

# PCSI 2021/2022

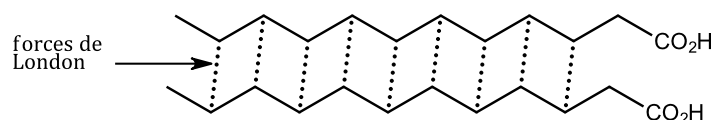
## option PC

### Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

#### Partie I : Cinétique de la peinture à l'huile

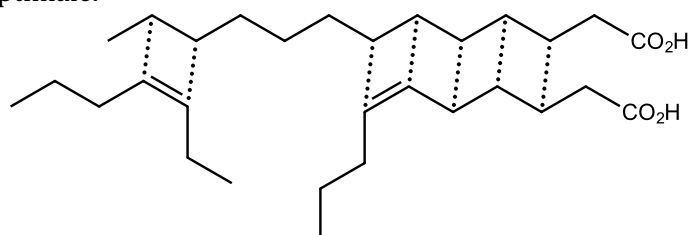
1) Les acides laurique, palmitique et stérique diffèrent les uns des autres uniquement par la longueur de la chaîne carbonée.

Or des chaînes carbonées sont localement quasiment apolaires, elles s'associent donc les unes aux autres par des **forces de van der Waals de type London**.



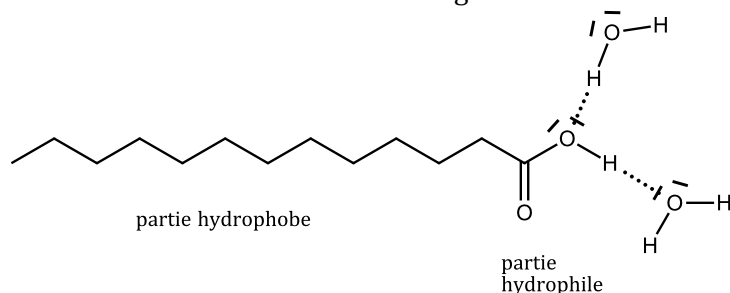
Plus les chaînes carbonées sont longues, plus nombreux sont les atomes impliqués et plus intenses sont les forces de London associant deux molécules. Il est donc plus difficile de séparer les molécules les unes des autres, d'où l'augmentation de la température de fusion observée.

2) Dans la série des acides stéarique, oléique, linoléique et linoléique, on constate que, à longueur de chaîne égale, la température de fusion de l'huile diminue lorsque le nombre d'insaturations que cette chaîne comporte augmente. On peut ainsi supposer que les liaisons doubles constituent des irrégularités dans les chaînes, des points de rigidité, ce qui ne permet pas aux chaînes carbonées de s'associer de manière optimale.



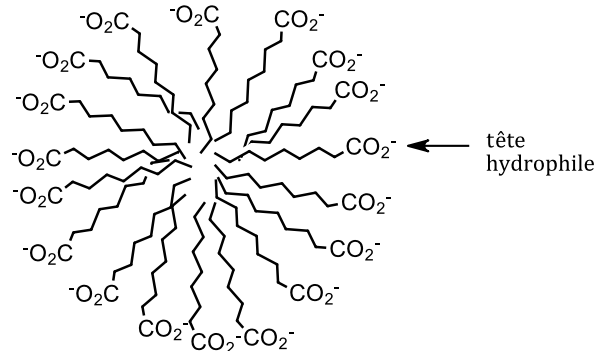
3) Les acides gras possèdent :

- une **partie hydrophile** (le groupe acide carboxylique), qui est donneuse et acceptrice de liaisons hydrogène et qui possède donc beaucoup d'affinité pour l'eau ;
- une **partie hydrophobe**, la longue chaîne carbonée apolaire, qui ne possède pas cette propriété. Cette partie hydrophobe est de très grande taille par rapport à la partie hydrophile, ce qui explique la très faible solubilité des acides gras dans l'eau.



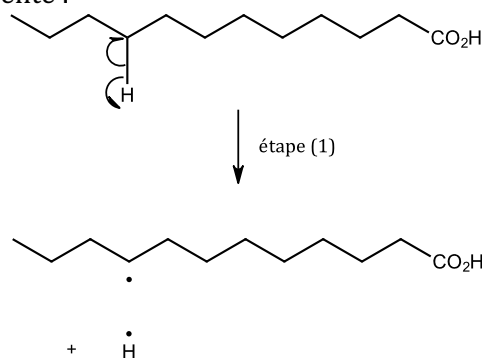
En milieu basique, **la fonction acide carboxylique est déprotonnée** et elle se trouve sous forme d'ion carboxylate :  $R-CO_2H + B^- = R-CO_2^- + BH$

Ceci **renforce le caractère hydrophile** de la partie hydrophile, les liaisons hydrogène s'établissant maintenant avec un atome d'oxygène chargé négativement, ce qui permet ainsi d'augmenter la solubilité. Cela permet en outre d'atteindre la **concentration micellaire critique**, qui est une concentration à partir de laquelle les molécules s'associent en **micelles**, qui sont très solubles dans l'eau grâce à leur multiples têtes hydrophiles :



Cette association permet de dissoudre une grande quantité de carboxylates d'acides gras dans l'eau. Cela explique aussi que les solutions obtenues aient un fort pouvoir détergent, car l'intérieur des micelles peut dissoudre des molécules hydrophobes et les rendre ainsi solubles dans l'eau.

