



Année scolaire
2009/2010

Classes de PCSI 5,6,7
option PC

Devoir surveillé de chimie n°7

Chimie organique

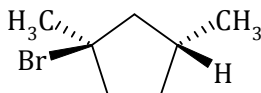
L'usage d'une calculatrice n'est pas autorisé.

Partie I : Substitutions nucléophiles

Cette partie comporte plusieurs exercices indépendants sur le thème des substitutions nucléophiles.

Exercice 1 : Hydrolyse d'un bromoalcane

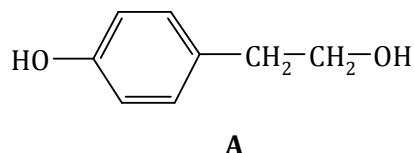
L'hydrolyse du (1*R*,3*R*)-1-bromo-1,3-diméthylcyclopentane ci-dessous conduit à la formation de deux alcools.



- 1) Le mécanisme de la réaction est-il S_N1 ou S_N2 ? Justifier.
- 2) Écrire le mécanisme, expliquer pourquoi deux alcools sont obtenus et donner la structure de ces deux alcools.
- 3) Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre ces deux alcools ? Les obtient-on, selon vous, en quantités identiques ? Argumenter.

Exercice 2 : Synthèse d'un éther-oxyde chiral

On considère le composé **A** suivant :



A est dissous dans l'acétone (propanone, $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$), avec un équivalent d'hydroxyde de sodium (NaOH).

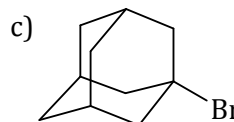
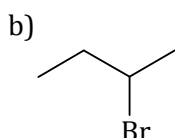
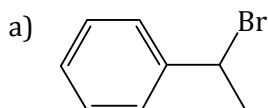
- 1) Parmi les deux groupes hydroxyle que porte **A**, l'un présente une acidité nettement plus forte que l'autre. Lequel ? Donner un argument permettant d'interpréter cette différence d'acidité en comparant la stabilité des bases conjuguées.
- 2) D'après la question précédente, écrire l'équation chimique de la réaction entre **A** et l'ion hydroxyde. On obtient un anion, noté **B**.

On ajoute ensuite un équivalent de (*S*)-2-iodobutane. Après les traitements adéquats, on isole un éther-oxyde **C**, qui possède une activité optique.

- 3) En raisonnant sur la nature des réactifs et du solvant utilisés, expliquer pourquoi le mécanisme S_N2 se produit beaucoup plus rapidement que le mécanisme S_N1 pour la réaction entre **B** et le (*S*)-2-iodobutane.
- 4) Écrire soigneusement le mécanisme, en veillant à l'aspect stéréochimique. Donner la structure de **C** et son descripteur stéréochimique (justifier).

Exercice 3 : Réactivité comparée de bromoalcane

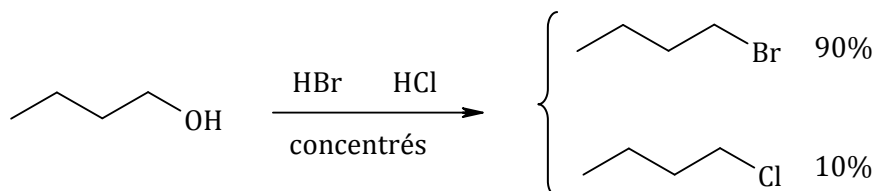
- 1) Classer les dérivés bromés suivants par ordre de réactivité croissante vis-à-vis d'un mécanisme S_N2 , en justifiant :
 - a) 1-bromo-2,2-diméthylpropane ;
 - b) 2-bromobutane ;
 - c) 1-bromobutane ;
 - d) 2-bromo-2-méthylpropane.
- 2) Classer les dérivés bromés suivants par ordre de réactivité croissante vis-à-vis d'un mécanisme S_N1 , en justifiant :



Exercice 4 : Nucléophilie comparée de Cl^- et Br^-

Le butan-1-ol est traité par une solution aqueuse concentrée de HCl et de HBr (quantité égale des deux acides).

