

# PCSI-option PC 2009/2010

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°7

### Partie I : Substitutions nucléophiles

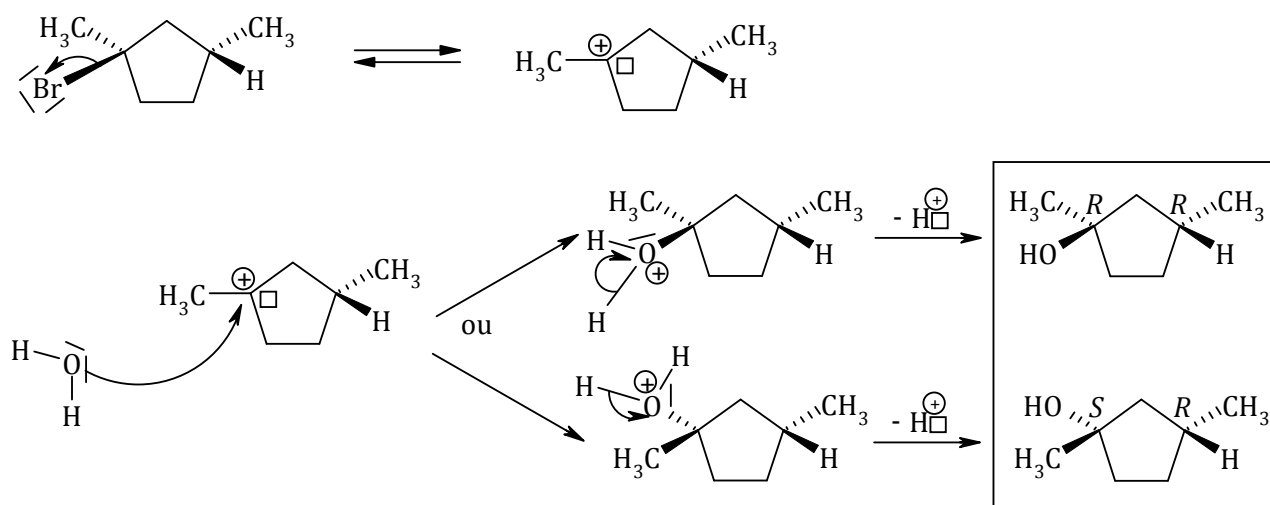
#### Exercice 1 : Hydrolyse d'un bromoalcane

1) Ce bromoalcane est **tertiaire**. On peut donc exclure le mécanisme  $S_N2$  pour des raisons d'encombrement stérique.

De plus, comme il s'agit d'une réaction d'hydrolyse, le solvant contient une forte proportion d'eau, qui est un solvant polaire, très dissociant et protique, ce qui est très favorable à la formation d'un carbocation tertiaire.

Le mécanisme est  $S_N1$ .

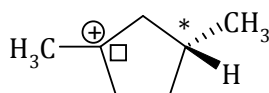
2) On forme un carbocation localement plan. Il y a donc deux approches possibles pour l'eau dans la deuxième étape, conduisant à deux configurations absolues différentes pour l'atome asymétrique ayant subi la substitution :



3) Les deux alcools sont des stéréo-isomères de configurations différentes ( $RR \neq SR$ ), mais **non énantiomères** (l'image de  $RR$  serait  $SS$ ) :

Les deux alcools obtenus sont donc diastéréo-isomères.

Les deux faces du carbocation qui apparaît dans le mécanisme ne sont pas équivalentes, en raison de l'atome asymétrique :



L'approche de l'eau n'est donc pas rigoureusement équiprobable sur les deux faces (la face supérieure, opposée au méthyle, semble plus dégagée) :

Les deux alcools ne sont donc pas obtenus en quantités identiques.

