

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°8 (partie Chimie organique)

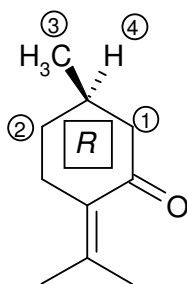
### Partie I : Quelques questions sur les molécules intervenant dans l'étude

#### A) Stéréochimie de la (+)-pulégone

1) Le (+) signifie que cette molécule est dextrogyre, c'est-à-dire qu'elle **dévie la direction de polarisation** de la lumière polarisée rectilignement **vers la droite** (sens horaire lorsque le rayon lumineux arrive vers l'observateur).

On mesure cette propriété au moyen d'un polarimètre.

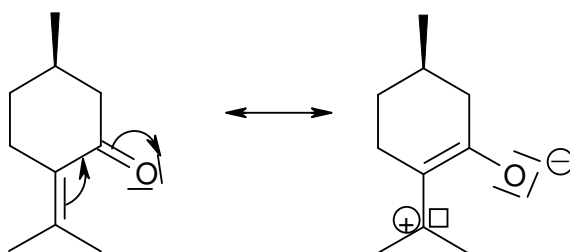
2) Le descripteur est *R*. On le justifie en indiquant l'ordre de priorité des groupes selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :



Il n'y a aucun lien entre le descripteur *R* ou *S* de la molécule (critère de nomenclature) et son caractère dextrogyre ou lévogyre (propriété physique). Tout ce qu'on peut dire ici, c'est que puisque cette molécule est dextrogyre, alors on peut affirmer que son énantiomère, qui a le descripteur *S*, est lévogyre.

#### B) Spectre infrarouge de la pulégone

3) Dans la pulégone, le doublet pi de la fonction cétone est **conjugué** avec le doublet pi de la fonction alcène, ce que l'on montre en écrivant les formules mésomères :

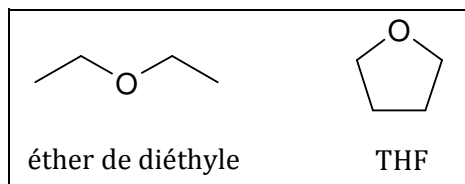


La liaison double C = O est ainsi légèrement affaiblie (elle possède un petit caractère de liaison simple), ce qui a pour effet de diminuer sa fréquence propre de vibration, tel un ressort dont on abaisse la constante de raideur. Cela se traduit par une

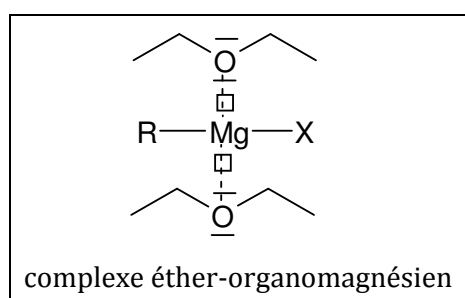
diminution du nombre d'onde d'absorption sur le spectre infrarouge.

### C) Utilisation de la (+)-pulégone pour synthétiser une polycétone

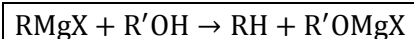
4) Lors d'une synthèse magnésienne, on utilise comme solvant un **éther-oxyde anhydre** : par exemple l'éther de diéthyle, le plus courant mais très volatil et très inflammable ; ou bien le tétrahydrofurane (THF), moins volatil et permettant de meilleurs rendements...



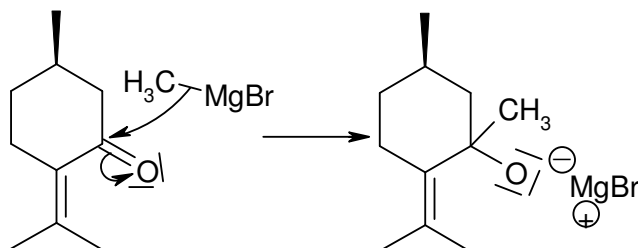
Un tel solvant est indispensable car il est aprotique (ne possède pas de proton acide qui détruirait les organomagnésiens) et car c'est une **base de Lewis** : les doublets non liants de l'oxygène se complexent avec les lacunes du magnésium, ce qui stabilise l'organomagnésien :



