

**École Normale Supérieure Paris-Saclay**

**SECOND CONCOURS –ADMISSION EN CYCLE MASTER CHIMIE**

**Session 2020**

**Épreuve de CHIMIE GENERALE**

Durée : 4 heures

*Aucun document n'est autorisé.*

*L'usage de toute forme de calculatrice est interdit.*

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



# La vitamine C

La vitamine C est le nom courant de l'acide L-(+)-ascorbique (figure 1). Cette vitamine est très connue pour ses divers effets sur le métabolisme et se retrouve dans de nombreux fruits et légumes. Elle est facilement assimilée car hydrosoluble. Cependant, elle s'oxyde très rapidement sous l'effet de la chaleur et d'agents oxydants, ce qui rend difficile son stockage par l'organisme et impose un apport régulier pour contrer sa dégradation. Le sujet s'intéresse à la vitamine C en étudiant tout d'abord sa structure et quelques propriétés chimiques puis en analysant un procédé mettant à profit ses propriétés réductrices pour la destruction de composés organiques toxiques contenus dans les eaux usées.

## Partie A. Structure et propriétés de la molécule d'acide ascorbique

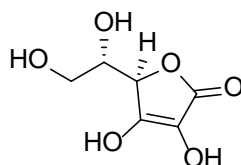


Figure 1: structure de l'acide ascorbique noté par la suite  $H_2A$ .

### Généralités

1. Dénombrer les centres stéréogènes que présente la vitamine C. En expliquant clairement la méthode employée, indiquer la nature des stéréodescripteurs qui sont associés à ces centres.
2. Indiquer ce que représente le (+) dans la dénomination de l'acide L-(+)-ascorbique. Nommer la grandeur physique qui y est associée et schématiser, en le nommant également, l'appareil qui permet de la mesurer.
3. Dénombrer, en les représentant, les stéréoisomères possibles pour la vitamine C. Préciser les relations de stéréoisoméris qui relient ces stéréoisomères.

En solution, la vitamine C peut former des molécules tautomères.

4. Définir le mot « tautomère » et expliquer en quoi consiste un équilibre de tautomérisation dans un cadre général.
5. Dessiner deux autres tautomères possibles de la vitamine C.

Le spectre RMN  $^1H$  de la vitamine C est réalisé dans le DMSO deutéré puis dans l'eau deutérée. Les deux spectres obtenus sont représentés à la figure 2. Les valeurs des intégrations de chaque pic sont présentées par un chiffre à côté de la courbe d'intégration.

6. Préciser la signification du sigle RMN ainsi que le principe général de cette spectroscopie. Indiquer en particulier la condition que doivent respecter les éléments analysés pour pouvoir générer un signal en RMN (10 lignes max).
7. Expliquer la différence observée entre les deux spectres présentés en figure 2. Indiquer la propriété chimique de l'acide ascorbique qui est mise en évidence par cette observation. Une attribution complète des spectres n'est pas attendue pour cette question.

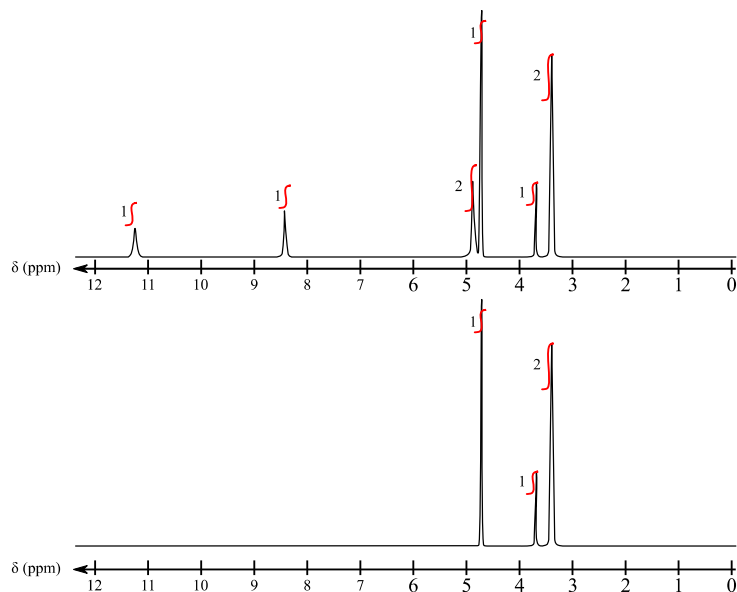


Figure 2 : spectres RMN du proton de l'acide ascorbique dans le DMSO deutéré (haut) et dans l'eau deutérée (bas).

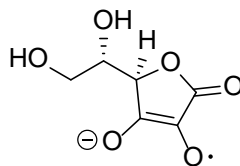
### Propriétés d'oxydoréduction de l'acide ascorbique

Dans cette partie, on se propose d'étudier et d'utiliser le diagramme potentiel-pH de l'acide ascorbique en solution aqueuse. Le diagramme de l'acide ascorbique est donné en annexe en fin de sujet.

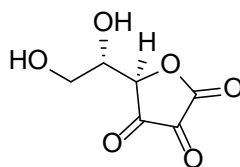
Pour réaliser ce diagramme les espèces suivantes sont considérées :

- L'acide ascorbique ( $H_2A$ )
- L'ascorbate ( $HA^-$ )
- Le diascorbate ( $A^{2-}$ )

- Le radical anion ( $A^{\bullet-}$ )



- L'acide déhydroascorbique (DHA)



Le diagramme est construit en prenant comme convention de tracé une égalité des concentrations en solutés aux frontières et une concentration totale en espèce dissoute de  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

8. Identifier les espèces prédominantes dans chacune des zones A, B, C, D et E figurant sur le diagramme fourni.
9. À l'aide des données fournies en annexe, déterminer le potentiel standard à pH nul du couple  $A^{\bullet-}/HA^-$ .
10. En détaillant votre méthode, calculer l'équation de la portion de droite (a) indiquée sur le diagramme.

Une manière simple de doser une solution aqueuse d'acide ascorbique est d'y ajouter un excès d'iodure de potassium puis d'ajuster le pH à 3 par ajout d'une solution d'acide acétique. La solution obtenue est ensuite titrée par une solution de thiosulfate de sodium.

11. Écrire les équations chimiques mises en jeu dans la procédure précédente et identifier l'équation de titrage.
12. Expliquer pourquoi il est nécessaire d'abaisser le pH pour réaliser ce titrage.
13. Proposer une méthode de détection du point de fin de titrage pour ce titrage. Expliquer brièvement comment la mettre en œuvre expérimentalement.

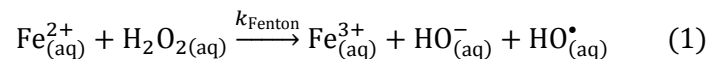
## **Partie B. Utilisation de la vitamine C pour la dégradation de composés organiques toxiques.**

La réaction de Fenton est couramment utilisée pour produire des radicaux hydroxyles utilisés pour dégrader des composés organiques toxiques à travers des réactions d'oxydation poussées. Cette réaction est largement employée dans les procédés de traitement des eaux polluées par des composés organiques. Ce type de dispositif est cependant contraint par un pH d'utilisation très restreint (solution très acide) ou encore par la production de boues ferriques.

