

PCSI 2021/2022

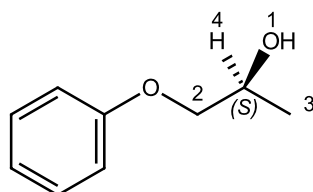
option PC

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

Synthèse d'un éther-couronne pour extraire l'ion lithium

I) Étude préliminaire

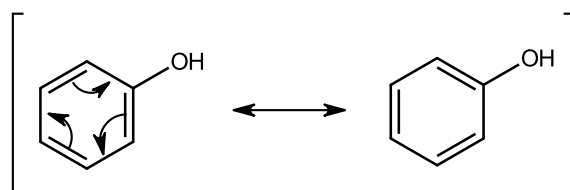
- 1) L'atome asymétrique de A porte le **stéréodescripteur S** :



A possède un atome asymétrique et un seul, ce qui permet d'affirmer :

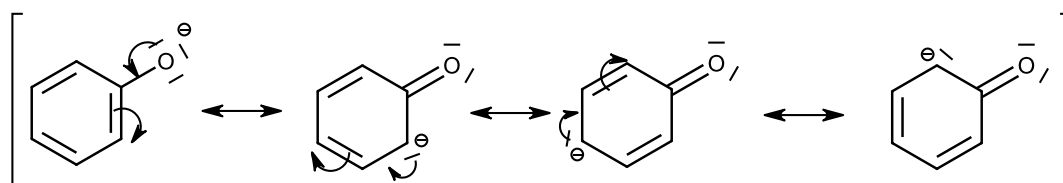
A est chiral.

- 2) Le cycle aromatique du phénol possède trois liaisons doubles conjuguées. On peut écrire deux formules mésomères équivalentes, ce qui rend compte du fait que les six liaisons C-C du cycle ont toutes à peu près la même longueur :



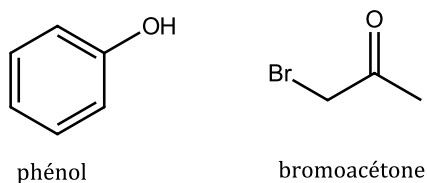
- 3) Un alcool aliphatique possède un pK_a compris entre 15 et 19.

Le phénol ayant un $pK_a = 10,0$ est donc un acide nettement plus fort qu'un alcool aliphatique. On peut expliquer cette différence en écrivant sa base conjuguée, l'ion phénolate, et en remarquant que la charge négative est délocalisée sur trois atomes de carbone du cycle. La base conjuguée est ainsi stabilisée par mésomérie ; c'est donc une base moins forte qu'un alcoolate aliphatique, d'où le pK_a plus faible.

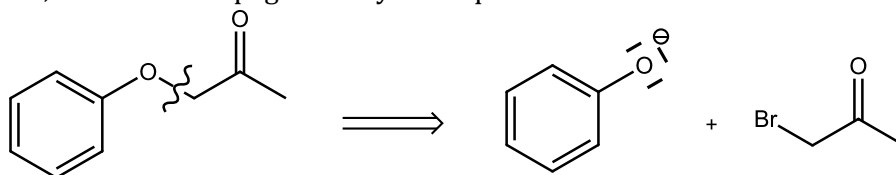


Première voie de synthèse de A

4) On dispose de phénol et de bromoacétone :

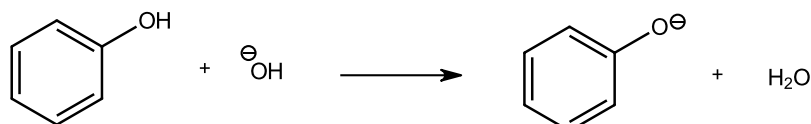


Le composé B étant un éther-oxyde, la bromoacétone comportant un atome de brome sur un atome de carbone primaire, il paraît adéquat d'envisager une synthèse de l'éther-oxyde B par la **réaction de Williamson**, selon le découpage rétrosynthétique suivant :



