

ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,  
SUPAERO (ISAE), ENSTA PARISTECH,  
TELECOM PARISTECH, MINES PARISTECH,  
MINES DE SAINT-ETIENNE, MINES DE NANCY,  
TELECOM BRETAGNE, ENSAE PARISTECH (FILIERE MP)  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2012

**ÉPREUVE DE CHIMIE**

**Filière : PC**

**Durée de l'épreuve : 4 heures**

Sujet mis à disposition des concours :  
**Cycle International, ENSTIM, TELECOM INT, TPE-EIVP**

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie*

**CHIMIE 2012 - Filière PC**

**L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.**

*L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 21 pages.*

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
- Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le 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 est amené à prendre.

## DEBUT DE L'ENONCE

*Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.*

*Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les phases solides sont non miscibles.*

*La notation  $E^\circ$  des diagrammes potentiel-pH représente le potentiel standard apparent (somme des termes potentiel standard et de dépendance au pH dans l'expression du potentiel des couples considérés).*

Ce problème traite de différents aspects de la **chimie du bore et de ses dérivés**. La première partie concerne l'élément bore et ses voisins dans la classification périodique. Les deuxième, troisième et quatrième parties s'intéressent à la structure cristalline et à l'élaboration des nitrures de bore. Les trois parties suivantes étudient les propriétés chimiques de trois dérivés de l'élément bore : l'acide borique, le borohydrure de sodium et le borax. Enfin, les trois dernières parties proposent deux applications du bore en chimie organique au travers de la synthèse du resvératrol et de ses dérivés.

Ces différentes parties sont assez largement indépendantes les unes des autres.

## I - Quelques propriétés du bore et de ses dérivés.

*Le bore, découvert en 1808 par **Sir H. Davy**, est un métalloïde noir, brillant et dur. Il se combine avec de nombreux éléments pour former des borures avec les métaux (moins électronégatifs que **B**), des nitrures avec l'atome d'azote (plus électronégatif que **B**), des borates ou des perborates avec l'oxygène et du borane ou des borohydrures avec l'hydrogène.*

### A- Le bore et ses voisins.

1- Après avoir énoncé les règles permettant de l'établir, donner la configuration électronique de l'atome de bore dans son état fondamental. En déduire les degrés d'oxydation stables du bore.

Dans le tableau suivant sont données quelques propriétés caractéristiques des éléments de la colonne du bore :

Elément	Rayon atomique (pm)	Energie de première ionisation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Electronégativité de <b>Pauling</b>
<b>B</b>	85	801	2,0
<b>Al</b>	125	578	1,6
<b>Ga</b>	130	579	1,8
<b>In</b>	155	558	1,8
<b>Tl</b>	190	589	1,6

2- Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation et celle de l'affinité électronique. Comment évolue globalement l'énergie d'ionisation le long d'une ligne ou d'une colonne du tableau périodique ? (aucune justification n'est demandée)

3- Le bore se démarque des autres éléments de sa colonne, qui sont tous des métaux. Pour cette raison et compte tenu de sa place dans le tableau périodique, il est parfois qualifié de « métalloïde ». Justifier qualitativement ce terme en utilisant les données du tableau précédent.

### **B- Structure du nitrure de bore.**

*Le nitrure de bore est un composé binaire de bore et d'azote de formule **BN**. Il existe principalement sous deux formes cristallines : une hexagonale (**h-BN**) similaire à celle du graphite et l'autre cubique (**c-BN**) similaire à celle du diamant où les atomes de C sont remplacés par les atomes de B et N de telle sorte que les plus proches voisins des atomes de B sont des atomes de N et réciproquement. La forme **c-BN** du nitrure de bore est alors un des matériaux les plus durs et a des applications comme revêtement de surfaces et comme agent abrasif.*

4- Dans la structure cristalline **c-BN**, les atomes **B** et **N** portent-ils des charges formelles ? Expliquer succinctement le raisonnement.

5- Sachant que le paramètre de la maille cubique vaut 0,362 nm, calculer la longueur de la liaison **B-N**.

6- L'hétérocycle, analogue du benzène, contenant dans son cycle trois atomes de bore et d'azote s'appelle la borazine. Dessiner la forme de **Lewis** la plus stable. Pourquoi le cycle est-il symétrique ? La distance entre un atome de bore et un atome d'azote vaut 0,145 nm. Comparer cette distance avec celle calculée en question 5- , commenter.

### C- Elaboration du nitrure de bore.

*Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) peut être obtenu par différentes méthodes utilisant comme dérivés azotés l'ammoniac ou le diazote, on s'intéressera plus particulièrement à ce dernier cas.*

7- Equilibrer les réactions de formation des deux nitrures **BN** et **Fe<sub>4</sub>N** à partir des corps purs et du diazote (on imposera un coefficient stoechiométrique de 1 pour **N<sub>2</sub>**).

8- A l'aide des données thermodynamiques (cf fin de l'énoncé) et par analogie avec les diagrammes d'**Ellingham** classiques, représenter (sans faire de calculs précis, mais en justifiant) l'allure des diagrammes d'**Ellingham** entre 0 et 3000 K pour les deux nitrures en utilisant le diazote comme gaz de réaction.

On appelle  $Y = RT \ln \left( \frac{P_{N_2}}{P^\circ} \right)$

9- Exprimer  $\Delta_r G$  en fonction de  $\Delta_r G^\circ$  et  $Y$ . En déduire les zones d'existence des différentes espèces.

10- Peut-on obtenir le nitrure de bore par réaction entre le nitrure de fer et le bore métallique ? Justifier.

**D- L'acide borique.**

L'acide borique de formule :  $\text{H}_3\text{BO}_3$  est un composé chimique utilisé comme antiseptique et insecticide, et comme absorbeur de neutrons dans les centrales nucléaires.

Ce composé est un acide faible ( $\text{AH}$ ), les tables lui attribuent un  $pK_a$  de 9,2. Pour des concentrations supérieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  environ, les solutions d'acide borique sont plus acides qu'attendu (voir figure 1). En effet, il se forme alors un oligomère cyclique ( $\text{A}_n\text{H}_n$ ) qui induit une modification de l'équilibre acide-base imposant le pH. L'étude de la variation de pH en fonction de la concentration  $c$  d'acide borique permet de déterminer la formule et la constante d'acidité globale de cet oligomère. On note  $pc = -\log c$ .

