

Banque AGRO 2002

CHIMIE

Durée : 3 heures 30 minutes

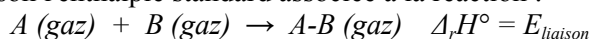
*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve**Les deux parties sont indépendantes*

PREMIÈRE PARTIE :
ÉQUILIBRE CÉTO-ÉNOLIQUE DU 3-OXOBUTANOATE D'ÉTHYLE

1. Étude de l'équilibre céto-énolique du 3-oxobutanoate d'éthyle ou acétoacétate d'éthyle

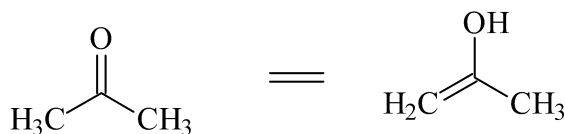
Données à 298 K, indépendantes de la température :

On appelle énergie de liaison l'enthalpie standard associée à la réaction :



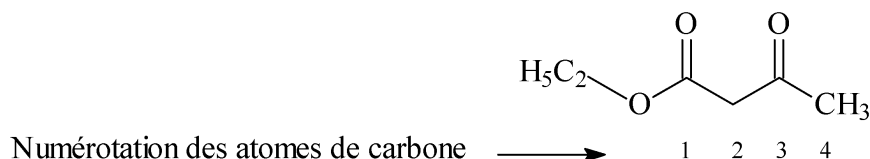
liaison	C-H	O-H	C-O	C-C	C=C	C=O
E_{liaison} (kJ.mol ⁻¹)	- 415	- 463	- 356	- 345	- 615	- 743

1.1. Les cétones, dans lesquelles un carbone en α du groupe carbonyle porte un atome d'hydrogène, donnent lieu à un équilibre céto-énolique d'équation-bilan (pour la propanone) :



La réaction peut être catalysée par les acides ou les bases de Brönsted. Dans le cas de la propanone, proposer un mécanisme faisant intervenir une catalyse basique.

1.2. On considère le 3-oxobutanoate d'éthyle ou acétoacétate d'éthyle de formule :



1.2.1. En écrivant des formules développées des énols, montrer que le cétoester possède deux groupes d'atomes d'hydrogène mobiles. Expliquer brièvement pourquoi ceux portés par l'atome de carbone 2 sont plus mobiles. Par la suite, on ne considère que l'énol ayant la double liaison entre les atomes de carbone 2 et 3.

1.2.2. Représenter alors les deux stéréoisomères de configuration correspondant à l'énol ; indiquer celui qui est stabilisé par liaison hydrogène en proposant une représentation de la molécule qui met en évidence cette liaison hydrogène.

1.3. Expérimentalement, la proportion d'énol en phase gazeuse est de 42,6 % à 33 °C.

1.3.1. En utilisant les données fournies relatives aux énergies de liaison, calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à la formation de l'énol à partir du cétoester, quand les espèces sont en phase gazeuse. Citer un facteur qui n'a pas été pris en compte dans ce calcul.

1.3.2. Expliquer pourquoi le calcul de l'enthalpie standard ne permet pas de déterminer le pourcentage d'énol formé. Quelle autre grandeur faudrait-il calculer ?

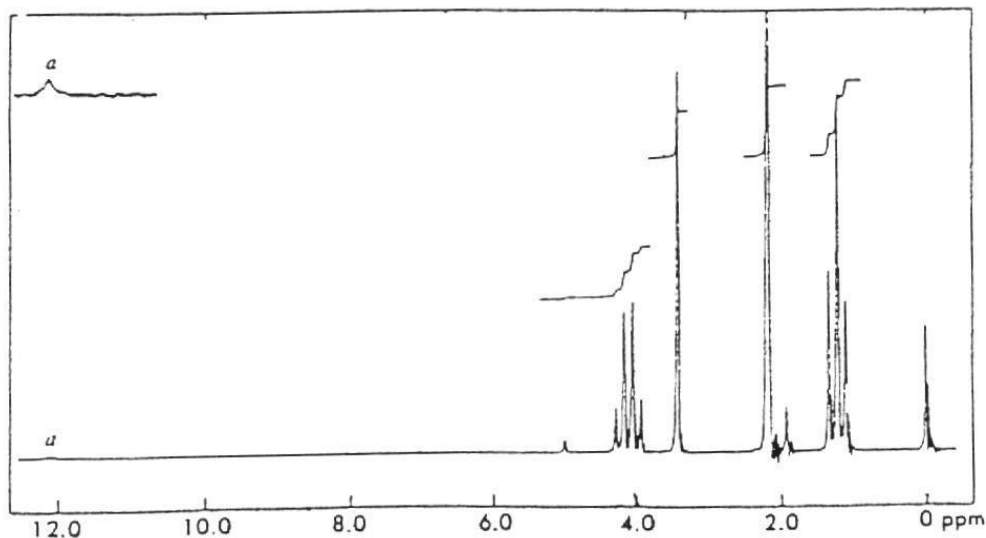
1.4. Le spectre de RMN du 3-oxobutanoate d'éthyle dans le tétrachlorométhane, à 60 MHz, est présenté sur la figure 1 ; le tétraméthylsilane est pris comme référence.

