

1.1 Indiquer la nature des réactifs permettant la formation du composé **2** à partir de **1**, ainsi que le mécanisme de sa formation.

L'aldéhyde **2** est ensuite transformé en composé **3** suivant un processus qui ne sera pas détaillé ici.

1.2 On traite ensuite **3** par l'iodométhane en présence de carbonate de potassium. Représenter la structure topologique du composé **4** obtenu.

1.3 Le composé **4** est ensuite traité en présence d'éthane-1,2-diol et d'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) pour conduire à **5**. Représenter la structure de **5** et le mécanisme de sa formation en utilisant des notations simplifiées. Quel avantage y-a-t-il à utiliser l'APTS lors de cette étape ?

1.4 Comment obtient-on le dérivé **6** à partir du composé **5** ? Indiquer le (ou les) réactif(s) nécessaire(s).

1.5 Le composé **6**, traité par le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) en présence de pyridine conduit à la formation de **7** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$ ). Représenter la structure du composé **7**.

1.6 Proposer un réactif permettant de former **8**. Quel est le nom de la fonction chimique formée ?

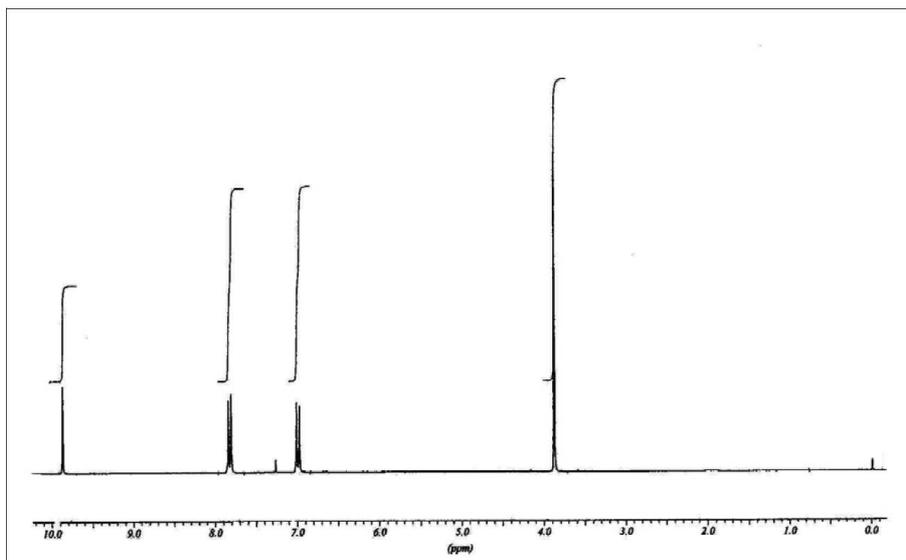
1.7 Le composé **8**, traité par du diisopropyle amidure de lithium (LDA) conduit au sel **9**. Quel(s) hydrogène(s) du composé **8** a (ont) des propriétés acides ? Justifier. En déduire la structure de **9**.

## 2 Détermination de la structure du produit 10

Le composé **9** est ensuite mis en réaction en présence de **10** de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ . La structure topologique de **10** peut être déterminée à l'aide des analyses RMN  $^1\text{H}$  et IR ci-dessous.

2.1 Calculer le nombre d'insaturations du composé **10**.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (à 250 MHz) de **10**, effectué dans  $\text{CDCl}_3$  est donné ci-dessous :



2.2 Analyser le spectre, en remplissant le tableau suivant **qui sera reproduit sur votre copie** :

déplacement chimique en ppm	multiplicité	intégration du signal	attribution

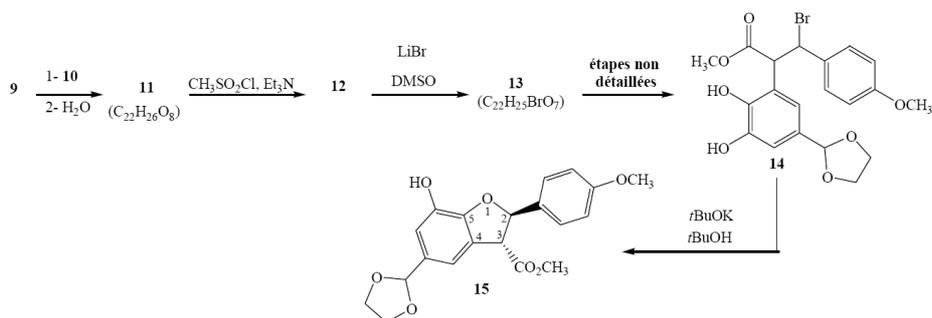
Le spectre IR du composé **10** présente les quatre bandes caractéristiques suivantes : 3035, 2911, 1702, 1601  $\text{cm}^{-1}$ .

