

**DS n°5 – CORRECTION**  
**CHIMIE MOLÉCULAIRE – CHIMIE ORGANIQUE**  
*Calculatrice non autorisée*

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

1.

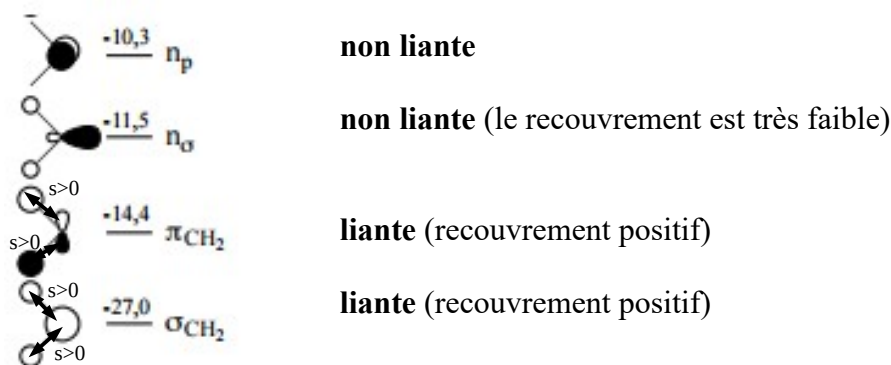
C (Z=6) :  $1s^2 2s^2 2p^2$  soit 4 électrons de valence

H (Z=1) :  $1s^1$  soit 1 électron de valence

$\text{CH}_2$  possède donc 6 électrons de valence

D'après la figure 4, le remplissage des OM donne :  $(\sigma_{\text{CH}_2})^2 (\pi_{\text{CH}_2})^2 (n_\sigma)^2$ .

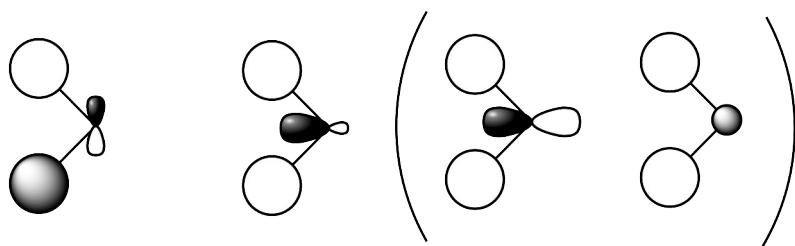
2.



**Figure 6 – OM**  
du fragment  $\text{CH}_2$

Il y a 6 OA à considérer (4 pour C, 1 pour chaque H), cela donne 6 OM.

Les deux OM antiliantes n'ont pas été représentées :



réponse acceptée

Elles sont plutôt développées sur les H.

3.

Pour que deux orbitales interagissent, il faut :

- que leur recouvrement ne soit pas nul ;
- qu'elles soient proches en énergie.

Par exemple, l'orbitale  $\sigma_{\text{aCH}_2}$  est construite à partir de l'interaction liante entre deux orbitales  $\sigma_{\text{CH}_2}$ .

Une orbitale  $\sigma_{\text{CH}_2}$  peut interagir avec une autre orbitale  $\sigma_{\text{CH}_2}$ , mais pas avec l'orbitale  $\pi_{\text{CH}_2}$  (recouvrement nul), ni avec  $n_\sigma$  (trop éloignées en énergie).

4.

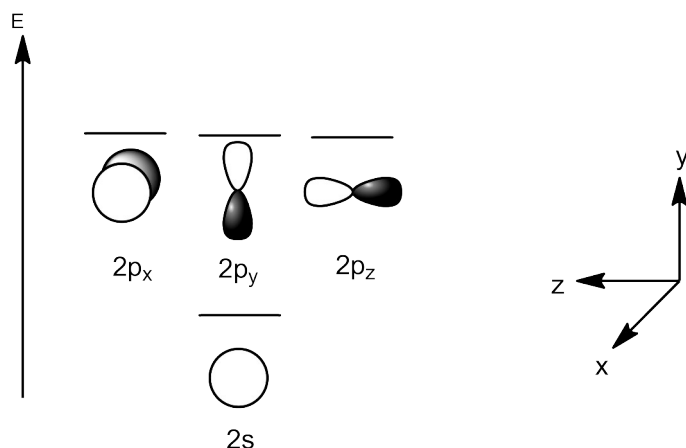


diagramme d'OA de la couche de valence de C

OM	yz	xz	xy
2s	S	S	S
2p <sub>x</sub>	A	S	S
2p <sub>y</sub>	S	A	S
2p <sub>z</sub>	S	S	A

5.

Deux orbitales n'ayant pas les mêmes symétries ne peuvent pas interagir (elles font un recouvrement nul). Il en résulte :

- interaction 2s avec  $\sigma_{aCC}$  et  $\sigma_{aCH_2}$  (symétrie SSS)
- interaction 2p<sub>x</sub> avec  $\pi_{aCC}$  (symétrie ASS)
- interaction 2p<sub>y</sub> avec  $\pi_{aCH_2}$  (symétrie SAS)
- interaction 2p<sub>z</sub> avec  $\sigma_a^*_{CC}$  et  $\sigma_a^*_{CH_2}$  (symétrie SSA)
- les autres orbitales de **2a** n'interagissent pas :  $\pi_a^*_{CC}$ ,  $\pi_a^*_{CH_2}$

**Les interactions entre 2p<sub>x</sub> et  $\pi_{aCC}$  ainsi qu'entre 2p<sub>y</sub> et  $\pi_{aCH_2}$  sont de type  $\pi$  pour la liaison C-C.** On a un recouvrement latéral plus faible que pour les autres interactions qui sont de type axiales pour la liaison C-C.

6.

Nombre d'électrons de valence :  $3 \times 4 + 4 \times 1 = 16$   
Les 8 premières orbitales sont donc occupées.

