



## CHIMIE

Durée 4 heures

*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

***Le sujet comporte deux parties indépendantes contenant chacune des questions indépendantes.***

### Partie A

## Synthèse de la cantharidine

*Lorsqu'une formule est demandée, on peut répondre par une formule semi-développée ou par une formule conforme à celles écrites dans l'énoncé.*

La cantharidine a été isolée pour la première fois en 1810 par le pharmacien français P.J. Robiquet. Elle est produite par plusieurs insectes qui l'utilisent comme poison pour protéger leurs œufs des prédateurs.

Elle entre actuellement dans la composition de certains topiques cutanés en dermatologie.

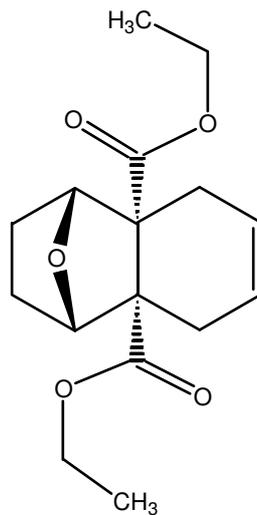
On se propose d'étudier quelques étapes de la synthèse proposée par Stork en 1951.

1- La première étape fait intervenir le furane, hétérocycle aromatique de formule :

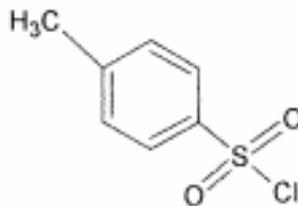


- Justifier le caractère aromatique de cette molécule.
- Le furane, comme le benzène, peut subir des substitutions électrophiles aromatiques. Quel serait le produit majoritairement obtenu par nitration du furane ? Par analogie avec les réactions sur le benzène, détailler le mécanisme de la réaction et justifier sa régiosélectivité.

2- Après les deux premières étapes, non détaillées ici, on obtient le composé **A** suivant :

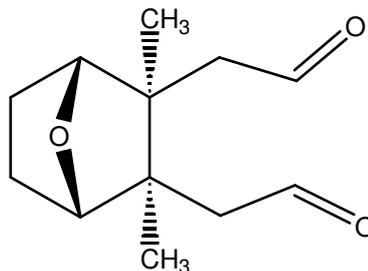


- a. Combien **A** possède-t-il de carbones asymétriques ? Combien est-il susceptible de posséder de stéréoisomères de configuration au maximum ? Ce maximum est-il atteint ?
  - b. Ce composé est-il chiral ?
- 3- On fait réagir un excès de tétrahydroaluminate de lithium  $\text{AlLiH}_4$  sur le composé **A**. On réalise ensuite une hydrolyse en milieu acide.
- a. Justifier le caractère nucléophile des ions hydrures.
  - b. Donner la formule du composé **B** ainsi obtenu.
  - c. Préciser les sites électrophiles de la molécule **B**.
  - d. Est-il facile de faire subir des substitutions nucléophiles à la molécule **B** ? Justifier.
- 4- **B** est traité par le chlorure de l'acide paratoluènesulfonique noté  $\text{TsCl}$  puis le composé **C** ainsi obtenu subit une réduction. On obtient **D**. On donne la formule du chlorure de l'acide paratoluènesulfonique :



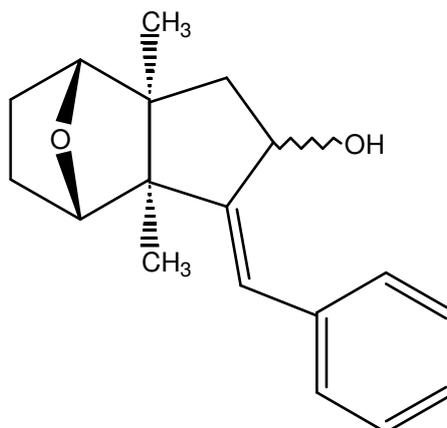
- a- Donner la formule de **C**.
- b- Par analogie avec la réaction d'un alcool sur un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme pour l'obtention de **C** à partir de **B**.
- c- Sachant que l'anion  $\text{TsO}^-$  est un bon nucléofuge, donner la formule de **D** en considérant une réduction par les ions hydrures.

