

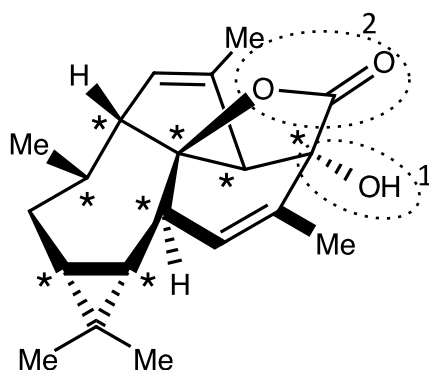
PCSI option PC 2023/2024

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

1) On identifie deux groupes fonctionnels oxygénés

1 : alcool

2 : ester cyclique, aussi appelé lactone



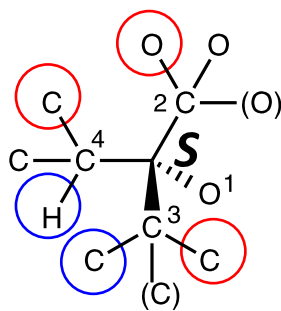
2) Les atomes asymétriques sont marqués d'un astérisque sur le dessin précédent.

L'eurhorkanin A comporte 8 atomes asymétriques.

3) Détermination des priorités selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

Comme $Z_O > Z_C$, on détermine au rang 1 que le groupe OH est prioritaire.

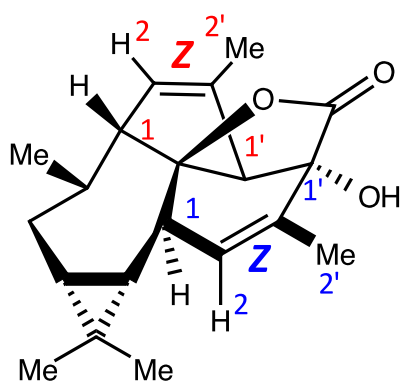
Afin de déterminer la priorité entre les groupes carbonés on réalise un arbre de développement au rang 2 :



L'atome de carbone portant le groupe hydroxyle a pour stéréodescripteur : S.

4) Les deux liaisons doubles de la molécule sont telles que chaque atome de carbone de la liaison porte deux substituants différents :

Les deux liaisons doubles sont dissymétriques.

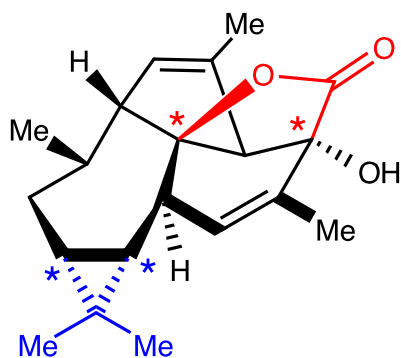


Pour attribuer les stéréodescripteurs, on classe les deux groupes de chaque atome asymétrique par ordre de priorité selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog. On s'aperçoit que, dans les deux cas, les groupes prioritaires 1 et 1' sont du même côté de la liaison double :

Les deux liaisons doubles dissymétriques portent le stéréodescripteur Z.

À noter que **les configurations E seraient impossibles** car il serait alors impossible que les cycles existent.

5) Les « ponts » sont représentés en rouge ci-dessous, ainsi que les atomes asymétriques « en tête de pont » correspondants :



6) Pour déterminer le nombre de stéréo-isomères possibles de cette molécule, on remarque :

- que **4 atomes asymétriques** (ceux qui ne sont pas en tête de pont) sont indépendants, et peuvent donc exister a priori dans l'une ou l'autre de leurs configurations absolues ;
- qu'il existe **2 ponts** (bleu et rouge dans la question précédente), chacun ayant deux configurations envisageables : au-dessus ou en-dessous du plan moyen des trois autres cycles accolés ;
- que les liaisons doubles dissymétriques ne sont pas inversables.

Il y a donc $2^{4+2} = 2^6 = 64$ combinaisons possibles de configurations. Comme tous les atomes asymétriques ont des substituants différents, il ne peut pas exister de composé méso : les 64 combinaisons correspondent bien à 64 stéréo-isomères de configuration différents.

