

Les calculatrices sont interdites.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

On admettra que toutes les solutions aqueuses utilisées sont idéales.

## UNE CHIMIE EN COULEURS

### 1. OXOANIONS ET OXYDES COLORÉS

Les éléments de transition fournissent une large palette de composés colorés. À travers deux exemples, nous montrerons l'intérêt d'observer les changements de couleur d'un milieu réactionnel pour interpréter les phénomènes mis en jeu.

#### 1.1. Utilisation d'une résine échangeuse d'ions

Une solution aqueuse **S** de couleur jaune contient, comme **espèces prédominantes**, **quelques-unes** des espèces suivantes :

- ions hydroxyde ( $\text{HO}^-$ ) ;
- ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ;
- ions hydrogénochromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) ;
- ions sulfite ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ;
- ions hydrogénosulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) ;
- ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) ;
- ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ).

On souhaite déterminer la composition (nature et concentration molaire des espèces prédominantes) de la solution **S**.

Dans toute cette partie, par souci de simplification, on ne prend pas en compte les espèces  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$  et  $\text{SO}_2(\text{aq})$ .

Les constantes d'acidité  $K_A$  pour les couples acides-bases suivants sont, à 298 K :

- $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$  :  $\text{p}K_A = 6,5$
- $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-$  :  $\text{p}K_{A1} = 1,8$        $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$  :  $\text{p}K_{A2} = 7,2$

**1.1.1.** Sur un axe gradué en pH, indiquer les domaines de prédominance des espèces acido-basiques dérivant d'une part de  $\text{HCrO}_4^-$ , d'autre part de  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ . On considère ici qu'une espèce est prédominante dès qu'elle est majoritaire par rapport à son acide ou sa base conjugués.

**1.1.2.** Comme première analyse de la solution **S**, on évalue son pH à l'aide d'un papier pH.

On relève  $\text{pH} \approx 13$ .

En déduire les espèces susceptibles d'être présentes dans la solution.

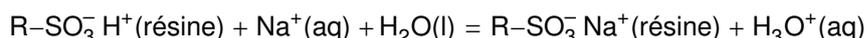
**1.1.3.** On réalise maintenant un dosage pH-métrique. On prélève un volume  $V_S = 20,0 \text{ mL}$  de la solution **S** et on la dose par une solution titrée d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On relève le pH en fonction du volume  $V$  de titrant ajouté.

La courbe de dosage est donnée figure 1, page 8.

**1.1.3.1.** Indiquer les électrodes nécessaires à la mesure du pH.

- 1.1.3.2. Pour chaque domaine de la courbe, préciser la (les) réaction(s) en jeu et calculer les constantes de réaction correspondantes.
- 1.1.3.3. Justifier l'absence d'un troisième saut de pH.
- 1.1.3.4. Dédurre de la courbe la concentration molaire d'une des espèces.
- 1.1.3.5. Tirer de la courbe une autre information sur les concentrations molaires de deux autres espèces anioniques.
- 1.1.3.6. Calculer une valeur minimale de la concentration molaire en ions sodium.

1.1.4. La solution **S** analysée est traitée sur une résine échangeuse de cations. La résine est constituée de petites billes d'un polymère placées dans une colonne remplie d'eau distillée. Sur ce polymère sont greffés des groupes  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ . Lors du passage de la solution **S** sur la résine, les ions  $\text{Na}^+$  de la solution sont échangés avec des ions  $\text{H}^+$  de la résine selon une réaction d'équation :



Lors du traitement, on fait passer un volume  $V_S = 20,0\text{ mL}$  de la solution **S** sur la résine. On rince plusieurs fois la résine avec de l'eau distillée. Tout l'éluat, noté **E**, est recueilli dans une fiole à vide en vue d'un traitement ultérieur, il est de couleur orange.

Écrire les équations des réactions faisant intervenir les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui se produisent dans la solution **E**. On considère que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont en large excès.

1.1.5. La fiole à vide contenant la solution **E** est reliée à une trompe à vide que l'on met en marche pendant une quinzaine de minutes. Sachant que l'acide sulfureux participe à la réaction d'équation



donner les espèces majoritaires en solution à l'issue de cette étape. La solution obtenue est nommée **D**.

