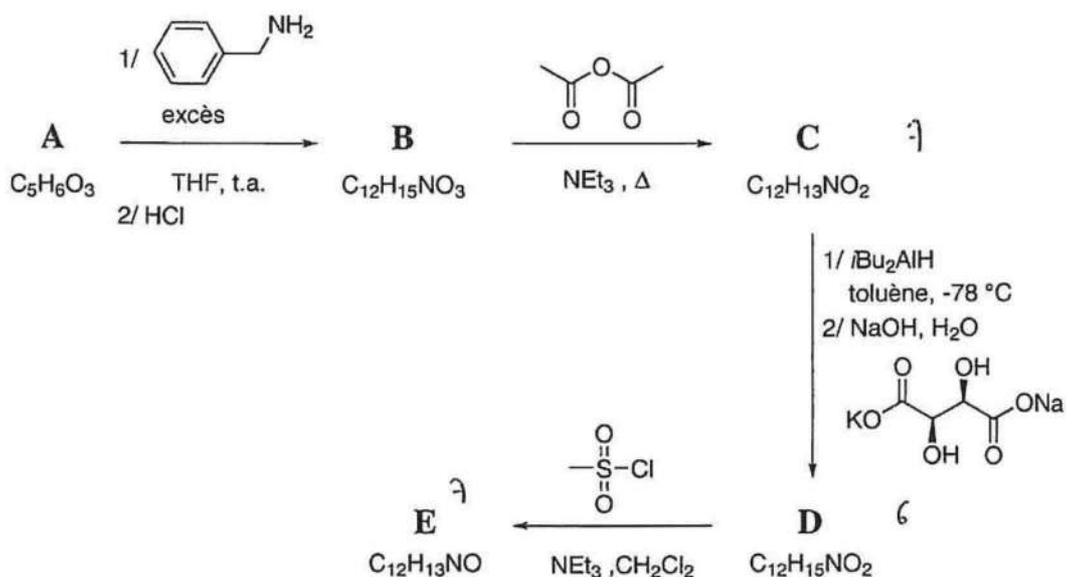


Sujet Arthur SPEIER

1 Puzzle

L'objet de ce problème est d'étudier la synthèse d'un précurseur de cyclopropane chiral. Le schéma synoptique de sa synthèse est présenté ci-après.



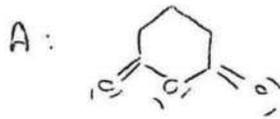
Les caractérisations spectroscopiques des différents intermédiaires sont les suivantes :

- Composé A : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ en ppm = 2,03 (quintuplet, 2H) ; 2,75 (triplet, 4H)
IR (film) : σ en cm^{-1} = 1805, 1753
- Composé B : composé non caractérisé
- Composé C : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ en ppm = 1,87-1,96 (m, 2 H) ; 2,68 (t, $J = 6,0$ Hz, 4 H) ; 4,93 (s, 2 H) ; 7,21-7,35 (m, 5 H)
IR (film) : σ en cm^{-1} = 2962, 1734, 1655, 1598, 1580
- Composé D : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ en ppm = 1,53 - 1,94 (m, 3H) ; 1,94 - 2,19 (m, 1H) ; 2,19 - 2,64 (m, 2H) ; 3,18 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H) ; 4,26 (d, $J = 14,9$ Hz, 1H) ; 4,84 (dt, $J = 6,9, 3,5$ Hz, 1H) ; 5,03 (d, $J = 14,9$ Hz, 1H) ; 7,01 - 7,45 (m, 5H)
- Composé E : RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ en ppm = 2,33-2,38 (m, 2 H) ; 2,61 (t, $J = 7,7$ Hz, 2 H) ; 4,70 (s, 2 H) ; 5,13-5,17 (dt, $J = 7,7$ Hz et 4,4 Hz, 1 H) ; 6,00 - 6,04 (dt, $J = 7,7$ Hz et 1,6 Hz, 1 H) ; 7,23-7,36 (m, 5 H)
IR (film) : σ en cm^{-1} = 2990, 2845, 1650, 1590, 1405, 1390

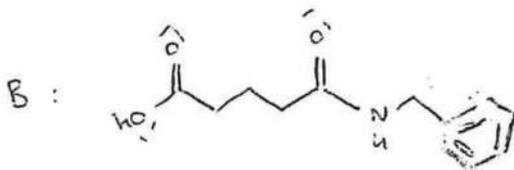
Informations supplémentaires :

