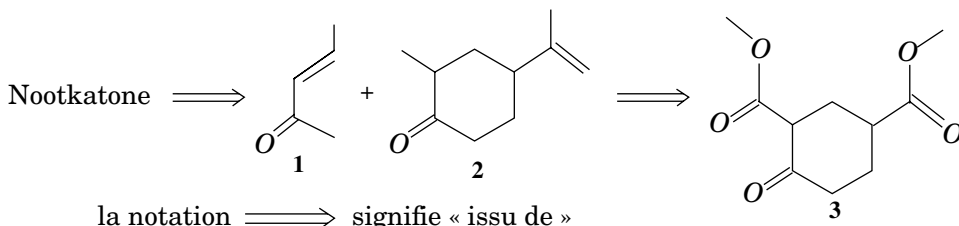
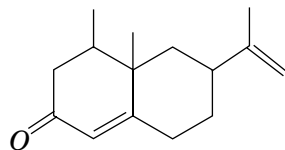


CHIMIE

Partie I - Synthèse organique

Cette partie porte sur la structure et la synthèse de la Nootkatone, sesquiterpène de formule ci-contre :

Ce composé fut isolé pour la première fois du bois de cèdre d'Alaska puis plus tard de la pulpe de pamplemousse et d'autres agrumes. Sa structure a été déterminée en 1965 et sa synthèse totale a dès lors été l'objet de nombreuses recherches en raison de son utilisation dans l'industrie des parfums. La rétrosynthèse est la suivante :



I.A - Préparation du précurseur 1 : la pent-3-én-2-one

I.A.1) Aldolisation de l'éthanal

On fait réagir à 20° C de l'éthanal en présence de soude diluée. On obtient après réaction le 3-hydroxybutanal. Donner la formule topologique du produit formé et le mécanisme de sa formation.

I.A.2) Condensation croisée

a) Dans les mêmes conditions opératoires, un mélange d'éthanal et de propanone peut conduire à plusieurs produits, combien ?

Avec une méthode différente, la réaction conduit majoritairement à un produit A de formule brute $C_5H_{10}O_2$.

Le spectre RMN de A présente l'allure suivante (table fournie en annexe) :

- doublet pour 3 H à 1,2 ppm ; singulet pour 3 H à 2,2 ppm ;
- doublet pour 2 H à 2,4 ppm ; singulet pour 1 H à 2,6 ppm ;
- multiplet pour 1 H autour de 4 ppm.

Filière PC

b) Interpréter le spectre *RMN* et donner la structure et le nom de *A*. Quelle est la multiplicité du signal situé autour de 4 ppm ?

c) Préciser les conditions opératoires permettant d'obtenir *A*.

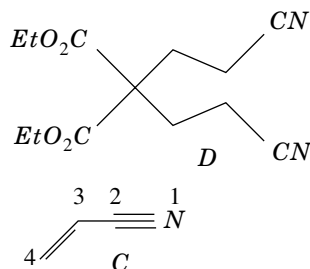
I.A.3) Obtention de la pent-3-én-2-one

Préciser les conditions opératoires les plus favorables permettant de passer de *A* à la pent-3-én-2-one. Quel est le nom de cette transformation ?

I.B - Préparation du précurseur 3

I.B.1) Addition de Michaël

En présence d'une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, le malonate de diéthyle (ou propandioate de diéthyle, noté *B*) réagit sur l'acrylonitrile (ou propènenitrile, noté *C*) pour conduire au composé *D* de formule ci-contre :



a) Donner la formule du mono-anion formé par action de l'éthanolate de sodium sur *B*. Justifier le caractère acide du malonate de diéthyle *B*.

b) En vous aidant du modèle de la mésomérie, montrer que *C* présente deux sites électrophiles. Quel est le nombre d'électrons délocalisés sur cette molécule ?

c) Proposer un mécanisme de formation de *D* et justifier le fait qu'une quantité catalytique d'éthanolate de sodium suffit.

d) On suppose que la réaction est régie par un contrôle frontalier. On donne les caractéristiques des orbitales moléculaires (O.M.) π de *C* (c_i représente le coefficient de l'orbitale atomique relative à l'atome i dans l'O.M. considérée)