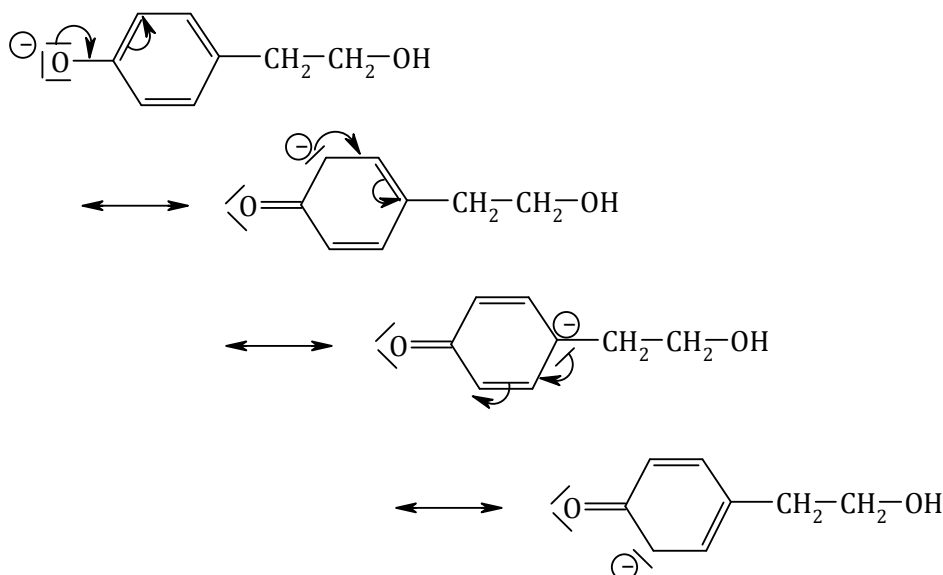
Les deux faces du carbocation sont dites **diastéréotopiques**, car si un groupe se lie à l'une ou l'autre on obtient des diastéréo-isomères.

## Exercice 2 : Synthèse d'un éther-oxyde chiral

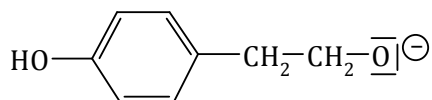
1) La fonction phénol (alcool aromatique) présente une acidité bien plus forte que la fonction alcool aliphatique.

On peut proposer un argument pour interpréter cette propriété en écrivant les bases conjuguées correspondantes :

- la base conjuguée de la fonction phénol, l'ion phénolate, est stabilisée par mésomérie, c'est-à-dire que la charge négative est partiellement délocalisée dans le cycle :



- la base conjuguée d'un alcool aliphatique n'est, en revanche, pas délocalisable :

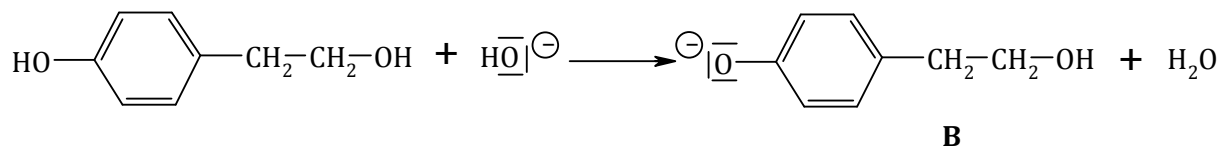


Le pK<sub>a</sub> (dans l'eau) d'un couple ROH/RO<sup>-</sup> aliphatique primaire est de l'ordre de 16.

Pour le couple ArOH/ArO<sup>-</sup>, la basicité de ArO<sup>-</sup> est plus faible et le pK<sub>a</sub> est de l'ordre de 10.

Note : d'autres phénomènes, comme par exemple la solvation, peuvent aussi intervenir pour expliquer des différences de pK<sub>a</sub>.

2) Le pK<sub>a</sub> du couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup> est de 14. L'ion hydroxyde est donc une base assez forte pour déprotonner l'hydroxyle aromatique, et trop faible pour déprotonner l'hydroxyle aliphatique :



3) Le (*S*)-2-iodobutane (noté RI) est un halogénoalcane secondaire, possédant un très bon nucléofuge. Il peut donner lieu a priori aux mécanismes S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2.

Le mécanisme S<sub>N</sub>2 a pour loi de vitesse  $v = k[B][RI]$ . Il se produit rapidement ici car :

- **B** et RI sont apportés en concentrations élevées (1 équivalent de chaque) ;

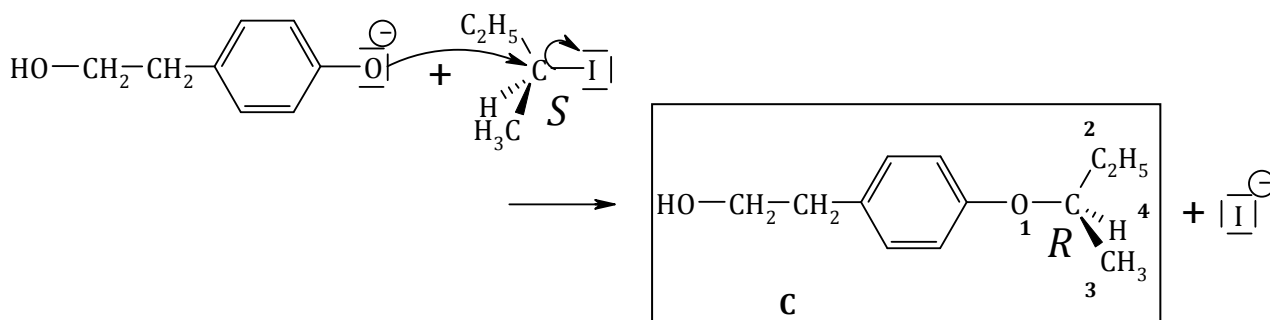
- **B** est un **bon nucléophile** ;

- la nucléophilie de **B** est **exaltée par le solvant** qui est polaire, dissociant et aprotique : l'acétone dissout bien **B**, le sépare de son cation Na<sup>+</sup>, mais ne peut faire de liaisons hydrogène avec **B**.