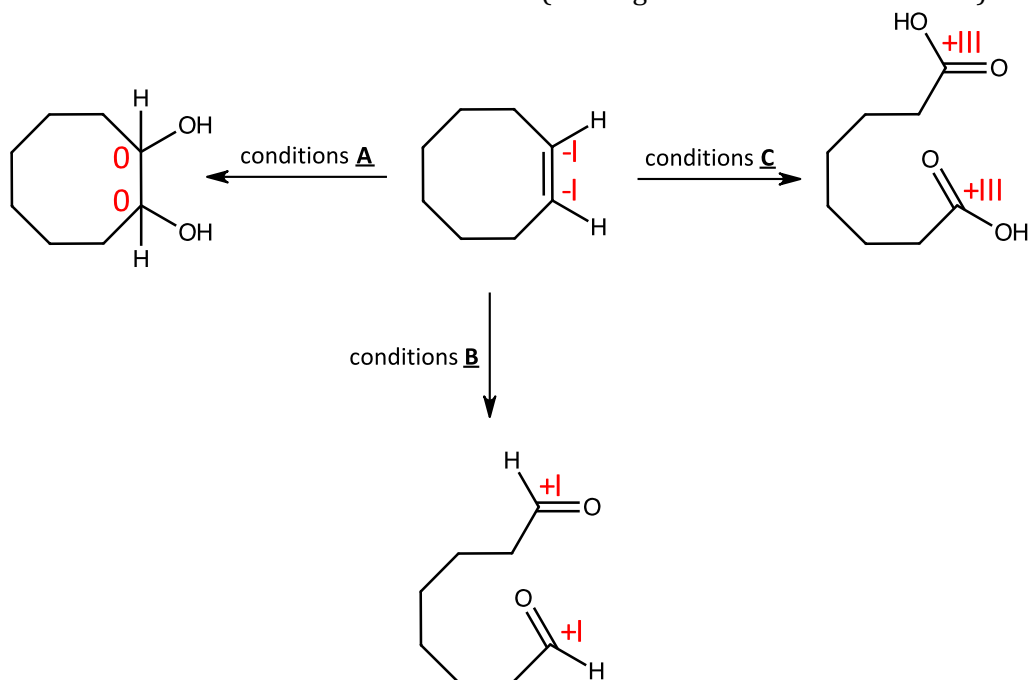
Il existe 64 stéréo-isomères de cette molécule.

L'euphorikanine A est l'un de ces 64 isomères, on en déduit :

L'euphorikanine A possède 63 stéréo-isomères de configuration (son énantiomère et 62 diastéréo-isomères).

I) Synthèse du composé 5

7) On détermine les nombres d'oxydation des deux atomes de carbone fonctionnels dans le cyclooctène et dans chacune des molécules obtenues (en rouge sur le schéma ci-dessous) :



Ainsi, les deux atomes fonctionnels du cyclooctène voient leur **nombre d'oxydation augmenter**, que ce soit par application des conditions **A**, **B** ou **C**. On en déduit :

Les trois transformations proposées sont des réactions d'oxydation de la fonction alcène.

8) On détermine tout d'abord le nombre d'oxydation de l'osmium dans OsO_4 . Sachant que la somme des nombres d'oxydation des éléments dans OsO_4 est nul, car l'espèce est neutre, et que l'oxygène lié à l'osmium est nécessaire au nombre d'oxydation $-II$, on écrit :

$$n. o. (\text{Os}) + 4 \times -II = 0$$

On a donc :

$$n. o. (\text{Os}) = +VIII.$$

Remarque : on ne disposait pas d'information pour savoir si la liaison Os-O était plutôt ionique ou covalente, mais on n'a pas besoin de le savoir pour trouver $n. o. (\text{Os})$ par la méthode précédente.

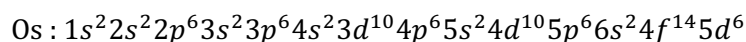
L'énoncé indique que $+VIII$ est le nombre d'oxydation **maximal** que peut prendre l'osmium. Or le nombre d'oxydation maximal d'un élément est égal à son nombre d'électrons de valence. On en déduit :

L'osmium possède 8 électrons de valence.

