

Devoir surveillé n°2

Chimie

Problème n°1 : Un polymère biosourcé au service de l'athlétisme (d'après concours Agro 2024)

Le Rilsan® (ou polyamide 11) est l'un des tout premiers polymères biosourcés. Ce polymère présente de multiples applications dont la fabrication de selles de vélo ou de semelles de chaussures prisées par les athlètes. Le Rilsan est obtenu par polymérisation de l'acide 11-aminoundécanoïque qui est synthétisé selon le processus présenté Figure 1, à partir de l'huile de ricin, dont le composant majoritaire est la ricinoléine.

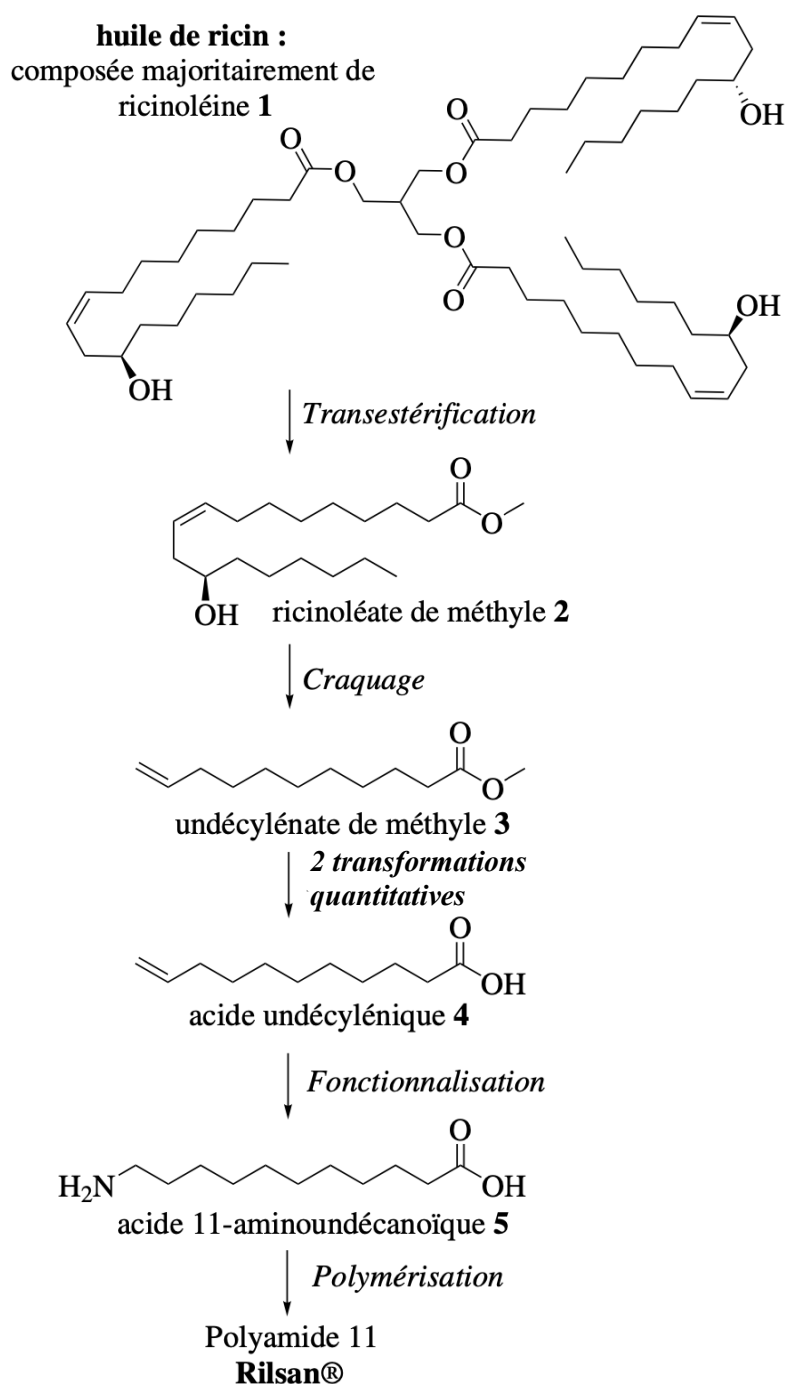


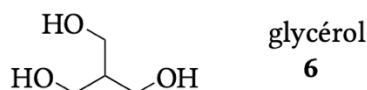
FIGURE 1 – Synthèse du Rilsan® à partir de l'huile de ricin.

