

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°3

I) Alcènes à l'odeur de pin

Les molécules

1) A et B sont des composés **bicycliques** (ils possèdent deux cycles). On peut le justifier de deux manières :

- En coupant formellement l'une des liaisons d'un cycle, puis en coupant à nouveau le cycle restant, le composé devient acyclique. Il y a donc deux cycles.

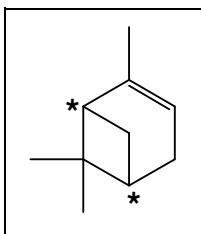
- Le degré d'insaturation de la molécule $C_{10}H_{16}$ est de $DI = \frac{(2 \times 10 + 2 - 16)}{2} = 3$, ce qui signifie que la molécule possède 3 liaisons pi ou cycles. Comme la structure montre qu'il y a une seule liaison pi, c'est que les deux insaturations restantes sont des cycles.

A et B possèdent deux cycles.

2) A et B sont des isomères de structure car la liaison pi n'est pas connectée entre les mêmes atomes de carbone. Comme la fonction chimique est la même (alcènes), ainsi que le squelette carboné sigma, c'est uniquement la position de la liaison pi qui fait la différence :

A et B sont des isomères de structure (ou de constitution), plus précisément des isomères de position.

3) A (ou B de la même façon) possède **deux** atomes asymétriques, ceux situés « en tête de pont » :

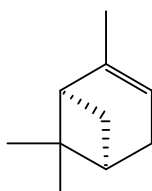


4) Les deux atomes asymétriques sont les seules sources de stéréo-isomérie dans la molécule (la liaison double étant incluse dans le cycle, elle n'est pas inversable). Les configurations absolues de ces atomes asymétriques sont **liées** : en effet, les deux branches du pont sont nécessairement en *cis* par rapport au cycle à 6 atomes, ce qui est indispensable à l'existence même du pont.

Il y a donc seulement deux stéréo-isomères possibles : A_1 et A_2 ci-dessous.

Ces molécules sont images dans un miroir, puisqu'on change les deux configurations absolues, et sont différentes ; en effet, ce ne peut être un composé méso puisque les deux atomes asymétriques que l'on inverse sont différemment substitués.

Il existe un seul autre stéréo-isomère de A_1 , son énantiomère A_2 :



Additions classiques sur l'alpha-pinène

5) C s'obtient par **addition de HBr sur B par voie radicalaire** (C est le produit « anti-Markovnikov » de cette addition). Les conditions opératoires sont :

- présence d'un initiateur de radicaux (par exemple un peroxyde) avec léger chauffage **ou bien** irradiation avec une lampe UV ;
- utilisation d'un solvant apolaire.

D s'obtient par **addition de HBr sur A ou bien sur B par voie ionique** (D est le produit « Markovnikov » dans ce cas). Les conditions opératoires :

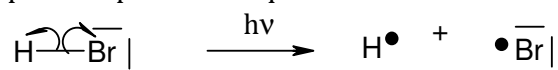
- utilisation d'un alcène fraîchement distillé, ajout éventuel d'un inhibiteur de radicaux, expérience menée à l'abri de la lumière...
- utilisation d'un solvant polaire et dissociant.

E s'obtient par **addition de HBr sur A par voie radicalaire** (E est le produit « anti-Markovnikov » de l'addition sur A). Les conditions sont les mêmes que celle énoncées précédemment pour obtenir C.

6) Le mécanisme d'obtention de C à partir de B est un

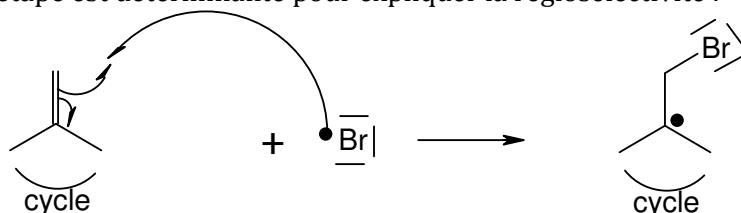
mécanisme radicalaire en chaîne.

