur de τ permet de récupérer l'isomère (*S*) pur ? Justifier quantitativement à l'aide d'une des égalités (1) et (2).