1.1.6. Sachant que  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  ne donnent pas de solutions aqueuses colorées, donner la couleur des solutions aqueuses suivantes :

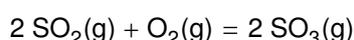
- solution d'ions chromate ;
- solution d'ions hydrogénochromate ;
- solution **D**.

1.1.7. On réalise un dosage pH-métrique de l'intégralité de la solution **D** par une solution de soude de concentration molaire  $C_B = 1,00\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La courbe de dosage obtenue est donnée figure 2 page 8, où  $V$  représente le volume de titrant versé.

- 1.1.7.1. Écrire les équations des réactions se produisant dans chaque domaine de la courbe et calculer les constantes de réaction.
- 1.1.7.2. Rechercher les quantités de matière des espèces présentant des propriétés acido-basiques dans **D**.
- 1.1.7.3. En déduire les concentrations molaires des espèces acido-basiques, ainsi que la concentration molaire en ion sodium de **S**.
- 1.1.7.4. Calculer la concentration molaire en ions chlorure de **S**.

## 1.2. Synthèse du trioxyde de soufre catalysée par le pentaoyde de vanadium $\text{V}_2\text{O}_5$

L'acide sulfurique est un composé très largement utilisé dans l'industrie chimique. Il a donc fallu mettre en œuvre un procédé industriel efficace pour sa production. L'une des étapes de ce procédé utilise comme catalyseur le pentaoyde de vanadium de couleur jaune-orangé, c'est l'étape d'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène selon :



Pour cette réaction, on donne :

- Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ = -198\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ = -188\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de réaction à  $873\text{ K}$  :  $K^\circ = 1,0 \times 10^2$

- 1.2.1.** Dans un réacteur maintenu à la pression constante  $P$  et à la température constante  $T = 873\text{K}$ , on introduit un mélange de  $\text{SO}_2(\text{g})$  et de  $\text{O}_2(\text{g})$  en proportions stœchiométriques.  
 Montrer que 
$$K^\circ = \frac{\rho^2(3-\rho)P^\circ}{(1-\rho)^3P}$$
 où  $\rho$  est le rendement de la synthèse de  $\text{SO}_3(\text{g})$ ,  $P$  la pression totale et  $P^\circ$  la pression standard.  
 Calculer la pression  $P$  pour laquelle le rendement vaut  $\rho = 80\%$ .
- 1.2.2.** Définir et calculer la variance pour un système à l'équilibre entre  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{SO}_3(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$ .
- 1.2.3.** On recherche les conditions de température et de pression permettant d'avoir le meilleur rendement possible. À cette fin, étudier d'une part l'influence d'une augmentation de température à pression constante, d'autre part, l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur le rendement de la synthèse de  $\text{SO}_3(\text{g})$ .  
 Conclure sur les conditions à choisir.
- 1.2.4.** Préciser l'intérêt d'utiliser un catalyseur pour la synthèse de  $\text{SO}_3(\text{g})$ .
- 1.2.5.** Pour comprendre le processus de catalyse de la réaction par  $\text{V}_2\text{O}_5$ , on introduit dans un tube en verre  $\text{V}_2\text{O}_5$  en poudre de couleur orange. On fait circuler un mélange gazeux de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{O}_2$ , puis on chauffe. On observe alors un changement de couleur du catalyseur : il vire vers le bleu-vert indiquant sa transformation en  $\text{VO}_2$ , puis il redevient orange.
- 1.2.5.1.** Donner la configuration électronique du vanadium ( $Z = 23$ ) dans son état fondamental. Indiquer ses nombres d'oxydation maximal et minimal envisageables.
- 1.2.5.2.** Rechercher les nombres d'oxydation du vanadium, de l'oxygène et du soufre dans  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ .
- 1.2.5.3.** Proposer une interprétation du processus catalytique en écrivant deux équations de réaction rendant compte des observations expérimentales.

