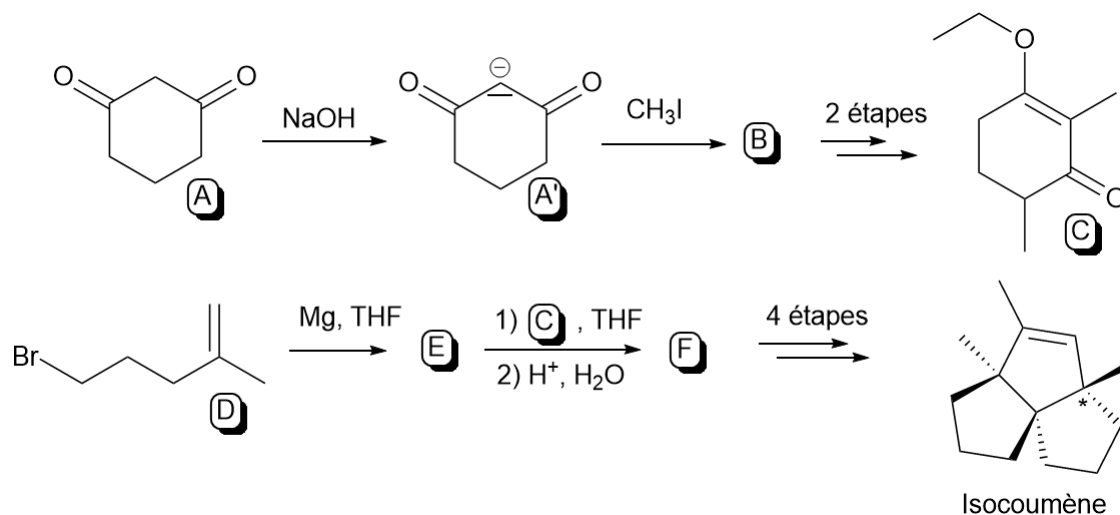


## Devoir surveillé n°5

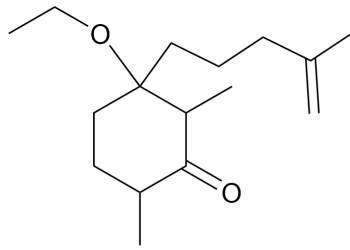
Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

### I Synthèse de l'isocoumène

L'isocoumène est un sesquiterpène isolé par Zalkow en 1977 à partir d'une plante présente dans le sud des Etats-Unis et qui, ingéré par le bétail, provoque la mort des animaux. Une synthèse totale de cette molécule a été proposée par Pirrung en 1979. On étudie dans cet exercice la synthèse proposée ci-dessous :



- I.1 Donner le nom dans la nomenclature officielle des composés C et D.
- I.2 Justifier la stabilité de l'anion A' obtenu par action de la soude sur A.
- I.3 Proposer une structure pour B et un mécanisme pour la transformation de A en B. Justifier le choix de ce mécanisme.
- I.4 On décrit le spectre RMN de D :  $^1\text{H RMN } \delta \text{ (ppm) : } 1.55 \text{ (3H, s), } 1.80 \text{ (2H, tt, } J = 7.4, 6.9 \text{ Hz), } 1.93 \text{ (2H, t, } J = 7.4 \text{ Hz), } 3.25 \text{ (2H, t, } J = 6.9 \text{ Hz), } 4.88\text{-}4.98 \text{ (2H, s)}$ . Attribuer les signaux autant que possible.
- I.5 Donner la structure de E. Préciser et justifier à l'aide d'arguments précis les précautions lors de sa formation.
- I.6 Donner la structure du produit F et le mécanisme associé à sa formation depuis C et E.
- I.7 Préciser deux techniques d'analyse simple, autres que la RMN, pour vérifier la formation de F. Préciser les attendus pour chaque technique.
- I.8 Justifier que l'isocoumène ne possède qu'un seul stéréoisomère. Le dessiner. Préciser la relation d'isomérisie avec l'isocoumène.
- I.9 Déterminer la stéréochimie du carbone noté \* sur l'isocoumène.
- I.10 Déterminer la configuration absolue de la double liaison.
- I.11 Lors de l'addition d'un organomagnésien sur  $\alpha$ -énone, c'est-à-dire une cétone conjuguée à un alcène, on peut observer la formation de différents produits. C'est une problématique qui aurait pu se poser lors de la transformation de C en F. On donne par ailleurs le composé H, qui aurait pu être obtenu à la place de F, après l'hydrolyse acide :



