

PC* 2024 / 2025

Bellevue

DS de Chimie 5 - 14 mars
Sujet 1

- Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être **justifiée**; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .
- Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . *
- L'utilisation de la calculatrice est autorisée .
- Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, résultats encadrés ,rappel des numéros de questions , espace d'au moins 2 lignes entre chaque réponse ou trait sur toute largeur pour séparer deux réponse .
- ☞ **Le non respect de ces consignes de présentation entrainera l'absence de correction et d'évaluation de la copie .**

Première partie : Synthèse totale d'aldéhydes podophylliques

Dans cette partie, des représentations réduites des molécules pourront être introduites pour les mécanismes si elles sont explicitement définies dans la copie ou dans l'énoncé.

La podophyllotoxine est un composé naturel de la famille des cyclolignans. On le trouve dans la résine de Podophyllum, présente chez une famille de plantes répandues en particulier en Asie (plus spécifiquement en Afghanistan et en Chine). De nombreux dérivés ont été synthétisés et ont montré des propriétés cytotoxiques, antivirales, insecticides...

Parmi ces composés, on s'intéresse plus particulièrement dans ce problème à la synthèse de deux aldéhydes podophylliques connus pour leurs propriétés anti-tumorales.

Cette partie est organisée **en trois sous-parties indépendantes**, chacune s'intéressant à l'une des étapes de la synthèse représentée sur la figure 5. La sous-partie 1 concerne la synthèse du composé cible **C** à partir du précurseur **1**. La sous-partie 2 détaille la formation d'un second composé cible **A** à partir du produit précédemment formé. Enfin, la sous-partie 3 précise l'élaboration du précurseur **1** à partir d'une molécule plus simple (**13**).

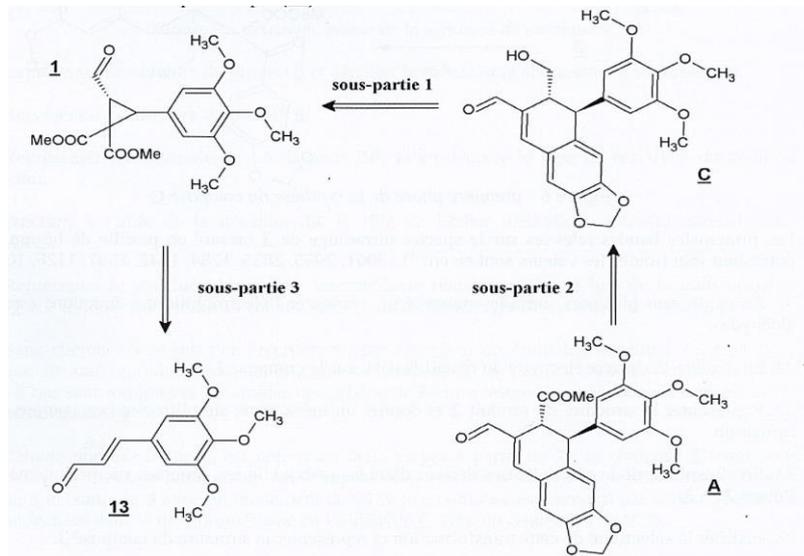


Figure 5 : organisation de la synthèse étudiée dans cette partie

1. Synthèse de l'aldéhyde podophyllique **C**

La synthèse démarre à partir du précurseur **1** dont la préparation sera étudiée dans la sous-partie 3.

Ce composé **1** est mis en contact avec du tétrahydroborate de sodium dans un mélange de tétrahydrofurane (THF) et de méthanol (MeOH). Après hydrolyse du milieu par une solution de chlorure d'ammonium, un composé **2** non purifié est obtenu, puis dissous dans du trichlorométhane contenant de l'acide paratoluènesulfonique (APTS), aboutissant à la formation d'un composé **3** (avec un rendement de 86 % à partir de **1**). Ce composé **3** contient un cycle de plus que le composé **2**.

Une transformation en une étape permet alors d'obtenir le produit **4** avec un rendement de 93 %.