- On précise que l'hydrolyse du composé A conduit à un composé A1 auquel on peut associer deux pK_A égaux à 4,34 et 5,41.
- Le signal à $\delta = 3,18$ ppm du composé D disparaît lors de l'ajout d'eau deutérée D_2O .
- Le composé D est en équilibre avec un composé D1 de même formule brute et dont le spectre de RMN ^1H présenterait un noyau hydrogène fortement déblindé ($\delta > 9$ ppm). L'équilibre est en faveur du composé D.

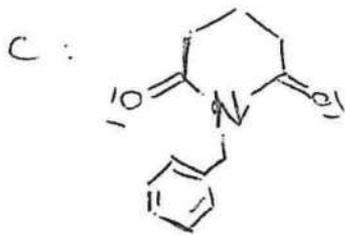
1. Identifier la structure des différents intermédiaires A, B, C, D et E en expliquant les raisonnements formulés.



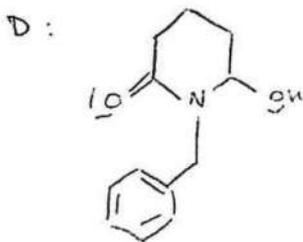
car 3 insaturations + cohérence avec l'analyse RMN et l'hydrolyse conduisant à 2 acides carboxyliques dont les valeurs de pKa sont cohérentes avec celles données.



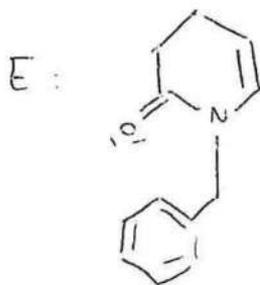
addition-élimination de l'amine sur l'anhydride.



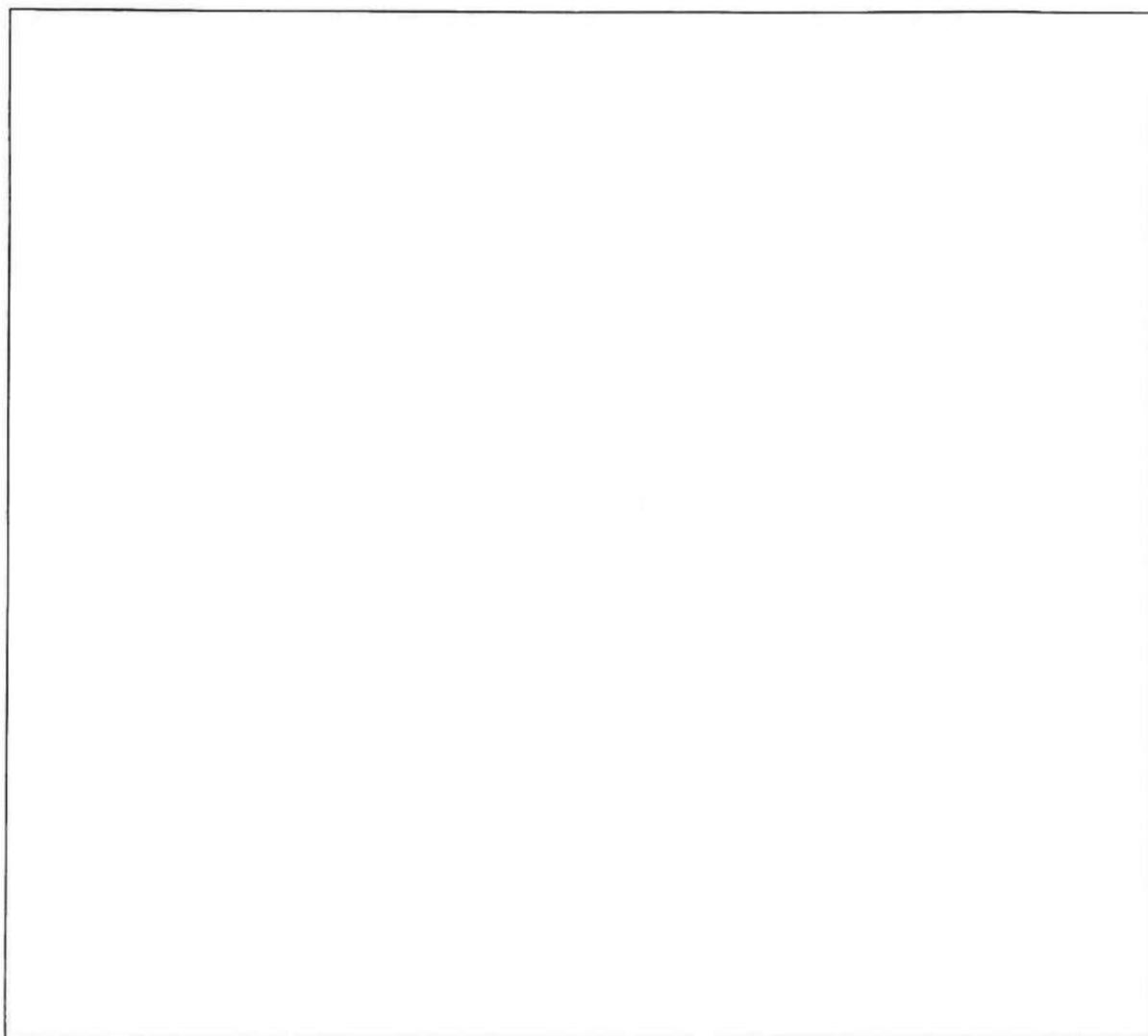
Élimination d'une molécule d'eau.
7 insaturations.
RMN avec 4 protons équivalents.



