

**ECOLE NORMALE SUPERIEURE PARIS SACLAY**

**CONCOURS D'ADMISSION 2024**

**MARDI 27 FEVRIER 2024**

**08h00 - 12h00**

**Concours 2A CHIMIE**

**Epreuve de CHIMIE**

***Durée : 4 heures***

***L'utilisation des calculatrices est autorisée pour  
cette épreuve***



Ce sujet est composé de deux parties totalement indépendantes. Des annexes contenant les données utiles pour la résolution du sujet sont présentes à la fin de l'énoncé (pages 12–18). Les questions nécessitant une réflexion poussée à travers la mise en place d'un raisonnement structuré sont précisées avec le symbole ★. Le temps de traitement plus conséquent de ces questions est pris en compte et récompensé par un poids plus important dans le barème.

## Dites-le avec des fleurs

### Partie 1 - Les couleurs de l'hortensia

L'hortensia, appelé *Hydrangea macrophylla*, est une espèce d'arbuste originaire du Japon, de la famille des *Hydrangeaceae*. En fonction de la nature du sol dans lequel l'hortensia pousse, ses fleurs peuvent être rouge fuchsia ou bleu de France (Figure 1). On cherche à étudier dans cette première partie l'origine de ces variations de couleur. **Des données essentielles à la résolution de cette partie sont rassemblées en annexe.**



FIGURE 1 – Fleurs d'hortensia rouges (gauche) et bleues (droite).

#### 1.A. Étude de la couleur rouge fuchsia

La couleur rouge fuchsia de l'hortensia est due à la présence d'une espèce chimique colorée **1**, dérivant de la delphinidine (Figure 2).

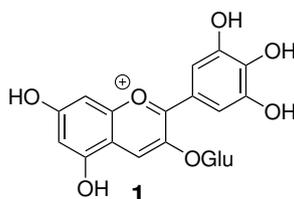


FIGURE 2 – Structure chimique de l'espèce **1** (OGlu = Glucose).

La transition électronique associée à cette couleur implique les orbitales moléculaires (OM) la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) de l'espèce **1**. Ces OM sont représentées en figure 3.

- Q1.** Vérifier la cohérence entre la couleur de l'espèce **1** et le spectre UV-visible de la figure 3.
- Q2.** ★ Justifier la nature de la transition électronique à l'origine de la couleur rouge fuchsia de l'hortensia ( $\sigma-\sigma^*$ ,  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$ , etc.).
- Q3.** À partir de la figure 3, déterminer la valeur numérique du coefficient d'extinction molaire de l'espèce **1** à la longueur d'onde du maximum d'absorption. Préciser si la transition électronique associée est permise ou interdite de symétrie et de spin.

L'espèce **1** présente, entre autres, des propriétés acido-basiques résumées en figure 4. On se propose d'analyser si ces propriétés peuvent être à l'origine des couleurs variées de l'hortensia.

- Q4.** Tracer le diagramme de prédominance des espèces **1**, **2** et **3** en fonction du pH à l'équilibre.
- Q5.** Pour l'espèce **1**, justifier que le proton  $H_a$  soit plus acide que les protons  $H_b$ .

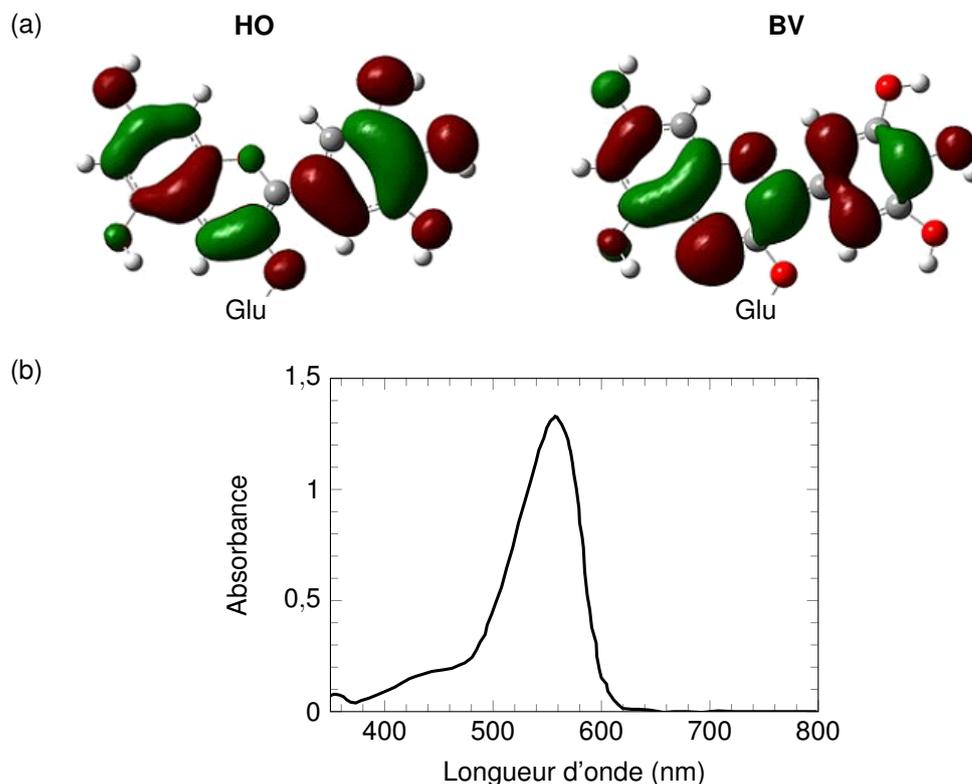


FIGURE 3 – (a) Orbitales moléculaires HO et BV de l'espèce 1. (b) Spectre d'absorption de l'espèce 1 dans l'éthanol acidifié ( $[1] = 38 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , cuve de 1 cm).

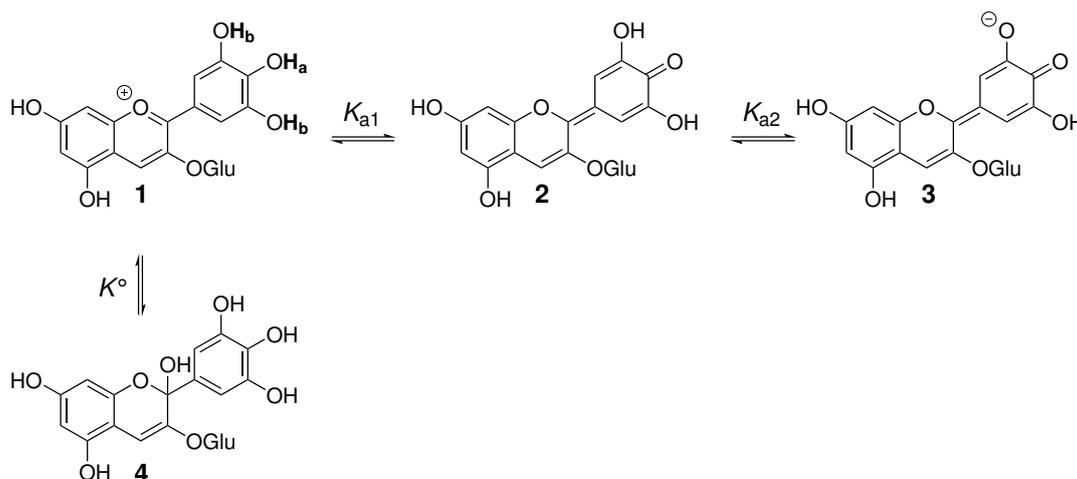


FIGURE 4 – Équilibres impliquant l'espèce 1 en solution aqueuse ( $K^\circ = 10^{-3,7}$ ,  $K_{a1} = 10^{-5,35}$  et  $K_{a2} = 10^{-6,88}$  à 25 °C). La constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$  est définie dans le sens  $1 \rightarrow 4$  en milieu acide.

