

Toutes les réponses doivent être justifiées. Toutes les parties sont indépendantes.

PREMIERE PARTIE : REACTION DE DIELS-ALDER

L'aigialomycine D (Figure 1), un macrolide résorcinolique à 14 chaînons, a été isolé à partir du champignon de mangrove *Aigialus parvus*. Ce composé fait partie d'une famille de produits naturels qui possèdent une structure de macrolide à 14 chaînons fusionnée à une unité benzénoïde. Les macrolides résorcinoliques présentent un fort potentiel thérapeutique. Par exemple, il a été montré que l'aigialomycine D possédait une très forte activité antipaludique (IC_{50} : 6,6 $\mu\text{g/mL}$ contre *Plasmodium falciparum*) ainsi qu'une cytotoxicité importante contre le carcinome épidermoïde humain (IC_{50} : 3,0 $\mu\text{g/mL}$ contre les cellules KB).

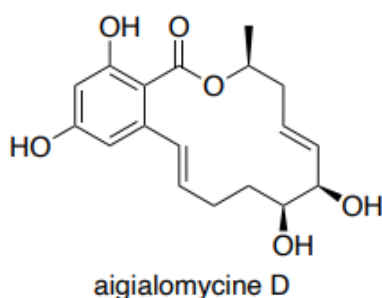


Figure 1. Structure de l'aigialomycine D

On s'intéresse à une étape de la synthèse de l'aigialomycine D. Cette étape consiste en une réaction de Diels-Alder entre la triple liaison carbone-carbone du composé **12** avec le diène **15** (figure 2). Le produit intermédiaire formé **16** (non isolé) subit, dans les mêmes conditions, une réaction de rétro Diels-Alder pour conduire au composé **17** où les groupements triméthylsilyles (TMS) ont été ôtés lors du traitement de la réaction.

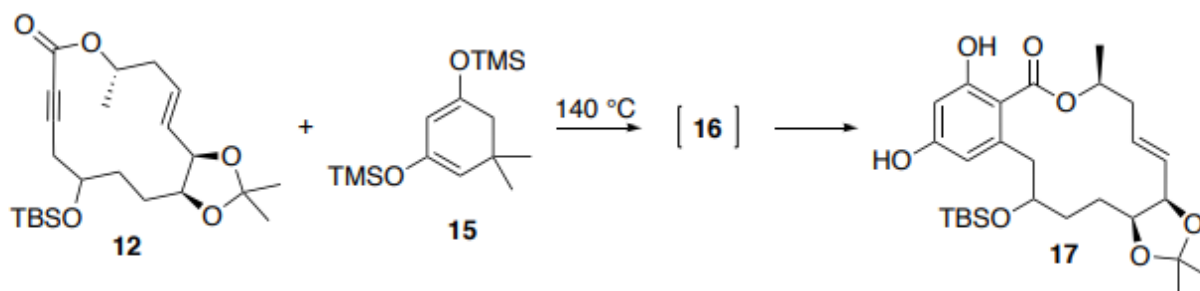


Figure 2. Formation du composé **17** via des réactions de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder

1. Donner sur l'exemple de l'éthène et du butadiène le mécanisme de la réaction de Diels-Alder ainsi que le produit formé.
2. Énoncer la règle d'Alder.
3. La réaction de Diels-Alder est diastéréospécifique par rapport au diène. Expliquer sur un ou plusieurs exemples de votre choix ce que cela signifie.
4. Donner la structure du composé intermédiaire **16** formé et justifier la régiosélectivité à l'aide des données du Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des orbitales frontalières de molécules modèles des réactifs **12** et **15**.

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (-10,7 eV)	0,50	-0,05	-0,63	-0,49	0,30	0,10	-0,09
BV (0,1 eV)	0,38	-0,55	-0,22	0,66	-0,19	0,16	-0,06

Orbitale	Coefficient sur l'atome n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
HO (-8,1 eV)	-0,23	0,43	0,39	-0,33	-0,59	0,17	-0,18	0,24
BV (0,6 eV)	0,16	-0,62	0,33	0,37	-0,55	-0,09	0,16	0,14

5. Donner la structure du composé organique, possédant quatre atomes de carbone, formé lors de la réaction de rétro Diels-Alder.

DEUXIEME PARTIE : LIAISON HYDROGENE ET LIAISON HALOGENE

Les caractéristiques et le rôle de la liaison hydrogène sont connus depuis fort longtemps : influence sur les structures (glace, matériaux polymères, protéines...), sur les propriétés physiques (changements d'état, conductivité...), sur la réactivité chimique, notamment dans le vivant.

La liaison halogène est une interaction très analogue à la liaison hydrogène et observée dans des assemblages présentant des motifs du type C–X...B, où l'atome d'halogène X qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène ou avec une base de Lewis B. L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. Cet effet, appelé « *polar flattening* », induit un rayon atomique effectif plus petit le long de l'axe de la liaison C–X que dans le plan perpendiculaire à cette direction. Un article récent de Marc Fourmigué sur la liaison halogène, publié dans *L'actualité chimique* comporte une représentation de cet aplatissement polaire reproduite en figure 3, des données expérimentales, une modélisation et diverses applications de cette liaison.

