

Sujet Léo BAEKLAND

Les résines sont issues de la réaction entre des monomères et un durcisseur/précurseur. Les résines phénoliques sont des résines dites thermodurcissables. Elles possèdent une structure ramifiée présentant une succession de groupements phénol liés les uns aux autres par des chaînes alkyl comme présenté sur la Figure 1. Elles présentent d'excellentes résistances aux contraintes, au feu ainsi qu'une bonne résistance à des températures inférieures à 300 °C à courte exposition. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines allant du matériau à usage domestique au matériau de pointe pour l'industrie aérospatiale. Dans un contexte de développement durable, les résines phénoliques doivent minimiser leurs impacts sur l'environnement.

Définition et structure de la résine

Taux d'insoluble : Masse de produit ne pouvant être dissous dans l'acétone à température ambiante rapportée à la masse totale de l'échantillon.

Température de dégradation à 10% massique sous atmosphère d'azote (Td10%) : Température nécessaire pour consommer 10% en masse de l'échantillon par combustion sous atmosphère diazote.

Taux de résidus après un isotherme d'une heure à 900 °C : Masse de produit restante après 1h passé à 900 °C sous atmosphère diazote rapportée à la masse totale de l'échantillon.

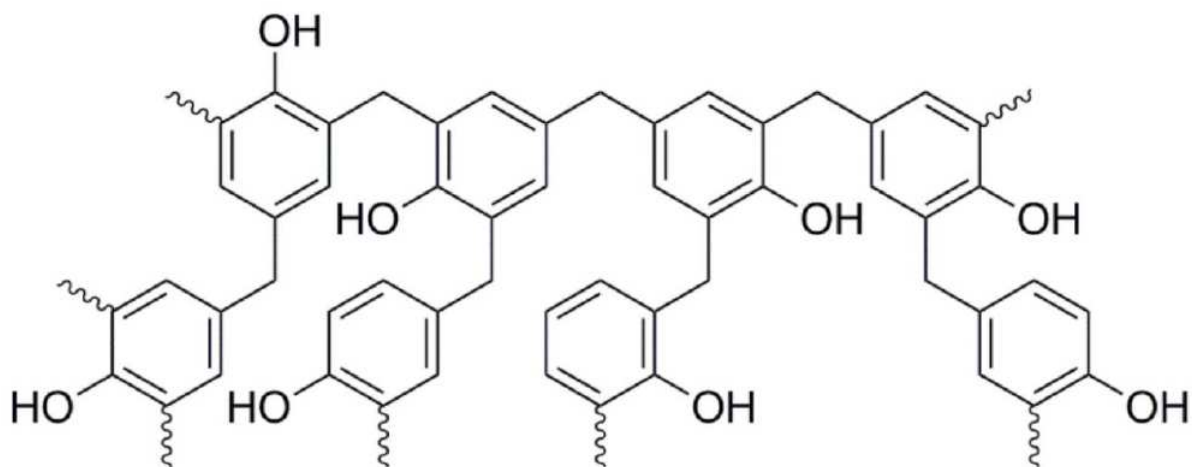
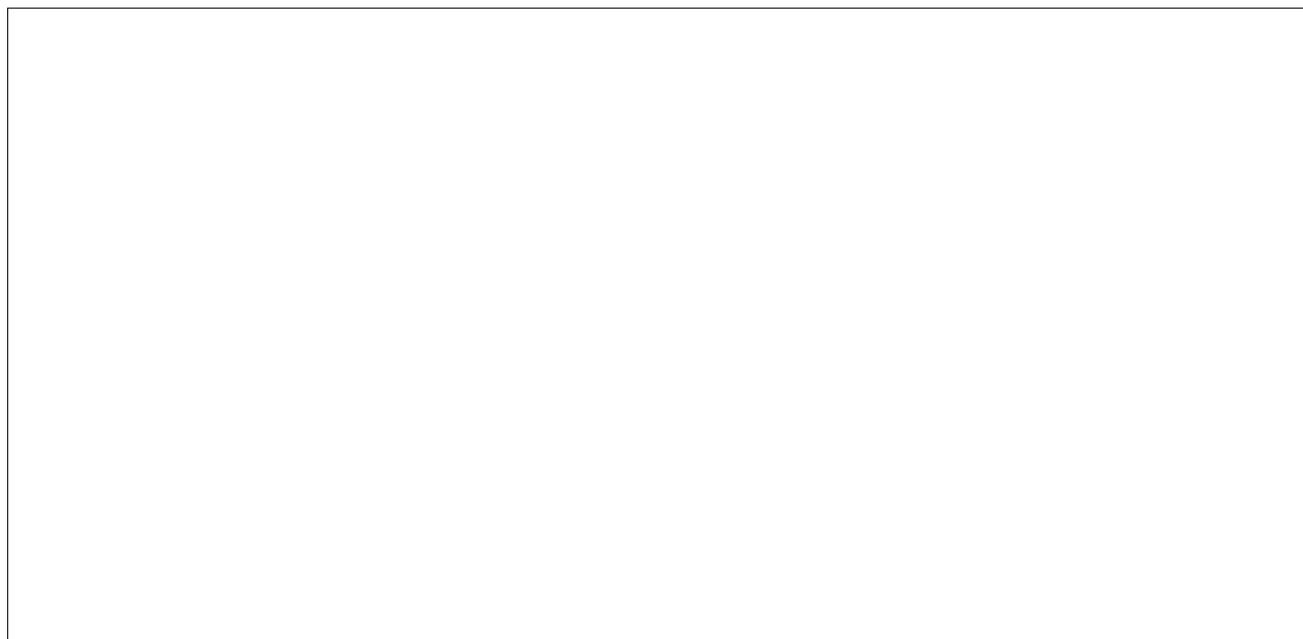
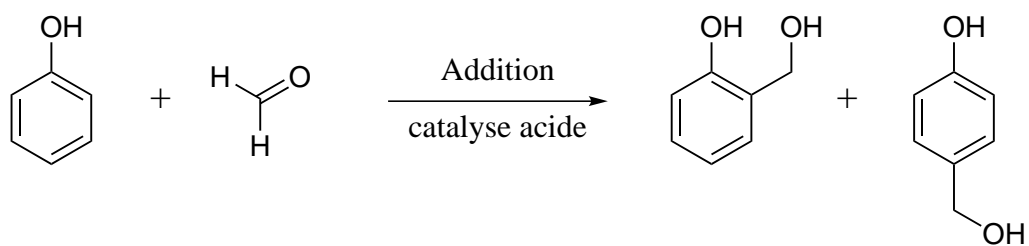


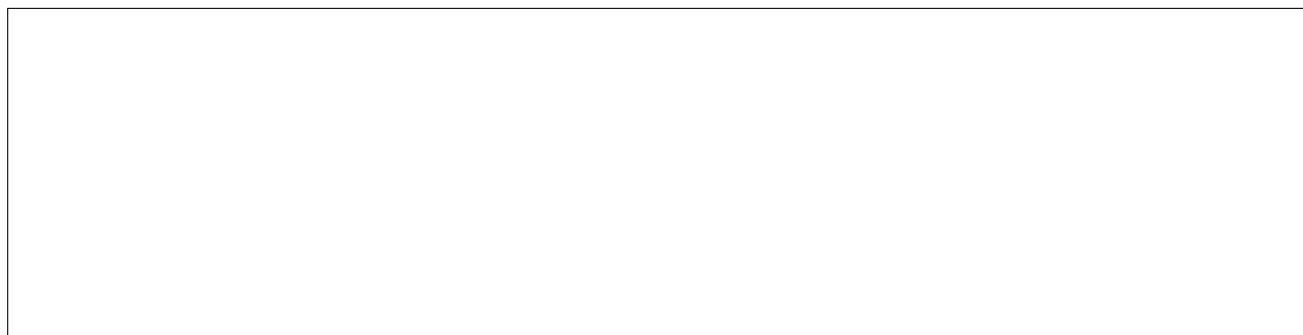
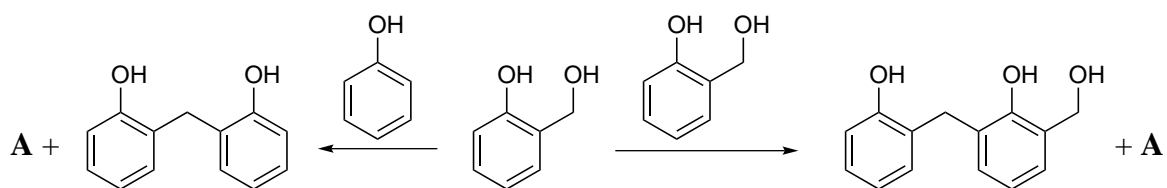
FIGURE 1 – Représentation d'une zone de la résine. Les liaisons zig-zag correspondent au prolongement de la structure vers les zones voisines.

