

Devoir surveillé de chimie n°5

Année scolaire
2021/2022

Classe de PCSI 3
option PC

Durée de l'épreuve : 2 heures

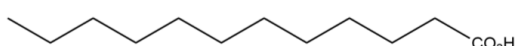
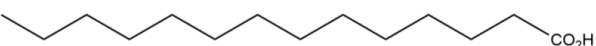
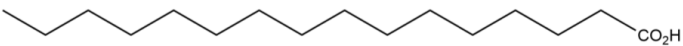
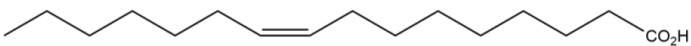
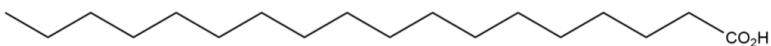
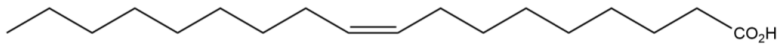
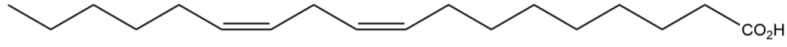
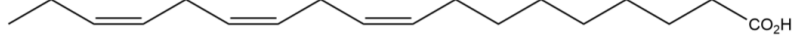
Usage des calculatrices : interdit

Partie I : Cinétique de la peinture à l'huile

La peinture à l'huile est une forme d'art pictural pour laquelle les pigments colorés sont dispersés dans une huile siccativante, c'est-à-dire une huile qui « sèche » au contact de l'air. En réalité, il ne s'agit pas d'un séchage au sens où le solvant s'évapore, mais un durcissement chimique de la substance huileuse par oxydation. Un mécanisme simplifié de cette siccativante est représenté dans le schéma suivant :



Toutes les huiles ne sont pas siccatives. Une des huiles les plus utilisées est l'huile de lin, dont les deux composants principaux sont l'acide linoléique et l'acide linoléique. Les structures de ces acides gras, parmi d'autres, sont données sur la figure ci-dessous :

Structure	Température de fusion	Nom	Source
	44 °C	acide laurique	huile de palmiste
	58 °C	acide myristique	huile de muscade
	63 °C	acide palmitique	huile de palme
	0,5 °C	acide palmitoléique	huile de macadamia
	70 °C	acide stéarique	beurre de cacao
	16 °C	acide oléique	huile d'olive
	-5 °C	acide linoléique	huile de canola
	-11 °C	acide linoléique	huile de lin

- 1) Comment peut-on interpréter l'évolution de la température de fusion des acides gras dans la série : acide laurique, acide palmitique, acide stéarique ?
- 2) Comment peut-on interpréter l'évolution de la température de fusion dans la série acide stéarique, acide oléique, acide linoléique, acide linoléique ?
- 3) Les acides gras sont très peu solubles dans l'eau acide. En revanche, en milieu basique, ils possèdent une solubilité inattendue ; la solution obtenue possède alors un fort pouvoir détergent. Interpréter ces observations.
- 4) Dans le mécanisme réactionnel présenté dans les équations (1) à (4), les entités marquées d'un point sont des entités radicalaires. Décrire la réactivité de telles entités. En déduire leur concentration relative dans le milieu réactionnel.
- 5) Justifier qu'on puisse considérer que les étapes (2) et (3) sont beaucoup plus rapides que les étapes (1) et (4). À l'aide d'une simplification qu'il convient d'explicitier, en déduire l'équation-bilan macroscopique de cette réaction d'oxydation.
- 6) Représenter qualitativement la structure de la substance huile initialement étalée sur la toile à trois instants : au moment de l'application, aux temps courts et aux temps longs. Comment peut-on expliquer le durcissement progressif de l'huile ?
- 7) Énoncer l'approximation de l'état quasi-stationnaire. L'appliquer aux espèces pertinentes.
- 8) Exprimer la loi de vitesse de disparition de RH en fonction de la concentration en huile [RH], de la vitesse v_1 constante, et des constantes cinétiques nécessaires.
- 9) Pour augmenter la vitesse de siccation (durcissement de l'huile), a-t-on intérêt à augmenter l'éclairement (c'est-à-dire la vitesse v_1) ? à augmenter la constante k_3 ? à augmenter la constante k_4 ?

