



PCSI option PC
Lycée J.Dautet

2019-2020

Devoir Maison Surveillé n°

**Vendredi 3 avril
2020**

6

Bonjour Pénélope, Pierre, Romane,

CONSEILS PARTICULIERS POUR CE DEVOIR SURVEILLÉ À LA MAISON

1) Comme je vous le disais mercredi, réservez un créneau de 2 heures, à partir d'aujourd'hui, vendredi, 13h, et avant samedi 18 h, où vous serez seul si possible dans une pièce ; prévenez votre entourage qu'il ne vous dérange pas pendant ce temps. Mettez-vous en condition de DS, avec vos feuilles de copie, vos feuilles de brouillon et votre trousse, éventuellement votre calculatrice.

2) Si vous le pouvez bien entendu, imprimez ce sujet. À défaut, affichez-le sur l'écran de votre ordinateur. Puis composez pendant 2 heures montre en main, bien sur. Rédiger ce travail de 2h en couleur bleue ou noire. Et vous pourrez poursuivre votre devoir dans une autre couleur à l'issue des deux heures si vous le souhaitez.

3) À l'issue des deux heures, il vous faudra produire **un fichier pdf unique** contenant toutes les pages de votre devoir.

- Pour cela, utilisez de préférence un scanner, ou une application pour Smartphone comme *ScannerPro*. Scannez toutes les pages dans l'ordre, en choisissant « rassembler en un pdf unique ». La plupart des pilotes de scanner permettent de faire cela.

- Si vous ne pouvez pas scanner, prenez en photo chaque page (attention à ne pas bouger pour que la photo soit nette) et rassemblez les photos en un pdf unique.

4) Nommez le fichier « DS6_VotrePrénom.pdf ». Envoyez-moi ce fichier, de préférence par mail à l'adresse dominique.lecorgne@wanadoo.fr. Si la pièce jointe est trop grosse pour un envoi par mail, utilisez WeTransfer par exemple. Dans ce cas, envoyez-moi en même temps un mail, pour me signifier que vous venez de déposer votre copie.

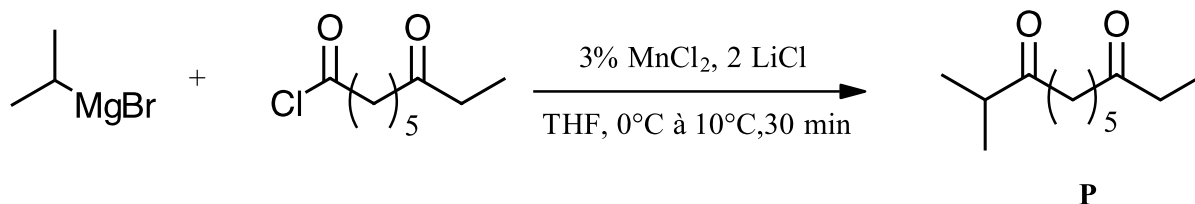
Je corrigerai ensuite votre copie en annotant directement le fichier pdf, je pense, et je vous la renverrai par mail ou via ma Dropbox.

La note ne pourra pas compter dans la moyenne... mais il est très important **pour vous** que vous fassiez ce devoir seul, sans aide, sans document, en temps limité de 2 heures. C'est seulement dans ces conditions que la note que vous aurez vous permettra de faire le point correctement sur vos acquis.

Je vous souhaite un Bon Devoir, puis un très bon week-end ; prenez soin de vous.

Exercice 1 : étude d'un spectre de RMN

On étudie la réaction suivante :

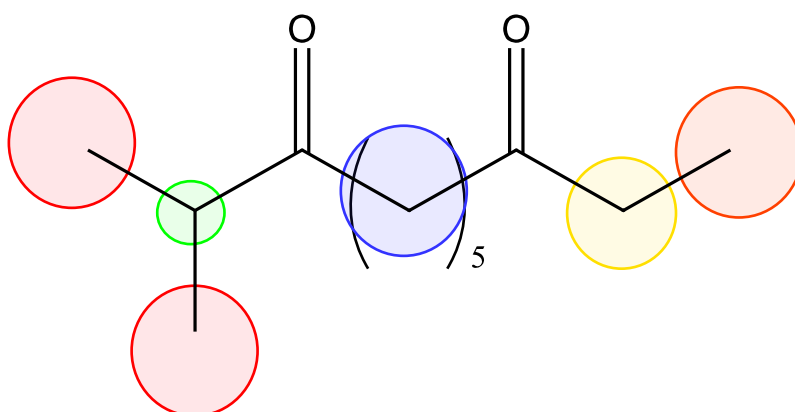


- 1) Montrer que la formule moléculaire $C_{12}H_{22}O$ indique bien que le produit **P** possède une insaturation.
- 2) Indiquer comment est réalisée la synthèse de l'organomagnésien utilisé : réactifs et conditions expérimentales (sans représenter le dispositif expérimental).

