

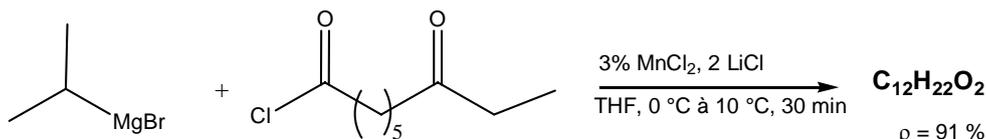
I - LA SELECTIVITE GRACE A L'ELEMENT MANGANESE

Acylation de composés organomagnésiens : chimiosélectivité

La présence d'une quantité catalytique de chlorure de manganèse permet la formation de cétones à partir de chlorure d'acyle fonctionnalisé dans des conditions opératoires douces et avec de bons rendements.

Vous pourrez vous aider de l'ANNEXE 1

Un exemple est étudié ici : Bilan réactionnel



Le spectre RMN du proton du composé obtenu présente les signaux suivants :

- un doublet intégrant pour 6H à $\delta = 1,3$ ppm
- un septuplet intégrant pour 1H à $\delta = 2,2$ ppm
- un massif intégrant pour 10H à $\delta \approx 1,5$ ppm
- un quadruplet intégrant pour 2H à $\delta = 2,3$ ppm
- un triplet intégrant pour 3H à $\delta = 1,2$ ppm

Le spectre IR ne montre aucune bande large aux alentours de 3300 cm^{-1} .

- 1.** Donner la représentation topologique de la molécule synthétisée. Attribuer les déplacements chimiques aux différents protons en justifiant succinctement la réponse.
- 2.** Quel est le rôle du chlorure de manganèse dans cette réaction ? Expliquer.
- 3.** Donner la formule topologique du produit que l'on aurait obtenu en l'absence du chlorure de manganèse.

Régiosélectivité des monoalkylations de cétones

La 2-méthylcyclohexanone est placée pendant 30 min à -78 °C en présence de LDA (diisopropylamide de lithium). Le bromure de benzyle ($\text{Ph-CH}_2\text{-Br}$) dans du THF est ensuite additionné pendant 2 h. La même expérience est réalisée en présence de l'ion manganèse sous la forme $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{LiCl}$.

On observe les résultats suivants :

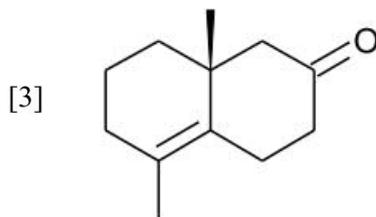
| | | |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Absence d'ion manganèse : | produit cinétique : 76% | produit thermodynamique : 24% |
| Présence d'ion manganèse : | produit cinétique : 95% | produit thermodynamique : 5% |

- 4.** Préciser si les conditions opératoires favorisent le produit cinétique ou thermodynamique.
- 5.** Donner les représentations topologiques des deux énolates obtenus dans les conditions cinétiques et thermodynamiques en justifiant la réponse. Quel rôle peut jouer l'ion manganèse ?

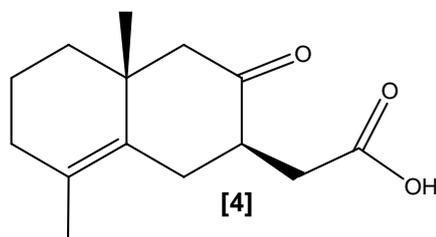
II- L'OXYDATION PAR L'ELEMENT MANGANESE

Le dioxyde de manganèse, la pyrolusite (MnO_2), est connu depuis l'Antiquité pour « blanchir » les coulées de verre en oxydant les ions ferreux en ions ferriques. Ces propriétés oxydantes sont également couramment utilisées en chimie organique sur les fonctions alcools en particulier.

