

DM n°0 : Révisions de chimie organique de PCSI

DM à rendre pour le Vendredi 1^{er} Septembre, délai de rigueur.

« Monsieur, pourquoi un DM de vacances, vous êtes méchant ! »

Ce devoir maison s'appuie sur des exercices d'application directe du programme de chimie organique de PCSI option PC, basés sur les compétences exigibles.

Il vise à ce que vous arriviez en Septembre avec des connaissances consolidées en chimie organique, permettant d'aborder plus sereinement la suite de l'année. Si le premier étage de l'immeuble est construit en PCSI, la chimie organique de 2^{ème} année de PC permet de bâtir les étages suivants (certains construiront même peut-être un gratte-ciel !). Mais pour cela, les concepts introduits en PCSI doivent être maîtrisés *sans hésitation* : les fondations doivent en quelque sorte être consolidées. Détrompez-vous, pour la plupart d'entre vous, ce n'est pas encore le cas...

L'expérience de quelques années d'enseignement en PC montre que si vous ne faites pas cet effort à ce moment-là de l'année, vous n'aurez guère de chance de capitaliser sur la chimie organique aux concours, qui représente environ la moitié des sujets à l'écrit ! Ce serait donc déjà couper une de vos deux jambes... et une jambe ne repousse pas, même en se rendant à la grotte de Massabielle à Lourdes, sur les traces de Sainte Bernadette Soubirous¹ !

Une grande partie de la première semaine de cours sera destinée à remédier aux difficultés que vous aurez rencontrées en réalisant ce devoir. Il sera temps de plâtrer les éventuelles petites lacunes dans vos murs porteurs. Je vous proposerai ensuite un DM qui se rapprochera davantage des sujets de concours (problème abordant l'étude d'une synthèse organique) : ce sera l'occasion d'ajustements méthodologiques pour la préparation des écrits de concours, qui vont occuper une bonne partie de l'année. Cette phase de révisions se terminera par une évaluation de 2h sur un problème de chimie organique deux semaines après la rentrée, date du premier DS de chimie de l'année. Nous aurons d'ici là déjà abordé un chapitre de chimie théorique (les fameuses « orbitales » !).

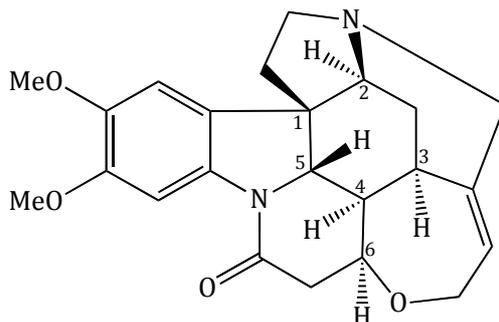
Vous pouvez (et devez) me joindre si vous avez une quelconque question sur ce DM, ou sur la chimie en général, à tout moment de l'été, à l'adresse suivante : aurelien.momin@gmail.com. Soyez précis dans vos demandes. J'essaierai de vous répondre le plus rapidement possible, si vos questions sont pertinentes. Attention, après une période de repos nécessaire, il faut préparer la rentrée. Inutile de penser qu'en s'y mettant deux jours avant la rentrée, ce DM de vacances atteindra son objectif pédagogique.

Toute réponse doit être soigneusement justifiée.

¹ Cette remarque est transposable à toute autre superstition attachée à la croyance qui serait la vôtre. Quant à ceux qui ne croient qu'à « un et un font deux, et deux et deux font quatre », les choses sont claires dès le départ !

EXERCICE 1 : STEREOCHIMIE

La brucine est un alcaloïde naturel dont la structure est donnée ci-après.



1/ Identifier les fonctions chimiques présentes sur la molécule de brucine.

2/ La brucine est un composé « chiral » et « énantiopure » qui peut être utilisée dans des procédures de « dédoublement de mélange racémique ». Comment peut-on définir ces trois termes ?

