

COMPOSITION DE CHIMIE – (XEULC)

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

\*\*\*

Premier problème

Le dioxyde de titane et la photocatalyse

La photocatalyse permet de réaliser la décomposition de polluants organiques par oxydation de la matière sous l'action du rayonnement électromagnétique (principalement UV) en utilisant un matériau semi-conducteur. Ainsi, le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est utilisé pour favoriser la minéralisation des molécules organiques (transformation de ces composés en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et éventuellement  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$  ...). Cette technique trouve de nombreuses applications dans la vie quotidienne comme, par exemple, les vitres autonettoyantes, la purification de l'eau ou de l'air ... La photocatalyse est principalement une catalyse hétérogène, il est donc essentiel de maîtriser la pureté et de connaître l'état de surface du matériau utilisé.

*Données :*

- $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ .
- Constante de PLANCK :  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .
- Constante d'AVOGADRO :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

1. Obtention de  $\text{TiO}_2$  pur

Le  $\text{TiO}_2$  pur est obtenu par oxydation de  $\text{TiCl}_4$  selon la réaction suivante :



$\text{TiCl}_4$  est lui-même préparé à partir de  $\text{TiO}_2$ , extrait du milieu naturel, dont la principale impureté est la silice ( $\text{SiO}_2$ ), laquelle peut nuire aux propriétés photocatalytiques du matériau. Une fois les oxydes transformés en dérivés chlorés ( $\text{TiCl}_4$  et  $\text{SiCl}_4$ ), il est possible d'obtenir  $\text{TiCl}_4$  pur par distillation fractionnée, étudiée ici en supposant que le mélange  $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$  se comporte comme un mélange idéal aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur (Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits). Les fractions molaires respectives des composés  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{SiCl}_4$  en phase liquide

seront notées  $x_{\text{Ti}}$  et  $x_{\text{Si}}$  et les fractions molaires en phase gazeuse  $y_{\text{Ti}}$  et  $y_{\text{Si}}$ . Les enthalpies standard de vaporisation de  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{SiCl}_4$  seront notées  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{TiCl}_4}^\circ$  et  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{SiCl}_4}^\circ$ . Elles seront supposées indépendantes de la température.

Le tableau 1 présente les coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire  $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$  sous une pression  $P^\circ$  pression standard,  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

$\theta / ^\circ\text{C}$	57	65	75	89	100	108	115	125	132	136,5
$x_{\text{Si}}$	1	0,76	0,54	0,33	0,22	0,15	0,10	0,05	0,02	0
$y_{\text{Si}}$	1	0,98	0,94	0,86	0,76	0,65	0,54	0,33	0,15	0

Tableau 1 : Coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire  $\text{TiCl}_4/\text{SiCl}_4$  sous la pression  $P^\circ$ .

**1.1** Donner l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur de ce mélange binaire idéal.

**1.2** Quel est le composé le plus volatil ?

**1.3** Pour les deux composés du mélange sous une pression totale  $P$ , exprimer les constantes des équilibres physiques en fonction de l'activité des constituants présents.

**1.4** Exprimer les lois de variation de ces deux constantes en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation et des températures d'ébullition des corps purs.

**1.5** En déduire les expressions de  $\ln\left(\frac{y_{\text{Ti}}}{x_{\text{Ti}}}\right)$  et  $\ln\left(\frac{y_{\text{Si}}}{x_{\text{Si}}}\right)$ .

**1.6** Donner alors les expressions de  $x_{\text{Ti}}$  et  $y_{\text{Ti}}$  en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation, des températures d'ébullition des corps purs et des pressions  $P$  et  $P^\circ$ .

Soit un mélange constitué initialement de 15 mol de  $\text{SiCl}_4$  et 85 mol de  $\text{TiCl}_4$  à  $\theta = 20^\circ\text{C}$  dans une enceinte fermée maintenue à la pression  $P^\circ$ .

**1.7** Déterminer sans calcul :

**1.7.1** l'état physique initial du mélange ;

**1.7.2** la température de début d'ébullition du mélange, et la composition de la première bulle de vapeur ;

**1.7.3** la composition et les quantités de matière de chacune des deux phases si le mélange est porté à  $115^\circ\text{C}$  ;

**1.7.4** la température à laquelle s'achève la vaporisation.

Une cascade de distillations élémentaires appliquée au mélange  $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$  permet d'obtenir en tête de colonne une phase enrichie en l'un des deux constituants, mais le rendement est très faible. Pour l'améliorer, il est nécessaire de recycler une partie du liquide obtenu en tête de

colonne, ce que nous examinons maintenant.

On notera A le composé le plus volatil et B le composé le moins volatil. Sur la colonne présentant deux plateaux (voir Figure 1), on définit :

- $dn_D$  : la quantité de matière recueillie après condensation en tête de colonne (distillat) pendant un temps  $dt$  ;
- $x_{AD}$  : la fraction molaire du composé A dans la phase liquide du distillat ;
- $dn_l$  : la quantité de matière de liquide refluxant et arrivant sur le plateau  $i$  pendant un temps  $dt$  ;
- $dn_v$  : la quantité de matière de vapeur issue du plateau  $(i - 1)$  pendant un temps  $dt$  ;
- $x_{Ai}$  : la fraction molaire du composé A dans la phase liquide sur le plateau  $i$  ;
- $y_{Ai}$  : la fraction molaire du composé A dans la phase vapeur sur le plateau  $i$ .