1 Synthèse de la résine phénolique

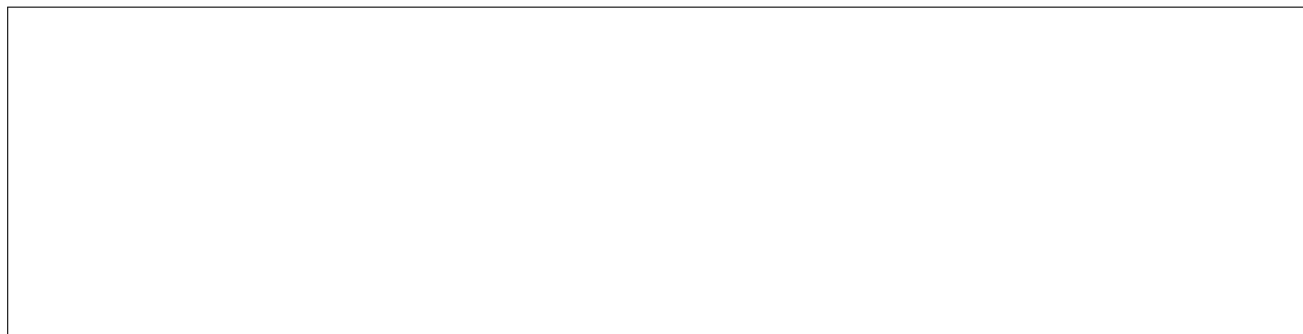
1. À l'aide des formules mésomères du méthanal et du phénol, mettre en évidence les sites nucléophiles du phénol et électrophiles du méthanal et justifier la structure des produits d'addition obtenus ci-dessous.



2. Lors de l'étape de condensation réalisée dans le toluène et décrite ci-dessous, identifier le sous-produit **A** obtenu. Représenter alors un montage expérimental permettant d'augmenter le rendement de la transformation.



3. Montrer que les produits obtenus après addition et condensation permettent bien à la réaction de polymérisation de se poursuivre.



Le méthanal est classé produit CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique) de catégorie 1B. Cette classification rend l'utilisation de cette substance problématique pour la production de résine phénolique à grande échelle. C'est pourquoi une solution envisagée a été de produire des aldéhydes aromatiques non CMR comme précurseurs à la polymérisation. Le choix s'est porté sur la synthèse suivante :

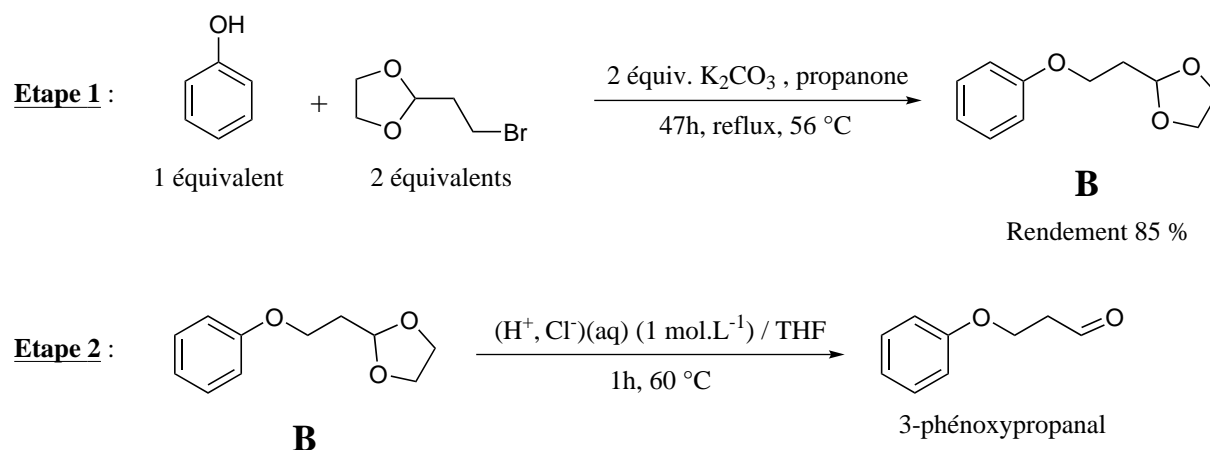
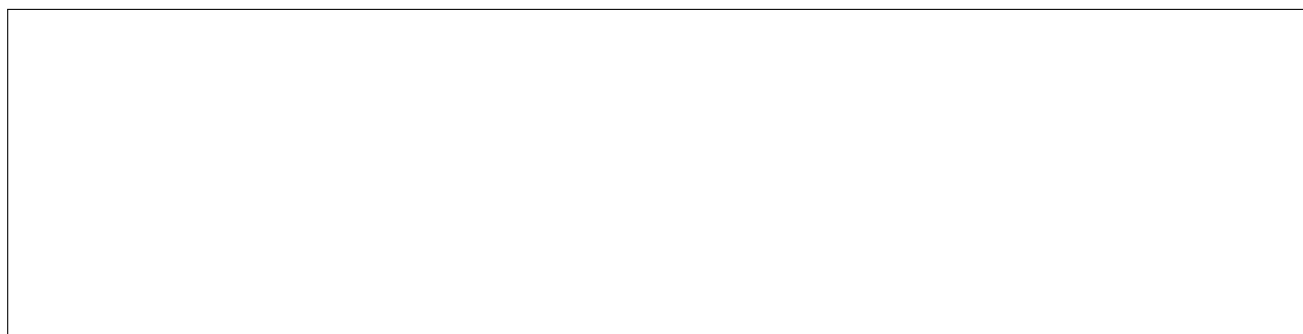
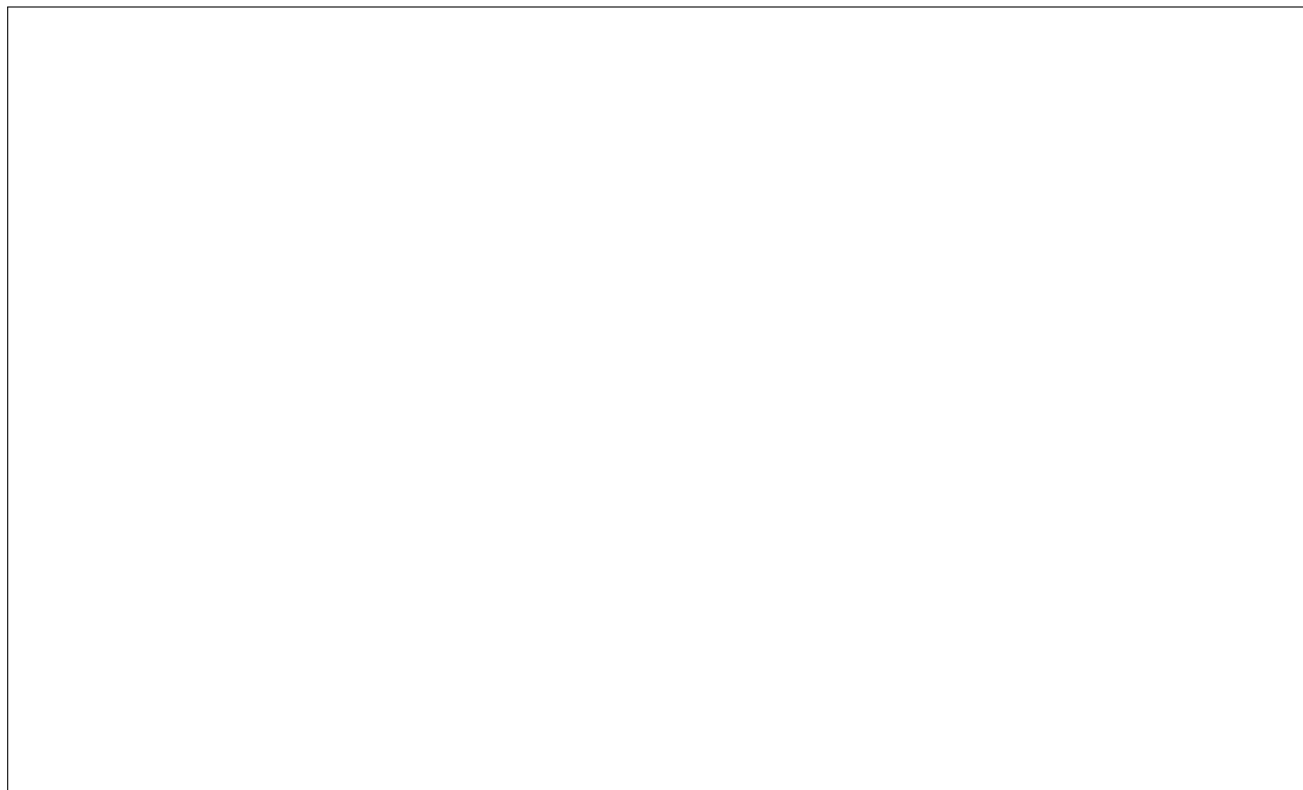


FIGURE 2 – Synthèse du 3-phénoxypropanal à partir du phénol et du 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane.