2.3 Attribuer les bandes de vibration correspondant à ces valeurs.

2.4 En déduire la structure du composé **10**.

### 3 Obtention du motif « aryldihydrofurane »

Le composé aryldihydrofurane **15** est obtenu selon la suite de réactions détaillée ci-dessous.

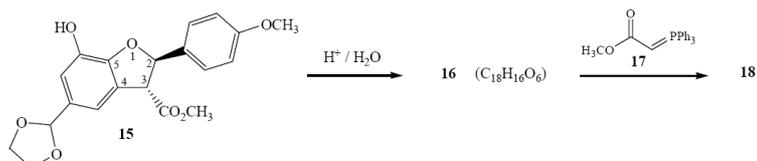


- 3.1 Représenter la structure de **11** ( $C_{22}H_{26}O_8$ ). Expliciter le mécanisme de sa formation.
- 3.2 Le composé **11** ( $C_{22}H_{26}O_8$ ) est mis en présence de chlorure de mésoylyle ( $CH_3SO_2Cl$ ) et de triéthylamine pour conduire à **12**. Cette réaction est analogue à l'attaque d'un alcool sur un chlorure d'acide. Donner la structure de **12**. Proposer un mécanisme pour cette réaction en utilisant l'écriture simplifiée R-OH pour le composé **11**.
- 3.3 Le composé **12**, traité par une solution de LiBr dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) conduit à **13**. Ecrire la structure de **13** ( $C_{22}H_{25}BrO_7$ ). Ecrire le mécanisme de sa formation.

Le composé **13** est transformé en composé **14** suivant des étapes non étudiées ici.

- 3.4 Le dérivé bromé **14** traité par le *tert*-butylate de potassium comme base conduit à **15**. Proposer un mécanisme pour cette transformation, sans tenir compte de la diastéréosélectivité observée.
- 3.5 La molécule **15** est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
- 3.6 Combien de centres asymétriques possède le composé **15** ? Donner la configuration absolue de ces centres en justifiant votre réponse.
- 3.7 Combien **15** possède-t-il d'énantiomères et de diastéréoisomères éventuels ? Les représenter en indiquant les relations de stéréoisomérisie ; on utilisera une représentation simplifiée.

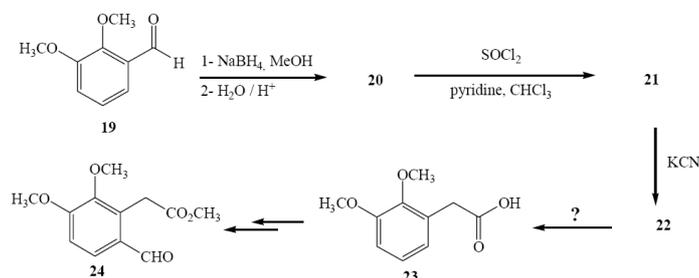
Le composé **15** est enfin traité de la façon suivante :



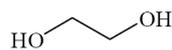
- 3.8 Représenter la structure du composé **16**. Quel est le rôle de cette étape ?
- 3.9 Le produit **16** est mis en réaction avec l'ylure de phosphore **17** pour conduire à **18**. Donner la structure de **18**.

#### 4 Synthèse d'un nouvel aldéhyde aromatique dans le but d'obtenir des analogues de 15

D'autres structures de type aryldihydrobenzofurane peuvent être obtenues en modifiant la nature de l'aldéhyde aromatique mis en jeu lors de la synthèse. Pour cela la synthèse suivante a été menée :



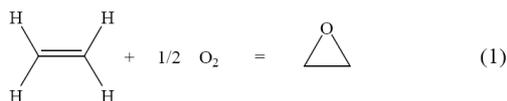
- 4.1 Représenter la structure des composés **20** et **21**.
- 4.2 Le composé **21** réagit avec du cyanure de potassium. Donner la structure du composé **22** obtenu. Quel est le nom de la fonction chimique ainsi formée ?
- 4.3 Préciser la nature des réactifs permettant la formation de l'acide carboxylique **23** à partir de **22**.