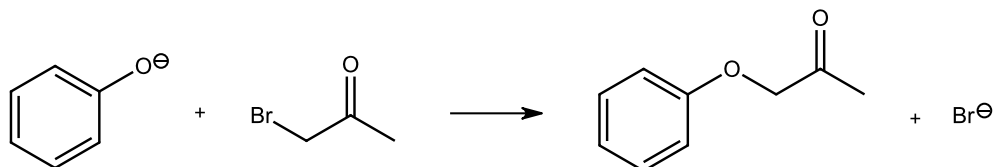
Pour cela, en travaillant sous la hotte et en utilisant des gants de protection :

- on dissout du phénol dans un solvant adapté, par exemple de l'acétone.
- on introduit un équivalent d'hydroxyde de sodium NaOH dans cette solution afin de déprotonner quantitativement le phénol et obtenir l'ion phénolate :

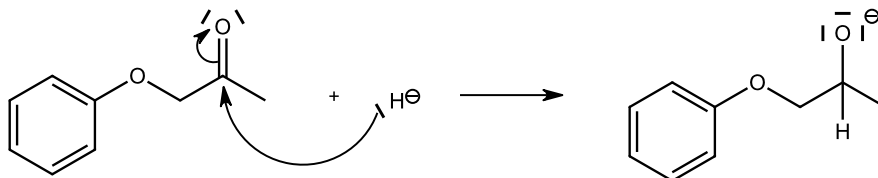


NB : HO^- est une base assez forte pour déprotonner le phénol car $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14 > 10$.

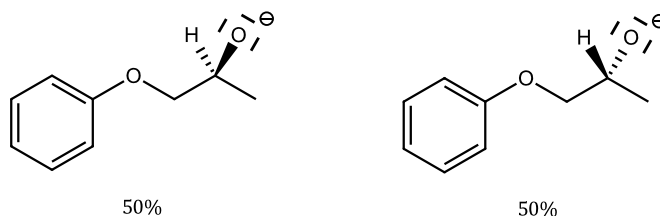
- on ajoute un équivalent de bromoacétone pour synthétiser B par substitution nucléophile (mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$) :



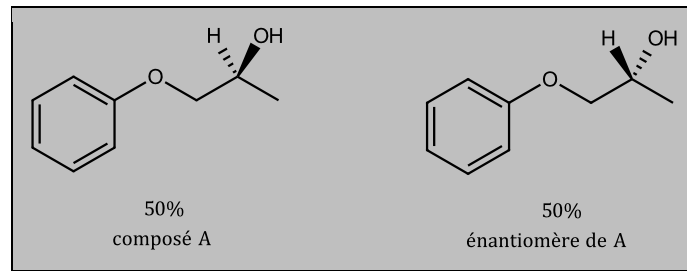
5) L'addition nucléophile de l'ion hydrure sur le groupe carbonyle s'écrit :



6) Lors de l'addition nucléophile précédente, un atome asymétrique est créé. Le groupe carbonyle étant plan et les deux faces de ce plan étant équivalentes (pas d'autre atome asymétrique dans la molécule), l'ion hydrure peut approcher de manière équiprobable sur l'une ou l'autre des faces. On obtient donc nécessairement un mélange racémique des deux alcoolates :



Lors de l'hydrolyse acide, les alcoolates précédents sont protonnés ($\text{RO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{ROH}$). On obtient donc finalement un mélange racémique de A et de son énantiomère :



7) La formule brute de la bromoacétone étant $\text{C}_3\text{H}_5\text{OBr}$, on calcule sa masse molaire :

$$M_0 = 3 \times 12,0 + 5 \times 1,0 + 1 \times 16,0 + 1 \times 79,9 = 136,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

