

**CHIMIE**  
Durée 3 heures

*L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.*

*Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.*

*Ce sujet comporte 15 pages numérotées de 1 à 15 et une annexe A3 à rendre avec la copie.*

*Si, au cours de l'épreuve, un 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 a été amené à prendre.*

*Le sujet comporte quatre parties indépendantes contenant chacune des questions indépendantes.*

Partie A : La cellulose, constituant principal de la biomasse

Partie B : Valorisation de la biomasse par voies biochimiques

Partie C : Valorisation de la biomasse par voies thermochimiques

Partie D : Synthèse de l'hamigera B

*Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.*

## Partie A : La cellulose, constituant principal de la biomasse

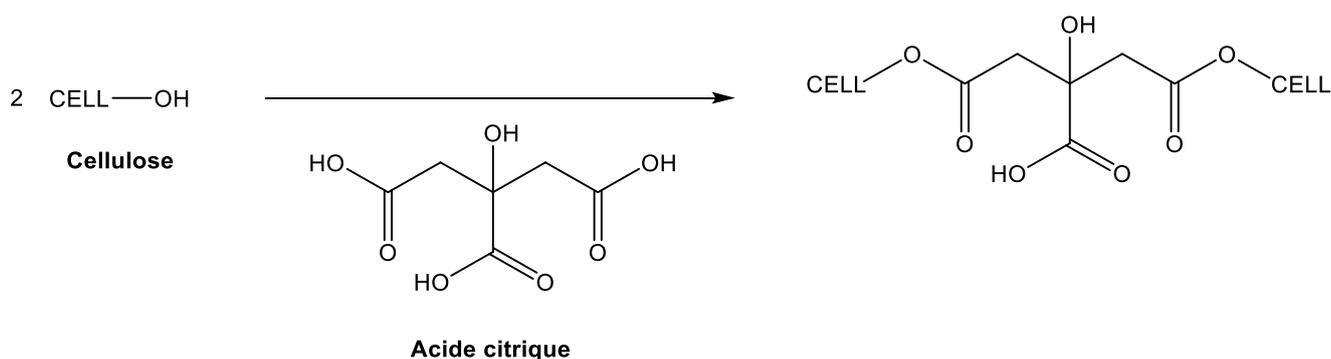
La cellulose, principal constituant du bois, constitue la matière organique la plus abondante sur la Terre (plus de 50 % de la biomasse). Ce polymère est très valorisé et ses dérivés se retrouvent dans de nombreuses applications (papiers, additifs alimentaires, fibres textiles). La formule brute de la cellulose peut s'écrire  $(C_xH_yO_z)_n$ . Son analyse élémentaire donne en pourcentage massique :

C : 44,4 %    H : 6,2 %    O : 49,4 %

**A1.** Déterminer la formule brute d'une unité  $C_xH_yO_z$  de ce polymère sachant que sa masse molaire est égale à  $162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On donne les masses molaires des atomes d'hydrogène, de carbone et d'oxygène :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La réticulation de la cellulose permet la formation de dérivés possédant des propriétés spécifiques (résistance thermique et mécanique, capacité d'absorption élevée). Les fibres de cellulose peuvent être réticulées par l'acide citrique. Le bilan schématisé de cette réticulation s'écrit comme suit :



**A2.** Quel est le nom de la réaction mise en jeu lors du procédé de réticulation par l'acide citrique ?

Les pâtes réticulées à l'acide citrique adoptent une couleur jaune très prononcée. La déshydratation de l'acide citrique (voir *figure 1*), réaction parasite du processus de réticulation, est responsable de l'apparition de cette couleur.