- Q6.** Indiquer la fonction chimique formée par hydrolyse de l'espèce 1 en espèce 4. Proposer un mécanisme pour cette transformation. Justifier si la formation de l'espèce 4 est plutôt favorisée en milieu acide ou en milieu basique.
- Q7.** L'espèce 2 est violette, l'espèce 3 est bleue et l'espèce 4 est incolore. Rationnaliser ces observations par comparaison avec la couleur de l'espèce 1 et en faisant le lien avec la structure de ces quatre différents pigments.

Les données associées à la composition partielle des cellules d'un pétale d'hortensia rouge et d'un pétale d'hortensia bleu sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous. On retrouve dans ces pétales, en plus des pigments 1, 2, 3 et 4, des espèces dissoutes de l'aluminium ainsi que des copigments. Les copigments sont des composés incolores dont on étudiera l'influence par la suite.

On cherche dans un premier temps à vérifier si la différence de couleur entre les pétales peut s'expliquer par la seule prise en compte de l'influence du  $\text{pH}_{\text{pétale}}$  sur la prépondérance de certains pigments devant les autres. On

	Pétale rouge	Pétale bleu
[pigments] (mmol·L <sup>-1</sup> )	15,7	9,2
[copigment] (mmol·L <sup>-1</sup> )	10,7	9,0
[Al] <sub>pétale</sub> (mmol·L <sup>-1</sup> )	1,4	26,2
pH <sub>pétale</sub>	3,1	3,6

TABLEAU 1 – Données quantitatives sur la composition simplifiées des cellules des pétales d'hortensia. Les pigments correspondent aux espèces **1**, **2**, **3** et **4** avec [pigments] = [1] + [2] + [3] + [4].

considérera que le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption est le même pour les différents pigments.

- Q8.** ★ En vous aidant des données du tableau 1, déterminer les concentrations molaires des espèces **1**, **2**, **3** et **4** dans les cellules d'un pétale d'hortensia rouge et dans celles d'un pétale d'hortensia bleu à l'équilibre (on supposera que seuls les équilibres de la figure 4 sont impliqués). Conclure.

## 1.B. Étude de la couleur bleu de France

### 1.B.a. Phytodisponibilité de l'aluminium

Si le pH du sol a une influence sur la couleur de l'hortensia (rouge fuchsia ou bleu de France), ce n'est pas lié à sa capacité à modifier suffisamment le pH dans les cellules des fleurs mais à augmenter la phytodisponibilité de l'aluminium du sol (Tableau 1). Afin de rendre compte de cette influence, on se propose d'étudier dans cette sous-partie les propriétés de solubilité des espèces de l'aluminium présentes dans la terre.

- Q9.** En mentionnant le nom des règles utilisées, indiquer la configuration électronique de l'aluminium à l'état fondamental.

Dans le sol, l'aluminium est essentiellement présent sous la forme d'hydroxyde d'aluminium solide  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ . Ce dernier n'est pas directement phytodisponible, c'est-à-dire que l'hortensia n'est pas capable de le capter par ses racines. En revanche, l'hortensia est capable de capter les espèces  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Al(OH)}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_{(aq)}^+$ ,  $\text{Al(OH)}_{3(aq)}$  et  $\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-$  solubilisées dans l'eau du sol.

- Q10.** Déterminer le degré d'oxydation de l'aluminium dans l'hydroxyde d'aluminium solide. Justifier la stabilité de ce degré d'oxydation.

- Q11.** Écrire l'équation de réaction permettant de définir le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium dans l'eau.

En milieu alcalin, l'hydroxyde d'aluminium peut se solubiliser en l'anion  $\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-$ . La courbe de solubilité expérimentale de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH à l'équilibre est donnée en figure 5.

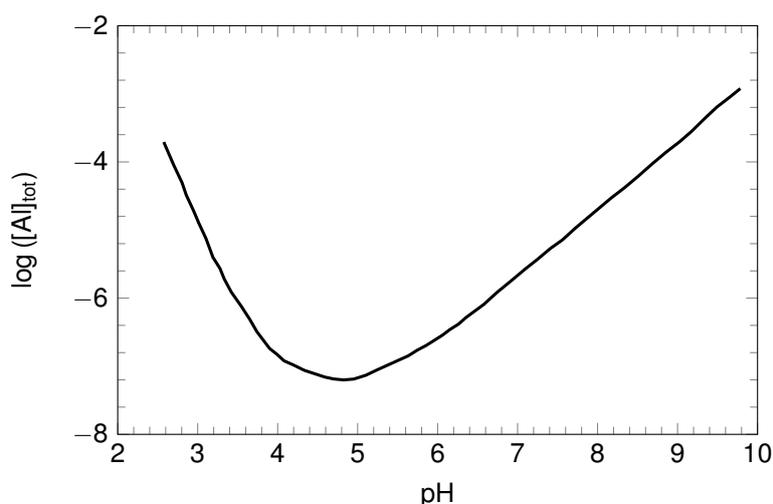


FIGURE 5 – Courbe de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  en fonction du pH à l'équilibre.  $[Al]_{tot}$  correspond à la concentration totale en espèces dissoutes de l'aluminium.

- Q12.** ★ Indiquer dans quelles zones de pH prédominent les espèces  $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Al(OH)}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_{(aq)}^+$ ,  $\text{Al(OH)}_{3(aq)}$  et  $\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-$ .

- Q13.** ★ À partir de la figure 5 retracée en annexe à rendre avec votre copie, déterminer graphiquement le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et la constante thermodynamique d'équilibre de dissolution de ce dernier en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . On précisera les hypothèses simplificatrices réalisées.
- Q14.** En faisant l'hypothèse qu'aucune réaction de complexation avec les pigments et les copigments n'a lieu, indiquer sous quelle(s) forme(s) devrait se trouver principalement l'aluminium dans les cellules des fleurs d'hortensia du tableau 1. Commenter.

En effectuant des ajouts de vinaigre ou de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  au pied des arbustes, un botaniste a réussi à moduler la couleur des hortensias en fonction du pH du sol (ne dépassant pas environ 5). Les propriétés d'absorption ainsi que la composition chimique des pétales de ces hortensias de différentes couleurs ont été analysées. La fraction massique d'aluminium présente dans les pétales a été tracée en fonction de leur longueur d'onde du maximum d'absorption dans le visible, notée  $\lambda_{\text{max}}$  (Figure 6).