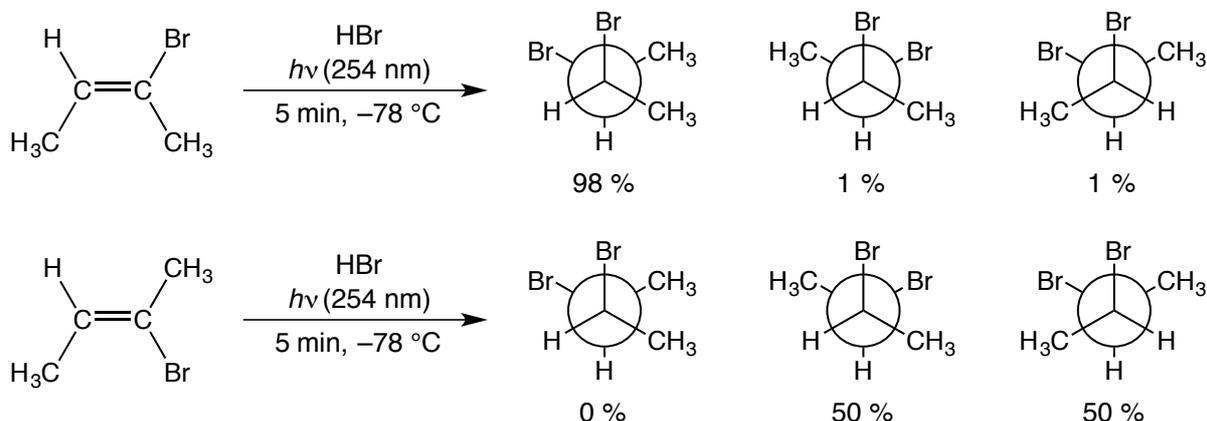
3/ Donner la configuration de la liaison double C=C hors cycle aromatique et des atomes de carbone asymétriques n°1, 2 et 3. Détailler l'attribution pour l'atome de carbone asymétrique n°3.

L'acide tartrique a pour formule semi-développée : $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$

4/ Donner la structure de l'acide (2*R*,3*S*)-tartrique. Combien a-t-elle de diastéréoisomères ? d'énantiomères ?

EXERCICE 2 : SELECTIVITE D'UNE REACTION CHIMIQUE

A l'aide des données issues de l'expérience et en vous appuyant sur les définitions du cours, indiquer si la réaction suivante d'hydrobromation des alcènes est régiosélective ; énantio- ou diastéréosélective ; énantio- ou diastéréospécifique.



EXERCICE 3 : REACTIONS SUR LES HALOGENOALCANES

1/ Identifier le ou les produits des réactions suivantes dont le mécanisme est donné entre parenthèses. Donner, le cas échéant, la nature du produit majoritaire.

1.a/ bromométhane additionné à $\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl}$ dans le THF ($\text{S}_{\text{N}}2$)

1.b/ 3-iodopentane + solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{E}2$)

1.c/ (*S*)-1-chloro-1-phénylpropane dans l'éthanol ($\text{S}_{\text{N}}1$)

1.d/ 2-iodopropane + cyanure de potassium (K^+ , CN^-) dans la propanone (S_N2)

1.e/ 3-chlorobut-1-ène + triéthylamine NEt_3 (S_N1)

1.f/ 1-iodo-1-méthylcyclohexane + tert-butanolate de potassium ($tBuO^-$, K^+) ($E2$)

2/ Ecrire le mécanisme des réactions (b), (d) et (e).

3/ Justifier, pour les réactions (a), (c), (d) et (e), le mécanisme limite impliqué dans la réaction pour l'obtention du (ou d'un) produit majoritaire.

4/ Expérimentalement, on a remarqué que l'hydrolyse (action de H_2O) en milieu légèrement acide de l'acide 2-bromopropanoïque est moins rapide que celle du 2-bromopropane. Expliquer ce fait.

EXERCICE 4 : SYNTHESSES ET RETROSYNTHESSES MAGNESIENNES

1/ Donner les produits des réactions suivantes, après hydrolyse en milieu acide, et proposer un mécanisme pour leur formation.

