

Devoir surveillé de chimie n°4

Année scolaire
2023/2024

Classe de PCSI 3 option PC

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de trois parties indépendantes.

I) Analyse structurale de l'épothilone A

Les épothilones constituent une nouvelle classe de molécules macrocycliques cytotoxiques à 16 chaînons au fort potentiel en chimiothérapie. Plusieurs épothilones sont actuellement en cours de développement clinique pour le traitement de divers cancers. On donne **Figure 1** la structure de l'épothilone A :

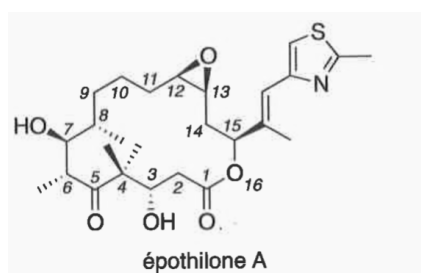
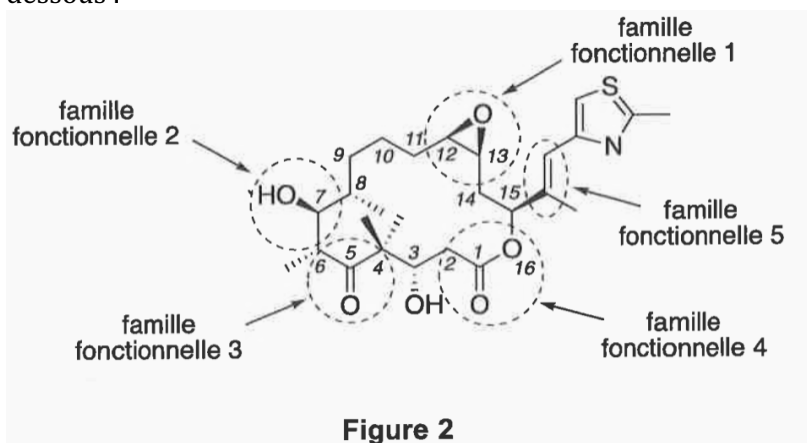


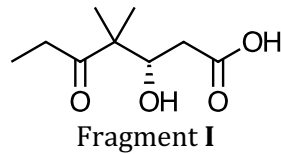
Figure 1

- 1) Nommer les cinq familles fonctionnelles entourées dans la structure de l'épothilone A ci-dessous :



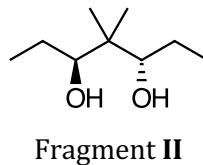
- 2) Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à l'atome de carbone asymétrique repéré par l'indice de position 7 sur la structure de l'épothilone A (figure 2). On indiquera le classement de chacun des quatre substituants de l'atome asymétrique selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog, en justifiant par un arbre de développement.
- 3) Attribuer le descripteur stéréochimique *E* ou *Z* à la double liaison carbone-carbone hors du cycle de l'épothilone A. Justifier la réponse en indiquant les priorités des groupes.
- 4) Identifier, par leur numéro, tous les atomes asymétriques de l'épothilone A. Déterminer le nombre de stéréo-isomères de configuration différents de l'épothilone A.

Le principe d'une synthèse organique est d'assembler différentes molécules, ou fragments, afin d'obtenir la molécule cible. Dans le cas de l'épothilone A, une méthode de synthèse mise au point par le chimiste américano-chypriote K. C. Nicolaou utilise un fragment ayant la structure suivante :



- 5) Où retrouve-t-on les atomes de carbone du fragment I dans la structure de l'épothilone A ?
- 6) Donner le nom du fragment I en nomenclature systématique. On rappelle qu'en tant que substituant, un groupe -OH est appelé groupe hydroxyle (le « le » est éliminé lorsqu'il est préfixé) et une liaison double C=O est appelé groupe oxo.
- 7) Montrer que le fragment I est chiral.
- 8) On souhaite déterminer expérimentalement si le fragment I est dextrogyre ou lévogyre. Rappeler la définition de ces termes. Donner le nom de l'appareil à utiliser pour réaliser cette détermination, et dessiner le schéma de principe de cet appareil.

