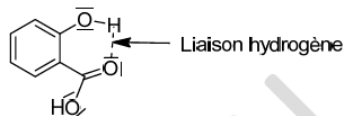
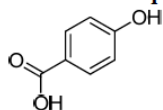


Correction DS5 Chimie

Problème 1 : Interactions physico-chimiques

- Deux composés hydrogénés des colonnes 14 et 17 situés sur une même ligne ont **sensiblement la même masse molaire** : les interactions principales de Van der Waals, de type London, sont donc équivalentes. Cependant, les composés de la colonne 14 sont **apolaires** alors que les composés de la colonne 17 sont **polaires**, il existe donc uniquement des interactions de Van der Waals de type London pour les composés de la colonne 14 alors que des interactions de type Keesom et Debye interviennent également pour les composés de la colonne 17. Les interactions intermoléculaires sont donc plus énergétiques pour les composés hydrogénés de la colonne 17. Les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont donc des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17.
- Les températures d'ébullition suivent l'évolution de la taille des molécules : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Les interactions de van der Waals (de type London) sont en effet d'autant plus importantes que la taille de la molécule est grande (augmentation de la polarisabilité).
- Le fluor est un atome très électronégatif donc le moment dipolaire du fluorure d'hydrogène est beaucoup plus élevé que ceux des autres halogénures d'hydrogène. Les interactions de Keesom (dipôle permanent/dipôle permanent) sont donc très fortes. Elles ne suffisent cependant pas à expliquer la valeur très élevée de la température d'ébullition. L'hydrogène lié au fluor est très pauvre en électrons et peut s'engager dans des liaisons hydrogène intermoléculaires avec le fluor d'une deuxième molécule de HF. Cette interaction est prépondérante sur tous les autres types d'interaction et elle compense très largement la faiblesse relative des interactions de type London du fluorure d'hydrogène.
- L'isomère *ortho* A de l'acide hydroxybenzoïque ($T_{\text{fus}}(\text{A}) = 158^\circ\text{C}$) a une température de fusion très inférieure à celle de l'isomère *para* (acide 4-hydroxybenzoïque) ($T_{\text{fus}} = 215^\circ\text{C}$) car A peut former des liaisons hydrogènes intramoléculaires ce qui diminue l'intensité des interactions intermoléculaires.



- Malgré la possibilité de former des liaisons hydrogène avec l'eau, ces deux composés y sont peu solubles car ils présentent tous les deux une importante partie hydrocarbonée hydrophobe.
- En supposant que les solubilités dans l'éluant sont assez similaires pour ces trois composés, c'est les différences d'interaction avec la phase fixe qui va déterminer les valeurs relatives des rapports frontaux.
 - A et C peuvent former des liaisons hydrogène avec la silice mais, étant donné que A forme des liaisons hydrogène intramoléculaires, les interactions du composé C avec la silice sont plus fortes $\Rightarrow R_f(\text{A}) > R_f(\text{C})$.
 - B donne uniquement des interactions de Van der Waals avec le support, il est donc moins retenu que les composés A et C.

$$\Rightarrow R_f(\text{B}) > R_f(\text{A}) > R_f(\text{C}).$$

Problème n°2 : l'amphidinolide X

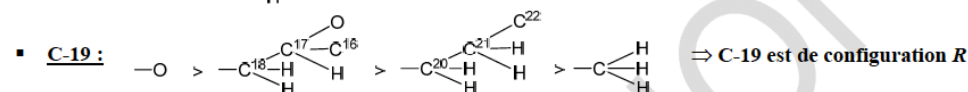
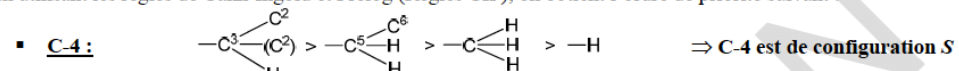
- Les 4 groupes fonctionnels présents sont : cétone, ester (lactone), alcène et éther-oxyde.