Synthèse de l'alantolactone à partir du composé [3]



Le composé [3] est mis en présence d'amidure de sodium, puis de 2-bromoéthanoate d'éthyle. Le composé est ensuite traité à chaud par une solution de potasse alcoolique. Après neutralisation du milieu, le produit [4] a la structure suivante :



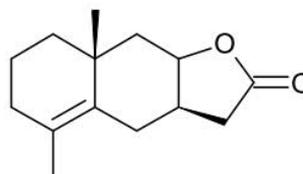
- 6.** Donner les étapes du mécanisme de la réaction entre le composé [3], l'amidure de sodium et l'ester bromé, qui donne l'intermédiaire [4]. (On ne pose aucune question sur la transformation de [4] en [5].)

L'action du diazométhane, CH_2N_2 , transforme la fonction acide carboxylique en ester méthylique. Puis un traitement au tétrahydruroborate de sodium permet la formation d'une lactone (ester cyclique) [5].

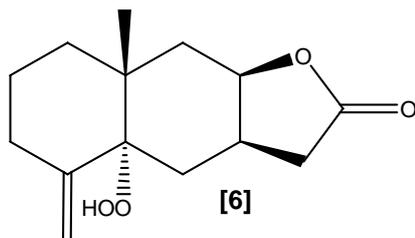
- 7.** Donner une représentation de Lewis du diazométhane. La succession d'une étape A/B et d'une substitution nucléophile, entre du diazométhane et un acide carboxylique, permet la synthèse d'un ester méthylique. Donner le mécanisme et le bilan de cette transformation sur l'exemple de l'action du diazométhane sur [4] et en déduire le produit intermédiaire [5i] obtenu.

- 8.** Donner la formule topologique du composé [5ii] obtenu après l'action du tétrahydruroborate de sodium.

On donne la formule topologique du composé [5] :



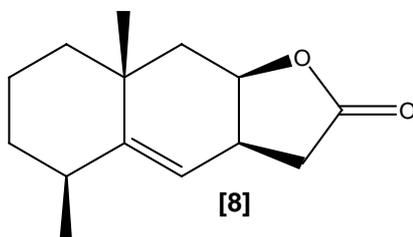
L'ester cyclique est ensuite soumis à une réaction de photo-oxygénation selon la procédure de Nickon et Bagli. Une fonction hydroperoxyde sur un centre asymétrique est ainsi créée sur le composé nommé **[6]** représentée ci-après. La photo-oxygénation met en jeu le dioxygène dans un état singulet. Il s'agit d'un état excité diamagnétique correspondant à un état où tous les électrons sont appariés.



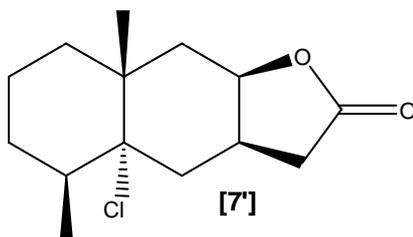
Le dihydrogène en présence de palladium transforme entre autre la fonction hydro-peroxyde en alcool tertiaire, avec rétention de configuration.

9. Quelle autre fonction que la fonction hydroperoxyde réagit simultanément ? Donner la formule topologique du composé **[7]**.

Le chlorure de thionyle, SOCl_2 , en présence de pyridine (base), à chaud, permet la synthèse de **[8]** représenté ci-dessous :

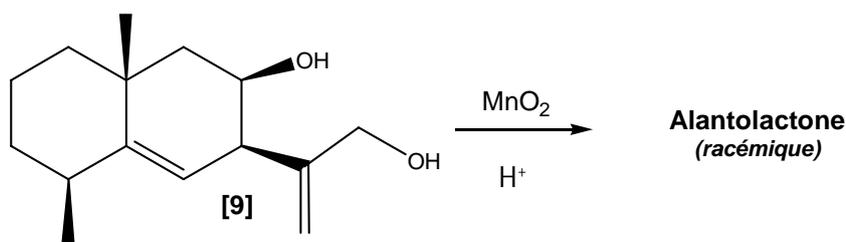


L'action du chlorure de thionyle est similaire à celle du chlorure d'hydrogène mais il permet une rétention de configuration au niveau du carbone électrophile. Il se forme le composé intermédiaire **[7']**, ci-après :



10. Proposer un mécanisme expliquant la formation du composé **[7']** en utilisant le chlorure d'hydrogène puis celle de la formation de **[8]**. Justifier la régiosélectivité observée dans la réaction **[7']** → **[8]**. On supposera que la cinétique est d'ordre 2. La règle de Zaitsev est-elle vérifiée ?

