

Problème 1 : autour du phosphore

La chimie du phosphore, situé dans la classification périodique dans la même colonne que l'azote, ressemble beaucoup à celle de ce dernier.

Le problème a pour objet l'étude de la synthèse et de la réactivité de composés phosphorés chiraux. Là réside une des principales différences entre azote et phosphore : l'atome de phosphore est un centre stéréogénique alors que l'atome d'azote ne l'est pas, par suite d'une inversion configurationnelle de la structure tridimensionnelle.

Les phosphines $R_1R_2R_3P$ où les trois groupes substituant sont différents, peuvent être préparées sous forme énantiomériquement pure. Ces composés, ainsi que les di-phosphines sont d'excellents ligands et permettent de synthétiser des catalyseurs chiraux, réalisant par exemple des réactions d'hydrogénation énantiosélective. Le prix Nobel 2001 a ainsi récompensé les travaux de W. Knowles.

Le problème aborde des points de chimie inorganique et organique de PCSI, de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et de chimie générale (acido-basicité, cinétique). Il s'inspire des travaux de J. Lacour, S. Jugé, J.P. Genêt et coll. (références bibliographiques en fin d'énoncé).

De nombreuses questions sont totalement indépendantes. Les différentes parties peuvent être traitées dans n'importe quel ordre, une fois admis certains résultats des questions précédentes.

A. Préliminaires

1. Compléter les formules de Lewis des composés phosphorés suivants : trichlorure de phosphore PCl_3 , pentachlorure de phosphore PCl_5 , anion hexafluorophosphate PF_6^- .
2. En utilisant la méthode VSEPR, représenter la structure géométrique des composés précédents. Dénommer le polyèdre de coordination de l'atome de phosphore au sein de chacun de ces composés. Justifier les réponses.
3. De tels composés peuvent-ils exister en remplaçant le phosphore par l'azote ? Justifier la réponse.

B. Synthèse d'anions phosphate chiraux

Compte tenu de la structure tridimensionnelle d'une espèce où l'atome de phosphore est entouré par 6 centres nucléophiles, il est possible de préparer des composés phosphorés chiraux à l'aide de ligands non chiraux. Ainsi on propose la transformation suivante :

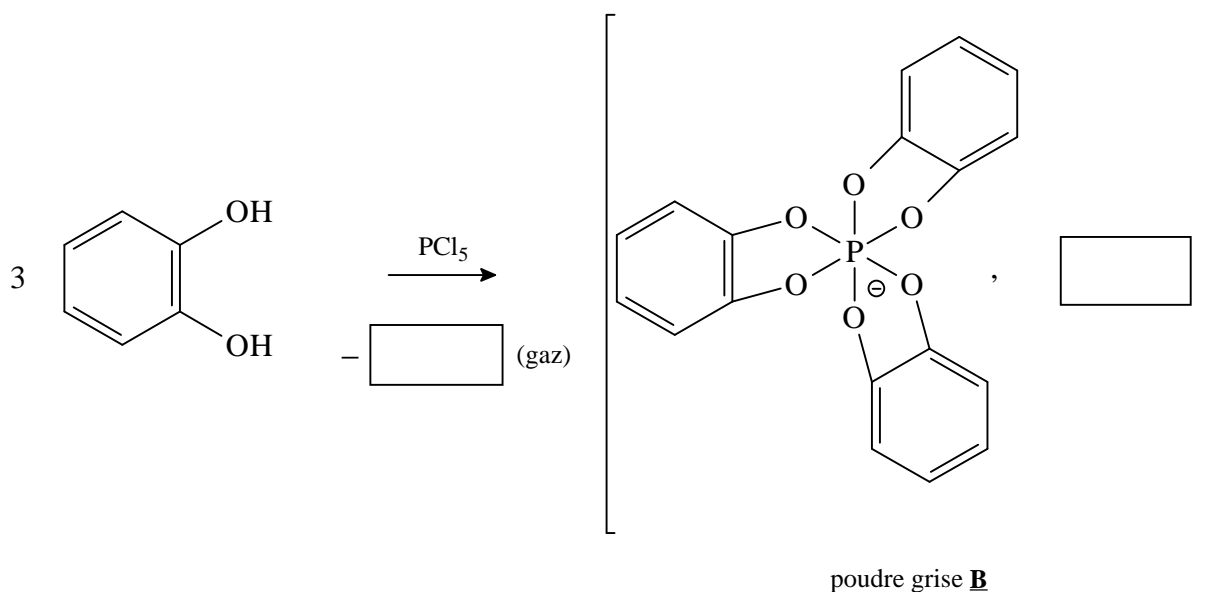
À une solution de 7,0 mmol de PCl_5 dans 17 mL de toluène maintenue à une température de 70 °C, on ajoute petit à petit 21,0 mmol de benzène-1,2-diol **A**. Le milieu est maintenu sous