Le spectre RMN du proton du composé **P** obtenu présente les signaux suivants :

- un doublet intégrant pour 6H à $\delta = 1,3$ ppm
- un septuplet intégrant pour 1H à $\delta = 2,2$ ppm
- un massif intégrant pour 10H à $\delta \approx 1,5$ ppm
- un quadruplet intégrant pour 2H à $\delta = 2,3$ ppm
- un triplet intégrant pour 3H à $\delta = 1,2$ ppm

- 3) Attribuer les déplacements chimiques aux différents protons en justifiant succinctement la réponse, en reproduisant et en complétant le tableau ci-dessous et en respectant les notations des protons :



Chaque disque coloré correspond à un atome de carbone qui porte des atomes d'hydrogène, dont les noyaux sont des protons. Ce sont ces protons que vous noterez H_a , H_b , H_c ,... dans votre tableau en indiquant bien à quelle couleur ils se rapportent. Vous pouvez aussi redessiner la molécule et noter les protons directement.

Le spectre RMN du proton du composé obtenu présente les signaux suivants :

Déplacement δ en ppm	Intégration	Type de signal	Proton(s) correspondant
1,3	6 H	doublet	
2,2	1 H	septuplet	
1,5	10 H	massif	
2,3	2 H	quadruplet	
1,2	3 H	triplet	

Extrait des tables qui étaient fournies dans ce sujet e3a PC 2017 :

Spectroscopie de RMN du proton

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.
(Ar : cycle benzénique ; R : chaîne alkyle)**

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
M-CH ₂ -R	0,8-1,6	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-R	2,1-2,6	R-CHO	9,9

Remarque : l'influence de groupements voisins peut éventuellement élargir certains domaines.

Exercice 2 : l'acide coniférylique et la lignine

La lignine, dont un fragment est représenté sur la **Figure 6**, est un terme générique désignant un groupe de polymères aromatiques. Elle est l'un des constituants de la matière organique du sol. Elle joue notamment un rôle dans la formation de l'humus, qui constitue la matière organique à dégradation lente dans le sol, permettant d'apporter les minéraux essentiels aux plantes selon un processus long et régulier, différent de celui de l'apport de matière organique fraîche.

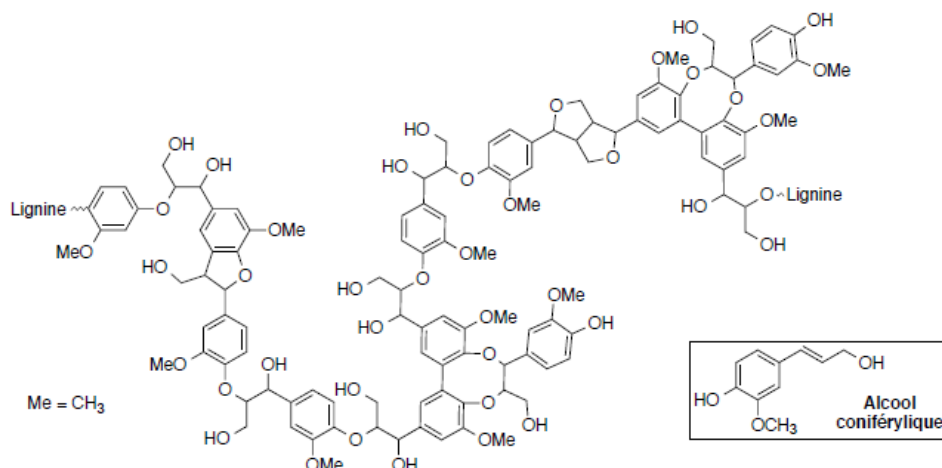
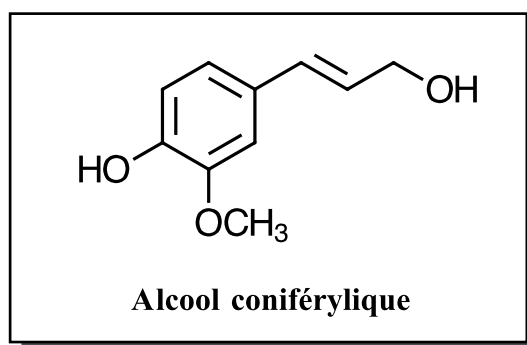