Par des étapes non étudiées, la molécule [9] est synthétisée à partir de la molécule [8]. Elle est ensuite soumise au traitement ci-dessous :



Le spectre IR montre seulement l'apparition d'une bande fine et intense à 1750 cm^{-1} .

11. Sachant que le **dioxyde de manganèse permet des oxydation ménagées, uniquement sur les alcools α -allyliques** (ie en α d'un alcène), donner la formule topologique du premier intermédiaire obtenu.

Ce premier intermédiaire réagit ensuite de façon intramoléculaire en milieu légèrement acide, pour donner un second intermédiaire, dont on précisera la fonction, qui finalement évolue pour donner l'alantolactone en présence de MnO_2 en excès.

12. Donner la formule topologique de l'alantolactone. Que signifie le terme « racémique » ? Expliquer la donnée spectroscopique IR.

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation

C_{tet} : C tétragonal

C_{tri} : C trigonal $>\text{C}=\text{}$

| Liaison | Nature | Nombre d'onde (cm^{-1}) | Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible |
|----------------------------------|------------|------------------------------------|--|
| O-H alcool lié | Élongation | 3200-3600 | F ; large |
| $\text{C}_{\text{tet}}\text{-H}$ | Élongation | 2850-2990 | F |
| C=O ester | Élongation | 1735-1750 | F |
| C=O aldéhyde-cétone | Élongation | 1700-1740 | F |
| C=C | Élongation | 1620-1690 | m |

Spectroscopie de RMN du proton

**Domaines de déplacements chimiques des protons
des groupes M (méthyle CH_3 , méthylène CH_2 et méthyne CH)
en α ou en β de groupes caractéristiques.
(Ar : cycle benzénique ; R : chaîne alkyle)**

| Type de proton | δ en ppm | Type de proton | δ en ppm |
|---------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| M- CH_2 -R | 0,8-1,6 | M-C-CO-R | 1,1-1,8 |
| M-CO-R | 2,1-2,6 | R-CHO | 9,9 |

Remarque : l'influence de groupements voisins peut éventuellement élargir certains domaines.

III – OM DE FRAGMENTS

Cette partie aborde l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires, volontairement simplifié, d'un complexe de géométrie plan carré, le complexe tétrahydrurorhodiumate(I) $[\text{RhH}_4]^{3-}$. Ses orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison des orbitales de deux fragments :

- fragment H_4^{4-} , obtenu en disposant quatre ions hydruure aux sommets d'un carré ;
- fragment rhodium, Rh^+ , placé au centre du carré.

Les résultats obtenus pour le complexe modèle $[\text{RhH}_4]^{3-}$ seront supposés généralisables au complexe de Wilkinson, également de géométrie plan-carré. Les orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-} sont représentées figure 2. En figure 3 sont représentées la fragmentation, le système d'axes et le diagramme d'orbitales moléculaires de $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sur lequel les orbitales moléculaires constituant le « bloc d » du complexe sont encadrées.