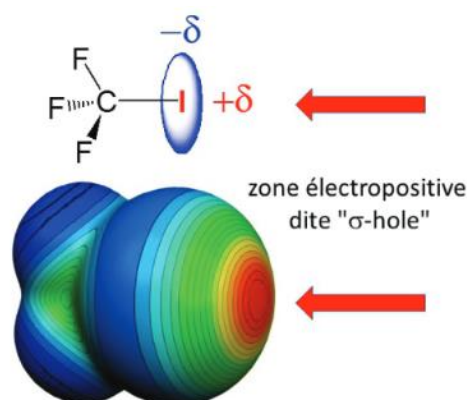


Figure 3. Représentation de la zone électropositive autour d'un atome d'iode

La définition de la liaison halogène adoptée par l'UIPAC est la suivante : « A halogen bond occurs when there is evidence of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity. »

La liaison halogène est aussi efficace que la liaison hydrogène dans la formation des assemblages moléculaires, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire. Par ailleurs, la taille, la polarisabilité et le caractère lipophile des atomes d'halogène ouvrent des développements non rencontrés dans des assemblages à liaison hydrogène.

Ce sujet propose l'étude des principales caractéristiques de la liaison halogène, par comparaison avec la liaison hydrogène, et de leurs applications dans différents domaines.

Différentes données et formules topologiques de composés organiques sont fournies en fin d'exercice.

A. Atomes d'halogène et ions halogénure

6. Écrire la configuration électronique de valence de l'atome de fluor dans son état fondamental.
7. Indiquer la position de la famille des halogènes dans la classification périodique en précisant le numéro de leur colonne. Justifier la structure des ions halogénure.
8. Justifier qualitativement l'évolution du rayon de Van der Waals des halogènes et de la polarisabilité des ions halogénure.

B. Caractéristiques structurales de la liaison halogène

Le premier exemple de la synthèse d'un assemblage à liaison halogène remonte au début du XIXe siècle quand Jean-Jacques Colin, travaillant dans le laboratoire de Joseph Louis Gay-Lussac à Paris, observe la formation d'un assemblage formé à partir d'ammoniac et de diiode. Il faudra cependant attendre un siècle et les travaux de Robert Mulliken pour avoir une compréhension de l'origine de l'interaction entre ces deux entités.

Les caractéristiques structurales majeures d'une liaison halogène s'observent dans les figures 4 et 5 ; les distances sont déduites des structures cristallines.

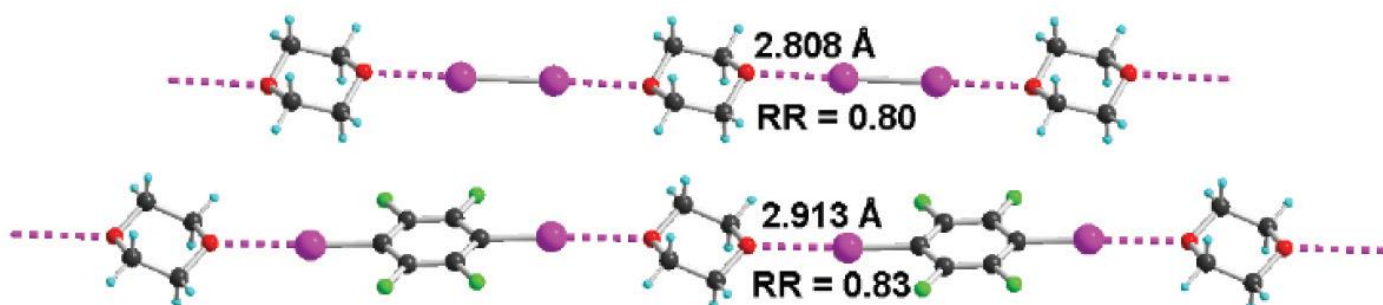


Figure 4. Exemples d'association par liaison halogène, à l'état solide cristallin, entre le dioxane comme accepteur ditopique de liaison halogène et (en haut) le diiode, (en bas) le para-diiodotétrafluorobenzène (PIFB)

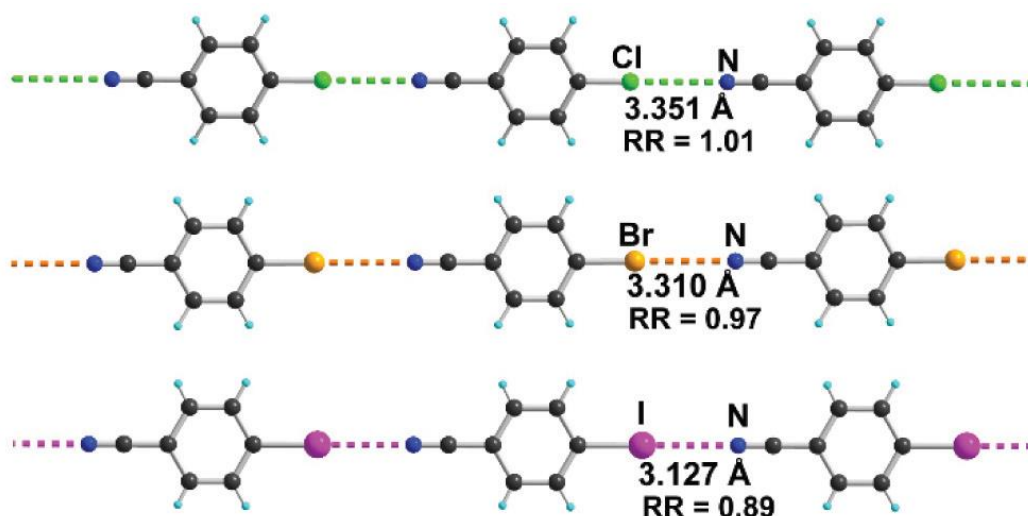


Figure 5. Évolution de la liaison halogène et du rapport de réduction dans les para-halobenzonitriles cristallisés

La directionnalité de la liaison halogène est analogue à celle de la liaison hydrogène, quoique plus marquée. Un rapprochement des atomes X et Y engagés dans la liaison halogène est aussi observé, ce qui se traduit par une distance $d_{X...Y}$ plus faible que la somme des rayons de Van der Waals ($r_X + r_Y$). Ceci est quantifié par le rapport de réduction noté RR et défini par le quotient : $RR = \frac{d_{X...Y}}{r_X + r_Y}$

Ce rapport permet des comparaisons entre assemblages impliquant des atomes différents.

