



DS Chimie 6 option PC



Durée : 4h

CALCULATRICES AUTORISEES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.
- Ne restez pas trop longtemps bloqués sur une question.
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.
- En chimie organique, ne faites les mécanismes que s'ils sont demandés. Si vous dessinez un mécanisme, toutes les flèches de mouvement d'électrons ainsi que tous les doublets mis en jeu doivent être représentés.

HEY LADIES



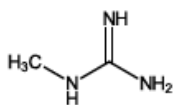
TAKE MY NUMBER

6.0221415 × 10 ²³	6.0221415 × 10 ²³	6.0221415 × 10 ²³	6.0221415 × 10 ²³	6.0221415 × 10 ²³	6.0221415 × 10 ²³
---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

Avogadro

Exercice 1 : Bilans...et autres plaisirs

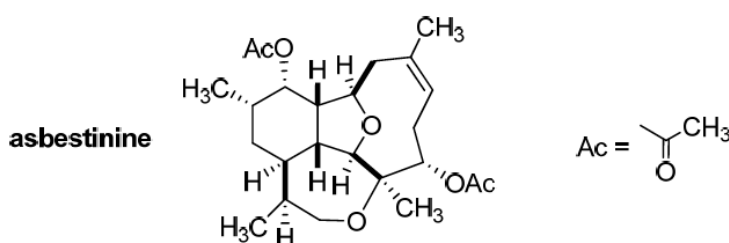
1. Compléter l'annexe 1 fournie. Donner les produits organiques obtenus. Si plusieurs sont possibles, indiquer le majoritaire, sans justifier.
- 2.
- 5) Écrire les trois acides conjugués que l'on pourrait a priori obtenir par fixation d'un proton sur la molécule ci-dessous :



- 6) Trouver le site le plus basique de la molécule précédente, et donc quel est son acide conjugué, parmi les trois envisagés à la question précédente.

Problème n°2 : Synthèse d'une abestinine

Les C2-C11 cembranoides cyclisés sont des métabolites secondaires d'une variété de coraux qui incluent les abestinines (voir un exemple ci-dessous), les eunicellines, les briarellines et les sarcodictines.



Plusieurs synthèses totales de ces composés ont été réalisées ces dernières années. Nous allons nous intéresser à la synthèse d'une abestinine, la 11-acétoxy-4-déoxyabestinine, mise au point par M.T. Crimmins et J.M. Ellis (*J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1649-1660). La rétrosynthèse est présentée dans le schéma 1 ci-dessous. Elle aboutit à l'époxy alcool protégé **A**.

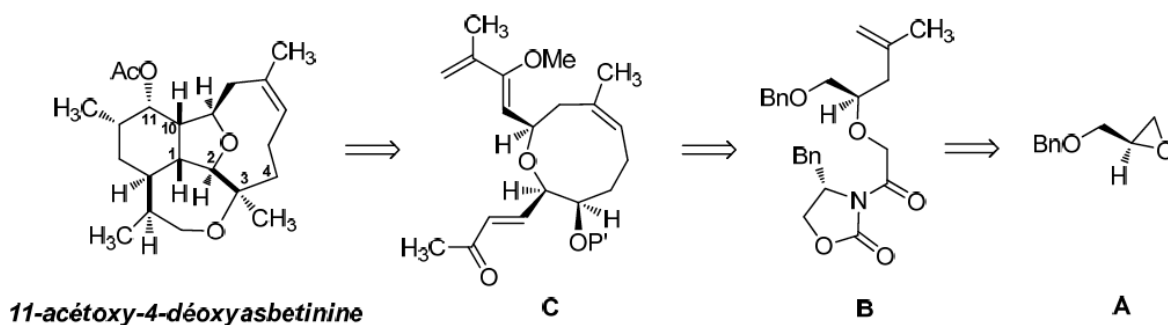


Schéma 1

Bn représente le groupe benzyle $Ph-CH_2-$

Dans ce problème, on se propose d'étudier les premières réactions de la synthèse qui vont permettre d'accéder au composé **A** puis au composé **B**.

- **Partie 1 - Synthèse de A**

Une synthèse du composé **A** est présentée dans le schéma 2 ci-dessous.

