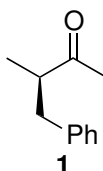
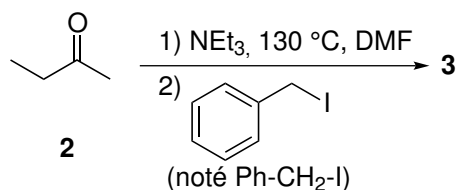


1 Utilisation de copules chirales d'EVANS (total : 45 points ; 30 %)

Dans ce problème, nous étudions une voie de synthèse stéréosélective de la molécule **1**.



Nous nous intéressons dans un premier temps à la transformation présentée ci-dessous :



1. 1.1 La butanone **2** est un composé acide. Justifier cette observation (2 points).

- 1.2 La butanone **2** est déprotonée au moyen de triéthylamine (notée NEt₃) à 130 °C dans le diméthylformamide (DMF). L'action d'un équivalent d'iodure de benzyle Ph-CH₂-I fournit **3**, dont le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton est décrit ci-après : RMN ¹H (500 MHz, Chloroforme-d) : δ = 7,31 – 7,20 ppm (massif, 5H), δ = 2,97 – 2,89 ppm (doublet, 2H), δ = 2,89 – 2,74 ppm (multiplet, 1H), δ = 1,97 ppm (singulet, 3H), δ = 1,21 ppm (doublet, 3H).

Donner la formule semi-développée du composé **3** et interpréter son spectre de RMN (on justifiera en particulier la multiplicité des signaux) (3 points).

1.3 Quels sont les intermédiaires réactionnels susceptibles de se former par action de la triéthylamine sur le composé **2** (1 point) ?

1.4 Justifier la régiosélectivité observée en vous appuyant sur les conditions opératoires utilisées. Quel produit aurait-on majoritairement obtenu par action du diisopropylamide de lithium (LDA), base forte encombrée, sur la cétone **2** à -78°C (3 points) ?

2. 2.1 Combien le composé **3** admet-il de stéréoisomères de configuration (1 point) ?

2.2 On considère un mélange d'énantiomères A et B de concentrations respectives c_A et c_B . L'excès énantiomérique (ee) d'un tel mélange est défini par :

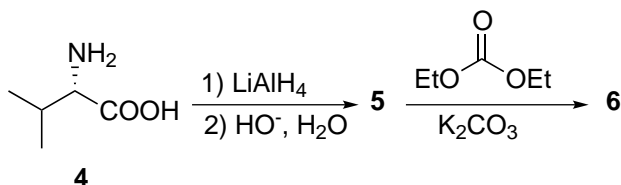
$$ee = \left| \frac{c_A - c_B}{c_A + c_B} \right|$$

Calculer l'excès énantiomérique du mélange obtenu lors de la réaction menant au composé **3**. Cette réaction est-elle stéréosélective (1 point) ?

2.3 ∞ Quels peuvent être les inconvénients de l'obtention d'un mélange de stéréoisomères dans l'industrie pharmaceutique (1 point) ?

Pour pallier ce problème, il est courant d'utiliser des auxiliaires de réaction chiraux. Ces composés, temporairement incorporés dans une synthèse organique, permettent de contrôler la stéréochimie du produit final.

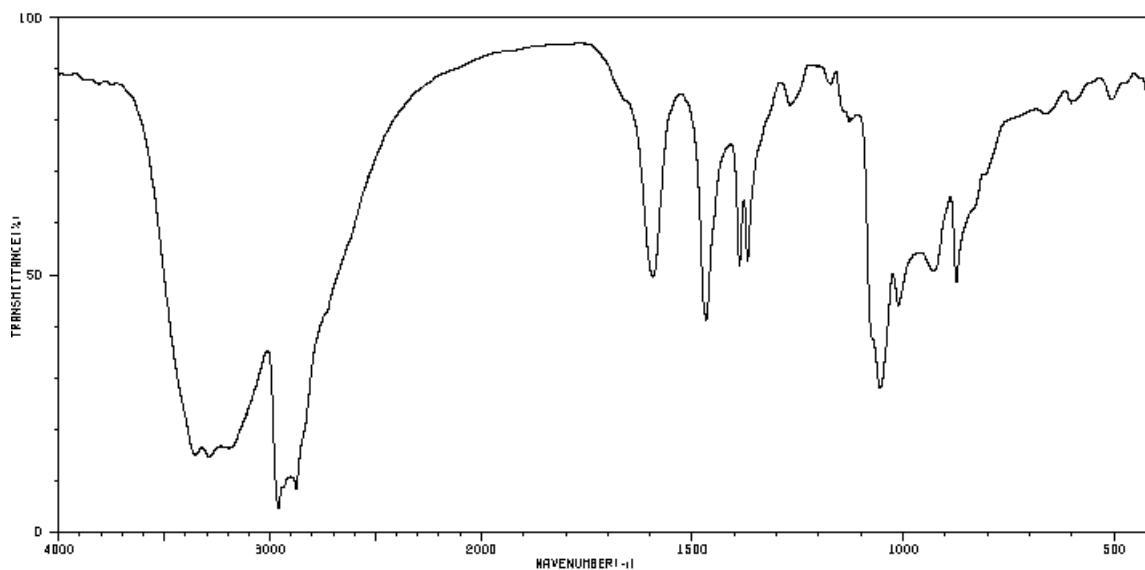
Nous nous intéressons ici aux oxazolidinones, aussi appelées copules chirales d'EVANS, qui permettent de créer des centres stéréogènes de façon contrôlée. La synthèse ci-dessous illustre l'obtention d'une copule chirale d'EVANS à partir de la (*S*)-valine **4**.



3. 3.1 Justifier l'attribution du descripteur stéréochimique *S* à la valine **4** (1 point).

3.2 Quels descripteurs de la configuration des acides aminés utilise-t-on dans la nomenclature usuelle (1 point) ?


L'action de deux équivalents de tétrahydroaluminate de lithium sur la (*S*)-valine **4** suivie d'une hydrolyse basique conduit au composé **5**, de formule brute $C_5H_{13}NO$ et dont le spectre infra-rouge est donné ci-dessous.



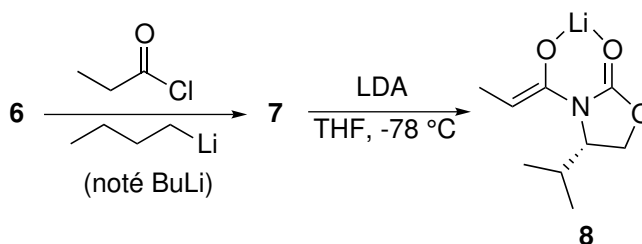
4. Indiquer la structure de **5** (1 point).

Le composé **5** est traité par le carbonate de diéthyle ($\text{CO}(\text{OEt})_2$) en présence de carbonate de potassium pour donner le composé cyclique **6** de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

5. 5.1 Proposer la structure du composé **6** et le mécanisme de sa formation à partir de **5** (4 points).

- 5.2  Quel est le nom de la fonction chimique créée dans la molécule **6** (1 point) ?

Les auxiliaires chiraux peuvent être utilisés dans un grand nombre de réactions, mais l'une des plus classiques est l'alkylation des énolates. Le composé **6** est mis à réagir avec du chlorure de propanoyle en présence de *n*-butyllithium (noté BuLi), qui est une base très forte, pour donner le composé **7**. Ce dernier donne **8** après addition de LDA.

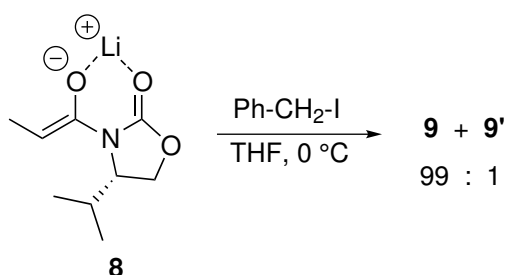


6. Proposer des conditions d'obtention du chlorure de propanoyle à partir de l'acide carboxylique correspondant (1 point).

7. 7.1 Proposer la structure de **7** (2 points).

7.2 Pourquoi avoir utilisé le chlorure de propanoyle plutôt que l'acide carboxylique correspondant pour la synthèse de **7** (1 point)?

L'action de l'iodure de benzyle sur le composé **8** conduit aux composés diastéréoisomères **9** et **9'** dans un rapport 99 : 1.



8. 8.1 Par analogie avec la définition de l'excès énantiomérique donnée à la question 2.2, calculer l'excès diastéréoisomérique du mélange de **9** et **9'**, obtenu à partir de **8** (1 point).

8.2 Schématiser les deux possibilités d'approche de l'iodure de benzyle sur le composé **8** (4 points).

8.3 Proposer la structure des composés **9** et **9'** (2 points).

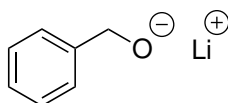
8.4 En considérant un état de transition précoce, dessiner un profil réactionnel permettant de justifier l'obtention majoritaire du composé **9** (2 points).

9. En modifiant la nature de l'électrophile, on observe parfois une diminution de la sélectivité de la réaction (tableau ci-dessous). Interpréter ces observations (1 point).

Électrophile	Rapport des diastéréoisomères
Ph-CH ₂ -I	99 : 1
CH ₂ =CH-CH ₂ -Br	98 : 2
CH ₃ -CH ₂ -I	94 : 6

Une fois le centre stéréogène créé, il est nécessaire de séparer la copule chirale de la molécule afin d'obtenir le composé d'intérêt **1** sous forme énantiomériquement pure. Il existe plusieurs méthodes pour régénérer la copule. L'une d'entre elles consiste à former un ester.

Le composé **9** est mis en présence de phénylméthanolate de lithium, le composé **10** ainsi que la copule chirale **6** sont formés après hydrolyse.

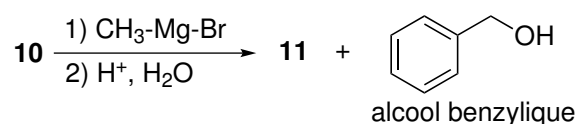


phénylméthanolate de lithium

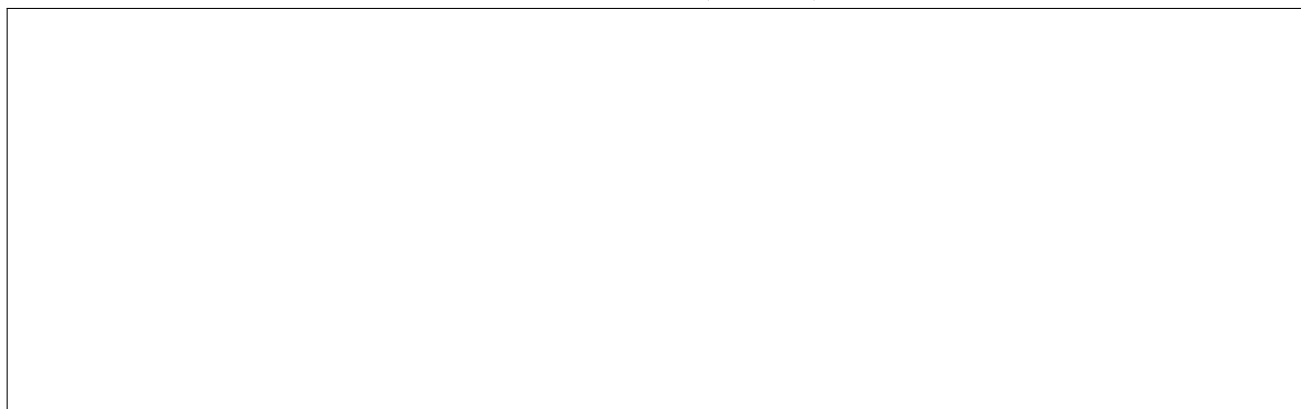
10. Indiquer la structure du composé obtenu **10** (1 point).



