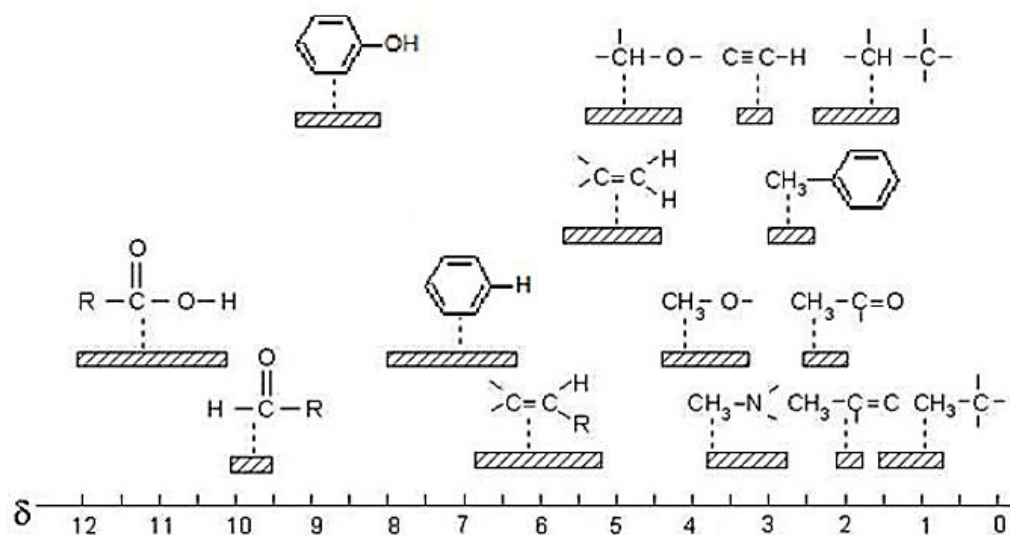


DS de Chimie n°6**Samedi 22 mars 2025****Durée : 3h****CALCULATRICES INTERDITES****Données spectroscopiques**Table RMN ^1H en ppm non exhaustive pour différents protons en fonction de leur environnement**Infrarouge** : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

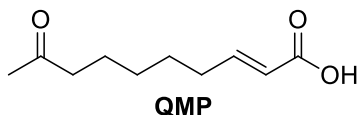
Groupe fonctionnel	ν (cm $^{-1}$)	Intensité
O-H alcool	3 200 - 3 600	Forte et large
O-H acide	2 500 - 3 300	Forte et large
C=O ester saturé	1 735 - 1 750	Forte
C=O aldéhyde saturé	1 700 - 1 710	Forte
C=O cétone	1 705 - 1 725	Forte
C=O cétone conjuguée	1 685 - 1 705	Forte
C=O acide	1 700 - 1 720	Forte
C=O carbamate (ROCONR')	1 690 - 1 710	Forte
C=C alcène	1 640 - 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 - 1 650	Faible

PROBLEME 1 : L'oxyde de chrome CrO₃, un puissant oxydant utilisé en chimie organique

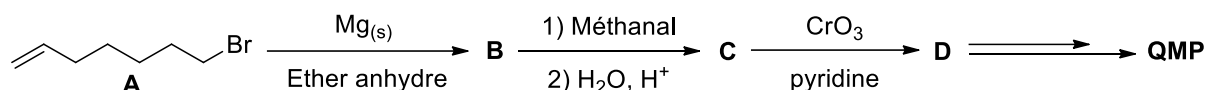
L'oxyde de chrome CrO₃ est utilisé en chimie organique pour réaliser une oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde ou d'un alcool secondaire en cétone :



Il est ainsi employé dans la synthèse de l'acide 9-oxodéc-2-énoïque (noté **QMP** = « Queen Mandibular Pheromon ») représenté ci-dessous. Cette molécule est une phéromone émise par les reines des abeilles pour inhiber les ovaires des ouvrières, assurer la cohésion de la colonie, commander le stockage de la nourriture...