On considère maintenant un dérivé du fragment I, possédant la structure suivante :

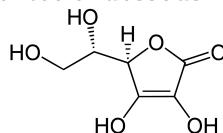


- 9) Le fragment II est-il chiral ?
- 10) Combien le fragment II possède-t-il de stéréo-isomères de configuration ? Les dessiner tous et donner leur relation d'isomérisation avec le fragment II.

II) Acidité et basicité de molécules organiques

Acide ascorbique (vitamine C)

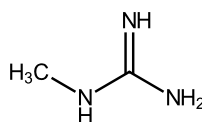
La molécule d'acide ascorbique est représentée ci-dessous :



- 1) Donner un encadrement du pK_a pour un couple alcool/alcoolate aliphatique usuel.
- 2) Écrire les quatre bases conjuguées que l'on pourrait envisager pour l'acide ascorbique selon le groupe hydroxyle qui est déprotonné.
- 3) L'acide ascorbique est un acide relativement fort, puisque son pK_a est de 4,2. Trouver quel est le proton responsable de cette acidité, et donc quelle est la base conjuguée de l'acide ascorbique parmi les quatre envisagées à la question précédente.

Basicité d'une molécule azotée

- 4) Donner une valeur approchée du pK_a d'un couple ammonium/amine usuel.
- 5) Écrire les trois acides conjugués que l'on pourrait a priori obtenir par fixation d'un proton sur la molécule ci-dessous :



- 6) Trouver le site le plus basique de la molécule précédente, et donc quel est son acide conjugué, parmi les trois envisagés à la question précédente.

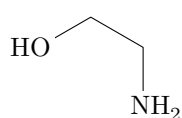
III) Les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone

L'éthanolamine, également appelée monoéthanolamine ou 2-aminoéthanol en nomenclature systématique, est un liquide toxique, inflammable, corrosif, incolore et visqueux dont l'odeur est similaire à celle de l'ammoniac.

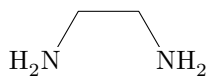
L'éthanolamine est un ingrédient de base dans la production de savons, détergents, émulsifiants, vernis, inhibiteurs de corrosions, etc. Elle est aussi un intermédiaire chimique car, par exemple, par réaction avec l'ammoniac, elle conduit à l'éthylènediamine qui est un agent chélateur courant. L'éthanolamine est aussi un additif fréquemment utilisé en cosmétique.

L'éthanolamine intervient, au niveau biologique, dans les groupes de tête hydrophiles des phospholipides qui constituent les membranes cellulaires ; en effet, l'éthanolamine s'associe par estérification au groupe glycérol 3-phosphate fixé à l'extrémité de l'acide gras constituant la partie apolaire du phospholipide.

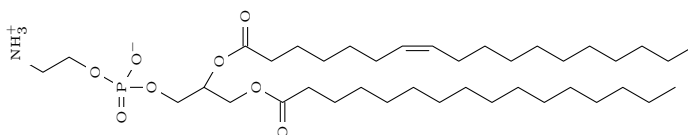
Les solutions aqueuses d'éthanolamine, solutions basiques, permettent de fixer des gaz acides comme le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone.



éthanolamine



éthylènediamine



phospholipide à tête polaire

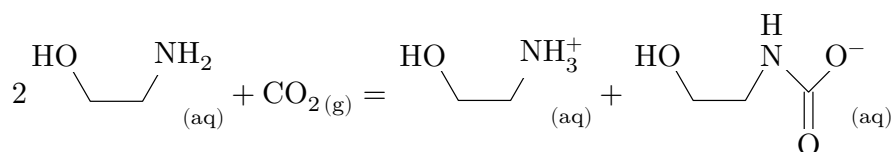
Le phospholipide

- 1) La tête polaire du phospholipide est également appelée « partie hydrophile » de la molécule. Expliquer pourquoi on l'appelle ainsi ; schématiser les principales interactions que cette partie réalise avec l'eau.
- 2) Pourquoi cette partie hydrophile est-elle qualifiée de « zwitterionique » ? Est-ce toujours le cas si on la place en solution aqueuse très basique (pH voisin de 12) ? Justifier au moyen d'un diagramme de prédominance.
- 3) Déterminer la géométrie autour de l'atome de phosphore du phospholipide et la dessiner. On comparera le plus précisément possible les mesures des angles O-P-O ainsi que les longueurs des liaisons P-O.
- 4) Les phospholipides sont les constituants principaux des parois cellulaires en s'organisant en « double-couche ». Schématiser cette organisation et expliquer pourquoi elle est efficace pour séparer le milieu intracellulaire du milieu extracellulaire.

