

16 Carbocations stéréogènes

TÉ

Cette séquence s'appuie sur la notion de **diastéréoisomérisation et d'énantiomérisation** (T^{le}STL.PCM) et sur l'**activité optique et la loi de Biot** (T^{le}STL.Ondes)

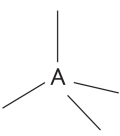
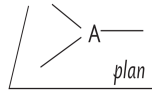

Objectifs :

- Établir la géométrie de carbocations et de carbanions à l'aide de la théorie VSEPR.
- Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.
- Déterminer l'excès énantiomérique à partir de la valeur de l'activité optique d'un mélange.
- Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni.
- Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.

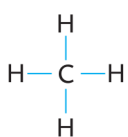
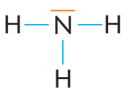

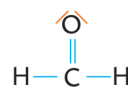

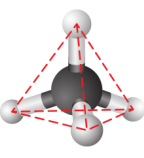
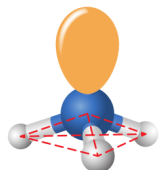
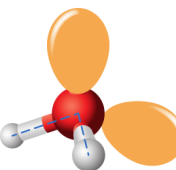
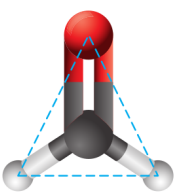
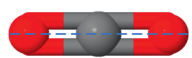
1. Détermination de la géométrie 3D d'une entité chimique polyatomique – Méthode VSEPR

- La méthode VSEPR permet de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. La molécule est notée de la manière suivante : AX_nE_p .
 - ↳ A désigne l'atome central autour duquel la géométrie est étudiée.
 - ↳ X désigne n'importe quel atome lié à A par un nombre n de doublets liants.
 - ↳ E désigne les doublets non liants possédés par l'atome. Ils sont au nombre de p.

La géométrie d'une entité chimique polyatomique est celle dans laquelle les doublets d'électrons externes, liants ou non liants, de chaque atome s'écartent au maximum les uns des autres.

Molécule	AX_4	AX_3E_1	AX_2E_2	AX_3	AX_2
Répartition des doublets					
Géométrie	Tétraédrique	Pyramidale trigonale	Coudée	Trigonale plane	Linéaire

- Exemples sur des molécules simples

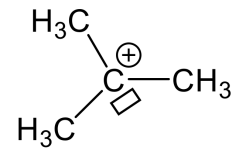
Nom	Méthane	Ammoniac	Eau	Méthanol	Dioxyde de carbone
Formule	CH_4	NH_3	H_2O	CH_2O	CO_2
Schéma de Lewis					
Modèle					
Géométrie	Tétraédrique	Pyramidale à base triangulaire	Coudée	Triangulaire	Linéaire

Remarque : la connaissance de la géométrie d'une entité polyatomique exige d'établir au préalable sa formule de Lewis.

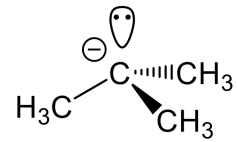
2.1. Formation d'intermédiaires centrés sur un atome de carbone

• L'une des stratégies de synthèse organique est la formation d'intermédiaires réactionnels dont le site actif est un atome de carbone. Il peut s'agir :

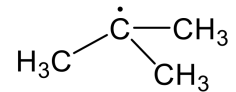
↳ d'un ion positif du carbone ou **carbocation**, constituant un site électrophile. Il est susceptible de subir des attaques nucléophiles.



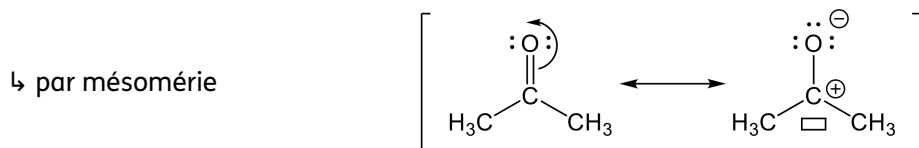
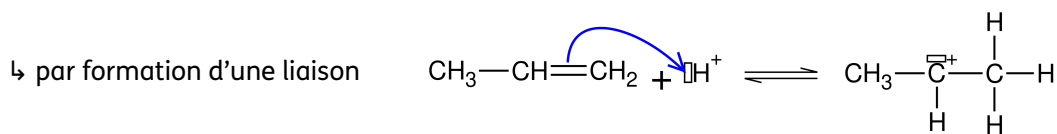
↳ d'un ion négatif du carbone ou **carbanion**, constituant un site nucléophile. Il est susceptible de porter des attaques sur des sites électrophiles.



↳ d'un radical, où l'atome de carbone porte un électron célibataire, ou **carborationnel**. L'électron célibataire est représenté par un point.



