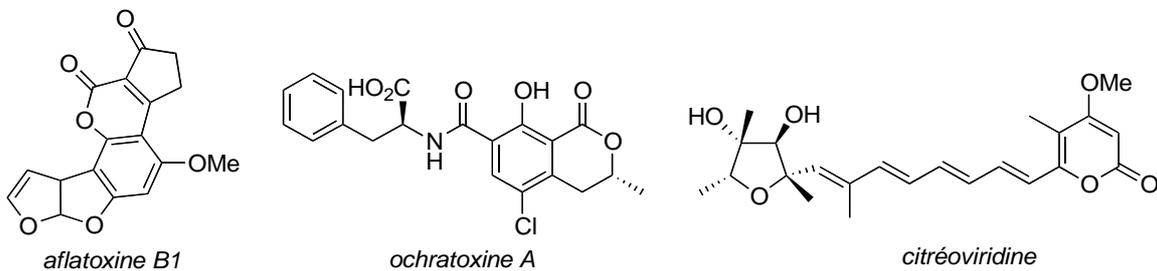


Devoir surveillé 3 – 16 novembre 2013 :

Chimie des solutions
Chimie organique : PCSI + Carbonylés
Thermodynamique : PCSI + Diagrammes binaires

1. Synthèse de la citréoviridine (CCP 2 - 2013)

Plus de 200 espèces de moisissures produisent des agents d'intoxication alimentaire. Il s'agit de mycotoxines dont les manifestations sont nombreuses, certaines étant mutagènes et cancérigènes, d'autres endommageant des organes particuliers (foie, reins, système nerveux...). Elles sont souvent produites sur des céréales moisies comme les *aflatoxines* sur toutes les céréales oléagineuses, les *ochratoxines* sur le maïs, le seigle et l'orge, ou encore la *citréoviridine* sur le riz et l'orge. La structure de chacun de ces composés est proposée ci-dessous :



Le rôle des moisissures dans les toxi-infections n'a attiré l'attention des chercheurs que depuis une trentaine d'années, à la suite de l'intoxication massive de milliers de volailles en Angleterre. Dans ce problème, nous nous proposons d'étudier la synthèse asymétrique de la *citréoviridine* décrite par le groupe de Williams (*The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 5067–5079) à partir de la 3-(benzyloxy)butanone chirale **1** via les intermédiaires **9** et **16** (schéma 1) :

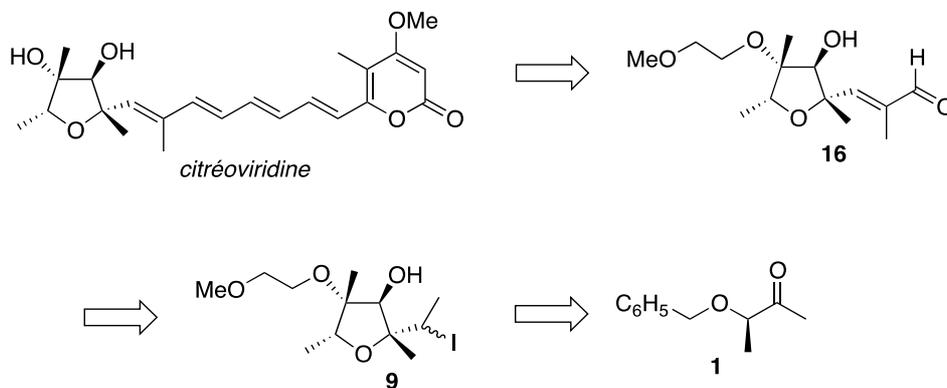


Schéma 1

1. Synthèse de l'intermédiaire 9

La synthèse de l'intermédiaire **9** utilise la 3-(benzyloxy)butanone chirale **1** comme composé de départ. Les premières étapes de la synthèse sont données ci-après (schéma 2) :