De nombreuses équipes de recherche travaillent à trouver de nouveaux systèmes plus efficaces, permettant d'opérer dans des conditions moins contraignantes de pH et agissant plus rapidement sur une large gamme de composés organiques.

### Présentation générale de la réaction de Fenton

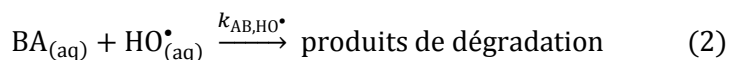
La réaction de Fenton consiste en la production de radicaux hydroxyles, à partir de fer au degré d'oxydation II et d'eau oxygénée, selon l'équation suivante :



La constante de vitesse de cette réaction est notée  $k_{\text{Fenton}}$  et vaut  $63 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Par la suite, la vitesse de cette réaction sera notée  $v_{\text{Fenton}}$ .

14. Nommer et expliciter les règles utilisées pour obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
15. Écrire les configurations électroniques du fer, de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans leurs états fondamentaux.
16. Représenter l'eau oxygénée dans le formalisme de Lewis. À l'aide d'une méthode que vous préciserez, établir la géométrie autour des atomes d'oxygène.
17. Représenter la molécule d'eau oxygénée en représentation de Newman sachant que l'angle dièdre (H-O-O-H) mesuré pour la molécule en phase gazeuse est de  $111^\circ$ .
18. À l'aide des niveaux énergétiques des orbitales atomiques de valence fournis en annexe, procéder à la construction et au remplissage des orbitales moléculaires du radical hydroxyle. Comparer les informations données par le diagramme d'orbitales moléculaires à celles obtenues par la représentation de Lewis du radical hydroxyle.

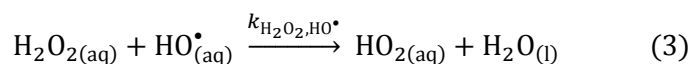
Pour connaître la vitesse de production des radicaux hydroxyles, il est possible d'étudier la vitesse de disparition d'un piège à radical comme l'acide benzoïque. L'acide benzoïque réagit avec le radical hydroxyle par substitution radicalaire pour former des régioisomères de l'acide hydroxy-benzoïque. Par la suite, l'acide benzoïque sera noté BA (benzoic acid).



La constante de vitesse de cette réaction est notée  $k_{\text{AB},\text{HO}^{\bullet}}$ , et vaut  $3.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

L'acide benzoïque est introduit dans une solution aqueuse contenant des ions fer (II) puis l'eau oxygénée est ajoutée. Les concentrations d'acide benzoïque ([BA]) et d'eau oxygénée ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ) sont mesurées au cours du temps. L'expérience est menée de manière à avoir une concentration en acide benzoïque plus de 1000 fois supérieure à celle d'eau oxygénée ( $[\text{BA}] > 1000 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$ ).

L'eau oxygénée présente dans le milieu peut également jouer le rôle de piège à radical hydroxyle par le biais de la réaction suivante :



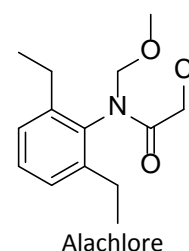
La constante de vitesse de cette réaction est notée  $k_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{HO}^{\bullet}}$  et vaut  $2,7.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

19. Exprimer la vitesse de production du radical  $\text{HO}^{\bullet}$  en fonction des vitesses des réactions (1), (2) et (3) en supposant que ces dernières sont des actes élémentaires.
20. Rappeler en quoi consiste l'approximation des états quasi-stationnaires ainsi que ses conditions d'application.
21. Exprimer la vitesse  $v_{\text{Fenton}}$  en fonction de la concentration en radical hydroxyle  $[\text{HO}^{\bullet}]$ , des constantes de vitesse  $k_{\text{AB},\text{HO}^{\bullet}}$  et  $k_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{HO}^{\bullet}}$ , ainsi que des concentrations [BA] et  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .
22. Montrer, en le justifiant, que l'on peut écrire  $v_{\text{Fenton}} = k[\text{BA}]$ . Expliciter la constante  $k$  en fonction des paramètres du système.
23. Proposer un traitement des données expérimentales pour déterminer  $k$ .
24. En considérant que la concentration en catalyseur de fer(II) est quasiment constante dans le milieu, montrer que l'on peut écrire  $v_{\text{Fenton}} = k_{\text{HO}^{\bullet}}[\text{H}_2\text{O}_2]$ , avec  $k_{\text{HO}^{\bullet}}$  une constante de vitesse que l'on explicitera.
25. Proposer un traitement des données expérimentales pour déterminer  $k_{\text{HO}^{\bullet}}$ .

#### Étude de l'optimisation et de la caractérisation d'un procédé

Pour optimiser la réaction de Fenton, plusieurs équipes de recherche ont proposé de rajouter un réducteur au système. Récemment, une équipe chinoise a rapporté l'étude d'un système utilisant l'acide ascorbique comme réducteur pour activer le procédé. La partie suivante porte sur l'étude de ces travaux et l'analyse des résultats obtenus.

Les auteurs présentent des nanofils constitués de particules de fer recouvertes d'une couche d'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  notés  $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Lorsque ces fils sont mis en présence d'acide ascorbique et d'eau oxygénée, ils obtiennent un milieu capable de dégrader des composés organiques résistants. Le composé organique résistant choisi pour tester le système est l'alachlore (ci-contre), composé utilisé pour ses propriétés herbicides et qui présente une haute écotoxicité.



Pour caractériser les transformations mises en jeu et l'optimisation du système pour la dégradation de l'alachlore, les auteurs ont réalisé une série d'expériences dont certaines sont présentées par la

suite. À partir des expériences réalisées, l'équipe propose un fonctionnement résumé dans le schéma de la figure 3.

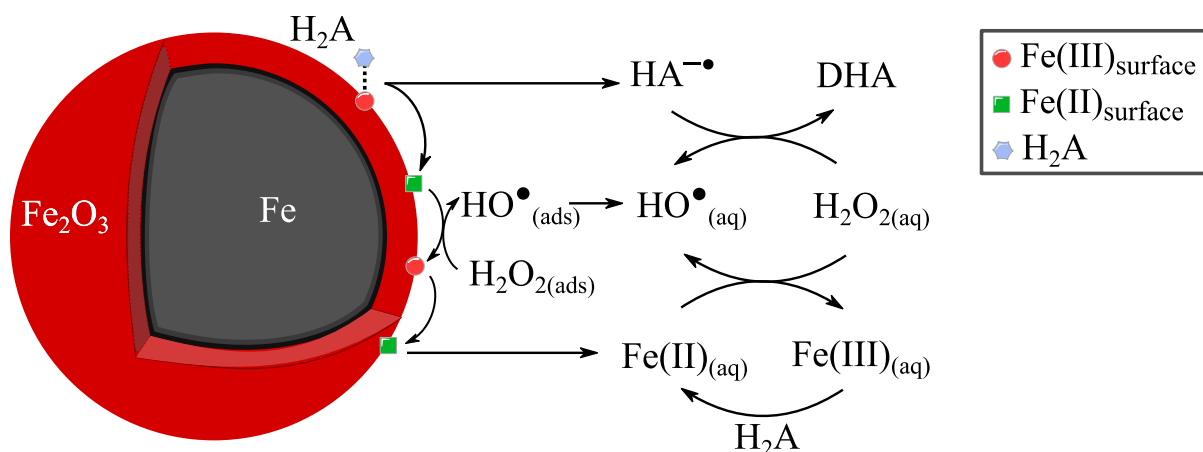


Figure 3 : schéma de fonctionnement du procédé de production des radicaux hydroxyles par le dispositif étudié.

