

Devoir maison 1 – 4 octobre 2012 :

## Chimie organique

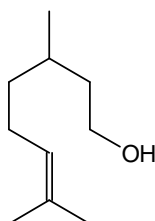
### Spectroscopies

---

#### 1. Géraniol

---

Le citronellol présente la structure suivante :



Des alcools, isomères entre eux, se distinguent du citronellol par la présence d'une seconde double liaison mais avec le même squelette : le géraniol de configuration (E), le nérol de configuration (Z) et enfin le linalol qui est un isomère de position du nérol qui porte un groupe méthyle et un groupe hydroxyle en position 3.

On se propose dans cette partie d'étudier ces trois alcools monoterpéniques issus du raisin et responsables, avec le citronellol, de l'arôme caractéristique des Muscats et du Riesling.

#### A. Synthèse du géraniol.

Une des multiples synthèses du géraniol part du 1-chloro-3-méthyl-but-2-ène noté (A). Le magnésien de (A) réagit avec le 4-chloro-3-méthyl-but-2-ène-1-ol (B) selon une réaction de type Würtz. On obtient un produit (C).

1. Le géraniol est le stéréoisomère de (C) de configuration E. Donner sa structure.
2. Donner le schéma expérimental du montage utilisé lors de la synthèse d'un organomagnésien en indiquant les précautions à prendre.
3. Quelle réaction secondaire se produit entre le composé (B) et l'organomagnésien ? Donner le bilan réactionnel correspondant.
4. Combien de stéréoisomères de configuration présente le composé (C) ?
5. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du géraniol, enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  sur un appareil de 200 MHz, présente, entre autres, trois signaux caractéristiques dans la région comprise entre 4 et 6 ppm :
  - doublet (intégration : 2H) entre 4,1 et 4,2 ppm ;
  - triplet (intégration : 1H) vers 5,1 ppm ;
  - triplet (intégration : 1H) vers 5,4 ppm.

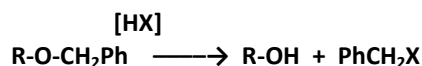
Attribuer ces signaux en justifiant leur multiplicité et leur intensité relative.

6. L'écart entre les deux pics du signal centré à 4,14 ppm est de 0,037 ppm. Calculer la constante de couplage J correspondante exprimée en Hz.

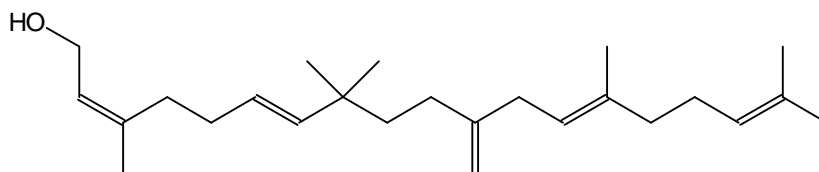
#### B. Analyse rétrosynthétique : détermination de la structure du nérol.

- Mis en présence d'hydrure de sodium  $\text{NaH}$  ( $\text{pK}_a(\text{H}_2/\text{H}^-) \sim 50$ ), puis de bromure de benzyle ( $\text{Br-CH}_2\text{-Ph}$ ), le nérol conduit à un composé (B). Lors de cette réaction, le nérol que l'on notera  $\text{R}_1\text{OH}$  réagit par sa fonction alcool.
- L'ozonolyse partielle de (B) puis la réduction des groupes carbonyles en alcools par  $\text{NaBH}_4$  dans l'éthanol fournit du propan-2-ol et un autre alcool (C) noté  $\text{R}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .
- Le traitement de (C) par le chlorure de paratoluène sulfonylé noté  $\text{TsCl}$  le transforme en tosylate  $\text{R}_2\text{CH}_2\text{OTs}$  dont le chauffage dans la propanone à reflux en présence de bromure de lithium permet d'obtenir un dérivé halogéné (D)  $\text{R}_2\text{CH}_2\text{Br}$  et la base conjuguée de l'acide paratoluène sulfonique  $\text{TsOH}$ .
- Le magnésien préparé à partir de (D) réagit mole à mole avec un aldéhyde (E). On obtient, après hydrolyse acide, un produit (F) dont la déshydratation en milieu acide fournit majoritairement le composé (G).

