

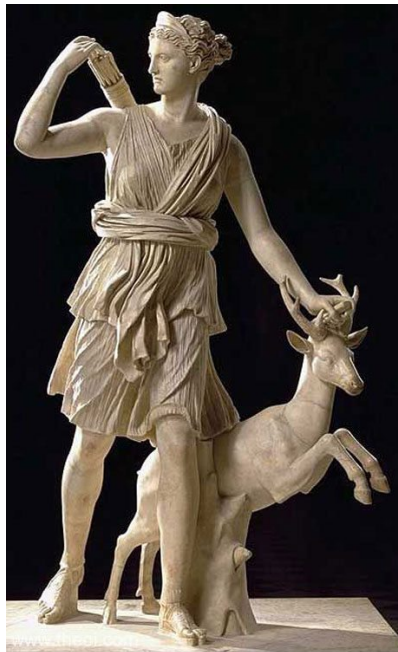


PCSI Lycée J.Dautet
2019-2020

Devoir
Surveillé n°
Jeudi 30 janvier 2020

4

Mécanismes réactionnels et chimie organique



Artémis (Ἄρτεμις / *Artemis*) est, dans la mythologie grecque, la déesse de la nature sauvage, la déesse des accouchements et une des déesses associées à la Lune.

Utilisée pour lutter contre le paludisme, l'artémisinine est une molécule qui doit l'origine de son nom à cette déesse. Cette molécule est extraite de l'armoise, plante dont le nom provient d'Artémis.

La durée du devoir est : **1h50** - L'utilisation de la calculatrice est autorisée ;

Remettez une copie **proprement rédigée**, dans laquelle les résultats seront mis en évidence, les numéros des questions seront bien **reportés**. Enfin, faites attention à l'orthographe, **n'oubliez pas non plus de donner un résultat avec l'unité**.

Et n'oubliez pas de remettre le document annexe avec votre devoir



Ce devoir arrive au moment de la transition Période1/Période2. Profitons-en pour évaluer votre indice de performance : faites le mieux possible bien ce que vous faites, il ne s'agit pas de tout faire, vous n'y arriverez probablement pas ... bon travail !

Partie Cinétique

Exercice 1 : oxydations de composés du soufre

Le soufre placé sous l'oxygène dans la classification périodique, est à l'état natif un solide jaune. Il se trouve souvent à l'état naturel sous forme de sulfures et de sulfates. Il est utilisé dans de nombreux processus industriels tels que la production d'acide sulfurique, de poudre à canon, la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication d'engrais, de fongicides, d'allumettes...

PREMIÈRE PARTIE : LE DIOXYDE DE SOUFRE, UN GAZ POLLUANT

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.

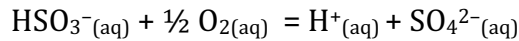
On étudie, à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous une pression totale fixée $P = 1,0 \text{ bar}$, la réaction de solubilisation dans l'eau du $\text{SO}_{2(\text{g})}$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $\text{SO}_{2(\text{aq})}$.

L'équation de la réaction de dissolution est : $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$.

- 1) Le numéro atomique de O est $Z = 8$. Représenter un schéma de Lewis de la molécule SO_2 .
- 2) Quelle est la géométrie de SO_2 d'après la méthode VSEPR ? On précisera la valeur de l'angle de liaison à l'aide d'une inégalité.
- 3) Quel est nombre d'oxydation de l'élément soufre dans la molécule SO_2 ?

La forme hydratée du dioxyde de soufre $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ est souvent notée H_2SO_3 . À $\text{pH} = 5,0$ (pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} . Cette réaction entraîne l'abaissement du pH des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

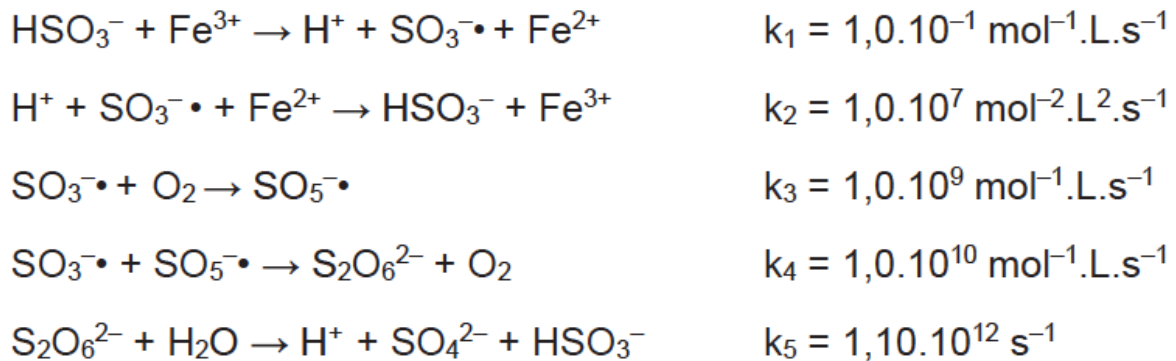
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} par le dioxygène dissous en présence d'ions Fe^{3+} selon l'équation :