Une partie de la synthèse de **QMP** à partir du 7-bromohept-1-ène **A** est donné ci-dessous :

*Synthèse de B*

La synthèse est réalisée dans un ballon bicol de 200 mL muni d'une ampoule de coulée isobare et d'un réfrigérant à boules surmonté d'une garde à chlorure de calcium. On introduit également dans le ballon une olive magnétique d'agitation et 1,2 équivalents de copeaux de magnésium bien secs. On ajoute alors sous agitation et au goutte à goutte une solution de **A** dans l'éther anhydre. Au début de l'addition, on observe une opalescence de la solution et une ébullition. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé pendant une heure de manière à maintenir un léger reflux à l'aide d'un bain marie puis le milieu réactionnel est refroidi. On obtient ainsi le composé **B**.

1. Faire un schéma légendé du montage.
2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de **A** à **B**.
3. Pourquoi observe-t-on une ébullition spontanée du milieu réactionnel lors de la formation de **B** ?
4. Pourquoi doit-on ajouter **A** goutte-à-goutte avec une ampoule de coulée ? Quelle réaction se produirait sans cette précaution ?
5. Justifier la quantité de magnésium utilisée.

Transformation de B à C

B est traité dans le montage précédent par une solution de méthanal dans l'éther anhydre que l'on introduit goutte-à-goutte par l'ampoule de coulée. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute une solution aqueuse glacée d'acide sulfurique à 5 %. Le milieu réactionnel est alors versé dans une ampoule à décanter, la phase organique est récupérée, lavée par une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 % puis par de l'eau distillée. On note la présence d'un dégagement gazeux lors du premier lavage. Enfin, la phase organique est séchée, le solvant est éliminé et on récupère le produit **C**.

6. Donner la structure du produit final **C** ainsi que le mécanisme de sa formation.
7. Quel est le rôle du carbonate de sodium ? Quel est le gaz qui se dégage ? Justifier la réponse en écrivant le bilan de la réaction qui se produit.

Oxydation de **C** en **D** par CrO_3

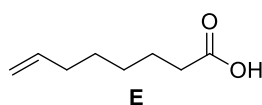
8. Donner la structure du produit **D** obtenu après traitement par le trioxyde de chrome.
 9. Indiquer comment on peut distinguer **C** et **D** grâce à des analyses spectroscopiques.

QMP

10. Citer 4 bandes caractéristiques présentes dans le spectre IR de la QMP en précisant les gammes de nombres d'onde attendus.

Une autre utilisation possible de **B**

L'intermédiaire **B** pourrait également être utilisé pour synthétiser une autre molécule **E** de structure proche de **QMP** :



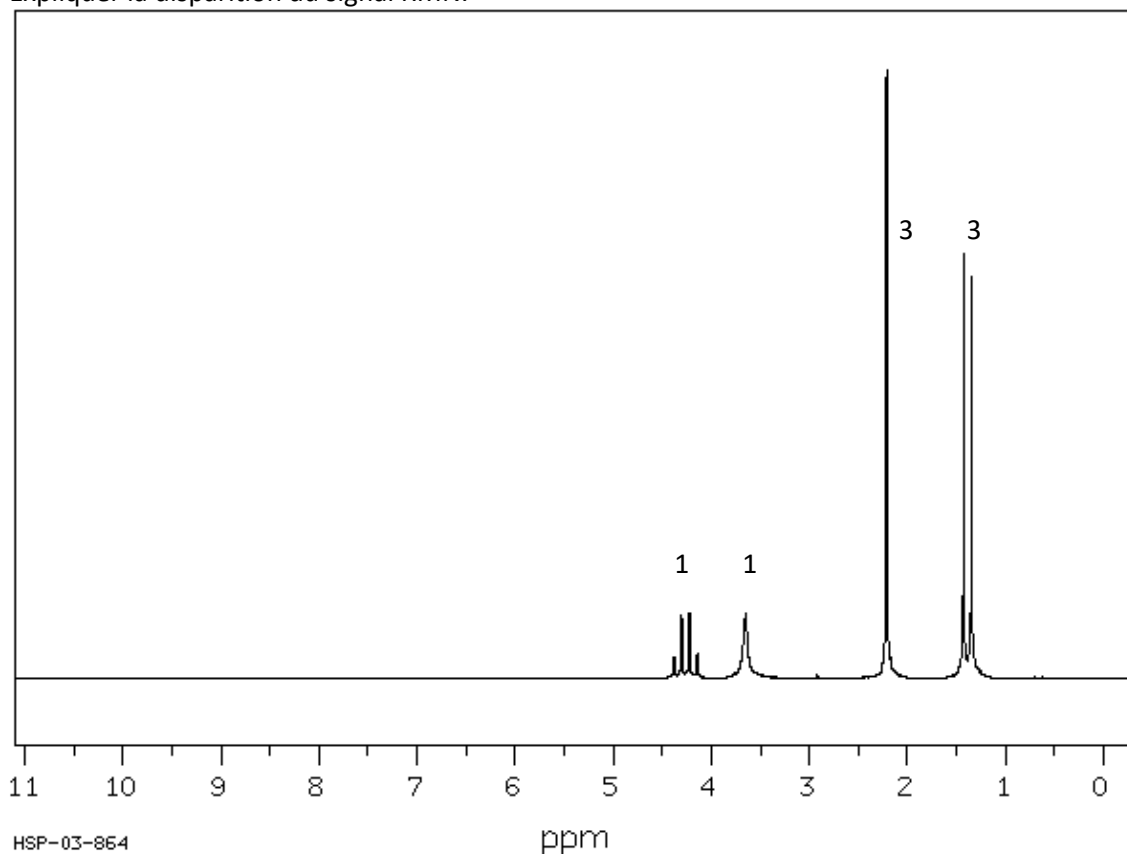
11. Proposer une séquence réactionnelle en deux étapes pour obtenir **E** à partir de **B**.

