



PCSI option PC  
Lycée J.Dautet

2019-2020

# Devoir Maison Surveillé n°

*Vendredi 15  
mai 2020*

# 7

Bonjour Pénélope, Pierre, Romane,

## CONSEILS PARTICULIERS POUR CE DEUXIÈME DEVOIR SURVEILLÉ À LA MAISON

1) Comme je vous le disais mercredi, réservez un créneau de 2 heures, à partir d'aujourd'hui, vendredi, 14h, et avant dimanche 18 h, où vous serez seul si possible dans une pièce ; prévenez votre entourage qu'il ne vous dérange pas pendant ce temps. Mettez-vous en condition de DS, avec vos feuilles de copie, vos feuilles de brouillon et votre trousse, éventuellement votre calculatrice.

2) Si vous le pouvez bien entendu, imprimez ce sujet. À défaut, affichez-le sur l'écran de votre ordinateur. Puis composez pendant 2 heures montre en main, bien sur. Rédiger ce travail de 2h en couleur bleue ou noire. Et vous pourrez poursuivre votre devoir dans une autre couleur à l'issue des deux heures si vous le souhaitez.

3) À l'issue des deux heures, il vous faudra produire **un fichier pdf unique** contenant toutes les pages de votre devoir.

- Pour cela, utilisez de préférence un scanner, ou une application pour Smartphone comme *ScannerPro*. Scannez toutes les pages dans l'ordre, en choisissant « rassembler en un pdf unique ». La plupart des pilotes de scanner permettent de faire cela.

- Si vous ne pouvez pas scanner, prenez en photo chaque page (attention à ne pas bouger pour que la photo soit nette) et rassemblez les photos en un pdf unique.

4) Nommez le fichier « DS7\_VotrePrénom.pdf ». Envoyez-moi ce fichier, de préférence par mail à l'adresse [dominique.lecorgne@wanadoo.fr](mailto:dominique.lecorgne@wanadoo.fr). Si la pièce jointe est trop grosse pour un envoi par mail, utilisez WeTransfer par exemple. Dans ce cas, envoyez-moi en même temps un mail, pour me signifier que vous venez de déposer votre copie.

Je corrigerai ensuite votre copie en annotant directement le fichier pdf, je pense, et je vous la renverrai par mail ou via ma Dropbox.

La note ne pourra pas compter dans la moyenne... mais il est très important **pour vous** que vous fassiez ce devoir seul, sans aide, sans document, en temps limité de 2 heures. C'est seulement dans ces conditions que la note que vous aurez vous permettra de faire le point correctement sur vos acquis.

Je vous souhaite un Bon Devoir, puis un très bon week-end ; prenez soin de vous.

# Problème : synthèse organique

## L'haplophytine : une molécule insecticide naturelle

L'haplophytine, notée **1** (figure 2), est une molécule isolée pour la première fois en 1951 par les américains E.F. Rogers, H.R. Snyder et R.F. Fischer à partir des feuilles séchées de la plante mexicaine *Haplophyton cimidum*, d'où elle tire son nom (J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1987-1989). Elle constitue le principal composant bioactif de cette plante dont les propriétés insecticides étaient déjà utilisées depuis des siècles en Amérique centrale, par les Aztèques puis leurs successeurs.

À cause de cette structure très élaborée, cette molécule a longtemps résisté aux chimistes organiciens et, par conséquent, en était devenue une cible synthétique convoitée. La première synthèse totale de l'haplophytine n'a finalement été proposée qu'en 2009 par les japonais H. Ueda, H. Satoh, K. Matsumoto, K. Sugimoto, T. Fukuyama et H. Tokuyama (Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 7600 -7603).