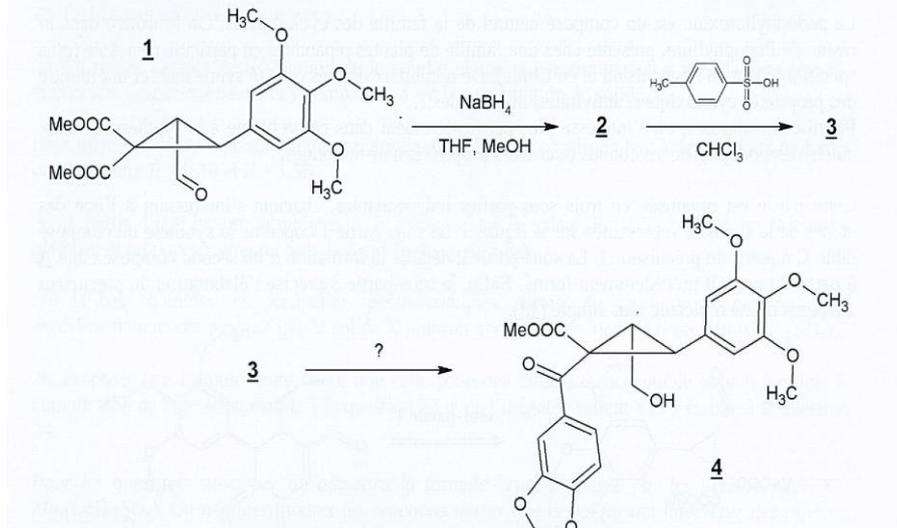


Figure 6 : première phase de la synthèse du composé C

Les principales bandes relevées sur le spectre infrarouge de **3** mesuré en pastille de bromure de potassium sont (toutes les valeurs sont en cm^{-1}) : 3001, 2955, 2835, 1784, 1742, 1591, 1126, 1069.

Q1. En explicitant plusieurs formules mésomères, comparer l'électrophilie des fonctions esters et aldéhydes.

Q2. En déduire la chimiosélectivité du réactif NaBH_4 sur le composé **1**.

Q3. Représenter la structure du produit **2** et donner un mécanisme simplifié rendant compte de sa formation.

Q4. En s'inspirant de la réactivité des dérivés d'acides carboxyliques, proposer un mécanisme pour l'étape 2 → 3.

Q5. Justifier la sélectivité de cette transformation et représenter la structure du composé 3.

Q6. Proposer un réactif permettant de transformer en une étape le composé 3 en 4 et justifier la chimiosélectivité inattendue de l'étape 3 → 4.

Le produit 4 est alors soumis à l'action du chlorure de benzoyle (BzCl) en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane. Le composé 5 est obtenu avec un rendement de 95 %, puis réagit avec du tétrahydroborate de sodium dans un mélange de tétrahydrofurane et de méthanol pour donner le produit 6 avec un rendement de 70 %. Une étape supplémentaire avec le diéthylétherate de trifluorure de bore dans le 1,2-dichloroéthane aboutit au produit 7 avec un rendement de 70 %.

Dans la suite, le diéthylétherate de trifluorure de bore est noté $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ce qui signifie qu'on l'introduit sous la forme d'un *adduit*, c'est-à-dire une espèce macromoléculaire formée de deux molécules en interaction non covalente. Pour l'étude de la réactivité, ce composé peut être modélisé par l'espèce BF_3 .

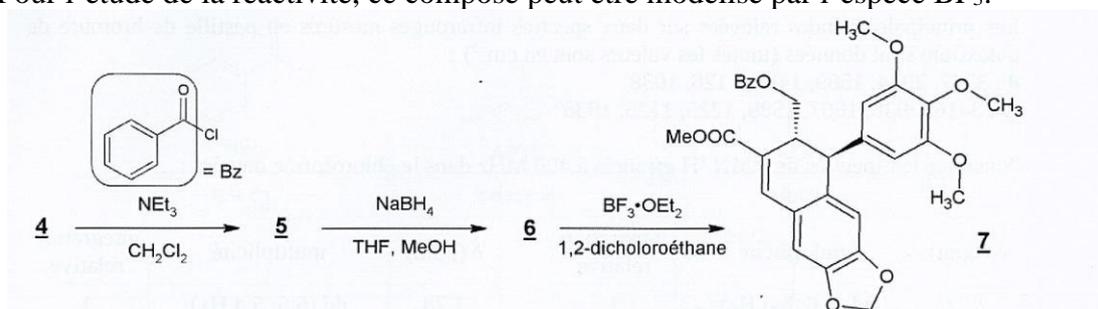


Figure 7 : deuxième phase de la synthèse du composé C

Q7. Représenter la structure du produit 5 et détailler le mécanisme aboutissant à sa formation.

