

Sujet Derek BARTON

Considéré dans l'Orient comme le symbole de la beauté, le jasmin est une des fleurs reines de la parfumerie depuis des siècles. Les stéréoisomères du jasmonate de méthyle, en grande partie responsables de son odeur florale avec la jasmone, ont été isolés pour la première fois en 1962 à partir de l'huile de fleur de jasmin. Étonnamment, seul un des stéréoisomères, l'épi-jasmonate de méthyle, possède une très forte odeur de jasmin, les autres étant mille fois moins détectables par le nez humain.

1 L'épi-jasmonate de méthyle

La caractérisation de l'épi-jasmonate de méthyle par spectroscopies de masse, infrarouge et RMN donne les informations suivantes :

- Bandes caractéristiques en infrarouge (en cm^{-1}) : 2960, 1737, 1642, 1442
- RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : 0,96 (3 H), 1,50 (1 H), 1,89 (1 H), 2,05 (1 H), 2,12 (1 H), 2,24 (1 H), 2,35 (6 H), 2,71 (1 H), 3,69 (3 H), 5,26 (1 H), 5,45 (1 H) ppm
- Les constantes de couplages suivantes en RMN ^1H ont été mesurées :
 - $J(\text{H}_2, \text{H}_3) = 6,9$ Hz
 - $J(\text{H}_{2'}, \text{H}_{3'}) = 10,3$ Hz

1. Avec ces informations et en s'aidant des tables en annexe du problème, déterminer laquelle des molécules A-F (Figure 1) correspond à l'épi-jasmonate de méthyle. Justifier votre réponse.

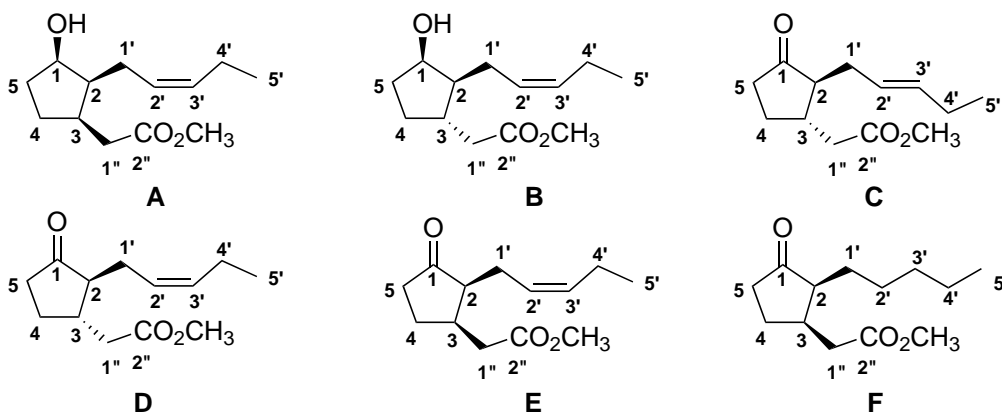
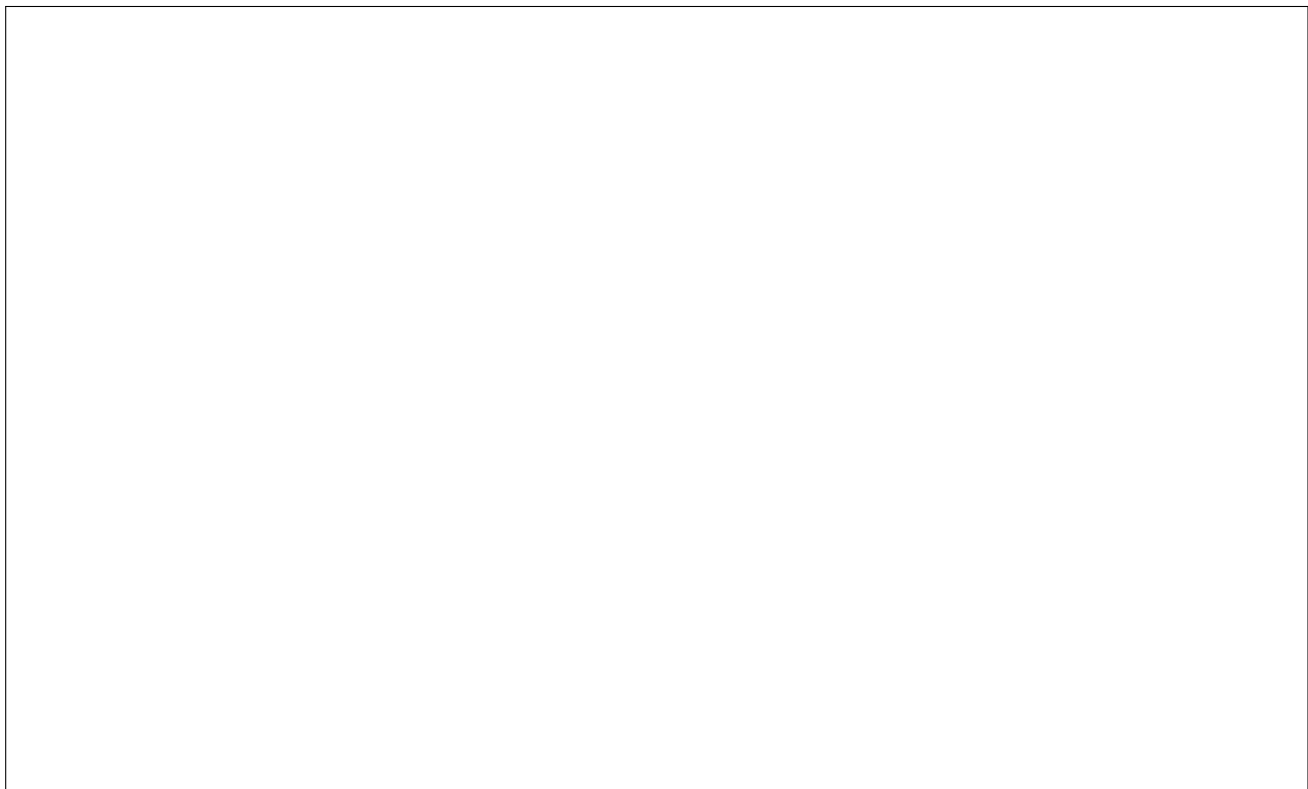
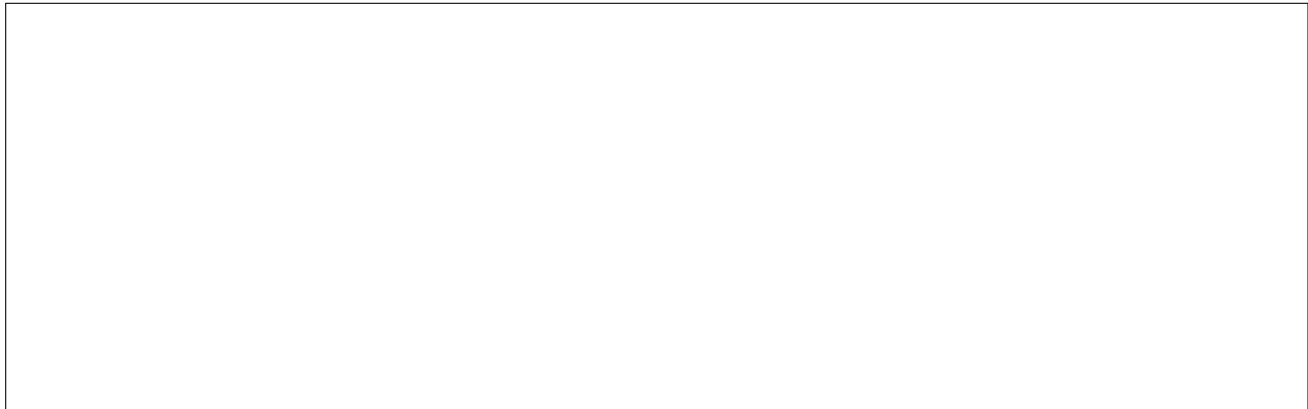


FIGURE 1 – Molécules A-F.



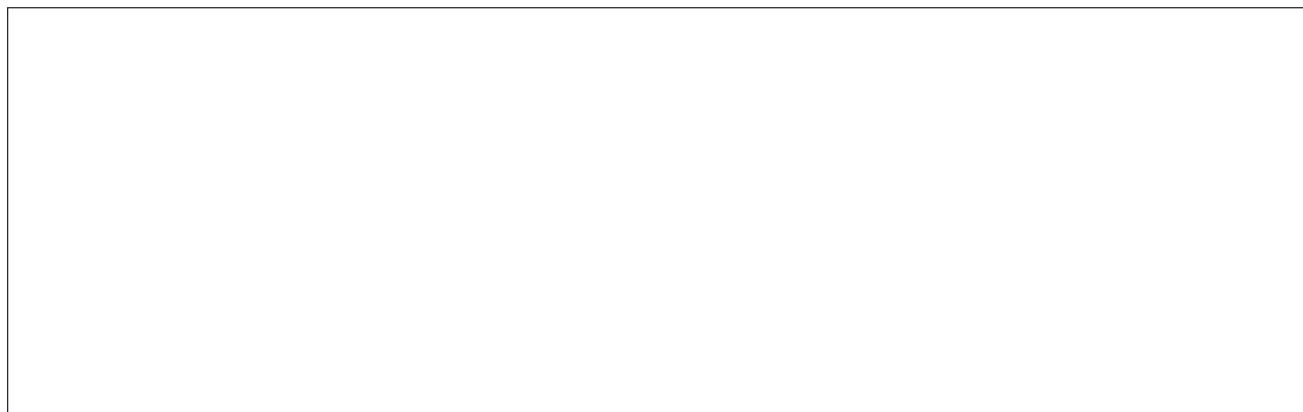
2. Déterminer le descripteur stéréochimique des centres stéréogènes de l'*épi*-jasmonate de méthyle. Justifier votre réponse.



3. Combien de stéréoisomères de configuration l'*épi*-jasmonate de méthyle possède-t-il ?



4. L'information stéréochimique de l'atome de carbone 2 peut être perdue en conditions basiques ou acides. Proposer un mécanisme pour cette transformation en milieu basique. *A priori*, quel isomère, *cis* ou *trans*, est le plus stable? Justifier. Pouvez-vous en déduire quel problème la parfumerie doit affronter?



2 Synthèse du (\pm)-jasmonate de méthyle

La synthèse du jasmonate de méthyle a été longuement étudiée. L'une des synthèses les plus rapides est celle de De SAINT LAUMER pour FIRMENICH qui permet d'obtenir le (\pm)-jasmonate de méthyle en seulement cinq étapes (Figure 2).

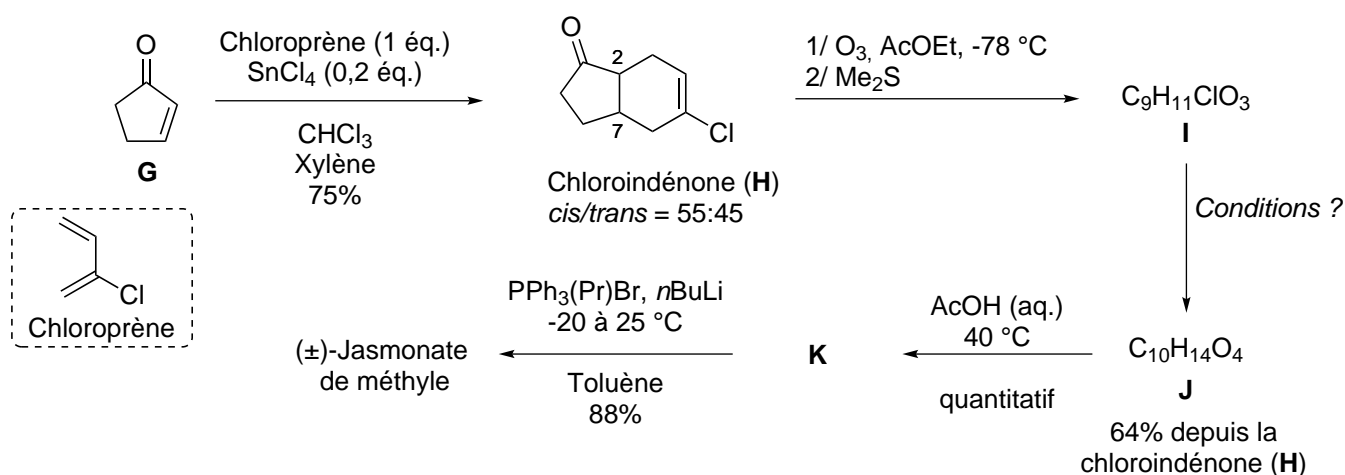


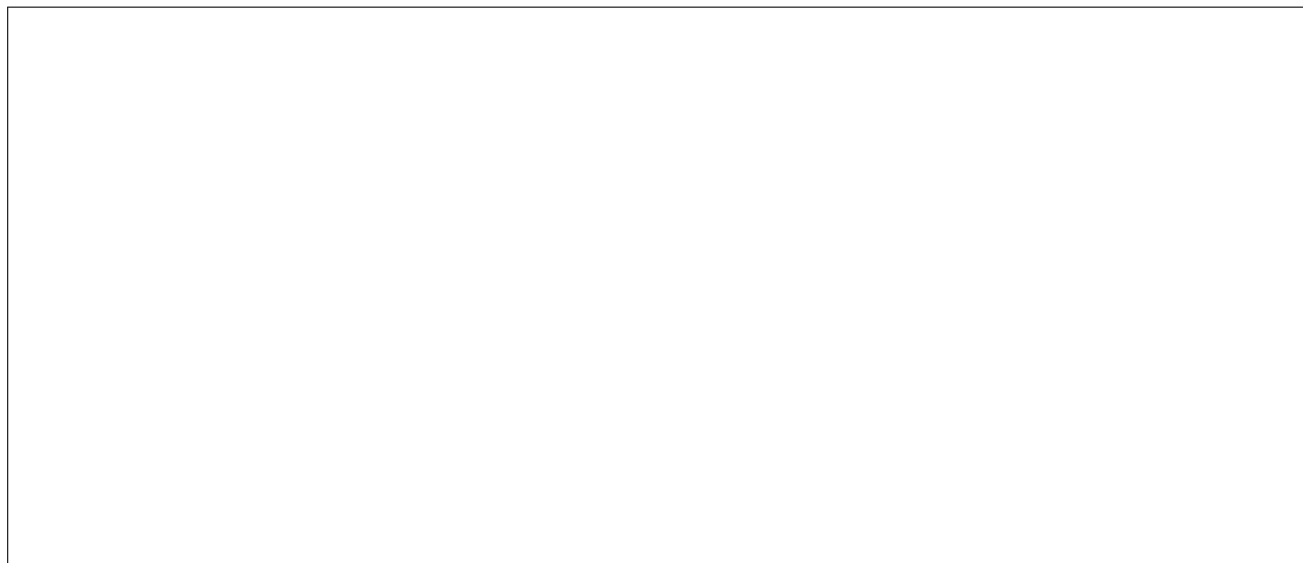
FIGURE 2 – Synthèse du (\pm)-jasmonate de méthyle par DE SAINT LAUMER pour FIRMENICH.

Lors de la première étape de synthèse, la cyclopent-2-ènone est dissoute dans le xylène (1,2-diméthylbenzène) en présence de chloroprène. Quatre isomères *cis/trans* de chloroindénones sont alors formés. L'isomérisie *cis/trans* a pour origine la position relative des atomes H en C2 et C7.

5. Donner le nom en nomenclature IUPAC du chloroprène.



6. Représenter, en représentation de Cram, les quatre isomères *cis/trans* de chloroindénones formés. La solution obtenue présente-t-elle une activité optique ? Justifier votre réponse.



La chloroindénone est traitée à basse température par l’ozone dans l’éthanoate d’éthyle. L’ajout d’un large excès de diméthylsulfure Me_2S conduit à un composé intermédiaire **I**, de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_3$. Cette transformation équivaut à l’action du tétr oxyde d’osmium OsO_4 en présence de NaIO_4 , appelée oxydation de LEMIEUX – JOHNSON.

7. Donner la représentation topologique plane du composé **I**.



Le composé intermédiaire de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ est transformé en ester méthylique **J**.

8. Quels réactifs peuvent être utilisés pour cette étape ?



9. Indiquer une méthode de synthèse (réactifs, conditions opératoires) d'un ester à partir d'un acide carboxylique. Nommer et représenter le mécanisme impliqué.

10. Calculer le rendement global de la synthèse linéaire du jasmonate de méthyle à partir de la cyclopent-2-énone.

11. Quel est l'intérêt d'avoir une synthèse la plus courte possible pour l'industrie ?

12. Donner un inconvénient de cette synthèse.

3 Synthèse stéréosélective de l'*épi*-jasmonate de méthyle

En utilisant un produit de départ énantiomériquement pur, l'équipe de Kitahara a effectué une synthèse originale en 11 étapes de l'*épi*-jasmonate de méthyle en 1991 passant par la δ -jasmolactone (Figure 3).

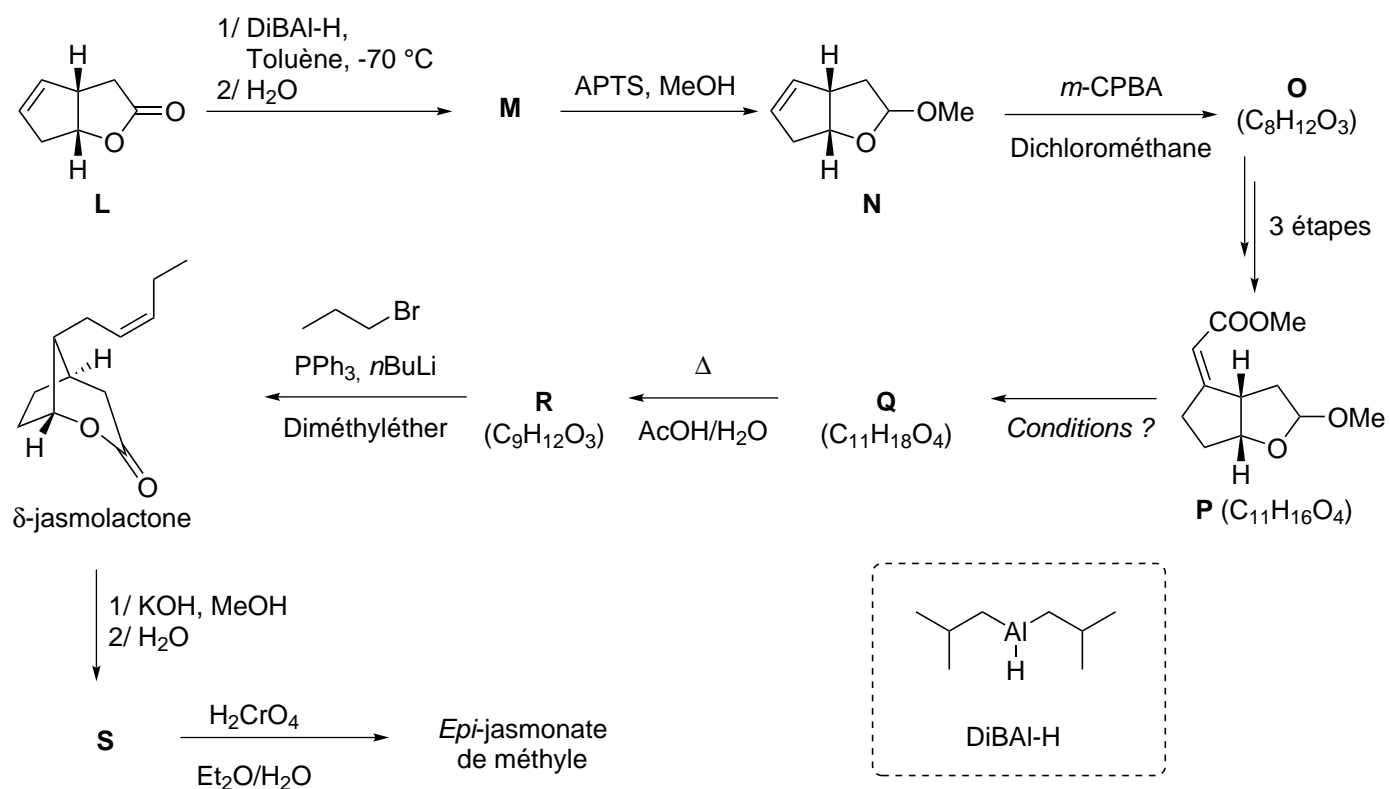


FIGURE 3 – Synthèse de l'*épi*-jasmonate de méthyle par le groupe de KITAHARA.