On justifiera brièvement les réponses, en utilisant les tableaux de données des déplacements chimiques fournis après le spectre, en s'appuyant éventuellement sur la multiplicité des signaux et sur les courbes d'intégration données sur le spectre.

1.4.1 A quels protons correspondent le triplet et le quadruplet ?

1.4.2. A quels protons correspondent les deux singulets ?

1.4.3. Le spectre permet-il de confirmer la présence de l'énol (en faible concentration) ? (Justifier brièvement la réponse).



L'extrait de spectre noté *a* en haut et à gauche de la figure 1 est un agrandissement du léger pic vers 12 ppm.

Données : déplacements chimiques de quelques protons dans l'échelle δ (en ppm), le tétraméthylsilane étant pris comme référence.

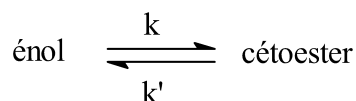
proton	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ou $\text{O}-\text{R}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{R}$
δ (en ppm)	0,9	1,15 à 1,3	2,0	2,2

proton	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$	$-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$
δ (en ppm)	3,7	2,2	2,4	3,4

proton	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	$\text{CH}_2=\text{C}<$ conjugué	$-\text{CH}=\text{C}<$ conjugué	$-\text{OH}$ (énol)
δ (en ppm)	4,1	≈ 5	≈ 6	≈ 11 à 17

2. Étude cinétique de l'équilibre

On étudie l'équilibre :



On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle dans le chloroforme dans laquelle les concentrations en énol et en cétoester valent respectivement e_0 et c_0 à l'instant $t = 0$, et e et c à l'instant t . La concentration totale est égale à a_0 .

On appelle x_0 et x la fraction molaire d'énol respectivement à l'instant initial et à l'instant t .

A l'instant initial, on introduit un catalyseur et on suit l'évolution de la fraction molaire d'énol x au cours du temps. Elle peut être déterminée par RMN ou par un dosage rédox.

Des prélèvements ont été réalisés à différents instants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (h)	0	71,8	215,8	333,3	506,0	∞
x	$x_0 = 0,366$	0,277	0,174	0,130	0,100	$x_e = 0,078$

On désigne par k' la constante de vitesse associée à la formation de l'énol et par k celle associée à la disparition de l'énol. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est 1.

2.1.1. Exprimer la vitesse d'apparition de l'énol à l'instant t en fonction de k , k' , e et c .

$$\frac{dx}{dt} = -(k + k').x + k'$$

2.1.2. Montrer que :

2.1.3. Que devient cette expression lorsque x a atteint sa valeur d'équilibre x_e ? En déduire une relation entre x_e , fraction molaire d'énol à l'équilibre, k et k' ?

2.2.1. Intégrer l'équation différentielle établie en 2.1.2. et trouver une relation entre t , k , k' , x , x_e et x_0 .

2.2.2. Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée.

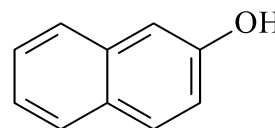
2.3. Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de k et k' .

