

Samedi 28 février 2008
DS n°5
Chimie Organique et Chimie des Solutions aqueuses
 Durée : 2 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend 4 pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications.**
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie 1 [30 % des points] :

Autour du sélénium

D'après l'épreuve des concours CCP 2006, filière PC

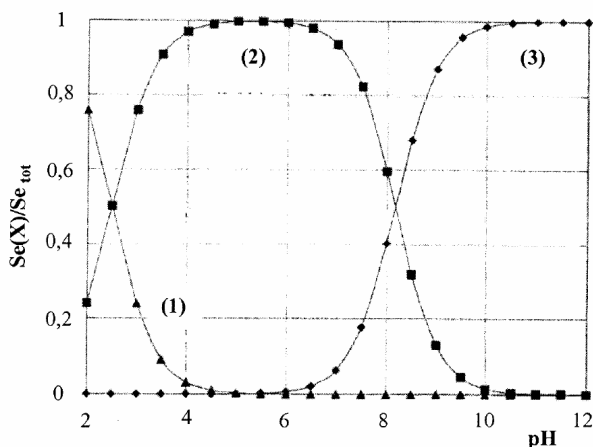
A - Dérivés du sélénium

Le sélénium, dont l'isotope ^{79}Se (de période ≈ 65000 ans) est un des produits de fission de l'uranium, contribue à la radioactivité de longue durée de certains déchets radioactifs. On trouve le sélénium dans l'environnement, sous forme d'ions séléniure, Se^{2-} , d'ions sélénite SeO_3^{2-} ou d'ions sélérate SeO_4^{2-} , soit essentiellement sous forme anionique.

- 1 - Donner les configurations électroniques de l'atome de sélénium ^{79}Se et de l'ion séléniure Se^{2-} dans leur état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons de valence du sélénium dans ces deux entités.
- 2 - Représenter les formules mésomères les plus probables des ions sélénites SeO_3^{2-} et sélérates SeO_4^{2-} . Préciser, pour chacun de ces anions, la géométrie autour de l'atome central de sélénium ainsi que le nombre d'oxydation de cet élément.

B - Solution aqueuse d'ions sélénites

Les ions sélénite SeO_3^{2-} présentent des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. Le graphe ci-dessous donne les courbes de distribution de ces ions sélénite SeO_3^{2-} en fonction du pH de la solution :





- 1 - Quel est le comportement acido-basique des ions sélénite SeO_3^{2-} en solution aqueuse ?
Ecrire les équations des réactions traduisant ce comportement.
- 2 - Identifier chacune de ces courbes de distribution, numérotées sur le graphe ci-dessus de (1) à (3), à une espèce dérivant des ions sélénite SeO_3^{2-} . Justifier *simplement* votre réponse.
- 3 - Déterminer, à partir des trois courbes de distribution, les valeurs numériques des constantes d'acidité associées aux couples acido-basiques $\text{H}_i\text{SeO}_3^{i-2}/\text{H}_{i-1}\text{SeO}_3^{i-3}$, avec $i=1$ ou 2 .
- 4 - Estimer, *en décrivant étape par étape la méthode utilisée et en justifiant les approximations faites*, le pH d'une solution aqueuse de sélénite de sodium, Na_2SeO_3 , de concentration $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

Partie 2 [34 % des points] :

Synthèse du β -bromostyrène

- A** L'acide cinnamique commercial est l'acide 3-phénylprop-2-énoïque de configuration **E**.
1. Représenter cet acide.

5,5 g d'acide cinnamique commercial sont placés dans un ballon à fond rond de 100 cm^3 et additionnés de 50 cm^3 d'éther diéthylique (éthoxyéthane). On ajoute, avec précaution et en agitant, 10 cm^3 d'une solution à 20% en volume de dibrome dans l'éther.
 2. Ecrire le mécanisme réactionnel de la réaction entre l'acide 3-phényl-2-propénoïque de configuration **E** et le dibrome. Représenter les formules des stéréoisomères obtenus, **A₁** et **A₂** ; indiquer sur ces formules les configurations absolues des centres chiraux. Nommer **A₁** et **A₂**.

