

11.02B

SESSION 2011

Filière BCPST

CHIMIE

Épreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

Durée : 4 heures

L'usage de calculatrices est interdit

Ce sujet comporte deux parties indépendantes.

- Une première partie de chimie générale qui aborde différents aspects de la dureté de l'eau (dans les sous-parties 1 à 5).

- Une seconde partie de chimie organique portant sur la synthèse totale de l'isocomène (dans les sous-parties 6 à 10).

La concision et la présentation des réponses seront prises en compte. En particulier, toute réponse non convenablement numérotée ne sera pas corrigée.

Première partie

Etude de la dureté de l'eau

L'eau que nous consommons contient, entre autres, des ions calcium et magnésium dont la quantité est surveillée par les services de qualité de l'eau. Nous allons nous intéresser ici au dosage des ions calcium et magnésium par l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) :

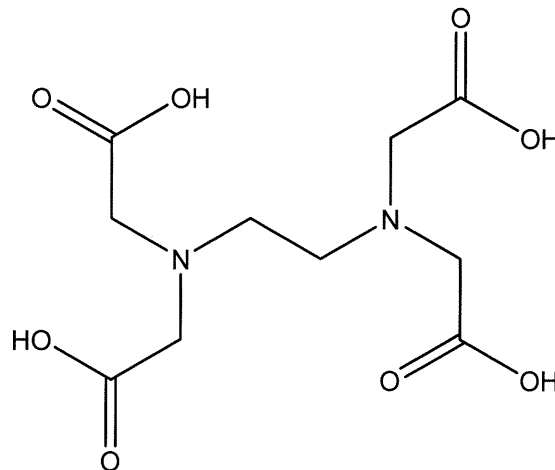


Figure 1 : Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), H_4Y .

Masses molaires atomiques :

Elément	H	C	N	O	Na	Mg	S	Ca
M (g/mol)	1	12	14	16	23	24	32	40

Les constantes d'acidités de l'EDTA sont : $K_1=1,02 \cdot 10^{-2}$; $K_2=2,14 \cdot 10^{-3}$; $K_3=6,92 \cdot 10^{-7}$; $K_4=5,50 \cdot 10^{-11}$.

La constante de complexation de Ca^{2+} par l'EDTA (Y^{4-}) est : $\beta_{Ca} = 5 \cdot 10^{10}$.

La constante de complexation de Mg^{2+} par l'EDTA (Y^{4-}) est : $\beta_{Mg} = 4,9 \cdot 10^8$.

La constante de complexation de Mg^{2+} par le NET est : $\beta_{Mg,NET} = 5 \cdot 10^6$.

La constante d'acidité du couple NH_3 / NH_4^+ est : $K_5 = 5,7 \cdot 10^{-10}$.

La constante de précipitation de $Mg(OH)_2$ est : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-11}$.

1. L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)

L'EDTA est un tétraacide que l'on notera H_4Y .

1.1. Dessiner les différentes formes possibles pour l'EDTA en solution aqueuse.

1.2. Donner le diagramme de prédominance en fonction du pH de la solution.

1.3. L'EDTA est commercialisé sous la forme Na_2H_2Y .

(1.3.1) Quelle masse faut-il prélever pour préparer 100 mL de solution à une concentration $C = 2.10^{-2}$ mol/L ?

(1.3.2) Quel est le pH de la solution obtenue et quelle est la forme prépondérante ? Justifier l'ensemble des approximations effectuées pour obtenir cette valeur du pH.

2. Etalonnage de la solution d'EDTA

La solution d'EDTA est préparée à partir d'un sel disodique hydraté, aussi est-il nécessaire d'étalonner cette solution afin de connaître la concentration exacte en EDTA. Cet étalonnage se fera en utilisant une solution de sulfate de magnésium dont la concentration est connue.

2.1. L'EDTA est une molécule hexadentate : identifier les sites de coordination possibles et proposer une structure pour les complexes de cations métalliques.

