

PCSI option PC 2022/2023

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

I) Le carbone 14

1) Le numéro atomique du carbone est : $Z_C = 6$. Le noyau d'un atome de carbone contient donc 6 protons. Le nombre de masse $A = 14$ est le nombre total de nucléons (protons et neutrons). Il y a donc $N = A - Z = 8$ neutrons dans un noyau de ^{14}C .

Le noyau d'un atome de ^{14}C est composé de 6 protons et 8 neutrons.

2) L'activité $A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$ est proportionnelle au nombre de noyaux car il s'agit d'une « cinétique d'ordre 1 » et dont on note λ la constante cinétique. D'où l'équation différentielle :

$$-\frac{dN(t)}{dt} = \lambda N(t)$$

On résout cette équation en écrivant :

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt'$$

...et on trouve :

$$\ln N(t) - \ln N_0 = -\lambda t$$

On obtient la loi temporelle de décroissance radioactive :

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$$

Comme $A(t) = \lambda N(t)$, on peut aussi exprimer cette loi en termes d'activité :

$$A(t) = A_0 \exp(-\lambda t)$$

3) Comme rappelé dans l'énoncé, la période radioactive est le **temps de demi-vie**, c'est-à-dire la durée pour que la moitié des noyaux se soient désintégrés.

À $t = T$, on a donc, d'après la loi temporelle :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \exp(-\lambda T)$$

En passant au logarithme :

$$-\ln 2 = -\lambda T$$

...dont on déduit :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

4) On fait l'hypothèse qu'à l'instant où les peintures ont été faites ($t = 0$), la teneur en ^{14}C dans l'atmosphère était la même qu'aujourd'hui. Dans $10 \mu\text{g}$ de carbone (issu de torches obtenu à partir de

bois de cette époque), on avait donc une activité : $A_0 = \frac{13,6}{10^5} \text{ min}^{-1}$.

Aujourd'hui, à la date t qui est l'âge de la grotte, ces peintures ont une activité : $A(t) = 0,25 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

Or d'après la loi temporelle, en passant au logarithme :

$$\ln A(t) = \ln A_0 - \lambda t$$

On en tire l'âge des peintures :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A(t)}$$

On exprime λ à partir de la période radioactive du ^{14}C grâce à la relation de la question précédente :

$$t = \frac{T \ln \frac{A_0}{A(t)}}{\ln 2} = 33 \text{ milliers d'années}$$

On estime l'âge des peintures à 33 milliers d'années.

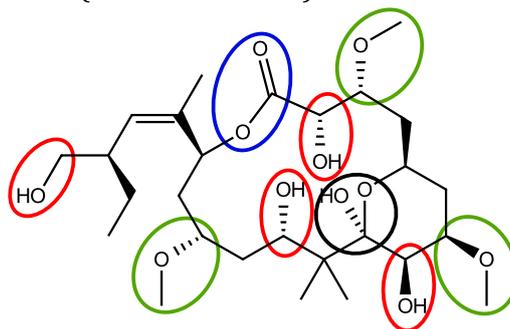
5) Comme cela est rappelé dans le texte introductif, le ^{14}C est produit en permanence dans la haute atmosphère par le rayonnement cosmique. Il est donc probable que l'activité solaire ait une grande importance sur cette production, et donc par conséquent sur la valeur du rapport isotopique r dans l'atmosphère.

Or l'activité solaire est variable suivant les années, ce qui peut expliquer l'écart entre r à l'année t et $r(\text{actuel})$, qu'illustre le graphe de $\Delta^{14}\text{C} = f(t)$ fourni.

Par conséquent, l'hypothèse que A_0 était la même qu'aujourd'hui n'est pas vérifiée. Il y a 8000 ans, il y avait davantage de ^{14}C qu'aujourd'hui, puisque $\Delta^{14}\text{C}$ était plus élevée, donc $r(t)$ également. Si c'était également le cas il y a 33 000 ans, alors la valeur de A_0 à utiliser dans le calcul de la question précédente n'est pas la valeur actuelle, mais une valeur supérieure. Ainsi, l'âge des peintures a été sous-évalué (elles sont en réalité datées de 35 à 37 000 ans).