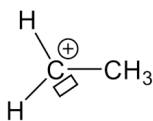
2.2. Formation d'un carbocation



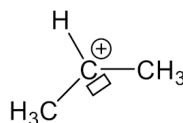
2.3. Classe des carbocations et des carbanions

Un carbocation (ou un carbanion) est dit **primaire I** lorsqu'il porte un unique groupe alkyle ; **secondaire II** s'il en porte deux ; **tertiaire** s'il en porte trois.

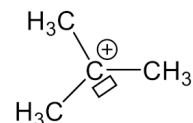
Primaire C[°]_I



Secondaire C[°]_{II}



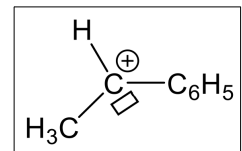
Tertiaire C[°]_{III}



2.4. Carbocation stéréogène

Un carbocation est dit **stéréogène** lorsqu'il porte trois groupes différents.

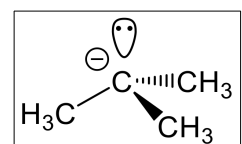
Il est alors susceptible de former un carbone asymétrique, sous réserve que le nucléophile qu'il fixe soit différent des trois substituants déjà présents.



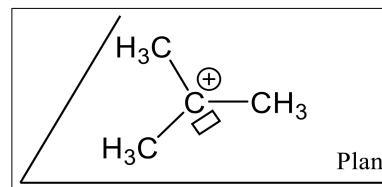
3.1. Géométrie des carbocations et des carbanions

• La méthode VSEPR permet d'établir la géométrie des carbocations et des carbanions.

• Un carbanion forme des liaisons covalentes dans trois directions de l'espace et possède un doublet non liant. Il pointe quatre doublets dans 4 directions de l'espace et présente donc une géométrie de la forme AX₃E₁ pyramidale trigonale.

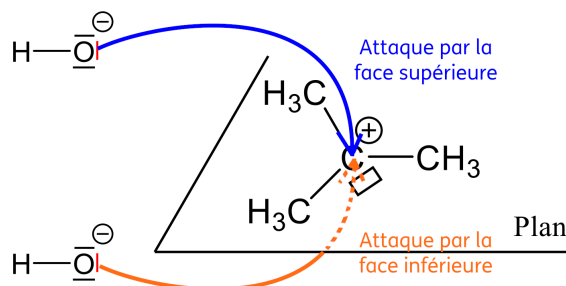


- Un carbocation forme des liaisons covalentes dans trois directions de l'espace et ne possède pas de doublet non liant ou d'électron célibataire : il présente une géométrie de la forme AX₃ trigonale plane.

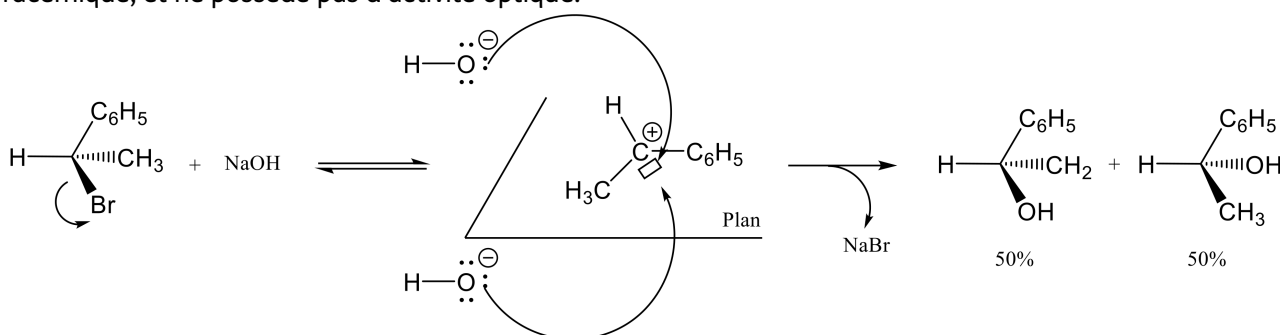


3.2. Conséquence de la géométrie des carbocations

- Du fait de sa planéité, l'attaque nucléophile sur un carbocation peut se faire indifféremment de chaque côté du plan.



- S'il s'agit d'un carbocation stéréogène subissant l'attaque d'un nucléophile différent des groupes déjà présents, on obtient un mélange équimolaire des deux énantiomères R et S. Ce type de mélange est dit racémique, et ne possède pas d'activité optique.