Or on sait que Os est situé dans le bloc d : il est donc dans la **colonne n°8** de la classification, puisque sa configuration électronique se termine alors par $ns^2 \dots (n-1)d^6$, où les électrons de valence sont les 2 électrons de l'O.A. ns et les 6 électrons de la sous-couche $(n-1)d$ incomplète.

Enfin, étant dans la période 6, son nombre quantique principal le plus élevé, celui de l'OA ns de n le plus grand, vaut donc $n = 6$.

On peut maintenant écrire la configuration électronique de l'osmium en appliquant la règle de Klechkowski jusqu'à une fin en d^6 après avoir rempli $6s^2$. On obtient :



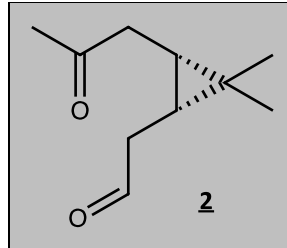
En comptant le nombre d'électrons de cette configuration de l'atome neutre, on obtient aussi le

nombre de protons dans le noyau, c'est-à-dire le numéro atomique de l'osmium :

$$Z(\text{Os}) = 76$$

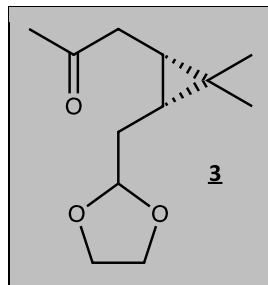
9) D'après les informations fournies sur le spectre infrarouge de **2**, celui-ci possède des bandes de vibration à 1761 cm^{-1} et 1778 cm^{-1} , ce qui suggère la présence de **deux liaisons C=O différentes**. En revanche, il n'y a **pas de liaison O-H** car il n'y a pas de bande au-delà de 3200 cm^{-1} : les conditions **A** (conduisant à des fonctions alcool) ou **C** (conduisant à des acides carboxyliques) sont donc exclues.

On en déduit que **1** a été traité par les conditions **B** pour conduire à :