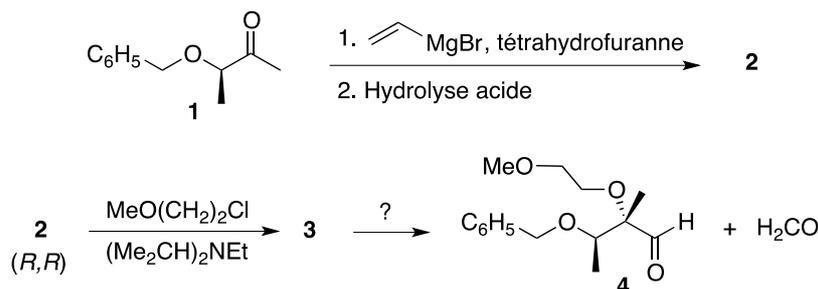


Schéma 2

- 1.1 Représenter les deux isomères du composé **2** qui peuvent se former à partir de la 3-(benzyloxy)butanone chirale **1**. Quelle relation d'isomérisme lie ces isomères ?
- 1.2 En pratique, les auteurs n'obtiennent que l'isomère du composé **2** de configuration (*R,R*). Le dessiner en convention spatiale de Cram en justifiant la représentation. Proposer une explication à cette obtention sélective.
- 1.3 Représenter le composé **3** obtenu par réaction entre **2** et le 1-méthoxy-2-chloroéthane $\text{MeO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Cl}$. Écrire l'équation de la réaction de formation du composé **3** à partir de l'isomère du produit **2** de configuration (*R,R*) en précisant bien le rôle de la diisopropyléthylamine ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NEt}$). Nommer le type de mécanisme de cette réaction.
- 1.4 Proposer une séquence réactionnelle pour la formation de l'aldéhyde **4**, à partir du composé **3**, du méthanal (H_2CO) étant obtenu comme autre produit de la réaction.

L'aldéhyde **4** est ensuite mis en réaction avec l'organomagnésien **6** (réactif de Grignard) préparé à partir du bromé vinylique **5** (schéma 3) :

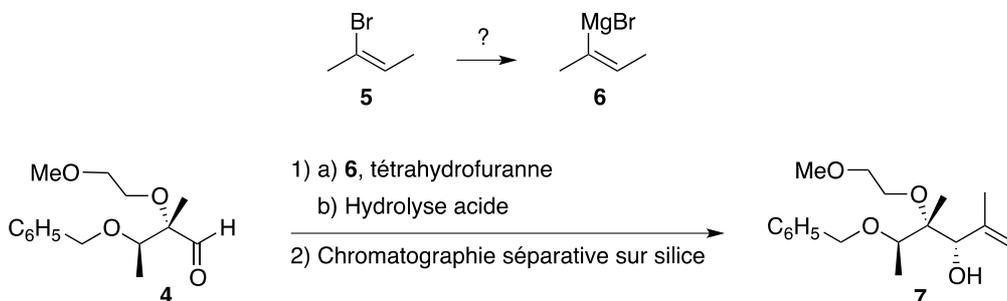


Schéma 3

- 1.5 Donner un réactif et les précautions opératoires pour préparer l'organomagnésien **6** à partir du bromé vinylique **5**. Écrire les équations des réactions secondaires à éviter.
- 1.6 Écrire le mécanisme de la réaction du composé **4** avec l'organomagnésien **6**. A quoi sert la chromatographie séparative sur silice dans ce protocole ?
- 1.7 Nommer les groupes caractéristiques (groupes fonctionnels) présents dans le composé **7**.

La synthèse se poursuit par une cyclisation effectuée par réaction d'iodo-éthérisation sur le composé **7**. Cette réaction passe l'intermédiaire cyclique **8** comme décrit ci-après (schéma 4) :

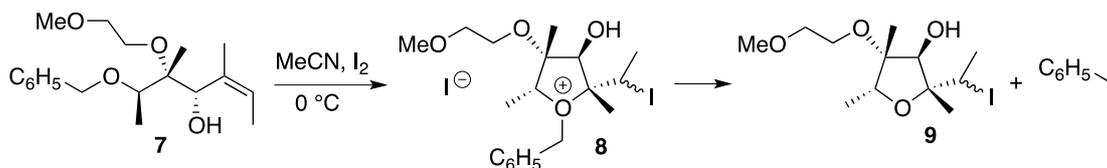


Schéma 4

1.8 Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de cette transformation (on ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction).