Le substrat de départ est l'alcool allylique **D**. Cette molécule est dissoute dans le THF anhydre. On dissout ensuite, dans cette solution, un équivalent d'hydrure de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{H}^-$) qui est une base très forte. Il se forme l'ion **E** représenté ci-dessous.

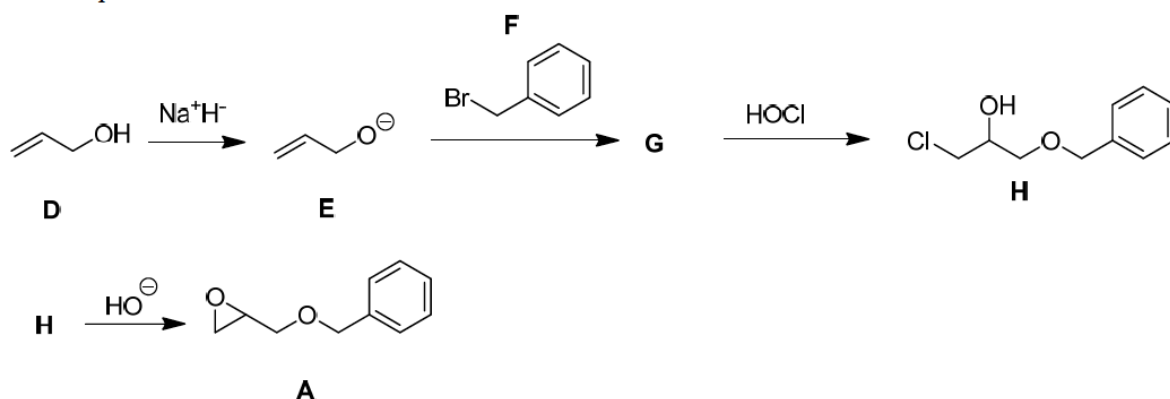


Schéma 2

1. Donner l'équation équilibrée de la réaction qui conduit à **E** à partir de **D**. Quelle est la nature d'une telle réaction ?

Dans la solution de **E** on ajoute progressivement un équivalent de bromure de benzyle **F** représenté ci-dessus. Suite à une réaction de substitution nucléophile on isole un composé **G** de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.

2. Indiquer la structure du composé **G**. Quel groupe caractéristique est ainsi créé ?
3. Quelle est le mécanisme vraisemblable de cette réaction de S_{N} : $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$? Justifier. Écrire ce mécanisme.
4. Le composé **H** est ensuite formé à partir de **G**. À quelle famille de réactions appartient cette transformation ?

Le composé **A** est enfin obtenu à partir de **H**.

5. Proposer un mécanisme en deux étapes pour la formation de **A**. On indique que la première étape est une réaction acido-basique.
6. L'alcool allylique **D** utilisé comme produit de départ, peut être synthétisé, en plusieurs étapes, à partir du chlorure de vinyle $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$. Proposer une synthèse du composé **D**, en plusieurs étapes, à partir du chlorure de vinyle. On ne demande pas de mécanisme réactionnel mais simplement de préciser les réactifs et les conditions réactionnelles sur les flèches des équations bilans.

• **Partie 2 - Synthèse de B à partir du stéréo-isomère (S) du composé A**

L'addition du bromure d'isopropénylmagnésium sur l'époxy alcool protégé **A** conduit au composé **I** qui est ensuite alkylé par l'acide 2-bromoacétique en présence d'hydrure de sodium $\text{Na}^+ \text{H}^-$ pour former le composé **J** ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$) après neutralisation. Le traitement de **J** par la (*S*)-benzyl-1,3-oxazolidin-2-one, dans des conditions qui ne seront pas précisées, fournit le produit **B** (Schéma 3).

Données : dans les schémas ci-dessous, Bn représente le groupe benzyle $-CH_2-Ph$; le THF et le DMF sont des solvants. On rappelle enfin que l'ion H^- est une base très forte.

