

Proposition de corrigé

à l'usage exclusif des membres de l'UPA et de l'UPS

Maud SAVEYROUX (maud.saveyroux@free.fr) - BCPST2 Lycée J.-Prévert (Boulogne-B.)

Nicolas SARD (nicolas.sard@ac-grenoble.fr) - BCPST2 Lycée Champollion (Grenoble)

Synthèse du (-)-Vulcanolide

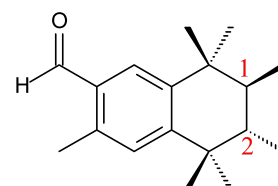
1. Lorsqu'une molécule est optiquement active, le signe (-) indique qu'elle est **lévogyre** (rotation de la direction de polarisation de la lumière vers la gauche de l'observateur placé face au faisceau, pouvoir rotatoire négatif) et le signe (+) indique qu'elle est **dextrogyre** (rotation vers la droite).

2. Le (-)-Vulcanolide est représenté ci-contre, les deux atomes de carbone asymétriques étant repérés par des chiffres.

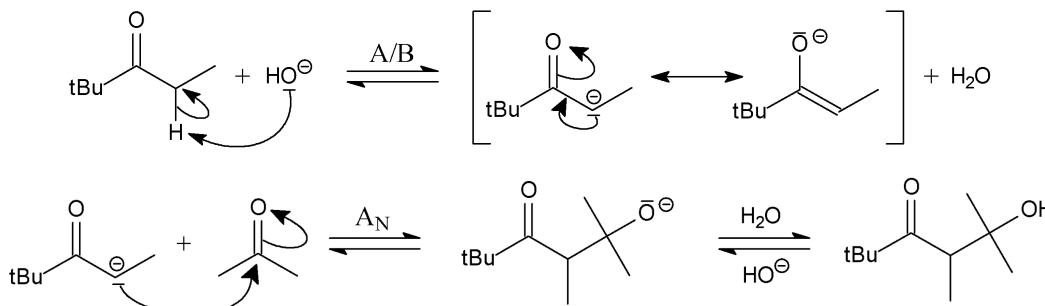
Selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog (> pour « prioritaire devant ») :

- carbone **1** : C(C,C,C) > C₂ (C,C,H) > C(H,H,H) > H et configuration **S**

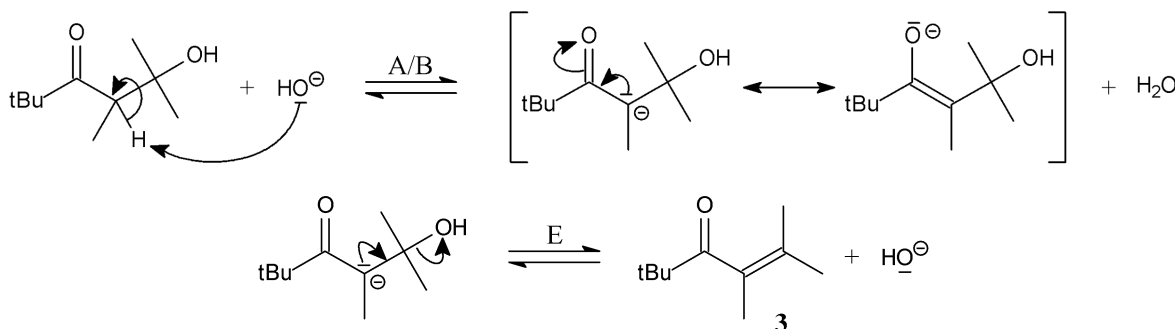
- carbone **2** : C(C,C,C) > C₁ (C,C,H) > C(H,H,H) > H et configuration **S**

**I. Synthèse d'un précurseur chiral**

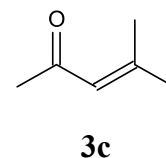
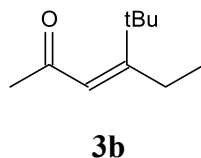
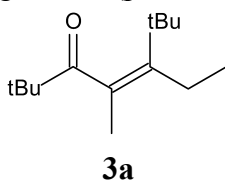
3. Il se produit d'abord une aldolisation (cétolisation) croisée par addition nucléophile de l'énolate issu de **1** sur **2** :



