

DM 3

CHIMIE ORGANIQUE (RÉVISIONS DE PCSI) ET OSMOSE

pour le 29/11/2024

Les parties grisées sont facultatives.

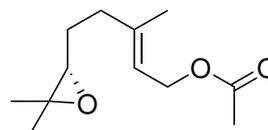
Les deux premiers exercices, totalement indépendant, sont des questions issus des concours 2024 pour s'entraîner à l'attribution des signaux d'un spectre RMN ^1H .

Les autres problèmes sont indépendants également.

Exercice I : détermination de structure

Attribuer chaque signal du spectre RMN ^1H de la molécule suivante. Les résultats doivent être présentés sous forme d'un tableau.

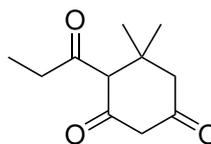
δ / ppm	intégration	multiplicité
1,34-1,44	6	s
1,69	3	s
1,81	2	td, $J = 7,5$ Hz, $J = 5,4$ Hz
2,00	2	t, $J = 7,5$ Hz
2,05	3	s
2,81	1	t, $J = 5,4$ Hz
4,61	2	d, $J = 6,6$ Hz
5,29	1	t, $J = 6,6$ Hz



Exercice II : détermination de structure (encore)

Attribuer chaque signal du spectre RMN ^1H de la molécule suivante. Les résultats doivent être présentés sous forme d'un tableau.

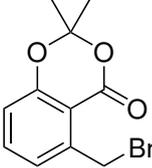
δ / ppm	intégration	multiplicité
0,99	6	s
1,21	3	t, $J = 8,0$ Hz
2,32	2	s
2,89	1	s
3,63	2	s
4,22	2	q, $J = 8,0$ Hz



Exercice III : détermination de structure (toujours)

Attribuer chaque signal du spectre RMN ^1H de la molécule suivante. Les résultats doivent être présentés sous forme d'un tableau.

δ / ppm	intégration	multiplicité
1,69	6	s
2,67	2	s
6,79	1	d, $J = 8,0$ Hz
6,91	1	d, $J = 8,0$ Hz
7,37	1	t, $J = 8,0$ Hz



Problème IV : détermination de la masse moyenne en nombre d'un polymère

Un *polymère* est une macromolécule, formé d'unités monomères liées entre elles par des liaisons covalentes. L'image généralement donnée pour illustrer cette réalité chimique est celle du collier de perles : les perles (qui représentent les monomères) une fois assemblées forment le collier (le polymère).

Les *Luminlays* sont des incrustations lumineuses utilisées principalement pour les guitares et basses électriques. Elles sont fabriquées à partir d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle acrylique (abrégié PMMA) dans lequel on a introduit lors de la polymérisation des molécules de coumarine fluorescentes. Cela lui permet d'être ainsi capable de stocker et d'émettre de la lumière.

Pour un polymère constitué de n_i chaînes de masse molaire M_i , les grandeurs suivantes sont définies :

- La *masse molaire en nombre*, notée \overline{M}_n , est le rapport de la masse de l'échantillon sur le nombre de moles de macromolécules constituant cet échantillon. C'est la moyenne des masses molaires des polymères pondérés par leur fraction molaire :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i$$

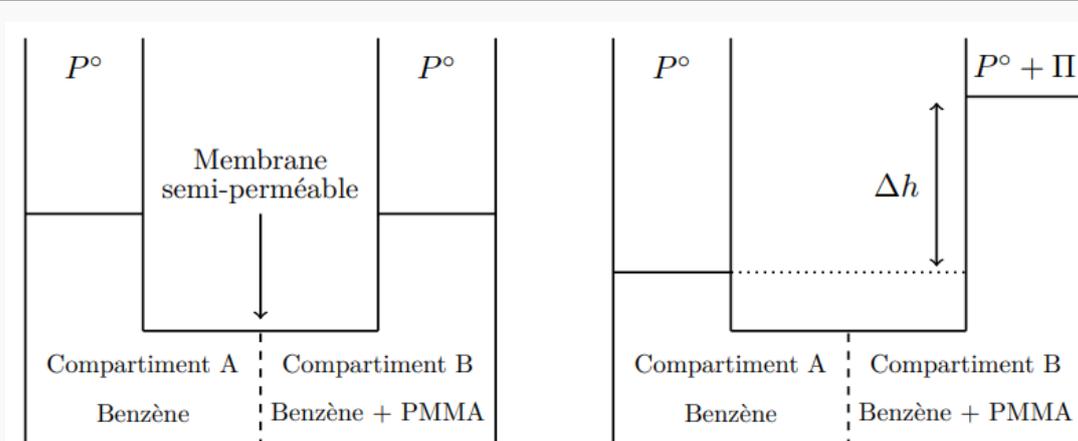
- La *masse molaire moyenne en masse* notée \overline{M}_w est la moyenne des masses molaires des polymères pondérées par leur fraction massique :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

Afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA synthétisé, une expérience d'osmométrie est réalisée. Dans un compartiment A est placé un solvant pur, ici du benzène, séparé d'un compartiment B contenant lui aussi du benzène et le soluté (le PMMA), par une membrane semi-perméable ne permettant que le passage du benzène. Un passage spontané de benzène du compartiment A vers le compartiment B est alors observé. C'est le *phénomène d'osmose*.

Donnée : la masse molaire du monomère (entité répétée) vaut $M_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Figure IV.1 : expérience d'osmométrie



La *pression osmotique* Π est la pression qu'il faut appliquer à la solution du compartiment B afin d'empêcher le flux de benzène du compartiment A vers le compartiment B. La fraction molaire du benzène est notée x_1 et la fraction molaire du PMMA est notée x_2 . p° est la pression standard égale à 1 bar.

Dans le cas d'un mélange idéal, le potentiel chimique μ_i de l'espèce i se déduit de son potentiel chimique μ_i^* lorsqu'elle est pure, par la relation :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i)$$

IV.1. Expliquer pourquoi à l'état initial, le système n'est pas à l'équilibre et que le passage du solvant du compartiment A vers le compartiment B est observé.

IV.2. Établir que le volume molaire $V_{m,i}$ de l'espèce chimique i s'exprime par la dérivée partielle :

$$V_{m,i} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, n_j}$$

IV.3. Montrer alors, en utilisant quelques hypothèses à préciser, que la pression osmotique vérifie la loi de VAN'T HOFF suivante :

$$\Pi = RTC$$

où C est la concentration en quantité de matière en polymère PMMA dans la solution.

IV.4. En déduire la relation suivante :

$$\Pi = \frac{RT}{M_n} C_m$$

Expliquer en quoi cette expérience permet de mesurer la masse molaire moyenne en nombre du PMMA et non sa masse molaire en masse.

L'analyse par osmométrie du PMMA synthétisé dans le benzène a conduit aux résultats suivants en fonction de la concentration massique C_m en PMMA.

$C_m / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	5	10	20	30
$\Pi / \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$	1,09	2,49	6,02	10,7