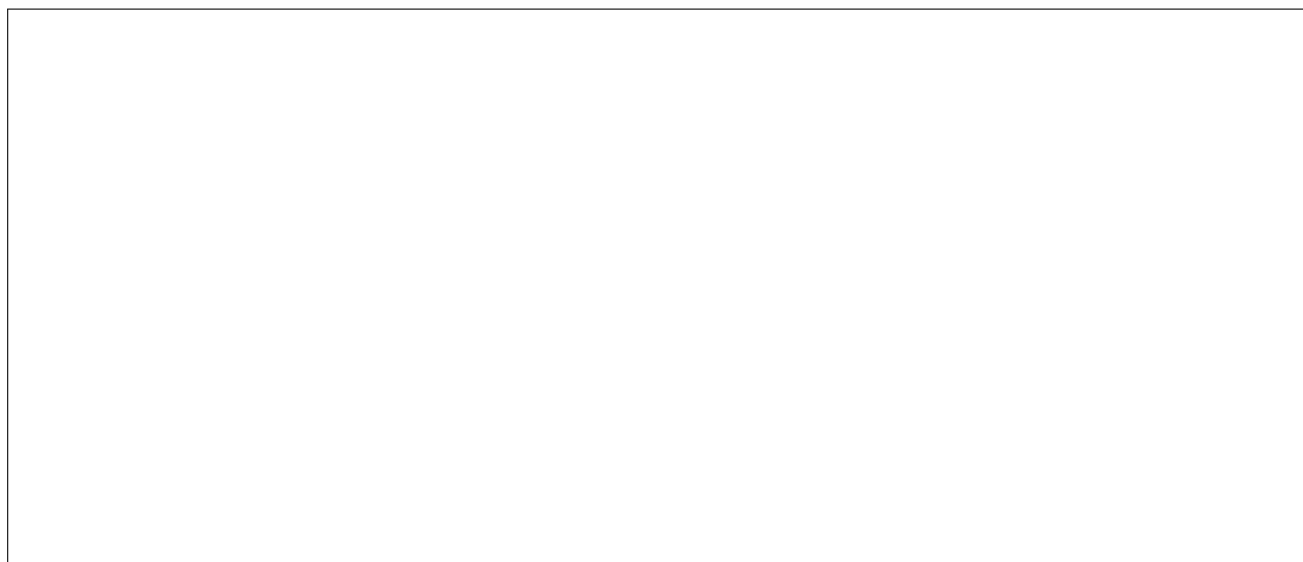
4. Dessiner la structure de LEWIS de la propanone et préciser son rôle lors l'étape 1 de la Figure ci-dessus.

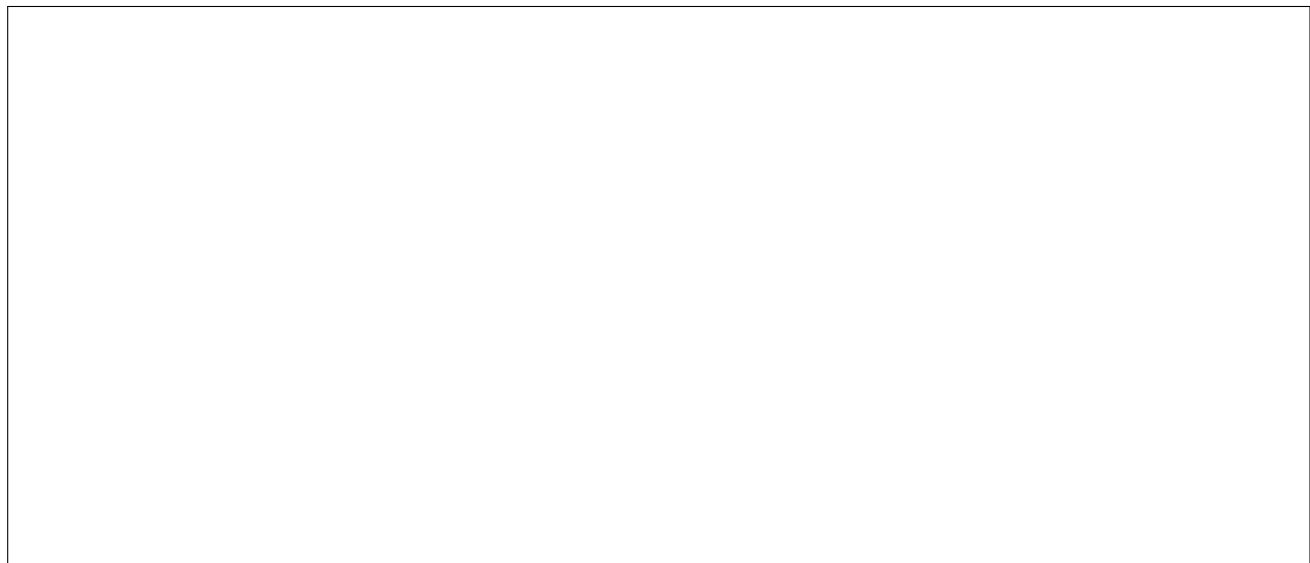


5. Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention du produit **B**.

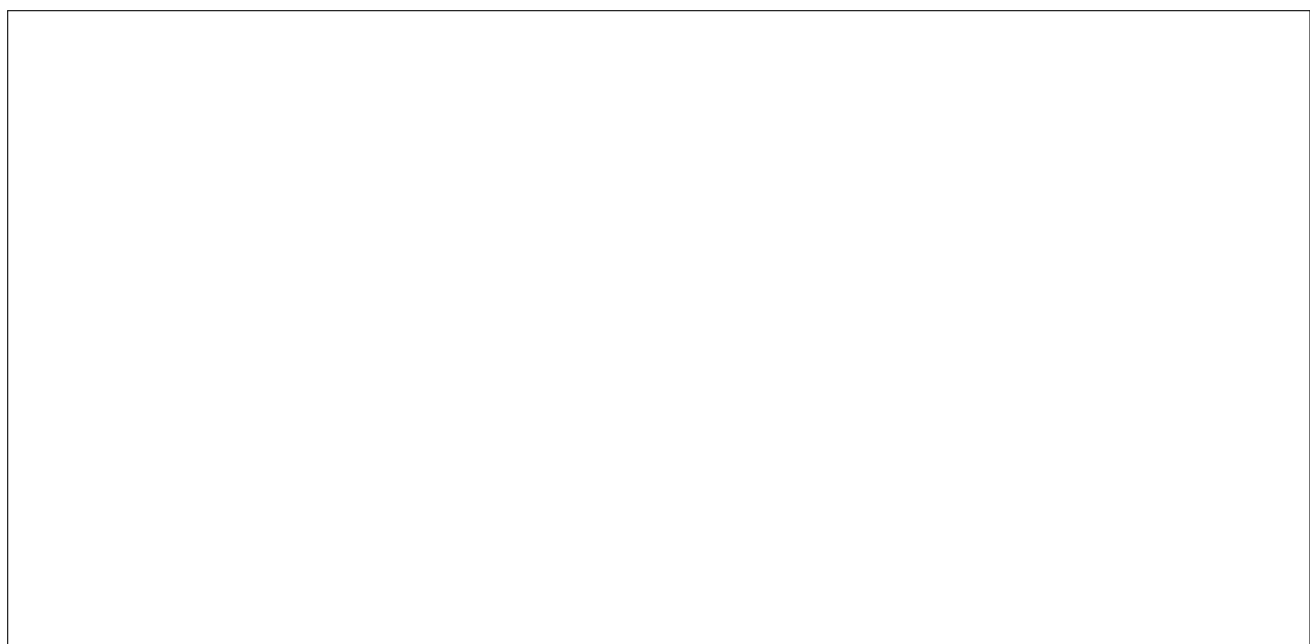


6. Justifier, à l'aide d'un mécanisme, que l'hydrolyse du produit **B** conduise à la formation du 3-phénoxypropanal lors de l'étape 2.





7. Sur le spectre de RMN ^1H , présenté figure 3, dans le DMSO- d_6 du 3-phénoxypropanal isolé à l'étape 2, attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène de la molécule et justifier leur multiplicité.