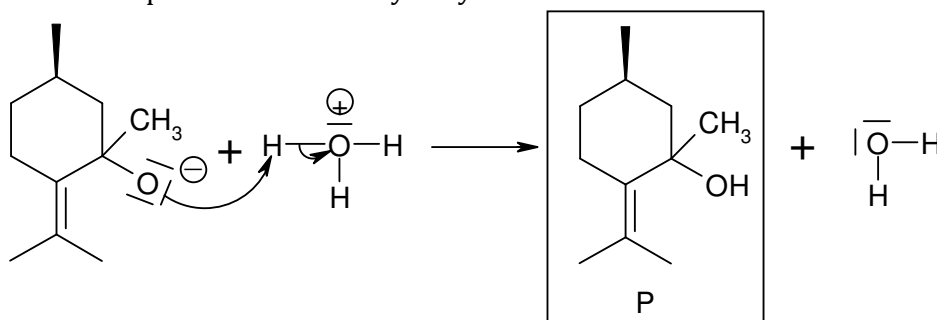
L'utilisation de tout solvant possédant un hydrogène acide est exclue, car **les organomagnésiens sont des bases extrêmement fortes**. Avec un alcool, le réactif de Grignard serait immédiatement détruit selon :



5) La première étape est une addition nucléophile :



Puis l'alcoolate est reprotéoné lors de l'hydrolyse acide et on obtient P :