9. Justifier le caractère d'accepteur de liaison halogène de la molécule d'ammoniac.
10. Le dioxane est qualifié d'accepteur ditopique de liaison halogène. Proposer une définition du qualificatif « ditopique » attribué à cette entité.
11. Préciser l'agencement géométrique des atomes participant à une liaison halogène. Comparer le pouvoir donneur des différents atomes d'halogène et proposer une interprétation en termes de polarité et/ou de polarisabilité.

C. Aspects énergétiques des liaisons hydrogène et halogène

Le tableau 2 regroupe l'énergie d'interaction, notée E_x , entre deux molécules associées sous forme dimère par liaison halogène.

Molécule	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₂ FCl	CH ₂ FBr
E_x (kJ.mol ⁻¹)	1,03	2,48	2,16	3,13

Tableau 2. Énergie d'interaction entre dimères associés par liaison halogène

12. Représenter un de ces dimères. Indiquer si les valeurs des énergies d'interaction sont conformes aux précédentes observations expérimentales sur les liaisons halogène. Proposer une interprétation pour rendre compte du rôle du fluor.

D. Liaison halogène à caractère covalent

La formation d'une liaison halogène peut prendre un caractère covalent ; ceci est illustré par l'exemple de l'anion triiodure I₃⁻ dont on peut modéliser la formation par l'établissement d'une liaison halogène entre une molécule de diiode et un anion iodure.

Les orbitales frontalières de l'anion triiodure peuvent être modélisées à partir de l'interaction entre des orbitales de fragment : une orbitale p du fragment de l'anion iodure et des orbitales σ et σ^* du fragment I₂ étiré. L'article de *L'actualité chimique* propose le schéma reproduit en figure 6 pour rendre compte de cette interaction.

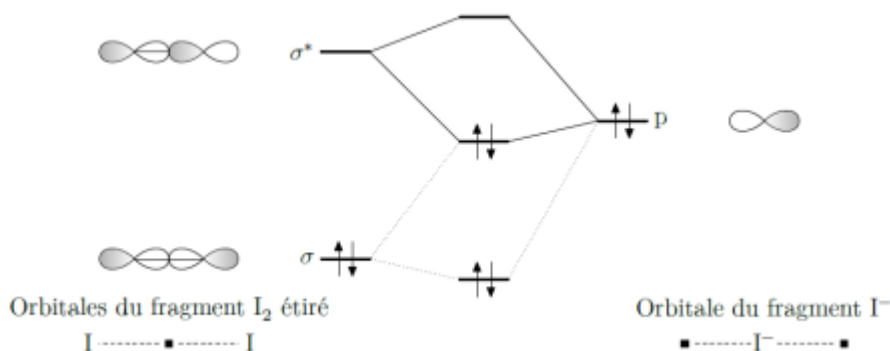


Figure 6. Interaction entre les orbitales de fragment considérées pour l'anion triiodure

La figure 7 produite à l'aide d'OrbiMol précise les orbitales frontalières pour l'anion triiodure.



Figure 7. Orbitales frontalières de l'anion triiodure

13. Représenter le schéma de Lewis de l'anion triiodure I_3^- . Proposer une interprétation à la structure linéaire de l'anion triiodure.
14. Effectuer une analyse critique des résultats obtenus pour la modélisation et présentés dans les deux sources d'informations. On pourra notamment discuter :

- de la nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ;
- du caractère « σ » de ces orbitales ;
- du diagramme d'interaction entre l'OA p de l'ion iodure et les orbitales σ et σ^* de la molécule de diiode ;
- de la cohérence entre l'article de *L'actualité chimique* et le site OrbiMol.

15. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'allongement de la distance entre deux atomes d'iode lorsqu'on passe de la molécule de diiode (267 pm) à l'ion triiodure (293 pm).

Rayon de Van der Waals

Atome	O	F	Cl	Br	I
r_X (pm)	152	155	180	190	198

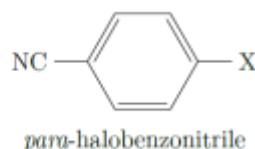
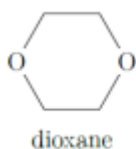
Polarisabilité des ions halogénure

Ion halogénure	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Polarisabilité α ($10^{-30}m^3$)	13	46	60	89

Rayon ionique

Ion	Ammonium	Chlorure	Fluorure
Rayon ionique (pm)	148	181	136

Formules topologiques de quelques composés organiques



TROISIEME PARTIE : ÉTUDE DE LA REACTION ENTRE LE MONOXYDE D'AZOTE NO ET LE DIOXYDE D'AZOTE NO₂

Les oxydes d'azote NO et NO₂ sont généralement regroupés sous le terme NO_x. Ces gaz sont notamment à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV (ultraviolet). Il se forme alors des nuages de pollution au-dessus des grandes villes. Lorsque les deux oxydes d'azote NO et NO₂ sont présents à l'état gazeux, il peut se former une liaison entre les deux molécules pour former le trioxyde d'azote N₂O₃ selon l'équilibre : $NO(g) + NO_2(g) = N_2O_3(g)$. Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO₂, il existe quatre possibilités. Ces quatre assemblages sont indiqués sur la figure 8 ci-dessous. La liaison formée est représentée en gras.