Les notations de ce schéma sont les suivantes :

- $\text{Fe(III)}_{\text{surface}}$  représente les atomes de fer (III) qui sont fixés à la surface de la particule.
- $\text{Fe(II)}_{\text{surface}}$  représente les atomes de fer (II) qui sont fixés à la surface de la particule.
- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ads})$  représente les molécules d'eau oxygénée qui sont adsorbées à la surface de la particule.
- $\text{HO}^\bullet(\text{ads})$  représente les radicaux hydroxyles qui sont adsorbés à la surface de la particule.
- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  représente les molécules d'eau oxygénée qui sont solubilisées en solution aqueuse.
- $\text{HO}^\bullet(\text{aq})$  représente les radicaux hydroxyles qui sont solubilisés en solution aqueuse.
- $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$  représente les ions fer (III) en solution aqueuse.
- $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$  représente les ions fer (II) en solution aqueuse.

Les auteurs proposent également un schéma d'interaction (Figure 4) pour l'action de l'acide ascorbique au niveau du fer (III).

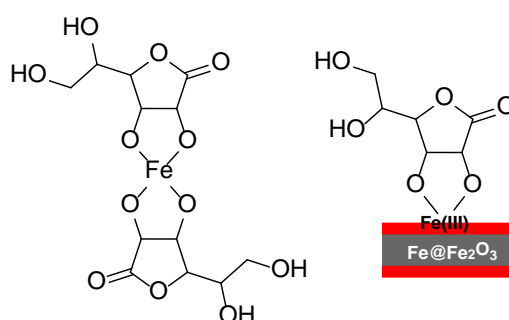


Figure 4 : interaction entre l'acide ascorbique et le fer (III) en solution (gauche) ou à la surface de la particule (droite).

L'ordre de présentation des expériences est arbitraire et il est nécessaire d'en recouper les interprétations entre elles pour construire un raisonnement complet. L'analyse des documents suivants permet de répondre aux questions 26 et 27.

## Début des documents

### Descriptif général des expériences

Sauf indication contraire, les expériences suivantes sont réalisées dans un erlenmeyer de 100 mL dans lequel barbotte de l'air avec un débit de 1,5 L/min à température ambiante (25 °C). Dans une expérience classique, 250 µL d'une solution d'eau oxygénée (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) sont ajoutés à 200 µL d'une solution d'acide ascorbique (0,25 mol.L<sup>-1</sup>) et 50 mL d'une solution d'alachlore (20 mg.L<sup>-1</sup>). À ce mélange sont ajoutés 5 mg du catalyseur (Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour déclencher le procédé de dégradation de l'alachlore.

Le suivi de réaction est réalisé en prélevant à intervalles réguliers, 900 µL de la solution. Celle-ci est filtrée à travers une membrane, puis, 100 µL d'éthanol sont ajoutés à la solution obtenue afin de stopper la réaction avant de faire les analyses et les dosages des espèces d'intérêt pour chaque expérience.

Ainsi, sauf indication contraire dans la description de l'expérience, les conditions classiques d'une expérience de dégradation de l'alachlore sont les suivantes : la concentration initiale en alachlore (7,4.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>), en eau oxygénée (1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>), en acide ascorbique (1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>), et en catalyseur Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 g.L<sup>-1</sup>). De plus le pH de la solution est fixé à 3,8 en début d'expérience.

Le pH des diverses solutions est ajusté en début d'expérience par utilisation de solutions adaptées de NaOH ou de HCl.

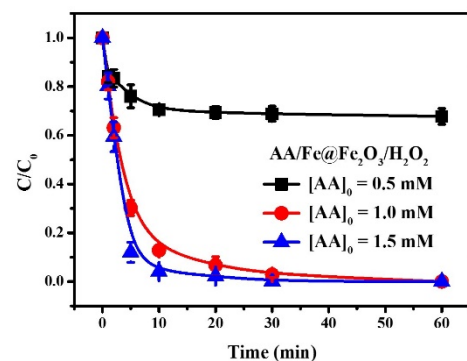
Pour les expériences réalisées en conditions anaérobiques, un flux d'argon ultrapur (1,5 L.min<sup>-1</sup>) bulle dans la solution pendant 30 min avant l'ajout du catalyseur. Le flux est maintenu pendant toute la dégradation.

La notation générique AA/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est utilisée pour décrire une expérience standard qui est menée en présence d'acide ascorbique (noté AA dans les documents), du catalyseur de fer recouvert de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'eau oxygénée. Pour les expériences pour lesquelles les conditions sont modifiées, la notation est adaptée pour décrire les éléments présents (et par comparaison, les éléments absents de l'expérience).

### Expérience 1 :

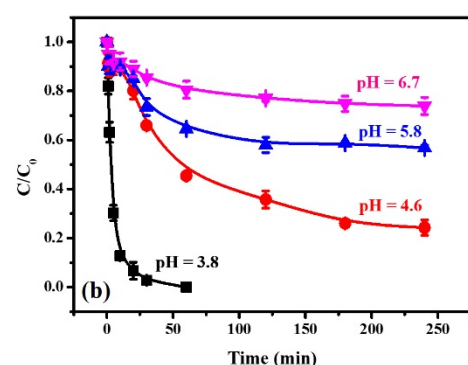
Trois expériences de dégradation sont menées en faisant varier la concentration initiale d'acide ascorbique. Les autres paramètres sont maintenus constants et correspondant aux valeurs classiques pour les trois expériences.

La concentration en alachlore  $C$  rapportée à la concentration initiale en alachlore  $C_0$  est tracée en fonction du temps pour chaque expérience et les courbes obtenues sont présentées sur la figure ci-contre.



### Expérience 2 :

Une série d'expériences de dégradation est réalisée en faisant varier le pH initial. Les autres paramètres sont maintenus constants et classiques pour les quatre expériences.