A. Obtention du ricinoléate de méthyle 2

Le ricinoléate de méthyle peut être préparé à partir de la ricinoléine **1** en deux étapes.

1. Quel produit **1 bis** ($C_{18}H_{34}O_3$) obtient-on par saponification de la ricinoléine **1** suivie d'une acidification ? Donner les conditions réactionnelles permettant d'obtenir le ricinoléate de méthyle **2** à partir de **1bis** ainsi que le mécanisme de la réaction.

Il est possible d'obtenir le ricinoléate de méthyle **2** en une seule étape à partir d'huile de ricin par une réaction dite de transestérification. Le procédé est le suivant : dans une cuve de 20 m³, un mélange d'environ 8,5 tonnes d'huile de ricin, 300 L de méthanol et 44 kg d'hydroxyde de sodium est porté à 30-45 °C pendant 15 minutes. À l'issue de la réaction, le ricinoléate de méthyle **2** et le glycérol **6** sont obtenus.



2. Écrire l'équation bilan de la réaction modélisant la formation du ricinoléate de méthyle **2** et du glycérol **6** à partir de la ricinoléine **1** dans le méthanol.

Le ricinoléate de méthyle **2** ($M = 312 \text{ g.mol}^{-1}$) subit ensuite une étape de craquage à haute température (500°C) conduisant à l'undécylénate de méthyle **3** ($M = 198 \text{ g.mol}^{-1}$) et un sous-produit, l'heptanal **7** ($M = 114 \text{ g.mol}^{-1}$) (figure 2).

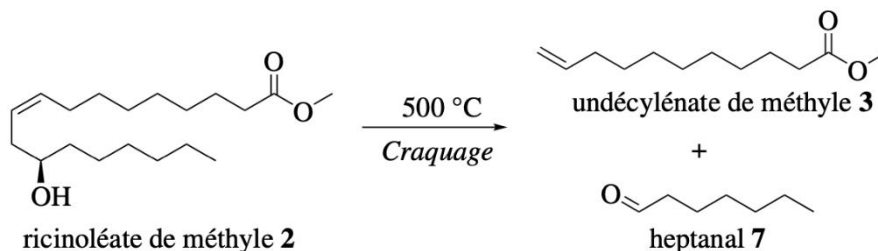


FIGURE 2 – Étape de craquage du ricinoléate de méthyle **2**.

3. Explicitez les inconvénients de la méthode d'obtention du produit **3** présentée sur la Figure 2 en termes d'économie d'atome, paramètre défini pour une synthèse par le rapport :

$$EA = \frac{\text{masse molaire du produit}}{\text{Somme des masses molaires des réactifs employés}}$$

Quel est l'autre inconvénient de cette synthèse sur le plan environnemental ?

Elle est cependant mise en œuvre au niveau industriel car le sous-produit de la transformation, l'heptanal **7**, s'avère très intéressant et valorisable.

B. Valorisation du sous-produit du craquage du ricinoléate de méthyle : l'heptanal 7

L'heptanal **7** est un sous-produit valorisé car très utilisé en parfumerie comme précurseur dans la synthèse de molécules odorantes comme le jasminaldéhyde **8**, synthétisé à partir de l'heptanal **7** et du benzaldéhyde **9** en présence d'un catalyseur. L'équation de réaction est représentée sur la figure 3.