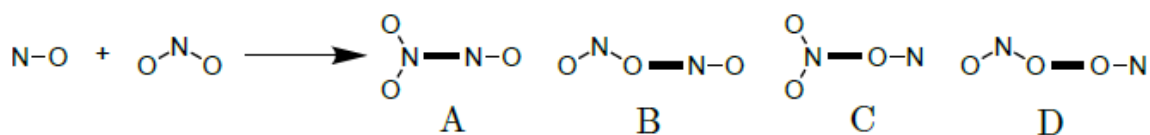


Figure 8. Différents assemblages possibles lors de la formation d'une liaison entre NO et NO₂

16. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la figure ci-dessus.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, on utilise la théorie des orbitales moléculaires. Le diagramme d'OM du dioxyde d'azote NO₂ est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O₂ et le fragment N. Le diagramme résultant est donné sur la figure 9.

17. Préciser l'allure des orbitales du fragment O₂ et des orbitales du fragment N.
 18. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.
 19. Après avoir rappelé les règles d'interactions des orbitales, en déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

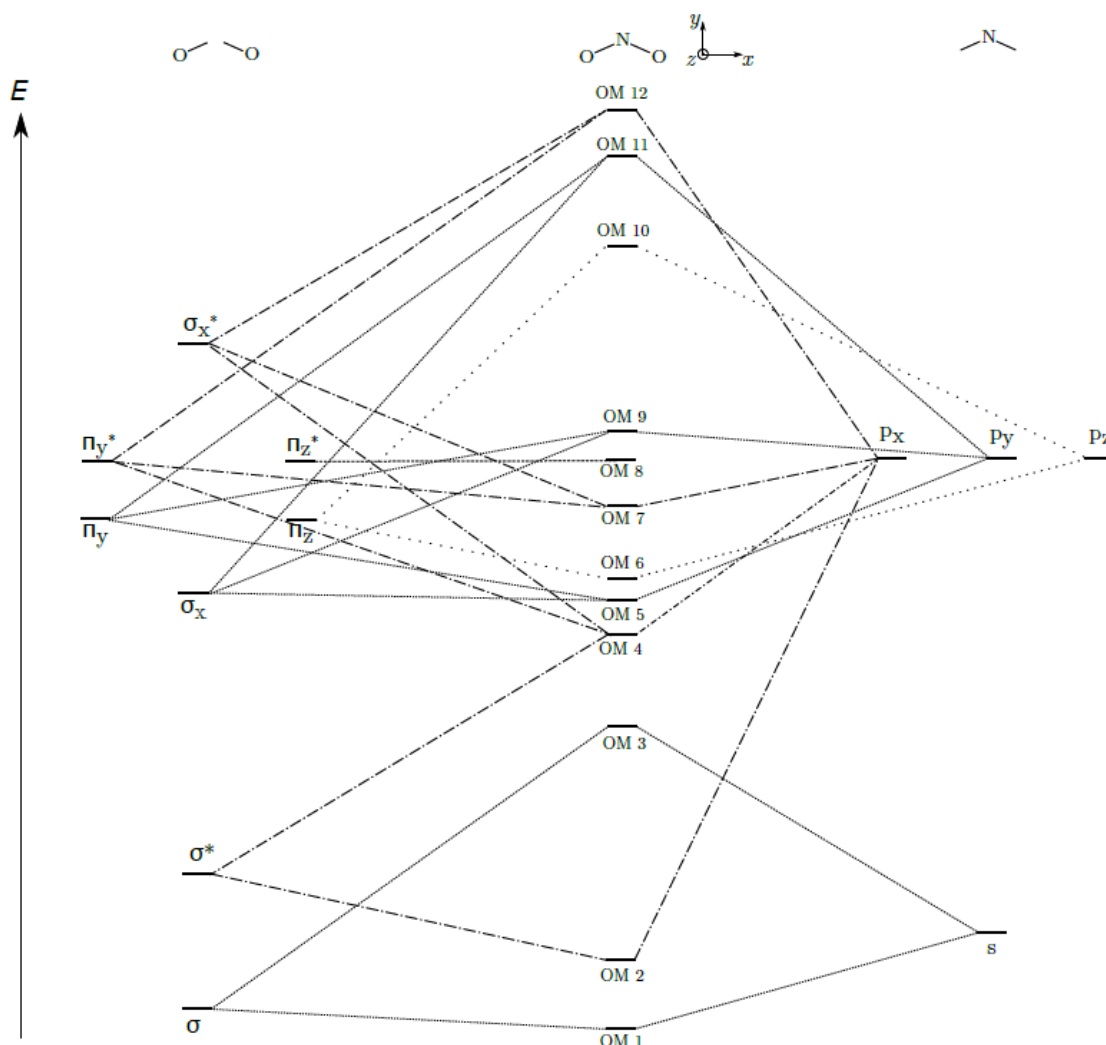


Figure 9. Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de NO₂

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la figure 9.

Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données sur la figure 10.

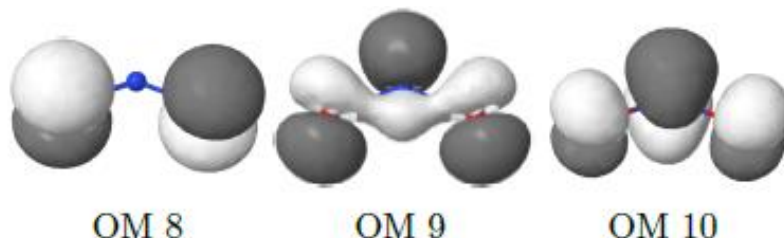


Figure 10. Allure des orbitales moléculaires 8 à 10 de NO_2

20. En utilisant le diagramme de la figure 9, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la figure 10.

La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

On s'intéresse maintenant au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO .

21. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO . On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier les interactions entre les orbitales s et p . On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

22. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires du monoxyde d'azote NO . Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

On admettra que la liaison dans la molécule de N_2O_3 se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée.

23. Parmi les isomères du trioxyde d'azote N_2O_3 présenté sur la figure 8, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2 .

Pour vérifier si cet isomère prédit par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

24. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N-N à 253 cm^{-1} pour la molécule de N_2O_3 . En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la figure 8 et le comparer à celui prédit à la question précédente par la théorie des orbitales moléculaires.
25. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N-O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N-N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N-O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N-O soient légèrement différentes.

QUATRIEME PARTIE : SUBSTITUTIONS NUCLEOPHIQUES, ELIMINATION ET ADDITION NUCLEOPHILE SUR LA CARBONYLE
A. Substitutions nucléophiles intramoléculaires

En solution dans la propanone, le traitement du composé E, mélange racémique des (1*R*,2*S*)- et (1*S*,2*R*)-2-bromo-1,2-diphényléthanol, par du carbonate de sodium Na₂CO₃ conduit exclusivement, en 15 minutes à température ambiante, à la formation du composé F racémique. Seul un énantiomère du composé F a été représenté sur la figure 11.

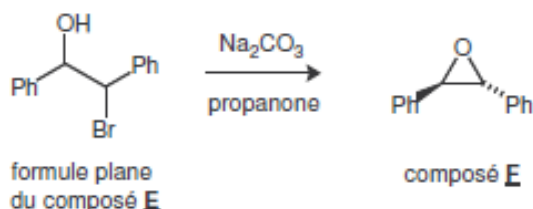


Figure 11

26. Représenter en Newman la conformation privilégiée du (1*R*,2*S*)-2-bromo-1,2-diphényléthanol. La réponse sera justifiée.
27. Les ions carbonate CO₃²⁻, base moyenne en solution aqueuse, sont néanmoins susceptibles de transformer le composé E en solution dans la propanone en alcoolate (la réaction n'est pas quantitative $K^{\circ} \approx 10^{-6}$). Proposer un mécanisme pour la transformation de E en F en accord avec la stéréochimie de F.
28. Discuter du mécanisme observé et proposer une explication à la rapidité de la transformation de E en F.

En solution dans un mélange eau-propanone, le composé J (figure 12) est traité par un excès d'hydroxyde de potassium.

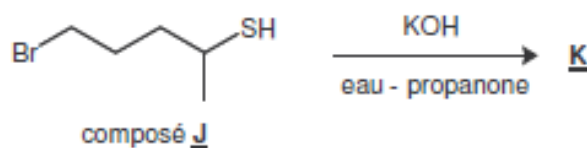


Figure 12

29. En comparant la polarisabilité des liaisons O-H et S-H, justifier que les thiols RSH, homologues soufrés des alcools R-OH, sont plus acides que ceux-ci.
30. Le pK_A des thiols est de l'ordre de 12. Ecrire l'équation-bilan de l'action de l'ion hydroxyde sur J donnant J' puis de la réaction spontanée formant le composé K de formule C₅H₁₀S et pour lequel le spectre IR prouve l'absence de fonction alcène.

Considérons maintenant la transformation représentée sur la figure 13. L'objectif est de déterminer si le transfert du groupe méthyle est inter- ou intramoléculaire.

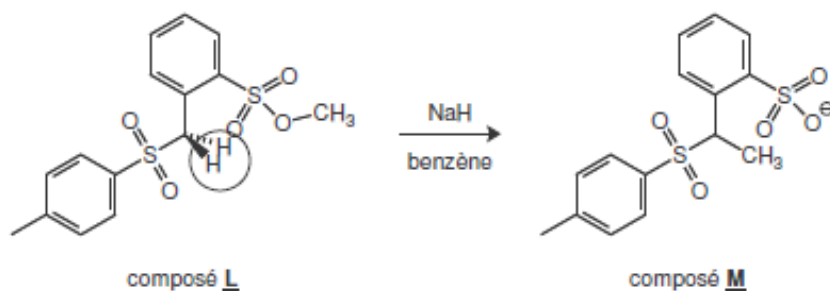


Figure 13

31. Les atomes d'hydrogène entourés sur la figure 13 ont un caractère acide. Le justifier en écrivant des formules mésomères pertinentes.
32. Lorsque l'hydruide de sodium NaH est ajouté à la solution du composé L, un dégagement gazeux est observé. Quelle en est la nature ?

33. Choix S_N1/S_N2 : un mécanisme S_N1 est-il envisageable pour le passage de L à M ? Justifier la réponse.

Choix intra- ou intermoléculaire: on procède à l'expérience suivante. Un mélange équimolaire des composés L et L' est mis dans les conditions opératoires précédentes (NaH, benzène). Les résultats sont indiqués sur la figure 14. D est le deutérium, isotope de l'hydrogène.