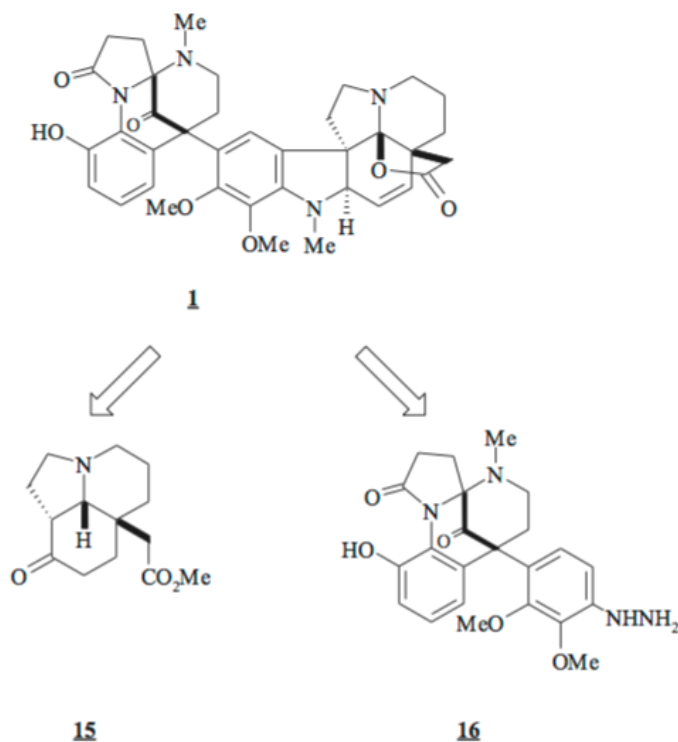


Figure 2 - Haplophytine **1** et ses précurseurs de synthèse **15** et **16** dans la synthèse d'Ueda et collaborateurs

Cette partie traite des grandes étapes de la synthèse du précurseur **15** selon Ueda et collaborateurs.

Les molécules seront représentées à l'aide de formules topologiques du même type que celle de la figure 2. Elles pourront ne comporter que les informations nécessaires à la description des phénomènes étudiés.

Les mécanismes demandés pourront être décrits à partir de formules simplifiées clairement définies des espèces.

Par « *type de réaction* », on entend la grande catégorie de réactions : addition, élimination, substitution, protection, oxydation, réduction,...

## Synthèse totale de l'haplophytine

### Symboles utilisés pour divers groupes

Me (méthyle) :  $-\text{CH}_3$

Et (éthyle) :  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Ph (phényle) :  $-\text{C}_6\text{H}_5$

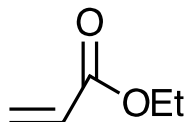
Ms (mésyle ou méthanesulfonyle) :  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$

Gp, Gp' : groupes protecteurs

Mes (mésityle ou 2,4,6-triméthylphényle) :  $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$

Les questions se rapportent à la synthèse qui vous est présentée dans le Document 1 joint en ANNEXE 1 : Synthèse d'un des fragments de l'haplophytine.

- 1) Le thioacrylate d'éthyle peut être considéré comme un analogue soufré de l'ester  $\alpha,\beta$ -insaturé ci-dessous :



Expliquer cette affirmation en vous aidant de vos connaissances de la classification périodique des éléments.

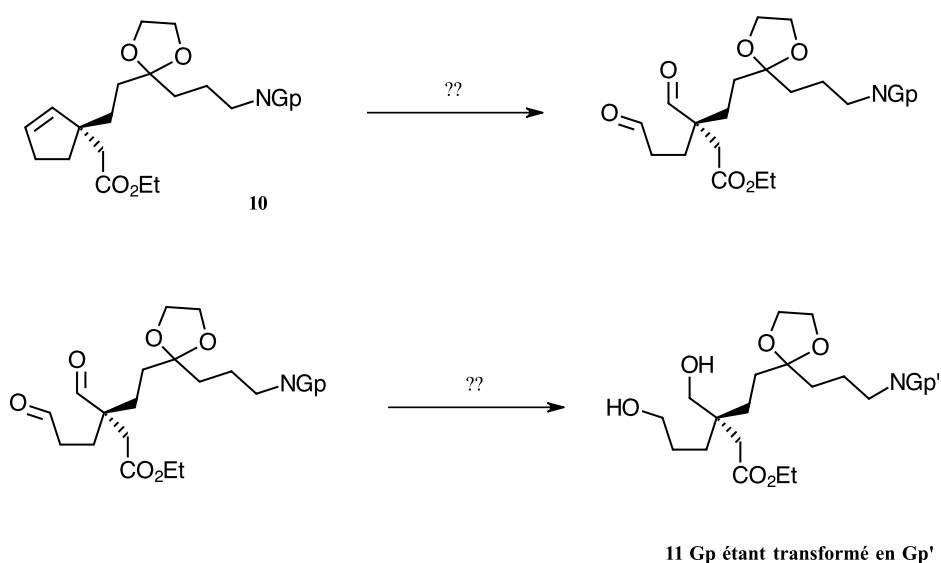
- 2) Indiquer la configuration *Z* ou *E* de la double liaison C=N présente dans **3**.
- 3) Donner le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone asymétrique du composé **5**.  
*Un détail complet de l'arbre de développement n'est pas demandé, mais le classement des différents substituants sera indiqué.*
- 4) Quel est le type de réaction subie par **5**, et conduisant à **6** ?
- 5) Proposer un réactif permettant cette transformation et proposer un mécanisme réactionnel.
- 6) Pourquoi l'atome de carbone portant le groupe OH dans **6** peut-il avoir la configuration *R* ou *S* ? Quelle relation de stéréoisomérisme lie les deux isomères du composé **6** obtenus à partir du composé **5** ? Justifier.