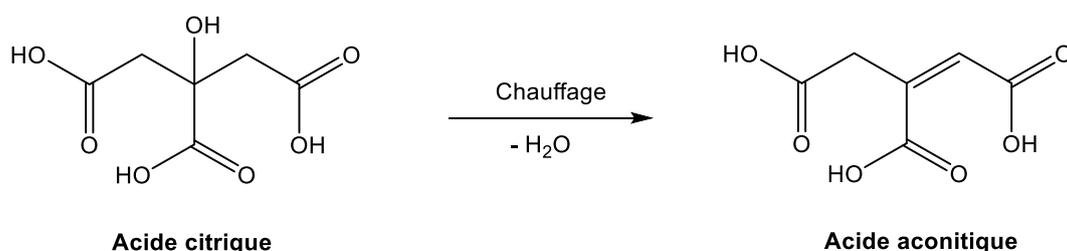


Figure 1

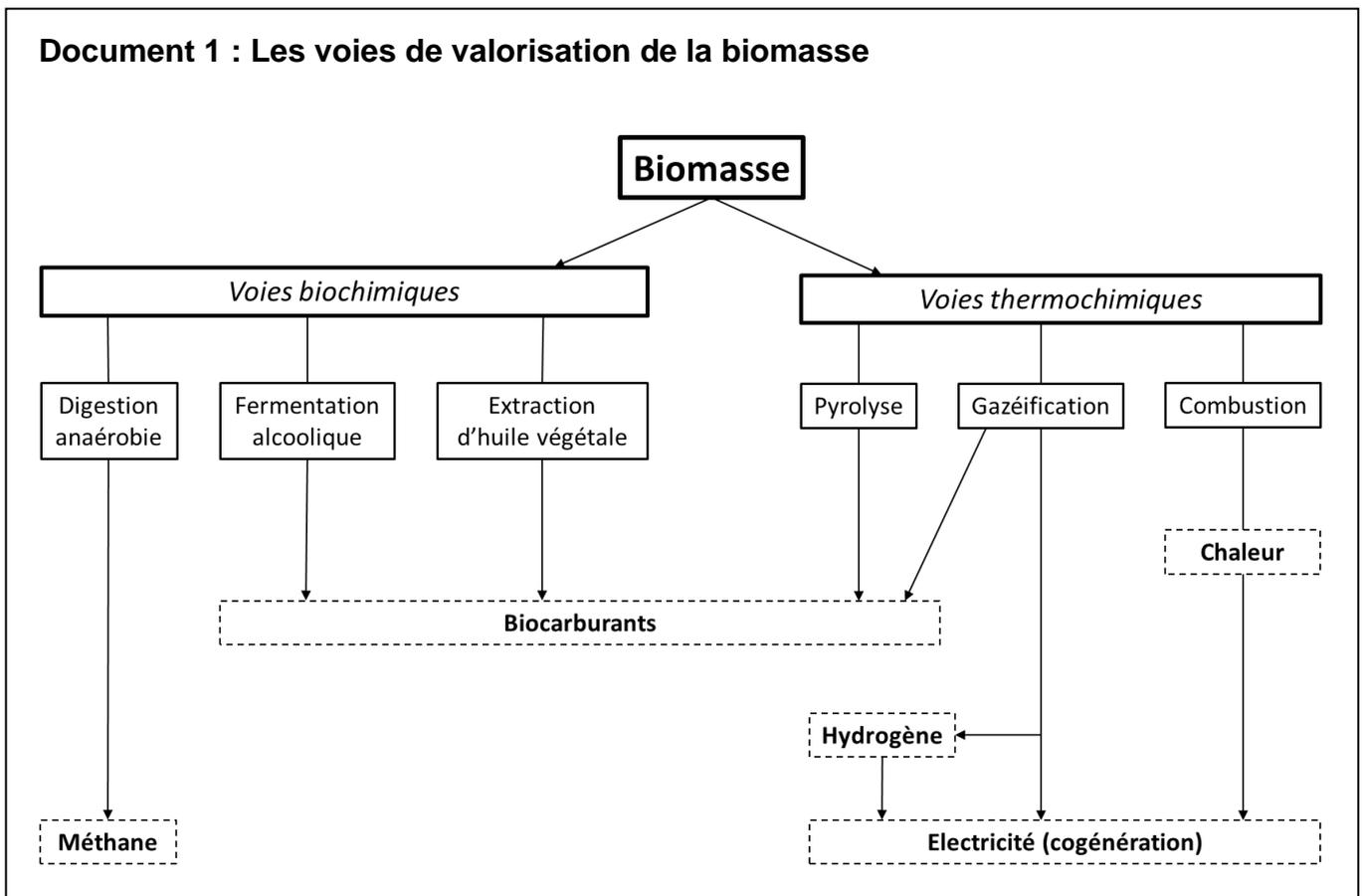
- A3.** Ecrire un mécanisme en milieu acide expliquant la formation de l'acide aconitique à partir de l'acide citrique. Justifier que cette transformation suit une cinétique d'ordre 1.
- A4.** Donner, en le justifiant, la configuration de la double liaison formée dans l'acide aconitique. Pourquoi ce stéréoisomère de l'acide aconitique est-il formé majoritairement ?
- A5.** Quelle particularité structurale de l'acide aconitique justifie sa couleur jaune très prononcée ?

## Partie B : Valorisation de la biomasse par voies biochimiques

Face à la demande énergétique de plus en plus croissante et aux problèmes environnementaux qui en découlent, la biomasse, qui désigne l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale et microbienne, est une source d'énergie renouvelable offrant deux avantages notables : elle est inépuisable et disponible partout dans le monde. En outre, l'énergie issue de la biomasse n'a pas d'impact sur l'effet de serre car la quantité de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> qu'elle rejette correspond à la quantité absorbée par les végétaux pendant leur croissance.

Il existe deux voies principales de valorisation énergétique de la biomasse : la voie humide (ou biochimique), et la voie sèche (ou thermochimique). Ces deux voies sont présentées sur le **document 1**.

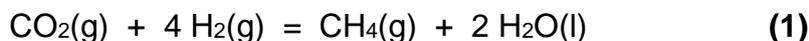
**Document 1 : Les voies de valorisation de la biomasse**



Une étude de la valorisation de la biomasse par les voies biochimiques est proposée dans cette partie.

### B.I - La digestion anaérobie

La digestion anaérobie, encore appelée méthanisation, permet la dégradation de la matière organique par les micro-organismes en absence d'oxygène. Cette transformation de la biomasse génère une énergie renouvelable : le biogaz. Lors de l'une des étapes de ce processus, le méthane est produit à partir du dioxyde de carbone et du dihydrogène selon la réaction (1) :



- B1.** Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1) à 298 K.
- B2.** Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction (1) à 298 K.
- B3.** Calculer l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K de la réaction (1). En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction à 298 K. Conclure sur la valeur calculée.
- B4.** Quel est l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées ?

