



DS Chimie 6 option SI



Durée : 2h

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.
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.

HEY LADIES



TAKE MY NUMBER

6.0221415 × 10²³ | 6.0221415 × 10²³ | 6.0221415 × 10²³ | 6.0221415 × 10²³ | 6.0221415 × 10²³ | 6.0221415 × 10²³

Données communes à tous les exercices :

- En solution aqueuse à 298 K, on prendra : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$
- Pression standard : $P^0 = 1,00.10^5 \text{ Pa}$

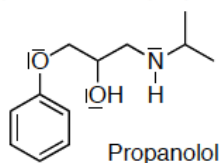
Problème 1 : Chimie organique

Les 2 parties sont indépendantes.

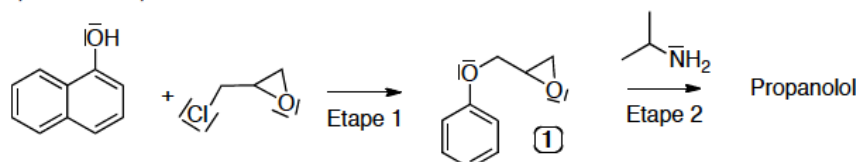
Dans cet exercice, nous nous proposons d'étudier des réactions de substitution et d'élimination à travers la synthèse de deux médicaments.

I. Synthèse du propranolol

Le Tenormine est un médicament bêta-bloquant commercialisé par Zeneca. Il a pour rôle de diminuer la pression sanguine afin d'éviter l'hypertension. Son principe actif est le propranolol.



La synthèse du propranolol est présentée ci-dessous :

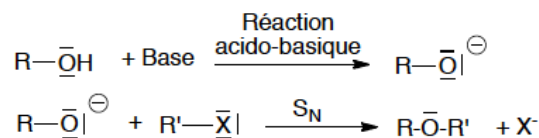


Note : on note Ph- le groupe phényle

Etude de l'étape 1

Dans l'étape 1, une fonction étheroxyde R-O-R' est créée grâce à une substitution nucléophile connue sous le nom de « synthèse de Williamson ». Le schéma général de la synthèse de Williamson est le suivant : un alcool est mis en présence d'une base pour former un alcoolate. Cet alcoolate est ensuite utilisé pour effectuer une substitution nucléophile sur un dérivé halogéné.

Schéma général de la synthèse de Williamson :



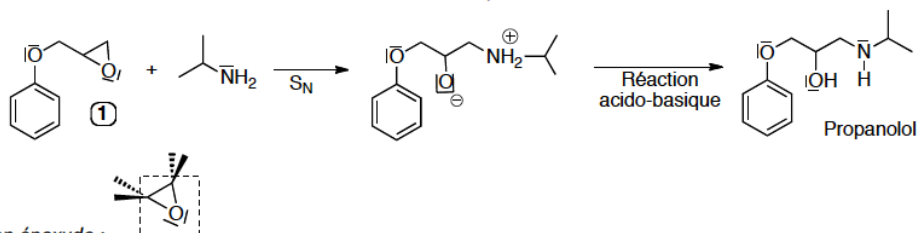
- 1) Quel est le but de la réaction acido-basique ?
- 2) Quel est le mécanisme de S_N a priori suivi dans l'étape 1 de la synthèse du propranolol ? Justifier.

On réalise une synthèse de Williamson sur la molécule **D** : le 1-bromo-1-phényléthane de configuration absolue *R*. Le nucléophile utilisé est l'ion phénolate C₆H₅-O⁻ (noté PhO⁻), obtenu par réaction acido-basique à partir du phénol. L'ordre de la réaction par rapport à l'ion phénolate est nul et le temps de demi-réaction est indépendant des concentrations initiales.