Le groupe hydroxyle OH de **6** est converti en groupe OMs dans **7**, avant que **7** ne soit traité par un composé organozincique, de formule  $\text{IZn}(\text{CH}_2)_3\text{NGp}$ . « I » est un atome d'iode, et l'écriture « Gp » désigne simplement un groupement protecteur.

$\text{IZn}(\text{CH}_2)_3\text{NGp}$ , utilisé dans la formation du composé **8**, est un composé organométallique de réactivité analogue à celle d'un organomagnésien mixte iodé R-MgI, l'atome de zinc remplaçant l'atome de magnésium.

- 7) Identifier l'électrophile et le nucléophile dans la réaction de couplage entre l'organozincique et le composé **7**, en précisant bien les sites impliqués sur chaque réactif.
- 8) Sans la présence du groupe protecteur Gp, on aurait eu une amine primaire à l'extrémité non organométallique de l'organozincique. Pourquoi n'est-il pas raisonnable d'envisager un tel intermédiaire, de formule  $\text{IZn}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , dans le cadre de cette étape ?
- 9) Ce couplage entre l'organozincique et le composé **7** est qualifié de chimiosélectif parce que **7** pouvait réagir sur un autre site assez semblable dans la molécule **7**. Indiquer où se situe cet autre site.
- 10) Proposer un réactif et des conditions expérimentales pour le passage du composé **8** au composé **9**. Quel nom donne-t-on à cette transformation et quel est le but recherché ?
- 11) Schématiser et nommer le montage couramment utilisé pour effectuer cette transformation. Préciser l'intérêt de ce montage.
- 12) Les étapes du mécanisme de cette transformation sur des molécules génériques, sont détaillées dans le document 2 - ANNEXE 2 : étapes du mécanisme de la réaction  $8 \rightarrow 9$ . Mais elles sont toutes désordonnées ! Indiquer le classement de chaque étape dans le déroulement du mécanisme en ajoutant les doublets libres manquants et les flèches de transfert réactionnel dans chacune de ces étapes.
- 13) Nommer le type de réaction à laquelle appartient la transformation du composé **9** en composé **10**. La question de la régiosélectivité se pose dans la plupart des réactions semblables. Nommer (sans l'énoncé) la règle qui gouverne cette régiosélectivité. Pourquoi n'a-t-on pas besoin de s'en préoccuper ici ?