**4)** Les entités marquées d'un point sont appelées des **radicaux libres**. Ce sont des espèces possédant un électron célibataire. Par exemple, l'étape (1) crée deux radicaux par rupture homolytique d'une liaison covalente :



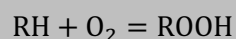
Les radicaux libres sont des entités très réactives, car les atomes de carbone, d'hydrogène ou d'oxygène porteurs de l'électron célibataire ne respectent pas la règle de l'octet. Leur durée de vie est donc a priori très courte et leur concentration reste infime dans le milieu, relativement à celle des molécules stables, comme les acides gras et leurs produits d'oxydation, le dioxygène...

**5)** L'étape (1) consiste en la rupture homolytique d'une liaison C-H très stable, c'est donc une étape a priori plus difficile que les étapes (2), (3) et (4) qui mettent en jeu des radicaux libres très réactifs.

L'étape (4) nécessite la rencontre de deux radicaux libres ; comme ceux-ci sont en très faible concentration, leur rencontre est bien moins probable que la rencontre entre un radical et une molécule comme  $O_2$  ou RH, bien plus abondantes dans le milieu.

On peut donc supposer que les vitesses  $v_2$  et  $v_3$  sont bien plus grandes que les vitesses  $v_1$  et  $v_4$ .

Si, pendant une durée donnée, on considère que les étapes (2) et (3) sont quasiment les seules à se produire, alors on s'aperçoit qu'elles détruisent et régénèrent tour à tour les radicaux  $R^\bullet$  et  $ROO^\bullet$ , en consommant à chaque fois une molécule  $O_2$  et une molécule RH, et en produisant une molécule ROOH. Le bilan principal de la réaction est donc la somme des réactions (1) et (2) :



Les étapes (2) et (3) constituent le maillon de propagation d'une réaction en chaîne.

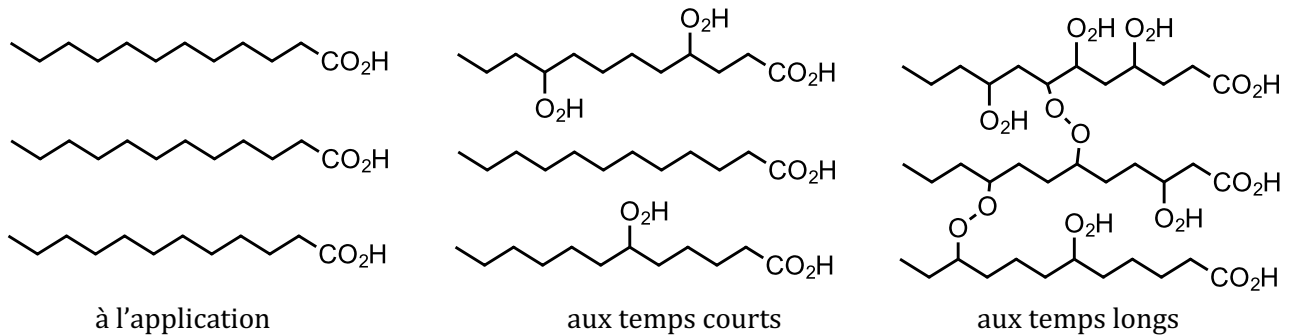
La réaction (1) est appelée une étape d'initiation. Elle crée les premiers radicaux qui permettent ensuite aux étapes (2) et (3) de prendre place.

L'étape (4) est une étape de terminaison ; elle se produit rarement, mais quand cela arrive, cela interrompt la propagation en détruisant deux radicaux, et cela crée les espèces minoritaires ROOR.

6) Au moment de l'application, l'huile est fluide car les molécules sont liées essentiellement par les forces de van der Waals entre les chaînes ; les acides linoléiques et linoléiques sont liquides à température ambiante (températures de fusion de  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $-11^{\circ}\text{C}$  respectivement).

Au fur et à mesure du temps et de l'exposition à la lumière, les chaînes s'oxydent localement selon le mécanisme présenté. La réaction principale  $\text{RH} + \text{O}_2 = \text{ROOH}$  a peu d'effet, mais lorsque l'étape (4) se produit, cela a pour effet « d'attacher » de manière covalente deux chaînes carbonées par un pont peroxyde.

Quand le nombre de ces ponts peroxyde augmente, l'huile perd sa fluidité car les molécules ainsi liées ne peuvent plus glisser les unes par rapport aux autres. L'huile durcit.



7) Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) : lorsque des intermédiaires réactionnels très réactifs apparaissent lors d'un mécanisme réactionnel, leur concentration reste très faible par rapport aux réactifs et produits. Après une courte durée d'induction, leur concentration atteint ainsi un régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire qu'ils sont produits et détruits sensiblement à la même vitesse.

L'AEQS s'applique ici aux radicaux  $\text{R}^{\bullet}$  et  $\text{ROO}^{\bullet}$  (on ne peut pas l'appliquer aux radicaux  $\text{H}^{\bullet}$ , dont le mécanisme proposé n'indique pas les étapes de destruction).

Pour  $\text{R}^{\bullet}$  :

$$\frac{d[\text{R}^{\bullet}]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + v_3 \approx v_2$$

Pour  $\text{ROO}^{\bullet}$  :

$$\frac{d[\text{ROO}^{\bullet}]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_3 + 2v_4$$

8) La vitesse de disparition de RH s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{RH}]}{dt} = -(-v_1 - v_3) = v_1 + v_3$$

S'agissant d'un acte élémentaire, on peut exprimer la vitesse  $v_3$  par la loi de Van't Hoff :

$$v_3 = k_3 \cdot [\text{ROO}^{\bullet}] \cdot [\text{RH}]$$

Afin de lier la concentration  $[\text{ROO}^{\bullet}]$  à celle des réactifs et produits, on utilise les deux relations obtenues dans le cadre de l'AEQS à la question précédente. En les additionnant, on trouve :  $v_1 = 2v_4$ . L'étape (4) étant un acte élémentaire :  $v_4 = k_4 \cdot [\text{ROO}^{\bullet}]^2$ , dont on tire :

$$[\text{ROO}^{\bullet}] = \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}}$$

On peut remplacer dans l'expression de  $v_3$  et obtenir la loi de vitesse demandée :

$$v = -\frac{d[\text{RH}]}{dt} = v_1 + \left( k_3 \sqrt{\frac{v_1}{2k_4}} \right) \cdot [\text{RH}]$$

9) Si on augmente l'éclairement, on augmente la vitesse  $v_1$ , donc la vitesse de disparition de RH qu'on vient d'exprimer, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les chaînes s'oxydent. C'est donc favorable au durcissement.

En revanche, la réaction intéressante pour le durcissement est l'étape (4). On a donc intérêt à ce que le maximum de chaînes s'attachent entre elles (formation de ROOR) plutôt que de s'oxyder localement en ROOH. On a donc intérêt à ce que la constante  $k_3$  diminue et à ce que la constante  $k_4$  augmente.

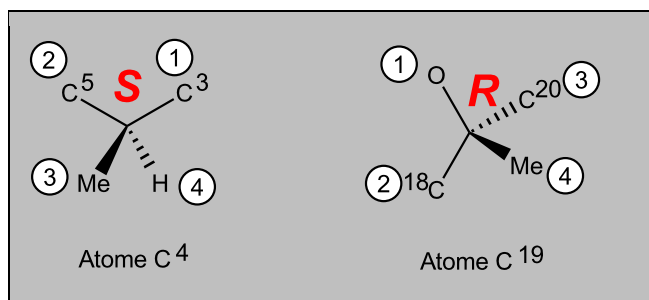
## Partie II : Synthèse de l'amphidinolide X

### PARTIE A : Analyse structurale de l'amphidinolide X 1

1) L'amphidinolide X 1 possède :

6 atomes de carbone asymétriques, numérotés : 4, 10, 11, 16, 17 et 19

2) On reproduit les atomes asymétriques demandés selon la même perspective que sur l'énoncé, en inscrivant les priorités des groupes pour justifier les stéréodescripteurs :



3) Les atomes asymétriques de l'amphidinolide X 1 possèdent tous des substituants différents : ce n'est donc pas un composé méso. Ainsi, en prenant son image dans un miroir, chaque atome asymétrique verra sa configuration absolue inversée, et il ne sera superposable à aucun autre atome asymétrique.

L'image dans un miroir de l'amphidinolide X 1 est donc nécessairement différente d'elle-même :

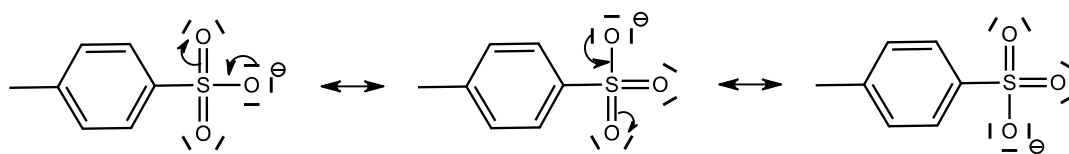
L'amphidinolide X 1 est chirale.