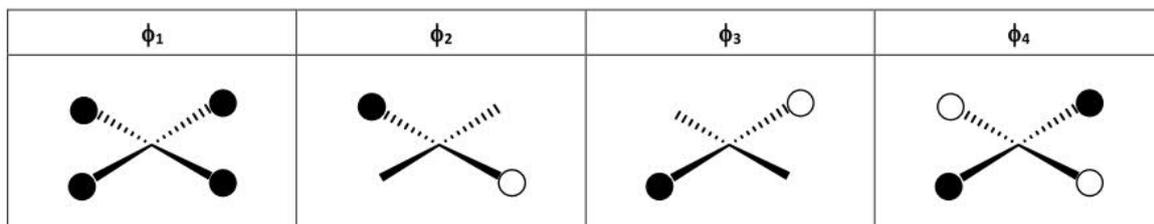


Figure 2 Orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-}

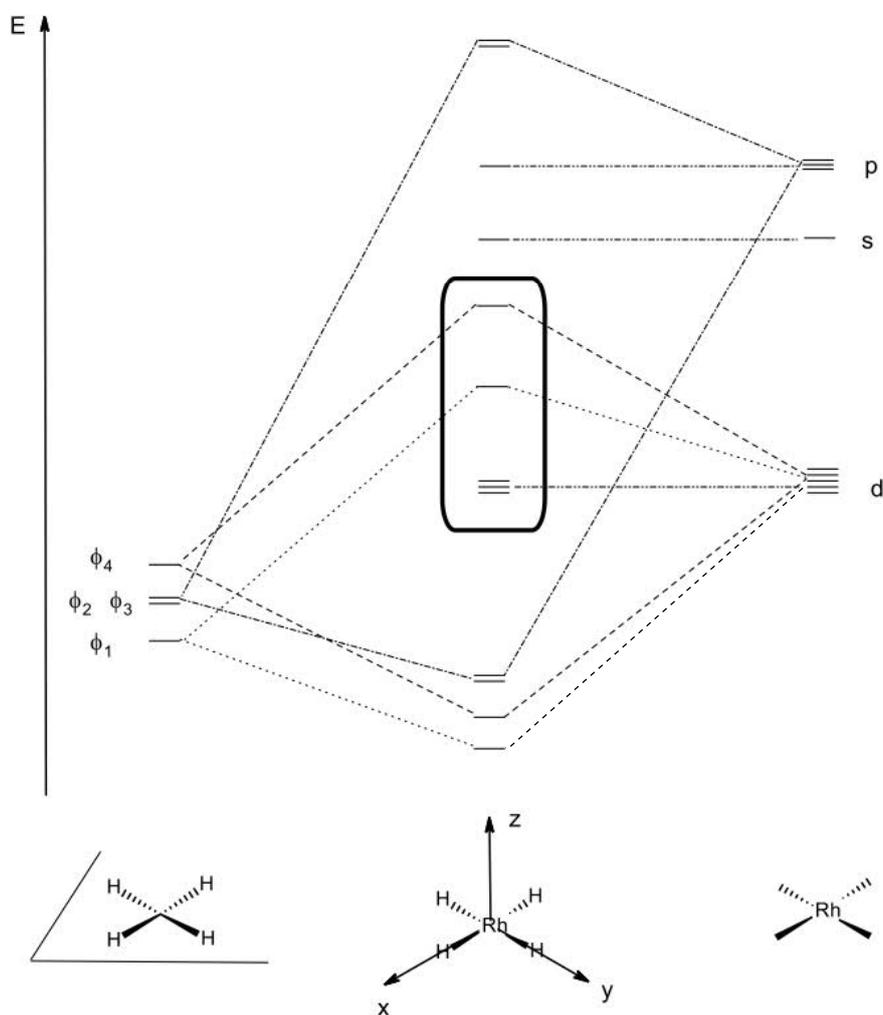


Figure 3 Fragmentation, système d'axes et diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$

Q 1. Donner les configurations électroniques externes de l'ion rhodium(I) Rh^+ et de l'ion hydruure H^- dans leur état fondamental.

Q 2. En respectant le système d'axes imposé, identifier précisément avec quelles orbitales atomiques du rhodium, chacune des orbitales moléculaires ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 a été combinée.

Q 3. Parmi les orbitales moléculaires du complexe, identifier, en justifiant, une orbitale moléculaire liante, une non-liante et une anti-liante.

[...]

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure 4.