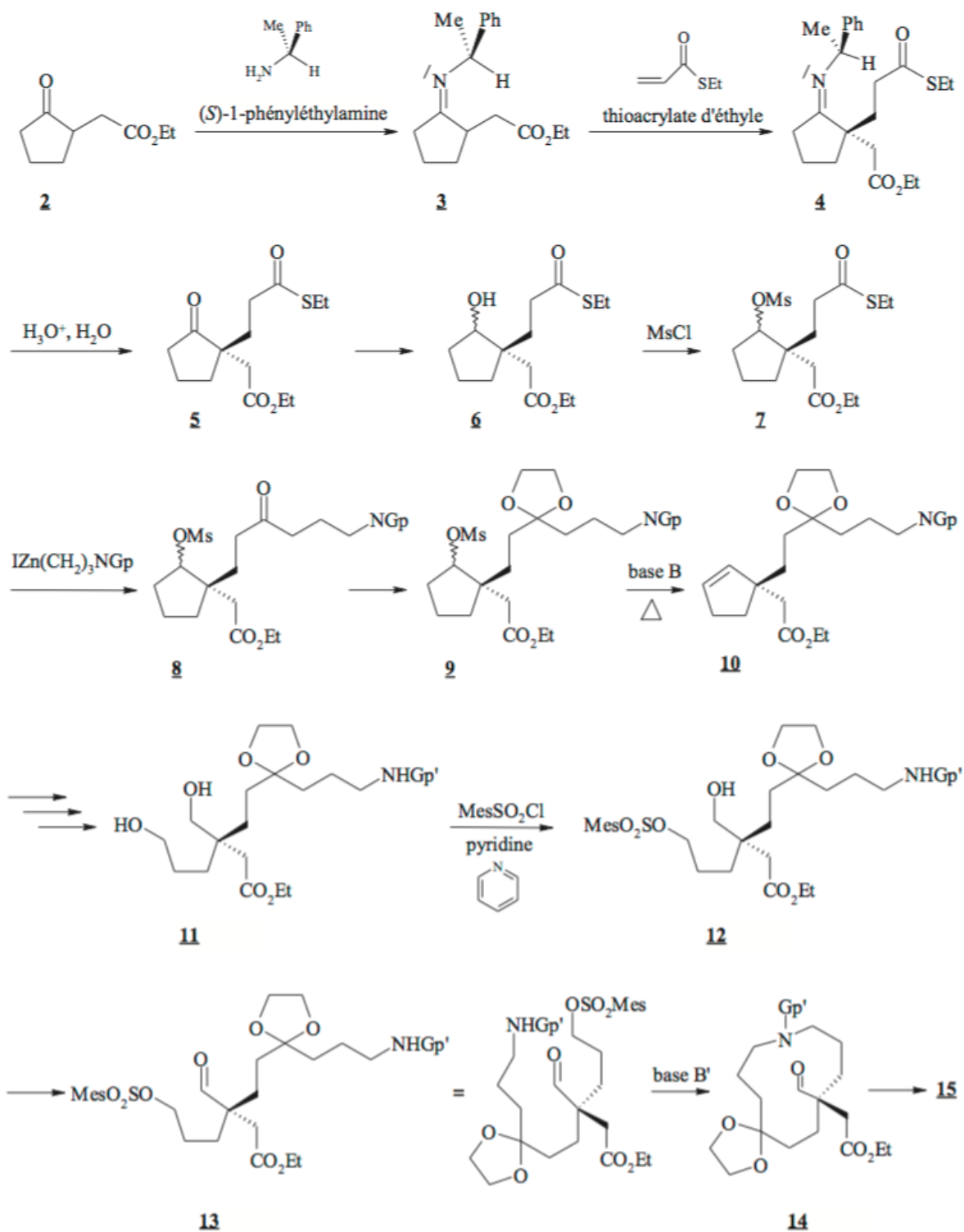
Le passage de **10** à **11** n'est pas décrit, mais il peut se concevoir ainsi :



- 14) Intéressons-nous à la première réaction. Nommer les conditions expérimentales permettant la première réaction. Quel est le nom de cette réaction.
- 15) Dans les séquences qui permettent de passer du composé **5** au composé **10**, donner les deux intérêts de la transformation du groupe hydroxyle  $-OH$  de **6** en groupe méthanesulfonate  $-OMs$  dans **7**.
- 16) Dans la transformation de **11** en **12**, comment peut-on interpréter simplement la régiosélectivité de cette transformation ?
- 17) Nommer le type de transformation correspondant au passage du composé **12** au composé **13**.
- 18) Donner l'intérêt de l'utilisation du chlorochromate de pyridinium PCC de formule  $C_5H_5NH^+ Cl^- CrO_3$  lors du passage du composé **12** au composé **13**. Sans l'utilisation du PCC, mais avec par exemple une solution acide de  $K_2Cr_2O_7$ , un autre composé organique aurait été obtenu, différent de **13**. Quel serait-il ? Proposer une méthode de vérification de l'obtention du composé **13** à l'issue de cette étape.
- 19) Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans  $CrO_3$  ? dans  $Cr_2O_7^{2-}$  ?
- 20) A quel type de réaction appartient la réaction permettant la transformation de **14** en **15** ? Décrivez le mécanisme réactionnel. Voyez-vous l'intérêt d'avoir transformé le groupe  $OH$  en  $OSO_2Mes$  lors de la réaction de **11** en **12** ?