Toujours en milieu basique et en chauffant, il se produit ensuite une crotonisation selon un mécanisme E1_{CB} :



4. L'énolate issu de **1** peut *a priori* réagir sur **1** (produit **3a**) ou sur **2** (produit **3** ci-dessus), l'énolate issu de **2** peut réagir sur **1** (produit **3b**) ou sur **2** (produit **3c**) :



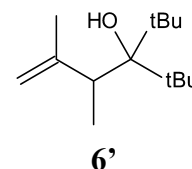
5. En raison de l'encombrement stérique important des réactifs (*voir l'introduction de la partie b !*), les produits **3a** (surtout) et **3b** sont difficiles à former et ne sont pas obtenus. **3'** est ainsi le produit **3c** ci-dessus, formé d'autant plus que **2** est en excès.

6. La description du spectre est la suivante :

δ (ppm)	intégration	multiplicité	remarque	attribution
1,05	3 H	triplet	2 voisins	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-tBu}$
1,20	9 H	singulet	9 H équivalents	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-tBu}$
2,45	2 H	quadruplet	3 voisins	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-tBu}$

7.1. Il s'agit de transformer un acide carboxylique en son chlorure d'acyle : on peut utiliser le **chlorure de thionyle** (SOCl_2 , réactif **R₁**) dans un solvant basique comme la **pyridine** (solvant **S₁**).

7.2. L'organomagnésien réalise une addition nucléophile sur le carboxyle et l'intermédiaire tétraédrique formé évolue en **6** par élimination. Cette cétone étant également électrophile, mais moins que le chlorure d'acyle, elle pourrait à son tour subir une addition nucléophile pour conduire (après hydrolyse du milieu) à l'alcool tertiaire **6'** représenté ci-contre : la basse température permet de limiter cette deuxième attaque de l'organomagnésien.

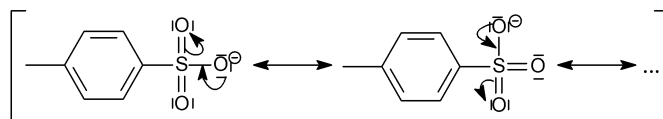


8. Le spectre de **4** présente une bande large et intense à 2967 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H de l'acide carboxylique (et à laquelle se mélangent les liaisons C-H de l'alcène). Dans le spectre de **5**, cette bande a bien disparu (on n'observe que les liaisons C-H... et sans doute tout de même un « reste » de liaison O-H dû à l'hydrolyse partielle du chlorure d'acyle à l'air ambiant).

La vibration de la liaison C=O est différente entre les deux spectres : à 1712 cm^{-1} pour l'acide et à 1806 cm^{-1} pour le chlorure d'acyle.

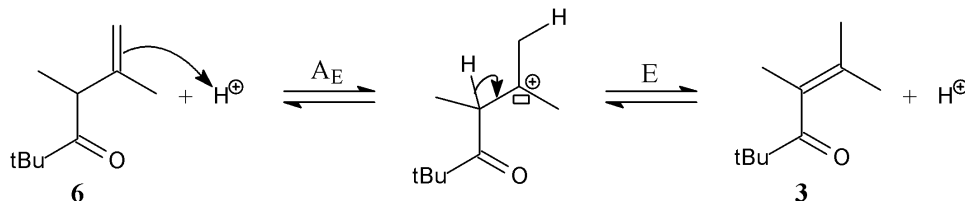
On peut également noter l'apparition, dans le spectre de **5**, d'une bande à 593 cm^{-1} due à la liaison C-Cl formée.

9.1. La base conjuguée de *p*TsOH, l'ion sulfonate, présente une délocalisation électronique comme illustré ci-contre, ce qui lui confère une certaine stabilité et augmente son domaine de prédominance : l'acide est fort en milieu aqueux.



9.2. Soluble dans le toluène, *p*TsOH est un acide organique permettant d'apporter les protons nécessaires à la transformation (ici en quantité catalytique).

10. On peut proposer la formation d'un carbocation tertiaire par captation d'un proton, un autre proton étant ensuite éliminé :



11. Compte tenu de la température assez élevée (100°C) maintenue longtemps (24h), on peut penser que la réaction est sous contrôle **thermodynamique**.

