

AUTOUR DE L'AMIDON

L'amidon est un polyholoside naturel constitué de deux types de chaînes polymérisées d' α -D-glucopyranoses (amylose et amylopectine). On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes : les graines des céréales et des légumineuses, les racines, les tubercules et dans certains fruits comme les bananes.

Les industries chimiques et biochimiques développent actuellement de nouveaux produits issus non du pétrole mais de matières premières d'origine végétale. L'amidon occupe dans ce cadre une place intéressante : il est facile à produire, aisé à transformer. De plus, il est une source d'accès à des molécules fonctionnelles chirales.

Une molécule pivot en synthèse organique, dérivée de l'amidon, est l'isosorbide. Elle sera l'objet de la première partie du sujet.

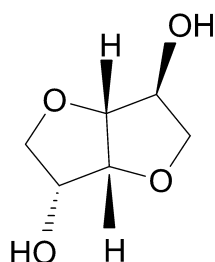
Dans la suite, l'utilisation de l'amidon pour mettre en évidence la présence du diiode en solution sera étudiée.

Enfin, la thermodynamique de la synthèse de l'urée et le diagramme de cristallisation du système eau-urée seront analysés.

Les données et les annexes sont rassemblées en fin d'énoncé.

1. ISOSORBIDE : STRUCTURE, SYNTHÈSE ET UTILISATION

L'amidon est converti par hydrolyse en D-glucose, puis par hydrogénation en sorbitol. La déshydratation du sorbitol fournit un intéressant intermédiaire de synthèse, l'isosorbide, représenté ci-après.



1.1. La molécule d'isosorbide

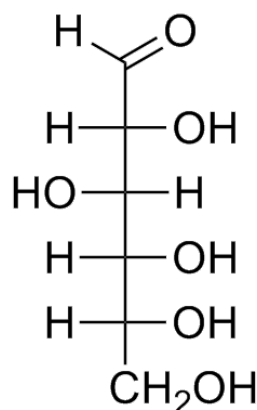
1.1.1. Chacun des cycles à 5 atomes de la molécule d'isosorbide est presque plan. Indiquer si les deux cycles sont coplanaires.

1.1.2. Donner, en justifiant, la configuration absolue de chacun des deux atomes de carbone porteurs d'un groupe hydroxyle (OH) de la molécule d'isosorbide.

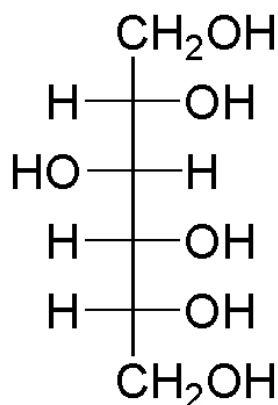
1.1.3. Indiquer si la molécule d'isosorbide est chirale, justifier.

1.2. Obtention de l'isosorbide à partir du D-glucose

Le D-glucose et le sorbitol ont les structures ci-dessous :



D-glucose



sorbitol

1.2.1. Indiquer une méthode chimique pour passer du D-glucose au sorbitol dont le mécanisme réactionnel mis en jeu, est du même type que celui qui a lieu entre un organomagnésien et un aldéhyde. Préciser le réactif utilisé et le type de mécanisme réactionnel.

1.2.2. Industriellement, la transformation est réalisée par une hydrogénation catalytique. Proposer un catalyseur usuel utilisé pour l'hydrogénation d'un alcène ou d'un dérivé carbonyle.