II) Étapes de la synthèse du péloruside A

1) La molécule contient 4 fonctions alcool (entourées en rouge), 3 fonctions éther-oxyde (entourées en vert), 1 fonction ester (entourée en bleu) et 1 fonction hémiacétal (entourée en noir) :



2) Par lecture de la formule topologique de la molécule, on trouve la formule brute :

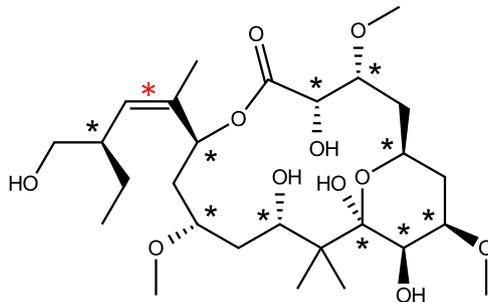


Une molécule saturée comportant n atomes de carbone comporterait $2n + 2$ atomes d'hydrogène, soit ici $2 \times 27 + 2 = 56$. Comme il n'y en a que 48, il en manque donc 8. On en déduit :

La molécule comporte 4 insaturations.

La molécule comporte bien 4 insaturations, car on observe **deux cycles** et **deux liaisons doubles**.

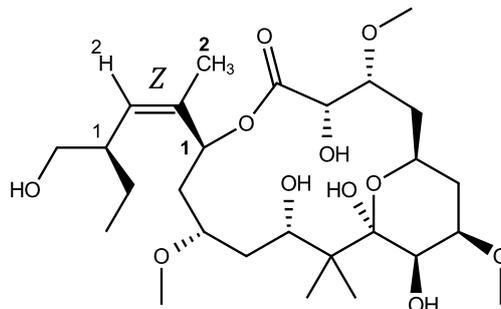
3) On compte 10 atomes C asymétriques (marqués d'un astérisque noir ci-dessous) et 1 liaison double dissymétrique (marquée d'une étoile rouge) :



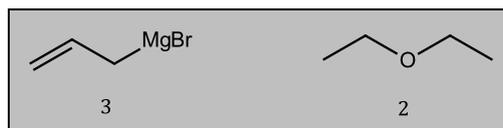
Comme aucun centre ou plan de symétrie ne peut apparaître dans la molécule quelles que soient les configurations choisies (tous les atomes asymétriques ont des substituants différents), **il ne peut pas exister de composé méso.**

Il existe donc $2^{11} = 2048$ stéréo-isomères du peltoruside A (en la comptant)

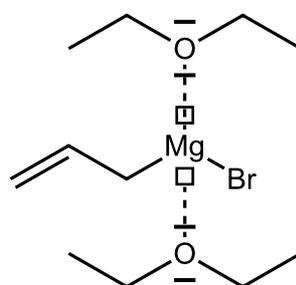
4) Les deux groupes prioritaires étant en cis de la liaison double, on attribue à celle-ci le stéréodescripteur Z.



5) Le solvant « éther » est l'éther de diéthy. La réaction mentionnée est la synthèse d'un organomagnésien par incorporation du magnésium dans le dérivé bromé correspondant. Les molécules mentionnées sont donc :

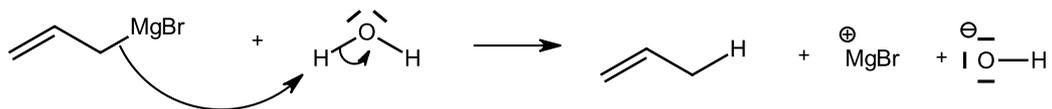


L'éther est indispensable pour stabiliser l'organomagnésien par complexation (les doublets non liants de O se lient aux lacunes de Mg) :