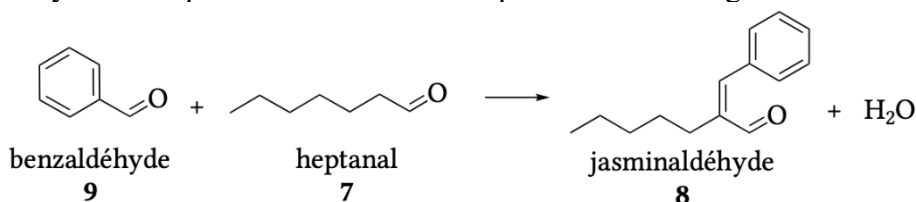


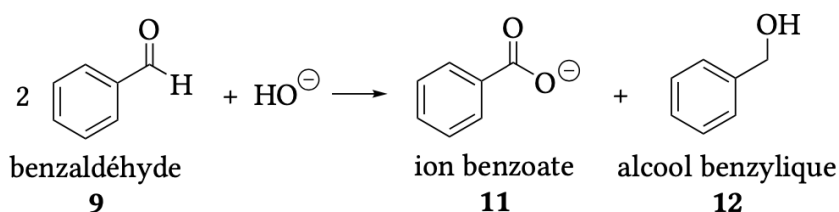
FIGURE 3 – Équation de formation du jasminaldéhyde **8** à partir du benzaldéhyde **9** et de l'heptanal **7**.

4. Indiquer les noms des deux réactions mises en jeu pour la formation du jasminaldéhyde **8** à partir de l'heptanal **7** et du benzaldéhyde **9** avec l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur.

Lorsque la synthèse du jasminaldéhyde **8** est réalisée sans précaution particulière, c'est-à-dire en mélangeant une quantité équimolaire de benzaldéhyde **9** et d'heptanal **7** dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium et en portant le milieu réactionnel au reflux, deux réactions secondaires sont observées :

— la formation d'un produit secondaire **10** de formule brute $C_{14}H_{26}O$ dont le spectre RMN 1H dans le solvant $CDCl_3$ fournit les signaux suivants : $\delta(ppm)$: 9,35 (s, 1H) ; 6,44 (t, 1H) ; 2,34 (t, 2H) ; 2,25-2,19 (m, 2H) ; 1,53-1,45 (m, 2H) ; 1,40-1,23 (m, 12H) ; 0,92-0,86 (m, 6H).

— la réaction de Cannizzaro se déroulant en milieu aqueux fortement basique :



5. Proposer une structure pour le produit secondaire **10** ($C_{14}H_{26}O$). Écrire l'équation bilan de la réaction expliquant sa formation. Pour la détermination de la structure, il sera possible de s'aider du spectre de RMN, mais aucune attribution n'est demandée.

Des études ont été reportées pour trouver les conditions de synthèse optimales du jasminaldéhyde **8**. Différentes conditions opératoires sont décrites dans le tableau 1 où sont indiqués le taux de conversion τ_h de l'heptanal **7**, les proportions de jasminaldéhyde **8** (noté p_J) et de produit secondaire **10** ($C_{14}H_{26}O$) (noté p_{PS}) formés. Ces grandeurs sont définies à partir des quantités de matière n_i des composés **i** correspondants.

$$\tau_h = \frac{n_7 \text{ consommé}}{n_7 \text{ initial}} \quad p_J = \frac{n_8}{n_8 + n_{10}} \quad p_{PS} = \frac{n_{10}}{n_8 + n_{10}}$$

	Conditions opératoires	τ_h	p_J	p_{PS}	Remarques
1	heptanal (1,0 éq) ajout pendant 4 h, benzaldéhyde (1,4 éq) catalyseur : KOH (0,37 éq) solvant : eau/diéthylène glycol (1/10), 45°C, 25 min ⁽¹⁾	90%	98,50%	1,50%	Milieu réactionnel homogène très basique. Composés 11 et 12 observés
2	heptanal (1,0 éq), benzaldéhyde (2,0 éq) catalyseur: L-proline (0,40 éq), acide benzoïque (0,40 éq) sans solvant, 125°C, 1h ⁽²⁾	99%	94%	6%	Milieu réactionnel homogène. Composés 11 et 12 absents
3	heptanal (1,0 éq), benzaldéhyde (15 éq) catalyseur: MgO-NO ₃ -H ₂ O ₂ (25 mg/mmol heptanal) sans solvant, 140°C, 6h ⁽³⁾	>99%	94%	6%	Milieu réactionnel hétérogène. Composés 11 et 12 absents Catalyseur solide réutilisable.