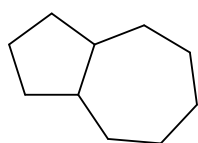
On obtient un mélange de 1-bromobutane et de 1-chlorobutane, dans les proportions respectives de 90% et 10%.



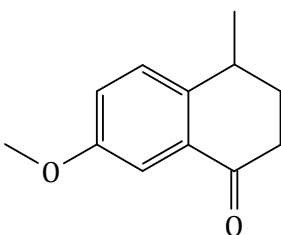
- 1) Écrire le mécanisme de la réaction conduisant au 1-bromobutane.
- 2) Pourquoi doit-on utiliser une solution concentrée d'acides pour réaliser ces substitutions, et non pas une solution neutre de bromure et de chlorure de sodium ?
- 3) Définir le terme « nucléophile ». Déterminer lequel des anions Br^- et Cl^- est le plus nucléophile dans les conditions de cette expérience. Justifier la réponse.
- 4) Proposer une interprétation pour cette différence de nucléophilie entre ces deux anions en solution aqueuse.

Partie II : Construction du squelette bicyclo[5.3.0]décane

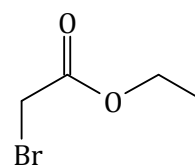
Plus de 2500 produits naturels contenant le squelette bicyclo[5.3.0]décane ont été isolés à partir de plantes (notamment des sesquiterpènes à 15 atomes de carbone). Un grand nombre de ces produits naturels ont des activités variées et importantes et certains d'entre eux sont couramment utilisés en médecine ou en recherche médicale. Par exemple, les pseudoguaianolides, qui appartiennent à la classe des sesquiterpènes lactones (STL) ont très tôt été utilisés à des fins médicinales, probablement depuis la naissance de la pharmacothérapie primitive (certains chimpanzés sauvages reconnaissent le potentiel thérapeutique de plantes contenant des STL, en les utilisant comme agents anti-infectieux lors d'attaques parasitaires). On s'intéresse dans ce problème à deux étapes de la synthèse de l'un de ces composés.



squelette bicyclo[5.3.0]décane



4-méthyl-7-méthoxytétralone
A



2-bromoéthanoate
d'éthyle
B

Première partie : Synthèse organométallique, principe

La première étape de la synthèse consiste à greffer une chaîne carbonée sur la 4-méthyl-7-méthoxytétralone **A**.

On peut penser pour cela recourir à une synthèse magnésienne, les organomagnésiens étant fréquemment utilisés pour la construction de liaisons C – C.

- 1) Dessiner le montage de synthèse classique d'un organomagnésien. Annoter votre schéma.
- 2) Pourquoi est-il nécessaire de maintenir des conditions anhydres lors de la synthèse d'un organomagnésien ? Écrire l'équation de la réaction que l'on veut éviter (noter RMgX un organomagnésien quelconque).
- 3) Citer le nom et la nationalité du chimiste qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1912 pour ses travaux sur les organomagnésiens.

On place du magnésium, préalablement pilé, dans le fond du ballon du montage précédent, et on ajoute goutte à goutte du 2-bromoéthanoate d'éthyle (**B**) dissous dans de l'éther anhydre.

- 4) Écrire la structure du magnésien **C** que l'on souhaite obtenir *a priori* par cette méthode.

En réalité, cette tentative de synthèse de **C** se solde par un échec. Ce composé n'est pas isolable !

- 5) Expliquer pourquoi il n'est pas possible d'isoler le magnésien **C**.

La synthèse de **C** étant impossible, on peut remplacer le magnésium pilé par de la poudre de zinc dans le montage précédent. On synthétise ainsi un réactif nommé organozincique, dont la structure, le mode de synthèse et la réactivité sont tout à fait similaires à ceux d'un organomagnésien.

- 6) Écrire la configuration électronique du magnésium ($Z(\text{Mg}) = 12$) et du zinc ($Z(\text{Zn}) = 30$) et expliquer pourquoi ces deux métaux ont des réactivités similaires.
- 7) Écrire l'équation chimique de formation de l'organozincique, que l'on notera **D**.
- 8) Un organozincique est un peu moins nucléophile qu'un organomagnésien. Interpréter. En déduire pourquoi la synthèse de **D** est maintenant possible.