La molécule comporte 6 atomes asymétriques et 2 liaisons doubles dissymétriques (liaisons  $C^2=C^3$  et  $C^{12}=C^{13}$ ). Il existe donc a priori  $2^8 = 256$  combinaisons possibles de configurations. Comme il ne peut exister de composé méso, cela correspond nécessairement à des molécules toutes différentes, l'amphidinolide X 1 étant l'une d'entre elles. Ainsi :

L'amphidinolide X 1 possède 255 stéréo-isomères de configuration (son énantiomère et 254 diastéréo-isomères).

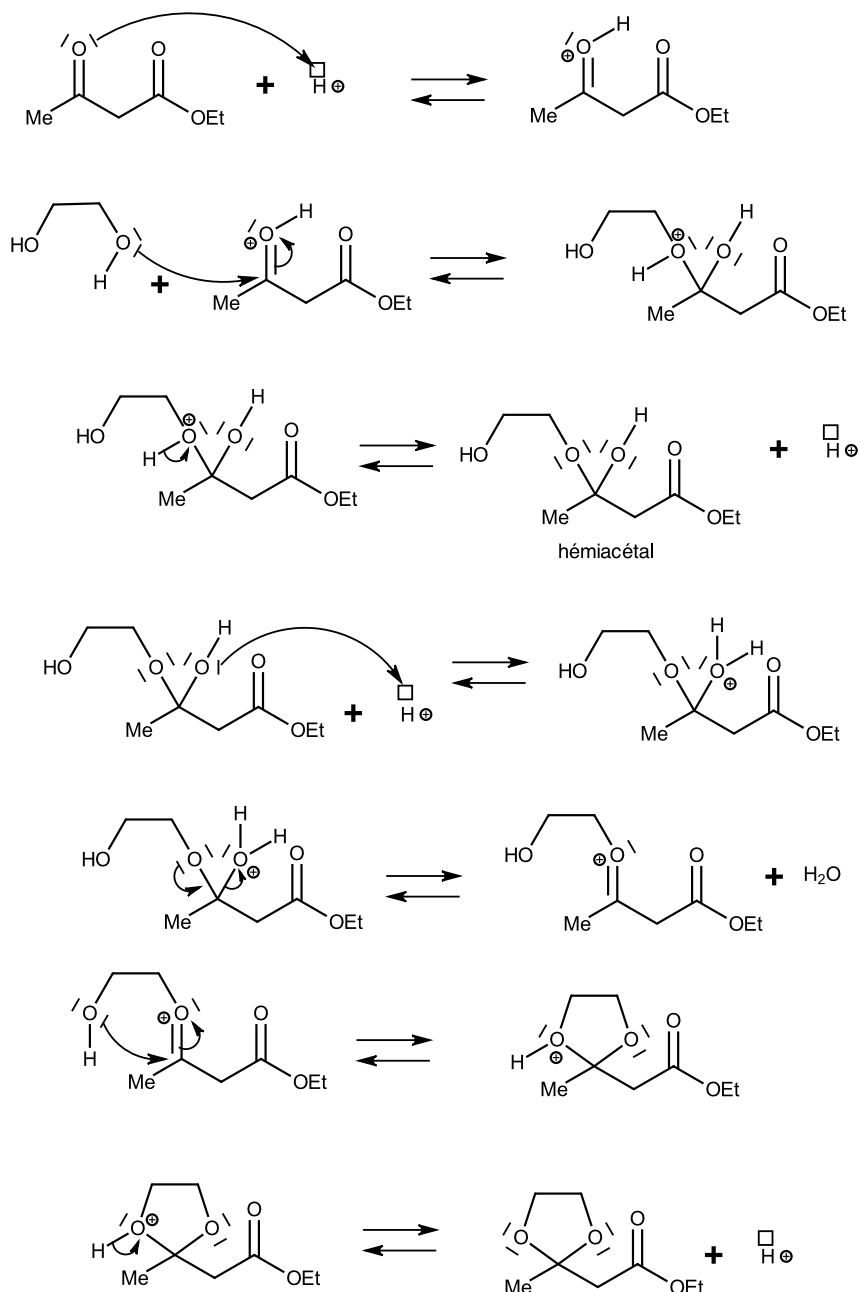
### PARTIE B : Synthèse du fragment B

4) L'APTS est un acide très fort car sa base conjuguée, l'ion tosylate, est particulièrement stabilisé par mésomérie :

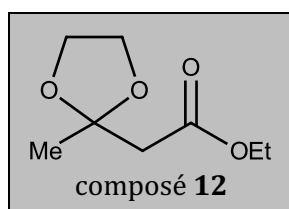


L'APTS est un acide fort organique. Il permet de fournir l'ion  $H^+$  en milieu non aqueux. Il joue ainsi le rôle de **catalyseur** acide organique. C'est un acide facile d'emploi, car il est solide ; on peut ainsi en introduire aisément une petite quantité avec la pointe d'une spatule.