Partie A – Analyse stéréochimique de l'Amphidinolide X 1

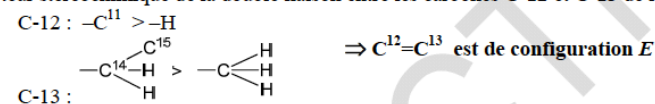
- Il y a 6 centre stéréogènes : C-4, C-10, C-11, C-16, C-17 et C-19

- Configurations absolues des carbones C-4 et C-19 de l'Amphidinolide X 1 :

En utilisant les règles de Cahn-Ingold et Prelog (Règles CIP), on obtient l'ordre de priorité suivant :



- Descripteur stéréochimique de la double liaison entre les carbones C-12 et C-13 de l'Amphidinolide X 1 :



Partie B – Synthèse du fragment A

- Evaluation du rendement de la réaction 2 \rightarrow 3 : si le rendement était de 100%, on attendrait 150 mmol de composé 3 car le réactif 2 est limitant. Or, il a été obtenu 29,2 g soit $29,2/221 = 132$ mmol

$$\text{Le rendement est donc de } Rdt = \frac{132}{150} = 88\%$$

- On mesure une température de fusion au laboratoire avec un banc Kofler. On choisit le solide qui possède la température de fusion la plus proche de celle du produit 3 (115°C) : on retient donc l'acétanilide dont la température de fusion est de $114,5^\circ\text{C}$. Compte tenu de l'incertitude de la mesure qui est de $\pm 1^\circ\text{C}$: on pourra qualifier le produit de pur si la température de fusion mesurée est dans l'intervalle $[114^\circ\text{C}; 116^\circ\text{C}]$. Si le produit est impur, sa température de fusion sera strictement inférieure à 114°C (abaissement cryoscopique).
- Le but d'une recristallisation est de purifier un solide. On utilise pour cela un montage au reflux dont l'intérêt principal est de pouvoir chauffer un mélange sans perte de matière. Procédé de recristallisation : On dissout le solide impur dans le minimum de solvant à l'ébullition. Une fois la solution bien limpide, on laisse refroidir lentement, d'abord jusqu'à température ambiante, puis on plonge dans un bain d'eau glacée. Le produit pur se cristallise progressivement lors du refroidissement et les impuretés, en faible quantité, restent en solution. Il suffit alors d'essorer les cristaux (par exemple sur entonnoir Buchner).
- L'écart entre deux pics successifs de ce signal triplet se calcule en utilisant le fait que 1 ppm représente 300 Hz

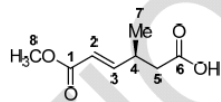
$$\text{ou avec la formule } J = \Delta\delta \times \nu_0 \text{ donc } \Delta\delta = \frac{J}{\nu_0} = \frac{7,3}{300 \cdot 10^6} = 0,024 \cdot 10^{-6} = 0,024 \text{ ppm}$$

9. Evolution des bandes de spectroscopie infrarouge : la bande IR à 1729 cm^{-1} ayant disparu, c'est donc la bande d'élongation du groupe **C=O de l'aldéhyde 7**. Celle apparaissant à 1721 cm^{-1} est celle du groupe **C=O de l'ester conjugué**; enfin, à 1655 cm^{-1} , c'est la **double liaison C=C de l'alcène** du produit 9.

10. *Question hors-programme*. Ces deux protons ne sont pas équivalents à cause du C-4 asymétrique : ces deux protons ne sont pas dans le même environnement chimique ; par ex. leur distance moyenne avec le méthyle n'est pas la même. Pour décrire davantage ce phénomène, on imagine que l'on remplace l'un des 2 par D (isotope de H). Alors, selon celui que l'on remplace, on obtient deux diastéréoisomères. C'est pour cela que les 2 protons du C-5 sont appelés diastéréotopiques.

