

DS 03 : Chimie organique

Durée : 2h

I) Chiralité et énantiométrie [Capes Externe 2008]

Généralités :

1. Le mot chiral vient du grec cheir (qui signifie main). A partir de vos connaissances sur la chiralité essayer de justifier l'étymologie du mot chiral. Donner un exemple d'objet chiral.
2. Qu'appelle-t-on substance optiquement active ?
3. Décrire, en s'aidant d'un schéma commenté, une expérience d'optique permettant de mettre en évidence l'activité optique d'une substance naturelle optiquement active. Quelle(s) grandeur(s) mesure-t-on alors ? De quoi dépend(ent)-elle(s) ?

Molécules à un atome de carbone asymétrique :

4. Définir ce qu'est une molécule chirale, ce qu'est une molécule achirale.
5. Dessiner en représentation plane un exemple de molécule contenant un atome de carbone asymétrique puis représenter ses deux énantiomères en utilisant la notation de Cram.
6. Expliquer ce qu'est un mélange racémique.
7. Les molécules ci-après peuvent-elles être chirales ? Si oui, dessiner pour chacune les couples d'énantiomères possibles :
 - 2-méthylbutan-2-ol,
 - butan-2-ol,
 - bromochlorométhane.

8. Indiquer explicitement ce que sont les règles dites de Cahn, Ingold, Prelog permettant de décrire la configuration R ou S d'un atome de carbone asymétrique. On s'aidera de la représentation de Cram.

9. Parmi les propriétés physiques suivantes, lesquelles sont identiques ou différentes pour deux énantiomères ?

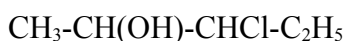
Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire	Solubilité	Pouvoir rotatoire spécifique

Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques :

10. Certaines molécules peuvent comporter plusieurs atomes de carbone asymétriques.

S'il y a n atomes de carbone asymétriques, combien peut-on envisager, a priori, au maximum de stéréoisomères puis de couples d'énantiomères ?

11. Pour la molécule suivante combien peut-on envisager de couples d'énantiomères ?



12. Comment qualifie-t-on la relation qui lie deux stéréoisomères non énantiomères de cette molécule ?

L'acide tartrique (ou diacide-2,3-dihydroxybutanedioïque) est un diacide.

13. Représenter, en utilisant la représentation de Cram, les deux isomères suivants de l'acide tartrique :

(+)-(2R,3R)-2,3-dihydroxybutanedioïque et (-)-(2S,3S)-2,3-dihydroxybutanedioïque.

On justifiera explicitement la configuration R ou S des atomes de carbone asymétriques.

14. Quelle est la signification de (+) et (-) ?

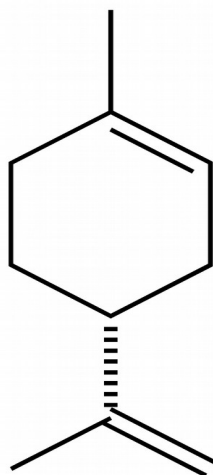
15. Que peut-on dire de l'acide (2R,3S) tartrique ? Justifier.

16. Parmi les propriétés physiques suivantes, lesquelles sont à priori identiques ou différentes pour deux diastéréoisomères ?

Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire	Pouvoir rotatoire spécifique

17. Les énantiomères d'une molécule donnée peuvent avoir des propriétés biologiques très différentes. Ainsi les deux énantiomères du limonène ont une odeur différente : l'un a l'odeur d'orange, l'autre celle de citron. Que peut-on en déduire quant à la structure des récepteurs olfactifs ?