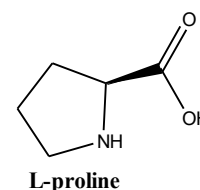


TABLEAU 1 – Exemples de conditions opératoires pour la synthèse du jasminaldéhyde **8** à partir de benzaldéhyde **9** et d'heptanal **7**.

Abréviation utilisée : éq = équivalent. Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

⁽¹⁾ Payne, **1994** Brevet EP0392579A2

⁽²⁾ V. Subba Rao Ganga, S.H.R. Abdi, R.I. Kureshy, N.H. Khan, H.C. Bajaj, *Indian J. Chem.*, **2016**, 55A, 950-955

⁽³⁾ Fan, *Energ. Source Part A*, **2019**

6. Justifier que les conditions citées dans le tableau 1 impliquent toutes un chauffage. Donner la structure du produit qui serait obtenu a priori en l'absence de chauffage.

7. Pourquoi l'heptanal est-il ajouté très lentement à la solution basique de benzaldéhyde en excès dans les conditions 1 ? Quel inconvénient présente cette stratégie ?

Les auteurs des conditions 2 et 3 ont développé de nouvelles méthodes pour minimiser les réactions secondaires.

8. Indiquer comment les conditions 2 et 3 permettent d'éviter une des réactions parasites citées précédemment.

9. Donner un avantage des conditions 2 et 3 par rapport aux conditions 1., du point de vue de l'impact environnemental. Quel est l'avantage de la condition 3 comparée à la condition 2, toujours du point de vue de l'impact environnemental ?

C. Fonctionnalisation : synthèse de l'acide 11-aminoundécanoïque 5

L'undécylénate de méthyle 3 est transformé en acide undécylénique 4. Ce dernier est ensuite converti en acide 11-bromoundécanoïque 13 en présence de bromure d'hydrogène HBr et de peroxyde de benzoyle (PhC(O)O_2) sous irradiation UV (figure 4).

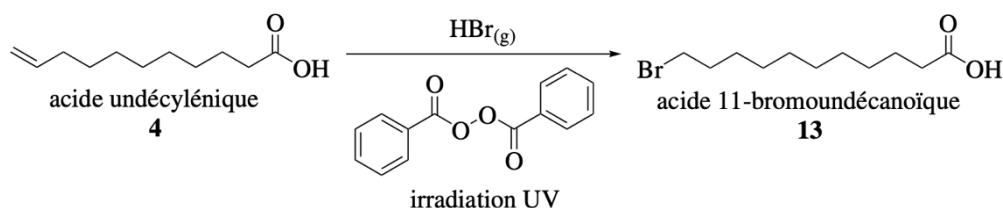


FIGURE 4 – Hydrobromation de l'acide undécylénique 4.

10. Indiquer la structure du produit qui serait obtenu à partir de l'acide undécylénique 4 mis en présence uniquement de bromure d'hydrogène (sans peroxyde de benzoyle). Écrire le mécanisme de cette transformation et justifier la régiosélectivité attendue.

La dernière fonctionnalisation consiste à convertir l'acide 11-bromoundécanoïque 13 en acide 11-aminoundécanoïque 5 en présence d'un excès d'ammoniac en solution aqueuse (figure 5). Le produit obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans l'eau, la principale impureté est un composé de formule brute $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{N}$ à l'état solide.