(l'indice « aq » est omis dans la suite pour alléger les écritures).

Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à 25 °C et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris O_2 .



Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5 .

- 4) Pour la dernière étape, on signale que « *la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante k_5* ». Expliquer ce que cela signifie et à quelle situation expérimentale cela correspond.
- 5) Quel est le rôle des ions Fe^{3+} ? Justifier votre réponse.
- 6) Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical $\text{SO}_5^{\cdot-}$.

Cette approximation est aussi applicable à l'ion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et au radical $\text{SO}_3^{\cdot-}$.

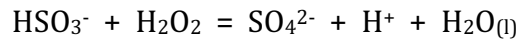
- 7) En appliquant l'AEQS aux intermédiaires réactionnels précédents, exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate SO_4^{2-}) en fonction des concentrations $[\text{O}_2]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$ et des constantes de vitesse :

$$v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt}$$

- 8) La réaction admet un ordre courant ?
- 9) En négligeant la concentration en ion ferreux $[\text{Fe}^{2+}]$ devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse v est indépendante de la concentration en dioxygène dissous. Qu'en est-il de l'ordre courant de la réaction ?

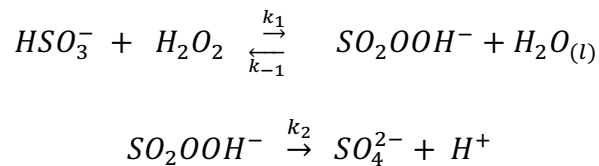
DEUXIÈME PARTIE : L'EAU OXYGÉNÉE OXYDE LES IONS HYDROGÉNO-SULFITE

L'équation de la réaction d'oxydation de l'anion hydrogénosulfite HSO_3^- par l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est :



Lorsque la solution aqueuse est maintenue à $\text{pH} = 5,0$ et à 298 K , on observe expérimentalement que la réaction admet un ordre partiel égal à un par rapport à l'ion hydrogénosulfite et un ordre partiel égal à un par rapport à l'eau oxygénée. La constante de vitesse apparente vaut dans ces conditions $k_{\text{app}} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le mécanisme suivant est proposé dans la littérature :



{qui peut être écrit ainsi si vous voulez



10) L'espèce SO_2OOH^- étant très réactive, déterminer l'expression de la vitesse de la réaction définie par :

$$v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt}$$

11) En déduire une expression de k_{app} en fonction des données. Le mécanisme est-il conforme aux résultats expérimentaux ?

Partie Chimie organique

Exercice 2 : autour de l'artémisinine

On trouve dans un article de J. Turconi et P. Mackiewicz (*Actualité Chimique*, **2018**, 425, 39-47) une revue des développements récents de synthèses de l'artémisinine **1**. Cette molécule, identifiée comme antipaludique, a donné lieu à l'attribution du prix Nobel de Physiologie ou de Médecine 2015.

Ce sujet traite de quelques aspects relatifs aux propriétés et à une voie de synthèse de cette molécule.

L'artémisinine a la structure suivante :

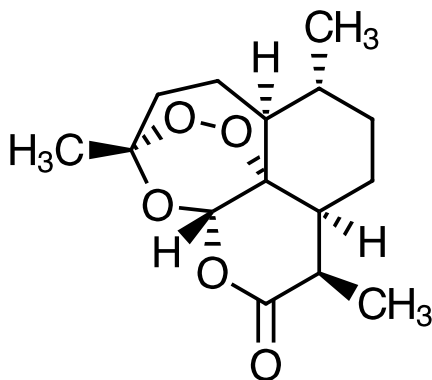


Figure 1 : molécule d'artémisinine 1

Partie I - Étude structurale

- 12) Indiquer le nombre d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'artémisinine, en les repérant avec un astérisque sur le document réponse. En déduire le nombre maximal de stéréoisomères de l'artémisinine (*pour information, ce nombre est très loin d'être atteint à cause des cycles présents, mais ce n'est pas du tout l'objet de la question*).
- 13) En utilisant la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog, préciser les descripteurs stéréochimiques *R* ou *S* des atomes de carbone numérotés 6 et 8 de l'artémisinine **1**. *La réponse sera clairement justifiée en représentant un bel arbre de développement dans le document annexe. Vous repérez les atomes en utilisant la numérotation imposée à partir du document réponse.*

