

Des réponses systématiquement justifiées et argumentées, mais concises sont attendues.

N.B. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives prises. Toute réponse devra être clairement **justifiée**.

PARTIE I : DOSAGE DE L'ETHANOL DANS LE SANG

L'alcool contenu dans les boissons est l'éthanol, C_2H_5OH . Il n'est pas transformé dans le tube digestif et passe dans le sang très rapidement après l'ingestion. La concentration maximale dans le sang, appelée alcoolémie, est atteinte en une demi-heure lorsqu'on est à jeun et en une heure quand on mange. Plus soluble dans l'eau que dans les graisses, l'alcool se répand dans l'organisme par la circulation sanguine et se concentre au niveau du cerveau, du foie, du cœur, des reins et des muscles. Si 5 % de l'alcool contenu dans le sang sont évacués par la sueur, les urines et l'air expiré, c'est dans le foie que la majeure partie (95 % de la quantité ingérée) est éliminée à une vitesse moyenne de 0,17 g par litre de sang et par heure. La métabolisation de l'éthanol dans le foie est principalement assurée par deux enzymes : l'alcool déshydrogénase (ADH) intervient dans la conversion de l'éthanol en éthanal, qui est ensuite transformé en acétate par l'aldéhyde déshydrogénase (ALDH).

D'après L. Valade ; J.-L. Pellegatta et P. Fau, « L'éthylotest », *L'actualité chimique*, n°367 – 368, octobre-novembre 2012, p. 90-93.

La vérification de la concentration en éthanol dans le sang, en cas de dépistage positif, peut se faire à l'aide de la méthode de Cordebard. C'est la méthode officielle la plus ancienne (1955).

La limite légale en conduite est de $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'alcool dans le sang (pour les personnes n'ayant plus un permis probatoire).

Document 1 – Protocole du dosage adapté de la méthode de Cordebard

On prélève un volume $V_{\text{sang}} = 10,00 \text{ mL}$ de sang que l'on dissout dans une solution d'acide picrique (action défécante et antimousse). On distille et on récupère un volume $V_{\text{distillat}} = 50,00 \text{ mL}$ de distillat contenant la totalité de l'éthanol initial.

Dans un erlenmeyer, on introduit des volumes $V_1 = 20,00 \text{ mL}$ de distillat et $V_2 = 10,00 \text{ mL}$ d'une solution nitrochromique (cette solution est un mélange d'acide nitrique (H^+ , NO_3^-) et de dichromate de potassium ($2 K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$)) de concentration en quantité de matière $C_2 = 1,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions dichromate. On bouche l'erlenmeyer et on laisse la réaction se dérouler 10 min.

On ajoute un volume $V_3 = 10,0 \text{ mL}$ d'iodure de potassium à 10 % en masse, telle que les ions iodure I^- soient en excès.

On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration en quantité de matière $C = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 15,95 \text{ mL}$.

1. Établir la configuration électronique du chrome dans son état fondamental, selon la règle de Klechkowski. En réalité, le chrome correspond à une exception à la règle de Klechkowski, donner sa configuration électronique réelle et expliquer. Donner le nombre d'électrons de valence.
2. Déterminer l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol par le dichromate de potassium en milieu acide. Montrer que cette réaction est quantitative.
3. Écrire les deux autres équations de réaction (supposées totales) intervenant au cours du dosage, à savoir :
 - la réaction entre les ions iodure et les ions dichromate (restants)
 - la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate.

4. Dédurre des questions précédentes que la concentration en éthanol du distillat est :

$$C_{\text{distillat}} = \frac{6C_2V_2 - CV_{\text{eq}}}{4V_1}$$

5. Calculer la valeur de la concentration en éthanol dans le sang. Commenter la valeur obtenue.

Données

- Numéros atomiques :**

Hydrogène : $Z(\text{H}) = 1$ Carbone : $Z(\text{C}) = 6$ Oxygène : $Z(\text{O}) = 8$ Chrome : $Z(\text{Cr}) = 24$

- Masses molaires atomiques :**

Hydrogène : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Carbone : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Oxygène : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Étain : $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Potentiels standard (à 298 K) à pH = 0 :**

$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) : E^{\circ}_1 = 0,04 \text{ V}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) : E^{\circ}_2 = 1,33 \text{ V}$

$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^{-}(\text{aq}) : E^{\circ}_3 = 0,62 \text{ V}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) : E^{\circ}_4 = 0,09 \text{ V}$

PARTIE II : SYNTHÈSE DE LA MONENSINE

La monensine est un antibiotique à motif polyéther isolé à partir de la bactérie *Streptomyces cinnamomensis*, mis sur le marché au début des années 1970 et toujours utilisé de nos jours. Il est couramment employé comme additif dans l'alimentation des ruminants afin de combattre les infections digestives. La structure de la molécule a été élucidée en 1967 et sa première synthèse totale a été réalisée en 1979 par l'équipe de Yoshito KISHI.

L'analyse rétrosynthétique de la monensine montre que les différents fragments sont notamment issus des molécules **(12)**, **(18)** et **(19)** présentées ci-dessous. On s'intéresse ici plus particulièrement à la synthèse du fragment **(3)** à partir de la molécule **(12)**.