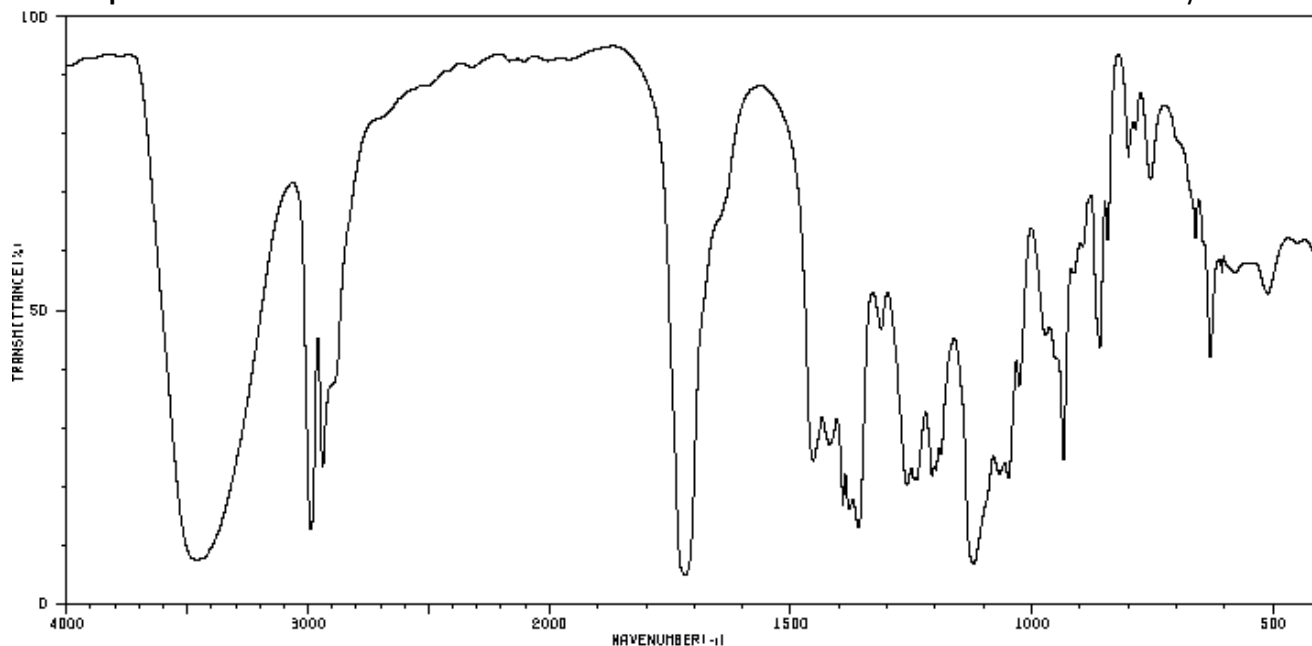
PROBLEME 2 : Identification de structures

- 1a) Proposer une structure pour l'espèce **A** de formule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ dont les spectres RMN et IR sont donnés ci-après.