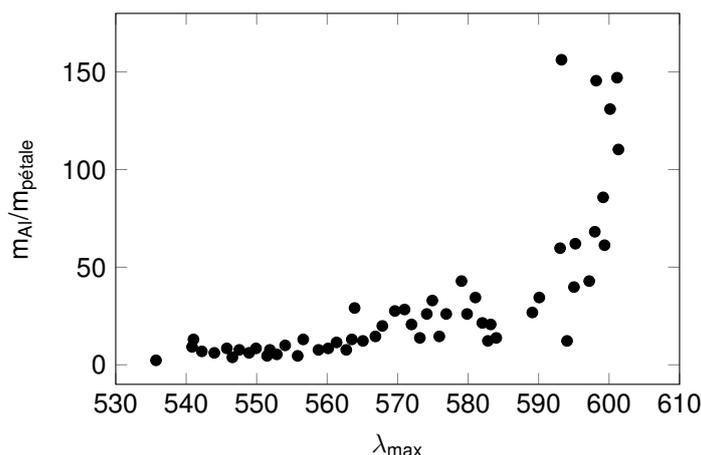


FIGURE 6 – Fraction massique d'aluminium dissous dans des pétales d'hortensia en fonction de la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$ .

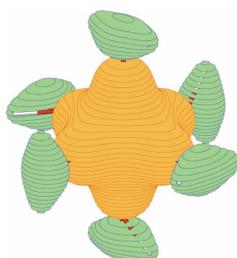
- Q15.** Commenter la figure 6 au regard des résultats des questions précédentes. Préciser notamment si l'ajout de vinaigre ou de chaux aide à la coloration rouge ou bleue des hortensias.

On cherche à étudier les propriétés optiques du complexe d'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (noté  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$  précédemment), issu de la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium en milieu acide, afin de sonder s'il peut être à l'origine de la couleur bleue des hortensias.

- Q16.** Construire le diagramme d'OM de valence de l'eau (groupe ponctuel de symétrie  $\text{C}_{2v}$ ) en explicitant votre raisonnement et réaliser le remplissage électronique. Une représentation schématique des OM est attendue.
- Q17.** Indiquer l'étiquette de symétrie ( $2a_1$ ,  $3a_1$ ,  $4a_1$ ,  $1b_1$ ,  $1b_2$ ,  $2b_2$ ) associée à chacune des OM de valence de l'eau en justifiant votre réponse.

Le diagramme des OM occupées du complexe d'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (groupe ponctuel de symétrie  $\text{T}_h$ ) est donné dans le tableau 2.

- Q18.** Identifier de quelle(s) orbitale(s) atomique(s) des atomes impliqués dans la molécule d'eau est issue l'OM  $1a_1$  apparaissant dans le tableau 2.
- Q19.** Justifier le nombre d'OM occupées du complexe d'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .
- Q20.** Justifier l'allure de l'OM n° 18 ci-dessous.



OM	E (eV)	Contributions orbitales	
		Al <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O
30-35	-22,4	-	1b <sub>1</sub>
28, 29	-25,2	3d	3a <sub>1</sub>
25-27	-26,1	3p	3a <sub>1</sub> , 1b <sub>2</sub>
22-24	-28,1	-	1b <sub>2</sub>
19-21	-28,1	3p	3a <sub>1</sub> , 1b <sub>2</sub>
18	-28,3	3s	3a <sub>1</sub>
16, 17	-40,0	-	2a <sub>1</sub>
13-15	-40,2	3p	2a <sub>1</sub>
12	-40,7	3s	2a <sub>1</sub>
9-11	-84,0	2p	-
8	-122,0	2s	-
2-7	-525,9	-	1a <sub>1</sub>
1	-1522,9	1s	-

TABLEAU 2 – Orbitales moléculaires occupées du complexe d'aluminium Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. Pour chaque OM, son énergie et les contributions des orbitales de l'ion Al<sup>3+</sup> et des ligands H<sub>2</sub>O sont détaillées.

- Q21.** ★ Après avoir rappelé la définition d'un ligand « σ-donneur », « π-donneur » et « π-accepteur », préciser les caractéristiques du ligand H<sub>2</sub>O prises en compte dans la modélisation. On précisera les OM issues des éventuelles donations et acceptations en schématisant les interactions orbitales.
- Q22.** Sachant que la BV du complexe d'aluminium Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> se trouve à environ 0 eV, justifier s'il est possible d'envisager qu'il puisse être à l'origine de la couleur bleu de France des hortensias. On précise que 1 eV correspond à 1,60218·10<sup>-19</sup> J.
- Q23.** Commenter l'hypothèse proposée à la question 14, en lien avec les différents résultats obtenus dans cette sous-partie.

### 1.B.a. Structure de l'espèce à l'origine de la couleur bleu de France

Comme étudié dans la partie précédente, l'aluminium semble jouer un rôle clef dans la modulation de la couleur des hortensias.

Pour comprendre ce rôle, on se propose dans cette seconde sous-partie d'analyser la structure de l'espèce chimique à l'origine de la couleur bleu de France. Cette couleur est due à la formation d'un complexe d'aluminium, noté **5**, impliquant des pigments et des copigments.

#### Analyse de la structure du complexe **5** par spectrophotométrie visible

Le complexe **5** comprend, entre autres, un nombre  $n$  de ligands dérivant de l'espèce **1**. Cette sous-partie s'intéresse à la détermination de  $n$  par la méthode de Job en l'absence de copigment.

Cette méthode consiste à mesurer l'absorbance  $A_\lambda$  de solutions aqueuses acidifiées ayant toutes la même concentration totale  $C_0 = [\text{Al}^{3+}]_0 + [\mathbf{1}]_0$ . Les notations  $[\text{Al}^{3+}]_0$  et  $[\mathbf{1}]_0$  correspondent aux concentrations initiales, avant toute réaction impliquant le complexe Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> et l'espèce **1**.

La couleur bleue du complexe **5** vient d'une transition entre OM localisées essentiellement sur les pigments.

- Q24.** Exprimer l'absorbance  $A_\lambda$  d'une solution du complexe **5** et de l'espèce **1** en fonction des concentrations en espèces absorbant dans le visible.
- Q25.** En notant  $R = \frac{[\mathbf{1}]_0}{C_0}$ , exprimer  $[\text{Al}^{3+}]_0$  et  $[\mathbf{1}]_0$  en fonction de  $R$  et  $C_0$ .

La réaction de formation de **5** est supposée quantitative dans les conditions mises en place par les auteurs. On ne s'intéresse pas à la prise en compte d'un éventuel copigment dans cette sous-partie. On note  $R_s$  la valeur de  $R$  pour laquelle les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques. Le tracé de la fonction  $A_\lambda = f(R)$  à  $\lambda = 616$  nm est donné en figure 7.