2. Synthèse de l'intermédiaire 16

La synthèse de l'intermédiaire **16** est ensuite effectuée à partir du composé **9** en six étapes décrites ci-dessous (schéma 5) :

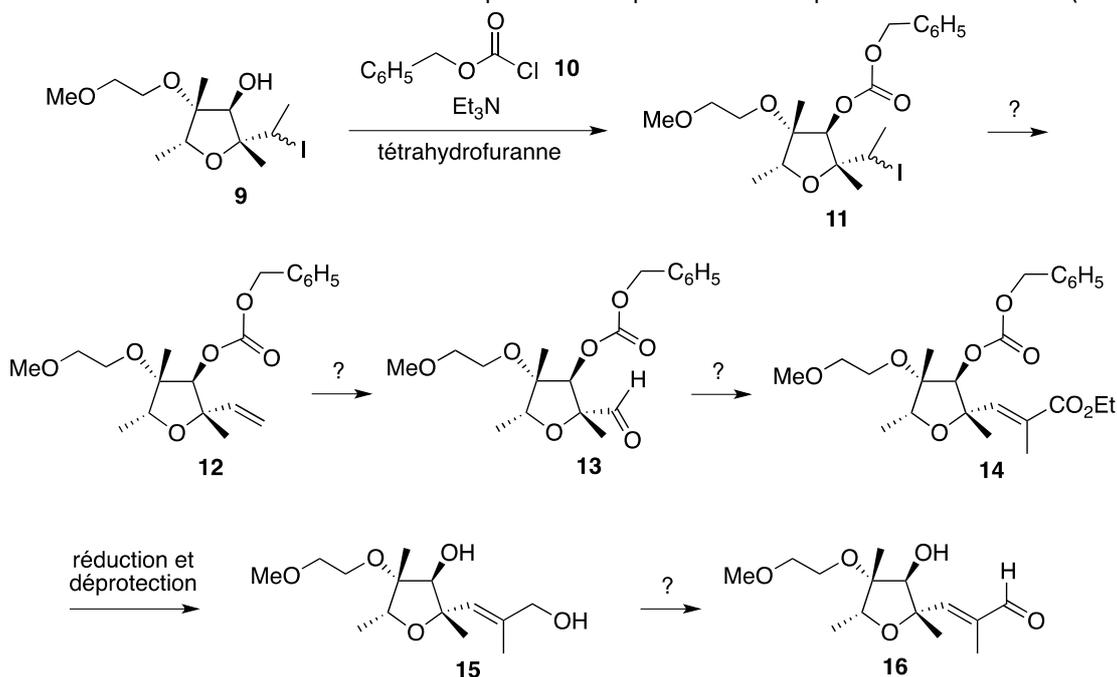


Schéma 5

- 2.1 (5/2 ou 3/2 à jour du cours A_N+E sur dérivés d'acides) Le composé **9** réagit avec le chlorure de benzyloxyméthanoyle **10** en présence de triéthylamine (Et₃N) et conduit à la formation du produit **11**. Écrire le mécanisme réactionnel de la formation du produit **11**.
- 2.2 À quelle réaction correspond la transformation du dérivé iodé **11** en composé **12** ? Proposer un réactif pour effectuer cette transformation.
- 2.3 Indiquer une méthode de formation de l'aldéhyde **13**, à partir du composé **12**.
- 2.4 Proposer un réactif pour la formation du composé **14** à partir de l'aldéhyde **13**. Donner une méthode de préparation de ce réactif.
- 2.5 Proposer un réactif pour obtenir l'intermédiaire **16** à partir du composé **15**. Donner la composition de ce réactif. Représenter le produit secondaire de formule brute C₁₄H₂₂O₅ également obtenu lors de cette réaction.
- 2.6 Quelle est la particularité de la double liaison de l'intermédiaire **16** ?
- 2.7 Les auteurs isolent l'intermédiaire **16** dont la pureté est analysée par chromatographie sur couche mince (CCM), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) et spectroscopie infrarouge (IR).