Figure 6 : Représentation d'un fragment de lignine et de l'alcool coniférylique

La lignine est généralement polymérisée à partir de monomères phénylpropanoïdes (monolignol), comme l'**alcool coniférylique** représenté sur la **Figure 6**. La synthèse de l'alcool coniférylique et par la suite un processus de dimérisation de cet alcool selon un bioprocédé, permettent d'accéder à la lignine, qui est un nutriment organique important pour les sols mais également un biocombustible prometteur.



Synthèse de l'alcool coniférylique

L'alcool coniférylique peut être préparé en laboratoire à partir du dérivé bromé du catéchol **A** selon la voie de synthèse présentée sur la **Figure 7**.

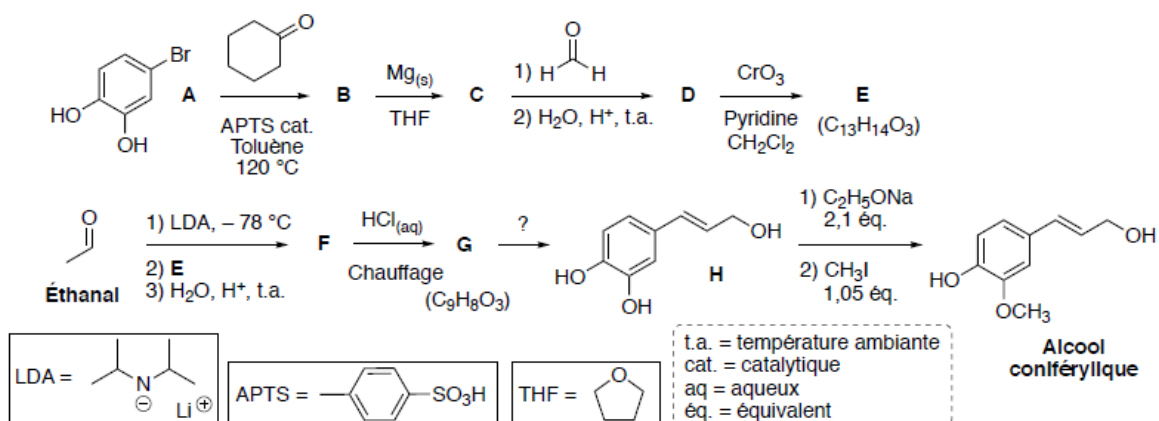
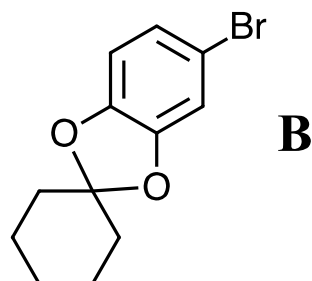


Figure 7 : Voie de synthèse de l'alcool coniférylique

1) Préciser la stéréochimie de la liaison éthylénique de l'**alcool coniférylique**.

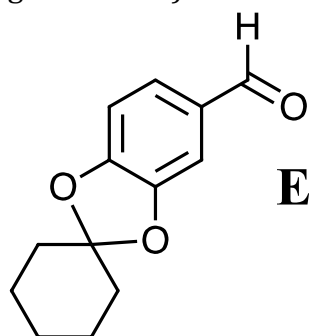
La première étape met en jeu **A** : **A** est d'abord traité par la cyclohexanone. On obtient **B**. Cette étape sert à *protéger* les deux groupements hydroxyle de **A**, sous la forme d'*acétal*.



B est ensuite transformé en **C**.

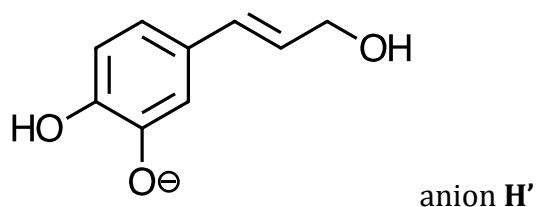
- 2) Donner la structure (formule topologique) du composé **C**.
- 3) Donner la structure du composé **D** et écrire son mécanisme de formation.
- 4) Revenons en arrière : voyez-vous pourquoi il a fallu protéger les deux groupes hydroxyle OH ?