2.2. Dosage des ions magnésium.

(2.2.1) La réaction de dosage $Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + H^+$ est supposée quantitative. En utilisant la solution d'EDTA précédente, quel est le volume à l'équivalence $V_{\text{équivalence}}$ attendu pour le dosage de 100 mL de solution de sulfate de magnésium à 10^{-2} mol/L ?

(2.2.2) On pose $x = \frac{V}{V_{\text{équivalence}}}$, quel est le pH de la solution titrée pour $x = 0$; 0,5 et 1 ?

(2.2.3) Les réactifs et produits de cette réaction de dosage étant incolore en solution, le dosage se fait en présence d'un indicateur coloré : le Noir d'Eriochrome T (NET) qui est un triacide que l'on symbolisera par H_3T dont le diagramme de prédominance est le suivant :

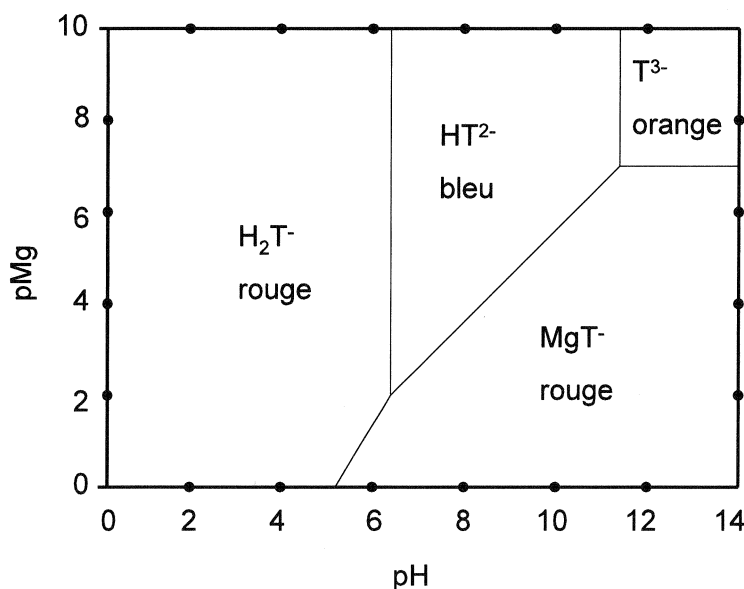


Figure 2 : Diagramme de prédominance du NET

Quelles sont les espèces présentes dans les cas précédents où $x = 0 ; 0,5$ et 1 ? Est-il possible dans ces conditions de visualiser l'équivalence ?

2.3. Afin de maintenir la solution à titrer à un pH basique, 4 mL d'une solution tampon ammoniacal sont introduits.

(2.3.1) Le tampon est préparé suivant le mode opératoire suivant : 100 mL de solution tampon sont obtenus en plaçant 57 mL de NH_3 13 mol/L et 7 g de NH_4Cl . Le volume total de 100 mL est obtenu par ajout d'eau distillée. Quel est le pH de cette solution ? Justifier l'ensemble des approximations effectuées pour obtenir cette valeur du pH.

(2.3.2) Le pouvoir tampon de la solution est défini par $\gamma = \left| \frac{dC_B}{dpH} \right| = \left| \frac{dC_A}{dpH} \right|$ où C_A et C_B sont les concentrations initiales respectivement de l'acide et de la base. En considérant une variation dC_B de la concentration en base, donner la variation dpH associée. Calculer dC_B pour une variation $dpH = 1$ et donner la valeur de γ .

(2.3.3) L'ajout de 4 mL de tampon est-il suffisant pour maintenir fixe le pH de la solution à titrer ?

2.4. On place 4mL de la solution tampon dans la solution à titrer.

(2.4.1) Quelles sont les réactions qui ont lieu au cours du dosage ?

(2.4.2) L'ajout du tampon permet-il de mieux visualiser l'équivalence ? Justifier.

(2.4.3) Un dosage a conduit à un volume équivalent de 7,15 mL. Quelle est la concentration en EDTA ? Justifier pourquoi le complexe NET-Mg est déplacé par l'EDTA.