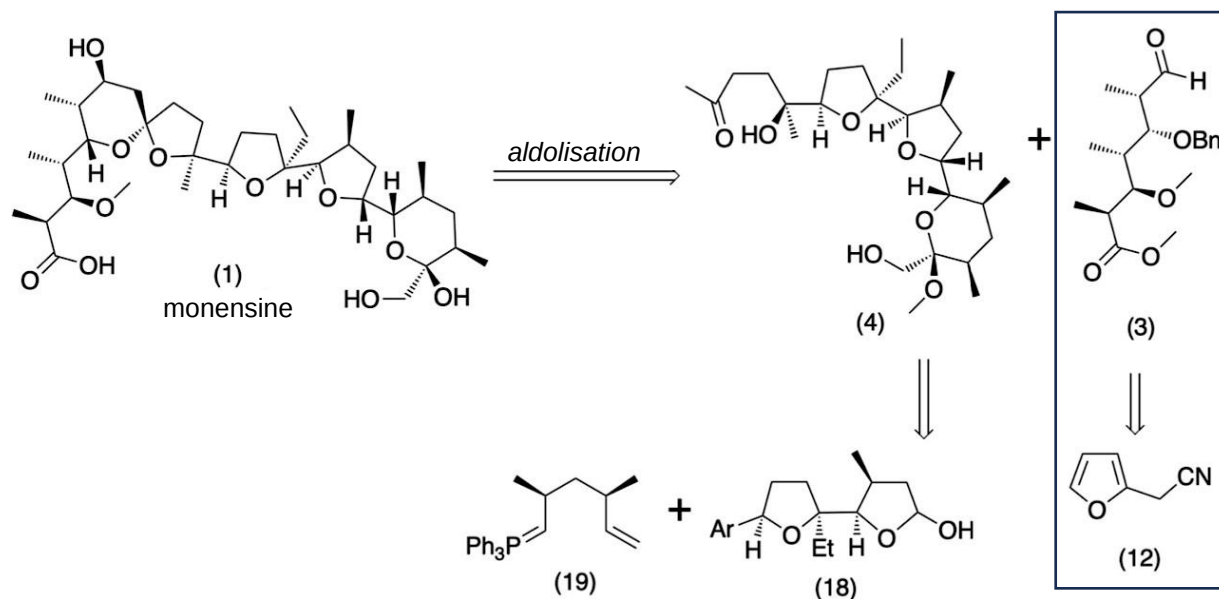


Figure 1 – Analyse rétrosynthétique de la monensine

La monensine est une molécule de masse molaire $M = 670,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dont l'analyse élémentaire (ou microanalyse) fournit les pourcentages en masse respectifs suivants pour le carbone, l'oxygène et l'hydrogène : $\%(\text{C}) = 64,47$, $\%(\text{O}) = 26,26$ et $\%(\text{H}) = 9,27$.

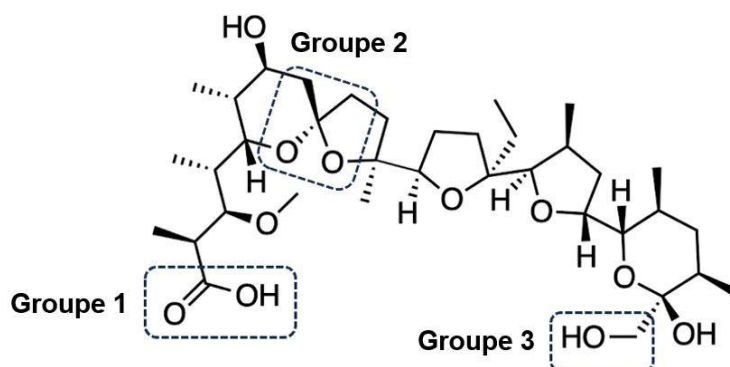


Figure 2 – Mise en évidence de certains groupes caractéristiques de la monensine

6. Établir la formule brute de la monensine à partir de l'analyse élémentaire fournie.
7. Nommer les trois groupes caractéristiques encadrés sur la structure de la monensine (Figure 2).
8. Expliquer si la monensine est une molécule chirale. Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration que cette molécule possède.

Document 3 – Quelques oxydants usuels en chimie organique

	Action sur un alcool primaire	Action sur un alcool secondaire
Réactif de Sarett : CrO_3 dans la pyridine	aldéhyde	cétone
Réactif de Jones : CrO_3 dans $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	acide carboxylique	cétone

Le fragment **(3)** est obtenu à partir du 2-furylacétonitrile **(12)**. Le début de la synthèse de ce fragment est présenté selon le schéma suivant :