D est ensuite oxydé en aldéhyde **E** par le réactif de Sarrett (ce que nous avons mercredi matin, mais qui n'est pas davantage étudié ici) :



Passons sur quelques étapes...

H réagit avec l'éthanolate de sodium C_2H_5ONa (base très forte) et conduit à l'anion **H'** :



[Je me dois de vous préciser qu'un autre hydroxyle est aussi déprotoné mais pour simplifier la synthèse, je n'envisage que la déprotonation du seul groupe nous intéressant dans la suite].

5) **H'** est alors opposé à CH_3-I pour donner l'**alcool coniférylique**.

- 6) Quelle est la réaction qui a lieu entre l'anion **H'** et CH_3I ? Quel le mécanisme de cette réaction ?

Le spectre RMN ^1H de l'alcool coniférylique, enregistré dans le chloroforme deutéré CDCl_3 avec un spectromètre de fréquence de résonance 300 MHz, est donné sur la **Figure 8**.

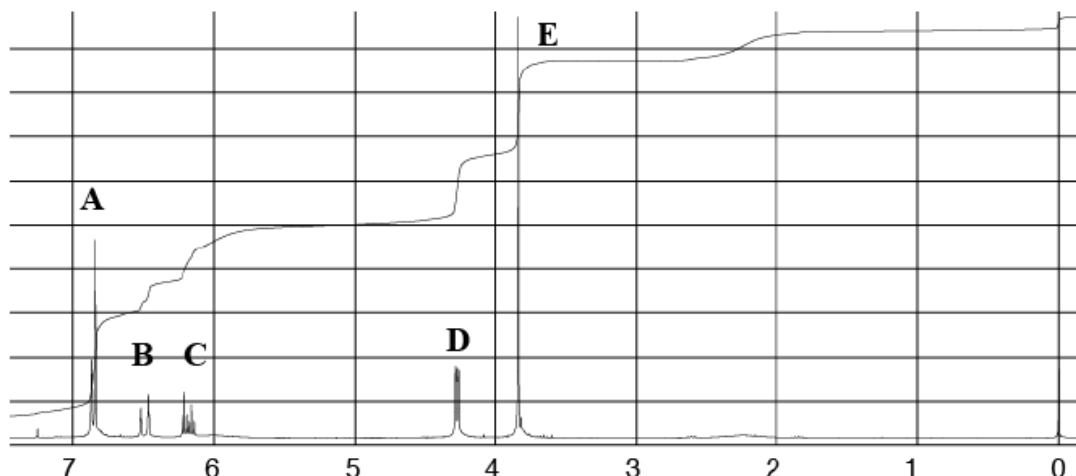


Figure 8 : Spectre RMN ^1H de l'alcool coniférylique obtenu avec un spectromètre de fréquence de résonance 300 MHz ; le déplacement chimique δ en ppm est porté en abscisse

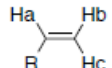
- 7) Attribuer les signaux **A** à **E** aux protons, ou groupements de protons, liés aux atomes de carbone de l'alcool coniférylique, en justifiant soigneusement les attributions.
- 8) En assimilant le signal **B** à un doublet, estimer à partir du spectre (lecture approximative...) la constante de couplage J en Hz du signal et conclure sur la stéréochimie de l'alcool coniférylique obtenu selon la voie décrite sur la **Figure 7**.

Données spectroscopiques

- Table de déplacements chimiques δ en ppm de RMN ^1H (Ar = groupement aromatique (=phényle), **H** en gras).

$\text{CH}_3\text{-C=C-}$	$\text{-CH}_2\text{-C=C-}$	$\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-OH}$	-CH=CH-	H -Ar
1,6 - 2,0	2,0 - 2,4	3,4 - 3,6	3,4 - 3,9	5,0 - 6,8	6,5 - 8,5

- Constantes de couplage J en Hz (R substituant alkyle)

	J_{ab}	J_{ac}	J_{bc}
	6 - 10	12 - 18	0 - 3

Exercice 3 : préparation d'un monomère pour la synthèse d'un polymère

Les polymères se retrouvent dans de nombreux domaines : industrie textile, automobile, agroalimentaire, énergie... Ils peuvent être naturels ou synthétiques. Nous nous intéresserons ici aux polymères conducteurs. Ils sont notamment utilisés dans les batteries Li-ion et dans les cellules photovoltaïques pour améliorer la circulation des électrons. Ce sujet aborde la synthèse d'un polymère permettant d'améliorer la sécurité dans les cellules photovoltaïques en remplaçant la dissolution des liquides électrolytiques actuels dans les solvants organiques par l'utilisation de polymères chargés.

