



Année scolaire
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7

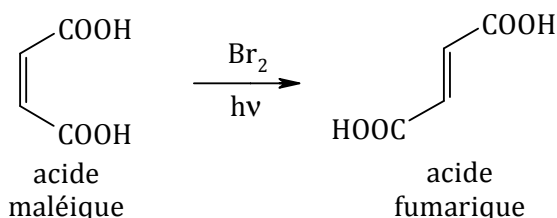
Devoir surveillé de chimie n°3

Ce devoir comporte trois exercices indépendants sur le thème des alcènes.

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

Exercice I : Isomérisation de l'acide maléique

L'acide maléique, ou acide (*Z*)-butènedioïque, peut, sous certaines conditions, s'isomériser en acide fumarique, qui est l'acide (*E*)-butènedioïque :



L'acide fumarique est un acide que l'on trouve en petites quantités dans pratiquement tous les fruits, et dans un grand nombre de légumes.

On l'utilise comme additif alimentaire pour ses propriétés acidifiantes, sous la référence E297.

- 1) Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre l'acide maléique et l'acide fumarique ?
- 2) L'acide fumarique est plus stable (environ $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que l'acide maléique. Proposer une interprétation.

Le mode opératoire de cette réaction est le suivant :

- Dissoudre 3 g d'acide maléique dans 20 mL d'eau. Verser la solution dans un tube en quartz.
- Ajouter quelques gouttes de dibrome, et placer le tube sous une lampe UV pendant 15 minutes. Des cristaux apparaissent progressivement et se déposent au fond du tube.
- Les cristaux formés sont récupérés par filtration sur buchner, rincés à l'eau, puis séchés.
- La mesure du point de fusion permet de caractériser l'acide formé.

Données :

{	Températures de fusion :
	Acide maléique : $T_{fus} \approx 130^\circ\text{C}$ (difficile à mesurer car l'acide tend à se décomposer au voisinage de sa température de fusion)
	Acide fumarique : $T_{fus} = 286^\circ\text{C}$ (avec un début de sublimation vers 200°C)
Solubilité dans l'eau à 20°C :	
790 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'acide maléique et 7 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'acide fumarique	

Absence d'addition du dibrome

On constate dans cette réaction que le dibrome ne donne pas lieu à une addition sur la liaison double $\text{C}=\text{C}$, comme il le ferait avec le (*Z*)-but-2-ène, par exemple.

- 3) Rappeler l'équation chimique de l'addition du dibrome sur le (*Z*)-but-2-ène. On précisera la stéréochimie du ou des produit(s) obtenu(s). Le mécanisme de la réaction n'est pas demandé.
- 4) Comment peut-on expliquer que cette réaction d'addition ne se produise pas dans le cas où l'alcène est l'acide maléique ?

Mécanisme de la réaction

- 5) La lampe UV a pour rôle de provoquer la rupture homolytique de la liaison Br – Br. Schématiser cette étape avec les flèches courbes appropriées.
- 6) Le radical Br[•] peut alors réagir avec l'acide maléique, de manière renversible, ce qui permet de passer de manière transitoire par un carboradical. Schématiser l'étape de formation du carboradical.
- 7) Expliquer alors comment l'isomérisation est possible.

Aspect expérimental

- 8) Calculer la concentration massique initiale de l'acide maléique. D'après les données fournies, dire pourquoi l'acide fumarique précipite au cours de cette réaction.
- 9) Schématiser le montage de la filtration sur buchner. Annoter le schéma. Rappeler en quelques lignes le mode d'emploi.

Le produit est caractérisé par sa température de fusion. On évite l'utilisation d'un banc Kofler, en raison de la sublimation de l'acide fumarique. On utilise par exemple un appareil de Fisher-Johns, qui permet de placer l'échantillon dans une capsule.

- 10) Interpréter le fait que l'acide fumarique ait une température de fusion bien plus élevée que l'acide maléique.

Exercice II : Un alcène au parfum de tomate...

Le composé étudié dans cette partie, que l'on notera A, est un hydrocarbure cyclique qui appartient à la famille des annulènes. C'est un liquide jaune pâle, existant à l'état naturel, puisqu'il a été identifié comme étant une des molécules responsables de l'odeur des tomates. De nombreuses études ont permis de comprendre ses propriétés particulières.



A, de formule brute C_nH_n, conduit par hydrogénation catalytique au cyclooctane (l'hydrogénation catalytique consiste en l'addition de dihydrogène H₂ sur toutes les liaisons doubles C = C). Lorsque A est soumis à l'ozonation, suivie d'un traitement réducteur en présence de diméthylsulfure, un seul produit issu de A est isolé, le glyoxal (ou éthanedial), de formule brute C₂H₂O₂.

- 1) Représenter une structure pour A, compatible avec ces observations, en justifiant.
- 2) Nommer A en accord avec la nomenclature IUPAC.

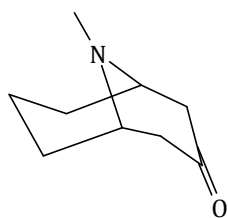
Lors du traitement réducteur de l'ozonide, le diméthylsulfure (CH₃)₂S se retrouve oxydé en diméthylsulfoxyde (CH₃)₂SO.