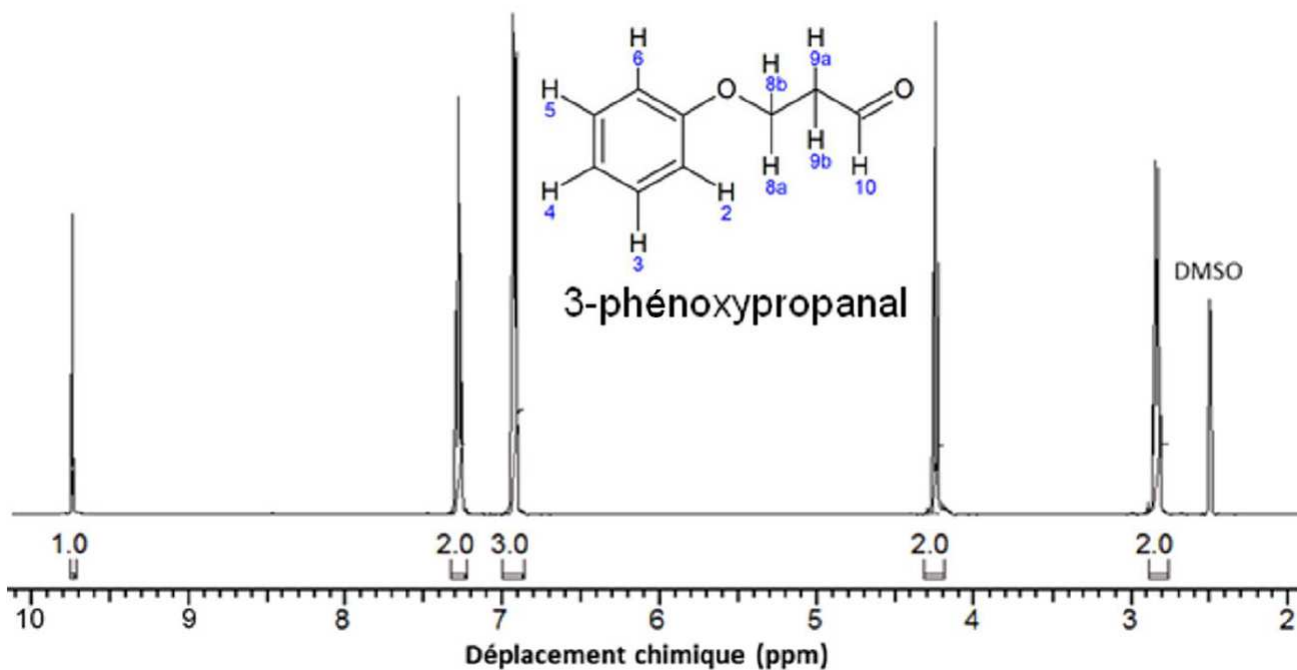


FIGURE 3 – Spectre de RMN ^1H du 3-phénoxypropanal (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ : 2,87 (triplet de doublet, $J = 1,8\text{ Hz}$, $J = 5,9\text{ Hz}$, 2 H), 4,28 (triplet, $J = 5,9\text{ Hz}$, 2 H), 6,93 (multiplet, 3 H), 7,28 (multiplet, 2 H), 9,74 (triplet, $J = 1,8\text{ Hz}$, 1 H).

8. La synthèse a été conduite à partir de 9,50 g de phénol dans les conditions décrites dans la Figure 2 et 8,22 g de 3-phénoxypropanal ont été isolés. Déterminer le rendement de l'étape 2 et celui de l'ensemble de la synthèse du 3-phénoxypropanal à partir du phénol.

2 Études d'une transformation indésirable

Lors de l'étape 2 de la synthèse présentée Figure 2, en plus du sous-produit **C** accompagnant la formation du 3-phénoxypropanal, on observe qu'il se forme peu à peu du phénol et un autre sous-produit **D**. À chaque instant, les quantités de **D** et de phénol sont égales et la quantité de **C** est égale à la somme des quantités de 3-phénoxypropanal et de phénol.

9. Identifier les produits **C** et **D**.

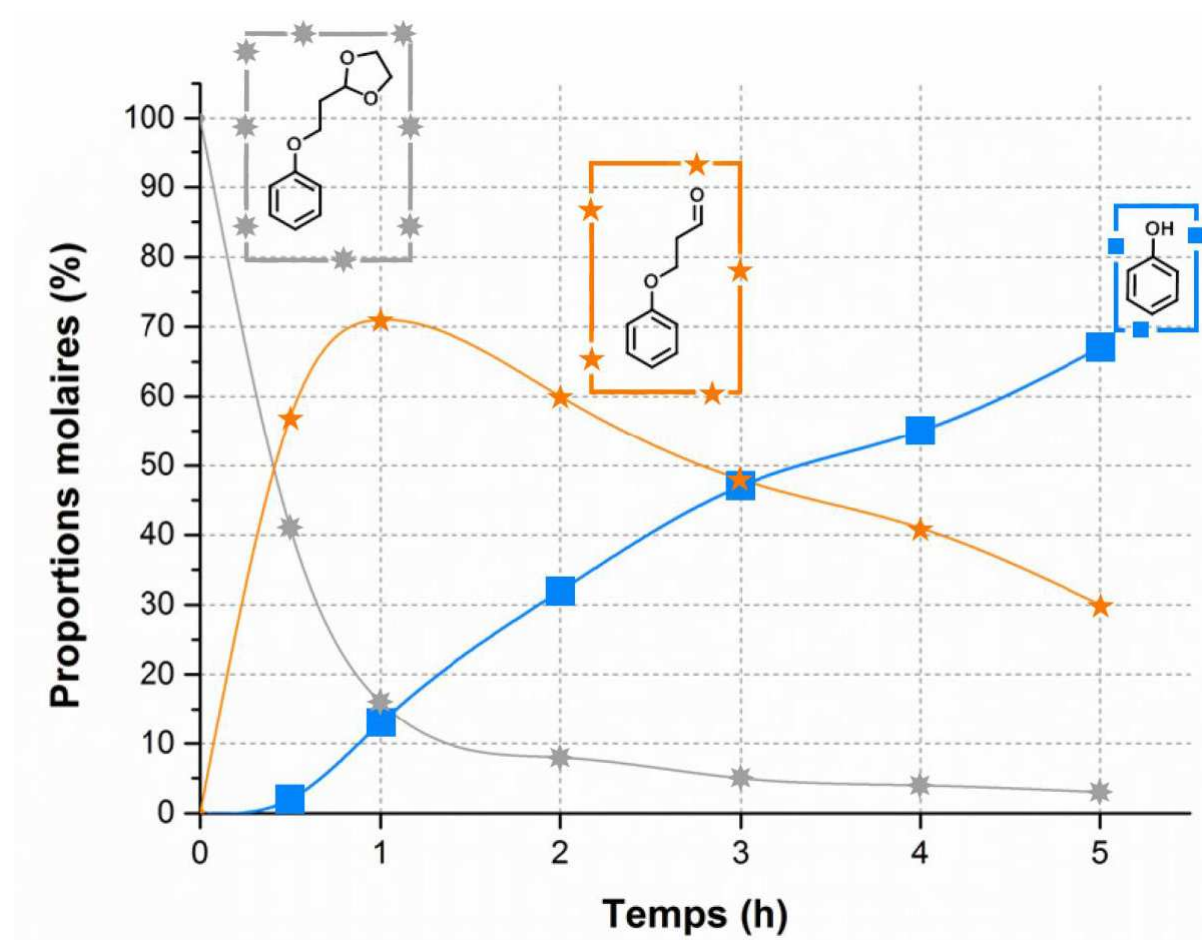


FIGURE 4 – Suivi cinétique des proportions molaires des différents composés aromatiques présents dans le milieu réactionnel lors de la formation du 3-phénoxypropanal à partir du 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane.