### B.II - La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique consiste en une réaction chimique qui transforme le sucre en alcool et en dioxyde de carbone sous l'action de levures. Ainsi, le glucose contenu dans la pulpe du raisin produit de l'éthanol :



La vitesse du processus de fermentation alcoolique du vin peut être suivie en mesurant la densité du moût. Des relevés de densité permettent de déduire la teneur en glucose du moût au cours du temps. Les valeurs collectées lors de la fermentation d'un vin blanc sont rassemblées dans le *tableau 1*.

On notera k la constante de vitesse de la réaction étudiée.

Temps de fermentation (en jours)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration C en glucose (en g·L <sup>-1</sup> )	190	152	123	99	78	60	47	37	30	24

*Tableau 1*

- B5.** Montrer, en le justifiant, que la fermentation alcoolique du vin peut être assimilée à une cinétique d'ordre 1.
- B6.** Déterminer la constante de vitesse de cette transformation.
- B7.** Définir le temps de demi-réaction puis déterminer sa valeur en détaillant la méthode employée.
- B8.** Quel rôle jouent les levures dans la fermentation alcoolique ? Justifier votre réponse.

Depuis des siècles, le dioxyde de soufre est utilisé par les vignerons pour inhiber le développement des micro-organismes (agent conservateur) et bloquer l'action oxydante du dioxygène de l'air sur le vin.

Une partie du dioxyde de soufre apporté au vin se combine assez rapidement avec certains constituants du vin. Si la quantité de dioxyde de soufre ajoutée est importante, une fraction reste à l'état libre. Seule la partie de dioxyde de soufre restée libre aura un effet protecteur. La quantité totale de dioxyde de soufre dans le vin est donc donnée par la relation suivante :

$$\text{SO}_2 (\text{total}) = \text{SO}_2 (\text{combiné}) + \text{SO}_2 (\text{libre})$$

L'Union européenne a réglementé l'ajout de dioxyde de soufre dans le vin. Les teneurs maximales en dioxyde de soufre total sont reportées dans le *tableau 2*.

Type de vin	Rouges secs	Blancs et rosés secs	Mousseux et Effervescents	Moelleux	Liquoreux
Teneur totale maximale en SO <sub>2</sub> (en mg·L <sup>-1</sup> )	150	200	235	300	400

*Tableau 2*

Pour contrôler si un vin blanc satisfait à la législation, on se propose de titrer le dioxyde de soufre libre. On considérera que le dioxyde de soufre libre représente 2/3 du dioxyde de soufre total du vin. Le protocole du titrage est décrit dans le **document 2**.

### Document 2 : Protocole du titrage du dioxyde de soufre libre dans le vin

- Prélever à l'aide d'une pipette jaugée un volume  $V_0 = 25,0$  mL de vin blanc et l'introduire dans un erlenmeyer.
- Ajouter un volume  $V_A = 2,0$  mL d'acide sulfurique de concentration  $C_A = 6$  mol·L<sup>-1</sup>.
- Ajouter une dizaine de gouttes d'empois d'amidon dans l'erlenmeyer. L'empois d'amidon est un indicateur qui forme avec le diiode I<sub>2</sub> un complexe bleu-violet intense.
- Doser le vin par une solution de diiode I<sub>2</sub> de concentration  $C_2 = 1,00 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>

Espèce en solution aqueuse	I <sub>2</sub>	Complexe I <sub>2</sub> -empois d'amidon	SO <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>
Couleur	Jaune-brun	Bleu-violet	incolore	incolore

**B9.** Proposer une structure de Lewis pour la molécule de dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>. Représenter sa géométrie.

**B10.** La molécule de dioxyde de soufre est-elle polaire ?

- B11.** Ecrire l'équation bilan de la réaction de titrage du dioxyde de soufre libre par le diiode. Les couples redox à considérer sont :  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .
- B12.** La solution de diiode n'est pas préparée uniquement par dissolution de cristaux de diiode dans l'eau distillée car la solubilité de ces cristaux dans l'eau est très faible. Quelle en est la raison ?
- B13.** Comment est repérée l'équivalence du titrage ?

Un expérimentateur procède au titrage d'un vin blanc dans les conditions décrites dans le **document 2**. L'équivalence est obtenue pour un volume versé  $V_{\text{eq}} = 12,0$  mL de solution de diiode.

- B14.** Calculer la valeur de la concentration  $C_0$ , en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , du dioxyde de soufre libre dans le vin.
- B15.** En déduire la valeur de la concentration massique en dioxyde de soufre total  $C_m(\text{SO}_2)$ , donnée en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La réglementation a-t-elle été bien respectée ?

Données pour la partie B à 298 K :

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Élément	O	S
Numéro atomique Z	8	16
Masse molaire M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	16,0	32,0
Electronégativité (échelle de Pauling)	3,44	2,58

Espèce chimique	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-74,9	0	-393,5	-285,1
Entropie molaire standard $S_m^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	186,2	130,5	213,8	70,0

## Partie C : Valorisation de la biomasse par voies thermochimiques

### C.1 - La pyrolyse

La pyrolyse est une réaction chimique de décomposition d'un corps organique sous l'action de la chaleur et sans autres réactifs (contrairement à la combustion qui fait intervenir un comburant comme le dioxygène). Cette transformation crée de nouveaux produits comme l'acide formique de formule HCOOH.

