



PCSI option PC
Lycée J.Dautet

2019-2020

Devoir
Surveillé n°

*Vendredi 21
février 2020*

5

Additions nucléophiles, substitutions nucléophiles et cristallographie

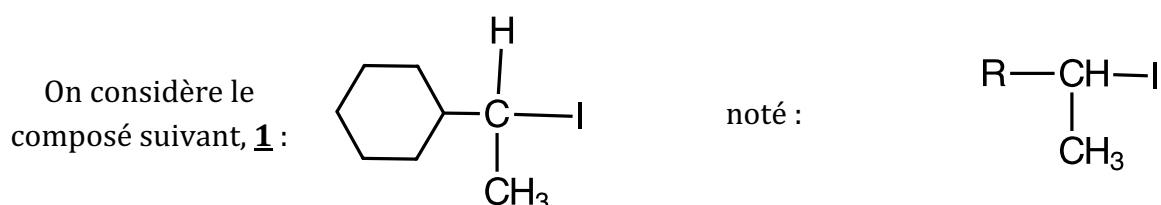
La durée du devoir est : **2h00** - L'utilisation de la calculatrice est autorisée ;

Remettez une copie **proprement rédigée**, dans laquelle les résultats seront mis en évidence, les numéros des questions seront bien **reportés**. Enfin, faites attention à l'orthographe, **n'oubliez pas non plus de donner un résultat avec l'unité**.

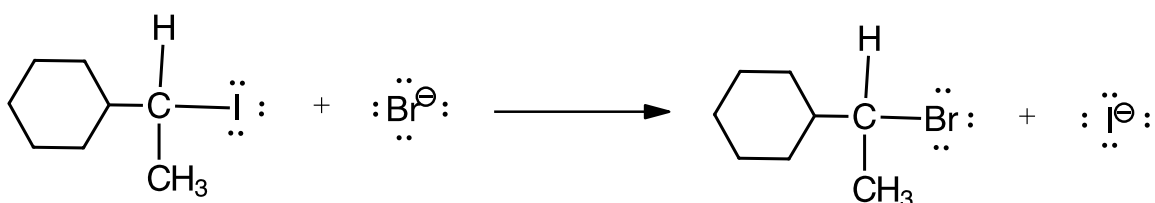
Et n'oubliez pas de remettre le document annexe avec votre devoir

Partie Chimie Organique

Exercice 1 : étude d'une réaction de substitution nucléophile



La cinétique de la réaction de substitution nucléophile suivante, d'équation :



a été étudiée, à partir de l'énantiomère de configuration *R* du composé **1**, symbolisé **1R**.

La réaction est suivie en mesurant faisant précipiter les ions iodure I⁻.

Dans le tableau ci-dessous, sont donnés les temps de demi-réaction pour différentes conditions initiales.

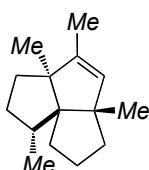
Concentrations initiales (mol.L ⁻¹)		Temps de demi-réaction (minutes)
1R	Br⁻	
0,10	0,50	862
0,010	1,00	862
0,010	1,50	862

- 1) Déduire de ces données que la réaction étudiée n'est pas une réaction d'ordre 1.
- 2) En déduire alors la nature de la réaction, et exprimer la loi de vitesse.
- 3) Ecrire le mécanisme de la réaction en étant très rigoureux dans la prise en compte de l'aspect stéréochimique. Le produit est-il optiquement actif ?
- 4) En quoi est-il judicieux d'utiliser le dérivé iodé plutôt que le dérivé chloré ?