- 5- Le composé **D** réagit avec une solution de permanganate de potassium diluée et froide pour donner un composé **E**.
- Donner la configuration électronique du manganèse et de l'oxygène à l'état fondamental ( $Z_{\text{Mn}} = 25$  et  $Z_{\text{O}} = 8$ ).
  - Quelle est la place de ces éléments dans le tableau périodique ?
  - En déduire une représentation de Lewis de l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  et préciser la géométrie de cet ion. On justifiera la réponse.
  - Quelle remarque peut-on faire sur la longueur des liaisons  $\text{MnO}$  ?
  - Donner la formule du composé **E**.
- 6- Le composé **E** est mis à réagir avec de l'acide periodique  $\text{HIO}_4$ , ce qui permet d'obtenir le composé **F** suivant :



- Citer une réaction qui permet a priori de passer directement de **D** à **F**.
  - Préciser les conditions opératoires nécessaires à l'obtention du produit souhaité, lors du passage de **D** à **F**.
- 7- Le composé **F** est mis en présence d'une base et chauffé. On obtient un composé **G** de formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .
- Donner la formule de **G**.
  - Lors de la transformation de **F** à **G**, on passe par un intermédiaire réactionnel **G'** de formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Proposer un mécanisme pour la réaction conduisant de **F** à **G'**.
- 8- Le composé **G** réagit avec du bromure de phénylmagnésium  $\text{PhMgBr}$  dans l'éther anhydre. On obtient deux produits isomères après hydrolyse acide : un alcool **H** et un aldéhyde **H'**.
- Donner la formule de **H**.
  - Donner la formule de **H'**.
  - Proposer un schéma réactionnel pour l'obtention de **H**.
  - Faire un schéma annoté du montage expérimental nécessaire à une synthèse magnésienne. Expliciter les précautions opératoires d'usage et justifier le choix du solvant.

9- Après léger chauffage de **H** en milieu acide, on obtient le composé **I** suivant :

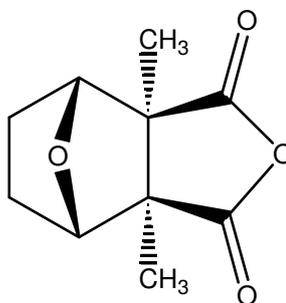


- Proposer un mécanisme justifiant l'obtention de ce produit. On ne s'intéressera pas à la stéréochimie de la double liaison exocyclique.
- Pourquoi cette réaction est-elle favorisée ?

10- Le produit **I** subit une déshydratation. On obtient le produit **J**.

- Donner la formule de **J**.
- Proposer un réactif pour cette déshydratation.
- Proposer un mécanisme pour la réaction de déshydratation de **I**.

11- À partir de **J**, on obtient facilement la cantharidine de formule :



- Sachant que ce produit est solide, donner une méthode non spectroscopique permettant de le caractériser.
- Proposer une méthode de purification de ce solide, sachant que la cantharidine est totalement insoluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'éthanol et très soluble dans l'acide acétique.

## Partie B

# Étude d'un vin blanc

### I- Cinétique de la fermentation alcoolique

On étudie la première étape du processus de fermentation alcoolique permettant de transformer les sucres synthétisés par la vigne en éthanol et dioxyde de carbone. L'étude cinétique est effectuée à une température  $T$  et un volume  $V$  constants.