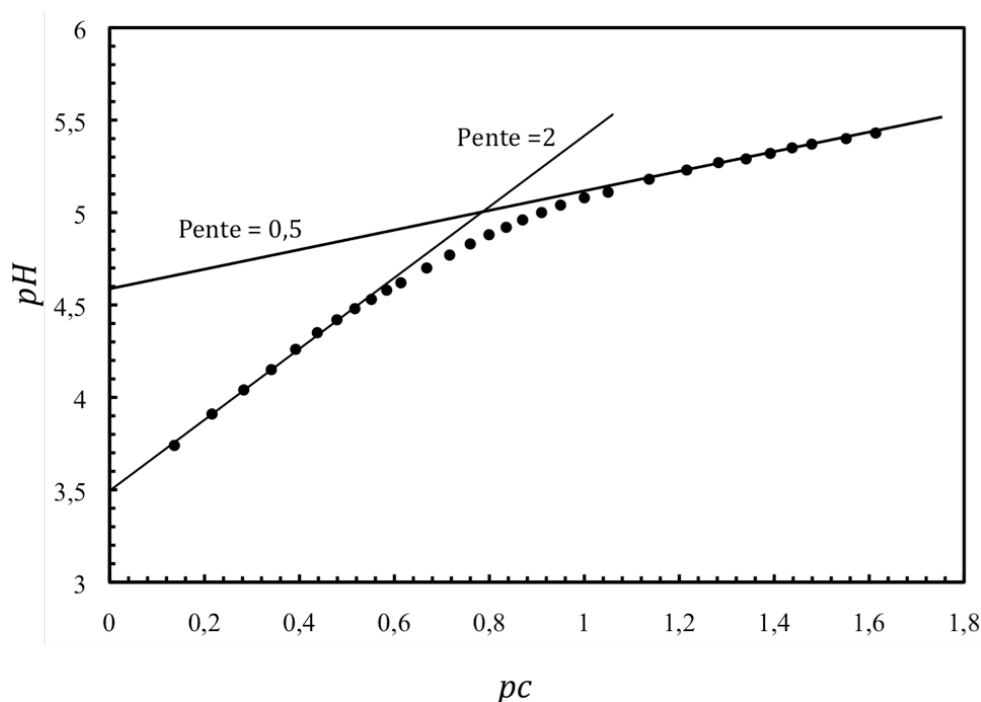


Figure 1

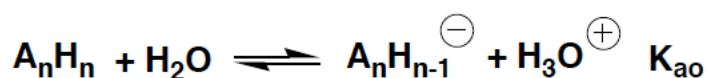
**11-** Ecrire le schéma de **Lewis** de l'acide borique 1) sans charge et 2) dans le cas où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet. Quelle est la forme la plus probable (justifier) ?

**12-** En supposant que la structure où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet existe en solution aqueuse, donner alors la forme de **Lewis** de sa base conjuguée. Le  $pK_a$  de ce couple acide-base a été calculé à 21,6. Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?

13- Sachant qu'en solution la base conjuguée de l'acide borique est l'ion borate  $\text{B(OH)}_4^-$ , proposer une structure raisonnable de l'acide borique en solution aqueuse.

14- Justifier la valeur de la pente observée dans la figure 1 pour les concentrations inférieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On suppose que pour les fortes concentrations, il ne se forme qu'un seul oligomère ( $\text{A}_n\text{H}_n$ ) contenant  $n$  entités d'acide borique. On a alors les réactions prépondérantes:

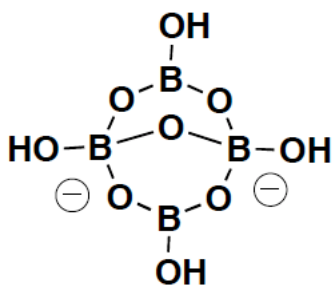


On fera l'hypothèse que la forme  $\text{AH}$  reste très majoritaire par rapport à  $\text{A}_n\text{H}_n$ , mais qu'elle est en revanche nettement moins dissociée et que c'est donc en fin de compte  $\text{A}_n\text{H}_n$  qui impose le  $\text{pH}$ .

15- Déterminer la nouvelle relation reliant  $\text{pc}$  au  $\text{pH}$ . Quelle est alors la valeur de  $n$  que l'on peut déduire de la figure 1 ?

16- A partir de la valeur de  $n$  déterminée précédemment, proposer une structure de Lewis de l'oligomère cyclique de l'acide borique.

17- Préciser la structure possible de la base conjuguée. Montrer que cette base conjuguée se ponte pour former l'anion tétraborate  $\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , représenté ci-dessous, contenu dans le borax.



**E- Le borohydrure de sodium, un réducteur doux.**

*Le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  a été découvert par Schlessinger en 1940. Il est synthétisé par réaction entre le triméthylborate ( $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ) et l'hydrure de sodium ( $\text{NaH}$ ) vers  $260^\circ\text{C}$ . Depuis sa découverte, le borohydrure de sodium est utilisé dans un grand nombre de réactions chimiques en tant qu'agent réducteur. Sa réactivité plus faible que l'aluminohydrure de lithium  $\text{LiAlH}_4$  le rend plus commode d'emploi.*

**18-** Donner une structure de Lewis de l'ion borohydrure, préciser sa géométrie selon la méthode V.S.E.P.R. et la polarité des liaisons. Expliquer succinctement la différence de réactivité entre les ions borohydrure et aluminohydrure.

*Le borohydrure de sodium est soluble dans l'eau (et les alcools). Mais sa stabilité dépend des conditions de pH.*

**19-** Equilibrer l'équation bilan de la réaction redox de décomposition du borohydrure de sodium dans l'eau en milieu basique. Montrer par un raisonnement simple que le borohydrure de sodium est thermodynamiquement instable dans l'eau sur toute la gamme de pH variant de 0 à 14.