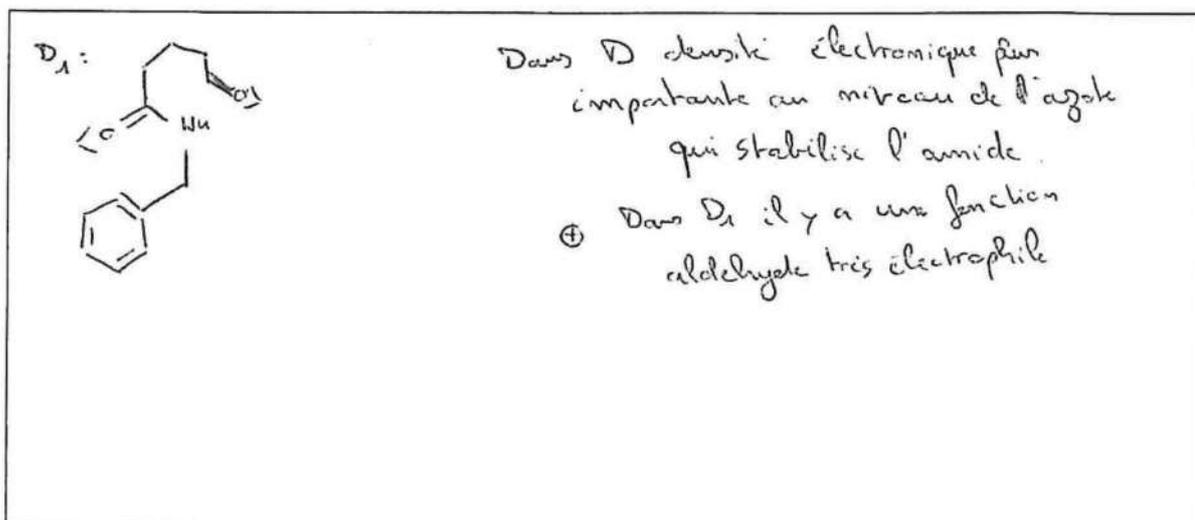
6 insaturations
Test à l'eau leude montrant l'existence d'un proton d'alcool