On calcule l'énergie totale électronique dans chaque configuration.

$$E(e^-)_{1a} = 2 \times (-34,9) + 2 \times (-28,5) + 2 \times (-18,8) + 2 \times (-15,4) + 2 \times (-14,9) + 2 \times (-13,2) + 2 \times (-12,6) + 2 \times (-7,6)$$

$$E(e^-)_{1a} = -291,8 \text{ eV}$$

$$E(e^-)_{1b} = 2 \times (-34,7) + 2 \times (-28,6) + 2 \times (-19,0) + 4 \times (-14,9) + 2 \times (-14,8) + 4 \times (-10,1)$$

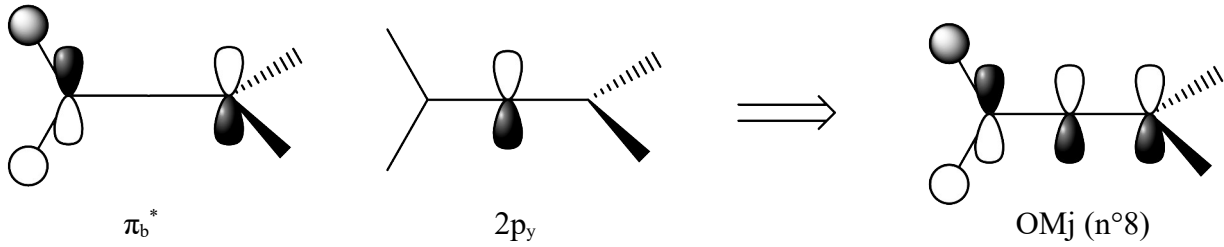
$$E(e^-)_{1b} = -294,2 \text{ eV}$$

$$E(e^-)_{1b} < E(e^-)_{1a}$$

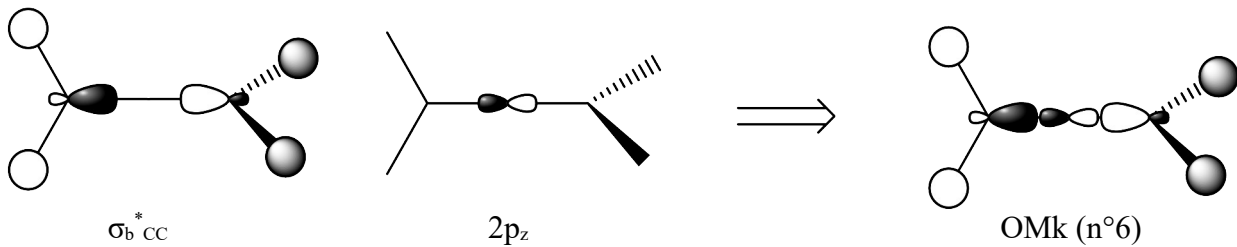
**La structure la plus stable et bien la structure 1b.**

7.

OMj correspond à l'interaction liante entre  $\pi_b^*$  et  $2p_y$ , c'est à dire l'OM n°8 :



OMk correspond à l'interaction liante entre  $\sigma_{b\ CC}^*$  et  $2p_z$ , c'est à dire l'OM n°6 :



8.

Les OM de fragment  $\sigma_{bCH_2}$  et  $\sigma_{bCC}$  et l'orbitale  $2s$  du carbone central ont des symétries identiques et des recouvrements non nuls entre elles. **On peut donc considérer une interaction à 3 orbitales.**

**L'OA  $2s$  du carbone central est bien présente dans l'OM3. Les OA  $2s$  et  $2p_z$  des carbones 1 et 3 participent également dans l'OM3. On a donc bien participation de l'OM  $\sigma_{bCC}$  ; orbitale présentant un mélange entre des OA  $2s$  et  $2p_z$  sur les carbones.**

La question se pose donc pour la participation de  $\sigma_{bCH_2}$ . L'analyse de l'expression de l'OM3 ne semble pas permettre de dire si  $\sigma_{bCH_2}$  participe dans l'OM3. En revanche, **compte tenu que l'énergie de l'OM 3 est plus haute en énergie que l'orbitale  $2s$  du carbone central, la  $\sigma_{bCH_2}$  a nécessairement contribué.**

## Correction Problème n°2 : Synthèse de l'euphorikanine A

### Q1.

Il y a une fonction **alcool (R-OH)** et une fonction **ester (R-COO-R')**.

### Q2.

formule brute :  $C_{20}H_{26}O_3$

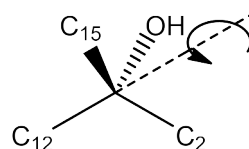
nombre d'insaturations  $n = (2 \times 20 + 2 - 26)/2 = 8$

**La molécule comporte 8 insaturations.**

La molécule possède **5 cycles et 3 doubles liaisons**, ce qui est cohérent avec 8 insaturations.

### Q3.

La molécule possède **8 carbones asymétriques : 1, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 13.**



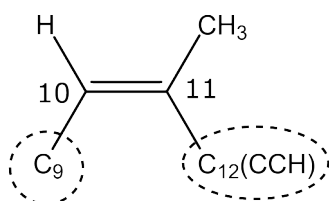
### Q4.

ordre de priorité :  $O > C_{15}(OOO) > C_2(CCC) > C_{12}(CCH)$

**C<sub>1</sub> est de configuration S.**

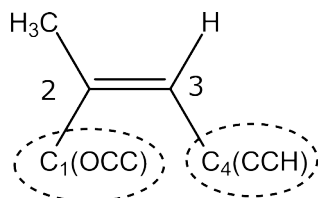
### Q5.

**Les deux doubles liaisons C=C sont dissymétriques** car elles portent des substituants différents deux à deux.



Les deux groupes prioritaires sont du même côté.

C=C de **configuration Z.**



Les deux groupes prioritaires sont du même côté.

C=C de **configuration Z.**

**Seules les configurations Z sont possibles à cause des cycles** (les configurations E ne sont pas possibles).

### Q6.

**Les carbones asymétriques en tête de ponts sont C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> et C<sub>1</sub>/C<sub>13</sub>.**

**Q7.**

8 carbones asymétriques et 2 doubles liaisons.