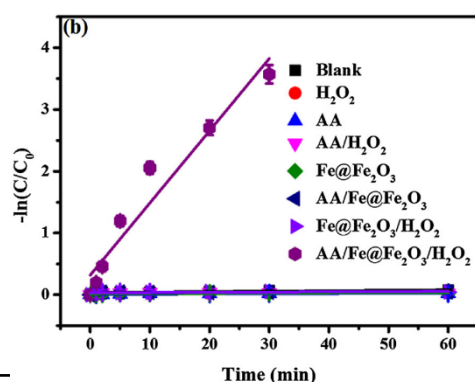
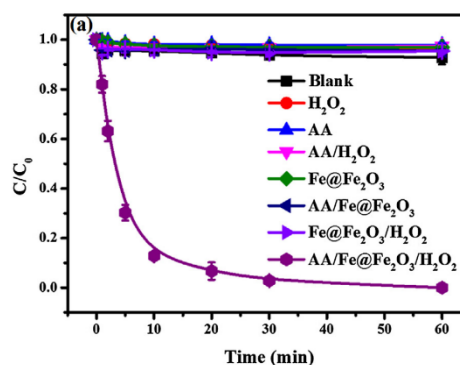




La concentration en alachlore C rapportée à la concentration initiale en alachlore  $C_0$  est tracée en fonction du temps pour chaque expérience et les courbes obtenues sont présentées sur la figure ci-contre.

### Expérience 3 :

Une série d'expériences de dégradation est réalisée en faisant varier le système utilisé. Tout d'abord en plaçant uniquement une solution d'alachlore (notée blank, concentration  $7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis en changeant la composition à partir des solutions classiques d'eau oxygénée, d'acide ascorbique, et de catalyseur  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ . Pour chaque expérience, le pH initial est fixé à 3,8.

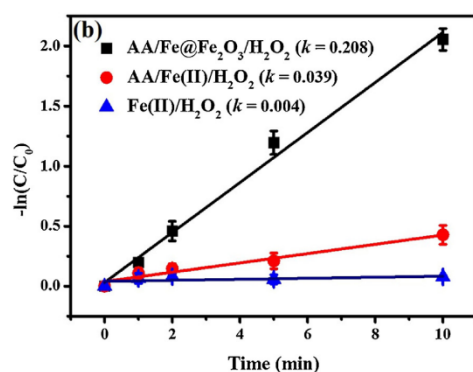
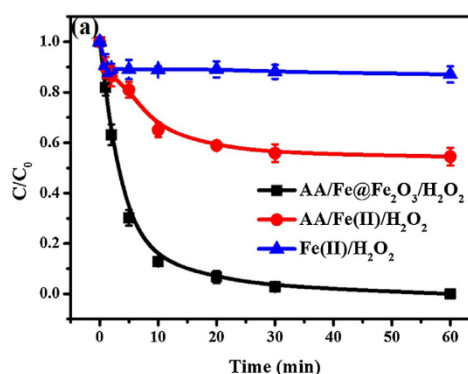


La concentration en alachlore C rapportée à la concentration initiale en alachlore  $C_0$  est tracée en fonction du temps pour chaque expérience et les courbes obtenues sont présentées sur la figure (a) ci-dessus, tandis que les courbes donnant l'opposé du logarithme népérien de ce même rapport de concentration au cours de temps sont données sur la figure (b) ci-contre.

### Expérience 4 :

Une série d'expériences de dégradation de l'alachlore est menée en faisant varier la nature du système.

Le premier système correspond aux conditions classiques de dégradation, un second système est réalisé en remplaçant le catalyseur classique ( $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ ) par une solution de  $\text{Fe(II)}$  ( $0,386 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Enfin, un troisième système est constitué uniquement de cette même solution d'ions  $\text{Fe(II)}$  et de la solution classique d'eau oxygénée.



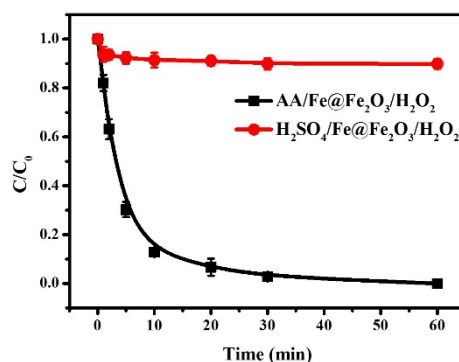
La concentration en alachlore est suivie par HPLC au cours du temps. Les courbes représentant la concentration en alachlore C rapportée à la concentration initiale  $C_0$  en fonction du temps sont

données sur la figure (a) ci-dessus, tandis que les courbes donnant l'opposé du logarithme népérien de ce même rapport de concentration au cours de temps sont données sur la figure (b) ci-contre.

### Expérience 5 :

Deux expériences de dégradation sont menées, l'une en présence d'acide ascorbique (AA/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [AA]= 1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) et l'autre en remplaçant l'acide ascorbique par de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Les autres paramètres sont maintenus constants et classiques pour les deux expériences.

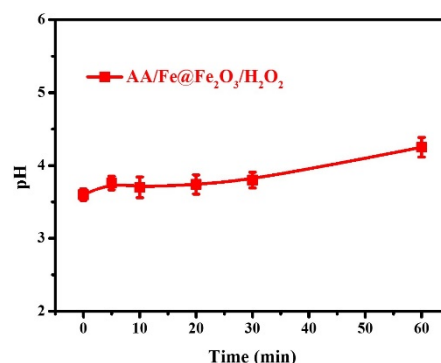
Les courbes représentant la concentration en alachlore C rapportée à la concentration initiale C<sub>0</sub> en fonction du temps sont données sur la figure ci-dessus.



### Expérience 6 :

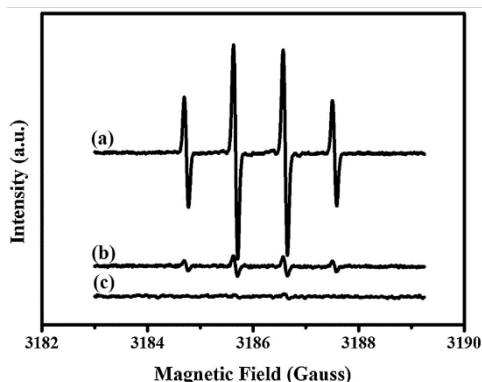
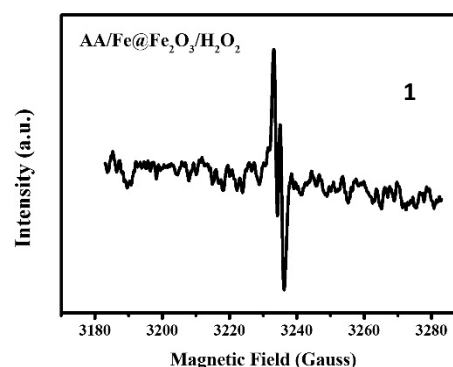
Une expérience de dégradation est menée en mesurant l'évolution du pH au cours du temps. Les autres paramètres correspondent à une expérience classique.

La courbe obtenue est présentée sur la figure ci-contre.



### Expérience 7 :

Une expérience classique de dégradation de l'alachlore est menée. Au bout de 30 s, le mélange est analysé par résonance paramagnétique électronique (RPE) dans la région de la résonance du radical ascorbyle HA<sup>-•</sup>. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 1 ci-contre.



L'échantillon prélevé au bout de 30 s de dégradation est également analysé par RPE dans la région de la résonance du radical hydroxyle. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 2 ci-contre (courbe a). Ce spectre est comparé à celui obtenu lors d'une dégradation en

2

présence du système AA/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (courbe b) ou encore du système Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (courbe c).