D'où la quantité de matière introduite :

$$n_0 = \frac{m_0}{M_0}$$

Selon les équations de la réaction de Williamson, puis de l'addition nucléophile, puis de l'hydrolyse acide, qui ont toutes une stœchiométrie 1:1, la quantité maximale d'alcool que l'on peut espérer obtenir est :

$$n_{\text{max}} = n_0$$

On calcule alors la quantité de A réellement obtenue. La formule brute de A étant $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$, sa masse molaire est :

$$M_A = 9 \times 12,0 + 12 \times 1,0 + 2 \times 16,0 = 152,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

D'où la quantité de matière de A obtenue :

$$n_A = \frac{m_1}{M_A}$$

Finalement, le rendement est donc :

$$\rho = \frac{n_A}{n_{\text{max}}} = \frac{n_A}{n_0} = \frac{m_1 M_0}{m_0 M_A} = 0,45$$

Le rendement de la synthèse de A est de 45%.

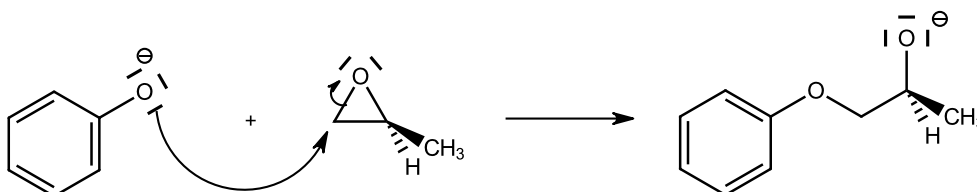
Remarque : Ce rendement aussi faible s'explique par le fait qu'on a isolé uniquement l'isomère A du mélange racémique des alcools. L'énantiomère de A ne nous intéressant pas, on « perd » ainsi la moitié des alcools formés...

Du point de vue de la quantité de A maximale formée, on pourrait dire que $n_{A,\text{max}} = \frac{n_0}{2}$, et donc annoncer un rendement de 90% pour cet isomère-là uniquement.

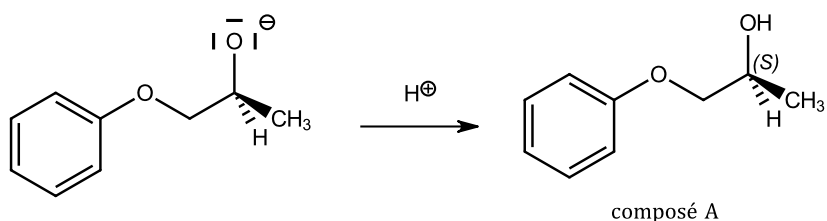
Deuxième voie de synthèse de A

8) On complète les mécanismes indiqués dans l'énoncé en écrivant les produits obtenus.

Pour le mécanisme 1, l'atome asymétrique n'est pas concerné et on obtient :

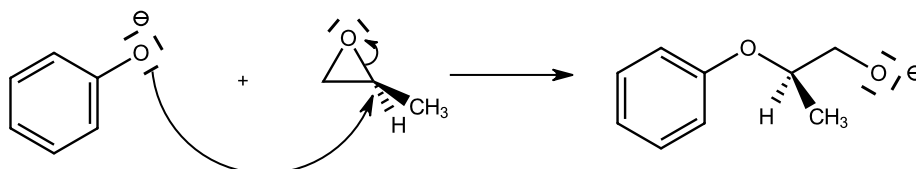


... soit après hydrolyse acide :

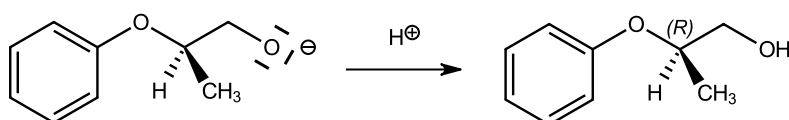


Le mécanisme 1 conduit au composé A.

Pour le mécanisme 2, l'atome subissant la substitution étant asymétrique, on veille à bien écrire l'inversion de Walden :



... soit après hydrolyse acide :



Dans ce cas, on obtient un isomère de structure de A (isomère de chaîne).

9) Comme la réaction forme 90% de A et seulement 10% de son isomère de structure, on dit :

La réaction est régiosélective à 90% en faveur de A.