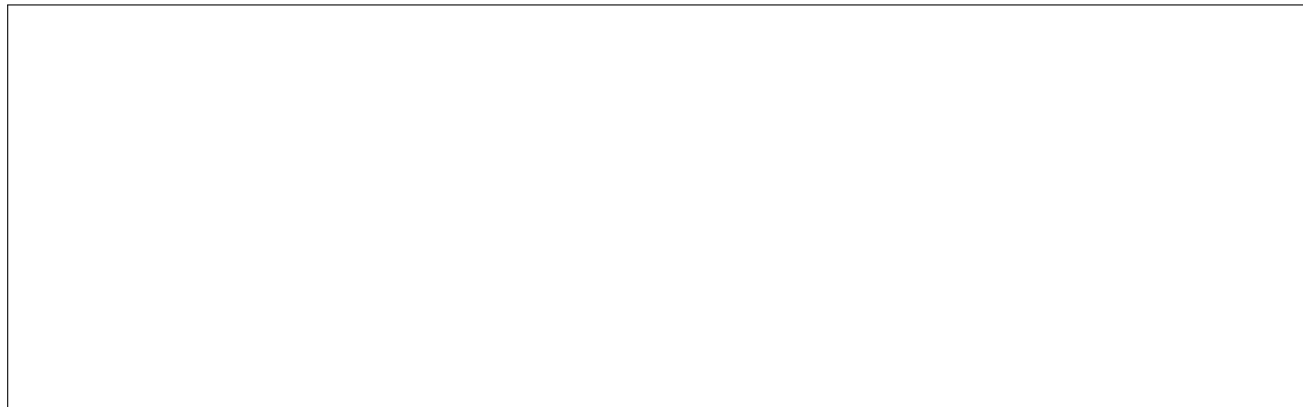
La première étape de la synthèse correspond à la réduction de la lactone **L** par un équivalent d'hydrure de diisopropylaluminium (DiBAL-H) à froid. Cette étape fournit le composé **M**.

13. Déterminer la polarité de la liaison Al-H. En déduire le rôle de DiBAL-H.

14. Représenter le produit bicyclique **M**.

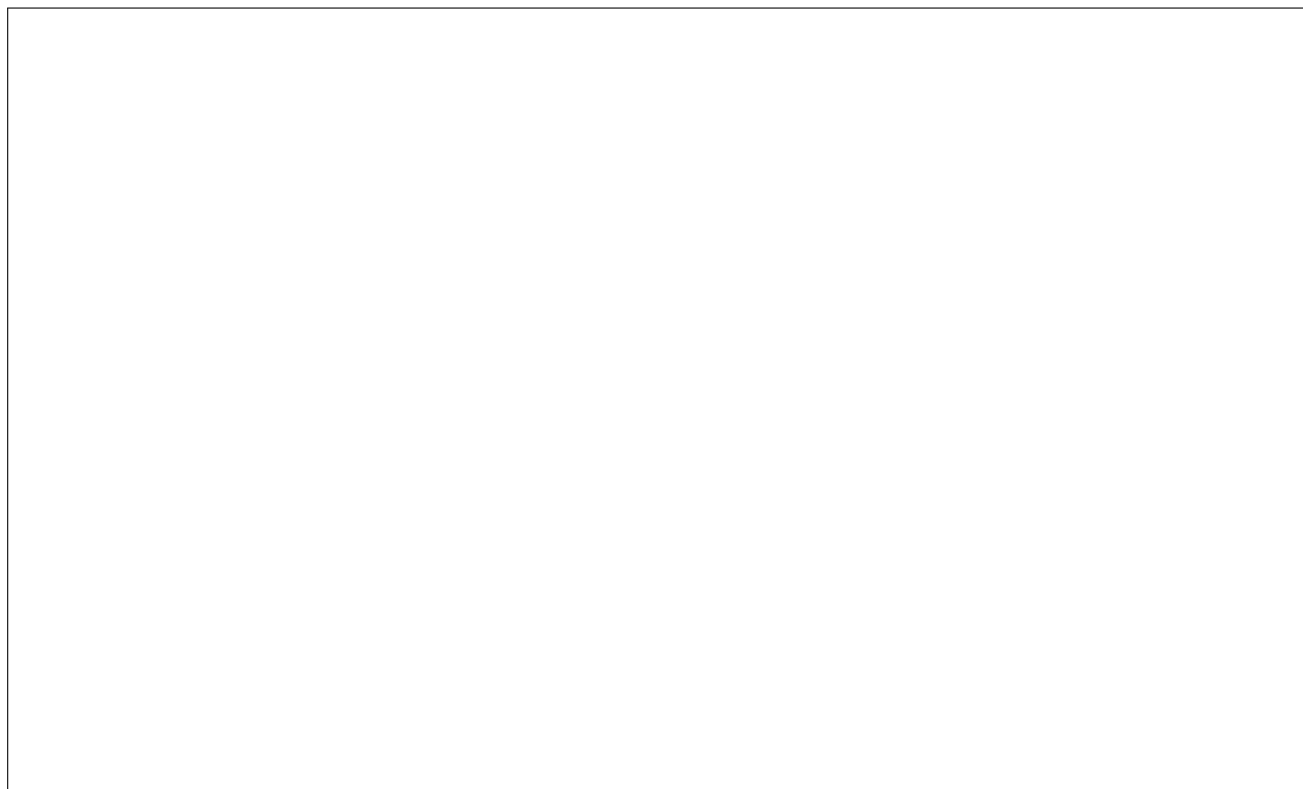
M est transformé en **N** en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique (APTS) dans le méthanol. **N** présente les bandes IR caractéristiques suivantes : 3060, 1610, 1039 cm^{-1} .

15. Donner le mécanisme de la transformation permettant de former **N**.




Le composé **N** est traité avec l'acide métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA, peroxy-acide ou peracide) pour donner le composé **O** de formule $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$.

16. Représenter **O**. Comment nomme-t-on la fonction créée? Quel est le nombre de stéréo-isomères susceptibles de se former? Quelle relation les relie?



O est ensuite transformé en trois étapes en l'ester **P** qui après une étape donne le produit **Q** de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Lors de cette transformation, on observe la disparition du singulet de déplacement chimique 5,76 ppm en RMN ^1H et un déplacement de la bande C=O en IR de 1720 cm^{-1} à 1738 cm^{-1} .

17. Représenter **Q**. Comment nomme-t-on cette réaction ? Quelles conditions opératoires peut-on utiliser ?



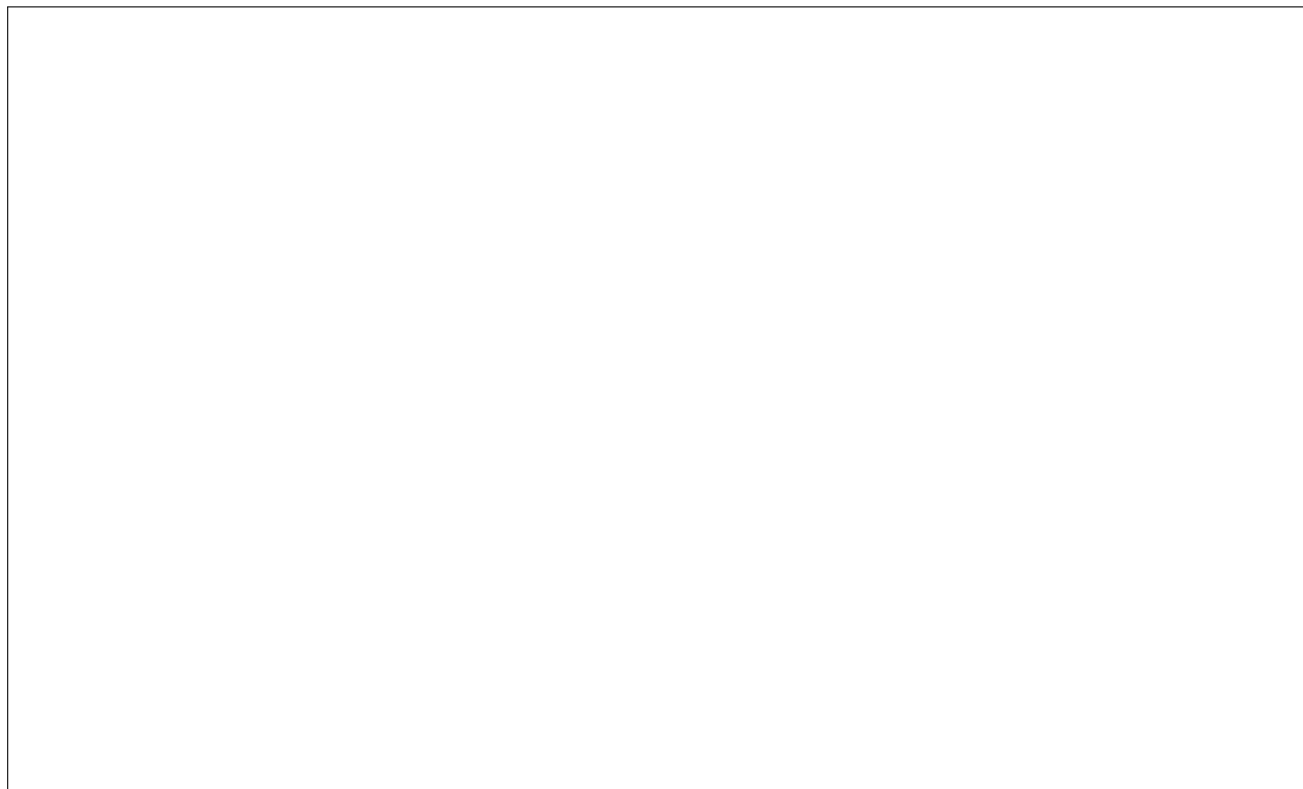
Le composé bicyclique **R** ($C_9H_{12}O_3$) est obtenu par chauffage dans un mélange eau/acide éthanoïque (AcOH) du composé **Q**. **R** est transformé en δ -jasmolactone par une « réaction de WITTIG » qui convertit un aldéhyde en alcène.

18. À l'aide des données ci-dessus, représenter **R**.



La δ -jasmolactone mène ensuite à l'alcool **S** par transestérification avec le méthanol en conditions basiques. L'oxydation de **S** fournit enfin l'*épi*-jasmonate de méthyle.

19. Proposer un mécanisme pour l'étape de transestérification en milieu basique. Pour ce faire, on utilisera le modèle de l'éthanoate d'éthyle pour représenter la δ -jasmolactone.



20. Le produit **S** possède les bandes caractéristiques suivantes en infrarouge : 3500, 3000, 1738, 1654 cm^{-1} . En utilisant ces données et le résultat de la question précédente, donner la structure de **S**.



4 Synthèse de la Coronatine

Les jasmonoïdes, dont fait partie l'*épi*-jasmonate de méthyle, forment une sous-famille des oxylipines dont la biosynthèse est effectuée à partir de deux acides gras polyinsaturés que l'on retrouve dans les membranes cellulaires végétales : les acides α -linoléniq ue et hexadécatriénoïque. Au sein de ces oxylipines, on trouve une phytotoxine produite par la bactérie *Pseudomonas syringae*, la Coronatine (**1**). Elle est composée de deux sous-parties résultant du couplage peptidique entre l'ester coronamique (**2**) et l'acide coronafacique (**3**). La Coronatine (**1**) est un herbicide dont le mode d'action intéresse tout particulièrement l'industrie agrochimique. Ainsi, plusieurs synthèses totales de la Coronatine (**1**) ont été décrites et nous nous proposons d'étudier ici une version simplifiée de celle de Littelson et ses collaborateurs (Nature Communications, **2018**, 1105, Figure 4).

Les deux sous-parties de la Coronatine (**1**) sont synthétisées de manière indépendante et couplées à la fin de la synthèse. On parle alors de synthèse convergente en opposition à la synthèse linéaire dont deux

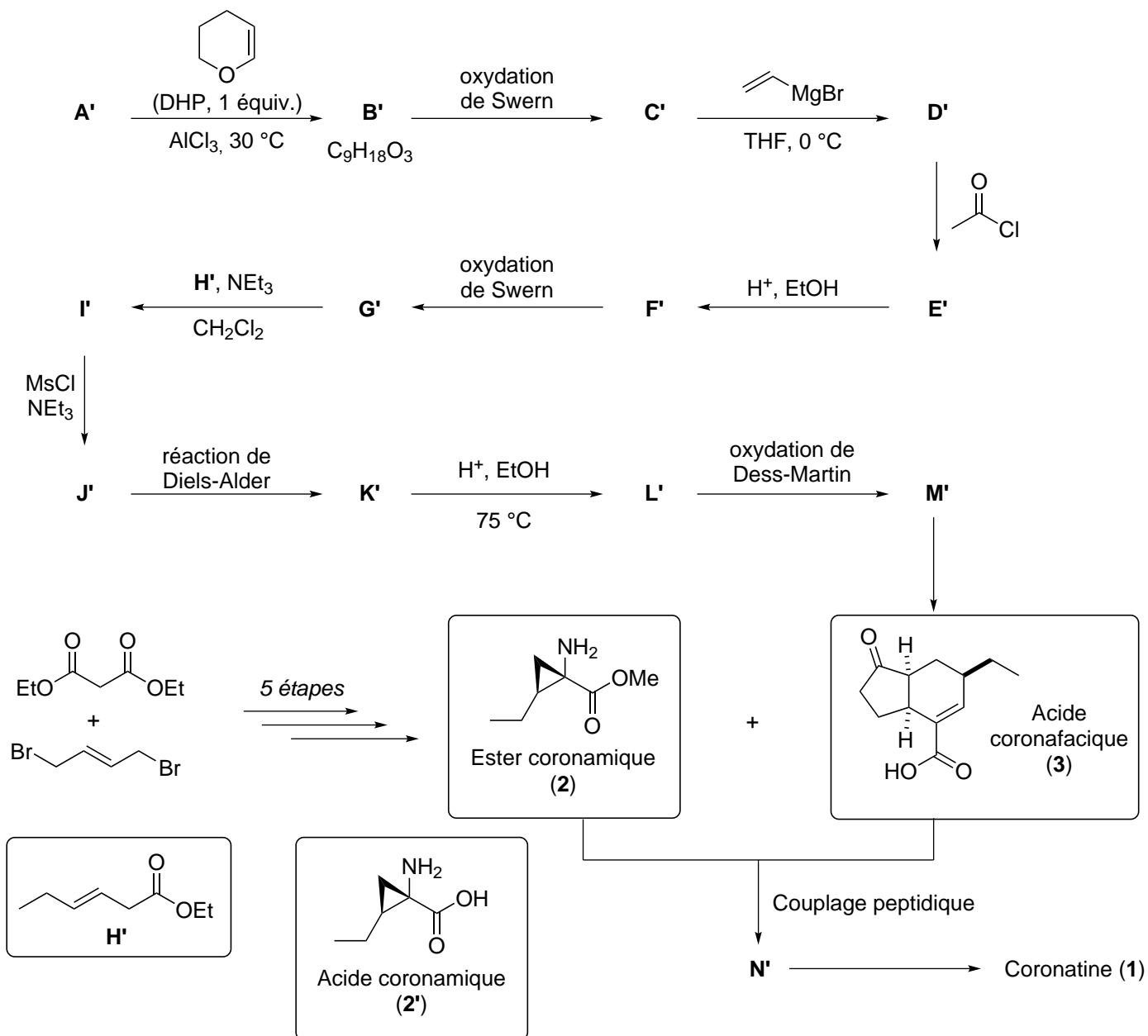


FIGURE 4 – Synth\u00e8se de la coronatine (1) par le groupe de LITTLESON.

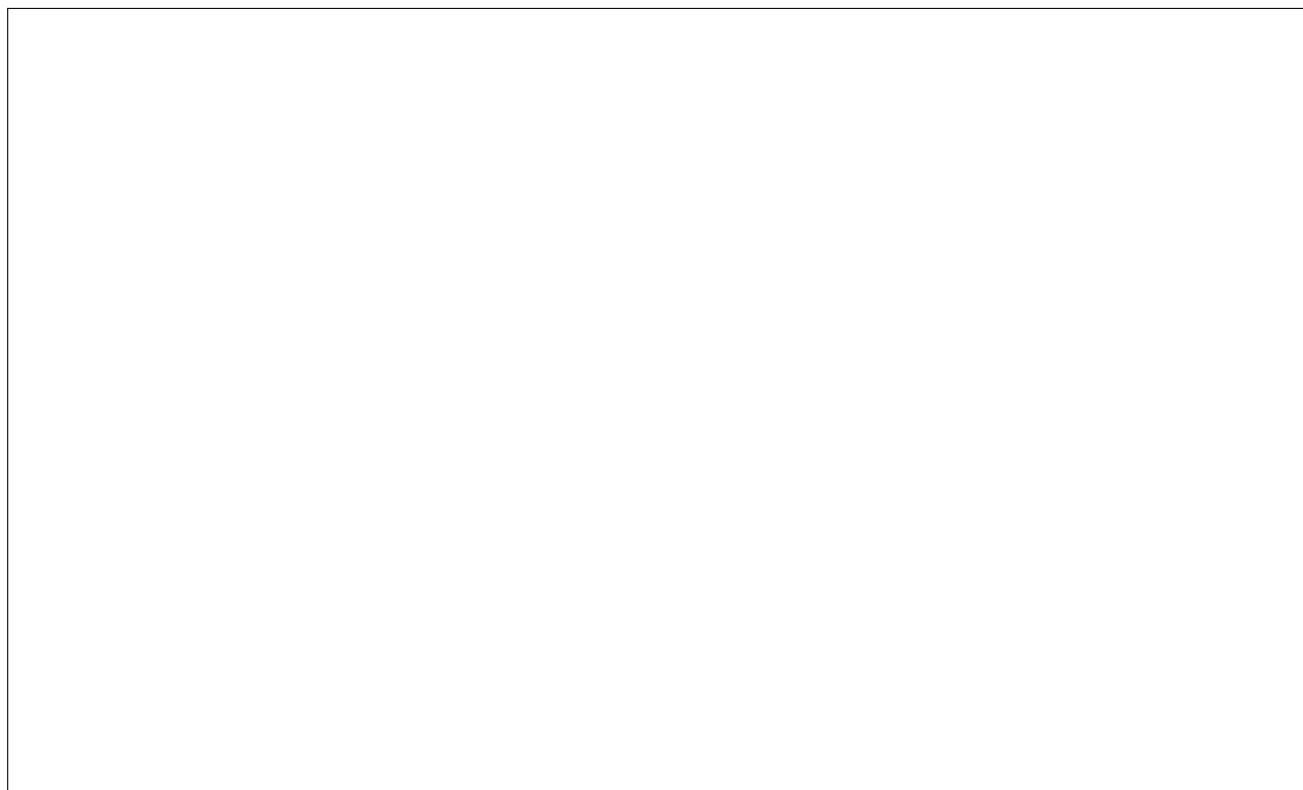
exemples ont \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9s dans la premi\u00e8re partie de ce probl\u00e8me.

21. Proposer un int\u00e9r\u00eat de r\u00e9aliser une synth\u00e8se convergente.

On s'intéressera dans les questions suivantes à la synthèse de l'acide coronafacique (**3**).