*La cinétique d'hydrolyse du borohydrure suit une loi du premier ordre avec une constante cinétique  $k_{\text{obs}}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) qui dépend de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On donne l'évolution de  $\log(k_{\text{obs}})$  en fonction du pH (figure 2).*

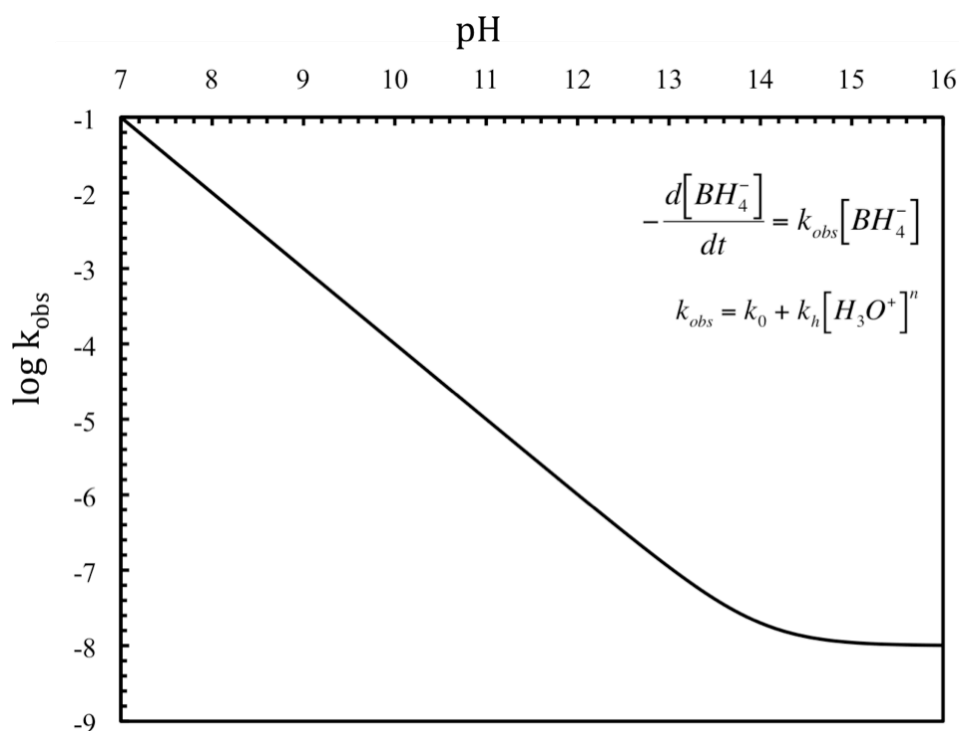


Figure 2

20- Expliquer la présence des deux domaines de la courbe. A l'aide de cette courbe, déterminer  $k_0$ ,  $k_h$  et  $n$ .

21- Définir le temps de demi-vie. Calculer ce temps pour  $pH = 7$  et  $pH = 16$ . Conclure.

*On peut doser en retour les ions  $BH_4^-$  par iodométrie. Nous allons ici vérifier la pureté d'un produit commercial de borohydrure de sodium. Le protocole est le suivant : on ajoute lentement 0,189 g de borohydrure de sodium dans 80,0 mL de soude 0,1 mol.L<sup>-1</sup> contenant 10,0 mmol d'iodate de potassium ( $KIO_3$ ). Après 10 min de réaction, on transvase la solution dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète au trait de jauge avec de la soude 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. On prélève 10,0 mL de cette solution, on étend avec 50,0 mL d'eau distillée. On ajoute 1,0 g d'iodure de potassium ( $KI$ , excès), puis on acidifie à  $pH = 1$  avec  $HCl$  2 mol.L<sup>-1</sup>. Le diiode apparu est dosé par du thiosulfate 0,100 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à décoloration de la solution. On trouve un volume équivalent de 21,0 mL.*

22- La figure 3 donne la superposition des diagrammes potentiel-pH pour les espèces de



l'iode d'une part et celles du bore d'autre part. La reproduire sommairement et indiquer dans chaque domaine les espèces prédominantes.

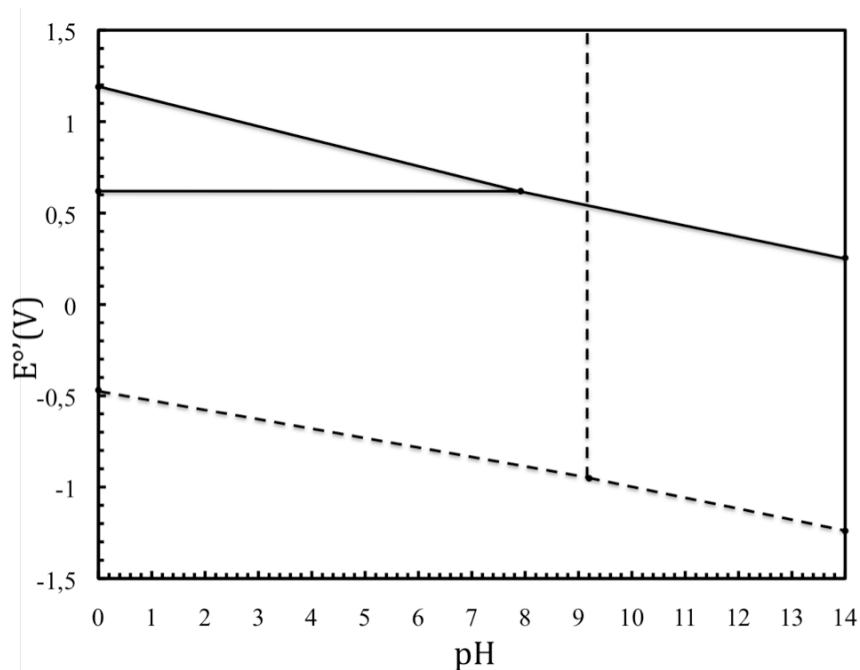


Figure 3

23- Equilibrer les équations bilan des trois réactions redox intervenant dans le protocole. Expliquer l'ajout d'ions iodure et le passage en milieu acide pour obtenir le diiode.