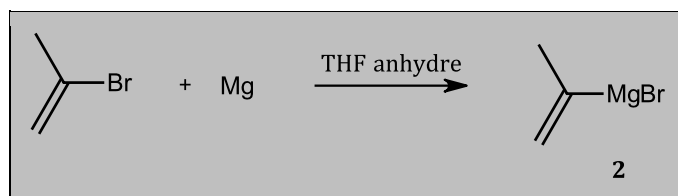
Tout d'abord, on remarque que les mécanismes S_N2 que l'on a écrits ne sont pas renversables. Le sens direct se produit en raison de l'ouverture du cycle tendu, mais il n'y a pas de nucléofuge possible dans l'autre sens. La réaction est donc sous **contrôle cinétique**.

On peut donc affirmer que la proportion de produits obtenue est directement liée au rapport des constantes cinétiques des mécanismes 1 et 2 : $k_1 \approx 9 \cdot k_2$.

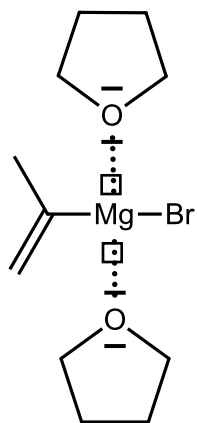
Pour interpréter ce rapport, on peut remarquer que, dans le mécanisme 1, c'est un atome de carbone **primaire** qui subit la substitution, alors que dans le mécanisme 2, il est **secondaire** ; l'encombrement stérique est donc plus important dans ce dernier cas, ce qui est un critère majeur de diminution de l'électrophilie dans le cas d'un mécanisme S_N2 .

II) Préparation du pinacol

1) Pour préparer **2**, on doit dissoudre du 2-bromoéthène dans du THF anhydre et ajouter du magnésium métallique en copeaux. La réaction est :

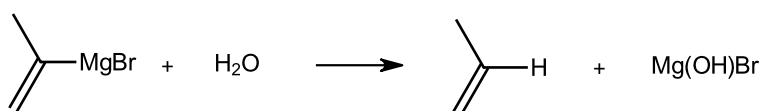


2) Le THF étant un éther-oxyde, il permet de stabiliser l'organomagnésien formé par complexation. Il se forme ainsi une association de type acide-base de Lewis, qui apporte de la densité électronique dans les lacunes du magnésium :

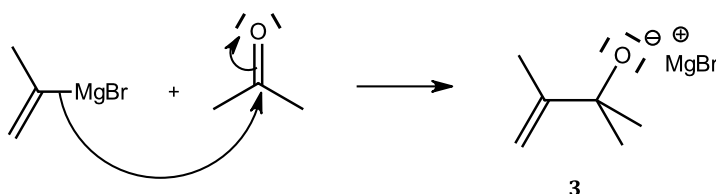


complexe THF-organomagnésien

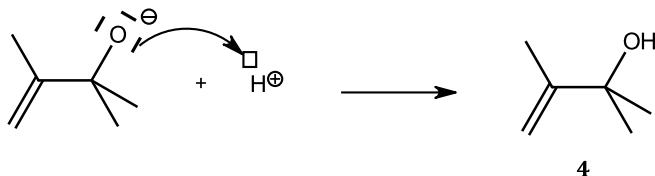
Le THF doit être parfaitement anhydre. En effet, les organomagnésiens étant des bases très fortes, équivalentes à des carbanions, ils seraient **détruits par l'eau** selon :



3) Passage de **1** à **3** : addition nucléophile de l'organomagnésien sur la cétone :



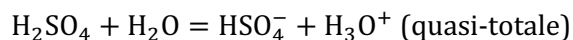
Passage de **3** à **4** : protonation de l'alcoolate, lors de l'hydrolyse acide :



4) H_2SO_4 est l'**acide sulfurique**.

C'est un **acide fort dans l'eau**, c'est-à-dire que : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) < 0$.