3. Dureté totale d'une eau

La dureté de l'eau est définie par la quantité d'ions calcium et magnésium qu'elle contient. Le dosage effectué par l'EDTA sur les ions magnésium, est également applicable aux ions calcium et permet donc de mesurer la dureté totale d'une eau. Le mode opératoire suivi pour ce dosage est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 250 mL, on place 100 mL d'eau à titrer, 10 mL de solution de sulfate de magnésium utilisée lors de l'étalonnage, 5 gouttes de NET et 4 mL de tampon ammoniacal. La solution d'EDTA précédente est placée dans une burette de 25 mL. Le volume noté à l'équivalence est de 21 mL.

3.1. Faire un schéma du dispositif expérimental.

3.2. On considère que le NET ne complexe pas les ions calcium. Quelle est la couleur de la solution pour $x = 0 ; 0,5$ et avec $x = \frac{V}{V_{\text{équivalence}}}$?

3.3. Pourquoi avoir ajouté 10 mL de solution de sulfate de magnésium ?

3.4. Quelle est la concentration totale en ions calcium et magnésium dans cette eau ?

4. Dosage des ions calcium uniquement

Le mode opératoire suivi pour ce dosage est le suivant :

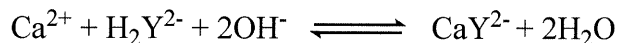
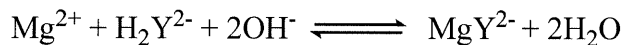
Dans un erlenmeyer de 250 mL, on place 100 mL d'eau à titrer, 3 mL de soude à 4 mol/L, 5 gouttes de calcon qui est un indicateur coloré. La solution d'EDTA précédente est placée dans une burette de 25 mL. Le volume noté à l'équivalence est de 17,6 mL. Le calcon complexe les ions calcium pour donner un complexe rose et sa forme libre est bleue.

4.1. Quel est le pH initial de la solution à titrer ?

4.2. Calculer le pH de précipitation de $Mg(OH)_2$ pour une concentration en ions magnésium de 10^{-4} mol/L.

4.3. Pour s'assurer que seuls les ions calcium sont dosés, il faut s'assurer que la concentration en MgY^{2-} formés à l'équivalence est négligeable devant la concentration en ions calcium.

(4.3.1) Donner les constantes d'équilibre en fonction de β_{Ca} , β_{Mg} , et K_e (produit de l'autoprotolyse de l'eau) des deux réactions suivantes :



(4.3.2) Quel est l'avancement de chacune de ces réactions en fonction de C_0 concentration initiale des ions calcium ?

(4.3.3) Conclure quant à la possibilité de doser les ions calcium seul.

5. Synthèse des dosages

5.1. Quelles sont les concentrations en ions calcium et magnésium dans l'eau dosée ?

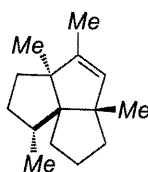
5.2. On définit la dureté d'une eau par son degré français (°f). 1°f correspond à une concentration de 10 mg de carbonate de calcium ($CaCO_3$) par litre de solution. Donner la dureté calcique et magnésique de cette eau ainsi que sa dureté totale. Une eau est dure si son degré français est supérieur à 25°f, conclure sur la dureté de cette eau.

Fin de la Partie de Chimie Générale

Deuxième partie

Synthèse totale de l'isocomène

La synthèse de molécules possédant des cycles à cinq chaînons accolés a longtemps représenté un défi pour les chimistes. L'isocomène, un sesquiterpène présenté ci-dessous a été isolée par Zalkow en 1977, de la *Verge d'Or Voyante* (*Isocoma pluriflora*), une plante de la famille des *Asteraceae*, présente dans le sud des États-Unis et au Mexique. Ingerée par le bétail, cette plante provoque des tremblements puis la mort des animaux.



L'isocomène présente la particularité de posséder trois atomes de carbone quaternaires contigus et stéréogéniques. Sa synthèse, sous forme de racémique, a été publiée en 1979 par Michael C. Pirrung (*J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7130). L'objet de cette partie est l'étude de cette synthèse.

