DS n°5
CHIMIE MOLECULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE

Problème n°1 : Structure et réactivité des allènes (ENS – Ecole Polytechnique – ESPCI PC 2016)

Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C sur un même atome de carbone (**Figure 4** structure **A**, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes qui sont des composés formés par un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons $–(C=C)_n–$ avec n > 1. Le premier terme des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel $R^1=R^2=R^3=R^4=H$. Ce diène 1,2 peut exister dans deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH_2 sont dans deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la **Figure 4**.

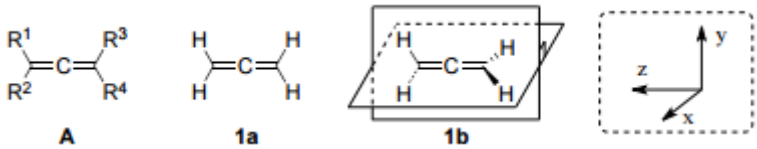


Figure 4 – Structure de l'allène **A** et des configurations possibles **1a** et **1b** du propa-1,2-diène

Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations **1a** ou **1b** de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment $[CH_2----CH_2]$ – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH_2 dans des plans orthogonaux) en accord avec la **Figure 5**.

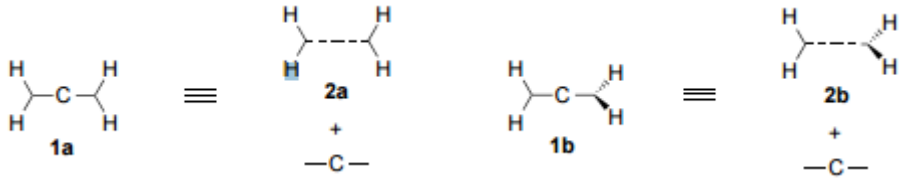


Figure 5 – Construction des configurations **1a** et **1b** par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, dont la construction découle de la **Figure 5**, sont proposés en **Figure 7** en page suivante. Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH_2 les plus basses en énergie représentées sur la **Figure 6** avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM *de valence* seront à prendre en compte.