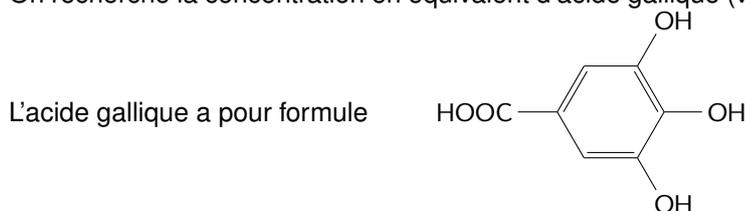
## 2. PROPRIÉTÉS ANTIOXYDANTES EN SOLUTION DES SUBSTANCES EXTRACTIBLES DU BOIS

Les constituants principaux du bois sont la cellulose, l'hémicellulose et les lignines, la part de chacun dans la composition chimique du bois varie peu entre les essences et les différences de couleur du bois sont dues essentiellement à des substances secondaires. Ces constituants secondaires sont extractibles par des solvants organiques et sont connus sous le nom d'extractibles ou d'extraits. Le bois est de plus en plus utilisé dans l'habitat, en particulier pour des bardages pour lesquels se pose le problème du grisaillement et de leur dégradation. Le laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois (LERMAB) de l'Université de Nancy s'intéresse à ces problèmes, nous rapportons ici une de ses études (Diouf P. N., El Bakali I., Merlin A., Perrin D., *Annales des 6<sup>èmes</sup> journées scientifiques de la forêt et du bois*, Juin 2003).

### 2.1. Dosage des phénols dans les essences de bois

L'échantillon de bois analysé est broyé sous forme de sciure. Une masse  $m = 8,00\text{g}$  de sciure est placée, à  $100^\circ\text{C}$ , sous une pression de 100bar, dans 10mL d'un mélange de méthanol et d'eau, pendant 10 minutes. On obtient une solution notée **B**.

L'extrait obtenu contient entre autres des polyphénols (composés présentant plusieurs cycles benzéniques substitués par au moins un groupe hydroxyle) dont on ne connaît pas la structure et la masse molaire exactes. On recherche la concentration en équivalent d'acide gallique (voir ci-après) par la méthode de Folin-Ciocalteu.



*Principe de la méthode de Folin-Ciocalteu*

Le réactif de Folin-Ciocalteu est une solution aqueuse d'acide phosphomolybdique ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), d'acide phosphotungstique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) et d'acide chlorhydrique. Il est de couleur jaune. Il oxyde les phénols, pour donner, après ajout d'une solution de carbonate de sodium qui rend le milieu basique, un mélange d'oxydes bleus de tungstène ( $\text{W}_8\text{O}_{23}$ ) et de molybdène ( $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ).

On mesure l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 765 nm.

**2.1.1.** On commence par réaliser une gamme de solutions d'acide gallique de concentrations connues entre 2 et 40 mg · L<sup>-1</sup> (solutions-étalons) à partir d'une solution-mère à 0,200 g · L<sup>-1</sup>. Indiquer les opérations à réaliser et le matériel nécessaire pour obtenir 50,0 mL d'une solution de concentration 40 mg · L<sup>-1</sup>.

**2.1.2.** Pour chaque solution-étalon, on réalise les opérations suivantes :

- prélèvement de 1,0 mL de solution-étalon ;
- ajout de 5 mL de réactif de Folin-Ciocalteu (préalablement dilué 10 fois) ;
- ajout, 10 min plus tard, de 4 mL d'une solution de carbonate de sodium à 75 g · L<sup>-1</sup> ;
- chauffage au bain-marie à 50 °C ;
- refroidissement dans l'eau froide pendant 10 min ;
- mesure de l'absorbance à 765 nm.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Concentration de la solution-étalon en mg · L <sup>-1</sup>	2	4	10	20	40
Absorbance	0,025	0,051	0,127	0,254	0,508

**2.1.2.1.** Définir l'absorbance.

**2.1.2.2.** Indiquer comment on choisit la longueur d'onde utilisée pour l'analyse.

**2.1.2.3.** Préciser l'opération à réaliser avant les mesures d'absorbance.

Donner l'expression de l'absorbance en fonction des concentrations des solutés d'une solution et préciser les conditions de validité de cette loi que l'on nommera.

**2.1.2.4.** Exprimer littéralement la relation entre l'absorbance  $A$  et la concentration massique en acide gallique  $C_m$ . Valider la relation par une méthode graphique.

**2.1.3.** On prélève exactement un dixième de la masse de la solution **B** d'extraits et on la dilue dans un volume  $V_F = 1,00$  L d'eau, on obtient une solution **F**. On réalise sur cette solution les mêmes opérations que celles décrites pour chaque solution-étalon.