On rappelle que le soufre est situé sous l'oxygène dans la classification périodique des éléments.

- 3) Écrire la structure de Lewis de (CH₃)₂SO et déterminer la géométrie autour du soufre central en utilisant la méthode VSEPR.

La première synthèse de A a utilisé comme précurseur la pseudo-pelletiérine, un alcaloïde naturel présent dans l'écorce de grenadier.

La structure de cette molécule est la suivante :



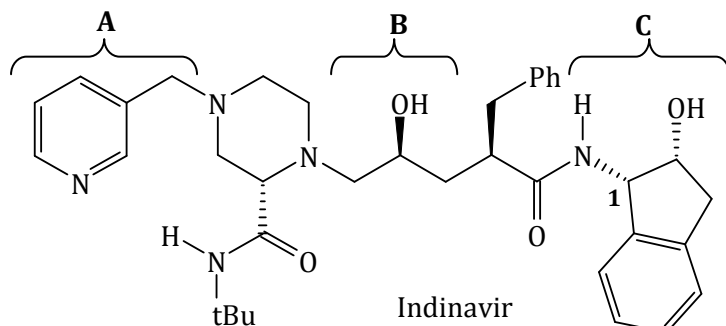
- 4) Combien la pseudo-pelletiérine comporte-t-elle d'atomes asymétriques ? Déterminer leurs stéréodescripteurs (recopier la molécule et indiquer clairement les priorités des groupes).
- 5) Combien la pseudo-pelletiérine a-t-elle de stéréo-isomères de configuration ? Justifier la réponse.

Exercice III : Synthèse de l'indinavir

L'indinavir, dont le nom commercial est Crixivan, est un médicament anti-VIH. C'est un composé qui doit être synthétisé en grande quantité (le traitement d'un patient nécessitant quasiment un kilogramme par an), tout en contrôlant parfaitement la stéréochimie de chacun des centres asymétriques.



La molécule d'indinavir

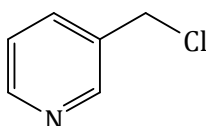


- 1) Donner la structure des groupes d'atomes représentés par les symboles « tBu » et « Ph » qui apparaissent dans cette structure.
- 2) Combien ce composé comporte-t-il d'atomes de carbone asymétriques (*on ne demande pas de les indiquer*) ? Combien a-t-il de stéréo-isomères de configuration ? Justifier.
- 3) Déterminer le stéréodescripteur du carbone numéroté **1** sur la structure ci-dessus. Les ordres de priorité devront être indiqués (recopier uniquement la partie droite de la molécule).

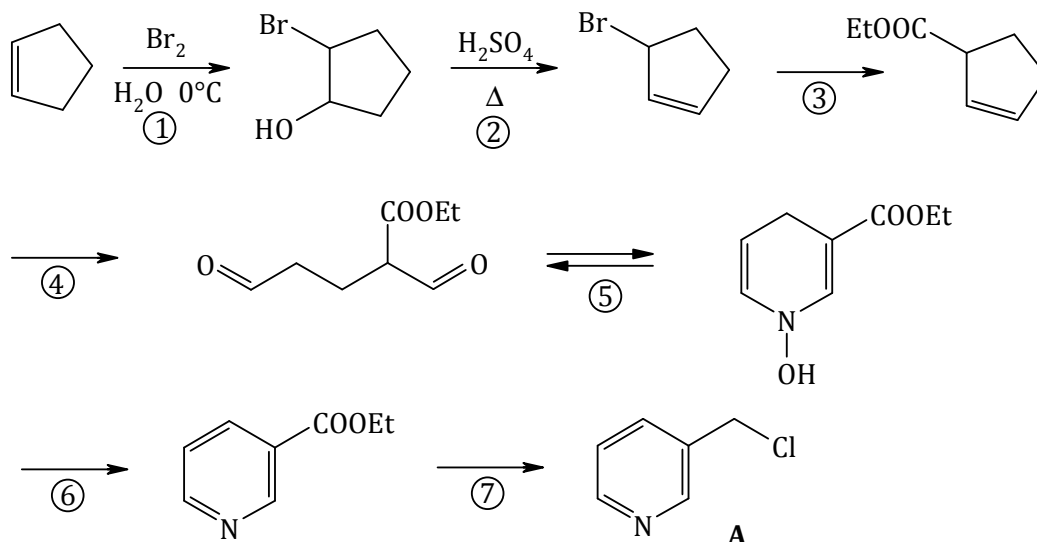
La synthèse totale de l'indinavir comporte de nombreuses étapes. Dans ce problème, on s'intéresse uniquement à l'élaboration de certains synthons, c'est-à-dire de molécules à assembler pour obtenir l'indinavir. Les synthons étudiés correspondent aux parties notées **A**, **B** et **C** sur la molécule d'indinavir ci-dessus. Le rassemblement de ces synthons pour constituer l'indinavir ne sera pas étudié.

