

Année scolaire
2019/2020

Devoir de chimie n°6

Classe de PCSI 7 option PC

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : interdit

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Les mécanismes réactionnels doivent être écrits avec soin : schématisation du déplacement des doublets par des flèches courbes ; inscription de tous les doublets, y compris non liants, au niveau des sites réactionnels ; écriture de toutes les charges formelles...

Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.

Des données spectroscopiques sont rassemblées en fin d'énoncé

Consignes pour ce devoir

1) Réservez un créneau de 2 heures, où vous serez seul dans une pièce ; prévenez votre entourage qu'il ne vous dérange pas.

Mettez-vous en condition de DS, avec uniquement copie double, feuilles de brouillon et trousse. La calculatrice n'est pas autorisée pour ce devoir.

2) Imprimez ce sujet si possible. À défaut, affichez-le sur l'écran de votre ordinateur. Puis composez pendant 2 heures montre en main, sur copie double comme d'habitude.

N.B. « Taper » votre devoir sur ordinateur ne sera pas accepté.

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. Scannez toutes les pages dans l'ordre, en choisissant « rassembler en un pdf unique ». La plupart des pilotes de scanner permettent de faire cela.

- Pour ceux qui n'ont pas de 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. Si vous ne savez pas comment procéder, vous pouvez appliquer la procédure suivante, envoyée par M. Tonnelier, un collègue du lycée :

Téléchargez et installez pdfCreator: <https://www.pdfforge.org/pdfcreator/download> (version gratuite) Windows. Pour ceux qui ne peuvent avoir accès à un ordinateur windows, et qui sont sous Linux/MacOs, essayez de trouver l'équivalent, et communiquez le aux autres.

Utilisation de pdfCreator:

Vous le lancez.

Ensuite, cliquez sur "Choisissez un fichier à convertir", et sélectionnez la photo de la première page du devoir.

Une nouvelle fenêtre s'ouvre.

A partir de l'explorateur, faites glisser les autres photos, dans l'ordre, sur cette fenêtre.

Les tâches "impression de la page entière" s'ajoutent.

Une fois que toutes les pages sont ajoutées, cliquez sur "tout fusionner".

Il n'y a plus qu'une tâche avec plusieurs pages.

Cliquez sur "continuer". Choisissez le nom de fichier, le répertoire, et cliquez sur "sauvegarder".

4) Nommez le fichier « DS6_VotreNom.pdf » . Envoyez-moi ce fichier, de préférence par mail. Si la pièce jointe est trop grosse pour un envoi par mail, utilisez le Google Drive créé par M. Laguionie : https://drive.google.com/drive/u/0/folders/1OLPbvY4zf_9MShqEF1sUqTNEBabudByY mais envoyez-moi en même temps un mail, pour me signifier que vous venez de déposer votre copie sur le drive.

Il est conseillé de faire ce devoir samedi matin comme d'habitude. Mais vous pouvez le faire aussi l'après-midi si vous préférez. Dans tous les cas, votre copie doit m'être parvenue dans la journée du samedi 21 mars. Aucune copie ne sera acceptée en retard, sauf cas de force majeure dont vous m'auriez informé avant samedi soir.

Je corrigerai ensuite votre copie en annotant directement le fichier pdf, que je vous renverrai par mail ou via le drive.

Comme je ne peux pas vérifier que vous avez bien fait le devoir dans les conditions d'un DS, je ne pourrai par compter votre note 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, et votre classement, vous permettront de faire le point correctement sur vos acquis.

La serricornine

Ce problème a pour sujet l'étude de la serricornine, phéromone sexuelle de la femelle du scarabée du tabac (*Lasioderma serricornis*). 65 000 femelles du scarabée du tabac permettent d'obtenir 1,5 mg de serricornine. Du fait de sa faible disponibilité à l'état naturel, de nombreux groupes de recherche à travers le monde ont donc mis au point des synthèses asymétriques de cette molécule afin d'étudier sa bioactivité avec, entre autres, pour objectif de concevoir des pièges à phéromones pouvant représenter une bonne alternative à l'utilisation de pesticides dans les plantations de tabac.

Les deux parties de ce problème sont indépendantes. Pour l'écriture des mécanismes, chaque fois que vous le jugez nécessaire, vous pourrez utiliser des notations simplifiées des molécules permettant de se concentrer uniquement sur les groupes caractéristiques concernés.