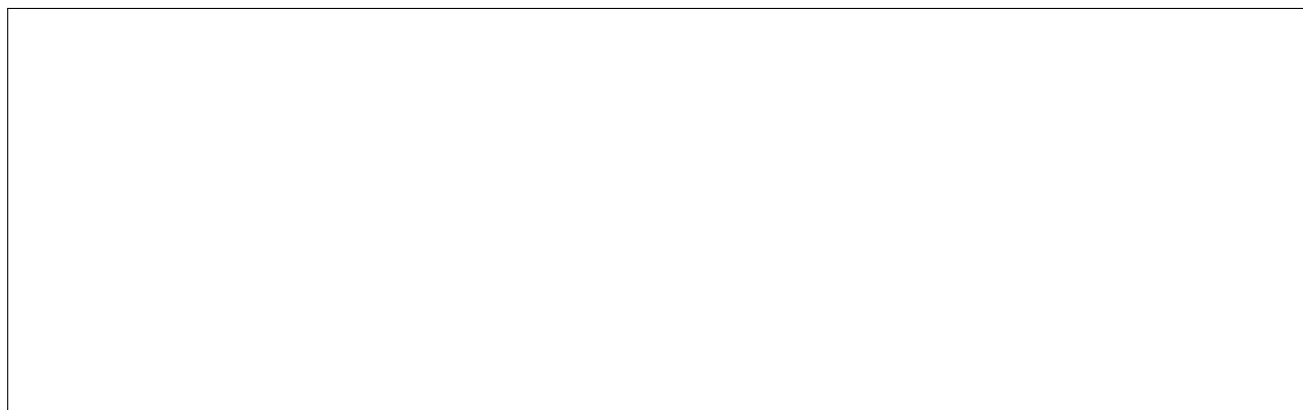
La première étape utilise comme réactif de départ le butane-1,4-diol **A'** et un équivalent de dihydropyrane (DHP) pour conduire au produit **B'**, un acétal de formule brute $C_9H_{18}O_3$, en présence d' $AlCl_3$ comme catalyseur. Traditionnellement, on utilise plutôt pour cette transformation une quantité catalytique d'acide de BRÖNSTED comme l'acide para-toluène sulfonique (APTS).

22. Identifier le site de protonation privilégié du DHP par l'APTS puis donner les structures de **A'** et **B'**. Donner la structure de LEWIS de $AlCl_3$ et en déduire le rôle qu'il peut jouer dans la transformation.

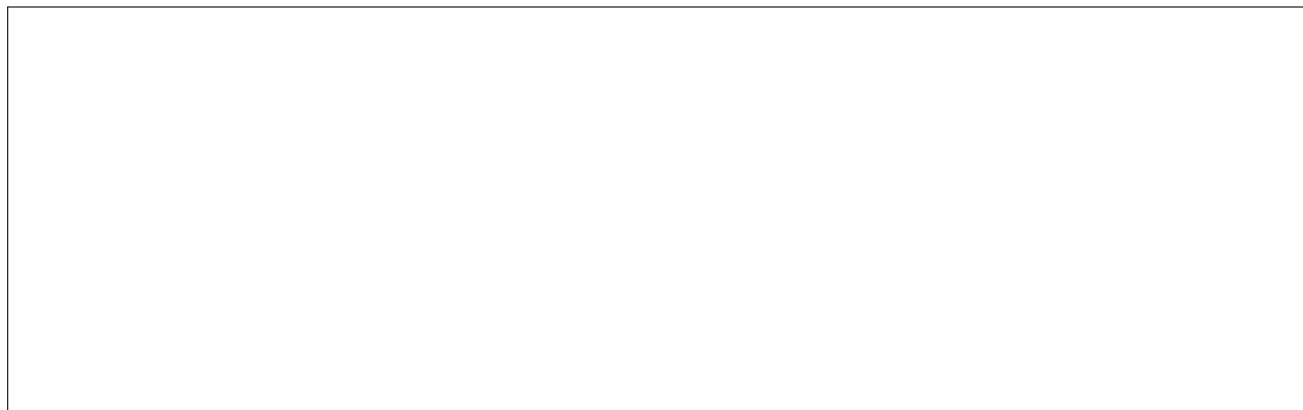


Une oxydation de SWERN est une oxydation ménagée d'un alcool en milieu non aqueux. Cette transformation est utilisée pour obtenir **C'** et **G'**. Après oxydation **C'** réagit avec un réactif de GRIGNARD, ici le bromure de vinylmagnésium, pour donner **D'** après une étape d'hydrolyse. Après réaction avec le chlorure d'éthanoyle, le produit **E'** formé est traité en milieu acide dans l'éthanol pour donner **F'** qui subit à nouveau une oxydation ménagée de SWERN.

23. Donner les structures de **C'** et **D'**.



24. Écrire les structures de **E'**, **F'** et **G'**.



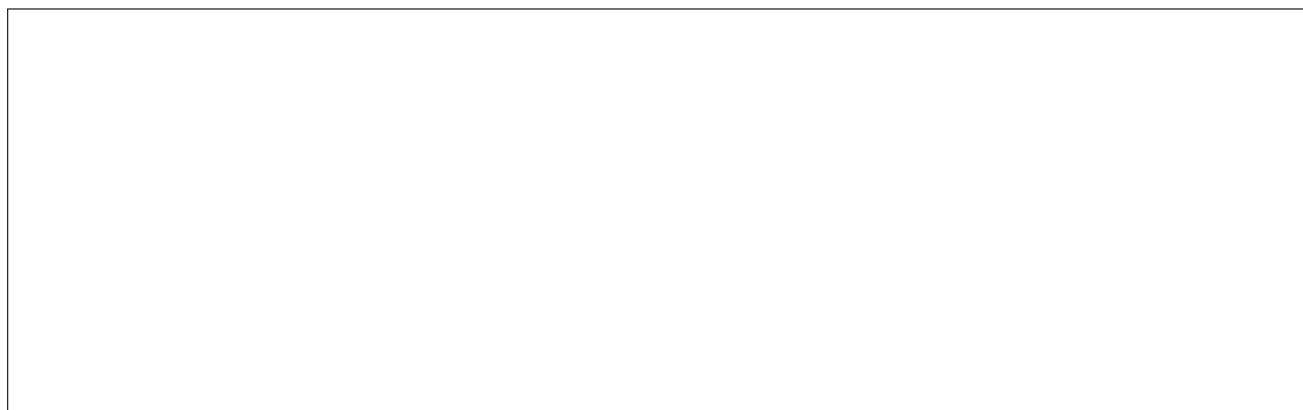
Lors de l'étape suivante, en conditions basiques, l'ester **H'** peut être déprotoné pour former le carbanion le plus stable.

25. Identifier les atomes d'hydrogène les plus acides de **H'** en justifiant la réponse.



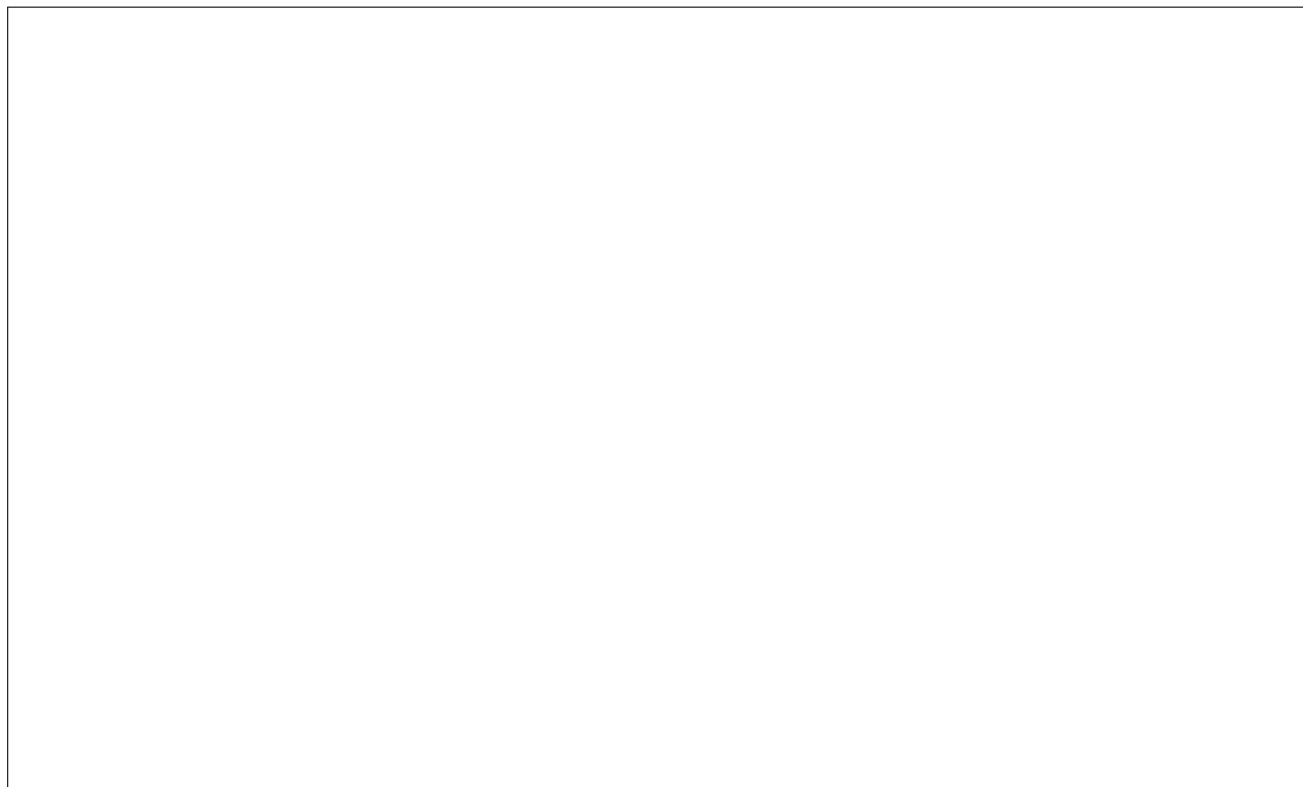
Le nucléophile ainsi formé réagit avec **G'** pour donner **I'**.

26. Représenter **I'** sans tenir compte des stéréochimies relatives. Combien de stéréoisomères peuvent être formés *a priori* ?



I' réagit avec le chlorure de mésyle (MsCl de structure $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{Cl}$) dans la triéthylamine (solvant basique). L'intermédiaire ainsi formé n'est pas stable dans les conditions réactionnelles et est directement transformé en **J'**. Le spectre de RMN ^1H du produit majoritaire **J'** fait apparaître un nouveau signal vers 7 ppm.

27. Représenter **J'**, proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **I'** et justifier la régiosélectivité pour sa formation.



L'étape clé de cette synthèse, qui conduit à la formation du corps de l'acide 3 correspond à la formation de **K'** par une réaction de **DIELS-ALDER** intramoléculaire. Cette réaction est une cycloaddition dans laquelle un alcène s'additionne à un diène conjugué pour former un dérivé du cyclohexène (Figure 5).

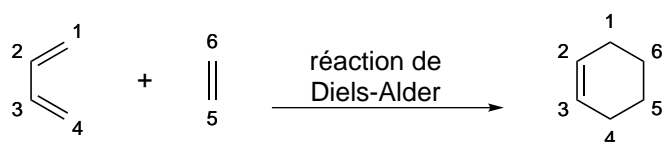


FIGURE 5 – Réaction de **DIELS-ALDER**.

28. À partir du schéma réactionnel précédent, représenter **K'**.



L'étape suivante correspond à une déprotection sélective de l'alcool par transestérification en catalyse acide. Cette étape est suivie par une oxydation de **L'** en conditions douces à l'aide du réactif de **DESS-MARTIN** (periodinane de **DESS-MARTIN**) pour donner **M'**. On observe l'apparition d'une bande IR à 1705 cm^{-1} .

29. Donner les structures de **L'** et **M'**.

M' est ensuite transformé en acide coronafacique (**3**).

30. Quelles conditions expérimentales permettent de réaliser cette transformation ?

La synthèse de la Coronatine (**1**) nécessite deux étapes à partir de l'ester **2** et de l'acide **3**. La première est une étape de couplage peptidique qui nécessite l'activation préalable de la fonction acide et qui conduit à la formation de **N'**.

31. À quelle classe de molécules naturelles l'acide coronamique (**2'**) appartient-il ? Quelle est la fonction la plus nucléophile de la molécule **2** ? Donner la structure de l'amide **N'**.

32. Une dernière étape permet de former la Coronatine (**1**) qui possède une bande IR large à 3000 cm^{-1} . Donner la structure de **1**.

33. La Coronatine (**1**) se lie aux mêmes récepteurs d'une protéine du jasmin que le jasmonate, induisant des effets délétères sur la plante. L'une des coordinations principales se fait à l'aide de liaisons hydrogènes. Entourer sur la molécule les sites permettant de réaliser de telles liaisons (il est préférable de reproduire la structure de la molécule dans le cadre réponse). Au pH physiologique, quelle est la forme prédominante de la Coronatine (**1**) ? Quelles autres interactions avec la protéine peuvent être envisagées ?

Annexes

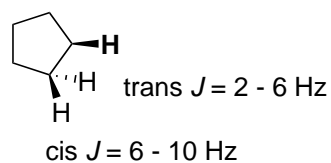
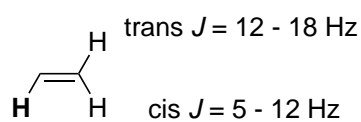
- Table spectroscopique IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	F (fine)
O-H alcool lié	3200 - 3400	F (large)
O-H carboxylique	2500 - 3200	F ou m (large)
C-H	2800 - 3100	F ou m
C=O ester	1700 - 1740	F
C=O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	F
C=C alcène	1640 - 1680	m

- Déplacements chimiques RMN 1H

H	Déplacement chimique (δ)
O-H (alcool)	0,7 - 5,5
CH-OH	3,4 - 3,7
HC=C (alcène)	4,5 - 6,0
OCH ₃	3,3 - 3,7
CCH ₃	0,9 - 1,1
RCH=O (aldéhyde)	9,5 - 10,0

- Couplages J_{HH}



- Electronegativités dans l'échelle de PAULING

Atome	χ_P
H	2,2
Al	1,6

- pK_A à 298 K de couples acide / base

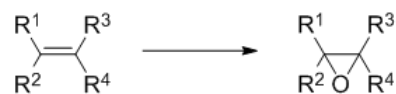
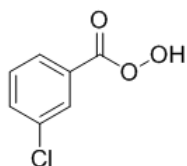
Acide	Base	pK_A
TolSO ₃ H (APTS)	TolSO ₃ ⁻	-2,8
ROH ₂ ⁺	ROH	-2
H ₃ O ⁺	H ₂ O	0
RCOOH	RCOO ⁻	4-5
HNEt ₃ ⁺	NEt ₃	10,75
CH ₂ (COOEt) ₂	⁻ CH(COOEt) ₂	13
H ₂ O	HO ⁻	14
ROH	RO ⁻	16-17
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ ⁻	19-20
CH ₃ COOEt	⁻ CH ₂ COOEt	26
RCH ₃	RCH ₂ ⁻	40-50

- Oxydation des alcools

Fonction	Alcool primaire	Alcool secondaire
Réactif		
Oxydation de Swern (COCl) ₂ /DMSO/NEt ₃		
Oxydation de Dess-Martin 		
Oxydation par l'acide chromique H ₂ CrO ₄ /EtOH/H ₂ O		

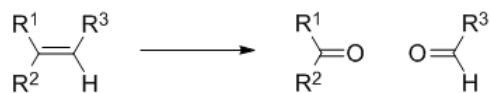
- Oxydation des alcènes

Oxydation par mCPBA



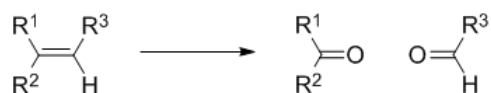
Oxydation de Lemieux Johnson

NaIO₄ / OsO₄ (catalytique)



Ozonolyse suivie d'un traitement réducteur

1/ O₃
2/ Me₂S



Sujet Léo BAEKLAND

Les résines sont issues de la réaction entre des monomères et un durcisseur/précurseur. Les résines phénoliques sont des résines dites thermodurcissables. Elles possèdent une structure ramifiée présentant une succession de groupements phénol liés les uns aux autres par des chaînes alkyl comme présenté sur la Figure 1. Elles présentent d'excellentes résistances aux contraintes, au feu ainsi qu'une bonne résistance à des températures inférieures à 300 °C à courte exposition. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines allant du matériau à usage domestique au matériau de pointe pour l'industrie aérospatiale. Dans un contexte de développement durable, les résines phénoliques doivent minimiser leurs impacts sur l'environnement.

Définition et structure de la résine

Taux d'insoluble : Masse de produit ne pouvant être dissous dans l'acétone à température ambiante rapportée à la masse totale de l'échantillon.

Température de dégradation à 10% massique sous atmosphère d'azote (Td10%) : Température nécessaire pour consommer 10% en masse de l'échantillon par combustion sous atmosphère diazote.

Taux de résidus après un isotherme d'une heure à 900 °C : Masse de produit restante après 1h passé à 900 °C sous atmosphère diazote rapportée à la masse totale de l'échantillon.

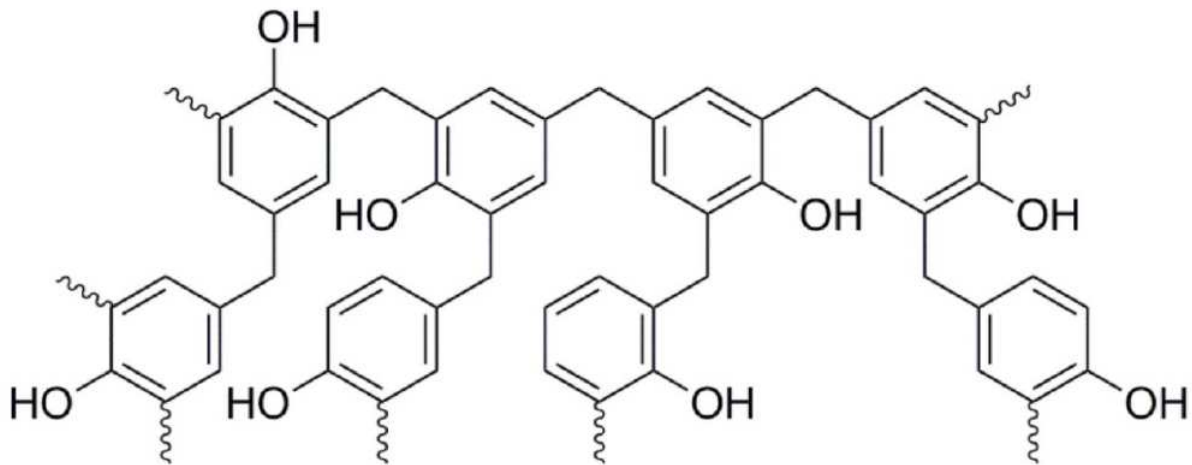
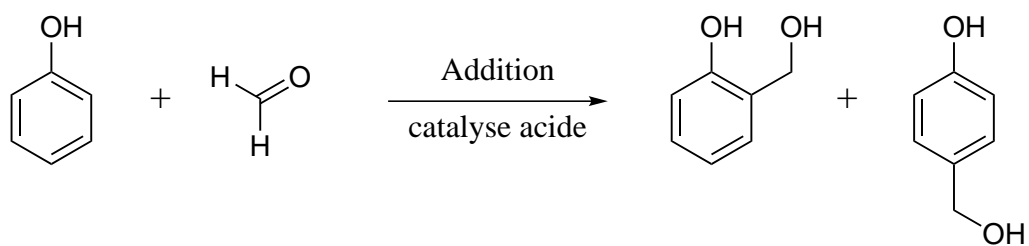


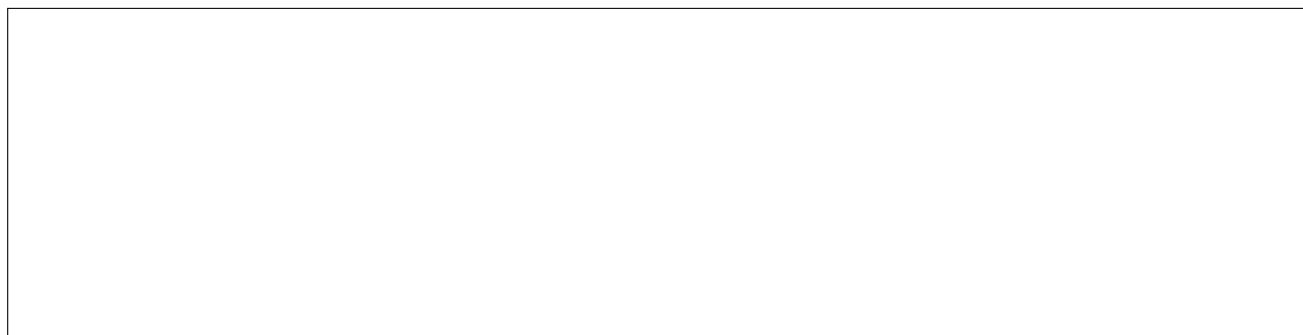
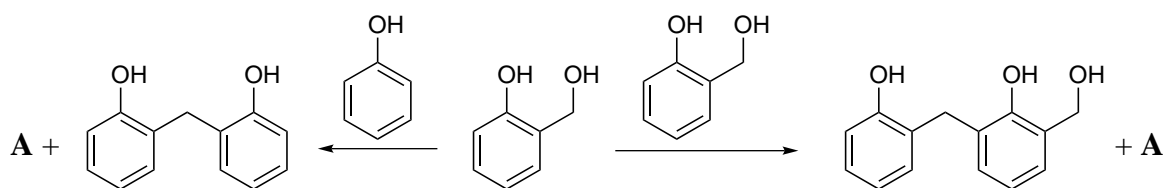
FIGURE 1 – Représentation d'une zone de la résine. Les liaisons zig-zag correspondent au prolongement de la structure vers les zones voisines.