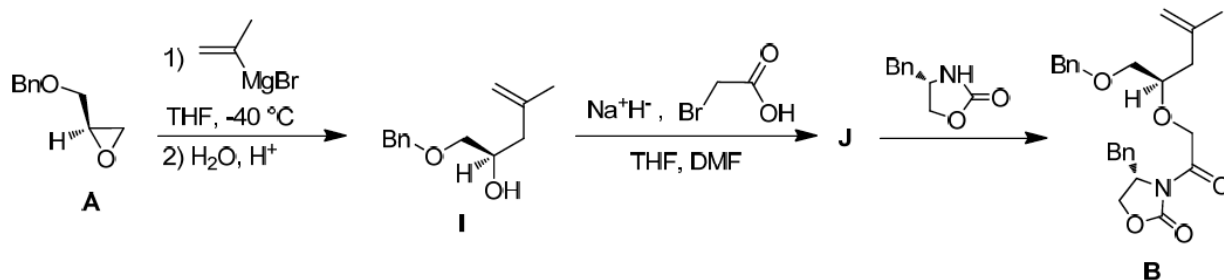
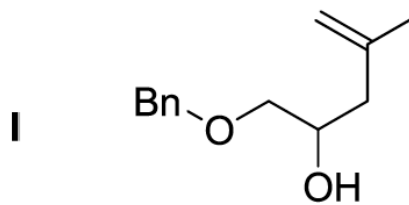


Schéma 3

- Après avoir déterminé les sites électrophile de l'époxyde **A**, proposer un mécanisme complet pour la formation du composé **I** à partir de **A** par cette voie de synthèse. Justifier la régiosélectivité de cette réaction.
 - Représenter le composé **J**. Proposer des mécanismes pour les réactions conduisant à la formation du composé **J** à partir de **I**. Préciser à chaque fois la nature des réactions mises en jeu. Pourquoi faut-il absolument utiliser deux équivalents d'hydruide de sodium pour cette étape ?
 - À la fin de la synthèse, le composé **B** est recristallisé : expliquer le but et décrire succinctement le procédé expérimental.
- Partie 3 – Deuxième synthèse du composé I – analyse d'un protocole opératoire**

Dans cette partie, on décrit une méthode expérimentale qui a permis de synthétiser le composé **I**, dont la structure est rappelée ci-contre, par une deuxième voie de synthèse



Dans une ampoule de coulée, on introduit 10,5 g de benzyloxybromométhane $BnO-CH_2-Br$ ($M = 201 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 40 mL d'éther anhydre (éthoxyéthane). On verse cette solution goutte à goutte dans un ballon tricol, contenant 1,9 g de magnésium ($M = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et quelques cristaux de diiode. Le ballon, placé sous agitation magnétique, est surmonté d'un réfrigérant prolongé d'une garde à chlorure de calcium.

Une réaction se produit, qui se manifeste par un dégagement de chaleur et la couleur brune du mélange dans le ballon.

L'addition terminée, on chauffe à reflux pendant 25 minutes.

- Écrire le bilan de la réaction. Indiquer la structure du composé **K** formé.
- Justifier le choix du solvant. Pourquoi doit-il être anhydre? Comment parvient-on, en pratique, à débarrasser l'éther de toute trace d'eau ?
- Quel est le rôle de la garde à chlorure de calcium? Pourquoi faut-il un réfrigérant ? Pourquoi la solution de l'ampoule de coulée est-elle ajoutée goutte à goutte ?
- Calculer et discuter des quantités de matière utilisées.

On refroidit, puis on ajoute goutte à goutte dans le tricol une solution de 5,26 g d'un composé **L** ($M = 84,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 10 mL d'éther anhydre. Après hydrolyse acide par une solution aqueuse de chlorure

d'ammonium, les phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite par deux fois 20 mL d'éther. Les phases organiques réunies sont lavées par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % avant d'être séchées sur un sel anhydre hygroscopiques. Après élimination du solvant, on obtient 5,60 g du composé **I** ($M = 206 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sous forme d'un liquide incolore.