Dans la nature, on trouve également cet acide dans les glandes de plusieurs insectes tels que les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des orties.

En 2018, des scientifiques de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et des ingénieurs de GRT Group ont construit la première unité intégrée capable de produire de l'électricité à partir d'acide formique, au moyen d'une pile à combustible.

- C1.** Quel est l'autre nom de l'acide formique dans la nomenclature officielle ?
- C2.** Ecrire l'équation de la réaction de formation de dihydrogène  $H_2$  à partir d'acide formique comme seul réactif.
- C3.** Justifier par un calcul l'affirmation lue dans le **document 3** : « l'acide formique contient 53 g de dihydrogène par litre ».
- C4.** En vous aidant des **documents 4 et 5**, montrer qu'un  $m^3$  d'acide formique transporte  $590 Nm^3$  de dihydrogène  $H_2$  que l'on assimilera à un gaz parfait.

#### Document 3 : Production de dihydrogène à partir d'acide formique

L'hydrogène apparaît comme l'un des vecteurs d'énergie les plus prometteurs et il est souvent présenté comme le carburant du futur. Utiliser de l'hydrogène pour produire de la chaleur ou de l'électricité n'engendre pas d'émissions de  $CO_2$  ni de particules, ce qui signifie qu'il n'a pas d'impact négatif sur l'environnement. La conversion d'hydrogène ne produit que de l'eau.

Le problème est le suivant : l'hydrogène offre une teneur en énergie très faible en volume. Il s'ensuit des complications techniques pour le stockage et le transport (camions spécifiques). Tout cela a un impact négatif en termes de sécurité et de coûts et constitue un frein à l'introduction sur le marché et à l'économie basée sur l'hydrogène.

Une solution alternative consiste à utiliser un porteur liquide d'hydrogène. L'acide formique constitue la combinaison la plus simple d'hydrogène et de  $CO_2$ . L'acide formique, proche chimiquement du vinaigre, est liquide dans des conditions normales, facile à stocker, à transporter et à manipuler. Il est déjà produit par centaines de milliers de tonnes pour l'industrie et peut être aussi produit à partir de sources renouvelables. Il a une basse volatilité et il n'est pas explosif et permet un ravitaillement rapide (par rapport au rechargement lent de batteries par exemple). **L'acide formique contient 53 g de dihydrogène par litre ( $590 Nm^3/m^3$ )** qui peuvent être relâchés et transformés en électricité à travers une pile à combustible.

Source : <https://www.bulletin.ch/fr/news-detail/production-deelectricite-a-partir-dacide-formique.html>

#### Document 4 : Définition du normo mètre cube

Le **normo mètre cube**, anciennement noté **normaux-mètres cubes** ou encore **mètre cube normal**, de symbole **Nm<sup>3</sup>** est une unité de mesure de quantité de gaz qui correspond au contenu d'un volume d'un mètre cube, pour un gaz se trouvant dans les conditions normales de température ( $T = 273,15 \text{ K}$ ) et de pression ( $P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ).

Source : Wikipédia

#### Document 5 : La loi des gaz parfaits

Un gaz est dit parfait si les molécules constitutives de ce gaz sont ponctuelles et sans interactions entre elles (la pression est peu élevée pour que les molécules soient éloignées les unes des autres).

Pour ce type de gaz, on peut définir une relation, appelée **loi des gaz parfaits**, reliant ses diverses variables d'état :

$$P.V = n.R.T$$

P désigne la pression totale (en Pa), V le volume total (en m<sup>3</sup>), n la quantité de matière totale de gaz (en mol) et T la température (en K).

R est la constante des gaz parfaits (en J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>).

Le dihydrogène libéré par l'acide formique est utilisé comme combustible dans une pile à combustible. L'autre réactif est le dioxygène O<sub>2</sub>(g). Il est utilisé comme comburant. Un schéma simplifié de la pile est reporté sur la *figure 2*.

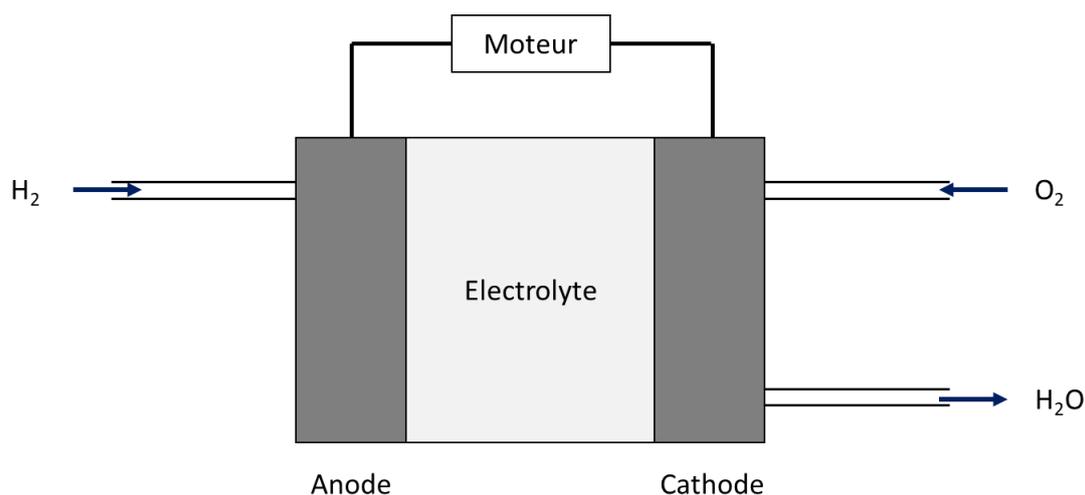


Figure 2

- C5.** En vous aidant du schéma de la *figure 2*, écrire les équations des demi-équations redox se déroulant aux deux électrodes (anode et cathode) lorsque la pile débite.