Synthèse du monomère, « brique » élémentaire du polymère.

L'obtention du précurseur **3** se déroule en deux étapes à partir de l'imidazole **1**, selon le schéma réactionnel donné sur la figure (1).

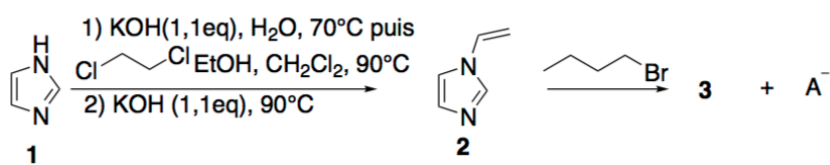
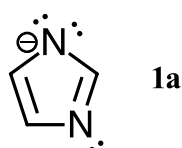


FIGURE 1 – Synthèse du monomère cationique **3**.

La première étape met en jeu la formation de l'intermédiaire **1'**, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClN}_2$.

1' se forme en deux temps :

① Déprotonation de **1** sous l'action de KOH conduisant à **1a** :



② Réaction de **1a** sur le 1,2-dichloroéthane.

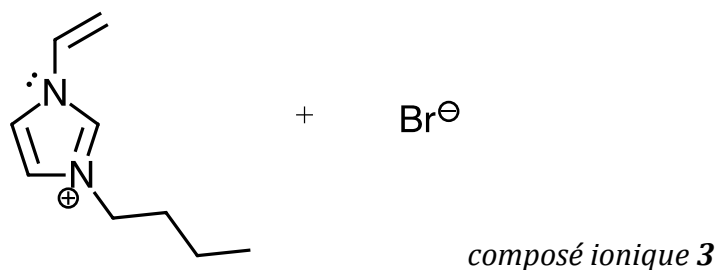
- 1) Indiquer la réaction que l'on observe entre **1a** et le dichloroéthane. Représenter l'écriture topologique de **1'**. Vous noterez que la formule moléculaire de **1'** est donnée.

Puis ensuite, au cours de 2), **1'** est traité par KOH à chaud, et l'on isole alors **2**.

- 2) A la vue de ces conditions expérimentales, de quelle réaction s'agit-il ?

3) Détailler le mécanisme réactionnel de cette réaction.

La réaction de **2** sur le 1-bromobutane conduit à **3** :



3 est donc un composé ionique, association d'un cation azoté et d'un ion bromure.

4) Proposer un mécanisme menant au cation de **3** à partir du produit **2**.

Les signaux 1H-RMN (400 MHz, D₂O) associés au produit **3** sont donnés dans le tableau (1).

5) Attribuer les différents signaux observés en RMN du proton correspondant à **3** (tableau(1)) en justifiant leurs intégrations et leurs multiplicités. On donnera une représentation topologique de la molécule faisant apparaître de manière explicite les atomes d'hydrogène. On ne s'étendra pas trop sur les 3 derniers signaux.

Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Constante de couplage (Hz)	Intégration
0,99	triplet	7,4	3
1,39	sextuplet	7,4	2
1,95	quintuplet	7,4	2
4,32	triplet	7,2	2
5,50	doublet de doublet	2,8 et 8,8	1
5,87	doublet de doublet	2,6 et 15,4	1
7,23	doublet de doublet	8,8 et 15,7	1
7,67	singulet	—	1
7,85	singulet	—	1
9,13	singulet	—	1

TABLEAU 1 – Caractérisation ¹H-RMN du composé **3** (400 MHz, D₂O).

INFORMATION IMPORTANTE : on peut, par une construction simple, montrer que si un proton est couplé avec a protons d'une part et b autres protons d'autre part, avec la même constante de couplage J , le signal de ce proton est alors un « $a+b+1$ »-multiplet.





