

*"Oui, nous avons découvert des molécules organiques à la surface de la comète 67P"*

# CORRIGÉ

# EXERCICE 1 :

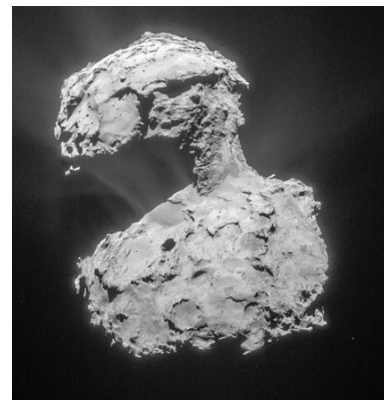
## MOLECULES ORGANIQUES SUR TCHOURI

### Concours véto 2016

L'année 2014 a été marquée par la mission Rosetta au cours de laquelle la sonde du même nom est entrée en orbite autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, surnommée Tchouri, après un voyage de 10 ans.

Une fois sur orbite, la sonde Rosetta s'est préparée à larguer l'atterrisseur Philae ...

Et le 12 novembre 2014, Philae s'est détaché de la sonde spatiale européenne Rosetta pour se poser à la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.



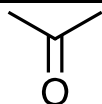
*Cliché de la comète, le 14 mars 2014, pris par l'instrument Navcam de Rosetta à 85 km de distance. ESA/NAVCAM*

### Étude des molécules organiques détectées sur la comète

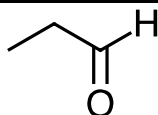
L'atterrisseur Philae possède un spectromètre infrarouge (VIRTIS) capable de détecter les molécules organiques.

VIRTIS est l'acronyme de Visible and InfraRed Thermal Imaging Spectrometer

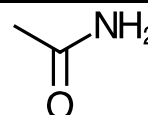
Voici 3 composés organiques détectés par VIRTIS sur la comète :



**l'acétone (propanone)**



**le propionaldéhyde (propanal)**



**l'acétamide (éthanamide)**

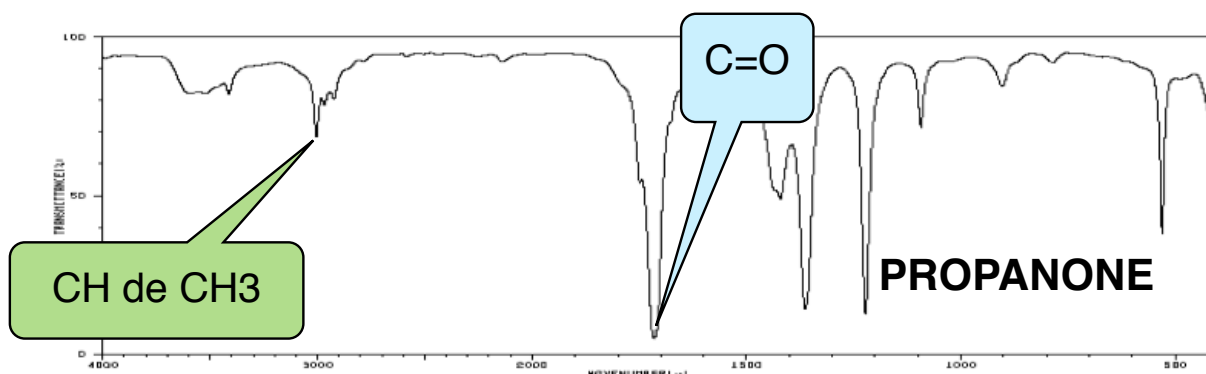
**Q1.** En le justifiant, associer les trois composés détectés pour la première fois sur une comète que sont l'acétone (propanone), le propionaldéhyde (propanal) et l'acétamide (éthanamide) à leur spectre infra-rouge donné dans le **document n°1** de l'annexe.

*Voir page suivante :*

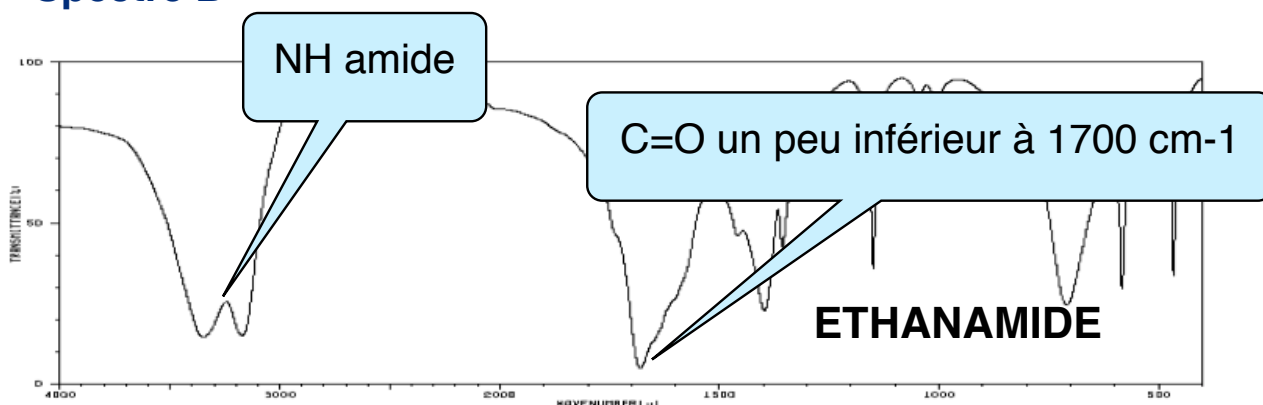
Il y a les 3 doubles liaisons C=O qui donnent la bande présente autour de 1700 cm<sup>-1</sup>.

L'attribution des bandes aux alentours de 3000 cm<sup>-1</sup> permet ensuite d'attribuer les spectres.

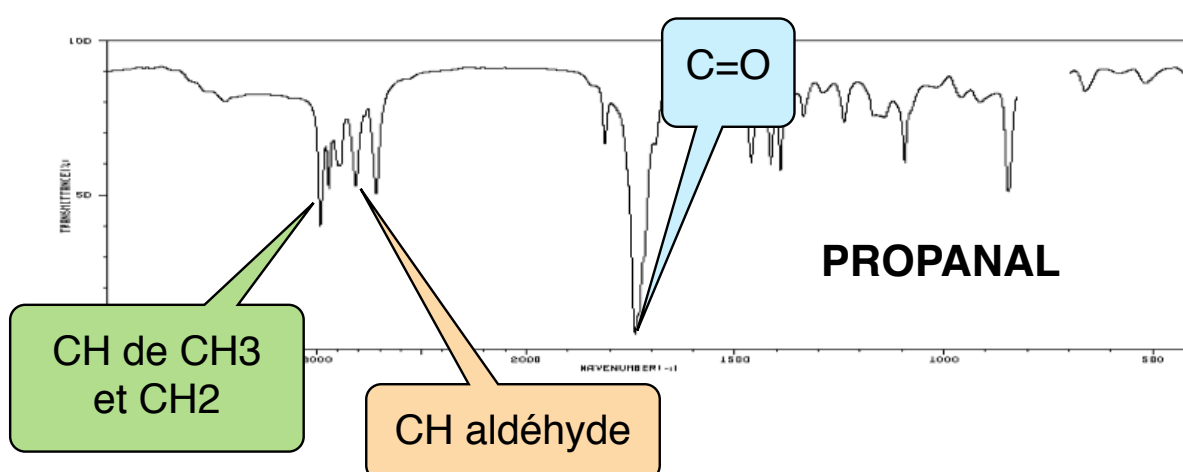
### Spectre A



### Spectre B



### Spectre C



L'isocyanate de méthyle a pour formule semi-développée CH<sub>3</sub>-NCO. Les atomes sont connectés dans l'ordre de l'écriture de la formule semi-développée.

**Q2.** Calculer le nombre d'électrons de valence de la molécule d'isocyanate de méthyle, puis proposer une formule de Lewis pour cette molécule. Indiquer la géométrie de l'environnement autour de chaque atome de carbone ainsi qu' autour de l'atome d'azote.