- C6.** Ecrire les expressions des potentiels d'oxydoréduction  $E_1$  et  $E_2$  des couples rédox respectifs  $H^+(aq)/H_2(g)$  et  $O_2(g)/H_2O(l)$ .
- C7.** La force électromotrice d'une pile, notée  $e$ , est la différence de potentiel entre la cathode (pôle positif) et l'anode (pôle négatif). Calculer la force électromotrice de la pile à combustible étudiée pour des pressions partielles en dihydrogène  $H_2$  et dioxygène  $O_2$  égales à 1 bar.

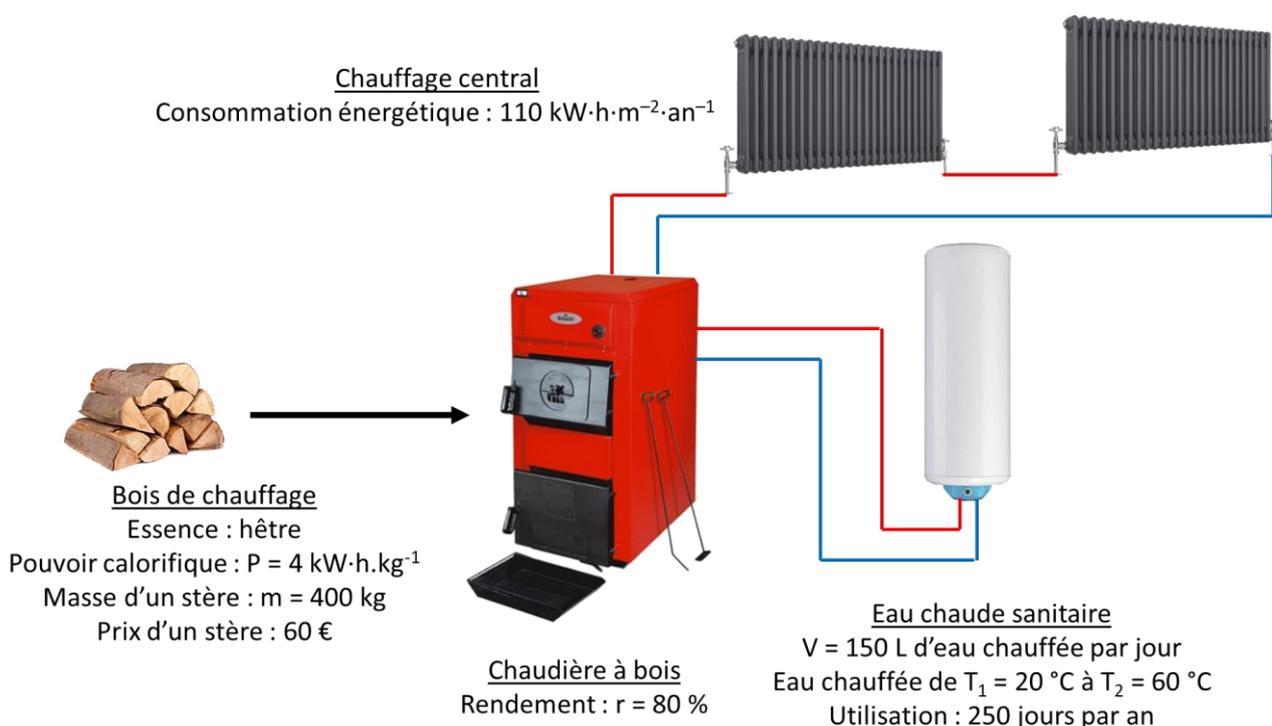
### C.II - La combustion

Lors du processus de combustion, la biomasse est brûlée en présence de dioxygène pour produire de la chaleur, de l'électricité ou les deux (cogénération).

La chaudière biomasse utilise comme combustibles, le bois, des sous-produits du bois comme la sciure et l'écorce, et des résidus organiques tels que la paille et les coques de fruits. Contrairement au poêle à bois, qui est surtout utile comme chauffage d'appoint, la chaudière biomasse peut chauffer l'ensemble d'un logement et fournir de l'eau chaude sanitaire.

On se propose de déterminer le coût annuel en énergie du chauffage et de l'eau chaude sanitaire d'une maison de surface habitable  $S = 100 \text{ m}^2$ . Les données nécessaires pour les calculs sont rassemblées dans le **document 6**.

#### Document 6 : Données pour le calcul de la consommation énergétique (chauffage et eau chaude sanitaire) d'une maison de surface habitable $S = 100 \text{ m}^2$ .



- Capacité calorifique massique de l'eau :  $c_P = 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$
- Masse volumique de l'eau :  $\rho = 1000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- $1 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$
- Un stère représente un volume de bois équivalent à  $1 \text{ m}^3$ .