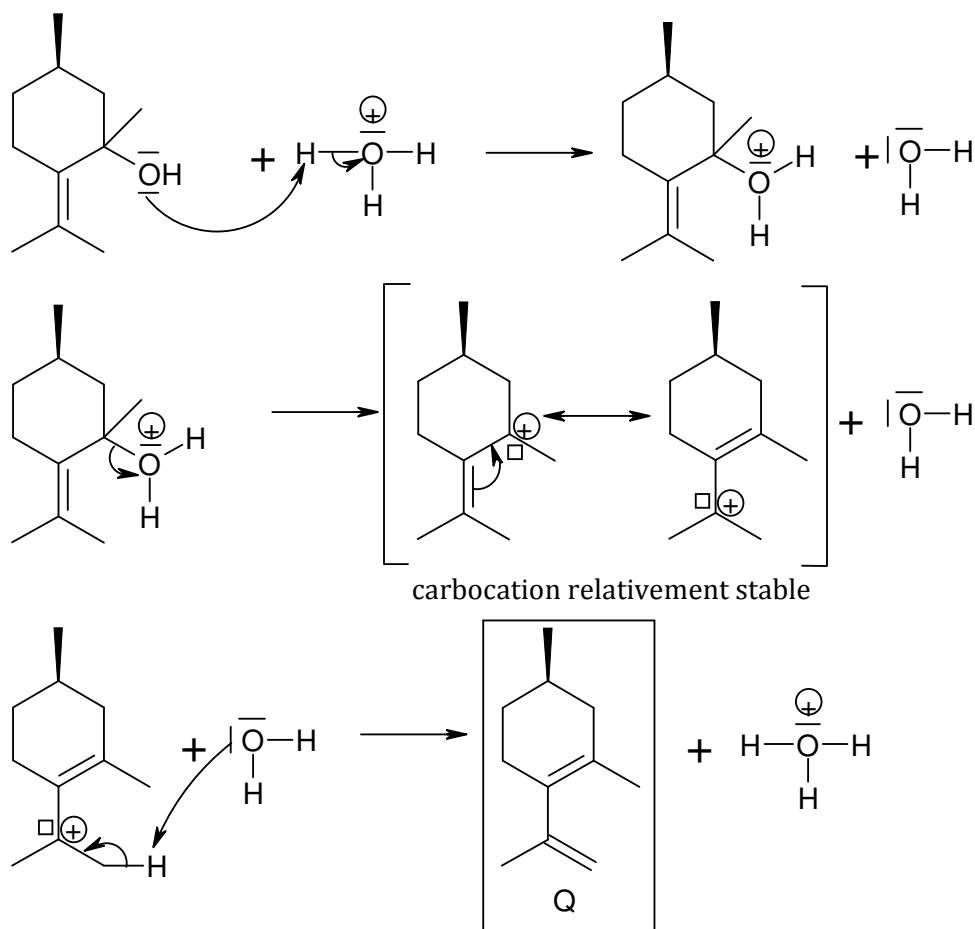


*Remarque : Lors de l'addition nucléophile, il se crée un nouvel atome asymétrique. Les deux faces de la cétone de départ ne sont pas équivalentes à cause de l'atome asymétrique de la (+)-pulégone. On obtient donc finalement un mélange des deux diastéro-isomères de P, dans des proportions différentes. Ceci n'a pas d'influence sur la question suivante, puisqu'on revient alors à un alcène plan par déshydratation selon un mécanisme E1.*

6) Traité par l'acide sulfurique concentré à chaud, l'alcool tertiaire P subit une **déshydratation intramoléculaire**. L'obtention du carbocation est relativement rapide, car il est particulièrement

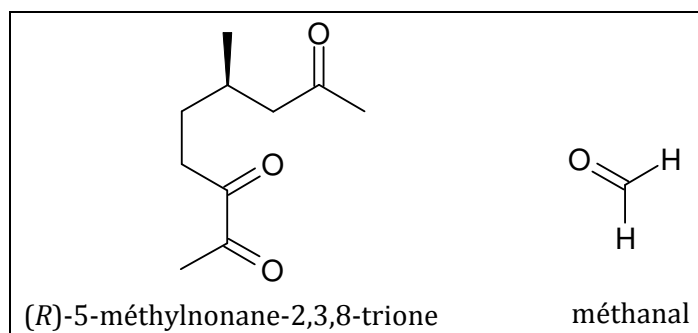
stable : la lacune est délocalisée sur deux positions tertiaires.

C'est d'ailleurs l'existence de ces deux formules mésomères qui explique la migration apparente de la liaison double.



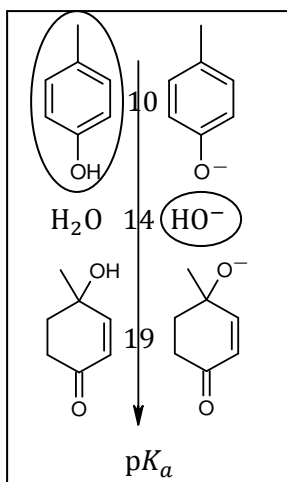
7) La couleur bleue est caractéristique de l'ozone en solution. Par conséquent, lorsque la couleur persiste dans le milieu, cela signifie que l'ozone est en excès, que l'intégralité des liaisons doubles de Q ont réagi pour donner des ozonides.

8) L'ozonolyse, suivie d'un traitement réducteur, a pour effet de scinder les liaisons doubles C = C et de conduire à des aldéhydes ou des cétones. On obtient donc ici :

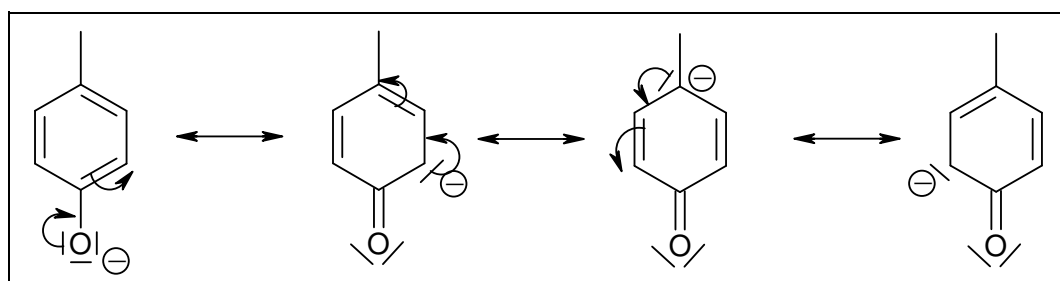


#### D) Propriétés acido-basiques du produit A et du para-crésol

9) A est un alcool tertiaire, on peut donc s'attendre à un  $pK_a$  voisin de 19. Le para-crésol possède la fonction phénol ; il est donc beaucoup plus acide, de  $pK_a$  voisin de 10. D'après l'échelle de  $pK_a$  suivante, on voit que l'ion hydroxyde  $HO^-$  peut donc déprotonner quantitativement uniquement le para-crésol :



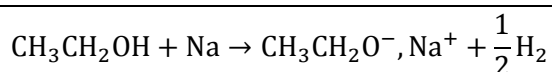
Pour justifier l'acidité particulière du para-crésol, et de la fonction phénol en général, on peut évoquer le fait que la charge négative du phénolate est délocalisée dans le cycle aromatique, comme on le voit sur les formules mésomères ci-dessous. On dit que la base conjuguée est stabilisée par mésomérie.



