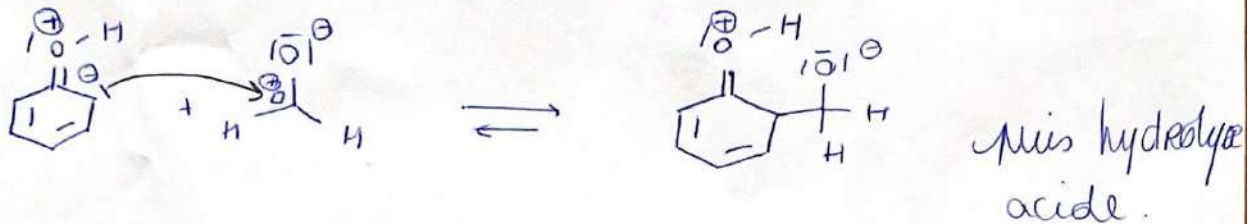
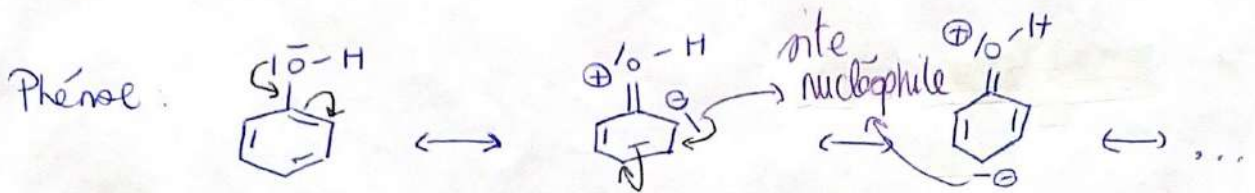
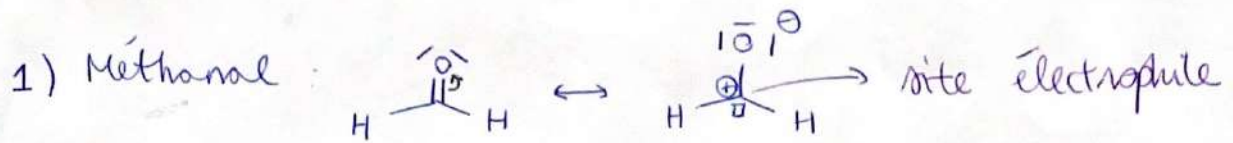


Sujet Les Bakeland




2) Le sous-produit obtenu est l'eau : H₂O.

Pour augmenter le rendement de la réaction, on va chercher à enlever l'eau du milieu réactionnel.

Pour cela, on utilise un Dean - Stark

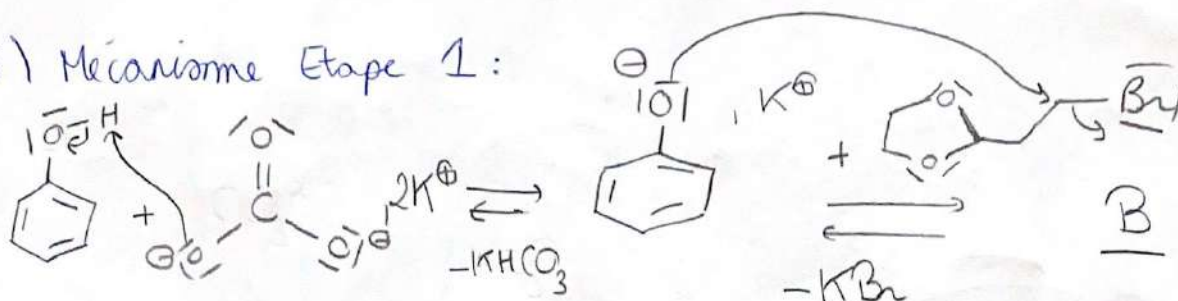
Schéma Dean - Stark

3) Les produits obtenus après addition et condensation possèdent également des sites électrophiles et nucléophiles donc la polymérisation peut se poursuivre.

