



Année scolaire
2015/2016

Devoir surveillé de chimie n°5

Classe de PCSI 7 option PC

Durée TOTALE de l'épreuve : 2 heures

Instructions :

- Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes : **un sujet de cinétique chimique**, constitué de deux problèmes et noté au total sur 12 points, et **un sujet de chimie organique** (cette feuille) et noté sur 8 points ;
- Les deux parties devront impérativement être rédigées sur des **copies séparées**.
- On rappelle que **la rédaction et la présentation doivent être soignées**, les réponses doivent être **justifiées** (avec concision) et les principaux résultats doivent être **encadrés**. Des points seront retirés en cas de non respect de ces consignes.
- L'usage des calculatrices est autorisé pour les deux parties de l'épreuve.
- Du papier millimétré est disponible sur demande.

Synthèse et utilisation des organozinciques en chimie organique

Les organozinciques sont des composés organométalliques où le carbone est associé au zinc, métal de symbole Zn, de numéro atomique $Z = 30$ et de masse molaire $M = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Frankland a découvert les organozinciques en 1849, mais seuls les organomagnésiens et les organolithiens, beaucoup plus réactifs, ont connu un fort essor au XX^e siècle. Depuis quelques années, ils font l'objet de nombreuses synthèses pour la création de liaisons C-C ; leur faible réactivité permet, en effet d'envisager une chimiosélectivité.

L'une des réactions emblématiques des organozinciques est la réaction de Reformatsky. Mise au point en 1887, elle consiste en la synthèse de β -hydroxyesters à partir d' α -haloacétate d'éthyle et d'aldéhyde en présence de zinc métallique.

Dès 1977, Negishi, Prix Nobel en 2010, oriente ses recherches dans cette direction. Depuis, de récentes études ont permis de montrer que l'utilisation d'un ligand chiral ou d'une catalyse homogène par un complexe d'un métal de transition permet d'augmenter la stéréosélectivité de cette réaction. Par ailleurs, elle est également utilisée dans des synthèses de molécules biologiquement actives telles que l'hinésol.

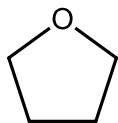
PRÉSENTATION ET SYNTHÈSE DES ORGANOZINCQUES

À l'heure actuelle, il y a deux grandes méthodes chimiques pour préparer les organozinciques.

La plus directe, identique à la réaction de synthèse des organomagnésiens mixtes dite de Grignard, met en jeu la réaction d'un halogénure organique RX avec du zinc activé, appelée réaction (1).

La deuxième consiste d'abord à former un organométallique usuel (magnésien ou lithien) auquel on fait subir une réaction de transmétallation par un sel de zinc.

- 1) Par analogie avec la synthèse d'un organomagnésien, donner l'équation de la réaction (1) de formation d'un organozincique. Préciser les conditions expérimentales requises lors de la synthèse d'un organomagnésien, en les justifiant. L'un des solvants utilisés est le tétrahydrofurane (THF). Justifier ce choix dans le cas de la synthèse des organomagnésiens.



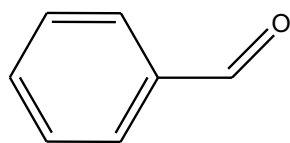
tétrahydrofurane
(THF)

- 2) Préciser la polarité des atomes de carbone et de zinc et justifier la plus faible réactivité des organozinciques comparées à celles des organomagnésiens et lithiens.

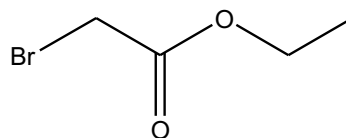
UNE UTILISATION DES ORGANOZINCQUES : LA RÉACTION DE REFORMATSKY

Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250 mL, muni d'un système d'agitation et de chauffage, d'un réfrigérant à boules surmonté d'une garde contenant du chlorure de calcium anhydre, d'une ampoule de coulée isobare contenant 16,7 g de bromoacétate d'éthyle et 13,1 g de benzaldéhyde dissous dans 16 mL de toluène (méthylbenzène) et 5,0 mL d'éther diéthylique, sont introduits 8,0 g de zinc. Le contenu de l'ampoule est additionné au milieu réactionnel en maintenant un léger reflux à l'aide d'un chauffe-ballon.



benzaldéhyde
 $M = 106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



bromoacétate d'éthyle
 $M = 167 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Une fois l'addition terminée, le tout est chauffé 30 min au reflux.