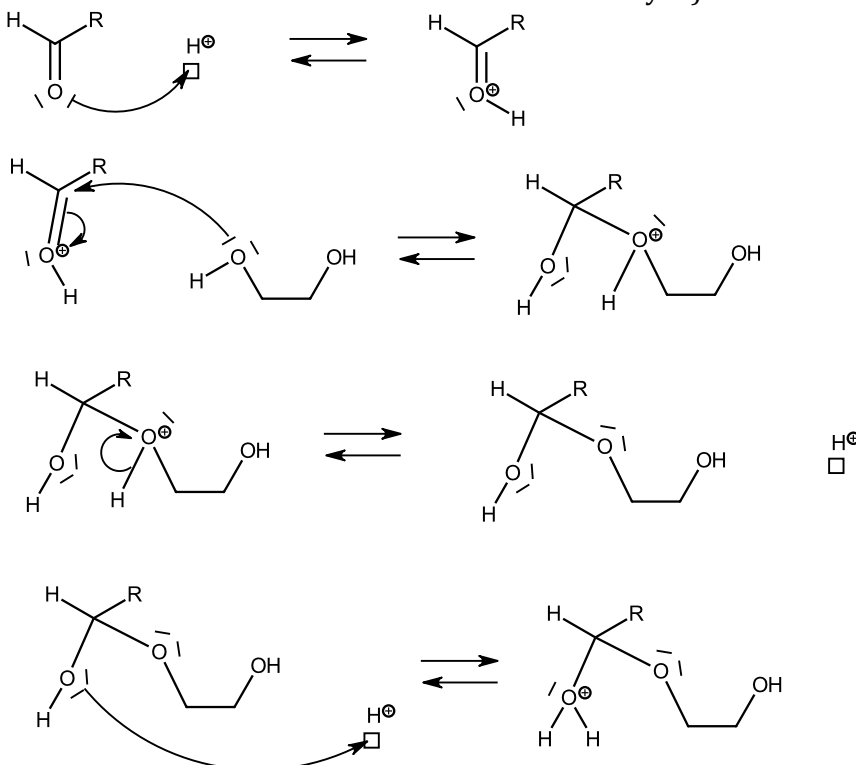


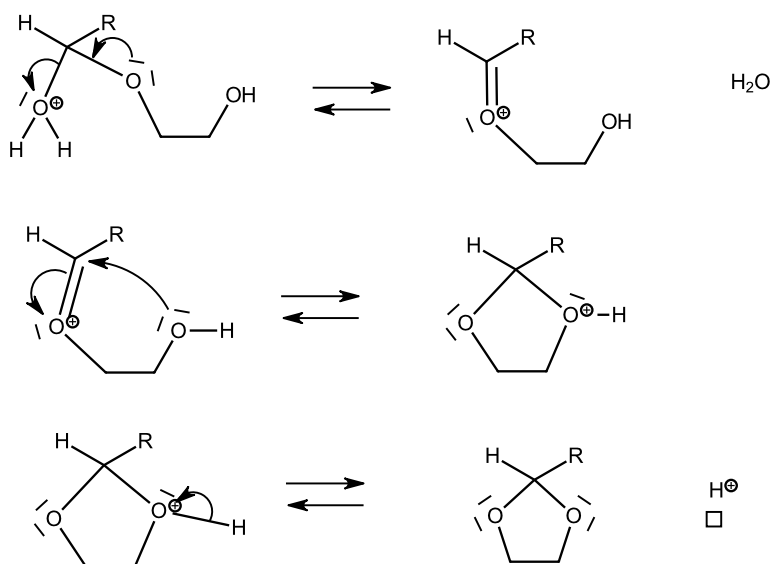
Cette molécule possède une fonction cétone et une fonction aldéhyde, donnant les deux bandes IR à 1761 cm^{-1} et 1778 cm^{-1} .

10) Lorsqu'on traite un aldéhyde par un équivalent d'éthane-1,2,-diol en milieu acide, il se produit une réaction d'**acétalisation**, conduisant à :

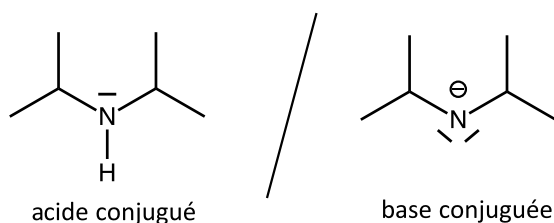


L'acide permet de catalyser la réaction, qui se déroule suivant le mécanisme (en notant R le reste de la molécule connectée au carbone de la fonction aldéhyde) :



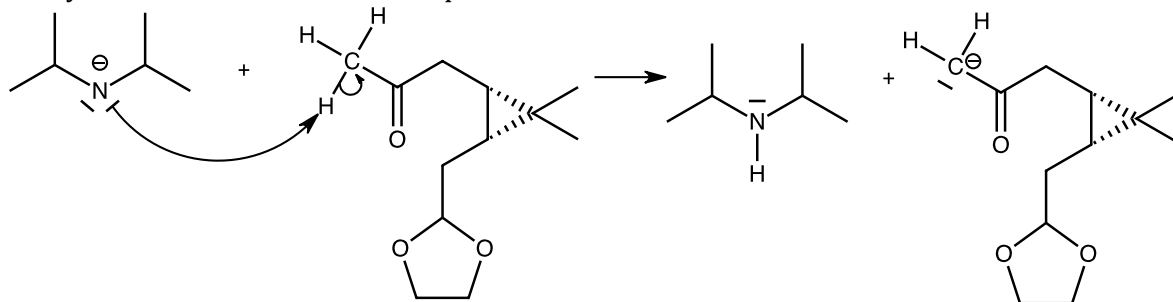


11) L'anion du LDA porte une fonction **amidure**, qui est la base conjuguée d'une **amine**. Le couple est donc :

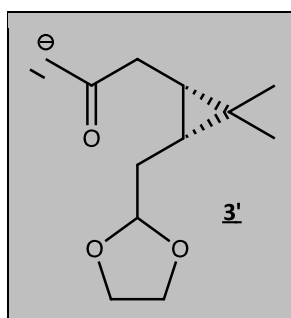


Le pK_a d'un couple amine/amidure est voisin de 35.