12. L'isomère **3** obtenu majoritairement est le plus stable (cohérent avec la réponse précédente !) : la liaison C=C est plus substituée et elle est conjuguée avec la liaison C=O.

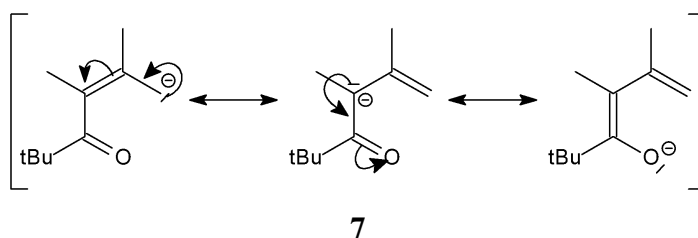
13. Le lavage à l'eau permet d'éliminer l'acide *p*TsOH de la phase organique. Les traces restantes sont éliminées grâce au lavage suivant avec la solution de NaHCO_3 (formation du sulfonate encore plus soluble dans l'eau). Le dernier lavage avec la solution saline permet d'éliminer les derniers composés inorganiques de la phase organique tout en limitant l'hydratation de cette dernière (effet de relargage).

14. Le solvant est éliminé à l'aide d'un **évaporateur rotatif**, fonctionnant selon le principe d'une distillation sous pression réduite. Le mélange est placé dans un ballon qui est mis en rotation dans un bain tiède : lorsque la pression diminue, le solvant (composé le plus volatil du mélange) s'évapore et s'échappe du ballon qui, en fin d'opération, ne contient plus que le(s) produit(s). Un réfrigérant permet de condenser les vapeurs de solvant.

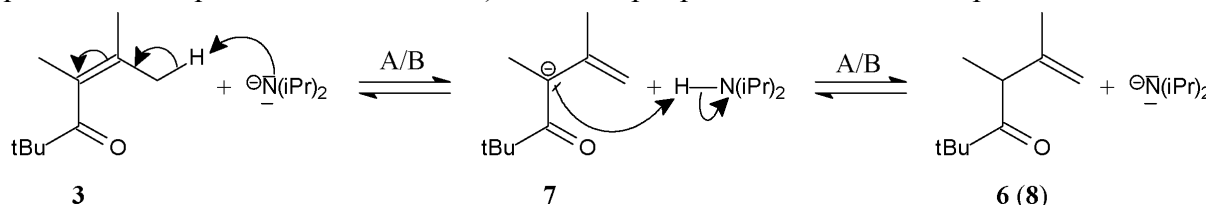
15. Isomères, réactif et produit ont la même masse molaire et le rendement se calcule facilement par le rapport de la masse de **3** pur obtenue à la masse de **6** utilisée : $\eta = 64,3 \%$

Notons que les deux premières fractions de la distillation peuvent toutefois être recyclées.

16. L'anion formé est représenté ci-contre. Les 6 électrons conjugués sont à l'origine de sa stabilité particulière.



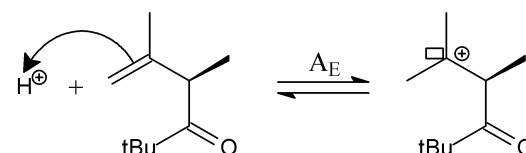
17. **8** (qui n'est autre qu'une des formes de **6**) est formé par protonation de l'anion précédent :



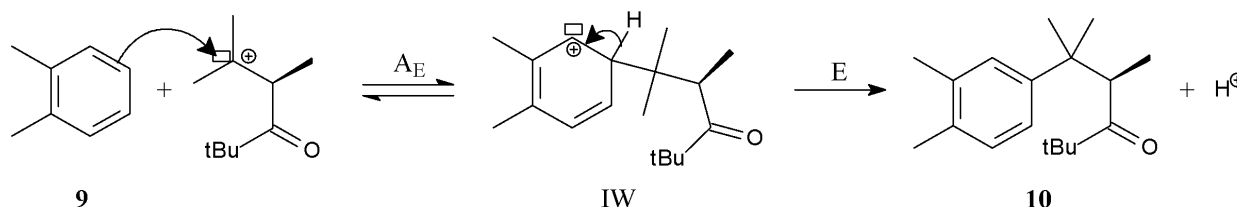
18. Le classement des substituants est $C(O,O,C) > C(C,C,C) > C(H,H,H) > H$: le carbone asymétrique de **8** est de configuration **R**.