Par conséquent, lors de sa dissolution dans l'eau, il se dissocie quantitativement selon :

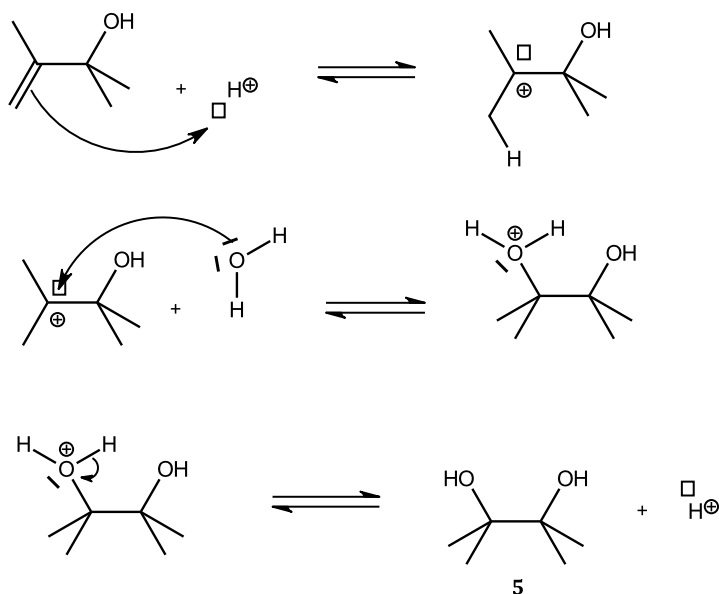


L'acide sulfurique concentré en solution aqueuse contient donc essentiellement les solutés HSO_4^- et H_3O^+ (ou H^+).

Remarque :

Ceci n'est valable qu'en solution suffisamment concentrée, c'est-à-dire telle que le pH est voisin de 0. Dans ce cas, on peut négliger la transformation de HSO_4^- en SO_4^{2-} , car $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) \approx 2$.

5) Dans le cours, on a appris le mécanisme de déshydratation intramoléculaire d'un alcool tertiaire. L'écrire au brouillon sur l'hypothétique passage de **5** à **4**... puis le présenter dans l'autre sens puisqu'en milieu acide concentré, mais pas trop, et sans chauffer, c'est le sens **4** → **5** qui se produit :



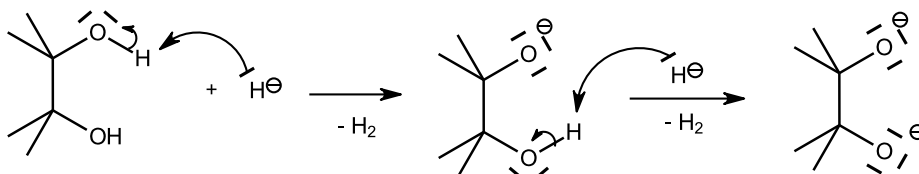
6) Le pinacol est le

2,3-diméthylbutane-2,3-diol.

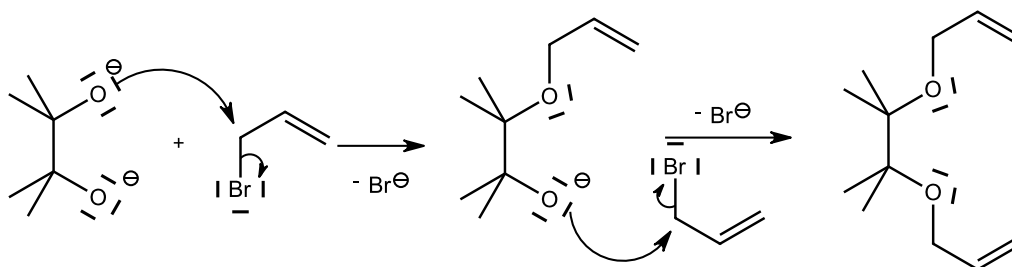
III) Obtention de l'éther-couronne

1) Le passage de 5 à 6 est une double réaction de Williamson.