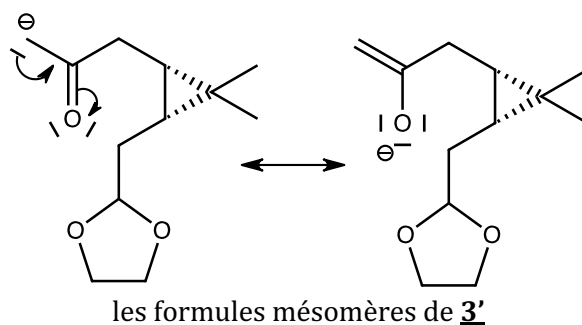
12) Comme indiqué dans l'énoncé, le LDA provoque une déprotonation au niveau du groupe méthyle lié à la fonction cétone, ce qui s'écrit :



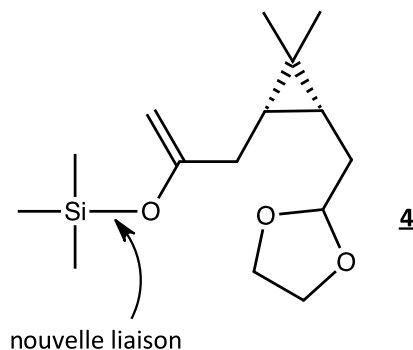
La structure de **3'** est donc :



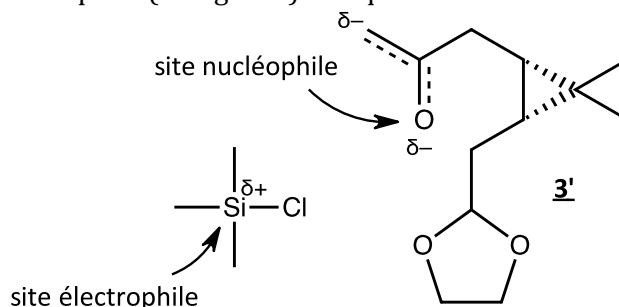
On constate que cette base **3'** est **stabilisée par mésomérie**, la charge négative étant délocalisée sur l'atome d'oxygène de la fonction cétone adjacente (voir formules mésomères ci-après). C'est pourquoi la molécule **3** possédait une acidité particulière à cet endroit-là, ce qui a permis au LDA d'arracher ce proton.



13) À partir de la structure de **4**, on localise la nouvelle liaison qui s'est formée lorsque **3'** et TMSCl se sont associés :



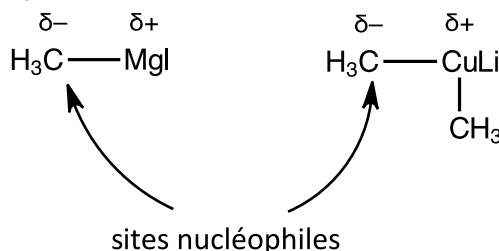
Grâce aux charges partielles que portaient l'atome Si et l'atome O dans les molécules de départ, on en déduit lequel était le site électrophile (chargé $+\delta$) et lequel était le site nucléophile (chargé $-\delta$) :



14) Le passage par l'acétal cyclique (dioxolane) a permis de **protéger la fonction aldéhyde** pour la suite de la séquence, notamment contre l'attaque du LDA, qui aurait pu arracher un proton voisin du groupe aldéhyde, comme il l'a fait au niveau de la cétone.