II. Fixation du précurseur chiral sur l'osmophore

19. La double liaison capte un proton pour former un carbocation :



Ce carbocation est l'électrophile intervenant dans la substitution électrophile aromatique. Celle-ci débute par la formation de l'intermédiaire de Wheland (IW) qui évolue en **10** par perte d'un proton accompagnant le retour à l'aromaticité sur le cycle :



Les deux groupes méthyles de **9** se comportent comme des substituants à effet mésomère donneur et orientent la substitution en *ortho* et *para* (règles de Holleman). Toutefois ici, leur position confère la même réactivité aux quatre sites de substitution possibles : la régiosélectivité de cette réaction s'explique par un **effet stérique**.

20. Pour réduire la cétone en alcool, on peut utiliser le tétrahydruoborate de sodium **NaBH₄** dans un solvant protique comme l'**éthanol**.

21. *Difficile de répondre directement à cette question en n'examinant que réactifs et produits puisque **11** est un mélange de deux diastéréoisomères dont les proportions ne sont pas précisées...*

Dans le mécanisme proposé, l'intermédiaire **12** est le même quel que soit le diastéréoisomère initial : les proportions de **15** et **16** sont *a priori* indépendantes de la configuration du carbone porteur de l'hydroxyle et la réaction n'est **pas diastéréospécifique**.

Les diastéréoisomères **15** et **16** ne sont pas formés en quantités égales : la réaction est **diastéréosélective**.

*Cette réaction est probablement sélective et spécifique vis-à-vis du carbone tertiaire (un changement de configuration conduit sans doute majoritairement à l'énantiomère de **15**) mais les données ne permettent pas de l'affirmer.*

22.1. Les représentations de Newman sont les suivantes (dans la conformation la plus stable, les groupes les plus volumineux - chaîne notée R et isopropylum du carbone 1 - sont en position *anti*) :



22.2. Le carbocation **12** est secondaire alors que **13** et **14** sont tertiaires : le premier est moins stable que les seconds, ce qui explique l'évolution par transposition (migration de méthylure).

Il existe deux interactions gauches (flèches rouges) dans **13** alors qu'il en existe trois dans **14** : **13** est plus stable que **14**.

23. Le produit majoritaire est obtenu à partir du carbocation le moins stable, et de plus **13** et **14** sont supposés en équilibre à tout instant par l'intermédiaire de **12**. L'étape cinétiquement déterminante intervient après la formation de ces carbocations donc au cours de la substitution électrophile aromatique : il s'agit de la **formation des intermédiaires de Wheland** qui conduiront ensuite aux produits.

Pour ces réactions monomoléculaires, le rapport des vitesses s'écrit $\frac{v_{15}}{v_{16}} = \frac{k_{15} [\mathbf{14}]}{k_{16} [\mathbf{13}]} = \frac{d[\mathbf{15}]}{d[\mathbf{16}]}$ avec $\frac{[\mathbf{14}]}{[\mathbf{13}]}$

< 1 constant en raison du pré-équilibre rapide entre ces carbocations. Le rapport des vitesses est par suite constant et les résultats montrent que la vitesse de **14**→**15** est égale à **4,4 fois** celle de **13**→**16** (et le rapport des constantes de vitesse est plus élevé).

24. Etrange : il est demandé comment obtenir **16 - produit minoritaire - pur alors que c'est **15** qui est ensuite utilisé pour former le vulcanolide...**

Il est indiqué que le mélange obtenu est « *un solide* » (ce qui semble signifier que les composés **15** et **16** sont miscibles à l'état solide). Les propriétés physiques de ces diastéréoisomères sont différentes et on peut envisager de les séparer par **fusion / cristallisation fractionnée** (il faudrait connaître l'allure du diagramme binaire pour conclure !).

Une recristallisation paraît difficilement envisageable, sa proportion ne permettant pas de qualifier **16** d'impureté vis-à-vis de **15**. On peut tout de même espérer qu'un solvant (mais lequel ?) solubilise mieux **16** que **15**, permettant ainsi de séparer ces produits.