Cette première étape s'écrit :



Avec les notations suivantes :

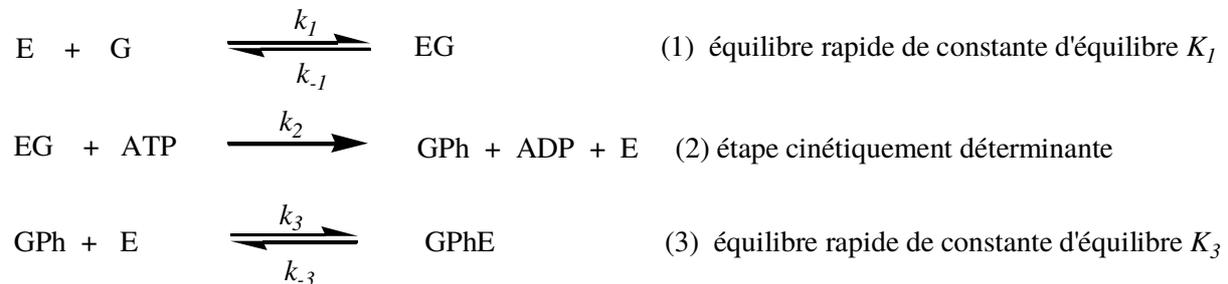
G : Glucose

ATP : Adénine triphosphate

ADP : Adénine diphosphate

GPh : Glucose phosphate

Le mécanisme de cette réaction est le suivant :



$k_1, k_{-1}, k_2, k_3$  et  $k_{-3}$  sont les constantes de vitesse des actes élémentaires

- 1- Comment qualifier l'étape (3) ? Quelle conséquence va-t-elle avoir sur la vitesse globale de réaction ?
- 2- Exprimer l'équation de conservation de l'enzyme E en notant  $[E]_0$  sa concentration initiale. On exprimera  $[E]_0$  en fonction de  $[EG], [G], [GPh], K_1$  et  $K_3$ .
- 3- En remarquant que les équilibres (1) et (3) sont rapides, exprimer la vitesse de la première étape de fermentation en fonction de  $k_2, K_1, K_3, [GPh], [G], [ATP]$  et  $[E]_0$ .

Afin de faciliter cette fermentation, les viticulteurs sont amenés à ajouter du phosphate d'ammonium  $(NH_4)_3PO_4$  lors de la vinification.

## II- La casse ferrique

Le problème est que le vin blanc contient aussi en faible quantité l'élément fer sous forme d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) qui proviennent du raisin mais aussi de différentes sources de contamination au cours de la vinification (cuves...).

Les ions gênants sont les ions ferriques qui peuvent, en présence d'ions phosphates, donner un précipité qui altère la limpidité du vin. Il s'agit de la casse phosphatoferrique. Afin de transformer la majorité des ions ferriques en ions ferreux dans le vin, on se place en milieu réducteur. C'est l'une des raisons de l'ajout de dioxyde de soufre dans le vin. Cependant, par aération du vin, les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxydent en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ . C'est donc la quantité totale de fer dans le vin qui est réglementée afin de prévenir la casse ferrique.

- 4- Donner la configuration électronique du fer à l'état fondamental ( $Z_{\text{Fe}} = 26$ ) puis celle des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .
- 5- Montrer que le dioxyde de soufre peut réduire les ions ferriques. Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
- 6- Donner la formule du précipité susceptible de se former lors de la casse phosphatoferrique.
- 7- a- Sous quelle forme majoritaire se trouve le phosphore dans un vin dont le pH est constant et vaut 3,0 ?  
b- Que vaut alors la concentration en ions phosphate dans un vin dont le pH est constant et vaut 3,0 ?  
(On considérera que l'espèce majoritaire contenant le groupe  $\text{PO}_4$  a une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ )
- 8- En déduire la masse maximale de fer qui peut être présente par litre de vin de manière à éviter la casse phosphatoferrique.

## III- Dosage du fer dans le vin

Pour déterminer la concentration totale en fer, on procède en trois étapes :

- On oxyde les ions fer (II) en ions fer (III) avec de l'eau oxygénée.
- Les ions fer (III) forment avec les ions thiocyanate le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
- On dose le complexe obtenu par spectrophotométrie, en utilisant une gamme d'étalons.