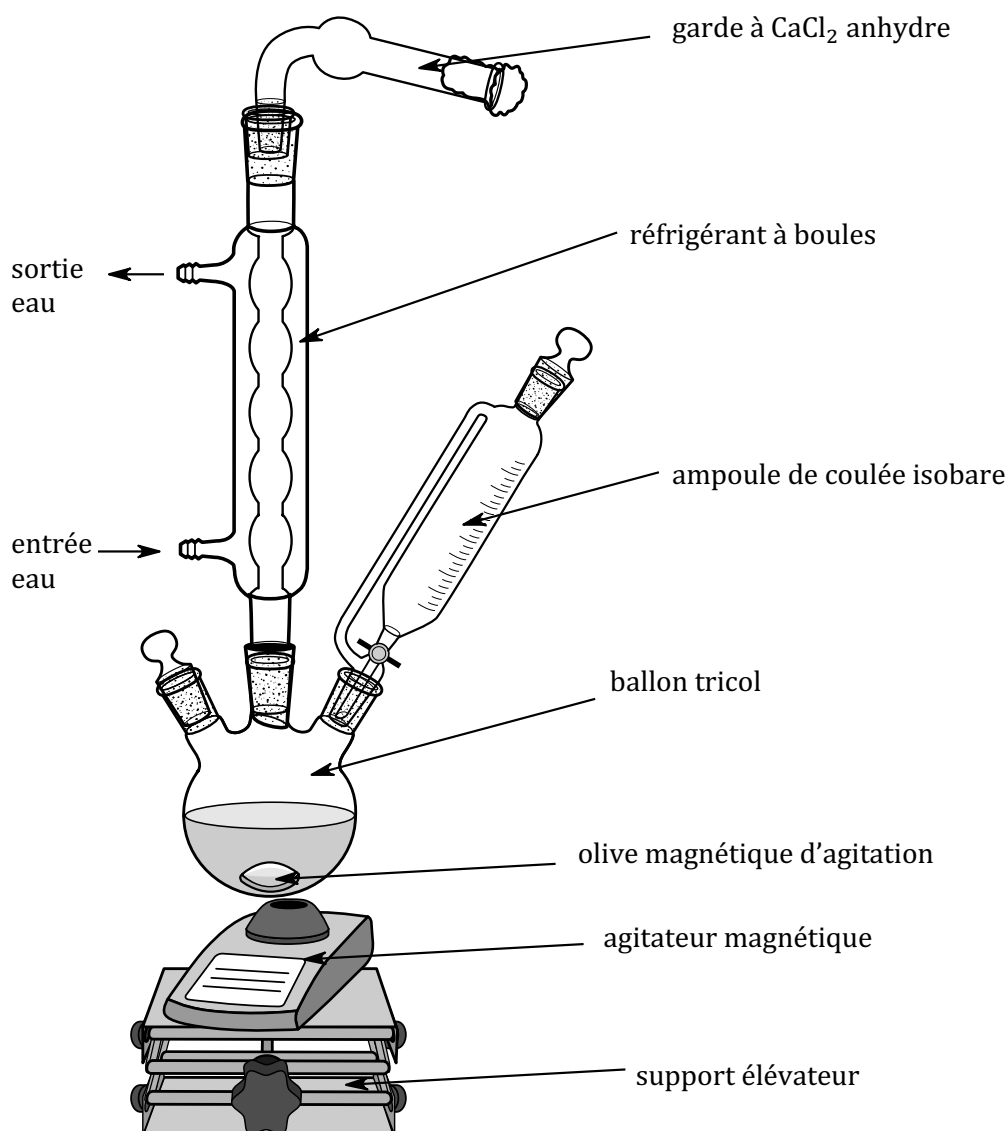
II) Synthèse du composé **8**

15) Un organomagnésien possède une liaison carbone-magnésium et un organocuprate une liaison carbone-cuivre. Dans les deux cas, **l'électronégativité du carbone est supérieure à celle de l'élément métallique**, l'atome de carbone porte donc une **charge partielle négative**, ce qui lui confère un caractère **nucléophile** :



Comme $\chi(\text{C}) - \chi(\text{Mg}) > \chi(\text{C}) - \chi(\text{Cu})$, la charge $-\delta$ est a priori plus forte sur le carbone de l'organomagnésien que sur celui du cuprate, d'où le fait que ce dernier soit moins réactif (par contrôle de charge).