25. Bien que la réaction soit réalisée dans le méthanol, on répond à cette question en se plaçant en milieu aqueux...

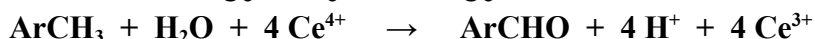
couple $\text{ArCH}_3/\text{ArCHO}$:



couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:



bilan :

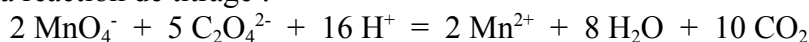


Le ferrioxalate de potassium

I. Recherche de la formule brute du ferrioxalate de potassium

26. En utilisant la neutralité du ferrioxalate de potassium, on peut écrire : $w + 3x - 2y = 0$.

27. Equation bilan de la réaction de titrage :



Calcul de la constante d'équilibre : $K = 10^{\frac{10}{0,06} \cdot (1,51 + 0,49)} = 10^{333}$ (thermodynamiquement très favorisée)

28. A l'équivalence, la solution passe de l'incolore au rose (excès de permanganate).

29. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les conditions stœchiométriques :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{5} \quad \text{soit} \quad \frac{C_0 \cdot V_0}{2} = \frac{m_0}{5M} \quad \text{d'où} \quad C_0 = \frac{2m_0}{5M \cdot V_0} = \frac{2 \times 127,2 \cdot 10^{-3}}{5 \times 18,7 \cdot 10^{-3} \cdot 134} = 0,0203 \text{ mol.L}^{-1}$$

En utilisant la formule de propagation des incertitudes, on obtient :

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_0}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{127,2}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{18,7}\right)^2} = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

donc $\Delta C_0 = 1,8 \cdot 10^{-3} \times 0,0203 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration molaire en permanganate est ainsi : $C_0 = (2,030 \cdot 10^{-2} \pm 4 \cdot 10^{-5}) \text{ mol.L}^{-1}$

30. Le permanganate va oxyder l'ion **oxalate** en dioxyde de carbone.

$$\frac{n_1}{5} = \frac{C_0 \cdot V_1}{2}$$

31.1. A l'équivalence, on obtient la relation suivante :

$$\text{Donc } n_1 = \frac{5 C_0 \cdot V_1}{2} = \frac{5 \times 0,0203 \times 25 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'oxalate dans la masse } m_1 = 207,9 \text{ mg de complexe.}$$

31.2. Avec le résultat précédent, on obtient $n_y = 6,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol d'oxalate dans 1 g de complexe.}$

32. En milieu trop acide, les atomes d'azote de la bipyridine se protonnent. Le doublet n'est alors plus disponible pour jouer son rôle de ligand.

33. Cherchons le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en l'absence de complexation :

$$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HO}^- = \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} \quad K_{\text{S1}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2}{C^{\text{O}3}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot C^{\text{O}} \cdot K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\left(\sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot K_e^2}{C^{\text{O}} \cdot K_{\text{S1}}}} \right) = -\log \left(\sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-28}}{4,87 \cdot 10^{-17}}} \right) = 8,1$$

Avec $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $\text{pH} = -\log \left(\sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot K_e^2}{C^{\text{O}} \cdot K_{\text{S1}}}} \right) = -\log \left(\sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-28}}{4,87 \cdot 10^{-17}}} \right) = 8,1$

De plus, pour que la bipyridine ne soit pas protonnée, il faut $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1 = 7$.

Le pH doit ainsi être compris **entre 7 et 8,1**.

34. Les espèces acido-basiques présentes en solution sont : ion éthanoate (base faible), ion sulfate (base faible), ion ammonium (acide faible).

$$C_{(\text{acétate})} = \frac{4 \times 2}{50} = 0,16 \text{ mol.L}^{-1} \quad C_{(\text{ammonium})} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad C_{(\text{sulfate})} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

35. L'ion sulfate est une base très faible par rapport à l'ion acétate. De plus, compte tenu de la faible concentration en ion ammonium, on peut négliger la réaction entre l'ion acétate et l'ion ammonium, par ailleurs non quantitative. On peut ainsi considérer que seul l'ion acétate va imposer le pH à la solution. On calcule ainsi le pH d'une solution de base faible en supposant que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable et que la base est faiblement protonée :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{A1}} + \text{p}K_{\text{e}} + \log \frac{C}{C^{\circ}}) = \frac{1}{2} [4,8 + 14 + \log(0,16)] = 9,0$$

Comme $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{A1}} + 1$, la base est effectivement peu protonée.