Le mécanisme commence par une phase d'amorçage (ou initiation) qui crée les premiers radicaux. Par exemple par voie photochimique :

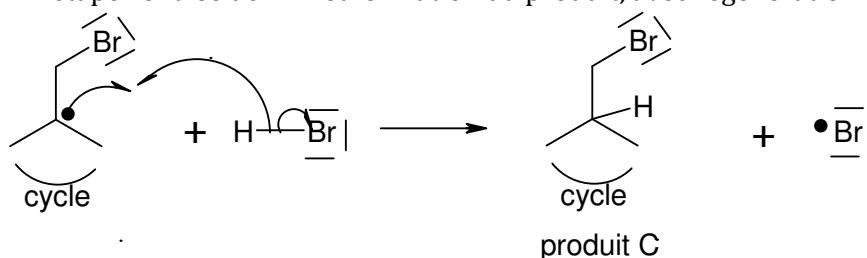


Puis s'établit la réaction en chaîne, selon la séquence de propagation suivante :

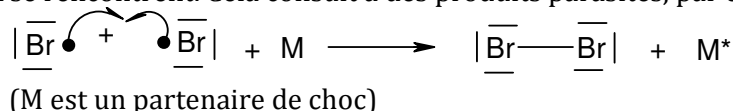
1^{ère} étape : l'atome de brome se lie préférentiellement à l'atome de carbone le moins substitué de la liaison pi, pour une raison essentiellement de **moins encombrement stérique**. Cette étape est déterminante pour expliquer la régiosélectivité :



2^{ème} étape : entrée de HBr et formation du produit, avec régénération du radical Br •



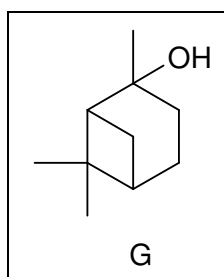
Enfin des réactions de terminaison (ou rupture de chaîne) peuvent interrompre la propagation si deux radicaux se rencontrent. Cela conduit à des produits parasites, par exemple le dibrome :



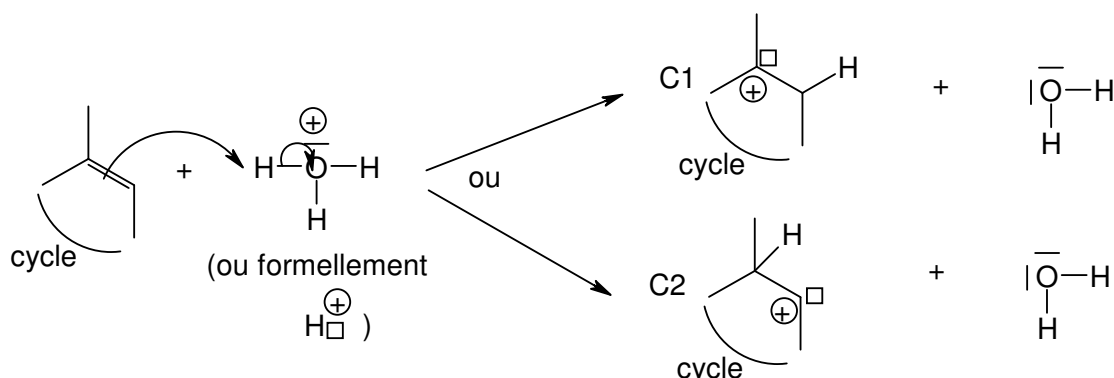
NB : Bien utiliser des harpons, et non pas des flèches complètes, dans toutes les étapes de ce mécanisme par voie radicalaire !