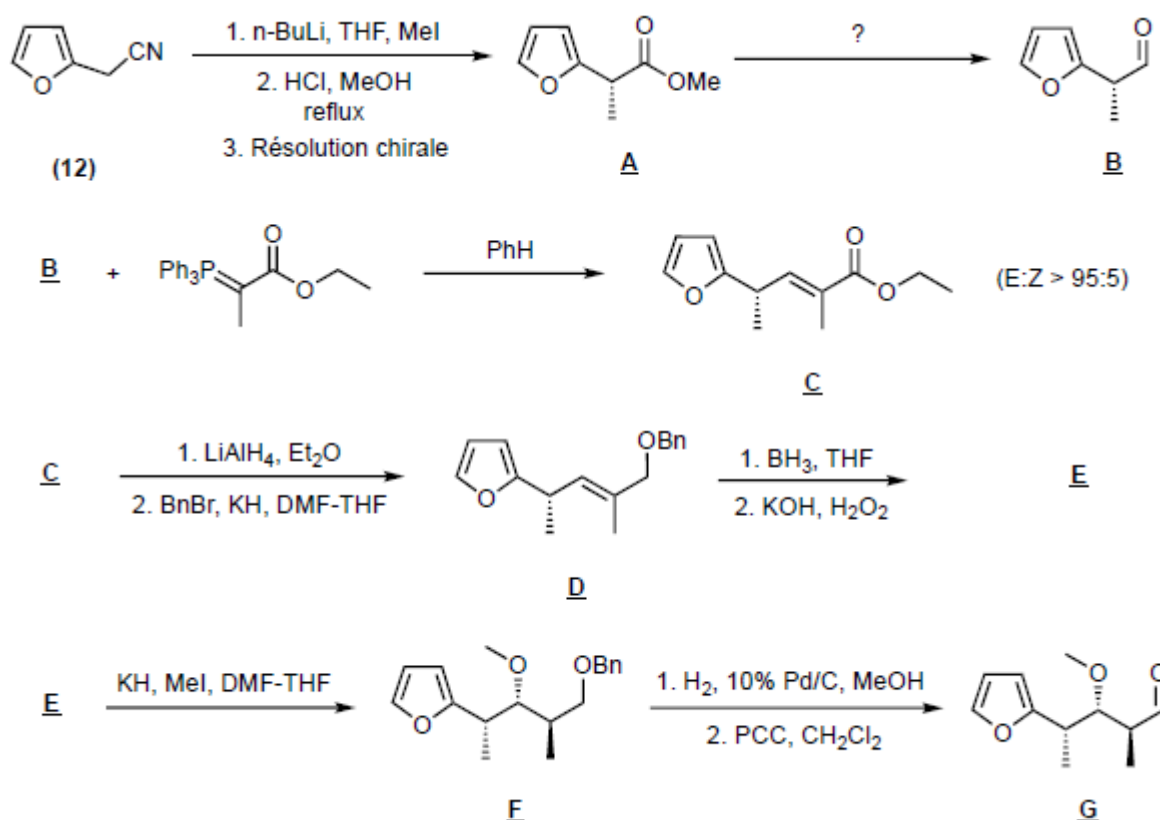


Figure 3 – Début de la synthèse du fragment **(3)**

9. Donner la structure de l'anion obtenu par action du butyllithium sur le composé **(12)**. Représenter deux formes mésomères prouvant la stabilité particulière de cet anion.

10. Représenter un dispositif de chauffage à reflux, comme celui mis en place lors de la transformation **(12)** → **A**. Rappeler un des intérêts d'un tel dispositif.
11. Donner l'objectif de l'étape de « résolution chirale » mise en place lors de la transformation **(12)** → **A**. Rappeler le principe de la « résolution chirale ».
12. Proposer des conditions opératoires permettant d'obtenir le produit **B** à partir du composé **A**.
13. Expliquer si l'utilisation du tétrahydroborate de sodium NaBH_4 aurait également été possible pour convertir la fonction ester en fonction alcool lors de la première étape de la transformation **C** → **D**.
14. Indiquer la structure du produit **E** obtenu à l'issue de la réaction **D** → **E**. Justifier la régiosélectivité observée par analogie avec l'hydroboration des liaisons $\text{C}=\text{C}$ terminales.
15. Donner le mécanisme réactionnel associé à la transformation **E** → **F**. Justifier le choix du type de mécanisme retenu.

La synthèse du fragment **(3)** se poursuit à partir de **G** selon le schéma de synthèse suivant :

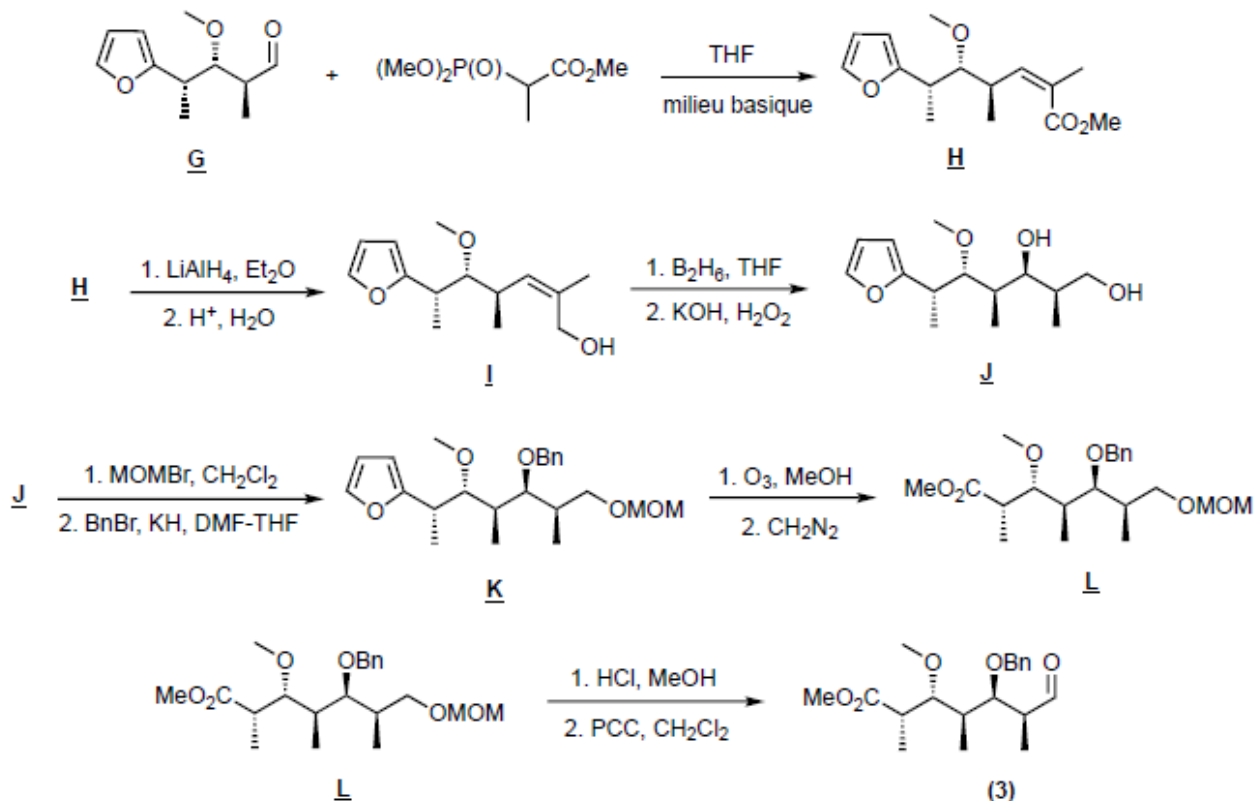


Figure 4 – Suite de la synthèse du fragment (3)

16. Expliquer si le composé **H** subit une réduction ou une oxydation lors de la transformation **H** → **I**. Justifier.
17. Proposer un schéma mécanistique pour la transformation **H** → **I** sachant que le tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 peut être assimilé à une source d'ions hydrure.
18. Expliquer la régiosélectivité observée lors de la protection successive des fonctions alcools au cours de la transformation **J** → **K**.