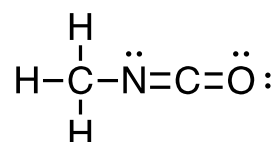
2 C : 2 x 4 électrons de valence

3 H : 3 x 1 électron de valence

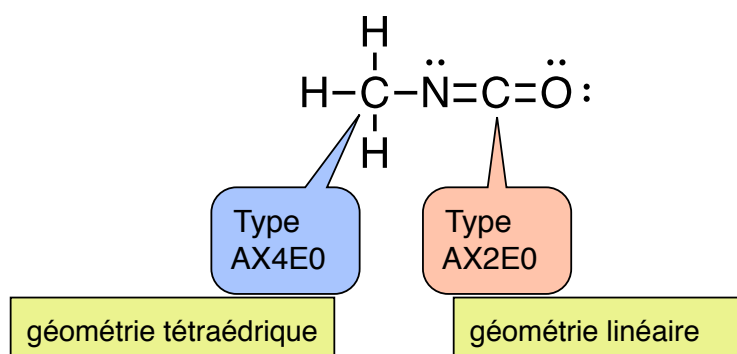
N : 5 électrons de valence

O : 6 électrons de valence

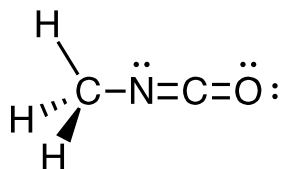
Soit au total : 22 électrons de valence. Donc au total **11 doublets**, que nous pouvons répartir ainsi :



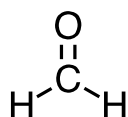
La géométrie autour de chacun des atomes de carbone est la suivante :



soit :



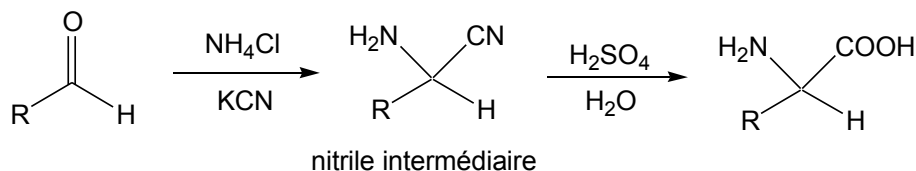
Un des enjeux de cette mission est d'essayer de comprendre comment des molécules organiques ont pu se former au sein de la comète.



Le méthanal, représenté ci-contre, est une molécule présente sur les comètes. Elle est le point de départ pour la synthèse d'acides aminés et de sucres.

La synthèse de Strecker est la voie communément admise pour la formation des acides aminés.

Cette suite réactionnelle a été découverte par Adolph Strecker en 1850.



Le mécanisme de formation du nitrile intermédiaire est proposé dans le document n°2 à titre uniquement informatif.

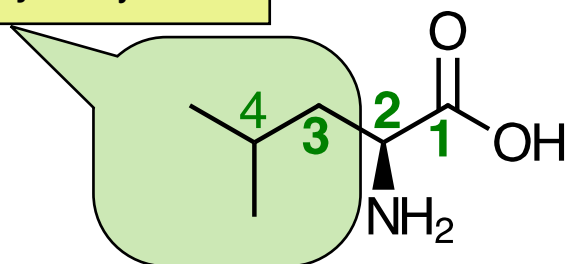
**Q3.** Le mélange obtenu est racémique. Rappeler la définition d'un mélange racémique.

Un mélange **racémique** est un mélange équimolaire de deux énantiomères. Il a un pouvoir rotatoire nul par compensation.

**Q4.** En vous aidant du bilan général, représenter le dérivé carbonyle qui permet d'obtenir la leucine représentée ci-dessous.

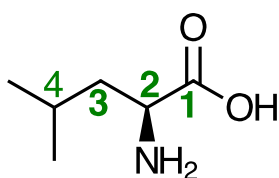
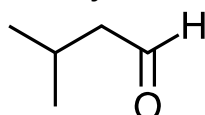
Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères. Il a un pouvoir rotatoire nul par compensation.

groupe alkyle rajouté



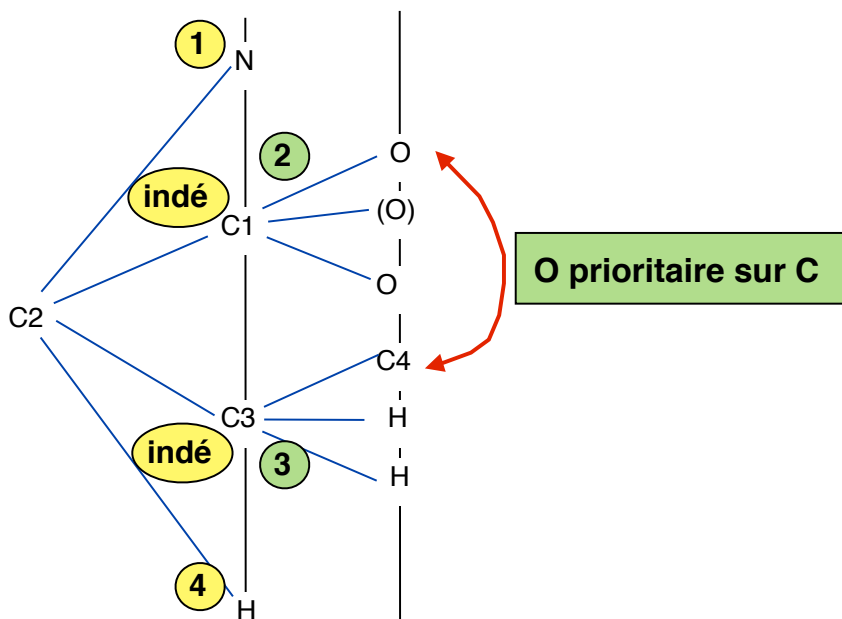
Le groupe rajouté est le groupe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>-

Et donc l'aldéhyde est le suivant, c'est le **3-méthylbutanal**

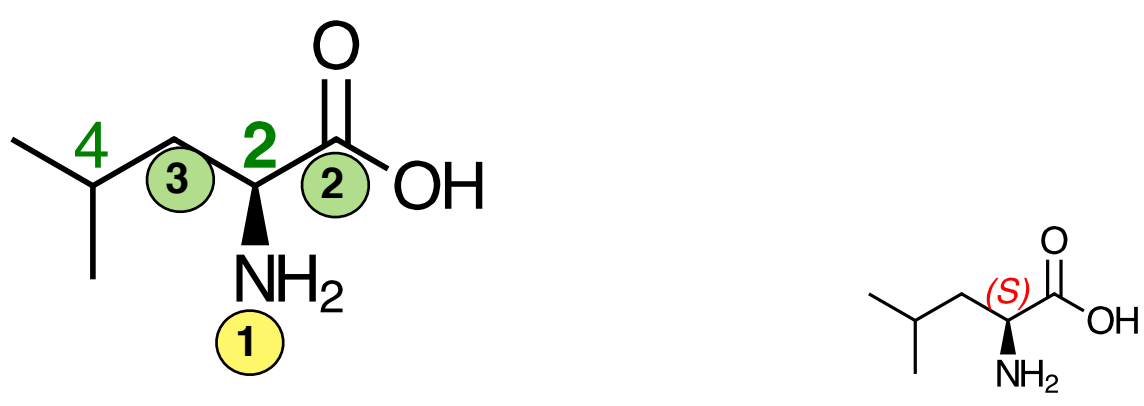


**Q5.** En respectant la numérotation des atomes, développez l'arborescence permettant de déterminer la configuration R ou S de l'atome de carbone asymétrique C2, noté C\*, de la leucine d'après la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog.

Développons de façon à pouvoir indiquer le classement des 4 substituants d'après la règle de **Cahn, Ingold et Prelog** :



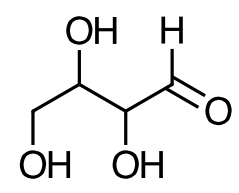
Par conséquent la configuration de l'atome de carbone est la suivante :



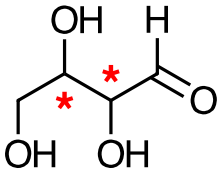
Comme on tourne dans le sens 1-2-3 vers la gauche, avec l'atome d'hydrogène qui fuit bien (placé en arrière), la configuration de l'atome de carbone n°2 est : **S**. Le logiciel le confirme.

La réaction de formose, découverte par Alexandre Boutlerov en 1861, est une voie pour la synthèse des oses (sucres) à partir du méthanal et du glycoaldéhyde (hydroxyéthanal). Cette dernière molécule a été formellement identifiée sur la comète Tchouri.

La molécule d'aldotérose **4** est représentée ci-contre :



Q6. Redessiner et repérer les atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'aldotérose 4.