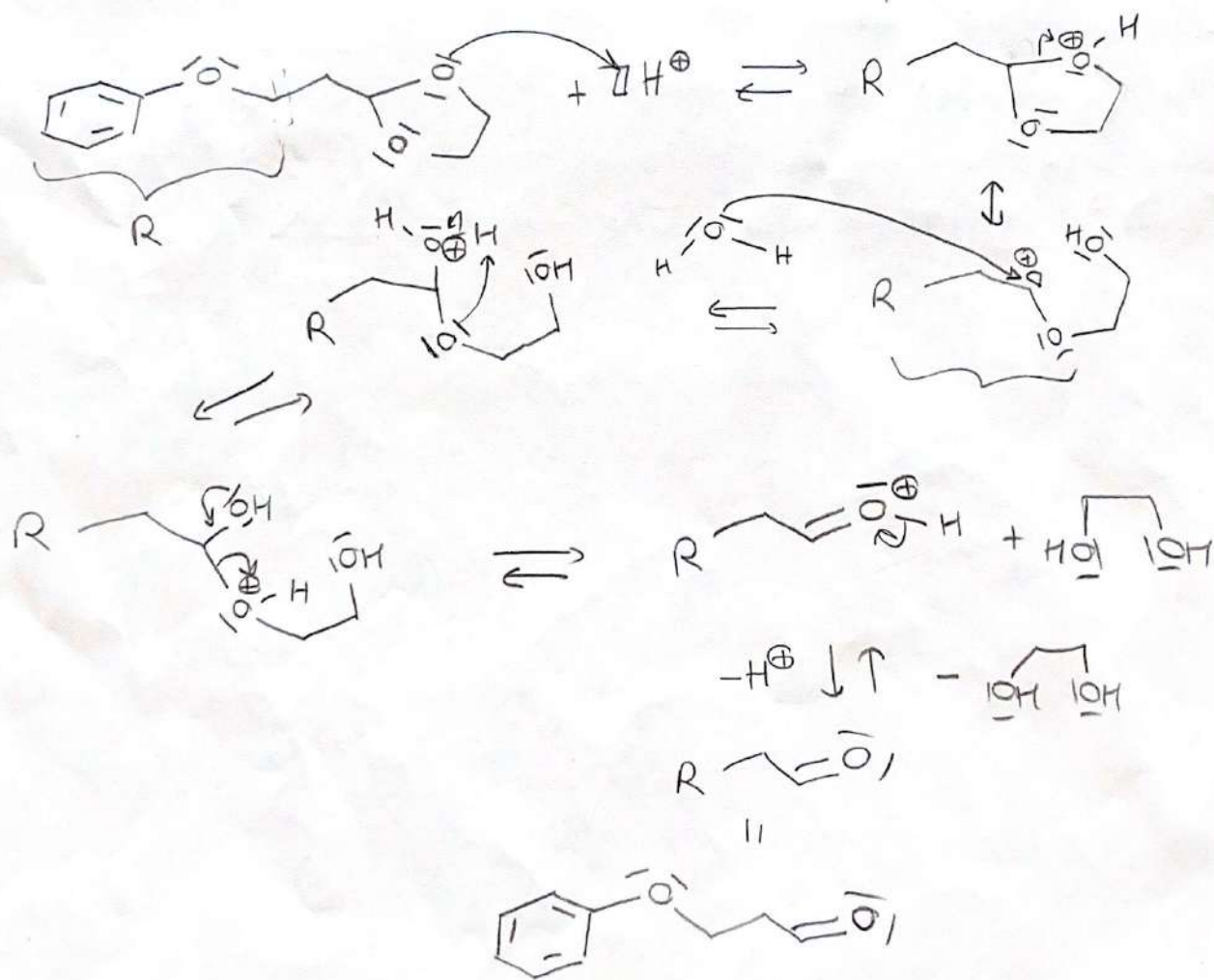
4) Propanone: 

Elle joue le rôle de solvant dans la réaction.

5) Mécanisme Etape 1:

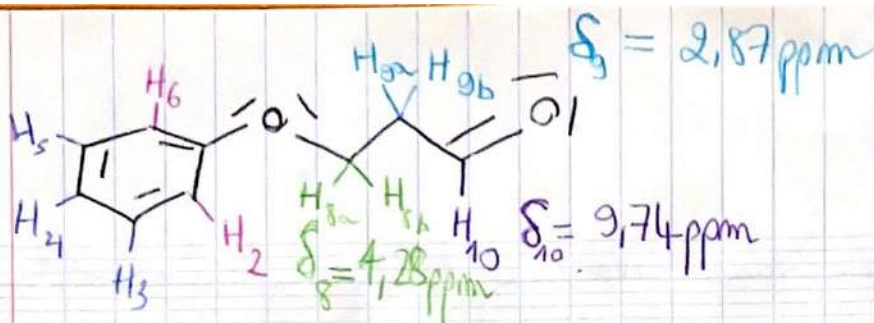


6) "Déacétalisation" en milieu acide: Etape 2



3-phénoxypropanal

7)



Version
class
de l'axtée

Pour les H du cycle aromatique, les signaux sont des multiplets car ils sont un cycle donc les H "s'influencent" mutuellement et les signaux ne sont pas clairs en raison de la densité de H sur le cycle

Les H_8 ne possèdent que 2 voisins : H_7 et H_9 donc le signal forme un triplet^{9a}
(2 + 1)

Les H_9 possèdent 2 groupes de protons équivalents :
 • les 2 H_8 d'un côté qui forment un triplet
 • le H_{10} de l'autre qui forme un doublet.

D'où le triplet de doublet. Il s'agit d'un triplet de doublet et non un doublet de triplet car le couplage avec les H_8 est plus important qu'avec le H_{10} ($5,9 \text{ Hz} > 1,8 \text{ Hz}$).

Enfin, le signal du H_{10} correspond à un triplet car $n + 1$ avec $n = 2$ voisins (H₉).
règle des

$$\begin{aligned}
 8) \quad \text{Masse molaire (phénol)} &= 6 \times M(C) + M(O) + 6M(H) \\
 &= 6 \times 12 + 16 + 6 \times 1 \\
 M(\text{phénol}) &= 94 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