6. Stéréochimie et spectre de résonance magnétique nucléaire de l'isocomène

- 6-1. Combien la molécule d'isocomène possède-t-elle de centres stéréogènes ?
- 6-2. Donner le nombre de stéréoisomères de configuration de l'isocomène.
- 6-3. La relation *nombre de stéréoisomères de configuration* = 2^n (n = nombre de centres stéréogènes) n'est pas vérifiée dans le cas de l'isocomène. Pour quelle raison ?
- 6-4. Indiquer, en justifiant votre réponse, les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes de l'isocomène représentée ci-dessus.
- 6-5. Représenter le stéréoisomère de configuration de l'isocomène présent dans le mélange racémique et donner la signification de l'expression « *mélange racémique* ».

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton, enregistré à 90 MHz donne les informations suivantes (voir l'annexe en fin de sujet pour la signification des sigles) :

0,83 (3H, *d*, $J = 7$ Hz), 1,04 (6H, *s large*), 1,56 (3H, *s élargi*), 4,83 (1H, *m*).

(Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton à 90 MHz possède d'autres signaux entre 1,2 et 1,4 ppm sous forme de massifs complexes intégrant pour 10 H qui ne sont pas détaillés ici.)

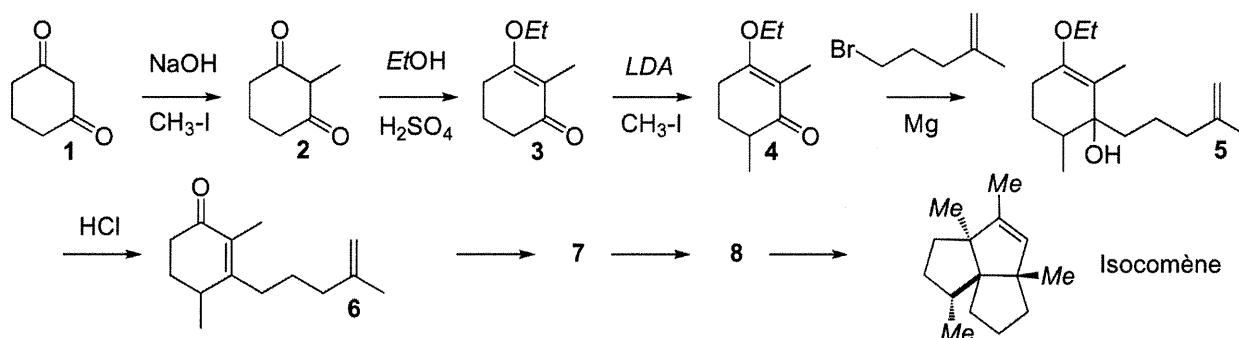
À 250 MHz, ces mêmes signaux de l'isocomène sont décrits ainsi :

0,83 (3H, *d*, $J = 7$ Hz), 1,03 (3H, *s*), 1,05 (3H, *s*), 1,56 (3H, *d*, $J = 1$ Hz), 4,83 (1H, *q*, $J = 1$ Hz).

- 6-6. Indiquer l'écart en fréquence de deux signaux séparés de 1 ppm dans un spectre de résonance magnétique nucléaire enregistré à 90 MHz et dans un spectre enregistré à 250 MHz.
- 6-7. Pour quelle raison les déplacements chimiques ne varient-ils pas en passant de 90 à 250 MHz ?

- 6-8. Pour quelle raison les aspects des signaux à 1,04, 1,56 et 4,83 ppm sont-ils modifiés en passant de 90 MHz à 250 MHz ? Quelle information l'augmentation de la fréquence permet-elle d'obtenir ?
- 6-9. Attribuer les signaux à 0,83, 1,03, 1,05 et 1,56 ppm aux atomes d'hydrogène de l'isocomène.
- 6-10. À quel atome d'hydrogène peut-on attribuer le signal à 4,83 ppm ? Expliquer l'origine de la multiplicité de ce signal.