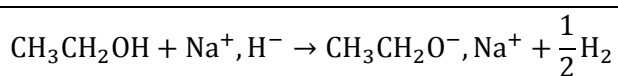
## Partie II : Synthèse de la cétone X

### A) Passage A → B

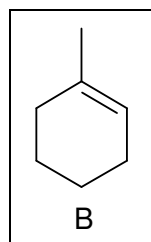
10) La meilleure méthode pour préparer une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol est d'introduire dans l'éthanol pur un morceau de sodium métallique. Il se produit alors la **réduction** de l'alcool selon :



On peut alternativement proposer d'utiliser une base plus forte que l'éthanolate afin de déprotonner l'éthanol (réaction acido-basique). Par exemple l'hydrure de sodium donnerait :



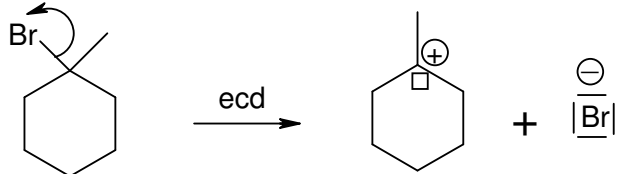
11) B est un alcène car il décolore le dibrome. Il s'est donc produit une réaction d'élimination conduisant à l'alcène le plus stable, qui est le plus substitué, comme on va le justifier par la suite. B est donc le 1-méthylcyclohexène :



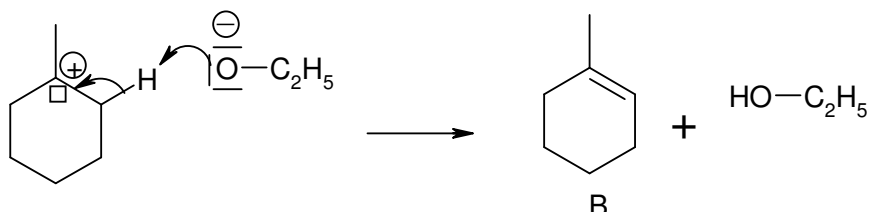
12) A priori, comme A possède un bon nucléofuge, l'ion  $\text{Br}^-$ , les deux mécanismes classiques de l'élimination peuvent être envisagés : E1 et E2.

### Mécanisme E1 :

formation du carbocation :



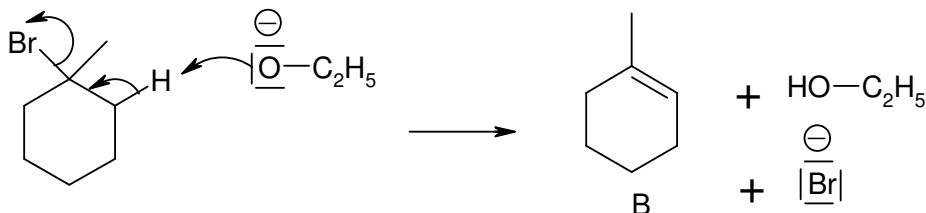
évolution du carbocation :



L'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme est la formation du carbocation. Les facteurs favorables que l'on peut citer ici sont :

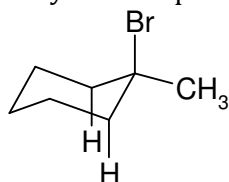
- la relative stabilité du carbocation car il est **tertiaire** ;
- la présence d'un solvant polaire, dissociant et **protique**, l'éthanol, qui favorise la formation du carbocation en solvatant les ions, notamment  $\text{Br}^-$  par liaison hydrogène.