2.7.1 L'analyse chromatographique de la pureté de l'intermédiaire **16** est effectuée en déposant sur une même plaque de gel de silice une petite quantité du composé **15** et de l'intermédiaire **16** en solution dans le dichlorométhane. Après élution avec un mélange THF/dichlorométhane (proportion volumique = 1/4) puis révélation avec une solution de permanganate de potassium, la plaque chromatographique obtenue est la suivante (figure 1) :

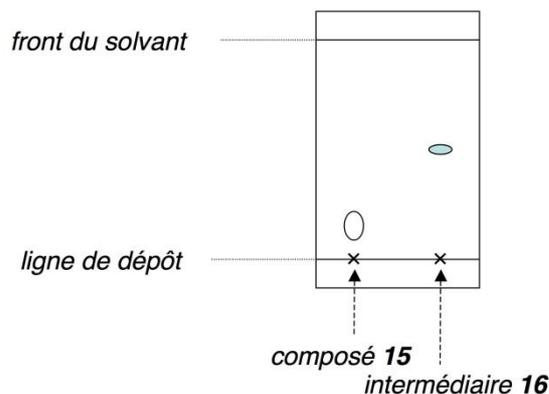


Figure 1 :

À l'aide de la figure 1, calculer les rapports frontaux notés R_f pour le composé **15** et l'intermédiaire **16**. Justifier la position relative des taches correspondant au composé **15** et à l'intermédiaire **16** en rappelant succinctement le principe de la CCM.

2.7.2 (Pour 5/2) L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **16** par spectroscopie RMN ^1H est effectuée en comparant les spectres du composé **15** et de l'intermédiaire **16** obtenus à 360 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Ces spectres présentent, entre autres, des signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques δ (exprimés en ppm = partie par million), les multiplicités et le nombre d'hydrogènes correspondant sont donnés page suivante.

Composé **15** : 5,74 ppm (singulet, 1 H).

Intermédiaire **16** : 9,15 ppm (singulet, 1 H) et 6,69 ppm (singulet, 1 H).

Proposer une attribution de chacun des signaux à un proton caractéristique du composé **15** et de l'intermédiaire **16** en RMN ^1H .

2.7.3 L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **16** par spectroscopie IR est effectuée en comparant les spectres d'absorption du composé **15** et de l'intermédiaire **16**. Ces spectres présentent, entre autre, des bandes d'absorption caractéristiques dont les nombres d'onde (exprimés en cm^{-1}) et les allures sont donnés ci-dessous :

Composé **15** : $3\,450\text{ cm}^{-1}$ (intense et large).

Intermédiaire **16** : $3\,435\text{ cm}^{-1}$ (intense et large) et $1\,680\text{ cm}^{-1}$ (intense).

Proposer une attribution de chacune des bandes d'absorption à un (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans le composé **15** et dans l'intermédiaire **16**.

3. Accès à la citréoviridine

La synthèse de la *citréoviridine* se poursuit. L'intermédiaire **16** est tout d'abord transformé en composé **20** comme suit (schéma 6) :