La synthèse de l'isocomène racémique à partir de la cyclohexane-1,3-dione **1** est réalisée en huit étapes. Le schéma de synthèse examiné dans la suite du problème est reporté ci-dessous.



7. Synthèse de l'énone **4**

Étape 1 \rightarrow **2** : la cyclohexanedione-1,3 (**1**) est traitée par de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'éthanol pour donner un anion.

7-1. Écrire les formules mésomères de l'anion issu de **1**. Justifier la régiosélectivité de la déprotonation.

L'anion obtenu réagit sur l'iodure de méthyle ($\text{CH}_3\text{-I}$) selon une réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre.

7-2. Donner la loi de vitesse de cette réaction ainsi que son mécanisme et rappeler ses principales caractéristiques.

Étape 2 \rightarrow **3** : la 2-méthylcyclohexanedione-1,3 (**2**) est traitée par l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour donner la 3-méthoxy-2-méthylcyclohex-2-ène (**3**) avec un rendement quantitatif.

7-3. Écrire le mécanisme de l'addition de l'éthanol sur une cétone en milieu acide pour donner un l'hémiacétal puis un acétal. Préciser le rôle de l'acide dans la formation des deux espèces.

7-4. Expliquer, dans le cas de la dione, l'évolution vers l'énone **4** et non vers un acétal.

Étape 3 \rightarrow **4** : l'énone **3** est déprotonée au moyen du *LDA* (diisopropylamide de lithium), base très forte ($\text{p}K_{\text{A}} > 30$), de formule : $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N-Li}$.

7-5. Justifier l'emploi du *LDA* et non de l'hydroxyde de sodium comme dans l'étape **1** → **2** pour effectuer la déprotonation.

7-6. Montrer que l'énone **4** possède plusieurs atomes de carbone susceptibles d'être déprotonés par le *LDA* (on ne cherchera pas à justifier la régiosélectivité observée lors de la réaction).

8. Synthèse de l'énone **6**

Étape **4** → **5** : l'action du magnésium métallique sur le bromométhylpentène conduit à un organomagnésien mixte (réactif de Grignard), lequel est ensuite mis à réagir avec l'énone **4** pour donner **5**, lequel n'est pas isolé mais transformé immédiatement en **6**. La transformation **4** → **5** → **6** s'effectue avec un rendement de 90 %.

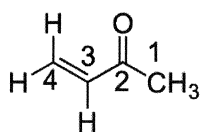
8-1. Exposer en une dizaine de lignes le mode opératoire de la formation d'un organomagnésien mixte à partir de magnésium et de bromoéthane. Préciser le type de solvant employé.

8-2. La verrerie employée doit être sèche ainsi que les réactifs et les solvants. Pour quelle raison ?

8-3. Quel(s) sous-produit(s) est-il possible d'observer lors de la formation d'un organomagnésien mixte ? Est-il possible de limiter la formation de ces sous-produits ?

8-4. Écrire le mécanisme de la réaction entre l'énone **4** et l'organomagnésien mixte pour donner **5**.

8-5. Les organomagnésiens mixtes peuvent s'additionner sur la buténone en position 4.



numérotation des atomes de carbone de la buténone

Au moyen de formules mésomères, justifier le caractère électrophile de l'atome de carbone 4 de la buténone ci-dessus.

8-6. Écrire le mécanisme de la réaction d'addition dans le cas particulier de la buténone.

8-7. Une addition similaire (en position 4) du réactif de Grignard sur l'énone **4** n'est pas observée dans le cas présent. Proposer deux raisons permettant de justifier cette observation.

Étape **5** → **6** : l'alcool **5**, traité par l'acide chlorhydrique concentré, conduit à l'énone **6** dont les spectres infrarouge, RMN et UV sont donnés ci-dessous.

IR : 1660, 1620, 1450, 1420, 1380, 1350, 1190, 1080, 880 cm^{-1} .