3. Dosage de l'énol

On dose l'énol présent dans un mélange en réalisant l'expérience décrite par le protocole suivant :

a. Verser dans un erlenmeyer 10,0 mL d'une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle de concentration égale à $0,300 \text{ mol.L}^{-1}$ réalisée dans le méthanol. Ajouter alors 40,0 mL d'une solution de dibrome de concentration égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le méthanol.

b. Agiter la solution et au bout de 30 secondes, ajouter 4,0 mL d'une solution molaire de naph-2-ol dans le méthanol. Noter la disparition de la couleur de la solution.



napht-2-ol

c. Ajouter alors 6,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration égale à $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ préparée dans l'eau. Agiter durant 15 minutes pour voir le diiode apparaître. Doser alors le mélange réactionnel par une solution de thiosulfate de sodium de concentration égale à $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données :

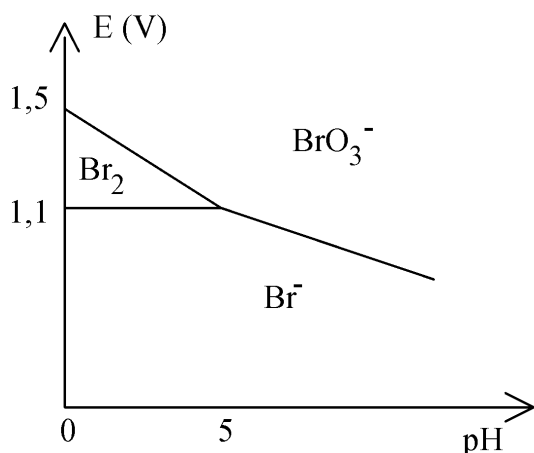
Masse molaire atomique du brome : $M(\text{Br}) = 79,9 \text{ g.mol}^{-1}$

A 298 K $\text{pK}_A(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ $\text{pK}_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Potentiels standards d'oxydoréduction à pH = 0 et 298 K : E° $\ln 10.RT/F = 0,06 \text{ V}$

Couple	I_2/I^-	Br_2/Br^-	$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^\circ \text{ (V)}$	0,62	1,10	1,50	0,08

Diagramme potentiel-pH simplifié du brome pour une concentration totale en brome égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.



Les frontières sont tracées en choisissant une équipartition de l'élément entre les deux espèces. Ce diagramme potentiel-pH simplifié du dibrome est fourni pour interpréter qualitativement certaines expériences.

- 3.1.1. La masse volumique d'une solution de dibrome pur est égale à $3,12 \text{ g.cm}^{-3}$. Quel volume devrait-on prélever pour réaliser 0,500 L d'une solution de concentration égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 3.1.2. On préfère préparer une solution de dibrome en acidifiant une solution contenant un mélange de bromure et de bromate (BrO_3^-) de potassium. Équilibrer l'équation-bilan de la réaction effectuée ; calculer sa constante d'équilibre.
- 3.1.3. La masse volumique du dibrome pur étant très élevée, il est fréquent de laisser tomber des gouttes sur la paillasse. Pour éviter l'évaporation du dibrome toxique, on dépose sur les gouttes un peu de carbonate de sodium : interpréter qualitativement ce protocole.

3.2. Étude de l'étape *a* du protocole décrit à la page précédente.

3.2.1. La première étape est une substitution d'un atome d'hydrogène en α de la fonction carbonyle (hydrogène mobile impliqué dans l'équilibre céto-énolique) par un atome de brome.

Écrire l'équation-bilan de la réaction.

3.2.2. Montrer que le dibrome est en excès par rapport au cétoester.

3.3. Étude de l'étape *b*.

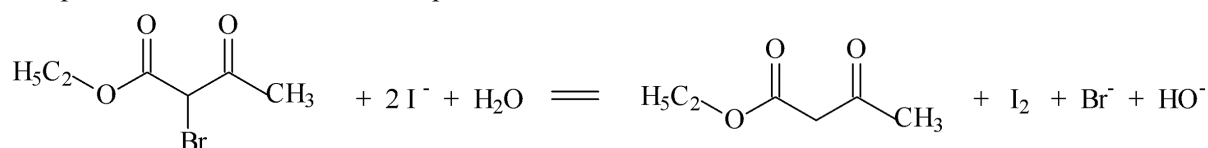
3.3.1. Quel est le but de l'étape *b* ?

3.3.2. Quel type de réaction réalise-t-on sur le napht-2-ol ? Pourquoi n'a-t-on pas besoin de catalyseur ?

3.3.3. Sachant que les réactifs réagissent mole à mole, proposer une formule semi-développée possible pour le composé obtenu.

3.4. Étude de l'étape *c*.

Il se produit une réaction totale, d'équation-bilan :



3.4.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage du diiode par le thiosulfate de sodium.