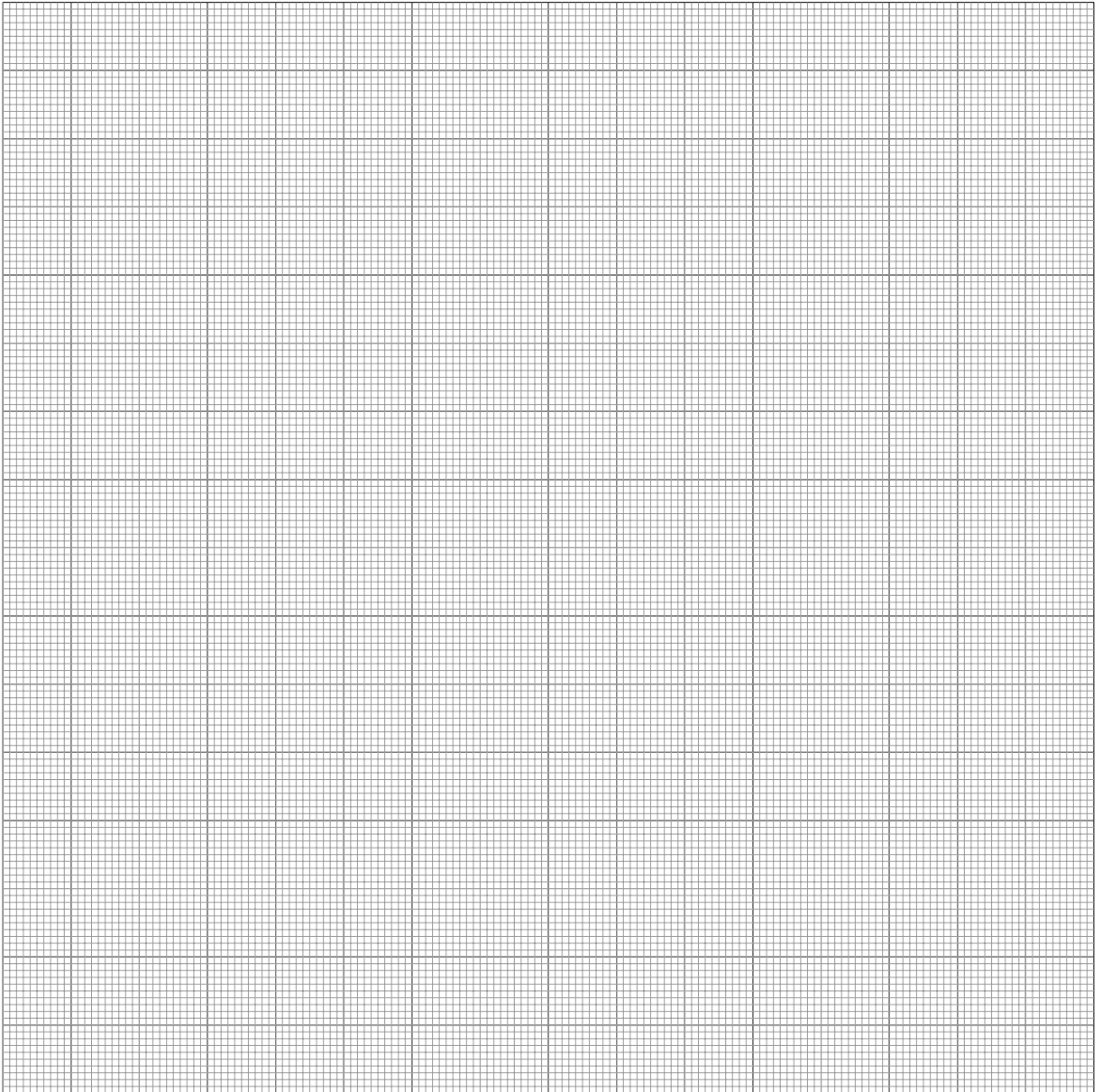
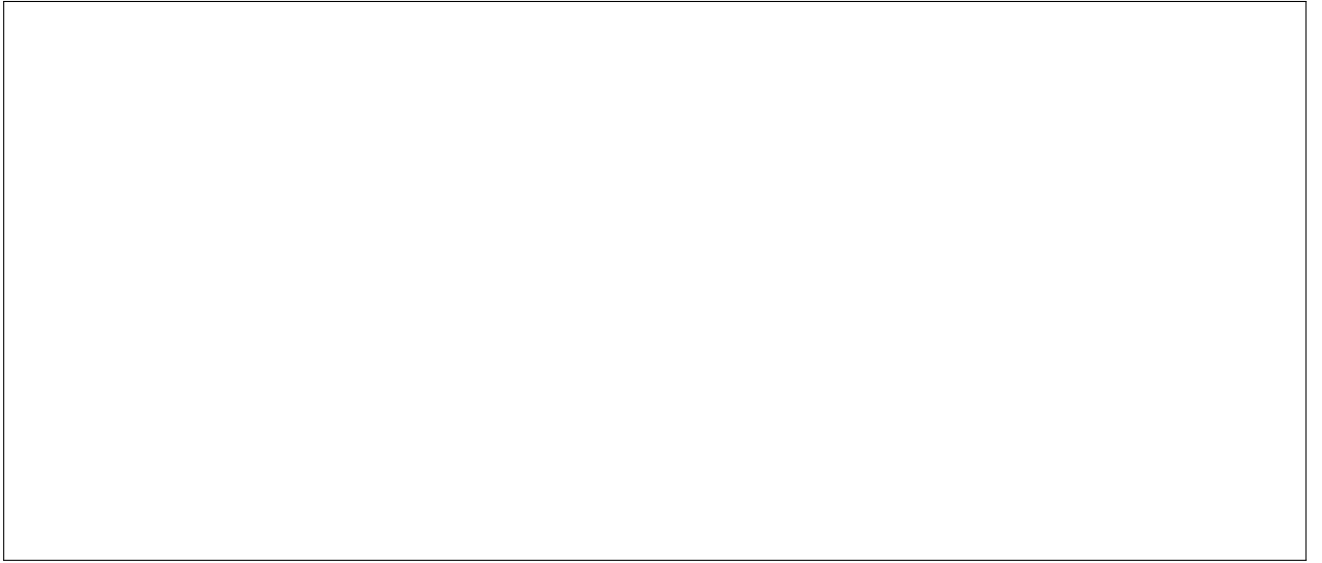
10. Déterminer le temps pour lequel le rendement de la synthèse du 3-phénoxypropanal est optimal.

La cinétique de la réaction de dissociation est étudiée grâce à la réaction de transformation du 3-phénoxypropanal en phénol en milieu acide. Pour cela, un échantillon de masse $m_1 = 1,55$ g de 3-phénoxypropanal est dissous dans $V_1 = 0,100$ L d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le THF (50 mL de THF et 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) puis porté au reflux. La concentration de phénol formé est mesurée au cours du temps, les résultats sont fournis dans le tableau 1. La dissociation d'un équivalent de 3-phénoxypropanal, conduit à la formation d'un équivalent de phénol et d'un équivalent de **D**.

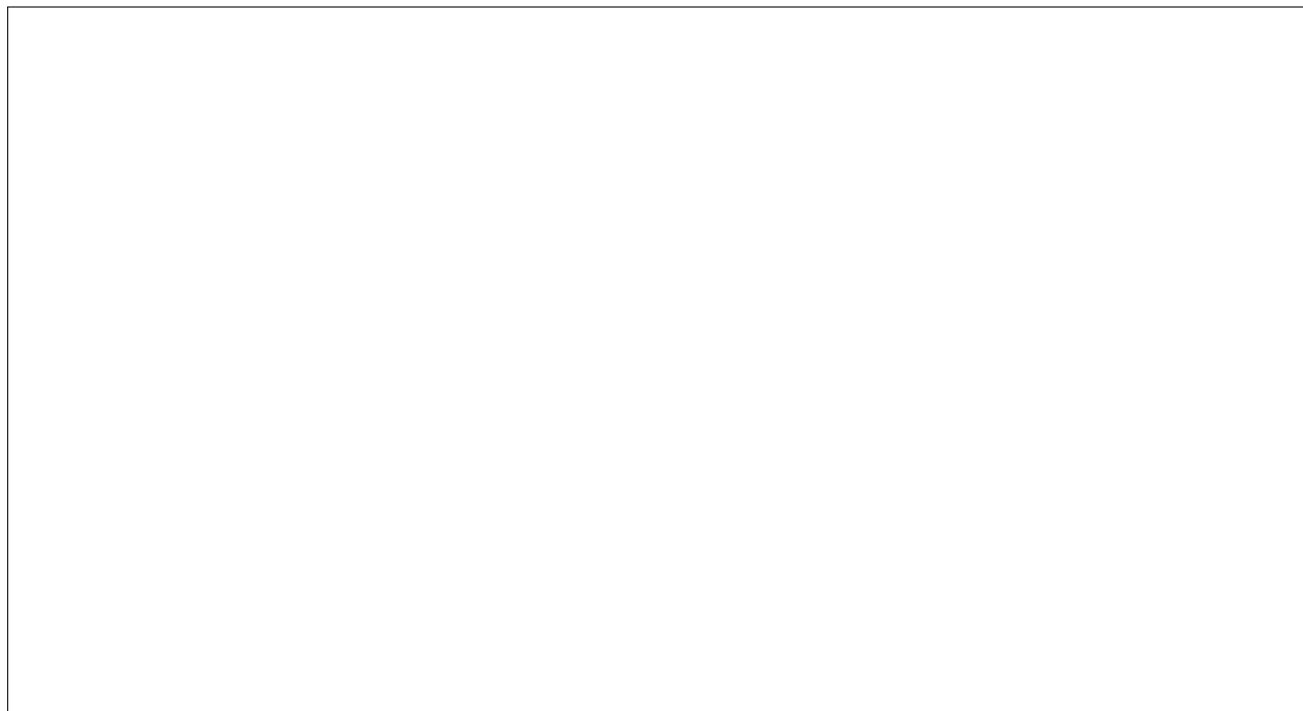
Tableau 1 – Concentration en phénol mesurée lors de la dissociation du 3-phénoxypropanal en milieu acide ($\text{HCl } 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à reflux du THF.