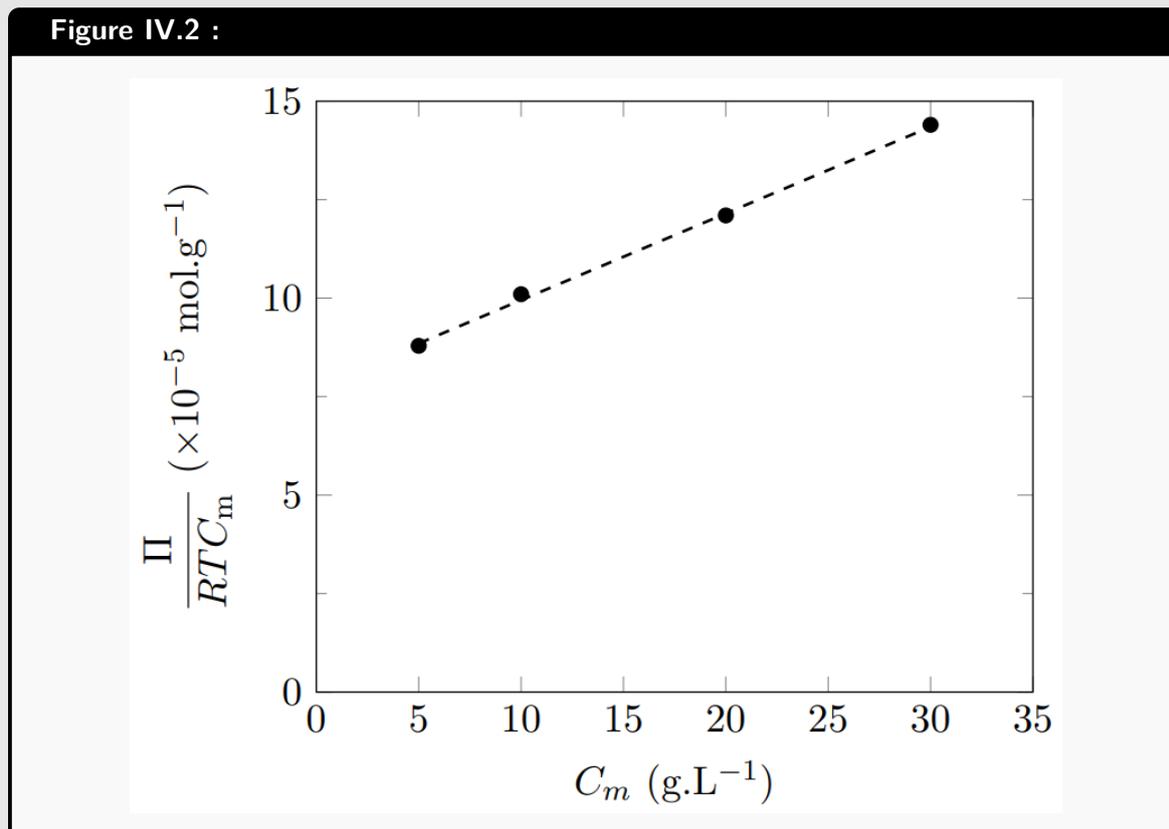
IV.5. Expliquer si ces résultats expérimentaux sont en accord avec la relation déterminée à la question précédente.

Afin d'exploiter ces résultats, une expression corrigée de la loi de VAN'T HOFF est utilisée :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{\overline{M}_n} + AC_m$$

où A est un coefficient de correction permettant de prendre en compte l'écart à l'idéalité de la solution. Un tracé plus exploitable est obtenu, présenté sur la figure.

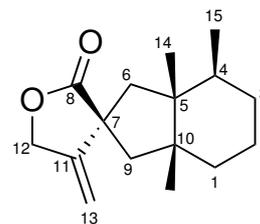
Figure IV.2 :



IV.6. Déterminer la masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n du PMMA synthétisé. En déduire le degré de polymérisation moyen \overline{DP}_n du PMMA, c'est-à-dire le nombre moyen de monomère constituant chaque polymère.

Problème V : Étude d'une synthèse de la (+)-bakkenolide A

Isolée pour la première fois en 1968 de la rhubarbe des tourbières (*Petasites japonicus*), la (+)-bakkenolide **A**, est une substance qui possède des propriétés antitumorales et insecticides. Dans cette partie, on se propose d'étudier une partie de la synthèse totale de cette molécule (*Carneiro et al., J. Org.Chem. 2010, 75, 2877-2882*).



V.1. Structure de la molécule de (+)-bakkenolide A

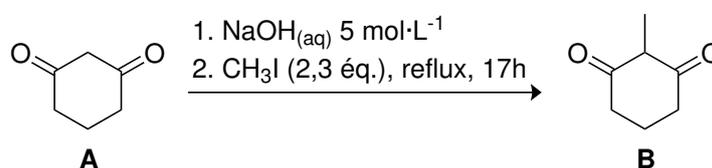
V.1.a. Indiquer la signification du symbole (+) dans (+)-bakkenolide **A** et décrire le phénomène physique correspondant.

V.1.b. Dénombrer les stéréoisomères de configuration de la (+)-bakkenolide **A**.

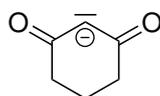
V.1.c. En détaillant précisément le raisonnement, déterminer le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone n° 7 de cette molécule.

V.2. Synthèse

La molécule de départ de la synthèse est la cyclohexane-1,3-dione **A**, qui est ajoutée à une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. Ensuite, 2,3 équivalents d'iodométhane sont ajoutés à cette solution, ce qui signifie qu'est introduit dans le milieu réactionnel un nombre de moles $n(\text{CH}_3\text{I}) = 2,3n_{\text{initial}}(\text{A})$.