14. Donner la structure de l'aldéhyde **L** qu'il faut faire réagir avec le composé **K** pour obtenir le composé **I**.
15. Sur l'**annexe à rendre avec la copie**, attribuer les signaux infrarouge et RMN ^1H au composé **L** déterminé dans la question précédente.
16. Donner le mécanisme de la réaction entre **L** et **K** et celui de l'hydrolyse acide.
17. Quel est l'intérêt de se placer en milieu acide au cours de l'hydrolyse?
18. Représenter dans l'espace les stéréoisomères de configuration de **I** et donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques. *On précisera l'ordre de priorité des substituants.*
19. La réaction entre **K** et l'aldéhyde **L** est-elle stéréosélective? Justifier et en déduire si le composé **I** obtenu possède une activité optique.
20. Le traitement du milieu réactionnel qui permet d'obtenir le composé **I** se décompose en quatre étapes successives. Compléter les cases grises du **tableau en annexe à rendre avec la copie** en renseignant l'objectif de chacune des parties du traitement. On justifiera également les méthodes utilisées pour parvenir à ces objectifs (produits et/ou appareils utilisés).
21. Comment peut-on vérifier la pureté du composé **I** (donner deux méthodes sans détailler) ? Comment peut-on, le cas échéant, le purifier ?
22. Calculer le rendement de toute l'opération (passage du benzyloxybromométhane $\text{BnO-CH}_2\text{-Br}$ à **I**).
23. Expliquer clairement comment la comparaison des spectres infrarouges des composés **L** et **I** permet de confirmer sans ambiguïté que la réaction a bien eu lieu.
24. Proposer une autre rétrosynthèse pour le composé **I** impliquant nécessairement un organomagnésien mixte. On précisera successivement la structure des synthons puis les équivalents synthétiques correspondants.

Données spectrales :

Données RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques δ en ppm :

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 - 1,3	1,6 - 3,5	2,0 - 3,0	3,3 - 3,7	4,5 - 6,0	9,5 - 10,0

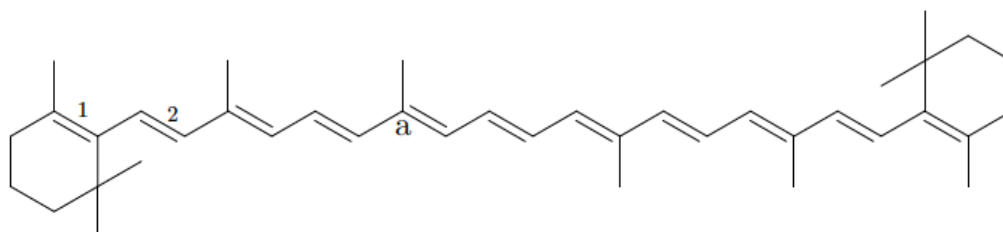
Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ (en cm^{-1}) de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	$\text{CH}_{\text{aldéhyde}}$	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	2 750 – 2 900	1 580 – 1 620	1 710 – 1 750

Problème n°3 : Cinétique de l'oxydation du beta-carotène

Le β -carotène est un terpène qui se trouve dans certains fruits et végétaux comme la carotte, mais aussi dans le poivron, les épinards, les abricots, etc... Le taux record est détenu par la spiruline, une algue verte riche en protéines, qui contient 10 à 15 fois plus de β -carotène que la carotte.

La molécule de β -carotène, de formule $C_{40}H_{56}$ est une chaîne constituée de huit unités isopréniques, avec une série de onze doubles liaisons conjuguées. Elle peut absorber une lumière bleu-indigo et donc apparaitre orange comme dans la carotte.

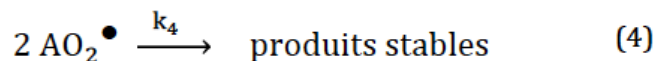
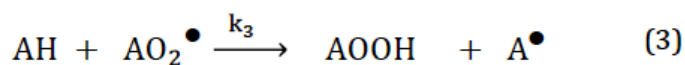
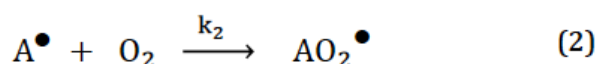
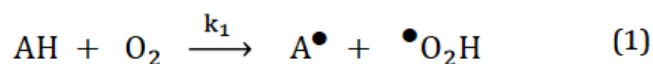


β -carotène

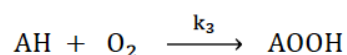
Mécanisme d'oxydation du β -carotène

L'une des propriétés du β -carotène est son pouvoir anti-oxydant. Il est capable de consommer le dioxygène et de prévenir la formation de radicaux libres. L'accumulation des radicaux libres dans le corps est connue pour être une source du vieillissement et peut contribuer à la formation de cancer. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β -carotène par le dioxygène.