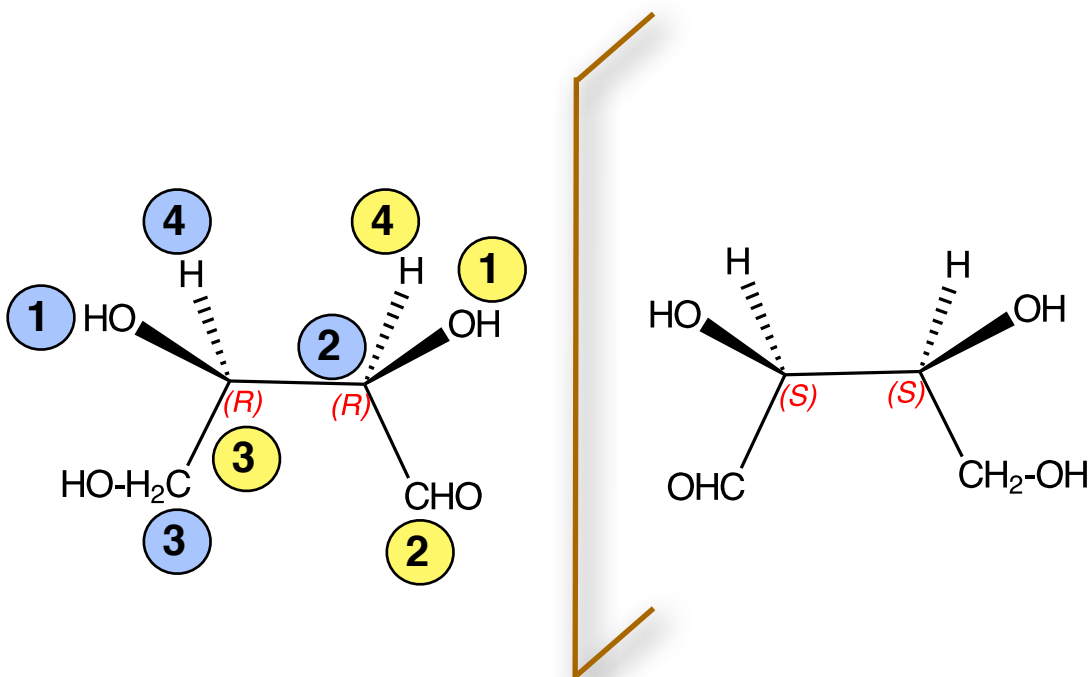


Q7. Combien possède-t-il de stéréoisomères ?

Il y a 2 atomes de carbone asymétriques et pas du tout d'éléments de symétrie, donc il y a ici  $2^2 = 4$  stéréoisomères.

Q8. Parmi les quatre stéréoisomères de l'espèce 4, on trouve le D-thréose (stéréoisomère 2S,3R) et le L-thréose (stéréoisomère 2R,3S) ainsi que le D-érythrose et le L-érythrose. Représenter les deux érythroscopes en représentation de Cram comme dans l'annexe, et préciser la relation de stéréochimie qui les lie.

Si le D-thréose et le L-thréose sont les deux énantiomères 2S,3R et 2R,3S, alors les deux érythroscopes sont donc les deux énantiomères 2R,3R et 2S,3S :



Nous l'avons dit : ils sont énantiomères.

## Données utiles :

Numéro atomique : Z(H) = 1 ; Z(C) = 6 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8

# EXERCICE 2 : AUTOUR DU RADICAL HYDROXYLE

## Concours CCP PC 2016

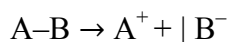
### Présentation générale

Le radical hydroxyle, HO•, espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical libre très réactif, électriquement neutre, peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, HO–OH, ou à partir de molécules d'eau irradiées (**document 1**). On le retrouve donc dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*. Par ailleurs, le radical hydroxyle intervient dans divers procédés comme lors de la dépollution photocatalytique d'effluents aqueux.

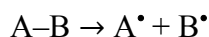
### Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B :

- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :



- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :



Dans les notations A• et B•, le point "•" représente l'électron célibataire porté par chaque radical. Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Etant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de kJ.mol<sup>-1</sup>, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

### Partie I. Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

**Q1.** Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales qui contiennent les électrons de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.

O : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>



H :  $1s^1$

Les OA 2s et 2p contiennent les électrons de valence de O et l'OA 1s celui de H.

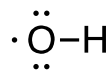
**Orbitale 2s :  $n= 2 ; l = 0$  et  $m_l = 0$**

**Orbitale 2p :  $n= 2 ; l = 1$  et  $m_l = -1 ; 0$  et  $1$**

**Orbitale 1s :  $n= 1 ; l = 0$  et  $m_l = 0$**

**Q2.** Écrire la structure de Lewis de HO<sup>•</sup>.

Il faut répartir  $6 + 1 = 7$  électrons de valence, soit 3 doublets et un électron seul :



L'électron célibataire est forcément porté par l'atome d'oxygène car la règle du duet (donc 2 électrons) doit être vérifiée par H.

**Q3.** Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO<sup>•</sup> en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse orbitale moléculaire non occupée.

D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de HO<sup>•</sup> en phase gazeuse ?

Développons tous les calculs :

$$7,75 \text{ eV} = 7,75 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,24 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Et cette énergie  $\varepsilon$  est celle des photons de la radiation de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :

$$\varepsilon = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$1,24 \cdot 10^{-18} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\lambda}$$
$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,24 \cdot 10^{-18}}$$

$$\lambda = 1,60 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 160 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\lambda = \mathbf{160 \text{ nm}}$$

C'est une longueur d'onde appartenant au domaine des UV.

**Q4.** Le radical hydroxyle, HO<sup>•</sup> a été identifié dans une grande variété d'environnements astrophysiques grâce à l'observation de son spectre électronique et vibrationnel.

Par exemple, l'existence du radical HO<sup>•</sup> peut être prouvée grâce à l'observation de son mode de vibration à  $3\,570 \text{ cm}^{-1}$ .

Quelle technique de détection expérimentale est alors utilisée ?

Quelle est la valeur de l'énergie en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  qui correspond au nombre d'onde  $3570\text{ cm}^{-1}$  ?

Lorsque l'unité utilisée pour identifier une absorption est le  $\text{cm}^{-1}$ , c'est une détection par infrarouge : c'est donc la spectroscopie IR qui est utilisée.

Effectuons les calculs :

$$\sigma = 3570\text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{3570}\text{ cm} = 2,80 \cdot 10^{-4}\text{ cm}$$

$\lambda = 280\text{ }\mu\text{m}$ . Alors :

$$\varepsilon = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2,80 \cdot 10^{-4}}$$

$$\varepsilon = 7,10 \cdot 10^{-22}\text{ J}$$

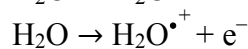
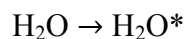
$$E = 7,10 \cdot 10^{-22} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\mathbf{E = 0,43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

L'énergie mise en jeu est assez faible, beaucoup plus qu'une énergie correspondant à une transition électronique, et correspond bien aux énergies mises en jeu dans les spectres de rotation-vibration des molécules.

## Partie II. Génération du radical hydroxyle par radiolyse de l'eau

Un rayonnement ionisant est un rayonnement de forte énergie qui provoque l'excitation et l'ionisation (radiolyse) des molécules du milieu qu'il traverse. Ainsi, la pénétration de rayonnements  $\gamma$  issus d'une source radioactive de  $^{60}\text{Co}$  ou d'un faisceau d'électrons issu d'un accélérateur de particules induit, dans l'eau ou dans les solutions aqueuses diluées, la formation de molécules d'eau excitées,  $\text{H}_2\text{O}^*$ , ou ionisées,  $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$ , selon :



**Q5.** Le cobalt est un élément chimique qui existe à l'état naturel sous la forme d'un seul isotope stable : l'isotope  $^{59}\text{Co}$ . Cependant, de nombreux isotopes radioactifs artificiels du cobalt existent, dont l'isotope  $^{60}\text{Co}$  qui est caractérisé par une période radioactive, ou temps de demi-vie, ou temps de demi-réaction,  $T = 5,27$  ans.

Préciser la différence qui existe entre les noyaux du  $^{59}\text{Co}$  et du  $^{60}\text{Co}$ .

La différence entre ces deux isotopes est la composition du noyau : le noyau de l'isotope  $^{60}\text{Co}$  compte en effet **1 neutron** de plus que celui de  $^{59}\text{Co}$ .