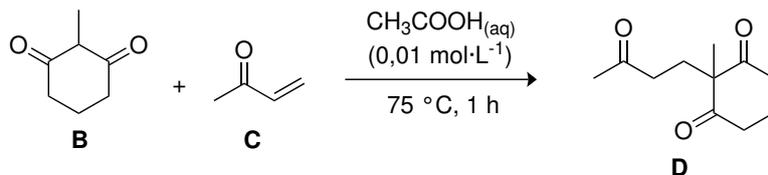
Lors de l'étape 1, l'hydroxyde de sodium NaOH déprotonne l'espèce **A** pour donner l'anion suivant :



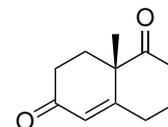
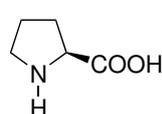
V.2.a. Représenter, à l'aide du formalisme des flèches courbes, l'échange de protons permettant le passage de **A** à l'anion représenté ci-dessus. Expliquer la remarquable stabilité de cet ion et également sa possible réactivité.

V.2.b. Nommer le mécanisme le plus probable pour le passage de l'ion à l'espèce **B**. Représenter ce mécanisme.

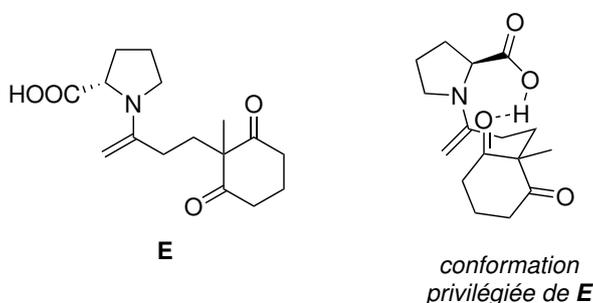
L'espèce **B** est ensuite placée en milieu acide en présence de but-3-èn-2-one (ou méthylvinylcétone) **C**. La formation de l'espèce **D** est alors observée :



L'espèce **D** est ensuite mise à réagir dans du DMSO anhydre en présence de *S*-proline, qui joue le rôle de catalyseur. L'espèce **H** (cétone de WIELAND-MIESHER) est obtenue avec un rendement de 57 %.

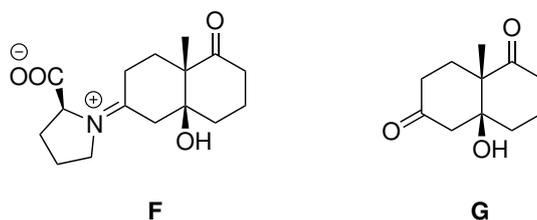


Pour expliquer la formation préférentielle de **H**, des études ont montré que la *S*-proline et l'espèce **D** réagissent pour former un intermédiaire réactionnel **E** dont la formule et la conformation privilégiée sont données ci-dessous :



V.2.c. Nommer le phénomène représenté en trait pointillé dans la conformation privilégiée de **E**. Donner l'ordre de grandeur de l'énergie engagé lors de ce phénomène.

Lorsque le composé **E** est dans sa conformation privilégiée, il peut réagir de manière intramoléculaire pour donner l'intermédiaire zwitterionique **F**, représenté ci-dessous. Ensuite, **F** se décompose pour donner **G**, représenté ci-dessous, en libérant la *S*-proline. Enfin, **G** subit une déshydratation intramoléculaire pour donner quantitativement **H**.



V.2.d. Montrer que, dans l'intermédiaire **E**, le doublet non liant porté par l'atome d'azote est conjugué avec la double liaison C=C de la fonction alcène.