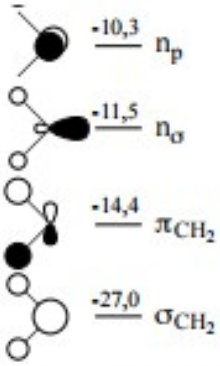


Figure 6 – OM du fragment CH_2

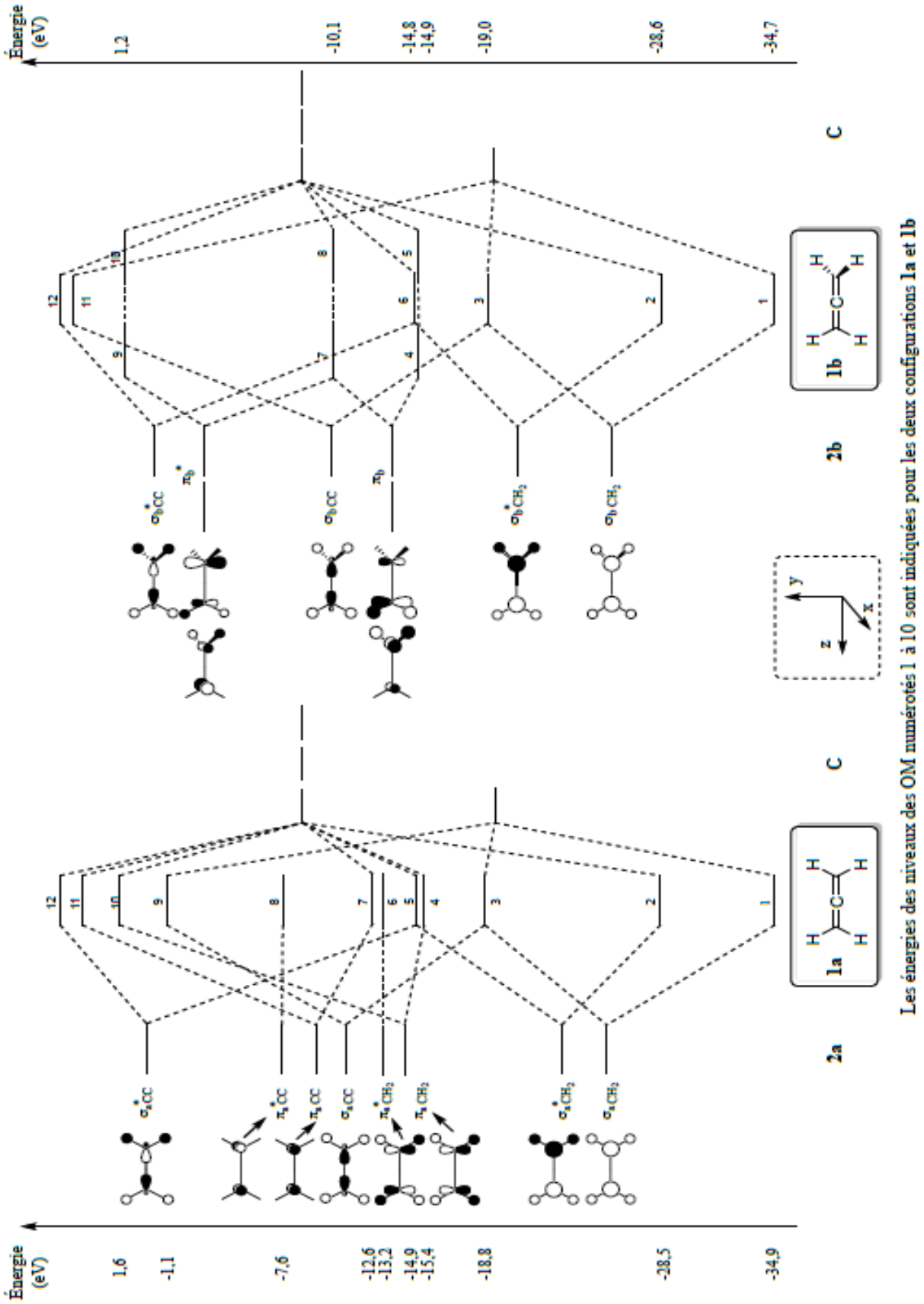


Figure 7 – Diagrammes de construction des douze premiers niveaux d'énergie des OM de 1a et 1b

1. Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH_2 en expliquant la démarche ($Z_C = 6$).

2. Donner le caractère liant, antiliant ou non liant des quatre OM représentées en justifiant les réponses. Préciser quelles OM n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.

3. Commenter brièvement la structure de l'une des OM de **2a**, au choix, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment CH_2.

4. Dessiner le diagramme d'OA de la couche de valence du carbone (C central de **1a**, OA 2s et 2p), et présenter sous forme de tableau les symétries de chaque OA par rapport aux plans nodaux yz, xz, et xy.

Dans le **Tableau 3** sont rassemblées les symétries des OM de la forme **2a** de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans nodaux (S = symétrique, A = antisymétrique).

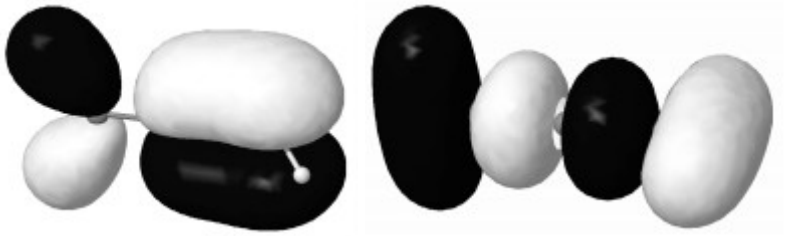
OM (2a)	yz	xz	xy
$\sigma_{a\ CC}^{*}$	S	S	A
$\pi_{a\ CC}^{*}$	A	S	A
$\pi_{a\ CC}$	A	S	S
$\sigma_{a\ CC}$	S	S	S
$\pi_{a\ CH2}^{*}$	S	A	A
$\pi_{a\ CH2}$	S	A	S
$\sigma_{a\ CH2}^{*}$	S	S	A
$\sigma_{a\ CH2}$	S	S	S

Tableau 3 – Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée 2a par rapport aux plans nodaux

5. En comparant ces symétries avec celles trouvées **à la question 4.**, retrouver les interactions entre les OM de **2a** et les OA du carbone central du diagramme de **1a** de la **Figure 7**. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitalaires qui ont lieu entre les OM *liantes* de type π de **2a** (OM des lignes 3 et 6 du **Tableau 3**) avec les OA p du carbone.

6. En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b** de la **Figure 7**, expliquer pourquoi la structure **1b** du propa-1,2-diène est la plus stable.

7. Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros j et k des deux OM *occupées* de **1b** (notées OMj et OMk), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites dans la **Figure 8**.