Partie II : synthèse de l'amphidinolide X

Les organismes marins constituent une source extrêmement riche de composés naturels biologiquement actifs. Parmi ceux-ci, le dinoflagellate marin du genre *Amphidinium* sp., vivant en symbiose avec le ver plat *Amphiscolops* spp. et provenant de l'archipel d'Okinawa au Japon, a conduit à la découverte de plus de 30 nouveaux métabolites appartenant à la classe des « amphidinolides ». Tous ces composés possèdent de puissantes propriétés cytotoxiques vis-à-vis de divers types de cellules cancéreuses. L'amphidinolide X 1, issu de cet organisme marin, est le premier exemple de produit naturel comportant un cycle macrodiolide dérivé d'un diacide et d'un diol (figure 1). On se propose dans ce sujet d'étudier quelques étapes de la première synthèse totale de l'amphidinolide X 1, réalisée en 2006 par l'équipe du Pr. Fürstner au Max-Planck-Institut en Allemagne.

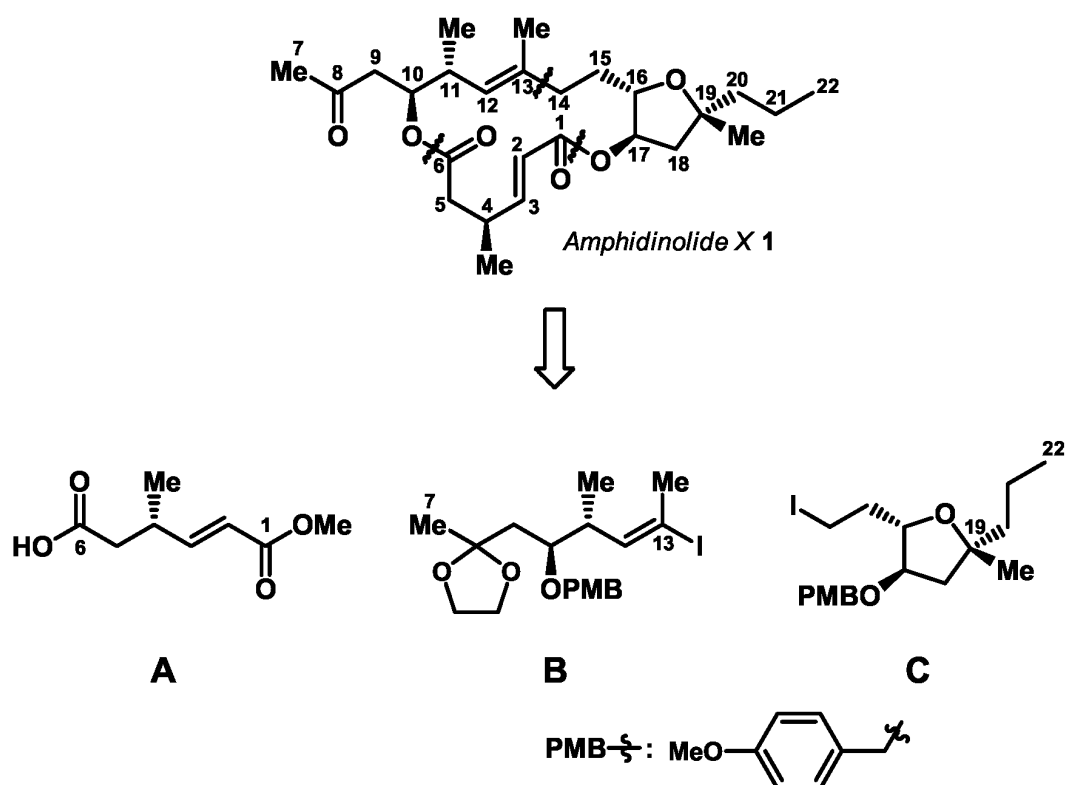


Figure 1 : Rétrosynthèse de l'Amphidinolide X 1

Partie A - Analyse structurale de l'amphidinolide X 1

La rétrosynthèse proposée consiste en une déconnexion de l'amphidinolide X 1 en acide A, et en dérivés iodés B et C (figure 1).

- 1) Déterminer quels atomes sont asymétriques dans l'amphidinolide X 1, et les identifier par leur numéro.
- 2) Déterminer les descripteurs stéréochimiques des carbones n°4 et 19 de l'amphidinolide X 1.
- 3) L'Amphidinolide X 1 est-elle chirale ? Combien a-t-elle de stéréo-isomères de configuration ?

Partie B – Synthèse du fragment B

La synthèse du fragment **B** débute par le traitement de l'acétoacétate d'éthyle **11** par l'éthane-1,2-diol en présence d'acide *para*-toluènesulfonique (APTS) conduisant au composé **12**, suivi de la transformation de **12** en dérivé **13**. Un organozincique dérivé du mésylate **14** est ensuite additionné sur **13** pour conduire aux alcynes **15a** et **15b** (figure 2).