Q8. Représenter la structure du produit 6.

Q9. Représenter une formule de Lewis pour BF_3 et en déduire le type de réactivité du composé introduit.

Q10. Préciser, à l'aide de la question 39, le rôle de l'éther diéthylique introduit dans l'adduit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Q11. Représenter la structure du premier intermédiaire réactionnel formé lors de la transformation 6 → 7 et expliquer précisément l'intérêt, sur le plan de la stratégie de synthèse, de l'étape 4 → 5.

Q12. Sans chercher à le justifier précisément, par comparaison entre les structures de 6 et de 7, repérer, sur une reproduction de la structure du composé 6 les liaisons carbone-carbone présentes dans 6 qui sont rompues et les atomes de carbone de 6 entre lesquels une liaison est formée lors de la transformation 6 → 7.

L'aldéhyde podophyllique C est obtenu en deux étapes à partir de 7 : le composé 7 réagit avec l'hydruure de diisobutylaluminium, un composé donneur d'hydruure, dans le dichlorométhane en donnant le composé 8 avec un rendement de 96 % ; ce composé est converti par action de dioxyde de manganèse dans le dichlorométhane en l'aldéhyde C avec un rendement de 97 %.

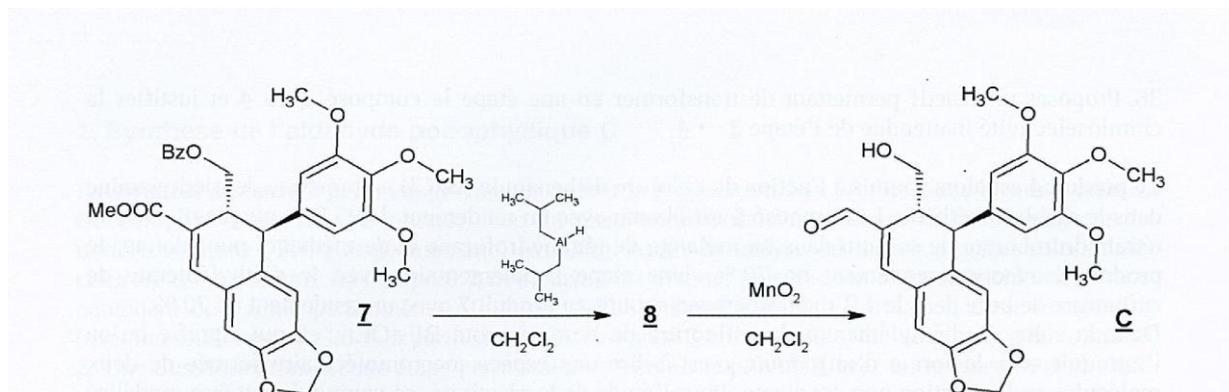


Figure 8 : dernière phase de la synthèse du composé C

Les principales bandes relevées sur deux spectres infrarouges mesurés en pastille de bromure de potassium sont données (toutes les valeurs sont en cm^{-1}) :

8 : 3387, 2934, 1589, 1483, 1126, 1038 -

C : 3416, 2938, 1667, 1589, 1225, 1125, 1036

Ainsi que les spectres de RMN ^1H mesurés à 400 MHz dans le chloroforme deutéré :

8			C		
δ (ppm)	multiplicité	Intégration relative	δ (ppm)	multiplicité	Intégration relative
2,72	td(6,6 ; 3,0 Hz)	1	1,78	dd (6,6 ; 5,4 Hz)	1
3,65	dd(6,6 ; 1,5 Hz)	2	3,24 – 3,29	m	1
3,75	s	6	3,43	ddd (10,7 ; 8,3 ; 6,6 Hz)	1
3,79	s	3	3,66	dt (10,7 ; 8,3 Hz)	1
4,03	d (3,0 Hz)	1	3,73	s	6
4,14	qd (12,9 Hz)	2	3,78	s	3
5,93	s	2	4,29	s	1
6,28	s	2	6,02	s	2
6,45	s	1	6,18	s	2
6,57	s	1	6,71	s	1
6,67	s	1	6,87	s	1
			7,28	s	1
			9,57	s	1

Abréviations : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), multiplet (m)

Q13. Représenter la structure du composé **8**.