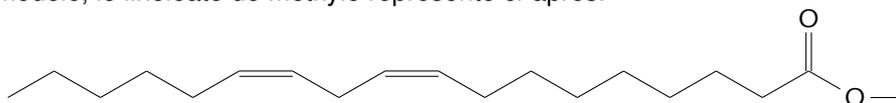
Pour du bois de noyer, on relève une absorbance  $A_{\text{noyer}} = 0,318$ .

En déduire la concentration massique équivalente en acide gallique de la solution **F**, puis la masse équivalente d'acide gallique pour l'échantillon de noyer exprimée en mg d'acide gallique par g de bois de noyer.

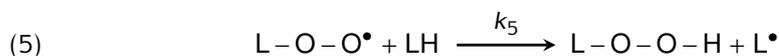
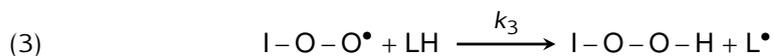
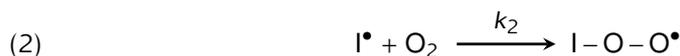
## 2.2. Mesure de l'activité antioxydante des substances extractibles

On recherche une corrélation entre la concentration en substances phénoliques dans le bois et la plus ou moins grande tenue dans le temps de la couleur naturelle du bois. Cette dégradation de la couleur pouvant être liée à l'oxydation des molécules responsables de la couleur, on étudie l'inhibition du phénomène dit d'auto-oxydation d'une molécule modèle, le linoléate de méthyle représenté ci-après.

Linoléate de méthyle :



**2.2.1.** Le linoléate de méthyle est très sensible à l'oxydation par O<sub>2</sub> en raison du groupe CH<sub>2</sub> situé entre les deux doubles liaisons C=C. Au cours de la réaction, ce groupe CH<sub>2</sub> devient CHOOH. Cette réaction peut être accélérée en présence d'une très faible quantité d'un amorceur comme l'azobisisobutyronitrile (AIBN noté A dans la suite). Le mécanisme de la réaction est donné ci-après, L-H représente le linoléate de méthyle.

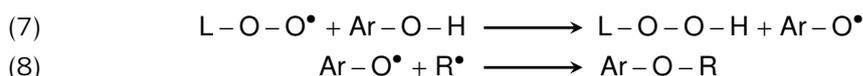


- 2.2.1.1. Identifier les étapes de propagation et de terminaison de ce mécanisme.  
 2.2.1.2. Écrire l'équation de la réaction principale correspondant à ce mécanisme  
 2.2.1.3. Sachant que les intermédiaires réactionnels sont très réactifs, proposer une hypothèse sur la concentration de ces intermédiaires. Dans ce cadre, établir d'une part la vitesse de disparition de LH, d'autre part la vitesse d'apparition de L-O-O-H, indiquer pourquoi ces deux vitesses sont différentes.  
 2.2.1.4. Dans le cas où les chaînes sont longues, montrer que la vitesse  $v$  de disparition de LH peut se mettre sous la forme :

$$v = k[A]^\alpha [O_2]^\beta$$

Exprimer  $k$  en fonction des constantes de vitesse et donner les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$ .

- 2.2.1.5. Lorsqu'un inhibiteur comme un composé phénolique (Ar-O-H) est ajouté au milieu, les étapes suivantes se produisent :



$R^\bullet$  représente n'importe quel radical du milieu.

Expliquer qualitativement pourquoi cela correspond à une inhibition de l'oxydation de LH.

- 2.2.2. Pour étudier la cinétique de l'oxydation du linoléate de méthyle (LH) par le dioxygène, on réalise le dispositif expérimental suivant. Dans une enceinte fermée et thermostatée ( $T = 333K$ ), on introduit un volume  $V_s = 4,0$  mL d'une solution de LH à  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans le butan-1-ol, contenant de l'AIBN à la concentration  $9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette solution est surmontée d'un volume  $V = 400$  mL constant de dioxygène pur. Un tube capillaire relié à une pompe permet d'assurer que la solution est bien agitée et que la solution est constamment saturée en  $O_2$ .

La pression initiale en  $O_2$  est  $P_i = 0,200$  bar.

On mesure l'abaissement de la pression de la phase gazeuse ( $\Delta P = P_i - P$ ) en fonction du temps ( $P$  pression de la phase gazeuse). Les conditions sont telles que l'on peut considérer que la phase gazeuse ne contient que du dioxygène.