La concentration et la force du nucléophile n'interviennent pas pour le mécanisme S<sub>N</sub>1, dont l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation, qui n'est pas particulièrement favorisée ici (carbocation secondaire, solvant aprotique).

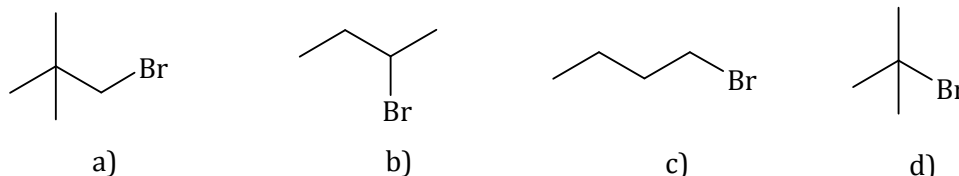
Le mécanisme  $S_N2$  se produit donc beaucoup plus vite que le mécanisme  $S_N1$ .

4) Le mécanisme  $S_N2$  est stéréospécifique. L'approche du nucléophile est dorsale par rapport au nucléofuge et il se produit une inversion de Walden :



### Exercice 3 : Réactivité comparée de bromoalcane

1) Pour un nucléophile donné, le mécanisme  $S_N2$  est d'autant plus rapide que l'encombrement stérique au voisinage du carbone portant l'halogène est faible.



Pour a) et d), le mécanisme  $S_N2$  est quasiment impossible :

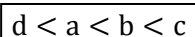
d) est un bromoalcane tertiaire.

a) est primaire, mais la présence d'un groupe tertibutyle lié au carbone portant le brome gêne considérablement l'approche du nucléophile.

On peut penser que a) réagit un peu plus vite que d), mais la différence est mince.

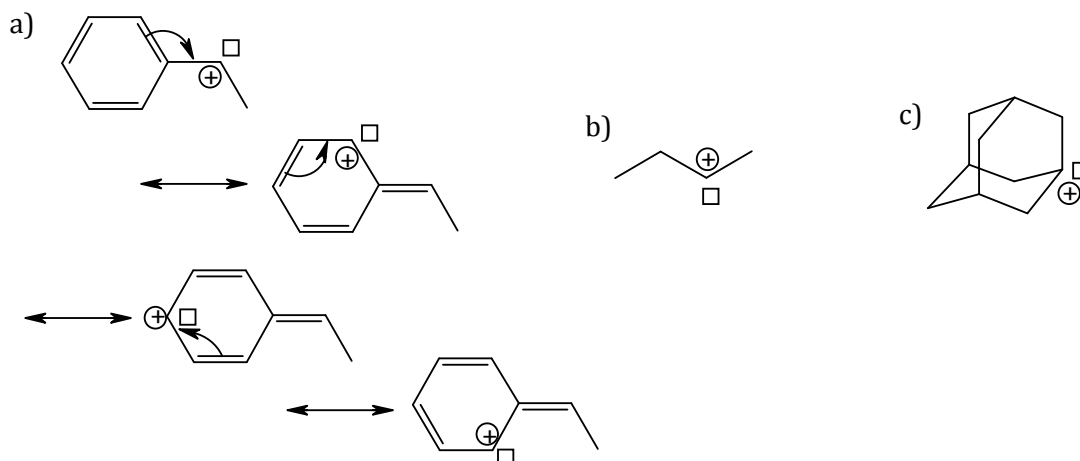
b) est un halogénoalcane secondaire et c) est primaire. Aucun encombrement stérique particulier n'est à noter. Ces deux substrats sont donc favorables au mécanisme  $S_N2$ , et c) davantage que b).

L'ordre de réactivité est donc :



2) L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme  $S_N1$  est la formation du carbocation. On sait (postulat de Hammond...) que le complexe activé menant au carbocation ressemble beaucoup à ce dernier ; dans ce cas, un carbocation plus stable se forme donc plus vite.

On compare donc la stabilité des carbocations formés :



Le carbocation issu de c) ne peut pas être plan car il se retrouve en « tête de pont » à cause de la structure tricyclique. C'est donc un carbocation particulièrement instable.