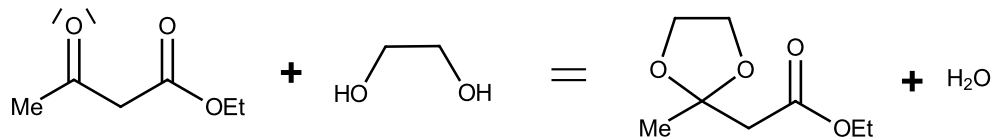
5) Le passage de **11** à **12** est la classique acétalisation acido-catalysée de la fonction cétone par l'éthane-1,2-diol, conduisant à un dioxolane selon le mécanisme suivant (les ions  $H^+$  sont fournis par l'APTS) :



Le composé **12** est donc :

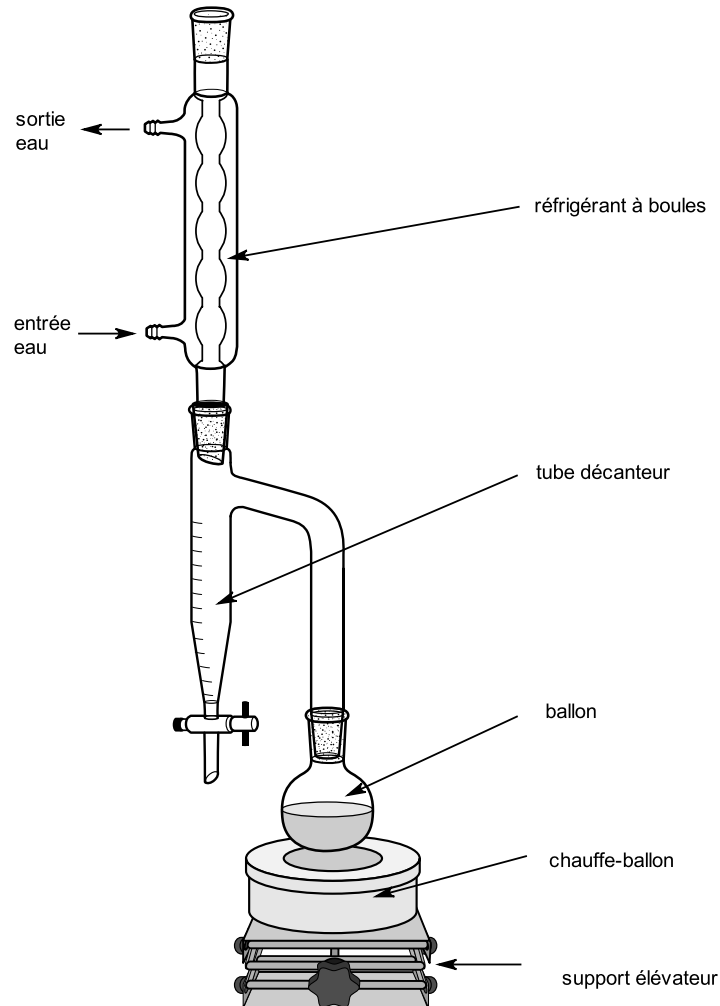


6) Le bilan global de l'acétalisation précédente est :



Le sous-produit inorganique produit par la réaction est l'eau.

7) Montage de Dean-Stark :



Le mélange de **11** et d'éthane-1,2-diol est introduit dans le ballon, avec une pointe de spatule d'APTS et quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

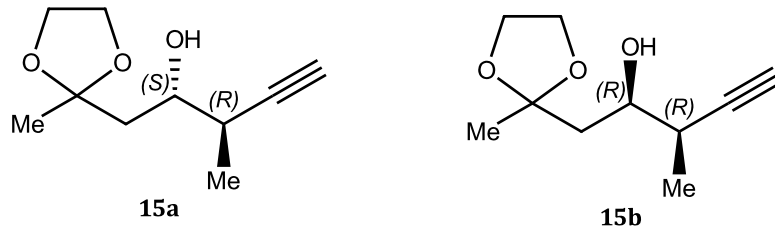
On verse alors le toluène par le haut du réfrigérant, jusqu'à débordement du tube décanteur et introduction de la quantité voulue de solvant dans le ballon.

On porte alors le contenu du ballon à ébullition avec le chauffe-ballon. Les vapeurs, constituées d'un mélange de toluène et d'eau produite par la réaction, montent jusqu'au réfrigérant où elles se liquéfient. Ce liquide retombe alors dans le tube décanteur : l'eau, plus dense que le toluène, tombe dans le fond du tube, et le toluène déborde du tube et retourne ainsi dans le ballon où il est recyclé. Ce dispositif permet donc à l'eau produite par la réaction d'être retirée du ballon par distillation au fur et à mesure de sa formation. **Ceci déplace ainsi l'équilibre de l'acétalisation vers la formation de l'acétal.**

On peut également contrôler l'avancement de la réaction d'acétalisation en mesurant en temps réel la quantité d'eau produite grâce aux graduations du tube décanteur.