1 Synthèse de la résine phénolique

1. À l'aide des formules mésomères du méthanal et du phénol, mettre en évidence les sites nucléophiles du phénol et électrophiles du méthanal et justifier la structure des produits d'addition obtenus ci-dessous.



2. Lors de l'étape de condensation réalisée dans le toluène et décrite ci-dessous, identifier le sous-produit **A** obtenu. Représenter alors un montage expérimental permettant d'augmenter le rendement de la transformation.



3. Montrer que les produits obtenus après addition et condensation permettent bien à la réaction de polymérisation de se poursuivre.



Le méthanal est classé produit CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) de catégorie 1B. Cette classification rend l'utilisation de cette substance problématique pour la production de résine phénolique à grande échelle. C'est pourquoi une solution envisagée a été de produire des aldéhydes aromatiques non CMR comme précurseurs à la polymérisation. Le choix s'est porté sur la synthèse suivante :

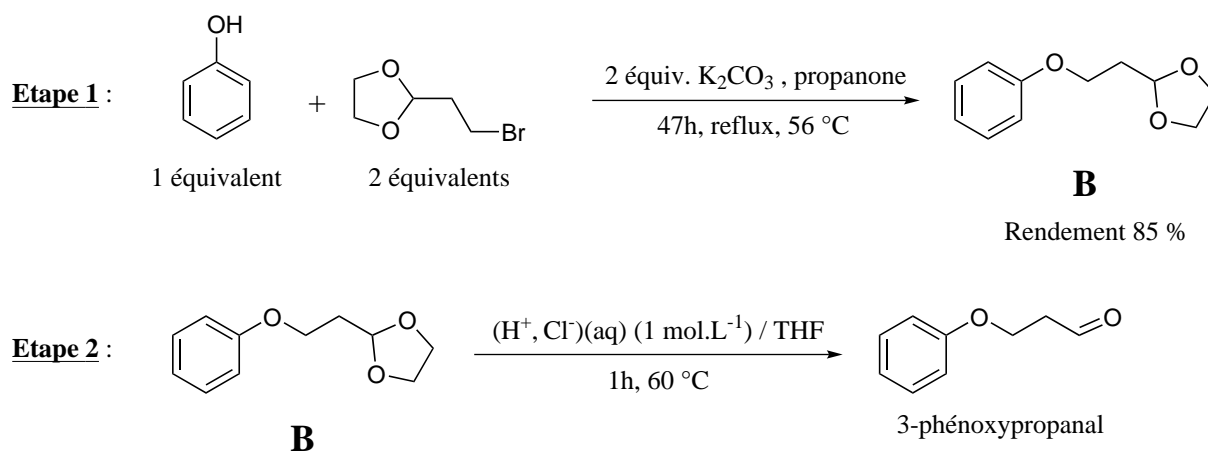
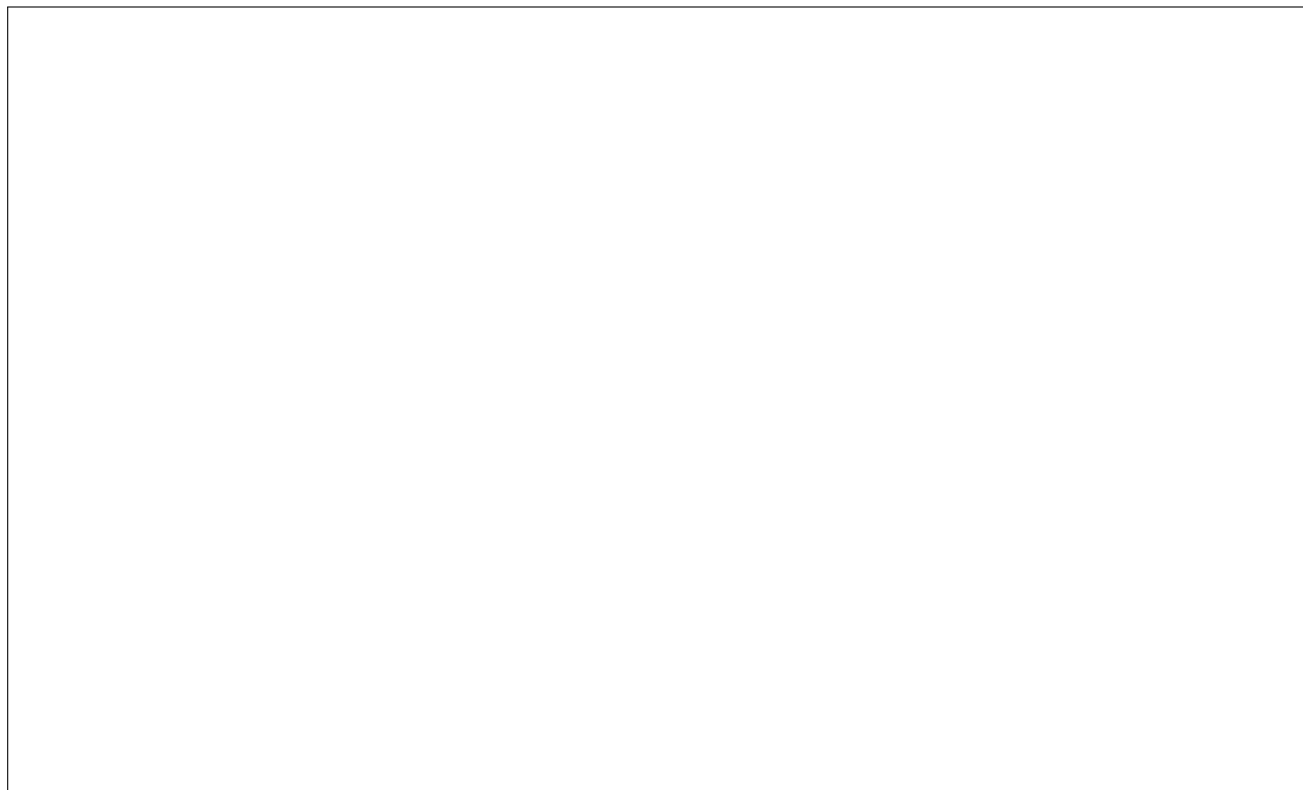


FIGURE 2 – Synthèse du 3-phénoxypropanal à partir du phénol et du 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane.

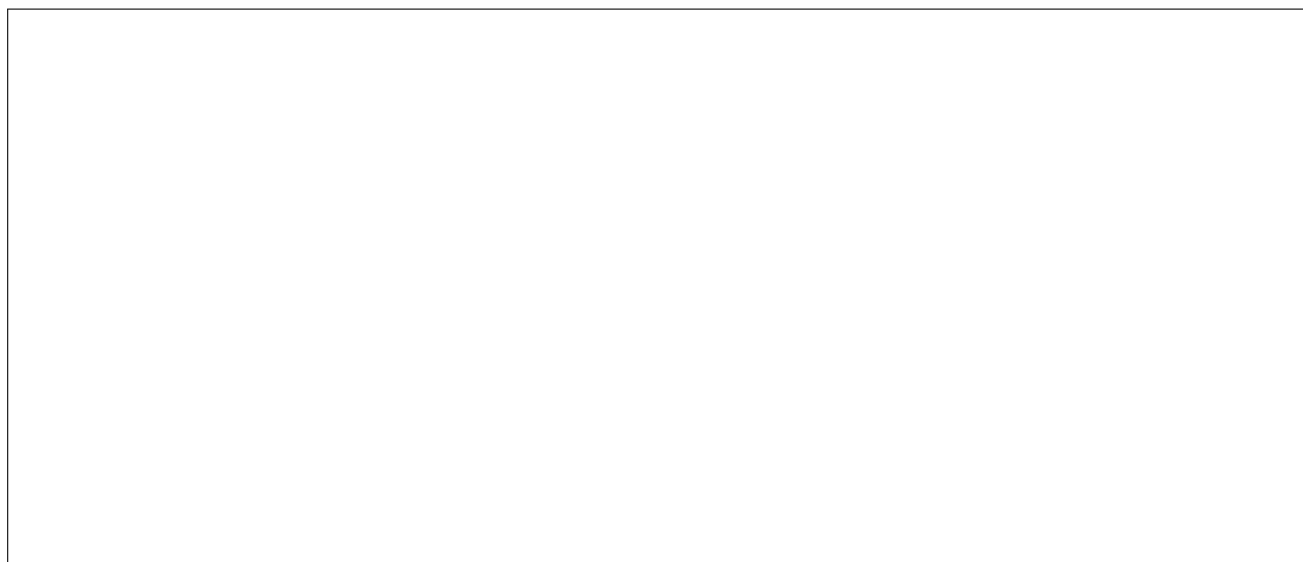
4. Dessiner la structure de LEWIS de la propanone et préciser son rôle lors l'étape 1 de la Figure ci-dessus.

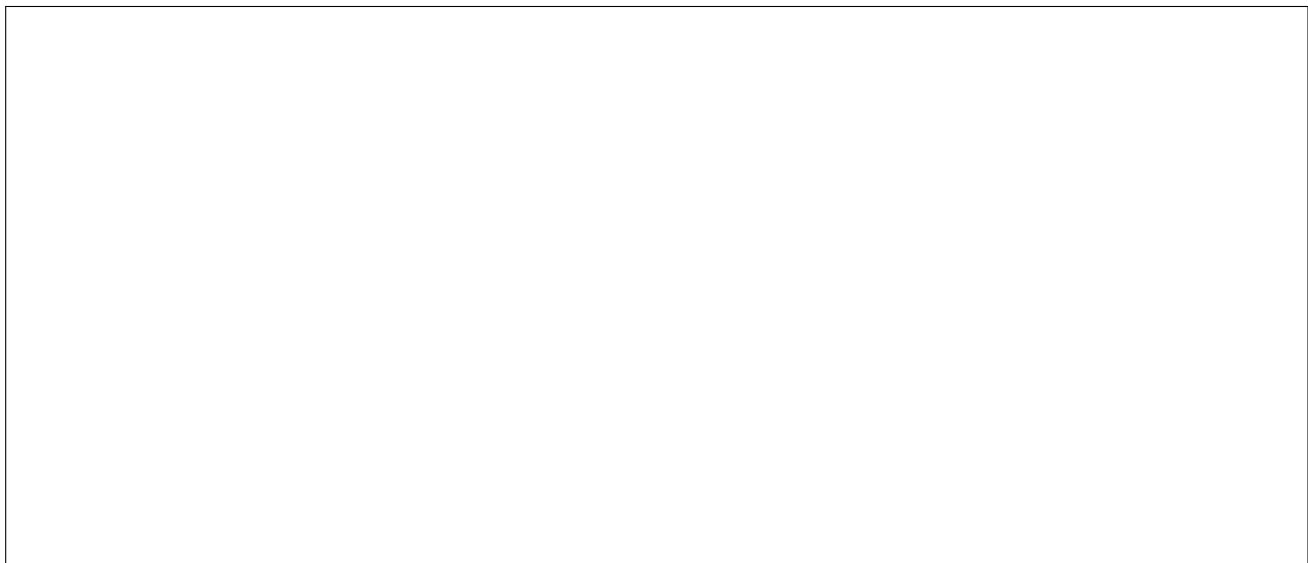


5. Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention du produit **B**.

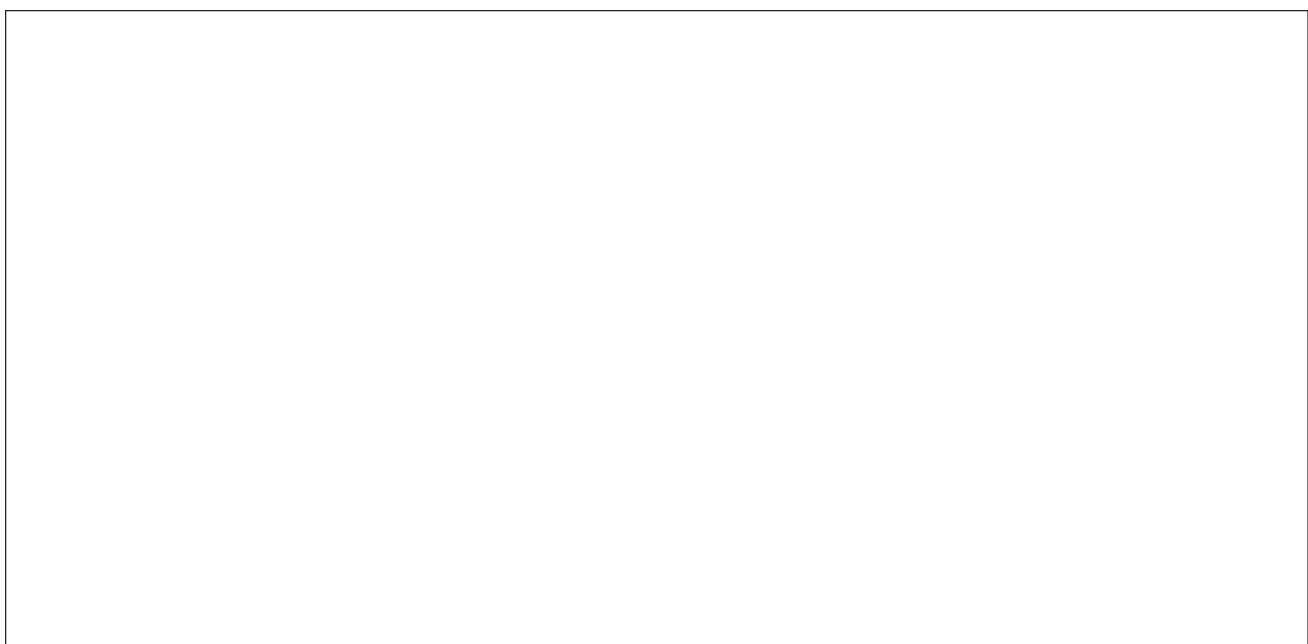


6. Justifier, à l'aide d'un mécanisme, que l'hydrolyse du produit **B** conduise à la formation du 3-phénoxypropanal lors de l'étape 2.





7. Sur le spectre de RMN ^1H , présenté figure 3, dans le DMSO- d_6 du 3-phénoxypropanal isolé à l'étape 2, attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène de la molécule et justifier leur multiplicité.



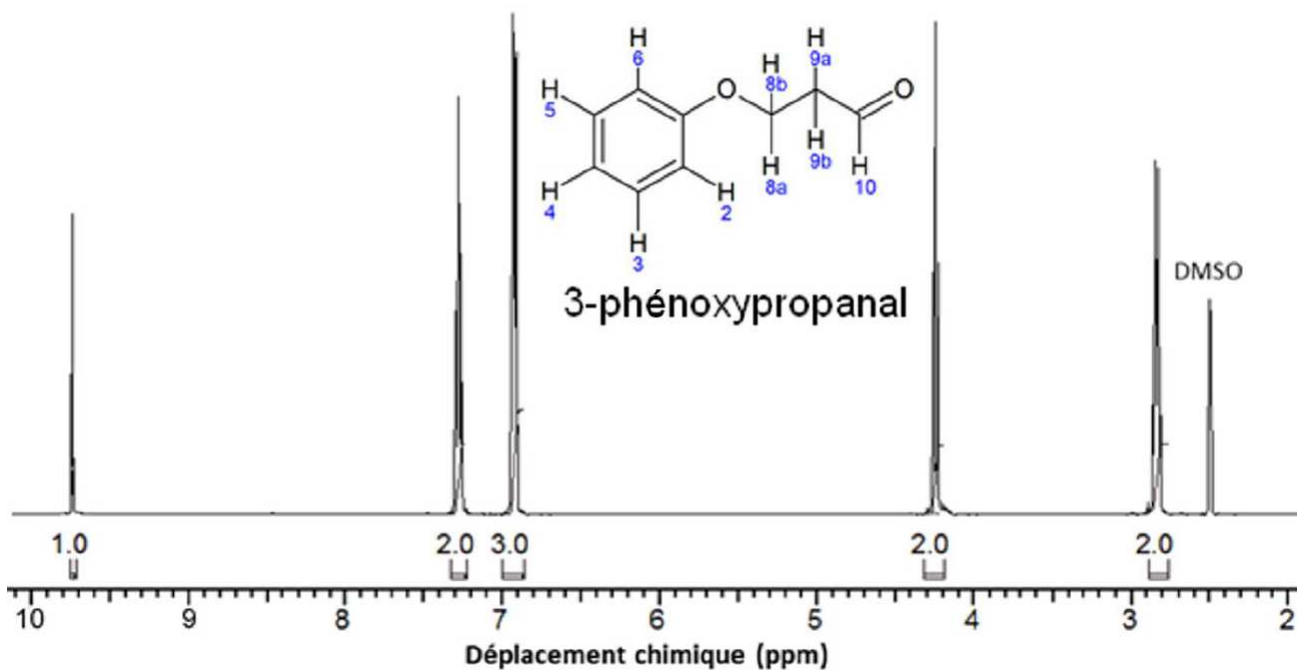
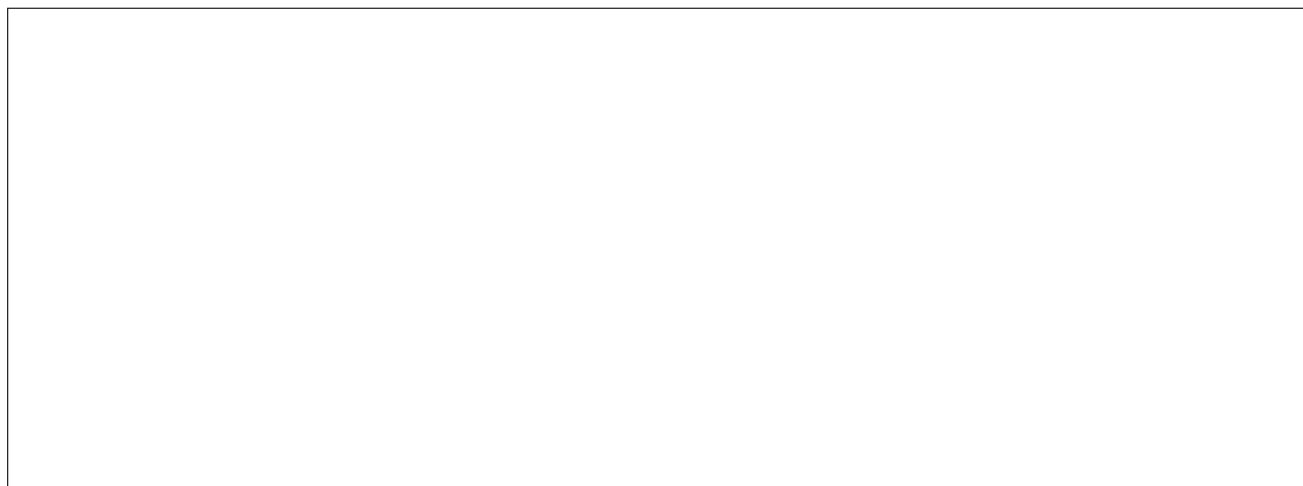


FIGURE 3 – Spectre de RMN ^1H du 3-phénoxypropanal (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 2,87 (triplet de doublet, $J = 1,8\text{ Hz}$, $J = 5,9\text{ Hz}$, 2 H), 4,28 (triplet, $J = 5,9\text{ Hz}$, 2 H), 6,93 (multiplet, 3 H), 7,28 (multiplet, 2 H), 9,74 (triplet, $J = 1,8\text{ Hz}$, 1 H).