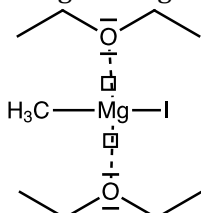
16) Pour synthétiser l'organomagnésien MeMgI, on construit le montage expérimental suivant, toute la verrerie ayant été séchée préalablement dans une étuve :



Le protocole est le suivant :

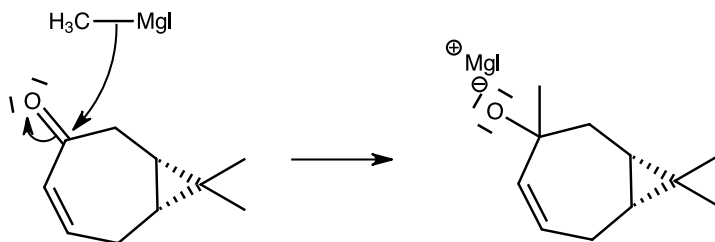
- on introduit la solution de MeI dans l'éther anhydre dans l'ampoule de coulée ;
- on pile le magnésium (1,05 équivalent) dans un mortier et on l'introduit dans le ballon avec un entonnoir à solide ;
- on recouvre d'un peu de solution et on attend le démarrage de la réaction, sous agitation. Si besoin, on chauffe quelques minutes au reflux ou on ajoute un cristal d'iode ;
- quand la réaction a démarré (ébullition spontanée et changement de couleur), on ajoute le contenu de l'ampoule de coulée au goutte à goutte dans le ballon, sous agitation ;
- si possible, on chauffe au reflux pendant une quinzaine de minutes pour parfaire la réaction.

Le choix de l'éther anhydre est indispensable. En effet, le magnésium est lacunaire, et l'éther est une base de Lewis qui permet la stabilisation de l'organomagnésien par formation d'un complexe :



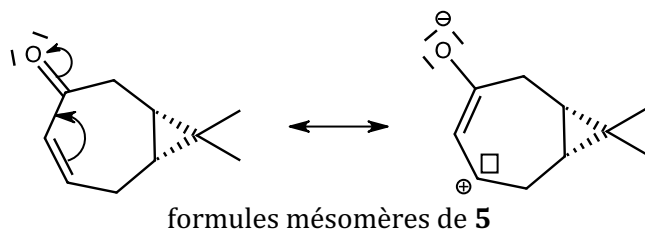
En outre, le solvant doit être anhydre (ainsi que la verrerie, le magnésium...) car l'eau détruit les organomagnésiens selon une réaction acidobasique : $\text{MeMgI} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeH} + \text{MgI(OH)}$.

17) Il s'agit d'une addition nucléophile de MeMgI sur la fonction cétone de **5** :



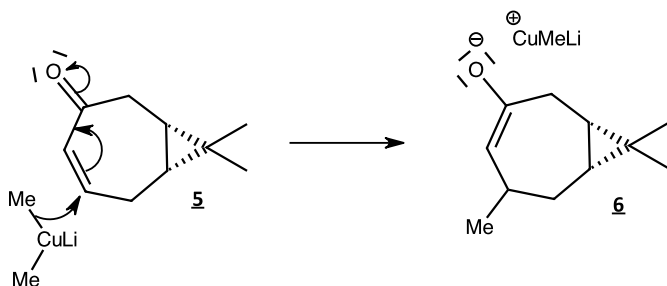
18) On voit dans le tableau que l'atome de carbone C² est, de loin, celui qui porte la **charge partielle positive la plus élevée** ($\delta = +0,59$) parmi tous les atomes de **5**. Si la réaction est sous contrôle de charge, c'est donc à cet atome que se lie préférentiellement l'atome de carbone nucléophile de l'organomagnésien.

19) D'après le tableau, un autre atome de carbone porte une charge partielle positive notable, $\delta = +0,12$, c'est l'atome C⁴. Cette propriété provient du fait que la liaison double C³=C⁴ de la molécule est **conjuguée** avec la liaison double C²=O¹, comme le montrent les formules mésomères suivantes :



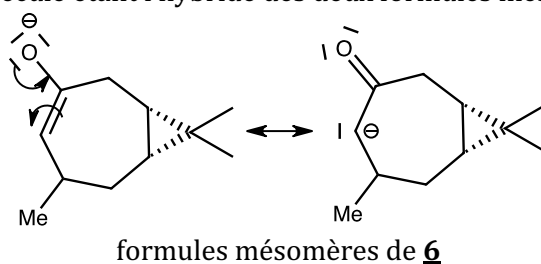
La deuxième formule mésomère, avec séparation de charges, est moins représentative que la première, mais elle contribue tout de même à la description de la molécule et illustre la présence d'une charge positive sur l'atome de carbone C⁴.