### Mécanisme E2 :



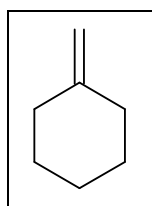
Ce mécanisme est constitué d'une seule étape bimoléculaire, et est favorisé ici :

- car on apporte la base  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  qui est une base forte et « cinétiquement agressive » ;
- car le substrat possède un hydrogène (et même deux) pouvant se trouver en conformation anticoplanaire avec l'atome de brome, qui plus est dans la conformation la plus stable de la molécule, celle où le groupe méthyle est en position équatoriale.



Br et H sont en conformation anticoplanaire

**13)** La base forte peut également arracher un proton du groupe méthyle, qui est également situé en position  $\beta$  par rapport au brome de A, et on obtient alors :

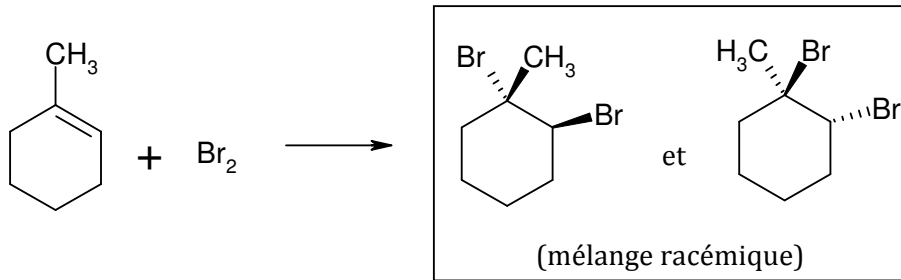


Ce produit est minoritaire par rapport à B. On pouvait s'y attendre car c'est un alcène moins substitué que B donc moins stable que B. Et par application de la règle de Saytsev, les réactions d'élimination par mécanisme E1 ou E2 conduisent à l'alcène le plus stable.

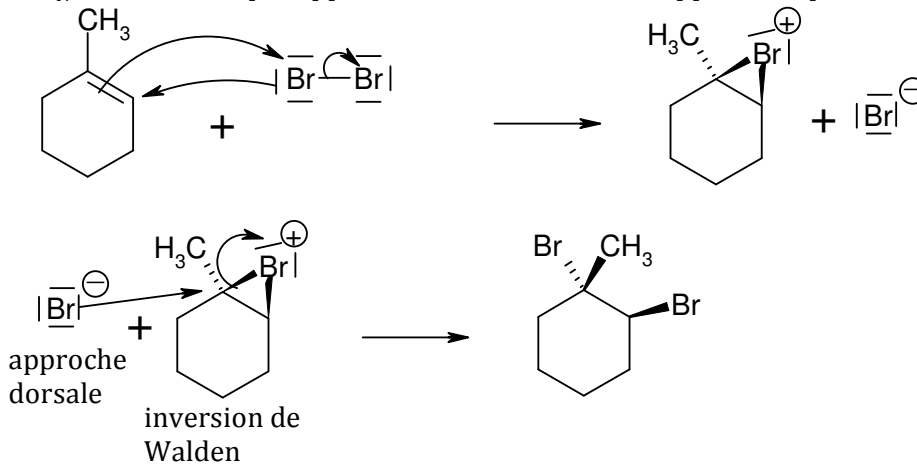
14) La décoloration du dibrome est un test caractéristique des alcènes :

Ce test révèle que B est un alcène.

L'addition du dibrome sur les alcènes est anti, d'où l'équation chimique :



La stéréochimie anti s'explique par le passage par un ion ponté, et l'ouverture de celui-ci selon mécanisme  $S_N2$ , c'est-à-dire par approche dorsale, sur la face opposée au pont :

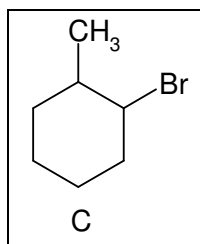


On obtient exclusivement les produits où les atomes de brome sont situés en *trans*, et non pas leurs diastéréo-isomères où ils seraient situés en *cis* :

La réaction est diastéréosélective.