**Expérience 8 :**

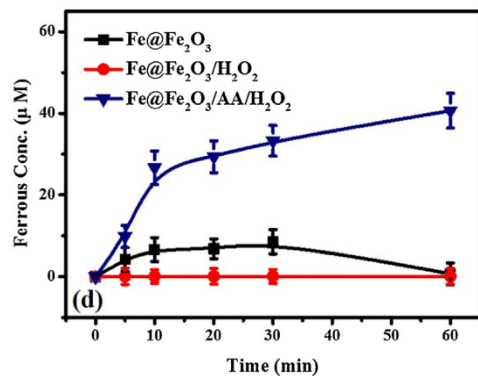
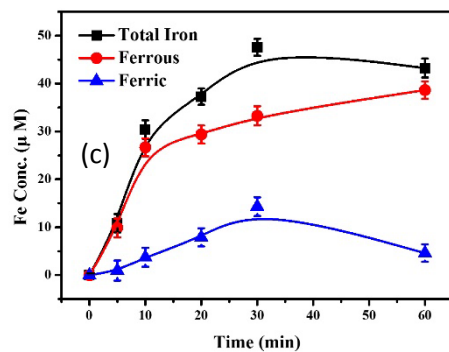
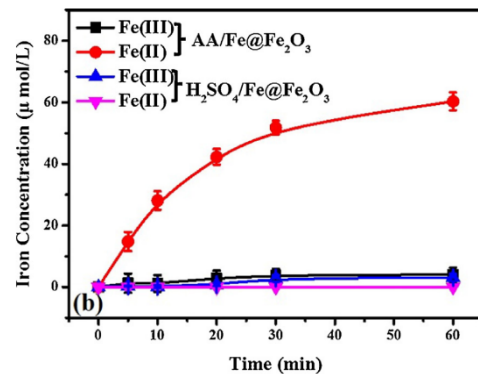
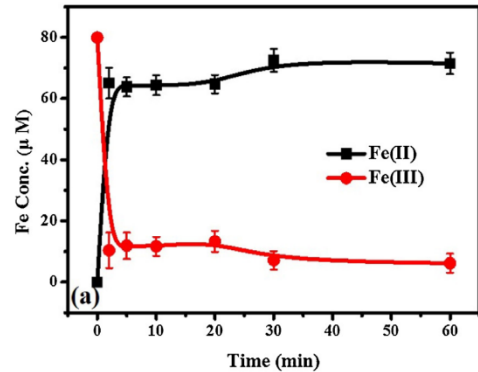
Quatre séries d'expériences sont menées au cours desquelles les concentrations en ions Fe(II) et Fe(III) sont mesurées au cours du temps.

Dans la première expérience (a), une solution d'acide ascorbique ([AA] = 1.10<sup>-3</sup>mol.L<sup>-1</sup>) est mélangée à une solution d'ions fer (III) ([Fe(III)] = 0,08.10 mol.L<sup>-1</sup>). Le pH initial est fixé à 3,8. Les concentrations en ions Fe(II) et Fe(III) sont mesurées à chaque prélèvement.

Une seconde comparaison (b) consiste cette fois-ci à mesurer les concentrations en ions Fe(II) et Fe(III) au cours du temps pour deux expériences où le catalyseur (Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,1 g.L<sup>-1</sup>) est placé dans une solution d'acide ascorbique ([AA] = 1.10<sup>-3</sup>mol.L<sup>-1</sup>) ou bien dans une solution d'acide sulfurique ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1.10<sup>-3</sup>mol.L<sup>-1</sup>).

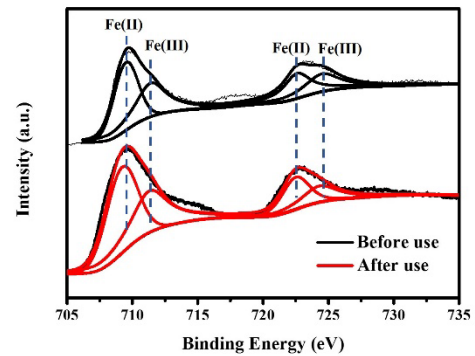
Une troisième expérience (c) consiste à mesurer les concentrations en ions Fe(II) et Fe(III) au cours du temps lors d'une expérience classique de dégradation de l'alachlore. Les courbes donnant les concentrations en ions Fe(II) (ferrous), en ions Fe(III) (ferric), et la concentration totale en élément fer en solution (total Iron) sont données sur la figure ci-contre.

Enfin, une quatrième série d'expériences (d) consiste à mesurer la concentration des ions Fe(II) au cours d'expériences de dégradation de l'alachlore pour lesquelles le système est modifié. Dans un premier système, seul le catalyseur Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 g.L<sup>-1</sup>) est introduit, dans un second, l'eau oxygénée est ajoutée en plus du catalyseur, et enfin le dernier système correspond aux conditions classiques. Pour chacune des expériences, le pH initial est fixé à 3,8.



### Expérience 9 :

Une analyse de la composition des nanofils est réalisée par spectroscopie photoélectronique aux rayons X. Les spectres obtenus sont analysés et déconvolués pour faire apparaître les proportions de Fe(II) et de Fe(III) à la surface des particules.



La figure ci-contre donne les spectres enregistrés pour les particules avant et après une expérience de dégradation classique. Le tableau donne quant à lui les valeurs des intégrations des spectres correspondant aux proportions de Fe(II) et Fe(III) à la surface des particules.

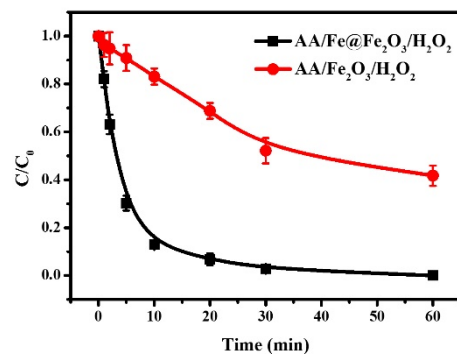
Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(II)/Fe <sub>total</sub>	Fe(III)/Fe <sub>total</sub>
Before use	0.421	0.579
After use	0.535	0.465

### Expérience 10

Une expérience de dégradation est menée dans les conditions classiques, tandis qu'une seconde expérience est menée en remplaçant le catalyseur classique par des nanoparticules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne présentant pas de cœur central en fer au degré 0.

Les autres paramètres sont maintenus constants et sont ceux d'une expérience classique pour les deux expériences.

Les courbes représentant la concentration en alachlore C rapportée à la concentration initiale C<sub>0</sub> en fonction du temps sont données sur la figure ci-contre.



## Fin des documents

26. Commenter en quelques lignes chacune des expériences présentées en détaillant les informations qu'elle amène pour l'étude du système étudié.