OMj OMk

Figure 8 – Représentations obtenues avec Orbimol de deux OM de **1b**

L'OM3 (niveau n°3) de **1b** se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

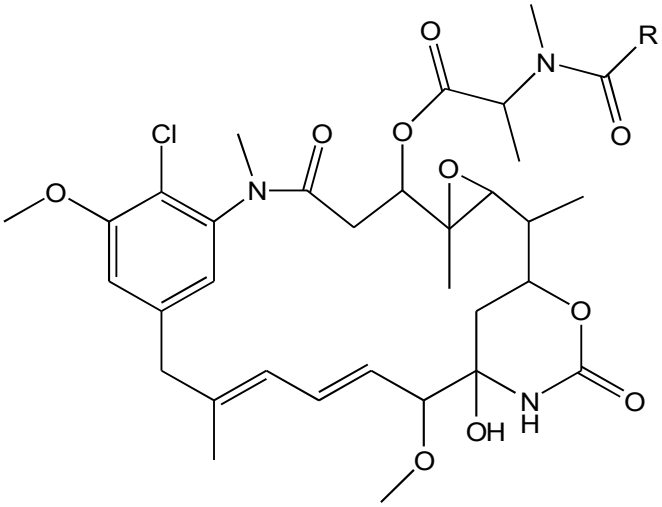
$$\text{OM3} = -\,0{,}28\text{C}(1)_{2s} + 0{,}42\text{C}(1)_{2pz} + 0{,}43\text{C}(2)_{2s} - 0{,}28\text{C}(3)_{2s} - 0{,}42\text{C}(3)_{2pz} - 0{,}27\sum_{i=1}^{4} H(i)_{1s}$$

La notation $C(2)_{2s}$ y représente par exemple l'OA 2s du carbone numéroté 2 (le carbone central).

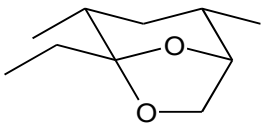
8. D'après la **Figure 7** et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 de **1b** comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.

Problème n°2 : Préparation et utilisation d'un hydroxyacétal (révision PCSI)

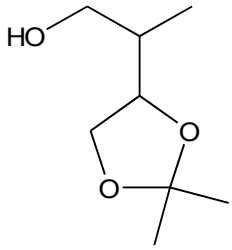
On s'intéresse dans ce problème aux synthèses d'une part d'un précurseur des maytansinoïdes **1**, composés macrocycliques présentant une forte activité cytotoxique et antileucémique, et d'autre part de l'α-multistriatine **2**, une phéromone du scolyte de l'orme. Ces deux synthèses nécessitent la préparation de l'hydroxycétal **3**, lui-même obtenu à partir du (Z)-but-2-ène-1,4-diol.



1



2



3

1. Préparation de l'hydroxycétal 3

1.1. Réaction de cétalisation

1.1.1. Rappeler l'équation de réaction de la transformation mettant en jeu la propanone et le méthanol en excès. Proposer un mécanisme faisant intervenir une catalyse acide.

1.1.2. Donner la formule topologique de l'acétal noté **4**, obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol.

1.1.3. Quel montage expérimental est utilisé pour rendre cette réaction quantitative ? Le schématiser, expliquer en quelques lignes le principe de son fonctionnement.

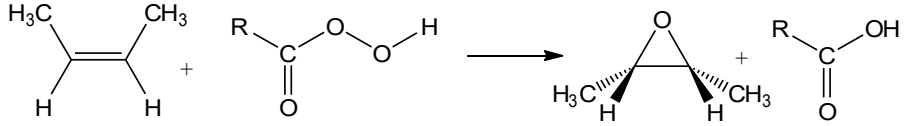
1.1.4. Cette réaction est-elle possible à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ?

1.2. Obtention d'un hydroxycétal

Document n°1 : Formation des époxydes

Il est possible de préparer un époxyde à partir d'un alcène par action d'un peracide, RCOOOH.