Le ballon est ensuite refroidi dans un bain de glace puis 50 mL d'acide sulfurique à 10% sont ajoutés au mélange sous agitation.

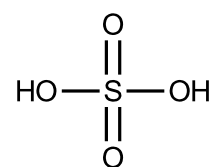
Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans une ampoule à décanter et 20 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium sont ajoutés. La phase aqueuse, inférieure, est éliminée.

La phase organique est lavée successivement avec 2 fois 30 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec 2 fois 30 mL d'eau.

La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. La masse du produit recueilli (3-hydroxy-3-phénylpropanoate d'éthyle, $M = 194 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est 6,64 g.

- 3) Écrire la structure de l'organozincique qui se forme au début de cette synthèse.
- 4) Les organozinciques réagissent de la même manière que les organomagnésiens. Avec quels atomes de carbone des molécules présentes dans le milieu l'atome de carbone lié au zinc pourrait-il se lier a priori ? Nommer les groupes fonctionnels concernés.
- 5) En réalité, en raison de sa plus faible réactivité par rapport à un organomagnésien, l'organozincique ne peut réagir ici qu'avec la fonction aldéhyde. En déduire la nature du produit formé dans la première phase de la synthèse et écrire le mécanisme réactionnel.

6) On rappelle que l'acide sulfurique pur est un liquide moléculaire de formule H_2SO_4 . C'est un diacide, de pK_a successifs $-3,0$ et $1,9$. Écrire les deux couples acido-basiques concernés. Comment peut-on expliquer des valeurs aussi basses de pK_a , alors qu'un couple similaire éthanol/éthanolate a un pK_a voisin de 16 ?



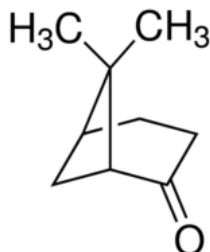
molécule d'acide sulfurique

- 7) Qu'appelle-t-on « solution aqueuse d'acide sulfurique à 10% » ? Tracer le diagramme de prédominance dans l'eau des différentes espèces acido-basiques de l'acide sulfurique, et en déduire les espèces majoritairement présentes dans une telle solution. Comment peut-on expliquer que l'acide sulfurique soit aussi soluble dans l'eau ? S'appuyer sur les propriétés caractéristiques du solvant eau pour répondre.
- 8) Pourquoi ajoute-t-on cette solution d'acide sulfurique dans la deuxième phase de la synthèse ? Écrire les équations des réactions chimiques qui se produisent.
- 9) Donner le rôle des différents lavages dans l'ampoule à décanter : chlorure de sodium, hydrogénocarbonate de sodium et eau.
- 10) Expliquer comment procéder au séchage d'une phase organique.
- 11) Quels avantages présentent l'utilisation d'un évaporateur rotatif par rapport à une distillation simple ?
- 12) Calculer le rendement de la synthèse en explicitant le raisonnement.

APPLICATION DANS L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE : SYNTHÈSE DE L'HINÉSOL

L'hinésol est une molécule de la famille des terpènes ayant des propriétés pharmacologiques en particulier dans le domaine antispasmodique.

La première étape met en jeu une réaction de Reformatsky tout à fait identique au mode opératoire décrit précédemment, mais en remplaçant le benzaldéhyde par la nopinone :



la nopinone

- 13) Montrer que deux isomères peuvent être obtenus à l'issue de cette synthèse, les dessiner et déterminer la relation d'isomérisation entre eux.
- 14) Quel pourrait être, selon vous, l'isomère majoritairement obtenu ? Expliquer le raisonnement.