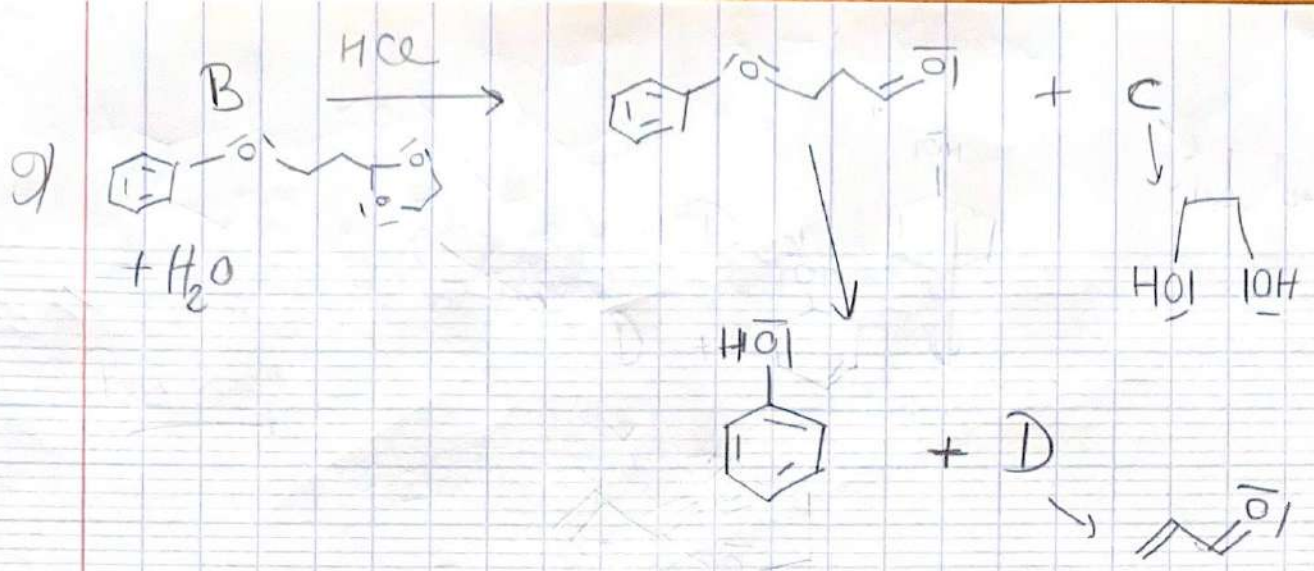
$$\begin{aligned}
 M(3\text{-phénoxy propanol}) &= 9 \times M(C) + 2 \times M(O) + 10 \times M(H) \\
 &= 9 \times 12 + 2 \times 16 + 10 \times 1 \\
 &= 150 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

$$8) \quad n_{\text{phénol}} = \frac{9,50}{94} = 0,10 \text{ mol}$$

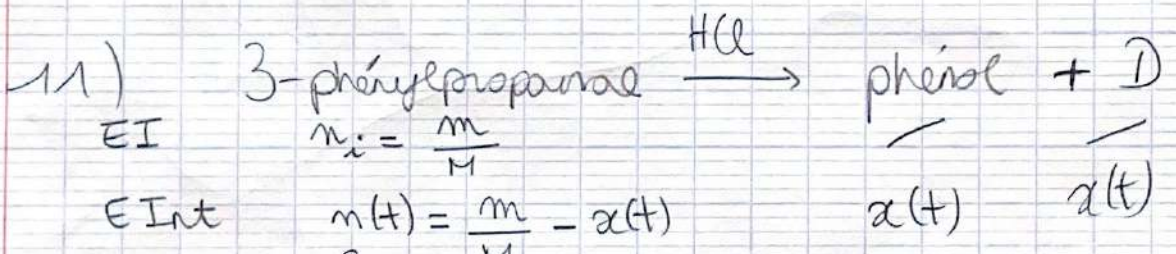
$$\begin{aligned}
 n_B &= 85\% \times n_{\text{phénol}} \\
 n_B &= 0,086 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\pi = \frac{n_{\text{phénoxy}}}{n_B} = \frac{8,22 / 150}{8,6 \times 10^{-2}}$$

$$\underline{\underline{\pi = 64\%}}$$



10) - 1h car c'est la date où on a le plus de 3-phénoxypropanone



$$v = -k [3-p]^\beta$$

$$= \frac{k}{V} m(t) = \frac{k}{V} \left(\frac{m}{M} - x(t) \right)$$

$$v = -k \left(\frac{m}{MV} - [phénol] \right)^\beta$$

$$v = -\frac{d[3-p]}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{MV} - [phénol] \right)$$