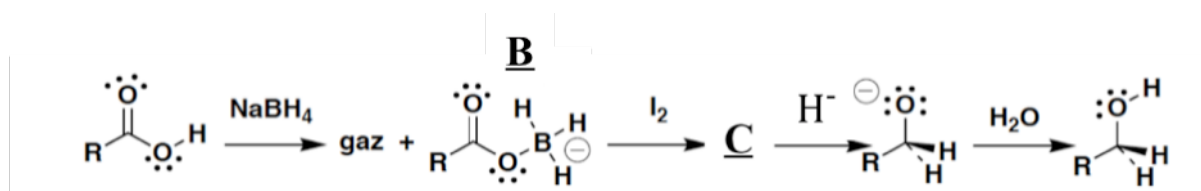
24- Calculer le nombre de moles de borohydrure dans la prise d'essai. Quelle est la pureté du borohydrure commercial ?

*Le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  est un réducteur doux très utilisé en chimie organique.*

25- Quelles sont les fonctions réduites par le borohydrure de sodium ?

*Le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  associé au diiode réduit les acides carboxyliques en alcools. Pour ce faire, on ajoute 2 équivalents de  $\text{NaBH}_4$  à une solution d'acide carboxylique dans le tétrahydrofurane **THF**. On observe un dégagement gazeux. Ensuite 1 équivalent de diiode dans le **THF** est introduit goutte à goutte, la coloration du diiode disparaît à chaque*

goutte ajoutée. La solution est ensuite chauffée, refroidie, puis hydrolysée en milieu acide. L'extraction du mélange réactionnel conduit à l'obtention de l'alcool.



- 26- Quel est le gaz qui se dégage au cours de la réaction?
- 27- Le diiode est considéré comme un bon électrophile, pourquoi ? Sachant qu'il réagit avec le composé **B** et que **HI** est alors formé, donner la formule du composé **C** (composé neutre).
- 28- Quelle est la conséquence sur l'électrophilie du carbone du carboxyle du composé **C** ? Montrer que ce dernier peut alors subir l'attaque nucléophile d'un ion  $\text{H}^-$ .
- 29- Quelle doit être la stoechiométrie minimum entre le borohydrure et l'acide carboxylique ?

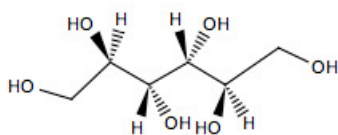
#### F- Le borax, complexation des dérivés hydroxylés du bore.

Le borax, minerai de bore naturel, est appelé aussi tétraborate de sodium. La formule générique de ce minerai est :  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . En milieu aqueux, il s'hydrolyse pour donner une solution tampon contenant le couple acide-base  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{B}(\text{OH})_4^-$ .

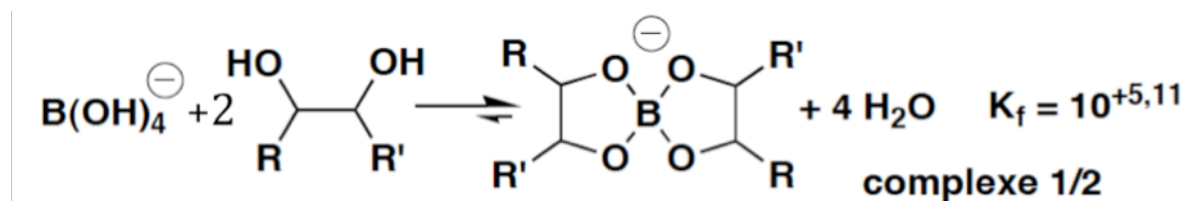
- 30- Donner la réaction d'hydrolyse du borax. Pourquoi la solution obtenue est-elle "tampon" ? Quel est son  $\text{pH}$  ?

Les dérivés hydroxylés du bore tétravalent forment des complexes avec certains composés possédant des groupements hydroxyle. Pour que cette complexation ait lieu, il est impératif que les groupements  $-\text{OH}$  soient adjacents et en position cis. La molécule la plus simple

ayant cette configuration est l'éthane-1,2-diol. Mais, comme la constante de complexation est faible, on préfère utiliser ici le mannitol (**M**), dont la structure est donnée ci-après.



En présence d'un excès de mannitol, on peut supposer que seul le complexe 1/2 se forme.



**31-** Calculer la constante de complexation entre le mannitol et l'acide borique conduisant au même complexe que ci-dessus. Montrer alors que si les concentrations en mannitol ne sont pas trop grandes, on peut estimer que seule l'espèce basique est complexée.

**32-** En supposant cette dernière condition remplie et que le couple acide+mannitol reste un acide faible, donner la relation permettant de calculer le *pH* de la solution préparée à la question 30- en fonction de la concentration en mannitol.

Afin de déterminer la constante de complexation, on utilise le protocole suivant: Dans un bécher de 100 mL, on introduit 5 mL d'une solution de borax 0,050 mol/L et on ajoute 50 mL d'eau distillée à la pipette jaugée. On ajoute du mannitol solide (**M**, masse molaire  $M=182,17$  g/mol, solubilité  $s =18,2$  g/100 mL) par portions de 0,25 g jusqu'à 1 g, puis par portions de 1 g jusqu'à 7 g. On laisse agiter 2 min après chaque ajout, avant de relever la valeur du *pH* une fois celui-ci stabilisé. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 4 grâce à la courbe  $\text{pH} = f(p[\mathbf{M}])$  où  $[\mathbf{M}]$  est la concentration en mannitol restant dans le bécher après complexation avec les ions borate initialement présents. On note  $p[\mathbf{M}] = -\log [\mathbf{M}]$ .