La configuration de chaque double liaison est imposée et 2 paires de carbones asymétriques sont liées, en revanche absence de composés méso car les carbones asymétriques ont des substituants différents.

$$N = 2^4 \times 2 \times 2 = 64$$

**Il y a 64 stéréoisomères.** Parmi ces 64 il y a l'euphorikanine A, **son énantiomère et 62 diastéréoisomères.**

**Q8.**

Le pouvoir rotatoire se mesure à l'aide d'un **polarimètre.**

**Loi de Biot :  $\alpha = [\alpha] \times \ell \times c$**

$\alpha$  (pouvoir rotatoire) en  $^\circ$

$[\alpha]$  (pouvoir rotatoire spécifique) en  $^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$

$\ell$  (longueur de la cuve) en **dm**

$c$  (concentration espèce optiquement active) en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

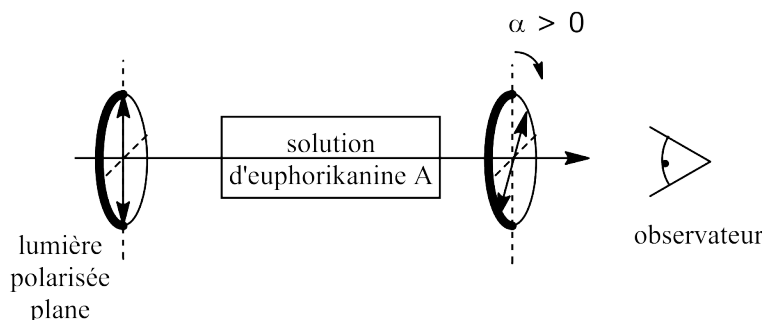
La pouvoir rotatoire spécifique dépend de la longueur d'onde et de la température.

**D correspond à la longueur d'onde, raie D du sodium**

**25 correspond à la température en  $^\circ\text{C}$**

**Q9.**

Une espèce avec un pouvoir rotatoire positif est qualifiée de **dextrogyre.** elle dévie le plan de polarisation dans le sens horaire.



**Q10.**

Pour calculer le nombre d'oxydation du C fonctionnel on peut se ramener à la molécule la plus simple comportant la fonction.

**alcène** : on considère l'éthène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

$$2 \times \text{no}(\text{C}) + 4 = 0 \text{ soit } \text{no}(\text{C}) = -\text{II}$$

**1,2-diol** : on considère l'éthane-1,2-diol  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$

$$2 \times \text{no}(\text{C}) + 6 - 4 = 0 \text{ soit } \text{no}(\text{C}) = -\text{I}$$

**aldéhyde** : on considère la méthanal  $\text{H}_2\text{CO}$

$$\text{no}(\text{C}) + 2 - 2 = 0 \text{ soit } \text{no}(\text{C}) = 0$$

**acide carboxylique** : on considère l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$

$$\text{no}(\text{C}) + 2 - 4 = 0 \text{ soit } \text{no}(\text{C}) = +\text{II}$$

Pour ces trois transformations **no(C) augmente**, ce sont bien des **oxydations** de la fonction alcène.

**Q11.**

$$\text{OsO}_4 : \text{no}(\text{Os}) - 8 = 0$$

$$\text{no}(\text{Os}) = +\text{VIII}$$

Os est donc dans la **8<sup>e</sup> colonne de la classification** ( $s^2d^6$ ).

Comme il est sur la 6<sup>e</sup> période, sa configuration se termine par  $6s^2 4f^{14} 5d^6$ .

configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6$

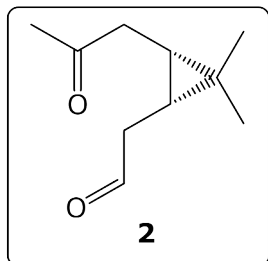
d'où **Z(Os) = 76**

**Q12.**

**2** ne possède pas de bande large au-delà de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  ce qui exclut la présence de liaisons O–H présentes dans le diol et l'acide carboxylique.

Les bandes à  $1761$  et  $1778 \text{ cm}^{-1}$  confirment la présence de deux liaisons C=O.

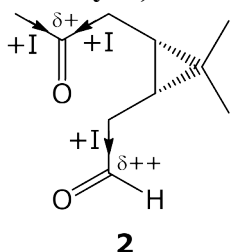
Ce sont les **conditions B** qui sont utilisées.



**Q13.**

**2** possède une fonction aldéhyde et une fonction cétone.

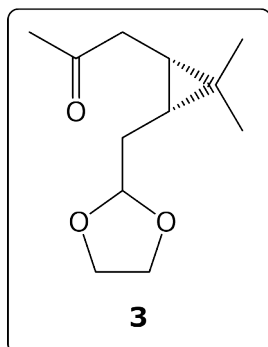
À cause des **deux effets inductifs donneurs** sur le C de la cétone (contre un seul pour le C de l'aldéhyde), le C de la cétone est moins électrophile que le C de l'aldéhyde.



