

ÉPREUVE ORALE DE CHIMIE

☞ À lire attentivement :

- La durée totale de l'épreuve est de 55 à 60 minutes, première moitié de ce temps pour la préparation sur table du sujet et deuxième moitié pour l'exposé au tableau devant l'examineur.
- Le sujet comporte deux parties indépendantes et pouvant être présentées dans un ordre quelconque.
- Une calculatrice est à disposition **uniquement** pendant la préparation.
- **La calculatrice personnelle est autorisée uniquement pendant l'exposé au tableau.**

Partie I : Question ouverte

Pour déterminer la stœchiométrie n du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, le protocole suivant a été réalisé :

- 1- Dans une ampoule à décanter de 250 mL, introduire précisément un volume $V_N = 25$ mL d'une solution d'ammoniac NH_3 , de concentration $C_N = 0,99 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_{\text{Cu}} = 25$ mL d'une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 , de concentration $C_{\text{Cu}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, ainsi que 100 mL d'octan-1-ol. Agiter vigoureusement l'ampoule pendant 5 à 10 min, laisser décanter et recueillir les phases aqueuses et organiques dans 2 erlenmeyers que l'on bouchera.
- 2- Titrer 50 mL de la phase organique, après addition de 50 mL d'eau et de quelques gouttes de rouge de méthyle, sous agitation magnétique vigoureuse, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_{\text{HCl}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Noter le volume $V_{\text{éq}}$ lors du virage de l'indicateur coloré.

Données, hypothèses, et résultat :

L'ammoniac a été introduit **en excès** et la réaction de formation du complexe est **totale**.

Le $\text{p}K_a$ du rouge de méthyle vaut 5,2, celui de l'ammoniac dans le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ vaut 9,2.

L'octan-1-ol n'est pas soluble à l'eau et a pour valeur de densité 0,83.

Le coefficient de partage K_P de l'ammoniac, entre l'eau et l'octan-1-ol, vaut :



$V_{\text{éq}} = 9,1 \text{ mL}$

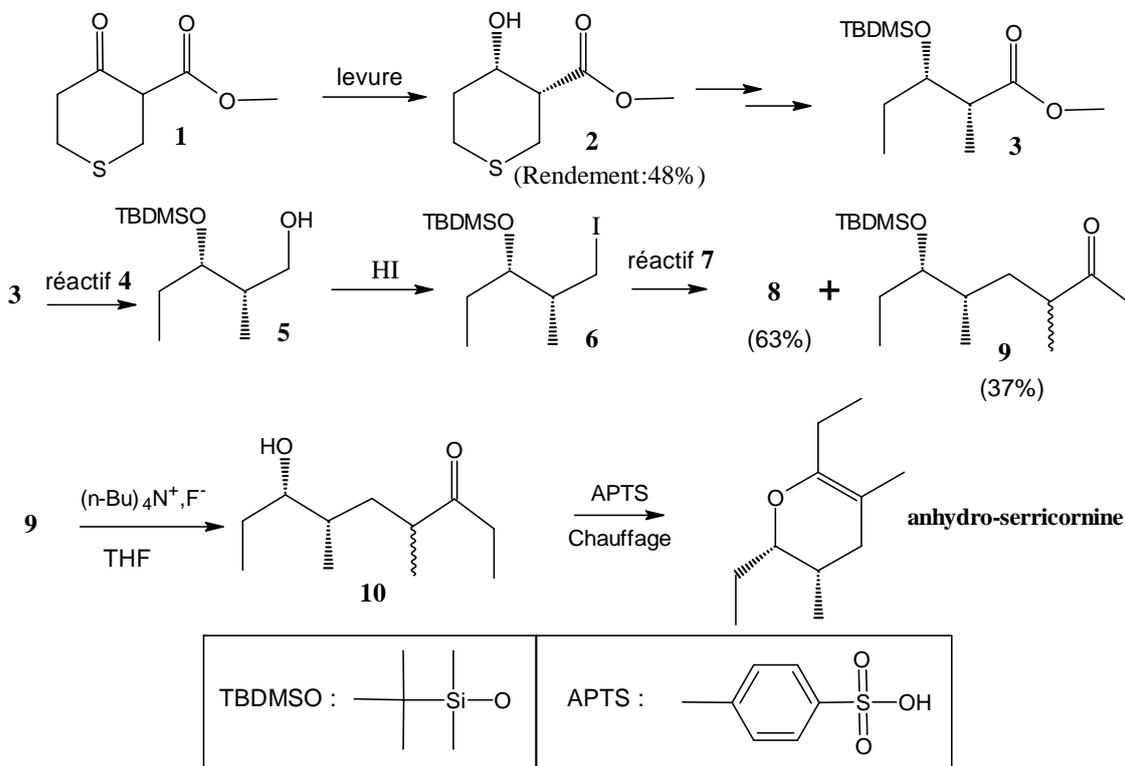
A l'aide d'une hypothèse raisonnable supplémentaire et du résultat du dosage, déterminer la stœchiométrie n du complexe du cuivre

Partie II : Exercice

Cf au dos

Synthèse de la 6*S*, 7*S* anhydro-serricornine

Le synthèse de la (6*S*,7*S*)-anhydro-serricornine, phéromone active de la femelle du scarabée du tabac, procède selon le schéma de synthèse suivant, à partir du composé **1** racémique :



Q1. Justifier que la transformation **1** → **2** est qualifiée, en présence de levure, de « réduction énantiosélective et diastéréosélective ». Déterminer les descripteurs stéréochimiques de l'isomère **2** obtenu. Proposer des conditions expérimentales permettant d'obtenir un mélange de stéréoisomères du composé **2**.

L'acide carboxylique, dérivé du composé 2, est un solide cristallin. Cet état physique est à l'origine de l'obtention d'une espèce chimique optiquement pure et stable.

Q2. Proposer une méthode de votre connaissance pour obtenir cet acide carboxylique de façon quantitative. Proposer un mécanisme pour sa formation à partir de **2**.

La transformation 2 → 3 est réalisée en 2 étapes : désulfuration, puis action de TBDMS-Cl, en présence de pyridine, qui conduit au composé 3.

Q3. Indiquer un réactif, noté **4**, et un solvant adéquat, permettant d'obtenir le composé **5**. Proposer un mécanisme pour l'obtention de **6** à partir de **5**. Justifier l'intérêt de l'action de TBDMS-Cl dès le début de la synthèse.

Le réactif 7 est un sel de lithium, préparé in situ et qui par action sur 6 permet d'obtenir le composé 9.

Q4. Représenter le réactif **7** et nommer le mécanisme de formation de **9**. Représenter la formule topologique du composé **8**, de formule $C_{12}H_{26}OSi$ et interpréter sa formation.

Q5. Proposer un mécanisme pour la dernière étape qui conduit à l'anhydro-serricornine à partir du composé **10**.

La structure de l'anhydro-serricornine est confirmée par une analyse RMN 1H . Parmi les signaux caractéristiques, on relève un doublet de triplets à 3,56 ppm ($^3J = 7,1$ Hz et 6,8 Hz), d'intégration relative 1.

Q6. Attribuer ce signal et représenter son allure.

A remettre impérativement à l'examinateur à la fin de l'épreuve