8. La synthèse a été conduite à partir de 9,50 g de phénol dans les conditions décrites dans la Figure 2 et 8,22 g de 3-phénoxypropanal ont été isolés. Déterminer le rendement de l'étape 2 et celui de l'ensemble de la synthèse du 3-phénoxypropanal à partir du phénol.



2 Études d'une transformation indésirable

Lors de l'étape 2 de la synthèse présentée Figure 2, en plus du sous-produit **C** accompagnant la formation du 3-phénoxypropanal, on observe qu'il se forme peu à peu du phénol et un autre sous-produit **D**. À chaque instant, les quantités de **D** et de phénol sont égales et la quantité de **C** est égale à la somme des quantités de 3-phénoxypropanal et de phénol.

9. Identifier les produits **C** et **D**.

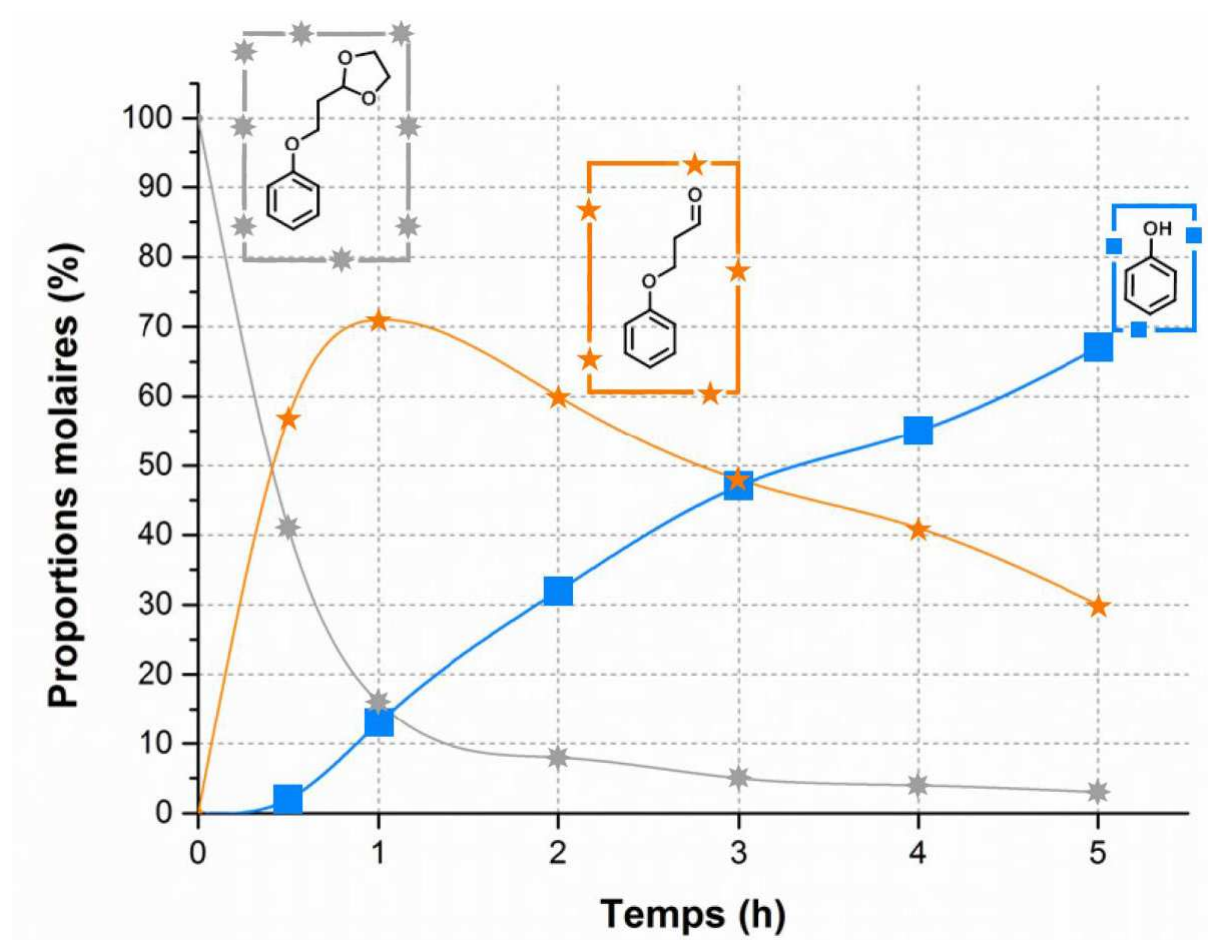
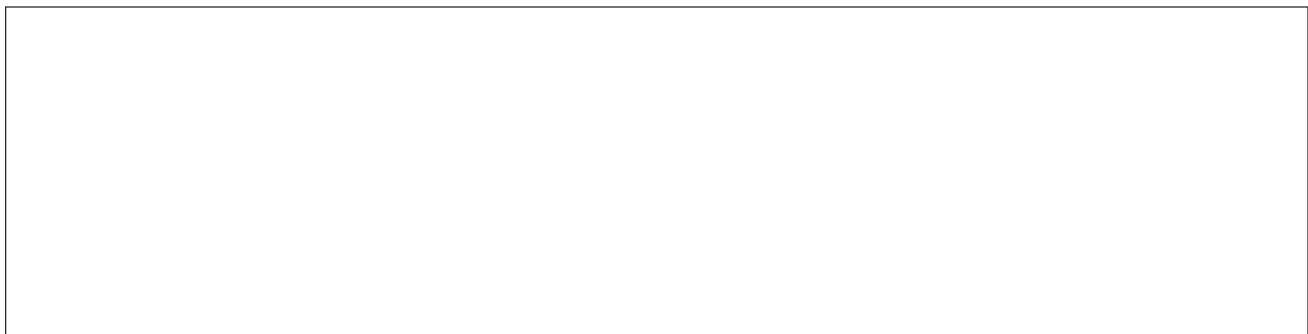


FIGURE 4 – Suivi cinétique des proportions molaires des différents composés aromatiques présents dans le milieu réactionnel lors de la formation du 3-phénoxypropanal à partir du 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane.

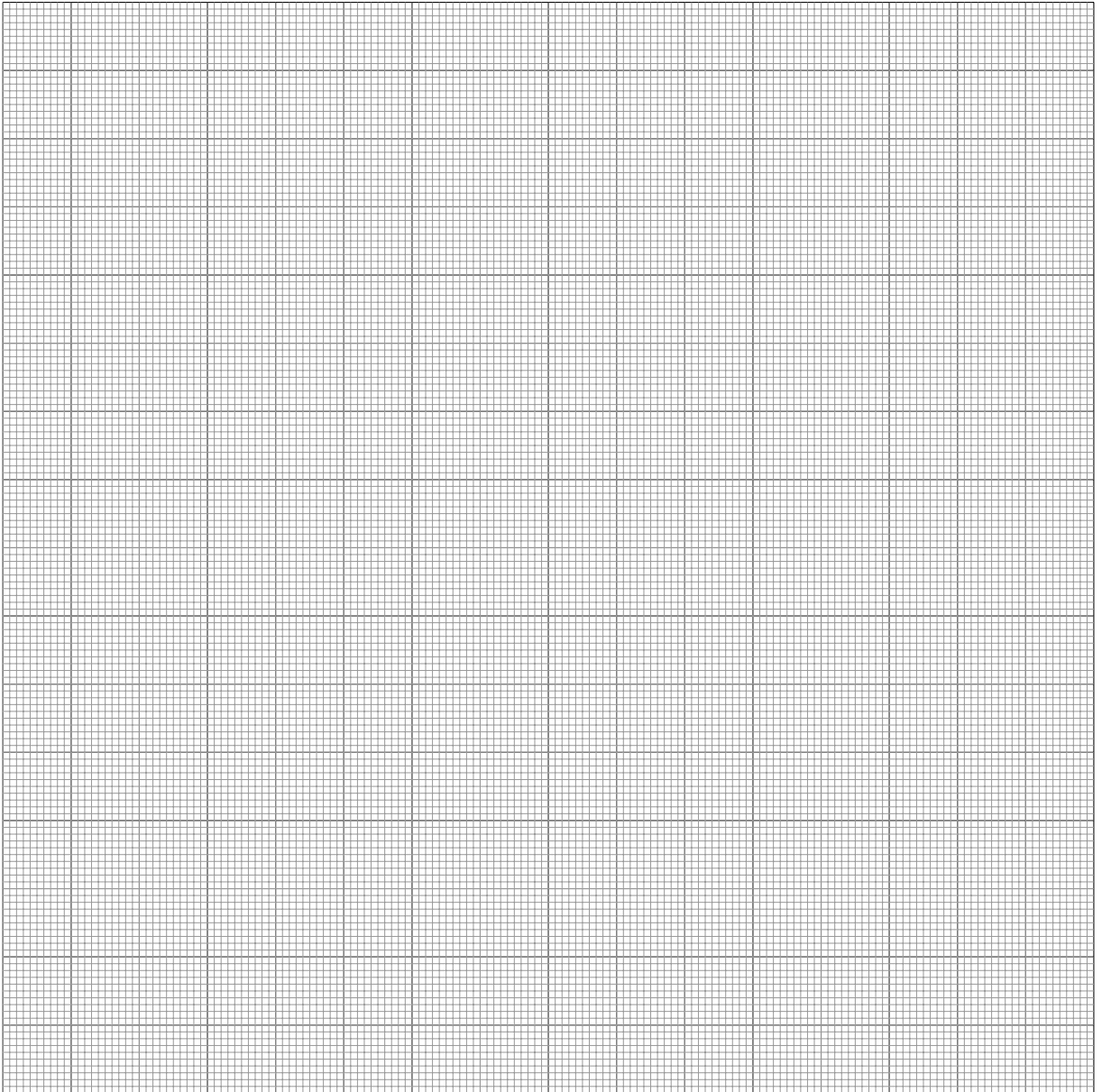
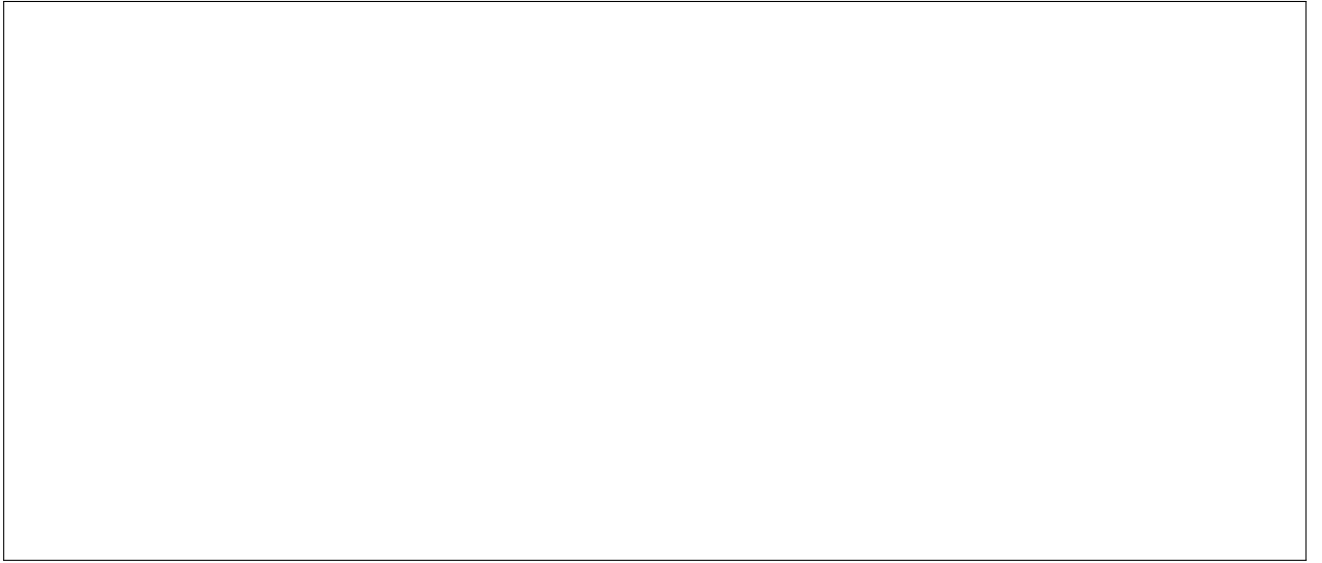
10. Déterminer le temps pour lequel le rendement de la synthèse du 3-phénoxypropanal est optimal.

La cinétique de la réaction de dissociation est étudiée grâce à la réaction de transformation du 3-phénoxypropanal en phénol en milieu acide. Pour cela, un échantillon de masse $m_1 = 1,55$ g de 3-phénoxypropanal est dissous dans $V_1 = 0,100$ L d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le THF (50 mL de THF et 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) puis porté au reflux. La concentration de phénol formé est mesurée au cours du temps, les résultats sont fournis dans le tableau 1. La dissociation d'un équivalent de 3-phénoxypropanal, conduit à la formation d'un équivalent de phénol et d'un équivalent de **D**.

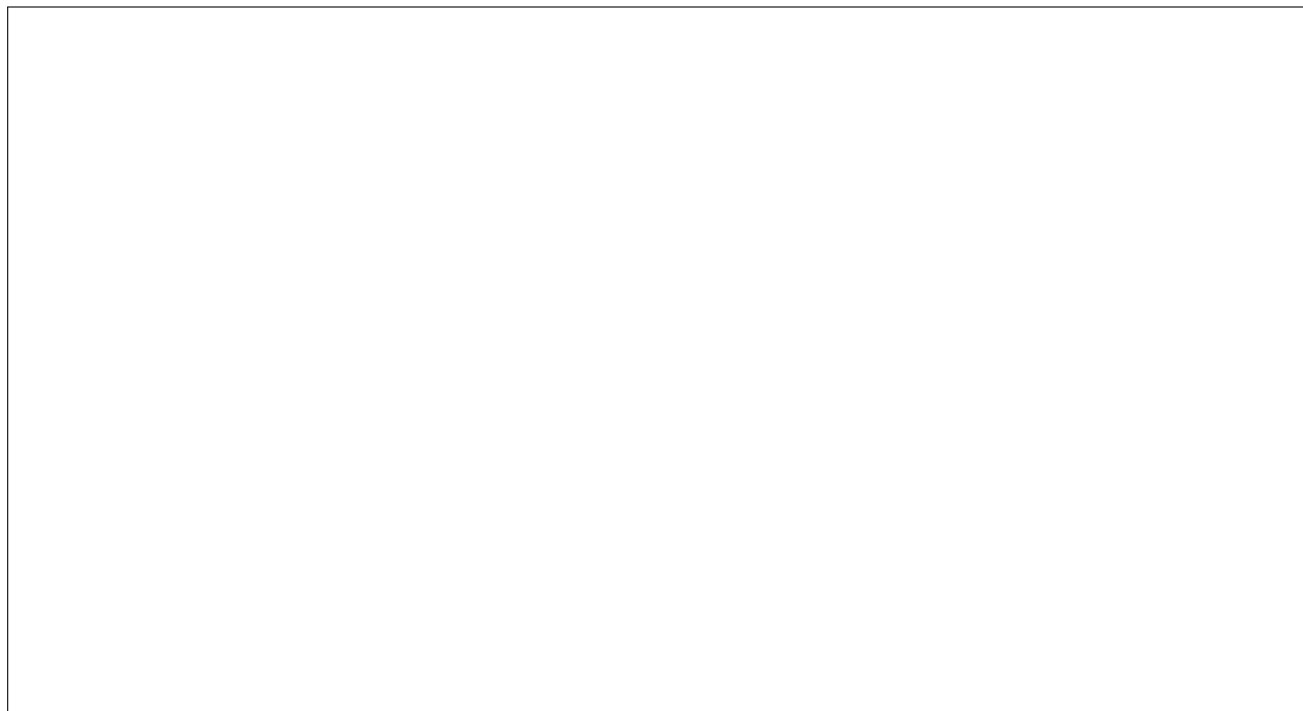
Tableau 1 – Concentration en phénol mesurée lors de la dissociation du 3-phénoxypropanal en milieu acide ($\text{HCl } 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à reflux du THF.

Temps / h	0	0,5	1	2	3	4	5
Concentration en phénol / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	9,36	17,9	32,6	44,9	55,0	63,3

11. Par la méthode de votre choix que vous explicitez et en admettant que la réaction admet un ordre entier, déterminer l'ordre de cette réaction et la valeur de la constante cinétique apparente de réaction associée.



12. Proposer un mécanisme pour la dissociation du 3-phénoxypropanal en phénol et **D** en milieu acide.



3 Étude des précurseurs bio-sourcés

Le but de cette partie est d'étudier des synthèses de précurseurs phénols bio-sourcés en aldéhydes qui peuvent remplacer le méthanal dans la fabrication de la résine phénolique. Les précurseurs bio-sourcés sont des molécules issues de sources renouvelables tel que l'agriculture et non de dérivés carbonés fossiles. La stratégie consiste à fonctionnaliser les fonctions hydroxyles de composés bio-sourcés et non toxiques comme le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde par des groupements aldéhyde réactifs (cf. figure 5)

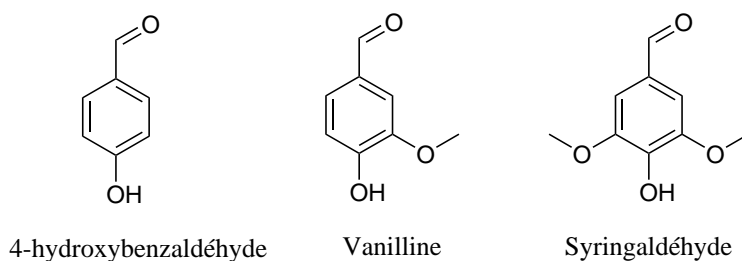
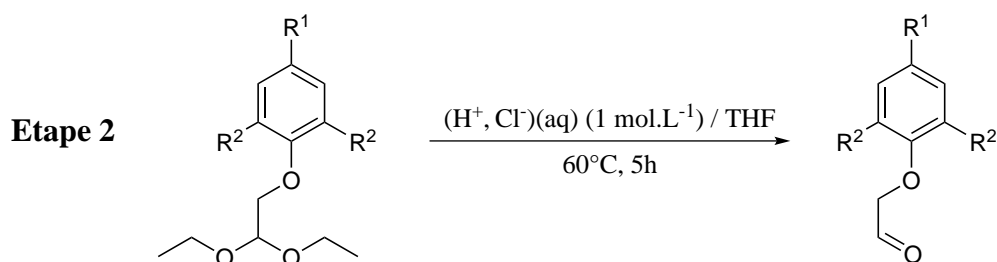
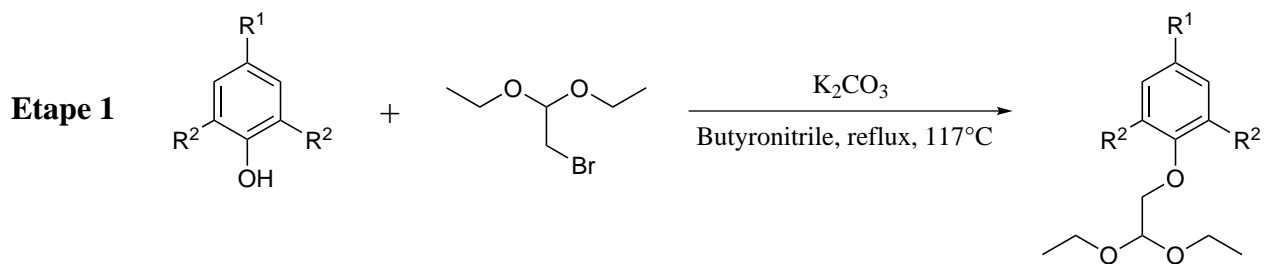


FIGURE 5 – Modélisation tridimensionnelle des composés bio-sourcés 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde.