**La fonction aldéhyde de 2 est plus électrophile que la fonction cétone.**

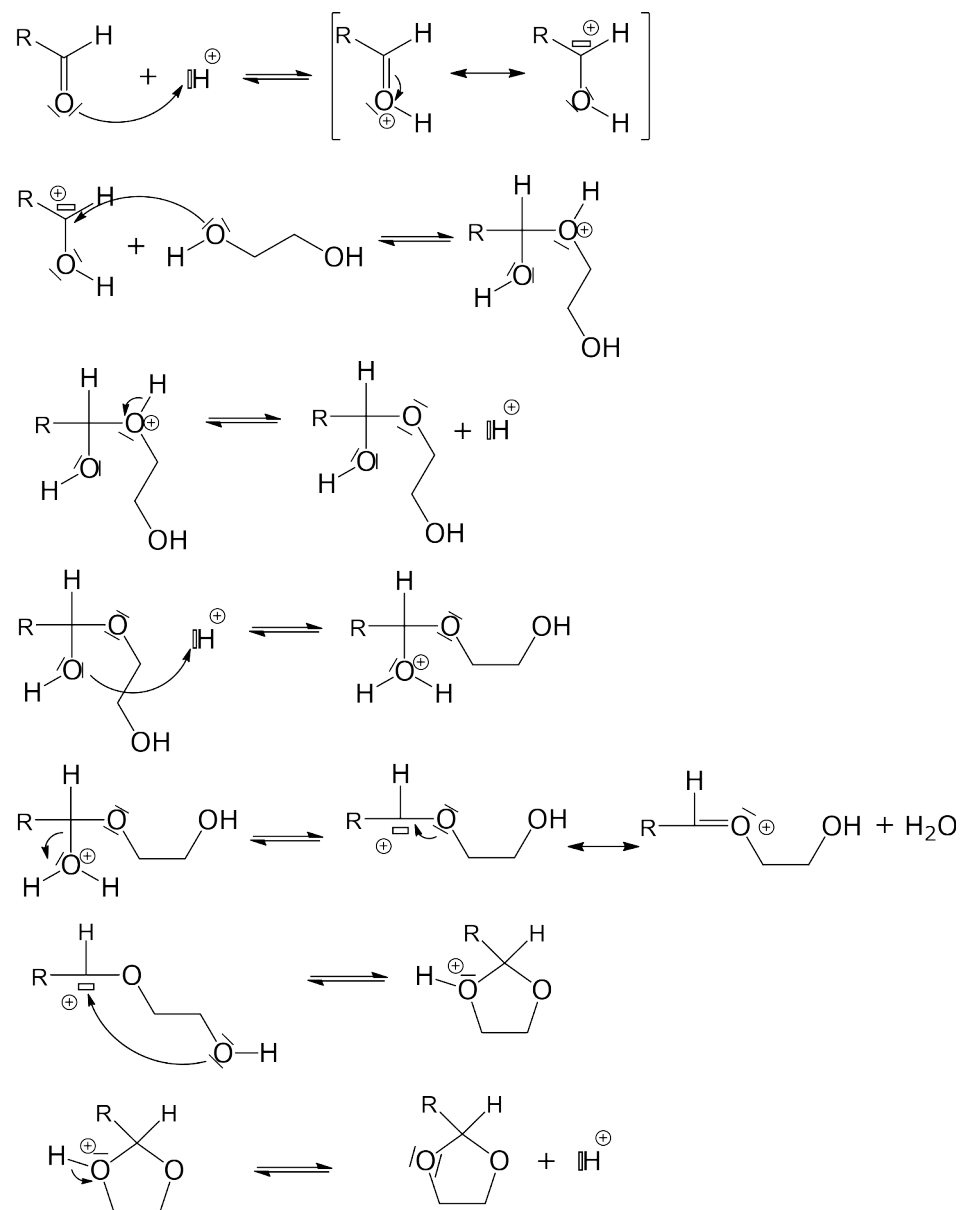
C'est donc la fonction aldéhyde qui est la plus réactive.

Elle subit une réaction d'**acétalisation** pour donner **3**.



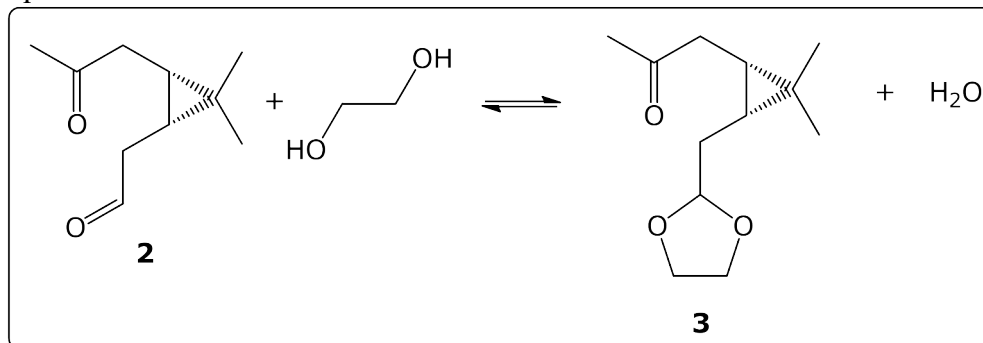
mécanisme (2 est simplifié en R-CHO) :

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fournit H<sup>+</sup>.



**Q14.**

équation de la transformation de 2 en 3 :



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fournit H<sup>+</sup> qui est régénéré, il joue le rôle de **catalyseur**.

Son intérêt dans le mécanisme est d'activer :

- l'électrophilie du C de la fonction aldéhyde ;
- la nucléofugacité de -OH.

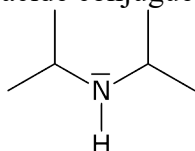
**Q15.**

Il n'est pas possible d'introduire l'éthane-1,2-diol en excès car **on risque alors de réaliser l'acétalisation de la fonction cétone en plus de la fonction aldéhyde**. Il faut introduire 1 équivalent d'éthane-1,2-diol uniquement.

Pour rendre la réaction quantitative, **il est possible de retirer l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation hétéroazéotropique à l'aide du cyclohexane et d'un montage Dean-Stark**.

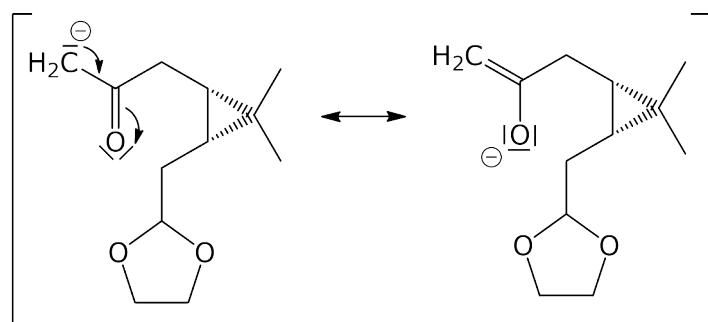
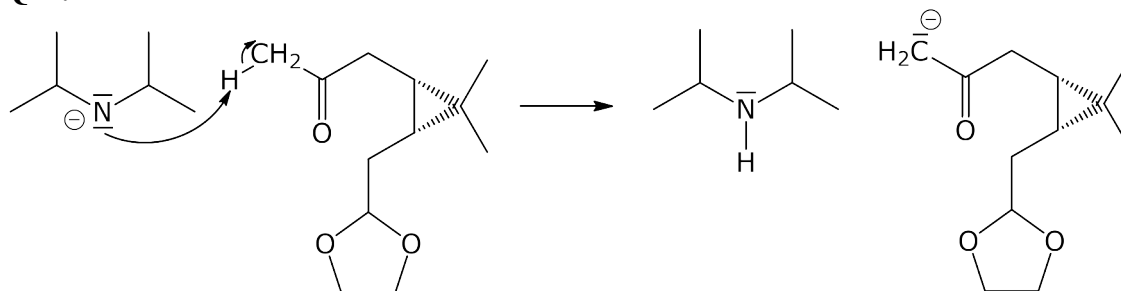
**Q16.**

acide conjugué du LDA :



Le  $pK_a$  du couple est d'environ 35.