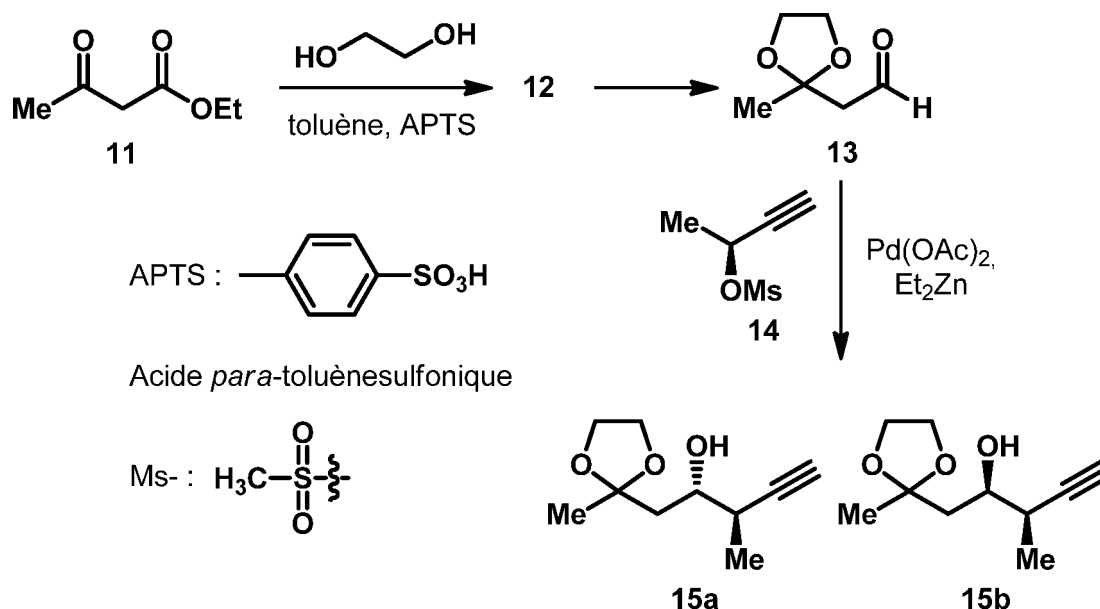


Figure 2 : Voie réactionnelle permettant d'obtenir **15a** et **15b**

- 4) L'APTS est un acide particulièrement fort. Justifier cette propriété. Quel rôle joue-t-il ici ?
- 5) Proposer un mécanisme pour la transformation de **11** en **12** et préciser la structure de **12**. On rappelle que la fonction ester n'est pas réactive dans ces conditions.
- 6) Quel sous-produit non organique est-il produit lors de la transformation de **11** en **12** ?
- 7) Pour réussir la transformation de **11** en **12**, il faut utiliser un montage de distillation avec appareillage de Dean-Stark. Dessiner ce montage, l'annoter, et expliquer son fonctionnement. Pourquoi choisit-on le toluène comme solvant ?

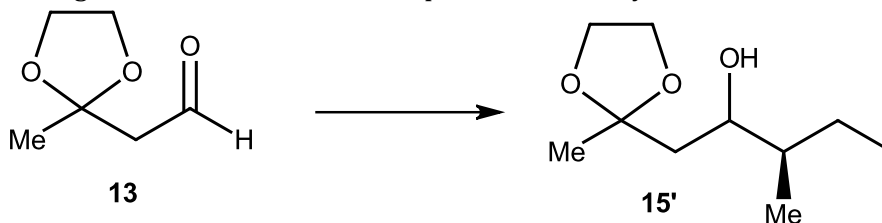
La transformation de **13** en **15** est délicate, et nécessite l'utilisation de catalyseurs organométalliques spécifiques. Ceci est dû à la présence de la liaison triple dans **14**, que l'on souhaite conserver dans **15**.

Le composé **15** est obtenu sous la forme de deux isomères **15a** et **15b** avec un rapport 4,5/1 en faveur du composé **15a**.

- 8) Quelle relation d'isomérisie relie les composés **15a** et **15b** ?

En l'absence de la liaison triple, la transformation de **13** pourrait être réalisée de manière classique par synthèse magnésienne.

9) Quel organomagnésien X faudrait-il utiliser pour réaliser la synthèse suivante ?



10) Écrire le mécanisme réactionnel de la réaction qui se produit entre **13** et cet organomagnésien X. Montrer que l'on peut a priori obtenir deux stéréo-isomères de **15'** : **15'a** et **15'b**. Ces deux stéréo-isomères sont-ils formés en quantité identique ou différente ?

11) On suppose qu'on dispose au laboratoire de l'halogénoalcane nécessaire à la synthèse de l'organomagnésien X. Rédiger un mode opératoire complet permettant de réaliser la transformation de **13** en **15'** à partir de cet halogénoalcane.