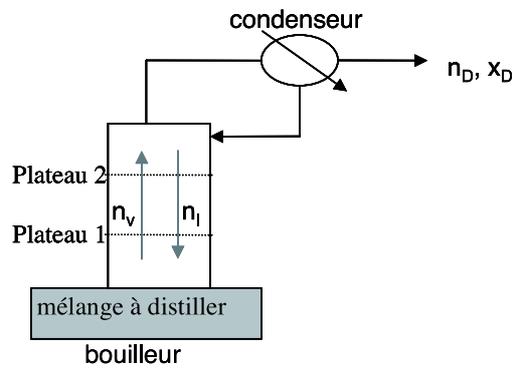


Figure 1 : Principe de fonctionnement de la colonne à distiller

On étudie le fonctionnement de la colonne en supposant que sur chaque plateau, l'équilibre thermodynamique est réalisé. Au condenseur, la phase vapeur est totalement condensée, une partie est récupérée et l'autre partie est renvoyée dans la colonne. On suppose que la pression est uniforme et constante de 1 bar à l'intérieur de la colonne et que la quantité de matière de chaque constituant présente sur chaque plateau est constante.

On souhaite obtenir  $x_{AD} = 0,98$  ; cette valeur est applicable pour les questions **1.8** à **1.15**.

**1.8** Indiquer la valeur de  $y_{A2}$  et en déduire  $x_{A2}$  ainsi que la température  $T_2$  du plateau 2.

**1.9** En écrivant la conservation de la quantité totale de matière, donner une relation entre  $dn_v$ ,  $dn_l$  et  $dn_D$ .

**1.10** En écrivant la conservation de la quantité de matière en constituant A pour le plateau 2, donner une relation entre  $y_{A1}$ ,  $x_{A2}$ ,  $x_{AD}$ ,  $dn_l$  et  $dn_D$ .

**1.11** Exprimer alors  $y_{A1}$  en fonction de  $x_{A2}$ ,  $x_{AD}$  et  $dn_l/dn_D$ .

**1.12** Que devient cette expression pour  $dn_l/dn_D$  infiniment grand (soit à reflux total) ?

**1.13** Calculer  $y_{A1}$  pour  $dn_l/dn_D = 1$ . En déduire  $x_{A1}$ .

**1.14** Calculer alors la fraction molaire du composé A dans la vapeur présente dans le bouilleur. En déduire la fraction molaire du composé A dans le liquide présent dans le bouilleur.

**1.15** Ce dispositif a-t-il permis de purifier  $\text{TiCl}_4$  ?

## 2. Détermination de la surface spécifique du matériau

La surface spécifique d'un matériau est définie comme la surface de sites actifs par gramme de matériau utilisé, exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Afin de la déterminer, une masse  $m = 4,0 \text{ g}$  de poudre de  $\text{TiO}_2$  est introduite dans une enceinte sous pression de diazote  $\text{N}_2$ . Une fois l'équilibre d'adsorption de  $\text{N}_2$  sur  $\text{TiO}_2$  atteint, la pression de diazote régnant dans l'enceinte est notée  $P$ . L'étude de cet équilibre est réalisée en tenant compte des hypothèses suivantes :

- une seule molécule peut être adsorbée par site d'adsorption ;
- l'adsorption conduit à la formation d'une monocouche ;
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

Les échanges gaz-surface sont schématisés de la façon suivante :



Figure 2 : Échanges gaz-surface

où  $\text{S}-$  représente un site libre,  $\text{S}-\text{N}_2$  une molécule  $\text{N}_2$  adsorbée à la surface.

La fraction des sites occupés est notée  $\Theta$ . On définit  $N_{\text{tot}}$  comme la quantité de matière de sites d'adsorption de  $\text{TiO}_2$ .

**2.1** En considérant que l'activité des sites libres ou occupés est assimilable à leur fraction, exprimer  $\Theta$  en fonction de  $K$ ,  $P$  et  $P^\circ$ .

Une première série d'expériences réalisées pour différentes valeurs  $P$  de pression en diazote permet de déterminer la surface spécifique  $\Sigma$ . On relève ainsi pour chaque  $P$ , la quantité de matière de diazote adsorbée, notée  $N_{\text{ads}}$ , et on trace la droite  $1/N_{\text{ads}}$  en fonction de  $1/P$ .

**2.2** Préciser l'expression de l'ordonnée à l'origine et de la pente de cette droite.

**2.3** Sachant que l'ordonnée à l'origine de la droite vaut  $2000 \text{ mol}^{-1}$  et qu'une molécule de diazote a un encombrement de  $\sigma = 1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ , évaluer la surface spécifique  $\Sigma$  de la poudre de  $\text{TiO}_2$  considérée.

**2.4** De la même manière, on obtient une surface spécifique de  $\Sigma = 560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un gel de silice sous pression de diazote. Commenter.

Afin de connaître les grandeurs de réaction du phénomène d'adsorption, on réalise une seconde expérience en faisant varier la température de l'enceinte. En relevant la pression nécessaire à une adsorption  $\Theta$  identique à ces différentes températures, on détermine l'enthalpie isostérique d'adsorption, notée  $\Delta_{\text{ads}}H^\perp$ .  $\Delta_{\text{ads}}H^\perp$  correspond à l'enthalpie standard d'adsorption pour un recouvrement de la surface fixé, c'est-à-dire à  $\Theta$  fixée.

**2.5** Montrer que le tracé de la droite  $\ln P$  en fonction de  $1/T$  permet d'accéder à  $\Delta_{\text{ads}}\text{H}^\perp$ .

**2.6** Pour  $\Theta = 0,8$ , la pente de cette droite vaut  $-1,7 \times 10^3 \text{ K}$ . Calculer la valeur de  $\Delta_{\text{ads}}\text{H}^\perp$  correspondante. Commenter.

**2.7** Expliquer comment déterminer l'entropie isostérique d'adsorption.

En réalité, les échanges gaz-surface schématisés précédemment sont en compétition avec un processus dissociatif de la molécule de diazote au contact de la surface.

**2.8** Dans le cas limite d'une dissociation complète du diazote, illustrer par un schéma analogue à la Figure 2, les échanges gaz-surface se produisant au moment de l'adsorption, en faisant figurer la constante  $K'$  (par analogie avec  $K$ ).

**2.9** Exprimer alors  $\Theta$ , en fonction de  $K'$ ,  $P$  et  $P^\circ$ .

**2.10** Commenter ce résultat en comparant à la loi obtenue en **2.1**.

### 3. Principe simplifié de la photocatalyse

Pour étudier l'effet d'un rayonnement sur un matériau, il est nécessaire de connaître la distribution énergétique des électrons dans les orbitales moléculaires de ce matériau.