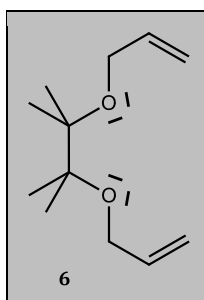
On sait en effet que NaH est un solide ionique ($= \text{Na}^+, \text{H}^-$) dont le rôle est de fournir l'ion hydrure H^- , base très forte permettant de déprotoner les alcools (l'énoncé rappelle que H_2/H^- a un $\text{p}K_a$ de 35, alors qu'un alcool aliphatique a un $\text{p}K_a$ entre 15 et 19). Comme il y a 2 équivalents de NaH, les deux fonctions alcool sont déprotonées :



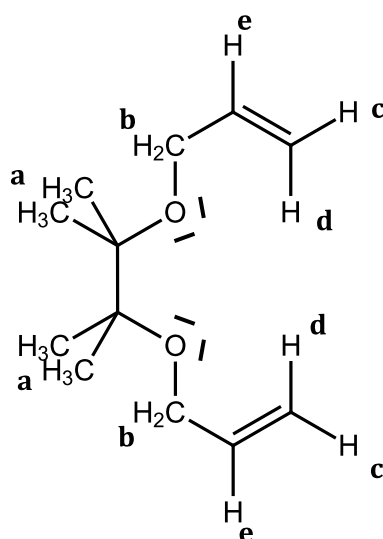
Les fonctions alcoolates ainsi générées sont d'excellents nucléophiles, pouvant substituer l'atome de brome, porté par l'atome de carbone primaire du 3-bromopropène, par mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$. Comme il y a 2 équivalents de 3-bromopropène, les deux fonctions alcoolates réalisent cette substitution :



D'où la structure du composé 6 :



2) La molécule **6** laisse apparaître 5 groupes de protons isochrones, qu'on identifie par les lettres a, b, c, d et e ci-dessous :



Protons a : signal singulet à 1.19 ppm

- l'intégration correspond bien à 12 protons isochrones ;
- le déplacement chimique est dans l'intervalle 0,8-1,7 ppm donné dans la table pour CH₃-C ;
- le signal est singulet car il n'y a aucun proton sur le C portant ces groupes CH₃ donc pas de couplage.

Protons b : signal doublet à 3.98 ppm

- l'intégration correspond à 4 protons isochrones ;
- le déplacement chimique est légèrement au-delà de l'intervalle 3,4-3,9 ppm donné dans la table pour CH₂-O, mais cela peut s'expliquer par la proximité de la liaison double C=C déblindante ;
- le signal est un doublet par couplage de chaque proton b avec un unique proton e.

Protons c : signal doublet de doublets à 5.05 ppm

- l'intégration correspond à 2 protons isochrones ;
- le déplacement chimique correspond bien à des protons vinyliques (intervalle 5,0-6,8 ppm selon la table) ;
- le signal est un doublet de doublet, dont les constantes de couplage correspondent : à un couplage $^2J = 1,6$ Hz avec le proton d (table : 0-3 Hz) **et** à un couplage $^3J = 10,4$ Hz avec le proton e (table : 6-10 Hz pour un couplage *cis*).

Protons d : signal doublet de doublets à 5.23 ppm

- l'intégration correspond à 2 protons isochrones ;
- le déplacement chimique correspond bien à des protons vinyliques (intervalle 5,0-6,8 ppm selon la table) ;
- le signal est un doublet de doublet, dont les constantes de couplage correspondent : à un couplage $^2J = 1,6$ Hz avec le proton c (table : 0-3 Hz) **et** à un couplage $^3J = 19$ Hz avec le proton e (table : 12-18 Hz pour un couplage *trans*).

Protons e : signal multiplet à 5.91 ppm

- l'intégration correspond à 2 protons isochrones ;
- le déplacement chimique correspond bien à des protons vinyliques (intervalle 5,0-6,8 ppm selon la table) ;
- le signal est complexe (en théorie un triplet de doublets de doublets) par couplage avec les protons b, c et d. On retrouve bien les constantes de couplage précédemment attribuées à ces couplages.