Données utiles :

Numéros atomiques  $Z$  :

Élément	H	O
$Z$	1	8

Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  J.s

Célérité de la lumière :  $c = 3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

Conversion eV / J :  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19}$  J

## EXERCICE 3 :

# SYNTHESE DE L'OSELTAMIVIR

## Concours CCP PC 2016

### Présentation générale

L'oseltamivir est un médicament antiviral utilisé pour le traitement et la prévention des gripes A et B. (la grippe de type B est la plus commune). Il est distribué sous la marque Tamiflu<sup>®</sup> sous la forme d'un phosphate, le phosphate d'oseltamivir. Jusqu'en 2005, celui-ci était produit industriellement à partir de l'acide shikimique extrait de la badiane chinoise (*Illicium verum*), aussi appelée anis étoilé, cultivée dans le sud de la Chine entre Shanghai et la frontière vietnamienne. Depuis, d'autres plantes comme le liquidambar ou le ginkgo se sont révélées être des sources potentielles d'acide shikimique. Le sujet proposé s'intéresse à la synthèse industrielle du phosphate d'oseltamivir obtenu en 13 étapes à partir de l'acide shikimique (**schéma 1**) :

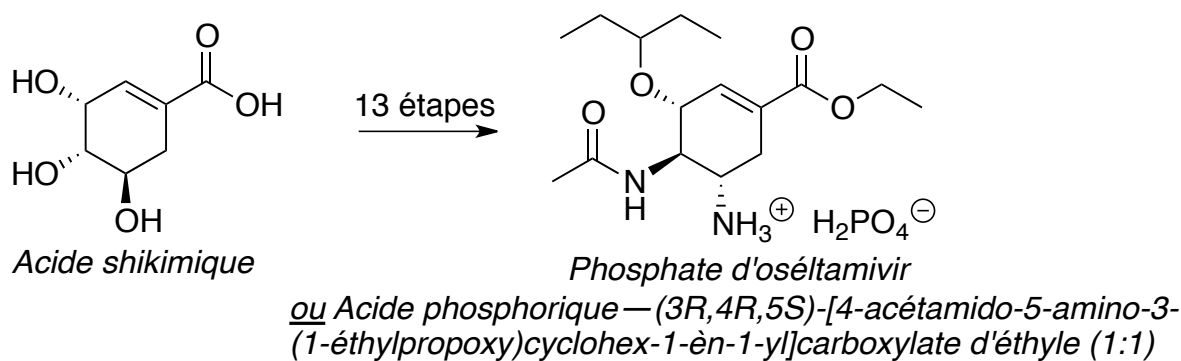
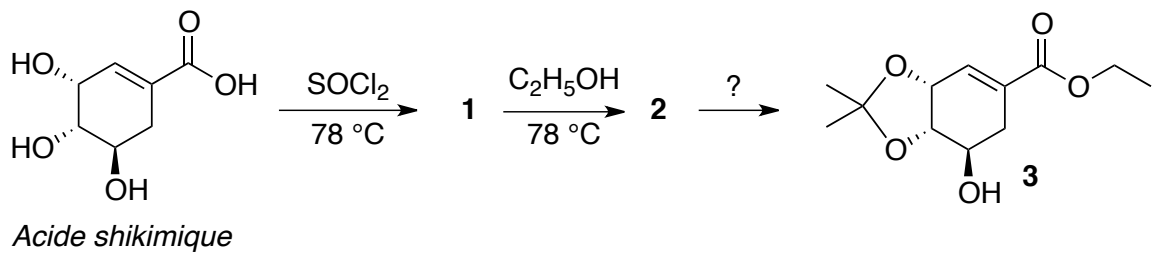


Schéma 1

### Partie I. Synthèse industrielle du phosphate d'oseltamivir

La synthèse industrielle de l'oseltamivir débute par la préparation du composé bicyclique **3** obtenu en 3 étapes à partir de l'acide shikimique (**schéma 2**) :

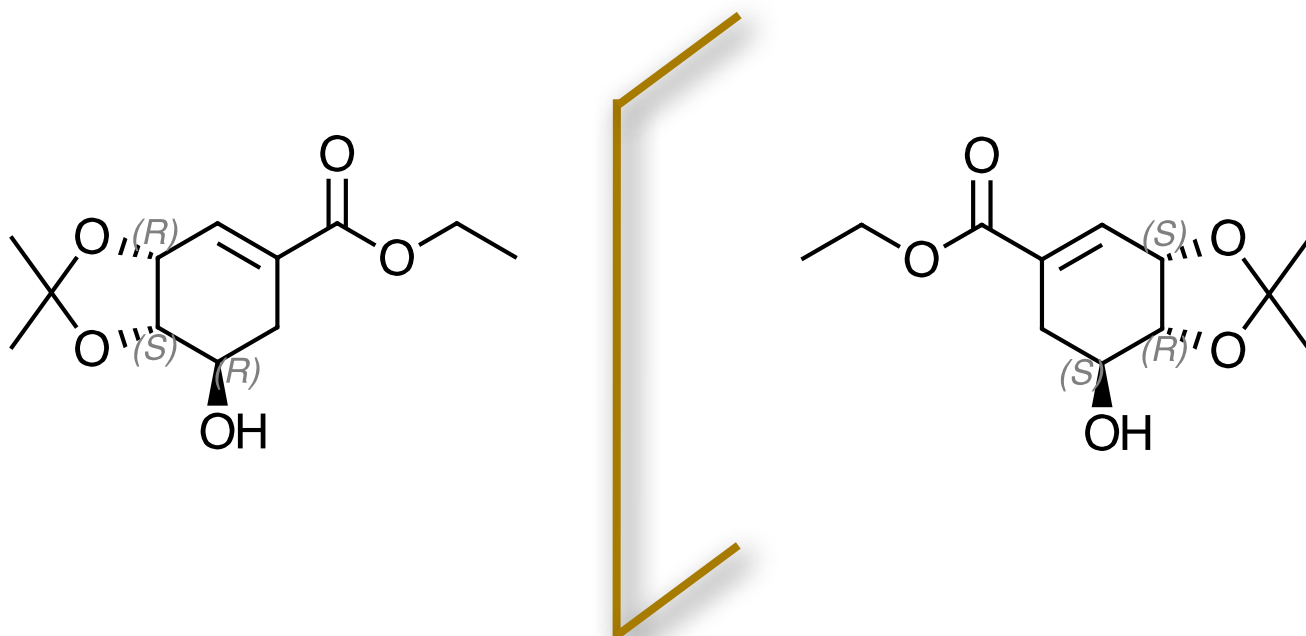


**Schéma 2**

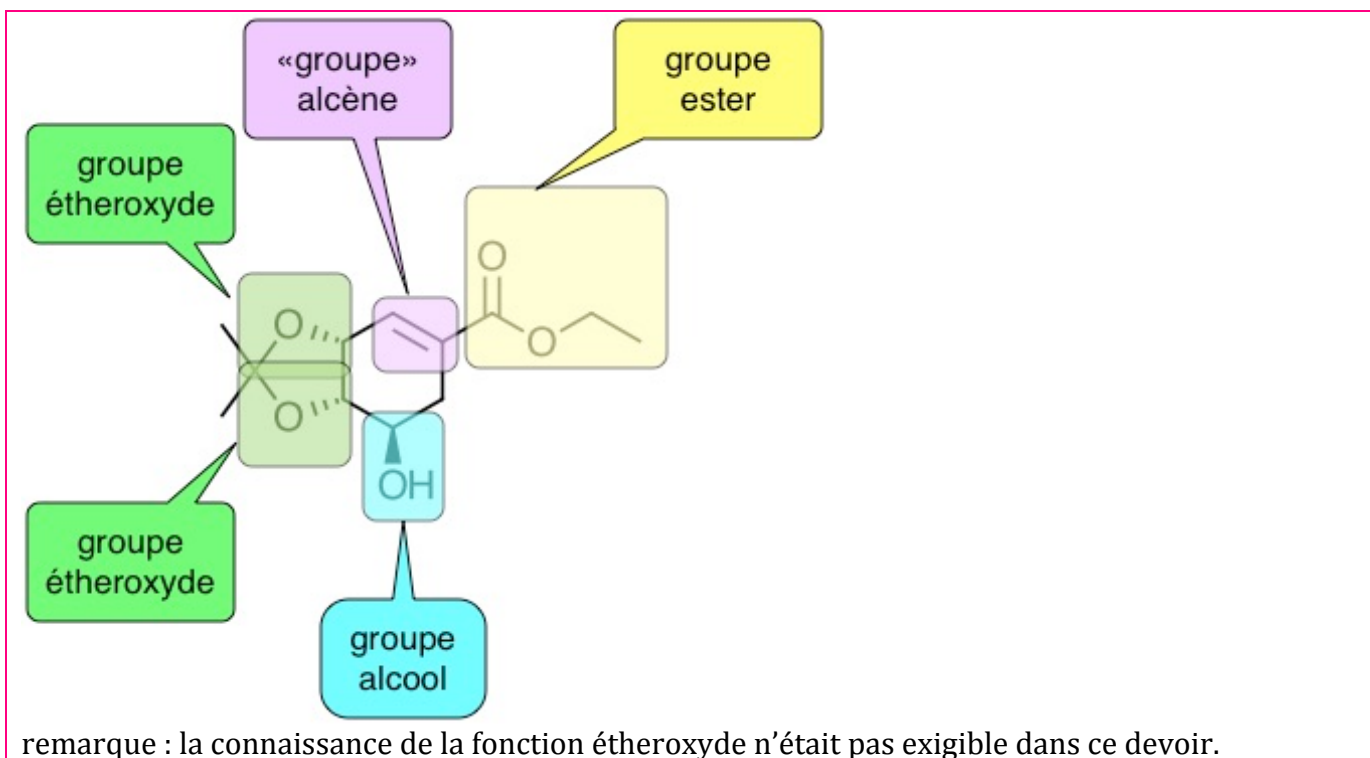
**Q1.** L'acide shikimique est un composé chiral. Justifier cette affirmation et représenter son énantiomère.