Données : numéros atomiques : H : 1 C : 6 I : 53

Exercice 2 : réactions impliquant des organomagnésiens

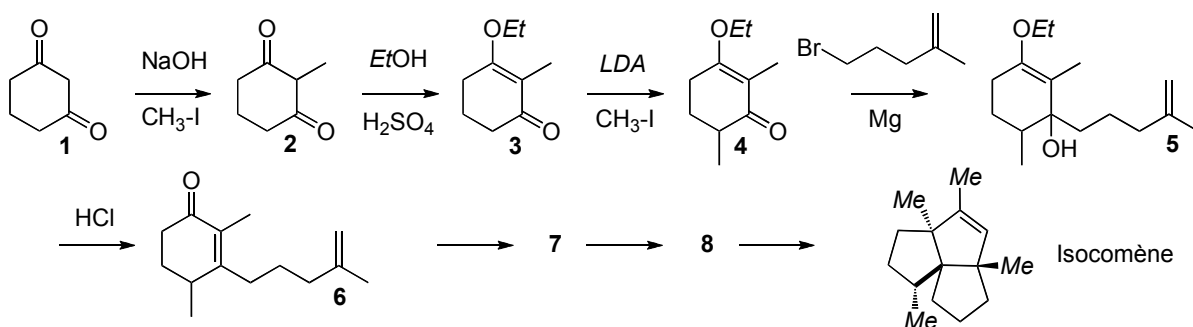
La synthèse de molécules possédant des cycles à cinq chaînons accolés a longtemps représenté un défi pour les chimistes. L'isocomène, un sesquiterpène présenté ci-dessous a été isolée par Zalkow en 1977, de la *Verge d'Or Voyante* (*Isocoma pluriflora*), une plante de la famille des *Asteraceae*, présente dans le sud des États-Unis et au Mexique. Ingerée par le bétail, cette plante provoque des tremblements puis la mort des animaux.



L'isocomène présente la particularité de posséder trois atomes de carbone quaternaires contigus et stéréogéniques. Sa synthèse, sous forme de racémique, a été publiée en 1979 par Michael C. Pirrung (*J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 7130). L'objet de cette partie est l'étude de cette synthèse.

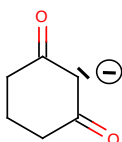
- 5) Représenter le stéréoisomère de configuration de l'isocomène présent dans le mélange racémique et donner la signification de l'expression « *mélange racémique* ».

La synthèse de l'isocomène racémique à partir de la cyclohexane-1,3-dione **1** est réalisée en huit étapes. Le schéma de synthèse examiné dans la suite du problème est reporté ci-dessous.



1. Synthèse de l'énone **4**

Étape **1** → **2** : la cyclohexanedione-1,3 (**1**) est traitée par de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans l'éthanol pour donner un anion :



- 6) Écrire les formules mésomères de l'anion issu de **1**. Quel effet électronique exerce les deux groupes carbonyle C=O ?

L'anion obtenu réagit sur l'iodure de méthyle (CH₃-I) selon une réaction de substitution nucléophile du deuxième ordre.

- 7) Donner la loi de vitesse de cette réaction ainsi que son mécanisme et rappeler ses principales caractéristiques.

2. passage de 4 à 5

Étape 4 → 5 : l'action du magnésium métallique sur X conduit à un organomagnésien mixte (réactif de Grignard), lequel est ensuite mis à réagir avec l'énone **4** pour donner **5**.

- 8) La verrerie employée doit être sèche ainsi que les réactifs et les solvants. Pour quelle raison ?
- 9) Par une analyse rétrosynthétique, identifier X.
- 10) Proposer alors la séquence réactionnelle permettant de passer de 4 à 5.

Problème : synthèse d'une phéromone de la Reine des abeilles



Apis mellifera mellifera

Les glandes tarsales et mandibulaires des reines d'abeilles (*Apis mellifera mellifera*) produisent des phéromones permettant entre autres d'inhiber les ovaires des ouvrières, d'assurer la cohésion de la colonie, de commander le nourrissage, le toilettage et le léchage de la reine. On décrit ici une méthode de synthèse de l'acide 9-oxodéc-2-énoïque (noté **QMP** et représenté ci-dessous) qui joue un rôle prépondérant dans les phéromones royales.