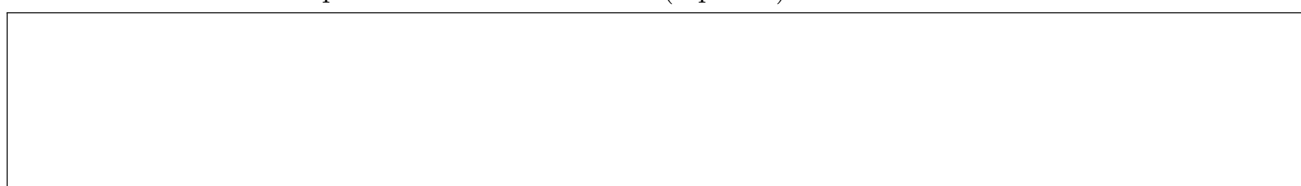
L'action de bromure de méthylmagnésium sur le composé **10** suivie d'une hydrolyse conduit au composé **11** et à des sous-produits, dont de l'alcool benzylique dont la structure est donnée ci-dessous.



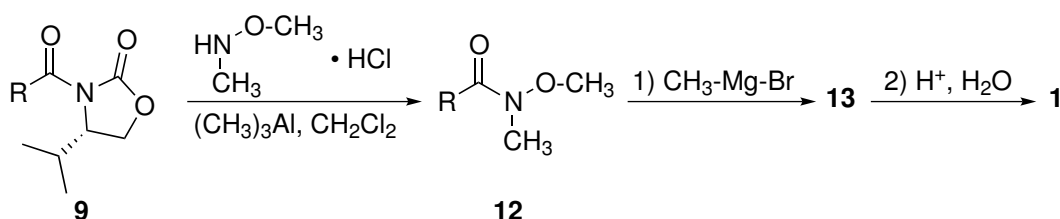
11. 11.1 Rappeler le mécanisme d'addition d'un excès d'organomagnésien sur un ester, suivie d'une hydrolyse. En déduire la structure du composé **11** (2 points).



11.2 L'action d'un seul équivalent de bromure de méthylmagnésium sur **10** aurait-elle pu permettre l'obtention du composé d'intérêt **1**? Justifier (2 points).



La formation d'un amide de WEINREB (*N*-méthoxy-*N*-méthylamide, composé **12**) constitue une autre méthode de séparation de la copule chirale (le groupe noté R ci-dessous est explicité à la question 8.3, garder la notation R si la réponse à cette question n'a pas été trouvée). Afin d'obtenir le composé d'intérêt **1**, l'amide de WEINREB ainsi obtenu réagit d'abord avec le bromure de méthylmagnésium pour donner un intermédiaire réactionnel **13**. Le composé **1** est ensuite obtenu après hydrolyse acide de ce dernier.

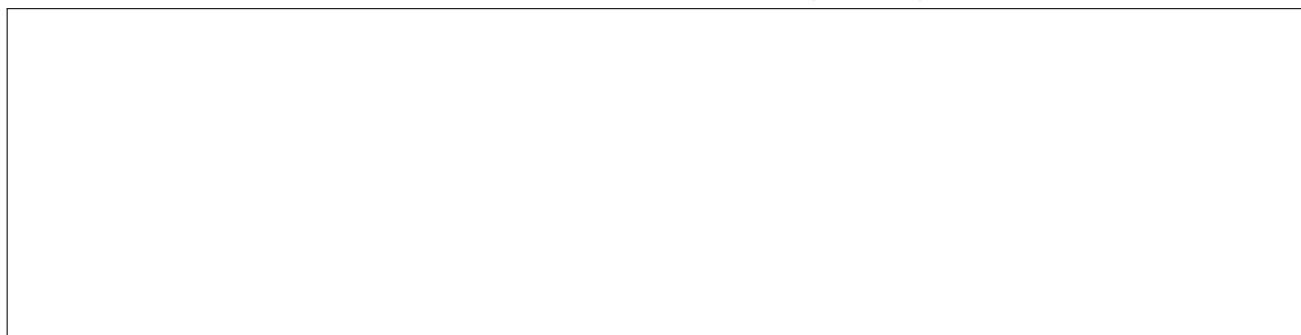


12. L'étape d'addition de l'organomagnésien sur l'amide de WEINREB conduit à un intermédiaire réactionnel **13** possédant une géométrie tétraédrique autour de l'atome de magnésium.

12.1 Proposer la structure de l'intermédiaire réactionnel **13** (3 points).

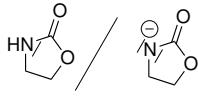


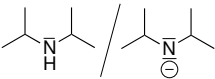
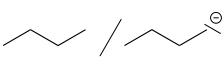
12.2 Expliquer l'intérêt de passer par un amide de WEINREB (3 points).



Données

Ordres de grandeur de pKa de quelques couples acide/base utiles :

Acide/Base	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{HNEt}_3 / \text{NEt}_3$	$\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{R}^2 / \text{R}^1\text{C}^-\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$	
pKa	10	11	20	21

Acide/Base		
pKa	35	45

2 La couleur bleue : la chimie au service de l'art et du patrimoine (total : 38 points ; 30 %)

2.1 De l'encre ferro-gallique à la conservation du patrimoine (total : 14,5 points)

L'encre ferro-gallique est largement majoritaire dans les manuscrits européens. La recette artisanale de l'encre utilisée par les moines copistes dès le XII^e siècle associe un sulfate de fer (cristaux de « vitriol » ou « couperose »), à des extraits de tanins de plantes et de bois (notamment la noix de galle, d'où le nom d'encre ferro-gallique).

Des problématiques importantes de conservation des manuscrits se sont progressivement posées : l'encre ferro-gallique s'est en effet révélée très agressive pour les supports d'écritures, phénomène que nous nous proposons d'étudier. On étudiera dans un premier temps les propriétés caractéristiques des ions du fer en solution puis dans un second temps on étudiera en quoi ces propriétés sont responsables de la dégradation du manuscrit.

La recette que nous étudierons pour l'encre ferro-gallique est la suivante : on réalise une solution de sulfate de fer II (FeSO_4) et d'acide gallique dans l'eau, associée à un liant qu'on pourra négliger dans notre étude car n'intervenant pas chimiquement dans les bilans. Il se forme un précipité de couleur bleu gris à violet, d'un complexe entre les deux réactifs, que l'on notera $[\text{Fe(II)L}]$.^a

2.1.1 Caractère acide du fer

1. Donner la configuration électronique du fer à l'état fondamental. Quels sont les différents degrés d'oxydation que l'on trouve le plus communément (1 point) ?

2. Rappeler la définition de l'acido-basicité selon LEWIS et justifier que le Fe(III) possède un caractère acide de LEWIS (1 point).

a. K. JANSSENS, Matériaux du patrimoine et altération, La chimie et l'art, EDP sciences

3. En solution aqueuse les ions du fer sont hydratés et ainsi développent un caractère acide de BRÖNSTED. On réalise une solution de chlorure de fer III à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: calculer le pH de cette solution (2 points).

Donnée : $pK_a([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}/[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}) = 2,1$

2.1.2 Altération de la couleur de l'encre

L'encre fraîchement préparée $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}]$ est de couleur bleue. Une fois laissée sur le manuscrit à l'air libre, elle va rapidement s'assombrir. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, on s'intéresse à l'expérience suivante :

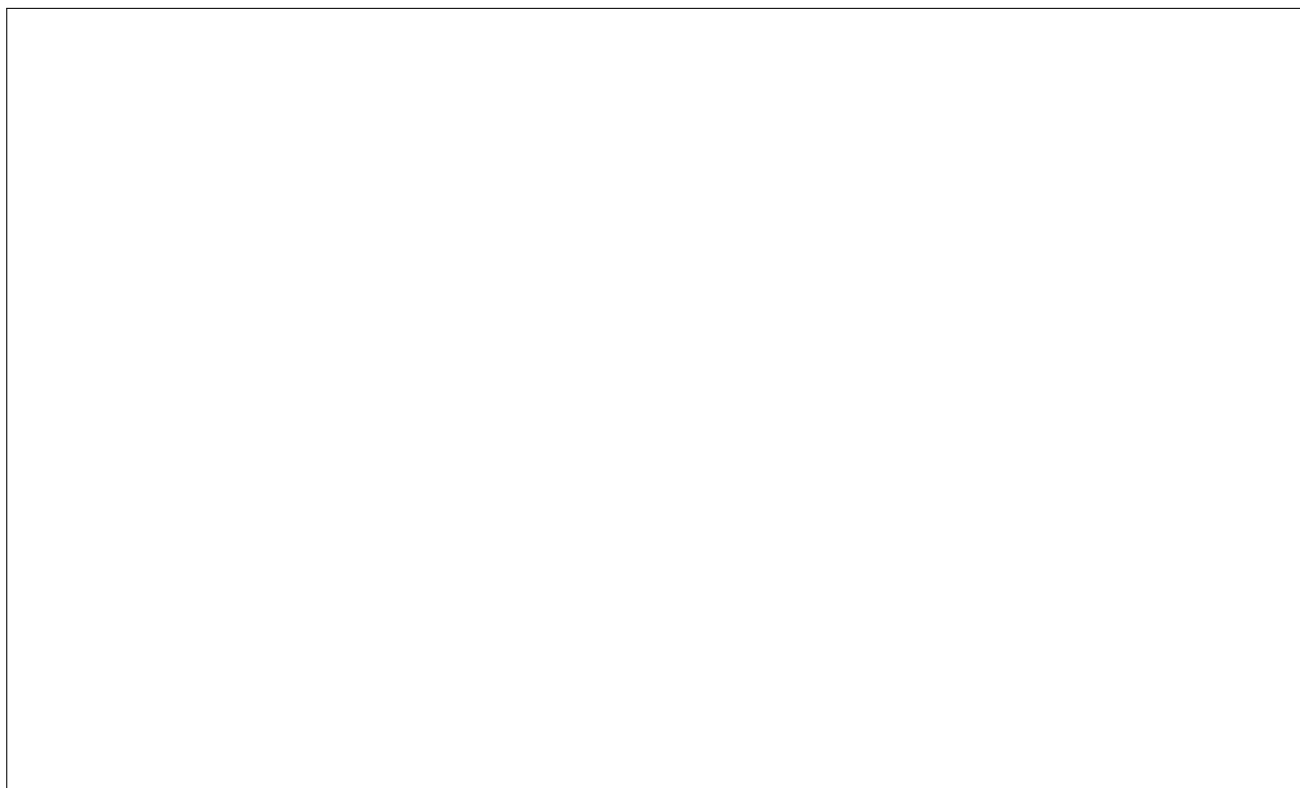
4. Lorsqu'une solution de sulfate de Fe(II) est laissée à l'air libre, le Fe(II) réagit avec le dioxygène de l'air. Donner l'équation de la réaction correspondante et calculer la valeur de sa constante d'équilibre. Que pouvez-vous en déduire (3 points) ?