L'acide shikimique est un composé chiral car en effet, comme tout composé chiral, il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Dessignons son image dans un miroir plan, c'est à dire son énantiomère.



**Q2.** Identifier et nommer les groupes caractéristiques présents dans l'acide shikimique.



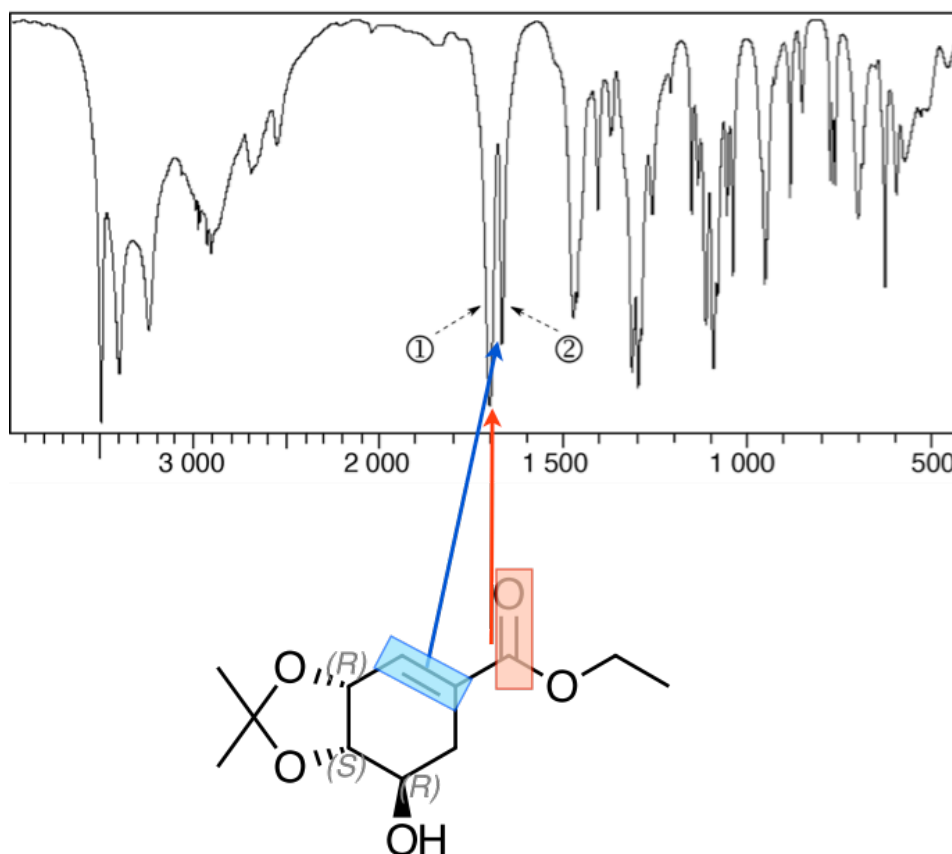
**Q3.** Le spectre infrarouge (IR) de l'acide shikimique est représenté dans le **document 3**, de l'annexe. Pour les deux bandes d'absorption indiquées par les flèches ① et ② sur le **document 3**, proposer une attribution.

La bande ① est située juste avant  $1700\text{ cm}^{-1}$  et la bande ②, moins intense, vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Il y a dans la molécule un système conjugué  $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$  :

Attribuons alors les deux bandes :

① : double liaison C=O d'un ester conjugué / intense :  $1715\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$

② : double liaison C=C d'un alcène conjugué / moyenne :  $1635\text{ - }1650\text{ cm}^{-1}$

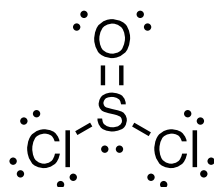


**Q4.** Dans le chlorure de thionyle,  $\text{SOCl}_2$ , l'atome de soufre central est lié aux deux atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner le schéma de Lewis de  $\text{SOCl}_2$ . Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison. La molécule de chlorure de thionyle est-elle polaire ? Justifier les réponses.

S : 6 électrons de valence  
 O : 6 électrons de valence  
 Cl : 7 électrons de valence

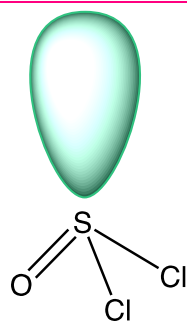
$$6+6+2 \times 7 = 26$$

$$26/2 = 13 \text{ doublets}$$

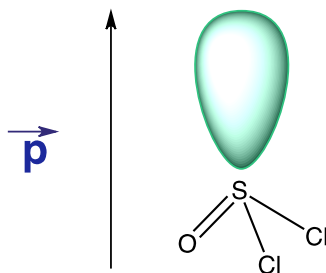


Autour de S, la géométrie est celle d'un édifice de type  $\text{AX}_3\text{E}_1$ .

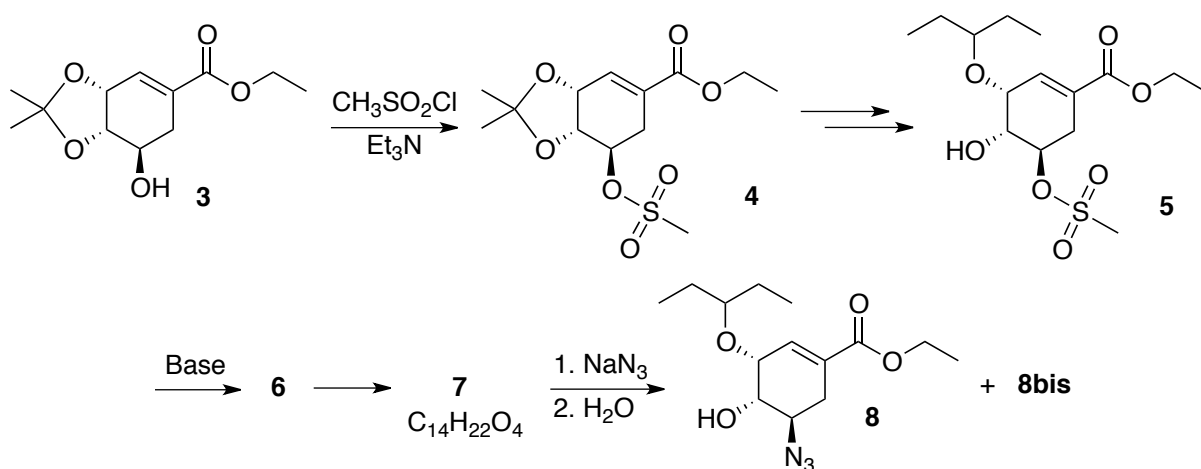
C'est donc une **géométrie pyramidale** autour de S, avec des angles un peu inférieurs à  $109^\circ 28'$  à cause des répulsions plus fortes engendrées par le doublet libre porté par S.



Comme S est nettement moins électronégatif que Cl et O, alors **la molécule est effectivement polaire.**



Le composé **3** est ensuite transformé en azoture **8** à l'aide de la séquence réactionnelle ci-dessous (**schéma 3**) :



**Schéma 3**

**Q5.** Le composé **7** a formule brute  $C_{14}H_{22}O_4$ . Combien possède-t-il d'insaturation ?

$C_{14}H_{22}O_4$  a le même nombre d'insaturations que  $C_{14}H_{22}$

L'alcane en  $C_{14}$  a pour formule moléculaire  $C_{14}H_{30}$

Dans **7**, le déficit en H est donc :  $30 - 22 = 8$

$8/2 = 4$

Le composé **7** possède donc **4 insaturations**.

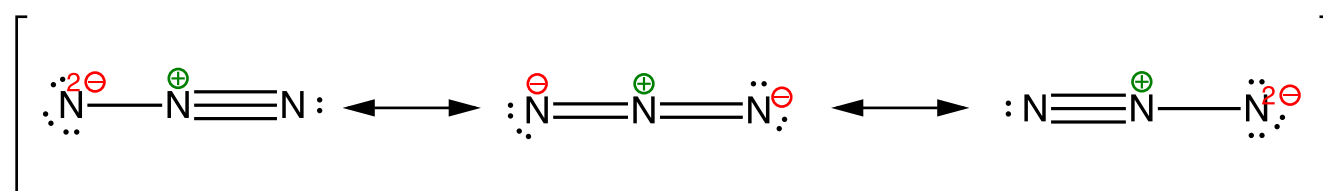
Ce composé **7**, bicyclique, est ensuite traité par l'azoture de sodium,  $\text{NaN}_3$ , pour donner le produit majoritaire **8** accompagné d'un isomère **8bis**.

