

Concours Centrale - Supélec 2003

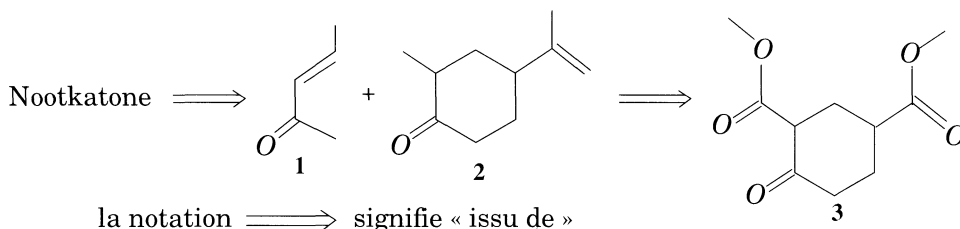
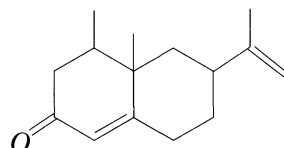
Épreuve : CHIMIE

Filière PC

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.

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*.

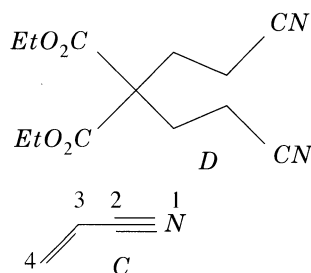
I.A.3) Obtention de la pent-3-én-2-one

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 propanedioate 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*.

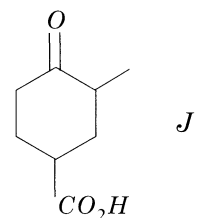
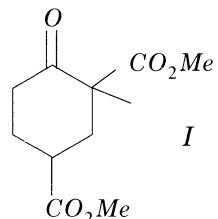
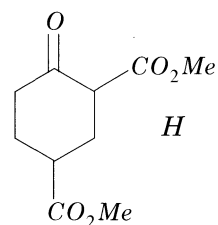
a) Donner un exemple de base utilisable pour cette réaction en justifiant soigneusement la réponse.

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?

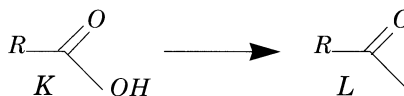


b) Proposer une structure pour K .

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 :



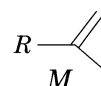
Alors que l'iodure de méthyllithium ne permet pas de réaliser cette transformation,

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).

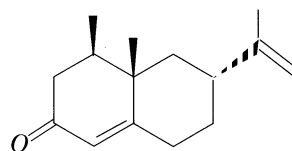
I.D - Obtention de la Nootkatone : annellation de Robinson

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.

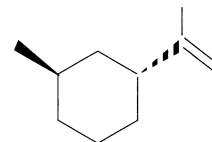
I.E.2) Le seul stéréoisomère possédant les propriétés odorantes est le suivant :



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 mL de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration égale à $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; équivalence observée à $V = 13,7 \text{ mL}$.

- a) Rappeler le protocole expérimental de la détermination d'une concentration par spectrophotométrie.
- b) Comment repère-t-on l'équivalence dans le titrage de la phase aqueuse ?
- c) À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{2.c.\infty}^{0.org}$.

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 : $I_2(aq) + I^- = I_3^-$ de constante d'équilibre $K^\circ = 4,6 \times 10^2$ à $25^\circ C$.