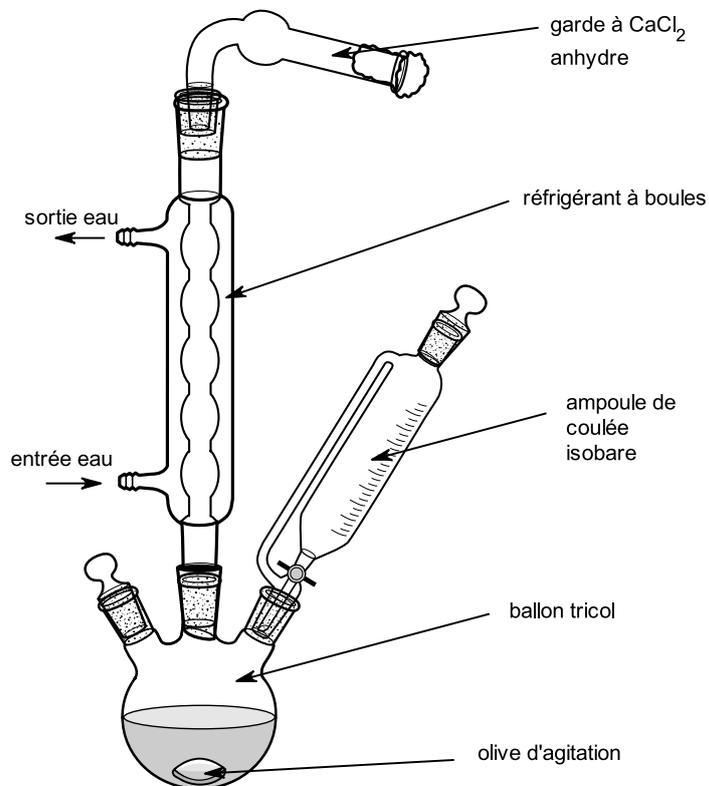


complexe éther-organomagnésien

6) L'organomagnésien est une base très forte ; il serait détruit par l'eau par réaction acido-basique pour former du **propène**, selon :



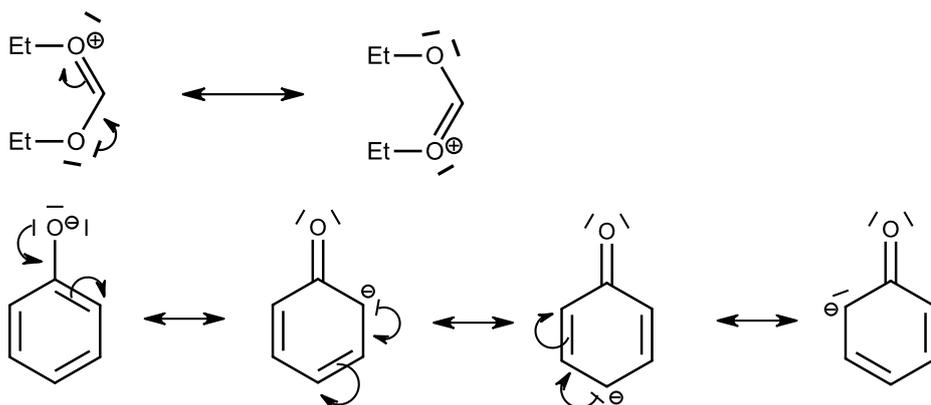
7) On réalise un montage à reflux anhydre, avec ampoule de coulée pour introduire la solution de bromure d'allyle dans l'éther goutte à goutte :



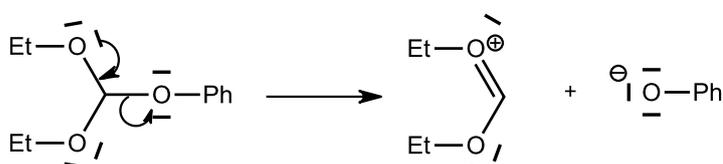
montage de synthèse d'un organomagnésien

La verrerie est chauffée à l'étuve avant utilisation afin de la sécher. Toute trace d'humidité détruit en effet l'organomagnésien (question précédente).