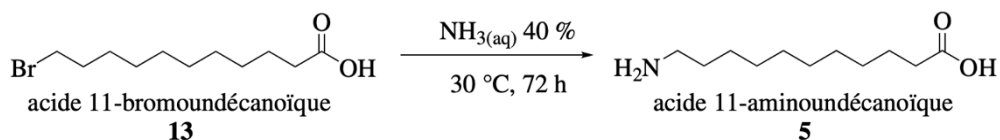


FIGURE 5 – Amination de l'acide 11-bromoundécanoïque 13.

Les procédés industriels actuels permettent d'obtenir 1 tonne d'acide 11-aminoundécanoïque 5 à partir de 2,7 tonnes d'huile de ricin.

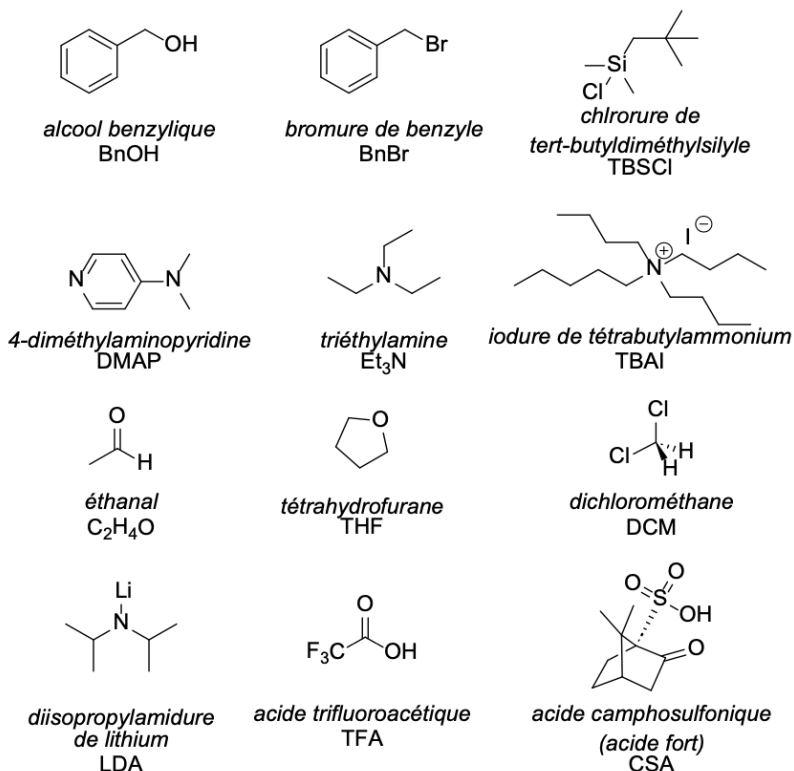
11. Rappeler le principe de la recristallisation.

12. Quelle réaction est mise en jeu dans la transformation de 13 en 5 ? Comment expliquer la formation de l'impureté observée ? Pourquoi le fait de travailler avec un excès d'ammoniac permet de diminuer le taux d'impureté ? Pour quelle autre raison faut-il utiliser un excès d'ammoniac ?

Problème n°2 : Synthèse d'un dérivé du phénol : l'épidodonéine
(d'après concours G2E 2025)

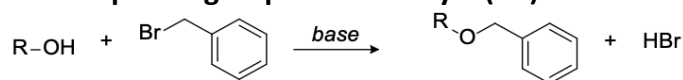
Données

Structures :



Banque de réactions :

Réaction de protection d'un alcool par un groupement benzyle (Bn)



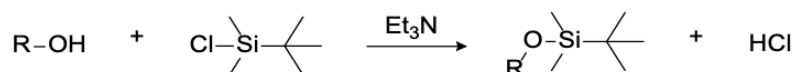
Cette protection résiste :

- aux acides
- aux bases ;
- aux ions hydrures ;
- aux organomagnésiens.

Cette protection ne résiste pas :

- au dihydrogène H₂ en présence de catalyseur métallique ;
- à Na/NH₃(l) ;
- aux acides de LEWIS (FeCl₃, TiCl₄, etc.).