**3.1** Représenter le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule de dihydrogène  $\text{H}_2$  ainsi que la répartition des électrons dans ces orbitales dans l'état fondamental de cette molécule.

Considérons un enchaînement linéaire d'un grand nombre  $n$  d'atomes d'hydrogène régulièrement espacés. Il est possible de déterminer les orbitales moléculaires de cet enchaînement par la méthode de HÜCKEL simple. Les énergies  $E_p$  associées à ces orbitales moléculaires ( $1 \leq p \leq n$ ) sont de la forme suivante :

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{p\pi}{n+1}\right)$$

dans laquelle  $\alpha$  représente l'énergie d'un électron occupant une orbitale  $1s$  d'un atome d'hydrogène et  $\beta$  l'intégrale de résonance provenant de l'interaction entre les orbitales atomiques appartenant à deux atomes voisins.

**3.2** Montrer que les énergies sont comprises entre deux valeurs que l'on précisera.

**3.3** Montrer alors que lorsque  $n$  tend vers l'infini, les niveaux  $E_p$  forment un quasi-continuum d'énergie, appelée bande d'énergie.

**3.4** Décrire la répartition des électrons dans cette bande à  $0 \text{ K}$ .

On supposera que le modèle des bandes est applicable au dioxyde de titane. On établit que, dans ce matériau, apparaissent plusieurs bandes dont deux ont un intérêt particulier : l'une entièrement vide à  $0 \text{ K}$  appelée bande de conduction, et séparée d'une autre, appelée bande de valence, entièrement remplie à  $0 \text{ K}$  par un écart énergétique égal à  $3,2 \text{ eV}$ . Les rayonnements

responsables de la photocatalyse provoquent le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi un trou noté  $h^+$  dans la bande de valence.

**3.5** Quelle longueur d'onde maximum peut provoquer l'apparition d'une paire électron-trou ?

**3.6** L'état excité obtenu peut être stabilisé par piégeage de l'électron. Dans le cas contraire, quel phénomène est observé ?

#### 4. Cinétique de dégradation

Chaque année, plus de 700 000 tonnes de colorants synthétiques sont produites dans le monde ; on estime qu'environ 10 % de ces colorants sont rejetés dans l'environnement. La plupart de ces composés sont des dérivés aromatiques difficilement biodégradables. Comme les méthodes existantes de purification des eaux industrielles sont extrêmement coûteuses, la photocatalyse, utilisant le rayonnement solaire et un matériau bon marché comme le  $TiO_2$ , laisse entrevoir une méthode alternative prometteuse dans le traitement des déchets. Dans la suite, on étudie la cinétique de minéralisation par photocatalyse d'un colorant synthétique utilisé dans l'industrie textile, l'acide bleu 80 (noté AB80, figure 3) dont le spectre d'absorption UV-visible en solution aqueuse est présenté figure 4.

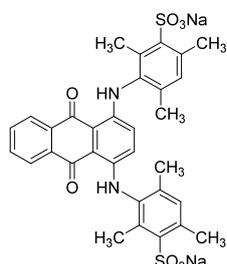


Figure 3 : Structure de l'acide bleu 80

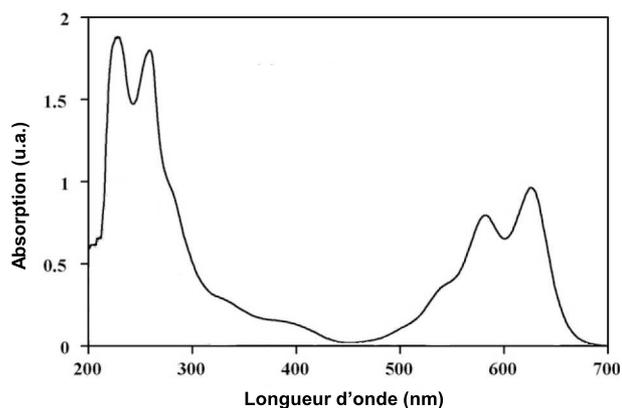
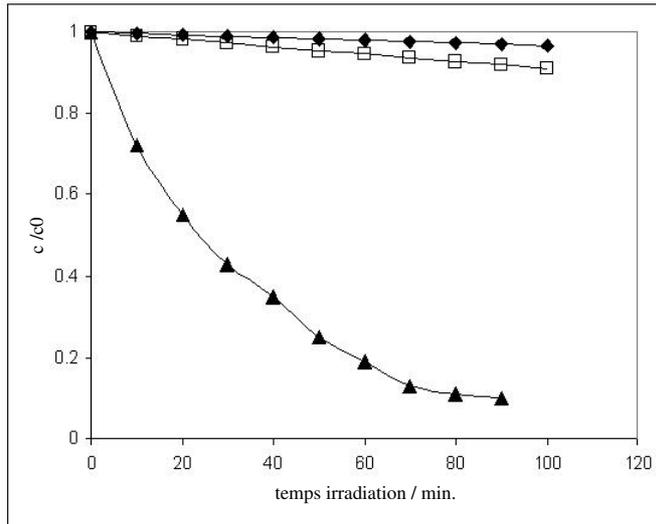


Figure 4 : Spectre d'absorption UV-Visible de AB80 en solution aqueuse

Afin d'étudier la cinétique de cette réaction de dégradation, trois expériences sont menées en parallèle. Une solution aqueuse du colorant AB80, tamponnée à  $pH = 6$ , est soumise à une aération prolongée. Un premier échantillon est placé dans le noir après y avoir ajouté  $TiO_2$  en poudre. Deux autres échantillons de cette solution sont exposés à la lumière solaire ; dans l'un des deux,  $TiO_2$  en poudre est ajouté. Des spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés toutes les 10 minutes pour les trois échantillons afin de suivre la cinétique de la réaction (figure 5).