La fonctionnalisation des précurseurs bio-sourcés reprennent les deux étapes de synthèse d'une résine phénolique vues en première partie.



Composé bio-sourcé	Composé intermédiaire	Précurseur bio-sourcé
Phénol	Phénol-n1Acy	Phénol-n1Ald
4-Hydroxybenzaldéhyde	Hyd-n1Acy	Hyd-n1Ald
Vanilline	Van-n1Acy	Van-n1Ald
Syringaldéhyde	Syr-n1Acy	Syr-n1Ald

3.1 Étude de l'étape 1

Une étude cinétique de l'étape 1 est présentée Figure 6. Le phénol est le composé de référence.

13. Comparer qualitativement les vitesses de réactions lors de l'étape 1 présentée à Figure 6 pour les quatre espèces considérées.



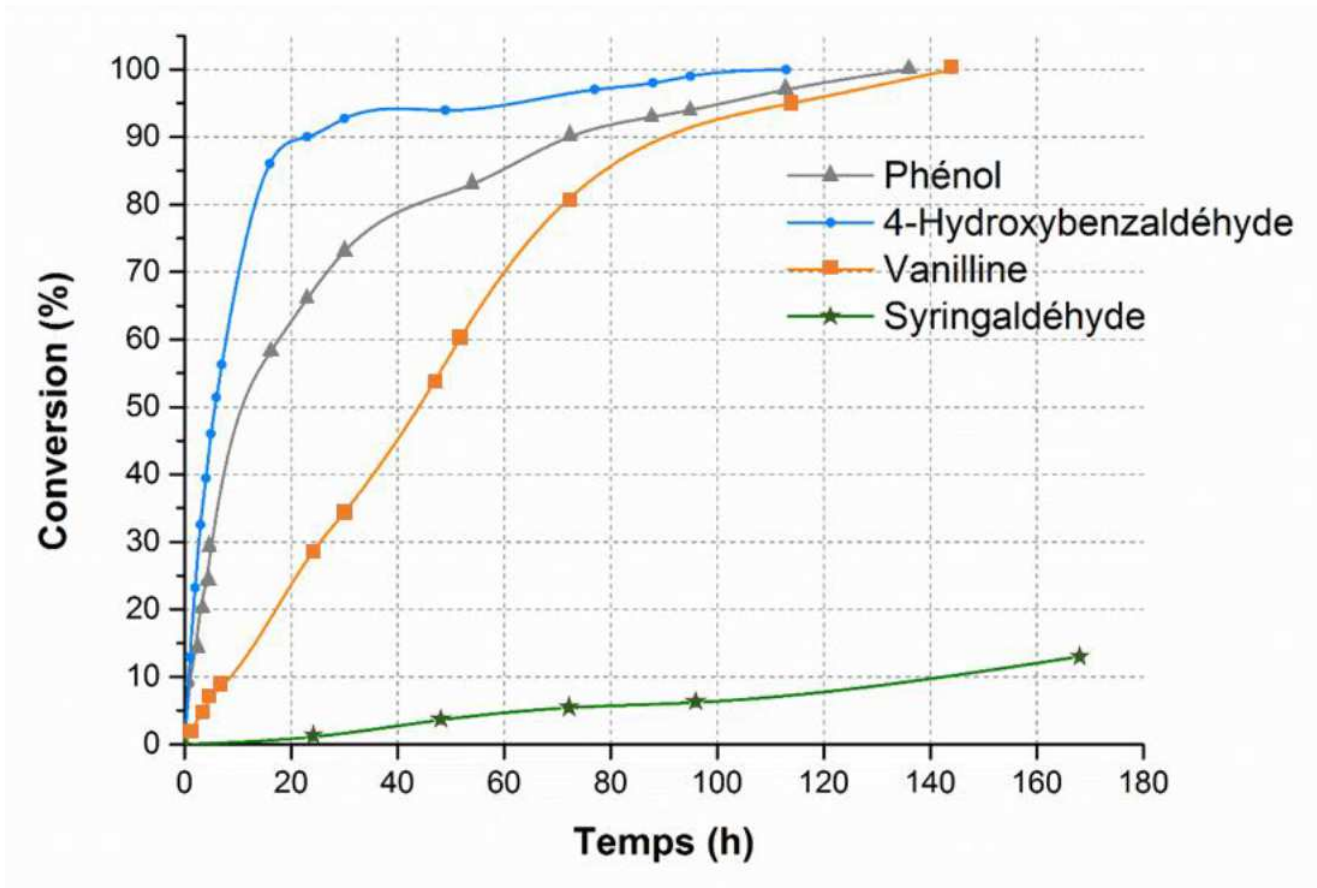
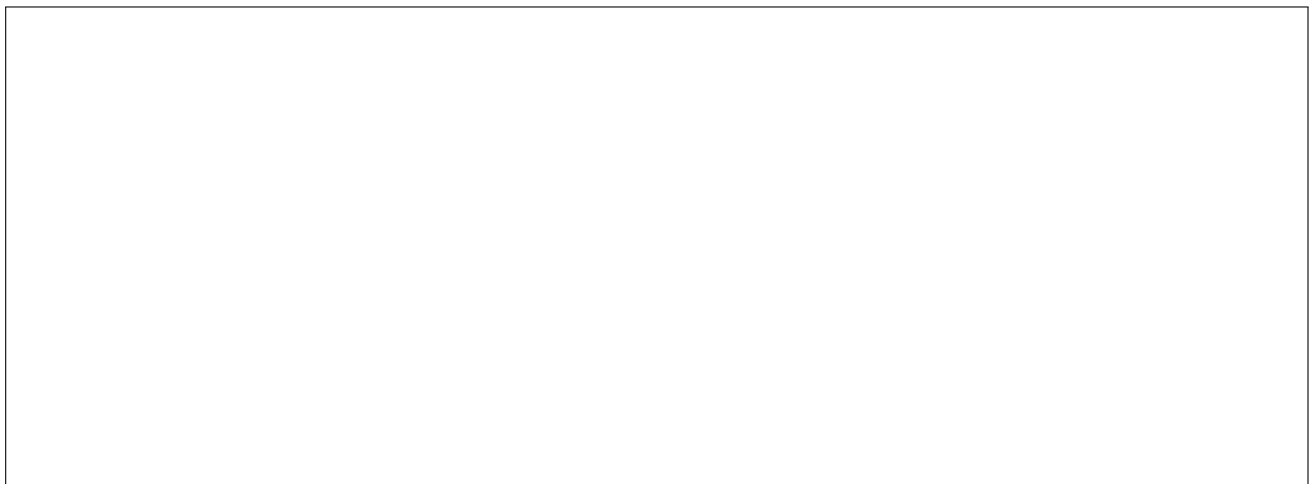
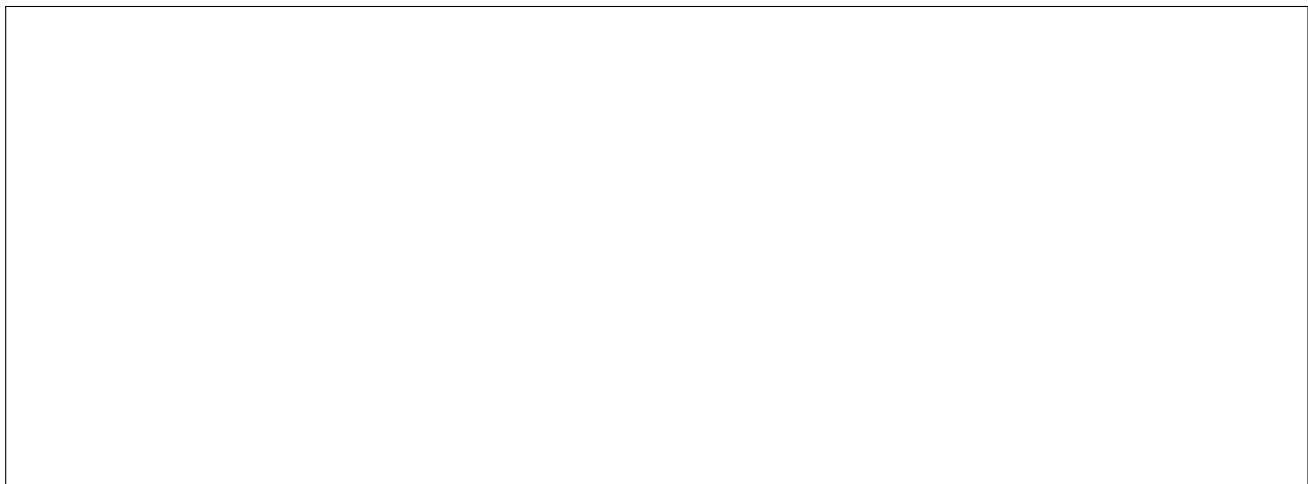


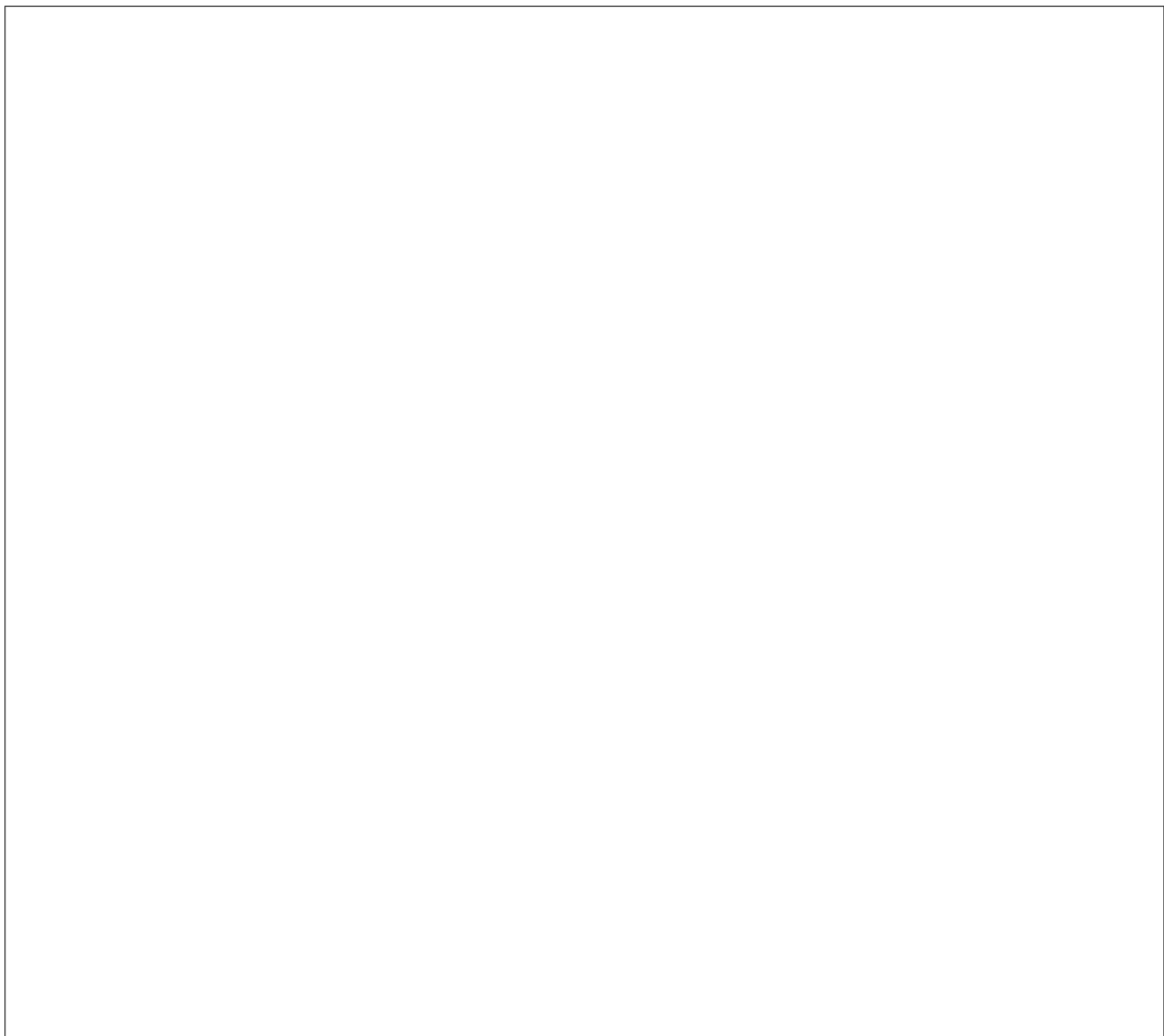
FIGURE 6 – Suivi cinétique des synthèses des composés intermédiaires Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy et Syr-n1Acy à partir des composés Phénol (triangle), 4-Hydroxybenzaldéhyde (rond), Vanilline (carré) et Syringaldéhyde (étoile) respectivement.

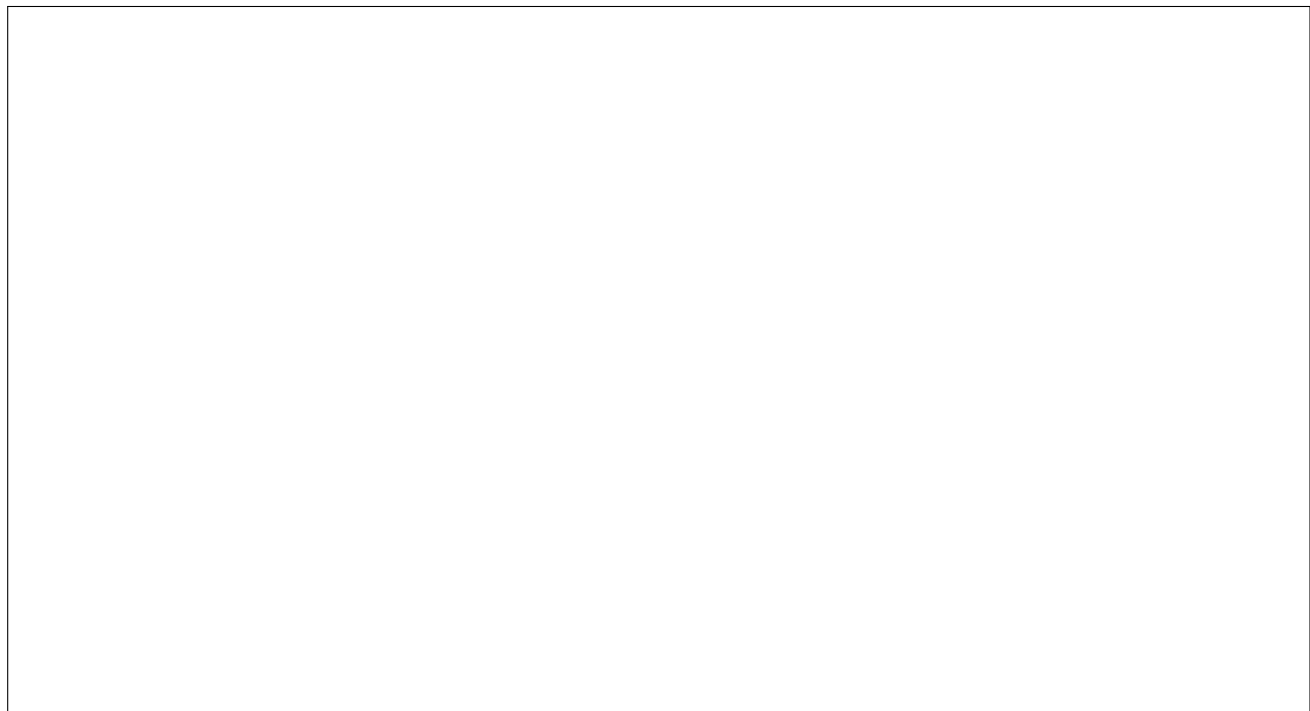
14. Justifier les différences de temps de demi-réaction observés à la Figure 6 à l'aide de la structure chimique de chaque réactif présenté sur la Figure 5. Aidez-vous aussi du mécanisme décrit dans la question 5 et recherchez son étape limitante.





15. Sachant que la réaction est d'ordre 2, calculer la constante de vitesse de la synthèse de la vanilline en son composé intermédiaire Van-n1Acy présentée Figure 6, à la température de travail. La concentration en 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane est de $2,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la concentration en vanilline est de $1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le milieu réactionnel au début de l'étape 1.





3.2 Comparaison des précurseurs issus de l'étape 2

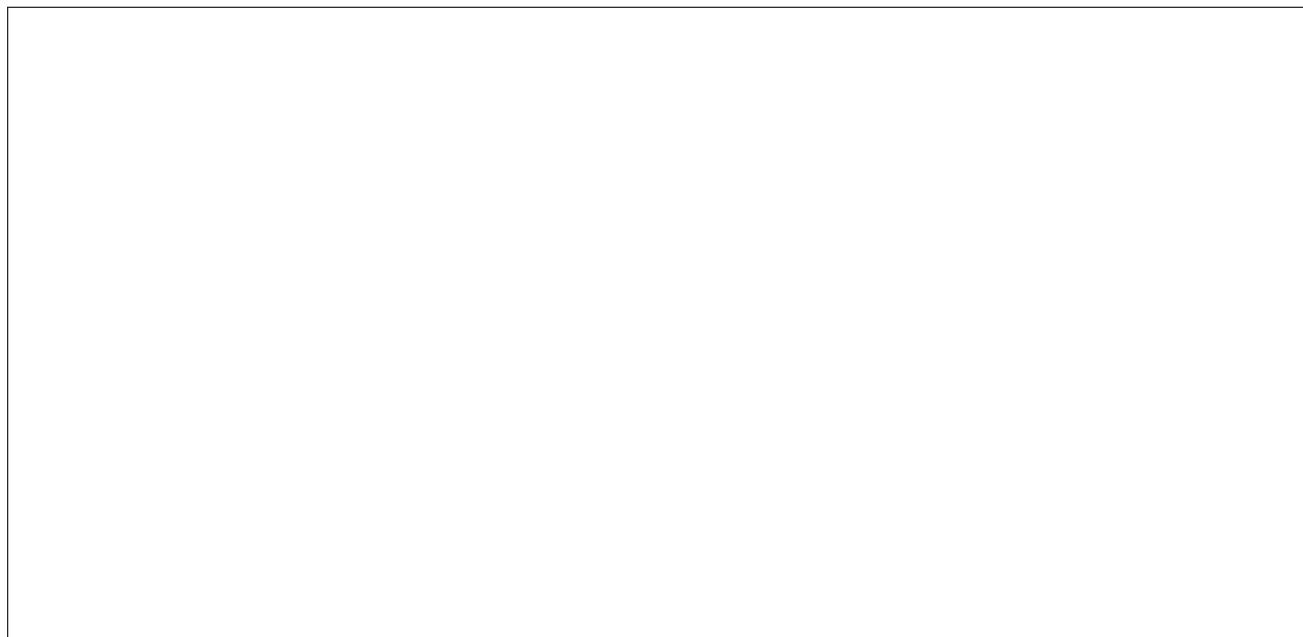
La résine phénolique a été synthétisée avec les précurseurs bio-sourcés. Le réactif syringaldéhyde a été écarté de l'étude. Les résultats sont présentés et comparés avec les résultats d'un aldéhyde commercial dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec les résines synthétisées à partir des précurseurs aldéhydes bio-sourcés et d'un aldéhyde commercial non bio-sourcé. Taux d'insoluble : Masse de produit ne pouvant être dissous dans l'acétone à température ambiante rapportée à la masse totale de l'échantillon. Td10% : Température nécessaire pour consommer 10% en masse de l'échantillon par combustion sous atmosphère diazote. Taux de coke : Masse de produit restante après 1h passé à 900 °C sous atmosphère diazote rapportée à la masse totale de l'échantillon.