I - Autour de la serricornine

La serricornine existe sous deux formes en équilibre en présence de traces d'acide. Elle est donc souvent acétylée afin d'en faciliter l'analyse (schéma 1) :

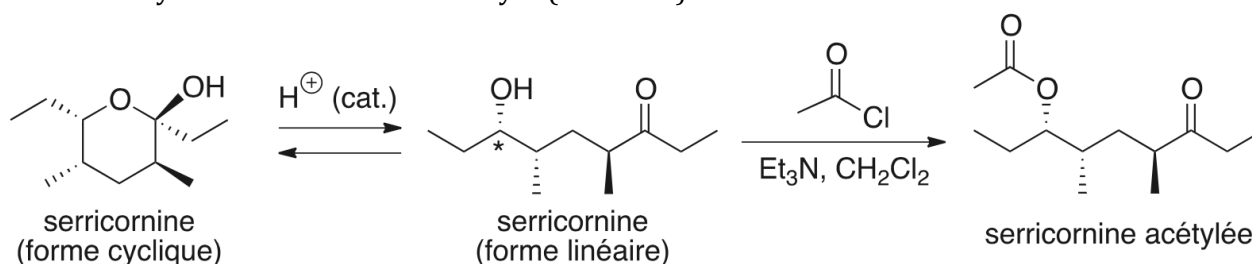
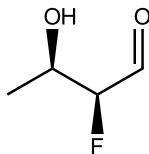


Schéma 1

- 1) Recopier la serricornine forme linéaire sur votre copie, et inscrire le stéréodescripteur *R* ou *S* à côté de chaque atome asymétrique. Afin de justifier vos réponses, les priorités des quatre groupes autour de chaque atome asymétrique devront être clairement indiquées (les arbres de développement de Cahn, Ingold et Prelog ne sont pas demandés).
- 2) Donner le nom de la forme linéaire de la serricornine en nomenclature systématique.

Indication : à titre d'exemple, on rappelle le nom de la molécule suivante :



(2*S*,3*R*)-2-fluoro-3-hydroxybutanal

- 3) Reproduire les deux formes de la serricornine (cyclique et linéaire) et entourer les groupes fonctionnels caractéristiques. À quelles fonctions correspondent-ils ?
- 4) Retrouver sur la forme cyclique de la serricornine quel est l'atome marqué d'un astérisque sur la forme linéaire sur le schéma 1. Cet atome a-t-il la même configuration absolue dans ces deux molécules ? Porte-t-il le même descripteur stéréochimique ? Ces deux questions sont-elles équivalentes ? (autrement dit, pourrait-on dans certains cas répondre « oui » à la première, et « non » à la seconde ?)
- 5) Écrire le mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de la forme linéaire de la serricornine à partir de la forme cyclique en présence de traces d'acide. Comment nomme-t-on une réaction de ce type ?
- 6) Mêmes questions pour le passage inverse de la forme linéaire à la forme cyclique.
- 7) Quelle nouvelle fonction chimique apparaît dans la serricornine acétylée ? Pourquoi dit-on que la serricornine est « souvent acétylée afin d'en faciliter l'analyse » ?

Le spectre de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 400 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) de la serricornine acétylée présente, entre autres, un signal [$\delta = 4,64$ ppm ; dt, $^3\text{J} = 7,9$ Hz et $4,9$ Hz ; 1 H)] (dt = doublet de triplet).

- 8) Attribuer ce signal à un ou des atomes d'hydrogène de la serricornine acétylée. Le déplacement chimique de ce signal est-il conforme à ce qu'indique la table de données ?
- 9) Les indications ci-dessus ne précisent pas à quel proton ou groupe de protons correspondent les deux constantes de couplages 7,9 et 4,9 Hz. Cependant, l'observation du spectre permettrait de lever cette ambiguïté au premier coup d'œil, car la structure du doublet de triplet ne serait pas la même.

Dans les deux cas possibles, déterminer quel serait la structure exacte du doublet de triplet : espacement de tous les pics en Hz et intensité relative de chacun.

- 10) Le spectre de spectroscopie infrarouge (IR) de la serricornine acétylée présente, entre autres, deux bandes d'absorption intenses à 1735 et 1715 cm^{-1} . Proposer une attribution pour ces bandes d'absorption (voir données). Pourquoi est-il très facile de distinguer par spectroscopie IR la serricornine acétylée de celle qui ne l'est pas ?