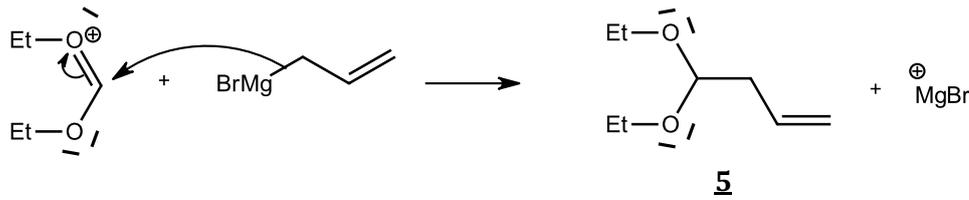
8) Ces deux intermédiaires sont stabilisés par mésomérie, la charge y est délocalisée :



9) Comme indiqué dans la question précédente, la première étape du mécanisme est la dissociation de **4** :



L'organomagnésien **3** peut alors réaliser une **addition nucléophile** :



10) NH_4Cl est un solide ionique, constitué des ions ammonium NH_4^+ et chlorure Cl^- . Après dissolution, les solutés sont donc : NH_4^+ et Cl^- .

NH_4^+ étant un acide faible ($\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$), ce traitement est une **hydrolyse acide prudente** : elle permet d'éliminer les restes d'organomagnésien (réaction écrite à la question 6), de détruire les restes de magnésium ($\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_{(aq)}^+ = \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$) et d'extraire les ions en phase aqueuse. On n'utilise pas un acide plus fort comme l'acide chlorhydrique pour éviter l'hydrolyse de l'acétal.

11) « ppm » signifie : « parties par millions »

Le déplacement chimique est en effet la mesure de l'écart entre la fréquence ν d'un signal et celle du signal du TMS (tétraméthylsilane) qui sert de référence, rapportée à la fréquence de fonctionnement ν_0 de l'appareil. Ce rapport étant de l'ordre de 10^{-6} on le multiplie par 10^6 pour définir le déplacement chimique en « parties par millions » :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6$$

12) Protons 1 : $\delta = 5,09$ ppm (signal complexe, voir question suivante), intégration 2H, conforme à la table pour des protons vinyliques (4,5-6,0 ppm)

Proton 2 : $\delta = 5,80$ ppm, intégration 1H, conforme à la table pour des protons vinyliques (4,5-6,0 ppm), couple avec les protons 3 et chacun des deux protons 1, pas parfaitement isochrones, d'où le multiplet mal défini

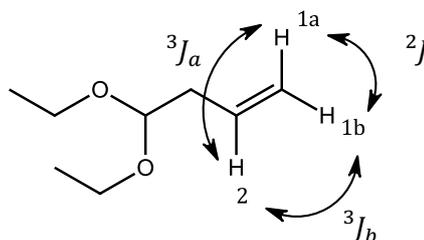
Protons 3 : $\delta = 2,40$ ppm, intégration 2H, conforme à la table (1,6-2,5 ppm), couple avec le proton 4 avec $J = 5,8$ Hz (valeur que l'on retrouve sur le signal du proton 4) et avec le proton 2 avec $J = 7,0$ Hz, c'est donc un doublet de doublets

Proton 4 : $\delta = 4,52$ ppm, intégration 1H, déplacement chimique supérieur à ce que prévoit la table, ce qui s'explique par l'effet cumulé de deux oxygènes, couple avec les deux protons 3 avec $J = 5,8$ Hz, d'où le signal triplet

Protons 5 : $\delta = 3,45 - 3,70$ ppm, intégration 4H, déplacement chimique conforme à la table (3,3-3,7 ppm), chaque groupe de 2H couple avec les 3 protons 1 du groupe méthyle qui lui est lié, d'où le signal quadruplet