Les réactions en jeu dans le processus étudié sont :



- 2.2.2.1. On suppose que la réaction (R1) est d'ordre 1 par rapport à  $O_2$ , la vitesse de réaction ne dépendant pas des concentrations des espèces autres que celle de  $O_{2(dissous)}$ . Exprimer la vitesse volumique de disparition de LH en fonction de la pression  $P$  en dioxygène dans la phase gazeuse et de toute autre grandeur utile et montrer que la loi de vitesse conduit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP}{dt} = -k'P \quad \text{avec} \quad k' = k \left( 1 + \frac{VK^\circ P^\circ}{V_S c^\circ RT} \right)^{-1} \quad \text{où } R \text{ est la constante des gaz parfaits, } P^\circ \text{ la pression standard et } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ la concentration de référence.}$$

- 2.2.2.2. Montrer que si l'hypothèse sur l'ordre 1 est vérifiée, alors  $\ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_i}\right)$  est une fonction linéaire de  $t$ .

- 2.2.2.3. On donne figure 3, page 8, le graphe donnant  $Y = \ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_i}\right)$  en fonction de  $t$ .

L'ordre 1 de la réaction est-il validé ? Si oui, en déduire les constantes  $k'$  et  $k$ .

Application numérique :  $K^\circ = 1,2 \times 10^2$  et  $RT = 2,8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $R$  est la constante des gaz parfaits)

- 2.2.3. Indiquer à quelle condition la loi de vitesse établie grâce à l'expérience étudiée est en accord avec le mécanisme réactionnel proposé.

- 2.2.4. L'expérience est maintenant refaite en ajoutant au milieu réactionnel une petite quantité ( $0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de substances extractibles de différents bois ou bien avec les mêmes extraits préalablement estérifiés par l'acide stéarique ( $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$ ).

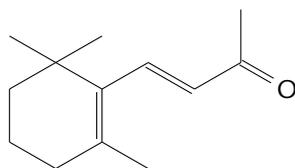
On compare l'abaissement de la pression de dioxygène ( $\Delta P$ ) dans l'enceinte au bout d'un temps  $t = 2,5$  h. Les résultats obtenus pour les extraits de chêne sont les suivants :

	Sans extrait	Avec extractibles du chêne	Avec extractibles estérifiés du chêne
$\Delta P / [\text{mbar}]$	48	15	42

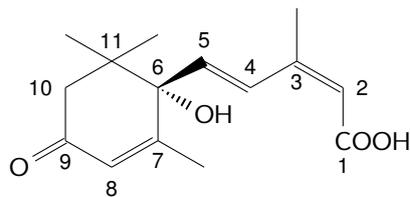
- 2.2.4.1. Indiquer si l'ajout d'extractibles du chêne a un effet inhibiteur sur l'oxydation du linoléate de méthyle.
- 2.2.4.2. On explique le phénomène d'inhibition par la grande stabilité du radical  $Ar-O^{\bullet}$ , expliquer cette stabilité dans le cas où  $Ar-$  est le groupe phényle ( $C_6H_5-$ ).
- 2.2.4.3. Donner une interprétation de la modification du comportement de l'extrait après une estérification par l'acide stéarique.

### 3. SYNTHÈSE PARTIELLE DE L'ACIDE ABSCISSIQUE

En automne, en zone tempérée, les feuilles des arbres deviennent jaune orangé et finissent par tomber, les arbres entrent en dormance. L'abscissine ou acide abscissique est une hormone végétale qui intervient dans le phénomène d'abscission et de dormance. Une synthèse de l'acide abscissique faisant intervenir la  $\beta$ -ionone est étudiée dans cette partie, la  $\beta$ -ionone pouvant être obtenue à partir du citral extrait de l'essence de citronnelle.



$\beta$ -ionone



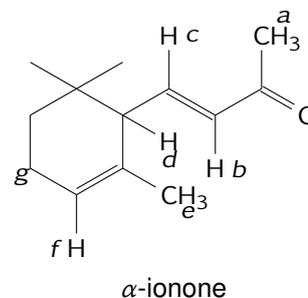
acide abscissique

La numérotation indiquée sur l'acide abscissique sera utilisée pour les réponses aux questions portant sur la stéréochimie.