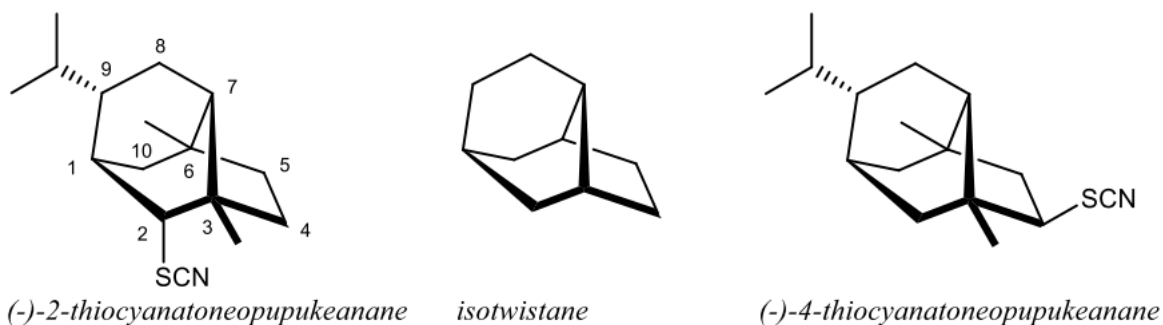
18. L'énantiomère ci-dessous a une odeur d'orange. Est-ce le R ou le S limonène ? Justifier à partir de la représentation de Cram en lui appliquant les règles de Cahn, Ingold, Prelog.



II) Synthèse du (\pm)-2-thiocyanatoneopupukeanane [Mines PC 2016]

Le (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane et le (-)-4-thiocyanatoneopupukeanane sont des composés qui ont été isolés en 1991 à partir d'éponges de la région d'Okinawa (Japon) et de Pohnpei (Micronésie).

Les thiocyanatoneopupukeananes sont intéressants à plus d'un titre. D'une part, certains de ces composés ont montré une activité sélective contre des tumeurs solides. D'autre part, les composés naturels comportant le groupe thiocyanato -SCN sont extrêmement rares. Enfin, de par leur motif isotwistane remarquable, ces molécules sont des cibles synthétiques intéressantes.



1- Quelle est la relation d'isomérisie entre les molécules de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane et de (-)-4-thiocyanatoneopupukeanane? Justifier.

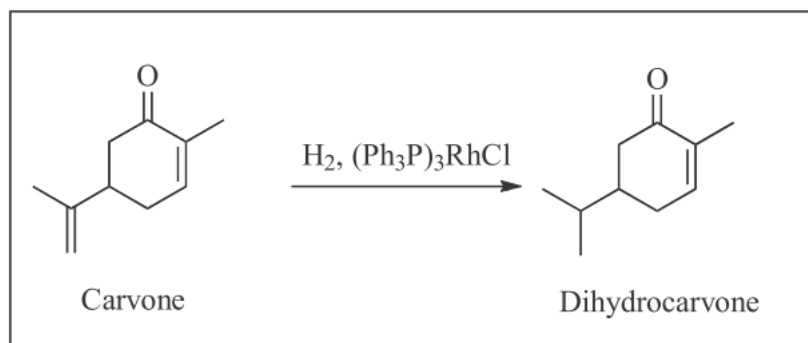
2- Que signifie le symbole (-) dans (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane ?

3- Quels sont les atomes asymétriques de la molécule de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane ?

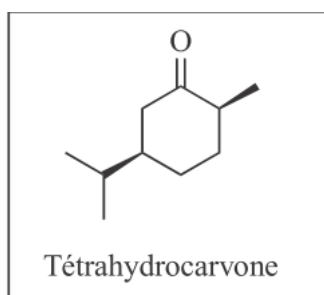
4- Déterminer, en le justifiant, le descripteur stéréochimique R ou S de l'atome de carbone 2 de la molécule de (-)-2-thiocyanatoneopupukeanane.