Réaction de protection d'un alcool par un groupement éther silylé (TBS)



Cette protection résiste :

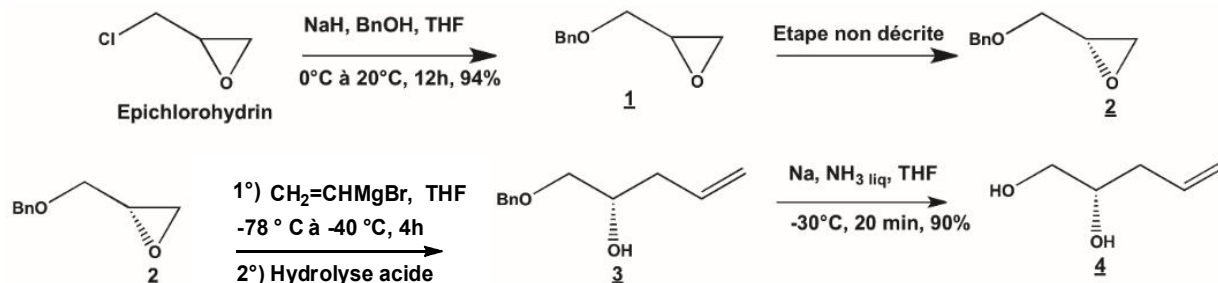
- au dihydrogène H₂ en présence de catalyseur métallique ;
- aux bases ;
- aux ions hydrures ;
- aux organomagnésiens.

Cette protection ne résiste pas :

- aux acides ;
- aux ions fluorures F⁻.

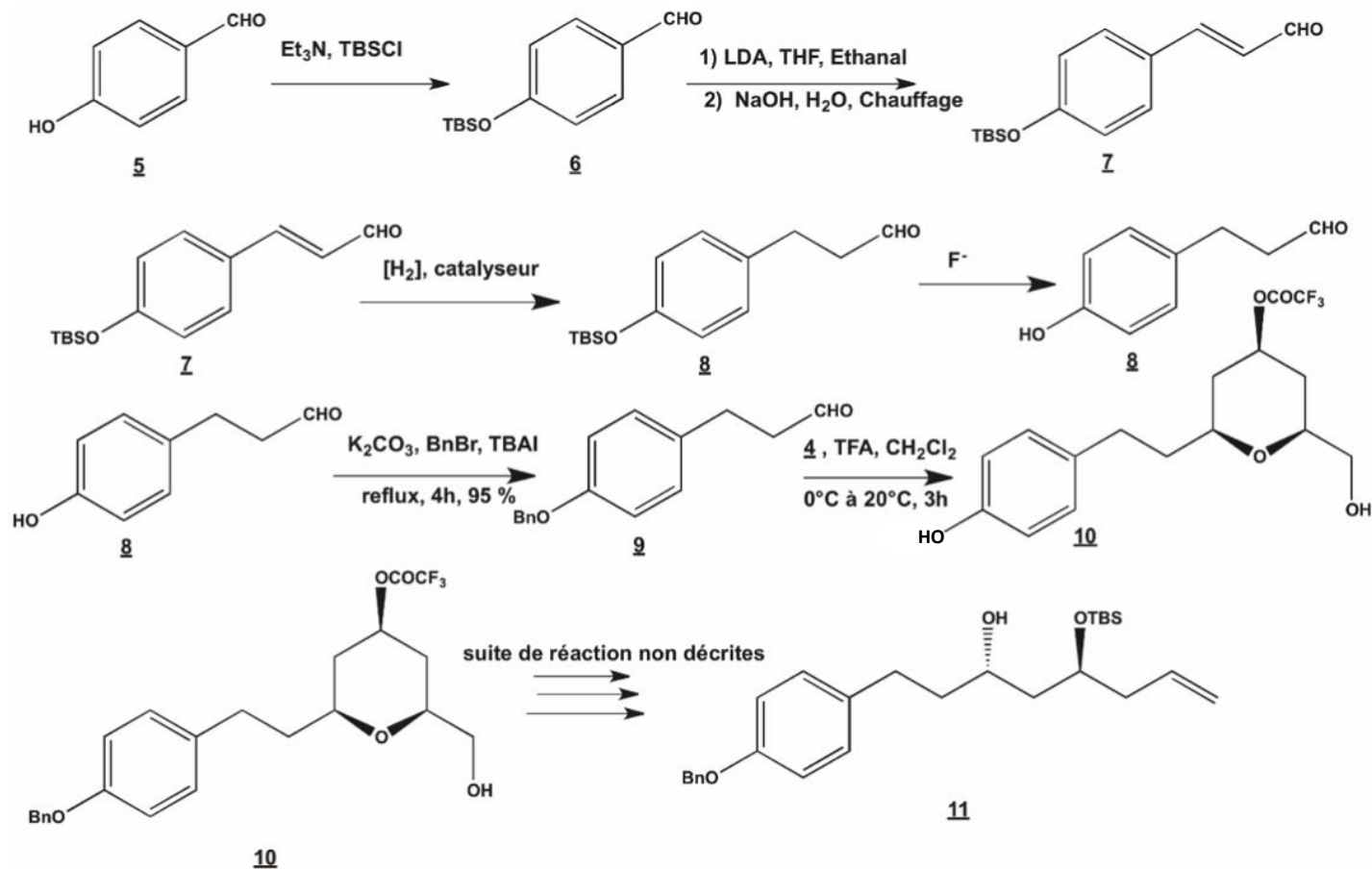
La dodonéine et son isomère l'épidodonéine font partie de la famille des lactones (esters cycliques) insaturées. Elles ont été extraites d'un arbre le *tapinanthus dodoneifolius* présent en Afrique de l'Ouest. Cette plante médicinale est connue pour le traitement des maladies respiratoires et cardiovasculaires, le choléra, les diarrhées, les douleurs abdominales. La synthèse de l'épidodonéine décrite ci-dessous est extraite de la publication : Dhanraj O. Biradar et al., *Tetrahedron* 132 (2023), 133242 .