L'un des mécanismes proposé est le suivant, AH représente le β -carotène



Le bilan de la réaction peut être modélisé par la réaction :



On considère que la vitesse de la réaction v est la vitesse de formation de AOOH :

$$v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt}$$

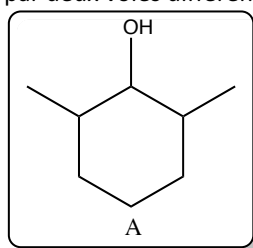
- 1) En quoi consiste l'approximation des états quasi-stationnaires ? En l'appliquant aux intermédiaires radicalaires $\text{A}\cdot$ et $\text{AO}_2\cdot$, déterminer l'expression de la vitesse de la réaction.
- 2) La vitesse déterminée admet-elle un ordre ? Si oui, lequel. Préciser, s'il y a lieu, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.
- 3) La constante de vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des constantes des actes élémentaires. Donner l'expression de k , constante de vitesse de la réaction globale, en fonction de k_1 , k_2 , k_3 et k_4 (toutes les constantes sont).
- 4) En supposant que chaque constante de vitesse suit une loi d'Arrhénius, déterminer l'énergie d'activation molaire de la réaction globale à partir des données du tableau suivant :

	Facteur préexponentiel ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)	Énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
k_1	$8\cdot 10^{13}$	200
k_2	$5\cdot 10^4$	70
k_3	$7\cdot 10^5$	30
k_4	20	20

Problème n°4 : Rétrosynthèse

Partie 1 :

Des élèves de PCSI se voient confier une mission par leur professeur adoré de Chimie : synthétiser le composé **A** suivant à partir d'un organomagnésien mixte par deux voies différentes.



Trouver les deux voies de synthèse possibles et les critiquer.

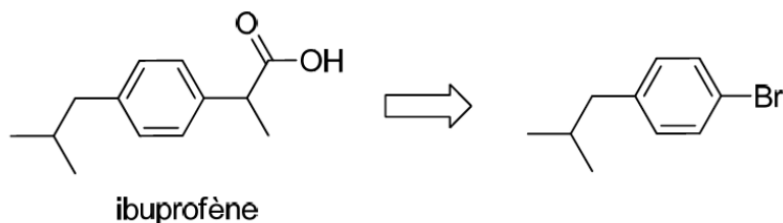
Vous rédigerez :

- d'abord la rétrosynthèse (en indiquant les déconnexions de liaison et/ou les interconversions de fonctions)
- ensuite la voie de synthèse (on ne demande aucun mécanisme mais uniquement les équations précisant les réactifs et les conditions particulières : température, solvant, état physique des réactifs, ...)

Partie 2 :

A partir du composé bromé ci-dessous, proposer une rétrosynthèse (en indiquant les déconnexions de liaison et/ou les interconversions de fonctions) puis une **synthèse** de l'ibuprofène.

(On ne demande aucun mécanisme mais uniquement les équations précisant les réactifs et les conditions particulières : température, solvant, état physique des réactifs, ...)



Donnée : nous verrons un peu plus tard la réaction suivante qui pourra vous être utile...



Problème n°5 : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse basique des esters (d'après Centrale Supélec, PC, 2014)

L'équation bilan de la réaction d'hydrolyse basique des esters est représentée sur la figure 1.

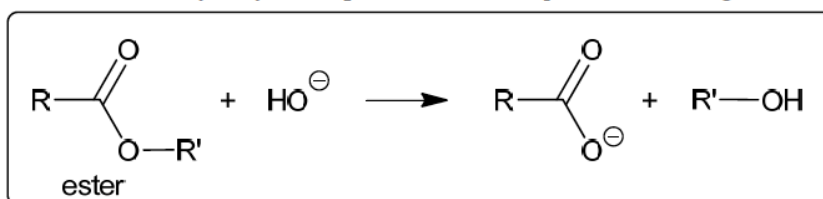


Figure 1

L'élucidation du mécanisme de l'hydrolyse basique des esters a occupé les scientifiques pendant la première moitié du XX^e siècle. Quatre mécanismes (reproduits dans le **document réponse à rendre avec la copie**) ont été proposés pour cette réaction. Deux possibilités de rupture de liaison C-O y sont envisagées : soit au niveau du groupement acyle, voie notée (ac) ci-après, soit au niveau du groupement alkyle, voie notée (al).