On donnera toutes les précautions opératoires, solvants nécessaires... mais on ne demande pas de justifier ces précautions. On ne demande pas non plus de dessiner le montage, une description sommaire est suffisante.

Seul le composé **15a** est utilisé pour la suite de la synthèse du fragment **B**.

On s'intéresse ici à la transformation de **15a** en **16**. Cette étape a pour but de protéger le groupe hydroxyle OH sous forme de groupe OPMB, ce qui donne le produit **16**. La méthylation de la fonction alcyne terminal de **16** permet ensuite d'obtenir **17**, puis le fragment **B**, après trois étapes non présentées dans ce sujet (figure 3).

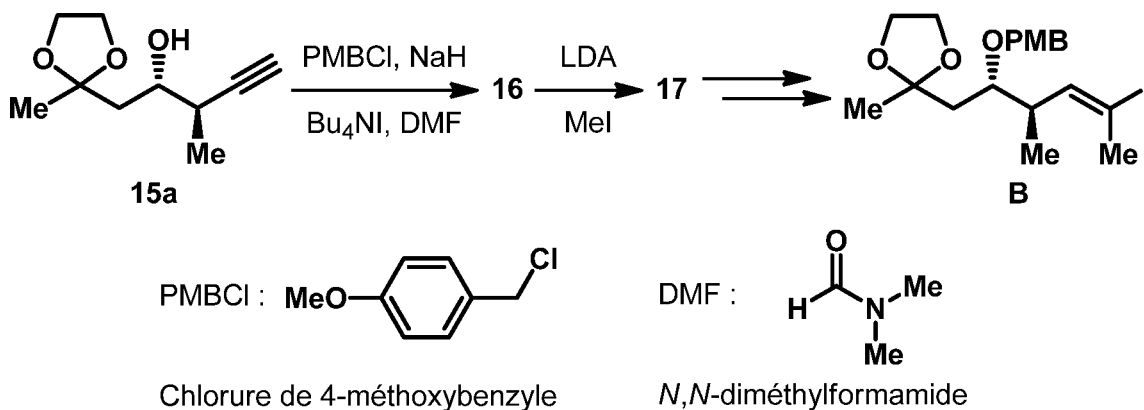


Figure 3 : Obtention du fragment B

Cet extrait est tiré d'un protocole permettant d'obtenir le composé **16** à partir de **15a** :

« À une solution de l'alcool **15a** (1.00 g, 5.43 mmol) dans le N,N-diméthylformamide (DMF, 40 mL) à 0°C est ajouté avec précautions du NaH (136.8 mg, 5.70 mmol, 1,05 éq.). Cette solution est laissée sous agitation pendant 1 heure au cours de laquelle est observé un dégagement gazeux. À cette solution à 0°C est ajoutée une solution de chlorure de 4-méthoxybenzyle (892.7 mg, 5.7 mmol, 1,05 éq.) et d'iodure de tétrabutylammonium (Bu₄NI, 199.5 mg, 0.54 mmol, 0,1 éq.) dans le N,N-diméthylformamide (10 mL). On laisse ensuite la solution

*remonter à température ambiante et on laisse sous agitation jusqu'à disparition de l'alcool **15a** observé par suivi sur chromatographie sur couche mince. La solution est ensuite traitée précautionneusement par 20 mL d'une solution aqueuse saturée de NaCl (miscible au DMF) et extraite trois fois par du diéthyléther (Et₂O, 30 mL). Les phases organiques sont rassemblées puis les traces d'eau sont enlevées par ajout de MgSO₄ anhydre. La phase organique et la suspension de MgSO₄ sont ensuite filtrées sur coton. La phase organique est alors concentrée à l'évaporateur rotatif et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant acétate d'éthyle/pentane 5/1) conduisant au composé désiré **16** sous forme d'une huile incolore (1.55 g, 5.10 mmol, 94%). »*

12) Quelle réaction acido-basique est responsable du dégagement gazeux observé ? Écrire le mécanisme de cet échange de protons.

13) L'iodure de tétrabutylammonium est un catalyseur de transfert de phase. Il est nécessaire car le solide ionique NaH est insoluble dans le DMF (il se présente sous forme d'une poudre, c'est-à-dire de grains solides dispersés dans le solvant). Donner la structure de ce catalyseur et expliquer son mode d'action.

14) Justifier l'ajout d'une solution aqueuse de NaCl, puis l'extraction avec le diéthyléther.

15) Décrire comment on réalise le séchage de la phase organique par MgSO₄ anhydre.

16) Décrire un évaporateur rotatif et expliquer brièvement son fonctionnement.