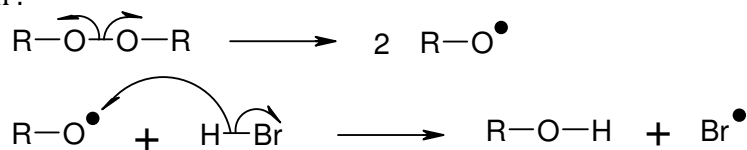
### B) Passage B → C

15) En présence de peroxydes, l'addition de HBr est radicalaire et il se produit l'effet Kharasch, conduisant à la fixation du brome sur l'atome de carbone le moins encombré de la liaison double. Le produit C est donc :



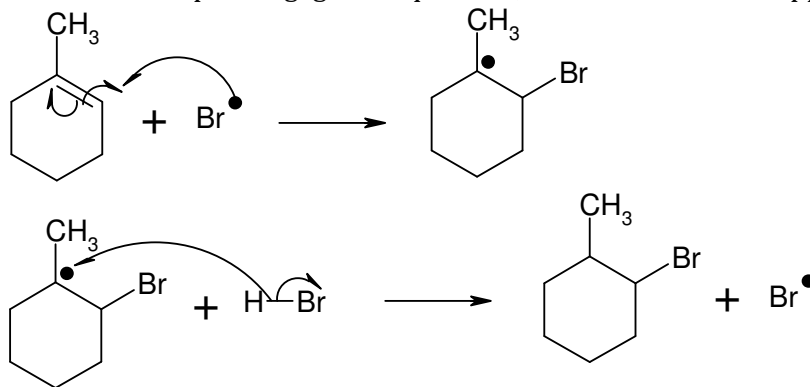
16) L'addition de HBr par voie radicalaire se produit selon un mécanisme en chaîne. L'initiation se fait ici par voie thermique au moyen d'un initiateur de radicaux (peroxyde).

Initiation :



Propagation : deux étapes qui régénèrent le radical  $Br^\bullet$ . La régiosélectivité de cette réaction s'explique

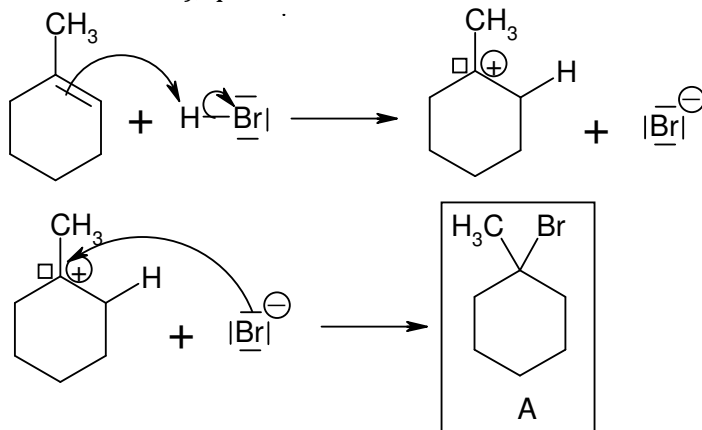
par la première étape : lorsque l'atome de brome vient heurter la liaison pi, son approche est beaucoup plus favorable du côté le plus dégagé stériquement, c'est-à-dire du côté opposé au méthyle.



Terminaison : recombinaison de radicaux, par exemple deux atomes de brome (en présence d'un partenaire de choc !)



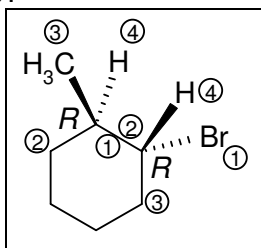
17) Par voie ionique, on obtiendrait A. En effet, on passerait par le carbocation le plus stable (selon la règle de Markovnikov), qui serait ici le carbocation tertiaire :



18) La molécule C possède deux atomes asymétriques. Comme ils sont différemment substitués, il ne peut apparaître de plan de symétrie dans la molécule, il n'existe donc pas de composé méso.

Il existe donc exactement  $2^2 = 4$  stéréo-isomères de C.