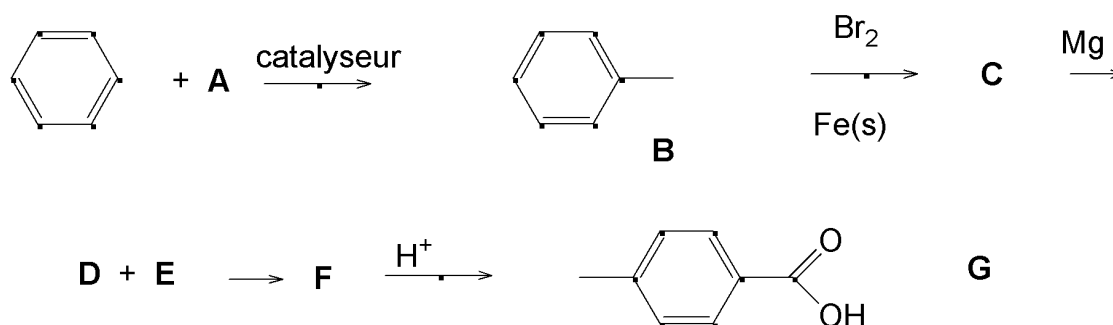
1.3. Estérification de l'isosorbide

On s'intéresse à l'obtention d'un mono ou d'un diester formés entre l'isosorbide et l'acide 4-méthylbenzoïque ou un de ses dérivés. WALTER S. TRAHANOVSKY and YU WANG ont proposé des synthèses permettant d'orienter la réaction préférentiellement vers une mono ou vers une di-estérification (Fuel Chemistry Division Preprints 2002, 47(1), 368). En outre, comme l'isosorbide présente deux groupes hydroxyle non équivalents du point de vue de leur position par rapport aux cycles (l'un est dit endo, l'autre exo), il convient, lors de la préparation d'un monoester, de savoir lequel est obtenu préférentiellement.

Les termes endo et exo se réfèrent à l'orientation des substituants par rapport aux cycles, leurs significations précises ne sont absolument pas nécessaires à la résolution de cette partie.

1.3.1. Synthèse de l'acide 4-méthylbenzoïque et du chlorure de 4-méthylbenzoyle

Le schéma réactionnel mis en œuvre est le suivant :



1.3.1.1. Proposer un réactif **A** à faire réagir sur le benzène pour obtenir le toluène **B**. Donner un catalyseur possible. Écrire le mécanisme réactionnel.

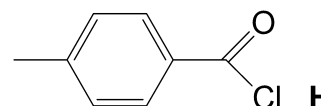
1.3.1.2. On fait agir du dibrome sur **B**, en présence de poudre de fer. On obtient **C**. Donner la formule topologique de **C**. Justifier précisément la régiosélectivité de la réaction.

1.3.1.3. Représenter et annoter le montage à réaliser au laboratoire pour synthétiser l'organomagnésien **D** à partir de **C**. Indiquer le solvant à utiliser et justifier ce choix. Préciser les conditions opératoires à mettre en œuvre, les justifier en écrivant les équations des réactions parasites.

1.3.1.4. Indiquer le réactif minéral **E** à faire réagir avec le composé **D**, pour obtenir, après hydrolyse, l'acide 4-méthylbenzoïque **G**. Donner le mécanisme réactionnel du passage de **D** à **G**.

1.3.1.5. Lors de la synthèse de **C**, on obtient aussi, en quantité très importante, un isomère de **C**. Pour diminuer les pertes, on envisage de partir de l'acide benzoïque et de le faire réagir sur **A** en présence d'un catalyseur adapté. Indiquer si cette option conduit à **G**, justifier succinctement.

1.3.1.6. Donner un réactif permettant de transformer **G** en chlorure de benzoyle **H** représenté ci-contre et écrire l'équation de la réaction correspondante.



1.3.2. Action du chlorure de 4-méthylbenzoyle

Le protocole opératoire utilisé est le suivant :

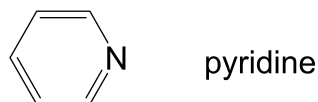
- Dans un ballon de 50 mL, on introduit 0,30 g (2,0mmol) d'isosorbide et 0,5 g de pyridine.
- On chauffe à 90°C, sous agitation, pendant 20min, puis on ajoute 0,67 g (4,0mmol) de chlorure de 4-méthylbenzoyle **H**. On laisse la réaction se dérouler pendant 20heures.
- Le milieu réactionnel est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹ jusqu'à pH = 1.
- Le mélange acidifié est alors extrait par 3 fois 5 mL d'éthanoate d'éthyle.
- Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de magnésium anhydre.
- Après filtration, le solvant est chassé sous pression réduite.
- On obtient alors m = 657mg d'un solide blanc.