1.a/ bromure de phénylmagnésium + propanal

1.b/ chlorure d'isopropylmagnésium + carboglace

2/ Proposer un schéma réactionnel (réactifs, solvant à mettre en œuvre) mettant en jeu un organomagnésien mixte, pour les transformations :

2.a/ de la pentan-2-one en 4-méthylheptan-4-ol ;

2.b/ du 2-chloropropan-1-ol en acide 1-hydroxy-2-méthylpropanoïque.

EXERCICE 5 : CONDITIONS DE SYNTHESE MAGNESIENNE DU 6-CHLOROHEX-1-ENE

On reporte ici la traduction d'un protocole trouvé dans *Organic Syntheses* **1999**, 76, 221.

i) Un ballon tricol de 3 L sec est muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée isobare de 500 mL et d'un réfrigérant à boules, lui-même connecté à une garde à ____ (1) ____ . Un large excès de tournures de magnésium (90,00 g, 3,70 mol) est placé dans le ballon et recouvert de 150 mL d'éther diéthylique. Une solution de bromure d'allyle (3-bromoprop-1-ène ; 181,60 g, 1,50 mol) dans 1,5 L d'éther diéthylique sec est additionnée au mélange sous agitation mécanique. A la fin de l'addition, réalisée en 8 h, le mélange est encore agité pendant 1 h, puis la solution de Grignard est transférée sous diazote dans un ballon bicol de 2 L muni d'une ampoule de coulée de 500 mL et d'un réfrigérant à boules, débouchant sur un montage de distillation simple.

ii) [L'éther diéthylique est distillé du mélange, et le Grignard est redissout dans 500 mL de THF sec.]

iii) Le montage de distillation est retiré et le réfrigérant à boule alimenté en eau froide et muni d'une garde à ____ (1) ____ . Du 1-bromo-3-chloropropane pur (150,00 g, 0,95 mol) est additionné sous agitation magnétique au mélange chauffé à 55 °C, à une vitesse suffisante pour maintenir un reflux du solvant. A la fin de l'addition (30 minutes), le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h, puis refroidi. L'excès de Grignard est détruit en ajoutant lentement de l'eau au mélange. Il se forme deux phases limpides. La phase aqueuse est extraite avec trois portions de 300 mL de pentane, puis la phase organique collectée est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est éliminé par distillation pour obtenir 183,40 g d'une huile sur laquelle est menée une distillation fractionnée. On obtient 93,00 g (0,78 mol, rendement : 82 %) de 6-chlorohex-1-ène.

1/ Phase (i)

1.a/ Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'organomagnésien mixte fabriqué à partir du 3-bromoprop-1-ène.

1.b/ Dans un tableau, recenser les précautions opératoires nécessaires à une synthèse

magnésienne à bon rendement et présentes dans la description du protocole ci-dessus. Identifier en particulier l'élément (1) manquant. En face de chaque précaution expérimentale, identifier éventuellement la (ou les) réaction(s) parasite(s) évitée(s) (en donner l'équation (les équations) de réaction si possible).

1.c/ Que peut-on faire si la réaction en démarre pas ?

2/ Phase (ii)

Quel est ici l'intérêt, dans le cadre du protocole expérimental à suivre, de remplacer le solvant éther diéthylique par le THF (tétrahydrofurane) ?

Nom Substance	Détails	Nom Substance	Détails
Tétrahydrofurane	Formule C₄H₈O	Oxyde de diéthyle	Formule C₄H₁₀O
	N° CAS 109-99-9	<chem>C2H5-O-C2H5</chem>	N° CAS 60-29-7
	Etat Physique Liquide		Etat Physique Liquide
	Masse molaire 72,1		Masse molaire 74,14
	Point de fusion -108°C		Point de fusion -116,3°C
	Point d'ébullition 66°C		Point d'ébullition 34,6°C
	Densité 0,89		Densité 0,714
	Densité gaz / vapeur 2,5		Densité gaz / vapeur 2,56
	Pression de vapeur 15,2 kPa à 15 °C 19,3 kPa à 20 °C 26,3 kPa à 30 °C		Pression de vapeur 38,9 kPa à 10 °C 58,9 kPa à 20 °C 86,3 kPa à 30 °C
	Indice d'évaporation 8 (acétate de n-butyle = 1)		Indice d'évaporation 11,8
	Point d'éclair -14,5 °C (coupelle fermée)		Point d'éclair -45 °C (en coupelle fermée)
	Température d'auto-inflammation 321 °C		Température d'auto-inflammation 160 à 180 °C (selon les sources)
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air) limite inférieure : 2 % limite supérieure : 11,8 %		Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air) limite inférieure : 1,7 à 1,9 % limite supérieure : 36 à 48 %