**Q17.**

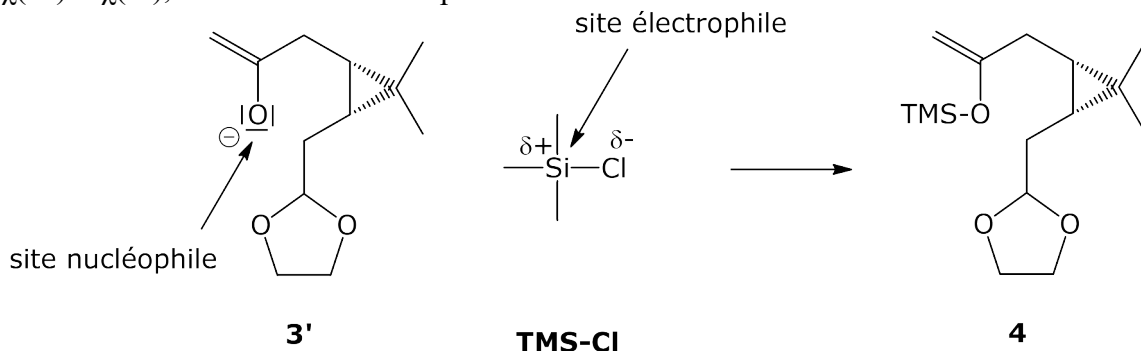


**3'**

Les protons du groupe méthyle de **3** ont une acidité particulière car **la base conjuguée 3' est stabilisée par délocalisation de la charge -**.

**Q18.**

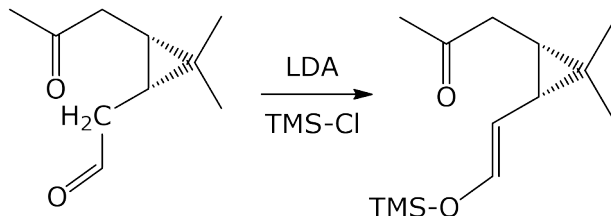
$\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Si})$ , la liaison Si-Cl est polarisée.



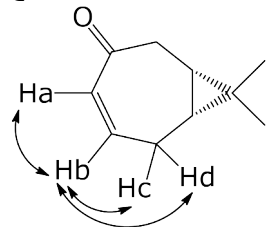
**Q19.**

L'étape 2 → 3 est une **protection de la fonction aldéhyde**.

Cela permet d'éviter la déprotonation d'un H en  $\alpha$  de C=O de l'aldéhyde ce qui pourrait former au final :



**Q20.**



**5**

Le déplacement chimique est caractéristique de H éthyléniques : Ha et Hb.

Ha couple avec Hb et donne un doublet.

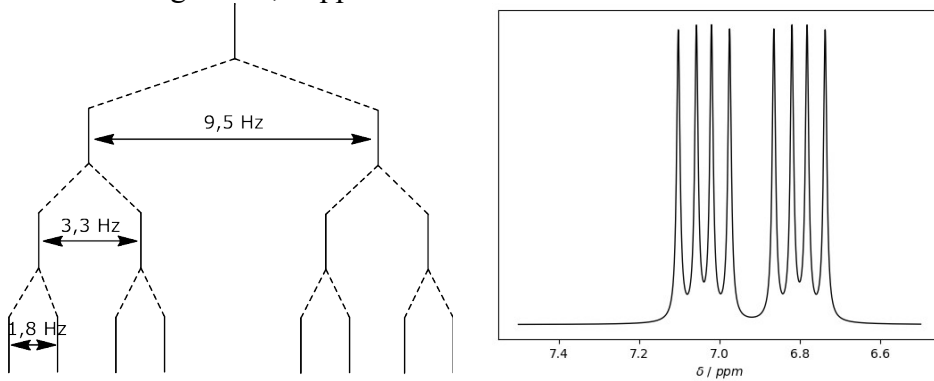
Hb couple avec Ha, Hc et Hd (les H de CH<sub>2</sub> cyclique ne sont pas équivalents) et donne un doublet de doublets de doublets.

**Le signal à 6,44 ppm correspond à Ha.**

**Le signal à 6,92 ppm correspond à Hb.**

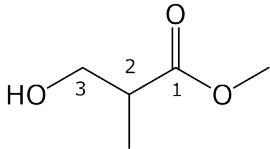
**Q21.**

L'allure du signal à 6,92 ppm est le suivant :

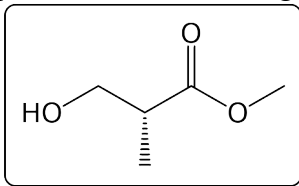


**Q22.**

3-hydroxy-2-méthylpropanoate



ordre de priorité pour C<sub>2</sub> : C<sub>1</sub>(OOO) > C<sub>3</sub>(OHH) > C(HHH) > H  
pour avoir C<sub>2</sub> de configuration R, il faut placer le méthyle en arrière



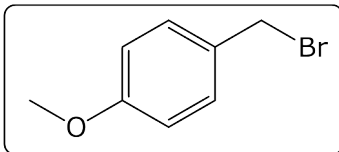
**Q23.**

On forme une fonction **éther oxyde** (R–O–R').

La suite réactionnelle est la synthèse de **Williamson**.

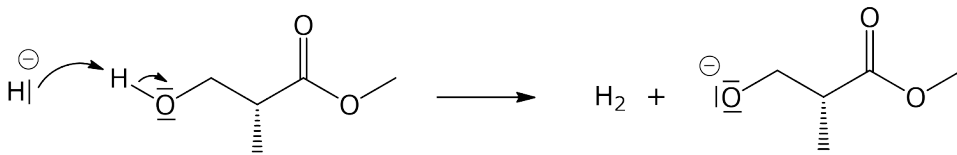
L'intérêt de la première étape est de former un **alcoolate pour activer la nucléophilie de l'oxygène**.

Il faut utiliser un dérivé halogéné (chloré, bromé ou iodé).