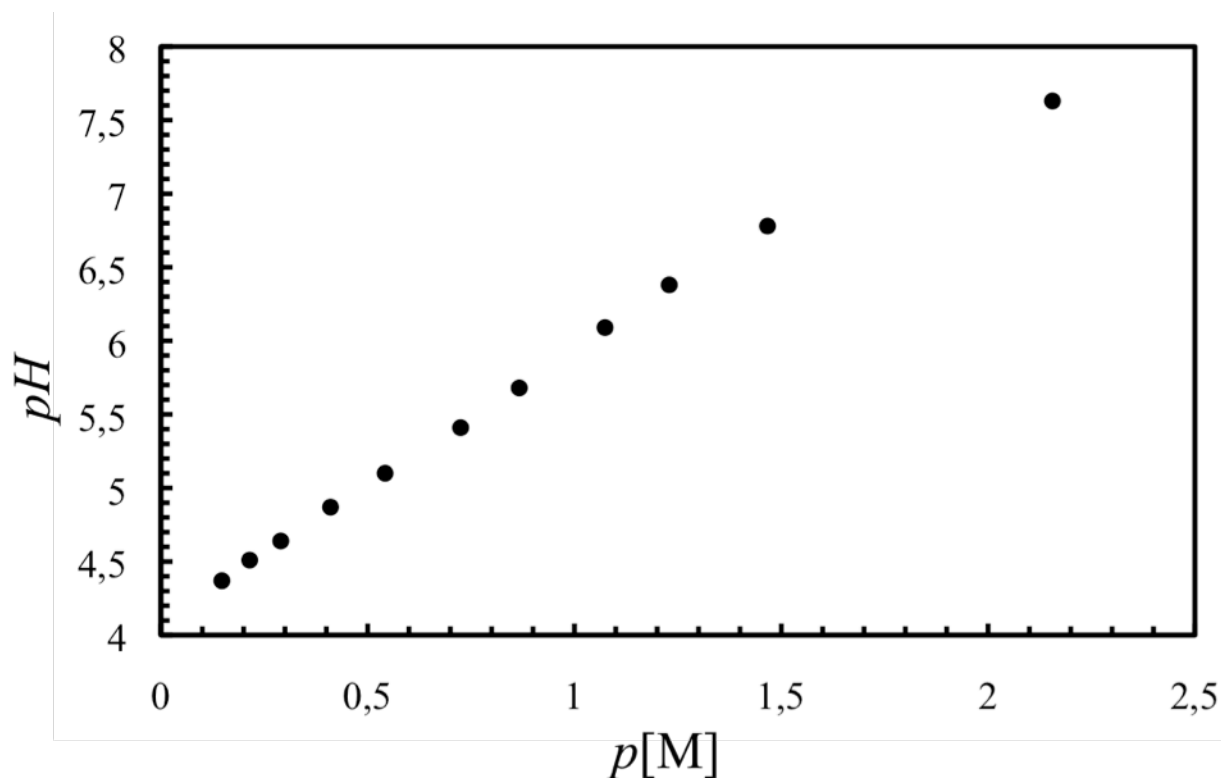


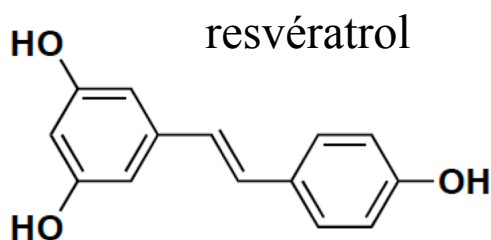
Figure 4

33- Déterminer la constante de complexation, est-elle en accord avec la valeur théorique ?

## II - Synthèse et utilisation du resvératrol

*Les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés dans le texte par un nombre écrit entre crochets et en caractères gras : [7] par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidats peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie «utile» qui intervient dans la réaction considérée.*

*Le resvératrol ou (E)-3,4',5-trihydroxystilbène appartient à la classe des phytoalexines, composés de défense chimique des plantes. Ces composés répondent à l'attaque de pathogènes ou au stress oxydatif par leurs propriétés anti-oxydantes.*



Certaines études attribuent au resvératrol une activité dans la prévention du cancer, de l'inflammation et de l'agrégation plaquettaire. Naturellement présent dans le vin rouge, il pourrait être une des raisons du « french paradox » : terme qui désigne l'apparente contradiction entre le régime alimentaire riche en graisses et le faible taux de mortalité par infarctus de la population française.

### G- Synthèse du resvératrol

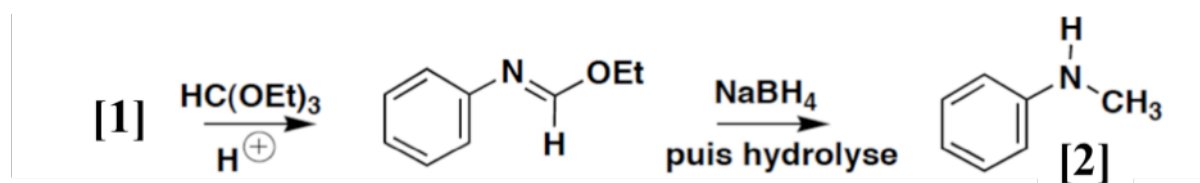
Compte tenu des faibles quantités présentes dans les composés naturels, il est difficile de l'obtenir en fortes quantités par les méthodes d'extraction classiques. On propose donc d'étudier une séquence réactionnelle simple.

#### Synthèse du précurseur [4] (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>).

34- La réduction du nitrobenzène par de l'étain (Sn) en milieu acide conduit après basification du milieu à [1]. Donner la structure de [1].

35- Comment obtenir la N-méthylaniline [2] à partir de [1] ? Quel est l'inconvénient de cette méthode ?

Une seconde méthode est proposée ci-dessous :

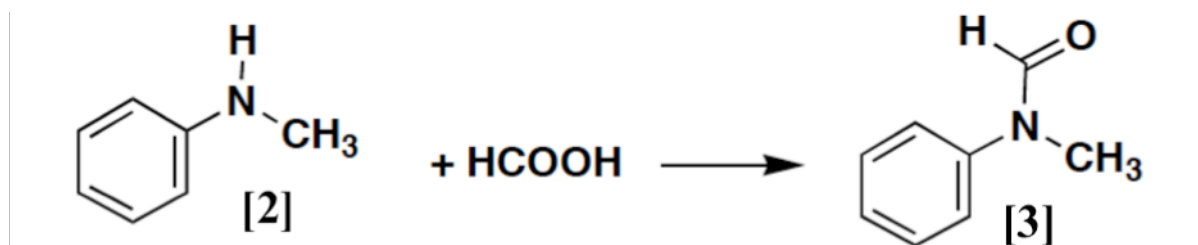


36- Montrer que l'orthoformiate d'éthyle HC(OEt)<sub>3</sub> est un réactif électrophile qui peut

être activé par protonation. Détailler le mécanisme de la première étape.