- C8.** En vous aidant des **documents 6 et 7**, calculer l'énergie  $E$  consommée annuellement pour le chauffage et l'eau chaude sanitaire de la maison. Les circuits de chauffage central et d'eau chaude sanitaire sont indépendants.
- C9.** En déduire le montant de la dépense annuelle en bois de chauffage pour le particulier habitant cette maison.

### Document 7 : Echange de chaleur d'un corps pur monophasé

Expérimentalement, un **corps pur sous une seule phase** qui subit une variation de température  $\Delta T$ , sans changer de phase, reçoit une quantité de chaleur  $Q$  proportionnelle à sa masse  $m$  et à la variation de température :

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

La grandeur noté  $c_p$  est appelée **capacité calorifique massique à pression constante**. Elle est exprimée en  $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$  et désigne la quantité de chaleur nécessaire à apporter à un gramme du corps pur à pression constante pour augmenter sa température de 1 K.

Dans certaines régions, l'eau est dite « dure » car elle contient une quantité importante d'ions calcium et magnésium. Un dépôt solide, le calcaire, principalement constitué de carbonate de calcium  $CaCO_3(s)$ , peut alors apparaître dans les canalisations, les radiateurs ou la chaudière et conduire à une consommation énergétique fortement augmentée du système de chauffage.

**C10.** Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate.

**C11.** Calculer la solubilité du carbonate de calcium à 298 K dans l'eau pure.

#### Données pour la partie C à 298 K :

Tous les gaz seront supposés parfaits

Masse volumique de l'acide formique :  $\rho = 1220 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

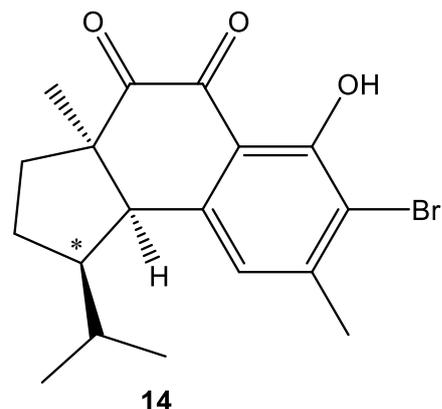
Élément	H	C	O
Masse molaire $M$ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	16,0

Couple redox	$H^+(aq)/H_2(g)$	$O_2(g)/H_2O(l)$
Potentiel standard $E^\circ$ à pH = 0 (V)	0,00	1,23

Produit de solubilité du carbonate de calcium  $CaCO_3(s)$  :  $K_s = 10^{-8,4}$

## Partie D : Synthèse de l'hamigera B

L'hamigera B **14**, représentée ci-contre, est une molécule isolée dans les éponges marines vivant dans les eaux peu profondes au large de la Nouvelle-Zélande. Cette molécule fait l'objet de nombreuses recherches car elle constitue un agent antiviral puissant en raison de son activité inhibitrice prononcée contre la polio et le virus de l'herpès.

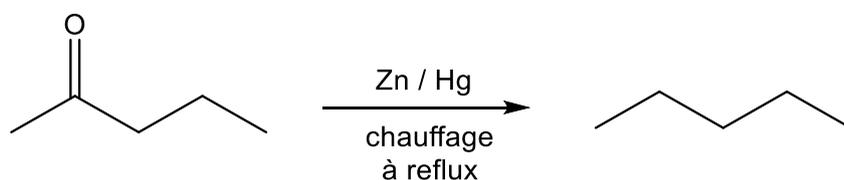


Dans cette partie, nous nous intéressons à une synthèse totale de l'hamigera B mettant en jeu un nombre restreint d'étapes (Cao B-C., Wu G-J., Yu F., He Y-P. and Han F-S, *Org. Lett.* **2018**, 20, 3687). Sur le **document 9** figure une partie des étapes de cette synthèse.

- D1.** Donner la configuration de l'atome de carbone asymétrique marqué par un astérisque (\*) sur la molécule d'hamigera B **14**. Justifier votre réponse.
- D2.** La transformation menant au composé **2** est une réaction d'oxydoréduction avec le zinc Zn. L'ion  $Zn^{2+}$  est un sous-produit formé. En vous appuyant sur le **document 8**, proposer une structure du composé **2** et écrire l'équation bilan de cette transformation en notant **1** et **2** par leur formule brute. Le composé **1** est-il oxydé ou réduit ? Justifier.
- D3.** Un mécanisme pour la transformation **2** → **3** est reporté sur l'**annexe 1** à rendre avec la copie. Sur cette annexe, le composé **2** est noté  $R_1R_2CHOH$ . Compléter le mécanisme en faisant figurer les doublets non-liants portés par les atomes, les flèches de déplacement des électrons et les charges partielles portées par les atomes.