Dehydratation. + 7 insaturations

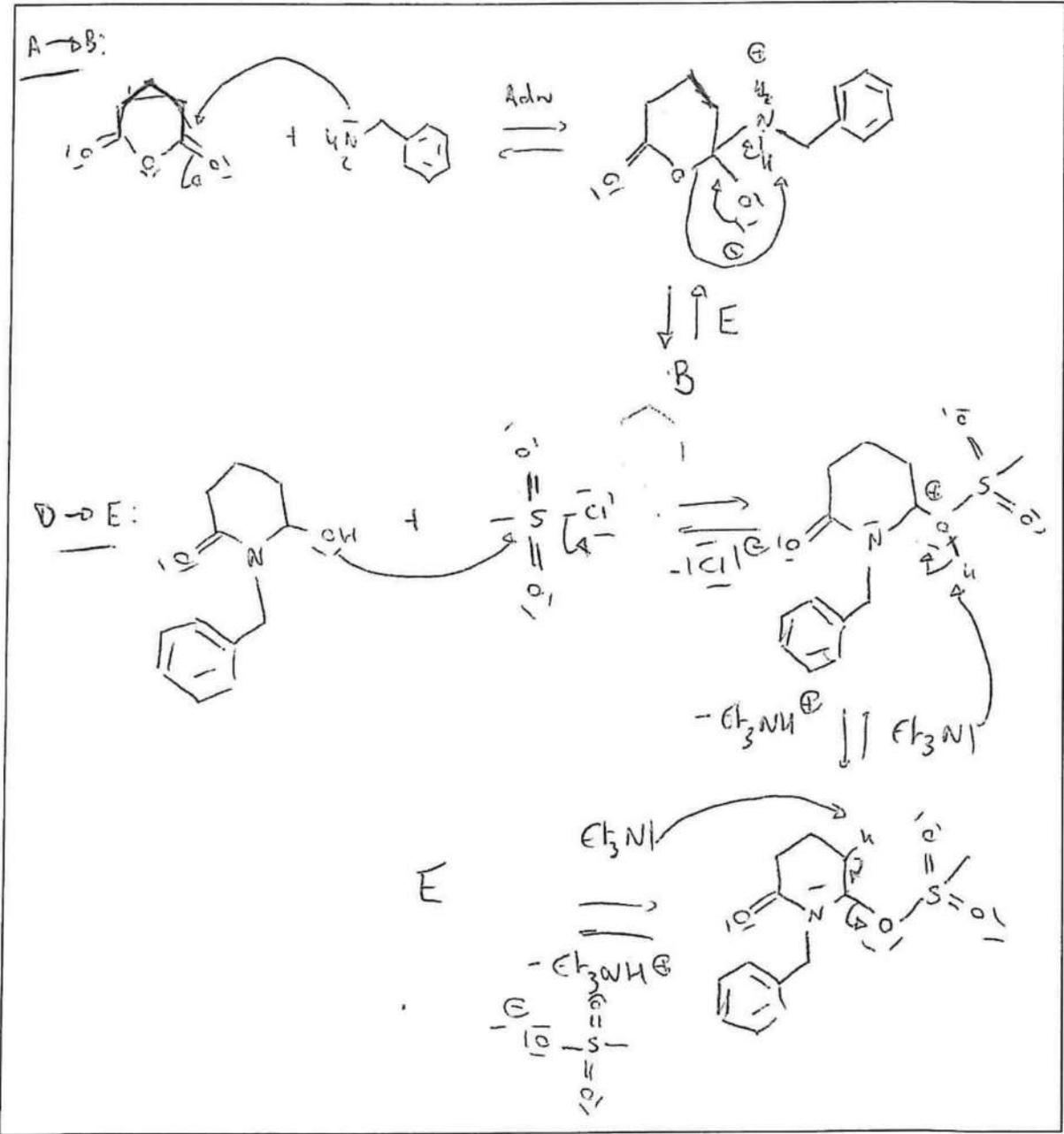


2. Indiquer la structure du composé D1. La position de l'équilibre était-elle prévisible? Justifier votre réponse.





3. Proposer un mécanisme pour les étapes A → B et D → E.



Données

Électronégativité dans l'échelle de PAULING : $\chi_P(H) = 2,2$ et $\chi_P(Al) = 1,6$

Sujet Howard ZIMMERMAN 1

Introduction

On a, à l'heure actuelle, recensé plus de dix millions de molécules organiques. L'introduction de règles strictes permettant de les nommer de manière univoque s'est donc imposée assez naturellement. L'UICPA (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) préconise uniquement l'utilisation des noms issus de la nomenclature systématique et surtout pas des noms dits « triviaux », *ie* qui ne font pas référence à la structure de la molécule mais plutôt à sa couleur, son odeur, son origine, etc.

