



Année scolaire  
2011/2012

# Devoir surveillé de chimie n°3

Classes de PCSI 5,6,7

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : interdit

Ce problème est constitué de trois parties indépendantes.

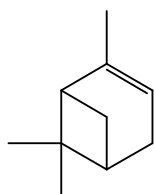
À chaque fois qu'un stéréodescripteur *R* ou *S* est demandé, **on justifiera la réponse en recopiant la molécule et en inscrivant les priorités des quatre atomes ou groupes d'atomes autour de l'atome asymétrique concerné**. Les arborescences ne sont pas demandées.

## I) Alcènes à l'odeur de pin

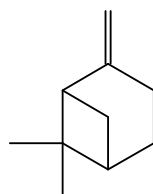
Il existe dans la nature de très nombreux alcènes cycliques possédant la formule brute  $C_{10}H_{16}$  et appartenant à la famille des monoterpènes. Ces alcènes possèdent des odeurs caractéristiques, et sont des constituants de nombreuses essences naturelles.

On s'intéresse ici à deux alcènes à l'odeur de pin :

- l' $\alpha$ -pinène (A), que l'on trouve dans la lavande, la sauge ou le romarin ;
- le  $\beta$ -pinène (B), qui entre dans la composition de l'arôme du romarin, du persil, du basilic, de la rose...



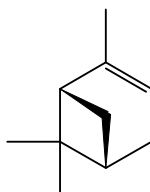
$\alpha$ -pinène  
A



$\beta$ -pinène  
B

### Les molécules

- 1) Combien de cycles possèdent les molécules A et B ? Argumenter.
- 2) Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre A et B ? Justifier.
- 3) Combien la molécule A possède-t-elle d'atomes asymétriques ? Recopier la molécule et les marquer d'un astérisque.
- 4) L'un des stéréo-isomères de l' $\alpha$ -pinène A peut être représenté de la façon suivante :

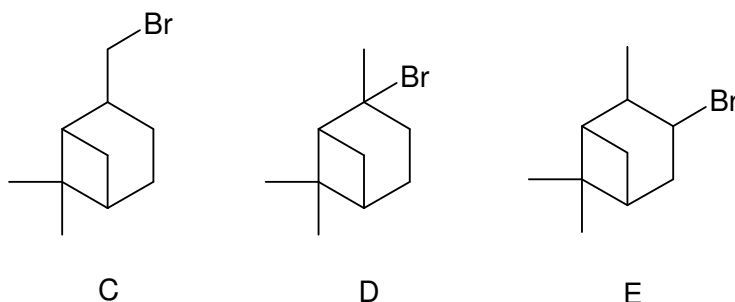


A<sub>1</sub>

Combien existe-t-il d'autres stéréo-isomères de l' $\alpha$ -pinène ? Les représenter de la même manière que ci-dessus et donner la relation d'isomérisie avec A<sub>1</sub> en justifiant.

### Additions classiques sur l'alpha-pinène

On dispose des deux pinènes A et B, et on envisage l'obtention des produits suivants C, D et E par addition de bromure d'hydrogène HBr. On formule pour cette question l'hypothèse que le squelette carboné n'est pas modifié par de telles réactions.

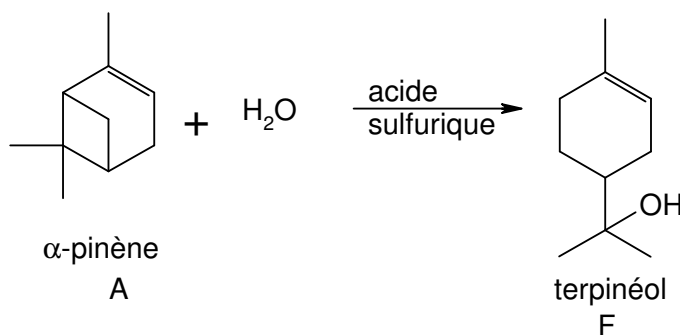


- 5) Pour chacun des composés C, D et E ci-dessus, indiquer quel pinène A ou B vous soumettriez à l'addition de HBr, ainsi que les conditions opératoires optimales à choisir pour obtenir très majoritairement le produit souhaité.
- 6) Dans le cas de l'obtention de C, quel type de mécanisme réactionnel se met en place ? Écrire ce mécanisme réactionnel, et expliquer pourquoi le produit C est obtenu très majoritairement par rapport à D.

En réalité, les méthodes que vous avez proposées à la question 5 donnent de mauvais rendements, notamment en ce qui concerne la synthèse de D, car le squelette carboné de la molécule est peu stable et a tendance à se modifier lors de la réaction. La partie suivante montre un exemple d'un tel réarrangement.