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,45 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

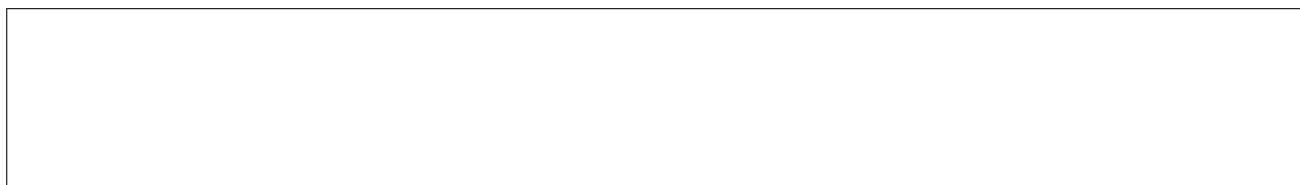
L'équation de NERNST s'écrit pour la demi-équation écrite dans le sens Red = Ox + $n\text{e}^-$:

$$E_i = E_i^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Qr$$

avec Qr le quotient réactionnel associé à la demi-équation redox, E_i le potentiel mesuré, E_i° le potentiel standard du couple, R la constante des gaz parfait, n le nombre d'électrons échangés, \mathcal{F} la constante de FARADAY.



5. Proposer une explication à l'assombrissement de l'encre ferro-gallique fraîchement préparée, une fois laissée à sécher à l'air libre (1 point).



2.1.3 Dégradation de la cellulose, obtention de la cellulose

Le papier - tout comme le bois - est essentiellement composé de cellulose, dont la structure constituée d'un motif répété n fois est indiquée ci-dessous.

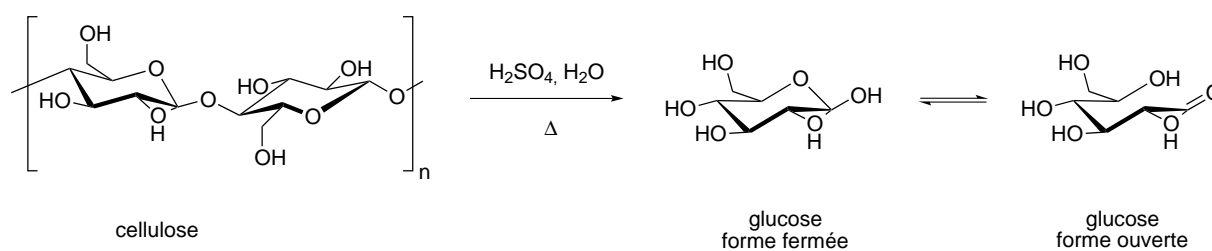
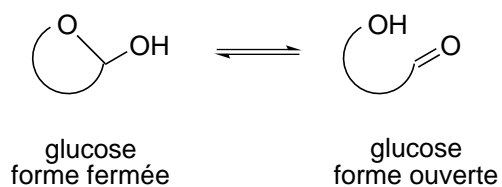


FIGURE 1 – Dégradation de la cellulose en milieu acide

La cellulose traitée dans l'eau en présence d'un acide fort est hydrolysée en glucose.

6. ☞ À quelle famille de composés biologiques appartient le glucose (0,5 point) ?

7. Quel est le nom de la réaction permettant de passer de la forme ouverte à la forme fermée du glucose ? Donner le mécanisme de cette réaction. Quel est le rôle de l'acide dans cette réaction ? On utilisera les notations suivantes pour les espèces du mécanisme (2 points) :



2.1.4 Dégradation des manuscrits

La structure cellulosique des manuscrits, une fois l'encre sèche, peut se dégrader (laissant place à de plus petites unités) au contact de l'encre ferro-gallique.

8. On peut caractériser la présence d'hydroxyde de fer $[\text{Fe(III)(OH)}]$ sur les manuscrits qui s'accumulent au fil de la dégradation, aux endroits détériorés. À partir de cette observation proposer une explication à la dégradation observée (2 points).

9. Proposer un traitement du papier permettant de limiter ce phénomène (1 point).

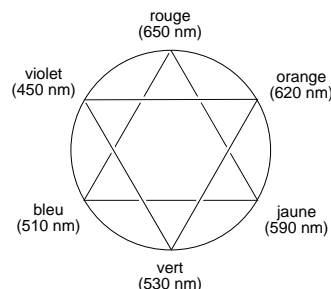
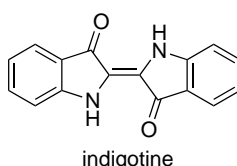
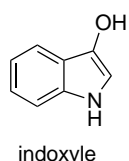
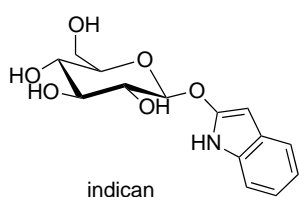
10. D'où provient l'eau nécessaire à la dégradation du manuscrit ? En déduire un autre moyen pour les conservateurs de préserver les manuscrits (1 point).

2.2 La teinture à l'indigo (total : 23,5 points)

L'indigo est la matière colorante extraite historiquement des feuilles de la guède, ou pastel des teinturiers, principalement constitué d'indigotine. Après plusieurs étapes de traitements des feuilles, un solide poudreux bleu foncé est obtenu qui permettra de réaliser les opérations de teinture.

La molécule initialement contenue dans la plante est la molécule d'indican. Les feuilles broyées vont libérer une enzyme qui permettra de convertir cette molécule d'indican en molécule d'indoxyle, d'une couleur jaune très pâle. Les feuilles sont ensuite assemblées en boules dites « cocagnes » et placées à sécher lentement au soleil, au sommet de « mâts de cocagne ». Sous l'effet du dioxygène de l'air, les molécules d'indoxyle vont réagir pour aboutir à la molécule d'indigotine d'un bleu profond^b.

Données : $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -1,12 \text{ V}$; $E^\circ(\text{indigo}/\text{leuco-indigo}) = -0,81 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$



b. D. CARDON, « Les teintures naturelles » Pour la science n°266

11. Proposer une équation de réaction pour la transformation des molécules d'indoxyle en molécules d'indigotine (1 point).

12. À quelle longueur d'onde absorbe la molécule d'indigotine (0,5 point) ?

13. Indiquer le descripteur stéréochimique de la double liaison centrale. Proposer une explication au fait que les molécules d'indigotine possédant cette stéréochimie possèdent une plus grande stabilité (1,5 points).

Il n'est pas possible de teindre directement une étoffe dans un bain contenant de l'eau et de la poudre d'indigo. La couleur obtenue est très claire et disparaît rapidement après un simple rinçage.

La stratégie utilisée pour teindre un tissu est la suivante : on ajoute au milieu réactionnel du dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ainsi qu'une espèce basique telle que la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). On observe alors une décoloration du bain. On peut caractériser la présence du composé suivant, également dénommé leuco-indigo, ainsi que d'ions sulfites SO_3^{2-} .

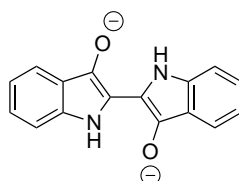


FIGURE 2 – Structure du leuco-indigo.

Après avoir immergé le tissu dans le bain, et l'avoir laissé quelques instants à tremper, le tissu est rapidement rincé et séché à l'air libre. La couleur bleue apparaît alors.^c

c. M. PASTOUREAU, Bleu : histoire d'une couleur

14. Identifier la nature de la transformation de l'indigotine en leuco-indigo. Préciser le rôle du dithionite de sodium. Ecrire l'équation décrivant cette transformation. ☞ Pourquoi cette espèce est elle nommée « leuco »-indigo (2,5 points) ?

15. Justifier que l'étape de séchage à l'air libre permette la réapparition de la couleur bleue (1 point).

La teinture des fibres peut se faire à l'aide de plusieurs familles de composés. Les colorants sont solubles dans le bain de teinture et se fixeront à l'aide de liaisons covalentes, ioniques, ou d'interactions de faibles énergie (de type Van der Waals, ou liaisons hydrogène). Les pigments, quant à eux, sont des espèces insolubles. Ils nécessiteront l'apport d'un liant (par exemple, une pâte) pour se fixer à la fibre.

16. Nommer les trois types d'interaction de VAN DER WAALS. Quel est l'ordre de grandeur typique pour l'énergie de ces différentes interactions ? Les comparer avec celui d'une liaison covalente carbone-carbone (1,5 points).

17. L'indigotine est-elle soluble dans l'eau ? Le leuco-indigo ? Justifier. Préciser dès lors si ces espèces sont des pigments ou des colorants (2,5 points).

18. L'indigo est classé sous l'appellation « colorant de cuve ». À partir des questions et données précédentes, proposer une explication au choix de cette appellation (1 point).

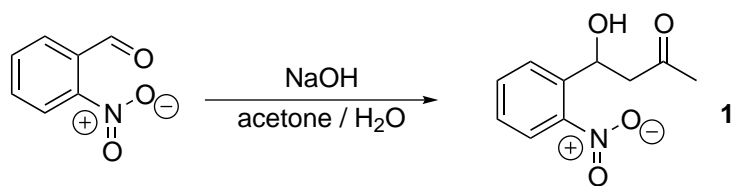
19. Pourquoi la méthode de teinture décrite ici permet-elle une bonne tenue au lavage des tissus teintés à l'indigo ? Pourquoi resteront-ils cependant sensibles aux frottements (2 points) ?

L'indigo est encore employé de nos jours : c'est notamment lui qui est utilisé pour la coloration des toiles de jeans. Mais ses méthodes de production ont beaucoup évolué depuis l'époque des plantations de guède. En particulier, le développement de la chimie dès la fin du XIX^e siècle a permis la synthèse industrielle de la molécule d'indigotine.

Un des premiers procédés mis au point et exploité industriellement est le procédé dit BAEYER-DREWSON (1882).