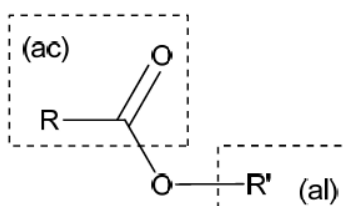


Figure 2

L'objectif de cette partie est d'analyser les résultats expérimentaux qui ont permis à la communauté scientifique de choisir un mécanisme pour rendre compte de cette réaction.

Partie A - Étude des cinq mécanismes proposés

- Pour les mécanismes 1, 2 et 3, attribuer à chaque étape un qualificatif parmi la liste suivante : réaction acido-basique (AB), addition nucléophile (A_N) ou électrophile (A_E), élimination (E), substitution nucléophile (S_N) ou électrophile (S_E) et l'indiquer dans la case correspondante sur le **document réponse à rendre avec la copie**.
- Compléter par des flèches courbes les mécanismes 1, 2 et 3 représentés sur le **document réponse à rendre avec la copie**.
- Compléter, sur le **document réponse à rendre avec la copie**, le plus précisément possible, le diagramme d'énergie potentielle associé au mécanisme 1. Comparer les énergies potentielles d'activation des différentes étapes. Conclure sur l'étape cinétiquement déterminante.
- Parmi les quatre mécanismes proposés, indiquer ceux qui correspondent à une coupure acyle et ceux qui correspondent à une coupure alkyle.

Partie B - Validation expérimentale du mécanisme d'hydrolyse basique des esters

Les résultats de quelques études expérimentales réalisées entre 1900 et 1950 sont rassemblés ci-après.

- *Étude cinétique*

La cinétique de la réaction d'hydrolyse basique des esters a un ordre global égal à 2 (ordres partiels 1 pour l'ester et 1 pour l'ion hydroxyde).

- *Étude stéréochimique*

La saponification de l'ester cyclique de la figure 3 fournit un stéréoisomère unique de configuration *R*.

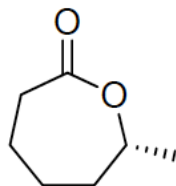


Figure 3

- *Étude par marquage isotopique*

L'hydrolyse basique de l'éthanoate de *n*-pentyle (figure 4) par une solution de soude concentrée à 70 °C est conduite soit avec de l'eau « normale », soit avec de l'eau enrichie en oxygène ^{18}O . Le temps de réaction est identique dans les deux cas. Après purification des produits, leurs densités sont comparées.

Seule la densité de l'acide éthanoïque est augmentée dans le cas d'une utilisation d'eau enrichie en ^{18}O , celle de l'alcool amylique restant inchangée. Pour information, l'oxygène possède deux isotopes stables dont les abondances naturelles sont de l'ordre de 0,20% pour ^{18}O et 99,8% pour ^{16}O .

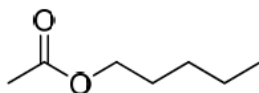


Figure 4

- *Étude d'Ingold*

L'hydrolyse basique menée sur le composé de la figure 5 fournit un alcool unique.

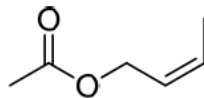


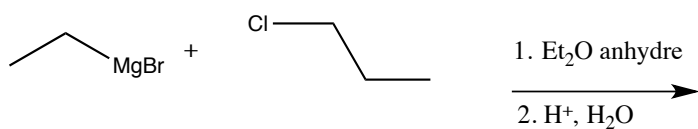
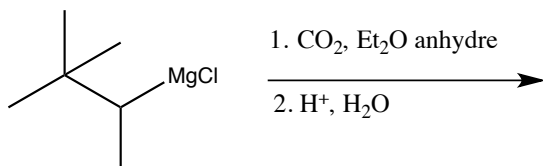
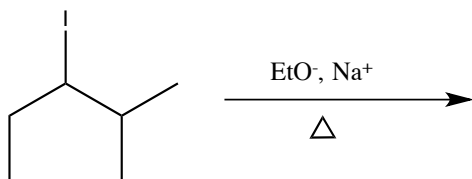
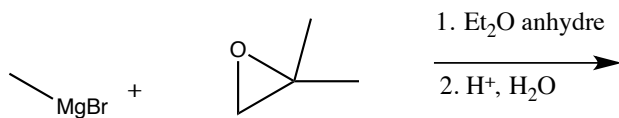
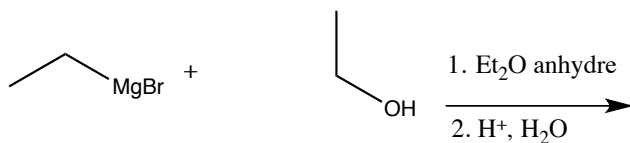
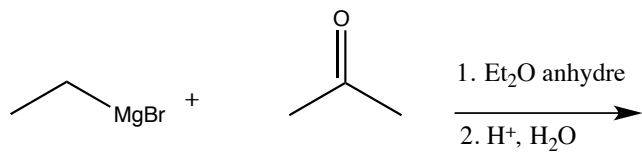
Figure 5