La synthèse du terpinéol

7) On obtiendrait le produit d'addition « Markovnikov », c'est-à-dire :



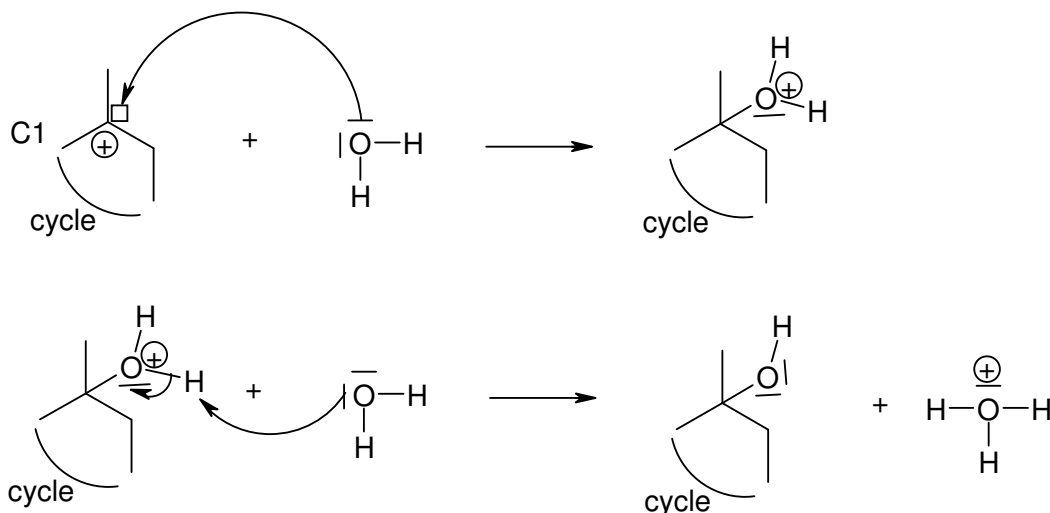
8) Le mécanisme d'hydratation a pour première étape l'entrée d'un proton conduisant à un carbocation. Le proton est apporté par l'acide sulfurique : on pourrait l'écrire formellement $H_{(aq)}^+$ avec une lacune, mais pour rappeler que le proton est fortement associé à des molécules d'eau, on a aussi l'habitude de le noter H_3O^+ . On peut admettre les deux écritures ici. Deux carbocations sont possibles à l'issue de cette étape :



Le carbocation C1 est tertiaire alors que C2 est secondaire ; en l'absence d'autre effet électronique, on peut en déduire que **C1 est plus stable que C2**.

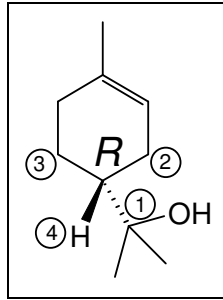
On utilise alors la **règle de Markovnikov**, qui énonce que la protonation initiale d'un alcène lors d'une réaction d'addition conduit **très majoritairement au carbocation le plus stable**.

C1 est donc obtenu très majoritairement, ce qui explique la régiosélectivité. On écrit alors la fin du mécanisme : entrée du nucléophile eau, puis déprotonation.



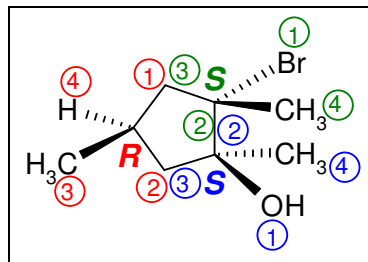
9) On constate la disparition d'un cycle lors du passage à la molécule F. Or il s'agissait d'un cycle à 4 atomes, porteur d'une forte **tension de cycle** (les atomes de carbone sont contraints d'adopter des angles de flexion voisins de 90° dans un tel cycle, au lieu des 109° habituels).