Partie II - Hémisynthèse de l'artémisinine

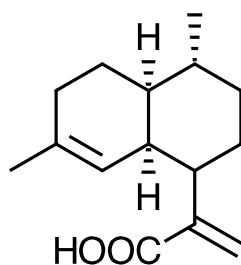


Figure 2 : molécule d'acide artémisinique

- 14) Identifier les 5 insaturations de l'acide artémisinique (sur le dessin de la molécule dans le document réponse par exemple).
- 15) Préciser la configuration *Z/E* de la double liaison intracyclique.

Exercice 3 : la catalyse asymétrique

Catalyse asymétrique

Si l'industrie pharmaceutique est régulièrement citée pour illustrer la nécessité de développer des synthèses énantiosélectives (en 2016, les ventes de médicaments énantio-purs devaient atteindre 150 milliards de dollars dans le monde, avec une croissance annuelle de 13%), les industries des polymères, des cosmétiques et de l'agrochimie sont également concernées.

Le monde vivant a toujours été une source d'inspiration pour les chimistes. Les enzymes, de part leurs remarquables efficacité et énantiosélectivité, sont des archétypes pour la catalyse asymétrique. Si les chimistes utilisent souvent des catalyseurs à base de métaux ou de complexes métalliques environ la moitié des enzymes connues ne contiennent pas d'élément métallique dans leur site actif.

I Catalyse asymétrique par des acides α -aminés ou organocatalyse asymétrique

Les acides α -aminés chiraux peuvent être utilisés comme inducteurs asymétriques pour accélérer des transformations chimiques : ce procédé est qualifié « d'organocatalyse asymétrique ». Les avantages de ce procédé sont nombreux : les conditions réactionnelles ne sont généralement pas sensibles à l'humidité et à l'oxygène, les acides aminés sont facilement accessibles, de faible coût et non toxiques. L'ensemble de ces avantages peut conférer à ce type de réaction un bénéfice immense par rapport à la catalyse avec les complexes de métaux de transition pour la synthèse de composés d'intérêt médical.

A propos de la (S)-proline

La (S)-proline, représentée ci-dessous, est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. Elle est caractérisée par un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25} = -86 \text{ } ^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

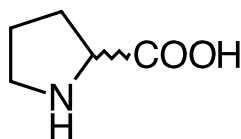


Figure 3 : représentation de la proline

- 16) Indiquer la position du groupe COOH (en avant / en arrière) dans la représentation de Cram de façon à ce que la proline représentée soit bien la (S)-proline.
- 17) Indiquer la signification des signe, symboles, lettres et unités du pouvoir rotatoire spécifique.
- 18) Avec quel appareil mesure-t-on un pouvoir rotatoire ?

II Catalyse asymétrique acido-basique

La (-)-menthone s'isomérisise en (+)-isomenthone, sous l'effet d'une catalyse acide. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées pour catalyser l'isomérisation : l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions appelée « Amberlyst 15 dry » est une des méthodes étudiées.

L'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone peut être modélisée par la réaction représentée ci-dessous :

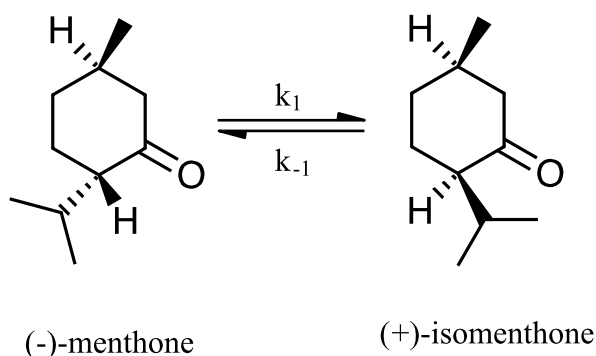


Figure 4 : équilibre d'isomérisation

Suivi cinétique de l'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone

On se propose d'étudier la réaction d'isomérisation de la (-)-menthone en (+)-isomenthone.