3/ Phase (iii)

3.a/ Proposer un mécanisme pour la réaction réalisée dans cette étape.

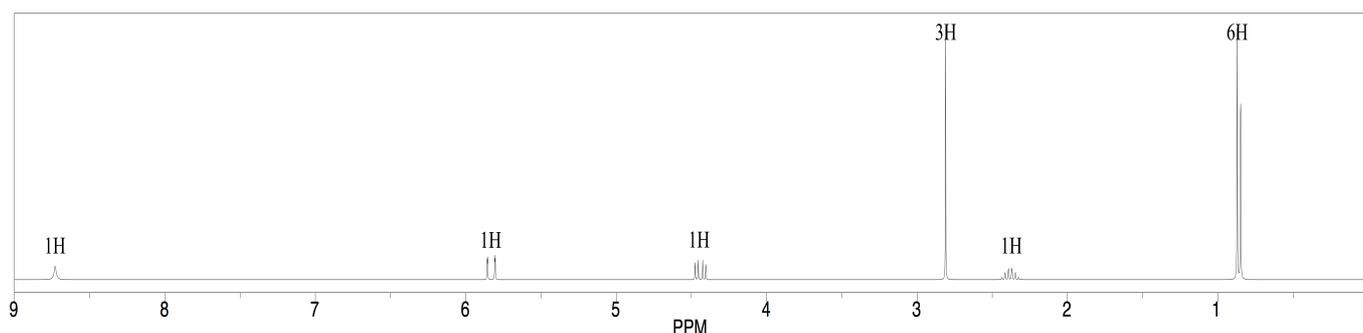
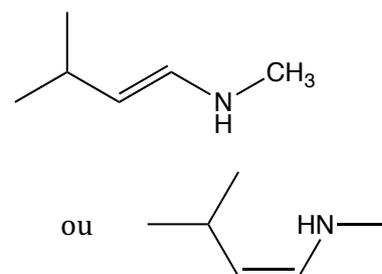
3.b/ L'ajout d'eau en fin de réaction s'accompagne d'un dégagement gazeux. Identifier ce gaz.

3.c/ A cette étape du protocole, que contient essentiellement la phase organique ?

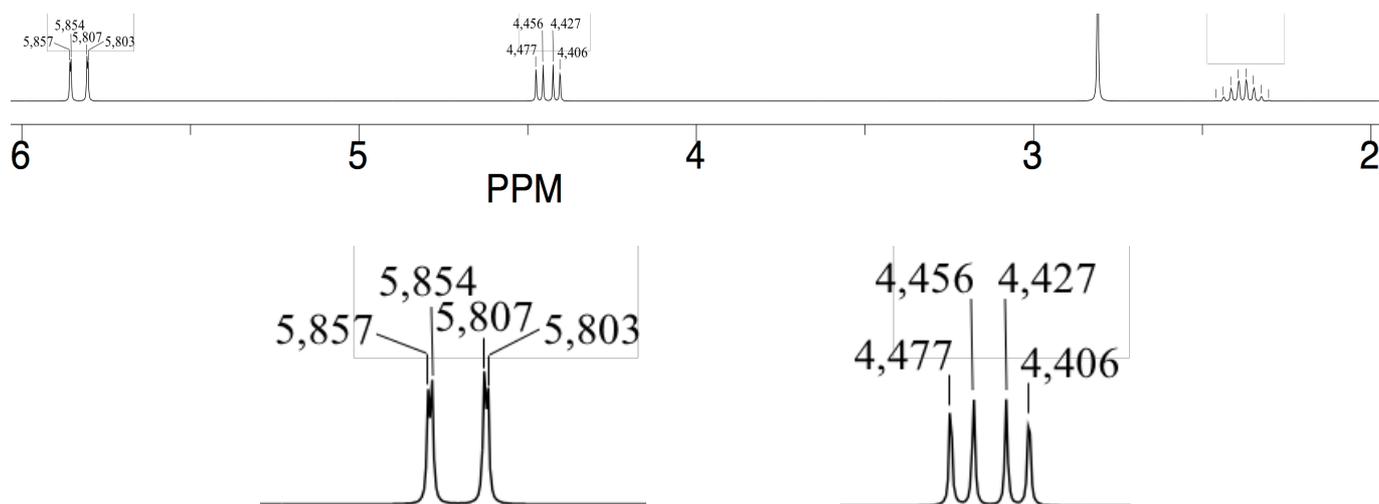
3.d/ Pourquoi extrait-on la phase aqueuse par trois portions de pentane ?