Le principal inconvénient associée à l'utilisation de la nomenclature officielle est que le nom du composé organique peut être très long. À titre d'exemple, le nom en nomenclature officielle d'une protéine de formule brute $C_{169723}H_{270464}N_{45688}O_{52243}S_{912}$ contient plus de $2 \cdot 10^5$ lettres / caractères. Par comparaison, ce sujet n'en contient pas plus de dix mille.

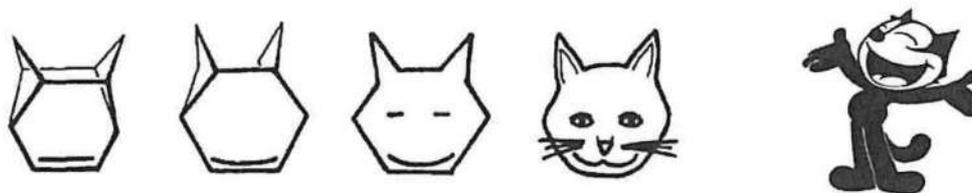
Dans les années soixante, des chercheurs ont, contrairement aux recommandations de l'UICPA, privilégié l'emploi de noms triviaux faisant souvent référence à la forme des molécules. Ce problème est dédié à l'étude de ces molécules.

1 Un jeu de noms triviaux

All good things which exist are the fruits of originality
John Stuart MILL

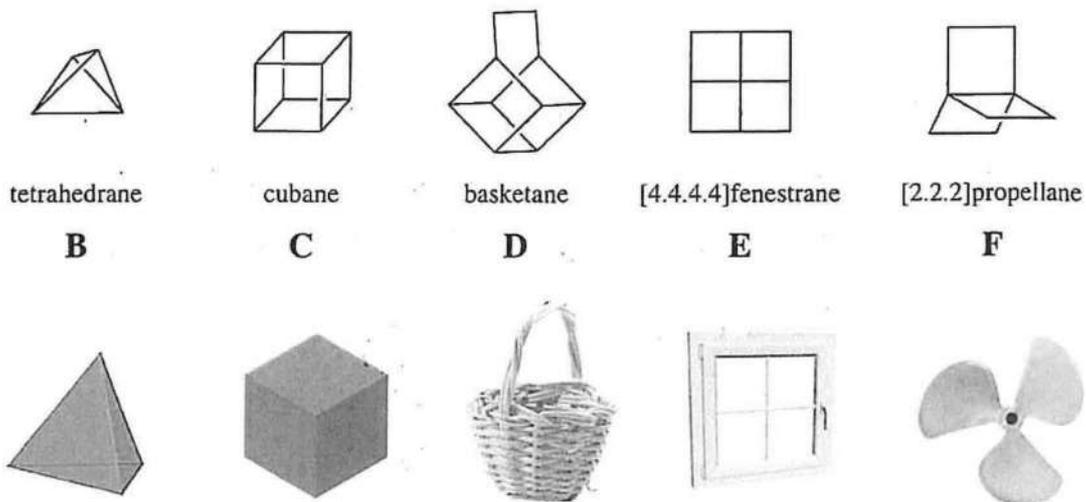
En 1976, WALSH et GILBERT, deux professeurs de l'université de READING ont organisé une compétition au sein de leurs équipes pour attribuer un nom à la molécule de gauche, nommée **A** (figure ci-dessous).

Le nom retenu fut celui de félicène^a en référence à Felix, un chat souriant, personnage de dessin animé américain.



Les molécules présentées ci-après ont aussi été nommées à partir de leur forme : tetrahedrane (un tétraèdre), cubane (un cube), basketane (un panier, en anglais basket), fenestrane (une fenêtre, en latin *fenestra*) et propellane (hélice, en anglais propeller) :

a. *felis* en latin signifie chat.



1. Attribuer les noms UICPA aux molécules définies précédemment (A-F)

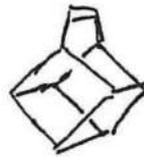
Molécule (A-F)	Nom UICPA
C	pentacyclo[4.2.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]octane
D	pentacyclo[4.4.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]decane
F	tetracyclo[3.3.1.0 ^{3,9} .0 ^{7,9}]nonane
B	tricyclo[1.1.0.0 ^{2,4}]butane
A	tetracyclo[4.4.0.0 ^{2,9} .0 ^{5,8}]dec-3-ène
F	tricyclo[2.2.2.0 ^{1,4}]octane

2. Une des molécules de la liste B – F n'existe pas. Identifier là en explicitant votre raisonnement.

Dans la représentation ci-dessus, la colonne central de la fenestane devrait avoir une structure plane ce qui est impossible.
La molécule E n'existe pas.