27. Recouper les expériences entre elles et en extraire une analyse détaillée du système présenté.

*Cette question demande la mise en place d'un raisonnement scientifique structuré et clairement explicite avec des hypothèses et des conclusions lorsqu'elles existent. Les réponses gagneront à être argumentées et agrémentées de schémas appropriés pour illustrer les propos.*

*Expliquer, entre autres, comment les auteurs utilisent ces expériences pour :*

- montrer que leur système fonctionne ;
- optimiser les conditions opératoires ;
- justifier chaque élément du schéma de fonctionnement présenté à la figure 3

Cette question demande un temps de traitement important et est naturellement associée à un nombre de points important dans le barème.

### Partie C. Utilisation de l'acide ascorbique en synthèse organique

L'acide L-ascorbique peut être utilisé comme précurseur pour synthétiser des sucres en série L, c'est à dire les énantiomères des sucres naturels qui sont eux en série D. Des chercheurs ont montré qu'il était ainsi possible de partir de l'acide L-ascorbique pour obtenir en quelques étapes 8 sucres en série L de manière stéréocontrôlée (figure 5).

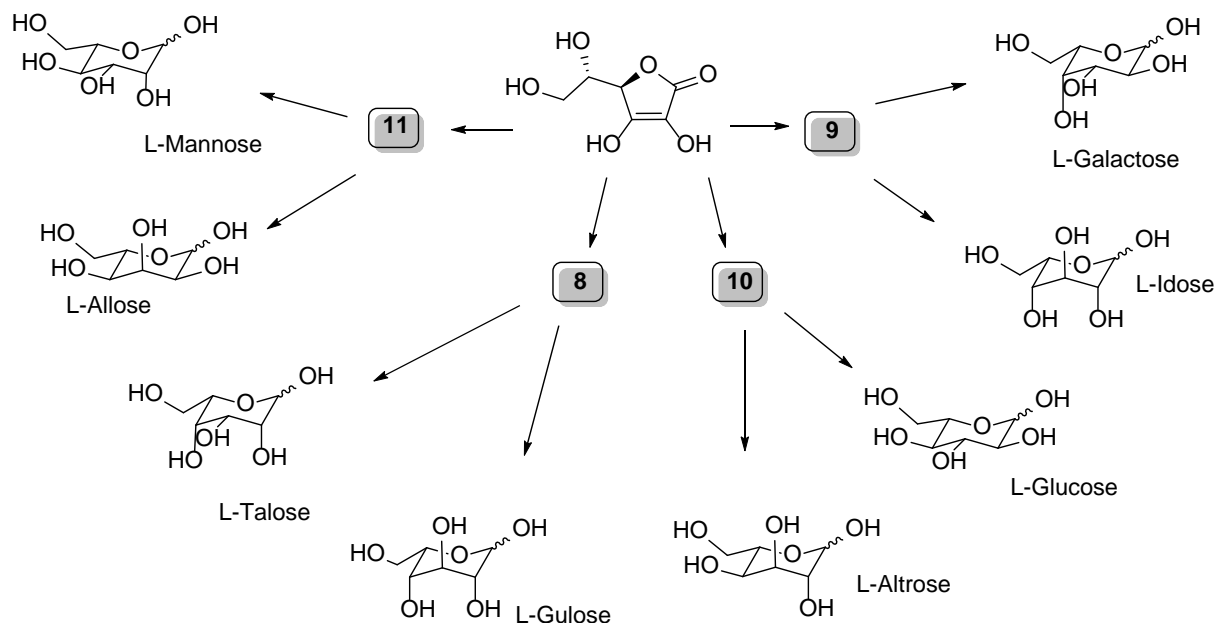


Figure 5 : utilisation de l'acide L-ascorbique pour produire une série de sucres en série L à travers les intermédiaires 8 à 11.

Cette partie du sujet s'intéresse tout d'abord à la synthèse des intermédiaires 8 à 11 présentés sur la figure 5, puis l'obtention du L-galactose à partir de l'intermédiaire 9 est détaillée dans un second temps.

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des représentations moléculaires et des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées dans les réponses aux questions de cette partie portant un astérisque (\*) après le numéro devront obligatoirement être des représentations topologiques et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu.

La signification des abréviations utilisées se trouve en annexe du sujet.

Synthèse des intermédiaires 8 à 11

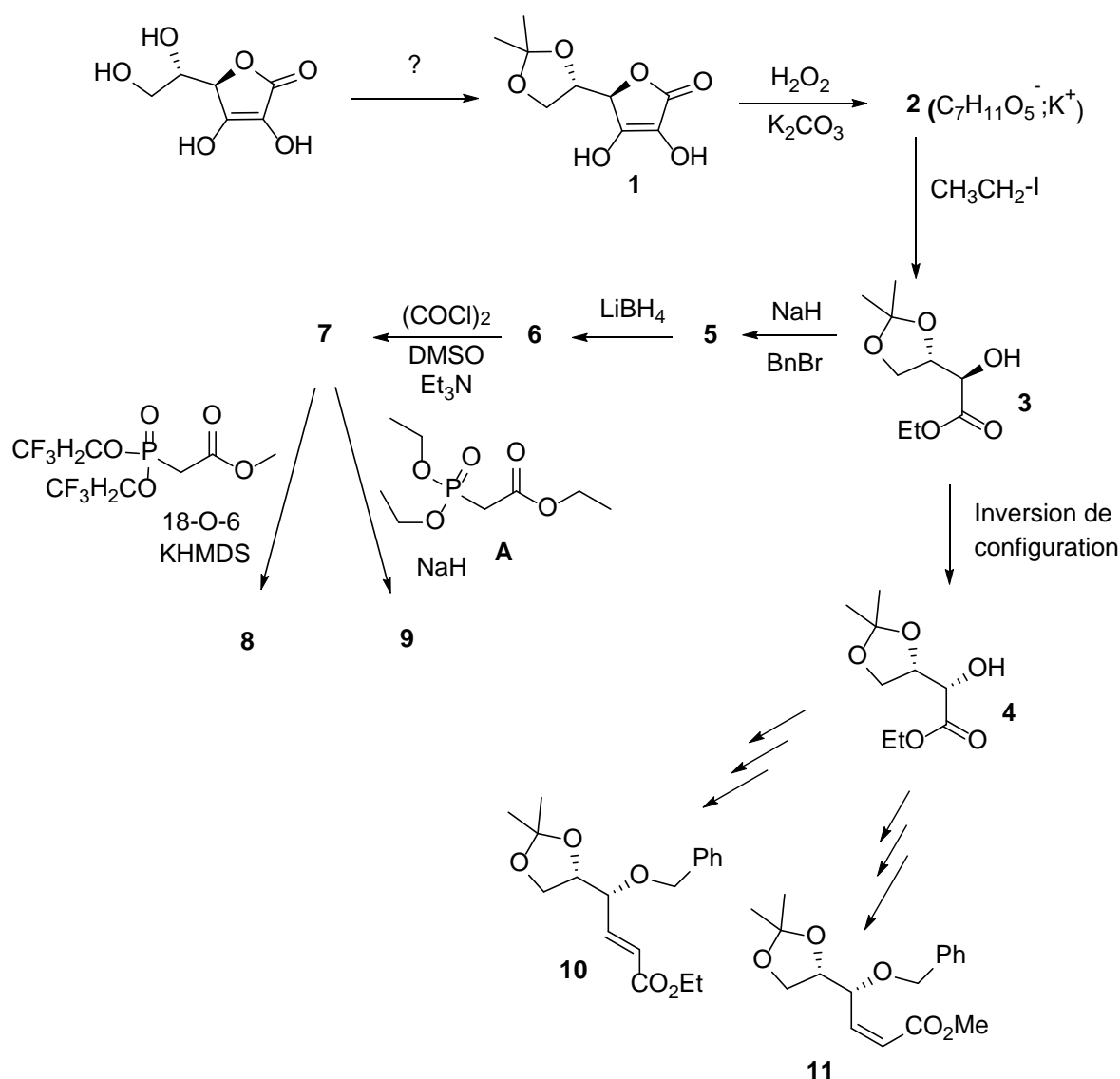


Figure 6 : schéma de synthèse des intermédiaires 8 à 11 à partir de l'acide L-ascorbique.