20) D'après les informations fournies, on obtient une addition nucléophile schématisée par les flèches courbes suivantes :

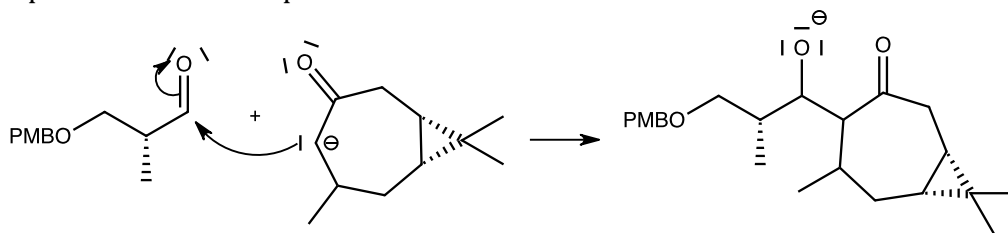


Remarque : L'atome de carbone de l'organocuprate est moins chargé négativement que celui de l'organomagnésien (comme on l'a vu question 15), c'est pourquoi il est moins sensible au contrôle de charge, qui tendrait à le lier à l'atome C². L'addition nucléophile sur le carbone C⁴ est privilégiée avec un organocuprate pour des raisons dites de *contrôle orbitalaire*. Ce point sera étudié en deuxième année, après l'introduction de la *théorie des orbitales moléculaires*.

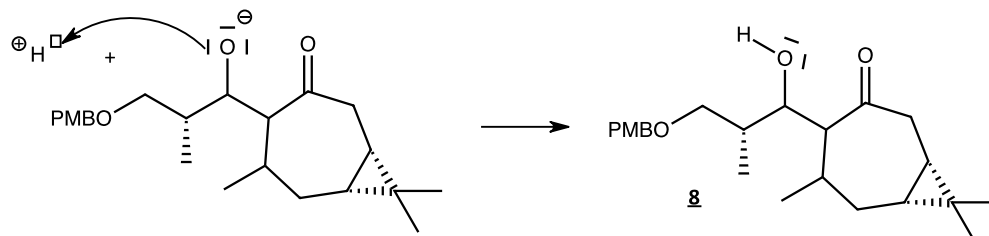
21) À nouveau, il y a une situation de **conjugaison** entre le doublet pi de la liaison double et un doublet non liant de l'oxygène. La charge négative est donc délocalisée entre l'atome d'oxygène et l'atome de carbone C³, la molécule étant l'hybride des deux formules mésomères suivantes :



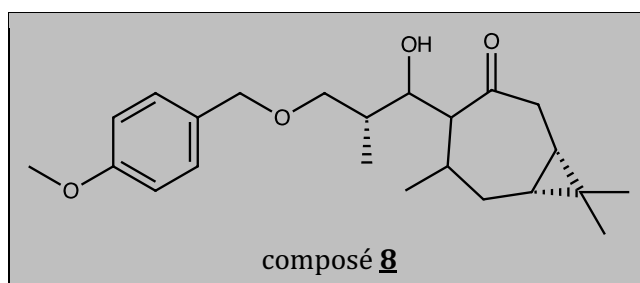
22) L'étape d'addition nucléophile s'écrit :



La fonction alcoolate est alors protonnée lors de l'hydrolyse acide selon :



On écrit alors la structure complète de **8** :



Ce composé contient 23 atomes de carbone et 4 atomes d'oxygène.

On constate la présence de 7 insaturations (4 liaisons pi et 3 cycles), ce qui implique un nombre de $(23 \times 2 + 2) - 2 \times 7 = 34$ atomes d'hydrogène.

Ceci confirme la formule brute de **8** donnée dans l'énoncé : $C_{23}H_{34}O_4$.