

Année scolaire
2022/2023

Devoir surveillé de chimie n°5

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 soulignés ou encadrés.

Ce devoir est constitué de trois parties indépendantes.

Données RMN ¹H

Valeurs de déplacements chimiques δ du proton en RMN ¹H

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	H-C \equiv C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 – 1,3	1,6 – 2,5	1,8 – 3,1	2,0 – 3,0	3,3 – 3,7	4,5 – 6,0	9,5 – 10,0

Données INFRAROUGE

Nombres d'onde σ de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	C=C	C=O
σ (cm ⁻¹)	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	1 580 – 1 620	1 710 – 1 750

I) Le carbone 14

Le carbone possède deux isotopes stables : le ¹²C, isotope le plus abondant, et le ¹³C. Parmi d'autres isotopes, le ¹⁴C est radioactif et le moins instable. Cet isotope est produit en permanence dans la haute atmosphère, constituant ainsi un réservoir en ce radionucléide. Comme tout isotope de carbone, le ¹⁴C se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone ¹⁴CO₂. Par la biais du ¹⁴CO₂ atmosphérique ou de celui dissous dans les océans, le ¹⁴C est incorporé dans tous les végétaux via le processus de la photosynthèse. Les organismes vivants l'ingèrent à travers la chaîne alimentaire. Si les échanges avec le réservoir de ¹⁴C cessent au sein d'un échantillon de carbone (mort d'un organisme), la teneur en ¹⁴C décroît alors, du fait de sa désintégration radioactive, selon une cinétique d'ordre 1.

On note λ la constante radioactive, ou constante cinétique de désintégration du ¹⁴C et T la période radioactive ou temps de demi-vie. L'activité $A(t)$ d'un radionucléide tel que le ¹⁴C est définie, à l'instant t , par :

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

... $N(t)$ représentant à l'instant t la population de radionucléides de ¹⁴C.

La datation au ¹⁴C repose sur la connaissance, à l'instant de la mort d'un organisme, de l'activité du ¹⁴C prise comme activité initiale A_0 . La mesure de l'activité $A(t)$, due à la quantité de ¹⁴C résiduel, permet de déterminer la durée écoulée depuis la mort du fossile.

- 1) Préciser la composition du noyau du carbone ^{14}C .
- 2) Établir l'expression de $N(t)$, à partir de la constante radioactive λ et de N_0 , population des noyaux de ^{14}C à un instant choisi comme instant initial $t = 0$. En déduire l'expression de l'activité $A(t)$ du ^{14}C en fonction de l'activité initiale, notée A_0 .
- 3) Définir le terme « période » dans ce contexte et établir son expression en fonction de la constante radioactive λ .

Découverte en 1994, la grotte Chauvet recèle de nombreux charbons de bois issus de torches, de feux d'éclairage et de foyers destinés à la fabrication des pigments picturaux des fresques qui ornent ses nombreuses salles. Un échantillon de $10 \mu\text{g}$ de pigment pictural, prélevé dans la grotte Chauvet et assimilé à du carbone, présente une activité de $0,25 \cdot 10^{-5}$ désintégrations par minute.

Actuellement, 1 g de carbone en équilibre avec l'atmosphère a une activité de 13,6 désintégrations par minute.

La période radioactive du ^{14}C est de 5730 ans.