Protons 6 : $\delta = 1,20$ ppm, intégration 6H, peu déblindé car éloigné des O, chaque groupe de 3H couple avec les 2 protons 2 du groupe éthyle qui lui est lié, d'où le triplet

13) Les deux protons n°1 ne sont pas parfaitement isochrones, car l'un est en *cis* et l'autre en *trans* du proton n°2. Cela implique donc une structure de couplage où trois constantes de couplage sont impliquées :



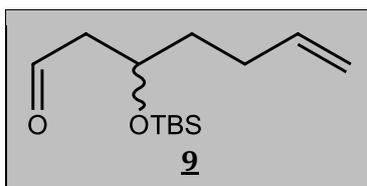
Ainsi, on devrait observer :

- pour le proton 1a : un doublet de doublets, de constantes de couplage 3J_a et 2J ;
- pour le proton 1b : un doublet de doublets, de constantes de couplage 3J_b et 2J .

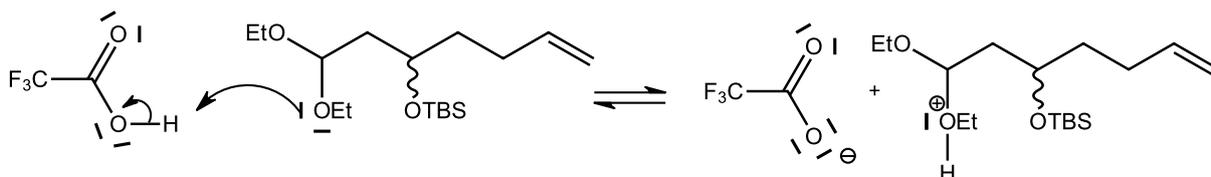
Ces deux doublets de doublets sont de déplacements chimiques très voisins, ils se chevauchent donc en un signal situé vers 5,09 ppm et présenté comme un « multiplet ».

14) Les données spectrales nous informent de la présence d'une fonction **aldéhyde** : bande à 1725 cm^{-1} en IR, correspondant à la vibration d'élongation d'une liaison C=O ($1710 - 1750\text{ cm}^{-1}$ selon la table) et signal d'intégration 1H à 9,71 ppm en RMN (la table indique : 9,5-10,0 ppm pour la fonction aldéhyde). Par ailleurs, le signal étant un triplet, on en déduit que le groupe aldéhyde est lié à un groupe CH_2 .