Le précurseur de la synthèse, l'épichlorohydrine, est synthétisé selon la séquence suivante :

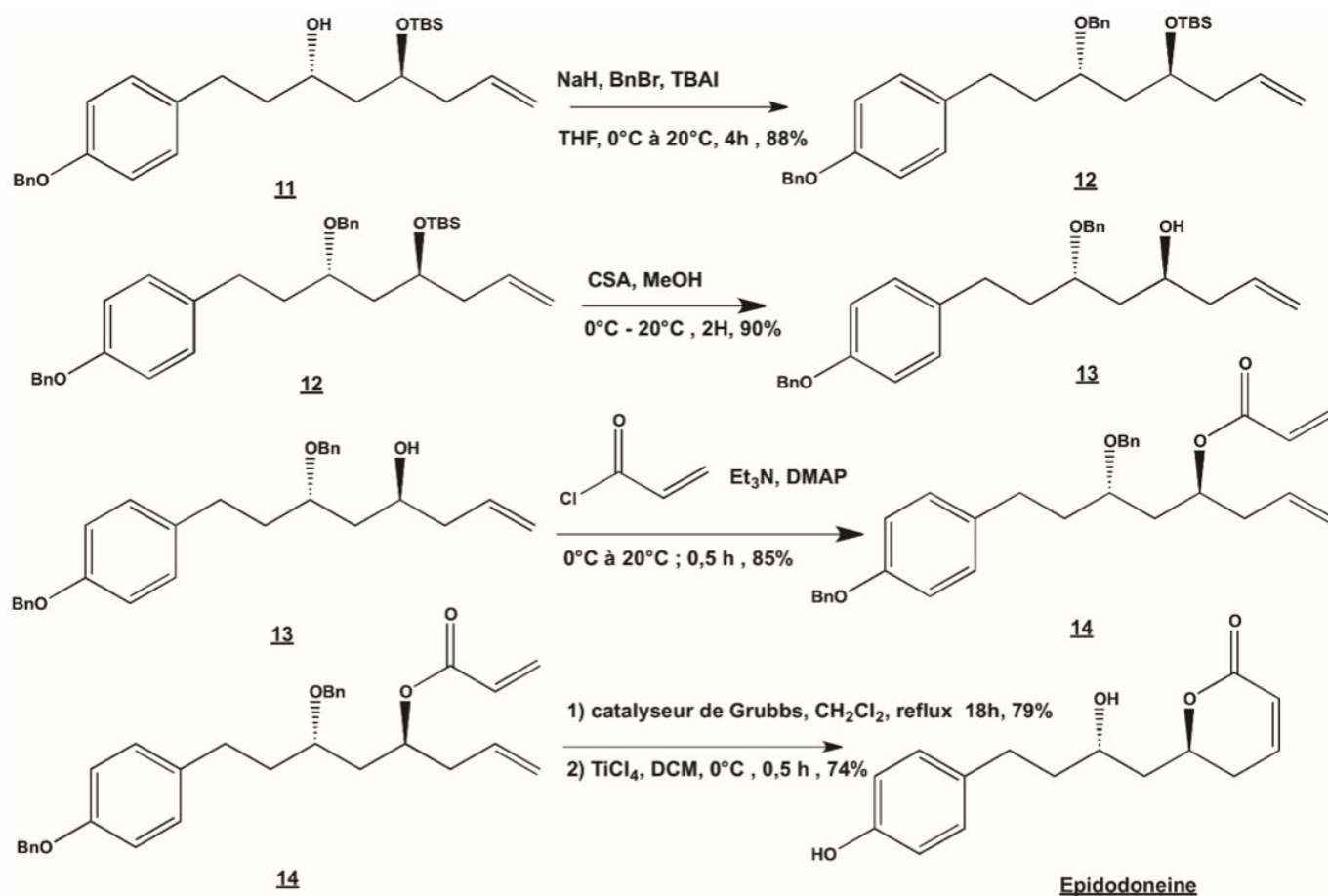


1. Proposer un mécanisme pour la formation de **1** à partir de l'épichlorohydrine et nommer la réaction.
2. Justifier la régiosélectivité de la réaction permettant la transformation **2** $\rightarrow$ **3**.
3. Quel est le rôle de l'étape **3** $\rightarrow$ **4** ?
4. Justifiez la nécessité de la première étape amenant au composé **1** ?

Schéma de la synthèse de l'épidodonéine:



Suite du schéma de la synthèse de l'épidodonéine :



- Au cours de l'étape de **6** $\rightarrow$ **7**, les conditions opératoires non détaillées ici, font que l'on néglige toute autre réaction parasite et on suppose que seul le composé **7** va se former. Identifier les réactions impliquées dans la séquence **6** $\rightarrow$ **7** et proposer un mécanisme pour ces transformations.
- Au cours de l'étape **8** $\rightarrow$ **9**, pourquoi K_2CO_3 (base faible) est utilisée au lieu d'une base plus forte comme NaH utilisée dans l'étape **11** $\rightarrow$ **12** ?
- Expliquer le but des étapes de **11** $\rightarrow$ **12** et **12** $\rightarrow$ **13**.
- Proposer un mécanisme pour l'étape **13** $\rightarrow$ **14** en explicitant uniquement les fonctions mises en jeu.
- Dans l'étape **13** $\rightarrow$ **14** la DMAP et de la triéthylamine jouent le même rôle. Quel est ce rôle ?
- Pourquoi utilise-t-on deux groupements protecteurs différents pour protéger la fonction phénol dans les étapes **5** $\rightarrow$ **6** et **8** $\rightarrow$ **9** ? Justifier le choix de ces groupements dans chacune des étapes.