- ◆ Échantillon avec ajout de TiO<sub>2</sub> non exposé à la lumière.
- Échantillon sans ajout de TiO<sub>2</sub> exposé à la lumière solaire.
- ▲ Échantillon avec ajout de TiO<sub>2</sub> exposé à la lumière solaire.

Figure 5 : Évolutions du rapport  $(C/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation et des conditions (avec  $C$  : concentration en AB80 et  $C_0$  : concentration initiale en AB80)

4.1 Énoncer la loi de BEER-LAMBERT et les conditions de validité de cette loi.

4.2 En supposant les produits de dégradation incolores, montrer que la spectrophotométrie UV-visible permet de suivre la cinétique de cette réaction.

4.3 Quelle est la longueur d'onde optimale pour réaliser le suivi de la réaction ?

4.4 Que pouvez-vous conclure de l'analyse des courbes de la figure 5.

On s'intéresse à l'échantillon ayant subi une irradiation en présence de TiO<sub>2</sub>. La courbe donnant l'évolution du rapport  $(C/C_0)$  (figure 5 (▲)) est tracée en échelle logarithmique figure 6.

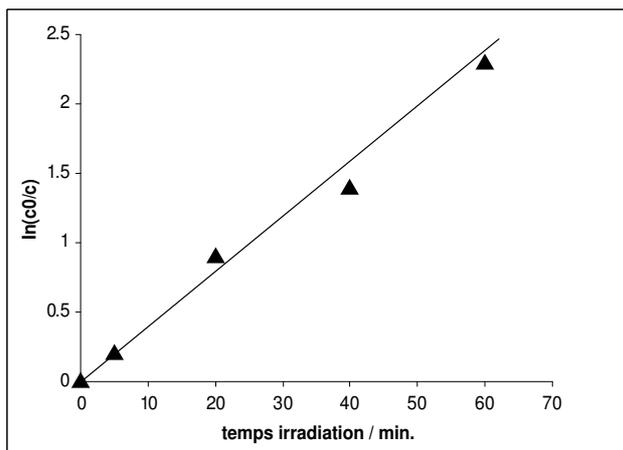
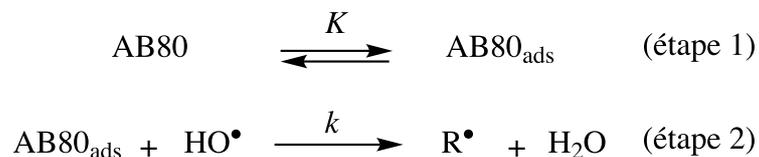


Figure 6 : Évolution de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en fonction du temps d'irradiation

On se propose d'étudier un mécanisme possible basé sur une première étape d'adsorption de AB80 en monocouche à la surface de TiO<sub>2</sub> (première étape réversible) conduisant à la formation

de AB80 adsorbé (noté  $\text{AB80}_{\text{ads}}$ ) suivie de l'oxydation par  $\text{HO}^\bullet$  (on se limitera à une seule espèce oxydante par souci de simplification) :



Les cinétiques d'adsorption et de désorption, ainsi que la réaction d'oxydation, sont supposées d'ordre 1 par rapport aux réactifs. La concentration en radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est supposée constante.

**4.5** La cinétique d'adsorption peut être décrite par un modèle analogue à celui de la question **2.1**, la concentration  $C$  en colorant remplaçant la pression  $P$  du diazote. Donner l'expression de la vitesse de la réaction d'oxydation du colorant en fonction de  $C$ ,  $C^\circ$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $k$  et  $K$  (constante d'adsorption), et  $[\text{HO}^\bullet]$ .

**4.6** Quelle hypothèse convient-il de faire pour que l'équation de vitesse décrivant ce mécanisme soit en accord avec les observations expérimentales ? En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente en  $\text{min}^{-1}$ .

**4.7** Au cours de ces essais, la concentration en AB80 est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et la constante d'adsorption  $K$  de ce même colorant sur la poudre de  $\text{TiO}_2$  est voisine de  $5 \cdot 10^3$ . L'hypothèse précédente était-elle justifiée ?

## Deuxième problème

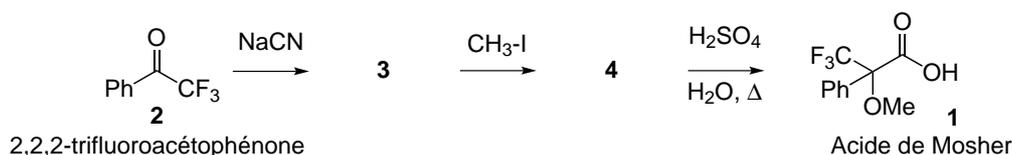
### Utilisation de l'acide de Mosher en synthèse organique

Ce problème traite de l'utilisation de l'acide de MOSHER en chimie organique et présente deux parties indépendantes. Les molécules doivent être représentées complètement en tenant compte de leur stéréochimie. Des données spectroscopiques générales sont fournies en annexe à la fin de l'énoncé.

#### 1. Acide de MOSHER et détermination de configurations absolues

##### 1.1 Préparation de l'acide de MOSHER énantiomériquement pur

L'acide de MOSHER **1** (acide 3,3,3-trifluoro-2-méthoxy-2-phénylpropanoïque) est préparé de la façon suivante :

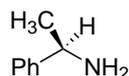


**1.1.1** Donner la structure de l'intermédiaire **3** (non isolé) et proposer un mécanisme pour expliquer sa formation.

**1.1.2** Donner la structure de **4**.

**1.1.3** L'acide de MOSHER **1** ainsi formé possède-t-il une activité optique ? Justifier la réponse.

Ce composé **1** est dissous dans l'éthanol à température ambiante. La (*R*)-(+)-1-phényléthylamine :



est ajoutée à la solution précédente qui est chauffée puis abandonnée à température ambiante pendant 48 h. Le solide blanc **5** qui a précipité est récupéré (et le filtrat réservé), lavé et purifié deux fois par recristallisation. Les cristaux incolores obtenus sont dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Après 30 min d'agitation, le milieu est extrait avec de l'éther diéthylique, la phase étherée est séchée puis le solvant évaporé sous pression réduite. Le liquide incolore obtenu est identifié par les données physiques comme étant l'acide **1** ; son pouvoir rotatoire spécifique à 25°C vaut  $[\alpha]_{\text{D}} = +65 \text{ deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ . Par ailleurs, le filtrat précédent contenant le composé **6** est acidifié (HCl aqueux). Le mélange est traité comme précédemment et, après purification, un liquide incolore également identifié comme étant l'acide **1** est obtenu. La détermination de son pouvoir rotatoire spécifique à 25°C donne  $[\alpha]_{\text{D}} = -65 \text{ deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ , et son atome de carbone stéréogène est de descripteur stéréochimique (ou configuration absolue) *S*.