On réalise une solution de 2-nitrobenzaldéhyde dans un mélange eau/acétone, à laquelle on ajoute de la soude (NaOH) en pastilles. A température ambiante, on observe d'abord l'apparition d'un trouble, puis d'une couleur jaune, puis verte, et enfin du bleu (témoin de la présence d'indigo). Une fois la réaction terminée, l'indigo précipité, filtré sous vide, est lavé par de l'eau distillée puis de l'éthanol, avant d'être laissé à sécher.

Un mécanisme a pu être proposé. Celui-ci suggère la formation, dans une première étape, d'un composé **1** non isolé.

FIGURE 3 – Formation de l'intermédiaire **1**.

20. L'acétone est l'autre nom donné à la propanone. Nommer la réaction permettant de former le composé **1**. Proposer un mécanisme pour cette étape (2 points).

Dans un second temps, le composé **1** ainsi formé poursuit sa transformation pour aboutir au composé **2**. Cet intermédiaire évolue en présence d'hydroxyde vers l'intermédiaire **3**.

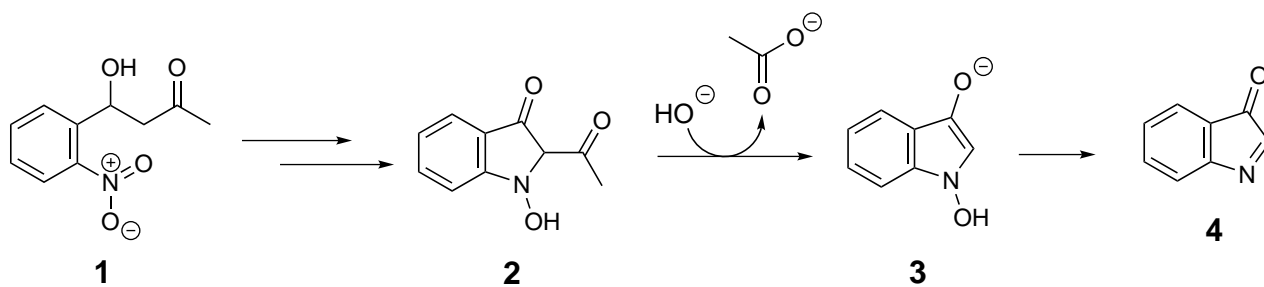
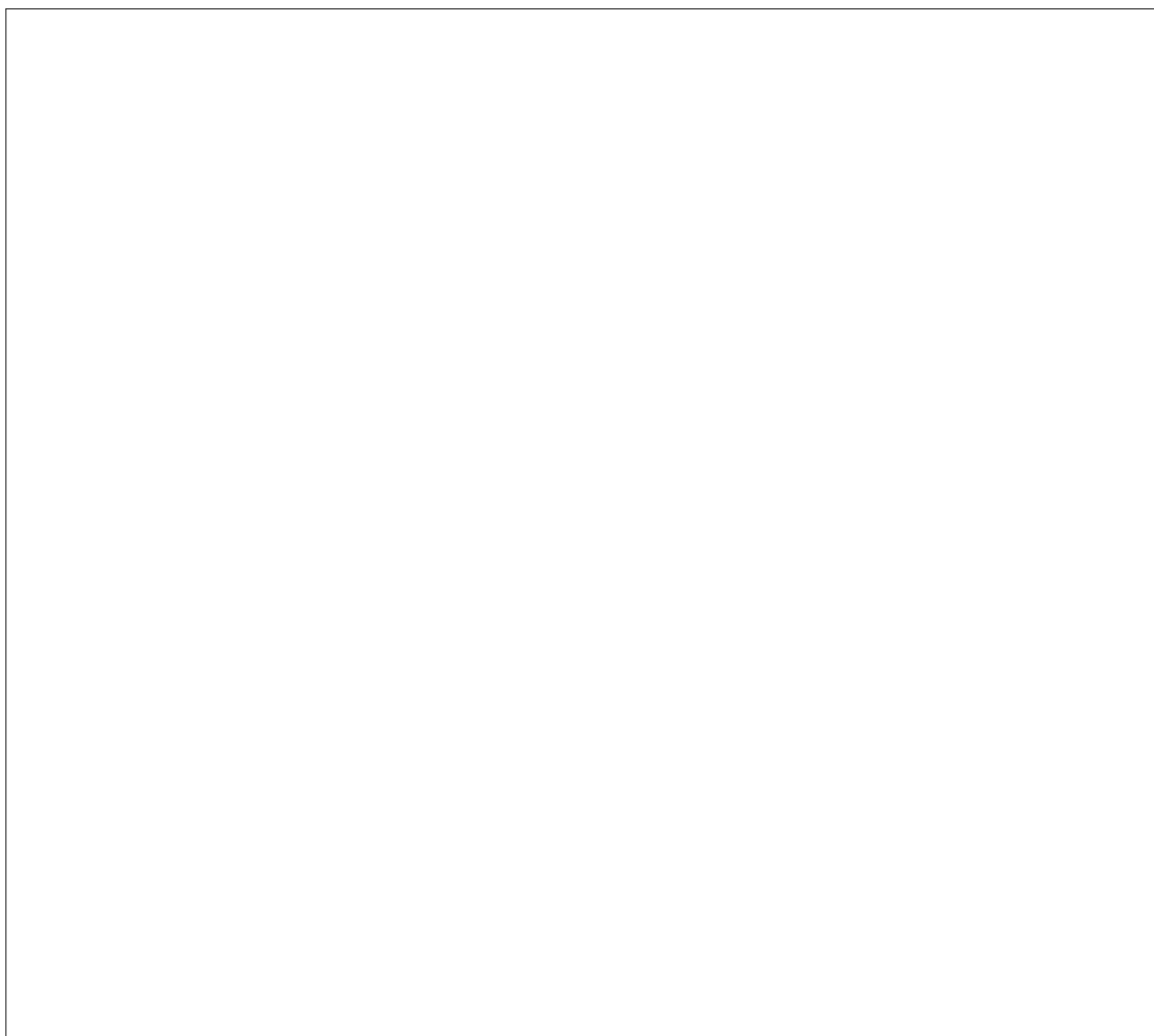
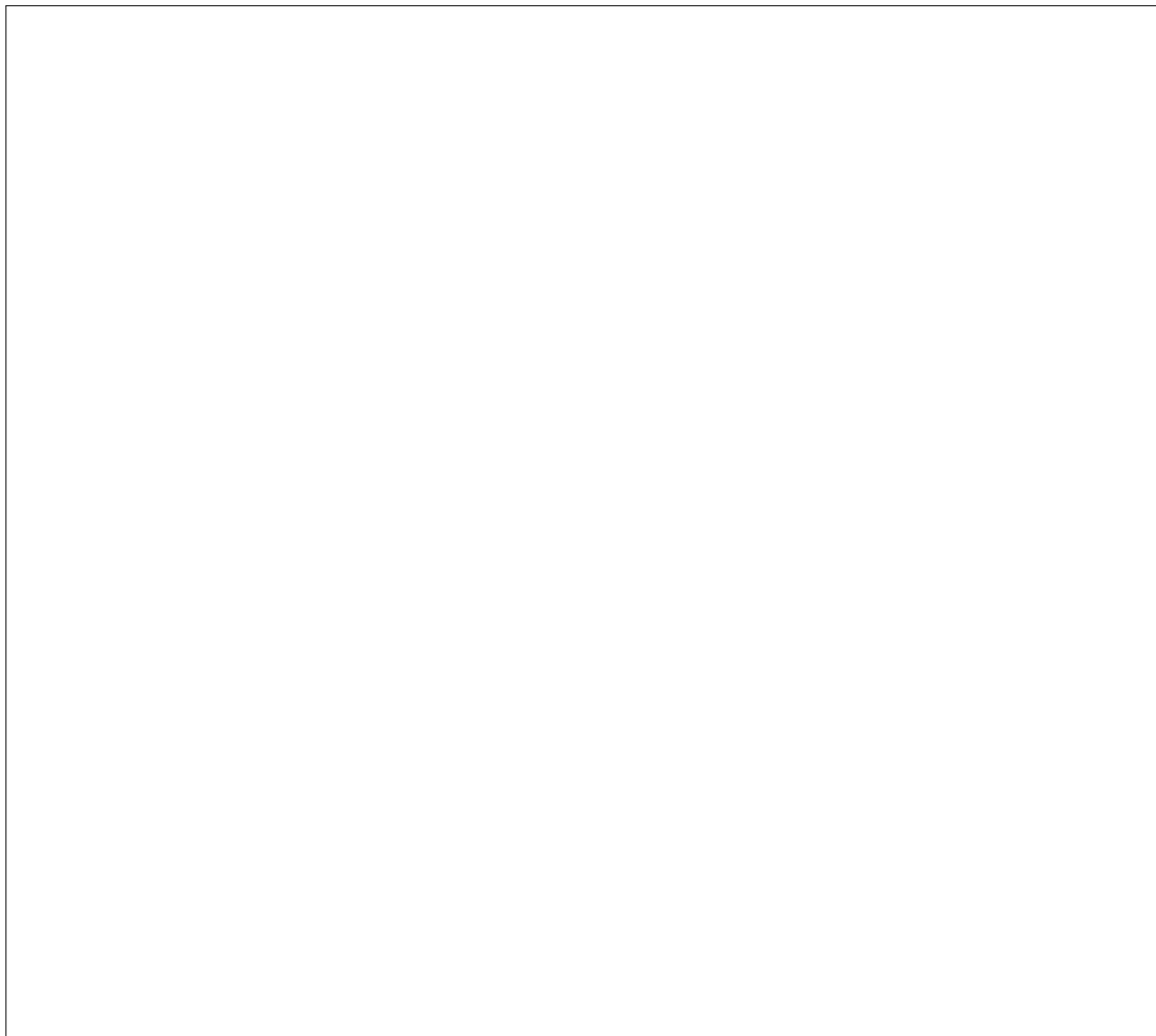


FIGURE 4 – Suite du mécanisme.

21. Proposer un mécanisme pour la transformation de **2** en **3**, en sachant que des ions acétates sont libérés dans le milieu au cours de cette étape (3 points).



22. Donner le mécanisme de formation de l'intermédiaire **4** à partir de **3** (1 point)



Les intermédiaires **3** et **4** sont susceptibles de réagir ensemble pour aboutir à **5**, lequel peut ensuite se convertir dans une dernière étape en molécule d'indigotine.

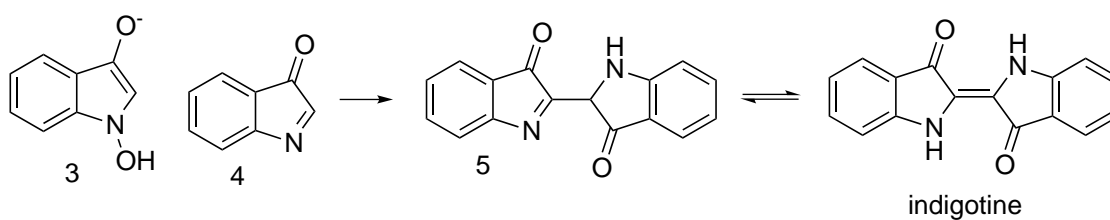


FIGURE 5 – Formation de l'indigotine.