Deuxième partie : Réalisation de la synthèse

Mode opératoire : On introduit dans l'ampoule de coulée du montage précédent une solution constituée d'un mélange d'un équivalent de 4-méthyl-7-méthoxytétralone **A** et d'un équivalent de 2-bromoéthanoate d'éthyle **B**, dissous dans le tétrahydrofurane (THF) anhydre.

Ce mélange est progressivement additionné sur de la poudre de zinc (1,2 équivalent).

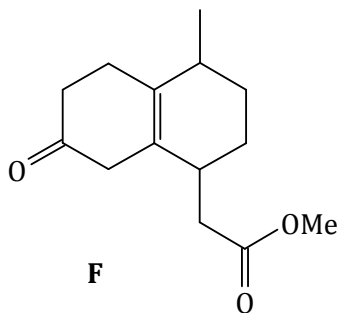
À la fin de l'addition, le ballon est chauffé pendant deux heures, de manière à maintenir un léger reflux à l'aide d'un bain d'huile thermostaté à 85°C.

*NB : ce mode opératoire, mis au point par Reformatsky, permet de réaliser la formation de l'organozincique **D** et l'addition nucléophile sur **A** en une seule étape ; **D** réagit sur **A** au fur et à mesure de sa formation.*

Le mélange est ensuite refroidi dans un bain d'eau glacée. On ajoute alors par l'ampoule de coulée une solution aqueuse glacée à 10% d'acide sulfurique. À l'aide d'une ampoule à décanter, on recueille la phase organique, on la traite par une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 à 10% (on observe alors un dégagement gazeux), puis elle est lavée à l'aide d'eau distillée. La phase organique est alors séchée et le solvant est éliminé. On recueille un composé liquide, que l'on notera **E**.

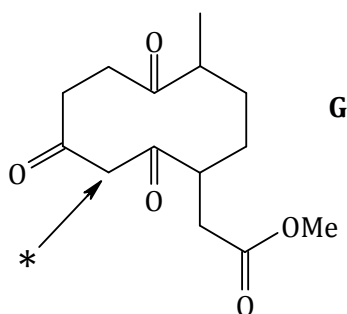
- 9) Proposer, par analogie avec le mécanisme réactionnel d'une synthèse magnésienne, le mécanisme de la synthèse de **E**, à partir de la réaction entre **A** et **D**.
- 10) À l'aide d'une équation chimique, préciser le rôle du traitement de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium et identifier le dégagement gazeux.
- 11) Comment la phase organique est-elle séchée ? Comment peut-on « éliminer » le solvant ? Comment peut-on vérifier rapidement au laboratoire la pureté d'un liquide référencé dans le « Handbook » ? (*dans cette question, on demande des réponses rapides et non détaillés*)

Par une suite de transformations, non détaillée ici, **E** est transformé en **F** :



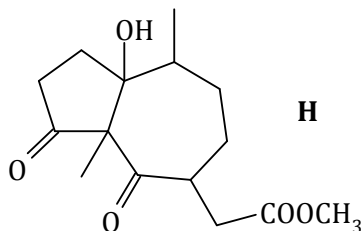
Troisième partie : Construction du squelette bicyclo[5.3.0]décane

Le composé **F** est transformé en **G** :



12) Proposer une séquence réactionnelle pour réaliser cette transformation **F** → **G** (indiquer les réactifs et les conditions opératoires sommaires ; aucun mécanisme n'est demandé).

G est ensuite traité à chaud pendant 4 heures par du carbonate de potassium et de l'iodométhane en solution dans l'acétone. Cette étape constitue l'étape clef de la synthèse du squelette bicyclo[5.3.0]décane. On obtient le composé **H** représenté ci-après :



13) La première étape du mécanisme de formation de **H** consiste en la déprotonation par l'ion carbonate CO_3^{2-} d'un des atomes de carbone de **G** marqué d'un astérisque (voir structure de **G** ci-dessus). Écrire la base conjuguée **G'** ainsi obtenue et expliquer sa relative stabilité.

14) Proposer un mécanisme de formation de **H** à partir de **G**.