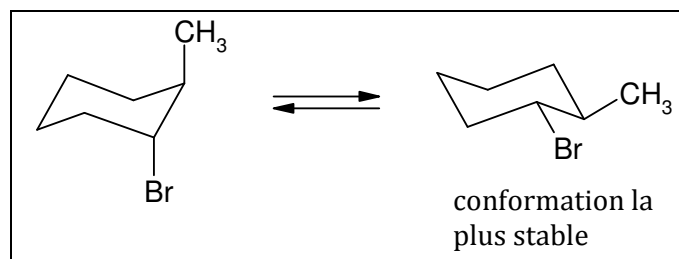
19) Le stéréo-isomère (1*R*,2*R*) de C est :



Le groupe méthyle et l'atome de brome sont situés de part et d'autre du plan moyen du cycle, donc :

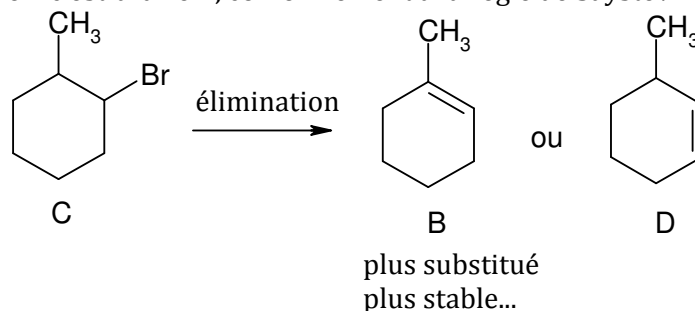
la configuration est *trans*.

Lorsqu'on écrit les deux conformères chaise en équilibre, on s'aperçoit que dans l'un d'eux les **deux** substituants sont en position axiale, ce qui est particulièrement défavorable (répulsion stérique avec les atomes d'hydrogène axiaux). Le conformère le plus stable est celui où les substituants sont en position équatoriale :



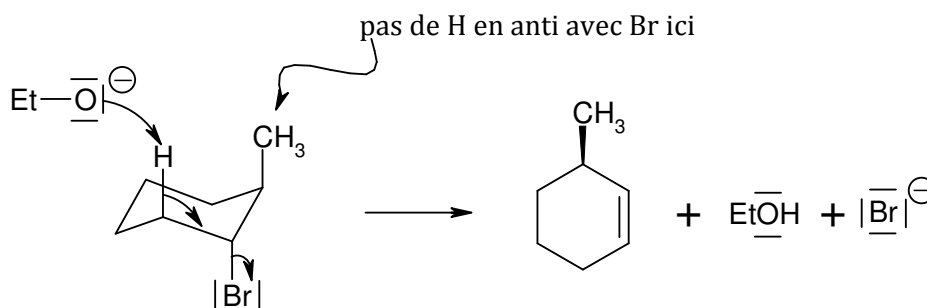
### C) Passage C → D

20) Si on ne s'intéresse pas à la stéréochimie, on pourrait s'attendre à obtenir majoritairement l'alcène le plus substitué... c'est-à-dire B, conformément à la règle de Saystev :



21) On peut exclure le mécanisme E1. D'une part car on ne pourrait pas interpréter l'absence de formation de B à partir du carbocation issu de C. D'autre part car en présence d'une base forte, le mécanisme E2 est bien plus rapide (pour le passage A → B, on pouvait en douter car le carbocation était tertiaire, mais ici il ne serait que secondaire...).

Pour comprendre l'absence de formation de B, il faut rappeler que le mécanisme E2 se déroule sur une conformation du substrat où le nucléofuge et l'hydrogène attaqué sont en conformation anticoplanaire (ou antipériplanaire). Ceci impose que le brome soit en conformation axiale, donc que la base agisse sur le conformère chaise le moins stable de C :



On constate qu'il n'y a qu'un seul atome H qui se trouve dans la conformation adéquate. On n'obtient donc que D.

### D) Fin de la séquence

22) La réaction substitue un atome de chlore par un groupe OH sous l'action du nucléophile eau :

C'est une réaction de substitution nucléophile.