agitation magnétique à la température précédente pendant 12 heures, pendant lesquelles on observe un dégagement gazeux.

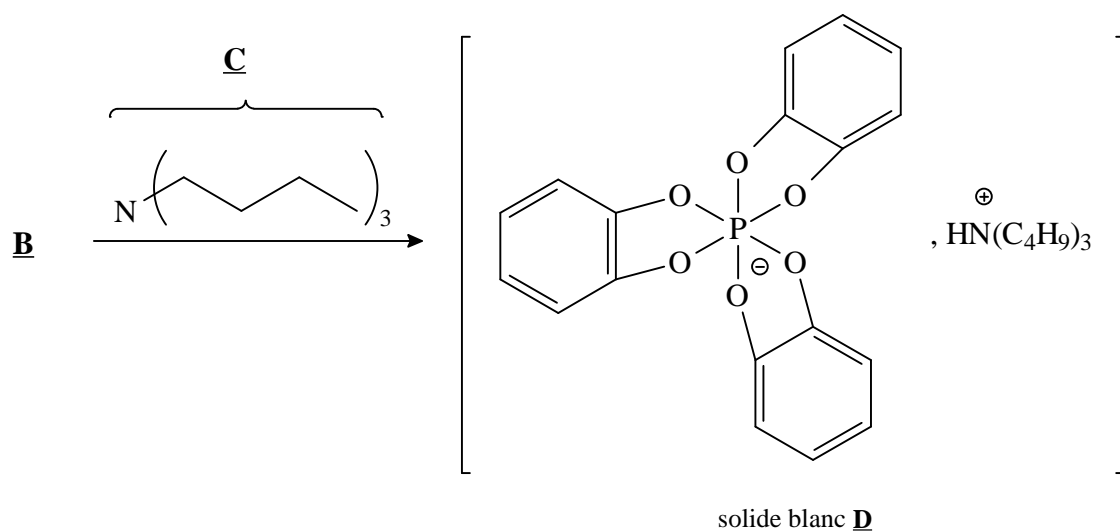
Après refroidissement, le solvant est évaporé sous pression réduite. La poudre grise **B** obtenue est mise en suspension dans un mélange de 45 mL de dichlorométhane et 5 mL d'hexane. L'addition d'une solution de 7,0 mmol de tributylamine **C** dans 25 mL de dichlorométhane entraîne la précipitation d'un solide blanc. Après agitation pendant 12 heures, le solide est collecté sous pression réduite, lavé avec de l'hexane puis séché sous pression réduite pour conduire à **D** avec un rendement de 72 %.

Le schéma de réaction est le suivant :

Première étape :



Seconde étape :



4. Compléter le schéma de la première étape en indiquant la nature du gaz dégagé et la nature du cation associé à l'ion tris(benzènediolato)phosphate dans la poudre grise **B**.
5. Quelle est la nature de la transformation qui a lieu dans la seconde étape ?