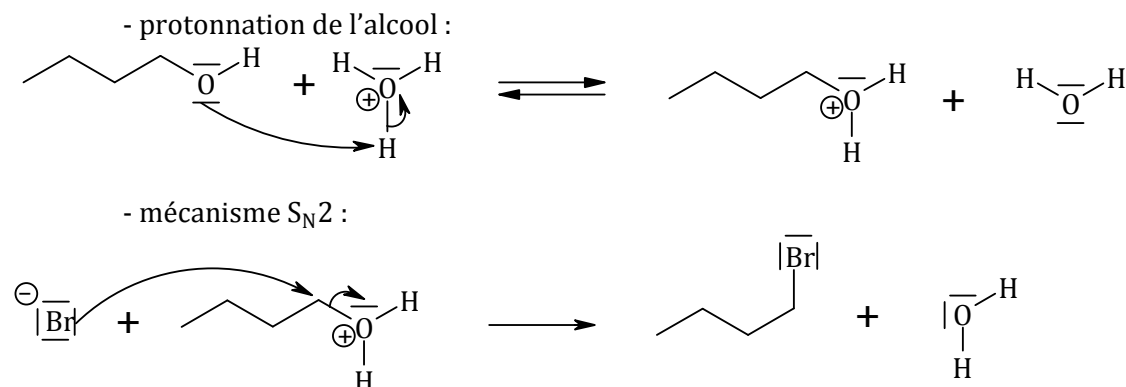
b) et a) sont secondaires, mais comme on le voit ci-dessus, le carbocation au pied du groupe phényle dans a) est fortement stabilisé par mésomérie.

L'ordre de réactivité est donc :

$$c < b < a$$

#### Exercice 4 : Nucléophilie comparée de $\text{Cl}^-$ et $\text{Br}^-$

1) Mécanisme réactionnel :

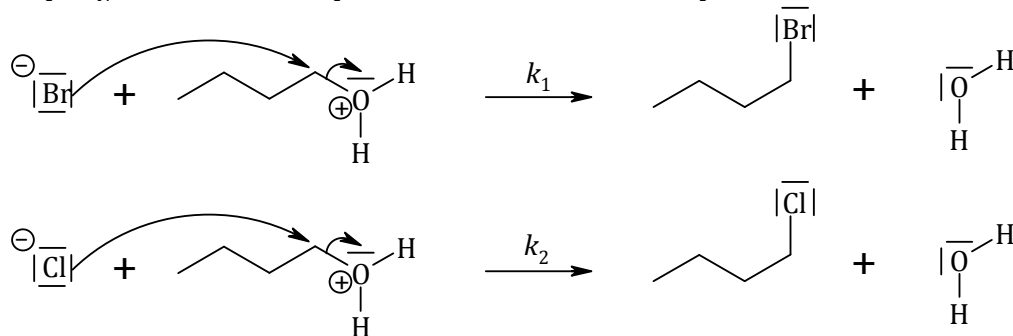


2) Un alcool ne possède pas de bon groupe partant : l'ion  $\text{HO}^-$  est un très mauvais nucléofuge. La substitution directe de  $\text{HO}^-$  par  $\text{Br}^-$  est donc impossible.

Le rôle de l'acide est de **protonner le groupe hydroxyle** (première étape du mécanisme ci-dessus) : le groupe partant est alors l'eau, qui est un bien meilleur nucléofuge.

3) Un nucléophile est une espèce possédant un doublet libre sur un atome chargé négativement (formellement ou partiellement). La nucléophilie est un **critère cinétique** : un nucléophile est meilleur qu'un autre s'il réagit plus **vite** selon un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  avec un substrat donné.

Lors de l'étape  $\text{S}_{\text{N}}2$ , les deux nucléophiles  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont en compétition :



Ces deux étapes ne sont pas (ou peu) réversibles, car l'eau est un nucléophile très faible et car les halogénoalcanes, insolubles dans l'eau, ont tendance à se déphaser lorsqu'ils sont formés.