EXERCICE 6 : SPECTRE RMN D'UNE ENAMINE

Le spectre de RMN ¹H d'une des configurations (*Z*) ou (*E*) de la *N*-3-diméthylbut-1-énamine a été enregistré à 300 MHz :



Agrandissements successifs :



1/ Combien y a-t-il de classes de protons équivalents dans cette molécule ? Justifier ce résultat par une propriété spécifique de la liaison C=C.

2/ Sous la forme d'un tableau, attribuer en justifiant les différents signaux aux protons de la molécule. On justifiera notamment la multiplicité des signaux.

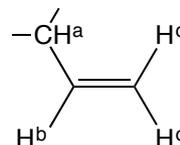
On s'intéresse au signal à 4,44 ppm. Deux constantes de couplage $^1\text{H}-^1\text{H}$ sont impliquées.

3/ Exhiber l'arbre de couplage de ce signal, et évaluer les deux constantes de couplage en Hz.

4/ En déduire la configuration (*Z*) ou (*E*) de la liaison double C=C.

Données : On donne les ordres de grandeur des constantes de couplage suivantes :

- $^3J_{\text{cis}}(\text{H}^b-\text{H}^c) = 6 \text{ à } 13 \text{ Hz}$;
- $^3J_{\text{trans}}(\text{H}^b-\text{H}^d) = 12 \text{ à } 20 \text{ Hz}$;
- $^2J_{\text{gem}}(\text{H}^c-\text{H}^d) = 0 \text{ à } 3 \text{ Hz}$;
- $^3J_{\text{vic}}(\text{H}^a-\text{H}^b) = 5 \text{ à } 10 \text{ Hz}$;
- $^4J_{\text{loin}}(\text{H}^a-\text{H}^d)$ ou $^4J_{\text{loin}}(\text{H}^a-\text{H}^c) = 0 \text{ à } 1 \text{ Hz}$.

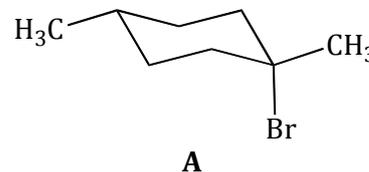


On se reportera à une table spectroscopique de PCSI pour les autres données nécessaires.

EXERCICE 7 : CARACTERISTIQUES STEREOCHIMIQUES DES REACTIONS DE S_{N} ET DE $\beta\text{-E}$

A. Réactions de S_{N}

On fait réagir **A** ci-contre avec le méthanol. Un mélange équimolaire de deux éthers-oxydes **A1** et **A2**, diastéréoisomères de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, est obtenu. Donner la structure des deux stéréoisomères, et interpréter cette réaction en termes stéréochimiques et mécanistiques.



B. Réactions de $\beta\text{-E}$

En vue d'améliorer la vitesse de réaction de substitution nucléophile, on souhaite employer un meilleur nucléophile que le méthanol. On fait donc réagir **A** avec le méthanoate de sodium dans le méthanol à température ambiante. On observe malheureusement la formation très majoritaire de trois isomères **B1**, **B2** et **B3**, de formule brute C_8H_{14} , sans formation de l'éther-oxyde souhaité.