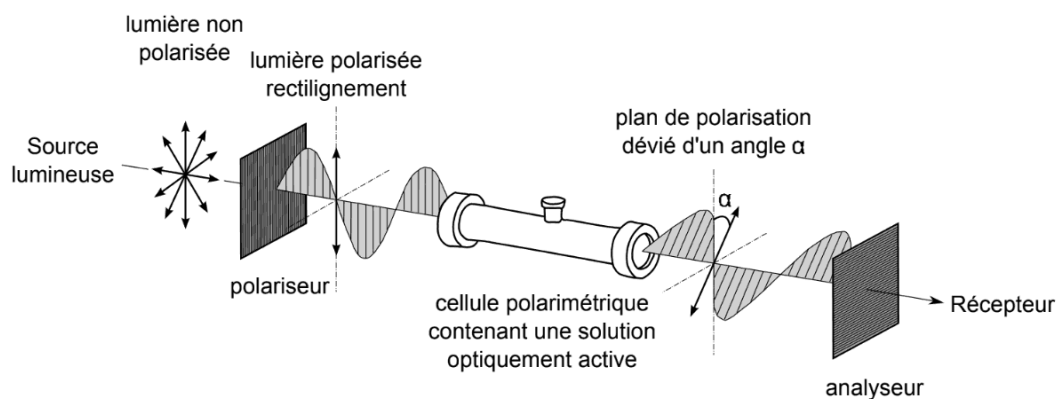


4.1. Pouvoir rotatoire – Rappel du module « Ondes »

- Une solution contenant une seule entité chirale possède la propriété de dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. On dit que cette solution possède une activité optique.

↳ La déviation angulaire observée est appelée pouvoir rotatoire α (en degrés, notés °) de la solution. Le pouvoir rotatoire se mesure à l'aide d'un polarimètre.

↳ Si la déviation se fait dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur recevant la lumière, on dit que l'entité est dextrogyre, noté (+). Dans le cas contraire, l'entité est lévogyre, notée (-)



4.2 Loi de Biot – Rappel du module « Ondes »

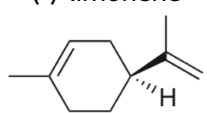
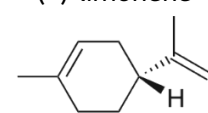
- La loi de Biot relie la concentration des molécules chirales en solution à son pouvoir rotatoire α ($^\circ$) :

$$\alpha = \sum_{\text{molécules chirales } i} [\alpha_i]_{\lambda}^T l c_i$$

- l est la longueur d'échantillon traversé par lumière, en dm.
- c_i est la concentration en masse d'entité i dans la solution, en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- $[\alpha_i]_{\lambda}^T$ est la pouvoir rotatoire spécifique de l'entité i .

4.3. Pouvoir rotatoire spécifique

- Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_i]_{\lambda}^T$ est caractéristique d'une entité chirale donnée. Il dépend pour de la longueur d'onde λ du rayonnement incident, de la température T donnée et du solvant.
- Les valeurs sont tabulées pour $\lambda = 589,3$ nm correspondant à la raie D du sodium.
- Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

	(-)-limonène	(+)-limonène
		
$[\alpha_{\text{limonène}}]_{\text{D}}^{25}$ en $^\circ\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$ dans l'éthanol	-10,6	+10,6

4.4. Excès énantiomérique

- Un mélange racémique, noté (\pm) est un mélange équimolaire de deux énantiomères. Il est inactif optiquement par compensation. Son pouvoir rotatoire est nul.
- Si l'un des énantiomères est présent en plus grande quantité, on peut définir l'excès énantiomérique :

$$ee = \frac{|n_+ - n_-|}{n_+ + n_-}$$

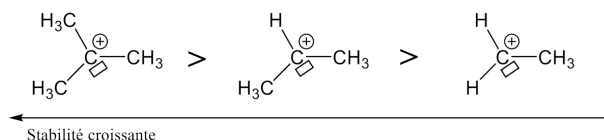
Avec n_+ la quantité de matière d'entité dextrogyre (+) en solution ; n_- la quantité de lévogyre (-).

5.1. Stabilité des carbocations, carbanions et carboradicaux

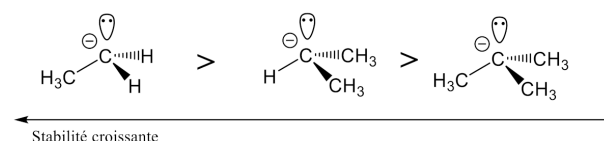
Les carbocations sont des intermédiaires réactionnels de courte durée de vie. La stabilité d'un carbocation dépend des effets électroniques des substituants qu'il porte.