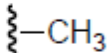
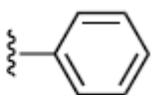
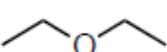
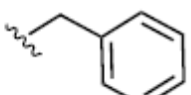
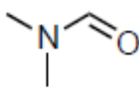
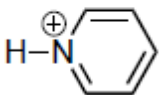
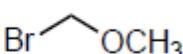
Abréviation	Nom	Formule
n-BuLi	<i>n</i> -butyllithium	
THF	Tétrahydrofurane	
Me	Méthyle	
Ph	Phényle	
Et ₂ O	Diéthyléther	
Bn	Benzyle	
KH	Hydruure de potassium	K-H
DMF	Diméthylformamide	
PCC	Chlorochromate de pyridinium	 , ClCrO ₃ [−]
Pd/C	Palladium sur charbon	
MOMBr	Éther de bromométhyle méthylique	

Tableau 1 – Liste des abréviations utilisées

Partie III : l'étain Sn

On a obtenu par pyrométallurgie de l'étain impur (principale impureté Ag) que l'on peut purifier par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution d'eau acidulée (H₂SO₄, pH 3), contenant du sulfate stanneux (SnSO₄ 0,01 mol.L^{−1}). En solution aqueuse, les ions sulfate sont électroinertes.

La cathode est une feuille mince d'étain pur.

L'anode est un barreau d'étain brut (impureté Ag) à purifier.

19. Tracer les courbes i-E associées au système, conclure sur la réaction d'électrolyse. Quelle est la tension minimale à appliquer pour que cette électrolyse démarre. Justifier alors le nom d'électrolyse à anode soluble, et préciser ce que devient l'impureté Ag contenu dans le barreau brut.

Une autre technique possible consiste à transformer SnO₂ par lixiviation acide (H₂SO₄) en Sn⁴⁺ 0,1 mol.L^{−1} (impureté Ag⁺ à 1%) puis à réaliser l'électrolyse de la solution sulfurique (pH 3).

20. Préciser les nouvelles réactions possibles aux électrodes (anode en aluminium, Al non électroactif, et cathode en plomb). Tracer les courbes intensité potentiel.

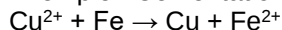
Justifier ici la nécessité d'une cémentation préalable pour éliminer Ag^+ .

Document 1 :

Cémentation : Laurent RIZET, Pierre-Emmanuel CHARPENTIER, Techniques de l'ingénieur, Métallurgie extractive Hydrométallurgie, 2010

Cette opération est couramment effectuée; elle consiste en la précipitation d'un métal à partir d'une solution aqueuse d'un de ses sels par un autre métal par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction. Un métal déplace donc un métal moins électronégatif présent sous la forme d'un sel. Plus le potentiel d'un métal en solution est élevée, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée.

Exemple : Cémentation du cuivre par le fer



$$E^\circ_{\text{Cu}} = 0.337 \text{ V/ENH} \text{ et } E^\circ_{\text{Fe}} = -0.44 \text{ V/ENH}$$

A l'équilibre, $K=10^{26}$, la réaction est donc irréversible

21. Préciser alors la réaction d'électrolyse et estimer la tension nécessaire, la chute ohmique étant évaluée à 1.10 V. Calculer la masse d'étain déposée en 10 min pour une densité de courant de 400 A.m⁻² sur une surface de 10 cm² d'électrode.

Application au fer blanc

Les réponses attendues sont ici essentiellement qualitatives.

L'application principale de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle de fer recouverte d'une couche mince continue et étanche d'étain.

22. Comment peut-on réaliser l'étamage du fer ?
 23. En l'absence d'étamage, comment se comporterait une conserve en fer vis à vis d'une solution aqueuse alimentaire acide (pH=3). Expliquer alors le phénomène de gonflement de boîte.

La solution aqueuse alimentaire contient en général des complexants organiques. Dans ce cas, des ions stanneux éventuels sont complexés ce qui se traduit par une très faible concentration d'ions libres dans le milieu. On raisonne sur une boîte de fer blanc.

24. Que se passe-t-il dans le cas d'une boîte étamée ?
 25. En réalité, la corrosion de l'étain s'arrêterait très vite car il se recouvre d'une couche superficielle de SnO qui lui évite une attaque en profondeur. De quel phénomène s'agit-il?

Remarque: En plus, la protection intérieure des boîtes est renforcée par la présence d'un vernis (blanc de nos jours à base de TiO_2).

. Potentiels standard redox $E^\circ(\text{V})$.

	Sn^{2+}/Sn	Sn^{4+}/Sn	Ag^+/Ag	Fe^{2+}/Fe	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ(\text{V})$	- 0.14	+0.005	+ 0.80	- 0.44	0.00	1.23

. Surpotentiels cinétiques:

Sur étain : Sn^{2+}/Sn rapide ; Ag^+/Ag rapide ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: -1 V ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: + 1 V.

Sur plomb : Sn^{4+}/Sn rapide ; Ag^+/Ag rapide ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: - 1 V .

Sur fer : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: -0,4 V .

Sur aluminium : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: + 0,7 V.

. Constantes physiques :

$F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $2,3 \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$.

Masse molaire $M(\text{g.mol}^{-1})$

Sn : 120 g.mol⁻¹

Partie IV : la forskoline 1

Il est recommandé d'utiliser, **uniquement** pour l'écriture des mécanismes, des **représentations simplifiées** des molécules ne pouvant faire apparaître que la seule fonction organique concernée par la transformation chimique étudiée.