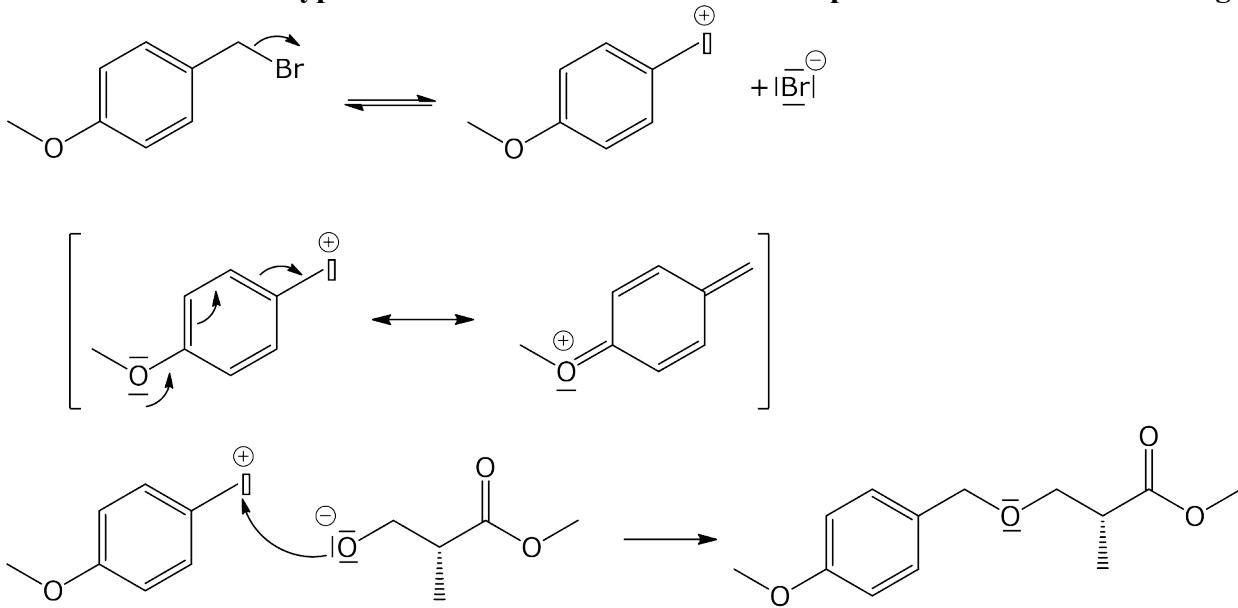
**Q24.**

réaction acide-base pour former l'alcoolate :

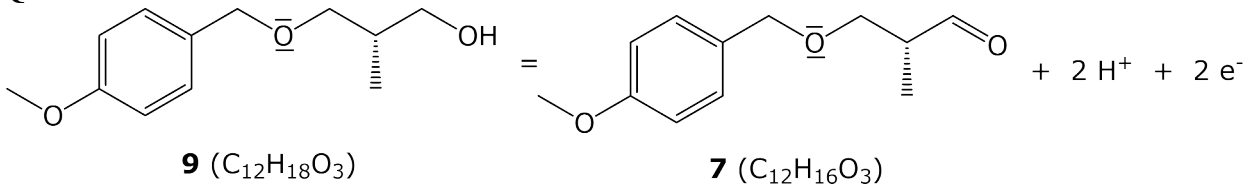


réaction de substitution nucléophile :

**Le mécanisme est de type  $S_N1$  car le carbocation est stabilisé par délocalisation de la charge +.**



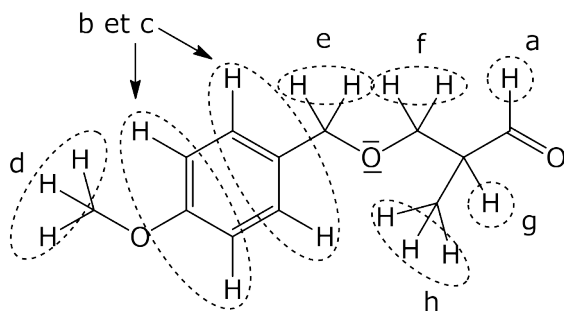
**Q25.**



C'est une **oxydation**.

On souhaite réaliser une oxydation ménagée de l'alcool primaire en aldéhyde. Il faut utiliser le réactif de Sarrett :  **$CrO_3$  dans la pyridine**.

**Q26.**



a : 9,64 ppm caractéristique de H d'aldéhyde, doublet car couplage avec 1 Hg.

b et c : 7,1 et 6,81 ppm caractéristiques de H aromatiques, doublet car un couplage  $^3J$  entre eux.

d : 3,73 ppm déblindé par O, 3H, singulet (pas de couplage).

e : 3,58 ppm déblindé par O, 2H, singulet (pas de couplage).

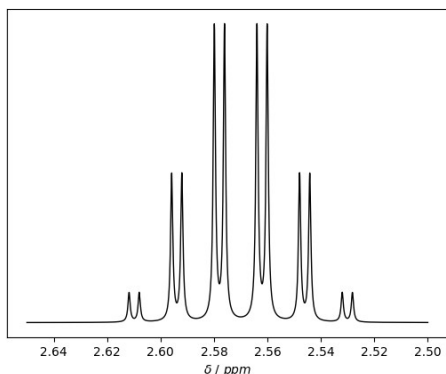
f : 3,53 ppm déblindé par O, 2H, doublet car couplage avec 1 Hg.

g : 2,53 – 2,61 ppm, 1H

h : 1,05 ppm, 3H, doublet car couplage avec 1 Hg.

**Q27.**

Hg couple avec 2 Hf (6,7 Hz), 3 Hh (6,7 Hz) et 1 Ha (1,6 Hz).  
Cela correspond à 5 couplages à 6,7 Hz puis 1 à 1,6 Hz.  
Le signal est de type sextuplet de doublets.  
La hauteur des pics du sextuplet est 1:5:10:10:5:1.



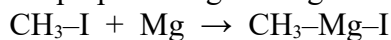
**Q28.**

$\chi(\text{C}) > \chi(\text{Cu})$  donc la liaison C–Cu est polarisée :  $\delta^-\text{C}-\text{Cu}^{\delta+}$ , le C a une réactivité nucléophile comme les organomagnésiens.