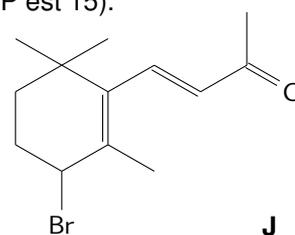
- 3.1. Donner le descripteur stéréochimique *R/S* ou *Z/E* des différents centres stéréogéniques de l'acide abscissique. Justifier précisément.  
En nommant les stéréo-isomères de configuration de l'acide abscissique par leurs descripteurs stéréochimiques, préciser les relations de stéréo-isomérie entre eux et avec l'acide abscissique. *La représentation des différents stéréo-isomères n'est pas demandée.*
- 3.2. Le citral est un mélange de deux stéréo-isomères extraits de la verveine des Indes ou citronnelle ou lemongrass par entraînement à la vapeur d'eau suivie d'une distillation sous pression réduite.
- 3.2.1. Représenter un schéma légendé du montage utilisé au laboratoire pour réaliser un entraînement à la vapeur d'eau, avec générateur de vapeur externe, d'une huile essentielle à partir de plantes. Donner l'intérêt de cette technique.
- 3.2.2. L'huile essentielle subit une distillation fractionnée sous pression réduite.  
Indiquer le nombre de phases liquides contenues dans le ballon de distillation lors d'une distillation fractionnée.  
Préciser selon quel critère se fait la séparation des constituants.  
Donner l'intérêt de réaliser une distillation sous pression réduite.
- 3.3. La fraction correspondant au citral contient en fait deux produits, le géraniol et le néral respectivement le (*2E*) et le (*2Z*)-3,7-diméthyl-oct-2,6-diéнал (( $CH_3$ )<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH-CHO).  
Pour passer du citral, à la  $\beta$ -ionone, on réalise deux réactions successives.
- Réaction entre le citral (l'un et/ou l'autre des stéréo-isomères) et la propanone en présence d'une base comme  $Ba(OH)_2$  suivie d'un chauffage toujours en milieu basique. On obtient le composé **A** ( $C_{13}H_{20}O$ ).
  - Chauffage en milieu acide de **A** pour donner la  $\beta$ -ionone.
- 3.3.1. Représenter les formules topologiques du géraniol et du néral respectant la stéréochimie.
- 3.3.2. Écrire le mécanisme réactionnel de la réaction entre la propanone et le citral (on ne tiendra pas compte de la stéréochimie) et donner la formule topologique de **A**.
- 3.3.3. Proposer un mécanisme réactionnel pour le passage de **A** à la  $\beta$ -ionone.
- 3.3.4. En fait, la réaction précédente conduit à la  $\beta$ -ionone et à un isomère l' $\alpha$ -ionone.

On réalise un spectre de résonance magnétique nucléaire du  $^1\text{H}$  de l' $\alpha$ -ionone. On relève, **entre autres**, les signaux suivants :

- 1,57 ppm, 3 H, singulet
- 2,25 ppm, 3 H, singulet
- 2,27 ppm, 1 H, doublet ( $J = 9,4\text{Hz}$ )
- 5,50 ppm, 1 H, triplet
- 6,07 ppm, 1 H, doublet ( $J = 15,8\text{Hz}$ )
- 6,60 ppm, 1 H, doublet de doublets ( $J = 15,8\text{Hz}$  et  $J = 9,4\text{Hz}$ )