### A- Étude du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

On veut déterminer la constante de dissociation du complexe  $K_D$

- 9- Nommer ce complexe.
- 10- Donner deux représentations de LEWIS de l'ion thiocyanate.

11- Justifier le fait que l'ion thiocyanate constitue un ligand ambidentate (c'est-à-dire qu'il possède deux sites de coordination potentiels).

12- On souhaite déterminer la constante  $K_D$  de dissociation du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  par spectrophotométrie. Pour cela on prépare différentes solutions acides contenant des ions fer (III) à la concentration initiale  $a$  et des ions  $\text{SCN}^-$  à la concentration initiale  $b$ .

On trace le spectre de l'une des solutions obtenues entre 400 et 700 nm ; on peut considérer que seul le complexe absorbe notablement dans ce domaine de longueur d'onde. On constate un maximum d'absorption vers 460 nm (complexe rouge). On travaille maintenant à 460 nm et on mesure l'absorbance, notée  $A$ , des différentes solutions pour lesquelles la valeur de  $b$  est la même :  $b = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

100 $a$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	1,250	1,000	0,750	0,500	0,375
$A$	0,880	0,822	0,730	0,606	0,511

La cellule employée a un trajet optique  $l = 1 \text{ cm}$ .

On désigne par  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire du complexe à 460 nm.

On constate par ailleurs que  $b$  est très petit devant  $a$ .

- a- Pourquoi travaille-t-on à 460 nm ?
- b- Énoncer la loi de BEER-LAMBERT.
- c- Écrire l'équation de la réaction de complexation et faire un tableau d'avancement. En déduire  $A$  en fonction de l'avancement volumique  $x$ .

d- Établir la relation :

$$\frac{b}{A} = \frac{K_D}{\epsilon \cdot l \cdot a} + \frac{1}{\epsilon \cdot l}$$

(que l'on peut aussi écrire  $\frac{b}{A} = \frac{K_D \cdot c^\circ}{\epsilon \cdot l \cdot a} + \frac{1}{\epsilon \cdot l}$  selon les conventions choisies)

- e- En déduire, à l'aide d'une régression linéaire, la valeur de la constante de dissociation  $K_D$  du complexe.

### B- Dosage du fer par spectrophotométrie

On réalise les solutions suivantes dans des tubes à essai. Le volume total est toujours de 10 mL.  $C$  est la concentration totale massique en fer.

n°Tube	blanc	1	2	3	4	5	vin
KSCN (à 200 $\text{g.L}^{-1}$ ) en mL	2	2	2	2	2	2	2
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 $\text{mol.L}^{-1}$ ) en mL	1	1	1	1	1	1	1
$\text{H}_2\text{O}_2$ (20 vol) - gouttes	5	5	5	5	5	5	5
$C$ en fer en $\text{mg.L}^{-1}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	?

13- À quoi sert  $\text{H}_2\text{O}_2$  ?

14- Peut-on affirmer que tous les ions fer (III) sont complexés ? Justifier brièvement.

On mesure, pour les différents tubes à essai, les absorbances suivantes à 460 nm :

Tube n°	blanc	1	2	3	4	5	vin
A	0	0,210	0,418	0,632	0,843	1,05	0,977

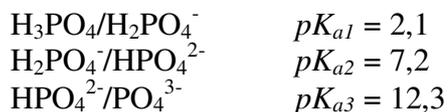
15- La loi de BEER-LAMBERT est-elle vérifiée ? Justifier brièvement.

16- Quelle est la concentration totale massique en fer dans le vin ?

17- La réglementation (12 mg.L<sup>-1</sup> au maximum) est-elle respectée ?

**Données :**

Constantes d'acidité à 298 K :



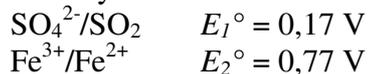
Masse molaire (en g.mol<sup>-1</sup>)



Produit de solubilité du phosphate de fer (III) :

$$pK_s = 21,0$$

Potentiel d'oxydoréduction à 298 K :



$$(RT/F) \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

FIN DE L'ÉPREUVE