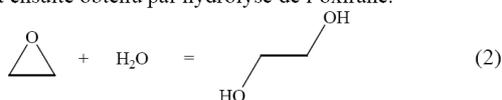
L'éthane-1,2-diol (ou glycol) est un liquide incolore, sirupeux, qui abaisse la température de fusion de l'eau et est employé comme antigel. Il a de nombreux autres emplois industriels : il est très utilisé comme solvant et peut également servir pour la synthèse de polymères. Au laboratoire, il est utilisé en synthèse organique comme nous l'avons vu précédemment lors de l'étape 4 → 5.

#### 5 Obtention industrielle de l'éthane-1,2-diol

Dans l'industrie, l'éthane-1,2-diol est obtenu par une succession de deux réactions. Dans un premier temps, de l'éthylène est oxydé par le dioxygène de l'air en présence d'argent comme catalyseur. La réaction est menée sous pression 10 bar < P < 20 bar et à haute température T = 150 °C. On obtient l'oxacyclopropane, appelé aussi oxirane.



L'éthane-1,2-diol est ensuite obtenu par hydrolyse de l'oxirane.



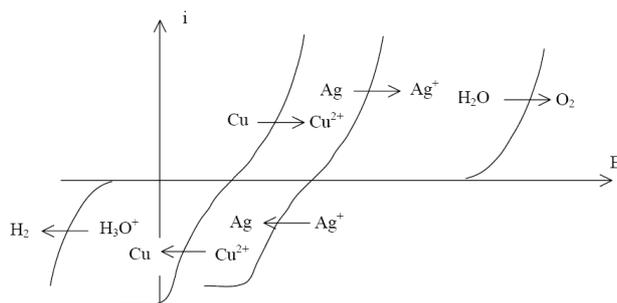
- 5.1 Dans les conditions choisies de température et de pression, tous les constituants intervenant dans la réaction (1) sont gazeux.
- 5.1.1 Quel est l'effet de l'ajout d'un gaz inerte, à température et pression constante, sur cet équilibre ? Justifier votre réponse.
- 5.1.2 Y-a-t-il un inconvénient à utiliser l'air à la place de dioxygène pur ?
- 5.2 Quel est le réactif, utilisé couramment au laboratoire, qui permet d'obtenir un époxyde à partir d'un alcène ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.
- 5.3 Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène  $O_2$ , on ne prend en compte que les orbitales atomiques de valence de l'oxygène. On rappelle que dans le cas du dioxygène, il n'y a pas lieu d'envisager d'interaction entre une orbitale s développée sur un atome et une orbitale p développée sur l'autre atome (diagramme dit non corrélé).
- 5.3.1 Donner la structure électronique du dioxygène. Indiquer quels sont les électrons de valence.
- 5.3.2 Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de  $O_2$ . Etablir la configuration électronique de  $O_2$ .
- 5.3.3 Représenter chaque orbitale moléculaire avec la convention suivante : une orbitale moléculaire est représentée par la schématisation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques qui la constitue.
- 5.3.4 Expliquer la grande réactivité du dioxygène.
- 5.3.5 Le dioxygène est-il paramagnétique ou diamagnétique ?
- 5.4 Le catalyseur utilisé pour la réaction d'oxydation est l'argent.
- 5.4.1 Donner la configuration électronique de l'argent, sachant qu'il s'agit (comme le cuivre) d'une exception à la règle de Klechkovski.
- 5.4.2 Pourquoi l'argent et le cuivre ont-ils des propriétés analogues ?
- 5.5 L'argent cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille conventionnelle cubique est noté  $a$ .
- 5.5.1 En se limitant à une seule maille du réseau, faire trois schémas sur lesquels on représentera les centres des atomes effectivement présents :  
 - sur un plan correspondant à une face du cube  
 - sur un plan parallèle à une face du cube et passant par le centre du cube  
 - sur un plan contenant deux arêtes parallèles et n'appartenant pas à une même face du cube
- 5.5.2 Indiquer la multiplicité de la maille.
- 5.5.3 Exprimer le rayon métallique de l'argent  $R_{Ag}$  en fonction de sa masse volumique  $\rho_{Ag}$  et de sa masse molaire  $M_{Ag}$ . (Ce calcul ne sera pas effectué).
- 5.6 Le modèle de Slater permet d'estimer l'énergie d'ionisation d'un atome. Cette méthode prend en compte l'effet d'écrantage de la charge du noyau vue par un électron à cause de la présence des autres électrons. Dans ce modèle, l'énergie orbitalaire est :
- $$\epsilon_i = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad (\text{en eV})$$
- où  $Z^*$  est la charge nucléaire effective et  $n^*$  est le nombre quantique apparent associé à chaque valeur de  $n$  (nombre quantique principal).
- 5.6.1 Calculer la charge nucléaire effective ressentie par l'électron arraché lors de l'ionisation d'un atome d'argent.