$$v = \frac{d[phénol]}{dt}$$

si $\beta = 1$, $v = \frac{d[Ph]}{dt} = k \left(\frac{m}{Mv} - [Ph] \right)$

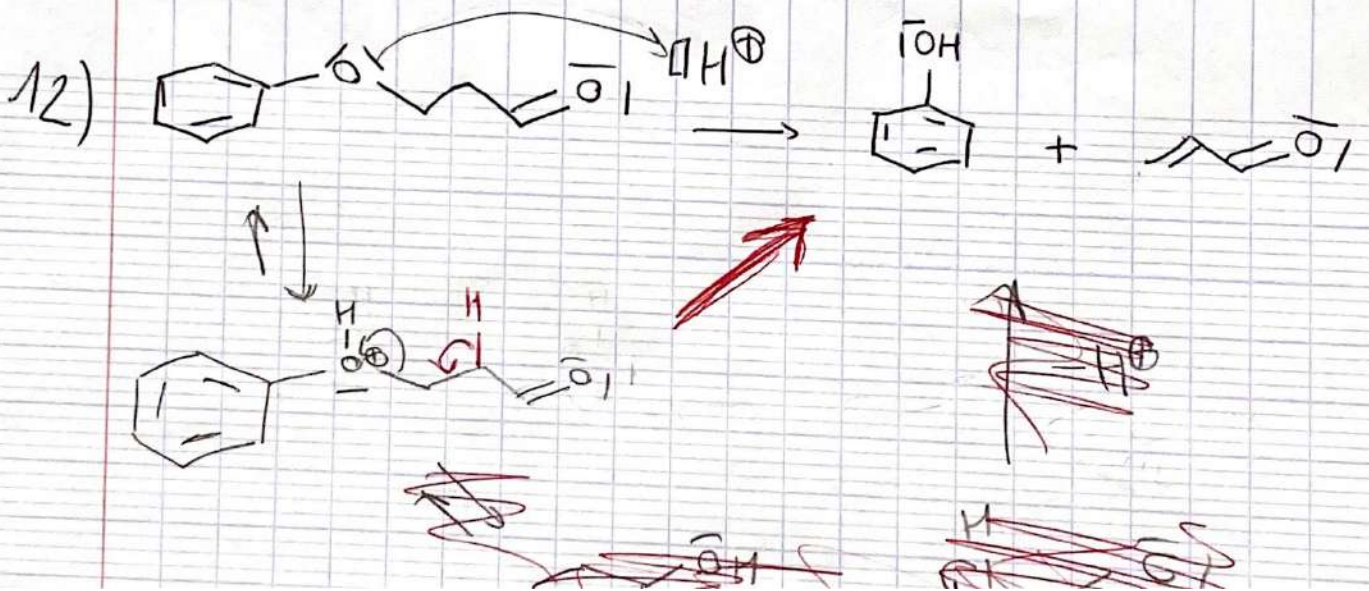
$\Rightarrow \frac{d[Ph]}{\left(\frac{m}{Mv} - [Ph] \right)} = k dt \Rightarrow - \left(\frac{-d[Ph]}{\frac{m}{Mv} - [Ph]} \right) = k dt$

$\Leftrightarrow -\ln \left(\frac{m}{Mv} - [Ph] \right) = kt - \ln \left(\frac{m}{Mv} - [Ph]_0 \right)$

on trace $-\ln \left(\frac{m}{Mv} - [Ph](t) \right) = f(t)$ avec $\frac{m}{Mv} = 0,10 M$