Q14. Identifier les signaux dans les spectres IR et de RMN ^1H qui apparaissent et disparaissent lors de la transformation de **8** en **C**, et en déduire les groupes fonctionnels modifiés. *On ne cherchera pas à attribuer tous les signaux mais seulement à repérer les différences les plus significatives entre les spectres permettant de conclure sur la transformation effectuée.*

2. Synthèse de l'aldéhyde podophyllique A

Dans la famille des aldéhydes podophylliques, deux autres composés peuvent être dérivés de **C** : les aldéhydes podophylliques **A** et **B** qui ne diffèrent entre eux que par une chaîne latérale. Dans cette sous-partie, on s'intéresse à la synthèse de **A**.

Le composé **C** est soumis à l'action du chlorure de benzoyle (BzCl) en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane, aboutissant à un composé **9** avec un rendement de 98 %. Ce composé réagit avec de l'éthylène glycol en présence d'acide paratoluènesulfonique dans le benzène, ce qui donne un produit **10** non isolé, qui réagit par la suite avec de l'hydroxyde de potassium dans le méthanol. Un produit 1.1 est obtenu avec un rendement de 93 % sur les deux dernières étapes. Le produit **A** peut alors être préparé à partir du composé **11**.

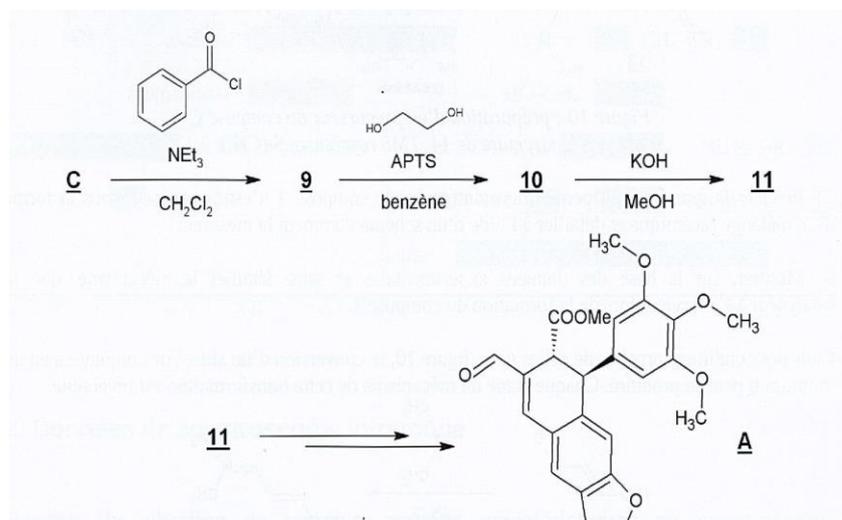


Figure 9 : préparation du produit A à partir du composé C

Q15. Représenter la structure de **9**.

Q16. Représenter la structure de **10** et détailler le mécanisme conduisant à sa formation.

Q17. Justifier les conditions expérimentales de la transformation **9** → **10**.

Q18. Représenter la structure de **11** et détailler le mécanisme conduisant à sa formation.

Q19. Préciser l'intérêt, sur le plan de la stratégie de synthèse, de l'étape **C** → **9**.

Q20. Proposer une synthèse du composé **A** à partir de **11** en trois étapes au plus (hors éventuelles étapes d'hydrolyse) en détaillant autant que possible les conditions expérimentales à utiliser.

3. Préparation du précurseur de C

Le composé **1** (précurseur de **C**) est synthétisé en une seule étape à partir de l' α -bromomalonate de diméthyle **12** et de l'aldéhyde conjugué **13** dans le dichlorométhane en présence de 2,6-lutidine avec un rendement de 91 %. Le catalyseur **14** est introduit dans des proportions de 20 % (par rapport à **13**). L'énantiomère 1 représenté est obtenu en large excès (97,5 %, 2,5 % pour l'autre énantiomère).