37- Combien d'équivalents d'ions hydrure sont nécessaires à la seconde étape ? En utilisant l'écriture simplifiée  $\text{H}^-$ , proposer un mécanisme probable de cette étape.

On réalise ensuite la synthèse de [3] (N-méthylformanilide) selon la réaction :



38- De quel type de réaction s'agit-il ? Pourquoi ne se fait-elle pas facilement ? En proposer une variante pour passer de [2] à [3] et donner les conditions expérimentales.

Le 1-bromo-4-méthoxybenzène est transformé en composé de **Grignard**. On détaille ci-dessous le mode opératoire et le dosage de l'organomagnésien.

Dans un ballon tricol rodé à fond plat de 150 mL muni d'un réfrigérant (surmonté d'une garde à chlorure de calcium), d'une ampoule à brome et d'un barreau aimanté, on introduit 0,25 g de magnésium (masse molaire  $M=24,30$  g/mol) en copeaux fraîchement écrasés. Le troisième col est fermé par un bouchon (le matériel doit être sec, donc conservé à l'étuve).

Dans un erlenmeyer rodé de 100 mL, on pèse 10 mmol de 1-bromo-4-méthoxybenzène (masse molaire  $M=187$  g/mol). A l'aide d'une pipette jaugée, on ajoute 20 mL de **THF** anhydre et l'on homogénéise (on suppose en première approximation que le volume total reste constant).

On verse la solution limpide dans l'ampoule à brome. On bouche l'ampoule d'addition et l'on introduit 5 mL de la solution dans le tricol de manière à recouvrir le magnésium. On ajoute un cristal de diiode. On chauffe vers 50°C. Lorsque la réaction a démarré (ébullition, disparition de  $\text{I}_2$ ), on ajoute goutte à goutte le reste de la solution. Une fois l'addition terminée, on maintient l'ébullition pendant 20 min.

39- Ecrire l'équation bilan de la réaction globale de synthèse. Quel est le rôle du diiode dans cette réaction ?

Le mélange réactionnel est refroidi et l'organomagnésien est dosé par iodométrie. En présence d'un excès de diiode (solution toluénique), le magnésien réagit mole à mole avec  $I_2$  et le diiode qui n'a pas réagi est dosé en retour par le thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans deux erlenmeyers de 50 mL rodés, on introduit 10,0 mL de la solution de diiode dans le toluène. Dans le second erlenmeyer, on ajoute goutte à goutte 1,0 mL de magnésien prélevé avec une pipette jaugée sèche et on agite. Sous agitation vigoureuse (milieu biphasique), on dose  $I_2$  par le thiosulfate de sodium présent dans l'erlenmeyer témoin et on trouve un volume équivalent  $v_1 = 20,0 \text{ mL}$  à la décoloration totale des deux phases, tandis que dans le second erlenmeyer on trouve un volume équivalent  $v_2 = 12,0 \text{ mL}$ .

40- Ecrire les réactions redox qui ont lieu au cours de ce dosage. Calculer le nombre de moles de magnésien synthétisé. Quel était le réactif en défaut dans cette synthèse ? En déduire le rendement de la synthèse magnésienne.

41- Le diiode est-il plus soluble dans le toluène ou dans l'eau ? Pourquoi finit-il par passer en phase aqueuse où il peut être dosé ?

Le composé de **Grignard** précédent est opposé à une quantité stoechiométrique de [3].

42- Quel est le composé obtenu dans le **THF** (avant hydrolyse) ?

Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé avec une solution saturée en chlorure d'ammonium. Après trois extractions au dichlorométhane de la phase aqueuse puis chromatographie sur colonne, on récupère le composé [4] ( $C_8H_8O_2$ ).

43- Proposer un mécanisme de l'étape d'hydrolyse. Quel sous-produit organique est-il formé ?

Le spectre RMN  $^1H$  de [4] ( $C_8H_8O_2$ ) enregistré dans  $CDCl_3$  avec un spectromètre (300

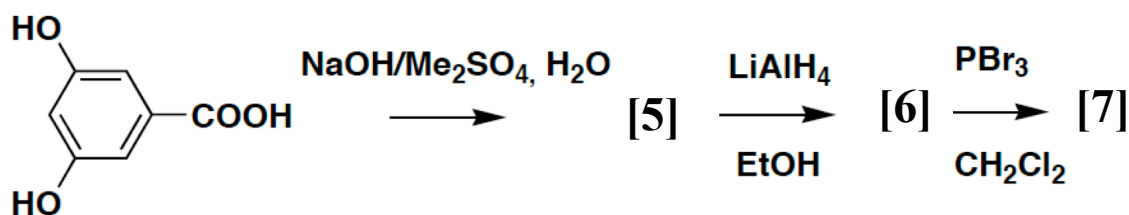
MHz) présente les pics suivants (*s*=singulet, *d*=doublet) :

9,89 (s, 1H) ; 7,85 (d, 2H) ; 7,01 (d, 2H) ; 3,90 (s, 3H).

44- Quel est le nombre d'insaturations de [4] ? Analyser le spectre RMN du composé [4].

### Synthèse du précurseur [7].

Le précurseur [7] est obtenu en trois étapes à partir de l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque.



45- Donner une forme de Lewis du diméthylsulfate  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ . Montrer que les atomes de carbone de ce composé sont électrophiles.

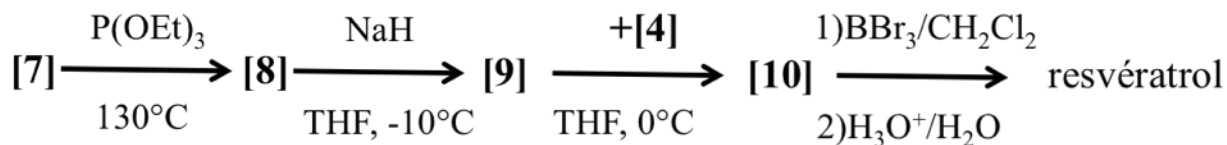
46- Nommer la réaction qui conduit à [5], donner la structure de [5]. Combien d'équivalents de soude et de diméthylsulfate doit-on introduire ?