23. À quel type de réaction correspond cette dernière étape de formation de l'indigotine à partir de 5 ? Quelle autre réaction de ce type connaissez-vous ? Par analogie, en proposer un mécanisme en milieu basique. Quelle serait la force motrice de cette dernière étape (2 points) ?

Document 1 – Les principes de la chimie verte

Les douze principes de la chimie verte, destinés à accompagner les pratiques chimiques vers la mise au point de procédés plus vertueux :

1. Prévention : il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
2. Économie d'atomes : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
3. Synthèses chimiques moins nocives : lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires : les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires : lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.
6. Amélioration du rendement énergétique : les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7. Utilisation de matières premières renouvelables : lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables.
8. Réduction de la quantité de produits dérivés : lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
9. Catalyse : les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stoechiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
10. Conception de substances non-persistantes : les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution : des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents : les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

D'après Culture sciences chimie (consulté en février 2017)

24. En vous appuyant sur ces critères, discuter de cette synthèse de Baeyer-Drewson en termes de respect de l'environnement (2 points).



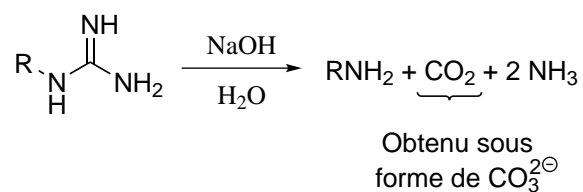
3 Détermination de la structure de la bluensidine (total : 38 points ; 20 %)

Les informations nécessaires à la résolution de ce problème sont données en annexe. Les résultats des questions préliminaires sont essentiels à la résolution du problème. Ils pourront être utilisés même s'ils n'ont pas été démontrés.

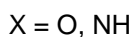
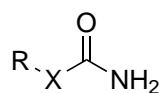
Il ne faut pas hésiter à se lancer dans la résolution car même si elle n'aboutit pas, les étapes du raisonnement effectué seront valorisées.

3.1 Questions préliminaires

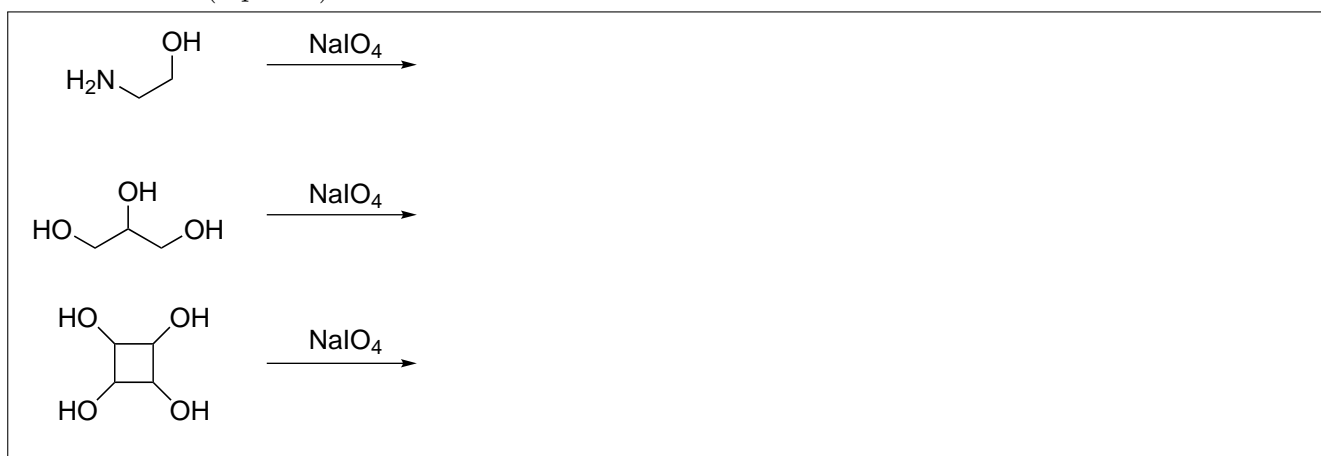
1. Proposer, en raisonnant par analogie avec l'hydrolyse basique d'un dérivé d'acide, un mécanisme pour l'hydrolyse basique d'une guanidine (6 points).



2. En déduire les produits formés lors de l'hydrolyse des composés de formule générique $\text{RXC}(=\text{O})\text{NH}_2$ (1 point).



3. On fait réagir un excès de periodate de sodium NaIO_4 avec des polyols. En vous basant sur les informations fournies dans le document 4, donnez la structure des produits obtenus dans les cas présentés ci-dessous. Préciser pour chaque exemple le nombre d'équivalents molaires de NaIO_4 nécessaire à la transformation (3 points).



3.2 Détermination de la structure de la bluensidine

La structure de la bluensidine a été élucidée en 1963 par des techniques chimiques et spectroscopiques. Cette molécule a été isolée sous la forme du sel de chlorhydrate $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{HCl}$. L'objectif de cet exercice est de déterminer la structure de ce composé, notée **I**.

Le composé **I**, aussi appelé chlorhydrate de bluensidine, présente les caractéristiques suivantes :

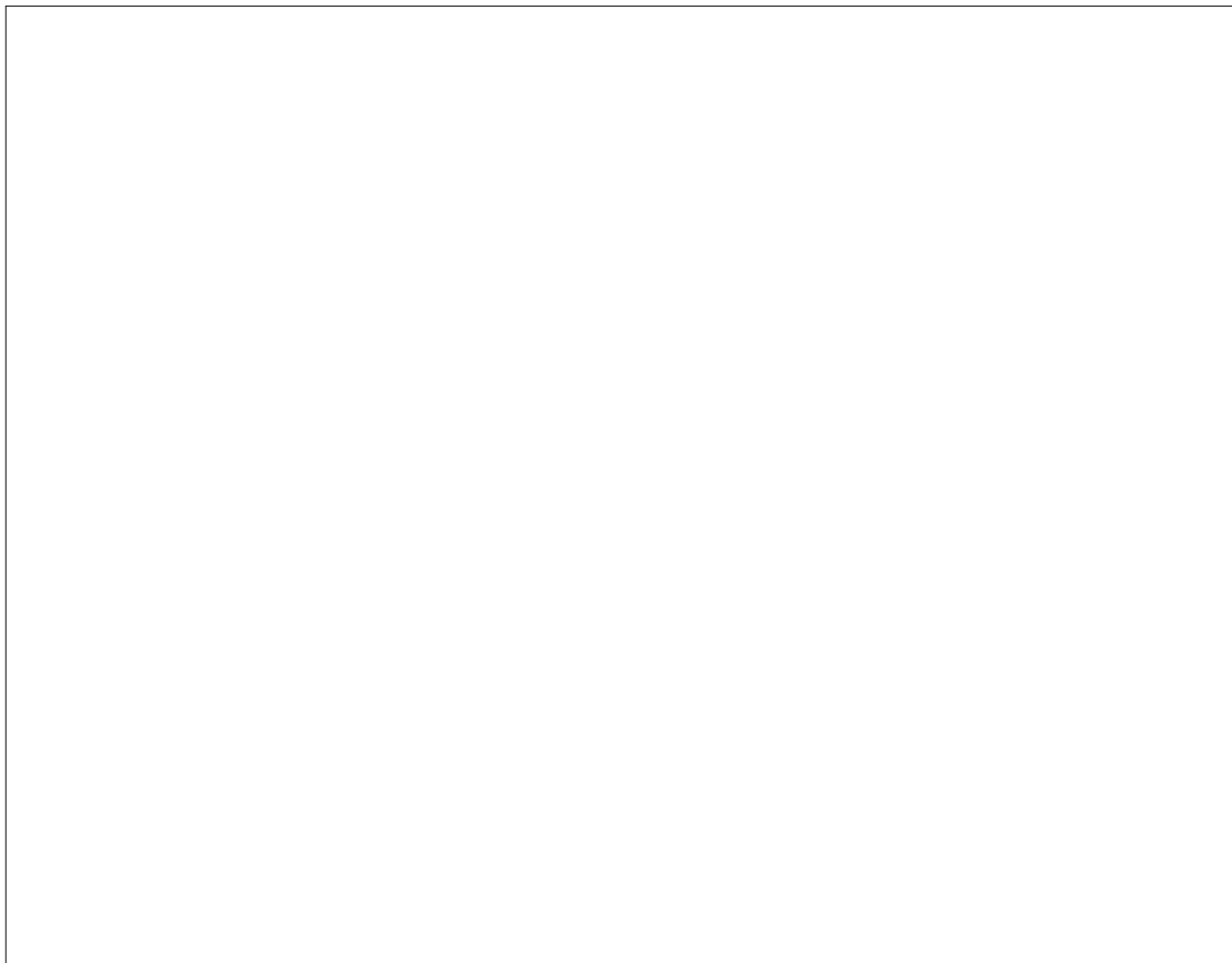
- Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{HCl}$
- Température de fusion : 190 – 194 °C
- Pouvoir rotatoire ($c = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, eau) : $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = (1,0 \pm 0,5) \text{ degré} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$
- Bandes caractéristiques en IR : $\sigma = 1670 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 1710 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$
- Test de SAKAGUCHI positif
- **I** réagit avec deux équivalents molaires de NaIO_4 et conduit à la formation d'un équivalent molaire d'acide méthanoïque.

3.2.1 Structure du composé II

L'hydrolyse basique du composé **I** réalisée dans une solution saturée en dihydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ portée à reflux conduit à la formation du composé **II**, de deux équivalents molaires de dioxyde de carbone isolés sous forme de carbonate de baryum (BaCO_3) et de trois équivalents molaires d'ammoniac.

Le chlorhydrate du composé **II** présente les caractéristiques suivantes :

- Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$
 - $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_5^+ / \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5) = 7,5$
 - Bande caractéristique en IR : bande large au-delà de 3000 cm^{-1}
 - Une solution contenant le composé **II** ne présente pas d'activité optique.
 - Test de SAKAGUCHI négatif
 - Le titrage de VAN SLYKE d'une masse $m = 350 \text{ mg}$ de **II** permet d'obtenir un volume de diazote égal à $40,2 \text{ mL}$ sous la pression standard P° et à 298 K .
 - **II** réagit avec **six équivalents** molaires de NaIO_4 . Il n'est pas obtenu de méthanal ou d'ammoniac au cours de cette transformation.
4. Analyser les informations expérimentales fournies et proposer une structure plane pour le composé **II**. On ne se préoccupera pas de sa stéréochimie pour le moment (11 points).