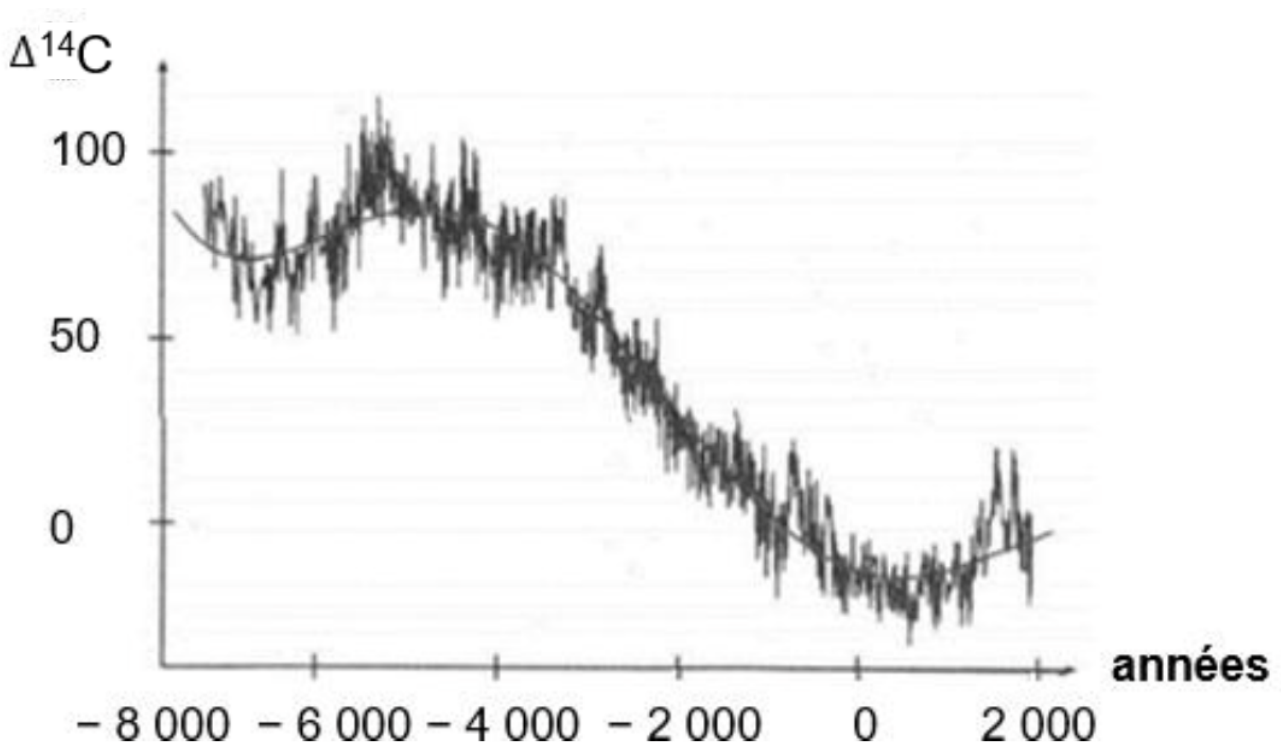
- 4) Déterminer l'âge approximatif des peintures de la grotte Chauvet.

L'écart relatif $\Delta^{14}\text{C}$, exprimé en ‰, du rapport isotopique entre la population du ^{14}C et celle du ^{12}C est défini par :

$$\Delta^{14}\text{C} = 1000 \left(\frac{r(t)}{r(\text{actuel})} - 1 \right)$$

... $r = \frac{N_{^{14}\text{C}}}{N_{^{12}\text{C}}}$ étant de rapport isotopique à l'instant t ou actuel.

L'évolution de $\Delta^{14}\text{C}$, de -8000 ans (avant JC) jusqu'à nos jours est représentée sur la figure ci-dessous :

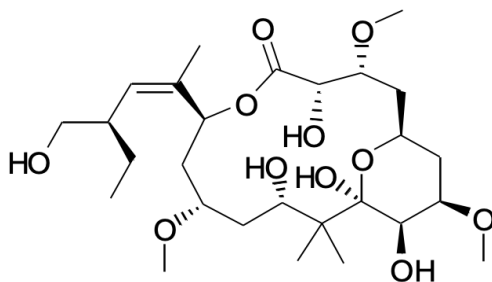


Michel Fontugne, « Les derniers progrès du calibrage des âges radiocarbone », *Quaternaire*, **15**, 2004, p. 245.

- 5) Quelle pourrait-être la cause des variations de la valeur de $\Delta^{14}\text{C}$ révélée par cette figure ? Quelle conséquence ces variations peuvent-elles avoir quant à l'évaluation de l'âge des peintures de la grotte Chauvet réalisée à la question précédente ?