Les deux molécules étant toutes deux chirales, un suivi cinétique de la transformation est réalisé par polarimétrie. Dans une enceinte maintenue à 65 °C, sont introduits :

- 15 mL de (-)-menthone (*réactif*) ;
- 15 mL d'éthanol (*solvant*) ;
- 100 mg d'Amberlyst solide, qui est une résine à la surface de laquelle a lieu la réaction (*catalyseur*).

Le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré à intervalles de temps réguliers par prélèvement et introduction d'un échantillon de solution dans une cuve de polarimétrie de longueur intérieure égale à $\ell = 10$ cm. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 : valeurs expérimentales du pouvoir rotatoire α en fonction du temps

Temps (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	1440	1600
α (°)	-10,3	-8,1	-6,0	-4,4	-2,9	-0,8	1,5	2,6	4,4	4,4

- 19) Nommer la relation d'isomérisation entre la (-)-menthone et la (+)-isomenthone : sont-elles énantiomères ou bien diastéréoisomères ? Commenter les valeurs de leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

On rappelle la **loi de Biot** :

$[\alpha]_{\lambda}^T$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance et il s'exprime en $^{\circ}.\text{mL}.\text{g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$.

Le pouvoir rotatoire est une grandeur additive : s'il y a en solution i substances optiquement actives alors :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c_i$$

- 20) A partir de la valeur de α à $t=0$, calculer la concentration initiale de la solution de (-)-menthone exprimée en $\text{g}.\text{mL}^{-1}$: c'est une concentration massique.

L'état final est un état d'équilibre chimique où coexistent dans la solution la (-)-menthone et la (+)-isomenthone.

- 21) Estimer le pourcentage de chaque isomère présent à l'état final à partir des données expérimentales.

En effectuant un paramétrage en concentration, on note C_0 la concentration molaire initiale de la (-)-menthone et $x(t)$ {noté simplement x } l'avancement volumique de la réaction.

- 22) Soit $x(t)$ donc l'avancement volumique de la réaction d'isomérisation à l'instant t . Établir l'équation différentielle à laquelle obéit $x(t)$.

23) Que devient cette équation différentielle lorsque l'état d'équilibre chimique (état final) entre les deux isomères est atteint ?

24) En utilisant tout ce qui précède, en déduire la valeur du rapport k_1/k_{-1} .

Données :

Numéros atomiques (pour les règles de Cahn, Ingold et Prelog) : H : 1 C : 6 N : 7 O : 8

Pouvoirs rotatoires spécifiques :

	$[\alpha]_D^{25}$ ($^{\circ}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
(-)-menthone	- 29,6
(+)-isomenthone	+ 91,7

Document annexe

NOM & Prénom :

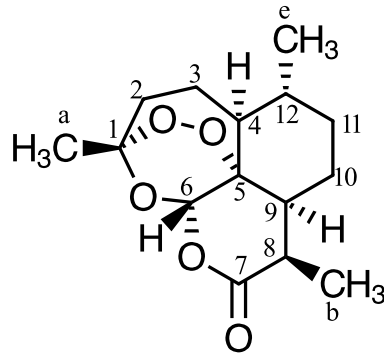


Figure 5 : molécule d'acide artémisinique

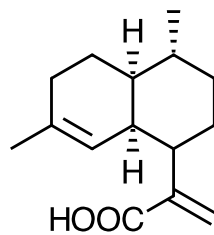
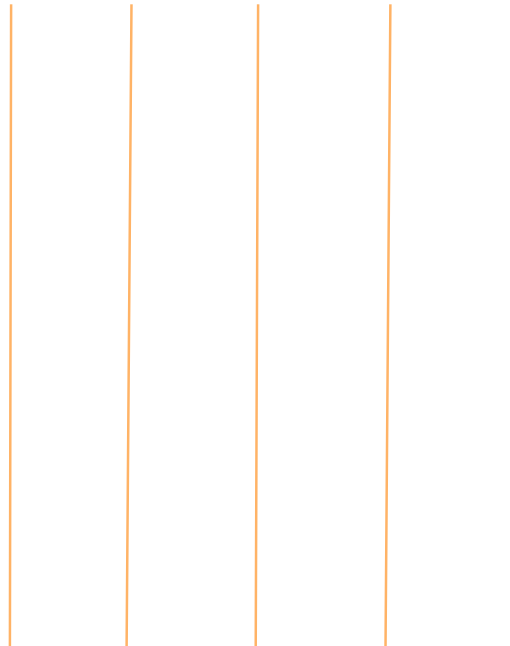


Figure 2 : molécule d'acide artémisinique