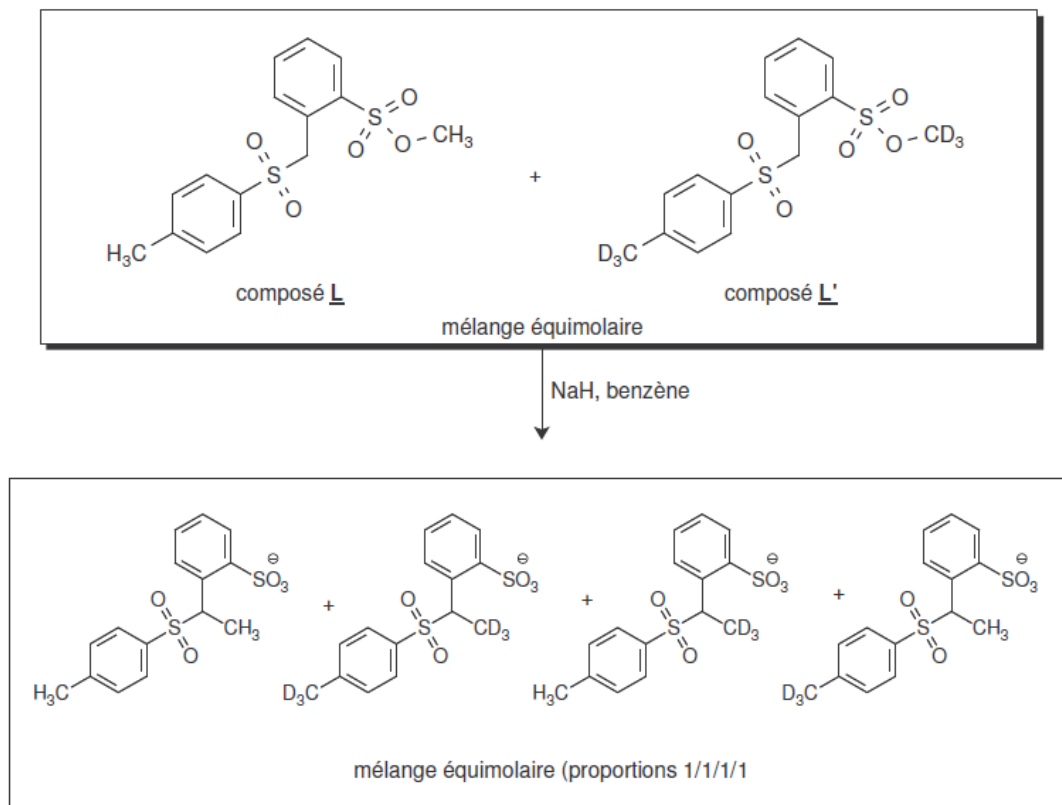


Figure 14 : Expérience de double marquage

34. Dédire des résultats expérimentaux le caractère intra- ou intermoléculaire du transfert du groupe méthyle, en justifiant le raisonnement.
35. Compte tenu des impératifs stéréochimiques du mécanisme retenu, justifier le caractère inter- ou intramoléculaire du transfert de groupe méthyle.

B. Élimination

Le dibromostilbène, noté **E**, a pour formule $C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_5$. Le groupe $-C_6H_5$ représente le groupe phényle lié par une liaison simple à un carbone (-Ph). Le bromostilbène, noté **F**, a pour formule $Ph-CBr=CH-Ph$. Le composé **E** possède trois stéréoisomères que l'on notera **E₁**, **E₂** et **E₃** : le composé chimique contenant des molécules **E₁** ne présente pas de pouvoir rotatoire ; dans la molécule **E₂**, les deux carbones asymétriques ont un stéréodescripteur R.

Le composé chimique contenant uniquement des molécules de **E₁** est soumis à une réaction de déshydrobromation de molécularité 2 : on obtient alors un stéréoisomère du produit **F** noté **F₁**.

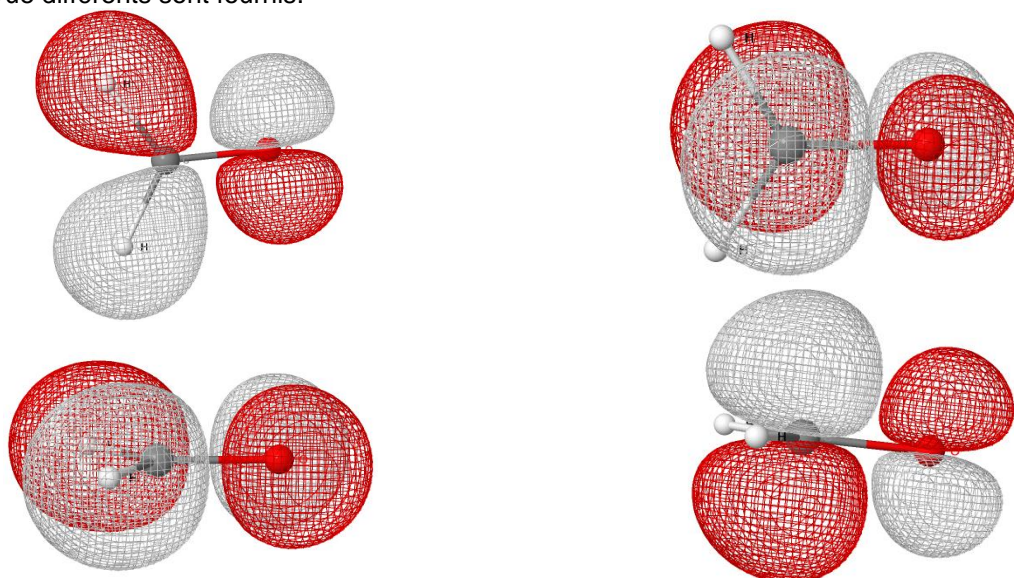
36. Quel réactif peut-on employer pour réaliser cette réaction ? Le fait de chauffer favorise-t-il la réaction ?
37. Donner et justifier à l'aide d'un mécanisme la stéréochimie de **F₁**.
38. On réalise la même réaction sur le mélange de **E₂** et **E₃**. Qu'obtient-on ? Que peut-on dire de la stéréochimie de la réaction ?