10) Le (*R*)-terpinéol est :



II) Obtention et transformation d'un bromoalcool

1) B possède trois atomes asymétriques :

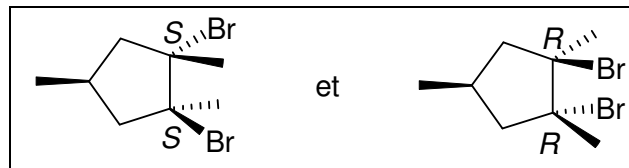


2) La molécule possède 3 atomes asymétriques et aucune autre source d'asymétrie. On peut donc a priori prévoir *au maximum* $2^3 = 8$ stéréo-isomères de configuration. Comme, de plus, aucun plan ou centre de symétrie ne peut apparaître dans aucun de ces stéréo-isomères puisque les substituants des atomes asymétriques sont tous différents, il ne peut exister de composé méso, donc :

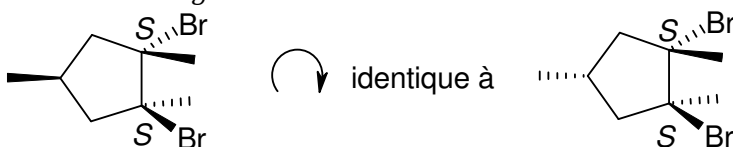
il existe exactement 8 stéréo-isomères de B.

Obtention de B

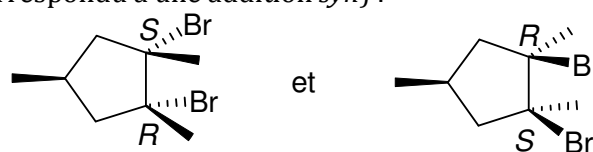
3) On sait que l'addition du dibrome sur un alcène est anti. Ce qui signifie que les deux atomes de brome se retrouvent de part et d'autre du plan de la liaison double initiale. Dans le cas d'un cycle comme ici, les deux atomes de brome se trouvent alors en *trans*. On obtient donc les deux énantiomères suivants, en quantités identiques (mélange racémique) :



Remarque : ici, l'atome de gauche portant le groupe méthyle n'est pas asymétrique. Le placer devant ou derrière ne change rien :



4) Il existe deux autres stéréo-isomères que l'on aurait pu penser obtenir par addition de dibrome sur A (ceux qui auraient correspondu à une addition *syn*) :



non obtenus

Remarque : Ces deux molécules sont des composés méso, car elles possèdent un plan de symétrie

perpendiculaire à la feuille et passant entre les deux atomes asymétriques. On peut passer de l'une à l'autre en inversant la configuration de l'atome de carbone de gauche, contenant le méthyle et inclus dans le plan de symétrie. Les molécules sont bien différentes, selon que le méthyle de gauche est en cis ou en trans des deux atomes de brome : ce sont des diastéréo-isomères.

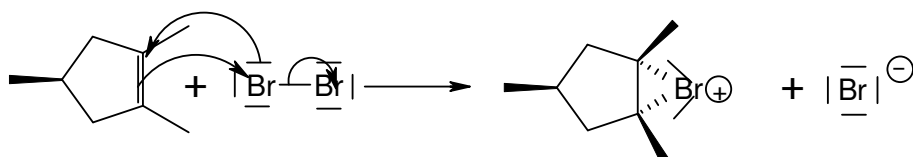
Dans ces deux molécules, les deux atomes de brome sont en *cis* : ces molécules sont donc des diastéréo-isomères des produits *trans* écrits à la question 3 (configuration différente et non image dans un miroir).

Une réaction qui privilégie la formation de diastéréo-isomères par rapport à d'autres est dite

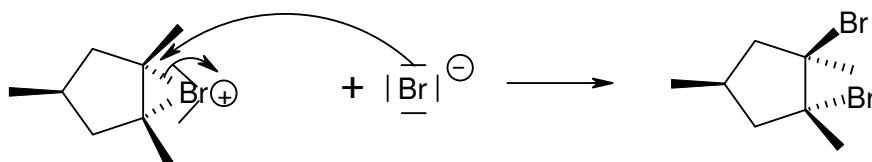
diastéréosélective.