### La synthèse du terpinéol

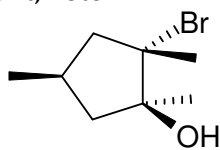
Traité par l'acide sulfurique peu concentré, l' $\alpha$ -pinène peut être transformé en  $\alpha$ -terpinéol, qui est un alcool à l'odeur de genièvre, que l'on trouve dans l'essence de pin.



- 7) Si l'addition se produisait de manière classique, sans modification du squelette carboné, quel produit G s'attendrait-on a priori à obtenir par hydratation de A en présence d'acide sulfurique ?
- 8) Justifier la réponse précédente en écrivant le mécanisme réactionnel, et en énonçant une règle concernant la régiosélectivité de ce type d'additions.
- 9) En réalité, le produit G n'est pratiquement pas obtenu, et on obtient avec un très bon rendement le terpinéol F. En comparant les cycles présents dans A et dans F, quel facteur d'instabilité de la molécule A pourrait être à l'origine du fort réarrangement structural observé ?
- 10) Représenter le (R)-terpinéol.

## II) Obtention et transformation d'un bromoalcool

On considère le bromoalcool cyclique suivant, noté B :

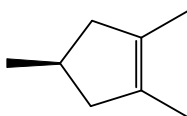


B

- 1) Déterminer les descripteurs stéréochimiques *R* ou *S* des atomes asymétriques de B.
- 2) Combien cette molécule B possède-t-elle de stéréo-isomères de configuration ? Justifier.

### Obtention de B

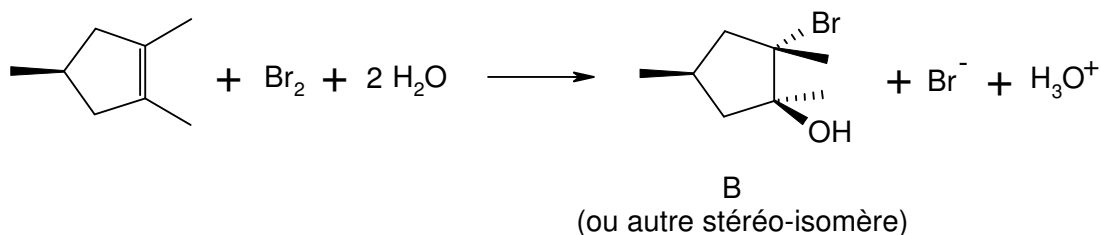
On envisage de synthétiser la molécule B à partir de l'alcène A suivant :



A

- 3) Rappeler tout d'abord quel(s) produit(s) on obtiendrait en traitant l'alcène A par une solution de dibrome dans le solvant  $\text{CCl}_4$  (ou un autre solvant similaire, ne prenant pas directement part à la réaction).
- 4) Quel terme de sélectivité s'applique à la réaction précédente ? Justifier.
- 5) Justifier cette sélectivité en écrivant et le mécanisme de cette réaction d'addition.

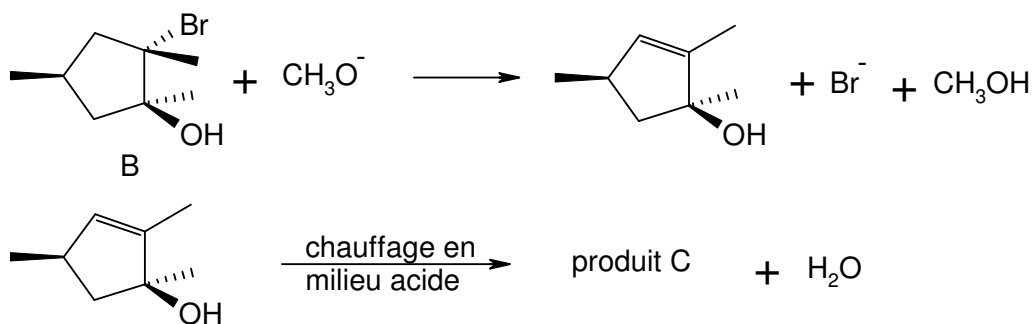
B peut être obtenu, en mélange avec d'autres de ses stéréo-isomères, en ajoutant une solution **aqueuse** de dibrome à l'alcène A et en agitant vigoureusement. L'équation chimique de la réaction est alors la suivante :



- 6) L'eau est qualifiée de solvant nucléophile. Justifier l'emploi de ce terme.
- 7) Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de la transformation précédente.  
*Indication* : la première étape du mécanisme est identique à celle du mécanisme classique écrit à la question 5.
- 8) Quel(s) autre(s) stéréo-isomère(s) de B est-il possible d'obtenir lors de la réaction précédente ? Les obtient-on, selon vous, en quantité égale ou différente de B ? Justifier.