On précise que le solvant utilisé pour le spectre RMN est CDCl_3 . Le signal à 3,75 ppm disparaît si le solvant utilisé est D_2O . Le spectre IR est pris en phase liquide.

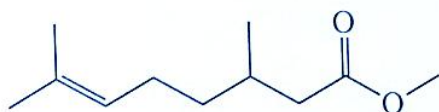
- 1b) Expliquer la disparition du signal RMN.





2) Proposer une structure pour **B** de formule $C_8H_{11}N$ dont le spectre RMN fait apparaître un signal à 7,3 ppm (5H), un singulet à 1,6 ppm (2H), un quadruplet à 4,1 ppm et un doublet à 1,3 ppm.

3) Le spectre RMN de l'espèce **C** ci-dessous présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous. Attribuer les signaux observés et justifier la multiplicité des signaux à 1,1 et 5,1 ppm.



δ (ppm)	intégration	multiplicité	attribution
1,1	3H	d	H^a
1,0-1,2	3H	m	H^b
1,6	6H	s	H^c
2,2	2H	d	H^d
2,3	2H	m	H^e
3,3	3H	s	H^f
5,1	1H	t	H^i

PROBLEME 3 : L'acide borique

DONNEES : B (Z= 5)

O (Z = 8)

L'acide borique de formule H_3BO_3 (ou $B(OH)_3$) est un composé chimique utilisé comme antiseptique et insecticide, et comme absorbeur de neutrons dans les centrales nucléaires.

Ce composé est un acide faible en solution aqueuse (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 (A_nH_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 $p_c = -\log c$.

*oligomère : Une molécule oligomère (du grec oligos, peu) est caractérisée par une chaîne constituée d'un petit nombre de motifs, appelés monomères.

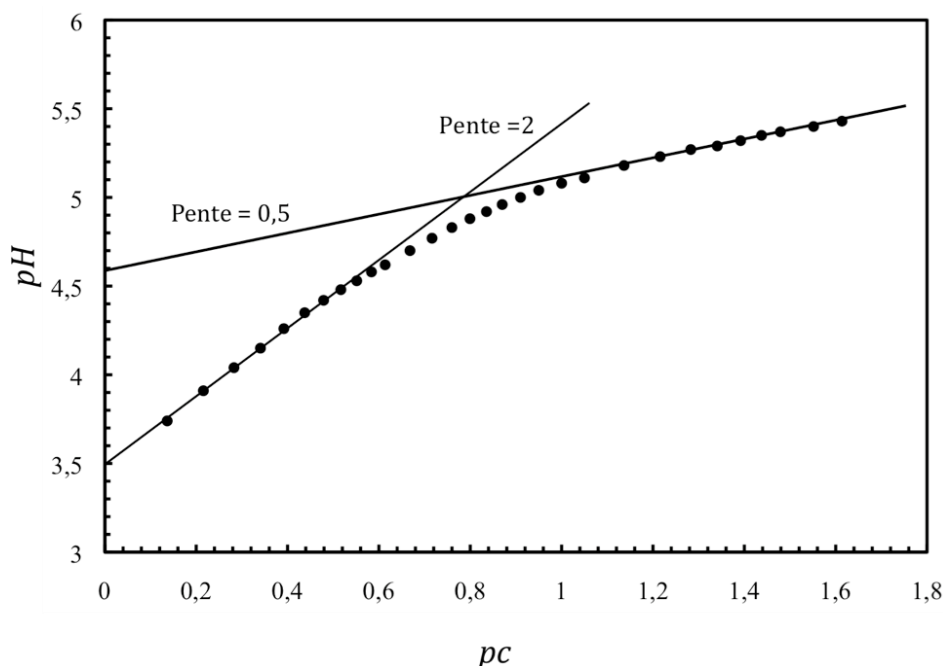
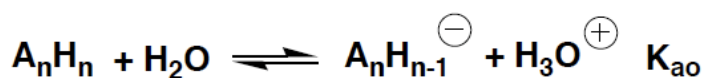