La réaction est donc sous **contrôle cinétique**. Ainsi, comme les concentrations initiales de  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont les mêmes, le fait que le bromobutane soit formé majoritairement **nous permet de déduire que la constante de vitesse  $k_1$  est supérieure à  $k_2$** ... c'est-à-dire, par définition de la nucléophilie :

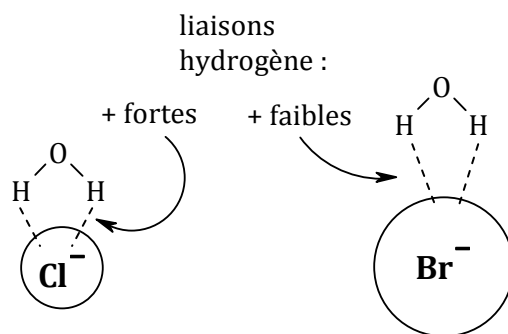
$$\text{Br}^- \text{ est plus nucléophile que } \text{Cl}^- .$$

4) La comparaison de la nucléophilie est souvent délicate, car de nombreux facteurs interviennent. On pourrait évoquer le fait que l'anion bromure  $\text{Br}^-$ , étant plus gros que l'anion chlorure  $\text{Cl}^-$ , est plus polarisable que celui-ci, donc plus réactif.

Mais ce facteur n'est probablement pas le plus important. En effet, dans un solvant aprotique comme le DMSO,  $\text{Cl}^-$  est plus nucléophile que  $\text{Br}^-$  ! Le solvant joue donc un rôle primordial dans la nucléophilie.

Ici, le solvant, l'eau, est protique. Les anions sont fortement solvatés par liaisons hydrogène. Or les deux ions  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$  portent la même charge totale. Comme  $\text{Br}^-$  est plus gros, la charge

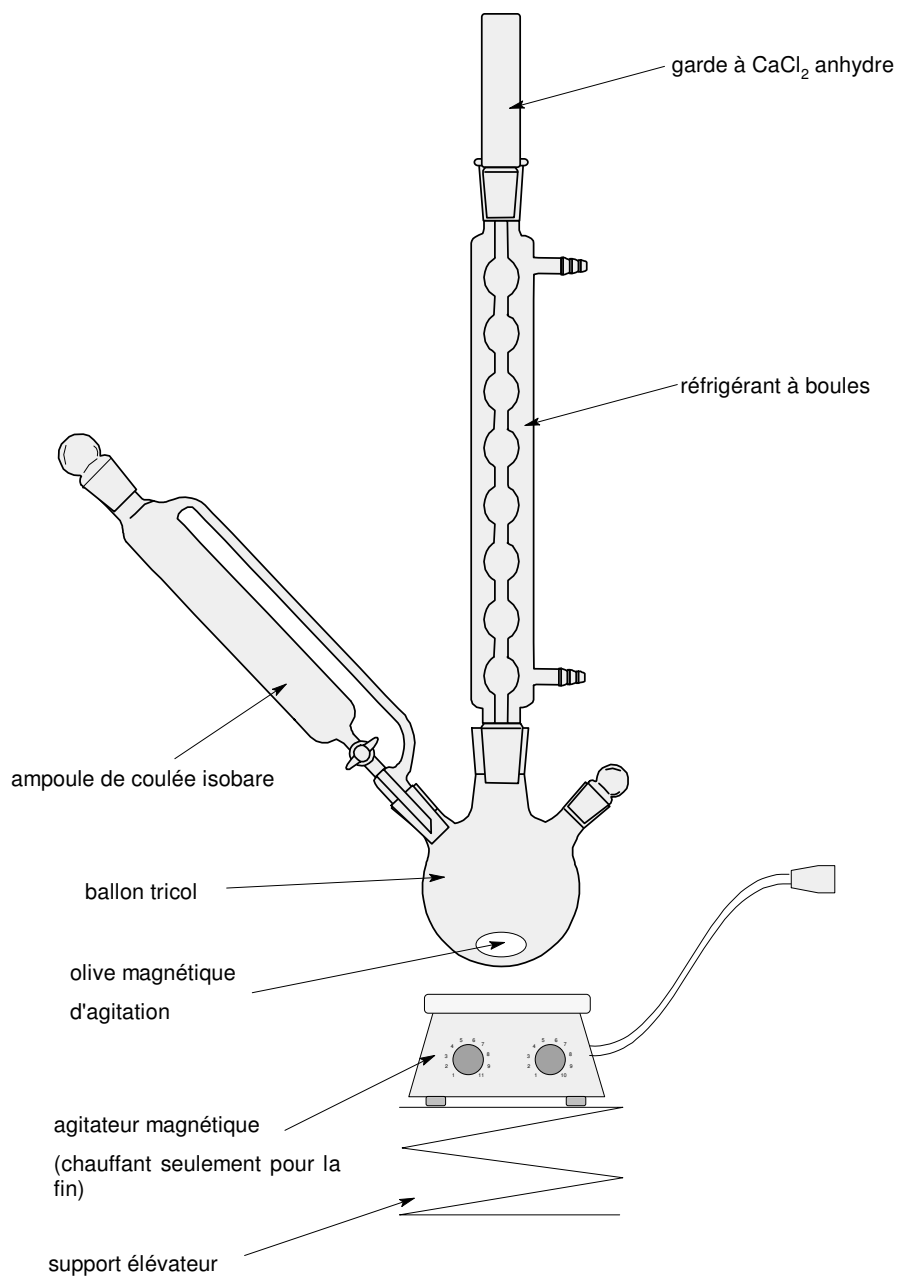
ressentie à sa surface est plus faible, plus diffuse, qu'à la surface de  $\text{Cl}^-$ . Les liaisons hydrogène sont donc plus fortes avec  $\text{Cl}^-$ , ce qui a pour effet de diminuer davantage la nucléophilie de cet ion :