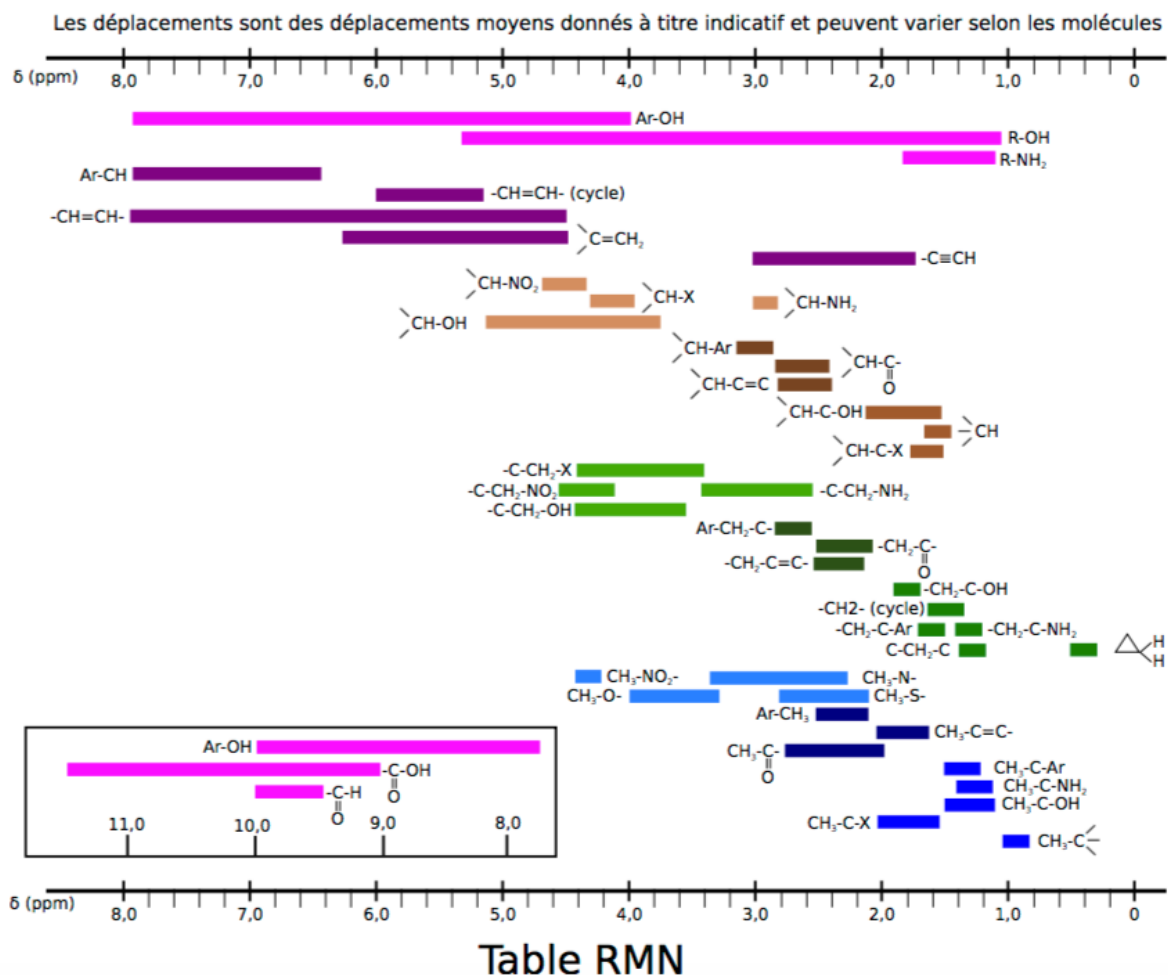
			
0-3,5	2-9	6-14	11-18

TABLEAU 3 – Constantes de couplage J en RMN ^1H , données en Hz.



Exercice 4 : étude d'une réaction d'élimination

Le (2*S*,3*S*)-2-chloro-3-phénylbutane est traité par de la soude molaire (Na^+ , HO^-) dans le méthanol. L'étude cinétique montre que l'ordre global est égal à 2. Une chromatographie en phase gazeuse permet de séparer deux produits, de formules moléculaires $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

- 1) Quels sont les formules semi-développées planes de ces deux produits ?
- 2) Indiquer clairement le mécanisme de la réaction conduisant au produit de formule moléculaire $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$.

3) Cette dernière réaction est-elle régiosélective ? Si oui, énoncer la règle à laquelle obéit cette réaction.

Données :

numéros atomiques : H : 1 C : 6 O : 8 Cl : 17

FIN DU DEVOIR

Passez un excellent week-end

Portez-vous bien

Et à mercredi pour un nouveau chapitre de chimie organique