II - Synthèse de R. A. Pilli et M. M. Murta (1988)

La synthèse asymétrique de la serricornine racémique décrite par R. A. Pilli et M. M. Murta, au Brésil, (Synthetic Communications 1988, 18 (9), 981-993) utilise comme substrat de départ le composé **1**, la 2-méthyl-2-triméthylsilyloxy-pentan-3-one (schéma 2) :

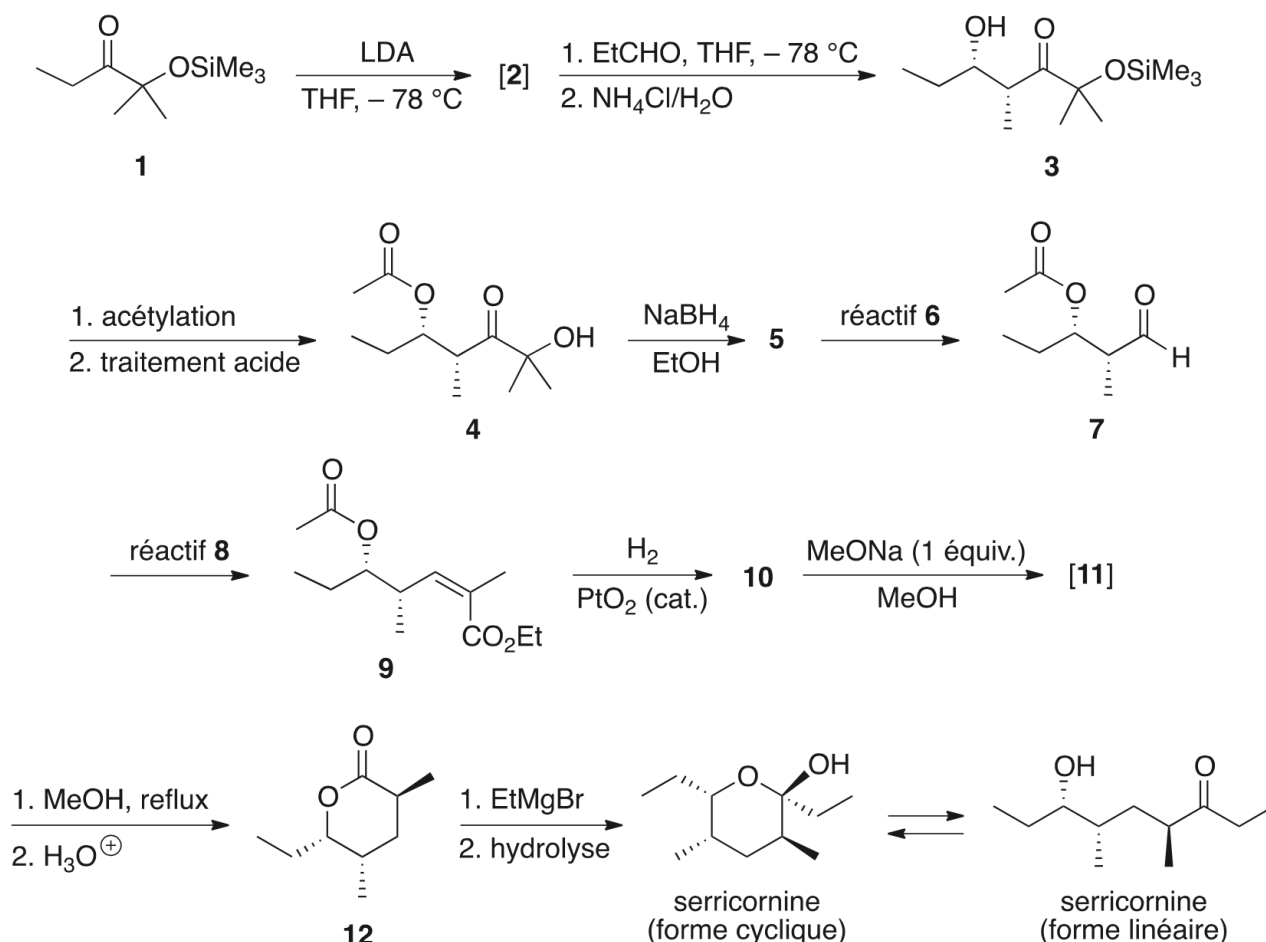


Schéma 2

- 11) Le réactif noté LDA est le DiisopropylAmidure de Lithium, de formule semi-développée $[(CH_3)_2CH]_2NLi$. Identifier l'anion et le cation dans ce réactif. Écrire l'anion en formule topologique.
- 12) Le composé **1** possède des protons ayant une acidité particulière, ceux situés sur le carbone adjacent au groupe carbonyle. Représenter le composé **2**, qui est la base conjuguée de **1**. Justifier la stabilité particulière de **2** (le pK_a du couple **1/2** vaut environ 20).
- 13) Écrire le mécanisme de l'échange de protons entre **1** et l'anion du LDA. Cette réaction est-elle favorable thermodynamiquement ?
- 14) Aurait-on pu utiliser un réactif plus simple comme l'amidure de lithium $LiNH_2$ à la place du LDA pour synthétiser **2** ? Justifier l'avantage du LDA, ainsi que le choix de la température très basse.
- 15) Proposer un schéma mécanistique rendant compte de la formation de la β-hydroxycétone **3** à partir de l'intermédiaire **2**. On ne s'intéressera pas à la stéréosélectivité de la réaction. On séparera bien les deux étapes ; quel est le rôle du réactif NH_4Cl ?
- 16) Le passage de **4** à **5** correspond formellement à une addition nucléophile d'un ion hydrure H^- sur la fonction cétone de **4**. Écrire le mécanisme de cette réaction. Montrer qu'après reprotonation, on obtient un mélange de deux diols **5**, stéréo-isomères de configuration. Préciser la relation d'isomérisme qui lie ces deux diols. D'après vous, les obtient-on en quantités égales ou bien différentes ?

- 17) Le réactif **6** pour obtenir l'aldéhyde **7** à partir du mélange **5** est le periodate de sodium NaIO_4 . Identifier l'anion et le cation dans ce réactif. Déterminer la géométrie de l'anion en utilisant la méthode VSPER.