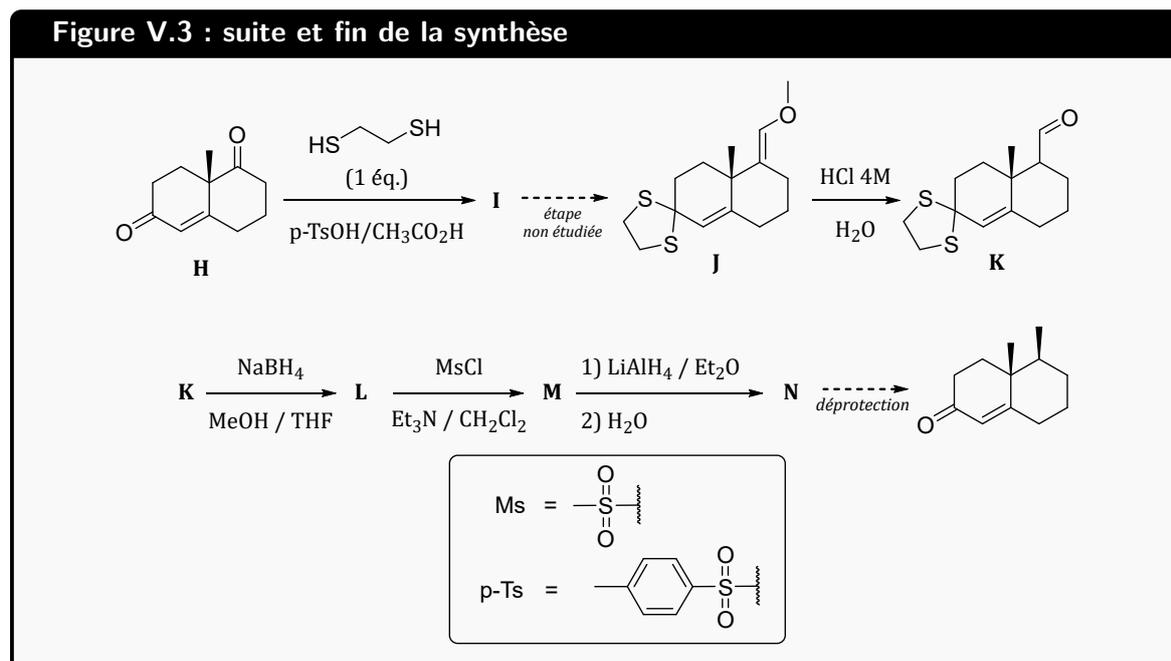
V.2.e. En déduire un mécanisme concerté (représenter les flèches courbes) pour expliquer le passage de **E** à **F** en un seul acte élémentaire.

V.2.f. Le composé **G** se déshydrate facilement en milieu acide. Écrire les deux alcènes **H** et **H'** pouvant *a priori* être formés. Quel alcène (nommé **H**) obtient-on majoritairement? Justifier.

V.2.g. Le spectre infra-rouge de **H** présente deux bandes d'absorption fortes à 1670 cm^{-1} et à 1740 cm^{-1} , attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons doubles C=O. Expliquer la différence observée entre les valeurs de ces deux nombres d'onde.

V.3. Suite de la synthèse

La suite de la synthèse est présentée figure V.3.



Un m\u00e9lange \u00e9quimolaire d'\u00e9thane-1,2-dithiol et de **H** en solution dans l'acide ac\u00e9tique est mis \u00e0 r\u00e9agir en pr\u00e9sence d'acide paratolu\u00e8nesulfonique. Le compos\u00e9 **I** est obtenu avec un rendement de 99 %. La formation du dithioc\u00e9tal cyclique **I** est analogue \u00e0 la r\u00e9action entre **H** et l'\u00e9thane-1,2-diol.

V.3.a. En pr\u00e9sence d'un seul \u00e9quivalent d'\u00e9thane-1,2-dithiol, seule la c\u00e9tone conjugu\u00e9e r\u00e9agit. Repr\u00e9senter la structure du compos\u00e9 **I**. Pr\u00e9ciser le r\u00f4le de l'acide paratolu\u00e8ne sulfonique dans l'\u00e9tape de formation du compos\u00e9 **I**. Indiquer l'avantage de l'utilisation de l'acide paratolu\u00e8ne sulfonique compar\u00e9 \u00e0 d'autres acides tel que l'acide chlorhydrique ou sulfurique par exemple.

V.3.b. Un seul des deux groupements carbonyle est prot\u00e9g\u00e9. Qualifier cette r\u00e9action en terme de s\u00e9lectivit\u00e9.

V.3.c. Pr\u00e9ciser l'int\u00e9r\u00eat de l'\u00e9tape **H** \rightarrow **I**.

V.3.d. Proposer un m\u00e9canisme pour le passage de **J** \u00e0 **K**, sachant que lors de cette r\u00e9action, du chlorom\u00e9thane se forme.

V.3.e. Représenter la structure du composé **L**. Proposer un mécanisme pour cette étape.