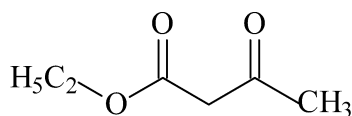
3.4.2. Sachant qu'on a versé 6,1 mL de thiosulfate de sodium à l'équivalence, en déduire le pourcentage d'énol, seule espèce ayant réagi avec le dibrome dans l'étape *a*, dans le mélange initial.

3.4.3. Quelles sont, parmi les cinq solutions utilisées, celles dont les volumes et les concentrations doivent être connus avec précision ? Justifier brièvement la réponse.

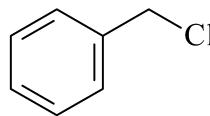
SECONDE PARTIE :

SYNTHÈSE DU CÉLESTOLIDE

Le célestolide appartient à la famille des muscs aromatiques utilisés dans la chimie des parfums. On propose sa synthèse à partir du 3-oxobutanoate d'éthyle et du chlorophénylméthane.



3-oxobutanoate d'éthyle



chlorophénylméthane

1. On dispose d'éthanal, d'éthanol et de tous les composés inorganiques du laboratoire. Dans quelles conditions peut-on effectuer l'aldolisation de l'éthanal ? Préciser la suite de réactions à réaliser pour obtenir le 3-oxobutanoate d'éthyle à partir du produit obtenu lors de l'aldolisation de l'éthanal.
2. On chauffe à reflux 100 mL de méthanol dans lequel on a dissous 0,15 mole de chlorophénylméthane, 0,15 mole de 3-oxobutanoate d'éthyle et un excès de carbonate de potassium anhydre. Soit **A** le produit organique obtenu après extraction.
 - 2.1. Le 3-oxobutanoate d'éthyle possède des atomes d'hydrogène très mobiles, portés par l'atome de carbone 2 (numérotation identique à la première partie). Écrire l'équation-bilan de la réaction acido-basique entre le cétoester et le carbonate de potassium.
 - 2.2. Quel rôle joue la base conjuguée du 3-oxobutanoate d'éthyle obtenue vis-à-vis du chlorophénylméthane ? Donner la formule semi-développée de **A**.
 - 2.3. Pourquoi utilise-t-on les réactifs organiques en proportions stoechiométriques ?
3. Le composé **A** est chauffé à 60 °C en présence d'hydroxyde de sodium. On observe un dégagement gazeux qui trouble l'eau de chaux et on obtient la 4-phénylbutan-2-one notée **B**.
Montrer qu'on peut interpréter le passage de **A** à **B** comme la succession de deux réactions ; indiquer le mécanisme de la première (on pourra représenter les molécules par des formules simplifiées). Donner la formule semi-développée de **B**.
4. On ajoute goutte à goutte un mélange de **B** à de l'acide sulfurique concentré, dans lequel on fait barboter lentement du 2-méthylpropène. Le mélange est maintenu à une température voisine de 0 °C. On forme un électrophile qui réagit sur le cycle benzénique. Soit **C** le composé obtenu dans lequel les substituants du cycle sont en position para (ou 1-4).
 - 4.1. Donner les formules semi-développées de l'électrophile et de **C**.
 - 4.2. Pourquoi réalise-t-on la réaction vers 0 °C ?
5. On synthétise l'iodure de méthylmagnésium dans le THF (ou tétrahydrofurane).
Le composé **C** est ajouté peu à peu à l'iodure de méthylmagnésium. Le mélange est maintenu à 55 °C pendant une heure puis on réalise une hydrolyse acide à l'aide de chlorure d'ammonium. Donner la formule semi-développée du composé **D** (C₁₅H₂₄O) obtenu après hydrolyse acide.
6. Soit **E** le composé bicyclique obtenu quand on ajoute de l'acide sulfurique à **D**. Donner la formule semi-développée de **E** en précisant le nom de la réaction réalisée.
7. Le célestolide est le composé obtenu après réaction entre **E** et le chlorure d'acétyl (ou d'éthanoyle), en présence de chlorure d'aluminium anhydre.
 - 7.1. Expliquer la formation de l'électrophile. Préciser en quelles proportions on doit introduire le chlorure d'aluminium anhydre.
 - 7.2. Donner la formule semi-développée du célestolide sachant que son spectre de RMN montre qu'il possède deux atomes d'hydrogène en position méta (ou 1-3) l'un par rapport à l'autre sur le cycle aromatique.

Fin de l'épreuve