Synthèse du synthon A

Le synthon **A** correspond à la molécule suivante :



La méthode de synthèse de **A** comporte sept étapes à partir du cyclopentène :



On s'intéresse aux étapes numérotées ①, ② et ④.

Étape ①

4) Nommer le bromoalcool formé dans cette étape selon la nomenclature IUPAC (sans tenir compte de la stéréochimie).

5) Proposer un mécanisme pour la réaction de cette étape ①. Préciser la stéréochimie du (ou des) produit(s) obtenu(s).

6) Indiquer si le (ou les) produit(s) sont chiraux, et si le milieu réactionnel est optiquement actif après la réaction.

Étape ②

La réaction ② est une réaction de déshydratation. On la réalise en chauffant fortement l'alcool en présence d'acide sulfurique concentré, et en distillant l'alcène au fur et à mesure de sa formation.

7) Indiquez le mode opératoire à mettre en œuvre si on voulait réaliser la transformation **inverse** de l'étape ②, c'est-à-dire l'addition d'eau sur le 3-bromocyclopentène.

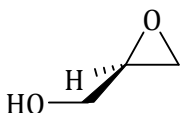
8) Écrire le mécanisme de cette réaction d'addition. Discuter la sélectivité.

Étape ④

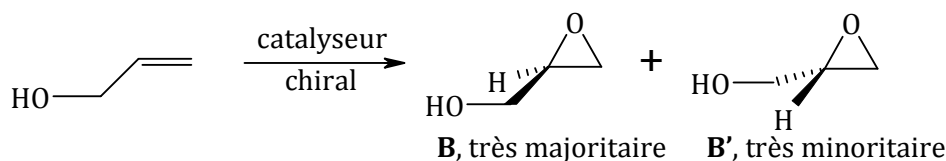
9) Proposer une méthode pour réaliser la transformation ④.

Synthèse du synthon B

Le synthon **B** correspond à la molécule suivante :



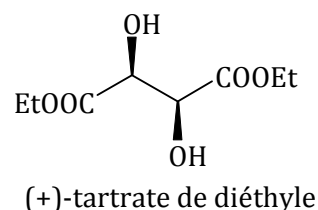
Cette molécule est synthétisée à partir d'un alcool allylique, le prop-2-én-1-ol, par la méthode d'époxydation mise au point par Sharpless :



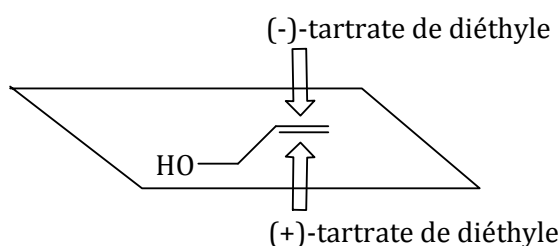
10) **B** étant produit en quantité beaucoup plus importante que **B'**, quel terme de sélectivité doit-on employer pour qualifier cette réaction ?

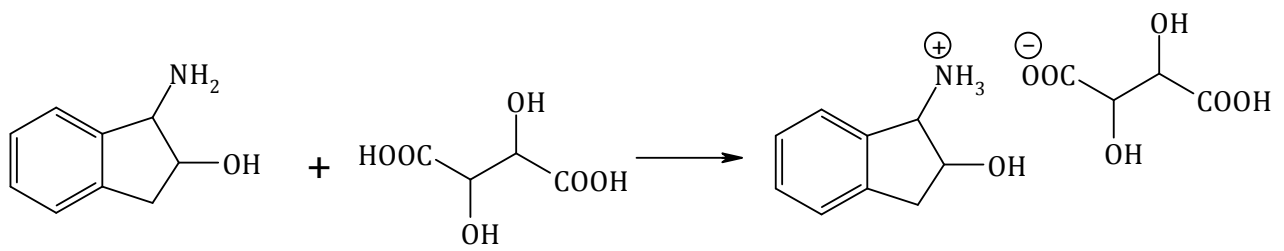
Le catalyseur employé par Sharpless contient, entre autres, l'un des énantiomères du tartrate de diéthyle.

11) La structure du (+)-tartrate de diéthyle est représentée ci-contre. Combien ce composé compte-t-il de stéréo-isomères de configuration ? Les dessiner dans l'espace et préciser, quand c'est possible, le signe de leur pouvoir rotatoire.



La stéréochimie de la réaction d'époxydation de Sharpless peut se modéliser de la façon suivante : en plaçant l'alcool allylique dans un plan comme dans la figure ci-dessous, l'utilisation de (-)-tartrate de diéthyle permet la formation du pont oxygène sur le dessus, et c'est l'inverse avec le (+)-tartrate de diéthyle.





16) De quel type de réaction chimique s'agit-il ici ?

17) Afin que les paires d'ions issues de **C** ou de **C'** puissent être facilement séparées, a-t-on intérêt à utiliser le dérivé méso (*2R,3S*) de l'acide tartrique, ou bien un des énantiomères purs (*(2R,3R)* ou *(2S,3S)*) ? Justifier la réponse et donner en quelques lignes le principe de cette séparation.