- Q26.** En notant  $\ell$  la longueur de solution traversée et  $\epsilon_\lambda^5$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce **5** à  $\lambda = 616$  nm, montrer que lorsque  $R < R_s$  on a :

$$A_\lambda = \frac{RC_0\ell\epsilon_\lambda^5}{n}$$

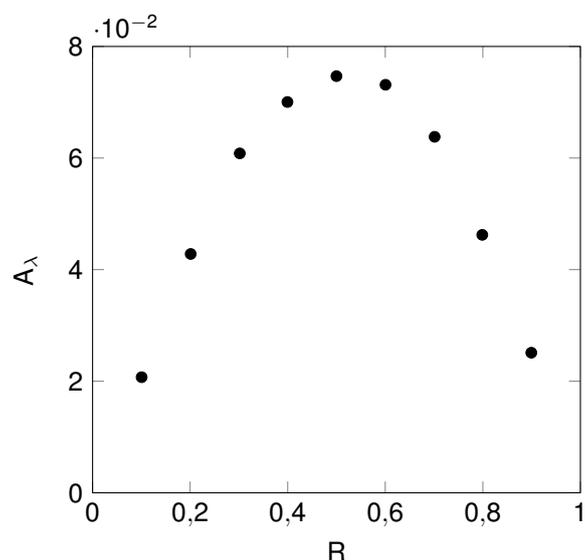


FIGURE 7 – Tracé de la fonction  $A_\lambda = f(R)$  à  $\lambda = 616$  nm. Les absorbances sont mesurées à l'aide d'une cuve de 1 cm.

**Q27.** En notant  $\epsilon_\lambda^1$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce **1** à  $\lambda = 616$  nm, montrer que lorsque  $R > R_s$  on a :

$$A_\lambda = RC_0\ell \left( (1+n)\epsilon_\lambda^1 - \epsilon_\lambda^5 \right) + C_0\ell \left( \epsilon_\lambda^5 - n\epsilon_\lambda^1 \right)$$

**Q28.** ★ Expliquer l'allure de la courbe  $A_\lambda = f(R)$ . On pourra en particulier discuter de la différence de valeur entre  $\epsilon_\lambda^5$  et  $\epsilon_\lambda^1$  ainsi que de la validité de l'hypothèse de quantitativité de la formation du complexe **5**.

On pourra supposer par la suite que  $\epsilon_\lambda^5 \gg (1+n)\epsilon_\lambda^1$ .

**Q29.** Commenter cette hypothèse au regard de la figure 3, puis exprimer  $n$  en fonction de  $R_s$ .

**Q30.** Dédurre la valeur de  $n$  de la figure 7.

### Analyse de la structure du complexe **5** par spectrométrie de masse

Une étude par spectrométrie de masse a été réalisée en parallèle afin d'identifier d'autres ligands éventuels du complexe **5**, les copigments. Ces derniers sont incolores mais peuvent exacerber les propriétés d'absorption des pigments en se complexant au même centre métallique. Les copigments **6** et **7** les plus couramment rencontrés dans la nature sont indiqués en figure 8.

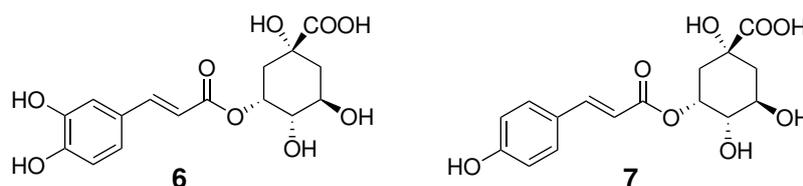


FIGURE 8 – Structure de deux copigments des anthocyanidines, **6** et **7**.

Afin d'identifier la présence de ces différents ligands dans la structure du complexe **5**, deux solutions aqueuses ont été préparés :

- l'une contenant l'espèce **1** ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), le copigment **6** ( $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et un sel  $\text{AlCl}_3$  ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en aluminium),
- l'autre contenant l'espèce **1** ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), le copigment **7** ( $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et un sel  $\text{AlCl}_3$  ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en aluminium).

Ces solutions sont de couleur bleu de France. Leur spectre de masse a été enregistré suivant un protocole ESI-TOF en mode positif (Figure 9).

**Q31.** Expliciter succinctement le principe de la spectrométrie de masse (10 lignes au maximum).

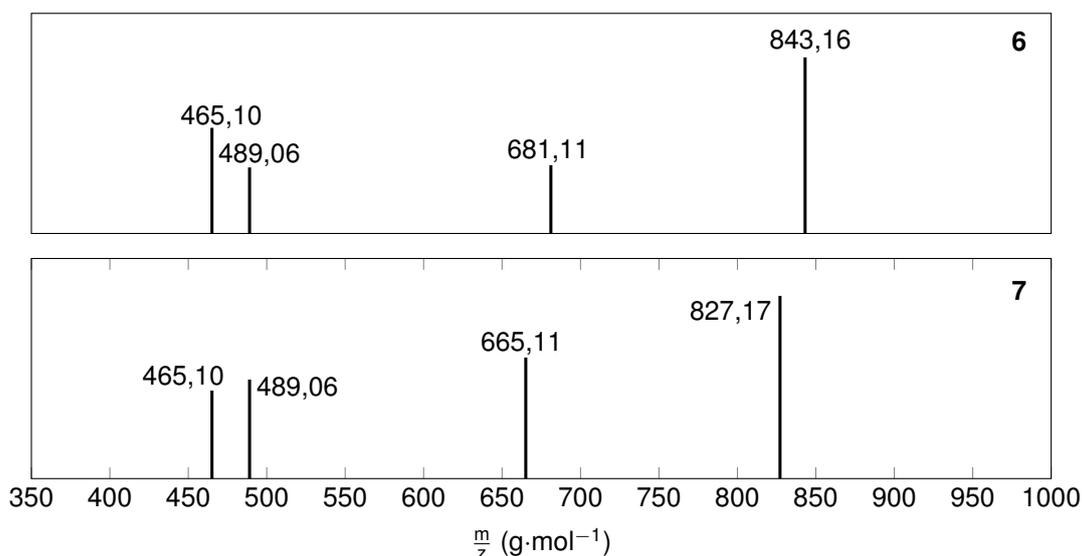


FIGURE 9 – Spectres de masse simplifiés (ESI-TOF en mode positif) de solutions aqueuses bleues contenant l'espèce **1** ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), un copigment **6** ou **7** ( $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et un sel d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en aluminium).

- Q32.** Expliquer à quelle espèce est dû le signal à environ  $\frac{m}{z} = 465$  sur les spectres de la figure 9, sachant qu'en mode positif, la spectrométrie de masse permet la détection de cations.
- Q33.** Indiquer pour les deux solutions le nombre de copigments **6** ou **7** présents dans les quatre espèces détectées par spectrométrie de masse en justifiant votre réponse.
- Q34.** ★ À partir des spectres de la figure 9, et sachant que le spectre de masse d'un pétale bleu présente un pic à environ  $\frac{m}{z} = 843$ , déduire la composition et la charge du complexe **5**. Pour cela, l'équation de complexation associée à la formation de l'espèce **5** en solution aqueuse sera précisée.
- Q35.** Identifier les sites acides au sens de Brønsted des différents ligands pouvant éventuellement être impliqués dans la formation du complexe **5**.