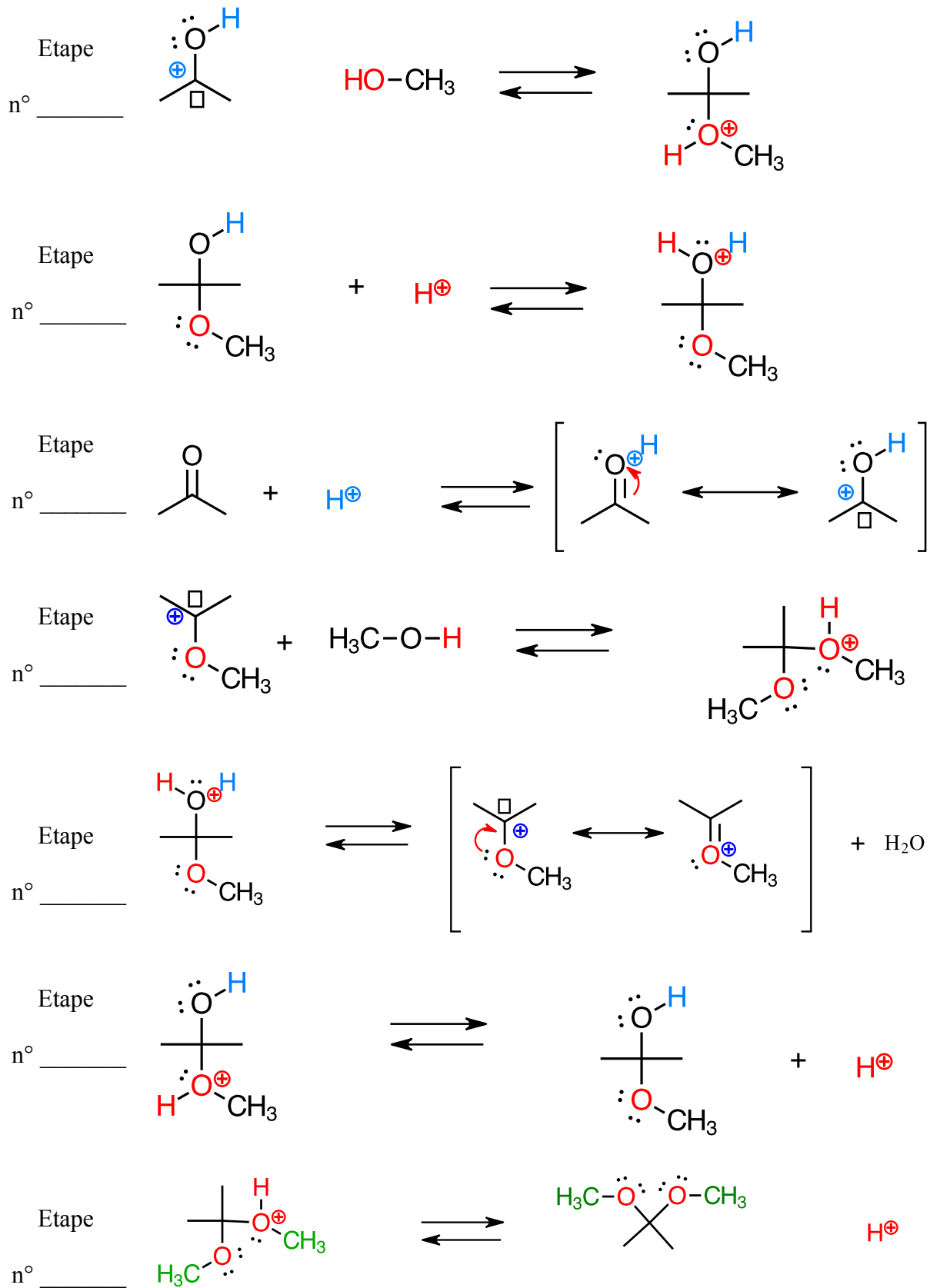
**Document 1 - ANNEXE 1 : Synthèse d'un des fragments de l'haplophytine**

Dans la figure ci-après,  $\sim$  signifie ici que les deux isomères sont présents dans le produit formé.