Aldéhyde	Taux d'insoluble (%)	Td10% / °C	Taux de coke (%)
Aldéhyde commercial	99 ± 1	394	59
Phénol-n1Ald	52 ± 2	268	42
Hyd-n1Ald	98 ± 1	352	61
Van-n1Ald	96 ± 1	320	52

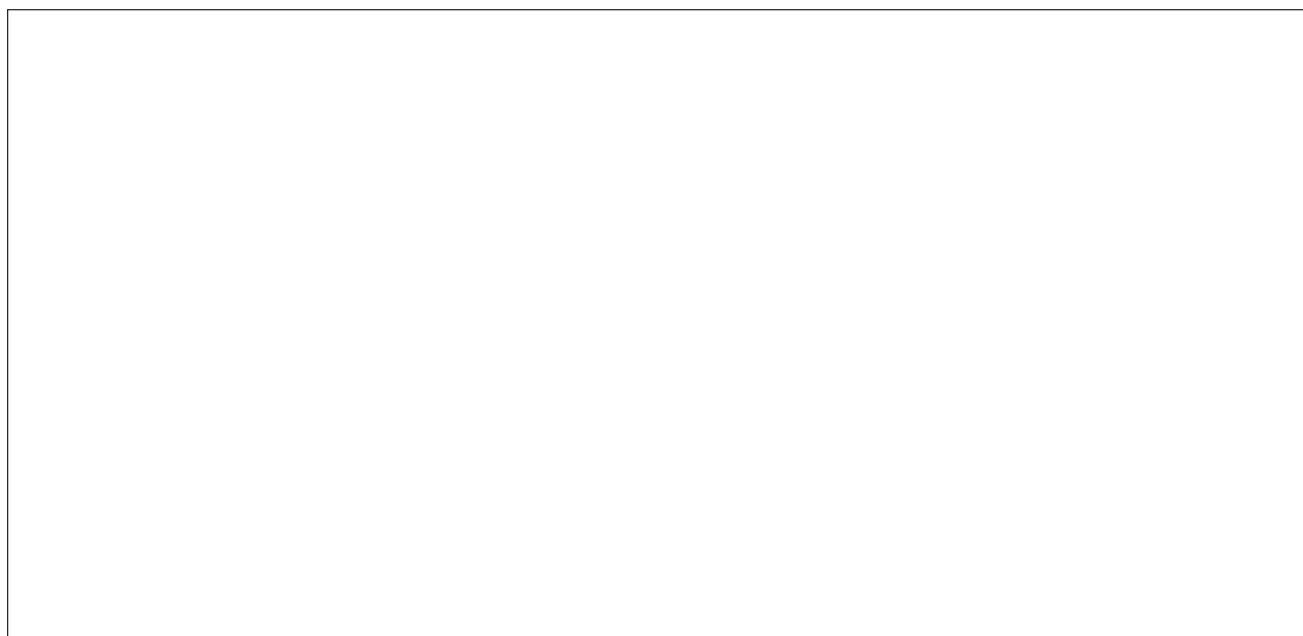
Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers des résines à haut taux d'insoluble, haute température de dégradation à 10% massique et à haut taux de coke.

16. À partir des résultats du tableau 2, déterminer en justifiant le meilleur précurseur pour la synthèse de résine phénolique pour une application à 300 °C dans l'acétone pendant 3h puis à 900 °C sous azote, sans tenir compte de la nécessité de biosourcer les précurseurs.



La chimie verte a pour but de concevoir et de développer des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Elle nécessite aussi d'évaluer le bilan carbone des transformations et de citer la ressource.

17. En prenant en compte le contexte d'une chimie tournée vers la protection de l'environnement, déterminer le meilleur précurseur pour la synthèse de résine phénolique pour une application à 300 °C dans l'acétone pendant 3h puis à 900 °C sous azote.



Annexe

Propriétés chimiques à 20 °C :

— Masse molaire exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Hydrogène (H)	Deutérium (D)	Carbone (C)	Oxygène (O)	Soufre (S)
1,0	2,0	12,0	16,0	32,1

— Informations diverses sur quelques composés :

Composé	Masse volumique / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Masse molaire / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	θ_{vap} / °C
Propanone / acétone	784	58,1	56
Tétrahydrofurane / THF	890	72,1	66

— Table des $\text{p}K_{\text{A}}$ (Ph est le groupe C_6H_5) :

$\text{PhOH}_2^+ / \text{PhOH}$	$\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$	$\text{PhOH} / \text{PhO}^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
-6,4	6,4	9,9	10,3

Sujet Jules VERNE

« La nécessité est, d'ailleurs, de tous les maîtres,
celui qu'on écoute le plus et qui enseigne le mieux. »

Jules Verne « L'île mystérieuse »

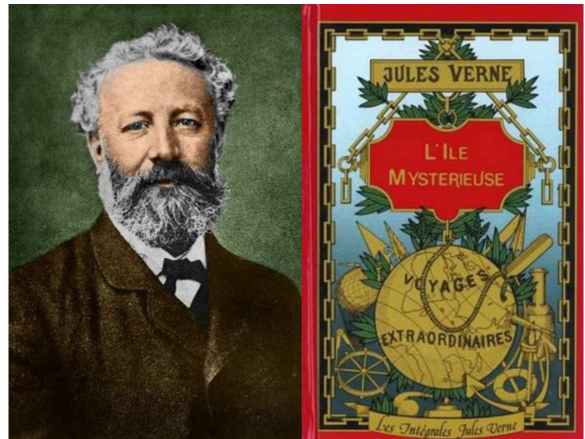
Introduction

À la fin du XIX^e siècle, les sciences, et plus particulièrement la chimie, étaient considérées comme un sujet mystérieux. Cela a conduit de nombreux écrivains et poètes à agrémenter leurs œuvres d'images inspirées de la matière, de ses transformations, ainsi que de descriptions émotionnelles de phénomènes et de processus chimiques. De nombreux chimistes étaient, eux-mêmes, non seulement de grands scientifiques, mais aussi des écrivains (Isaac ASIMOV), poètes (Humphry DAVY) ou musiciens (Alexandre BORODIN) talentueux.

À cette époque, poussée par la révolution industrielle et les travaux de LAVOISIER (1743 - 1794), la chimie est en plein développement : modèle atomique de DALTON (1803 - 1807), travaux de GAY-LUSSAC (1778 - 1850), naissance de la chimie organique, tableau périodique des éléments de Dimitri MENDELEÏEV (1869).

Le roman de Jules VERNE « L'île Mystérieuse » (1875) mérite une attention toute particulière, car les références à la chimie y sont omniprésentes. Jules VERNE, lui-même, l'écrivit à son éditeur :

« Je me suis complètement abandonné [...] à l'île Mystérieuse. [...] Je passe du temps avec des professeurs de chimie et dans des usines chimiques. Il y a souvent des taches sur mes vêtements, ce que je vais attribuer à votre récit, car ce roman sera un roman sur la **chimie**. »



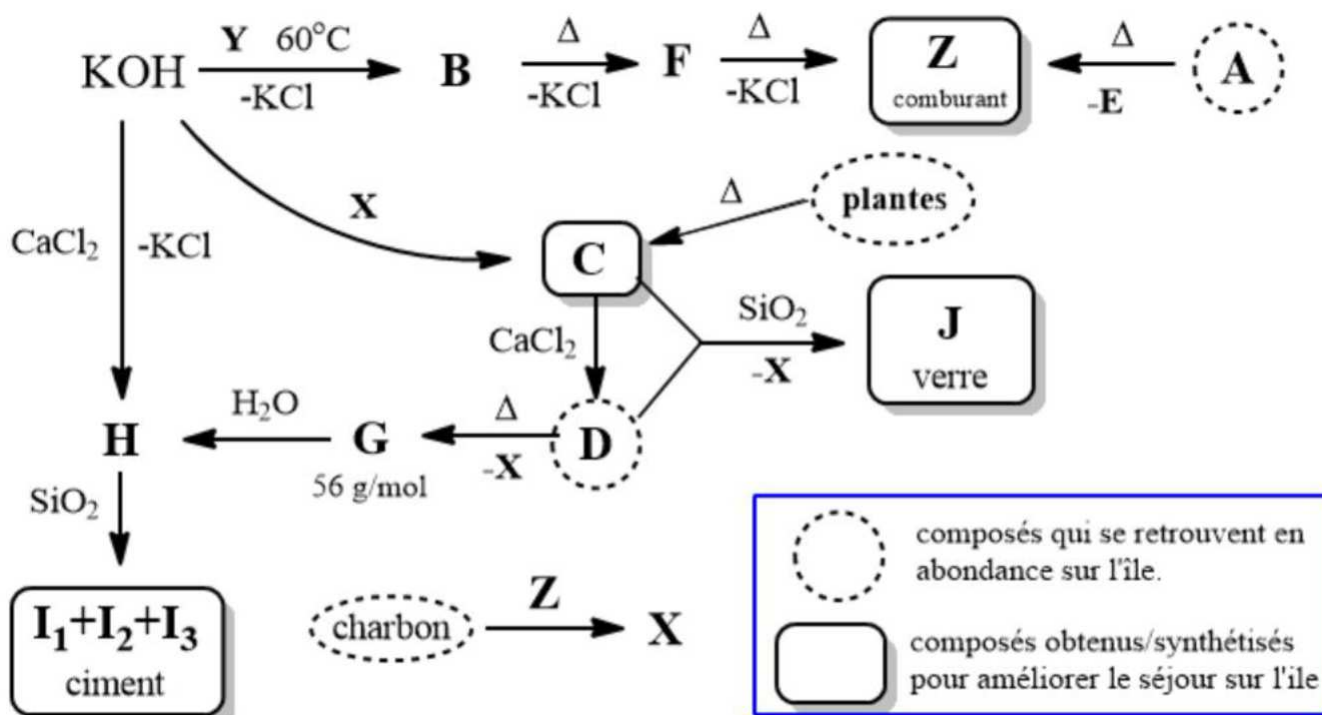
Le roman raconte l'histoire de cinq personnages : l'ingénieur CYRUS SMITH, son domestique NAB, le reporter GÉDÉON SPILETT, le marin PENCROFF et le jeune HARBERT. Prisonniers des sudistes durant la Guerre de Sécession américaine (1861-1865), ils décident de fuir en montgolfière. Pris dans un ouragan, ils échouent sur une île de l'océan, où ils passeront plusieurs années. Les connaissances en chimie de l'ingénieur CYRUS SMITH les aident tout au long du roman pour survivre sur cette île : élaboration du feu, fabrication de briques, de verre, d'objets métalliques, génération d'électricité, préparation de savon ou d'explosif. . .

Remarque

Les trois parties de ce problème sont indépendantes.

1 La chimie pour survivre

L'ensemble des processus décrits dans cette partie sont résumés de manière schématique dans la figure ci-dessous, les équations ne sont pas nécessairement ajustées et les éventuelles molécules d'eau susceptibles de se former ne sont pas indiquées.



Sur le schéma, quatre composés sont abondants (cercles pointillés). L'un de ces éléments a permis à Cyrus SMITH d'obtenir directement l'acide nitrique qui lui sera très utile par la suite (Partie II et Partie III).

1.1 L'art du feu

Pour pouvoir se chauffer et cuire leur nourriture, nos naufragés ont besoin de feu. Sans allumettes, des solutions alternatives doivent être trouvées. Heureusement, les connaissances de Cyrus SMITH en chimie vont les aider :

Le retour fut marqué par un incident heureux, la découverte que fit l'ingénieur d'une substance propre à remplacer l'amadou. [...] Une armoise convenablement desséchée, fournit une substance très inflammable après avoir bouilli dans une dissolution de l'espèce A, dont l'île possédait plusieurs couches, ou de l'espèce B.

Les espèces A et B sont des sels ioniques d'un même métal alcalin. A se retrouve largement dans la nature, c'est un constituant des allumettes mais aussi de la poudre. En revanche, B est instable (explosif), il s'obtient uniquement en laboratoire par réaction de la potasse KOH avec le gaz diatomique Y.

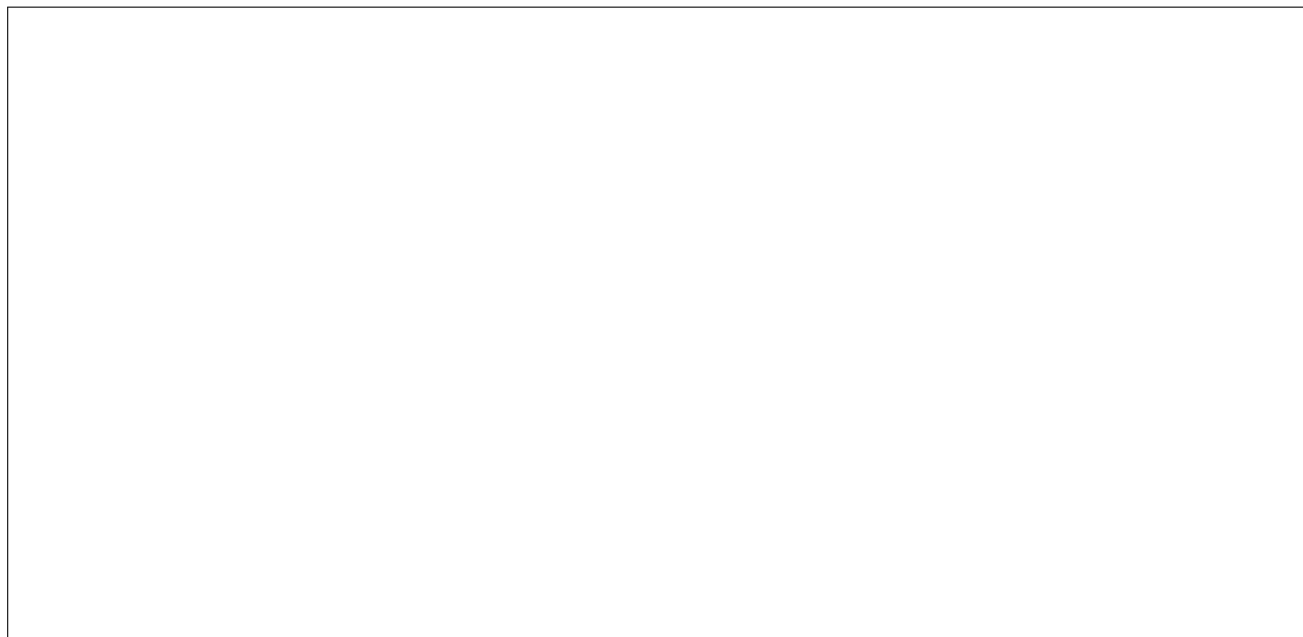
À haute température les espèces A et B se décomposent pour former un même gaz Z, qui est aussi un comburant classique nommé par LAVOISIER en 1775. La décomposition de A produit aussi un résidu blanc solide E. La décomposition de B se fait en deux étapes, avec un produit intermédiaire de dismutation F, et produit du chlorure de potassium.

1. Donner les formules des gaz **Y** et **Z**, sachant que la densité de **Y** est 2,22 fois plus grande que celle de **Z**.

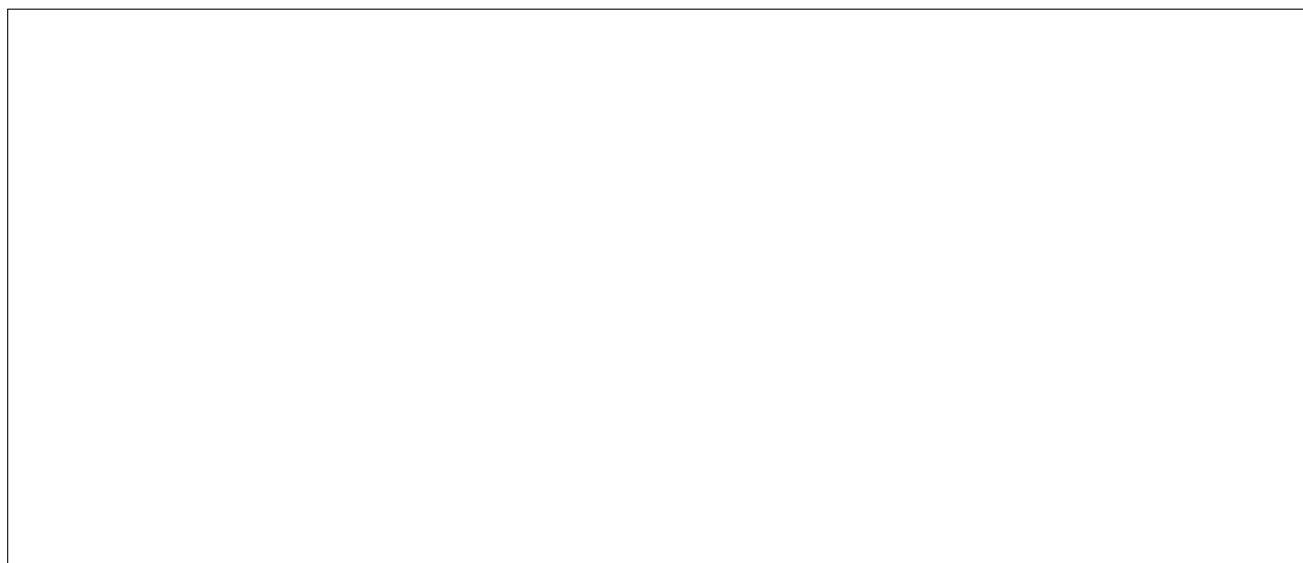
Dans la nature, l'espèce **A** n'est pas complètement pure. Celle-ci contient 8,0% en masse de résidus qui ne se décomposent pas. Par ailleurs, la réaction de décomposition a un rendement de 85-95%. À partir de 50,0 g de cet échantillon de minéral **A** (contient 0,455 moles de A pur) se forment 0,202 moles de gaz **Z**.

2. Déterminer la masse molaire de **A** et le rendement exact de cette réaction.

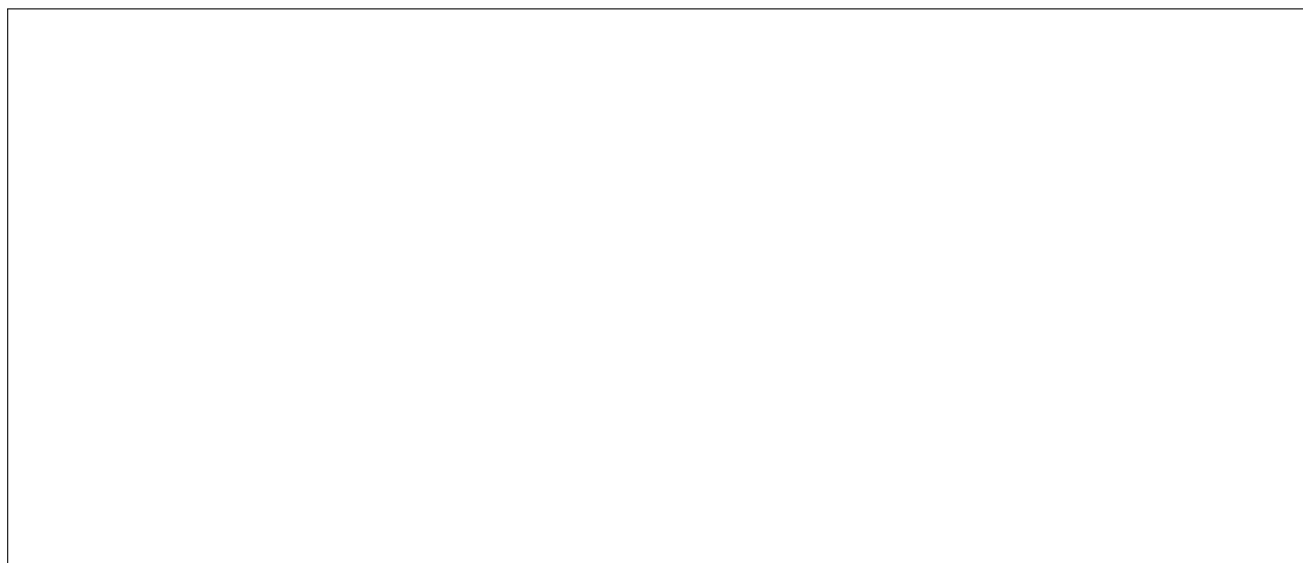
3. Déterminer la formule de l'espèce **A** sachant qu'elle contient trois éléments différents, dont un métal alcalin et un élément en quantité triple de ce métal. En déduire la formule de **E**.