Multiplicité. N'étant pas équivalents, le couplage entre eux apparaît ; comme ils sont proches, il est vraisemblable que la constante soit élevée : $^2J = 15,8\text{ Hz}$. Ils sont également couplés (couplage 3J) avec le proton porté par le carbone C-4 : constantes de 7,0 et de 7,3 Hz respectivement. On obtient bien un doublet de doublet pour chacun de ces protons.

11. Attribution des signaux de RMN ^1H de A :



- $\delta = 11\text{ ppm}$: signal très déblindé, d'un seul proton non couplé : c'est le proton du groupe RCO_2H (C-6).
- $\delta = 5,85\text{ ppm}$: d'après les tables de déplacements chimiques, c'est l'un des CH éthyléniques, il est fortement couplé (15,8 Hz) avec l'autre CH éthylénique, c'est donc le proton du C-2. On a bien un doublet.
- $\delta = 6,92\text{ ppm}$: c'est donc l'autre proton éthylénique, celui porté par C-3, couplé plus fortement (constante $^3J = 7,2\text{ Hz}$) avec le proton de C-4 et couplé avec le proton à $\delta = 5,85\text{ ppm}$. On a bien un doublet de doublet.
- $\delta = 3,73\text{ ppm}$: 3H apparaissant en singulet, assez déblindé. C'est le groupe méthyle du carbone C-8 de l'ester.
- $\delta = 2,83 - 2,90\text{ ppm}$: un H en multiplet : c'est le H de C-4.
- $\delta = 1,15\text{ ppm}$: un doublet intégrant pour 3H, blindé : il correspond aux H portés par le carbone C-7. Il est couplé seulement avec un H : celui du C-4, d'où un doublet (règle de $n + 1$).

12. Pour confirmer sa structure, on recherche sur le spectre infrarouge du fragment A essentiellement :

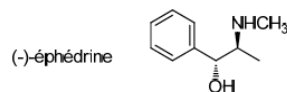
- Une bande large due à la liaison O-H de l'acide carboxylique vers $2500-3000\text{ cm}^{-1}$.
- Deux bandes C=O différentes vers 1700 cm^{-1} : l'une pour l'ester (très proche de 1721 cm^{-1} *a priori* d'après le spectre IR de 9) et l'autre pour l'acide carboxylique.
- Une bande C=C vers 1600 cm^{-1} qui provient de l'alcène (très proche de 1655 cm^{-1} *a priori* d'après le spectre IR de 9)

Partie C – Pseudoéphédrine et éphédrine

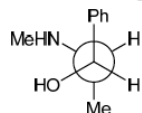
13. Le (+) et le (-) devant le nom de ces molécules fait référence au **signe de leur pouvoir rotatoire spécifique** $[\alpha]$ dans la loi de Biot. Ces signes indiquent le sens de rotation du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement lorsqu'elle traverse une solution de ces composés. (-) : **lévogyre** / (+) : **dextrogyre**.

14. Ces deux molécules sont des **diastéréo-isomères** car ils sont stéréoisomères de configuration **non images l'un de l'autre dans un miroir**.

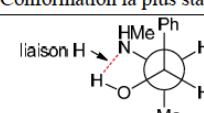
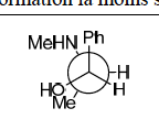
15. La (-)-éphédrine est l'énantiomère de la (+)-éphédrine, elle possède donc la structure :



16. Schéma de Newman de la (-)-pseudoéphédrine :



17. Les conformations les plus (in)stables sont sans doute :

Conformation la plus stable	Conformation la moins stable
	
<ul style="list-style-type: none"> - De type décalée donc répulsion minimale des doublets liants. - Liaison hydrogène stabilisante entre le N et le H de OH (ou entre le O et le H de NH) - Me en anti du groupe phényl \Rightarrow pas de gêne stérique entre ces deux groupes 	<ul style="list-style-type: none"> - De type éclipsée donc répulsion maximale des doublets liants. - Pas de liaison hydrogène stabilisante (OH et NH trop éloignés) - Gêne stérique très forte entre les groupes Ph et NHMe ainsi que entre Me et OH

18. L'extraction à l'éther diéthylique a pour but de **recupérer le produit** qui serait éventuellement dissous dans la phase aqueuse en le transférant dans l'éther.