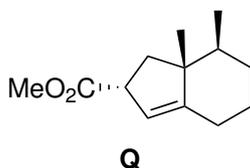
V.3.f. Représenter la structure du composé **M**. Préciser l'intérêt d'une telle étape. En déduire la structure du composé **N** (sans se soucier de la stéréochimie).

Le tétrahydruroaluminate de lithium est un réactif permettant de transformer les ester en alcools primaires par action de deux ions hydrures.

V.3.g. Préciser le rôle joué par le tétrahydruroaluminate de lithium dans l'étape **M** → **N**? Justifier que ce composé puisse réagir ainsi, en donnant des arguments sur sa structure.

V.3.h. 5/2 Proposer un mécanisme pour l'étape **M** → **N**.

L'énone cyclique **O** subit ensuite une contraction de cycle en une étape, non étudiée ici, pour donner le composé **Q** :



Le spectre RMN ^1H du proton de ce composé dans CDCl_3 (fréquence de l'appareil : 300 MHz) est enregistré. Les signaux suivants, entre autres, sont relevés :

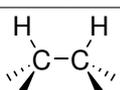
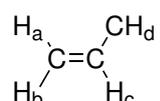
δ / ppm	multiplicité	intégration	constante de couplage
0,85	doublet	3H	$^3J = 6,6$ Hz
0,91	singulet	3H	-
1,87	doublet de doublet	1H	$^2J = 12,8$ Hz, $^3J = 9,0$ Hz
2,04	doublet de doublet	1H	$^2J = 12,8$ Hz, $^3J = 8,1$ Hz
3,69	singulet	3H	-

V.3.i. Attribuer le plus précisément possible les signaux aux atomes d'hydrogène correspondants, en utilisant toutes les données de ce tableau.

Annexe : tables de spectroscopie de RMN ^1H

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
-CH-C	0,8 à 1	-CH-X	2,5 à 4
-CH-C-C-X	0,8 à 1,2	-CH-O-C=O	3,7 à 4,8
-CH-C=C-	1,6 à 2,2	H ₂ C=C ⁻	4,5 à 5,3
-CH-C-X	1 à 1,8	Ar-H	6 à 8
-CH-C-CN	2 à 3	R-NH ⁻	1 à 5
HC≡C ⁻	2,3 à 3,2	R-OH	1 à 6
-CH-C=O	2 à 2,7	CO-NH ⁻	5,5 à 8,5
-CH-Ar	2,3 à 3	H-CO-N	8
-CH-O	3 à 4	R-CHO	9,5 à 9,9
-CH-O-Ar	3,7 à 4,3	R-COOH	10 à 13

Constantes de couplage

type de proton	δ / ppm
	$^1J = 6 - 8 \text{ Hz}$
	$^2J_{ab} = 0 - 3 \text{ Hz}$
	$^3J_{ac} = 12 - 18 \text{ Hz}$
	$^3J_{bc} = 6 - 12 \text{ Hz}$
	$^3J_{cd} = 5 - 10 \text{ Hz}$

Annexe : tables de spectroscopie infrarouge

liaison	nature	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	forte (fine)
O-H alcool lié	élongation	3200-3600	forte (large)
N-H amine	élongation	3300-3500	moyenne
N-H amide	élongation	3100-3500	forte
C _{di} -H	élongation	≈3300	forte
C _{tri} -H	élongation	3030-3100	moyenne
C _{tri} -H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
C _{tet} -H	élongation	2850-2970	forte
C _{tri} -H aldéhyde	élongation	2700-2900	moyenne; 2 bandes
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne
C≡C; C≡N	élongation	2100-2250	forte à moyenne (large)
C=O anhydride	élongation	1700-1840	forte ou moyenne
C=O chlorure d'acyle	élongation	1770-1820	forte; 2 bandes
C=O ester	élongation	1700-1740	forte
C=O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	forte
C=O acide	élongation	1680-1710	forte
C=C	élongation	1625-1685	forte
C=C aromatique	élongation	1450-1600	moyenne; 3 ou 4 bandes
N=O	élongation	1510-1580	forte; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	forte ou moyenne
C _{tet} -Cl	élongation	600-800	forte
C _{tet} -Br	élongation	500-750	forte
C _{tet} -I	élongation	≈500	forte