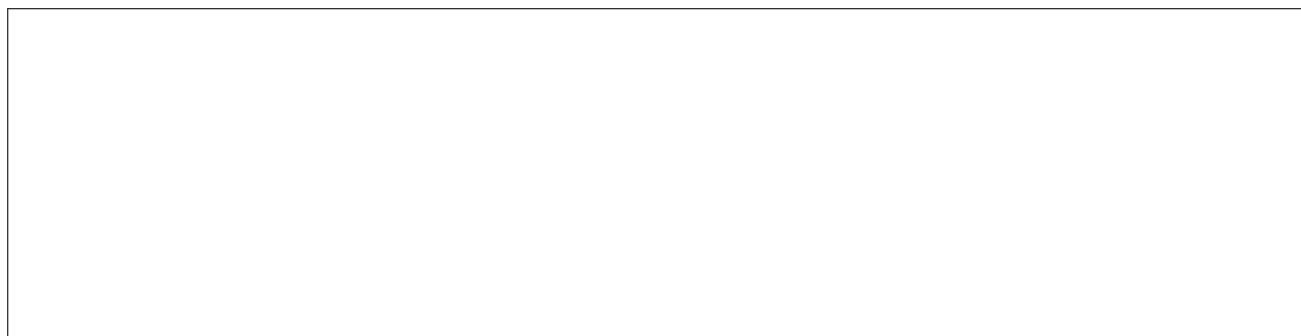
3.2.2 Structure plane des composés **III** et **I**

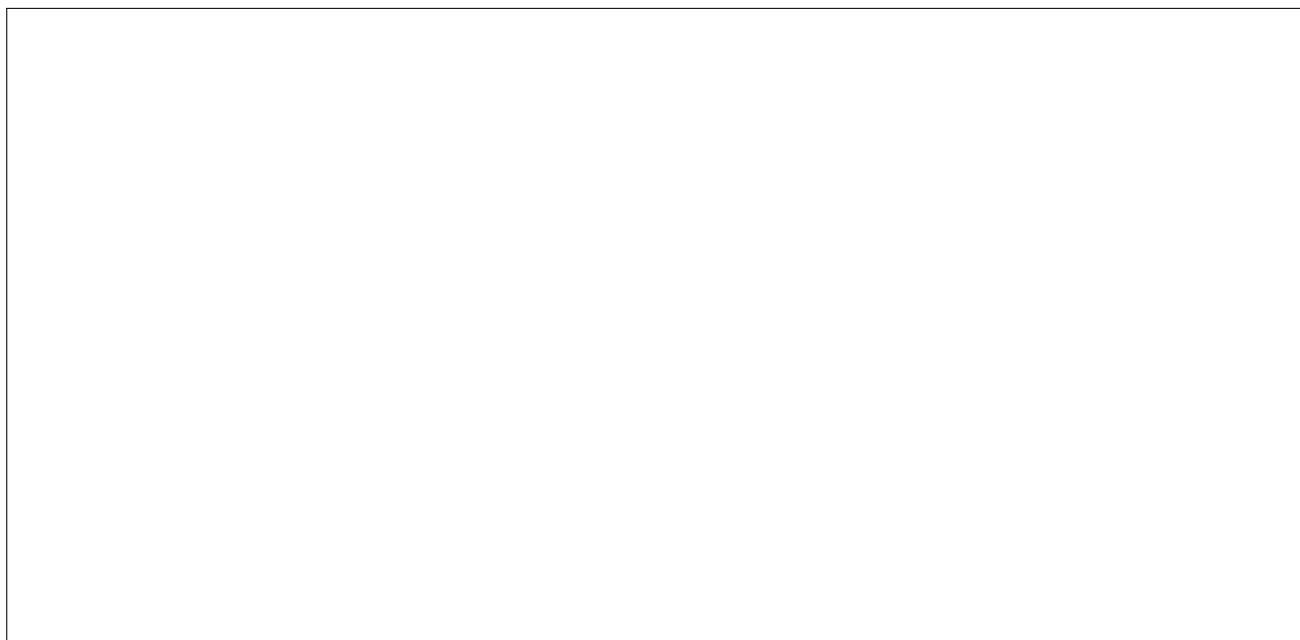
L'hydrolyse acide du composé **I** conduit à la formation du composé **III**, d'un équivalent molaire de dioxyde de carbone et d'un équivalent molaire d'ammoniac, présent en solution sous forme d'ion ammonium.

Le composé **III** présente les caractéristiques suivantes :

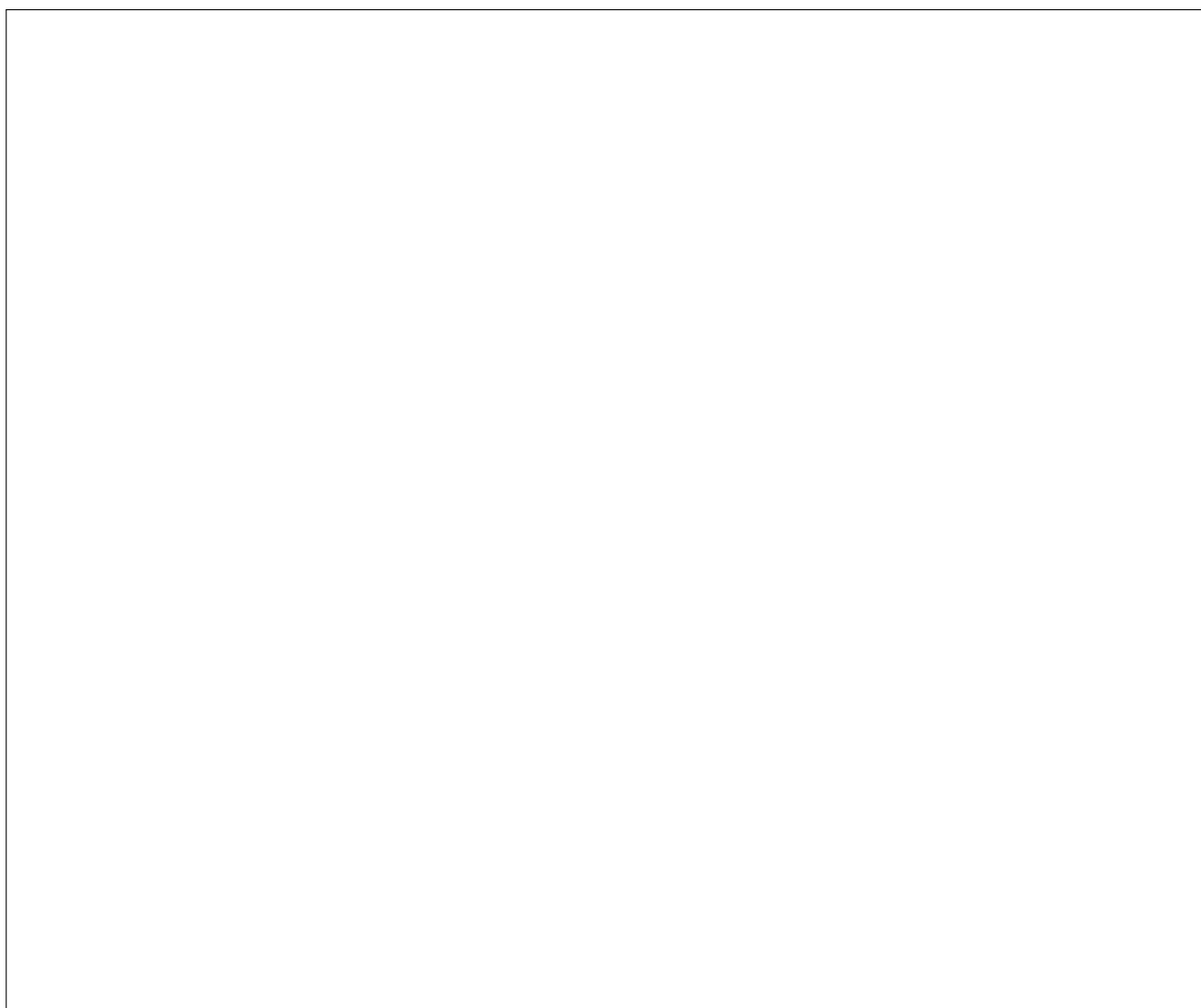
- Formule brute : $C_7H_{15}N_3O_5 \cdot HCl$
- Une solution contenant le composé **III** ne présente pas d'activité optique.
- Test de SAKAGUCHI positif
- Bandes caractéristiques en IR : $\sigma = 1670 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$

5. Donner la structure du composé **III** (3 points).





6. Déduire des questions précédentes et des informations fournies pour chaque composé la structure plane du composé **I** (7 points).





3.2.3 Structures spatiales

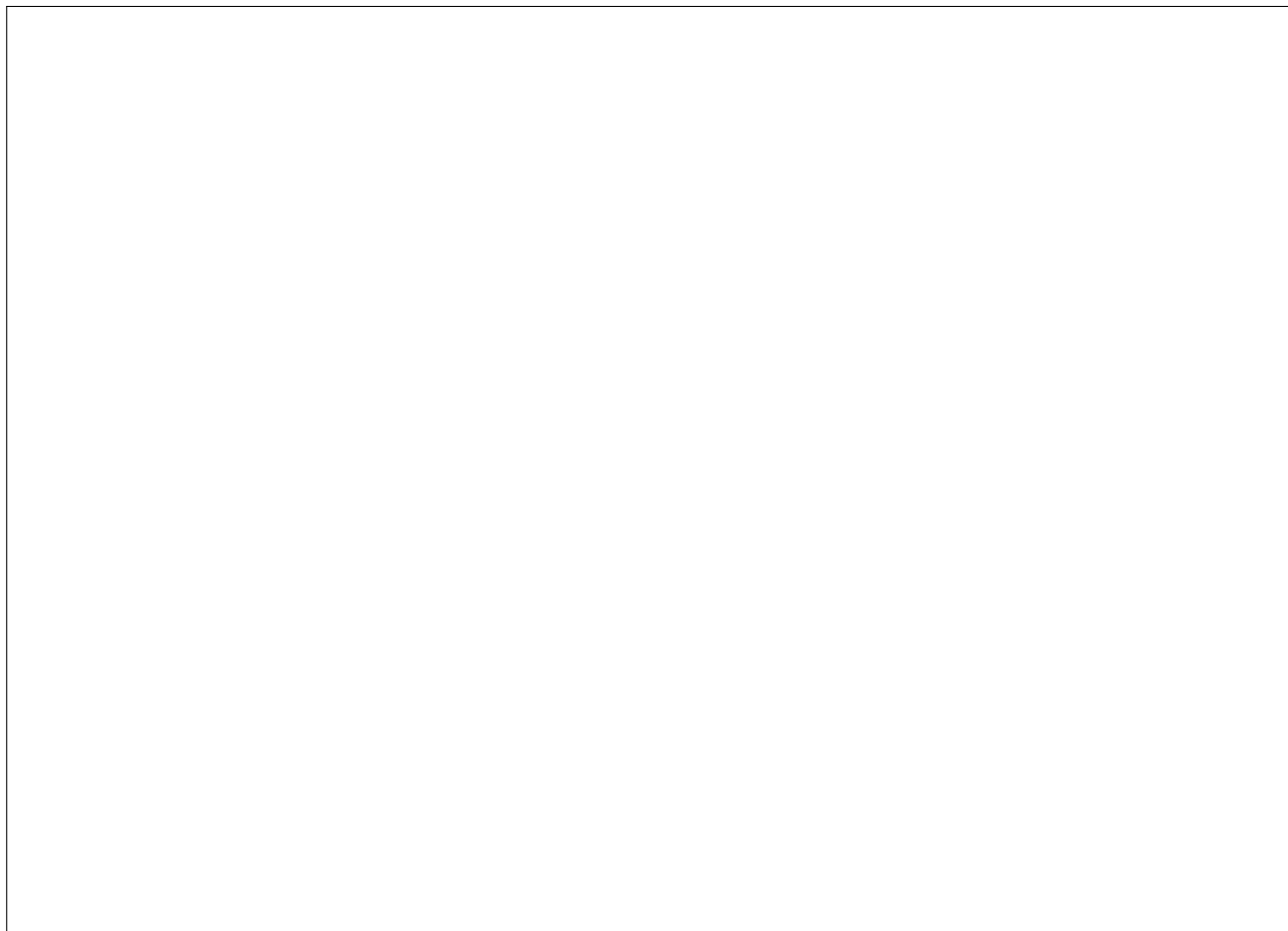
À une solution obtenue en dissolvant le composé **II** dans la pyridine anhydre (base faible) est ajouté un excès d'anhydride éthanoïque $\text{H}_3\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$. Après 48 heures, le composé **IV** est isolé.