47- Donner la formule de [6].

48- Donner la formule de [7].

### Couplage des deux précurseurs [4] et [9].

La synthèse se termine en faisant réagir le composé [4] avec un composé [9] obtenu à partir de [7], selon le schéma :





49- Montrer que le triéthylphosphite ( $\text{P(OEt)}_3$ ) est un réactif nucléophile. Donner la formule développée de [8].

50- Quel est l'atome d'hydrogène acide de [8]? Pourquoi utiliser une base aussi forte que  $\text{NaH}$  ? Donner la formule développée de [10]. Pourquoi en début de synthèse a-t-on protégé tous les groupements hydroxyle ?

51- En vous aidant du mécanisme de la réaction de **Wittig**, donner celui conduisant à [10].

52- Expliquer comment se fait ensuite la déprotection des groupements hydroxyle pour obtenir le resvératrol: quel est son principe moteur ?

#### H- Activité anti-oxydante du resvératrol

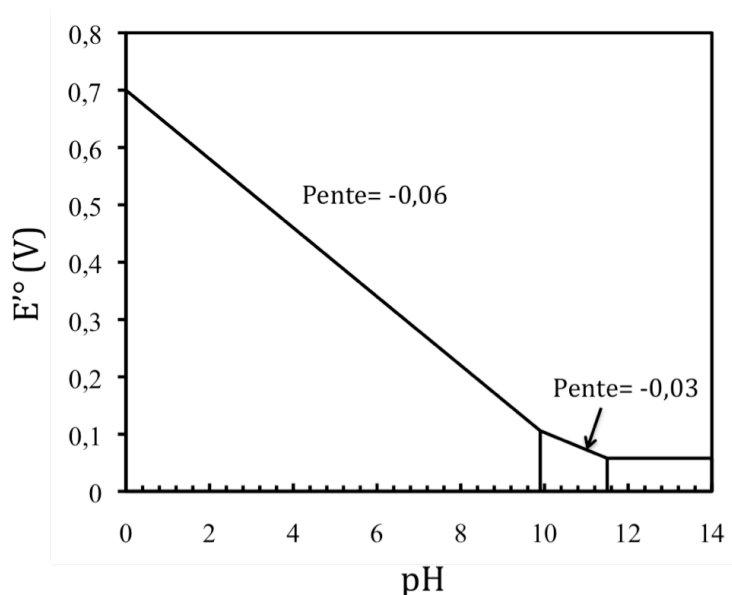
**Cas des phénols.** *Les phénols sont très facilement oxydés par les oxydants n'échangeant qu'un seul électron, par exemple, les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette réaction est cinétiquement favorisée par la formation au cours du mécanisme d'un radical stabilisé par résonance. Comme la cinétique de couplage radicalaire est rapide, on observe, à la fin de la réaction, la formation de dérivés biphényle, c'est-à-dire la formation d'une liaison carbone-carbone entre deux groupes phényle.*

53- Donner la réaction équilibrée de la formation du radical  $\text{PhO}^\bullet$  par réaction du phénol et de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Donner la structure d'un des composés biphényle que l'on peut obtenir.

**Cas des diphénols ortho ou para.** *Si l'on utilise un diphénol possédant des groupements hydroxyle en position ortho et para, les composés biphényle ne sont pas obtenus.*

*Si on part de l'hydroquinone ( $\text{YH}_2$  :1,4-dihydroxybenzène), on obtient un composé **OX** oxydé, mais non radicalaire.*

*Le diagramme potentiel-pH d'un mélange équimolaire de **OX** et  $\text{YH}_2$  est donné ci-après.*

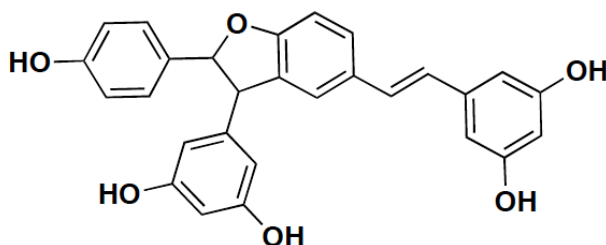


54- A partir des pentes relevées sur ce diagramme donner la formule développée de **OX**.

#### Cas du resvératrol.

55- Quelle est la fonction phénol du resvératrol qui est la plus facilement oxydable ? Donner deux formes mésomères du radical pour lesquelles l'électron célibataire est porté 1) par un atome de carbone appartenant à un cycle aromatique et 2) par un atome de carbone situé sur le pont entre les cycles.

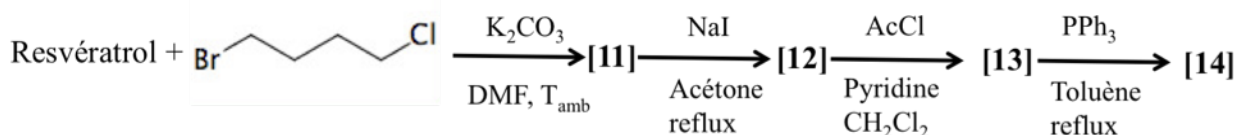
56- Ces deux radicaux peuvent se coupler pour donner un composé dimérique possédant deux cétones cycliques. Montrer alors que, par cyclisation intramoléculaire dont on précisera le transfert électronique, on obtient le produit ci-après:



57- Combien d'atomes de carbone asymétriques contient ce composé ? Parmi tous ses stéréoisomères, seuls deux sont obtenus, lesquels et pourquoi ?

### I- Synthèse d'un dérivé du resvératrol

La solubilité du resvératrol est faible en milieu aqueux (par exemple à 20°C :  $s_{20}=3,2 \cdot 10^{-5}$  mol/L) et il ne passe pas la barrière cellulaire, d'où l'impossibilité d'apporter dans la cellule son pouvoir anti-oxydant, là où l'activité anti-cancéreuse du composé est attendue. Pour surmonter cette difficulté, une idée consiste à introduire sur le resvératrol un cation triphénylphosphonium qui facilite le passage de la paroi membranaire.