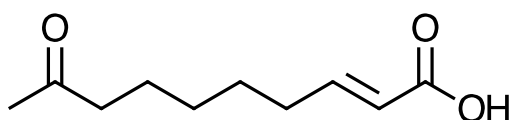
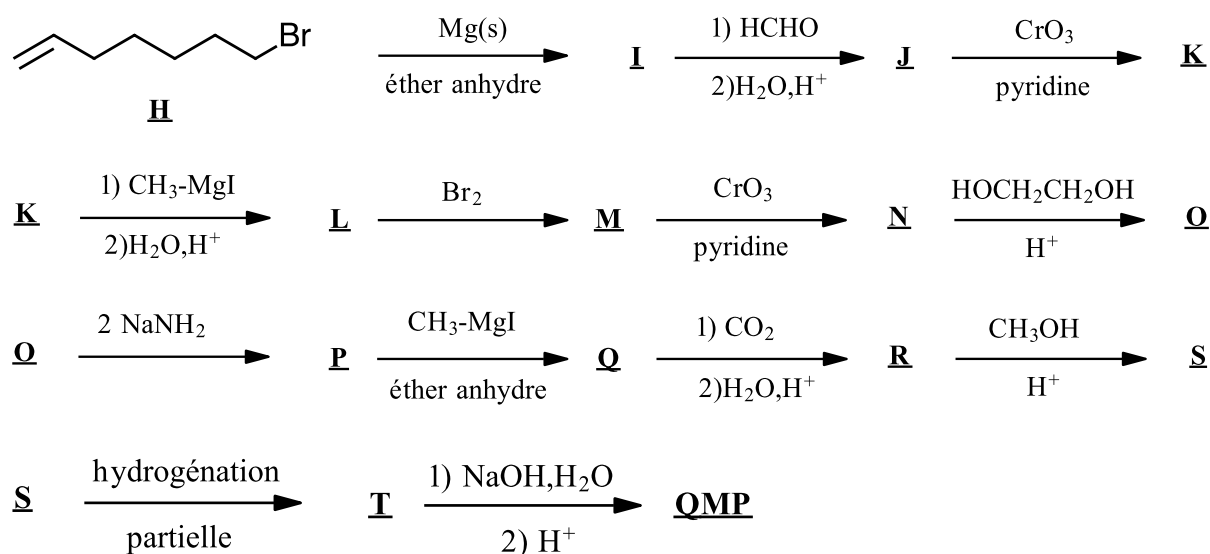


Figure 1 : molécule notée QMP

11) Nommer les deux groupements fonctionnels oxygénés de la molécule QMP.

La séquence réactionnelle d'une méthode de synthèse de la molécule **QMP** est donnée ci-dessous :



La synthèse du composé **J** est réalisée dans un ballon bicol de 250 mL, muni d'une ampoule de coulée isobare (à tubulure latérale de compensation de pression) et d'un réfrigérant à boules surmonté d'une garde à chlorure de calcium. On introduit également dans le ballon un barreau magnétique et 1,2 mol de copeaux de magnésium bien secs. On ajoute alors sous agitation et au goutte à goutte une solution composée d'un mélange de 1 mol **H** et d'éther anhydre (*on dit qu'il y a 1,2 équivalents de magnésien pour 1 équivalent de dérivé RBr*). Au début de l'addition, on observe une ébullition et une opalescence de la solution.

À la fin de l'addition, le ballon est chauffé pendant 1 heure de manière à maintenir un léger reflux à l'aide d'un bain-marie puis le mélange est refroidi. Le composé **I** est alors

présent dans le ballon.

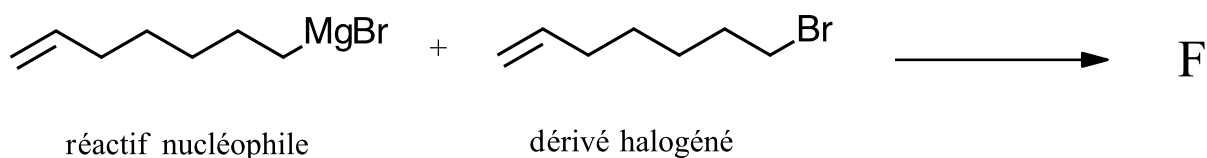
I est alors traité par le méthanal (en réalité par du paraformaldéhyde ou polyoxyméthylène préalablement séché).

Lorsque la réaction est terminée, on ajoute toujours à basse température par l'ampoule de coulée une solution aqueuse glacée à 5 % d'acide sulfurique (on observe un dégagement gazeux). À l'aide d'une ampoule à décanter, on recueille la phase organique, on la traite par une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 % (on observe de nouveau 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 le composé **J**.

12) Faire un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour synthétiser **I**.
Écrire les deux équations (équilibrées ou ajustées) associées à la transformation **I** → **J**.

13) Pourquoi observe-t-on une ébullition du milieu réactionnel lors de la formation de **I** ?

On ajoute **H** au goutte à goutte à l'aide de l'ampoule de coulée afin d'éviter une réaction indésirable, appelée **réaction de couplage de Würtz** entre le dérivé R-Br qu'on introduit et l'organomagnésien R-MgX qui est formé (un sous-produit inorganique est formé mais il n'est pas indiqué dans le bilan simplifié ci-dessous) :



14) Détailler le mécanisme de cette réaction sachant que **F** possède 14 atomes de carbone.

15) Justifier la quantité de magnésium utilisé.

16) Quel est l'intérêt du chlorure de calcium ?