3) La constante de couplage $^3J = 19$ Hz se convertit en ppm par application de la formule :

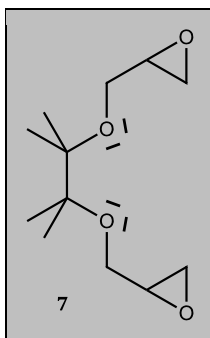
$$\delta_J = \frac{{}^3J}{\nu_0} \times 10^6$$

... où $\nu_0 = 400$ MHz est la fréquence fondamentale de l'appareil. On trouve :

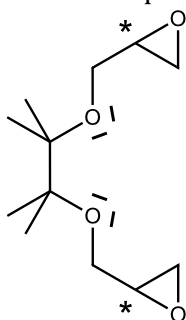
$$\delta_J \approx 0,05 \text{ ppm}$$

Cette valeur est inférieure au double de la distance entre les deux pics les plus proches du spectre (5,05 et 5,23 ppm) : **les signaux ne se chevauchent pas** (mais on n'en est pas très loin : il était bien nécessaire d'utiliser un appareil puissant à $\nu_0 = 400$ MHz).

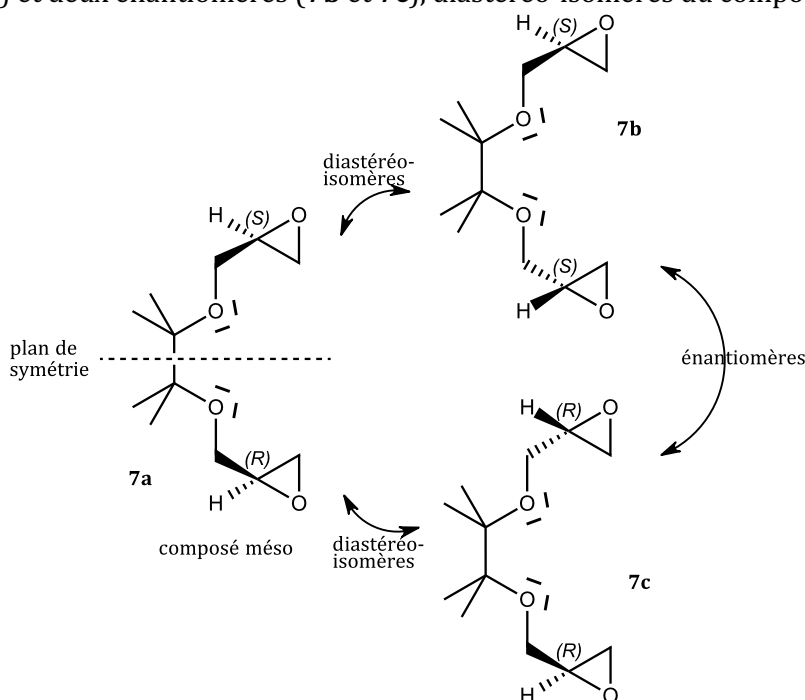
4) Par application de l'indication fournie, on trouve la structure de **7** :



5) La molécule **7** possède deux atomes asymétriques, marqués d'un astérisque ci-dessous :



Ces atomes asymétriques étant identiquement substitués, il existe 3 stéréo-isomères de **7** : un composé méso (**7a**) et deux énantiomères (**7b** et **7c**), diastéréo-isomères du composé méso :



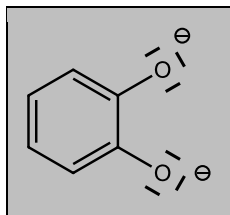
Les deux énantiomères **7b** et **7c** étant de stabilités rigoureusement identiques, et les réactifs de départ (**6** et *m*-CPBA) étant achiraux, les profils énergétiques des mécanismes conduisant à l'un ou l'autre sont nécessairement confondus : on obtient nécessairement **7b** et **7c** en mélange racémique.