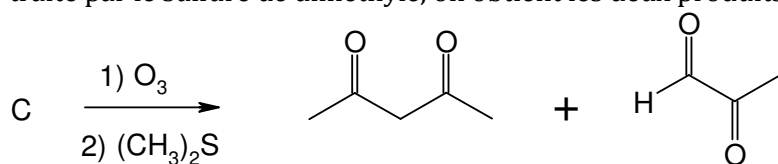
### Élimination et déshydratation de B

Le composé B est maintenant soumis à la suite des deux réactions suivantes :



On obtient un composé C, de formule brute  $C_8H_{12}$ , dont la structure peut être déterminée par ozonolyse.

Ainsi, lorsque C est traité par un courant d'air ozonisé jusqu'à apparition d'une coloration bleue, puis traité par le sulfure de diméthyle, on obtient les deux produits suivants :

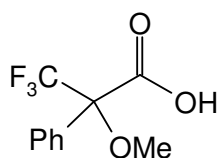


9) Déduire de ces résultats la structure de la molécule C en expliquant.

10) À quoi est due la couleur bleue observée dans la première étape de l'ozonolyse ? Pourquoi attend-on l'apparition de cette couleur bleue pour passer à la deuxième étape ?

### III) Dédoublement du réactif de Mosher

L'acide de Mosher (acide 3,3,3-trifluoro-2-méthoxy-2-phénylpropanoïque, ci-dessous) et ses dérivés sont utilisés pour déterminer la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques des alcools et des amines par spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire).



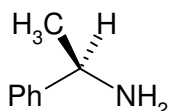
acide de Mosher

Pour ce genre d'études, on doit disposer d'acide de Mosher énantiomériquement pur.

On s'intéresse dans cette partie à la séparation des deux énantiomères de l'acide de Mosher, qui se trouvent initialement en mélange racémique en solution dans l'éthanol.

- 1) Rappeler la définition d'un mélange racémique. Quel est le pouvoir rotatoire de la solution précédente ?
- 2) Pourquoi est-il a priori difficile de séparer les deux énantiomères d'un mélange racémique ?
- 3) Comment peut-on expliquer la bonne solubilité de l'acide de Mosher dans l'éthanol ? Quelles sont les forces intermoléculaires les plus intenses qui peuvent s'établir entre ces deux molécules ? Les schématiser.

La solution précédente est introduite dans le ballon d'un montage à reflux, puis on y ajoute un équivalent de (*R*)-(+)-1-phényléthylamine (ci-dessous). On porte à ébullition jusqu'à obtention d'une solution limpide.



(*R*)-(+)-1-phényléthylamine

- 4) Faire un schéma annoté d'un montage à reflux et rappeler son intérêt en deux lignes maximum.

Le chauffage est alors arrêté, et on abandonne le montage à température ambiante pendant 48h. On constate alors qu'un solide blanc A a précipité dans le ballon. On récupère A par filtration (le filtrat, qui contient un composé B, est réservé), on le lave et on le recristallise à deux reprises.

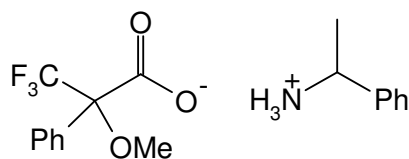
- 5) Rappeler l'objectif d'une recristallisation et exposer en quelques lignes son mode opératoire classique.

Les cristaux blanc brillant obtenus sont dissous dans une solution d'acide chlorhydrique diluée (solution aqueuse de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Après trente minutes d'agitation, le milieu est extrait avec de l'éther diéthylique, la phase étherée est séchée puis le solvant évaporé sous pression réduite. Le liquide incolore obtenu est identifié par les données physiques comme étant de l'acide de Mosher. Son pouvoir rotatoire spécifique à 25°C vaut  $[\alpha]_{\text{D}} = +65^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ .

Par ailleurs, le filtrat précédent comportant le composé B est acidifié à son tour en ajoutant de l'acide chlorhydrique. Le mélange est traité comme précédemment et, après purification, un liquide incolore également identifié comme étant de l'acide de Mosher est obtenu. La détermination de son pouvoir rotatoire spécifique à 25°C donne  $[\alpha]_{\text{D}} = -65^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ , et son atome de carbone asymétrique est de descripteur stéréochimique *S*.

- 6) Quel résultat permet de penser que la séparation des deux énantiomères de l'acide de Mosher a été un succès ?
- 7) D'après les indications fournies, dessiner l'acide de Mosher dextrogyre et l'acide de Mosher lévogyre, en utilisant la projection de Cram pour l'atome asymétrique.

Pour comprendre le principe de la séparation, on donne la structure plane commune des composés A et B, qui sont constitués d'une paire d'ions :



structure de A ou B

- 8) Quel type de réaction s'est produite entre l'acide de Mosher et la (*R*)-(+)-1-phényléthanamine lors de l'ébullition initiale ?
- 9) Donner les descripteurs stéréochimiques des atomes asymétriques dans A et dans B.
- 10) En déduire la relation d'isomérisie existant entre A et B. Justifier.
- 11) Conclure sur le principe de la séparation. Quelle différence de propriété physique est ici mise à profit ?