Figure 1

Les questions 4 à 7 sont indépendantes des trois premières questions

- 1- 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.
- 2- A partir du schéma où tous les atomes satisfont à la règle de l'octet, donner la formule 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 ?
- 3- Sachant qu'en solution la base conjuguée de l'acide borique est l'ion borate $B(OH)_4^-$, proposer une structure raisonnable de l'acide borique en solution aqueuse.
- 4- Justifier à partir d'un calcul simple de pH, 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 (A_nH_n) contenant n entités d'acide borique. On a alors les réactions prépondérantes :



On fera l'hypothèse que la forme **AH** reste très majoritaire par rapport à A_nH_n , mais qu'elle est en revanche nettement moins dissociée et que c'est donc en fin de compte A_nH_n qui impose le pH.

- 5- Déterminer la nouvelle relation reliant pc au pH . Quelle est alors la valeur de n que l'on peut déduire de la figure 1 ?
- 6- A partir de la valeur de n déterminée précédemment, proposer une structure de **Lewis** de l'oligomère cyclique de l'acide borique.

Le borax, minéral de bore naturel, est appelé aussi tétraborate de sodium. La formule générique de ce minéral est : $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. En milieu aqueux, il s'hydrolyse pour donner une solution tampon contenant le couple acide-base $H_3BO_3 / B(OH)_4^-$.

- 7- Donner la réaction d'hydrolyse du borax. Pourquoi la solution obtenue est-elle "tampon" ? Quel est son pH ?

PROBLEME 4 : L'ammoniac et l'acide méthanoïque

On dispose de 100 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Calculer son pH

On y ajoute 100 mL d'acide méthanoïque à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Donner l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante.

3) Calculer le pH de la solution obtenue.

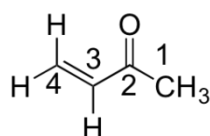
4) Quel est le pH de la solution obtenue si l'ajout d'acide méthanoïque n'est que de 50 mL ?

Données : $\text{pKa}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,25$

$\text{pKa}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$

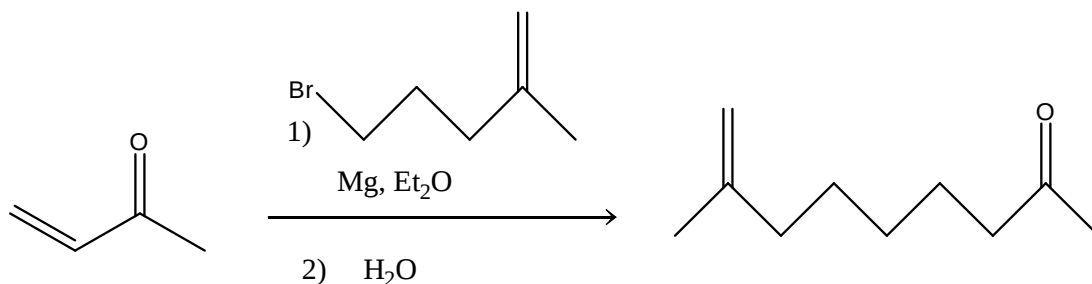
PROBLEME 5 : Addition 1-4 sur les énone

Les organomagnésiens mixtes (réactifs de Grignard) peuvent s'additionner sur la butène-3-one en position 4.



numérotation des atomes de carbone de la butène-3-one

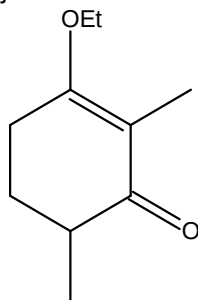
La réaction qui se produit est alors la suivante :



1. Justifier le caractère électrophile de l'atome de carbone 4 de la butène-3-one ci-dessus.

2. Écrire le mécanisme de cette réaction d'addition.

3. Une addition similaire (en position 4) de ce même réactif de Grignard sur l'énone ci-dessous n'est pas observée. Proposer une raison permettant de justifier cette observation.



4. L'addition de ce magnésien sur cette énone se fait donc classiquement en position 2. Donner la structure du produit obtenu.