III) La carvone [Agrégation externe de physique 2016]

La carvone ou 2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)cyclohex-2-én-1-one est l'un des constituants principaux des huiles essentielles de menthe verte, carvi ou aneth. Cette molécule est également un précurseur intéressant pour la synthèse de composés naturels. Elle peut subir des transformations variées, par exemple des réductions par hydrogénation; dans le cas de l'utilisation du catalyseur de Wilkinson, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, en présence de dihydrogène gazeux, on obtient une dihydrocarvone selon le schéma ci-dessous :



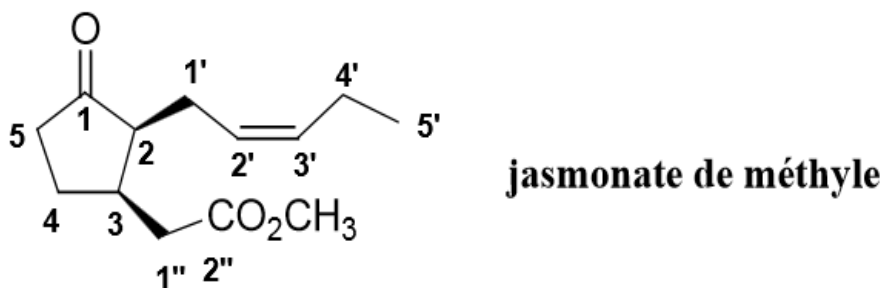
1. Identifier les atomes de carbone asymétriques de la carvone.
2. Donner le nombre de stéréoisomères possibles ainsi que les relations existant entre eux.
3. Indiquer si la dihydrocarvone présente un nombre différent de stéréoisomères. Si oui, préciser sa valeur.
4. Si on réalise l'hydrogénation complète de la carvone, on obtient la tétrahydrocarvone. Dessiner la conformation la plus stable du stéréoisomère suivant de la tétrahydrocarvone :



5. Indiquer quelle technique spectroscopique permettrait facilement de vérifier que la transformation chimique attendue a bien eu lieu.
6. Expliquer ce qu'on entend par l'expression «carvone racémique».

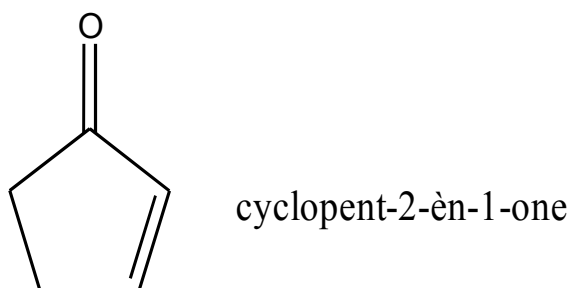
IV) Le jasmonate de méthyle [CCP PC Chimie 1 2014]

Les jasmonates sont des hormones végétales dont le rôle principal est de réguler la croissance et le développement des plantes. Les jasmonates comprennent l'acide jasmonique et ses esters, tel que le **jasmonate de méthyle** représenté ci-dessous :



- 1) Déterminer la configuration des atomes de carbone asymétriques, ainsi que celle de la double liaison C=C du jasmonate de méthyle. Justifier votre réponse.
- 2) Combien de stéréoisomères de configuration le jasmonate de méthyle possède-t-il ?

La cyclopent-2-èn-1-one **2** est formée par un chauffage prolongé du composé **1**, de formule brute $C_5H_8O_2$, dans le méthanol en présence de carbonate de sodium Na_2CO_3 .



Le spectre infrarouge de **1** présente, entre autres, une bande large centrée vers 2900 cm^{-1} , une bande vers 2760 cm^{-1} et deux bandes voisines à 1735 et 1725 cm^{-1} . Aucune bande n'est observée au-delà de 3200 cm^{-1} . Le spectre RMN ^1H de **1** présente les signaux donnés dans le tableau ci-joint :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	constante de couplage en Hz	intégration
H_a	2,1	singulet		3 H
H_b	2,7	triplet	7,4	2 H
H_c	2,9	<i>à définir</i>		2 H
H_d	9,6	triplet	2,5	1 H

- 3) Déterminer le nombre d'insaturations du composé **1**.
- 4) Représenter le composé **1** à l'aide des données RMN et IR.
- 5) Quelle est la multiplicité attendue pour le signal à 2,9 ppm ?