- 3) Représenter **D** en convention de Cram.
- 4) Quel est le mécanisme en accord avec les observations expérimentales ? Justifier.
- 5) Ecrire le mécanisme de la réaction de **D** avec l'ion phénolate en faisant apparaître la stéréochimie du (des) produit(s) obtenu(s). Si plusieurs produits sont obtenus, préciser les proportions de chacun en justifiant.
- 6) Donner l'expression de [D] au cours du temps. On notera *k* la constante de vitesse de la réaction, et [D]₀ la concentration initiale de **D**.
- 7) L'étude cinétique réalisée dans les conditions initiales suivantes : solvant polaire, concentration initiale de **D** : 0,100 mol.L⁻¹, concentration initiale de l'ion phénolate : 0,200 mol.L⁻¹, montre qu'au bout de 100 minutes la concentration de **D** est de 0,050 mol.L⁻¹. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
- 8) *Facultative* : Sachant que l'angle de déviation du plan de polarisation de la lumière pour la solution initiale est α₀ = 17°, quelle est la valeur de cet angle au bout de 100 minutes ? Combien vaudra-t-il quand **D** aura totalement réagi ?
- 9) Comment sera modifiée la constante de vitesse si **D** est remplacé par le 1-iodo-1-phényléthane ?

Etude de l'étape 2

L'étape 2 de la synthèse du propanolol est constituée par une substitution nucléophile bimoléculaire sur la fonction époxyde de l'intermédiaire **1** suivie d'une réaction acido-basique intramoléculaire :

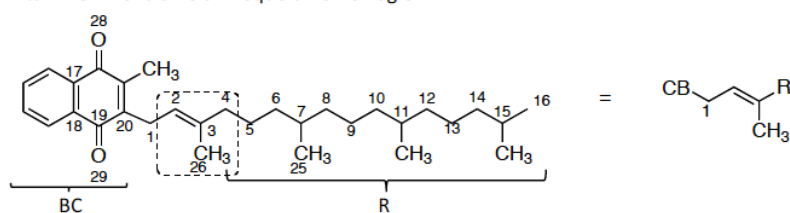


Fonction époxyde :

- 10) Quelles sont les caractéristiques stéréochimiques du mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire ? Les illustrer à partir de l'exemple de la substitution nucléophile bimoléculaire du (R)-2-bromobutane par les ions hydroxydes.
- 11) Ecrire le mécanisme de la substitution nucléophile qui a lieu sur l'intermédiaire **1**.
- 12) Combien y'a-t-il de site électrophile sur la fonction époxyde de l'intermédiaire **1** ? Justifier la régiosélectivité observée pour cette réaction.

II. Phytoménadione ou Vitamine K1

La vitamine K1, ou phytoménadione est un agent nécessaire au bon fonctionnement de la coagulation : une carence en vitamine K1 entraîne un risque d'hémorragie.



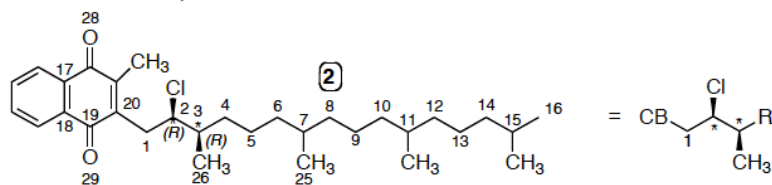
Vitamine K1.

On notera le bicyclic BC et la chaîne à 13 carbones R afin de simplifier l'écriture de la molécule.

On s'intéresse ici à la formation de la double liaison C₂-C₃ signalée ci-dessus par un rectangle pointillé.

- 13) Quel est le stéréodescripteur de cette double liaison ? Justifier.

La vitamine K1 peut être obtenue à partir de la molécule **2** suivante :

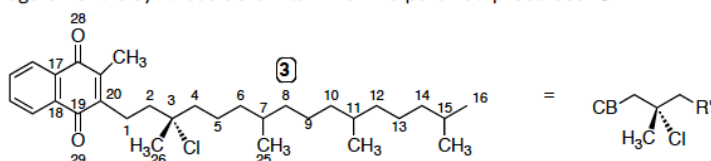


La molécule **2** est pour cela mise en présence d'une solution d'éthanolate de sodium (Na⁺, H₃C₂O⁻) et le milieu réactionnel est chauffé.