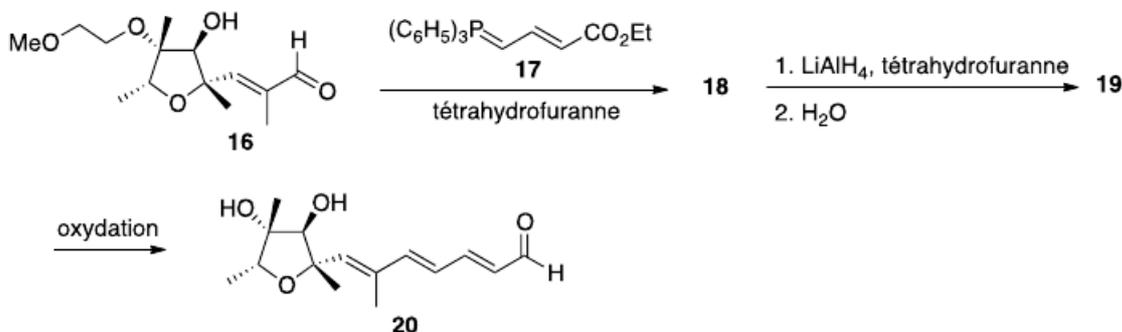


Schéma 6

3.1 La réaction du composé **16** avec l'ylure de phosphore **17** conduit à un unique composé **18** dont toutes les doubles liaisons ont une configuration (*E*). Dessiner le composé **18** en convention spatiale de Cram.

3.2 Représenter le produit **19** en convention spatiale de Cram sachant que l'action de LiAlH_4 sur le groupe ester conduit à l'obtention d'un alcool primaire de même chaîne carbonée. À quel type de réaction correspond sa formation à partir du composé **18** ?

3.3 La suite de la synthèse nécessite la préparation de l'espèce organométallique **[22]** par action du diisopropylamide de lithium (LDA) sur la pyrannone **21** (schéma 7) :

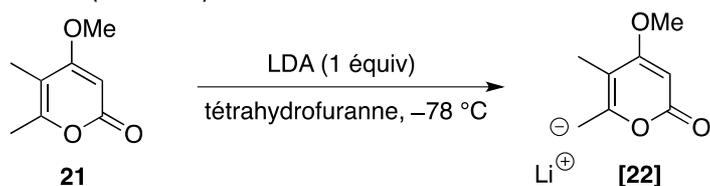


Schéma 7

3.3.1 Donner un réactif permettant de préparer le LDA à partir de la diisopropylamine $((\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NH})$. Quelles sont les propriétés du LDA ?

3.3.2 Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organométallique **[22]** à partir de la pyrannone **21**.

3.3.3 Écrire toutes les formes mésomères limites respectant la règle de l'octet pour la partie anionique de l'organométallique **[22]**. Justifier pourquoi la déprotonation de l'autre groupement méthyle porté par le cycle de la pyrannone **21** n'est pas observée.

L'accès à la *citréoviridine* est ensuite effectué en trois étapes à partir du composé **20** comme décrit ci-dessous (schéma 8) :