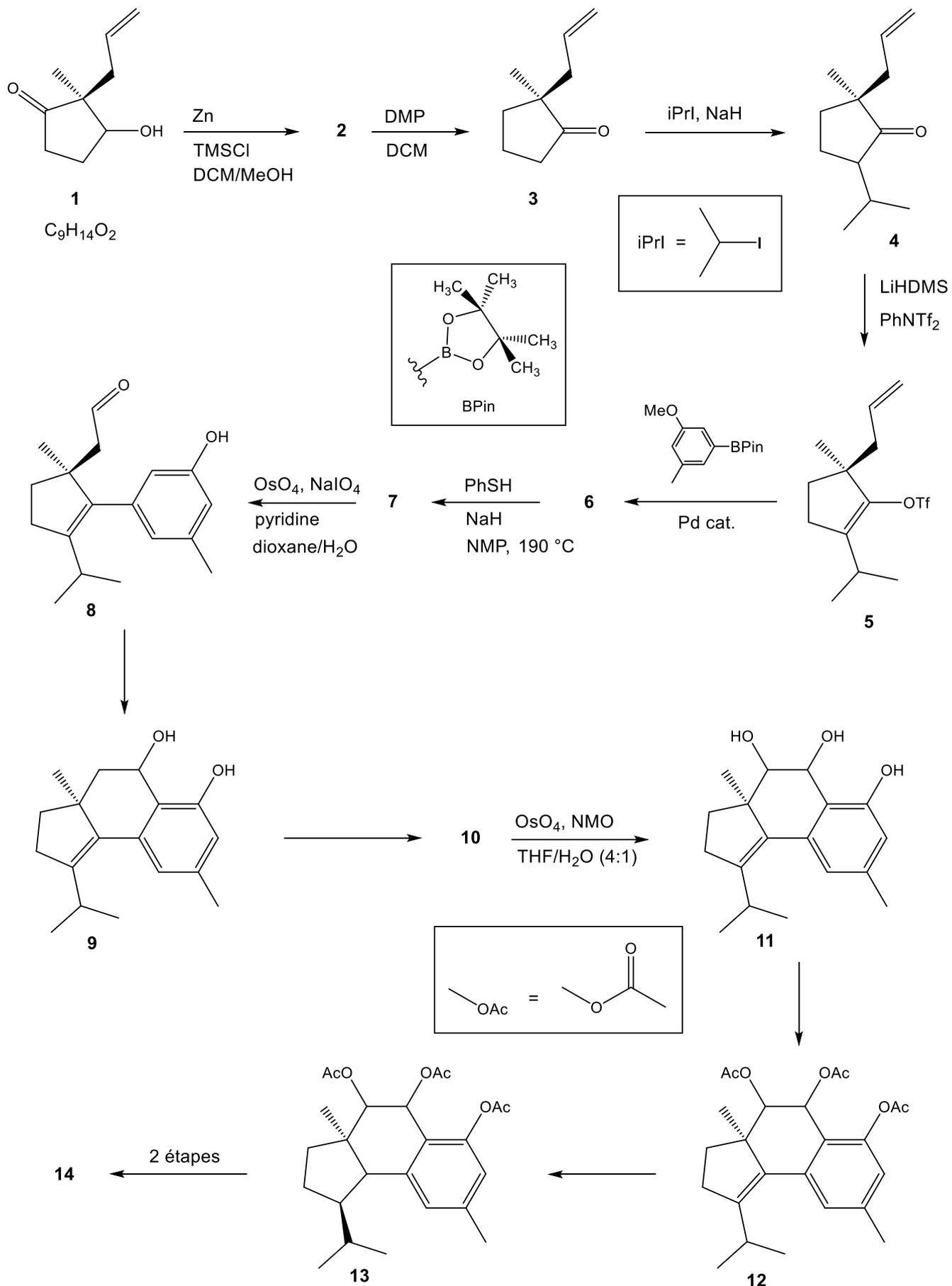
### Document 8 : La réaction de Clemmensen

La réaction de Clemmensen a été proposée en 1913 par Erik Clemmensen. Elle consiste à traiter un composé carbonylé par un amalgame de zinc en milieu acide, à chaud. Un exemple de cette transformation est le suivant :



Cependant, en raison de l'emploi du mercure Hg toxique, les conditions d'origine sont rarement appliquées dans la synthèse organique moderne. Des conditions plus douces ont donc été développées pour faciliter son emploi avec des substrats sensibles aux acides ou au chauffage.

Document 9 : Etapes de la synthèse de l'hamigera B



Une masse  $m_3 = 5,75$  g de cétone **3** est mise à réagir avec un excès d'hydrure de sodium et de 2-iodopropane. Après hydrolyse acide, on obtient  $m_4 = 5,15$  g de cétone **4**.

**D4.** Proposer un mécanisme pour la transformation **3**  $\rightarrow$  **4**. On précise que cette transformation suit une loi cinétique d'ordre 2.

**D5.** Calculer le rendement de cette étape **3**  $\rightarrow$  **4**.

L'espèce **4** réagit avec une base forte, LiHMDS, pour former un énolate directement converti en ester triflique **5**. La formation du composé **6** à partir de **5** nécessite l'emploi d'un catalyseur à base de palladium ( $Z = 46$ ).

**D6.** Ecrire la configuration électronique attendue du palladium. Indiquer la position de cet élément dans le tableau périodique (numéro de ligne et numéro de colonne).

**D7.** En réalité, la configuration électronique du palladium fait exception à l'une des règles de remplissage et se termine par  $5s^0 4d^{10}$ . Justifier simplement ce comportement particulier.