### 1.C. Bilan

- Q36.** Justifier en quoi la couleur bleu de France du complexe **5** pouvait être attendue, en lien avec sa structure.
- Q37.** Faire un bilan quant au rôle de l'aluminium dans la modulation de la couleur des hortensias (5-10 lignes au maximum).

## Partie 2 - Les odeurs de rose

Les fleurs sont utilisées en parfumerie pour leurs odeurs capiteuses. C'est à Grasse, capitale mondiale du parfum, que sont élaborées de nombreuses senteurs à partir de matières premières naturelles ou synthétiques. On se propose dans cette seconde partie d'étudier l'extraction et la synthèse de composés odorants des pétales de rose. **Des données essentielles à la résolution de cette partie sont rassemblées en annexe.**

### 2.A. Extraction des composés odorants des pétales de rose

L'extraction des fragrances des pétales de rose peut se faire selon différentes techniques : extraction simple par solvant organique (macération), extraction par  $\text{CO}_2$  ou hydrodistillation. La composition relative simplifiée de quatre huiles essentielles de rose, extraites de quatre expériences différentes, est indiquée dans le tableau 3. La composition est obtenue par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à partir des chromatogrammes enregistrés en injectant  $0,5 \mu\text{L}$  d'huile essentielle dans une colonne BP-5 (5 % polydiphénylsiloxane / 95 % polydiméthylsiloxane) maintenue dans des conditions de température optimisées pour la séparation. Un gaz vecteur est utilisé comme phase mobile (diazote).

Les composés **8**, **9** et **10** sont utilisés en parfumerie contrairement aux hydrocarbures qui sont des composés non odorants.

- Q38.** Dessiner un schéma détaillé du montage d'hydrodistillation qui pourrait être réalisé en travaux pratiques pour extraire une huile essentielle des pétales de rose.

Pic n°	Composé	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Macération hexane	Hydrodistillation
		150 bar 10 °C	150 bar 35 °C		
8	2-phényléthanol	15,80	4,11	3,88	–
9	citronellol	2,71	0,58	0,70	3,72
10	géraniol	3,27	0,72	0,82	6,10
11	hydrocarbure C <sub>17</sub>	0,67	0,69	0,53	0,51
12	hydrocarbure C <sub>19</sub>	6,54	7,29	5,76	7,80
13	hydrocarbure C <sub>21</sub>	3,01	4,22	3,71	3,04
14	hydrocarbure C <sub>23</sub>	2,80	2,62	4,58	1,35
15	hydrocarbure C <sub>25</sub>	3,30	5,37	6,25	1,01
16	hydrocarbure C <sub>27</sub>	5,89	9,98	11,25	0,70

TABLEAU 3 – Composition relative simplifiée des huiles essentielles de rose extraites suivant quatre protocoles différents. Les valeurs correspondent aux pourcentages de l'aire du pic des composés par rapport à l'aire totale sous le chromatogramme.

**Q39.** Expliquer brièvement le principe de cette technique d'extraction en vous basant sur le diagramme binaire eau/benzaldéhyde donné en annexe à **rendre avec votre copie**. *Note : le benzaldéhyde est une fragrance détectée en petites proportions dans l'huile essentielle des pétales de rose (< 0,1 % aire).*

Lors d'une hydrodistillation, on récupère, en plus d'une l'huile essentielle, une phase aqueuse odorante commercialisée sous la dénomination « d'eau de rose ».

**Q40.** Après avoir défini la notion de lipophilie et le terme log(P) permettant de la quantifier, indiquer ce que contient principalement l'eau de rose.

**Q41.** Proposer une explication aux temps de rétention croissants dans l'ordre :

$$16 > 15 > 14 > 13 > 12 > 11 > 9 > 8$$

**Q42.** Comparer la qualité olfactive relative des deux huiles essentielles extraites par CO<sub>2</sub>.

Le CO<sub>2</sub> a gagné en popularité comme composé extracteur dès les années 80 auprès des manufacturiers de café.

**Q43.** Indiquer les propriétés du CO<sub>2</sub> en comparaison de celles de l'eau et de l'hexane (polarité, polarisabilité et proticité).

**Q44.** Préciser sous quel état physique se trouve le CO<sub>2</sub> dans chaque expérience d'extraction en vous aidant du diagramme de phase donné en annexe à **rendre avec votre copie**.

**Q45.** ★ Comparer la qualité des huiles essentielles extraites par CO<sub>2</sub>, macération par l'hexane et hydrodistillation. On pourra en particulier essayer de montrer les différents avantages de l'utilisation du CO<sub>2</sub>, notamment à l'état de fluide supercritique. *Toute tentative de réponse, même partielle, sera valorisée.*

L'extraction de produits naturels (pétales, écorces, etc.) permet de récupérer des huiles essentielles pouvant être rectifiées afin d'isoler les différentes molécules odorantes les unes des autres. Si certaines molécules (citronellol, géraniol, etc.) sont présentes en grandes quantités dans les pétales des roses, ce n'est pas le cas d'autres molécules (benzaldéhyde, oxyde de rose, etc.). Des voies alternatives d'obtention par la synthèse sont ainsi intéressantes à étudier.

## 2.B. Synthèse d'une molécule olfactive : arôme de rose

L'oxyde de rose **17** a été isolé d'une huile essentielle de rose bulgare pour la première fois en 1959. Ce composé, à l'origine d'une note de tête fraîche et florale, a depuis été identifié dans d'autres plantes, fleurs et fruits. On le retrouve sous la forme de quatre stéréoisomères représentés en figure 10.

**Q46.** Indiquer les relations de stéréochimie qui relient les quatre stéréoisomères de l'oxyde de rose.

**Q47.** Commenter le fait qu'ils présentent tous une odeur différente.

Dans la nature, le stéréoisomère (2S, 4R)-**17** est celui que l'on retrouve le plus abondamment.

**Q48.** Parmi les quatre stéréoisomères de la figure 10, identifier le plus abondant dans les pétales des roses en justifiant votre réponse.

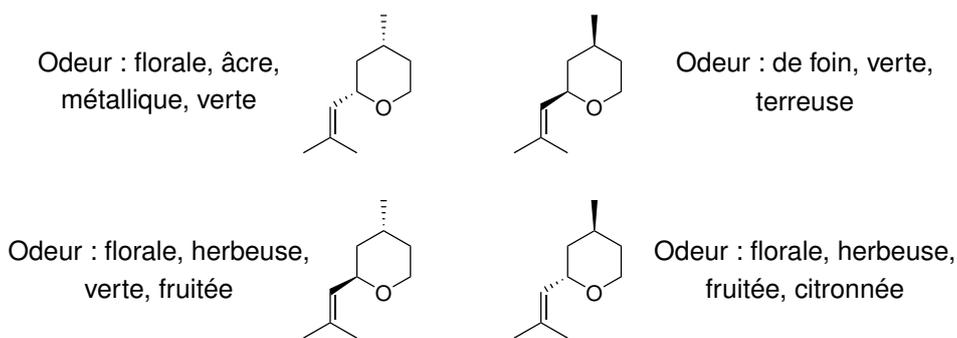


FIGURE 10 – Structure des stéréoisomères de configuration de l'oxyde de rose **17** et leur odeur en parfumerie.