6. Lors du traitement d'un alcool aliphatique RCH_2OH par PCl_5 dans les conditions expérimentales précédentes, il se forme le composé chloré RCH_2Cl et de l'oxychlorure de phosphore $OPCl_3$. Dans cette réaction, de l'alcool et de PCl_5 , quel est le nucléophile ?
7. Proposer alors un mécanisme pour la réaction de passage de l'alcool au composé chloré, sachant qu'il se forme intermédiairement un composé dont la structure est analogue à celle de l'anion tris(benzènediolato)phosphate.
8. Expliquer pourquoi il est impossible, dans les conditions opératoires utilisées, d'observer la transformation de l'anion tris(benzènediolato)phosphate en 1,2-dichlorobenzène.
9. Montrer, en le représentant dans l'espace, que l'anion tris(benzènediolato)phosphate est chiral. On pourra utiliser la représentation simplifiée présentée figure 1.

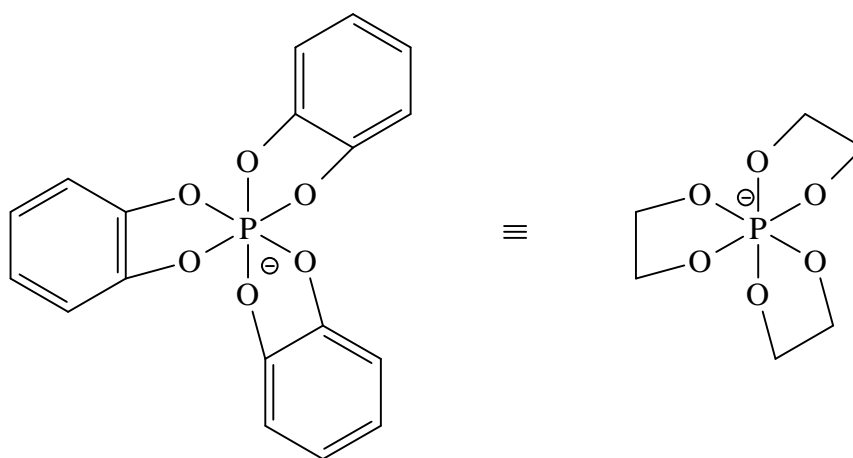


Figure 1 – Représentation simplifiée de l'anion tris(benzènediolato)phosphate

10. Justifier la formation des deux énantiomères de l'anion en proportions identiques, lors de la synthèse exposée au début de cette partie. Quel est le nom d'un tel mélange ?
11. Quel est le principe de la méthode permettant de séparer les deux énantiomères de l'anion tris(benzènediolato)phosphate ? En quoi la cinchonidine naturelle représentée ci-contre [figure 2] peut-elle être utile ?

Malheureusement, l'anion tris(benzènediolato)-phosphate énantiomériquement enrichi n'est pas stable configurationnellement. En solution acide, il se racémise très rapidement.

L'étude de cette transformation est envisagée dans la partie C.

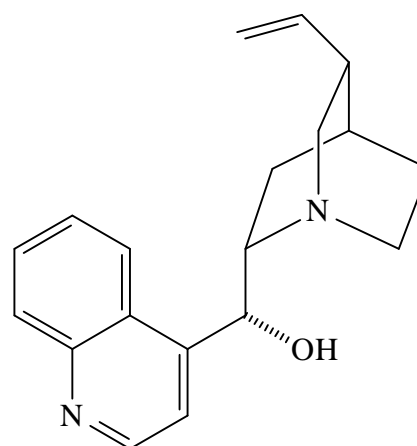


Figure 2 – Structure de la cinchonidine

Compte tenu du mécanisme probable de la réaction, étudié dans cette partie, l'équipe de Jérôme Lacour a tenté d'utiliser comme agent de complexation de l'atome de phosphore le 3,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,2-diol, diphénol plus acide que le benzène-1,2-diol. Cette stratégie s'est révélée efficace puisque l'anion tris(3,4,5,6-tétrachlorobenzènediolato)phosphate ou « anion

trisphate » a été préparé avec succès sous forme énantiomériquement pure, après séparation du mélange d'énantiomères grâce à la cinchonidine. Cet anion sera, dans la suite de l'exercice, représenté comme indiqué figure 1.

12. Comment est-il possible de rendre compte de la plus forte acidité du 3,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,2-diol ($pK_A = 6,6$) par rapport au benzène-1,2-diol ($pK_A = 10,9$) ?