3. Proposer la structure de la molécule de basketène. Justifier votre réponse.

Au vu de la manière dont on obtient une structure proche de la basketène mais possédant une liaison $C=C$. On peut s'attendre à ce que se soit la (double) liaison du "haut" qui engendrera le maximum de contraintes stériques. On a ainsi

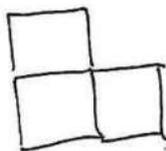


Les fenestranes forment une classe de molécules dont chaque représentant diffère par les quatre chiffres indiqués entre les crochets []. Il existe une classe de composé hydrogénéocarbonés, appelée « fenêtre brisée », issue des fenestranes et qui ne présente en nomenclature que trois chiffres entre crochets []. Par exemple le [4.4.4]fenestrane possède la formule moléculaire brute C_8H_{12} .

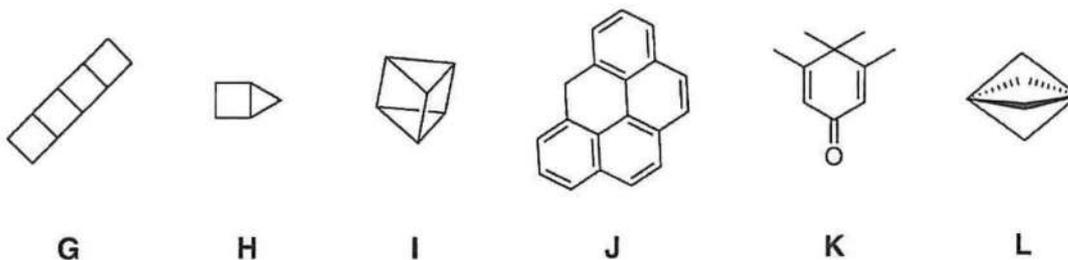
4. Donner la formule topologique du [4.4.4]fenestrane.

On a $\frac{2 \times 8 + 2 - 12}{2} = 3$ insaturations donc 3 cycles de 4

atomes de carbones à priori :



On présente ci-dessous six autres molécules dont les noms triviaux sont relatifs à leur forme :



5. Attribuer les molécules aux noms proposés.

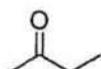
Molécule (G-L)	Nom de la molécule	Traduction anglais - français
H	Housane	House = maison
J	Olympiacene	
	Aurélien	
G	[4]-ladderane	Ladder = escalier
K	Pinguinone	
	Dinosaurone	
L	Paddlane	Paddle = pagaie
I	Prismane	

La nomenclature UICPA nécessite souvent l'utilisation de chiffres pour indiquer les positions des substituants, la connexion des atomes entre eux etc.

6. Indiquer à l'aide d'un « X » les cas où l'utilisation d'un chiffre dans le nom n'est pas nécessaire :



2-méthylpropane



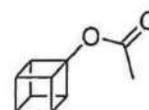
butan-2-one



cyclopent-1-ène



pent-1-ène



acétate de 1-cubanyle



7. Indiquer à l'aide d'un « X » les cas impossibles ou incorrects et dessiner les formules topologique des molécules existantes :

γ	γ -éthylpentane	γ -bromocyclobut-1-ène	acide γ -méthylbutanoïque
1	X		X
2	X	X	
3			

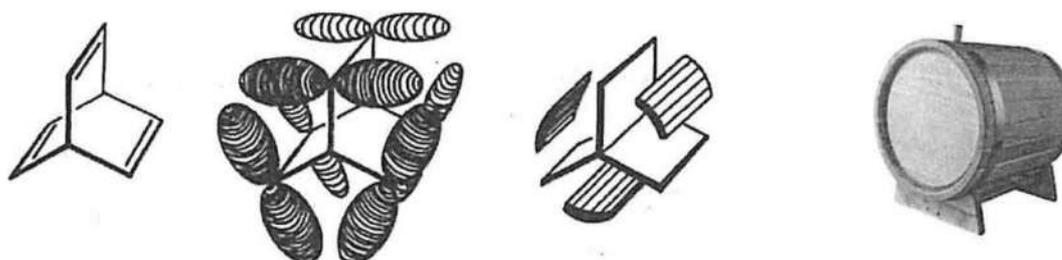
2 Un baril plein d'orbitales et un ptérodactyle bien cuit

L'innovation, c'est une situation qu'on choisit parce qu'on a une passion brûlante pour quelque chose.
Steve JOBS

Howard ZIMMERMAN (1926 - 2002), ancien professeur à l'université du WISCONSIN, fut le précurseur de l'emploi de noms triviaux pour désigner la forme des molécules organiques.