**1.1.4** Donner l'ordre de grandeur des constantes d'acidité respectives de **1** et de la 1-phényléthylamine.

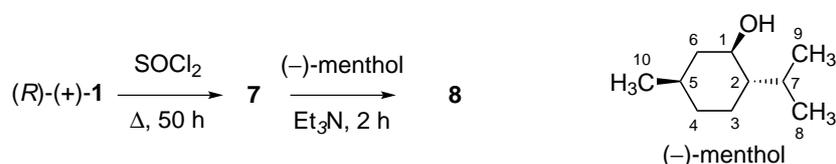
1.1.5 En déduire les structures de **5** et **6**. Quelle est la relation d'isomérisation entre ces deux composés ?

1.1.6 Nommer la séquence permettant d'obtenir **5** et **6** purs à partir de l'acide **1**.

1.1.7 En représentation de Cram, dessiner l'isomère dextrogyre de l'acide **1**.

## 1.2 Propriétés spectroscopiques des dérivés de l'acide de MOSHER **1**

L'acide de MOSHER **1** et ses dérivés sont utilisés pour déterminer la configuration absolue des atomes de carbone stéréogènes des alcools et des amines par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Cette technique repose sur la différence de déplacements chimiques entre deux isomères dérivés de l'acide **1**, comme illustré ci-après. Le (-)-menthol est engagé dans la séquence réactionnelle suivante pour aboutir à la formation de **8** :



Le composé **9** est préparé selon une séquence analogue à partir du (*S*)-(-)-**1** et du (-)-menthol.

1.2.1 Déterminer les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes du (-)-menthol.

1.2.2 Donner la formule semi-développée de **7** formé intermédiairement.

1.2.3 Donner la formule semi-développée de **8** en précisant le rôle de la triéthylamine.

1.2.4 Donner la formule semi-développée de **9**. Quelle est la relation de stéréoisomérisation entre **8** et **9** ?

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  à 500 MHz de **8** et **9** sont enregistrés dans le chloroforme deutérié, puis analysés. Entre les deux spectres, les différences de déplacement chimique pour un atome  $\text{H}_i$  sont notées de la façon suivante (le cas échéant, si plusieurs atomes d'hydrogène sont portés par le même atome de carbone  $\text{C}_i$ , plusieurs valeurs sont données) :

$$\delta^{SR}\text{H}_i = \delta^S(\text{H}_i) - \delta^R(\text{H}_i) \quad \text{avec}$$

$\delta^S$  le déplacement chimique de l'atome  $\text{H}_i$  dans **9** (à partir de (*S*)-(-)-**1**).

$\delta^R$  le déplacement chimique de l'atome  $\text{H}_i$  dans **8** (à partir de (*R*)-(+)-**1**).

L'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **8** et **9** a donné les résultats partiels portés dans le tableau 2 (la numérotation des atomes du (-)-menthol est celle définie plus haut) :

$\text{H}_i$	$\text{H}_2$	$\text{H}_3$	$\text{H}_4$	$\text{H}_6$	$\text{H}_7$	$\text{H}_8$	$\text{H}_9$	$\text{H}_{10}$
$\delta^{SR}(\text{H}_i) / \text{Hz}$	-20	-10	0	+30	-155	-50	-60	+15
		-15	-15	+65				

Tableau 2 : Différences de déplacements chimiques des protons  $\text{H}_i$  des composés **8** et **9**

Des études conformationnelles montrent que les conformations de plus basse énergie de **8** et **9** sont celles dans lesquelles l'atome de carbone du groupement  $\text{CF}_3$ , le groupe  $\text{CO}_2$  et la liaison  $\text{C}_1\text{-H}$  du menthol se situent dans un même plan et sont dans les positions relatives dessinées ci-dessous (les autres substituants ne sont pas représentés ici). Pour la suite, les composés étudiés sont assimilés à une représentation simplifiée (dessin de droite) « omettant » le groupe  $\text{CO}_2$  (l'ordre de priorité déterminé au moyen des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG est conservé).



**1.2.5.a** Dessiner le conformère le plus stable du (–)-menthol.

**1.2.5.b** En utilisant la représentation simplifiée introduite ci-dessus, dessiner, en projection de NEWMAN ( $\text{C}_1$  devant), les conformères les plus stables des composés **8** et **9**.

Le signe de la différence de déplacements chimiques peut être interprété en terme de blindage/déblindage dû à la présence du groupe phényle. En effet, ce groupe se situe quasiment dans le plan orthogonal au plan contenant l'enchaînement  $\text{CF}_3\text{-C-C}_1\text{-H}$  défini précédemment. On rappelle que la présence d'un noyau aromatique partitionne l'espace en deux zones :

- une zone de blindage notée (+) dans laquelle une diminution de la valeur habituelle des déplacements chimiques est observée ;
- une zone de déblindage notée (–) dans laquelle la valeur habituelle des déplacements chimiques augmente.

Ces zones sont représentées Figure 7.