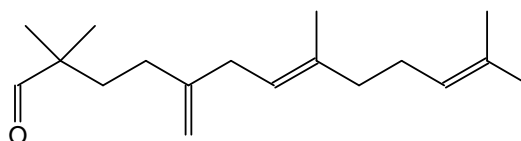
- Le traitement de (G) par un réactif approprié noté [HX] permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de (H) et d'un dérivé benzylique suivant la réaction :



Le composé (H) est le moénocinol qui est un alcool lipidique obtenu lors de l'hydrolyse de deux antibiotiques : la moénomycine et la prasinomycine. Sa structure est représentée ci-après :



- Donner la formule du composé (G).
- On donne la formule de l'aldéhyde (E) utilisé dans la synthèse :



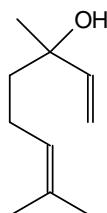
En déduire les formules des composés (F) et (D).

Rappeler le mécanisme général de la réaction entre un organomagnésien et un aldéhyde, suivie d'une hydrolyse acide.

- Donner la formule du composé (C) et justifier le passage par l'intermédiaire du tosylate. Pourquoi ne pouvait-on pas simplement traiter (C) par HBr aqueux pour obtenir (D) ?
- Par quel type de réaction passe-t-on du tosylate à (D) ? Préciser et justifier le mécanisme probable.
- Donner la formule de (B). En déduire celle du nérol de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  qui présente une configuration (Z).
- Écrire le mécanisme du passage du nérol au composé (B).

### C. Conversions.

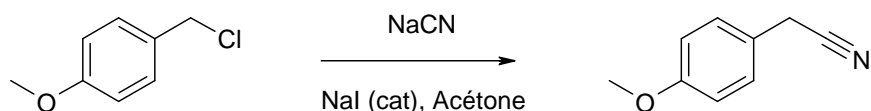
On donne ci-contre la formule du linalol :



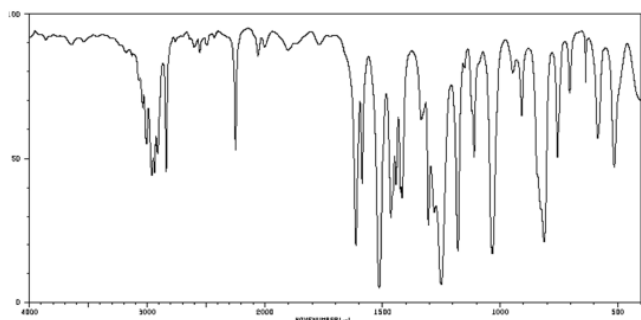
- Montrer, en proposant un mécanisme, qu'on peut facilement passer, en milieu acide, du linalol au géranol ou au nérol.
- On admet que la fonction alcool n'est globalement pas modifiée lors d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
  - Rappeler les réactifs nécessaires pour réaliser une ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur.
  - Donner la formule semi-développée des produits obtenus lors d'une ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice du linalol et du géranol respectivement.
- Lors du vieillissement du Riesling en bouteille, on constate une diminution des concentrations des quatre composés (A), (B), (C) et (D) qui représentent respectivement le citronellol, le géranol, le nérol et le linalol, et l'apparition avec le temps de leurs composés homologues oxygénés (A'), (B'), (C') et (D'), obtenus par addition d'eau sur la double liaison gem-diméthylée des 4 composés initiaux. Préciser les structures de (A'), (B'), (C') et (D') et leur mode de formation respectif à partir de (A), (B), (C) et (D) sachant que le pH du Riesling est voisin de 4. On donnera un mécanisme général pour cette dernière réaction et on justifiera la régiosélectivité de l'addition.