Le composé **IV** présente les caractéristiques suivantes :

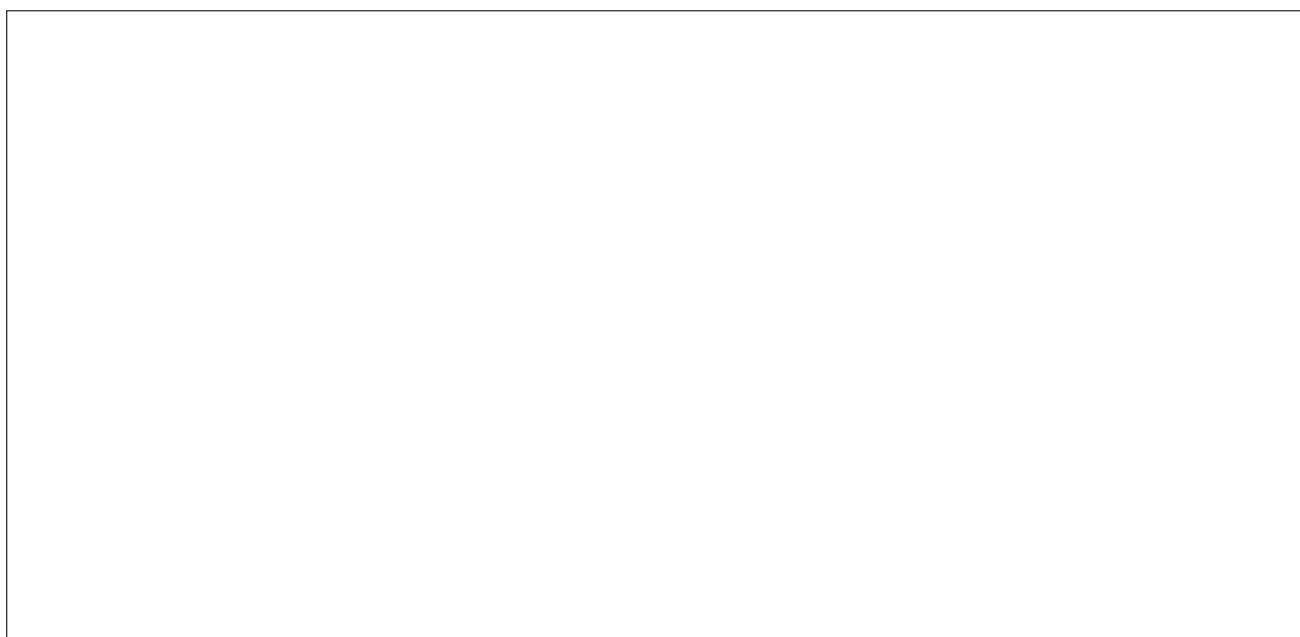
- Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_{11}$
- Le spectre de RMN ^1H du composé **IV** enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl_3 à 400 MHz est le suivant :

Index	Déplacement chimique δ / ppm	Intégration	Multiplicité	Constante de Couplage J / Hz
1	5,71	1	doublet	12,1
2	5,28	2	triplet apparent	9,9
3	5,17	1	triplet	9,9
4	5,05	2	doublet de doublets	9,9 ; 10,4
5	4,42	1	doublet de triplets	10,4 ; 12,1
6	2,02	6	singulet	
7	2,00	6	singulet	
8	1,99	3	singulet	
9	1,89	3	singulet	

7. Donner la structure de **IV** et interpréter autant que faire se peut le spectre de RMN (5 points).



8. En déduire une des structures spatiales possibles du composé **I** (2 points).



3.3 Annexe

Document 2 – Données diverses

- Volume molaire d'un gaz parfait à 298 K et $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$: $V_m = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$; $\text{p}K_a(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- Masses molaires atomiques :

Élément	H	C	N	O	Cl	Ba
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,00	12	14	16	35,5	137,3

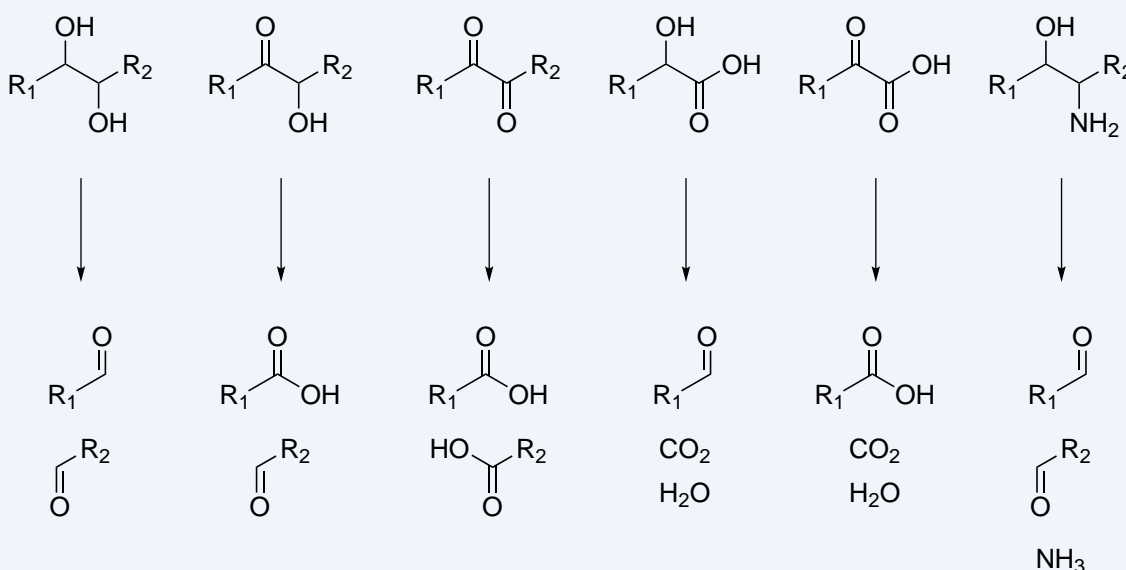
Document 3 – Chlorhydrate d'une molécule A

Nom générique des sels formés par la combinaison du chlorure d'hydrogène avec une base azotée ou phosphorée. Le chlorhydrate d'une molécule A, basique, est noté $\text{A} \cdot \text{HCl}$.

D'après le Littré

Document 4 – La coupure oxydante par NaIO_4

Les diols vicinaux peuvent être coupés par le periodate de sodium NaIO_4 . Cette transformation permet la formation de composés carbonylés. Les diols ne sont pas les seuls composés pouvant être coupés par NaIO_4 . En effet, d'autres combinaisons de groupes fonctionnels adjacents sont également scindées par le periodate dès lors que les conditions opératoires permettent la formation d'hydrates. Quelques exemples de réactions de coupure par **un équivalent** molaire de periodate de sodium NaIO_4 sont présentés ci-dessous :



D'après Wikipedia (consulté en décembre 2016)

Document 5 – La méthode de titrage de VAN SLYKE

Cette méthode de titrage permet de déterminer la quantité d'*amine primaire* présente dans une molécule. Elle a été utilisée pour la première fois en 1910 par VAN SLYKE^a. Il travaillait sur la détermination de la quantité d'acides α -aminés contenant des amines primaires libérés après hydrolyse de protéines.

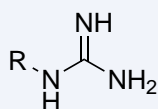
Elle consiste à traiter le composé d'intérêt par de l'acide nitreux formé *in situ*, à partir de nitrite de sodium et d'acide, et à mesurer la quantité de diazote formée. L'équation de la réaction correspondante s'écrit :



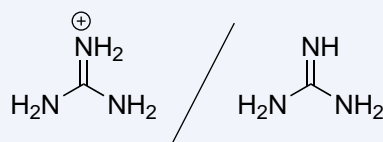
a. VAN SLYKE, D. D., *Proc. Soc. Experiment. Biol. Med.*, **1910**, 7, 46.

Document 6 – Guanidines

- La structure générique d'une guanidine est présentée ci-après :



- La guanidine est engagée dans un couple acidobasique de $\text{p}K_{\text{a}} = 13,7$ (à 298 K) :



- En spectroscopie infra-rouge, la bande de vibration d'élongation de la liaison double C=N donne une bande fine à $\sigma \simeq 1670 \text{ cm}^{-1}$.
- Test de SAKAGUCHI : le test de SAKAGUCHI^a permet de mettre en évidence la fonction guanidine. Ce test consiste à faire réagir le composé d'intérêt, le 1-naphtol et l'hypobromite de sodium. Si le composé d'intérêt présente la fonction guanidine la solution devient rouge.

a. S. SAKAGUCHI, Über eine neue Farbenreaktion von protein und arginin, *J. Biochem.*, **1925**, 5, 25-31

Document 7 – Constantes de couplage en RMN

Valeurs des constantes de couplage caractéristiques dans plusieurs composés organiques :

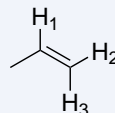


$${}^3J \quad 6 - 8 \text{ Hz}$$

La valeur dépend de
l'angle dièdre

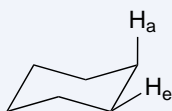


$${}^2J \quad -18 - (-10) \text{ Hz}$$

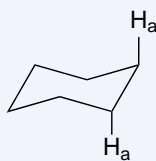


$${}^3J_{12} \quad 6 - 12 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{13} \quad 12 - 18 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{ae} \quad 2 - 4 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{aa} \quad 8 - 13 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{ee} \quad 2 - 3 \text{ Hz}$$

4 Analyse de composés d'un gaz noble (total : 35 points ; 20 %)

Bien que découverts tardivement et absents du tableau original de MENDELEÏEV publié en 1869, les éléments de la dernière colonne de la classification périodique moderne possèdent de nombreux noms. Autrefois improprement nommés gaz rares, ils sont également appelés gaz nobles, voire gaz inertes. Cela est dû à leur très faible réactivité, liée au fait que leur couche de valence est complètement remplie. Alors que Pauling avait prédit la possibilité de préparer des composés à partir de gaz nobles en 1933^d, c'est seulement en 1962^e que Neil BARTLETT rapporta la formation du premier composé de gaz noble. Depuis, de nombreux composés ont pu être formés et caractérisés en laboratoire, enrichissant toujours davantage les possibilités de synthèse à partir de gaz nobles. Nous allons nous intéresser à certains d'entre eux dans cette partie, adaptée d'un problème de concours international^f.