C. Étude cinétique de la racémisation de l'ion tris(benzènediolato)phosphate

Lors de la mise en solution du solide **D** énantiomériquement enrichi, on observe une évolution rapide du pouvoir rotatoire de la solution, qui tend vers 0. On se propose d'étudier cette transformation du point de vue cinétique et mécanistique.

On rappelle que le pouvoir rotatoire d'une solution introduite dans une cellule de longueur L , constituée de deux espèces X et Y, de pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_X$ et $[\alpha]_Y$, présentes en solution aux concentrations c_X et c_Y , s'exprime par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_X \cdot L \cdot c_X + [\alpha]_Y \cdot L \cdot c_Y$$

Dans une expérience réalisée en dissolvant une masse m_0 de **D** dans un volume V_0 de solution tamponnée, on observe un pouvoir rotatoire initial noté α_0 , dont la valeur $\alpha(t)$ tend rapidement vers 0 quand la durée de l'expérience tend vers l'infini. Notons $x_0 c_0$ et $y_0 c_0$ les concentrations initiales respectives dans la solution de X et Y, qui désignent ici les deux énantiomères de l'anion tris(benzènediolato)phosphate, et x_c et y_c leurs concentrations respectives c_X et c_Y à la date t .

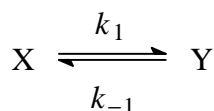
Étude cinétique

13. Quelle relation lie $[\alpha]_X$ et $[\alpha]_Y$?
14. Quelles sont les valeurs limites de x et de y ?
15. Exprimer α en fonction de L , $[\alpha]_X$, c_X et c_Y .
16. Les résultats de l'expérience sont les suivants :

t/s	0	5	10	20	40	100	200	300	500	750
α / deg	20,0	19,0	18,1	16,4	13,4	7,4	2,7	1,0	0,13	0,01

Montrer que le pouvoir rotatoire de la solution peut se mettre sous la forme $\alpha = \alpha_0 \exp[-k_{\text{obs}} \cdot t]$.
Donner la valeur numérique de k_{obs} dans l'unité choisie.

17. Le modèle cinétique le plus simple pour cette transformation peut s'écrire :

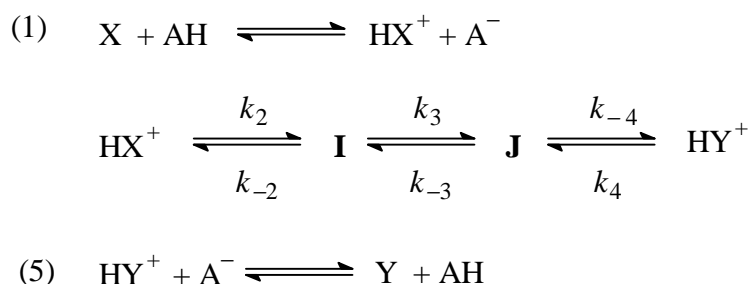


Montrer que $k_1 = k_{-1}$

18. Exprimer les dérivées temporelles de c_X et c_Y en fonction de k_1 , c_X et c_Y . En déduire l'expression de α en fonction du temps et vérifier la cohérence du modèle cinétique avec les résultats expérimentaux. Quelle est l'expression de k_{obs} ?

Étude mécanistique

Le mécanisme de la réaction est complexe. Notamment, on constate une catalyse acide générale (tout acide HA même faible augmente la vitesse de la réaction). Le mécanisme suivant a été proposé par Munoz et al. (les espèces HX^+ , HY^+ , **I** et **J** ne sont pas chargées) :



Les étapes (1) et (5) sont des réactions acide-base pour lesquelles on peut considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint instantanément. Ils sont caractérisés par les constantes d'équilibre notées $K^\circ(1)$ et $K^\circ(5)$. Compte tenu du fait que X et Y sont énantiomères, on peut admettre que $K^\circ(1) = 1/K^\circ(5)$.

I et **J** sont deux intermédiaires réactionnels où l'atome de phosphore est penta-coordiné. Ils s'interconvertissent par un processus appelé « *pseudo-rotation de Berry* », classique en chimie du phosphore penta-coordiné et faisant intervenir un état de transition T^\ddagger de type pyramide à base carrée entre les deux espèces.