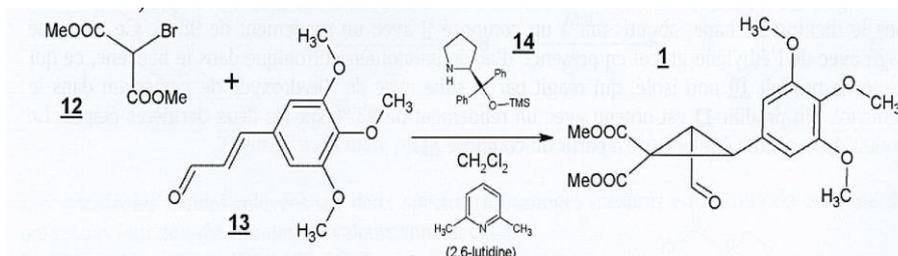


Figure 10 : préparation d'un précurseur du composé **C**
 Dans la structure de **14**, TMS représente $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Q21. Préciser la grandeur qui permet de montrer que le composé **1** n'est pas présent sous la forme d'un mélange racémique et détailler à l'aide d'un schéma comment la mesurer.

Q22. Montrer, sur la base des données expérimentales et sans détailler le mécanisme, que le catalyseur **14** intervient lors de la formation du composé **1**.

Dans des conditions proches de celles de la figure 10, la conversion d'un aldéhyde conjugué **a** en un iminium peut se produire. Chaque étape du mécanisme de cette transformation est réversible.

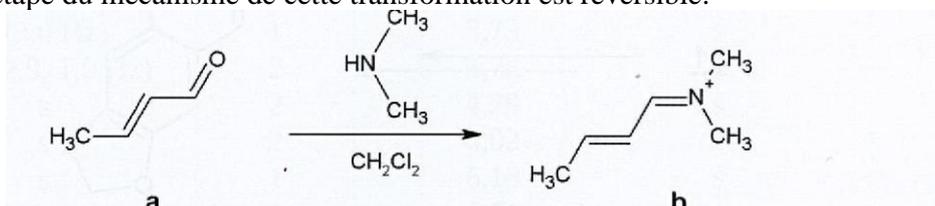


Figure 11 : formation schématique d'un iminium

Q23. Proposer un mécanisme de formation du produit **b** à partir du réactif **a** et de la diméthylamine.

Q24. Montrer, en explicitant plusieurs formules mésomères, que le composé **b** présente plusieurs sites électrophiles.

Q25. Justifier que le composé **12** possède un proton acide.

Q26. Indiquer, en le justifiant, les propriétés de la 2,6-lutidine intéressantes pour cette transformation.

Q27. À partir des questions 23 à 26, proposer un mécanisme de formation du produit **1** sans tenir compte de la stéréochimie.

Q28. Déterminer l'étape du mécanisme à laquelle la stéréochimie du produit **1** est fixée.

Deuxième partie : application des réactions d'oxydo réduction :

Cette partie est constituée de 3 exercices totalement indépendants , des données nécessaires à la résolution de certaines questions sont rassemblées en fin d'énoncé .

Exercice 1 :

II.1 En présence d'ions cyanure, le sulfure de cuivre (II) se redissout avec formation de l'ion complexe $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ et de soufre.

Interpréter à l'aide d'une réaction chimique dont on déterminera l'équation bilan et la constante d'équilibre

II.2. A une solution de un litre contenant en suspension 0,01 mole de sulfure de cuivre, on ajoute des ions cyanure. Quelle est la valeur de $\text{pCN} = -\log_{10} [\text{CN}^-]$ lorsque le sulfure de cuivre est dissous à 99,9% ?

Quelle quantité totale de cyanure a-t-il fallu ajouter ?

$$E^\circ (\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}) = E^\circ_1 = -0,48 \text{ V}$$

$$\text{pKd}(\text{Cu}(\text{CN})_2^-) = 24,4$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = E^\circ_2 = 0,16 \text{ V}$$

$$\text{pKs}(\text{CuS}) = 35$$

Exercice 2 : accumulateur au plomb

Compte-tenu de leur forte densité énergétique (150 W·h·kg⁻¹), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques.

En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :



On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est proche de 0. On assimile néanmoins, pour les solutés de cette solution, l'activité du soluté notée a au rapport c/c° , c concentration molaire en soluté et c° concentration molaire standard.