28. Proposer des conditions opératoires pour former le composé 1. Proposer une verrerie adaptée pour optimiser cette synthèse.

29. (\*) Détailler le mécanisme associé à cette transformation.

Le composé 1 obtenu est transformé par action de l'eau oxygénée en milieu basique. Ce clivage oxydant mène au sel 2 composé d'un ion carboxylate et d'un cation potassium.

30. (\*) Donner la structure du composé 2 et proposer un mécanisme pour son obtention ainsi qu'une structure possible pour le sous-produit qui est obtenu.

31. (\*) Détailler, en le justifiant, le mécanisme d'obtention du composé 3.

32. La transformation étudiée à la question précédente n'est pas la plus courante pour former la fonction chimique créée dans le composé 3. Expliquer la raison derrière cette affirmation et proposer une voie plus couramment utilisée pour la synthèse de cette fonction.

Le composé **3** peut ensuite être transformé pour donner le composé **4** où seule la configuration du carbone portant le groupe hydroxyle est modifiée. Des transformations non détaillées ici permettent d'obtenir les intermédiaires **10** et **11** à partir de la molécule **4**.

33. Quelle est la relation de stéréoisomérisation entre les composés **3** et **4** ?

Une seconde voie de synthèse permet cette fois de transformer le composé **3** en le mettant en présence d'hydrure de sodium et de bromure de benzyle pour donner la molécule **5**.

34. Indiquer la structure du composé **5**. Nommer la réaction mise en jeu dans cette étape.

35. Proposer une méthode pour réaliser un suivi expérimental de l'avancée de cette réaction. Décrire en quelques lignes (une demi-page max) un protocole permettant de déterminer si la réaction précédente est terminée. La méthode choisie ainsi que les observations permettant d'arriver à la conclusion devront être justifiées. La réponse gagnera à être détaillée (choix des solvants, de la verrerie, des appareils...) et illustrée par des schémas appropriés.

Le composé **6** obtenu par réaction de la molécule **5** avec  $\text{LiBH}_4$  présente une bande sur son spectre infra-rouge vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

36. Dessiner la structure du composé **6** et interpréter l'information spectroscopique précédente.

37. Donner la structure du composé **7** et nommer la réaction qui est mise en jeu.

38. (\*) Détailler le mécanisme de cette transformation. Indiquer combien d'équivalents de triéthylamine sont nécessaires pour cette réaction.

39. Écrire la structure du produit qui serait obtenu si le composé **6** était traité par une solution aqueuse acide de permanganate de potassium.

À partir de la molécule **7**, il est possible d'obtenir le composé **8**, ou encore le composé **9**, en modifiant simplement les réactifs. Le composé **9** est obtenu avec un excès diastéréoisomérique de 96 % tandis que le composé **8** est obtenu avec un excès diastéréoisomérique de 98 %.

Le composé **9** présente, entre autres, les signaux suivants sur son spectre de RMN du proton :

7,34 (m, 5H), 6,84 (dd,  $J = 16,0$  ; 6,6 Hz, 1H), 6,12 (dd,  $J = 16,0$  ; 1,3 Hz, 1H).

Tandis que le spectre du composé **8** présente, entre autres, les signaux suivants sur son spectre de RMN du proton :

7,31 (m, 5H), 6,18 (dd,  $J = 11,7$  ; 9,0 Hz, 1H), 6,00 (dd,  $J = 11,7$  ; 1,0 Hz, 1H).

40. Proposer une voie de synthèse du réactif phosphoré **A**.

41. Définir l'excès diastéréoisomérique et calculer les proportions correspondantes pour **9** et son diastéréoisomère.

42. Nommer les réactions mises en jeu dans chacune des transformations menant aux composés **8** et **9**.

43. Écrire, en les justifiant à l'aide des spectres RMN, les structures des composés **8** et **9**.

44. Indiquer les relations qui relient le composé **8** (respectivement **9**) au composé **10** (respectivement **11**).

#### Obtention du L-galactose

Une fois le composé **9** isolé, il est possible de le faire évoluer vers le L-galactose par la série de réactions qui sont présentées à la page suivante.

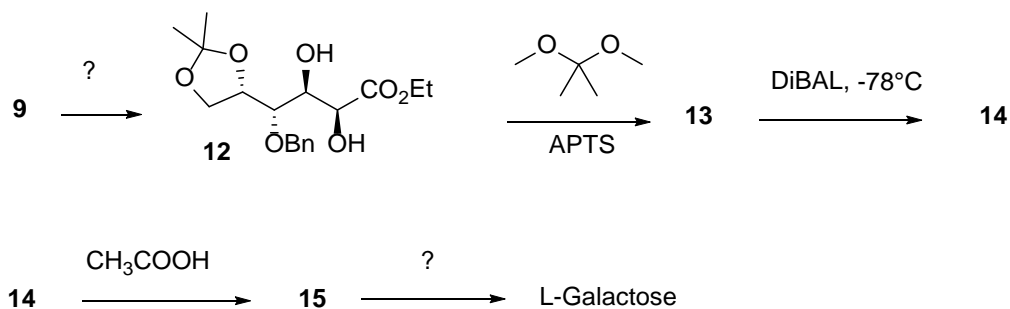


Figure 7 : schéma de synthèse du L-galactose à partir de l'intermédiaire 9.

Le composé **12** est obtenu en une étape à partir du composé **9**.

45. Proposer des conditions expérimentales pour obtenir le composé **12** sans tenir compte de la stéréochimie.
46. Donner la structure du composé **13** et écrire l'équation bilan de la réaction mise en jeu.
47. Proposer une méthode pour optimiser le rendement de la réaction de formation de **13**. Expliquer le principe mis en jeu.
48. Écrire la structure du composé **14**.
49. Proposer une méthode expérimentale pour fixer la température à  $-78^\circ\text{C}$ .

L'action de l'acide acétique sur le composé **14** permet de former la molécule cyclique **15**. Cette dernière est obtenue sous la forme de deux stéréoisomères qui sont en équilibre l'un avec l'autre en solution.