5) La position *trans* des deux atomes de brome est due au passage par l'intermédiaire d'un ion bromonium ponté :

formation de l'ion ponté (sur l'une des faces de la liaison double) :

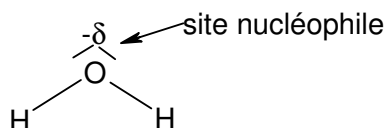


ouverture du pont par l'ion bromure en anti, c'est-à-dire par la face opposée au pont (sur l'un ou l'autre atome C, de manière équiprobable, d'où le mélange racémique final) :



Remarque : Les deux faces ne sont pas équivalentes lors de la formation de l'ion ponté, mais quel que soit le côté où s'est formé le pont, il est ouvert par l'ion bromure de manière équiprobable sur l'un ou l'autre carbone. On obtient donc nécessairement un mélange racémique à l'issue de cette addition.

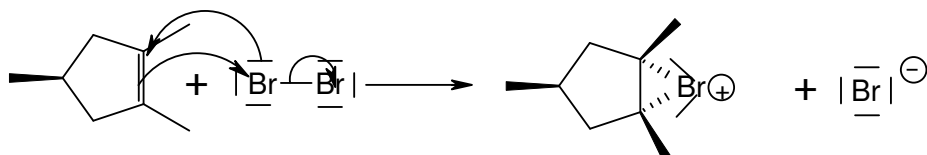
6) L'atome d'oxygène de l'eau porte deux doublets non liants et est chargé $-\delta$ car l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène (et la molécule d'eau est polaire car elle est coudée).



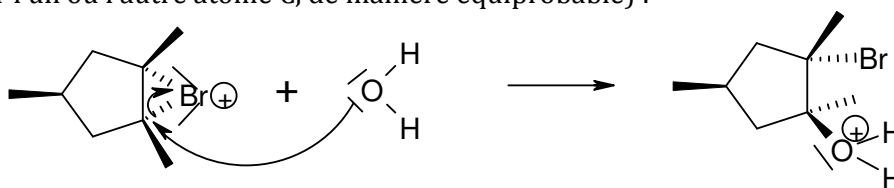
L'oxygène est donc un site porteur d'une densité électronique élevée, qui possède de l'affinité pour les sites pauvres en électrons chargés $+\delta$. C'est la signification du terme nucléophile (« qui aime les noyaux », c'est-à-dire les charges positives).

7) L'eau étant nucléophile, elle peut ouvrir l'ion ponté à la place de l'ion bromure :

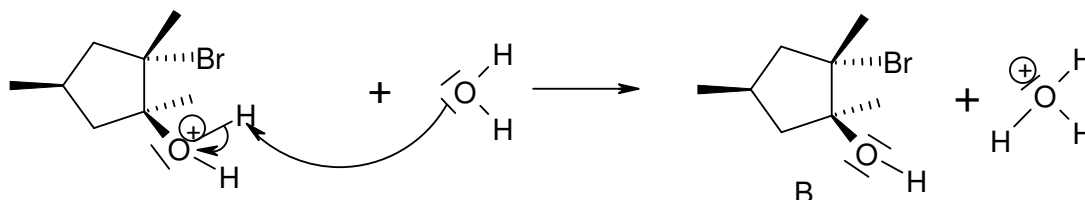
formation de l'ion ponté (sur l'une des faces de la liaison double) :



ouverture du pont par l'eau en anti, c'est-à-dire par la face opposée au pont (sur l'un ou l'autre atome C, de manière équiprobable) :

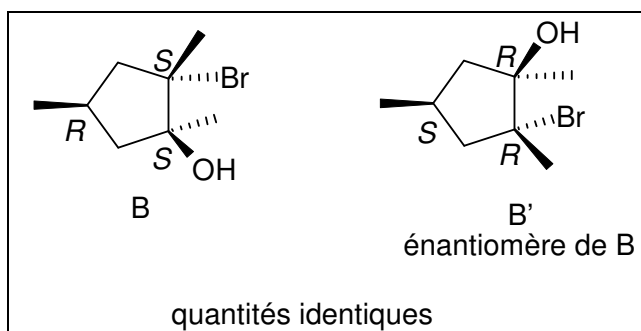


La dernière étape est une déprotonation :