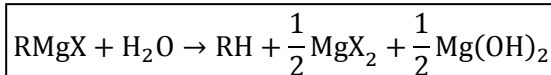
## Partie II : Construction du squelette bicyclo[5.3.0]décane

### Première partie : Synthèse organométallique, principe

- 1) Montage de synthèse d'un organomagnésien (à dessiner avec soin, au crayon et avec une règle !):



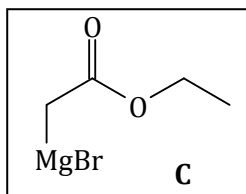
2) Un organomagnésien est une **base très forte**. Il est détruit par l'eau pour conduire à un alcane selon la réaction :



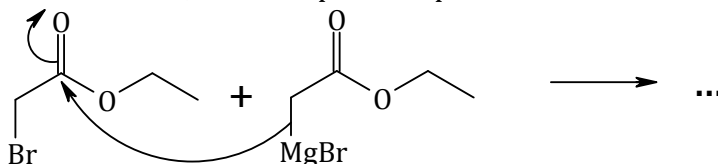
3) Le chimiste récompensé par le prix Nobel de chimie 1912 pour ses travaux sur les organomagnésiens est

le français Victor Grignard.

4) A priori, l'intercalation du magnésium dans la liaison C – Br de **B** devrait conduire à :



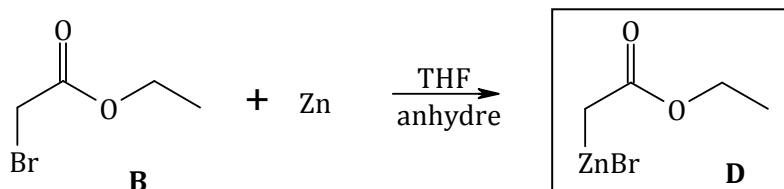
5) La molécule que l'on vient d'écrire contient deux **fonctions incompatibles** : en effet, les réactifs de Grignard (nucléophiles) réagissent avec les esters (électrophiles). On ne pourrait pas éviter des réactions entre les deux, débutant par exemple ainsi :



6)  $\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  et  $\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

La sous-couche  $3d$ , plus interne, étant complète pour le zinc, on peut considérer que le magnésium et le zinc ont tous les deux **deux électrons de valence dans des orbitales ns**, c'est pourquoi leurs réactivités sont similaires.

7) Réaction de formation de l'organozincique :



8) Le zinc est situé dans la colonne 12 du tableau périodique, ligne 4, alors que le magnésium est situé colonne 2, ligne 3. Le zinc est donc plus proche du carbone que le magnésium dans le tableau périodique, la différence d'électronégativité  $\chi(\text{C}) - \chi(\text{Zn})$  est donc plus faible que la différence  $\chi(\text{C}) - \chi(\text{Mg})$ .

On peut ainsi prévoir que la liaison C – Zn est moins polarisée que la liaison C – Mg : les organozinciques sont moins nucléophiles que les organomagnésiens.

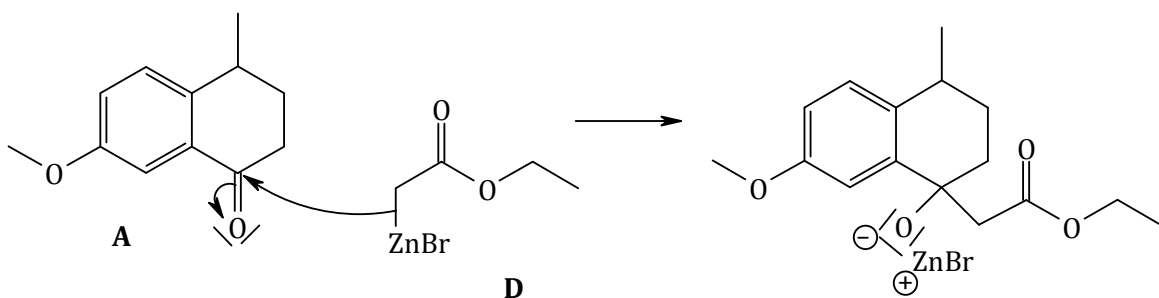
De plus, on sait que la fonction ester est relativement peu électrophile (par rapport aux fonctions aldéhyde, cétone, chlorure d'acyle...).