II) Étape de la synthèse du péloruside A

Un des axes de recherche du Cancéropôle Grand Ouest porte sur la « valorisation des produits de la mer » afin de les tester contre des cellules cancéreuses. L'un des objectifs du Cancéropôle est la synthèse de molécules telles que le péloruside A, isolé d'éponges *Mycales*.

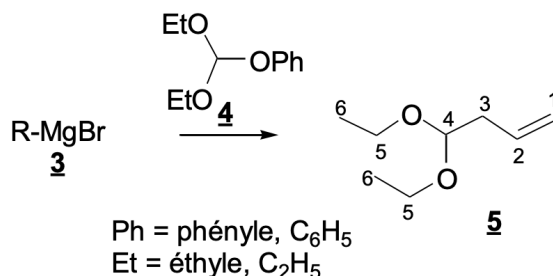


- 1) Recopier cette molécule et identifier toutes les fonctions chimiques oxygénées qu'elle comporte.
- 2) Donner la formule brute de la molécule. Vérifier que le nombre d'atomes d'hydrogène est cohérent avec le nombre d'atomes de carbone, compte tenu du nombre d'insaturations que l'on déduit de l'observation de la structure.
- 3) Déterminer le nombre de stéréo-isomères de configuration du péloruside A.
- 4) Attribuer le descripteur stéréochimique approprié à la liaison double du péloruside A.

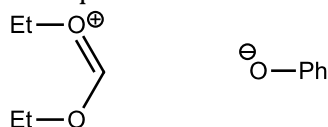
La synthèse du péloruside A et de molécules analogues débute par une synthèse magnésienne : Une solution de bromure d'allyle **1** ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$) dans l'éther anhydre **2** est additionnée goutte à goutte sur des copeaux de magnésium. On obtient une solution de bromure d'allylmagnésium **3**, composé noté R-MgBr.

- 5) Représenter la formule topologique du bromure d'allylmagnésium **3**, ainsi que du solvant appelé « éther » **2**. Pourquoi un tel solvant est-il indispensable pour réussir une synthèse magnésienne ?
- 6) L'éther **2** doit être parfaitement anhydre lors de cette synthèse. Pour quelle raison ? Écrire le mécanisme de la réaction qui se produirait entre une molécule **3** et une molécule d'eau et nommer le produit organique qui se formerait.
- 7) Dessiner le montage adapté à la synthèse du composé **3**. Pourquoi est-il conseillé de chauffer la verrerie à l'étuve avant de réaliser cette expérience ?

On ajoute progressivement à la solution précédente l'orthoformiate **4** ci-dessous. Après hydrolyse par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl , le composé **5** est isolé avec un rendement de plus de 80% :



- 8) La première étape du mécanisme de la réaction est une dissociation monomoléculaire de **4** en deux intermédiaires réactionnels ioniques :



Justifier la relative stabilité de ces intermédiaires réactionnels.

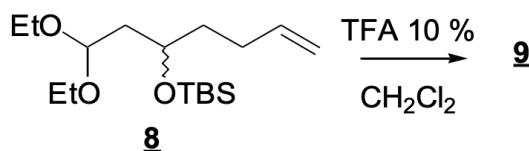
- 9) Écrire le mécanisme de la réaction à partir de **4** et conduisant à **5**.
- 10) Quels sont les solutés présents dans une « solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium NH_4Cl » ? Pourquoi traite-t-on le mélange réactionnel contenant **5** par une telle solution ?

Le spectre RMN ^1H du composé **5**, enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , présente les signaux suivants de déplacement chimique δ (en ppm) :

- $\delta = 1,20$ (triplet, 6H) ;
- $\delta = 2,40$ (doublet de doublets, $J = 7,0 \text{ Hz}$, $J = 5,8 \text{ Hz}$, 2H) ;
- $\delta = 3,45 - 3,70$ (quadruplet, 4H) ;
- $\delta = 4,52$ (triplet, $J = 5,8 \text{ Hz}$, 1H) ;
- $\delta = 5,09$ (multiplet, 2H) ;
- $\delta = 5,80$ (multiplet, 1H).