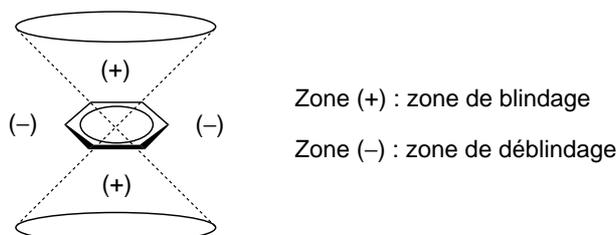


Figure 7 : Partitionnement de l'espace en présence du noyau aromatique

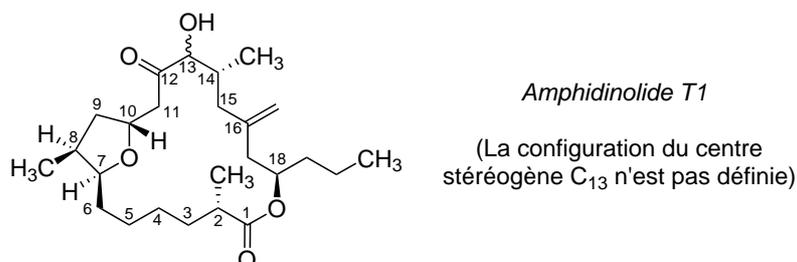
**1.2.6** Certaines valeurs de  $\delta^{SR}$  ( $\text{H}_i$ ) sont presque nulles. Interpréter ce résultat. Commenter les valeurs multiples observées pour  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_6$ .

**1.2.7** En utilisant ces modèles, et *via* des considérations de blindage/déblindage, interpréter les signes des différences de déplacements chimiques relevées dans le tableau 2.

**1.2.8** Quelle est, en ppm, la plus grande différence de déplacements chimiques relevée dans le tableau 2 ? Quelle indication peut-on en tirer sur la position du groupe *isopropyle* ?

**1.2.9** Pourquoi ne peut-on pas utiliser l'acide (*R*)-3,3,3-trifluoro-2-phénylpropanoïque à la place de **1** dans l'étude précédente ?

**1.2.10** La méthode de MOSHER est encore largement utilisée aujourd'hui. Une équipe japonaise l'a récemment mise à profit afin de déterminer la configuration absolue du centre stéréogène C<sub>13</sub> de l'amphidinolide T1, une molécule organique complexe extraite d'algues marines, dont la structure est présentée ci-après.



L'amphidinolide T1 est transformé dans un premier temps en **10** (à partir de (*R*)-(+)-**1**) et **11** (à partir de (*S*)-(–)-**1**), suivant le même protocole que celui utilisé pour le (–)-menthol. Les spectres RMN <sup>1</sup>H à 600 MHz de ces deux composés sont enregistrés en solution dans le chloroforme deutérié et analysés. Quelques valeurs des différences de déplacements chimiques entre **10** et **11** sont indiquées dans le tableau 3 :

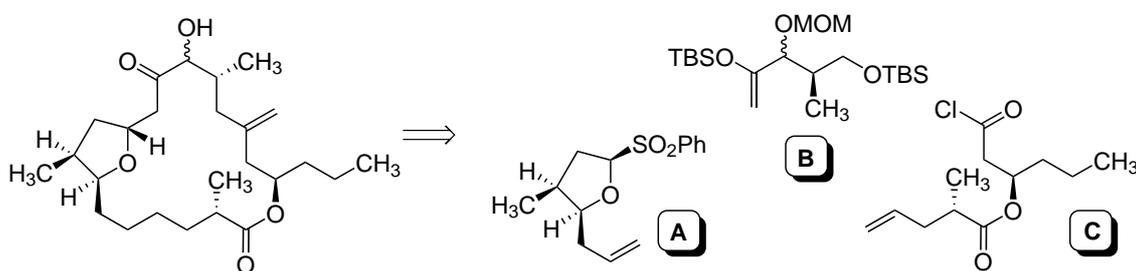
H <sub>i</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>11</sub>	H <sub>14</sub>	H <sub>15</sub>
$\delta^{SR} (H_i) / \text{Hz}$	+36	+12 +6	–30	–30 –90

Tableau 3 : Différences de déplacements chimiques des protons H<sub>i</sub> des composés **10** et **11**

Conclure quant à la configuration absolue de l'atome de carbone C<sub>13</sub>.

## 2 Synthèse totale de l'amphidinolide T1

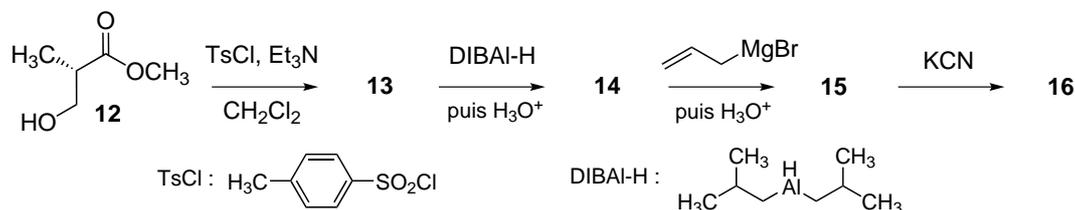
Une synthèse totale de l'amphidinolide T1 a été réalisée par assemblage des trois synthons **A**, **B** et **C** selon le schéma présenté ci-après.



*Remarque* : la structure de l'amphidinolide T1 omet volontairement la configuration absolue de l'atome C<sub>13</sub> examinée dans la partie précédente. Il n'est pas nécessaire de la connaître pour traiter la suite du problème.

## 2.1 Préparation du synthon A

Le synthon **A** est préparé en plusieurs étapes selon la séquence réactionnelle ci-après :



**2.1.1** Donner la structure de **13** et proposer un mécanisme pour expliquer sa formation.

**2.1.2** Le spectre IR de **14** fait apparaître une bande d'absorption intense vers  $1740\text{ cm}^{-1}$ , et son spectre RMN  $^1\text{H}$  présente un signal singulet vers 10 ppm. Donner sa structure.