- Les groupes alkyles sont des groupes qui ont tendance à repousser les électrons de valence. On dit qu'ils présentent un effet inductif +I. En conséquence, ils atténuent la charge positive portée par le carbone d'un carbocation. En revanche, ils exaltent la charge négative d'un carbanion. Ainsi :

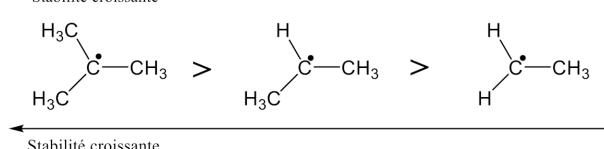
- Un carbocation est d'autant plus stable qu'il est substitué par des groupes alkyles.



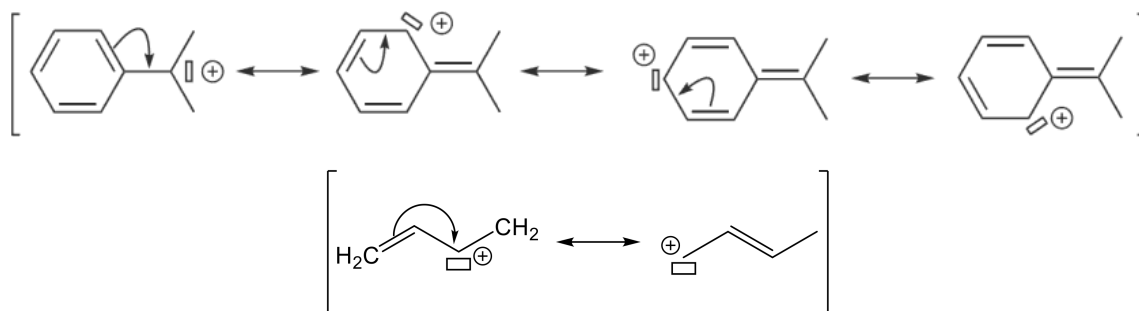
- Un carbanion est d'autant plus stable qu'il est peu substitué par des groupes alkyles.



- Un carboradical est d'autant plus stable qu'il est substitué par des groupes alkyles.

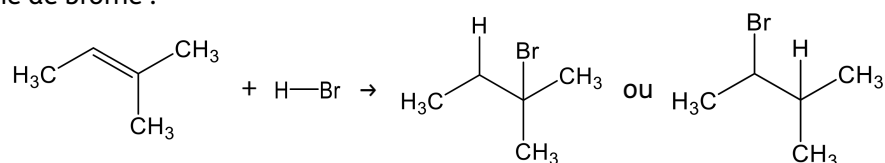


- Les carbocations peuvent également être stabilisés par mésomérie. La charge positive n'est plus portée par un unique carbone, mais elle est répartie sur plusieurs atomes.



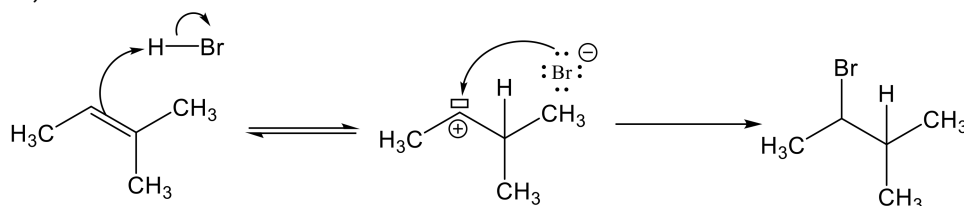
5.2. Conséquence de la stabilité d'un carbocation

- Si, lors d'un mécanisme réactionnel, plusieurs intermédiaires sont formés, le produit majoritaire sera issu de l'intermédiaire le plus stable.
- Lors de l'hydrobromation du méthylbut-2-ène, deux produits sont possibles selon l'atome de carbone sur lequel se fixe l'atome de brome :

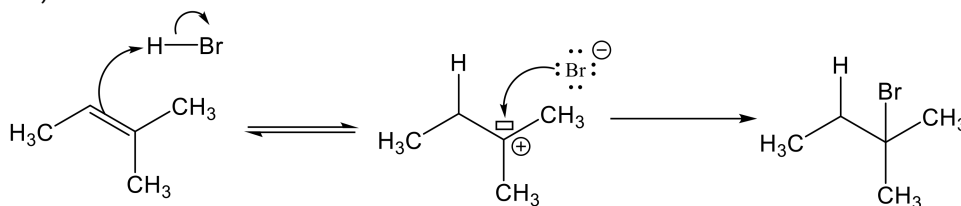


- Deux intermédiaires réactionnels sont envisageables :

↳ Mécanisme 1, formation d'un carbocation secondaire



↳ Mécanisme 2, formation d'un carbocation tertiaire



Le carbocation tertiaire est plus stable que le carbocation secondaire car il est davantage substitué. C'est donc le produit issu du second mécanisme qui est majoritaire : 70 % contre 30 % pour le produit issu du mécanisme 1.