## 2. Spectroscopie

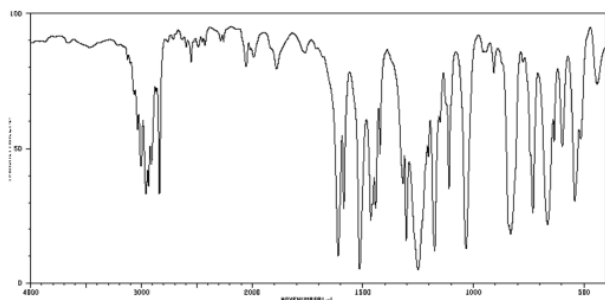
On a réalisé la transformation ci-dessous :



Les spectres infrarouge du réactif et du produit sont donnés ci-dessous avec détail des positions (nombre d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$ ) et intensités (transmittance) des différentes bandes.

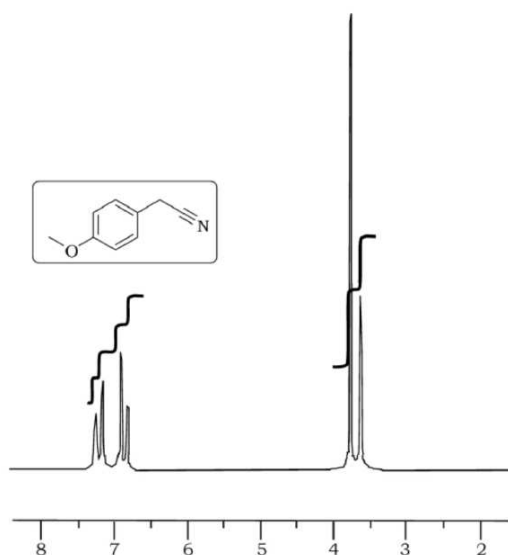


3179	84	2564	84	1443	39	1180	17	826	32
3039	64	2251	50	1423	37	1152	79	814	20
3005	53	2050	61	1417	35	1121	64	756	49
2959	43	1614	19	1337	60	1111	49	706	70
2937	43	1587	39	1306	26	1033	16	636	74
2912	50	1514	4	1281	30	946	77	585	55
2839	43	1466	28	1251	5	908	62	516	44



3064	68	2837	32	1442	26	1161	67	732	24
3036	55	2055	77	1422	46	1110	34	665	20
3004	42	1611	9	1318	35	1034	12	635	50
2959	32	1586	26	1304	14	907	74	598	49
2936	35	1515	5	1250	4	841	20	542	29
2910	42	1454	21	1204	44	832	17	515	52
2869	68	1467	28	1176	11	743	46	441	70

1. Attribuer chaque spectre et expliquer comment ils permettent de contrôler que la réaction a bien eu lieu.
2. Identifier la réaction qui s'est produite. Préciser le rôle de NaCN et de l'acétone.
3. En comparant les polarisabilités des liaisons C-Cl et C-I, expliquer comment l'ion iodure  $\text{I}^-$  joue le rôle de catalyseur dans cette réaction.
4. Deux mécanismes sont a priori envisageables pour cette réaction. Quels arguments jouent en faveur de chacun de ces mécanismes.
5. On donne ci-dessous le spectre RMN  $^1\text{H}$  du produit. Attribuer les signaux de ce spectre aux groupes d'atomes d'hydrogène de la molécule en justifiant.

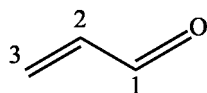


### 3. (5/2) Etude d'un annulène

#### Résultats des calculs de Hückel sur le prop-2-éнал et l'hydroxyéthène :

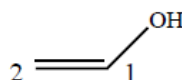
Le substituant hydroxyle est décrit dans ces calculs comme un hétéroatome à deux électrons défini par les paramètres  $\alpha_{\text{O}_H} = \alpha + 2\beta$  et  $\alpha_{\text{C-O}_H} = 0,7\beta$ . L'atome d'oxygène est défini par les paramètres  $\alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta$  et  $\beta_{\text{C}_\text{O}} = \beta$ . On rappelle que  $\beta$  est une grandeur négative.