RMN : 1,17 (3H, *d*, $J = 7$ Hz) ; 1,73 (6H, *s large*) ; 1,9-2,5 (11H, *m*) ; 4,66 (2H, *s large*).

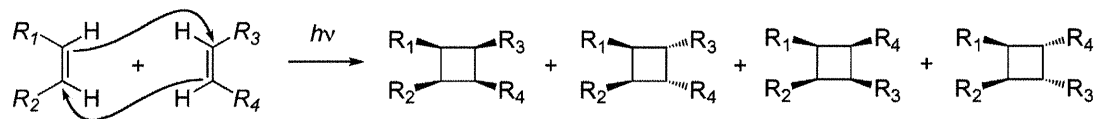
UV (hexane) : 240 nm ($\log \epsilon = 4,14$) ; 324 nm ($\log \epsilon = 1,52$).

8-8. Les fonctions chimiques de **5** (éther d'énol, alcool et alcène) peuvent subir une protonation dans les conditions employées. Proposer une structure pour chacun des cations issus de cette protonation.

8-9. L'un des trois cations précédents conduit à l'énone **6**. Proposer un mécanisme séquentiel raisonnable de formation de **6** à partir de ce cation.

9. Formation de cycles

Les alcènes peuvent réagir sous l'influence du rayonnement ultraviolet pour donner des composés d'addition cycliques selon le schéma mécanistique suivant ($R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$) :



9-1. Préciser toutes les relations d'isoméries entre les quatre produits possibles de la cycloaddition.

9-2. La loi de vitesse de la cycloaddition est du type $v = k[R_1CH=CHR_2][R_3CH=CHR_4]$. Donner l'ordre global et les ordres partiels de réaction.

9-3. Quelle est, d'après le mécanisme proposé, la molécularité de la réaction de cycloaddition ?

9-4. Lorsque la réaction de cycloaddition est effectuée sur le composé **6**, la loi de vitesse de la cycloaddition est du type $v = k[\text{Énone } \mathbf{6}]$. Expliquer cette modification de la loi de vitesse par rapport au cas précédent.

9-5. Quelle molécularité peut-on attendre lors de cette transformation **6** \rightarrow **7** ?

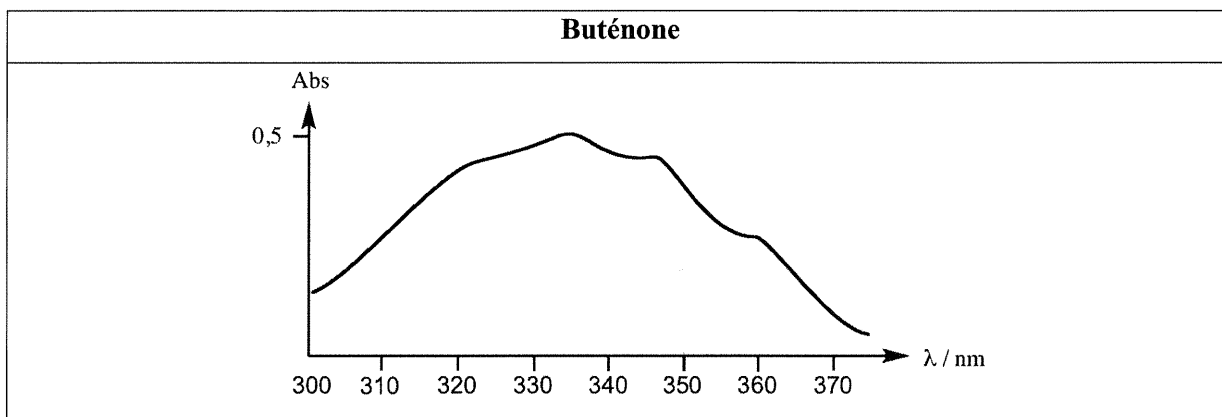
Étape **6** \rightarrow **7** : le composé **6** est placé en solution dans l'hexane et irradié pendant 24 h au moyen d'une lampe émettant un rayonnement à 345 nm. Le composé **7**, produit unique de la réaction, est isolé par chromatographie avec un rendement de 77 %. Le spectre RMN de **7** est le suivant :