Deux voies de synthèse **A** (1984) et **B** (2002) ont été envisagées dans la littérature (Figure 11). Elles impliquent la formation d'un alcool **24** ou **28** dont la cyclisation conduit à l'oxyde de rose.

Depuis le début des années 2000, d'autres voies de synthèse de l'oxyde de rose plus respectueuses de l'environnement ont été développées mais ne seront pas étudiées dans ce sujet.

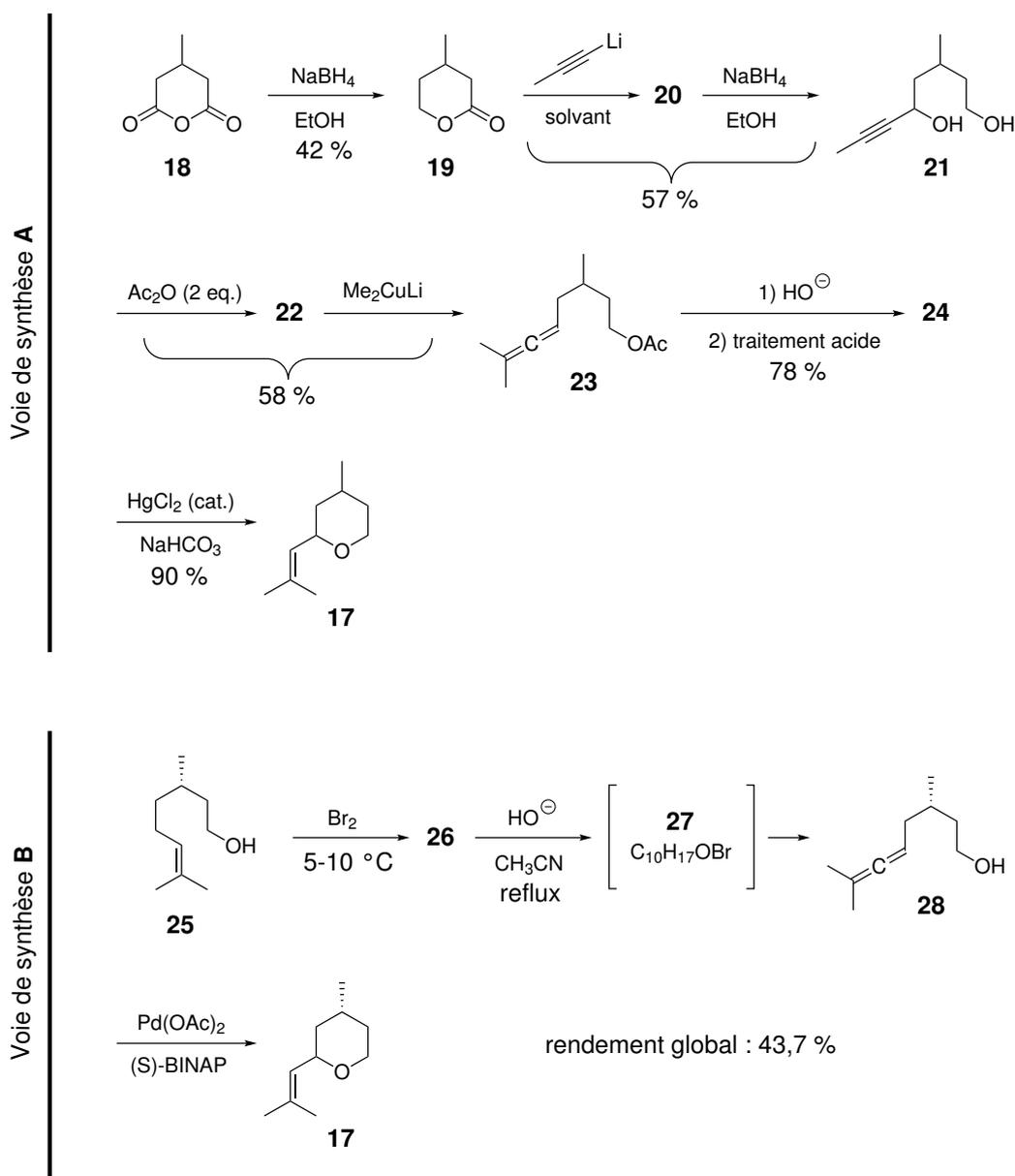


FIGURE 11 – Voies de synthèse **A** et **B** de l'oxyde de rose **17**.

- Q49.** Identifier la fonction chimique réduite lors de la première étape de la voie de synthèse **A**. Préciser s'il aurait été intéressant d'utiliser  $\text{LiAlH}_4$  comme agent réducteur pour former **19**.
- Q50.** Indiquer la structure topologique du composé **20** non isolé expérimentalement par les auteurs. Proposer une explication au mauvais rendement observé pour la transformation du composé **19** en **21**.
- Q51.** Indiquer la structure topologique du composé **22** formé au cours de la quatrième étape de la voie de synthèse **A**. Proposer d'autres conditions opératoires qui auraient pu être utilisées pour réaliser cette transformation à partir de l'acide éthanoïque.
- Q52.** Proposer un mécanisme pour la formation de l'allène **23**.
- Q53.** Donner le nom de la réaction utilisée pour former l'alcool **24** et expliquer son origine.
- Q54.** Discuter des deux intérêts de la quatrième étape de la voie de synthèse **A** en termes de stratégie de synthèse.

La dernière étape de la voie de synthèse **A** est une cyclisation de l'alcool **24** en oxyde de rose **17** catalysée par un sel de mercure. On obtient dans ces conditions l'oxyde de rose sous la forme d'un mélange de stéréoisomères *cis/trans* dans les proportions molaires 94/6.

- Q55.** Indiquer le(s) type(s) de sélectivité de la dernière étape de cyclisation et la composition du mélange d'oxyde de rose obtenu.

La seconde voie de synthèse **B** se base sur l'utilisation du citronellol **25** comme précurseur de l'oxyde de rose. Ce dernier peut en effet être extrait des pétales de rose en grande quantité.

- Q56.** Préciser le nom donné à une voie de synthèse basée sur l'utilisation d'un précurseur naturel.
- Q57.** Proposer un mécanisme pour la formation du composé **26**. On ne cherchera pas à expliquer d'éventuelles considérations stéréochimiques.
- Q58.** Proposer une structure topologique pour l'intermédiaire **27** formé *in situ* et justifier d'éventuelles considérations de régiosélectivité. Expliquer l'intérêt de mener cette réaction à reflux.