Énergie de l'O.M. π	$\alpha + 1,7 \beta$	$\alpha + 0,8 \beta$	$\alpha - 0,5 \beta$	$\alpha - 1,6 \beta$
c_1	0,50	0,63	0,52	0,29
c_2	0,60	0,20	-0,50	-0,59
c_3	0,54	-0,47	-0,29	0,64
c_4	0,31	-0,58	0,63	-0,41

i) Préciser la *HO* (plus haute orbitale occupée) et la *BV* (plus basse orbitale vacante) de *C*. Selon l'approximation des orbitales frontières, quelle est l'orbitale de *C* qui joue un rôle privilégié lors de la formation de *D*? Justifier.

ii) Dans l'hypothèse du contrôle orbitalaire, préciser la régiosélectivité lors de la réaction de *C*. Est-elle conforme au résultat expérimental?

I.B.2) Hydrolyse exhaustive de *D*

L'hydrolyse en milieu basique de *D* conduit, après passage en milieu acide, au composé *E* de formule brute $C_9H_{12}O_8$.

a) Donner la formule topologique de *E*.

b) Rappeler le mécanisme de saponification de la fonction ester.

I.B.3) Décarboxylation de *E*

Le chauffage de *E* permet de réaliser une monodécarboxylation conduisant à *F*. Expliquer pourquoi les fonctions acides carboxyliques de *E* n'ont pas toutes la même réactivité vis-à-vis de la décarboxylation. En déduire la structure de *F*.

I.B.4) Cyclisation de la chaîne carbonée

L'estérification exhaustive de *F* par le méthanol conduit à *G*. Placé en présence d'une solution de méthanolate de sodium dans le méthanol, *G* évolue, entre autre, vers le composé cyclique *H* (*H* est le précurseur 3) :

Proposer un mécanisme de passage de *G* à *H*.

I.C - Passage du précurseur 3 au précurseur 2

I.C.1) Méthylation de *H*

H placé en milieu basique est opposé à l'iodométhane, ce qui permet d'obtenir *I*.

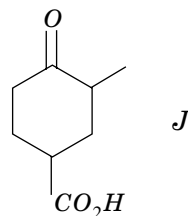
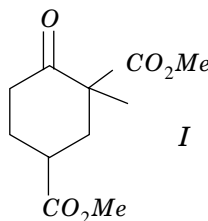
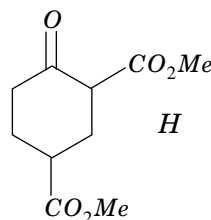
a) Donner un exemple de base utilisable pour cette réaction en justifiant soigneusement la réponse.

b) Justifier la régiosélectivité de la méthylation.

I.C.2) Protection de fonction

I est ensuite transformé en *J* (figure ci-contre). La protection de la fonction cétone de *J* sous forme d'acétal avec l'éthane-1,2-diol échoue partiellement. En revanche, l'action de l'éthane-1,2-dithiol (analogue soufré de l'éthane-1,2-diol) conduisant au thioacétal *K* permet une protection efficace.

a) Quelle est la réaction compétitive à la formation de l'acétal?

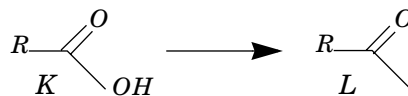


b) Proposer une structure pour K .

I.C.3) Fonctionnalisation de la chaîne latérale

a) On souhaite transformer la fonction acide carboxylique de K en une cétone méthylée pour obtenir le composé L .

En notant K sous la forme $RCOOH$, il s'agit donc d'effectuer la transformation ci-contre :



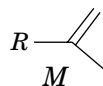
Alors que l'iodure de méthylmagnésium ne permet pas de réaliser cette transformation,

l'action de deux équivalents de méthyllithium suivie d'une hydrolyse en milieu acide ($MeLi$ plus réactif que $MeMgI$) est couronnée de succès.

i) Quelles réactions se produisent entre la fonction acide carboxylique et le méthyllithium ? (on appelle K' le produit obtenu)

ii) Proposer un mécanisme pour le passage de K' à L en milieu acide.

b) Proposer une méthode permettant de passer de L à M de formule ci-contre :



L'action d'une solution de dichloromercure (II) dans le méthanol permet de déprotéger la fonction cétone et d'obtenir **2** (voir début d'énoncé).