- Les cristaux sont recristallisés dans le toluène. On obtient une masse $m_I = 126\text{mg}$ de cristaux **I**, dont la température de fusion est $T_{\text{fusI}} = 145 - 152^\circ\text{C}$.
- On chasse, sous pression réduite, le toluène du filtrat. Les cristaux obtenus sont alors dissous dans l'éthoxyéthane. Après refroidissement dans la glace, on recueille une masse $m_J = 300\text{mg}$ de cristaux **J**, de température de fusion $T_{\text{fusJ}} = 102 - 102,5^\circ\text{C}$.

1.3.2.1. Écrire, en respectant la stéréochimie, la structure du diester et celles des deux monoesters que l'on peut obtenir au cours de cette synthèse.

1.3.2.2. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction d'obtention d'un monoester (on pourra utiliser des formules génériques du type R-OH).

Préciser le rôle de la pyridine dont on rappelle la formule ci-contre.



1.3.2.3. Indiquer ce qui se passe lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique.

1.3.2.4. Donner la composition des phases en présence lors de l'extraction par l'éthanoate d'éthyle. Justifier brièvement.

1.3.2.5. Expliquer le rôle du traitement des phases organiques par le sulfate de magnésium anhydre.

1.3.2.6. Nommer l'appareil utilisé au laboratoire pour chasser le solvant sous pression réduite. Donner l'intérêt de travailler sous pression réduite.

1.3.2.7. De manière générale, donner le rôle d'une recristallisation. Préciser les modalités du choix du solvant de recristallisation.

1.3.2.8. Dans le cas de la synthèse étudiée, le solide brut issu de la synthèse est un mélange de deux composés : **I** est le monoester dit endo et **J** est le diester.

Au vu des résultats de la synthèse et des deux étapes de recristallisation, préciser, dans la mesure du possible, si **I** et **J** sont solubles, peu solubles ou très peu solubles dans les solvants suivants :

- éthanoate d'éthyle ;
- toluène ;
- éthoxyéthane ;

et ceci, à 110°C (température d'ébullition du toluène), à 35°C (température d'ébullition de l'éthoxyéthane) et à 0°C .

On précise que les enthalpies standard des réactions de dissolution des différents cristaux sont positives.

La température d'ébullition de l'éthanoate d'éthyle est de $77,1^\circ\text{C}$.

Présenter les résultats dans un tableau et justifier brièvement en s'appuyant sur les résultats expérimentaux.

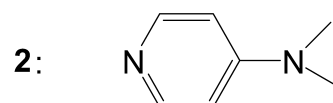
1.3.2.9. Interpréter la différence entre les températures de fusion du monoester **I** ($T_{\text{fusI}} = 145 - 152^\circ\text{C}$) et du diester **J** ($T_{\text{fusJ}} = 102 - 102,5^\circ\text{C}$).

1.3.3. Action de l'acide 4-méthylbenzoïque en présence de dicyclohexylcarbodiimide et de 4-diméthylaminopyridine

1.3.3.1. Donner les conditions usuelles de la réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool (primaire ou secondaire). Donner le mécanisme. Donner les inconvénients de cette réaction quant à l'efficacité de la synthèse.

1.3.3.2. La réaction entre l'isosorbide et l'acide 4-méthylbenzoïque est réalisée dans le dichlorométhane, en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC, noté **1**) et de 4-diméthylaminopyridine (DMAP, noté **2**). DCC et DMAP activent la fonction acide carboxylique. Dans ces conditions, seul le monoester exo **K** est obtenu après 5 heures de réaction.