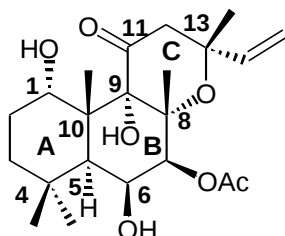
**Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.
Toutes les données utiles au problème sont regroupées en fin de sujet.**

Les composés organiques extraits du domaine végétal ont fourni une variété d'agents cliniques d'une grande utilité pour la santé humaine ou animale.

Ainsi, la **forskoline 1**, extraite des racines de *Coleus forskolii*, est utilisée par certaines populations indiennes pour soigner les troubles cardiaques, les coliques abdominales, les désordres respiratoires et même certains troubles du système nerveux central tels que l'insomnie ou les convulsions.

Des études cliniques récentes ont révélé que la **forskoline 1** est un agent hypotenseur diminuant efficacement la pression artérielle. Son action thérapeutique contre la bronchite asthmatique, le glaucome ou la congestion cardiaque peut être également envisagée.

De nombreuses équipes de recherche se sont donc naturellement penchées sur la synthèse de la **forskoline 1**.



Ac = CH₃CO

forskoline 1

Le sujet est composé de deux parties. La première aborde quelques propriétés physico-chimiques de l'élément mercure et de ses dérivés, intervenant dans une des étapes de la synthèse d'un intermédiaire-clé commun à plusieurs approches synthétiques de la **forskoline 1**. La synthèse de cet intermédiaire est présentée en seconde partie.

1- Etude de quelques propriétés du mercure

1.1 Atomistique

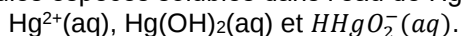
26. Ecrire la configuration électronique de l'atome de mercure, ⁸⁰Hg, dans son état fondamental. Combien d'électrons de valence possède le mercure ?
27. Ecrire la configuration électronique des cations Hg⁺ et Hg²⁺ dans leur état fondamental.
28. Justifier, par analogie avec un autre atome à préciser, et présentant le même nombre d'électrons de valence, que le cation Hg⁺ se dimérise facilement en Hg₂²⁺.

1.2 Chlorure mercurique, HgCl₂

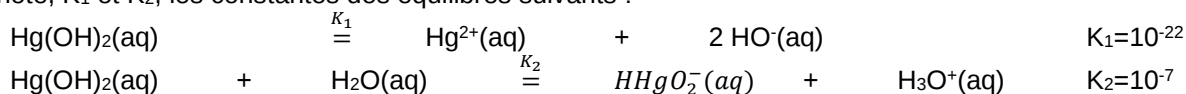
29. Représenter le schéma de Lewis du chlorure mercurique, HgCl₂, le chlore étant de numéro atomique 17. Prévoir, à l'aide de la théorie VSEPR, la géométrie de HgCl₂ autour de l'atome central de mercure.
30. Justifier que HgCl₂ puisse donner avec l'anion chlorure un complexe d'indice de coordination 4. Ecrire la formule de ce complexe et le nommer.

1.6 Solubilité de l'oxyde mercurique HgO dans l'eau

L'oxyde mercurique solide, HgO(s), est légèrement soluble dans l'eau et conduit à un hydroxyde amphotère, Hg(OH)₂. On considère que les seules espèces solubles dans l'eau de HgO(s) sont :



On note, K₁ et K₂, les constantes des équilibres suivants :



31. Etablir le diagramme de prédominance des espèces solubles dans l'eau de HgO(s) en fonction du pH. On précisera les valeurs des frontières.

On note s , la solubilité de HgO(s) dans l'eau. La courbe représentative de $\log(s)$ en fonction du pH peut être assimilée à trois segments de droite dont on souhaite déterminer les pentes.

32. Exprimer la solubilité, s , en fonction des concentrations des espèces solubles dans l'eau de HgO(s) .
33. En tenant compte du diagramme de prédominance précédemment établi, calculer, pour chaque domaine de pH, la valeur de la pente de chacun des segments de droite de la courbe représentative de $\log(s)$ en fonction du pH.

1.7 Etude du diagramme E-pH du mercure

Les diagrammes E-pH du mercure et de l'eau (traits en pointillés pour ce dernier) sont représentés à la **figure**

1. Pour le tracé de celui du mercure, seules les espèces suivantes ont été prises en compte :

HgO(s) , $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$ et Hg(l) .