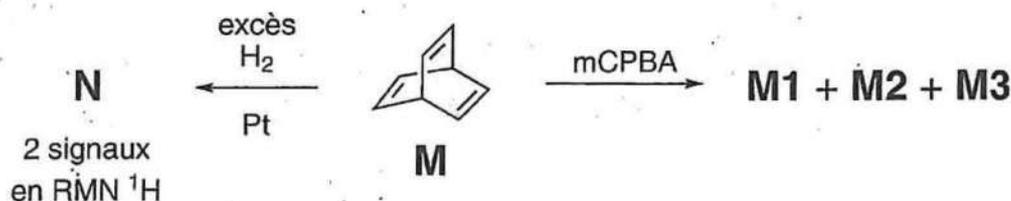
En 1960 il nomma la molécule M (C_8H_8) « barrelène ». Son choix fut, en premier lieu surprenant, car la molécule M ressemble plus à une hélice ou une pagaie. Cette dénomination prend toutefois tout son sens dès que l'on considère les surfaces d'isodensité électronique, ainsi que l'illustre la figure ci-dessous et plus particulièrement les deux représentations centrales :



L'emploi de ce nom non issu de la nomenclature UICPA fut vertement critiqué par la communauté des chimistes qui le qualifia « d'extrayagant », « d'horriblement non-descriptif » et même « d'atrocement inélégant ». À leurs yeux, le seul nom qui fut potentiellement pire aurait été le « zimmerene ».

Le nom « barrèlene » fut, en dépit de ces critiques, accepté par le comité de relecture du journal où l'article fut soumis et il était trop tard pour remplacer ce nom trivial par son nom UICPA bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene.

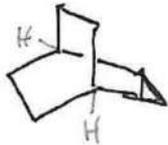
Le barrelène présente une réactivité à la fois similaire à celle des alcènes mais aussi assez éloignée. Par exemple, en présence de dihydrogène H_2 et d'un catalyseur métallique ou d'un peroxyacide, tel le mCPBA, le barrelène exhibe une réactivité semblable à celle des alcènes.



8. Donner la formule topologique de l'hydrocarbure N et préciser le rapport des intégrations des deux signaux observés en RMN ^1H .

On peut réaliser la réduction des 3 doubles liaisons :

N =

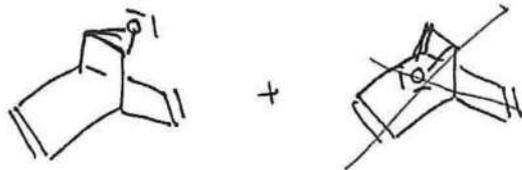


On a 12 hydrogènes équivalents au sommet des hélices et 2 H équivalents aux intersections des cycles. On a donc en rapport 6:1 en RMN ^1H .

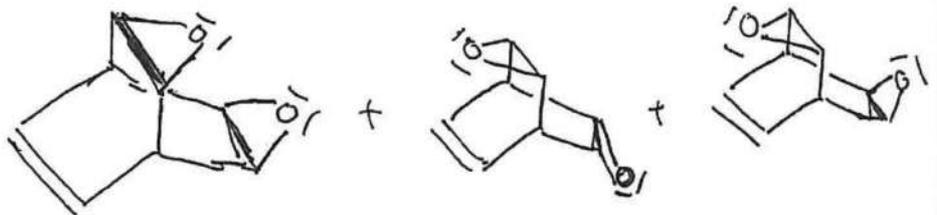
9. Donner les structures de tous les isomères possibles des composés M1, M2 et M3. Les indices {1,2,3} précisent le nombre d'atome(s) d'oxygène présent(s) dans la molécule considérée. Indiquez si le(s) molécule(s) M3 est(sont) chirale(s).