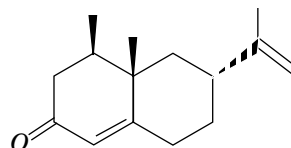
I.D - Obtention de la Nootkatone : annellation de Robinson

La réaction de **2** avec la (*E*)-pent-3-én-2-one (précurseur **1**) en présence d'hydrure de sodium (NaH) conduit à la Nootkatone recherchée. Sachant que l'hydrure de sodium joue le rôle de base, proposer un mécanisme pour la réaction de **2** avec la (*E*)-pent-3-én-2-one.

I.E - Étude structurale

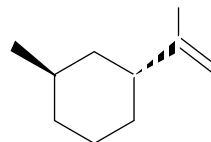
I.E.1) Préciser, en justifiant la réponse, le nombre de stéréoisomères possibles de la Nootkatone.

I.E.2) Le seul stéréoisomère possédant les propriétés odorantes est le suivant :



Quelle est la configuration des atomes de carbone asymétriques de ce stéréoisomère ?

I.E.3) Sachant que le substituant isoprényle se trouve en position équatoriale, donner une représentation de la conformation chaise correspondant à la structure ci-contre.



En déduire une représentation perspective de la Nootkatone.

Partie II - À propos de l'iode

Dans tout le problème, la température est fixée à 25°C soit 298K

II.A - Étude de la solubilité du diiode

Données pouvant être utiles :

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $H = 1,0$; $C = 12,0$; $O = 16,0$

Masse volumique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 25°C : eau liq = $1,0$

Potentiels standard E° en V à 25°C $I_{2aq}/I = 0,62\text{V}$; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0,09\text{V}$

II.A.1) Étude d'une solution « diluée idéale »

On considère une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1). En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

- Du potentiel chimique $\mu_{2,c}$ du soluté en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,c,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.
- Du potentiel chimique $\mu_{2,x}$ du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires.
- Du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ_1^0 défini par référence au corps pur liquide.

II.A.2) Application au diiode

Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C vaut $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu_{2,c,\infty}^{0aq}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{0aq}$. On pose $\mu^\circ(I_2)_{solide} = 0$.

II.A.3) Équilibre de partage du diiode entre 2 solvants

On réalise, à 25°C , un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $c_{org} = 7,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre $100,0 \text{ mL}$ de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration égale à $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; équivalence observée à $V = 13,7 \text{ mL}$.

- Rappeler le protocole expérimental de la détermination d'une concentration par spectrophotométrie.
- Comment repère-t-on l'équivalence dans le titrage de la phase aqueuse ?
- À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{2,e,\infty}^{org}$.

II.A.4) Solubilité du diiode dans CCl_4

Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 à $25^\circ C$.

II.A.5) Solubilité du diiode dans l'eau, en présence d'ions iodure

Pour augmenter la solubilité du diiode dans l'eau, on opère en présence d'un excès d'ions iodure. Il s'établit alors l'équilibre : $I_2aq + I^- = I_3^-$ de constante d'équilibre $K^\circ = 4,6 \times 10^2$ à $25^\circ C$.

- Exprimer la solubilité du diiode. Justifier l'augmentation de solubilité.
- Calculer la valeur de la solubilité du diiode dans une solution contenant à la préparation $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en iodure de potassium.

II.B - Étude d'une méthode de titrage des ions sulfure

Potentiels standard E° en V à $25^\circ C$ (à $pH = 0$) :

$$O_2/H_2O = 1,23 ; I_3^-/I^- = 0,54 ; IO_3^-/I_3^- = 1,17 ; S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0,09$$

On prendra $(RT/F) \ln 10 = 0,06V$ à $25^\circ C$.

II.B.1) Diagramme $E - pH$ simplifié du soufre en solution aqueuse

Le diagramme $E - pH$ du soufre est fourni en annexe. On a pris en compte les espèces suivantes : S (solide), HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2S , HS^- , et S^{2-} . Il a été tracé pour une concentration en chacune des espèces dissoutes égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Identifier, dans le graphe donné dans l'annexe à rendre avec la copie, chacune des espèces repérées par les lettres A, B, \dots, F .
- Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces D et F .
- On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée, puis on introduit de la soude concentrée. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée.
- On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H_2S . On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.

II.B.2) Diagramme $E - pH$ simplifié de l'iode en solution aqueuse

On prendra uniquement en compte les espèces suivantes I_3^- , I^- et IO_3^- .