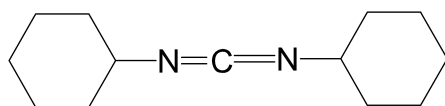
1.3.3.2.1. La 4-diméthylaminopyridine **2** est représentée ci-contre :



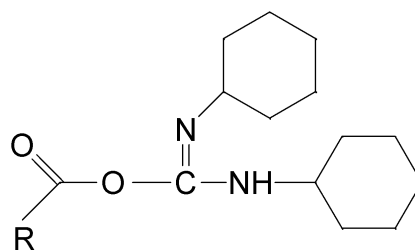
L'effet catalytique de **2** est lié au caractère nucléophile et basique de l'atome d'azote intracyclique, ce caractère est augmenté par la présence du groupe diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Écrire une forme mésomère montrant l'augmentation du caractère nucléophile de l'atome d'azote intracyclique de **2**.

1.3.3.2.2. Le dicyclohexylcarbodiimide **1** représenté ci-après permet la transformation d'un acide carboxylique (R-COOH) en une espèce plus réactive **3**.



1



2

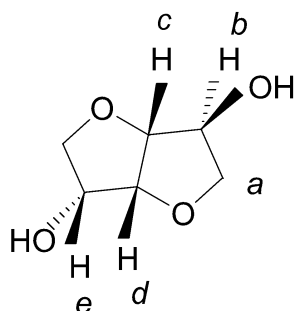
Proposer une explication au fait que, dans ces conditions, seul le groupe hydroxyle exo, que l'on identifiera sur une représentation spatiale de l'isosorbide, réagit. Représenter le monoester exo **K**.

1.3.4. RMN du ^1H des esters de l'isosorbide et de l'acide 4-méthylbenzoïque

Les déplacements chimiques des protons des deux monoesters et du diester de l'isosorbide sont les suivants :

proton	monoester exo K	monoester endo I	diester J
Ha exo	4,171	4,016	4,116
Ha endo	4,130	3,982	4,106
Hb	5,465	4,375	5,474
Hc	4,633	4,454	4,667
Hd	4,722	4,983	5,054
He	4,354	5,395	5,412
Hf exo	3,938	3,946	4,038
Hf endo	3,618	3,921	4,022
Haromatique	7,58	7,6	7,61
H _{CH3}	2,417	2,417	2,410
H _{CH3}			2,421

Les protons sont repérés sur la molécule d'isosorbide :



Les signaux correspondant à la résonance du proton du groupe hydroxyle de chaque monoester ne sont pas indiqués.

La valeur donnée pour les H portés par le groupe phényle correspond au centre des différents signaux.

Pour le diester, les deux groupes méthyle n'ont pas le même déplacement chimique.

1.3.4.1. Expliquer pourquoi les 2 protons a (l'un est dit endo, l'autre exo) n'ont pas le même déplacement chimique.

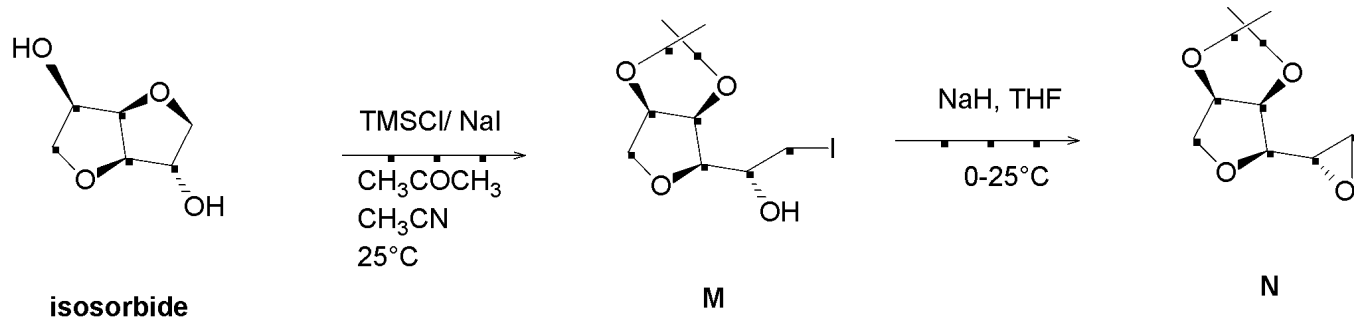
1.3.4.2. Donner la multiplicité du signal correspondant à la résonance d'un des protons a. Justifier brièvement.