- Rappeler la réactivité d'un organomagnésien.
- Justifier que C possède deux sites pouvant conduire à une addition par l'organomagnésien et les préciser.
- En déduire les deux produits possibles lors de l'addition de E sur C, sans considérer d'hydrolyse acide.
- Préciser la sélectivité observée dans la séquence proposée.
- Un des deux produits F ou G peut se transformer en H lors de l'hydrolyse acide. Déterminer lequel et préciser le mécanisme.

## II Etude de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque, ou acide 1-phénylméthanoïque, est un acide faible noté AH et de masse molaire  $M = 122,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sa base conjuguée, l'ion benzoate, est notée  $A^-$  et ils forment un couple de  $pK_a$  égal à 5. On indique de plus que le produit de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau, noté  $K_s$ , vaut  $10^{-1,5}$ .

II.1 Donner la représentation topologique de l'acide benzoïque ainsi que sa formule brute.

### II.1 Etude des propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque

II.2 Dessiner l'allure du diagramme de distribution associé à l'acide benzoïque et à l'ion benzoate.

II.3 Déterminer le pH d'une solution d'acide benzoïque initialement à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

II.4 Déterminer le pH d'un mélange de 30 mL de benzoate de sodium à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de 40 mL d'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et de 30 mL d'eau.

### II.2 Etude de la solubilité

II.5 Ecrire l'équation bilan de la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.

II.6 On introduit 10,0 mg d'acide benzoïque dans de 500 mL d'eau pure. Déterminer l'état final.

II.7 On étudie la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau.

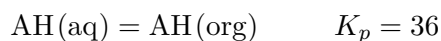
- Dans un premier temps, on néglige les propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque. Déterminer sa solubilité, notée  $s$ , dans de l'eau pure.
- Déterminer à nouveau la solubilité, notée  $s'$ , de l'acide benzoïque dans de l'eau pure mais en prenant en compte cette fois les propriétés acido-basiques de l'acide benzoïque.
- Commenter les deux valeurs précédentes.
- Déterminer la solubilité de l'acide benzoïque en fonction du pH.

II.8 On considère 1,0 L d'une solution d'ion benzoate à  $0,352 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On y ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique suffisamment concentré pour négliger les variations de volumes. Déterminer le pH de précipitation de l'acide benzoïque.

II.9 Déterminer la quantité d'acide benzoïque ayant précipité lorsque le pH atteint 1,0.

### II.3 Etude du partage de l'acide benzoïque

On considère le partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le dichlorométhane. Ce phénomène est modélisé par la réaction :



- II.10 Commenter la valeur de la constante de partage à l'aide d'arguments précis sur les interactions intermoléculaires.
- II.11 On extrait 50,0 mL d'une solution d'acide benzoïque dans l'eau à  $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par 15,0 mL de dichlorométhane.
- Déterminer la concentration finale dans les deux phases.
  - En déduire le rendement d'extraction.
- II.12 On extrait 50,0 mL d'une solution d'acide benzoïque dans l'eau à  $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par trois fois 5,00 mL de dichlorométhane.
- Déterminer la concentration en phase aqueuse après la première extraction et en déduire la quantité extraite d'acide benzoïque.
  - Déterminer la concentration en phase aqueuse après la deuxième extraction et en déduire la quantité extraite d'acide benzoïque.
  - Déterminer la concentration en phase aqueuse après la troisième extraction et en déduire la quantité extraite d'acide benzoïque.
  - En déduire le rendement global sur l'extraction triple effectuée.
- II.13 Comparer les deux valeurs de rendement et commenter.

FIN DE L'ÉNONCÉ