Dans ce problème, on considèrera que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. Lors d'une expérience, on a chauffé à une température de 900 °C un mélange constitué d'un corps simple **A** (gaz monoatomique) et de difluor, sous une pression de 1 MPa. Cela a conduit à la formation d'un mélange de trois composés : **B**, **C** et **D**. Ces trois composés sont des solides cristallins à température ambiante, de températures de fusion inférieures à 150 °C. Ils ont tous trois une formule brute du type AF_n . Le composé **C** contient 36,7 % (en masse) d'élément fluor et **D** en contient 46,5 % (en masse).

Le pourcentage massique ou fraction massique w_i d'une espèce ou d'un élément i est défini comme le rapport de la masse de l'espèce ou de l'élément m_i sur la masse totale des espèces ou du composé m_{tot} .

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$$

1. Le traitement par un excès de mercure de 450,0 mg de **C** permet d'obtenir 53,25 mL de **A** gazeux à une pression de 101,0 kPa et une température de 25 °C. Cette réaction conduit aussi à la formation du composé HgF_2 (solide).

Calculer la masse molaire du composé **C** et en déduire la valeur de n pour le composé **C**. Donner les formules brutes des composés **A** et **C** (5 points).

d. Linus PAULING, The Formulas of Antimonic Acid and the Antimonates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, 55, 1895 – 1900
e. Neil BARTLETT, Xenon hexafluoroplatinate $Xe^+[PtF_6]^-$, *Proceedings of the Chemical Society of London*, 962, 218
f. 20^e OIC, ESPOO (FINLANDE), 1988

2. Donner la formule brute du composé **D** (3 points).

À la suite d'un traitement à $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ de **B** à l'aide d'acide fluorosulfonique anhydre (HOSO_2F), on observe la formation d'un composé **E** selon l'équation ajustée :



E est un solide stable pendant plusieurs semaines à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais il se décompose en quelques jours à température ambiante. La distribution de densité électronique de **E**, obtenue par diffraction de rayons X, est représentée sur deux plans orthogonaux (Figure 6). Tous les atomes du composé **E** sont contenus dans au moins l'un des deux plans représentés.

Les nombres indiqués sur les cartes présentées en Figure 6 indiquent la densité électronique en fonction des coordonnées spatiales au voisinage des atomes du composé **E**. **Les maxima de densité électronique correspondent à la localisation des atomes ; la valeur de ces maxima et le nombre total d'électrons de l'atome correspondant sont liés par une relation de proportionnalité.**

3. Localiser sur la figure 6 les maxima de densité électronique en dessinant quelques lignes de contours d'isodensité autour de ceux-ci, de sorte que ces lignes relient les zones de densité électronique similaire. Identifier chaque atome du composé **E** en indiquant l'élément correspondant à chaque maximum (5 points).

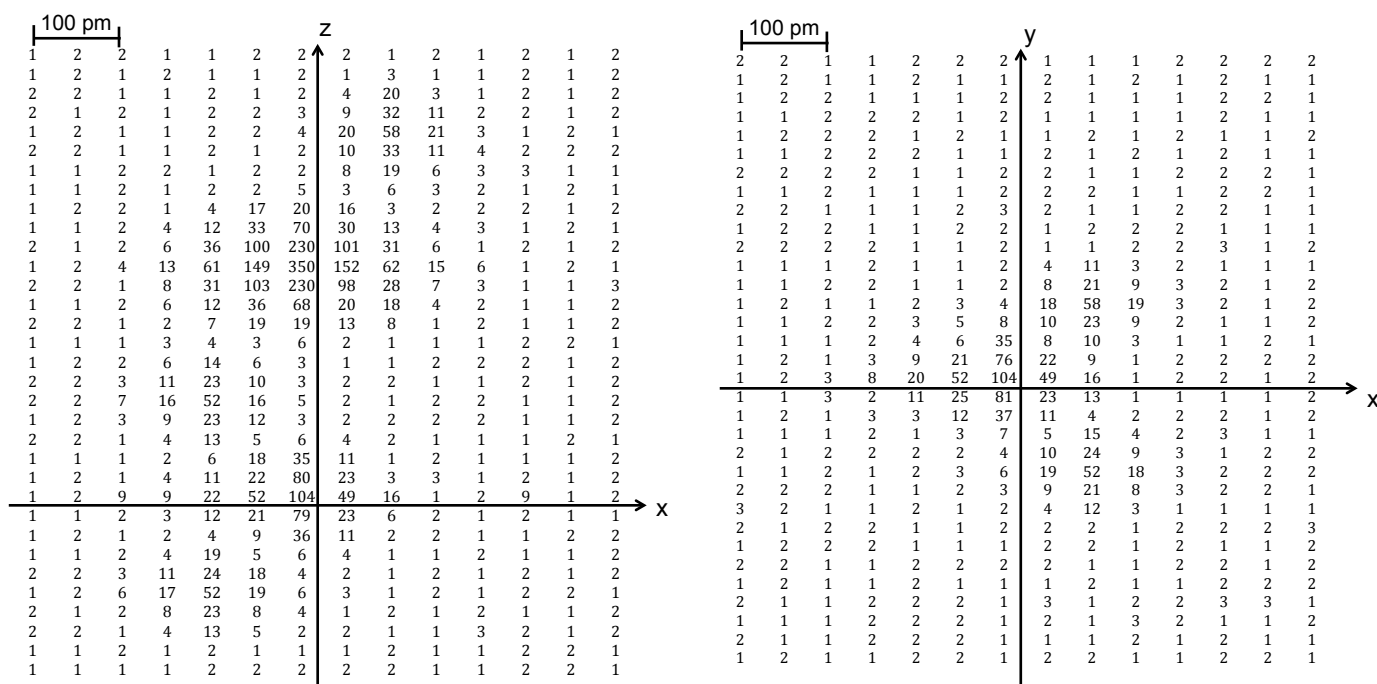


FIGURE 6 – Distribution de densité électronique obtenue par diffraction de rayons X du composé **E**, représentée le long de deux plans orthogonaux. À gauche : plan (Oxz), à droite : plan (Oxy).

4. Déduire de ces données les formules brutes des composés **B** et **E** (2 points).

5. En utilisant la théorie V.S.E.P.R., proposer une structure géométrique pour les composés **B** et **C** (2 points).

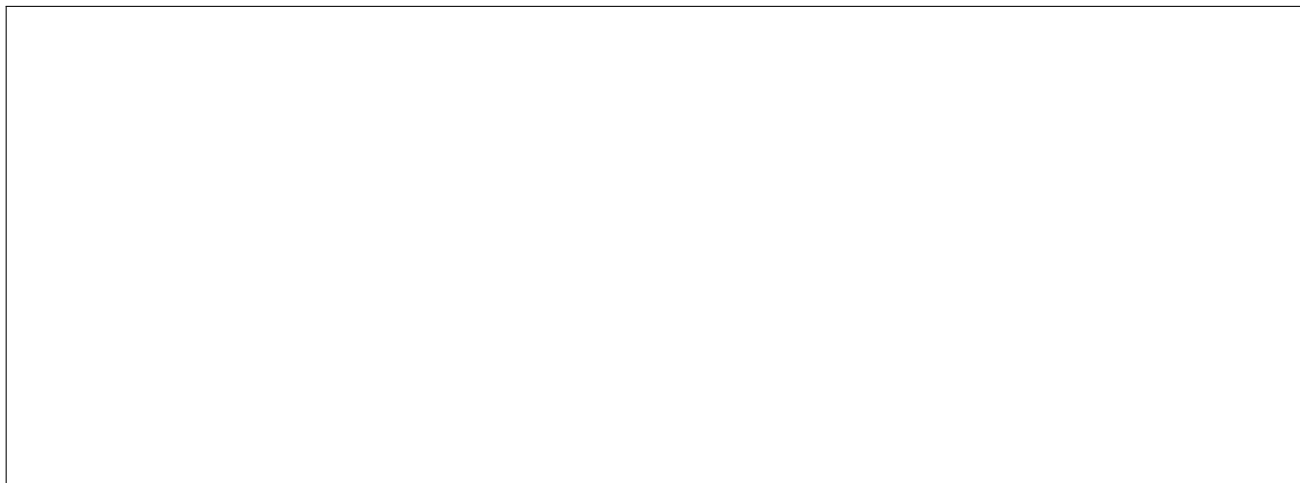
6. Représenter la structure géométrique du composé **E** à l'aide des cartes de densité électronique (3 points).

Le mélange des trois composés **B**, **C** et **D** obtenu précédemment est hydrolysé dans l'eau, en milieu neutre. Lors de l'hydrolyse, le composé **B** se transforme en **A**, gazeux. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement de dioxygène gazeux et de la production d'acide fluorhydrique, HF, soluble dans l'eau. L'hydrolyse de **C** conduit à la formation de **A** et de dioxygène gazeux en proportions molaires relatives 4 : 3, ainsi qu'à la formation de AO_3 et d'acide fluorhydrique, solubles dans l'eau. L'hydrolyse de **D** produit une solution de AO_3 et d'acide fluorhydrique.

7. Établir les équations de réaction ajustées de chacune de ces trois réactions d'hydrolyse (5 points).

L'hydrolyse quantitative du mélange de **B**, **C** et **D** produit 60,2 mL de gaz (à 17 °C et 100 kPa). Ce gaz contient 40,0 % de dioxygène en volume. Le composé AO_3 dans la solution obtenue est titré par une solution de sulfate ferreux FeSO_4 de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La fin du titrage est observée pour un volume de 36,0 mL. Au cours du titrage, l'ion Fe^{2+} est oxydé en ion Fe^{3+} et AO_3 est réduit en **A**.

8. Calculer la composition molaire initiale du mélange de **B**, **C** et **D** (10 points).

**Données**

— $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

— $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$