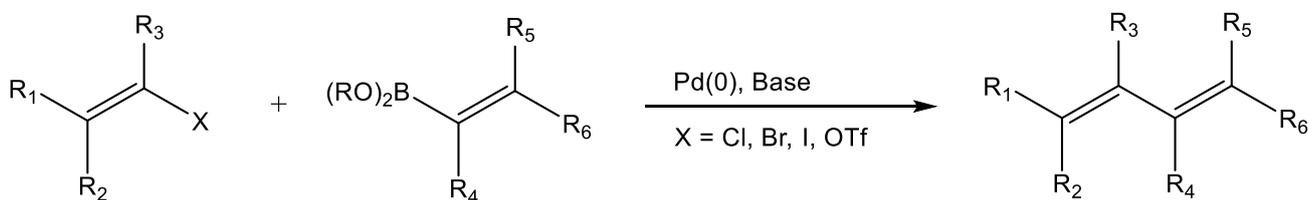
**D8.** En vous aidant des **documents 10** et **11**, proposer une structure pour les espèces **6** et **7**.

**D9.** Quel type de sélectivité peut-on indiquer pour la transformation **7**  $\rightarrow$  **8** ? Quel(s) argument(s) peut-on avancer pour justifier cette sélectivité ?

### Document 10 : Le couplage de Suzuki-Miyaura

Les réactions de couplage croisé carbone-carbone sont parmi les réactions les plus courantes dans la chimie organique de synthèse. Grâce à cette invention, Akira Suzuki, Ei-Ichi Negishi et Richard Heck ont obtenu le prix Nobel de chimie en 2010.

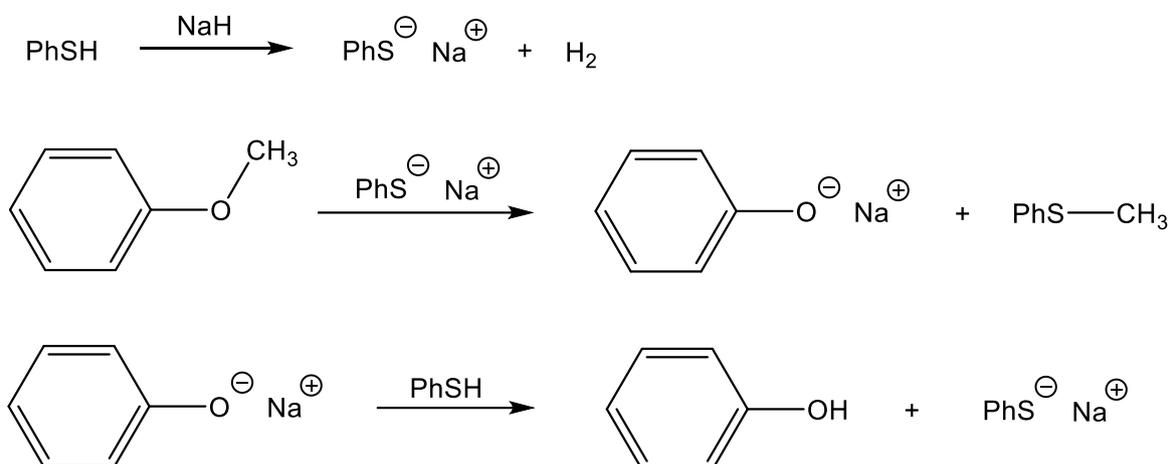
La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura permet la formation d'une liaison carbone-carbone par couplage croisé d'un acide boronique d'aryle ou de vinyle avec un halogénure ou un triflate d'aryle ou de vinyle. Elle nécessite la présence d'un catalyseur à base de palladium :



Ses avantages par rapport à des réactions similaires résident dans les conditions de réaction douces, la grande disponibilité des matériaux de départ et leur faible toxicité générale.

### Document 11 : Déméthylation des éthers d'aryle

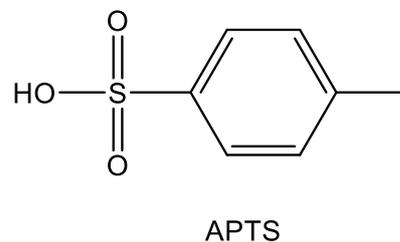
Le clivage de la fonction éther-oxyde permet la déprotection des groupes hydroxyles. Cette transformation est utilisée fréquemment dans la synthèse de produits chimiques. Une voie possible de déméthylation des éthers d'aryle utilise l'anion thiophénolate  $\text{PhS}^-$  généré *in situ* à partir du thiophénol  $\text{PhSH}$  (Nayak, M. K.; Chakraborti, A. K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8749). Le solvant choisi pour effectuer cette réaction est la N-méthyl-2-pyrrolidone ou NMP :



La déshydratation du composé **9** conduit à l'apparition du composé **10**.

**D10.** Proposer une structure pour le composé **10**. Pourquoi ce composé est-il formé facilement ?

Le composé **12** est obtenu en faisant réagir l'espèce **11** avec de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en présence d'acide para-toluènesulfonique APTS (représenté ci-contre). Un chauffage à reflux est nécessaire pour réaliser cette étape.



**D11.** Quel est le rôle de l'acide para-toluènesulfonique ?

**D12.** Proposer un mécanisme pour la transformation **11** → **12**.

**D13.** Représenter et légender le montage utilisé.

**D14.** Proposer des conditions opératoires pour effectuer la transformation **12** → **13**.

Données pour la partie D à 298 K :

Élément	H	C	O
Masse molaire M ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	16,0

--- FIN DU SUJET ---