Énergies et coefficients des orbitales moléculaires  $\pi$  du prop-2-éнал :



E	$\alpha + 1,88 \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha - 0,35 \beta$	$\alpha - 1,53 \beta$
O	0,657	0,577	0,429	0,228
C <sub>1</sub>	0,577	0,000	-0,577	-0,577
C <sub>2</sub>	0,429	-0,577	-0,228	0,657
C <sub>3</sub>	0,228	-0,577	0,657	-0,429

Énergies et coefficients des orbitales moléculaires  $\pi$  de l'hydroxyéthène :



E	$\alpha + 2,34 \beta$	$\alpha + 0,77 \beta$	$\alpha - 1,11 \beta$
O	0,910	0,370	0,188
C <sub>1</sub>	0,382	-0,568	-0,729
C <sub>2</sub>	0,163	-0,735	0,658

Le composé étudié que l'on notera **A** est un hydrocarbure polyénique qui appartient à la famille des annulènes. C'est un liquide légèrement jaune 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 mieux comprendre ses propriétés particulières. Sa première synthèse a utilisé comme précurseur la pseudo-pelletiérine, un alcaloïde naturel présent dans l'écorce de grenadier.

#### 1. Détermination de la structure de **A**

**1.1. A**, de formule brute  $(\text{CH})_n$ , conduit par hydrogénation catalytique au cyclooctane. Lorsque **A** est ozonolysé en milieu réducteur en présence de diméthylsulfure, un seul produit est isolé, le glyoxal, de formule brute  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Représenter une structure pour **A** compatible avec ces observations, en justifiant, puis nommer **A** en accord avec la nomenclature IUPAC.
- Écrire l'équation-bilan de l'étape d'ozonolyse de **A**, sachant que le diméthylsulfure est oxydé en diméthylsulfoxyde,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ .
- Écrire la représentation de Lewis la plus probable pour le diméthylsulfoxyde, en indiquant les charges formelles éventuelles. En déduire la géométrie prédite par la méthode VSEPR autour de l'atome de soufre central.
- Le composé **A** est-il aromatique ? Justifier.

1.2. Les déplacements chimiques (ppm) en RMN des protons du benzène, de **A**, ainsi que ceux des groupes CH<sub>3</sub> du 2-phényl-propan-2-ol, et de **A** substitué par le fragment -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH ont les valeurs suivantes :



a) Quelles informations peut-on déduire de la comparaison de ces valeurs ? On indique que les protons de l'éthène sont observés à 5,33 ppm.

b) Conclure quant à une géométrie pour la molécule **A** qui soit compatible avec ces informations.

1.3. Soient  $\psi_i = \sum_{k=1}^8 C_{ik} \phi_k$ ,  $\{i = 1 \text{ à } 8\}$ , les huit fonctions d'onde monoélectroniques normées (orbitales) décrivant le système  $\pi$  de la molécule **A**.

a) Écrire le déterminant séculaire D associé au système  $\square$  de **A** dans l'approximation de Hückel. On posera

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

b) La factorisation de ce déterminant aboutit à l'expression :  $D = x^2(x^2 - 4)(x^2 - 2)^2$ . En déduire le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du système  $\pi$  de **A**, puis la configuration électronique de **A** dans son état fondamental. La molécule est-elle paramagnétique ?

c) Calculer l'énergie électronique du système  $\pi$  de **A**, puis évaluer son énergie de résonance  $E_r$ , définie comme la différence d'énergie électronique du système  $\pi$  du système conjugué et du système non conjugué. Comparer le résultat à la valeur  $E_r = 2 \beta$  calculée pour le benzène.

d) Les enthalpies d'hydrogénation complète  $\Delta_r H$  mesurées pour différentes molécules insaturées cycliques sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Molécule	Cyclohexène	Benzène	Cis-Cyclooctène	<b>A</b>
$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)	119,7	208,5	96,3	410,3

Ces valeurs sont-elles en accord avec le résultat du calcul 1.3.c) précédent ? Quelle hypothèse convient-il de réviser ?