Temps / h	0	0,5	1	2	3	4	5
Concentration en phénol / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	9,36	17,9	32,6	44,9	55,0	63,3

11. Par la méthode de votre choix que vous explicitez et en admettant que la réaction admet un ordre entier, déterminer l'ordre de cette réaction et la valeur de la constante cinétique apparente de réaction associée.



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)

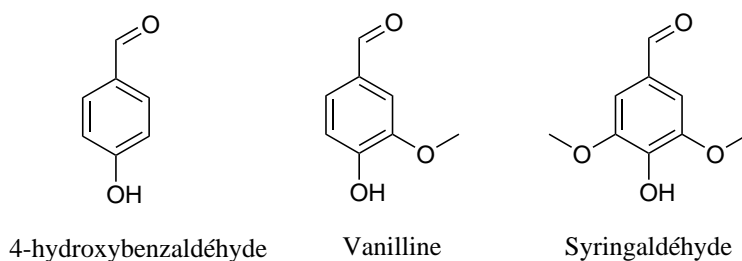
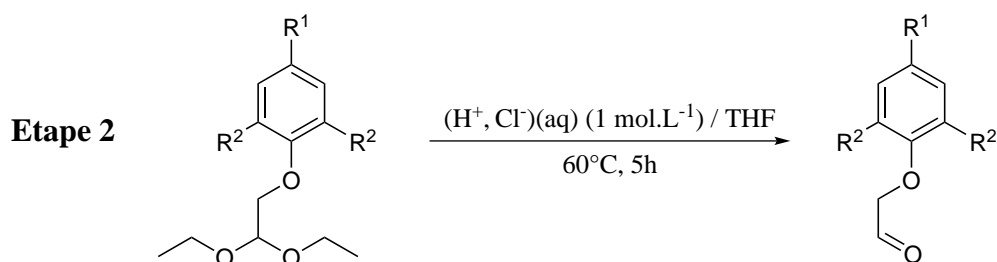
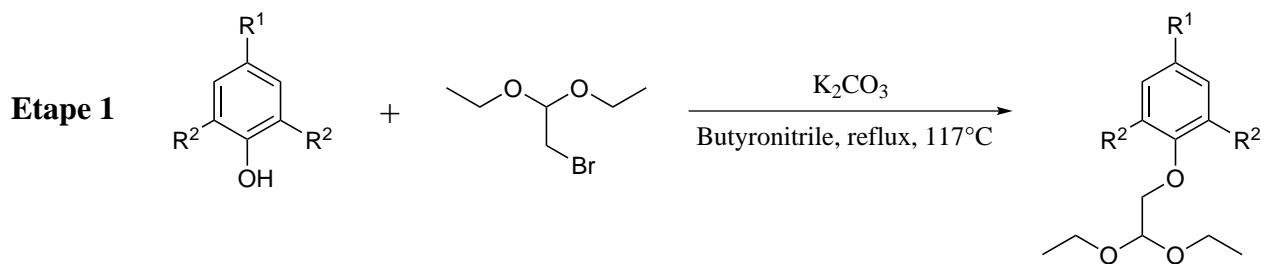


FIGURE 5 – Modélisation tridimensionnelle des composés bio-sourcés 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde.

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

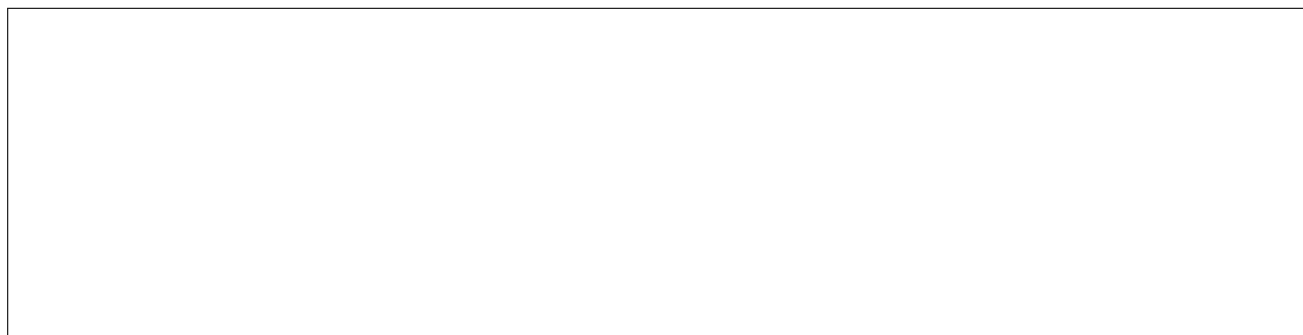


Composé bio-sourcé	Composé intermédiaire	Précurseur bio-sourcé
Phénol	Phénol-n1Acy	Phénol-n1Ald
4-Hydroxybenzaldéhyde	Hyd-n1Acy	Hyd-n1Ald
Vanilline	Van-n1Acy	Van-n1Ald
Syringaldéhyde	Syr-n1Acy	Syr-n1Ald

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.