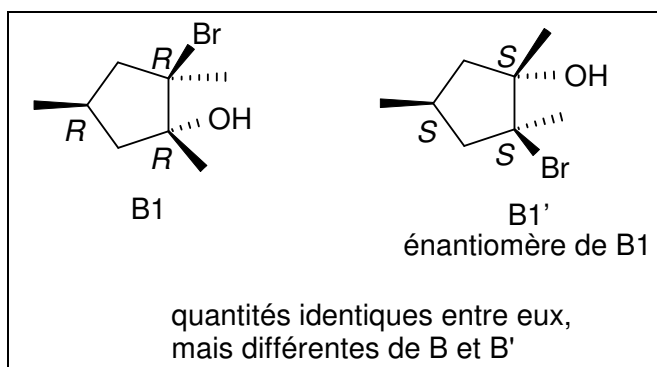


8) Le mécanisme précédent impose que Br et OH soient situés en *trans*. Mais il existe dans ce cas quatre stéréo-isomères (B et trois autres) car l'atome de gauche portant le méthyle est maintenant devenu un atome asymétrique !

Si le pont bromonium se forme initialement sur la face opposée au méthyle (comme écrit dans le mécanisme précédent), alors on obtient B et son énantiomère en même quantité :



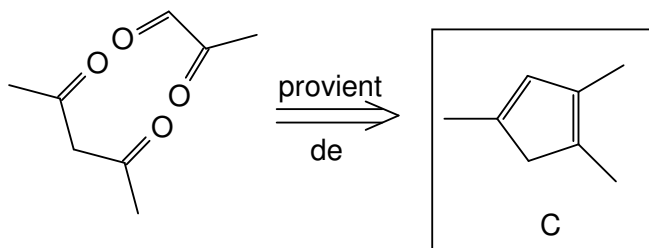
Mais le pont aurait pu aussi se former sur l'autre face. Ce n'est pas équiprobable, donc on obtiendra les deux autres stéréo-isomères suivants, mais dans des quantités différentes de B et B', dont ils sont diastéréo-isomères :



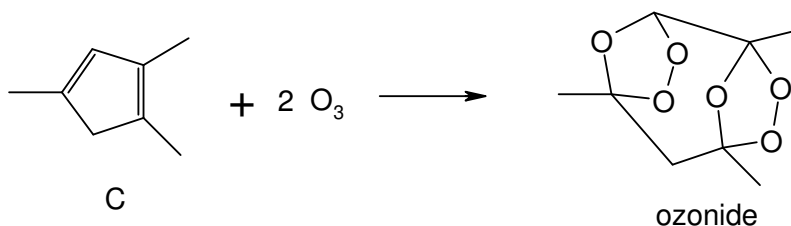
Élimination et déshydratation de B

9) C a un degré d'insaturation $DI = \frac{2 \times 8 + 2 - 12}{2} = 3$. On se doute d'après la séquence fournie, que le cycle à cinq atomes est conservé, et que C possède deux liaisons doubles (la déshydratation est la réaction inverse de l'addition d'eau).

On sait de plus que l'ozonolyse conduit à couper les liaisons doubles C = C pour conduire à des liaisons C = O. On écrit donc face à face les liaisons C = O pour retrouver la nature de C :



10) La couleur bleue est la couleur de l’ozone en solution. La première phase de l’ozonolyse consiste à faire barboter dans une solution de C un courant d’air ozonisé, jusqu’à obtention complète de l’ozonide. Tant que cette réaction n’est pas terminée, l’ozone est consommé au fur et à mesure qu’on l’introduit et la solution est incolore. Lorsque C a entièrement réagi, l’ozone en excès s’accumule dans le milieu et la couleur bleue apparaît.