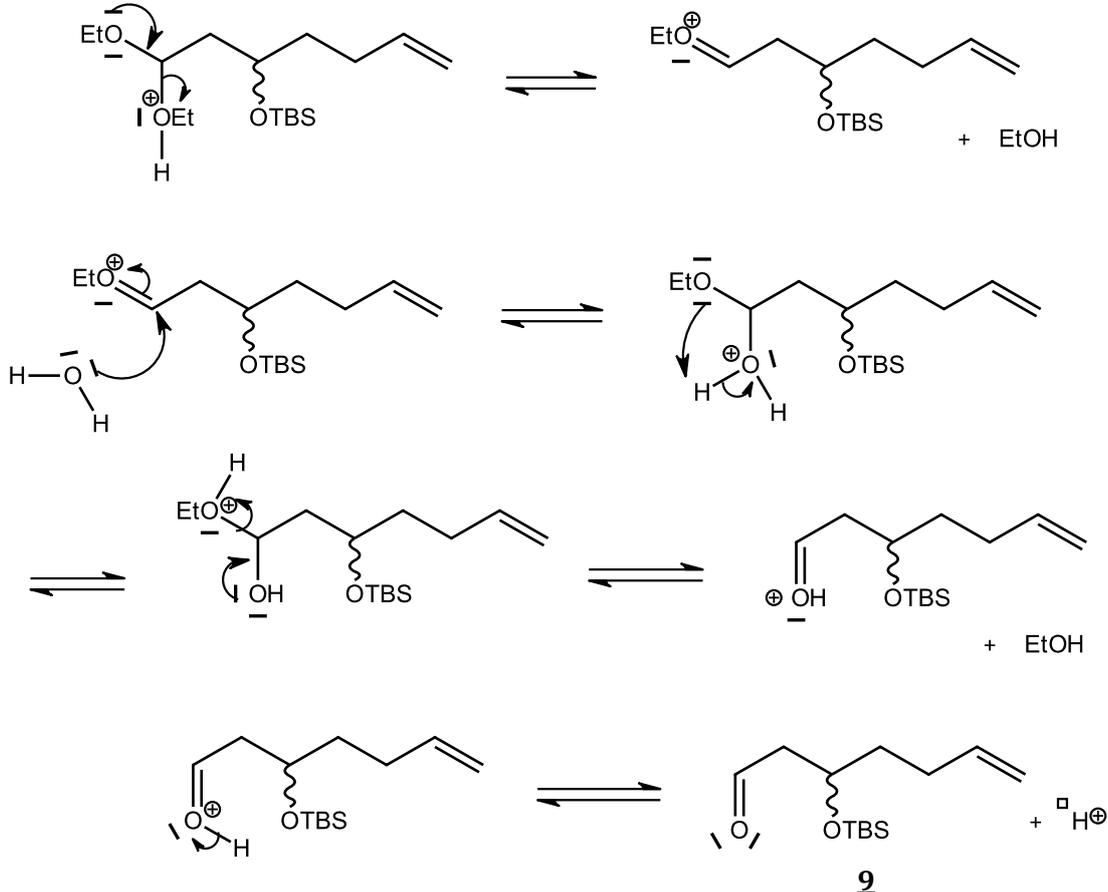
On repère dans **8** une fonction acétal. Comme **9** contient une fonction aldéhyde liée à un groupe CH_2 , on en déduit qu'elle provient de l'hydrolyse acide de l'acétal (rétroacétalisation). La structure de **9** est donc :



15) Le TFA est un acide très fort (sa base conjuguée est stabilisée par mésomérie, comme tout acide carboxylique, mais aussi par l'effet inductif attracteur des trois atomes de fluoro) : la première étape est donc :



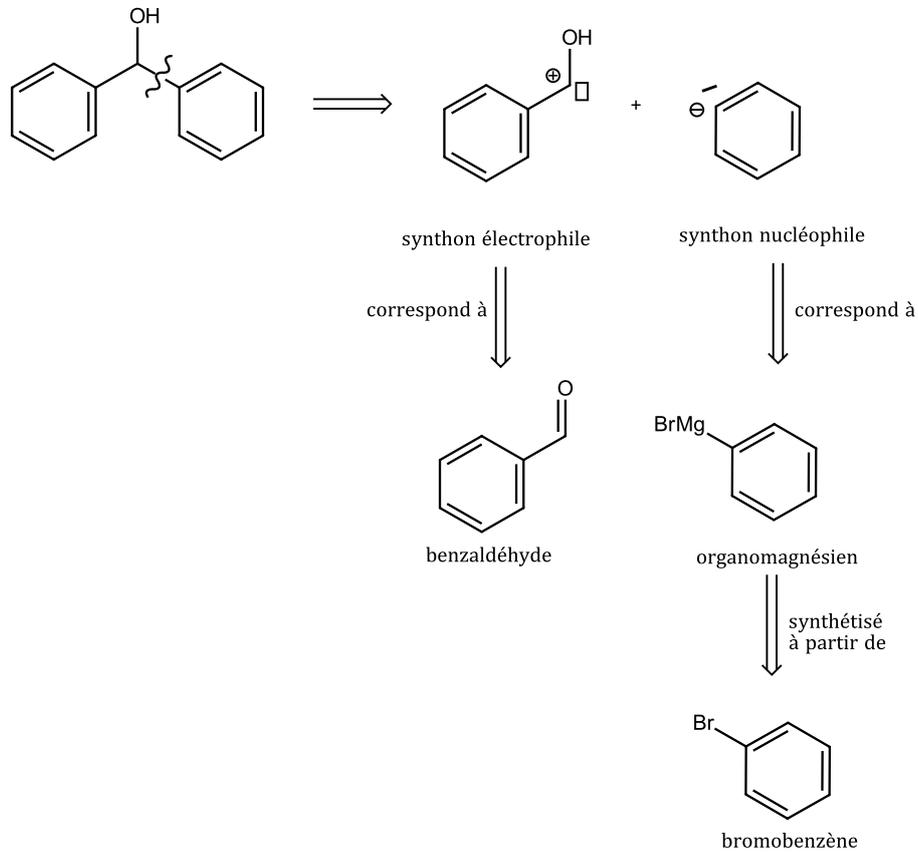
On écrit alors le reste du mécanisme de rétroacétalisation :