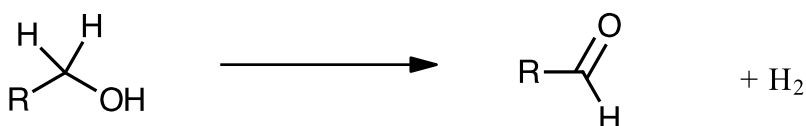
17) Écrire le schéma réactionnel de **I** sur le méthanal.

18) Donner le nom du composé **J**.

19) Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique ?

20) Le magnésium est un alcalinoterreux, et c'est un bon réducteur. Il est possible que celui-ci réduise les ions H^+ . Ecrire la réaction d'oxydoréduction entre le magnésium (en excès et pas consommé) et les ions H^+ . Quel est donc le gaz formé ?

CrO_3 dans la pyridine est un oxydant (qui sera étudié prochainement en cours) et qui permet l'oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhydes selon le bilan équivalent à :

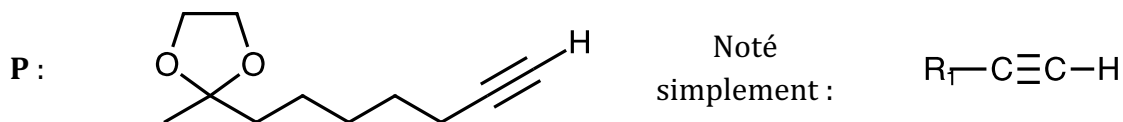


21) Ecrire la formule topologique de **K** et proposer le schéma réactionnel de la réaction de CH_3MgI avec **K**.

22) Indiquer alors la formule topologique de **L**. Discuter du passage $K \rightarrow L$: quels stéréoisomères de **L** obtient-on ? La réaction est-elle stéréosélective ? Le produit **L** obtenu possède-t-il une activité optique ?

Reprenons la synthèse quelques étapes plus loin, car aujourd'hui, nous ne pouvons pas toutes les décrire...

La structure de **P** est la de la suivante :



23) Quelle est la nature de la réaction entre **P** et CH_3-MgBr . Indiquer la nature du dégagement gazeux, et proposer la formule (topologique, ou simplifiée) de **Q**.

24) **Q** réagit sur la carboglace (CO_2 solide) à $-40^\circ C$. Proposer un schéma réactionnel, et indiquer la formule de **R** obtenu après une hydrolyse acide.

R réagit ensuite avec le méthanol pour conduire à l'ester S, lequel conduira à la molécule QMP.

Problème : synthèse d'une phéromone de la Reine des abeilles

1. Le fer α .

Le fer peut cristalliser sous deux formes selon la température. À basse température, le fer α cristallise dans une structure cubique centrée : la maille est une maille cubique et les sommets du cube sont occupés par un atome de fer, ainsi que le centre du cube.

- 25) Dessiner cette maille décrivant le fer α .
- 26) Combien la maille conventionnelle du fer α contient-elle d'atomes de fer ?
- 27) On donne le paramètre de la maille cubique $a_\alpha = 287 \text{ pm}$. Calculer alors le rayon atomique du fer R_{Fe} ainsi que la masse volumique du fer α , $\rho_{\text{Fe}\alpha}$.
- 28) Dans la représentation de la maille de fer α donnée figure 2, à quel type de site interstitiel correspond O' ? Est-il régulier? Justifier votre réponse.

2. Le nitrure de fer.

La nitruration du fer est un procédé de surface qui permet d'en améliorer certaines propriétés physico-chimiques. Ce type de traitement de surface s'est développé au début du XX^{ème} siècle pour connaître plusieurs évolutions en terme de procédé (en phase gaz, phase liquide ou plasma).

La structure cristalline de la phase (γ)

La structure γ -FeN est telle que les atomes de fer γ occupent une structure cubique face centrée de paramètre de maille $a = 380 \text{ pm}$.

- 29) Représenter la maille des atomes de fer dans la structure γ .
- 30) Indiquer un site tétraédrique et un site octaédriques puis dénombrer chaque type de site.
- 31) Calculer la taille des sites octaédriques et tétraédriques dans la maille γ -FeN.
- 32) En déduire si l'azote forme une solution solide d'insertion, ou de substitution.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse molaire du fer : $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rayon atomique du fer dans la structure cfc : $R_{\text{Fe}} = 126 \text{ pm}$

Rayon atomique de l'azote : $R_{\text{N}} = 71 \text{ pm}$