La couleur bleue de l’ozone apparaît lorsque C a été intégralement converti en ozonide.

III) Dédoublement du réactif de Mosher

1) Un mélange racémique est

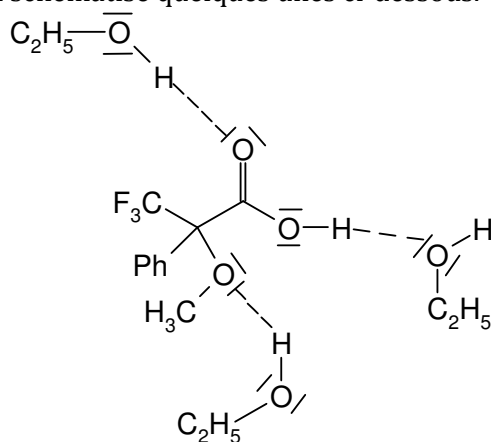
un mélange de deux énantiomères en quantités identiques.

Les pouvoirs rotatoires dans une solution étant additifs, et des énantiomères ayant des pouvoirs rotatoires opposés :

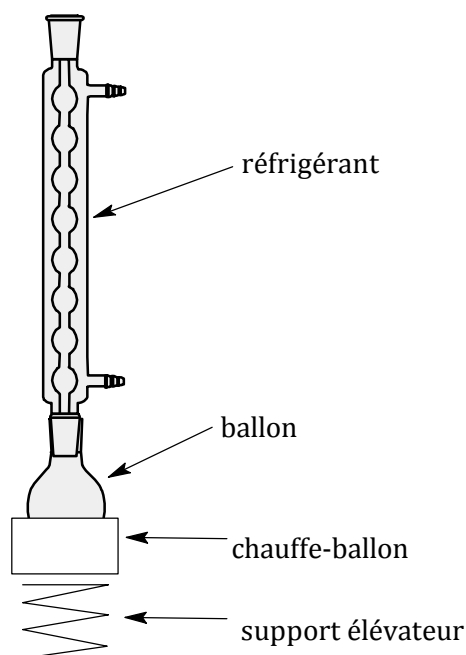
Le pouvoir rotatoire d’un mélange racémique est nul.

2) Il est difficile de séparer des énantiomères, car ils ont les mêmes propriétés physiques (sauf le signe du pouvoir rotatoire) et les mêmes propriétés chimiques (face aux réactifs achiraux).

3) L’acide de Mosher est polaire, tout comme l’éthanol ; il s’établit donc entre les deux molécules les trois types de forces de van der Waals (Keesom, Debye, London). Mais les forces intermoléculaires les plus importantes qui peuvent s’établir sont les nombreuses liaisons hydrogène, les deux molécules possédant un groupe OH. On en schématise quelques unes ci-dessous.



4) Ce montage permet aux vapeurs de se recondenser et de retourner dans le ballon. On peut ainsi porter le solvant à ébullition tout en évitant de le dégager dans l’atmosphère.



5) La recristallisation est une technique qui a pour but de réaliser

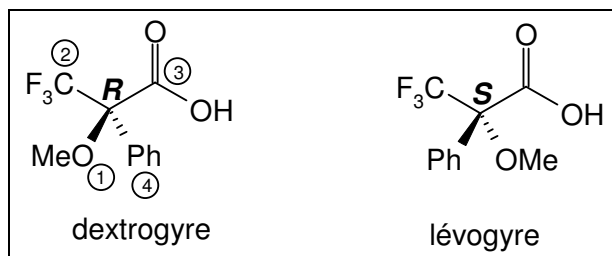
la purification d'un solide.