Tracer ce diagramme $E - pH$ sur le graphe donné dans l'annexe à rendre avec la copie, en prenant la convention suivante : sur une frontière la concentration de chaque espèce est prise égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.B.3) Titration des ions sulfure

On lit le mode opératoire suivant :

1^{re} étape : dans 20,0 mL d'une solution de diiode à 0,10 mol.L⁻¹ dans KI en excès, on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L⁻¹.

2^{me} étape : on introduit 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium Na₂S à titrer (de concentration approximative 10⁻² mol.L⁻¹). On chauffe légèrement pendant 10 min, tout en agitant.

3^{me} étape : après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué.

4^{me} étape : on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium à 0,10 mol.L⁻¹. Le volume versé à l'équivalence est de 22,4 mL.

a) Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes $E-pH$ et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équations-bilans.

b) En déduire la concentration de la solution de sulfure.

II.C - Étude du titrage des ions Sn(II) par le diiode, suivi par potentiométrie

Potentiels redox standard en V à 25° C :

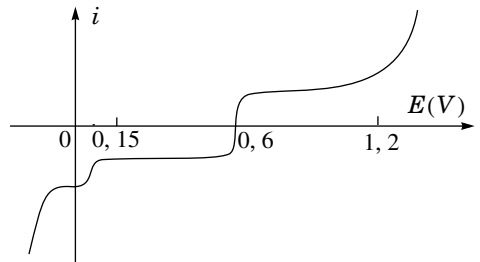
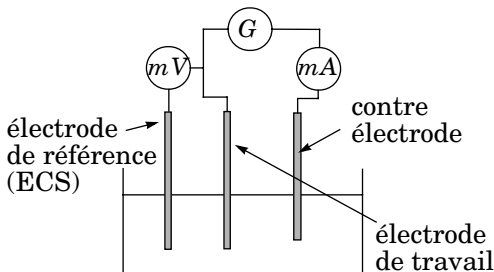
H^+/H_2 : 0 ; Sn^{4+}/Sn^{2+} : 0,15 (en milieu HCl) ; I_2aq/I^- : 0,62 ; O_2/H_2O : 1,23

Dans cette question, pour l'iode au nombre d'oxydation zéro, on ne tiendra compte que de l'espèce I₂ et pas du tout de l'espèce I₃.

Les couples H^+/H_2 et I_2aq/I^- sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine.

Les couples Sn^{4+}/Sn^{2+} et O_2/H_2O sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

II.C.1) Étude de courbes intensité-potentiel



Le montage ci-dessus permet le relevé de courbes intensité-potentiel de systèmes électrochimiques ; l'électrode de travail est une électrode de platine. Par convention, un courant anodique est positif et un courant cathodique est négatif.

a) Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes $i - E$ correspondantes.

b) Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $pH = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i - E$ est donnée ci-dessus.

Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.

c) Donner l'allure de la courbe $i - E$ lorsque la solution aqueuse (à $pH = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- (les concentrations des espèces Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^- sont comparables).

d) Même question si la solution (à $pH = 0$) contient : H^+ , Sn^{4+} et I^- (les concentrations des espèces Sn^{4+} et I^- sont comparables).

II.C.2) Titration suivie par potentiométrie à courant nul

On veut titrer une solution contenant des ions Sn^{2+} par une solution de diiode. On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine. Le pH de la solution est maintenu à 0.

Notations :

On note c_0 : la concentration en Sn^{2+} , V_0 : le volume de cette solution, c : la concentration de la solution de I_2 , V : le volume versé, $V_{\text{éq}}$: le volume versé à l'équivalence. On pose : $x = V/V_{\text{éq}}$.

a) Donner l'allure de la variation du potentiel de l'électrode de platine au cours du titrage en fonction de x . Calculer la valeur du potentiel pour $x = 0, 5$.

b) Lorsqu'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence, le relevé des mesures n'est possible qu'après l'équivalence. Expliquer pourquoi en vous servant des courbes $i - E$ de la question II.C.1.

II.C.3) Titration suivie par potentiométrie à courant imposé

Pour améliorer le titrage, on fait passer un courant (très faible et constant), l'électrode de platine jouant le rôle d'anode ; les variations de concentration des différentes espèces tiennent essentiellement à la réaction de titrage, la microélectrolyse réalisée ne formant ni ne consommant aucune espèce, car l'intensité choisie est très faible. Expliquer l'intérêt de cette méthode.

••• FIN •••