5. Montrer que les résultats de ces études expérimentales permettent d'invalider certains mécanismes proposés. Indiquer une étude invalidant chacun des mécanismes rejetés et rédiger une argumentation succincte.
6. Montrer que seul un mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux précédents. Une justification succincte est attendue.

Nom, prénom :

Annexe 1 à rendre

Bilans à compléter

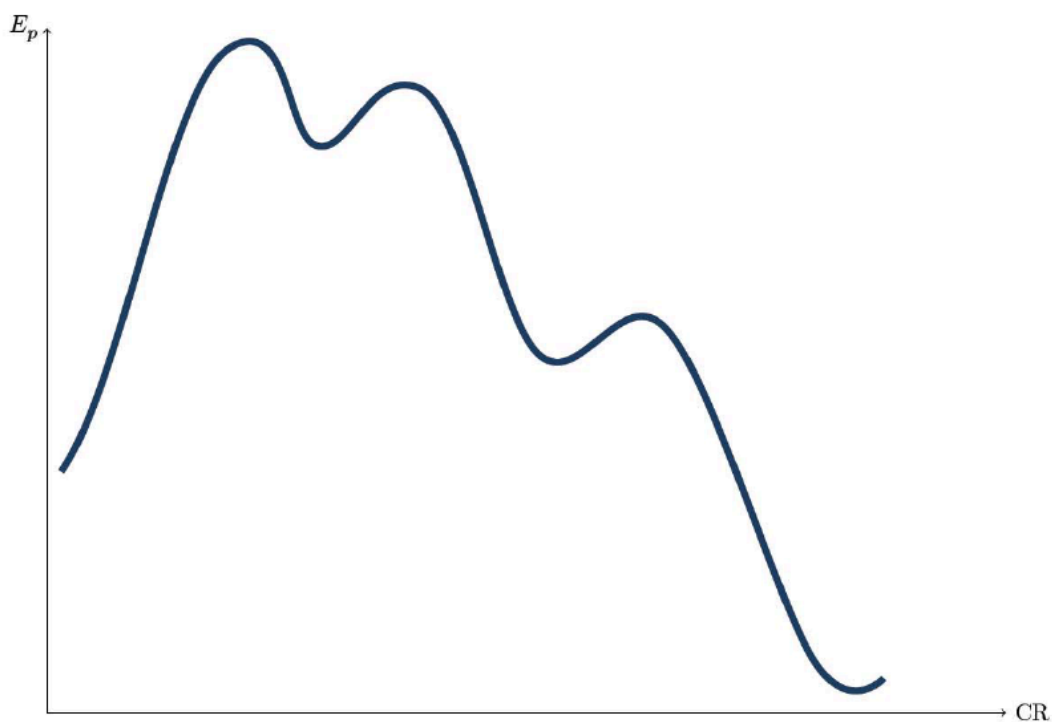
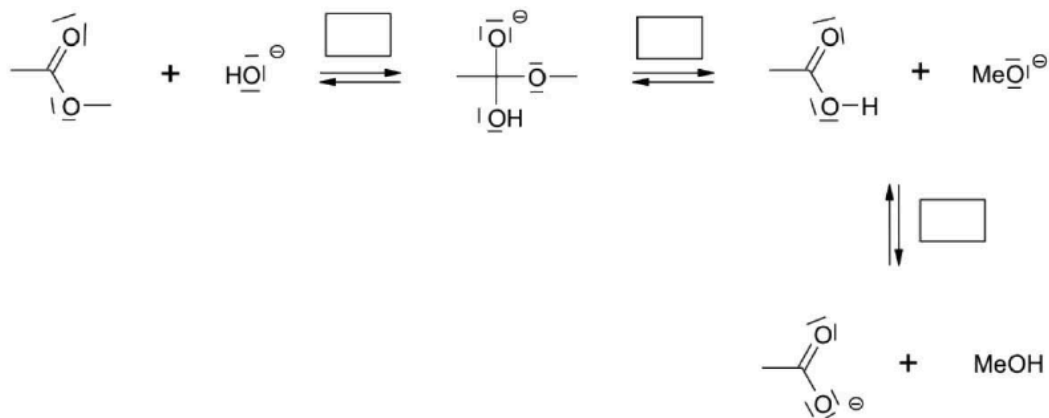