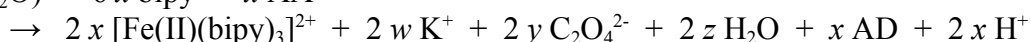
Comme $\text{pH} \geq 7,5$, l'autoprotolyse de l'eau est effectivement négligeable.

36. A ce pH, le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ se forme, il est donc nécessaire d'introduire la bipyridine avant le fer pour que celui-ci soit complexé et non précipité.

37. L'acide ascorbique permet de réduire le fer (III) en fer (II).

38. demi-équation : $\text{K}_w\text{Fe}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y.z(\text{H}_2\text{O}) + 3x \text{ bipy} + x \text{ e}^- = x [\text{Fe}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+} + w \text{ K}^+ + y \text{ C}_2\text{O}_4^{2-} + z \text{ H}_2\text{O}$

bilan : $2 \text{ K}_w\text{Fe}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_y.z(\text{H}_2\text{O}) + 6x \text{ bipy} + x \text{ AA}$



39. On déduit du bilan précédent $n(\text{Fe}(\text{II})(\text{bipy})_3 \text{ formé}) = x n(\text{ferrioxalate introduit})$.

40. On utilise la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon l C$, et on trace $A = f(C)$, en prenant les valeurs suivantes à $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$.

A	C en mol.L ⁻¹
0,22	$2,5 \cdot 10^{-5}$
0,37	$4,2 \cdot 10^{-5}$
0,45	$5,0 \cdot 10^{-5}$
0,89	$10,0 \cdot 10^{-5}$

On obtient une droite : $A = 8,914 \cdot 10^{-2} \cdot C$.

Ce qui permet d'obtenir la valeur de $C_x = 4,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

41. La quantité de matière de fer (III) de l'échantillon est : $n_x = C_x \cdot V = 4,15 \cdot 10^{-5} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Or la concentration massique est de 500 mg/L, soit 0,025 g dans la fiole de 50 mL. Soit, en tenant compte de la dilution (2 mL dans 50 mL), une masse en ferrioxalate de potassium de 1,0 mg.

La quantité de matière de fer (III) contenue dans 1 g de ferrioxalate de potassium est donc égale à $n_x = 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

42. On a la relation suivante entre les quantités de matière dans le complexe : $\frac{n_{(\text{oxalate})}}{y} = n_{(\text{ferri})}$

$$\text{or } n_{(\text{ferri})} = n_x \text{ car } x = 1, \text{ d'où } y = \frac{n_{(\text{oxalate})}}{n_x} = \frac{6,1 \cdot 10^{-3}}{2,075 \cdot 10^{-3}} = 3.$$

D'après 26., on a : $w + 3x - 2y = 0$, donc $w = 2y - 3x = 3$.

43. La masse molaire du ferrioxalate de potassium est calculée de la façon suivante :

$$n_{(\text{ferri})} = n_x = \frac{m_{(\text{ferri})}}{M_{(\text{ferri})}} \text{ donc } M_{(\text{ferri})} = \frac{m_{(\text{ferri})}}{n_x} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{2,075 \cdot 10^{-6}} = 481,8 = 481,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

II. Utilisation du ferrioxalate de potassium comme actinomètre

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt}$$

44. On suppose que la réaction est d'ordre 0 : $v = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k$

On en déduit $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0 + k t$ et, comme $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0$, $[\text{Fe}^{2+}] = k t$.

Les ions Fe^{2+} étant totalement transformés en complexe (noté C), la loi de Beer-Lambert permet d'écrire :

$$A = \varepsilon.l.[C] = \varepsilon.l.[Fe^{2+}] \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad \text{soit} \quad A = k.\varepsilon.l. \cdot \frac{V_2}{V_1} . t .$$