Le plomb Pb(s) sert de conducteur métallique à l'électrode de droite.

II.3. Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?

II.4. Pourquoi met-on PbO_2 sur du plomb métal ? Quel inconvénient cela peut-il présenter ? Quels phénomènes peuvent limiter la durée de vie de l'accumulateur ?

II.5. Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

II.6. Identifier la cathode et l'anode. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.

II.7. Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.

II.8. Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V.

II.9. On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A.h.

Exprimer puis évaluer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie .

Lorsque l'accumulateur au plomb est au repos et à l'air libre, on constate qu'il s'auto-décharge.

II.10. Ecrire les équations des réactions responsables de l'auto-décharge de l'accumulateur à l'anode en tenant compte des espèces prépondérantes. L'une de ces réactions présente-t-elle un danger ? Si oui, justifier.

Exercice 3 : EpH- AgCN

Étudions ici le système eau-argent-cyanure à l'aide des diagrammes E-pH.

On donne sur la **figure 1** le diagramme E-pH de l'argent en présence de cyanure et pour les conventions de tracé suivantes : $C_{Ag^+} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_{CN^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

C_{Ag^+} représente la concentration totale en Ag(I), sous toutes ses formes, en solution et C_{CN^-} la concentration totale en cyanure, sous toutes ses formes, en solution.

On a superposé le diagramme E-pH de l'eau à celui de l'argent.

II.11. Tracer sur un axe de pH un diagramme de prédominance des espèces HCN et CN^- en solution aqueuse.

II.12. On cherche à justifier l'allure du diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré. On part d'une solution très acide d'ions Ag^+ et on augmente progressivement le pH. On note pH_1 le pH à partir duquel le précipité de cyanure d'argent $AgCN_{(s)}$ apparaît et pH_2 le pH à partir duquel le précipité disparaît. On cherche à retrouver, par le calcul, les valeurs de pH_1 et pH_2 du diagramme E-pH donné **figure 1** en fin d'énoncé .

Le précipité apparaît pour une valeur de pH_1 telle que $0 < pH_1 < 1$. En utilisant la réponse à la **question III.11**, écrire la réaction de précipitation du cyanure d'argent. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A et K_{S4} puis calculer numériquement sa valeur. En déduire pH_1 .

II.13. Le précipité disparaît pour une valeur de pH_2 telle que $3 < pH_2 < 4$. Sous quelle forme majoritaire se trouve Ag(I) dans la solution ? Écrire l'équation de dissolution du précipité en faisant intervenir les espèces majoritairement présentes. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de K_A , K_{S4} et β_2 puis calculer numériquement sa valeur.

II.14. Écrire l'équation de conservation de matière du cyanure en ne considérant que les espèces majoritaires à pH_2 . Déterminer l'expression littérale de pH_2 en fonction de K_{S4} , β_2 , K_A , C_{Ag^+} et C_{CN^-} puis calculer la valeur de pH_2 . Vérifier la concordance avec le diagramme.

II.15. On s'intéresse maintenant au potentiel du système Ag(I)/Ag(0). On considère les 4 domaines de pH suivants : $pH < pH_1$, $pH_1 < pH < pH_2$, $pH_2 < pH < pK_A$, $pK_A < pH$.

On considère le domaine où $pH < pH_1$. Écrire la demi-équation électronique correspondant au système Ag(I)/Ag(0). Exprimer la relation de Nernst correspondante puis calculer le potentiel redox du couple. Vérifier

la concordance avec le diagramme.

II.16. On considère ensuite le domaine où $\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2$. Écrire la demi-équation électronique en considérant les espèces cyanurées qui prédominent dans ce domaine. Exprimer littéralement la relation de Nernst pour ce couple et montrer que le potentiel redox s'exprime par une fonction affine du pH et en déduire la valeur de la pente.