Annexe 2 pour le problème 5 à rendre

Mécanismes postulés pour l'hydrolyse basique de l'éthanoate de méthyle

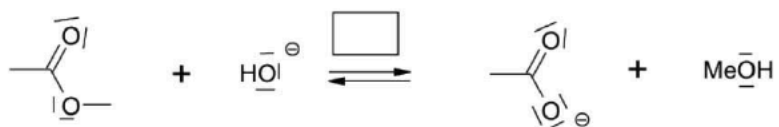
Toutes les étapes de ces mécanismes ont été représentées.

Mécanisme 1

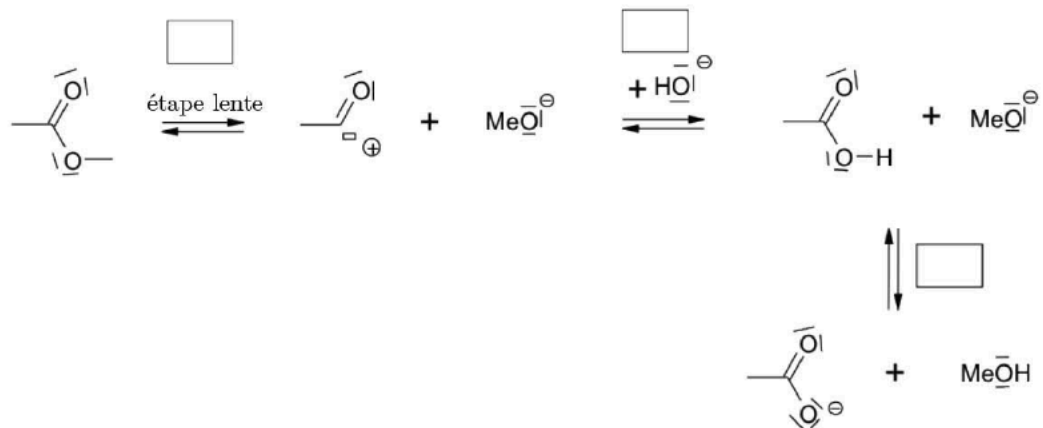


Allure du diagramme d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction pour le mécanisme 1

Mécanisme 2



Mécanisme 3



Mécanisme 4



Nom, prénom :

Annexe 3 pour le problème 2 à rendre

Question 15

Rappeler la structure de **L** que vous avez déterminée dans l'encadré ci-dessous, puis **compléter les cases grisées**

• **Infrarouge :**

Bandes observées sur le spectre	Attribution
Bande moyenne à 2820 cm^{-1}	
Bande forte à 1735 cm^{-1}	
Bande moyenne à 1600 cm^{-1}	

• **RMN ^1H :**

Déplacement chimique δ /ppm	Intégration (nombre de H)	Multiplicité	Attribution
9,71	1H	triplet	
5,25	1H	singulet large	
5,14	1H	singulet large	
3,07	2H	doublet	
1,82	3H	singulet	

Question 20

Compléter les cases grisées
(l'exemple de l'extraction est donné)

Protocole	But	Méthode/ Produits / Appareils
Extraction	récupérer l'infime partie de composé organique susceptible d'être encore présent dans la phase aqueuse	L' extraction multiple avec 2 portions de solvant de volume 20 mL est plus efficace qu'une seule extraction simple avec un volume de solvant 50 mL.
Lavage		
Séchage		
Évaporer		