**Q6.** Donner les trois structures limites de résonance de l'ion azoture,  $\text{N}_3^-$ , respectant la règle de l'octet pour tous les atomes. Quelle est la structure limite de résonance la plus contributive à la forme réelle ? Justifier la réponse.

N : possède 5 électrons de valence

$3 \times 7 = 15$  et une charge négative donc 16 électrons de valence dans l'ion azoture :

Soit 8 doublets :



La forme la plus contributive doit être **la forme du milieu**, avec des charges formelles mieux réparties sur les 3 atomes.

Après plusieurs étapes qui ne sont pas étudiées ici, l'oséltamivir est finalement obtenu sous forme de phosphate en plusieurs étapes à partir de l'aziridine **10** (**schéma 5**) :

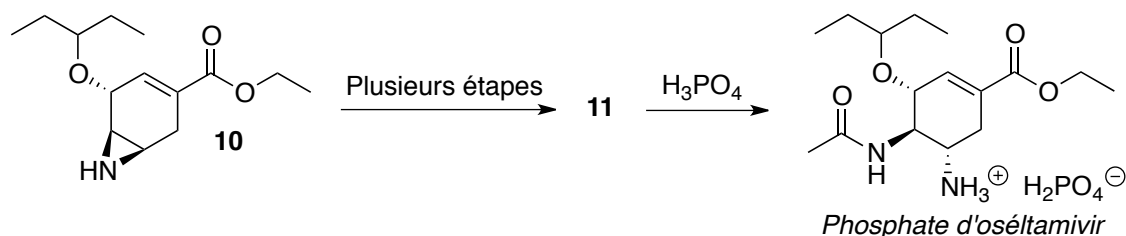


Schéma 5

## Partie II. Modification de Karpf et Trussardi

Une modification de la synthèse industrielle de l'oséltamivir, développée en 2001 par Karpf et Trussardi, permet d'éviter l'emploi d'azotures souvent dangereux à manipuler. L'imine **14** est tout d'abord préparée à partir de l'intermédiaire **7** (**schéma 6**) :



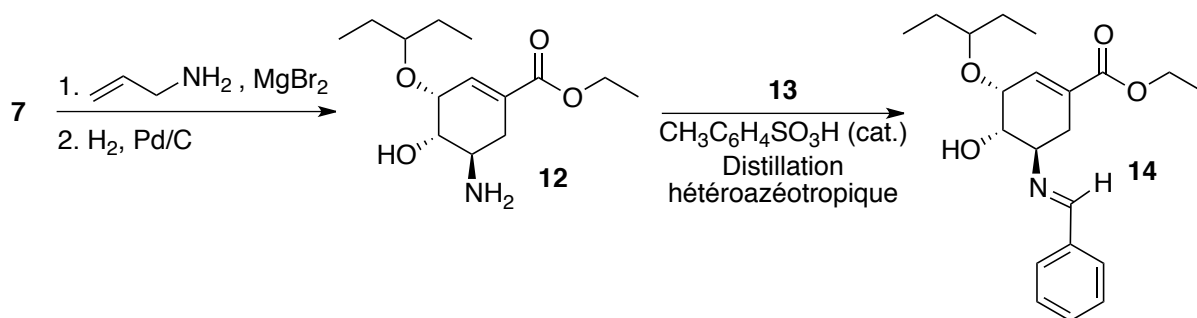
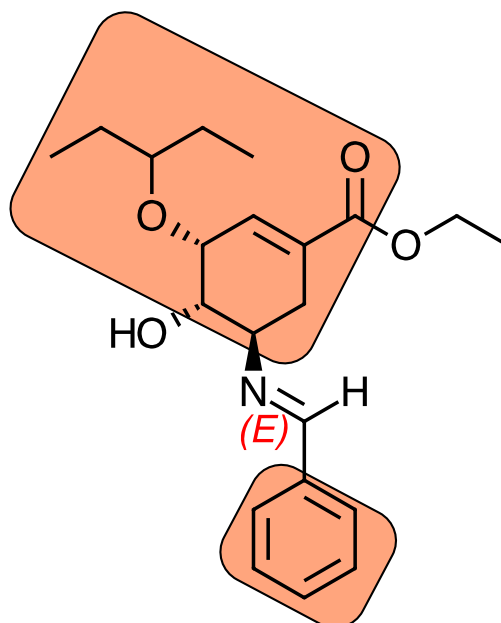


Schéma 6

**Q8.** Déterminer la configuration de la double liaison **carbone–azote** de l’imine **14** (de même type que la double liaison carbone–carbone). Justifier la réponse.

D’après la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog, les groupes prioritaires sont situés de part et d’autre de la double liaison, c’est donc une configuration ***E***.



La suite de la synthèse permet d’accéder au phosphate d’oséltamivir. Nous ne l’étudions pas.

**Données utiles :**

**Numéros atomiques *Z* :**

Élément	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>
<i>Z</i>	7	8	16	17

**Électronégativités  $\chi$  sur l’échelle de Pauling :**

Élément	N	O	S	Cl
Électronégativité $\chi$	3,0	3,4	2,6	3,2

IR (gamme de nombres d'onde)\* :

Groupe fonctionnel	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester saturé	1 735 – 1 750	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 700 – 1 710	Intense
C=O acide saturé	1 700 – 1 725	Intense
C=O acide conjugué	1 690 – 1 715	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

\*Source : *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2<sup>nd</sup> Edition*, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.

## EXERCICE 4 :

### FORMATION DE LIAISON CARBONE-AZOTE

#### Concours e3a PC 2016

E / SYNTHÈSE TOTALE DE LA ( $\pm$ )-CULMORINE

La culmorine (4) est un produit naturel appartenant à la famille des sesquiterpènes. Cette molécule possède un squelette tricyclique original de type [6.3.0.0]undécane commun à quelques produits naturels (FIGURE 3).

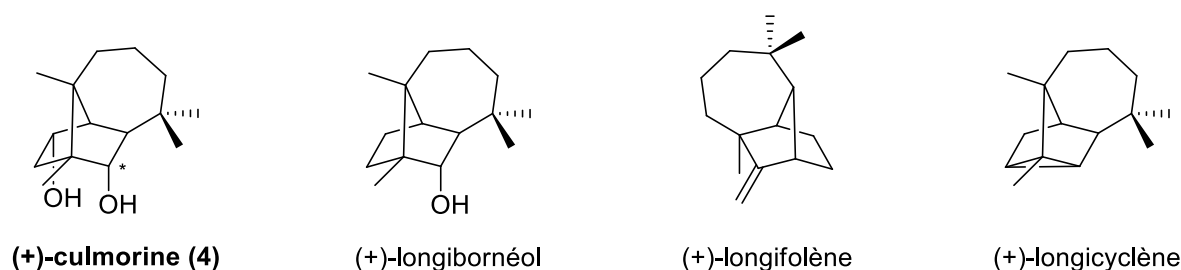
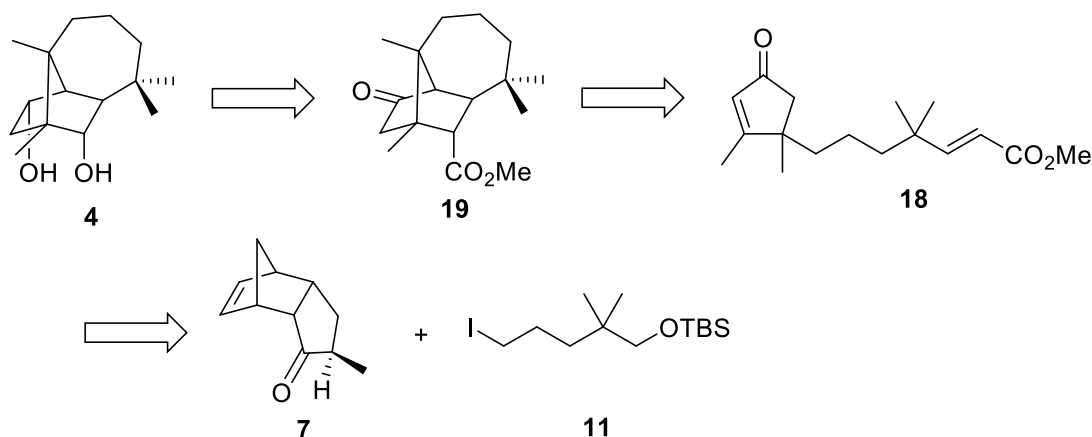


FIGURE 3

La (-)-culmorine a été isolée pour la première fois comme métabolite secondaire du champignon *Fusarium culmorum*. Elle présente une activité antifongique vis-à-vis d'une grande variété de champignons, en particulier contre des souches du blé et du maïs.