$n^2 = 0,9999$ $a = 0,20$ $b = 2,30$

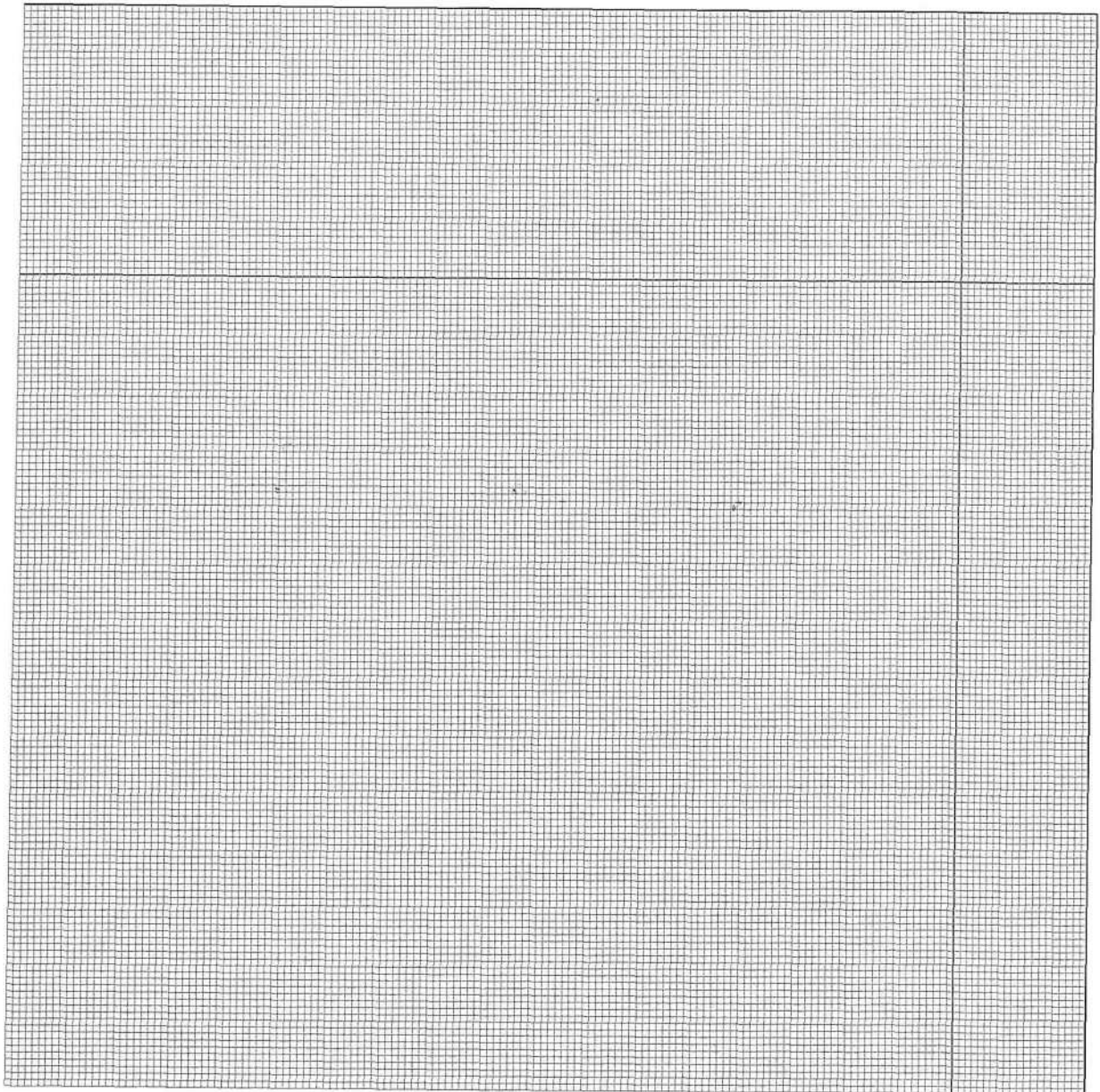
$k = 0,20 h^{-1}$



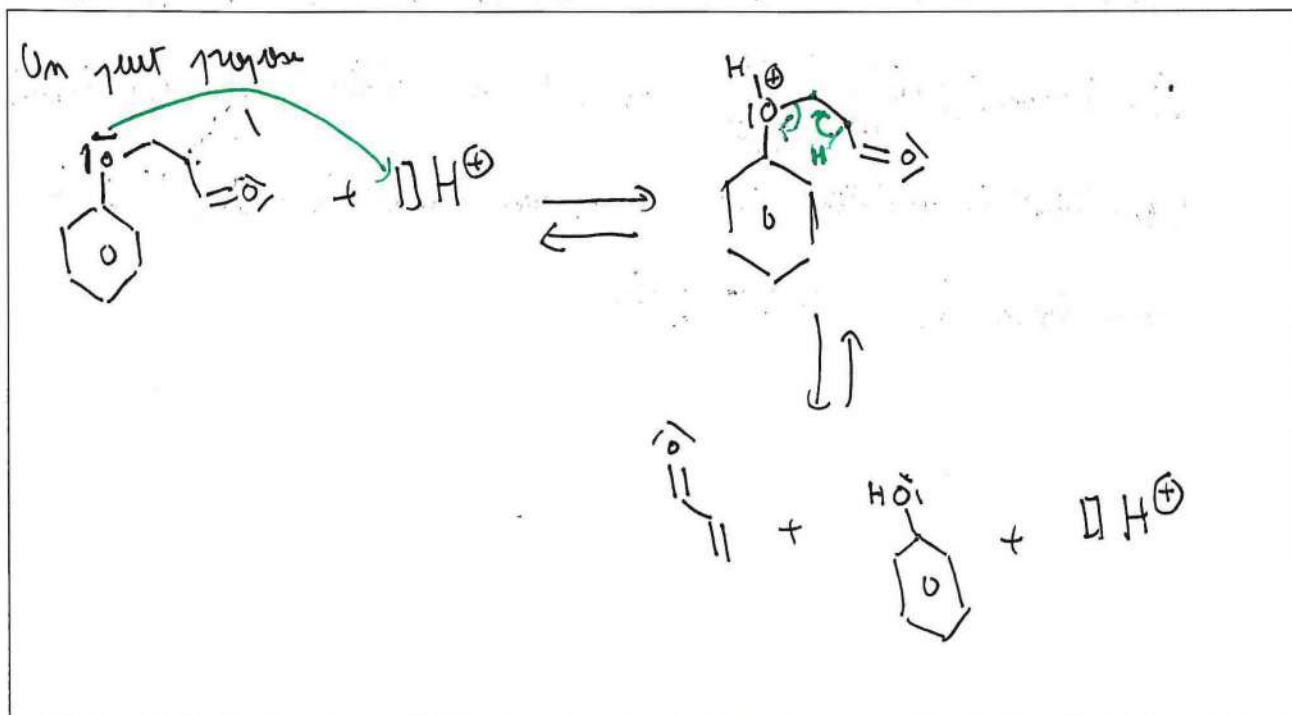
Avec les données on peut retrouver $[A]_t = [A]_0 - [phenol]_t$.

En traçant $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = f(t)$ on obtient bien une droite
(coefficient de corrélation de 1) avec une pente de $-0,199 \text{ h}^{-1}$

On a donc $k = 0,199 \text{ h}^{-1}$



12. Proposer un mécanisme pour la dissociation du 3-phénoxypropanal en phénol et D en milieu acide.



3 Étude des précurseurs bio-sourcés

Le but de cette partie est d'étudier des synthèses de précurseurs phénols bio-sourcés en aldéhydes qui peuvent remplacer le méthanal dans la fabrication de la résine phénolique. Les précurseurs bio-sourcés sont des molécules issues de sources renouvelables tel que l'agriculture et non de dérivés carbonés fossiles. La stratégie consiste à fonctionnaliser les fonctions hydroxyles de composés bio-sourcés et non toxiques comme le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde par des groupements aldéhyde réactifs (cf. figure 5)