L'acide se dissout ; on obtient une solution orange foncé. On distille l'éther au bain-marie. Après refroidissement, on obtient dans le ballon un résidu solide. On ajoute 20 à 30 cm^3 d'eau glacée et on filtre sur Büchner. Les cristaux sont lavés avec deux fois 10 cm^3 d'eau froide, puis séchés à l'étuve à 100°C . Ils sont blancs, leur masse est de 10,3 g.
 3. Calculer le rendement de la réaction.
 4. Nommer la technique qui permettrait de purifier ces cristaux.
- B** Traités par une base forte, l'hydroxyde de sodium, ces cristaux conduisent à l'anion **B** de l'acide 2-bromocinnamique de configuration **E**. Pour cette réaction, on a invoqué un mécanisme **E2**.
5. Justifier l'obtention du stéréoisomère **E** par un mécanisme.
- C** Mais en présence de carbonate de potassium dans l'acétone, **A1** et **A2** éliminent une molécule de dioxyde de carbone et un ion bromure, par une réaction stéréospécifique anti ; il se forme du 2'-bromostyrène **C** de configuration **Z** : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CHBr}$.
6. Justifier l'obtention du stéréoisomère **Z** par un mécanisme.



- D** Les cristaux (A_1+A_2) sont placés dans un erlenmeyer de 250 cm^3 . On pèse dans un bécher de 100 cm^3 5.2 g de carbonate de potassium anhydre qu'on dissout dans 75 cm^3 d'eau.
- On ajoute le contenu du bécher à celui de l'erlenmeyer, et on place ce dernier sur une plaque chauffante avec quelques grains de pierre-ponce. En quelques minutes, le solide disparaît et il se forme une huile jaune clair. On refroidit dans un bain d'eau glacée et on extrait l'huile avec deux fois 25 cm^3 d'éther.
- Les extraits dans l'éther sont réunis dans un erlenmeyer de 125 cm^3 . On ajoute 1 à 2 g de sulfate de magnésium anhydre.

7. Quel est le rôle de cette étape ?

Après 10 minutes, on filtre, et la solution, recueillie dans un petit ballon à fond rond, est distillée au bain-marie. On obtient $3,1\text{ g}$ d'une huile à odeur de jacinthe qui est un mélange de 2'-bromostyrène Z et E (C_1+C_2).

8. Calculer le rendement de la transformation : (A_1+A_2) \rightarrow (C_1+C_2).

9. Calculer le rendement de la transformation : acide cinnamique commercial \rightarrow (C_1+C_2).

Partie 3 [36 % des points] :

Protection des fonctions hydroxyles

En synthèse organique, la protection de fonction est souvent nécessaire lorsque des molécules polyfonctionnelles sont utilisées.

Considérons par exemple une molécule bifonctionnelle et un réactif R susceptible d'attaquer les deux groupes fonctionnels notés F_1 et F_2 .

Si le but de la synthèse est de faire réagir R uniquement sur F_1 , il faudra d'abord transformer F_2 en un groupe G_2 sur lequel R est inactif. Le groupe F_2 est alors protégé et R réagira ensuite uniquement avec F_1 .

Il faudra ultérieurement reformer le groupe F_2 à partir de G_2 , ce qui s'appelle une étape de déprotection.

1) Protection d'un alcool par transformation en éther-oxyde.

a) On mélange en milieu acide le 2-méthylpropène et le 2-bromopropan-1-ol A. Après réaction, on isole le composé B de formule brute $C_7H_{15}OBr$. Le spectre IR de B ne présente plus la bande large autour de 3300 cm^{-1} que possédait A. Donner le mécanisme de sa formation.

b) L'action de B sur le bromoacétylmagnésium C de formule $H-C\equiv C-MgBr$ permet de former le composé D de formule $C_9H_{16}O$ selon le bilan :



Identifier le site nucléophile et le site électrophile. Proposer des flèches mécanistiques expliquant cette transformation.

c) Lorsqu'on chauffe D en milieu acide anhydre, on obtient le composé E (C_5H_8O) qui présente une large bande autour de 3300 cm^{-1} ainsi qu'un dégagement gazeux de 2-méthylpropène. Donner la formule semi-développée de E. Proposer un mécanisme.

d) Le composé C est un organomagnésien mixte (formule générale RMgX). Son carbone fonctionnel est une base de $\text{pK}_a \approx 45$. Expliquer l'intérêt de la réaction effectuée au a). Justifier soigneusement la réponse.