- 14) Déterminer le stéréodescripteur du carbone asymétrique 2.

Le carbone 3 est de stéréodescripteur R.

- 15) Quelle réaction permet d'obtenir la vitamine K1 à partir de **2** ? Quel est le nom du mécanisme suivi ?
- 16) Donner le mécanisme de la formation de la vitamine K1 à partir de **2** (on utilisera la notation simplifiée de la molécule, et on veillera à bien détailler le déroulement stéréochimique).
- 17) Aurait-on pu utiliser le stéréoisomère (2S, 3R) de la molécule **2** pour obtenir la vitamine K₁ ? Quelle propriété de la réaction effectuée est illustrée ici ?
- 18) Quels sont les différents produits qui peuvent être obtenus lors de cette réaction ? Lequel est majoritaire et pourquoi ? Quel type de sélectivité est illustré ici ? Le précurseur **2** vous semble-t-il adapté à la synthèse de la vitamine B1 ?
- 19) On observe des traces d'un produit secondaire chiral possédant un oxygène et deux carbones de plus que la vitamine K1. Quel est ce produit ? Comment diminuer la présence de ce sous-produit ?
- 20) On envisage également la synthèse de la vitamine K1 à partir du précurseur **3** :



Ce précurseur vous semble-t-il plus ou moins bien adapté que le précurseur **2** ?

Problème n°2 : L'aluminium comme source d'énergie

Depuis quelques années, les piles aluminium/air sont des sources d'énergie à l'étude pour la propulsion des véhicules électriques.

Cette technologie repose sur l'association en série de plusieurs dizaines de cellules. Chaque cellule peut être décrite de façon simplifiée comme la pile suivante :

- Demi-pile (1) contenant de l'aluminium métallique $\text{Al}_{(s)}$ au contact d'une solution de soude concentrée
- Demi-pile (2) contenant du platine $\text{Pt}_{(s)}$ au contact du dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ apporté en continu par circulation d'air ambiant et de la même solution de soude concentrée.

1. Ecrire la relation de Nernst associée au couple $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$ à une température T quelconque.
2. Que devient cette relation à 25 °C ? Donner l'expression numérique du potentiel $E_{(1)}$ du couple rédox de la demi-pile (1) en volt, en fonction du pH de la solution de soude. *on rappelle $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right)$*
3. Sachant que la demi-pile (2) met en jeu le couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, toujours supposé à 25°C, donner l'expression numérique du potentiel $E_{(2)}$ du couple rédox de la demi-pile (2) en fonction du pH de la solution de soude. L'air ambiant sera supposé à la pression de 1,0 bar. On rappelle que la composition de l'air est d'environ 20% de $\text{O}_{2(g)}$ et 80% de $\text{N}_{2(g)}$.
4. Déterminer le pôle positif et le pôle négatif de la pile. Montrer que la force électromotrice, ΔE , de la pile est indépendante du pH de la solution de soude. Quelle est sa valeur ?
5. Écrire les équations des réactions électrochimiques qui ont effectivement lieu (en milieu basique) à chaque électrode ainsi que l'équation-bilan de la réaction se produisant dans la pile lorsqu'elle débite. Etablir, en la démontrant, à 25 °C, l'expression de la constante d'équilibre K associée à l'équation de réaction. Faire l'application numérique. Commenter.
6. Définir les termes anode et cathode. Identifier ces électrodes dans le cas de la pile étudiée.
7. Le compartiment (1) contient initialement 25,0 g d'aluminium : calculer l'avancement maximal de la réaction. Quelle quantité d'électricité (en coulomb) cette pile peut-elle au maximum débiter ?

DONNEES :

- Masses molaires moléculaires : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Potentiels standard à 25°C par rapport à l'ESH :

$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Al}_{(s)} : E^\circ_1 = -1,46 \text{ V}$; $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)} : E^\circ_2 = 1,23 \text{ V}$