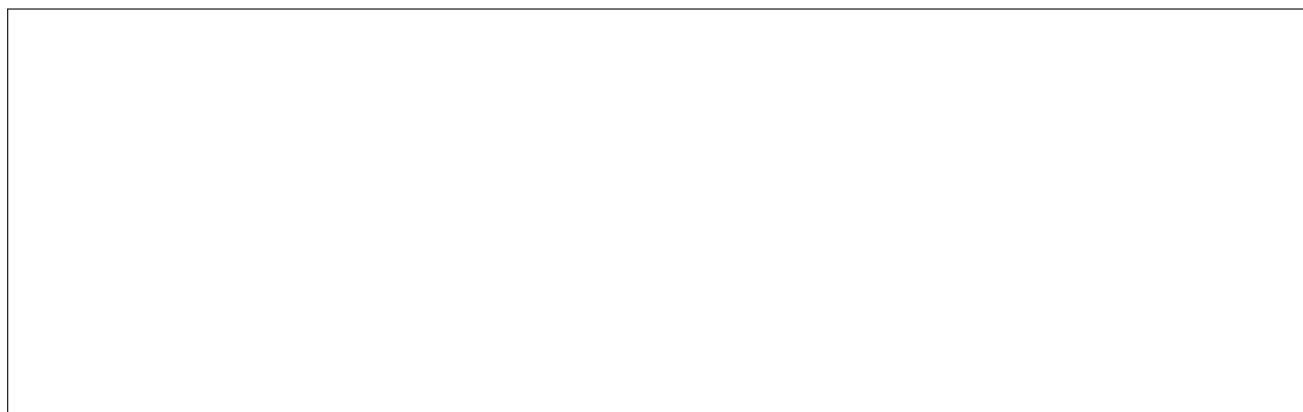
4. Déterminer la formule de l'espèce **B**, en remplaçant dans la formule de **A** un élément non métallique par un autre, au même état d'oxydation. En déduire la formule de l'espèce **F** où cet élément présent dans **B** mais pas dans **A** est à son état d'oxydation maximal.



5. Écrire la structure de LEWIS des anions de **A** et **B** et en utilisant l'ensemble de structures de LEWIS (mésomérie), montrer que la distance des liaisons est la même au sein de chacun de ces deux anions sur l'ion à votre choix (**A** ou **B**). Donner l'ordre de cette liaison.



6. Pourquoi **A** ne peut-elle pas former un composé de la même stœchiométrie que **F** ?



1.2 Un sel ionique fort utile

Une fois le feu maîtrisé, il devient possible d'obtenir, par combustion de végétaux, le sel ionique **C**, ingrédient essentiel dans l'élaboration du verre, la fabrication du savon ou encore le blanchissement de tissus. Dans l'industrie, **C** s'obtient par réaction de la potasse KOH avec le gaz **X**, pouvant lui-même être obtenu par de nombreuses méthodes de synthèse, par exemple à partir de charbon et de gaz **Z**.

7. Déterminer l'espèce **C**, sachant que ce composé pur contient 56,52% de l'alcalin, 34,78% d'oxygène et un troisième élément non-métallique.

8. Déterminer le gaz **X** et écrire une réaction possible de sa production.

1.3 Le ciment et le verre

NAB et PENCROFF, guidés par Cyrus SMITH, charrièrent, sur une claie faite de branchages entrelacés, plusieurs charges de l'espèce **D**, pierres très communes, qui se trouvaient abondamment au nord du lac. Ces pierres, décomposées par la chaleur, donnèrent l'espèce **G** (et un seul sous-produit, le gaz **X**), très grasse, foisonnant beaucoup (=réaction de **G** avec l'eau de solution) et qui par extinction forme **H**. Mélangée avec du sable (SiO_2), dont l'effet est d'atténuer le retrait de la pâte quand elle se solidifie, cette chaux fournit un mortier excellent (composé **I**).

L'espèce **D** peut aussi se former à partir de la solution de **C** en ajoutant du chlorure de calcium CaCl_2 . La dissociation de 500 g de **D** pur produit 280 g de l'espèce **G** et 112 L du gaz **X** (pris sous pression $1,01 \cdot 10^5$ Pa, à 0°C). Avant la crise de la Covid-19, le composé **D** était également un composé utilisé par nombre d'enseignants (même s'ils n'étaient pas chimistes).

L'espèce **H** peut se former à partir de potasse KOH et chlorure de calcium CaCl₂. En fonction de la proportion molaire entre **H** et le sable, le ciment peut être composé de différents produits **I**₁, **I**₂, **I**₃ ou de leurs mélanges

Proportion du sable et de H	Produit	Information supplémentaire
1 :1	I ₁	Fraction massique $w(\text{Si}) = 24,14\%$
1 :2	I ₂	Quatre atomes d'oxygène par atome de silicium
1 :3	I ₃	$M(\text{I}_3) = 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

9. Calculer la masse m et la masse molaire M de gaz **X** produit lors de la formation de **G** à partir de **D**.

10. Déterminer les espèces **D**, **G** et **H**, si la masse molaire de **G** vaut $56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11. En utilisant le tableau, déterminer les formules de \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 , \mathbf{I}_3 , sachant que leurs masses molaires forment une progression arithmétique où $M(\mathbf{I}_3) > M(\mathbf{I}_1)$. Chacun des composés \mathbf{I} est constitué de trois éléments.



Vers cette époque aussi, Cyrus SMITH essaya de fabriquer du verre. Quant aux substances qui entrent dans la fabrication du verre, ce sont uniquement du sable (SiO_2), l'espèce \mathbf{D} et l'espèce \mathbf{C} . Or, le rivage fournissait le sable, la chaux fournissait \mathbf{D} , les plantes fournissaient \mathbf{C} , et le sol fournissait la houille pour chauffer le four à la température voulue. Cyrus SMITH se trouvait donc dans les conditions nécessaires pour opérer. Le 28 mars, le four fut chauffé vivement. Cent parties de sable, trente-cinq de \mathbf{D} , quarante de \mathbf{C} . Lorsque la température élevée du four l'eut réduite à l'état liquide ou plutôt à l'état pâteux, Cyrus SMITH « cueillit » avec la canne une certaine quantité de cette pâte (qui était le verre, l'espèce \mathbf{J}).

12. D'après la recette décrite, définir dans quelles proportions molaires sont introduits **C**, **D** et le sable, sachant que « les parties » sont proportionnelles à la masse.

13. Proposer la formule chimique du verre **J** (se compose de quatre éléments) qui a été obtenu, sachant que, durant ce processus, il y a un dégagement de gaz **X** (sa masse équivaut à 25 « parties ») et que 20% de **D** n'a pas réagi.

2 Pile électrique

Cyrus SMITH, après mûres réflexions, résolut donc de fabriquer une pile très simple, se rapprochant de celle que BECQUEREL imagina en 1820, et dans laquelle le zinc est uniquement employé. [...] Un certain nombre de flacons de verre furent fabriqués et remplis d'acide azotique [acide nitrique]. L'ingénieur les boucha au moyen d'un bouchon que traversait un tube de verre fermé à son extrémité inférieure et destiné à plonger dans l'acide au moyen d'un tampon d'argile maintenu par un linge. Dans ce tube, par son extrémité supérieure, il versa alors une dissolution de potasse [...]. Cyrus SMITH prit ensuite deux lames de zinc, dont l'une fut plongée dans l'acide azotique, l'autre dans la dissolution de potasse. Aussitôt un courant se produisit [...].

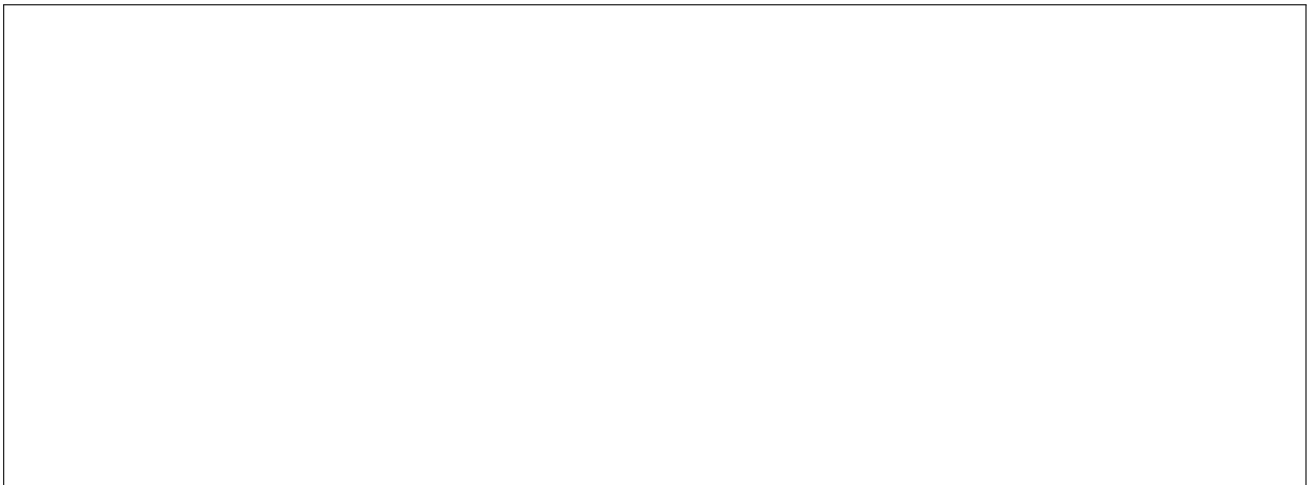
La pile d'Antoine BECQUEREL (grand-père de Henry BECQUEREL) dont s'inspire Cyrus SMITH présente un grand intérêt historique car elle est la première à courant continu qui ait été construite. Dans cette pile, le rôle de pont salin est joué par l'argile, les électrodes sont identiques et à la différence de Cyrus SMITH, BECQUEREL utilisa des électrodes de platine (plutôt que de zinc). Par ailleurs, lors du fonctionnement de la pile, un dégagement gazeux est observé au niveau de chacune des électrodes. Le gaz émis au-dessus du flacon est de couleur brune. On suppose que l'acide nitrique contenu dans le flacon (1 L) à une concentration de $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que la potasse KOH contenue dans le tube (10 cL) a une concentration initiale de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14. À l'aide de la formule de NERNST, calculer le potentiel du couple redox $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ au pH de la solution de potasse dans le tube et pour une pression partielle en dioxygène de 1 bar.

15. Faire un schéma détaillé de la pile d'Antoine BECQUEREL en indiquant les espèces présentes en solution.



16. Écrire les demi-équations redox se produisant à chacune des électrodes ainsi que l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile.

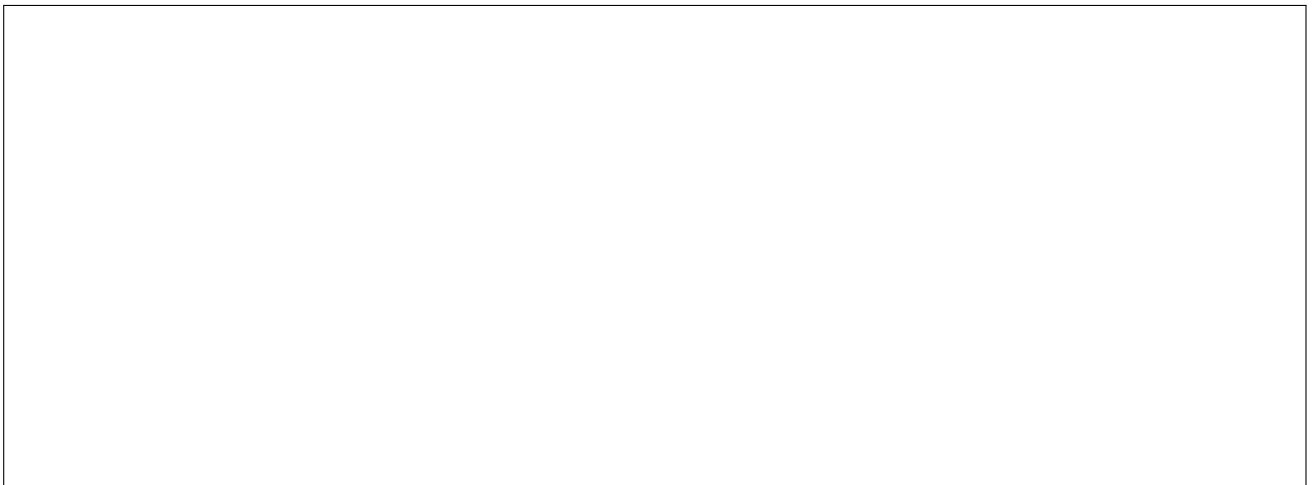


17. Compléter le schéma en indiquant l'anode et la cathode, le sens du courant électrique et celui de circulation des électrons et des ions.

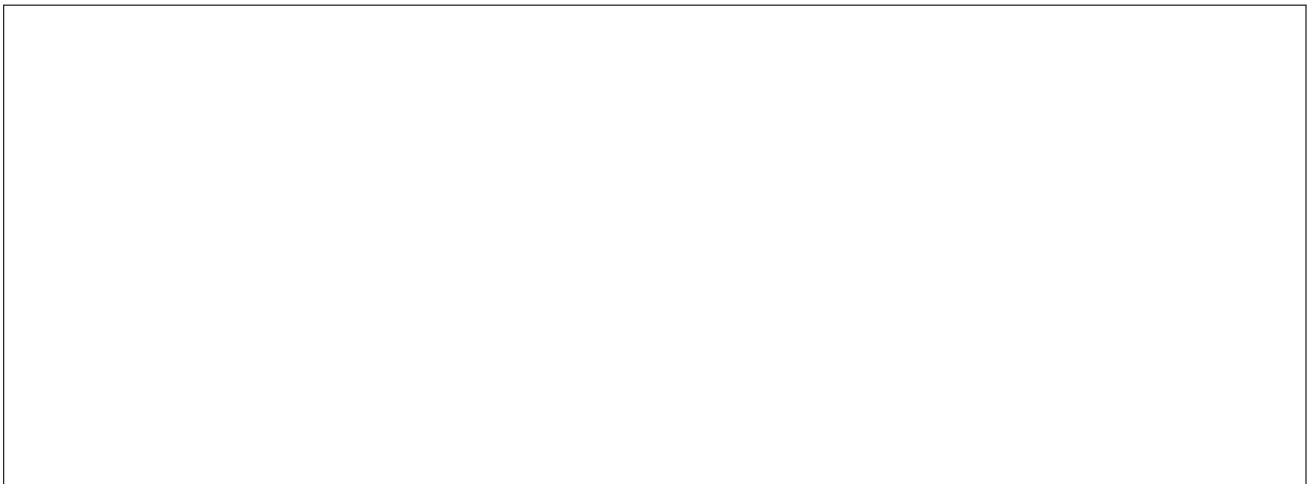
18. Établir un tableau d'avancement de la pile en fonctionnement. Quel est le réactif limitant ?



19. Calculer la capacité de la pile, qui correspond à la quantité de charge pouvant être débitée par la pile.

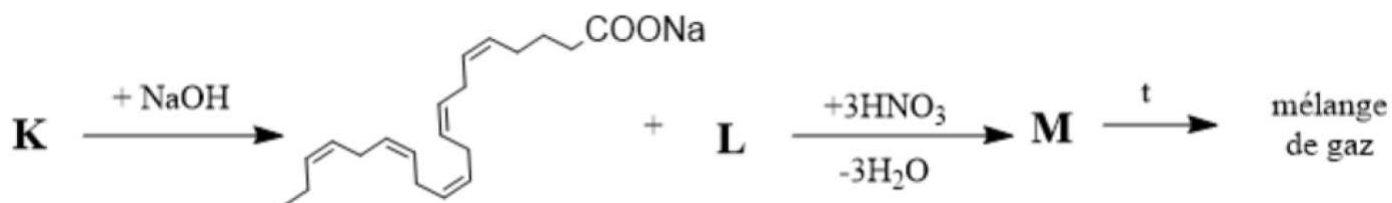


20. Dans sa pile, Cyrus SMITH utilise des électrodes de zinc. Pensez-vous que cette pile fonctionnera aussi bien ? Justifier.



3 Une graisse de poisson explosive

La graisse de poisson est précieuse pour Cyrus SMITH qui en tire tout d'abord du savon, indispensable à l'hygiène du groupe, mais également de quoi produire un explosif qui lui servira à de multiples reprises durant son séjour sur l'île. Les processus décrits dans cette partie sont résumés de manière schématique dans la figure ci-dessous, les équations ne sont pas nécessairement ajustées.



« L'ingénieur comptait fabriquer du savon dès qu'il se serait procuré les matières premières nécessaires [...] : soude ou potasse, graisse ou huile. »

Lors de la préparation de ce savon, la graisse de poisson (triglycéride **K**) réagit avec la soude (le composé **C** peut remplacer la soude) pour former l'icosapentaénoate de sodium et un sous-produit **L** de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. L'équation de la transformation considérée est schématisée ci-dessus.

21. Quelle est le nom de la transformation mise en jeu ? Donner la formule du sous-produit **L** ainsi que de la graisse de poisson **K**.

22. Expliquer pourquoi l'icosapentaénoate issu de cette réaction possède des propriétés lavantes.

Après avoir pris de l'acide azotique, il le mit en présence du composé L [...] et il obtint [...] plusieurs pintes d'un liquide huileux et jaunâtre. Cette dernière opération [...] présentait des dangers d'explosion, et, quand il rapporta un flacon de ce liquide à ses amis, il se contenta de leur dire : « Voilà le composé M! »

23. Proposer une formule de LEWIS pour le composé **M**. Vous pourrez raisonner par analogie de la réaction du composé **L** avec l'acide éthanoïque.

24. ☞ Quel est le nom courant de ce composé? Quel industriel scandinave a développé et breveté sa fabrication à grande échelle?

« Et c'est cette liqueur-là qui va faire sauter nos rochers? dit PENCROFF d'un air assez incrédule. »

Le composé **M** est en effet fortement instable. En se décomposant, le composé **M** dégage une forte énergie et produit quatre gaz dont les masses molaires, exprimées en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, sont respectivement : 18 ; 28 ; 28 et 32.

25. Ajuster l'équation de la réaction de décomposition. Si 10 g du composé **M** se décomposent, quelle quantité de matière de gaz est émis? Quel volume cela représente-t-il sous une pression de $1,01 \cdot 10^5$ Pa, à 20°C ?

Données

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- L'équation de NERNST s'écrit pour la demi-équation écrite dans le sens $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$:

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

avec Qr le quotient réactionnel associé à la demi-équation redox, E_i le potentiel du couple redox, 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.

On donne à 298 K :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$$

- Potentiels standard à 298 K et à $\text{pH} = 0$:

Couple	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pt}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}_2(\text{g})$	$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$
E° / V	1,20	-0,76	0,80	0	1,23