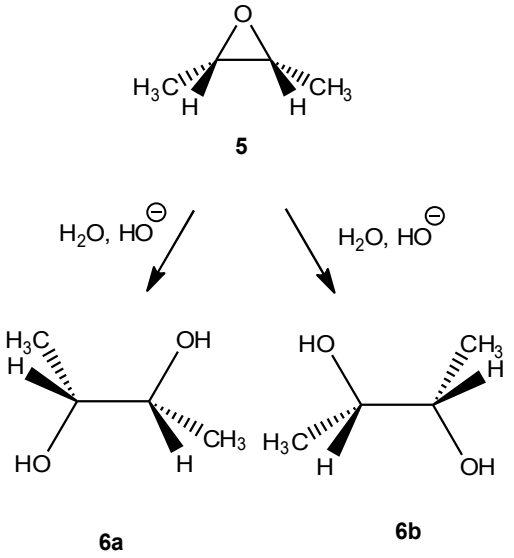
Exemple de formation d'époxyde :



Document n°2 : Ouverture des époxydes

Les ions hydroxyde HO^- sont capables d'ouvrir les époxydes selon un mécanisme SN_2, suivi d'une réaction acido-basique avec l'eau permettant de régénérer les ions hydroxyde.

*Exemple d'ouverture par hydrolyse basique de l'époxyde méso **5** :*



1.2.1. Quels rôles jouent respectivement l'ion hydroxyde et l'époxyde dans le mécanisme SN_2 décrit dans le document n°2 « Ouverture des époxydes »?

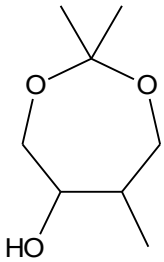
1.2.2. En déduire le mécanisme conduisant aux produits **6a** et **6b**.

1.2.3. Quelle relation stéréochimique lie les structures de **6a** et **6b** ?

1.2.4. Nommer précisément **6a**.

1.2.5. Par analogie, quels produits (de formule brute $C_5H_{12}O$) obtiendrait-on si l'ion hydroxyde était remplacé par le bromure de méthylmagnésium pour agir sur **5** ?

1.2.6. En déduire une méthode pour obtenir l'hydroxycétal **7** à partir de **4**.



7

1.3. Réarrangement en hydroxycétal 3

1.3.1. Comment déprotège-t-on un acétal (ou un cétal) ?

1.3.2. En milieu acide, le composé **7** se réarrange en son isomère **3**. Proposer un mécanisme pour cette transformation (commençant par l'ouverture du cétal **7**).

1.3.3. Quel produit (contenant un cycle à six atomes) aurait-on aussi pu obtenir a priori lors de ce réarrangement ?

1.4. Identification de l'hydroxycétal 3 par RMN

Résultats obtenus à l'aide du spectre RMN ^{1}H de **3**

proton	Déplacement chimique (ppm)	intégration	Multiplicité
a	1,01	3	doublet (J = 6,8 Hz)
b	1,37	6	singulet
c	2,08	1	multiplet
d	3,27	2	doublet (J = 5,0 Hz)
e	3,50	1	multiplet
f	3,92	1	doublet de doublet (J = 15,2 Hz et 5,7 Hz)
g	4,00	1	doublet de doublet (J = 15,2 Hz et 9,2 Hz)

1.4.1. Un proton de **3** n'est pas visible sur le spectre RMN. Identifier-le et donner une explication.

1.4.2. Attribuer les signaux du spectre (reproduire la molécule sur la copie et indiquer les H associés à chaque signal).

1.4.3. Justifier la multiplicité du signal de H_f et représenter l'allure du signal.

2. Utilisation du précurseur 3

2.1. Préparation de l'α-multistriatine 2

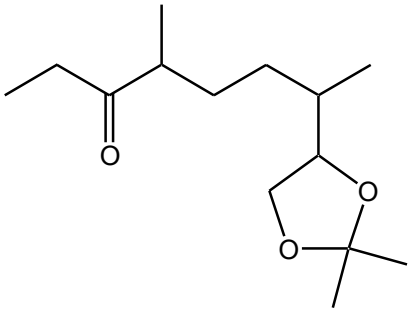
2.1.1. Donner la formule topologique du composé **4**, obtenu par traitement de l'hydroxycétal **3** par le chlorure de tosyle (abrégé Ts-Cl) en présence de pyridine.

Le produit **4** est mis à réagir avec de l'iodure de sodium pour donner le composé **5**.

2.1.2. Quelle est la formule semi-développée de **5** ? Par quel type de mécanisme est-il obtenu ici ? Justifier.

2.1.3. Quel est l'intérêt du passage par le composé **4** ?

5 est ensuite transformé en **6** par une suite d'étapes non étudiées dans ce problème.



6

2.1.4. Expliquer comment le composé **6** donne en milieu aqueux acide l'α-multistriatine **2**.

2.2. Préparation des maytansinoïdes 1

Le composé **3** est un précurseur des maytansinoïdes **1**. Retrouver dans **1** le squelette carboné apporté par **3**.