Le resvératrol possède trois  $pK_a$  de valeurs 8,8; 9,9 et 11,4. Pour ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) :  $pK_{a1} = 6,4$ ;  $pK_{a2} = 10,3$ .

**58-** Dans le resvératrol, quel est l'atome d'hydrogène le plus acide, pourquoi ? En supposant que les  $pK_a$  sont peu modifiés dans le **DMF** (diméthylformamide : solvant), donner l'espèce ionique majoritaire après la réaction acide-base entre le resvératrol et un équivalent d'ions carbonate.

**59-** Donner le type de réaction entre l'espèce ionique formée par réaction acide-base et le 1-bromo-4-chlorobutane. Le composé [11] contient encore un halogène, lequel et pourquoi ?

La seconde étape porte de nom de réaction de **Finkelstein**, elle utilise la grande différence de solubilité des halogénures de sodium dans l'acétone.

solubilités massiques dans l'acétone (g/L) : **NaCl** :  $5,6 \cdot 10^{-6}$ ; **NaBr** : 0,095 ; **NaI** : 247.

**60-** Donner une interprétation qualitative de cette grande différence de solubilité.

**61-** Donner la formule de [12] en précisant le type de réaction que l'on vient d'effectuer. Expliquer pourquoi la méthode de **Finkelstein** la rend très favorable.

**62-** Equilibrer l'équation de la réaction conduisant à [13]. Peut-on travailler avec un grand excès de **AcCl** (abréviation de **CH<sub>3</sub>COCl**) ? Quel est le rôle de la pyridine ?

**63-** Le composé [14] est un sel qui contient le cation triphénylphosphonium, donner sa formule.

**Données:**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Elément ou composé	Formule	Z	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Rayon atomique (pm)
Bore	B	5	10,8	85
Trioxyde de dibore	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	69,6	-
Borohydrure de sodium	NaBH <sub>4</sub>	-	37,8	-
Hydrogène	H	1	1,0	-
Carbone	C	6	12,0	70
Azote	N	7	14,0	65
Oxygène	O	8	16,0	60
Sodium	Na	11	23,0	-
Aluminium	Al	13	27,0	-

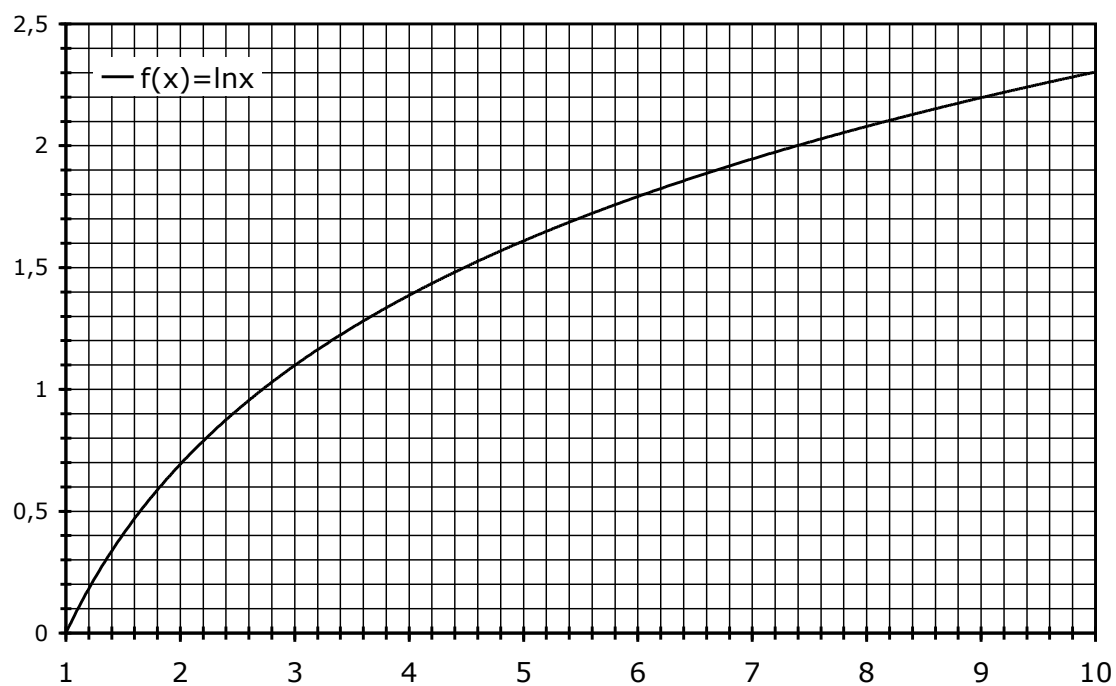
**Données thermodynamiques :** les données standard sont supposées indépendantes de T, les températures de changement de phase sont données pour une pression de 1 bar.

Elément ou composé	B <sub>(s)</sub>	BN <sub>(s)</sub>	Fe <sub>(s)</sub>	Fe <sub>4</sub> N <sub>(s)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-254,4	0	-9,1	0
Entropie molaire standard $S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	5,90	14,8	27,3	47,5	192
Capacité calorifique molaire standard $C_{pm}^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	11,1	19,7	25,1	28,2	29,1
Température de fusion (K)	2350	-	1800	-	-
Enthalpie standard de fusion $\Delta_{fus} H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	50,2	-	13,8	-	-
Température d'ébullition (K)	4270	-	3130	-	-
Enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{vap} H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	480	-	340	-	-

**Données électrochimiques : (à 298K et pH=0 sauf précision contraire)**

couple	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$	$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_4^-$
$E^\circ(\text{V})$	0,00	0,09	0,62	1,19	1,23	-1,24 (à pH=14)

**Constante d'acidité** :  $pK_a(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-) = 9,2$  ; remarque (cf énoncé) : la base conjuguée peut s'écrire  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  ou  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ .



Approximations numériques :  $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$        $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

*Fin de l'énoncé*  
*Fin de l'épreuve*