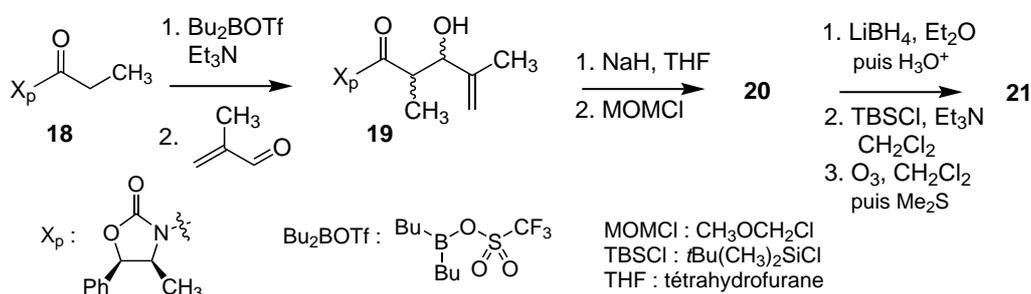
**2.1.3** Détailler le mécanisme de formation de **15**, dont l'atome de carbone stéréogène nouvellement créé est de descripteur stéréochimique *S*. Est-ce le seul produit attendu dans cette transformation ? Si non, préciser la structure du (ou des) produit(s) également formé(s).

**2.1.4** Donner la formule semi-développée de **16**.

**2.1.5** Le groupe fonctionnel introduit dans **16** est réduit en aldéhyde, pour conduire après traitement en milieu acide à une structure cyclique **17**. Ce dernier est transformé en **A** en une étape non abordée ici. Proposer une structure pour **17** et un mécanisme permettant d'expliquer la cyclisation qui se produit en milieu acide. Nommer le groupe fonctionnel ainsi formé.

## 2.2 Préparation du synthon B

La mise en place des différents centres stéréogènes du synthon **B**, dont la préparation est donnée ci-après, est contrôlée grâce à une réaction d'aldolisation diastéréosélective et énantiosélective. Dans ce qui suit, seule la diastéréosélectivité de cette réaction est étudiée.



**2.2.1** Le composé **18** est traité par un équivalent d'acide de LEWIS, le trifluorométhanesulfonate de dibutylbore ( $\text{Bu}_2\text{BOTf}$ ), et de triéthylamine dans le dichlorométhane à basse température ( $-78^\circ\text{C}$ ).

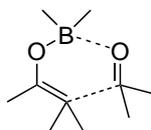
**2.2.1.a** Justifier le caractère acide de LEWIS de  $\text{Bu}_2\text{BOTf}$ .

**2.2.1.b** Donner la structure des deux énolates susceptibles de se former lorsque **18** est traité par de la triéthylamine.

**2.2.1.c** Préciser la relation d'isomérisie existant entre ces deux énolates.

**2.2.2** Proposer un mécanisme simplifié pour expliquer la formation de **19**.

**2.2.3** La réaction d'addition de l'énolate sur la méthacroléine ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$ ) implique très probablement un état de transition cyclique à 6 atomes en conformation chaise, dont un des sommets est occupé par l'atome de bore complexé par deux atomes d'oxygène : celui de la méthacroléine et celui de l'énolate. L'approche des réactifs préfigurant l'état de transition cyclique est schématisée ci-dessous :



**2.2.3.a** Dessiner l'état de transition en conformation chaise correspondant à cette approche et placer seulement les substituants de la méthacroléine. Justifier la représentation ainsi choisie.

**2.2.3.b** Pour chacun des énolates formés (cf. question **2.2.1.b**), dessiner l'état de transition cyclique de plus basse énergie en ajoutant au dessin précédent les substituants de l'énolate. Préciser dans chacun des cas le produit résultant d'un tel état de transition.

**2.2.3.c** L'analyse de **19** isolé montre que les groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{OH}$  sont en position relative *syn*. Conclure quant à la géométrie de l'énolate formé au cours de l'étape de déprotonation.

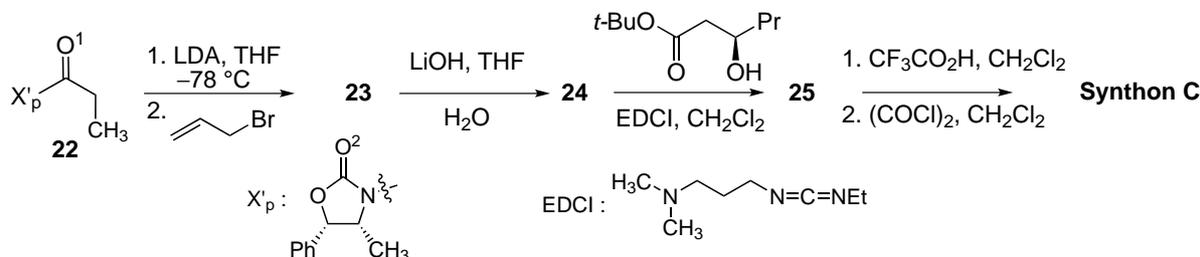
**2.2.4** Préciser la structure de **20** et proposer un mécanisme pour expliquer la transformation de **19** en **20**.

**2.2.5** Sachant que l'action de  $\text{LiBH}_4$  sur **20** conduit à un composé présentant une bande d'absorption IR large vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ , donner la structure de **21**.

**2.2.6** Proposer des conditions expérimentales permettant d'obtenir **B** à partir de **21**.

### 2.3 Préparation du synthon C

Le synthon **C** est obtenu comme suit :



**2.3.1** Le composé **22** est d'abord traité par du diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le tétrahydrofurane à basse température puis par du bromure d'allyle pour former **23**.

**2.3.1.a** Justifier le choix du LDA en donnant un ordre de grandeur des  $pK_A$  des différents couples acide-base mis en jeu.

**2.3.1.b** Dans les conditions opératoires utilisées, le cation lithium se complexe fortement avec les atomes d'oxygène numérotés  $O^1$  et  $O^2$  de la molécule **22**. Montrer qu'il existe alors une approche privilégiée du bromure d'allyle.