Le toluène est choisi car c'est un solvant non miscible à l'eau, qui a la propriété d'entraîner celle-ci avec lui en phase vapeur par **distillation hétéroazéotrope**. De plus, il est choisi car il est **moins dense que l'eau**, ce qui permet à l'eau d'être la phase inférieure dans le tube décanteur.

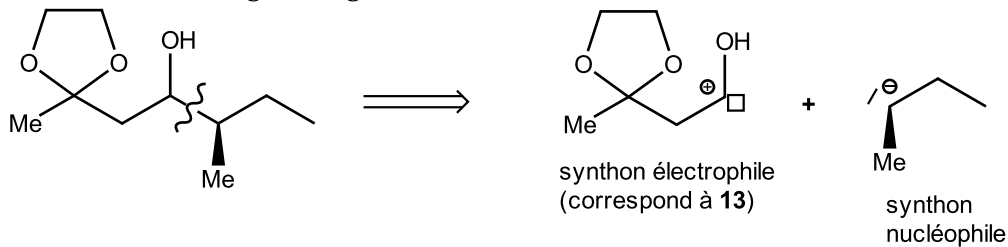
8) Les molécules **15a** et **15b** sont stéréo-isomères de configuration, car elles diffèrent par la configuration absolue d'un de leurs deux atomes asymétriques :



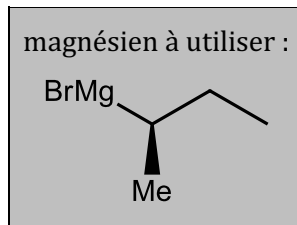
L'image dans un miroir de **15b** possède nécessairement deux stéréodescripteurs *S* : ce n'est donc pas **15a**. Ces deux molécules sont donc des stéréo-isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères, par conséquent :

**15a et 15b** sont diastéréo-isomères.

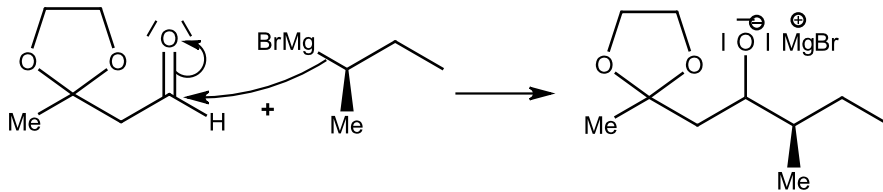
9) Par analyse rétrosynthétique (en découpant **15'** au niveau de la liaison qu'il faut former), on retrouve le synthon électrophile et le synthon nucléophile à assembler, qui correspondent respectivement à **13** et à l'organomagnésien recherché :



On doit donc opposer à **13** un halogénure d'alkylmagnésium correspondant au carbanion ci-dessus. Par exemple, en choisissant le bromure :

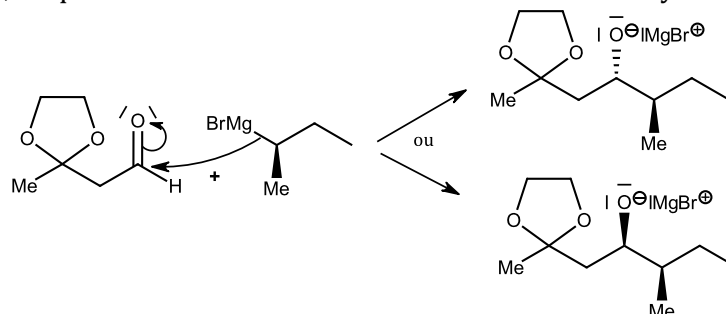


10) Le mécanisme (simplifié) est constitué d'une unique étape d'**addition nucléophile** :



Le composé **15'** est ensuite obtenu par protonation de cet alcoolate, qui survient lors de l'étape d'hydrolyse acide.

Lors de cette addition nucléophile, l'organomagnésien approche la fonction aldéhyde, plane, par l'une ou l'autre de ses faces, ce qui conduit à la formation du deuxième atome asymétrique :

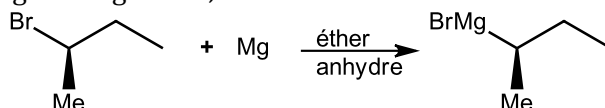


Il est important de noter que, **en raison de l'atome asymétrique contenu dans l'organomagnésien**, ces deux approches **ne sont pas équivalentes**. Autrement dit, les deux produits étant **diastéréoisomères**, ils sont de stabilité différente, les complexes activés menant à l'un ou l'autre le seront également. En conclusion :

**15'a et 15'b sont obtenus en quantités différentes.**

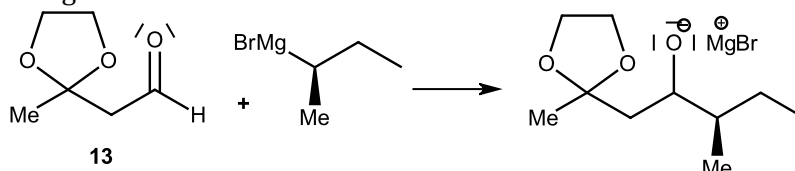
**11)** La synthèse magnésienne de **15'** comporte quatre phases :