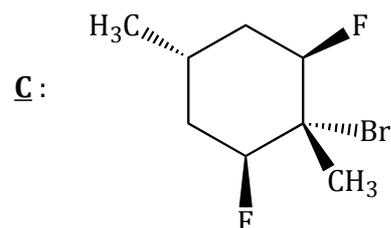
B.1/ Nommer la stratégie de synthèse qui guide l'expérimentateur à faire ce choix de conditions réactionnelles.

B.2/ Quelles sont les réactions en jeu et qui conduisent aux trois produits majoritaires ? Donner les formules topologiques des produits formés.

B.3/ Les trois isomères ne sont pas obtenus en mêmes quantités. Justifier. Comment peut-on qualifier cette réaction en termes de sélectivité ?

B.4/ Ecrire le mécanisme de formation du ou d'un produit majoritaire (représentation perspective).

B.5/ Si on remplace **A** par **C**, la réaction avec le méthanolate de sodium dans le méthanol ne donne plus qu'un seul produit, de formule brute $C_8H_{12}F_2$. Justifier ce fait en examinant le mécanisme des différentes réactions de β -élimination envisageables. La règle de Zaitsev est-elle toujours vérifiée pour une E2 ?



C. Préparation du 2-méthoxy-2-méthylbutane

On souhaite préparer le 2-méthoxy-2-méthylbutane, représenté ci-dessous :



La voie (1), qui consiste à faire réagir du méthanolate de potassium et du 2-iodo-2-méthylbutane dans un solvant aprotique très polaire, le HMPT. Le 2-méthoxy-2-méthylbutane est un produit très minoritaire.

C.1/ Expliquer ce résultat. Quel est le produit majoritaire ?

L'action de l'acide sulfurique sur un mélange de méthanol et de 2-méthylbut-2-ène conduit au 2-méthoxy-2-méthylbutane avec un excellent rendement.

C.2/ L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Montrer qu'il permet la formation d'un carbocation tertiaire.

C.3/ En déduire le mécanisme de cette réaction.

EXERCICE 8 : CONVERSION D'UN ALCOOL EN BROMOALCANE

On souhaite transformer le butan-1-ol **A** en 1-bromobutane **B**.

1/ Donner la structure de ces deux composés.

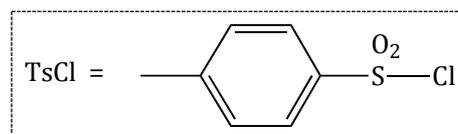
2/ On propose les stratégies suivantes appliquée à **A** :

- i/ Action d'un excès de bromure de sodium (Na^+ , Br^-) dans la propanone
- ii/ Action d'une solution aqueuse de HBr diluée à froid
- iii/ Action d'une solution aqueuse de HBr concentrée à chaud
- iv/ Action du chlorure de tosylo TsCl (1 eq) dans la pyridine ; puis ajout d'un excès de bromure de sodium à l'intermédiaire réactionnel non isolé
- v/ Action de PBr_3 dans le toluène

2.a/ Expliquer pourquoi la première stratégie ne conduit pas à **B**.

2.b/ La stratégie ii/ conduit à **B** majoritaire. Quel est le principe de cette synthèse en comparaison à la première ? Ecrire le mécanisme de formation de **B**.

2.c/ La stratégie iii/ conduit à un mélange de but-1-ène et de but-2-ène (*Z* et *E*). Expliquer la formation du but-1-ène.

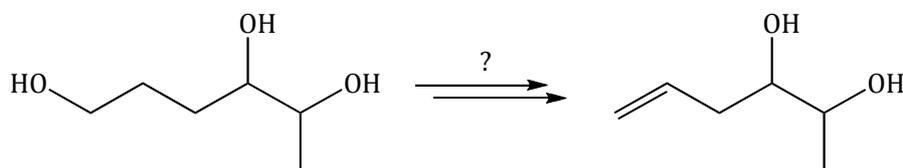


2.d/ La stratégie iv/ conduit exclusivement à **B**. Identifier l'intermédiaire formé avant ajout de NaBr : comment nomme-t-on ce type d'intermédiaire ? Expliquer le principe de cette synthèse.