C. Addition nucléophile sur la carbonyle

Une des méthodes de synthèse asymétrique utilise une molécule appelée inducteur asymétrique. Nous allons illustrer cette méthode sur un exemple simple.

39. Écrire le mécanisme de l'addition du bromure d'éthylmagnésium sur la pentan-2-one.
40. Le brut réactionnel est hydrolysé par une solution de chlorure d'ammonium glacée. Écrire le ou les produits obtenus. La réaction est-elle stéréo-sélective ? Justifier.
41. Le solvant de cette réaction est l'éthoxyéthane. Caractériser ce solvant en terme de polarité, proticité et effet dispersant. On donne $\epsilon_r = 2,4$.

La figure 15 donne les surfaces d'isodensité des orbitales frontalières du méthanal. Pour chaque OM, deux points de vue différents sont fournis.



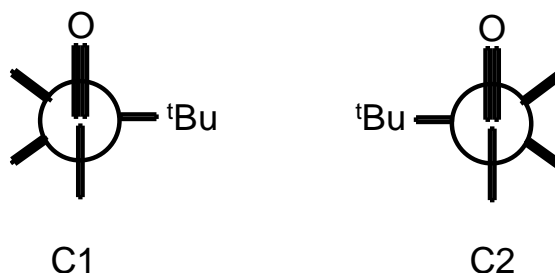
OM A (deux points de vue de la même OM)

OM B (deux points de vue de la même OM)

Figure 15. Orbitales frontalières du méthanal

42. Attribuer la nature π ou σ aux deux OM A et B en justifiant.
43. Sachant que la BV fait partie du système π , préciser de quelle OM il s'agit, OM A ou OM B ?
44. Justifier à partir du modèle des orbitales moléculaires que l'attaque d'un nucléophile noté Nu sur une cétone est maximale pour un angle (Nu-C-O) de 107° .

On considère maintenant le composé suivant : (3S)-(3,4,4)-triméthylpentan-2-one. Les deux conformations les plus stables, C1 et C2, sont partiellement représentées ci-dessous :



45. Compléter ces représentations de Newman en indiquant les groupes manquants.
46. Indiquer à l'aide de ces représentations la face privilégiée d'attaque du nucléophile sur le carbonyle pour chaque conformation, justifier.

Ce composé réagit avec une solution de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther anhydre. Cette réaction est suivie d'une hydrolyse acide. On obtient les composés notés J_1 et J_2 dans les proportions 60/40.

47. En utilisant les résultats précédents, proposer une explication à la sélectivité observée.
48. Donner une représentation de Cram des deux composés J_1 et J_2 en précisant les stéréo-descripteurs des carbones asymétriques.

CINQUIEME PARTIE : AUTOUR DES INTERACTIONS FAIBLES

A. Température d'ébullition de l'arsine

L'arsenic ($Z = 33$) récupéré dans les différentes métallurgies peut être transformé en arsine AsH_3 de haute pureté (transformation effectuée notamment par l'entreprise française l'Air Liquide ou les entreprises américaines Air Products et Praxair), utilisé ensuite en microélectronique pour fabriquer l'arséniure de gallium (AsGa), un semi-conducteur, et pour doper le silicium.

Si l'on s'intéresse aux températures d'ébullition sous une pression de 1,013 bar des hydrures des éléments de la famille de l'arsenic, on observe l'évolution suivante (X et Y désignent les éléments placés au-dessus de l'arsenic dans le tableau périodique, X étant lui-même placé au-dessus de Y, Z est l'élément juste en-dessous de l'arsenic) :

Hydrures	XH_3	YH_3	AsH_3	ZH_3
$T_{\text{ébullition}}(^{\circ}\text{C})$	- 33 $^{\circ}\text{C}$	- 88 $^{\circ}\text{C}$	- 62,5 $^{\circ}\text{C}$	- 17 $^{\circ}\text{C}$

49. Justifier les évolutions observées.

50. Les atomes d'arsenic et d'hydrogène ont des électronégativités voisines. Comparer la polarité des molécules XH_3 et AsH_3 . Préciser sur un schéma clair l'orientation du moment dipolaire. Comparer la solubilité de ces deux composés dans l'eau.

B. Saponification

Les huiles végétales sont constituées de triglycérides, c'est-à-dire de triesters formés à partir du glycérol et d'acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée). Elles sont utilisées depuis l'Antiquité pour la fabrication des savons par hydrolyse basique des fonctions ester (hydrolyse basique appelée saponification dans ce contexte).

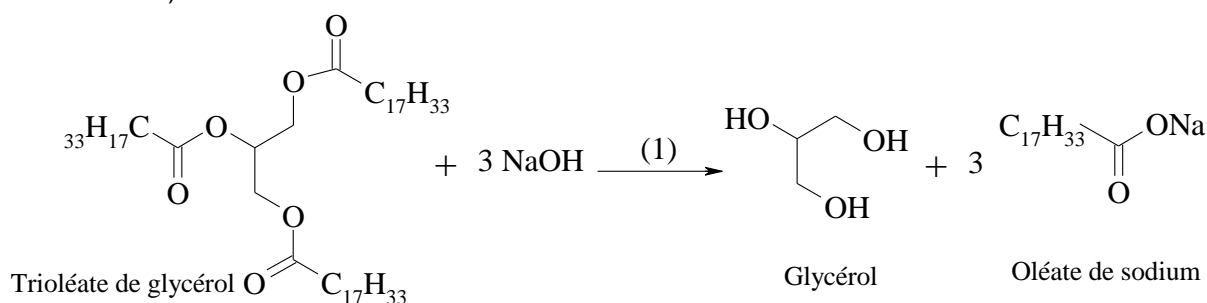


Figure 16 : Équation de réaction

La synthèse de l'oléate de sodium à partir du trioléate de glycérol peut être décrite par l'équation donnée figure 10. On se propose d'étudier le protocole expérimental décrit ci-après.

- Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, introduire 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis 30 mL d'eau. Agiter.
- Attendre que la température redescende à la température de la pièce, puis introduire 0,4 g de bromure de tétrabutylammonium (figure 17 ci-dessous).
- Introduire enfin 40 g d'huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérol pur), puis chauffer à reflux sous agitation forte pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir le milieu, puis verser le contenu du ballon dans un béccher contenant 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Le savon solide apparaît. Écraser les morceaux de savon. Filtrer sur Büchner.
- Introduire à nouveau le savon dans 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Agiter quelques minutes et filtrer sur Büchner.
- Rincer le solide avec de l'eau glacée. L'eau de rinçage doit avoir un pH voisin de 9.
- Le savon (oléate de sodium) est ensuite laissé dans une étuve à 60 $^{\circ}\text{C}$ jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus. La masse finale de produit obtenu est de 24,1 g.

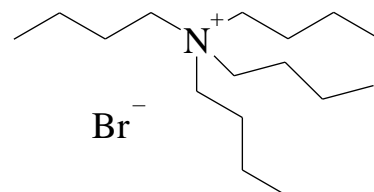


Figure 17 : Bromure de tétrabutylammonium

51. Justifier le choix du montage.
52. Quelle est la propriété du bromure de tétrabutylammonium ajouté au mélange réactionnel ? Proposer un mécanisme, sous forme de schémas, permettant de rendre compte de cette propriété dans le cas de la synthèse considérée.
53. Pourquoi l'utilisation d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium est-elle préférable à celle d'eau pure ?
54. Quel est le rôle du rinçage à l'eau glacée ?
55. Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse. Proposer une interprétation à cette valeur.

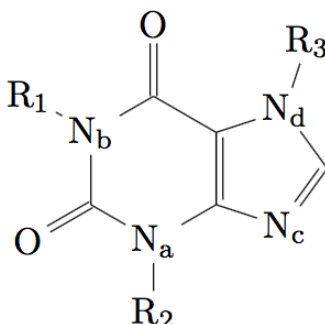
Données

Élément	H	B	C	N	O	Na	S	Br
Numéro atomique Z	1	5	6	7	8	11	16	35
Masse atomique molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	10,8	12,0	14,0	16,0	23,0	32,1	79,9

56. L'oléate de sodium synthétisé est une espèce amphiphile. Expliquer ce terme.
57. Expliquer le rôle de ces espèces chimiques en tant que « savons ». On pourra s'appuyer sur un schéma explicatif pour illustrer l'organisation à l'échelle moléculaire.

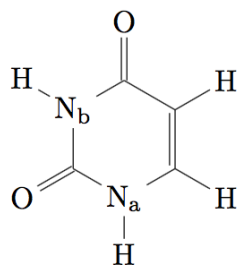
SIXIEME PARTIE : STRUCTURE DE LA CAFEINE – EFFETS ELECTRONIQUES

La caféine (1,3,7-triméthylxanthine) est un alcaloïde (substance contenant un ou plusieurs atomes d'azote basique) de la famille des xanthines. Elle est présente dans de nombreux produits de consommation courante : le café, le thé, les boissons à base de cola, ... On trouve dans la nature deux autres molécules similaires : la théobromine (alcaloïde principal des fèves de cacao) et la théophylline (à l'état de traces dans les feuilles de thé).

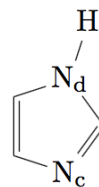


Noms	R ₁	R ₂	R ₃	pK _A
Xanthine	H	H	H	0,8 et 9,9
Caféine	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,7
Théobromine	H	CH ₃	CH ₃	0,1 et 10,1
Théophylline	CH ₃	CH ₃	H	1,5 et 8,8

La xanthine peut être modélisée par l'association de deux molécules représentées ci-dessous :



Uracile (UH)



Imidazole (Im)

58. La molécule d'imidazole est plane. Cette constatation est-elle en accord avec les prévisions de la théorie V.S.E.P.R. ? Justifier la réponse.
59. Représenter l'ensemble des formules mésomères envisageables pour l'imidazole et indiquer le nombre d'électrons délocalisés.
60. Le couple ImH^+/Im possède un pK_A égal à 6,9 à 298 K. En raisonnant sur la stabilité de l'ion imidazolium ImH^+ , déterminer quel atome d'azote constitue le site préférentiel de protonation de l'imidazole.

Le pK_A du second couple de l'imidazole est de 14,2 à 298 K et ne sera pas pris en compte dans l'eau.

L'uracile est une espèce ampholyte intervenant dans deux couples acido-basiques UH_2^+/UH et UH/U^- :

- l'atome d'oxygène du carbonyle situé entre les deux atomes d'azote (N_a et N_b) est un site basique impliqué dans le couple UH_2^+/UH de $\text{pK}_A = -4,2$ à 298 K ;
 - le couple UH/U^- de $\text{pK}_A = 9,9$ à 298 K.
61. Quel atome d'hydrogène est le plus acide dans la molécule d'uracile ?