III) Élaboration d'une synthèse organique

1) L'analyse rétrosynthétique consiste à « découper » la molécule cible en synthons, entités hypothétiques qui s'assembleraient pour donner le diphenylméthanol, puis à retrouver parmi les réactifs proposés ceux qui correspondent, par leur réactivité, à ces synthons.

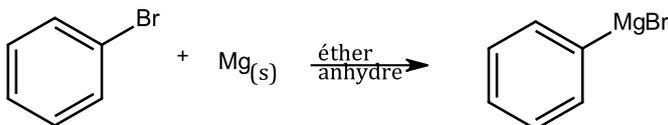
Le schéma est le suivant :



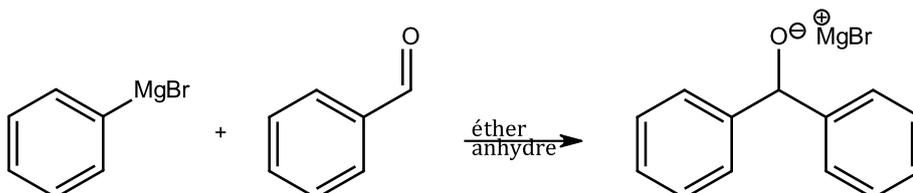
Les réactifs à mettre en jeu sont le bromobenzène et le benzaldéhyde.

2) La synthèse magnésienne comporte les trois étapes suivantes :

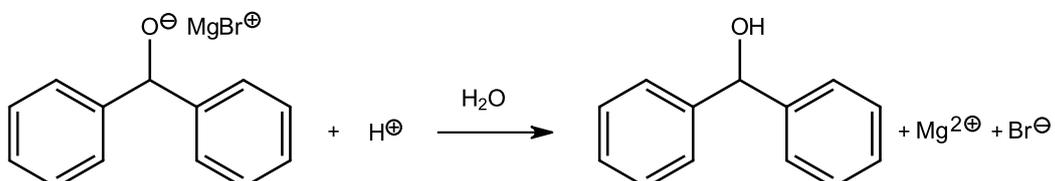
a) Préparation de l'organomagnésien :



b) Réaction avec le benzaldéhyde :



c) Hydrolyse acide :



3) On souhaite obtenir $m = 10$ g de diphénylméthanol, ce qui correspond à une quantité de matière :

$$n_f = \frac{m}{M} = 54,3 \text{ mmol}$$

Toutes les étapes ont une stœchiométrie 1:1, donc pour une quantité n_0 de bromobenzène introduite au départ, la quantité maximale théorique de diphénylméthanol est n_0 . Or le rendement global de la synthèse est : $\rho = \frac{n_f}{n_0} = 0,60$. On en déduit la quantité de bromobenzène à apporter :

$$n_0 = \frac{n_f}{\rho} = 90,5 \text{ mmol}$$

Dans l'étape 1, afin de s'assurer que le magnésium ne soit pas limitant, on en ajoute un petit excès, typiquement d'environ 5%. Il faut donc en ajouter environ 95 mmol.