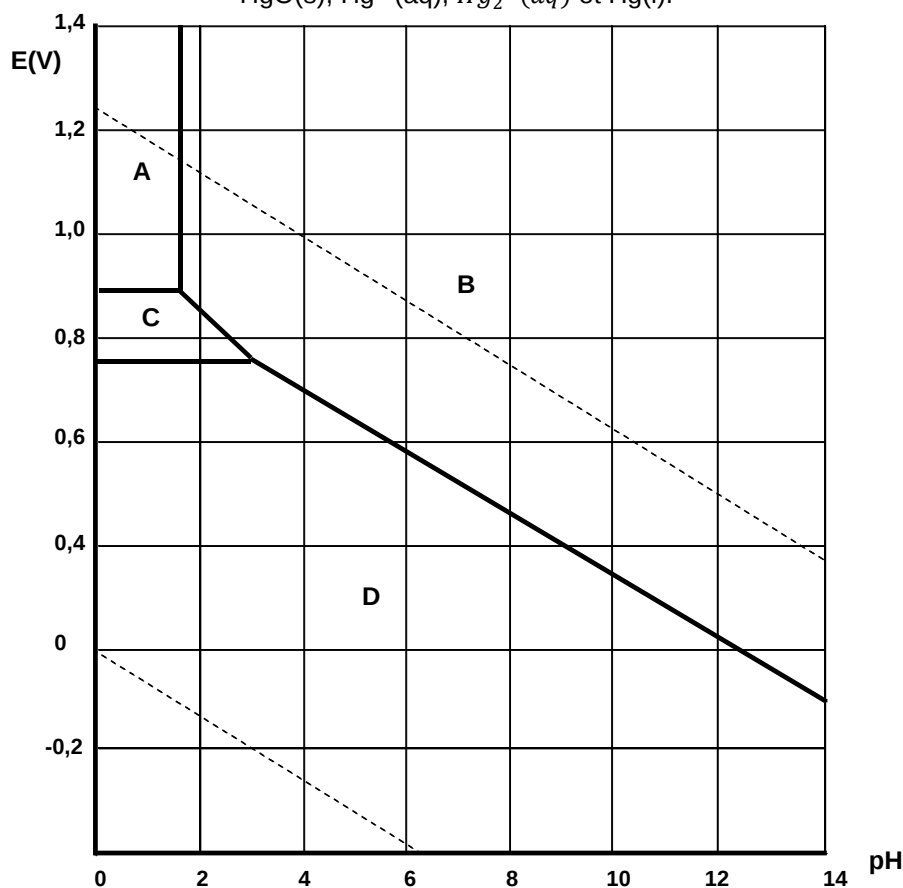


Figure 1 : Diagrammes E-pH de Hg et H_2O

Pour la construction, à 298 K, du diagramme E-pH du mercure, on choisit les conditions aux frontières suivantes :

- on fixe une concentration **totale** en ions mercure dissous (I) et (II) égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- quand deux espèces solubles apparaissent dans un équilibre chimique, le rapport de leurs concentrations est fixé à 1 ;
- s'il s'agit d'un équilibre entre une espèce solide et une espèce soluble, la concentration de l'espèce soluble est choisie égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

34. Calculer le nombre d'oxydation du mercure pour chacune des espèces considérées dans la construction du diagramme.

Attribuer un domaine à chaque espèce en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'existence.

35. Quels sont les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité du mercure ? Préciser si le mercure est stable dans l'eau désaérée ? dans l'eau aérée ? Justifier chaque réponse.

36. Etablir, à partir des données et des conventions de tracé choisies, l'équation des frontières A/C et A/B. Calculer la pente de la frontière B/C.

37. Ecrire l'équation-bilan de la réaction ayant lieu lorsqu'on augmente le pH d'une solution aqueuse contenant l'espèce C. Comment se nomme ce type de réaction ?

- Lorsqu'on recherche des ions du mercure en solution aqueuse, on peut opérer de la manière suivante :
- Déposer une goutte de solution aqueuse acidifiée contenant éventuellement des ions du mercure sur une lame de cuivre préalablement polie.
 - Attendre quelques instants et laver la lame de cuivre à l'eau.
 - S'il se forme un amalgame blanc brillant Cu(Hg) sur la lame de cuivre, la solution contient alors des ions du mercure.

38. Pourquoi la solution contenant des ions du mercure doit-elle être acidifiée ? Pourquoi doit-on attendre ?
39. Pour quels ions du mercure ce protocole est-il valable ? Ecrire les équations-bilan des réactions possibles en milieu acide.

1.8 Réaction d'électrolyse sur électrode de mercure

La réduction sur électrode de mercure de cations métalliques de cuivre (II), Cu^{2+} , conduit à la formation d'un amalgame Cu(Hg).

La **figure 2** donne les courbes intensité-potentiel, $i = f(E)$, tracées à 298 K pour une solution aqueuse de sulfate de cuivre, CuSO_4 , de concentration $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acide sulfurique, H_2SO_4 , à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (courbe **a**) et pour une solution aqueuse d'acide sulfurique seul, à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (courbe **b**).

On rappelle que, par convention, l'intensité anodique est positive, l'intensité cathodique est négative.

On ne tient pas compte, pour simplifier, de la formation de complexe de cuivre (II) et on suppose que les ions hydrogénosulfate, HSO_4^- , et sulfate, SO_4^{2-} , ne sont pas électroactifs.

40. Quelle est la réaction responsable du courant observé en **AB** ? Pourquoi n'observe-t-on pas de palier ?
41. Mêmes questions pour le courant en **CD**.
42. Interpréter l'allure de la courbe (a). Pourquoi observe-t-on un palier ?

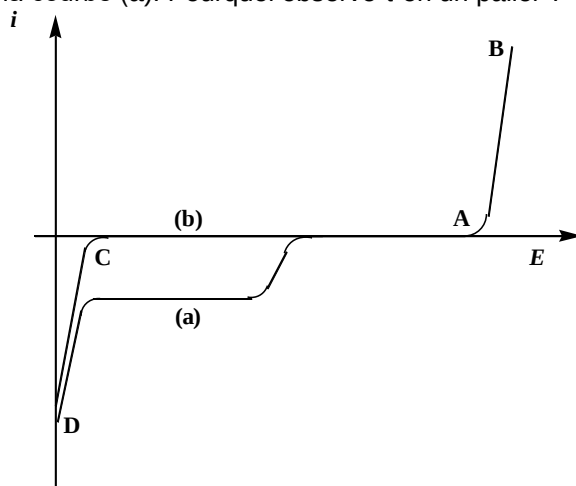


Figure 2 : Courbes intensité-potentiel

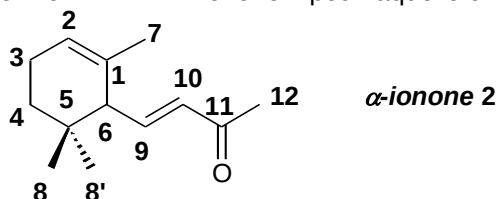
2- Etude d'une synthèse d'un intermédiaire-clé

2.1 Etude stéréochimique de la forskoline 1

43. Combien de centres asymétriques possède la **forskoline 1** (voir la formule **page 7**) ? Déterminer la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de la **forskoline 1**, uniquement pour le cycle **A**. Justifier la réponse.