Données spectrales :

Données RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques δ en ppm :

Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 - 1,3	1,6 - 2,5	2,0 - 3,0	3,3 - 3,7	4,5 - 6,0	9,5 - 10,0

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ (en cm^{-1}) de vibration de quelques liaisons

liaison	OH	CH	$\text{CH}_{\text{aldéhyde}}$	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3 300 – 3 600	2 910 – 2 970	2 750 – 2 900	1 580 – 1 620	1 710 – 1 750

V) Détection de médicaments contrefaits [BAC S 2016 rattrapage]

L'Organisation Mondiale de la Santé alerte sur le commerce illicite de médicaments contrefaits qui s'étend aujourd'hui à l'échelle mondiale. On peut citer l'exemple d'un sirop contre la toux dans lequel l'un des excipients, le glycérol, a été substitué par un antigène toxique, l'éthylène glycol.

Cet exercice propose d'étudier plusieurs techniques physico-chimiques susceptibles d'identifier des sirops contrefaits.

Données :

- charge électrique élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- propriétés physico-chimiques du glycérol et de l'éthylène glycol :

	Glycérol ou propane-1,2,3-triol	Éthylène glycol ou éthane-1,2-diol
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Formule semi-développée	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Caractéristiques diverses	Liquide transparent incolore, visqueux, non toxique, au goût sucré ; agent hydratant qui améliore l'onctuosité des préparations pharmaceutiques	Liquide transparent incolore, au goût sucré, toxique, pouvant être mortel à l'ingestion
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	92,1	62,1
Masse volumique à 25°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,3	1,1
Température de fusion à la pression atmosphérique (°C)	17,8	-13,7
Température d'ébullition à la pression atmosphérique (°C)	290	197
Indice de réfraction à 589,3 nm à 25°C	1,47	1,44

1. Comparaison des propriétés du glycérol et de l'éthylène glycol

1.1. À quelle famille de composés organiques appartiennent le glycérol et l'éthylène glycol ?

1.2. Quelle(s) caractéristique(s) commune(s) au glycérol et à l'éthylène glycol rend(ent)-elle(s) possible la contrefaçon d'un sirop ?

1.3. Proposer une interprétation pour rendre compte de la grande différence de température d'ébullition de ces deux molécules.

2. Différentes techniques pour distinguer le glycérol de l'éthylène glycol

2.1. Citer deux techniques expérimentales non spectroscopiques permettant de distinguer le glycérol et l'éthylène glycol.

2.2. Spectroscopie infrarouge

2.2.1. Quelle information sur une molécule un spectre infrarouge permet-il d'obtenir ?

2.2.2. La spectroscopie infrarouge est-elle une technique pertinente pour repérer un sirop contrefait l'éthylène glycol ? Justifier.

2.3. Spectroscopie de RMN du proton

2.3.1. La spectroscopie de RMN du proton permet-elle de distinguer le glycérol de l'éthylène glycol ? Justifier si le spectre de la figure 1 est celui du glycérol ou celui de l'éthylène glycol.

2.3.2. La spectroscopie de RMN du proton est une méthode adaptée pour connaître la structure d'un composé pur ; elle est par contre mal adaptée pour analyser les constituants d'un mélange contenant un grand nombre d'espèces chimiques et reconnaître ainsi un sirop contrefait. Justifier cette affirmation.

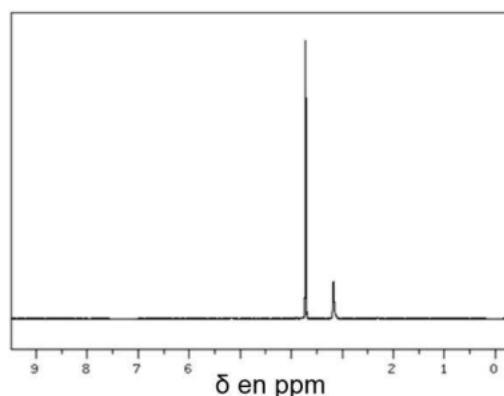


Figure 1. Spectre de RMN du proton.
D'après <http://sdfs.db.aist.go.jp>
(national institute of advanced industrial science and technology)