La formation de l'alcool **28** a été confirmée par spectroscopies IR et de RMN du proton :

- IR : 3320, 2952, 2920, 2870, 1965, 1463, 1386, 1223, 1055  $\text{cm}^{-1}$   
 - RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) : 0,9 (doublet, 3H,  $J = 6,6$  Hz), 0,96–1,61 (multiplet, 2H), 1,61–1,72 (multiplet, 1H), 1,69 (multiplet, 6H), 1,96 (multiplet, 2H), 3,64–3,74 (triplet, 2H), 4,38 (singulet, 1H) et 4,88 ppm (multiplet, 1H)

- Q59.** Justifier la formation du composé **28** à partir des données spectroscopiques. Une attribution justifiée des modes d'élongation caractéristiques et des groupes de protons équivalents est attendue. L'attribution des protons diastéréoisotopiques n'est pas attendue.

La dernière étape implique la cyclisation de l'alcool **28** en présence d'un catalyseur à base de palladium et d'un ligand chiral, le (S)-BINAP. Une mesure du pouvoir rotatoire du milieu réactionnel purifié (solution dans le chloroforme à une concentration en oxyde de rose de  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) a donné une valeur de  $-0,33^\circ$ , pour une cuve de 1 dm.

- Q60.** Expliquer l'origine de la chiralité du ligand (S)-BINAP.
- Q61.** Déterminer les proportions (en pourcentage molaire) des quatre stéréoisomères de l'oxyde de rose obtenus à l'issue de la voie de synthèse **B**.
- Q62.** Proposer une modification de la voie de synthèse **B** qui permettrait d'obtenir expérimentalement les stéréoisomères (2R, 4S)-**17** et (2S, 4S)-**17**.
- Q63.** ★ Comparer les deux voies de synthèse **A** et **B** en mentionnant leurs avantages et inconvénients respectifs (10 lignes au maximum).

**FIN DE L'ÉNONCÉ**

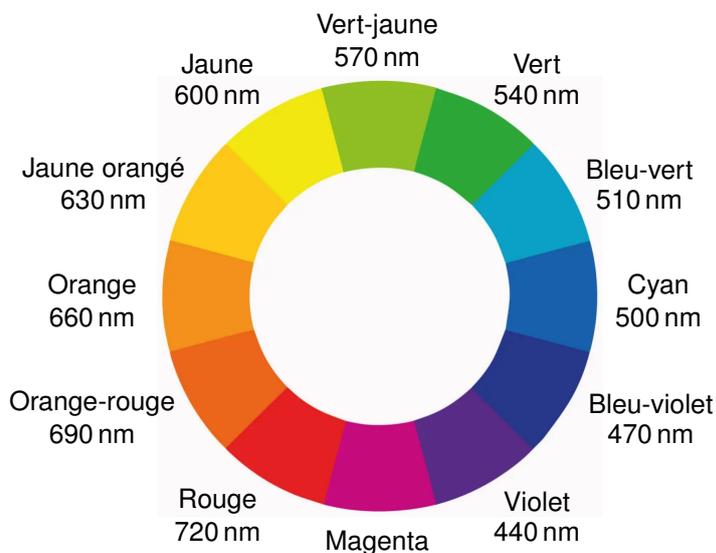
\*\*\*

## Bibliographie

1. Ito T, Oyama KI and Yoshida K. Direct Observation of Hydrangea Blue-Complex Composed of 3-O-Glucosyl-delphinidin,  $\text{Al}^{3+}$  and 5-O-Acylquinic Acid by ESI-Mass Spectrometry. *Molecules*. 2018.
2. Ito, T., Aoki, D., Fukushima, K. *et al.* Direct mapping of hydrangea blue-complex in sepal tissues of *Hydrangea macrophylla*. *Sci Rep* 2019.
3. Henry D. Schreiber, Amy M. Swink and Taylor D. Godsey. The chemical mechanism for  $\text{Al}^{3+}$  complexing with delphinidin : A model for the bluing of hydrangea sepals. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2010.
4. Schreiber H. Curious chemistry guides hydrangea colors. *American Scientist*. 2014.
5. Yoshida, K., Ito, D., Miki, N. and Kondo, T. Single-cell analysis clarifies mosaic color development in purple hydrangea sepal. *New Phytol*. 2021.
6. Michael B. Hay and Satish C. B. Myneni. Geometric and electronic structure of the aqueous  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  complex. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008.
7. Graham K. Moates and John Reynolds. Comparison of rose extracts produced by different extraction techniques. *Journal of Essential Oil Research*. 1991.
8. Takeshi Yamamoto, Hiroyuki Matsuda, Yasuhide Utsumi, Toshimitsu Hagiwara and Tsuneyoshi Kanisawa. Synthesis and odor of optically active rose oxide. *Tetrahedron Letters*. 2002.

# ANNEXES

## Cercle chromatique



## Numéros atomiques et masses molaires

Élément chimique	H	C	O	Al
Z	1	6	8	13
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1	12	16	27

Espèce chimique	1	6
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	465	354

## Grandeurs physiques

- célérité de la lumière :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

## Constantes thermodynamiques à 25 °C

- autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- constantes de formation successives des complexes  $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$  :  
 $K_{f1} = 10^{8,98}$  ;  $K_{f2} = 10^{8,40}$  ;  $K_{f3} = 10^{7,30}$  ;  $K_{f4} = 10^{8,40}$
- constantes d'acidité du copigment **6** :  $\text{p}K_{a1} = 3,6$  et  $\text{p}K_{a2} = 8,5$

## Groupes ponctuels de symétrie

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Note : Le plan (yz) est celui passant par tous les atomes de la molécule d'eau, l'axe z étant orienté suivant l'axe  $C_2$ .

## Paramètres énergétiques

Élément chimique	1s	2s	2p
H	-13,6 eV	-	-
O	-530 eV	-32,3 eV	-14,8 eV

## Pouvoirs rotatoires spécifiques à 25 °C

- (2S, 4R)-**17** :  $[\alpha]_D^{25} = -78,4 \text{ } ^\circ\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

- (2R, 4R)-**17** :  $[\alpha]_D^{25} = -3,0 \text{ } ^\circ\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

## Caractère lipophile des composants des pétales de rose à 25 °C

Composé	log(P) (eau/octanol)
2-phényléthanol	1,70
Géraniol	3,44
Citronellol	3,67

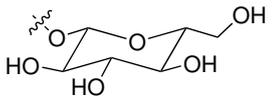
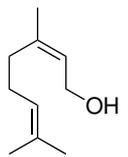
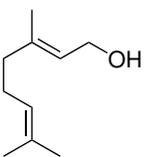
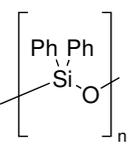
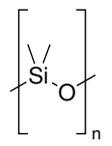
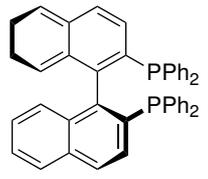
## Spectroscopie IR

Liaison caractéristique	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
O–H libre (élongation)	3600
O–H lié (élongation)	3300-3500 (large)
RHN–H (élongation)	3400 (deux bandes sym. et antisym.)
RR'N–H (élongation)	3300
C–H alcyne (élongation)	3100
C–H alcène (élongation)	3500
C–H alcane (élongation)	2950
C–H aldéhyde (élongation)	2830
C≡C et C≡N (élongation)	2200
C=C=C (élongation)	1900-2000
C=O chlorure d'acyle (élongation)	1815
C=O anhydride d'acide (élongation)	1800
C=O acide carboxylique (élongation)	1760
C=O ester (élongation)	1750
C=O aldéhyde (élongation)	1740-1720
C=O cétone (élongation)	1715
C=O amide (élongation)	1650
C=C alcène (élongation)	1600
C=C aromatique (élongation)	1600-1400
N=O (élongation)	1600-1350 (deux bandes sym. et antisym.)
C–O (élongation)	1300-1000