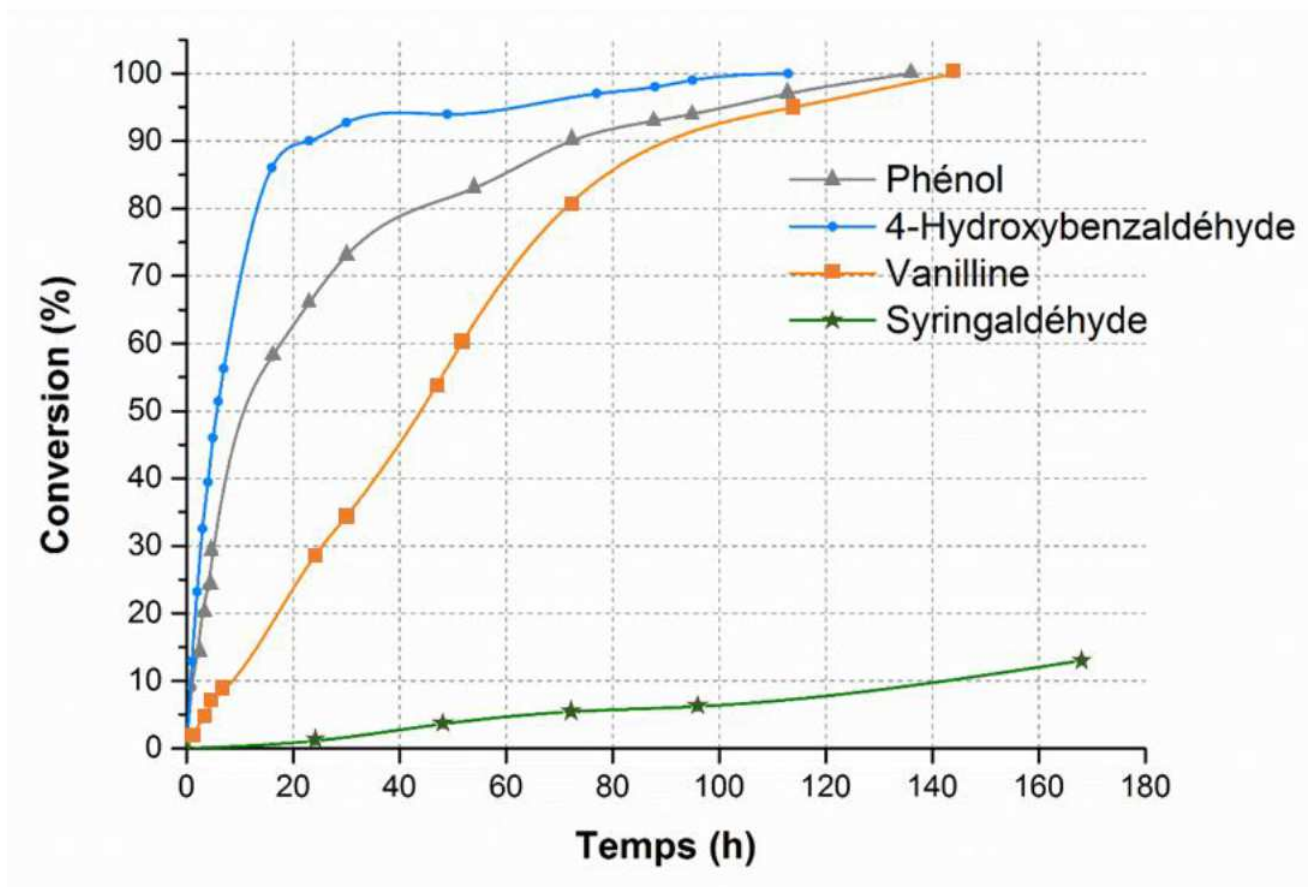
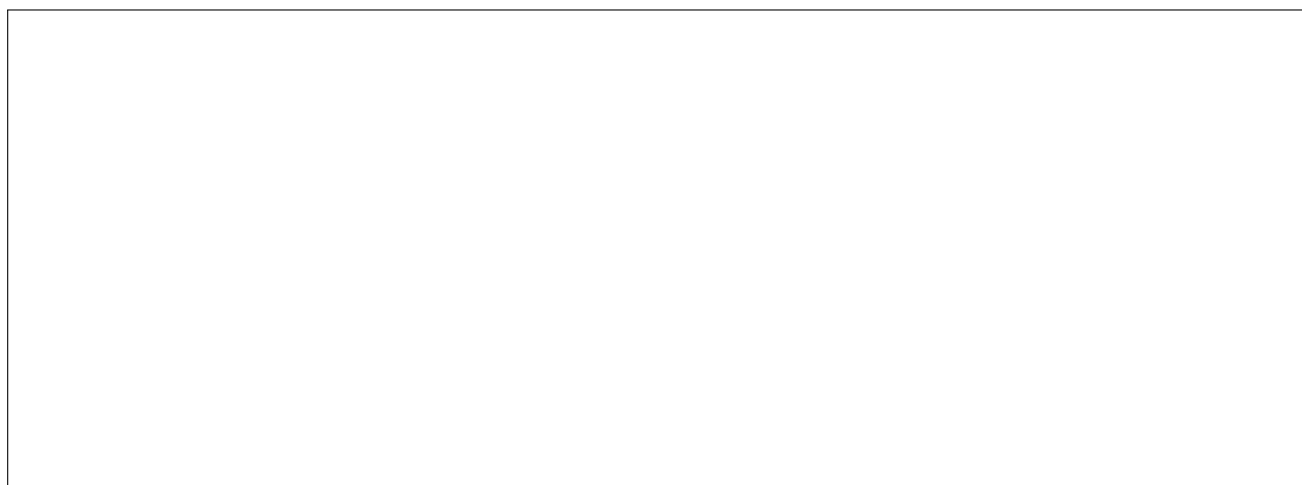
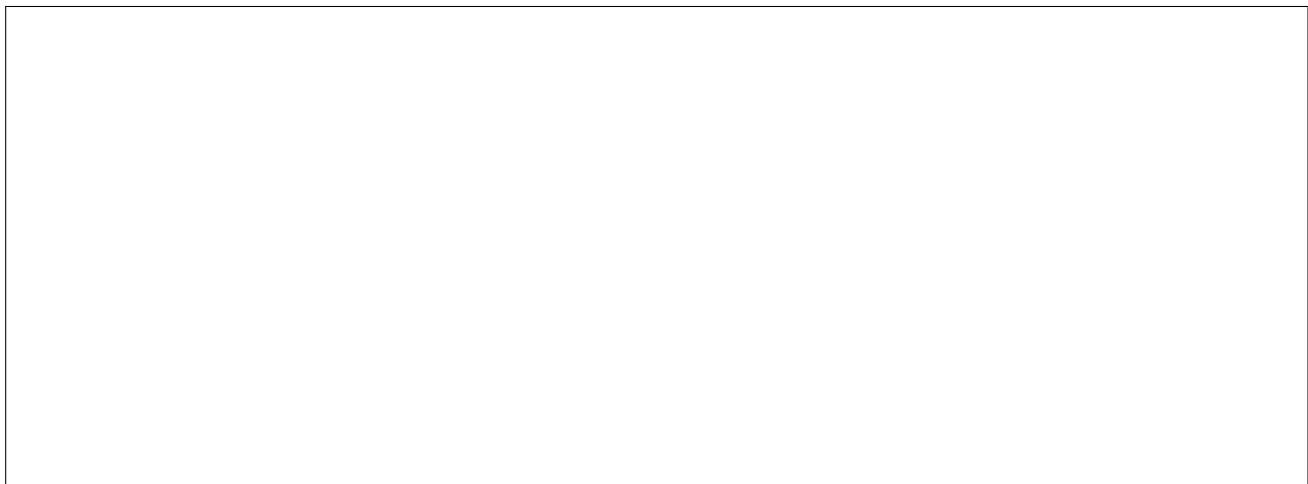


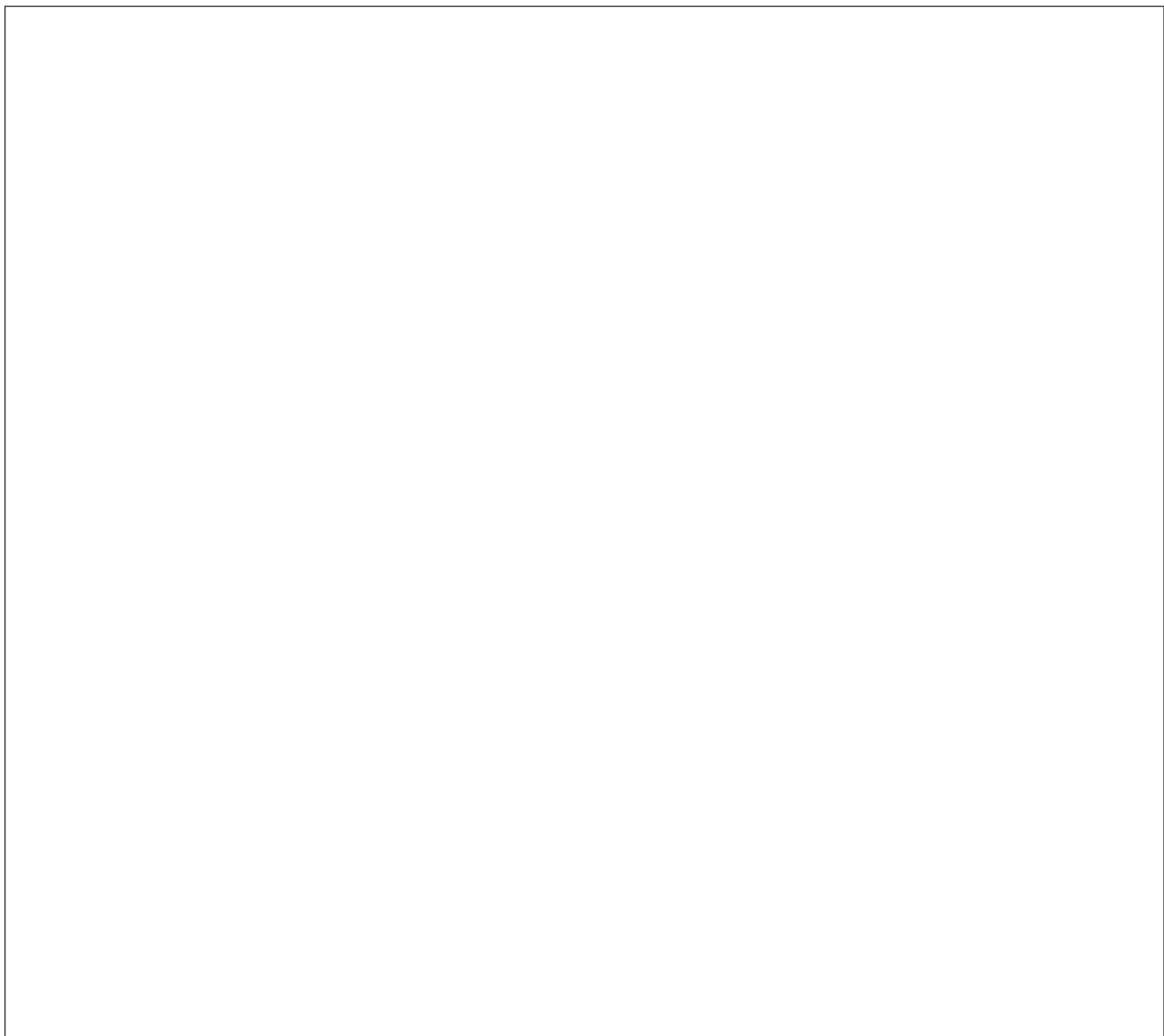
FIGURE 6 – Suivi cinétique des synthèses des composés intermédiaires Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy et Syr-n1Acy à partir des composés Phénol (triangle), 4-Hydroxybenzaldéhyde (rond), Vanilline (carré) et Syringaldéhyde (étoile) respectivement.