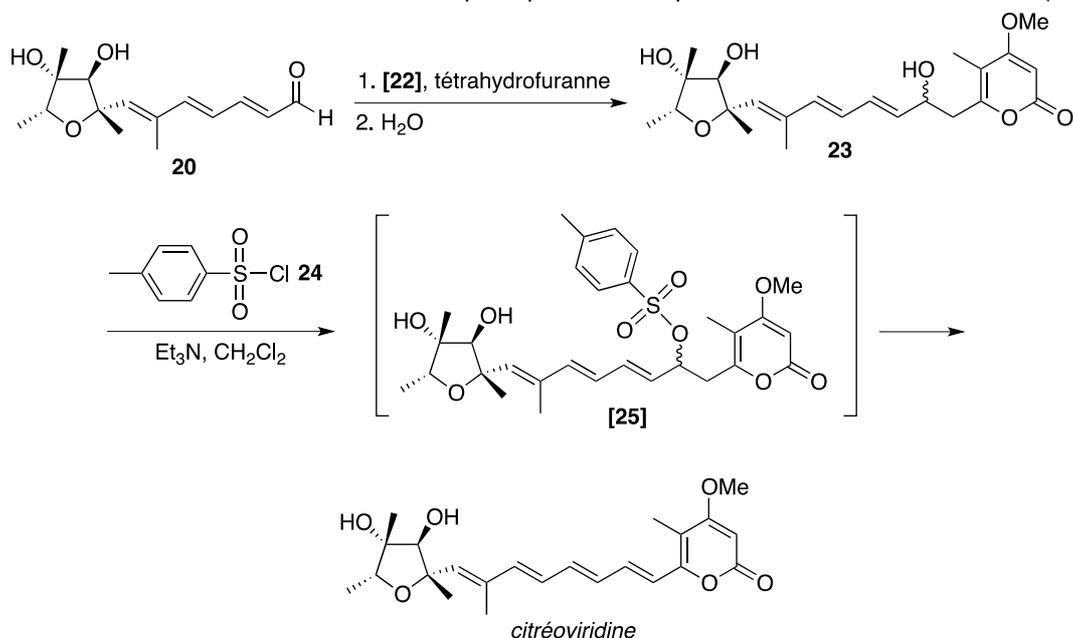


Schéma 8

3.4 Le groupe tosylate (figure 2) est un excellent groupe partant très utilisé en synthèse organique :

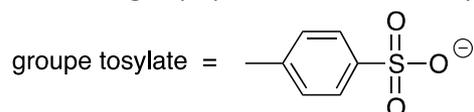


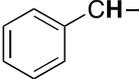
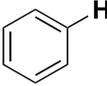
Figure 2

3.4.1 Justifier pourquoi le groupe tosylate est un excellent groupe partant.

3.4.2 Généralement, le composé obtenu par réaction entre un alcool et le chlorure de tosylate **24** est stable. Justifier pourquoi ici l'intermédiaire **[25]** n'est pas stable et conduit directement à la formation de la *citréoviridine*. Proposer un mécanisme pour le passage de **[25]** à la *citréoviridine*.

Données spectrales :

RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques

Protons	δ (ppm)
$-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-$	1,7 - 2,4
	2,3 - 2,8
$\text{R}-\text{CO}_2-\text{CH}-$	3,5 - 4,5
$-\text{CH}-\text{N}-$	3,5 - 4,5
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 - 4,5
$\text{RCH}=\text{CHR}'$	5,0 - 6,8
	7,2 - 7,9
	10,3 - 9,1

Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	σ (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3 200 - 3 600	Forte et large
O-H acide	2 500 - 3 300	Forte et large
C=O ester saturé	1 735 - 1 750	Forte
C=O ester conjugué	1 715 - 1 730	Forte
C=O aldéhyde saturé	1 700 - 1 710	Forte
C=O aldéhyde conjugué	1 680 - 1 690	Forte
C=O cétone	1 705 - 1 725	Forte
C=O cétone conjuguée	1 685 - 1 705	Forte
C=O acide	1 700 - 1 720	Forte
C=O carbamate (ROCONR')	1 690 - 1 710	Forte
C=C alcène	1 640 - 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 - 1 650	Faible

2. Synthèse de l'ammoniac (ENSTIM 2010)

La réaction de synthèse de l'ammoniac s'effectue à partir de dihydrogène et de diazote selon la réaction suivante :



1. Exprimer l'enthalpie de cette réaction $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$ en fonction des énergies de liaison $E(\text{N}\equiv\text{N})$, $E(\text{N}-\text{H})$ et $E(\text{H}-\text{H})$. Calculer ensuite numériquement $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
2. Dédire de la question précédente la valeur de l'enthalpie de formation de l'ammoniac $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g})$. Justifier la réponse.
3. Industriellement, la réaction a lieu à 525 °C. Exprimer l'enthalpie de la réaction $\Delta_r H_1^\circ(T)$ à cette température en fonction de $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$ et des capacités thermiques nécessaires. Calculer ensuite numériquement $\Delta_r H_1^\circ(T)$.

Énergies de liaison :

$$E(\text{N}\equiv\text{N}) = 940 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E(\text{N}-\text{H}) = 380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E(\text{H}-\text{H}) = 430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Capacités calorifiques en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$:

Elles seront toutes prises égales à 30.

3. Énergie réticulaire du chlorure d'argent (ENSTIM 2009)

L'énergie réticulaire d'un cristal ionique est l'énergie interne standard de réaction à 0 K $\Delta_r U^\circ$, associée à la dissociation du cristal en ses ions constitutifs, isolés et à l'état gazeux. On la confondra ici avec l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ associée à cette même réaction à 298 K.