- 3.3.4.1.** Attribuer les signaux aux protons correspondants et interpréter leur multiplicité. *Les données spectroscopiques sont fournies page 8. Pour l'attribution des protons, on utilisera les lettres a...g indiquées ci-dessus.*
- 3.3.4.2.** Indiquer les différences qu'on pourrait observer entre le spectre de l' $\alpha$ -ionone et celui de la  $\beta$ -ionone.
- 3.3.4.3.** Le mélange des deux ionones est un liquide jaune pâle. Préciser laquelle des deux molécules est la plus susceptible d'être colorée, justifier brièvement.
- 3.4.** Une autre synthèse de la  $\beta$ -ionone part de produits plus courants (chloroéthène, propanone et 3-oxobutanoate d'éthyle).
- 3.4.1.** Donner les réactifs à utiliser pour réaliser la synthèse du chlorure d'éthénylmagnésium ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Mg}-\text{Cl}$ , noté **B**). Proposer un solvant pour cette synthèse et expliquer brièvement pourquoi l'éthoxyéthane ne convient pas.
- 3.4.2.** On fait réagir **B** avec la propanone, après hydrolyse, on isole le composé **C**. Donner la structure de **C** et proposer un mécanisme pour la réaction. Expliquer pourquoi l'hydrolyse doit être effectuée dans des conditions douces que l'on précisera.
- 3.4.3.** On fait agir de l'acide bromhydrique sur **C** et on obtient du 2-bromo-3-méthylbut-2-ène (**D**).
- 3.4.3.1.** Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction, donner un autre isomère obtenu et justifier que **D** soit majoritaire.
- 3.4.3.2.** Expliquer pourquoi il est nécessaire de se placer en milieu acide pour réaliser l'halogénéation d'un alcool.
- 3.4.4.** On traite le 3-oxobutanoate d'éthyle ( $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , noté **E**) par une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol, puis on fait réagir une même quantité de **D**. On obtient le composé **F**.
- 3.4.4.1.** Donner un moyen d'obtention d'une solution éthanolique d'éthanolate de sodium.
- 3.4.4.2.** Écrire la formule de l'anion obtenu par réaction entre l'éthanolate de sodium et **E** et justifier sa stabilité.
- 3.4.4.3.** Donner la formule de **F** et proposer un mécanisme réactionnel.
- 3.4.5.** **F** est traité par une solution d'hydroxyde de sodium, à chaud pour donner le composé **G**. Après élimination de l'éthanol par distillation, on traite le milieu par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. On extrait alors à l'éthoxyéthane le composé organique **H** formé.
- 3.4.5.1.** Identifier **G** et proposer un mécanisme réactionnel.
- 3.4.5.2.** Identifier **H**.
- 3.4.5.3.** Indiquer avec quel appareil ou montage on élimine l'éthoxyéthane pour obtenir **H** seul.
- 3.4.6.** **H** est chauffé en milieu acide pour donner le composé **I** ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ ) et un gaz. Identifier **I** et le gaz formé.
- 3.5.** L'étape suivante est une réaction entre **I** et un dérivé phosphoré synthétisé à partir de triphénylphosphine ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), un sous-produit de la réaction est  $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Donner la géométrie autour de l'atome de phosphore de chacune de ces deux molécules phosphorées ( $\text{C}_6\text{H}_5-$  est le groupe phényle, P est l'atome central, le numéro atomique de P est 15). *Le produit obtenu conduit en une étape au citral.*
- 3.6.** Pour obtenir l'acide abscissique, on transforme la  $\beta$ -ionone en dérivé bromé, **J**, représenté ci-contre. On chauffe **J** en présence d'une base forte organique, on obtient le composé **K**. Identifier **K** et proposer un mécanisme réactionnel. Proposer une base forte organique pour cette réaction.



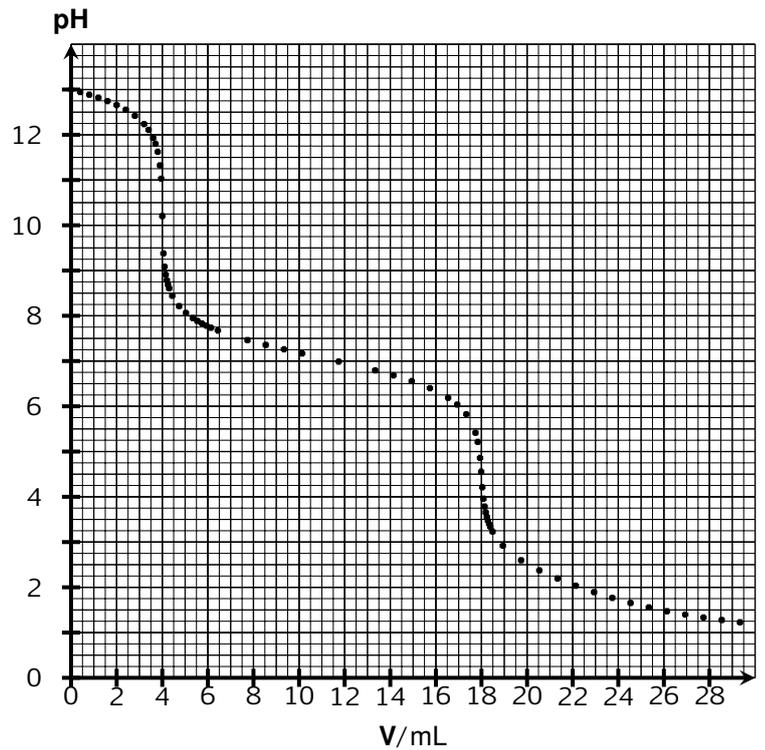
*L'acide abscissique et ses stéréo-isomères sont obtenus grâce à deux étapes supplémentaires.*