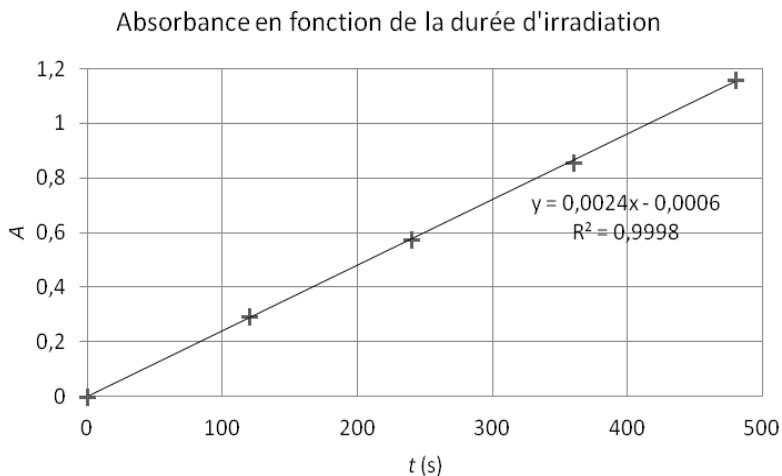
On trace alors $A = f(t)$ (ci-contre).

On obtient par régression linéaire un coefficient de corrélation de 0,9999 et une pente $a = 2,406.10^{-3} s^{-1}$. L'hypothèse d'un ordre 0 est bien vérifiée.

On détermine ainsi la constante de vitesse de

$$\text{la réaction : } k = \frac{a}{\varepsilon.l} \cdot \frac{V_1}{V_2} .$$

$$k = \frac{2,406.10^{-3}}{1,15.10^4 . 1} \cdot \frac{20}{4} = 1,046.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} .$$



45. Le volume de solution dans lequel est observée la conversion de 1,25 mol de ferrioxalate n'est pas précisé : nous supposons qu'il s'agit du volume V_2 mentionné dans le protocole.

Le résultat précédent permet d'écrire $\Delta[Fe^{2+}] = k \Delta t$ avec $\Delta[Fe^{2+}] = \frac{\Delta n}{V_2}$ où Δn est la variation de la quantité de matière de Fe^{2+} , égale à la quantité de ferrioxalate convertie, pendant la durée Δt .

La quantité de ferrioxalate convertie par unité de temps est ainsi $\frac{\Delta n}{\Delta t} = k V_2$.

La conversion de $n_{ferri} = 1,25 \text{ mol}$ de ferrioxalate nécessite donc une durée $\frac{n_{ferri}}{k V_2}$ qui correspond à l'absorption de $n_{pho} = 1 \text{ mol}$ de photons : on en déduit la quantité de photons émis par la lampe par unité de

$$\text{temps qui est alors } n_{emis} = \frac{n_{pho} k V_2}{n_{ferri}} = \frac{1 \times 1,046.10^{-6} \times 4.10^{-3}}{1,25} = 3,35.10^{-9} \text{ mol.s}^{-1} \quad \text{ce qui correspond à } 2,02.10^{15} \text{ photons.s}^{-1} .$$

46. On peut écrire $v = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = v_7$.

On applique l'AEQS aux intermédiaires réactionnels :

$$\frac{d[FeY]}{dt} \approx 0 = v_6 - v_7 \quad \text{donc } v_6 = v_7$$

$$\frac{d[FeY_2]^{2-}}{dt} \approx 0 = v_3 + v_5 - v_6 \quad \text{donc } v_3 + v_5 = v_6$$

$$\frac{d[FeY_3]^{4-}}{dt} \approx 0 = v_4 - v_5 \quad \text{donc } v_4 = v_5$$

$$\frac{d[F_x^*]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 \quad \text{donc } v_1 = v_2$$

$$\frac{d[Fe(III)(C_2O_4)_2]^-}{dt} \approx 0 = v_2 - v_3 \quad \text{donc } v_2 = v_3$$

$$\frac{d[\text{CO}_2^{\cdot-}]}{dt} \approx 0 = 2 \nu_2 - \nu_3 - \nu_4$$

$$\text{donc } \nu_3 + \nu_4 = 2 \nu_2$$

$$\text{D'où } \nu_7 = \nu_6 = \nu_3 + \nu_5 = \nu_3 + \nu_4 = 2 \nu_2 = 2 \nu_1 \text{ et ainsi } \nu = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 2 \nu_1 = 2 k_1 .$$

47. Le mécanisme proposé est bien **en accord** avec une cinétique d'ordre 0.