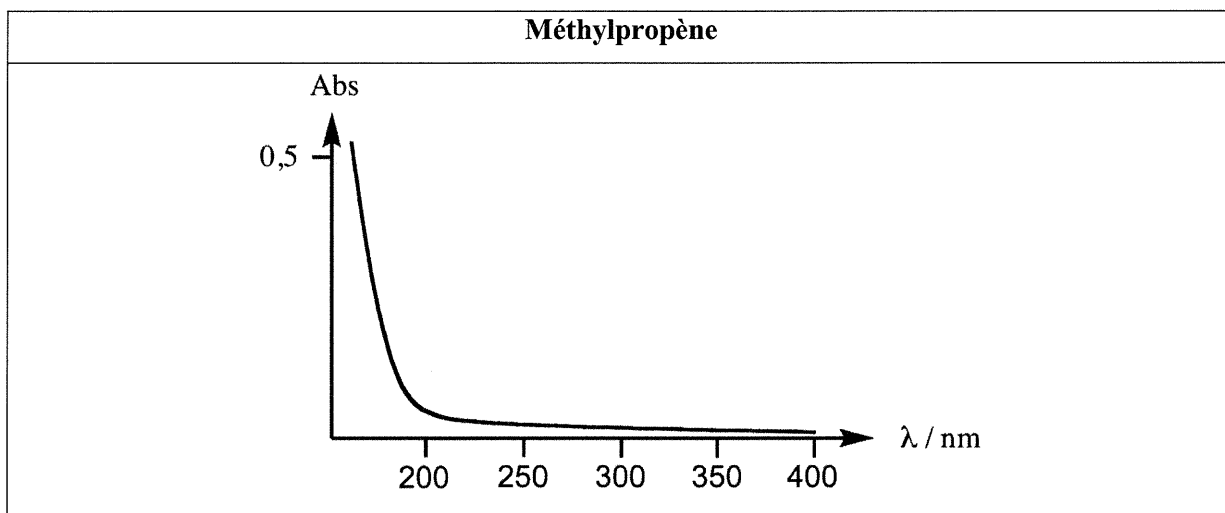
0,83 (3H, *d*, $J = 7$ Hz) ; 1,00 (3H, *s*) ; 1,10 (3H, *s*) ; 1,33 (1H, *d*, $J = 12$ Hz) ; 2,30 (1H, *d*, $J = 12$ Hz).

En spectroscopie infrarouge, on observe la présence d'une bande intense à 1705 cm^{-1} . La formule moléculaire de **7** est $C_{14}H_{22}O$.

9-6. Donner l'énergie du rayonnement émis par la lampe UV.

9-7. Les spectres d'absorption UV de la buténone ($CH_2=CH-CO-CH_3$) et du méthylpropène ($CH_2=C(CH_3)_2$) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement sont donnés ci-après.





Indiquer la fonction chimique de **6** susceptible d'absorber le rayonnement émis par la lampe UV.

9-8. Quelle fonction chimique conserve-t-on lors de la transformation **6** → **7** ?

9-9. En utilisant les données spectroscopiques du produit **7** et le mécanisme indiqué pour la réaction de cycloaddition, proposer une structure pour **7** en précisant les centres stéréogènes formés ainsi que la stéréochimie relative.

9-10. Quel autre produit, isomère de constitution de **7**, peut-on envisager comme résultat de la cycloaddition ?

9-11. Pour quelle raison la formation de ce produit isomère n'est-elle pas observée ?

10. Fin de la synthèse

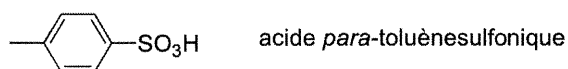
Étape 7 → **8** : le composé **7** est transformé, par une réaction qui n'est pas examinée ici, en **8**, de formule moléculaire $C_{15}H_{24}$. Le spectre infrarouge de **8** ne possède plus de bande dans la zone $1690-1720\text{ cm}^{-1}$. Le spectre de RMN de **8** montre un signal à $4,77\text{ ppm}$ ($2H$, *m*). L'eau de dibrome est décolorée par ajout de **8**.