En revanche, comme **7a** est distéréo-isomère de **7b** et **7c**, il n'y a aucune raison qu'il se forme en mêmes quantité qu'eux.

Comme **7a** est achiral est que **7b** et **7c** sont obtenus en mélange racémique, on en déduit :

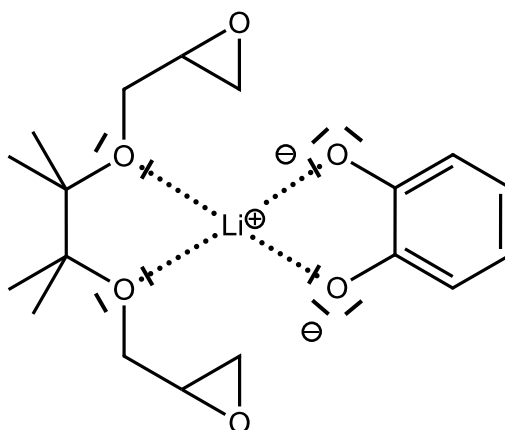
Le mélange obtenu a un pouvoir rotatoire nul.

6) Selon les données en début d'énoncé, les deux pK_a du catéchol sont nettement inférieurs à $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$. En présence d'au moins deux équivalents de base (M^+ , HO^-), on obtient donc la dibase conjuguée du catéchol **8** :



7) Le cation lithium peut réaliser **simultanément** :

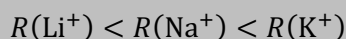
- des interactions **électrostatiques (cation/anion)** avec les deux atomes d'oxygène chargés négativement de la base conjuguée de **8** ;
- des interactions **ion/dipôle** avec les atomes d'oxygène centraux de **7** (atomes porteurs de charge partielle $-\delta$) :



8) Lithium, sodium et potassium sont des **métaux alcalins** (première colonne du tableau périodique). Ils sont très peu électronégatifs et possèdent un unique électron de valence, c'est pourquoi on les trouve couramment sous forme de cations Li^+ , Na^+ , K^+ .

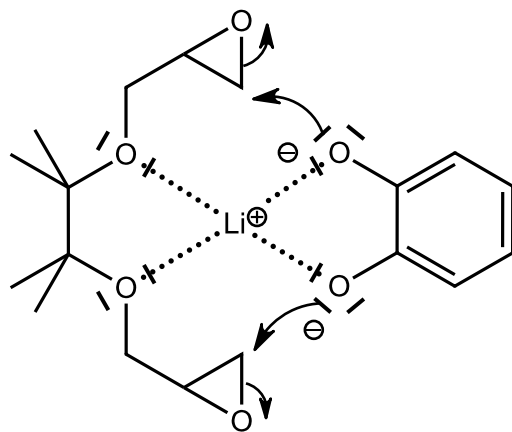
On sait que les rayons atomiques augmentent quand on descend dans une colonne du tableau périodique, ceci car les électrons externes occupent des couches électroniques plus élevées.

Ainsi : $R(Li) < R(Na) < R(K)$. Il en va de même si on retire à chacun d'eux un électron :



9) On constate que seul l'ion lithium peut entrer dans la cavité de l'éther-couronne **9**. Les différents cations étant placés à égale distance des quatre atomes O (vu du dessus), on constate sur la vue de profil que les ions Na^+ , et surtout K^+ , sont trop gros et sont situés en-dehors de la cavité.

En revanche, l'ion Li^+ a la bonne taille pour être au centre du rectangle formé par les quatre atomes O. Or cette disposition, que l'on a dessinée à la question **7**, est cruciale pour la réaction de cyclisation entre **7** et **8**, qui consiste en une ouverture simultanée des deux époxydes par la base conjuguée du catéchol (réaction vue question I.8, mécanisme 1) :



Avec Na^+ et K^+ la distance entre les groupes phénolates et les fonctions époxydes est trop grande : le cycle ne se forme pas.