Nous nous proposons d'étudier dans ce problème une des synthèses totales de la ( $\pm$ )-culmorine développée par le groupe de Ihara.<sup>1</sup> La synthèse proposée repose sur l'approche rétrosynthétique suivante :



**SCHEMA 3**

**Q1.** La forme naturelle de la culmorine est la (-)-culmorine. Que signifie le symbole (-) ?

Le symbole (-) renseigne sur le **pouvoir rotatoire** de la substance. En l'occurrence, cela veut dire que la culmorine naturelle est **lévogyre**.

L'appareil utilisé est le **polarimètre de Laurent**. La substance en solution est placée dans un tube polarimétrique et un plan de vibration de la lumière polarisée rectilignement (celle d'une lampe à vapeur de sodium) traverse ce tube. La culmorine dévie le plan de polarisation de la lumière, dans le sens trigonométrique (vers la gauche donc) pour l'observateur recevant la radiation.

La substance est alors dite lévogyre.

**Q2.** Comment effectue-t-on la mesure permettant d'attribuer ce symbole (-) devant le nom de la culmorine. Vous citez l'appareil et décrivez en 10 lignes maximum le principe de la mesure.

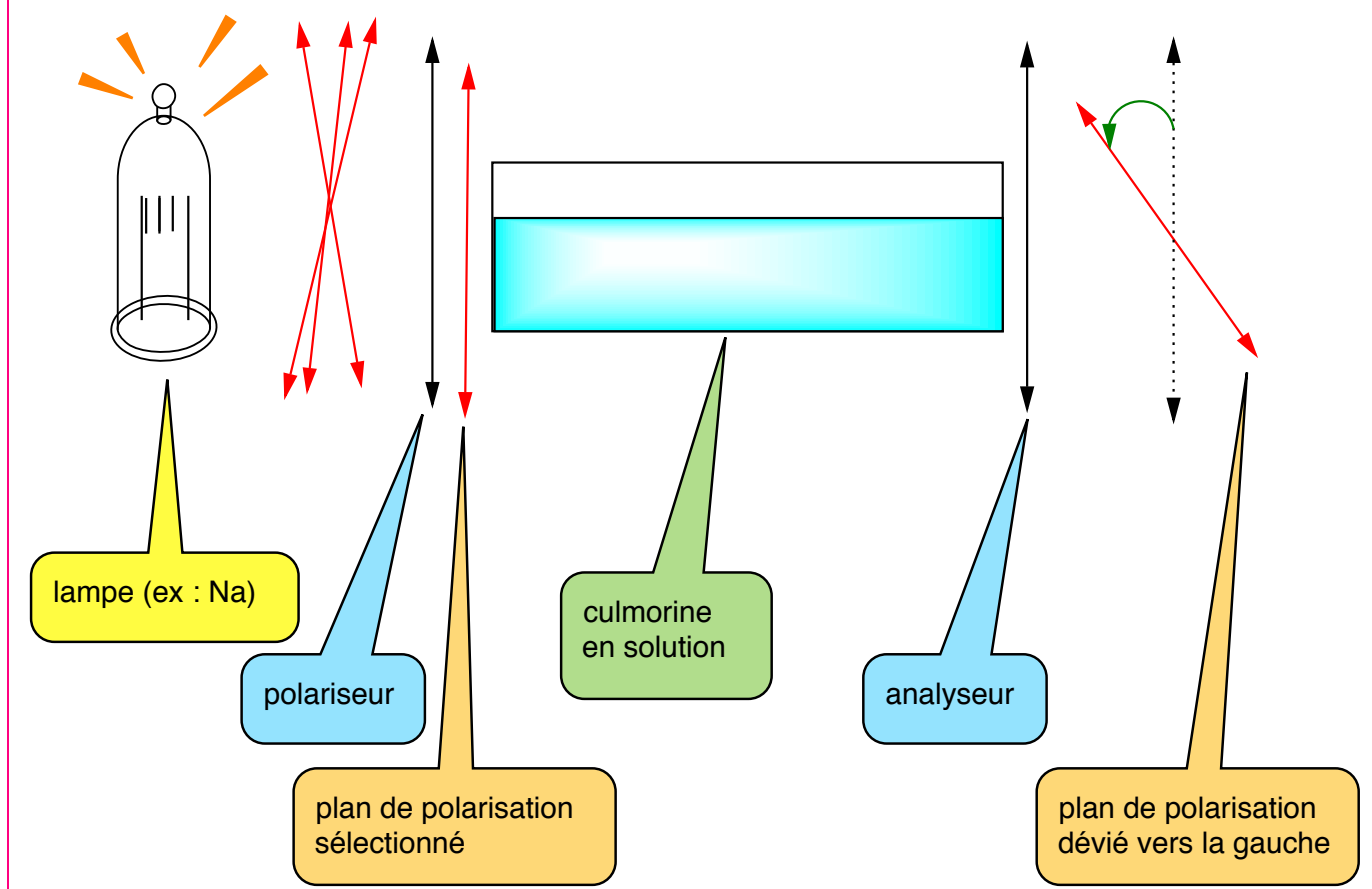
Le symbole (-) renseigne sur le pouvoir rotatoire de la substance. En l'occurrence, cela veut dire que la culmorine naturelle est lévogyre.

L'appareil utilisé est le polarimètre de Laurent. La substance en solution est placée dans un tube polarimétrique et un plan de vibration de la lumière polarisée rectilignement (celle d'une lampe à vapeur de sodium) traverse ce tube. La culmorine dévie le plan de polarisation de la lumière, dans le sens trigonométrique (vers la gauche donc) pour l'observateur recevant la radiation.

<sup>1</sup> Takasu, K. ; Mitzutani, S. ; Nogushi, M. ; Makita, K. ; Ihara, M. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4112-4119.

La substance est alors dite lévogyre.

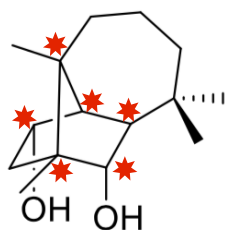
Petit schéma :



**Q3.** Combien de carbones stéréogènes (asymétriques) possède la culmorine ?

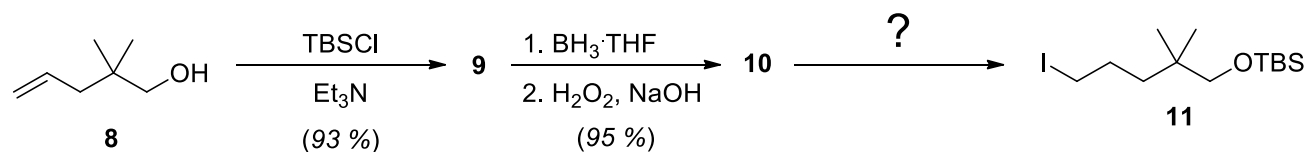
Il y a 6 atomes de carbone asymétriques dans la molécule de culmorine, donc un nombre maximal de stéréoisomères égal à  $2^6 = 64$ .

**Ce nombre maximal ne sera pas atteint** car il y a un cycle avec un pont, et cela empêche d'avoir toutes les configurations possibles au niveau des deux têtes du pont.



**(+)-culmorine (4)**

## Synthèse du fragment 11

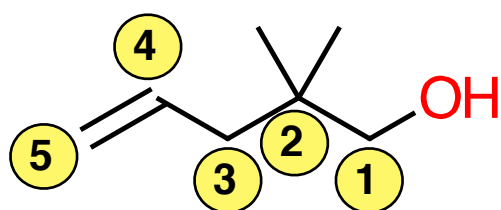


SCHEMA 6

Dans un premier temps, l'alcool **8** est protégé sous forme d'éther silylé par réaction avec le chlorotertiobutyldiméthylsilane (TBSCl).