2.e/ Ecrire l'équation de la réaction de formation de **B** selon la stratégie v/, la plus utilisée en laboratoire. On forme de l'acide phosphoreux H_3PO_3 comme sous-produit.

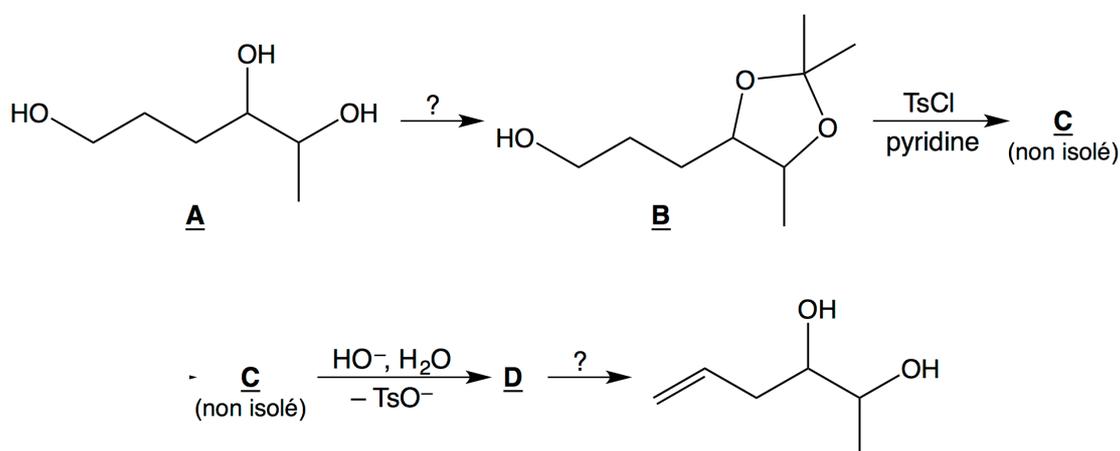
EXERCICE 9 : DESHYDRATATION SELECTIVE D'UN TRIOL

On souhaite déshydrater de façon sélective le triol **A** :



Seul l'hexa-1,3,5-triène est obtenu par triple déshydratation à partir de **A**, si on le soumet aux conditions de déshydratation classiques des alcools : solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique à chaud.

Pour pallier à ce problème, on met en œuvre la synthèse suivante :



1/ A quelle(s) étape(s) peut-on attribuer les qualificatifs suivants : activation, protection, déprotection ?

2/ Donner des conditions réactionnelles permettant la transformation de **A** en **B**. Pourquoi utilise-t-on un montage de Dean-Stark ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

3/ Déterminer la structure des intermédiaires **C** et **D**. Pourquoi ne peut-on pas convertir **B** en **D** en milieu acide sulfurique concentré, comme cela se fait plus communément ?

EXERCICE 10 : OBTENTION D'UN INTERMEDIAIRE DANS LA SYNTHÈSE DE LA VITAMINE E

On considère le schéma réactionnel en 6 étapes décrit à la page suivante.

1/ Identifier les intermédiaires **B**, **C** et **D**, en nommant les différentes étapes impliquées.

2/ En quoi la première étape est-elle nécessaire ?

3/ Quel(s) composé(s) obtiendrait-on si on remplaçait, dans la deuxième étape, le periodate de sodium par l'eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) ?

4/ La synthèse se poursuit par l'action à chaud sur le composé **D** d'une solution concentrée d'acide sulfurique. On assiste à deux transformations simultanées. Identifier l'intermédiaire **E** à partir des

données expérimentales, en exposant le raisonnement conduisant au résultat. Nommer les deux transformations impliquées. Quel est le nom de la fonction qui apparaît dans ce composé ?

5/ **E** est transformé en **F**. Commenter le choix du solvant et montrer qu'il joue un rôle dans le mécanisme de cette réaction, en en proposant un mécanisme.

6/ L'action de l'acide bromhydrique sur **F** est-elle une réaction d'oxydation ? de réduction ?