10-1. Quelle est la fonction chimique de **7** qui a disparu lors de la transformation **7** → **8** ?

10-2. Que révèle le test sur **8** avec l'eau de dibrome ?

10-3. Proposer une structure raisonnable pour **8**.

Étape 8 → *isocomène* : le composé **8** est chauffé 1 h à 80 °C dans le benzène en présence d'acide *para*-toluènesulfonique en quantité catalytique. Après extraction et purification, l'*isocomène* est isolée avec un rendement de 98 %.

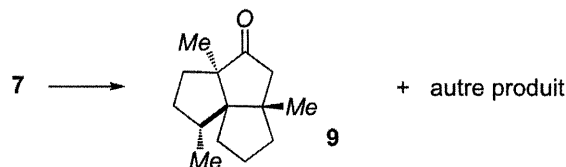


10-4. Quel est le rôle de l'acide *para*-toluènesulfonique vis-à-vis de **8** ?

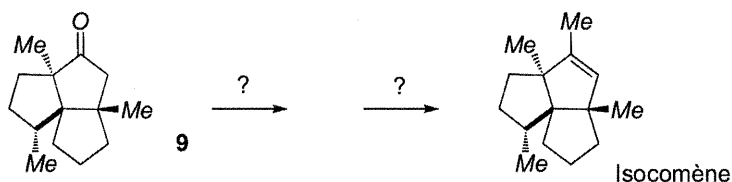
10-5. Proposer une structure pour l'espèce instable issue de l'action de l'acide *para*-toluènesulfonique sur **8**.

10-6. Proposer un mécanisme en deux étapes élémentaires permettant d'expliquer la formation de l'isocomène à partir de l'espèce instable issue de l'action de l'acide *para*-toluènesulfonique sur **8**.

Étapes 7 → [9] → isocomène : l'auteur de la publication a examiné une transformation de **7** en isocomène *via* un produit intermédiaire noté **9**. Le traitement de **7** par l'acide *para*-toluènesulfonique dans le benzène conduit à **9** et un autre produit qui n'est pas examiné ici. La structure de **9** est :



10-7. Proposer une séquence de deux réactions permettant de finir la synthèse de l'isocomène à partir de la cétone **9**.



10-8. Donner la nature des réactifs utilisés et les mécanismes des deux réactions.

Tables spectroscopiques

Spectroscopie Infra-rouge			Spectroscopie RMN	
Liaison	Fonction	Nombre d'onde / cm ⁻¹	Type de proton	Déplacement chimique / ppm
C-H	Alcane	2810 – 3000	R-OH (alcool)	0,7 – 5,5
C-H	Alcène	3000 – 3100	Ar-OH (phénol)	4,5 – 7,1
O-H	Alcool	3300 – 3600	CO-NH (amide)	6,0 – 8,5
C=O	Aldéhyde et cétone	1650 – 1730	-HC=CH- (alcène)	4,5 – 6,5
C=O	Ester	1700 – 1790	R-CH=O (aldéhyde)	9,5 – 10,0
C=O	Amide	1650 – 1700	R-CH ₂ -	1,10 – 1,25
C=C	Alcène	1625 – 1680	R-CH ₃	0,80 – 0,90

Dans la description des spectres de résonance magnétique nucléaire, les multiplicités des signaux sont données de la manière suivante : *s*, singulet ; *d*, doublet ; *t*, triplet ; *q*, quadruplet ; *m*, multiplet ou massif. Les constantes de couplages (*J*) sont données en Hz. Les intégrations des signaux sont données dans les spectres sous la forme *nH*, *n* étant le nombre d'atomes d'hydrogène magnétiquement équivalents.

Valeur de la constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

Fin de la Partie de Chimie Organique

– Fin de l'épreuve –