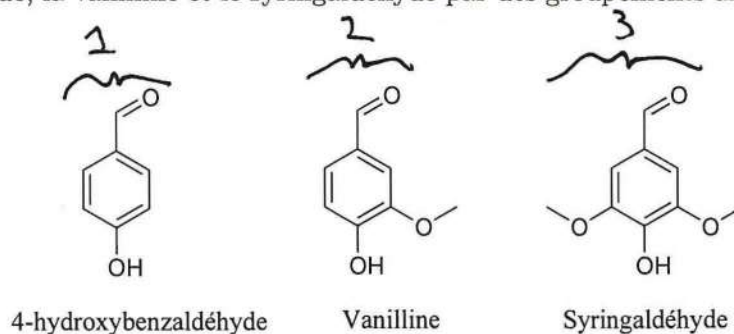
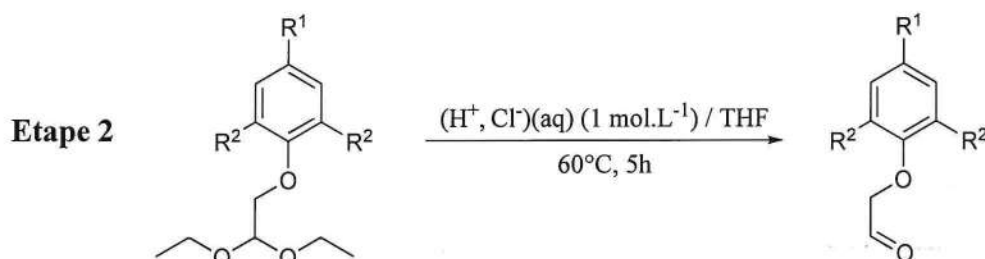
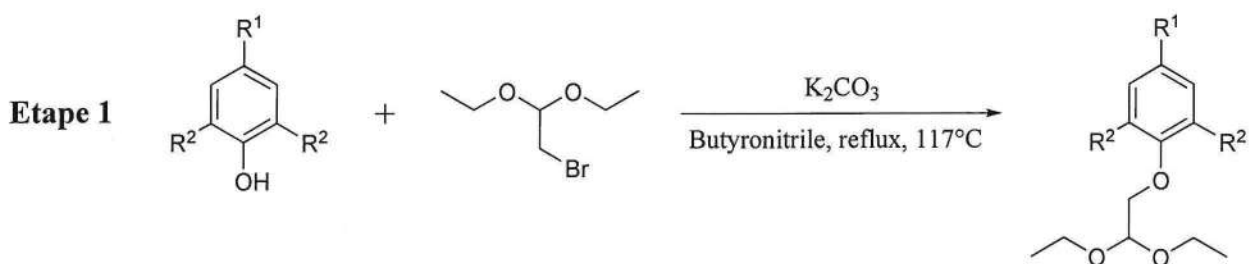


FIGURE 5 – Modélisation tridimensionnelle des composés bio-sourcés 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde.

La fonctionnalisation des précurseurs bio-sourcés reprennent les deux étapes de synthèse d'une résine phénolique vues en première partie.



| Composé bio-sourcé | Composé intermédiaire | Précurseur bio-sourcé |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Phénol | Phénol-n1Acy | Phénol-n1Ald |
| 4-Hydroxybenzaldéhyde | Hyd-n1Acy | Hyd-n1Ald |
| Vanilline | Van-n1Acy | Van-n1Ald |
| Syringaldéhyde | Syr-n1Acy | Syr-n1Ald |

3.1 Étude de l'étape 1

Une étude cinétique de l'étape 1 est présentée Figure 6. Le phénol est le composé de référence.

13. Comparer qualitativement les vitesses de réactions lors de l'étape 1 présentée à Figure 6 pour les quatre espèces considérées.

On observe que l'on a
 $v_{\text{réaction}_1} > v_{\text{réaction phénol}} > v_{\text{réaction}_2} \gg v_{\text{réaction}_3}$