**Q4.** Nommer l'alcool **8**.

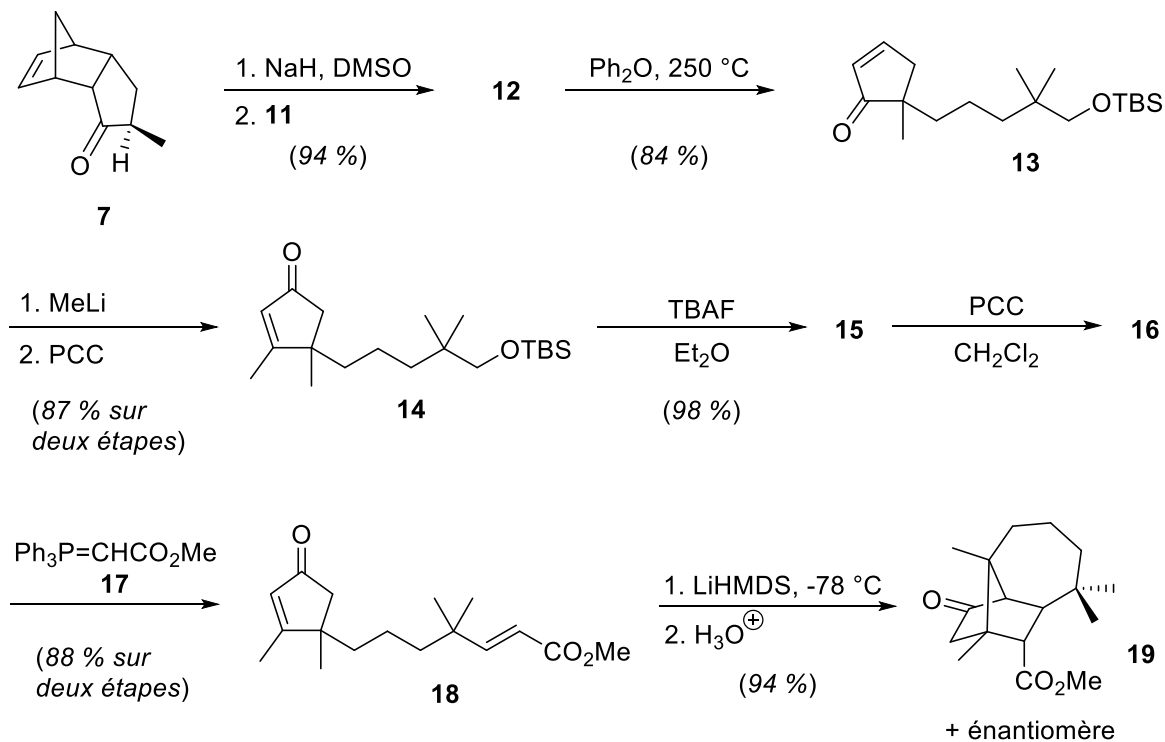
L'alcool **8** s'appelle :



2,2-diméthylpent-4-èn-1-ol

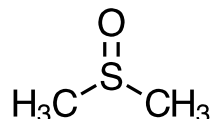
On donne l'indice le plus petit à la fonction principale, la fonction alcool.

## Synthèse de l'intermédiaire 19



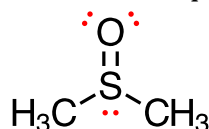
## SCHEMA 7

- Q5.** Dans la première étape, le solvant utilisé est le DMSO, le DiMéthylSulfOxyde dont la formule développée est :



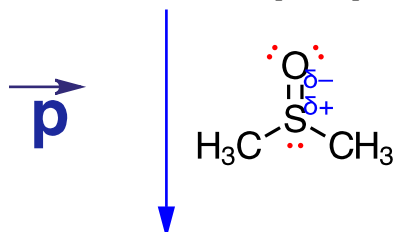
Rajouter les doublets libres manquants sachant qu'aucun atome ne porte de charge formelle.

Voici le schéma complété avec tous les doublets libres qui n'étaient pas représentés.



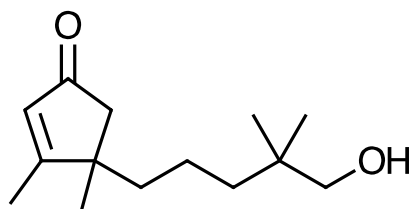
- Q6.** Comment classer le DMSO parmi les solvants polaire/apolaire et aprotique/aprotique ?

La liaison SO est très polarisée donc le DMSO est un solvant polaire.  
Il n'y a pas d'hydrogène mobile, donc c'est un solvant aprotique.



**Le DMSO est un solvant polaire et aprotique**, comme la propanone (S remplace C).

Le composé **15** a la structure suivante :



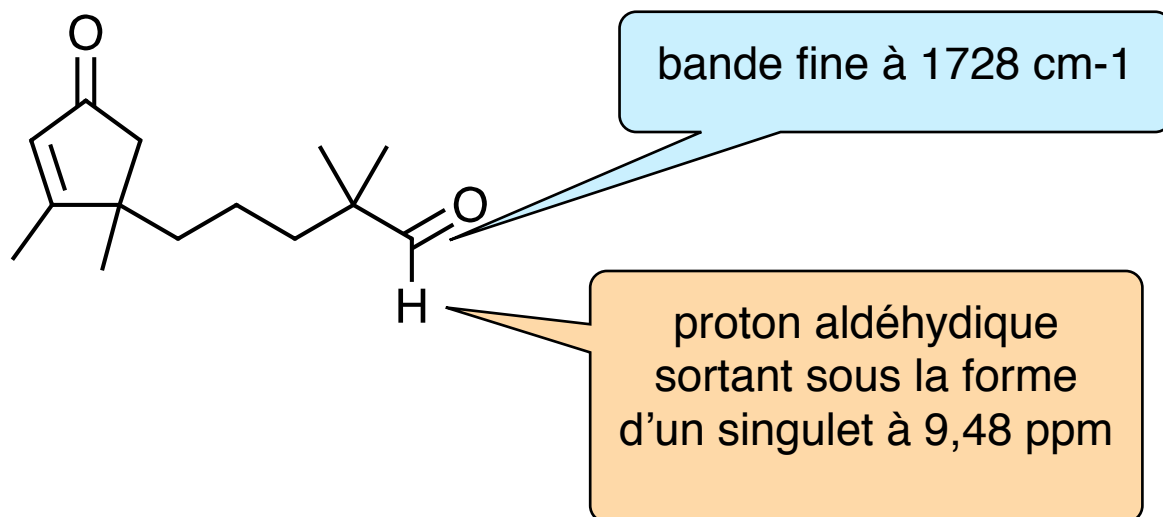
- Q7.** L'analyse du spectre infrarouge du composé **16** indique l'absence de bande de vibration intense au-delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une bande de vibration fine et intense à  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs le spectre RMN- $^1\text{H}$  montre l'apparition d'un singulet à  $9,48\text{ ppm}$  représentant 1 H.

Déduire des données spectroscopiques précédentes la structure du composé **16** obtenu.

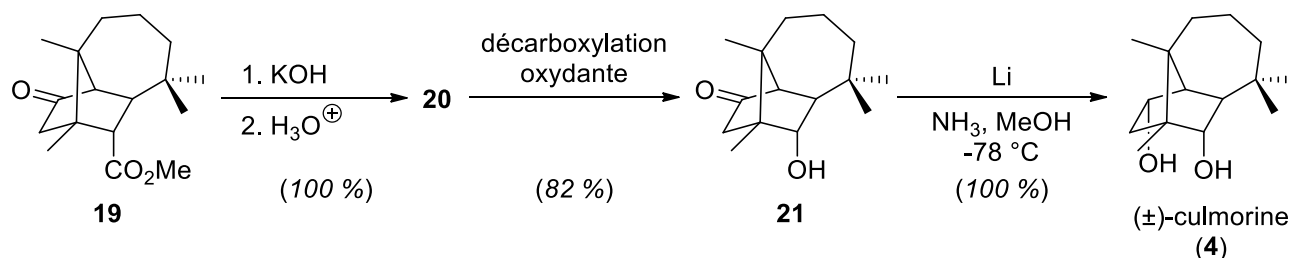
S'il n'y a plus de bande au delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , c'est qu'il n'y a plus de liaison OH et l'apparition de la bande fine à  $1728\text{ cm}^{-1}$  est celle d'une double liaison C=O.

La transformation de **15** en **16** doit certainement être une oxydation d'un alcool en aldéhyde, ce qui est confirmé par le signal observé en RMN.

**16** est donc :



La fin de la synthèse n'est pas étudiée ici :



SCHEMA 9

Données utiles page suivante

Protons	$\delta$ (ppm)	Protons	$\delta$ (ppm)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si (référence)	0	-CH-O-	3,5 – 4,5
-C-CH <sub>3</sub>	0,8 – 1	-O-H (alcool)	1 – 6 (large)
-CH-C=C-	1,6 – 2,2	-CHO (aldéhyde)	9,5 – 9,9

**TABLEAU 5 - Table de déplacements chimiques en RMN-<sup>1</sup>H**

Groupe fonctionnel	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
<b>O-H</b> alcool	3200 – 3600	Forte et large
<b>O-H</b> acide	2500 – 3300	Forte et large
<b>C=O</b> acide carboxylique saturé	1710 – 1790	Forte
<b>C=O</b> ester saturé	1735 – 1750	Forte
<b>C=O</b> aldéhyde saturé	1720 – 1740	Forte
<b>C=O</b> cétone saturée	1705 – 1725	Forte
<b>C=C</b> alcène saturé	1640 – 1690	Faible

La conjugaison abaisse les nombres d'onde de 20 à 40 cm<sup>-1</sup> par rapport aux valeurs indiquées pour les liaisons non conjuguées (saturées).

**TABLEAU 6 - Table de nombres d'onde de vibration en infrarouge**