1. Ecrire, en précisant l'état physique de chaque constituant, les équations de réaction permettant de définir :
 - l'enthalpie standard de formation du chlorure d'argent solide à 298 K ;
 - l'énergie d'ionisation de l'argent ;
 - l'énergie d'attachement électronique du chlore.

On rappelle que le dichlore est à l'état gazeux, l'état standard de référence du chlore à 298 K.

2. Déterminer l'énergie réticulaire E_{ret} du chlorure d'argent. On pourra s'aider d'un cycle thermodynamique et on négligera l'influence de la température.

Données :

- Enthalpie standard de formation, à 298 K : $\Delta_f H^\circ (\text{AgCl}, s) = -127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energie d'ionisation : $\Delta_{\text{ion}} H^\circ (\text{Ag}) = 727 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energie d'attachement électronique : $\Delta_{\text{att}} H^\circ (\text{Cl}) = -350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{Ag}) = 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Energie de dissociation associée à la réaction : $\text{Cl}_2 (\text{g}) = 2 \text{ Cl} (\text{g}) : \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{Cl}_2) = 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. Binaire bore-carbone (E3A 2007)

Une partie du diagramme de phases isobare du mélange binaire bore-carbone est représentée de façon simplifiée sur la figure 2. La lettre β fait référence à une solution solide de bore et de carbone, de composition variable, dont il ne sera pas nécessaire de chercher plus loin la composition (la lettre $\beta(s)$ pourra être conservée pour qualifier cette phase). A partir de l'abscisse 20%, la phase β a une formule fixe traduite par $B_4C(s)$.