1.3.4.3. Sur un spectre de RMN du ^1H d'un mélange des monoesters **I** et **K**, expliquer comment on peut obtenir la proportion des deux esters.

1.3.4.4. Retrouver, grâce aux données RMN, le monoester endo **I**, le représenter.

1.4. Obtention de dérivés du tétrahydrofurane optiquement purs

L'isosorbide est également une voie d'accès à des dérivés du tétrahydrofurane optiquement purs. On discute ici quelques aspects de la synthèse suivante :



TMSCl est le chlorotriméthylsilane.

1.4.1. Lors de la première étape, un diol, l'isosorbide, est transformé en cétal. Les conditions requises sont

particulières car l'isosorbide présente aussi des fonctions étheroxydes.

Dans le cas de diols vicinaux ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ par exemple), donner les conditions opératoires à mettre en oeuvre, pour former le cétal issu de la propanone. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction entre la propanone et l'éthane-1,2-diol.

1.4.2. Lors de la deuxième étape, de l'hydruide de sodium est ajouté, le solvant est le tétrahydrofurane. Préciser le gaz qui se dégage au cours de la réaction. Proposer un mécanisme réactionnel.

Le dérivé N ainsi obtenu est un intermédiaire synthétique permettant d'engendrer d'autres composés chiraux.

2. IODOMÉTRIE

En solution aqueuse acide ou neutre, la molécule de diiode forme avec les macromolécules d'amidon un complexe bleu foncé : les molécules de I_2 sont piégées à l'intérieur de l'hélice formée par les chaînes d'amylose et d'amylopectine. De très faibles quantités de diiode peuvent être mises en évidence.

En milieu basique, la couleur bleue disparaît.

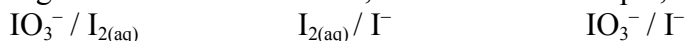
On peut donc utiliser l'amidon, en milieu acide ou neutre, pour repérer l'équivalence du dosage du diiode.

2.1. Diagramme potentiel-pH de l'iode

On cherche à tracer le diagramme potentiel-pH de l'iode pour une concentration de tracé, concentration totale atomique en élément iode $C = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Sur la frontière entre deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques sont égales.

Sur le diagramme donné en annexe, à rendre avec la copie, les droites frontières pour les couples



sont tracées.

Dans cette partie, on néglige les ions triiodure I_3^- .

2.1.1. Retrouver par le calcul l'équation de la droite frontière pour le couple $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-$. Identifier cette droite sur le diagramme.

2.1.2. Retrouver les coefficients directeurs des droites frontières pour le couple $\text{IO}_3^- / \text{I}_{2(\text{aq})}$ d'une part, pour le couple $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ d'autre part. Identifier les droites correspondantes du diagramme.

2.1.3. Indiquer laquelle des espèces peut subir une dismutation. Écrire l'équation de cette réaction de dismutation en milieu acide d'une part, en milieu basique d'autre part. Calculer, dans chaque cas, la constante de réaction. Conclure.

2.1.4. En justifiant brièvement, terminer le diagramme potentiel-pH de l'iode : tracer en trait plein les frontières utiles, préciser les domaines de prédominance des différentes espèces.

2.1.5. Indiquer les espèces stables en solution aqueuse, justifier.

2.2. Détermination du degré d'insaturation d'une huile végétale

Une alternative aux phtalates utilisés comme plastifiants dans l'industrie des polymères organiques est de les remplacer par des diesters formés entre l'isosorbide et des acides gras. Les acides gras sont obtenus par saponification des huiles végétales. Ce sont des acides carboxyliques à longue chaîne hydrocarbonée pouvant présenter des doubles liaisons C=C. Ces insaturations sont sensibles à l'oxydation et il importe de connaître le nombre d'insaturations de l'huile qui fournira les acides gras.

Pour qualifier le nombre d'insaturations d'une masse d'huile, on détermine une grandeur appelée « indice d'iode ».