## Données

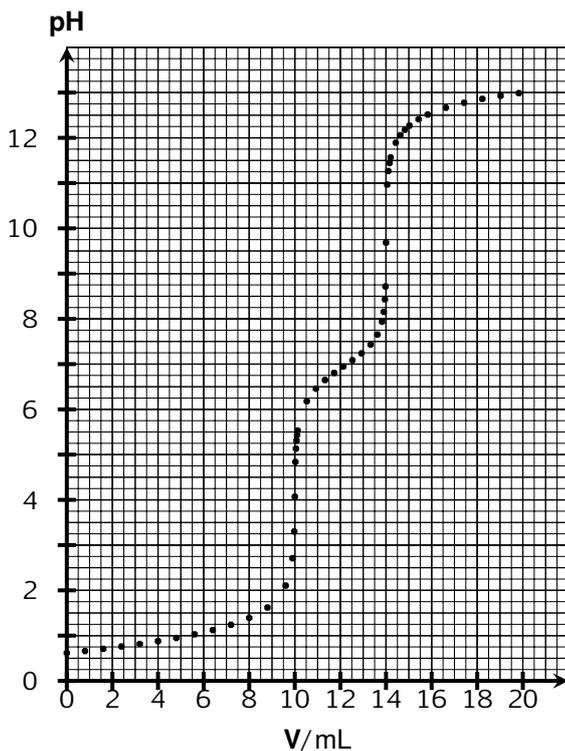
- Déplacements chimiques en RMN du  $^1\text{H}$   
(R : groupe aliphatique)

H concerné en gras	$\delta$ (ppm)	H concerné en gras	$\delta$ (ppm)
$\text{CH}_3\text{-C}$	0,9	$\text{CH}_3\text{-CO-R}$	2,1 - 2,2
$\text{R-CH}_2\text{-R}$	1,3	$\text{R-CH}_2\text{-C=C}$	2,2
$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1,6	$\text{C=C-H}$	4,5 - 6,0

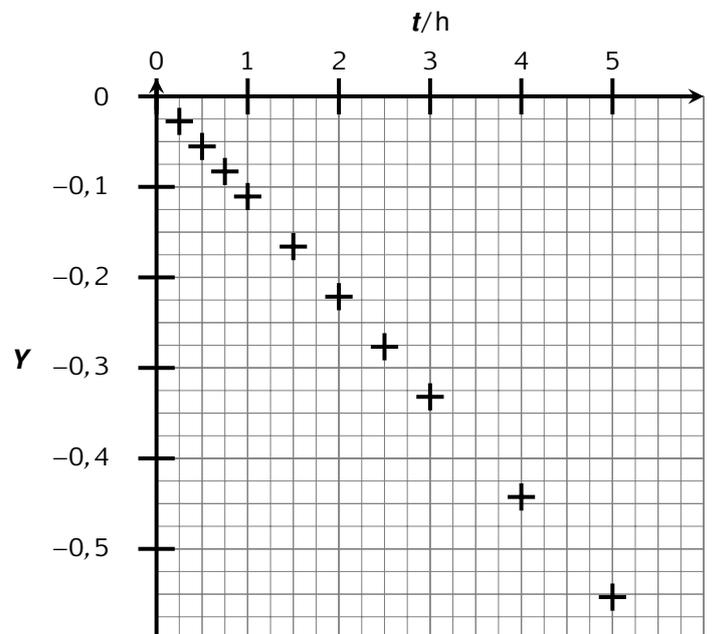
**Figure 1** - Dosage d'un volume  $V_S = 20,0 \text{ mL}$  de la solution **S** par une solution titrée d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



**Figure 2** - Dosage de la solution **D** par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



**Figure 3** - Représentation de  $Y = \ln\left(1 - \frac{\Delta P}{P_i}\right) = f(t)$



**ANNEXE à rendre**

**Aucun nom ou numéro de candidat ne doit figurer sur la copie**

Numéro de table (lettre et chiffre uniquement) :