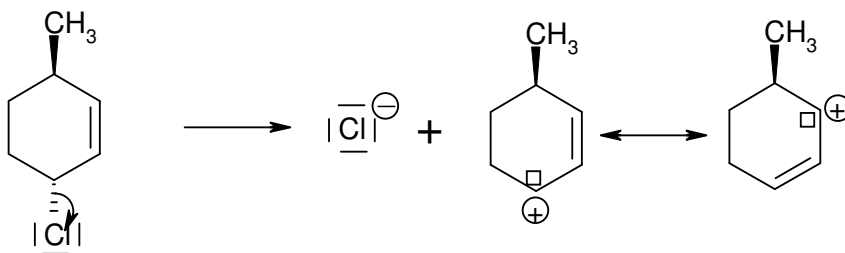
Le mécanisme réactionnel est S<sub>N</sub>1. On pouvait donner plusieurs arguments pour le justifier :

- un mécanisme S<sub>N</sub>2 aurait entraîné une inversion de Walden, donc l'obtention d'un seul produit (avec OH et CH<sub>3</sub> en *cis*) ;
- il n'y a pas de bon nucléophile dans le milieu. Le mécanisme S<sub>N</sub>2 est donc très lent ;
- le carbocation formé par départ de Cl<sup>-</sup> est stabilisé par mésomérie (voir ci-après) ; il se forme donc relativement rapidement.

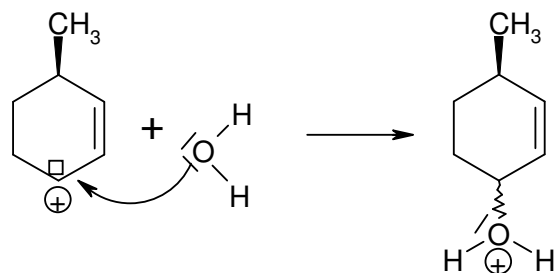
Le mécanisme réactionnel est S<sub>N</sub>1.

Mécanisme :

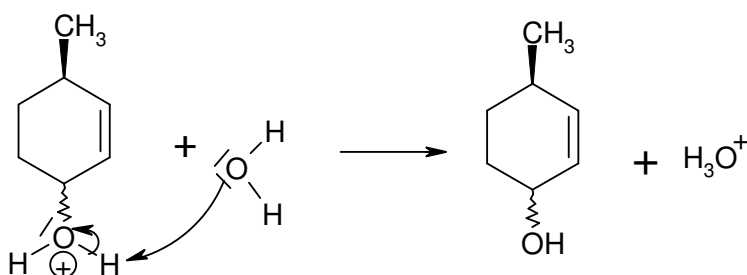
formation du carbocation (favorisée par la solvation par l'eau, solvant polaire, dissociant et protique) :



entrée du nucléophile eau, sur l'une ou l'autre face du carbocation, d'où l'obtention au final de deux produits :



déprotonation :



En raison de la présence de l'atome asymétrique qui porte le méthyle, **les deux faces du carbocation ne sont pas équivalentes**. On dit qu'elles sont diastéréotopiques, car suivant la face d'approche de l'eau, on obtient deux **diastéréo-isomères** F et G.

On n'obtiendra donc pas F et G en quantités rigoureusement identiques.

On pouvait aussi évoquer l'hypothèse que le mécanisme est peut-être intermédiaire entre  $S_N1$  et  $S_N2$ , donc que l'ion  $Cl^-$  n'est pas totalement dissocié du carbocation lorsque l'eau s'y lie ; ceci peut également interpréter le fait que les deux faces du carbocation ne sont pas équivalentes.

**23)** E est un halogénoalcane, quasiment insoluble dans l'eau (ne possède pas de partie hydrophile capable de faire suffisamment de liaisons hydrogène avec l'eau).

L'acétone, qui est **aprotique** tout comme E, permet de le dissoudre.

L'étape cinétiquement déterminante du mécanisme est la formation du carbocation. Cette étape est d'autant plus rapide que le solvant est polaire, dissociant (l'eau et l'acétone le sont tous les deux) et surtout **protique** (permet de solvater l'anion  $Cl^-$  en formation par des liaisons hydrogène). L'acétone étant aprotique, au contraire de l'eau :

on a intérêt à diminuer la proportion d'acétone dans le milieu pour favoriser la vitesse.

**24)** On peut déterminer les nombres d'oxydation et montrer que l'atome de carbone fonctionnel passe du degré d'oxydation **0 dans F ou G** à **+II dans X**.

Le passage de F ou G à X est donc une oxydation.