2.2.1. Le dosage repose sur la réaction du chlorure d'iode ICl sur les doubles liaisons C=C. Cette réaction est identique à celle qu'il y aurait entre le dibrome et un alcène. On commence par l'étudier sur un alcène simple, le (2Z)-but-2-ène, on obtient le 2-chloro-3-iodobutane.

Le chlore est plus électronégatif que l'iode. Proposer alors un mécanisme réactionnel pour l'action de I-Cl sur le (2Z)-but-2-ène. Bien mettre en évidence la stéréochimie. Représenter tous les stéréoisomères obtenus.

2.2.2. Pour le dosage, on dispose d'une solution de chlorure d'iode dans l'acide éthanoïque glacial, appelée « réactif de WIJS » ; sa concentration en ICl, voisine de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, n'est pas connue de façon précise.

On réalise la manipulation suivante :

- Dans un erlenmeyer sec, on introduit une masse d'huile $m_h = 0,127 \text{ g}$, puis 25 mL de cyclohexane et un volume $V_j = 10,0 \text{ mL}$ de réactif de WIJS. On obtient ainsi l'échantillon **A**.
- On prépare un échantillon témoin (échantillon **B**) en introduisant, dans un autre erlenmeyer sec, 25 mL de cyclohexane et 10,0 mL de réactif de WIJS.
- On place les deux échantillons à l'obscurité. Au bout de 40 minutes, on ajoute dans chaque erlenmeyer 15 mL d'une solution d'iodure de potassium. L'iodure de potassium est en excès par rapport à la quantité résiduelle de ICl.
- Cinq minutes plus tard, on titre le contenu de chacun des erlenmeyers avec une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_s = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quand la solution devient jaune paille, on ajoute quelques millilitres d'une solution d'empois d'amidon.

Résultat du dosage des échantillons **A** et **B** : la disparition de la couleur bleue est observée pour les volumes de titrant ajoutés donnés dans le tableau ci-dessous.

Échantillon	Volume uivalent
A	$V_{EA} = 11,6 \text{ mL}$
B	$V_{EB} = 20,4 \text{ mL}$

2.2.2.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre I^- en excès et ICl pour donner I_3^- et Cl^- . Indiquer si la réaction est quantitative, justifier brièvement, aucun calcul n'est demandé.

2.2.2.2. Indiquer les instruments de verrerie utilisés pour le prélèvement de la solution de réactif de WIJS d'une part, d'iodure de potassium d'autre part, justifier brièvement.

2.2.2.3. Indiquer à quoi sert l'attente de 5min avant le dosage.

2.2.2.4. Proposer une explication à la nécessité de se placer en milieu acide pour le dosage de $\text{I}_2(\text{aq})$ ou de I_3^- .

2.2.2.5. Écrire l'équation de la réaction du dosage de I_3^- et justifier brièvement son utilisation pour le dosage.

2.2.2.6. Donner l'expression littérale de la quantité de matière de chlorure d'iode introduite initialement dans l'échantillon **B**, puis la calculer.

2.2.2.7. Déterminer alors la quantité de matière de chlorure d'iode fixée sur les doubles liaisons C=C des molécules de l'huile.

2.2.2.8. Exprimer la masse de diiode qui se serait fixée sur les doubles liaisons C=C de l'huile si on avait fait réagir I_2 et non ICl. L'application numérique n'est pas demandée.

2.2.2.9. On appelle indice d'iode d'une substance la masse de diiode (exprimée en g) que fixerait une masse $m = 100 \text{ g}$ de l'échantillon analysé.

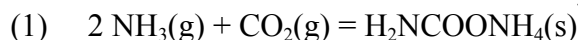
Déterminer la valeur numérique de l'indice d'iode de l'huile analysée.

3. L'URÉE

En iodométrie, pour le repérage de l'équivalence, on peut ajouter un peu de thiodène à la place des quelques millilitres d'empois d'amidon. Le thiodène est un solide constitué d'amidon et d'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$). On s'intéresse maintenant aux aspects thermodynamiques de la synthèse de l'urée et au diagramme d'équilibre liquide-solide du système binaire eau-urée.