- 5.6.2 Même question pour le cuivre.
- 5.6.3 Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation.
- 5.6.4 Exprimer l'énergie de première ionisation de l'argent (ou du cuivre) en fonction des énergies orbitales.
- 5.6.5 Comparer l'énergie de première ionisation du cuivre calculée dans le modèle de Slater à celle de l'argent (**aucun calcul n'est demandé dans cette question**). Ce résultat vous surprend-il ?

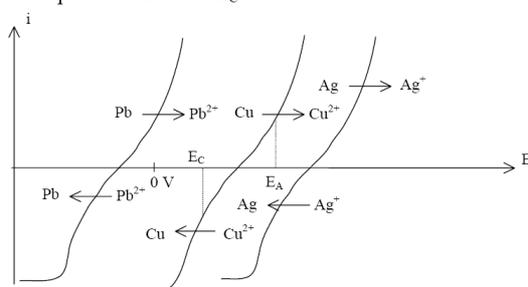
5.7 Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.

5.7.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre. Commenter la valeur obtenue.

5.7.2 A l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).



5.8 Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.  $E_A$  désigne le potentiel auquel est portée l'anode et  $E_C$  celui de la cathode.

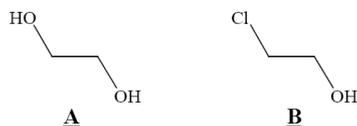


- 5.8.1 Ecrire la (les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.
- 5.8.2 Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

5.8.3 Sous quelle forme est récupéré l'argent ?

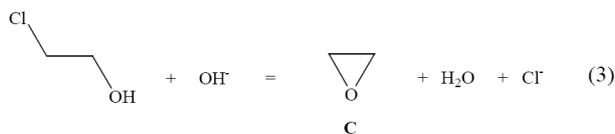
## 6 Etude de la cinétique d'une réaction d'hydrolyse

L'éthane-1,2-diol **A** peut être transformé en composé **B**, appelé chlorhydrine.



6.1 Proposer un réactif permettant le passage de **A** à **B**. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

6.2 En milieu basique le composé **B** se cyclise selon la réaction (3) :



Pourquoi ne peut-on pas envisager l'obtention de l'époxyde **C** par cyclisation de **A** en milieu basique ?

La cinétique de la réaction (3) de cyclisation du composé **B** à 20 °C est étudiée expérimentalement. Pour cela, on dispose d'un volume  $V_0 = 200$  mL d'un mélange de soude ( $c_0$ ) et de chlorhydrine **B** ( $c'_0 = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ). A différents instants  $t$ , un volume  $V_p = 1,0$  mL du mélange réactionnel est prélevé. Le prélèvement est versé dans un erlenmeyer contenant environ 20 mL d'eau glacée. Un dosage est alors effectué par ajout d'acide chlorhydrique, de concentration  $c_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume d'acide versé à l'équivalence est noté  $V_a$ .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (s)	0	300	600	900	1200	1500	1800	9000
$V_a$ (mL)	12,5	10,6	9,30	8,20	7,50	6,70	6,10	2,00
$\ln(V_a)$	-4,38	-4,55	-4,68	-4,80	-4,89	-5,01	-5,10	-6,21
$1/V_a$ (mL <sup>-1</sup> )	0,08	0,09	0,11	0,12	0,13	0,15	0,16	0,50

6.3 Ecrire la réaction du dosage. Proposer un indicateur coloré qui permette de détecter l'équivalence.

6.4 Expliquer pourquoi l'eau ajoutée au prélèvement doit être glacée.

La loi de vitesse de la réaction s'écrit  $v = k \cdot [\mathbf{B}]^p \cdot [\text{OH}^-]^q$ .

6.5 Calculer la concentration initiale de soude  $c_0$ . En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse.

6.6 Montrer qu'à chaque instant, les concentrations de **B** et de  $\text{OH}^-$  sont proportionnelles à  $V_a$ .

6.7 Les trois graphes donnant respectivement les variations de  $V_a$ ,  $\ln(V_a)$  et  $1/V_a$  en fonction du temps sont regroupés ci-dessous. En utilisant ces graphes **et en justifiant soigneusement votre démarche**, déterminer l'ordre global de la réaction.