On réalise une ou plusieurs réactions d'époxydation. On a

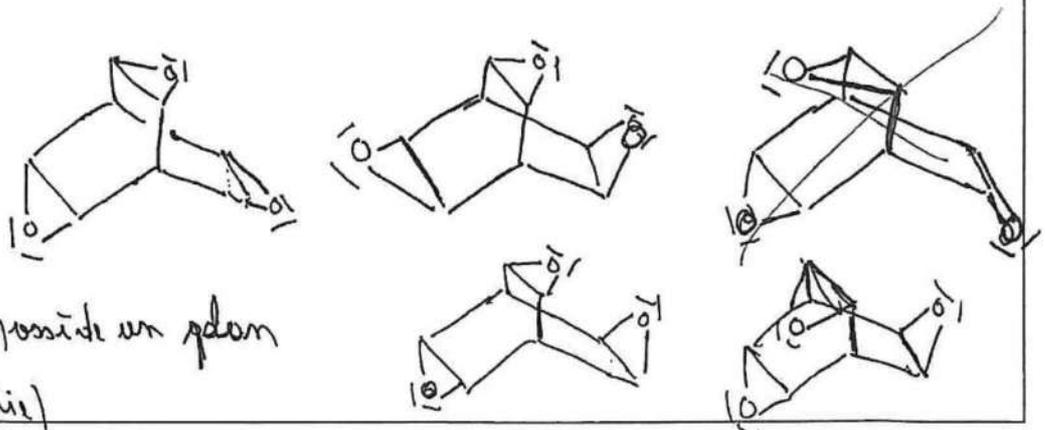
M1



M2 :



M3 :

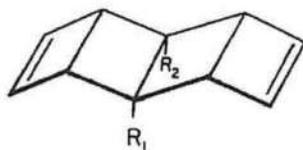


Acétal (possède un plan de symétrie)

10. Le barrelène peut subir une série d'isomérisations successives pour conduire à une des molécules A-F. Indiquer la molécule correspondante et justifier votre raisonnement.

Le barrelène possède 8 atomes de carbone, par isomérisation on peut former C ou F. De plus, il y a 6 insaturations dans le barrelène tout comme dans le cubane. On peut donc former C par isomérisations.

En 1965, le professeur Rowland PETTIT de l'université du TEXAS, en hommage au professeur H. ZIMMERMAN, nomma une série de molécules qu'il venait de synthétiser « pterodactilidiène » parce qu'elles lui rappelaient les reptiles volants qui vécurent en Europe au Jurassique supérieur. On supposera que les groupes R_1 et R_2 sont des groupes hydrogencarbonés saturés.



Pterodactilidiène



La réaction de combustion d'un échantillon de pterodactilidiène O avec du dioxygène gazeux, sous une pression de 101325 Pa et une température égale à 0°C , conduit à la formation de 6,272 L de dioxyde de carbone CO_2 et de 3,24 g d'eau H_2O .

11. Déterminer la formule moléculaire du composé O.

On forme 6,272 L de CO_2 soit en utilisant la loi des gaz parfaits : $n_{\text{CO}_2} = 0,280 \text{ mol} = \text{mol de carbone dans O}$

Par ailleurs on a $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,180 \text{ mol H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{ mol H dans O}$

$$\text{On a donc } \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{C}}} = \frac{0,360}{0,280} = 1,286$$

Pour avoir un nombre entier de C et H on a O : $(\text{C}_{28}\text{H}_{36})_n$

Comme la structure de base contient 10 atomes de carbone
on prendra $n=1$.

NB : On trouve bien $m_{i0} = 6$.

12. Déterminer la structure des groupes R_1 (tête) et R_2 (queue) si on suppose que la chaîne carbonée de la queue est plus longue que celle de la tête.

Pour R_1 et R_2 on a donc 4 atomes de carbone.

Puis $R_1 = /$ et $R_2 = \wedge$

13. Sur la figure présentée ci-dessus on constate que les substituants R_1 et R_2 sont situés du même côté du plan moyen de la molécule, on dit que cette configuration est *cis*. Est-ce que la configuration *trans* existe ? Justifier.

La configuration *trans* est impossible. Cela impliquerait d'inverser la géométrie de tous les atomes de l'avant en l'arrière. Or la présence des oléines sur les "sites" rigidifie la structure.

Données

- $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$