- 11) Que signifie l'unité « ppm » pour le déplacement chimique ? Rappeler la définition du déplacement chimique δ d'un signal.
- 12) Attribuer les différents signaux aux différents protons de la molécule **5**, en respectant la numérotation imposée pour les atomes de carbone porteurs de protons. Justifier toutes les informations fournies sur chacun des signaux.
- 13) Le signal à 5,09 ppm est présenté comme un multiplet d'intégration 2H. En réalité, il s'agit de deux signaux rapprochés qui se chevauchent. Indiquer quels signaux seraient théoriquement attendus avec un appareil RMN de très haute résolution.

Dans la suite de la synthèse, le composé **5** subit plusieurs transformations, qui conduisent à la synthèse du composé **8** ci-dessous (le groupe TBS désigne un groupe protecteur silylé). À une solution de **8** dans le dichlorométhane, est ajoutée, sous agitation vigoureuse, une solution aqueuse d'acide trifluoroéthanoïque ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou TFA) à 10%. Au bout de 6h de réaction, le composé **9** est isolé.



Le spectre RMN ^1H du composé **9**, enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl_3 , présente, entre autres, un signal triplet à 9,71 ppm, intégrant pour 1 H. Son spectre IR présente une bande intense vers 1725 cm^{-1} .

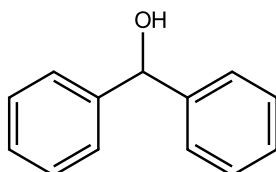
- 14) Représenter la formule topologique de **9** en interprétant les données spectrales.
- 15) Proposer un mécanisme pour la formation de **9** à partir de **8**.

III) Élaboration d'une synthèse organique

Votre objectif : synthétiser $m = 10 \text{ g}$ de diphénylméthanol avec la meilleure pureté possible.

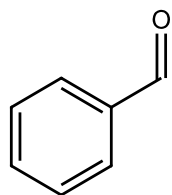
Données :

Le diphénylméthanol possède la structure suivante :

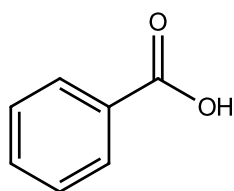


Sa température de fusion est de $T_{fus} = 69^{\circ}\text{C}$; il est quasiment insoluble dans l'eau à froid, mais beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Sa masse molaire est de : $M = 184,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

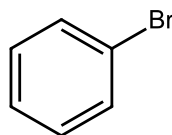
On dispose au laboratoire des dérivés du benzène suivants (*tous ne sont pas nécessairement utiles à cette synthèse*) :



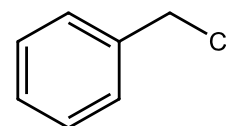
Benzaldéhyde



Acide benzoïque



Bromobenzène



Chlorure de benzyle

On dispose également de tous les réactifs minéraux et tous les solvants usuels du laboratoire.

- 1) Par une analyse rétrosynthétique, déterminer les réactifs à mettre en jeu pour réaliser la synthèse du diphénylméthanol.
- 2) Écrire les équations symbolisant les réactions des différentes étapes de la synthèse.
- 3) En estimant un rendement de 60% pour l'ensemble de la synthèse, purification comprise, déterminer les quantités de matière de tous les réactifs à introduire.
- 4) Rédiger un protocole complet pour la synthèse, jusqu'à obtention du produit brut.
N.B. Aucun schéma de montage n'est demandé. On précisera les précautions opératoires à respecter, sans qu'il soit demandé de les justifier.
- 5) À l'issue de la synthèse, avec quel appareil peut-on vérifier la pureté du produit obtenu ? En donner brièvement le mode d'emploi, permettant d'obtenir une mesure précise.
- 6) Dans le cas où la pureté n'est pas satisfaisante, il faut réaliser une recristallisation dans l'eau. Donner le protocole de cette technique, jusqu'à l'obtention du solide pur.