50. Donner les structures des deux stéréoisomères du composé cyclique **15** dans leur conformation la plus stable. Nommer la fonction qui est formée au cours de cette réaction.
51. Indiquer sous quel type de contrôle est placée la réaction précédente. En déduire le stéréoisomère majoritairement obtenu.
52. Proposer une méthode expérimentale pour déterminer les proportions des deux stéréoisomères formés.
53. Proposer des conditions expérimentales pour obtenir le L-galactose à partir du composé **15**.

FIN DE L'ÉPREUVE



# ANNEXES

*Potentils standards de quelques couples rédox à pH = 0 (V)*

Couple	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^\bullet$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{DHA}/\text{A}^{\bullet-}$	$\text{A}^{\bullet-}/\text{H}_2\text{A}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^\circ(\text{V})$	1,14	0,77	0,33	0,91	0,08

*Constantes d'acidité de quelques couples acide-base*

Couple	$\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$	$\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$
pKa	4,45	10,51

*Données énergétiques des orbitales atomiques de valence (eV)*

1s (H)	2s (O)	2p (O)
-13,6	-32,4	-15,9

*Diagramme potentiel-pH de l'acide ascorbique en solution aqueuse*

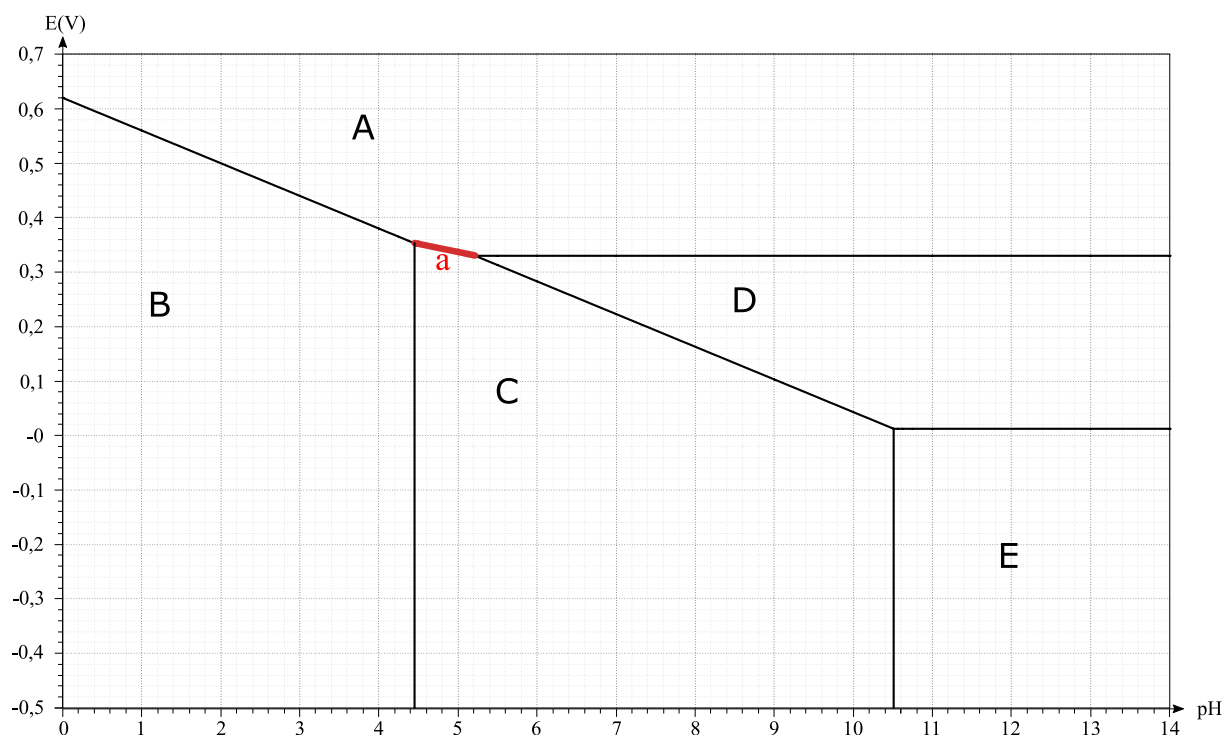
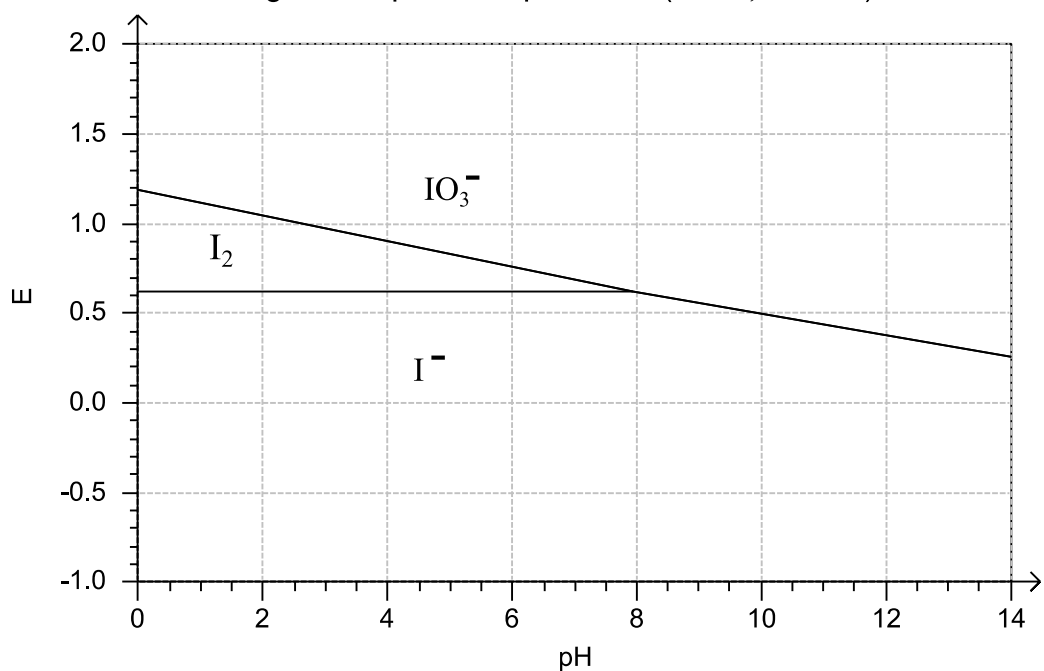
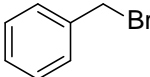
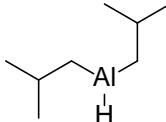

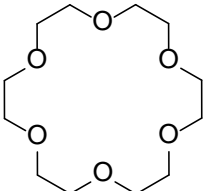
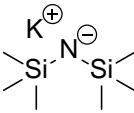


Diagramme potentiel-pH de l'iode

Diagramme potentiel-pH : Iode (C = 1,0 mol/L).



Molécules nécessaires à la synthèse :

BnBr	Bromure de benzyle 
DIBAL	Hydruure de diisobutylaluminium 
DMSO	Diméthylsulfoxyde 
18-O-6	Éther couronne 
KHMDS	bis(triméthylsilyl)amidure de potassium 
APTS	Acide paratoluènesulfonique 