Comme la différence d'électronégativité  $\chi(\text{C})-\chi(\text{Cu})$  est plus faible que  $\chi(\text{C})-\chi(\text{Mg})$ , on peut expliquer une réactivité moindre pour les organocuprates.

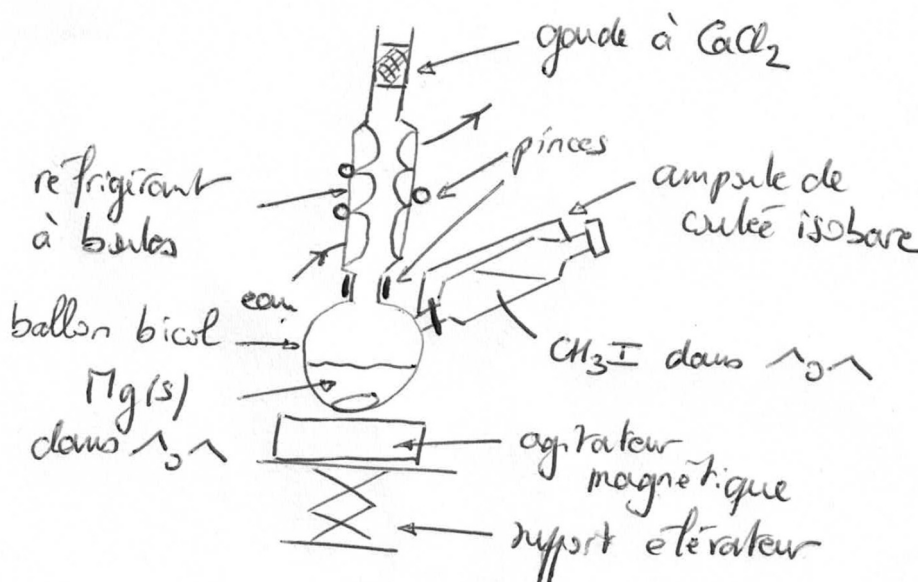
**Q29.**

On prépare l'organomagnésien selon :



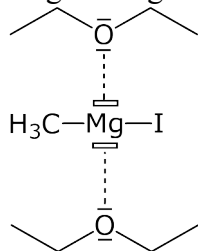
Il faut utiliser de l'iodométhane  $\text{CH}_3\text{-I}$  et du magnésium solide  $\text{Mg}_{(s)}$ .

montage :



**Q30.**

Il est nécessaire d'utiliser du diéthyléther **solvant aprotique polaire base de Lewis** pour bien solvater l'organomagnésien formé (acide de Lewis).

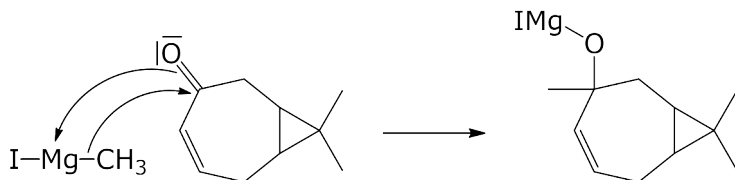


Le solvant doit être anhydre car sinon l'organomagnésien est détruit par l'eau selon la réaction :  
 $\text{CH}_3\text{-Mg-I} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{MgI(OH)}$

**Q31.**

Les atomes  $\text{C}^2$  et  $\text{C}^4$  sont chargés positivement et présentent donc un caractère électrophile.

La charge portée par  $\text{C}^2$  étant plus importante et les organomagnésiens réagissant sont contrôlés de charge, la régiosélectivité de l'attaque nucléophile est sur le  $\text{C}^2$ .



**Q32.**

formule brute de **5** :  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$

nombre d'électrons de valence :  $11 \times 4 + 14 \times 1 + 1 \times 6 = 62$

L'organocuprate est nucléophile, **5** est donc l'électrophile. **5** intervient par sa BV.

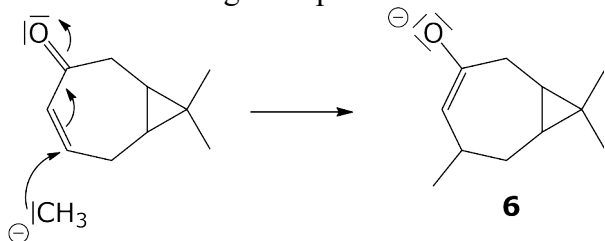
La HO est l'orbitale n°  $62/2=31$ , la BV est la **32<sup>e</sup> orbitale moléculaire**.

**Q33.**

L'organocuprate régit sous **contrôle orbitalaire**.

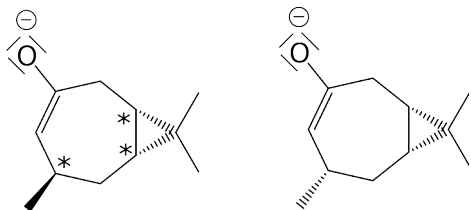
Afin d'**optimiser le recouvrement**, il va attaquer l'atome qui porte le plus gros coefficient en valeur absolue dans  $\Phi$ , c'est  $\text{C}^4$ .

On considère l'organocuprate comme un donneur de  $\text{CH}_3^-$ .