2.2 Transformation de l' α -ionone 2 et analyse d'un protocole expérimental

Une voie de synthèse de la **forskoline 1** utilise l' α -ionone 2 pour laquelle on adopte la numérotation suivante :



Le protocole expérimental suivant permet de transformer l' α -ionone 2 ($M = 192,0 \text{ g.mol}^{-1}$) en composé **3**, de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ($M = 208,0 \text{ g.mol}^{-1}$) :

- 19,20 g (0,100 mol) d' α -ionone **2** sont traités à 0°C, par 23,70 g (0,110 mol) de *m*-CPBA ou acide *mé*ta-chloroperoxybenzoïque ($M = 172,0 \text{ g.mol}^{-1}$), à 80 % en masse, dans 200 mL de dichlorométhane. On observe la précipitation d'acide *mé*ta-chlorobenzoïque.
- Après disparition complète de l' α -ionone **2**, vérifiée par CCM (Chromatographie sur Couche Mince), le milieu réactionnel est filtré sous vide.
- L'acide *mé*ta-chlorobenzoïque solide est lavé avec 2 fois 200 mL de dichlorométhane.
- Les phases organiques regroupées sont lavées :
 - o avec 3 fois 100 mL d'une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO_3 , jusqu'à ne plus observer de dégagement gazeux,
 - o puis avec 100 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium.
- Les phases organiques regroupées sont séchées sur sulfate de magnésium, MgSO_4 , anhydre.
- Après élimination du solvant, on isole, après purification, 17,70 g (0,085 mol) du composé **3**.

Le spectre infrarouge (IR) du composé **3** présente les bandes remarquables suivantes :

- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1680 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1630 cm^{-1} ;
- bande vers 1220 cm^{-1} .

Le spectre RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^1H du composé **3** présente, entre autres, les signaux suivants :

Déplacement chimique en ppm du signal	Intensité relative du signal	Multiplicité des raies
2,1	1	doublet ($J = 10 \text{ Hz}$)
2,2	3	singulet
3,6	1	triplet
6,0	1	doublet ($J = 16 \text{ Hz}$)
6,7	1	Voir question 47 .

ppm = partie par million

44. Représenter, en tenant compte de l'aspect stéréochimique, le produit issu de la réaction du *m*-CPBA sur le cyclohexène. Nommer la fonction organique formée.
45. En admettant que le *m*-CPBA agit comme un électrophile, indiquer la double liaison $\text{C}=\text{C}$ de l' α -ionone **2** transformée lors de cette étape. Justifier la réponse par l'écriture de formes mésomères. En déduire la structure topologique plane du composé **3**.
46. Attribuer, pour le composé **3**, les bandes du spectre IR ainsi que les signaux observés en RMN ^1H , en justifiant leur multiplicité et en respectant la numérotation des atomes de carbone de l' α -ionone **2**.
47. Quelle est l'allure du signal observé à **6,7 ppm** ? Préciser les valeurs des constantes de couplage.
48. Rappeler le principe de la CCM. Décrire, succinctement, le protocole à suivre lors d'une CCM.
49. Quel est le rôle du lavage de l'acide *mé*ta-chlorobenzoïque solide avec du dichlorométhane ?
50. Quel est le rôle du lavage des phases organiques avec la solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium ? Quel est le gaz susceptible de se former lors du lavage des phases organiques ?
51. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de **3** et calculer son rendement.

2.3 Action de l'ozone sur **3** et formation de **6**

Le composé **3** est traité, à -78°C , par un flux d'ozone puis par du zinc solide et par une solution aqueuse d'acide éthanoïque, ajoutés à froid et avec précaution. On obtient le produit **4**, de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

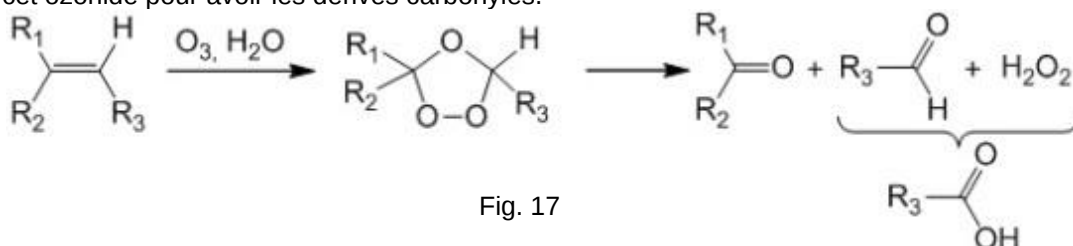
Le spectre infrarouge (IR) du composé **4** présente, entre autres, les bandes remarquables suivantes :

- bande large vers 2960 cm^{-1} ;
- bande fine vers 1740 cm^{-1} ;
- bande vers 1235 cm^{-1} .

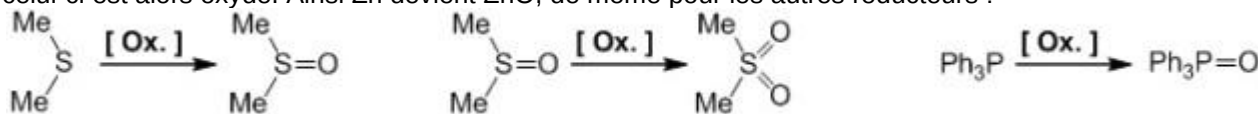
Document 2 : http://ressources.unisciel.fr/L2_chimie_organique/co/1_4_3_ozonolyse.html :

Ozonolyse :

Cette technique permet de faire une coupure oxydante de la double liaison en cétone ou aldéhyde, mais l'aldéhyde étant en milieu oxydant (car il y a formation d'eau oxygénée) il se transforme en acide carboxylique. Pour éviter cette réaction, on rajoute dans le milieu un réducteur tel du Zinc en poudre ou du diméthyle sulfure. A noter que lors de la première étape, il se forme un composé que l'on nomme **ozonide**, il faudra alors ouvrir cet ozonide pour avoir les dérivés carbonylés.