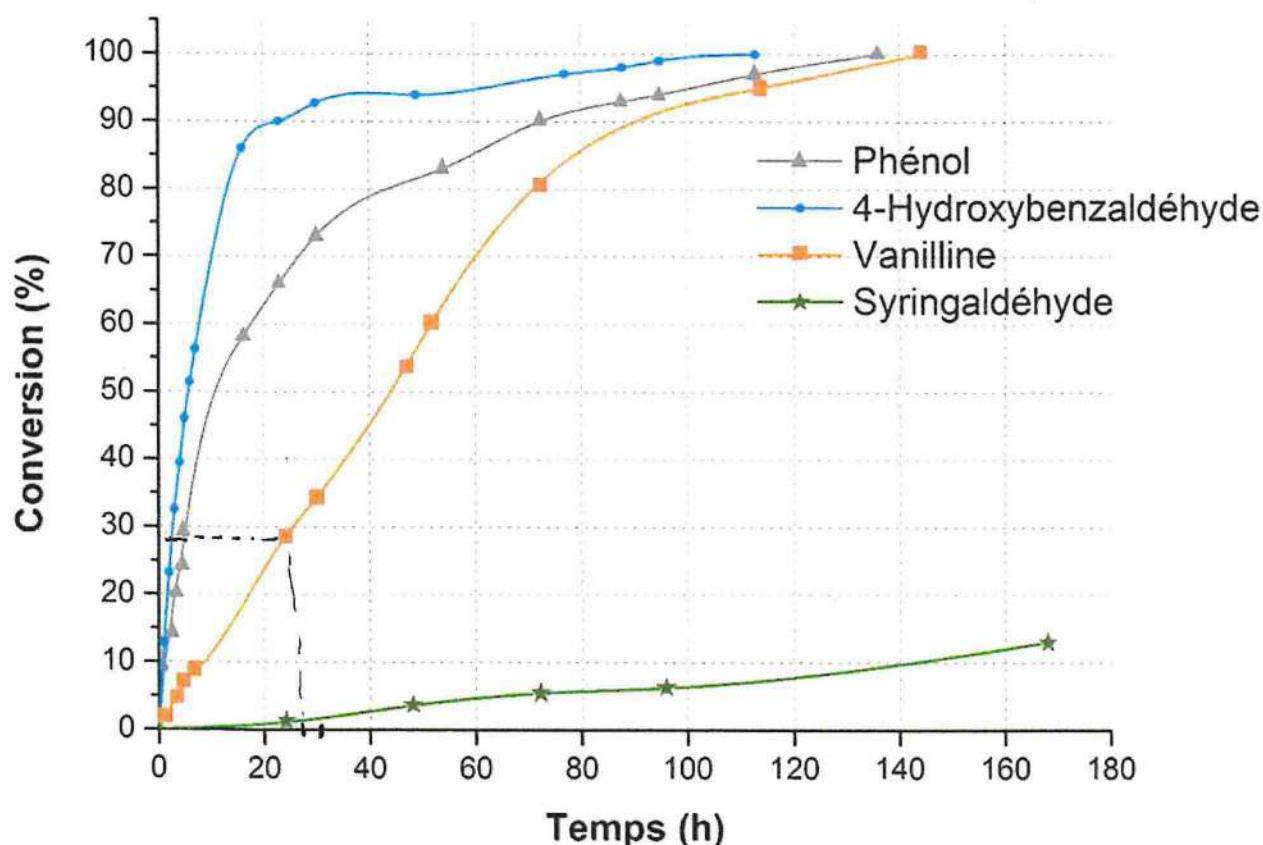


FIGURE 6 – Suivi cinétique des synthèses des composés intermédiaires Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy et Syr-n1Acy à partir des composés Phénol (triangle), 4-Hydroxybenzaldéhyde (rond), Vanilline (carré) et Syringaldéhyde (étoile) respectivement.

14. Justifier les différences de temps de demi-réaction observés à la Figure 6 à l'aide de la structure chimique de chaque réactif présenté sur la Figure 5. Aidez-vous aussi du mécanisme décrit dans la question 5 et recherchez son étape limitante.

Il y a 2 étapes dans cette réaction :

- une réaction acide/base
- une S_N2

La déprotonation de ① est plus facile que pour le phénol en raison du groupement électro attracteur (aldéhyde) ce qui explique la vitesse légèrement supérieure de réaction.

Pour ② et ③ le principal changement est l'encombrement proche du phénol. Un plus grand encombrement semble diminuer drastiquement la vitesse de réaction.

Ce serait donc plutôt la S_N2 qui est cinétiquement déterminante.

15. Sachant que la réaction est d'ordre 2, calculer la constante de vitesse de la synthèse de la vanilline en son composé intermédiaire Van-n1Acy présentée Figure 6, à la température de travail. La concentration en 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane est de $2,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la concentration en vanilline est de $1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le milieu réactionnel au début de l'étape 1.

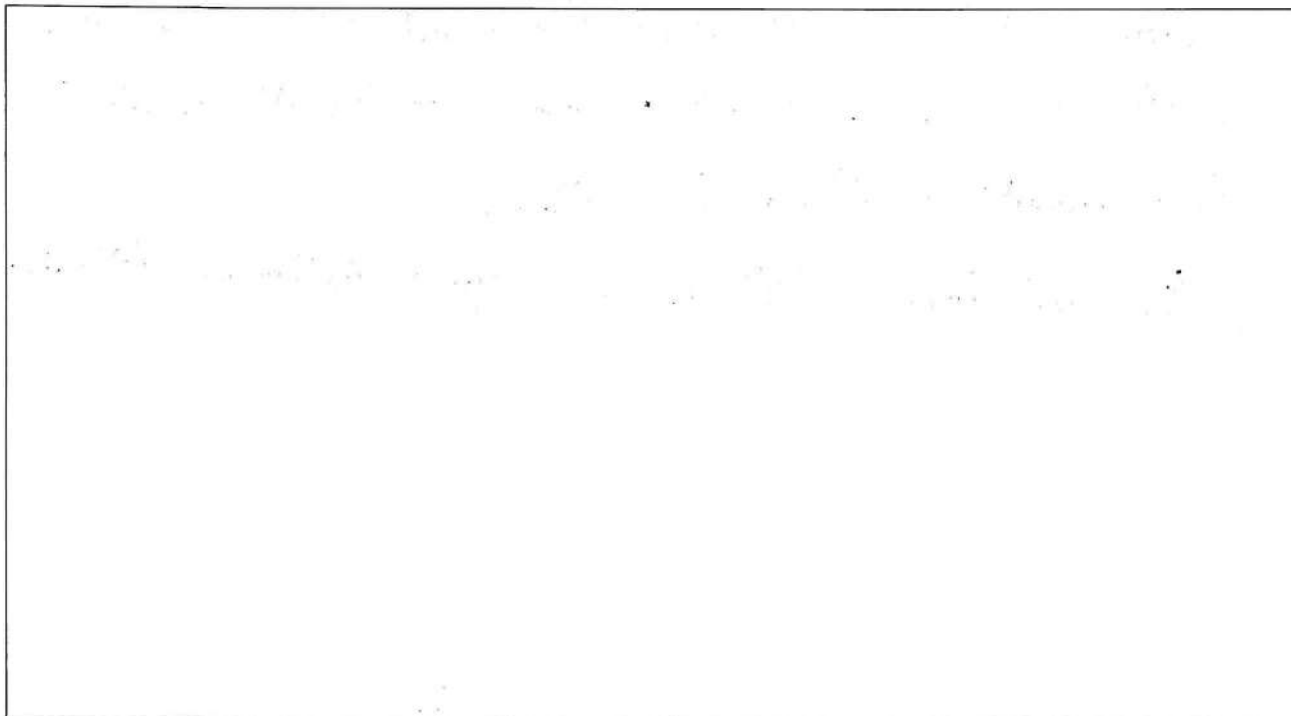
Raisonnons sur $v_0 = 2k [\text{vanilline}]_0^2$?