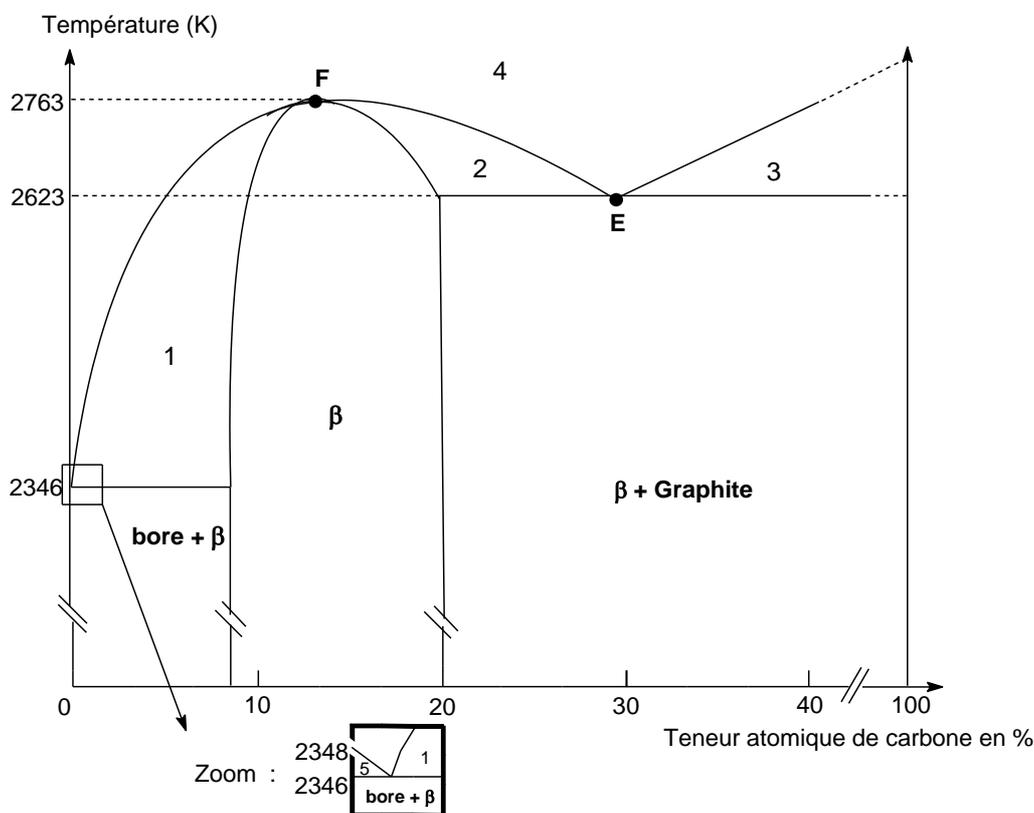


Figure 2

- a. Donner l'allure d'un diagramme binaire solide-liquide isobare en l'absence totale de miscibilité à l'état solide et avec des liquides totalement miscibles.
- b. Donner l'allure du diagramme binaire solide-liquide isobare dans le cas d'une idéalité des solutions à l'état solide et à l'état liquide. Est-ce le cas pour le système carbone-bore ?
- c. Préciser la nature des phases présentes dans les domaines notés 1, 2, 3, 4 et 5 du diagramme de la figure 2.
- d. Que représente le point E dans ce diagramme ? Déterminer (en la justifiant) la variance d'un système à l'équilibre à cette température et à cette composition. Commenter la valeur obtenue.
- e. Un mélange de fraction atomique en carbone égale à 0,25 (teneur atomique égale à 25 %) est refroidi progressivement de 2800 K à 300 K. Décrire ce qui se passe sur une courbe thermique où l'évolution de la température T sera tracée en fonction du temps t, en précisant la nature des phases apparues ou disparues à chaque rupture de pente.
- f. Montrer qu'à 300 K, le mélange de fraction atomique en carbone égale à 0,25 (teneur atomique égale à 25%) est composé de graphite et d'une solution solide qui peut être décrite par la formule B_4C . Quelles sont les quantités de graphite et de B_4C présentes à 300 K dans 100 moles d'atomes dans cet échantillon de teneur égale à 25% ?
- g. Calculer la variance d'un système à l'équilibre au point F. En déduire l'allure de la courbe thermique correspondant au refroidissement d'un liquide dont la composition est celle de F.

5. Produit de solubilité du chlorure d'argent (ENSTIM 2009)

Dans un bécher n°1, on verse environ 40 mL d'une solution de chlorure de potassium (K^+, Cl^-) de concentration $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; après addition d'une goutte de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on observe la formation d'un précipité de chlorure d'argent $AgCl(s)$. Dans un bécher n°2, on verse environ 50 mL de nitrate d'argent de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On plonge une lame d'argent dans chacun des béchers que l'on relie par un pont salin au nitrate d'ammonium (NH_4^+, NO_3^-). On mesure alors à 27°C la force électromotrice de la pile ainsi constituée : $E = E_2 - E_1 = 0,36 \text{ V}$ où E_1 et E_2 représentent les potentiels des lames d'argent plongeant respectivement dans les béchers 1 et 2.

On posera $c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

1. Réaliser un schéma légendé de la pile, en spécifiant les branchements du voltmètre (bornes COM et mV).
2. Préciser le rôle du pont salin ; expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser un pont au bromure de potassium (K^+, Br^-).
3. Prévoir quel serait le sens de circulation des électrons dans les fils électriques à l'extérieur de la pile si on la faisait débiter. Identifier, en justifiant, l'anode et la cathode.
4. Proposer une expression de chacun des potentiels E_1 et E_2 en fonction du potentiel standard E_1° du couple Ag^+/Ag , du produit de solubilité K_s du chlorure d'argent et des concentrations C_A et C_B .
5. En déduire l'expression et la valeur du pKs du chlorure d'argent à 27°C.
6. Exprimer puis calculer le potentiel standard E_2° du couple $AgCl/Ag$. Expliquer qualitativement pourquoi sa valeur est inférieure à celle du couple Ag^+/Ag .

Données à 27°C : $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$ et $K_s(AgBr) = 7,7 \cdot 10^{-13}$