Phase 1, préparation de l'organomagnésien, selon :



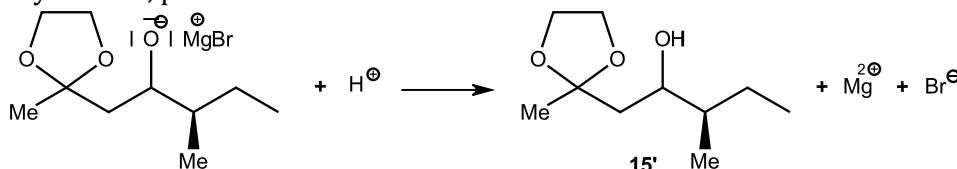
- En utilisant de la verrerie préalablement séchée à l'étuve, on construit le montage de synthèse d'un organomagnésien : ballon tricol, muni d'une ampoule de coulée isobare, d'un bouchon et d'un réfrigérant à boules, surmonté d'une garde à CaCl<sub>2</sub> anhydre. On place une olive magnétique d'agitation dans le tricol.
- On dissout le (*R*)-2-bromobutane dans de l'éther de diéthyly anhydre et on introduit cette solution dans l'ampoule de coulée.
- Dans un mortier, on pile des copeaux de magnésium bien secs, en léger excès par rapport à l'halogénoalcane. On introduit ce magnésium pilé dans le tricol au moyen d'un entonnoir à solide. On referme le bouchon, et on surmonte immédiatement le magnésium d'un peu de solution en provenance de l'ampoule de coulée.
- On attend le démarrage de la réaction, se manifestant par un léger trouble et un début d'ébullition ; si la réaction ne démarre pas spontanément, on peut l'amorcer par un court chauffage au bain marie ou, si nécessaire, en ajoutant un cristal de diiode, qui décape la surface du magnésium en l'oxydant.
- Quand la réaction a démarré, on met en place une agitation magnétique et on verse goutte à goutte le contenu de l'ampoule de coulée, afin de maintenir un léger reflux.
- Quand l'ampoule de coulée est vide, on peut maintenir le reflux pendant un quart d'heure au moyen d'un bain marie, afin de parfaire le rendement.

Phase 2, réaction du magnésien avec **13** :



- On réalise une solution de **13** dans de l'éther de diéthyly anhydre et on introduit cette solution dans l'ampoule de coulée du montage précédent.
- Sous agitation, on introduit cette solution goutte à goutte dans la solution magnésienne, afin de maintenir un léger reflux.
- Quand l'ampoule de coulée est vide, on peut de nouveau maintenir le reflux pendant un quart d'heure au moyen d'un bain marie, afin de parfaire le rendement.

Phase 3, hydrolyse acide, permettant d'obtenir **15'** :



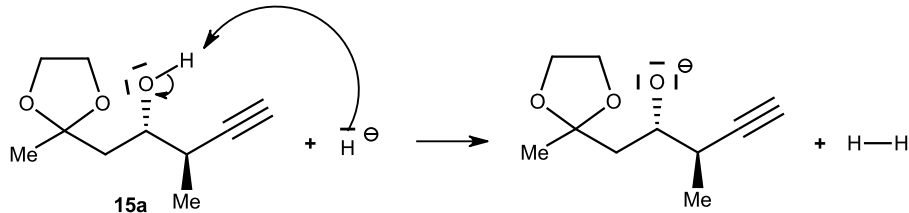
- Dans un grand becher, on prépare un mélange d'eau, de glace et d'acide sulfurique.
- En agitant avec un barreau de verre, on verse doucement le contenu du tricol dans ce becher.
- On agite jusqu'à disparition des copeaux de magnésium en excès (oxydés par l'eau acide selon  $Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2$ ) et obtention de deux phases limpides, la phase aqueuse contenant l'essentiel des ions et la phase étherée, supérieure, contenant essentiellement **15'**. Il reste alors à traiter cette phase organique pour isoler **15'**.



**12)** Le dégagement gazeux se produit lors de la réaction entre **15a** et NaH (trois premières lignes du protocole).

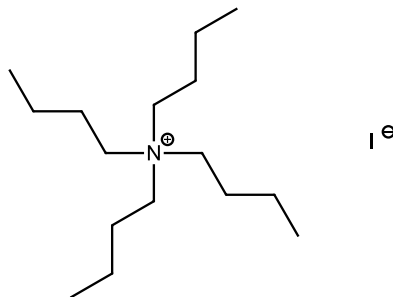
Or NaH est un solide ionique, constitué des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^-$ , ce dernier, étant une **base très forte**, dont l'acide conjugué est le dihydrogène ( $\text{p}K_a(\text{H}_2/\text{H}^-) \approx 35$ ) et **15a** possède un atome d'hydrogène notablement **acide**, celui du groupe OH ( $\text{p}K_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 17$ ).