19. Composition du mélange :

On applique la relation de Biot au mélange :

$$\alpha = \alpha_{\text{éph}} + \alpha_{\text{pseudoéph}} = [\alpha]_{\text{D,éph}}^{25} \cdot \ell \cdot C_{\text{éph}} + [\alpha]_{\text{D,pseudoéph}}^{25} \cdot \ell \cdot C_{\text{pseudoéph}} = -1,2^\circ$$

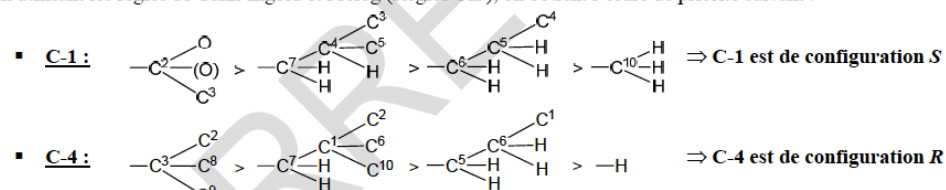
$$\text{De plus la concentration totale vaut : } C_{\text{totale}} = C_{\text{éph}} + C_{\text{pseudoéph}} = 0,5\text{ g.mL}^{-1}$$

La résolution du système conduit à : $C_{\text{éph}} = 0,425\text{ g.mL}^{-1}$ (85 %) et $C_{\text{pseudoéph}} = 0,075\text{ g.mL}^{-1}$ (15 %)

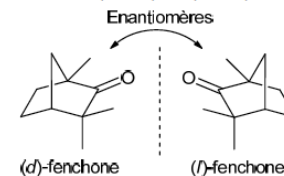
Partie D – Etude d'un autre composé naturel : la (d)-fenchone

20. Configuration absolue des centres stéréogènes de la (d)-fenchone :

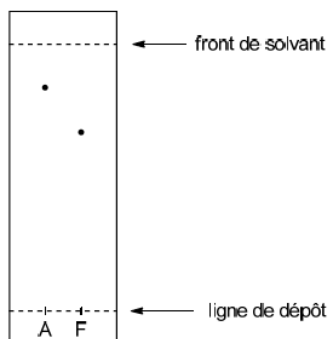
En utilisant les règles de Cahn-Ingold et Prelog (Règles CIP), on obtient l'ordre de priorité suivant :



21. Les 2 carbones asymétriques C_1 et C_4 étant des têtes de pont, leur stéréochimie est **dépendante**. Il n'existe donc que **2 stéréoisomères de la fenchone** : (1S,4R) et (1R,4S), **énantiomères l'un de l'autre**.



22. La CCM (Chromatographie sur Couche Mince) consiste à faire migrer un éluant sur une plaque recouverte d'un solide poreux (silice, alumine, papier), sur laquelle ont été déposés des solutions à analyser. Selon les **affinités différentes des différents composés présents, pour le support solide fixe d'une part, et l'éluant mobile d'autre part**, les composés montent d'une hauteur différente, caractéristique du triplet (support fixe, éluant, composé).



La silice étant un support polaire, elle retient d'autant plus le composé le plus polaire, soit la Fenchone, dont la tache F reste alors sous la tache A du trans Anéthol.

23. Les composés monteront d'autant moins que l'éluant sera moins polaire : on propose donc un mélange **8:2, voire 9:1, de cyclohexane:acétate d'éthyle**, puisque le cyclohexane est apolaire et l'acétate d'éthyle polaire. Des énantiomères ne peuvent être différenciés par des techniques physiques (**même propriétés physiques**).
 ⇒ Les 2 énantiomères de la fenchone ne sont donc **pas séparés par cette technique**.