Dans l'étape 2, on ajoute en principe 90,5 mmol de benzaldéhyde, car l'étape 1 n'ayant pas 100% de rendement, on est ainsi sûr qu'il ne sera pas limitant. Le mieux serait de doser le magnésien formé dans l'étape 1 afin d'ajuster la quantité de benzaldéhyde à apporter.

Dans l'étape 3, l'acide est apporté en très large excès.

En résumé :

Étape 1 : 90,5 mmol de bromobenzène avec 95 mmol de magnésium en copeaux
Étape 2 : 90,5 mmol de benzaldéhyde
(ou une quantité égale à celle du magnésien formé dans l'étape 1, si on l'a déterminée).
Étape 3 : acide en grand excès

4) Étape 1 : On construit un montage à reflux surmonté d'une garde à CaCl_2 anhydre et muni d'une ampoule de coulée isobare. On introduit le bromobenzène, dissous dans l'éther anhydre, dans l'ampoule.

On pile les copeaux de magnésium dans un mortier, puis on les introduit dans le ballon. On les recouvre immédiatement d'un peu de solution et on attend le démarrage de la réaction (on chauffe un peu si besoin).

Quand la réaction a démarré, on ajoute la solution de l'ampoule de coulée goutte à goutte, afin de maintenir une ébullition douce et régulière.

Étape 2 : On introduit le bromobenzène, dissous dans l'éther anhydre, dans l'ampoule et on reprend le goutte à goutte.

Étape 3 : On prépare un mélange eau/glace/acide chlorhydrique dans un becher, que l'on place dans un cristalliseur eau/glace. On y verse doucement le milieu réactionnel, en agitant longuement, jusqu'à obtention de deux phases limpides.

Traitements : On sépare les phases en ampoule à décanter ; on extrait la phase aqueuse avec de l'éther et on réunit les phases organiques.

On réalise un lavage basique de la phase organique avec une solution aqueuse de NaHCO_3 , puis avec de l'eau distillée.

On récupère cette phase dans un erlenmeyer et on la sèche sur un agent hygroscopique.

On filtre sur plissé, puis on évapore l'éther dans un évaporateur rotatif.

5) Pour vérifier rapidement la pureté d'un solide, on mesure son point de fusion avec un **banc Kofler** et on compare la valeur obtenue à celle de la littérature. Un écart inférieur à 2° est signe, généralement, d'une pureté satisfaisante.

Pour mesurer un point de fusion sur un banc Kofler, il faut au préalable **étalonner le banc** avec une substance étalon de température de fusion la plus proche possible de celle du diphénylméthanol.

On place quelques grains de cette substance sur le banc, dans la zone froide, puis on les « pousse » progressivement vers la zone chaude, jusqu'à fusion. On repère le point de fusion avec l'index et on ajuste le repère à la température de fusion connue de l'étalon.

On nettoie alors le banc, et on procède de même avec quelques grains du produit obtenu pour repérer son point de fusion avec l'index.

- 6) Pour procéder à une recristallisation dans l'eau :
- on construit un montage à reflux ;
 - on introduit le produit à recristalliser et on le surmonte d'un peu d'eau ;
 - on porte à ébullition : si la solution obtenue n'est pas limpide, on ajoute un peu d'eau (par le haut du réfrigérant) ;
 - quand la solution est limpide, on retire le chauffage et on laisse refroidir lentement ;
 - si la recristallisation ne s'amorce pas (sursaturation), on frotte les parois avec une tige de verre ;
 - lorsque le milieu a refroidi et que la cristallisation s'est produite, on place le ballon ou l'erlenmeyer dans un bain eau-glace pour parachever la cristallisation ;
 - on récupère le solide recristallisé par filtration sur büchner. On casse le vide et on lave le solide dans le büchner avec un peu d'eau froide. On remet le vide et on essore le solide avec un tapon.