Suivi par pressiométrie de la capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

Le dioxyde de carbone possédant des propriétés acides au sens de Brønsted, sa capture, à l'aide d'une solution basique est, a priori, envisageable.

La transformation chimique ayant lieu lors de la mise en contact du dioxyde de carbone et de l'éthanolamine est une transformation complexe. Pour la modéliser de manière simple, lorsque CO₂ est en défaut, il est communément admis que le système évolue pour conduire à la formation d'un carbamate. Ce qui peut être modélisé par la réaction (R) d'équation suivante :



Un mécanisme plausible pour la réaction (R) serait constitué de deux étapes élémentaires :

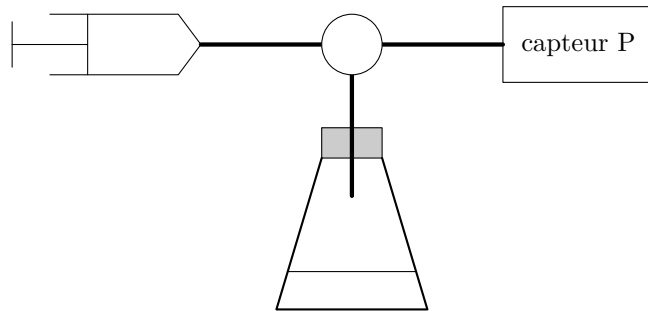
- (1) addition nucléophile de l'éthanolamine sur le dioxyde de carbone, conduisant à un intermédiaire réactionnel X ;
- (2) Échange de protons entre X et une autre molécule d'éthanolamine.

5) En utilisant le symbolisme des flèches courbes, représenter le déplacement des doublets électroniques pour chacune de ces deux étapes élémentaires.

Une étude expérimentale au laboratoire est mise en œuvre afin de déterminer le pourcentage de CO₂ gazeux capté par une solution aqueuse d'éthanolamine ainsi que la constante d'équilibre de la réaction (R).

Pour cela, 100,0 mL d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration 0,500 mol·L⁻¹ sont introduits dans un erlenmeyer de volume intérieur d'environ 360 mL.

Un bouchon équipé d'un robinet 3 voies est vissé hermétiquement sur cet erlenmeyer. L'une des voies permet l'ajout de gaz à l'aide d'une seringue, l'autre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur adapté, la pression totale à l'intérieur de l'erlenmeyer (figure ci-dessous). Le volume des tuyaux de connexion est négligé. La valeur de la pression initiale est $p_i = 1\,005\text{ hPa}$ (rappel : 1 hPa=100 Pa).



Sous cette pression p_i , 60 mL de CO₂ gazeux sont placés dans la seringue et injectés dans l'erlenmeyer. La température est maintenue constante à 21°C. Un état d'équilibre est rapidement atteint et une pression totale $p = 1\,032\text{ hPa}$ est mesurée.

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 6) Déterminer le pourcentage de CO₂ gazeux capté par la solution aqueuse d'éthanolamine dans les conditions de l'expérience.
- 7) Donner la valeur, à l'équilibre chimique, du quotient réactionnel de la réaction (R) dans les conditions de l'expérience.

L'erlenmeyer est ensuite placé dans un bain thermostaté et, à l'équilibre chimique, la pression totale p est mesurée pour différentes températures θ et les quotients réactionnels à l'équilibre Q_{eq} sont déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

θ (°C)	26	31	36	41	46	51
Q_{eq}	42×10^{-3}	24×10^{-3}	16×10^{-3}	12×10^{-3}	8×10^{-3}	5×10^{-3}

8) Dédire de ces résultats si la réaction (R) est exothermique ou endothermique.