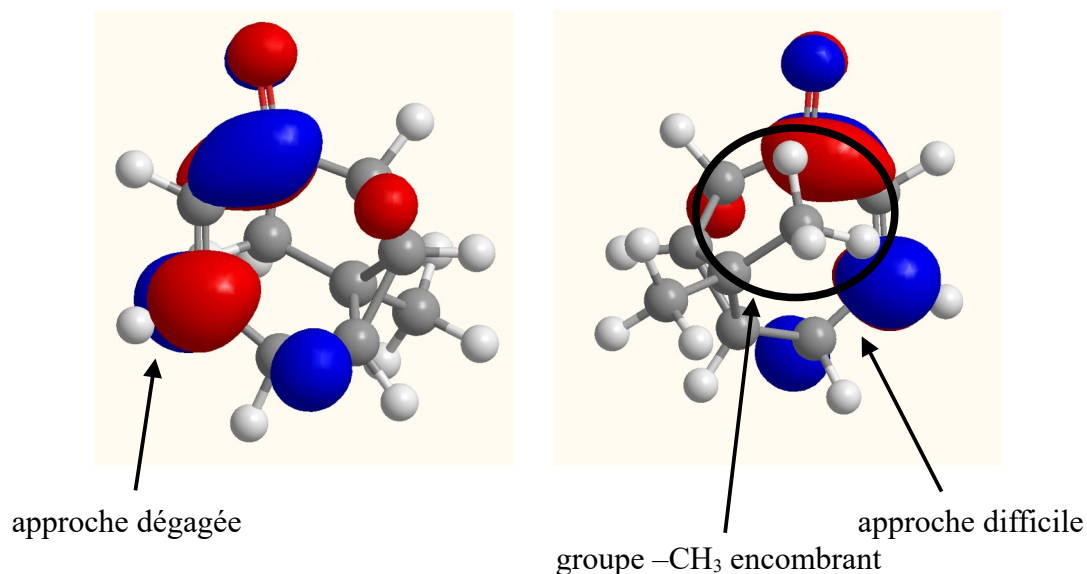
**Q34.**

Les deux stéréoisomères de **6** sont :



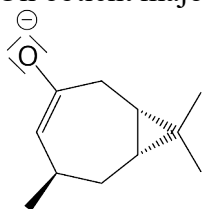
Ils diffèrent d'un seul carbone asymétrique parmi trois, ce sont des **diastéréoisomères**.

Sur la figure 5, on remarque que la **face de dessous est encombrée**, en effet le **groupe méthyle C<sup>10</sup> ou C<sup>11</sup> gêne l'approche du carbone C<sup>4</sup>**.

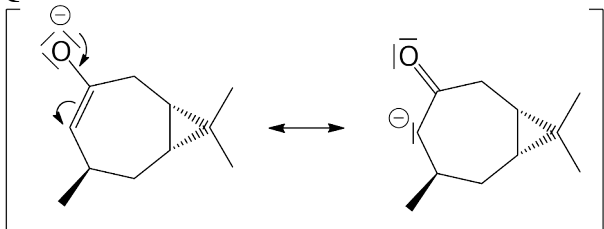


L'attaque de l'organocuprate se fait donc préférentiellement sur la face de **dessus**

On obtient majoritairement :

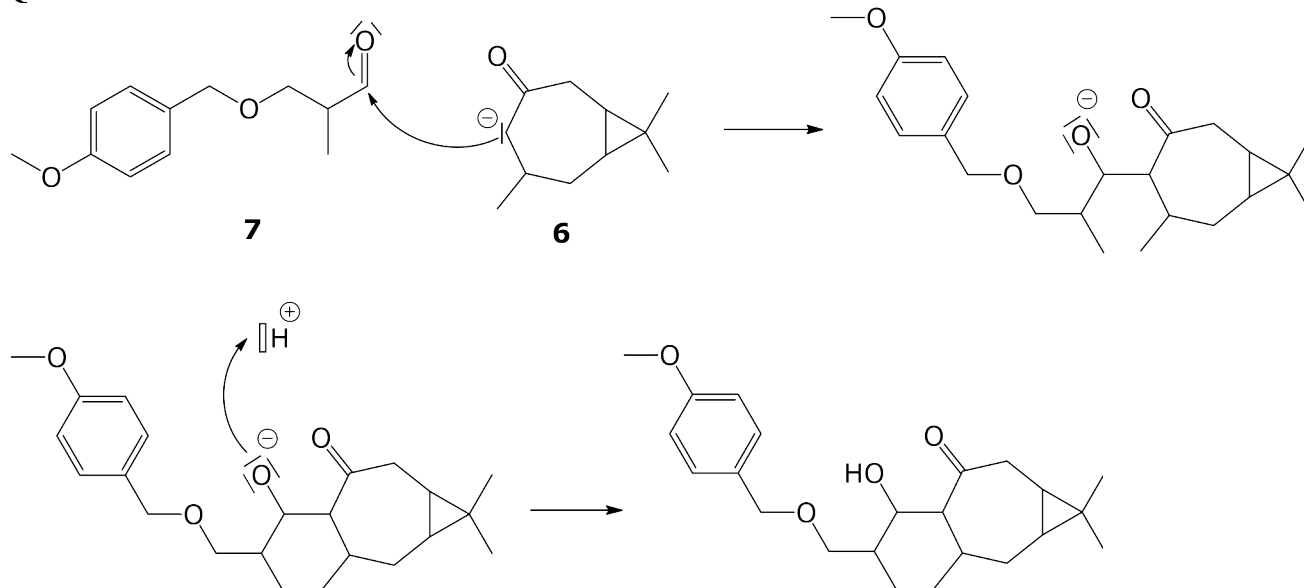


**Q35.**

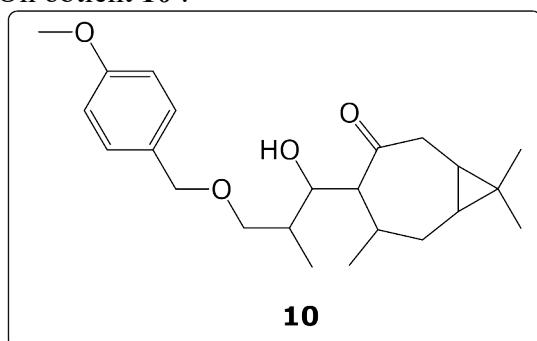


Le carbone **C<sup>3</sup>** est **nucléophile**.

**Q36.**

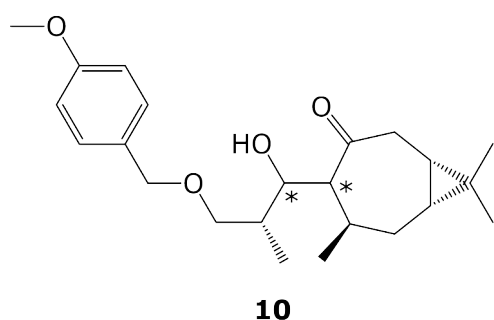


On obtient **10** :



**Q37.**

Certaines configurations de carbones asymétriques de **10** sont imposées par les étapes précédentes :



Le couplage de **5** et **7** crée deux nouveaux carbones asymétriques soient quatre diastéréoisomères. L'obtention d'un seul diastéréoisomères parmi quatre permet de qualifier cette suite réactionnelle de **diastéréosélective**.