3.1. Thermodynamique de la première étape de la synthèse de l'urée

La réaction est réalisée en réacteur fermé, sous forte pression (140 - 160 bar) et à température élevée (160 - 180°C), on obtient du carbamate d'ammonium solide. La réaction en jeu est la suivante :



On considère que la pression de vapeur du carbamate d'ammonium est négligeable.

3.1.1. Calculer la variance de l'équilibre physicochimique entre $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{s})$. Commenter.

3.1.2. Étudier l'influence d'une augmentation de pression, à température constante, sur l'équilibre. Justifier le choix de la pression choisie pour la synthèse.

3.1.3. Dans un réacteur fermé initialement vide, de volume constant $V = 8,0 \text{ L}$, on introduit un mélange stœchiométrique d'ammoniac et de dioxyde de carbone gazeux : $n_1 = 2,0 \text{ mol}$ de $\text{NH}_3(\text{g})$ et $n_2 = 1,0 \text{ mol}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$. L'enceinte est maintenue à une température $T = 400 \text{ K}$ pour laquelle la constante de la réaction (1) est $K^\circ = 1,6 \cdot 10^{-2}$. Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles en NH_3 et en CO_2 et les quantités de matière de tous les constituants présents. Calculer l'affinité chimique à l'état final.

3.1.4. À partir de l'état d'équilibre précédent, à la température constante $T = 400 \text{ K}$, on augmente lentement le volume de l'enceinte, jusqu'à $V_F = 80,0 \text{ L}$. Indiquer comment évoluent la pression totale dans l'enceinte et l'affinité chimique de (1). Aucun calcul numérique n'est attendu dans cette question.

3.2. Équilibre liquide-solide du binaire eau-urée

On donne, en annexe, le diagramme de cristallisation du binaire eau-urée, sous la pression atmosphérique.

3.2.1. Indiquer si l'urée et l'eau sont totalement miscibles ou non miscibles à l'état solide.

3.2.2. Nommer les courbes 1 et 2 séparant les différents domaines.

3.2.3. Indiquer à quelles compositions correspondent les domaines I à IV.

3.2.4. Comment se nomme le point A commun des deux courbes ? Préciser à quel système il correspond.

3.2.5. Un système est constitué d'une masse $m_1 = 70,0 \text{ g}$ d'urée et d'une masse $m_2 = 30,0 \text{ g}$ d'eau. Il est porté à 90°C. On le refroidit régulièrement, sous la pression atmosphérique, jusqu'à une température de -30°C.

3.2.5.1. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique donnant l'évolution de la température du système en fonction du temps. Préciser les phénomènes se produisant aux différents points particuliers de la courbe. Calculer la variance du système pour les domaines où plusieurs phases coexistent.

3.2.5.2. Rechercher la composition et calculer les masses de chaque phase pour une température de 0°C. Donner la masse d'urée et la masse d'eau de la phase liquide.

3.2.6. Une masse $m_3 = 10,0 \text{ g}$ d'urée solide pure est portée à -5°C. À pression et température constantes, on apporte petit à petit une masse $m_4 = 90,0 \text{ g}$ d'eau au système. Selon la fraction massique globale en urée du système, indiquer la nature des phases en présence et la fraction massique en urée de l'éventuelle phase liquide.

Données

Masse molaire atomique de l'iode : $M_I = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