- On choisit un solvant tel que le solide à purifier y soit soluble à chaud et insoluble à froid, ici l'éthanol.
- On introduit le solide à purifier dans le ballon. On le surmonte d'un **minimum** de solvant et on porte à ébullition. S'il reste du solide non dissous, on ajoute un peu de solvant par le haut du réfrigérant.
- Lorsque la solution est limpide, on retire le chauffage et on laisse refroidir lentement à température ambiante. Le solide recristallise lentement.
- On place alors le ballon dans un cristallisoir d'eau froide, puis de glace.
- On récupère le solide cristallisé sur buchner, en le lavant et en l'essorant.

Les impuretés sont en principe restées en solution dans le filtrat car, étant en faible concentration, elles n'atteignent pas leur saturation, même à froid.

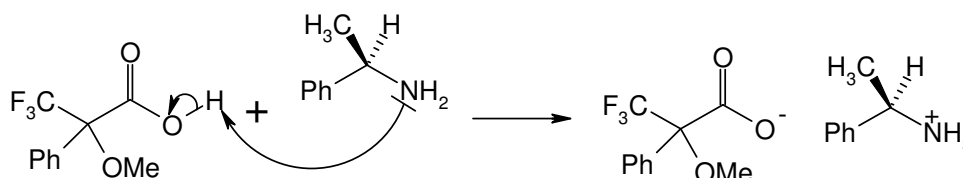
6) On constate que les deux acides de Mosher que l'on a obtenus ont des **pouvoirs rotatoires spécifiques opposés**, ce qui laisse penser qu'ils sont énantiomères, donc qu'on a réussi le dédoublement du mélange racémique.

7) L'acide de Mosher lévogyre est celui qui a un pouvoir rotatoire spécifique négatif. L'énoncé nous précise que l'atome asymétrique est de descripteur *S* dans ce cas. Le dextrogyre a donc un descripteur *R* :

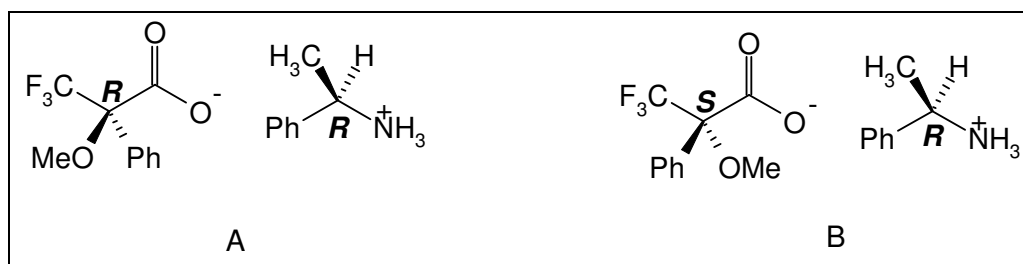


8) L'acide carboxylique a cédé un proton H^+ à l'amine :

il s'agit d'une réaction acido-basique au sens de Brønsted.



9) Les configurations absolues ne sont modifiées à aucun moment. Par conséquent, le cation ammonium a la même configuration absolue que dans la (*R*)-1-phényléthanamine. Par contre, le composé A conduit ensuite à l'acide de Mosher dextrogyre, et B au lévogyre, d'où la configuration absolue dans l'anion :



10) A et B sont **de configuration différente** d'après le descripteur de l'anion carboxylate. Or A et B **ne sont pas énantiomères**, car le descripteur de l'ion ammonium n'est pas inversé entre les deux, donc :

A et B donc diastéréo-isomères.

11) L'amine chirale est un agent de résolution. En s'associant à l'acide de Mosher, elle a donné lieu à deux composés A et B diastéréo-isomères. Des composés diastéréo-isomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes, à la différence des énantiomères. Ici, on joue sur la **différence de solubilité de A et B à froid dans l'éthanol** : A est insoluble et B est soluble. On peut donc très facilement les séparer par filtration.

Il reste alors à régénérer les acides de Mosher énantiomériquement purs en ajoutant à A ou B de l'acide chlorhydrique pour reprottonner l'ion carboxylate.