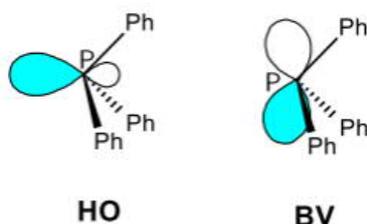


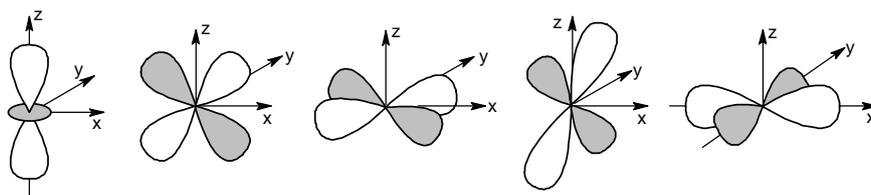
Figure 4 Orbitales frontalières schématiques des ligands triphénylphosphine PPh_3

Q 4. Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l'atome central de phosphore et préciser l'ordre de grandeur des angles entre les liaisons.

Q 5. Les ligands PPh_3 sont qualifiés de σ -donneurs et π -accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l'interaction orbitalaire illustrant les caractéristiques de ce ligand.

Données :

schématisations conventionnelles des orbitales atomiques d :



Numéro atomique du Rhodium : $Z(\text{Rh}) = 45$

ANNEXE 1

(Actualité chimique - juin-juillet-août 2011 - n° 353-354)

Avant nos travaux, qui ont commencé en 1970, les dérivés organomanganeux n'avaient jamais été utilisés en synthèse organique. Les premières réactions que nous avons développées utilisaient ces composés en quantités stœchiométriques. Ainsi, nous avons tout d'abord montré que les composés organomanganeux sont sans doute les réactifs organométalliques réunissant le plus grand nombre de qualités pour la préparation de cétones à partir de chlorures d'acides carboxyliques (conditions douces, rendements élevés, étendue de la réaction...).

En 1992, nos études ont abouti à la première réaction d'acylation de composés organomagnésiens catalysée par des sels de manganèse. Ainsi, en présence de 3 % de chlorure de manganèse, les composés organomagnésiens sont acylés très rapidement et dans des conditions douces.

Des cétones très diverses sont ainsi obtenues avec de bons rendements :

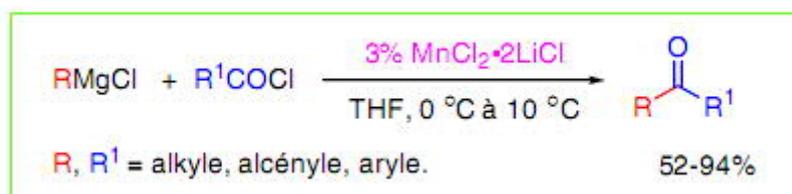


Figure 1

Cette réaction est très chimiosélective et permet d'accéder de façon très simple et efficace à de nombreuses cétones fonctionnalisées (figure 2).

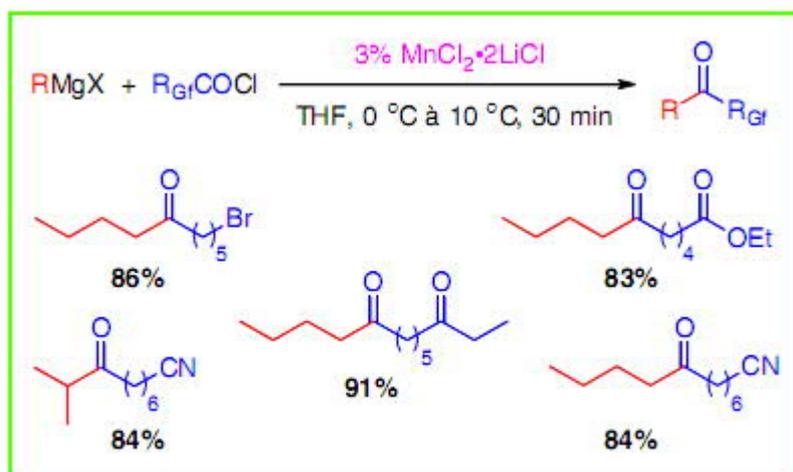


Figure 2 - Chimiosélectivité de l'acylation de composés organomagnésiens.