19. Dessiner avec soin les structures tridimensionnelles de tous les composés et de T^\ddagger , en adoptant la représentation simplifiée de la figure 1. Quelle est la relation stéréochimique entre **I** et **J** ?
20. Exprimer la constante $K^\circ(1)$ en fonction des constantes d'acidité des couples HX^+/X et HA/A^- .
21. Justifier les relations $k_3 = k_{-3}$, $k_2 = k_4$ et $k_{-2} = k_{-4}$.
22. Exprimer la vitesse de disparition de HX^+ et la vitesse d'apparition de HY^+ en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en HX^+ , HY^+ , **I** et **J**.
23. En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire à **I** et **J**, donner l'expression des concentrations de ces deux espèces en fonction des concentrations de HX^+ et HY^+ .
24. En déduire les expressions de la vitesse de disparition de HX^+ et de la vitesse d'apparition de HY^+ en fonction des constantes de vitesse et des concentrations en HX^+ et HY^+ .
25. Le milieu est tamponné, ainsi les concentrations en ions hydrogène, A^- et HA peuvent être considérées comme constantes. En déduire les expressions de la vitesse de disparition de X et de la vitesse d'apparition de Y.
26. Relier ces résultats à ceux de la question 18. Le mécanisme proposé rend-il compte des résultats expérimentaux ?

D. Utilisation de l'anion trisphate en résonance magnétique nucléaire

On rappelle que l'isotope ^{31}P possède un moment magnétique de spin nucléaire et que le nombre de spin S est égal à $\frac{1}{2}$ comme pour l'isotope ^1H de l'hydrogène. Les constantes de couplage $J_{\text{P-H}}$ sont de l'ordre de grandeur de la dizaine de Hertz.

27. Considérons le bromure de tétraalkylphosphonium (composé **E**) représenté ci-après [figure 3]. Quelles sont les multiplicités attendues pour les noyaux d'hydrogène appartenant aux deux groupes méthyle ? Justifier la réponse.

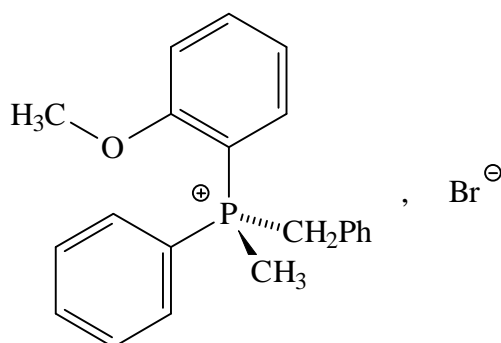


Figure 3 – Bromure de tétraalkylphosphonium **E**

28. Quelle est le descripteur stéréochimique (R ou S) qui caractérise l'atome de phosphore dans le composé **E** ?
29. Considérons le composé **E'**, énantiomère de **E**. Combien de signaux observe-t-on *a priori* sur le spectre RMN ^1H du mélange équimolaire de **E** et **E'** pour les groupes méthyle ? Justifier la réponse.
30. De même, combien de signaux observe-t-on sur le spectre RMN ^{31}P pour les atomes de phosphore du même mélange ?
31. Dans de l'hexadeutérobenzène C_6D_6 (solvant), on introduit une petite quantité du mélange équimolaire de **E** et **E'** solides. On observe que les solides ne se dissolvent pas. Lorsqu'un équivalent molaire du composé {anion trisphate énantiomériquement pur, cation tributylammonium} est ajouté, on observe que le milieu devient homogène. Que peut-on en déduire ?
32. Le spectre RMN ^1H de la solution précédente est enregistré à une fréquence de 600 MHz. Les signaux des noyaux d'hydrogène des groupes méthyle sont représentés ci-après [figure 4]. Comment peut-on rendre compte de la forme de ces massifs ?

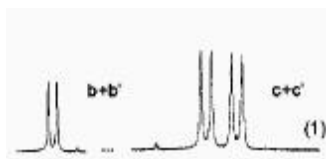


Figure 4 – Signaux des protons des groupes méthyle