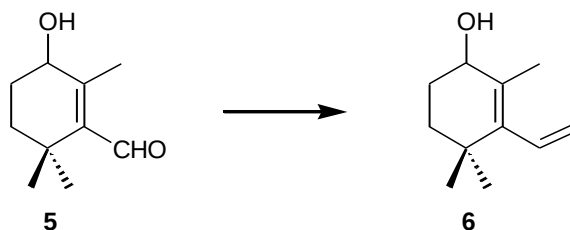


Afin d'éviter la formation de l'acide carboxylique à partir de l'aldéhyde, on utilise un réducteur dans le milieu celui-ci est alors oxydé. Ainsi Zn devient ZnO, de même pour les autres réducteurs :



52. Ecrire une structure topologique plane du composé **4**.
53. Ecrire les principales formes mésomères de l'ozone. Prévoir, à l'aide de la théorie VSEPR, la géométrie de l'ozone.
54. Quelle interaction prédominante HO-BV faut-il considérer lors de la réaction de l'ozone sur le composé éthylénique **3**, modélisé pour simplifier par l'éthène ?

Le composé **4**, en solution dans le méthanol, est transformé en son isomère **5**, représenté ci-dessous, par une solution d'hydroxyde de potassium, KOH, dans le méthanol. Le composé **5** conduit ensuite en une seule étape au composé **6** :



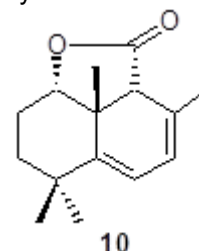
55. Indiquer le proton à caractère acide du composé **4**. Justifier la réponse. Proposer un mécanisme pour la formation de **5** à partir de **4**.

2.4 Transformation du propyne

Le propyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, est traité à -100°C par une solution de butyllithium dans le THF (Tétrahydrofurane). On observe un dégagement gazeux. Lorsque ce dégagement gazeux cesse, on ajoute rapidement de la carboglace, $\text{CO}_2(\text{s})$. On isole, après hydrolyse acide, le composé **7** de formule brute $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$.

56. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du butyllithium sur le propyne.
57. Ecrire la structure topologique du composé **7**. Proposer un mécanisme pour la formation de **7** à partir du propyne.
58. Quelles précautions opératoires doit-on prendre lors de l'utilisation d'une solution de butyllithium dans le THF ?

Le composé **7**, opposé à **6** en présence d'APTS ou acide *para*-toluène sulfonique, conduit à **8**. Ce dernier est chauffé dans le benzène pour obtenir un composé tricyclique **9**, de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$. On obtient **10**, représenté ci-dessous et isomère de **9**, par action sur ce dernier de triéthylamine, NEt_3 , au reflux du dichlorométhane :



59. Ecrire la structure topologique plane de **8**. Proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **6** et **7**.
60. Quel est le rôle de l'APTS dans cette dernière réaction ? Pourquoi utilise-t-on cet acide ?

La fin de la synthèse ne sera pas étudiée ici

Données :**Potentiel standard d'oxydoréduction, $E^\circ(V)$, à 298 K et à pH = 0 :**

Couple redox	$H^+(aq)/H_2(g)$	$Na^+(aq)/Na(Hg)$	$Hg^{2+}(aq)/Hg_2^{2+}(aq)$	$Hg_2^{2+}(aq)/Hg(l)$	$Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$
$E^\circ(V)$	0,00	-1,70	0,92	0,80	0,34

Surpotentiel cathodique à vide, $\eta_c^\circ(V)$, sur électrode de mercure :

Couple redox	$H^+(aq)/H_2(g)$	$Na^+(aq)/Na(Hg)$
$\eta_c^\circ(V)$	-1,80	0

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Constantes d'équilibre à 298 K :

- Constante d'auto-protolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$;
- 1^{ère} acidité de l'acide sulfurique forte ;
- Constante d'acidité de l'ion hydrogénosulfate : $K_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 10^{-2}$;
- On donne, $K_3 = 10^{-2,3}$, la constante d'équilibre associée à la réaction (3) suivante :

$$Hg^{2+}(aq) + 3 H_2O(l) = HgO(s) + 2 H_3O^+(aq) \quad (3)$$
- Ordre de grandeur de pK_a de molécules organiques :
 $pK_a(R-C \equiv C-H / R-C \equiv C^-) \approx 25$; $pK_a(RH/RLi) \approx 40$ à 60.

Données orbitales :

La méthode de Hückel appliquée à la molécule d'ozone donne les énergies E (α et β sont négatifs) et les coefficients c_i pour chaque OA centrée sur l'atome i des deux orbitales frontalières π .

On rappelle que les OM π sont développées **perpendiculairement au plan de la molécule**.

OF	Énergie E	c_1	c_2	c_3
HO	α	-0,71	0	0,71
BV	$\alpha - 1,41\beta$	0,50	-0,71	0,50

On obtient de même pour l'éthène :

OF	Énergie E	c_1	c_2
HO'	$\alpha + \beta$	0,71	0,71
BV'	$\alpha - \beta$	0,71	-0,71

RMN 1H : gamme de déplacements chimiques

	CH_3-C	$-CH_2-C-$	$-CH_2-CO-$	$R-OH-$	$-CH_2OR$	$-HC=C$
δ ppm	0,6-1,1	1,2-1,9	2,1-2,5	0,6-6,0	3,5-4,5	4,5-6,8

Infra-Rouge : nombres d'onde σ de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	OH	CH	C=C	C=O non conjuguée	C=O conjuguée	C-O éther-oxyde cyclique
σ (cm ⁻¹)	3200-3600	2910-2970	1630-1670	1720-1750	1670-1700	1200-1250

Fin de l'énoncé