Il se produit donc l'échange de protons :



Le gaz qui se dégage est le dihydrogène.

**13)**  $\text{Bu}_4\text{NI}$  est un composé ionique, dont le cation est composé de longues chaînes carbonées, ce qui le rend très soluble dans les solvants organiques, le cation  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  pouvant y entraîner d'autres anions que  $\text{I}^-$ .



**l'iodure de tétrabutylammonium**

Ici, le solvant est le DMF. C'est un solvant polaire et dissociant, dans lequel tous les réactifs et produits apparaissant entre **15a** et **16** sont a priori solubles, à l'exception notable de NaH, qui est un solide à liaison ionique très forte, insoluble dans tous les solvants organiques.

La réaction entre **15a** et NaH, que l'on a écrite à la question précédente, ne peut donc se produire qu'à la surface des grains de NaH et est donc très lente. Ceci apparaît bien dans le protocole, qui indique qu'on observe bien un début de dégagement gazeux en une heure, mais qu'il reste encore de l'alcool **15a**, puisque sa disparition complète ne sera constatée que plus tard, après l'ajout de  $\text{Bu}_4\text{NI}$ , justement, grâce à un « suivi par chromatographie sur couche mince ».

On peut donc postuler que :

$\text{Bu}_4\text{NI}$  joue le rôle de catalyseur de transfert de phases, pour mener les ions  $\text{H}^-$  de la phase solide NaH à la phase organique (DMF)

À la surface des grains de NaH, il se produit en effet l'échange :  $(\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{I}^-)_{(\text{org})} + (\text{Na}^+, \text{H}^-)_{(\text{s})} = (\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{H}^-)_{(\text{org})} + (\text{Na}^+, \text{I}^-)_{(\text{org})}$

Ainsi, l'ion hydrure se retrouve présent en phase organique, dans la paire d'ions  $(\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{H}^-)_{(\text{org})}$ , où il peut rencontrer **15a**, le transformer en sa base conjuguée, qui peut à son tour rencontrer le  $\text{PMBCl}$  pour former **16**.

Notons que les ions  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  ne sont pas incorporés. Ils s'échangent ensuite avec les ions  $\text{Na}^+$  pour intervenir dans un nouveau cycle. C'est pourquoi une quantité réduite (0,1 équivalent) est suffisante.

**14)** D'après le protocole fourni, l'eau et le DMF sont miscibles et forment donc une unique phase. Le diéthyléther, aprotique, peu polaire et très peu dissociant, n'est pas miscible à cette phase, et permet donc **d'extraire le produit organique 16**, neutre et hydrophobe, alors que tous les composés ioniques restent dans la phase eau-DMF.

L'utilisation d'eau salée (« solution aqueuse saturée de NaCl ») permet de diminuer la solubilité de **16** et de l'éther dans la phase eau-DMF. Ceci rend ainsi l'extraction plus efficace. C'est le phénomène du **relargage**.

**15)** On récupère les phases étherées contenant **16** dans un erlenmeyer. On ajoute alors une spatule de  $\text{MgSO}_4$  anhydre, qui se présente au départ sous forme d'une poudre fine.

On laisse alors agir quelques minutes, en agitant l'erlenmeyer par des mouvements de rotation.

Si tout  $\text{MgSO}_4$  prend en masse et colle aux parois, c'est qu'il a absorbé de l'eau. On en ajoute alors une autre spatule et on recommence l'opération.

On sait que le séchage est terminé lorsqu'il reste de la poudre fine de  $\text{MgSO}_4$  en suspension dans l'erlenmeyer. On peut alors filtrer sur filtre plissé, placé sur un entonnoir bien sec, dans un ballon adapté à l'évaporateur rotatif, pour y récupérer la phase étherée séchée.

**16)** L'évaporateur rotatif est un système de distillation simple sous pression réduite. Il est constitué d'un ballon surmonté d'un réfrigérant à serpentin incliné, de telle sorte que le liquide obtenu par liquéfaction des vapeurs retombe dans un ballon de récupération annexe. Une pompe à vide est connectée en haut du réfrigérant.

Un moteur permet au ballon d'être en rotation pendant la distillation.

Le chauffage est assuré par un bain marie d'eau thermostaté.

Le principe de fonctionnement est le suivant : grâce au bain marie et à la pression réduite, qui abaisse la température d'ébullition du solvant, le solvant entre rapidement en ébullition. Les vapeurs de solvant montent dans le réfrigérant, s'y liquéfient, et retombent dans le ballon annexe. Lorsqu'il n'y a plus assez de solvant dans le ballon, le soluté qui s'y trouve précipite (si c'est un solide à cette température) et se dépose en couche fine et régulière sur les parois du ballon grâce au mouvement de rotation.

Lorsqu'il n'y a plus de solvant, on casse le vide grâce au robinet d'aération et on récupère le solide en grattant les parois du ballon.