Ainsi, à la différence d'un organomagnésien, un organozincique est insuffisamment nucléophile pour réagir avec la fonction ester, c'est pourquoi la synthèse de **D** est possible.

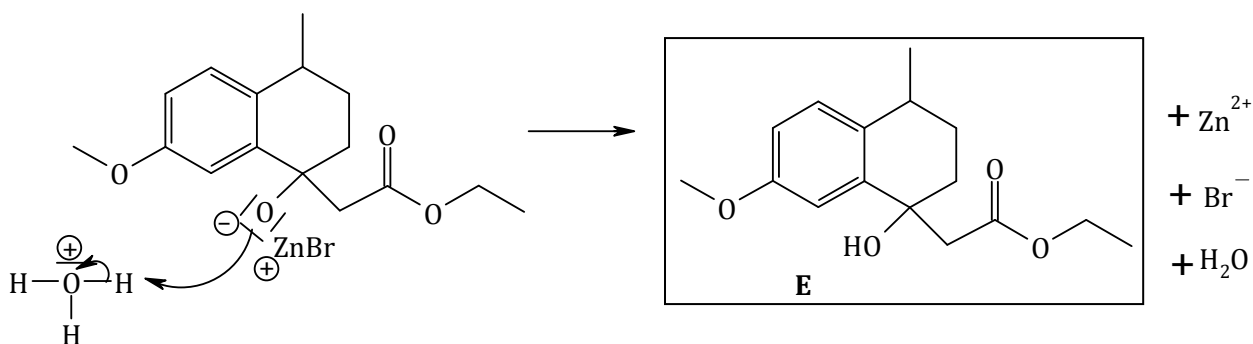
Cependant, les organozinciques restent réactifs avec de meilleurs électrophiles comme les cétones, ce qu'on voit dans la partie suivante.

## Deuxième partie : Réalisation de la synthèse

9) Addition nucléophile de l'organozincique sur la fonction cétone :

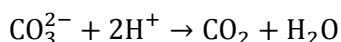


Hydrolyse acide à froid :



**10)** L'ion carbonate est une base faible et peu nucléophile. On utilise couramment au laboratoire une solution aqueuse de carbonate de sodium pour réaliser sans danger un **lavage basique** (en ampoule à décanter).

En effet, la phase organique issue de l'hydrolyse acide contient toujours un peu d'acide à éliminer. Le gaz qui se dégage (en excès d'acide) est le dioxyde de carbone :



**11)** Pour sécher une phase organique, on la recueille dans un erlenmeyer, on introduit une spatule d'un **sel hygroscopique** (par exemple  $\text{CaCl}_2$  anhydre), on agite avec des mouvements de rotation. Si tout le sel a pris en masse et colle aux parois, on ajoute une nouvelle spatule de sel. Lorsque le sel n'absorbe plus d'eau, on filtre la solution sur filtre plissé dans un ballon bien sec.

Pour éliminer un solvant volatil, on utilise un **évaporateur rotatif**.

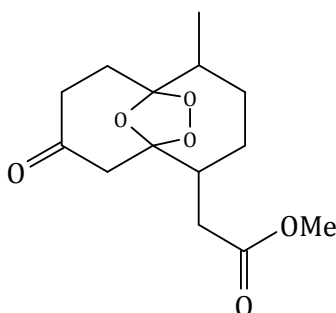
Pour vérifier rapidement la pureté d'un liquide, on peut mesurer son indice de réfraction avec un **réfractomètre** d'Abbe, et le comparer avec la valeur référencée dans le Handbook.

### **Troisième partie : Construction du squelette bicyclo[5.3.0]décane**

**12)** Il faut réaliser une coupure oxydante de la liaison double par **ozonolyse**.

Pour cela, on procède en deux étapes :