## Spectroscopie de RMN <sup>1</sup>H

Type de proton	δ (ppm)	Type de proton	δ (ppm)
CH–C	0,8-1	H–Ar	6-9
CH–C=C	1,6-2,2	CH=C	4,5-7
CH–CX (X = halogène)	1-1,8	CH–X	2,4-4
CH–N	2,1-3	NH–C	1-5
CH–C≡C	2,3-3,2	OH–C	1-6
CH–C=O	2-2,7	NH–C=O	5,5-8,5
CH–O	3-4	OH–C=O	10-13

## Abréviations et structures chimiques

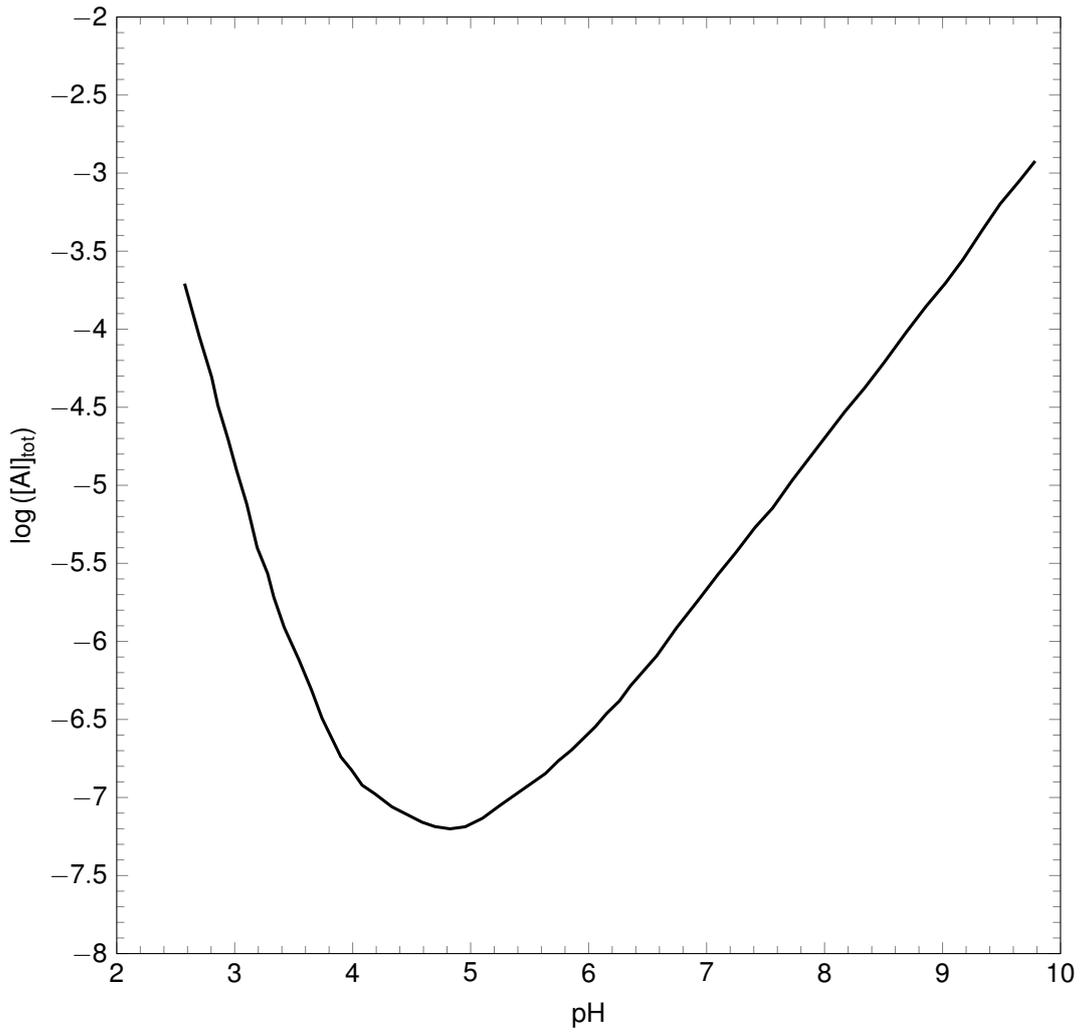
Nom	Abréviation	Structure
Glucose	OGlu	
Citronellol	-	
Géraniol	-	
Polyphénylsiloxane	-	
Polydiméthylsiloxane	-	
-	(S)-BINAP	
Acétyle	Ac	



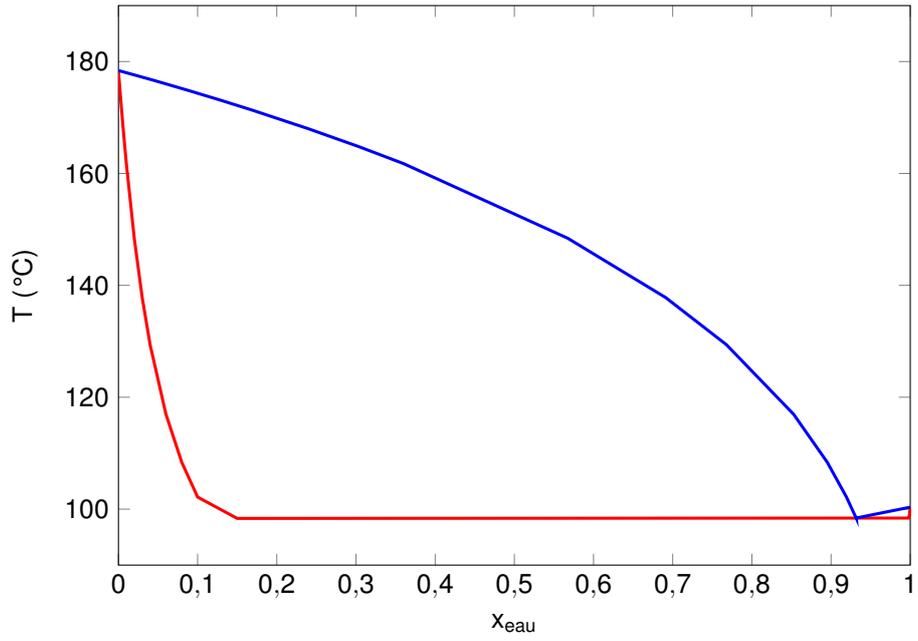
Les annexes à compléter en pages 17 et 18 sont à rendre avec la copie.

Numéro de candidat : .....

**Solubilité des espèces de l'aluminium à 25 °C**



### Diagramme binaire eau-benzaldéhyde



### Diagramme de phase du $\text{CO}_2$ (1 bar = $10^5$ Pa)