**Figure 3 - Synthèse du précurseur 15**

Document 2 - ANNEXE 2 : étapes du mécanisme de la réaction 8 → 9



# *Exercice : équilibres acido-basiques*

---

## **Etude de l'épuration d'un biogaz de décharge**

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane  $\text{CH}_4$  et de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , avec des quantités variables d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et de sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nous étudierons les traitements et utilisations possibles d'un biogaz issu de la digestion de déchets organiques.

### **L'épuration du biogaz**

Hormis quelques applications pour lesquelles le biogaz peut être utilisé directement, il est généralement purifié. L'épuration consiste à éliminer les éléments trace ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) mais également le dioxyde de carbone afin d'enrichir le biogaz en méthane.

L'épuration se fait généralement à des pressions de quelques dizaines de bars, nous prendrons ici une pression  $P = 10$  bar.

La composition molaire du biogaz considéré est :

$$\text{CH}_4 : 60 \%, \text{CO}_2 : 39 \%, \text{H}_2\text{S} : 0,10 \% \text{ et } \text{H}_2\text{O} : 0,90 \%$$

### **1. Intérêt de l'élimination de l'eau**

L'eau liquide peut dissoudre le dioxyde de carbone. Elle est en général éliminée par condensation ou par passage dans un dessiccateur.

La dissolution du dioxyde de carbone est telle que la concentration en  $\text{CO}_{2(d)}$  dissous est proportionnelle à la pression partielle en  $\text{CO}_{2(g)}$  suivant la loi :  $[\text{CO}_{2(d)}] = K_{\text{CO}_2} \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} c^\circ$  (on rappelle que  $c^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ ).

Au cours du trajet du biogaz et compte tenu de variations de température éventuelles, l'eau peut se condenser en gouttelettes.

On donne la valeur numérique de la constante à 300 K :  $K_{\text{CO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ . Pour l'étude qui suit, la pression et la température sont constantes et valent :  $P = 10 \text{ bar}$  et  $T = 300 \text{ K}$ .

- 21) Exprimer puis calculer la concentration en  $\text{CO}_{2(d)}$  des gouttelettes d'eau en contact avec le dioxyde de carbone. Afin de simplifier les calculs numériques, vous pourrez arrondir le pourcentage à 40 %.
- 22) Rechercher la réaction prépondérante, calculer la valeur de sa constante d'équilibre en fonctions des données rassemblées à la fin de cet exercice. En déduire le  $pH$  de cette solution. On négligera les propriétés acido-basiques des constituants chimiques autres que le dioxyde de carbone.
- 23) Conclure sur la nécessité d'éliminer l'eau du biogaz.



## 2. Élimination du sulfure de dihydrogène

Afin d'éliminer également le sulfure de dihydrogène, on peut laver le gaz avec une solution contenant des amines. On utilise ici une solution de concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  en diéthanolamine (DEA) de formule  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ .

La dissolution du sulfure de dihydrogène est similaire à celle du dioxyde de carbone. La constante vaut  $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ .

À l'aide de la constante  $K_{\text{H}_2\text{S}}$ , il est possible de calculer la concentration en  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  lorsque la solution est en équilibre avec le biogaz ( $\text{H}_2\text{S}$  à 0,10 %, pression totale  $P = 10 \text{ bar}$ ). La pression partielle en  $\text{H}_2\text{S}$  est constante par apport continu de biogaz. **La concentration en  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  vaut :  $[\text{H}_2\text{S}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .**

24) Écrire l'équation de la réaction entre le sulfure de dihydrogène et la DEA. Exprimer sa constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des données. Calculer la constante  $K^\circ$ .

25) Dédurre de la question précédente en quoi cette réaction permet d'éliminer  $\text{H}_2\text{S}$  du biogaz.

### **Données relatives à cet exercice :**

Constantes d'acidité à 298 K : [*Toutes ces espèces sont en solution aqueuse*]

$\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^- : pK_{a1} = 6,4$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} : pK_{a2} = 10,3$ .

$\text{DEAH}^+/\text{DEA} : pK_a = 9,0$

$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}/\text{HS}^- : pK'_{a1} = 7,0$   $\text{HS}^-/\text{S}^{2-} : pK'_{a2} = 13,0$

**FIN DE L'ÉNONCÉ**