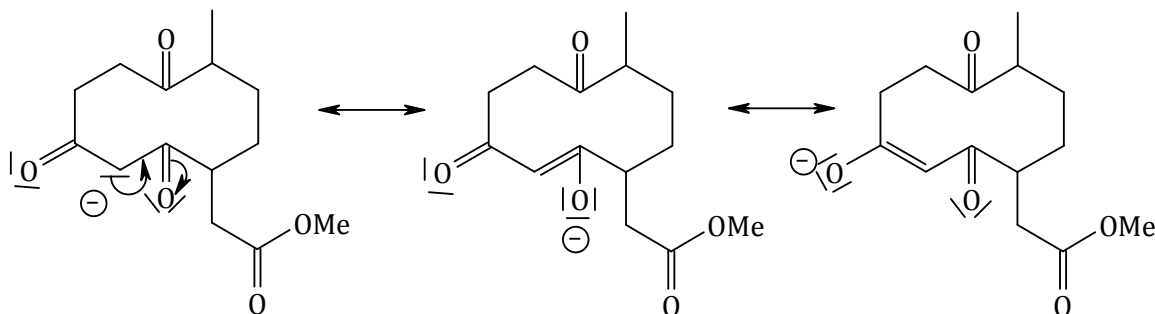
- on fait barboter un courant d'air ozonisé (riche en ozone  $\text{O}_3$ ) dans une solution de **F** dans un solvant organique, à basse température, jusqu'à persistance de la coloration bleue de l'ozone. On obtient un ozonide :



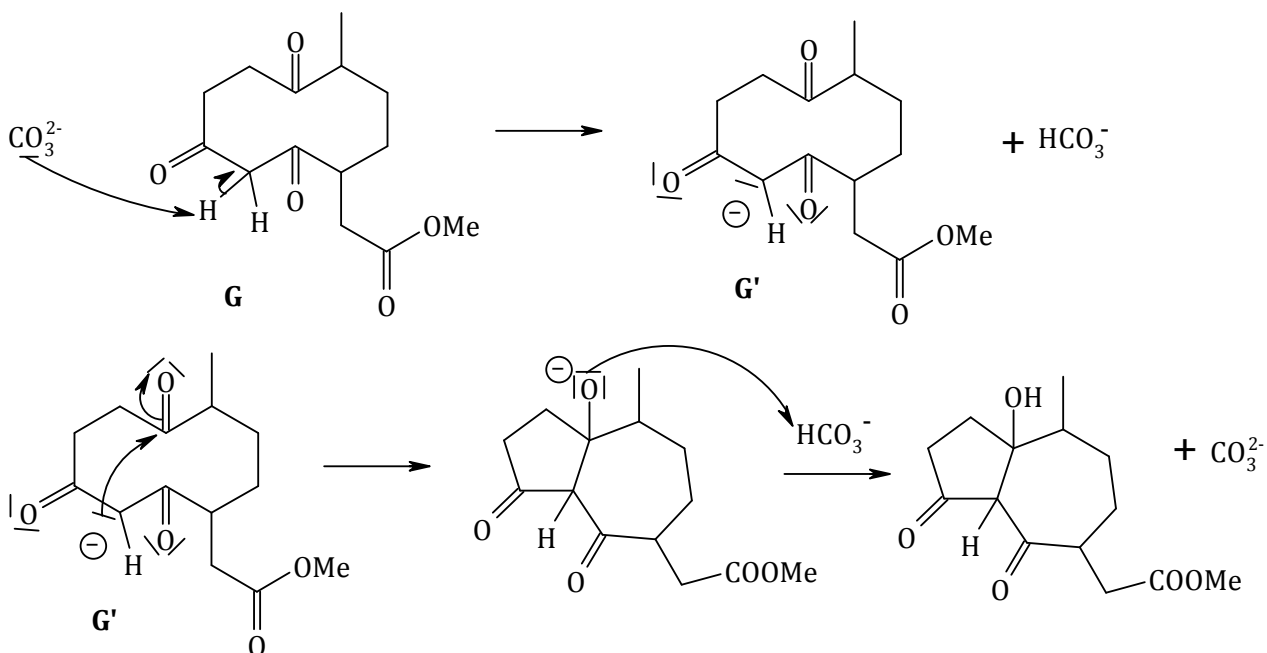
- puis on traite l'ozonide par une solution réductrice (contenant par exemple  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) ou bien par une solution oxydante (contenant par exemple  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour obtenir **G**.

Comme on obtient des cétones, les traitements réducteur ou oxydant peuvent tous les deux convenir.

**13)** La déprotonation de l'atome de carbone indiqué conduit au carbanion **G'**, qui est **stabilisé par mésomérie**, la charge négative pouvant se délocaliser dans les deux groupes carbonyle voisins :



**14)** Le carbanion précédent est un bon nucléophile. Il peut réaliser une addition nucléophile sur l'autre fonction cétone du cycle, ce qui est l'étape clef de la construction du squelette bicyclo[5.3.0]décane :



Il reste un atome d'hydrogène sur le carbone situé entre les deux groupes carbonyles. Un carbanion analogue à **G'** peut donc de nouveau se former. En présence de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans le milieu réactionnel, il reste alors à écrire un mécanisme  $\text{S}_\text{N}2$  pour obtenir **H** :