Si c'est bien la S_N2 qui est l'étape limitante, on doit avoir $v = k[\text{vanilline}][\text{2-bromo}]$

En particulier on doit avoir $v_0 = 2k [\text{vanilline}]_0^2$ au vu des conditions initiales. L'évolution semble assez linéaire au début de la réaction on peut donc estimer v_0 d. la figure 6.

$$v_0 = \frac{[\text{Produit}]_t}{t} = \frac{0,28 [\text{vanilline}]_0}{28} = \frac{[\text{vanilline}]_0}{100}$$

On a donc $k = \frac{1}{\frac{1}{100}} \times \frac{1}{2[\text{vanilline}]_0} = 9,99 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



3.2 Comparaison des précurseurs issus de l'étape 2

La résine phénolique a été synthétisée avec les précurseurs bio-sourcés. Le réactif syringaldéhyde a été écarté de l'étude. Les résultats sont présentés et comparés avec les résultats d'un aldéhyde commercial dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec les résines synthétisées à partir des précurseurs aldéhydes bio-sourcés et d'un aldéhyde commercial non bio-sourcé. Taux d'insoluble : Masse de produit ne pouvant être dissous dans l'acétone à température ambiante rapportée à la masse totale de l'échantillon. Td10% : Température nécessaire pour consommer 10% en masse de l'échantillon par combustion sous atmosphère diazote. Taux de coke : Masse de produit restante après 1h passé à 900 °C sous atmosphère diazote rapportée à la masse totale de l'échantillon.

| Aldéhyde | Taux d'insoluble (%) | Td10% / °C | Taux de coke (%) |
|---------------------|----------------------|------------|------------------|
| Aldéhyde commercial | 99 ± 1 | 394 | 59 |
| Phénol-n1Ald | 52 ± 2 | 268 | 42 |
| Hyd-n1Ald | 98 ± 1 | 352 | 61 |
| Van-n1Ald | 96 ± 1 | 320 | 52 |

Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers des résines à haut taux d'insoluble, haute température de dégradation à 10% massique et à haut taux de coke.

16. À partir des résultats du tableau 2, déterminer en justifiant le meilleur précurseur pour la synthèse de résine phénolique pour une application à 300 °C dans l'acétone pendant 3h puis à 900 °C sous azote, sans tenir compte de la nécessité de biosourcer les précurseurs.

La résine issue de l'aldéhyde hyd-mg Alol est celle qui se dégradera le moins à 900 °C. De plus, elle ne se dégradera pas à 300 °C et présente un taux d'insolubilité important.
De même l'aldéhyde commercial semble fournir une résine intéressante.

La chimie verte a pour but de concevoir et de développer des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Elle nécessite aussi d'évaluer le bilan carbone des transformations et de citer la ressource.

17. En prenant en compte le contexte d'une chimie tournée vers la protection de l'environnement, déterminer le meilleur précurseur pour la synthèse de résine phénolique pour une application à 300 °C dans l'acétone pendant 3h puis à 900 °C sous azote.

Dans ce cas c'est la résine issue de l'hyd-mg Alol qui est la plus intéressante.

Annexe

Propriétés chimiques à 20 °C :

— Masse molaire exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

| Hydrogène (H) | Deutérium (D) | Carbone (C) | Oxygène (O) | Soufre (S) |
|---------------|---------------|-------------|-------------|------------|
| 1,0 | 2,0 | 12,0 | 16,0 | 32,1 |

— Informations diverses sur quelques composés :

| Composé | Masse volumique / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | Masse molaire / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | θ_{vap} / °C |
|------------------------|---|--|----------------------------|
| Propanone / acétone | 784 | 58,1 | 56 |
| Tétrahydrofurane / THF | 890 | 72,1 | 66 |

— Table des $\text{p}K_{\text{A}}$ (Ph est le groupe C_6H_5) :

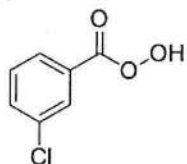
| $\text{PhOH}_2^+ / \text{PhOH}$ | $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ | $\text{PhOH} / \text{PhO}^-$ | $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| -6,4 | 6,4 | 9,9 | 10,3 |

- Oxydation des alcools

| Fonction | Alcool primaire | Alcool secondaire |
|--|-----------------|-------------------|
| Réactif | | |
| Oxydation de Swern (COCl) ₂ /DMSO/NEt ₃ | | |
| Oxydation de Dess-Martin | | |
| | | |
| Oxydation par l'acide chromique H ₂ CrO ₄ /EtOH/H ₂ O | | |

- Oxydation des alcènes

Oxydation par mCPBA



Oxydation de Lemieux Johnson

NaIO₄ / OsO₄ (catalytique)



Ozonolyse suivie d'un traitement réducteur

1/ O₃
2/ Me₂S