- 18) Déterminer le stéréodescripteur *Z* ou *E* de la liaison double du composé **9**. Justifier en indiquant les priorités des groupes. Combien **9** possède-t-il de stéréo-isomères de configuration ? Parmi ces stéréo-isomères, dessiner, s'il existe, l'énantiomère de **9**.
- 19) Au reflux du méthanol (MeOH), l'intermédiaire **11** n'est pas stable et conduit spontanément à la lactone **12** après hydrolyse acide. En reprenant les représentations de la figure 1 ci-dessous, dessiner les deux conformations « chaise » de la lactone **12**. Indiquer la conformation « chaise » la plus stable ; justifier la réponse en faisant le bilan des principales répulsions stériques.

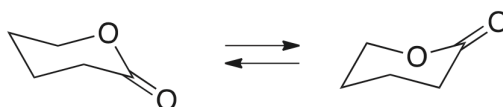
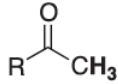
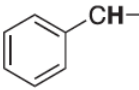



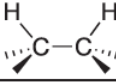

Figure 1

- 20) Proposer une méthode de préparation du bromure d'éthylmagnésium (EtMgBr) (réactifs et solvant à utiliser) ; dessiner le montage à réaliser en précisant le rôle des différentes pièces de verrerie.
- 21) Comment ajoute-t-on **12** dans le montage précédent ? Écrire le mécanisme de la réaction permettant de passer de **12** à la serricornine (forme cyclique).

Données

RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques de quelques hydrogènes caractéristiques et valeurs typiques des constantes de couplage 3J (*)

Protons	δ (ppm)
$-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-$	1,5 – 2,4
	2,2 – 2,6
	2,3 – 2,8
$-\text{CH}-\text{N}-$	3,5 – 4,2
$-\text{CH}-\text{O}-$	3,5 – 4,8
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	4,6 – 7,0
	9,1 – 10,3

Structures	3J (Hz)
	4 – 8
	10 – 18

IR (gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques) (*)

Liaisons	ν (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool	3 200 – 3 650	Intense et large
C=O ester saturé	1 730 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 720 – 1 740	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 705	Intense
C=O cétone conjuguée	1 665 – 1 885	Intense
C=C alcène	1 645 – 1 675	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

*Source: *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition*, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc ; W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.