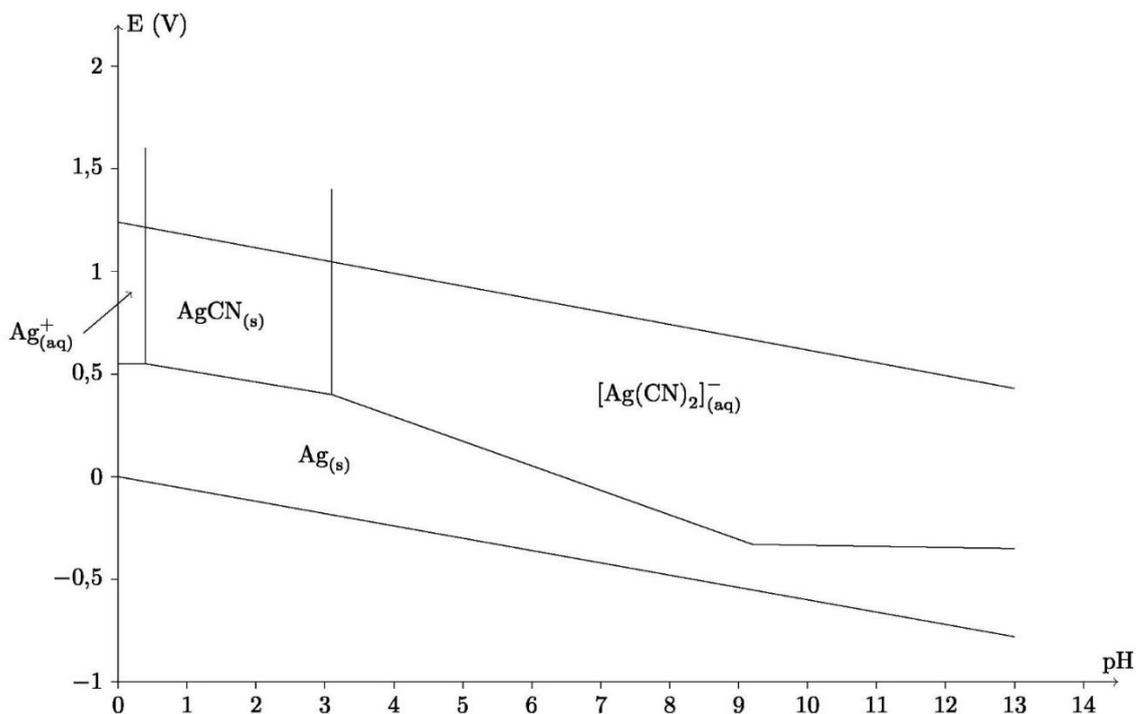
II.17. On considère le domaine où $\text{pH}_2 < \text{pH} < \text{p}K_A$. Répondre aux mêmes questions qu'au **II.16**.

II.18. Pour $\text{pH} > \text{p}K_A$, donner les espèces prédominantes puis écrire la demi-équation électronique. En déduire la valeur de la pente et comparer à celle donnée par le diagramme.

II.19. On a superposé les diagrammes E-pH de l'argent et de l'eau. On s'intéresse à l'oxydation de l'argent par le dioxygène en milieu cyanuré basique à $\text{pH} > 9,3$.

Écrire l'équation de la réaction correspondante. Comment la superposition des diagrammes E-pH nous permet-elle de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorisée ?

Figure 1 Diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré



Données :

Nombre d'Avogadro : $N_a \approx 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Valeurs numériques :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V} ; \log 2 \approx 0,3 ; \log 3 \approx 0,5 ; \sqrt{2} \approx 1,4 ; \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1,2 ; \sqrt{3} \approx 1,7$$

Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$ **Exercice 1 :**

Potentiels standard redox en volt :

$$E^\circ (\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}) = E^\circ_1 = -0,48 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = E^\circ_2 = 0,16 \text{ V}$$

Constantes thermodynamiques :

$$\beta (\text{Cu}(\text{CN})_2^-) = 24,4$$

$$\text{pKs}(\text{CuS}) = 35$$

Exercice 2 :

Masse molaire :

$$M(\text{Pb}) \approx 207 \text{ g.mol}^{-1}$$

Potentiels standard redox en volt :

Couple redox	PbSO ₄ /Pb	Pb ²⁺ /Pb	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O	PbO ₂ /Pb ²⁺	PbO ₂ /PbSO ₄
E° (Volt)	- 0,36	- 0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

Exercice 3 :

Constantes thermodynamiques

$$\text{pKs} (\text{AgCN}_{(s)}) = 15,9 \approx 16 \quad \log \beta_2 ([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 21,1 \approx 21 \quad \text{pKa} (\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,3$$

Potentiels standard redox en volt : $E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$