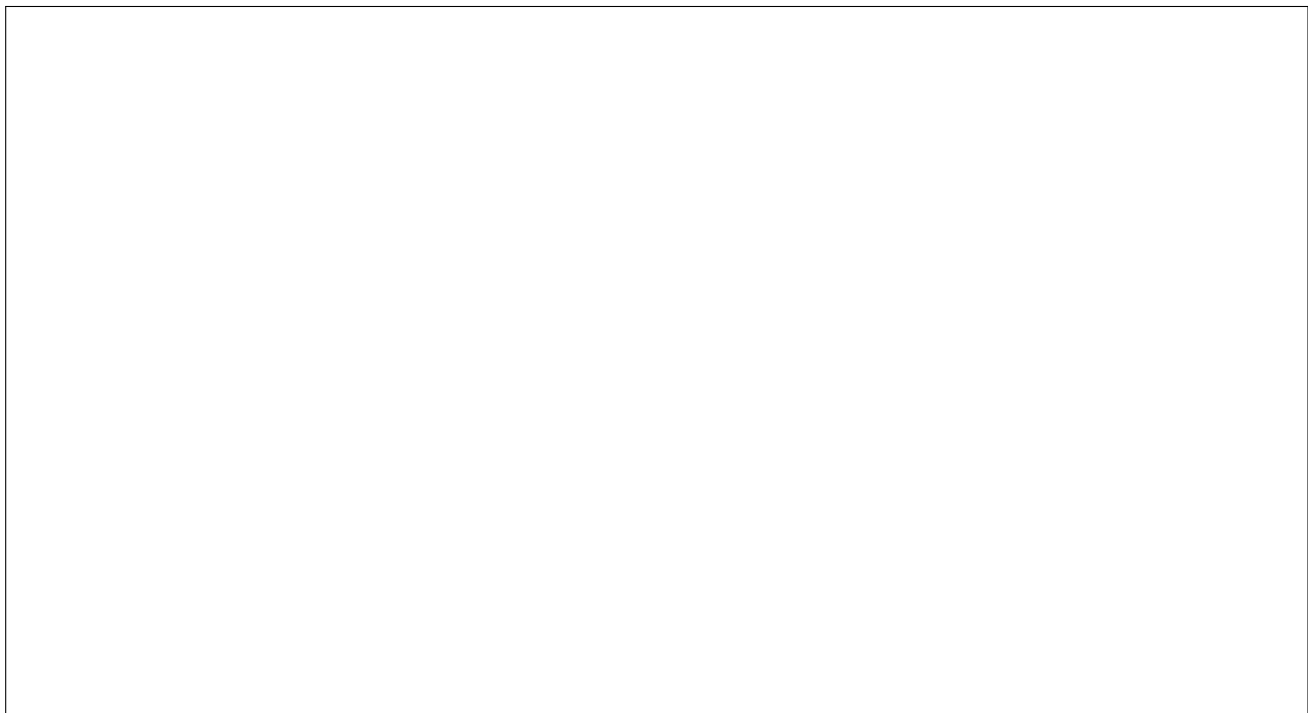
14. Justifier les différences de temps de demi-réaction observés à la Figure 6 à l'aide de la structure chimique de chaque réactif présenté sur la Figure 5. Aidez-vous aussi du mécanisme décrit dans la question 5 et recherchez son étape limitante.





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.





3.2 Comparaison des précurseurs issus de l'étape 2

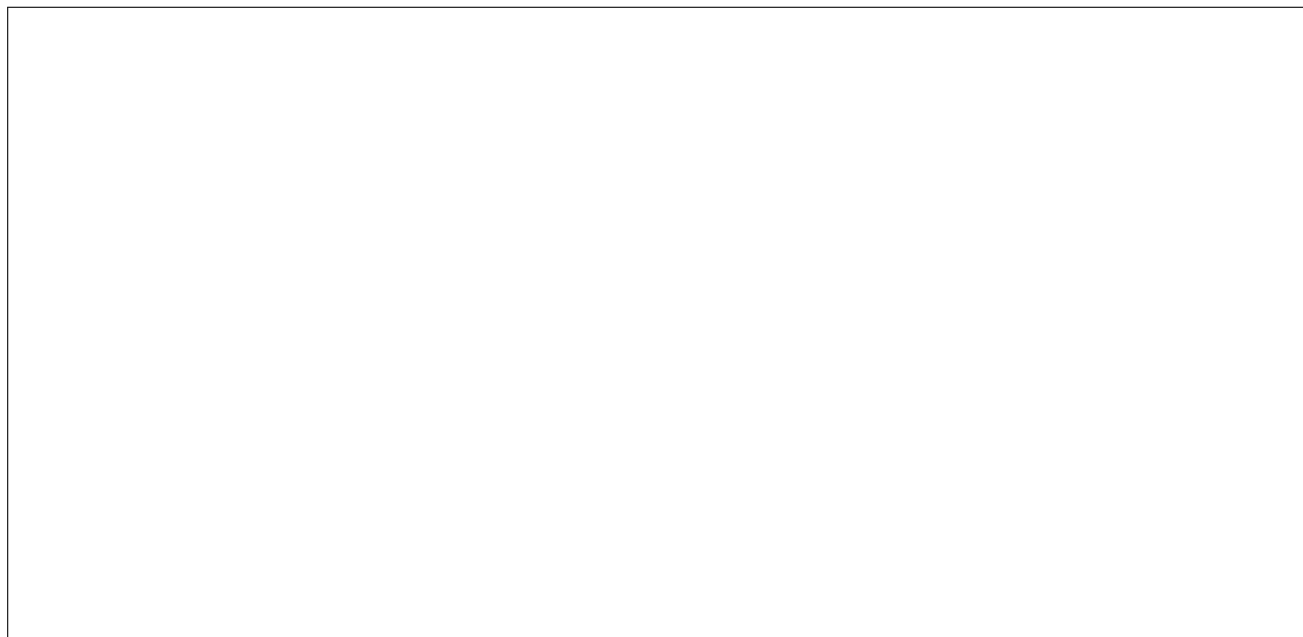
La résine phénolique a été synthétisée avec les précurseurs bio-sourcés. Le réactif syringaldéhyde a été écarté de l'étude. Les résultats sont présentés et comparés avec les résultats d'un aldéhyde commercial dans le Tableau 2.

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

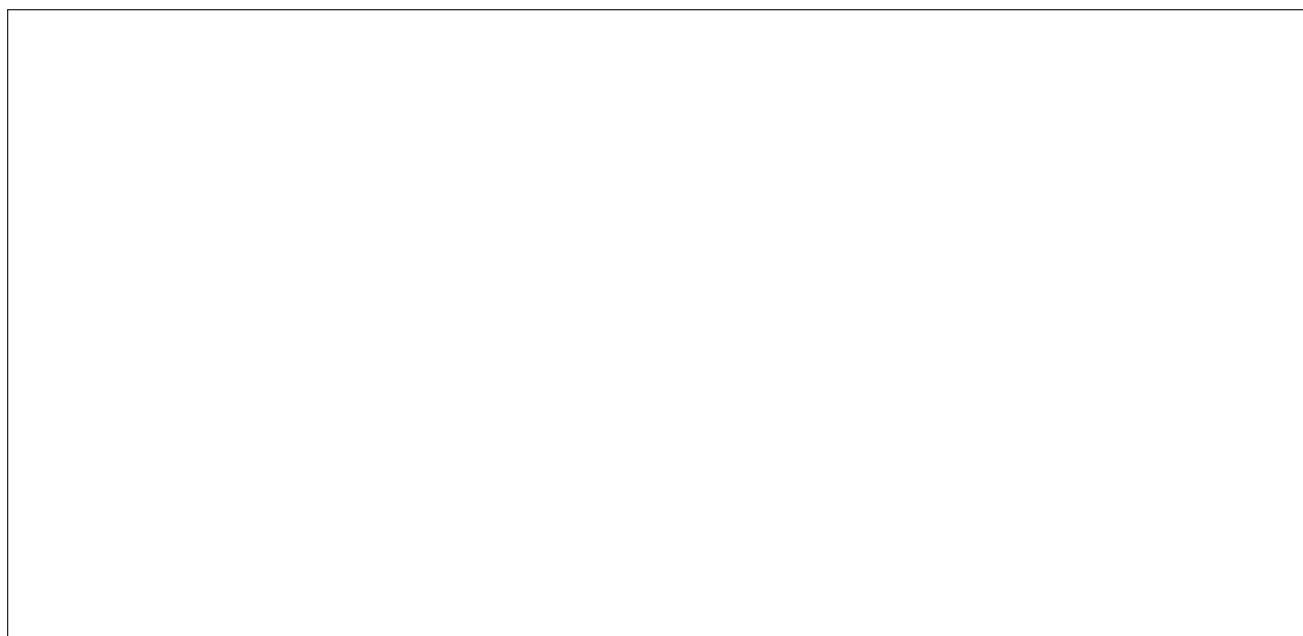
Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers des résines à haut taux d'insoluble, haute température de dégradation à 10% massique et à haut taux de coke.

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 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.



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