2) Protection d'un phénol par transformation en éther-oxyde.

On souhaite préparer l'acide 4-hydroxybenzoïque D à partir de 4-bromophénol A.

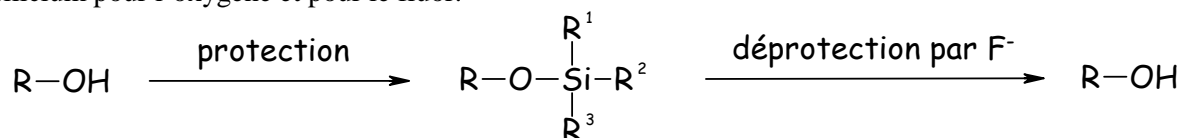
a) A, placé en présence de carbonate de sodium Na_2CO_3 , réagit avec l'iodométhane pour donner B. De quelle réaction s'agit-il ? Ecrire et justifier son mécanisme.

b) Par action du magnésium sur B dans l'éther anhydre, puis ajout de carboglace (CO_2 solide), puis hydrolyse, le brome de B est remplacé par une fonction acide carboxylique COOH . Dessiner le produit C obtenu.

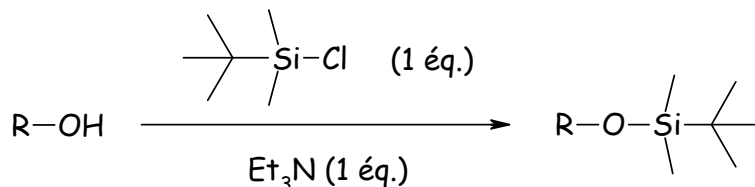
c) Traité par l'acide iodhydrique HI à chaud, C donne D. Ecrire le mécanisme de cette déprotection, sachant qu'il est constitué d'une réaction acido-basique suivie d'une substitution nucléophile.

3) Protection d'un alcool par transformation en éther silylé.

Une protection classique consiste à transformer un alcool en éther silylé qui pourra ultérieurement être déprotégé sélectivement par l'action d'ions fluorure (en particulier par le fluorure de tétrabutylammonium). Ces deux réactions (protection et déprotection) sont dues à la forte affinité du silicium pour l'oxygène et pour le fluor.



Le traitement d'un alcool ROH par le chlorure de tert-butyldiméthylsilyle (un équivalent), en présence de triéthylamine (un équivalent), dans le dichlorométhane, permet sa transformation en éther silylé.



a) Quelle est la polarisation de la liaison Si-Cl ?

b) Quel est le type de réaction mis en jeu dans la formation de l'éther silylé ? Quel est le rôle de la triéthylamine ? Ecrire le mécanisme de la réaction. Quel autre produit se forme au cours de la réaction ?

c) Proposer un mécanisme pour la réaction de déprotection d'un éther silylé par le fluorure de tétrabutylammonium. Quels produits directs obtient-on par action du fluorure de tétrabutylammonium sur l'éther silylé ? Que faut-il faire pour récupérer l'alcool ?

Données générales :

$M_{\text{C}}=12.0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{H}}=1.0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}}=16.0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Br}}=79.9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{K}}=39.9 \text{ g.mol}^{-1}$

pK_a associés aux espèces dioxyde de carbone/hydrogénocarbonate/carbonate : $\text{pK}_{a1}=6.3$; $\text{pK}_{a2}=10.4$

$Z_{\text{Si}} = 14$; $Z_{\text{Cl}}=17$

Densité du dibrome : 3.11