**2.3.1.c** En tenant compte de la structure du synthon **C**, dessiner **23**.

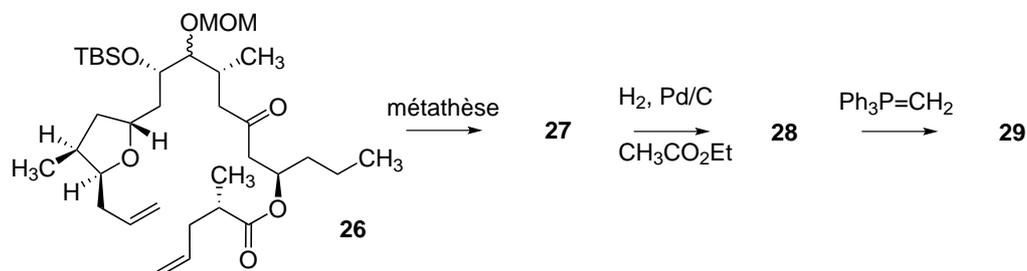
**2.3.1.d** En déduire la géométrie de l'intermédiaire majoritairement formé lors de la réaction entre **22** et le LDA.

**2.3.2** Le spectre RMN  $^1H$  de **24** présente à 11,3 ppm un pic élargi intégrant pour un proton, et son spectre IR présente deux bandes d'absorption à 3081 et 1708  $cm^{-1}$ . Donner la formule semi-développée de **24**.

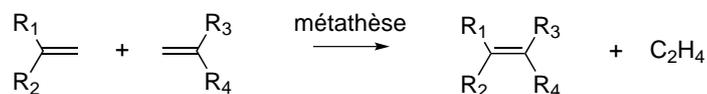
**2.3.3** La formation de **25** est accompagnée de celle d'un dérivé d'urée (contenant le motif  $-NH-C(=O)-NH-$ ) ; en déduire la nature de la réaction qui s'est produite et la structure de **25**.

## 2.4 Fin de la synthèse

La dernière partie de la synthèse, comme décrite ci-dessous à partir de **26**, implique une réaction de métathèse cyclisante qui permet de former **27**, isolé sous la forme de deux stéréoisomères non séparés **27a** et **27b** dans un rapport 6 : 1.



La réaction de métathèse permet de recombinaer deux alcènes suivant le schéma :



**2.4.1** Quelle est la relation de stéréoisométrie entre **27a** et **27b**? Proposer une méthode analytique permettant de les différencier.

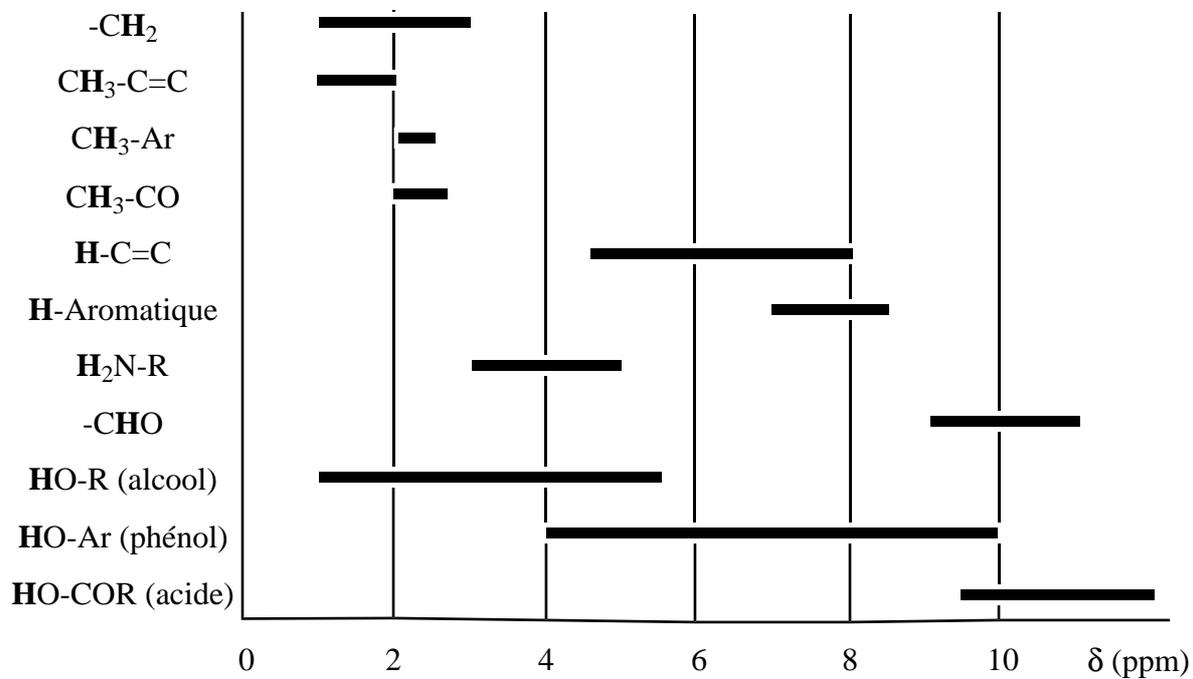
**2.4.2** Donner la structure de **28**. Pour quelle raison n'est-il pas nécessaire de séparer **27a** et **27b**?

**2.4.3** Nommer la transformation de **28** en **29** et donner la structure de **29**.

**2.4.4** Proposer une séquence de réactions et des conditions opératoires permettant d'obtenir l'amphidinolide T1 à partir de **29**.

## Tables spectroscopiques

### Déplacements chimiques en RMN $^1\text{H}$



### Bandes d'absorption infrarouge

Type de liaison	vibration	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité
O-H alcool	valence	3200-3670	forte (large)
O-H acide carboxylique	valence	2500-3200	forte à moyenne (large)
C=O ester	valence	1700-1745	forte
C=O aldéhyde et cétone	valence	1650-1740	forte
		abaissement de 20 à 30 $\text{cm}^{-1}$ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	valence	1680-1710	forte
C=C	valence	1625-1685	moyenne

\* \*  
\*