- a) Exprimer la solubilité du diiode. Justifier l'augmentation de solubilité.
- b) 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 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- a) Identifier, dans le graphe donné dans l'annexe à rendre avec la copie, chacune des espèces repérées par les lettres A, B, \dots, F .
- b) Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces D et F .
- c) 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.
- d) 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 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 Na_2S à titrer (de concentration approximative $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). 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 $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. 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 $25^\circ C$:

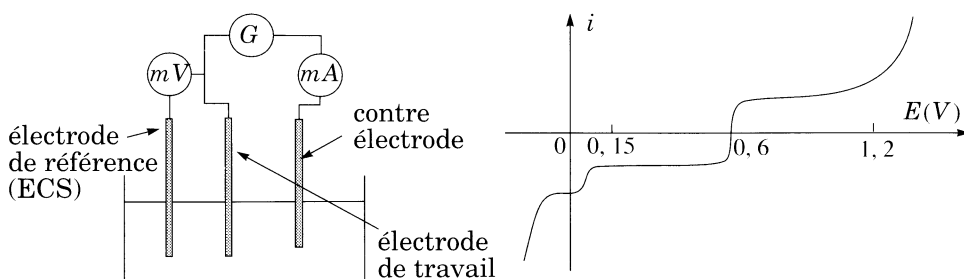
H^+/H_2 : 0 ; Sn^{4+}/Sn^{2+} : 0,15 (en milieu HCl) ; I_2aq/I^- : 0,62 ; O_2/H_2O : 1,23

Dans cette question, pour l'iode au nombre d'oxydation zéro, on ne tiendra compte que de l'espèce I_2 et pas du tout de l'espèce I_3^- .

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-potential 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 suivi 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 suivi 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 •••

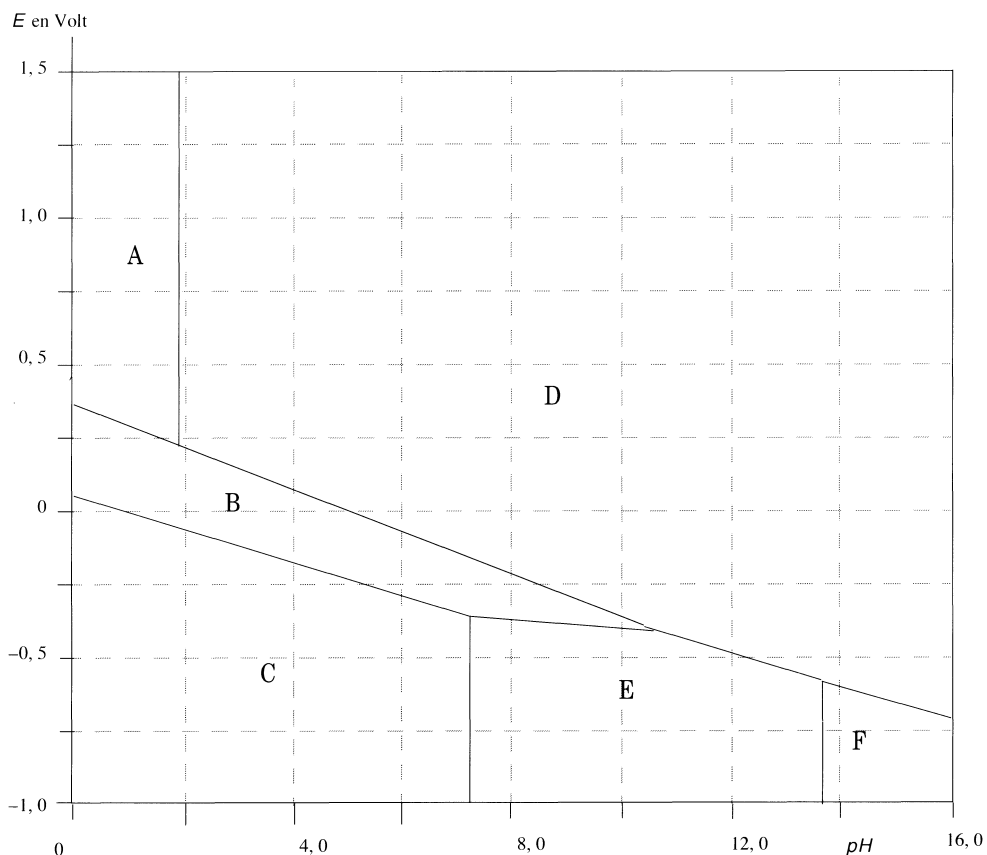


Tableau des déplacements chimiques moyens (en ppm)