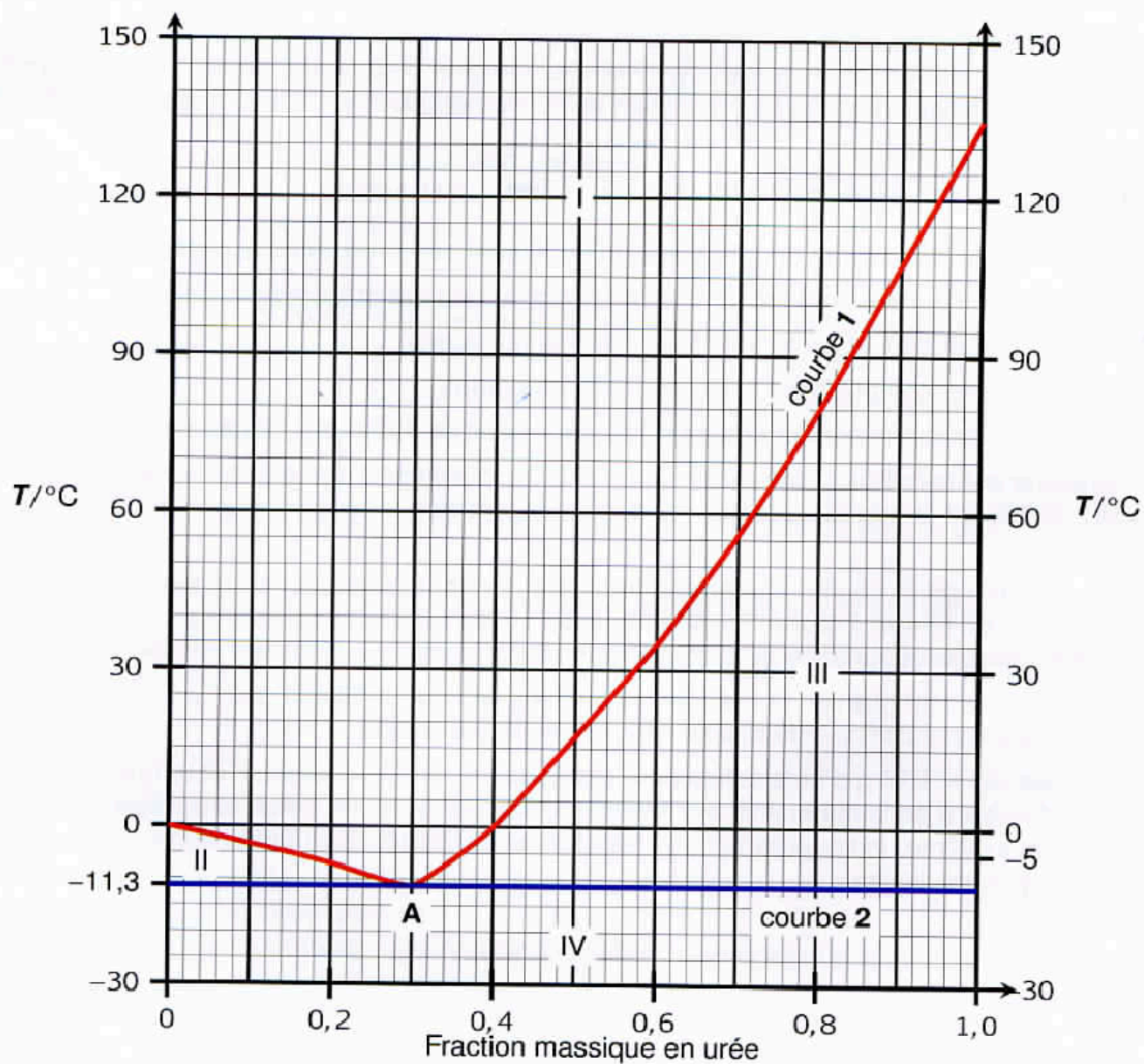
Potentils standard à 298 K et pH = 0

Couples	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	H^+ / H_2	$\text{I}_2\text{aq} / \text{I}^-$	$\text{IO}_3^- / \text{I}_2\text{aq}$	$\text{I}_3^- / \text{I}^-$	$\text{ICl}_{(\text{aq})} / \text{I}_3^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° à pH=0 en V	1,23	0,00	0,62	1,18	0,54	1,20	0,08

Constante de l'équilibre $I_2(aq) + I^-(aq) = I_3^-(aq) : K_1^\circ = 4,65 \cdot 10^2$

Annexe

Diagramme de cristallisation du système binaire eau-urée



ANNEXE à rendre

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

Numéro de table (lettre et chiffre uniquement) :

Diagramme potentiel-pH de l'iode

