Université de Bourgogne 2007-08

Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

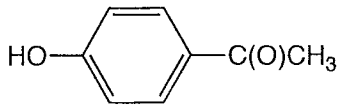
Mercredi 9 janvier 2008 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

1,5 **I) (10 mn) Polarité des solvants**

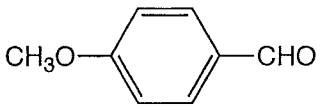
0,75 Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants : Et_2O, MeOH, cyclohexane, benzène.
0,5 Indiquer les solvants polaires protiques et polaires non-protiques.
0,25 Indiquer le(s) solvant(s) miscible(s) avec l'eau.

4 **II) (20 mn) Analyses spectroscopiques**

Identifier un composé parmi les structures suivantes à l'aide des spectres RMN ^{1}H et IR ci-dessous :



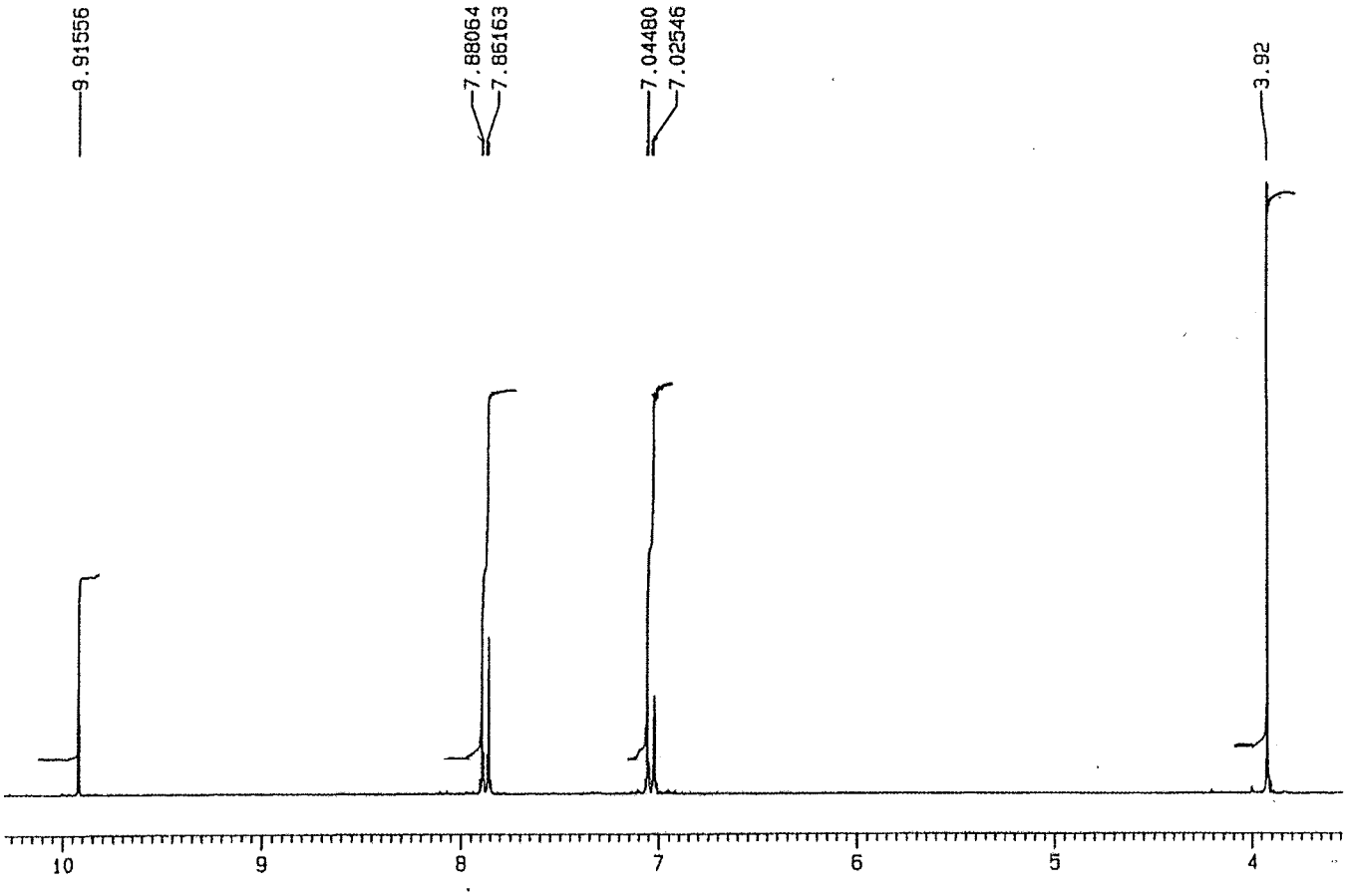
A



B

1 structure + 2 RMN + 0,5 IR

a) Justifier votre réponse par l'interprétation des signaux RMN et infrarouge.
0,5 b) Donner le nom du composé.



Infrarouge : absence de bandes au delà de 3150 cm^{-1}, présence d'une bande intense à 1705 cm^{-1}

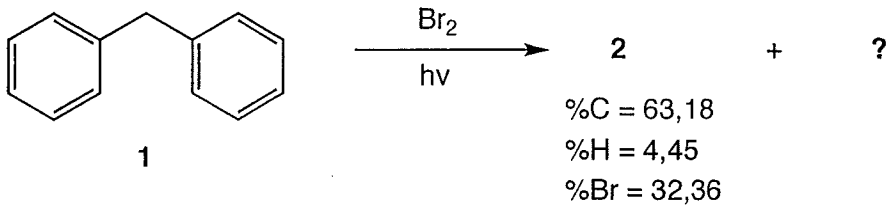
III (50 mn) Synthèse de la méthadone

Les étapes 3 et 4 peuvent être traitées indépendamment.

La méthadone **13** découverte par Bockmühl-Erhardt en 1942, est employée comme analgésique et comme substitut des opiacées. Une de ses synthèses est réalisée à partir du diphénylméthane **1**.

Etape 1 :

Le diphénylméthane **1** réagit avec Br_2 en présence de lumière pour donner un composé **2**.
(Masses atomiques, g.mole^{-1} : C= 12, H= 1, Br= 80)

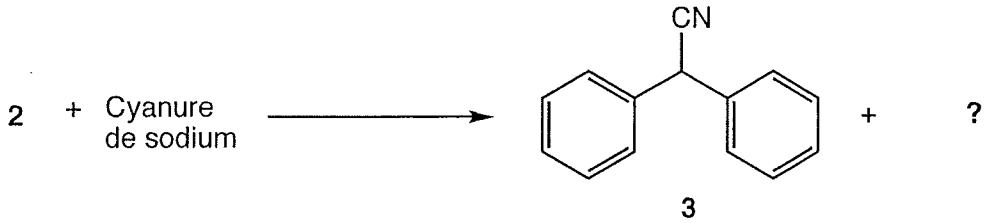


1 a) Donner la structure du composé **2**.

1 b) Expliquer sa formation à partir de **1** en détaillant le mécanisme de la réaction. Ecrire la réaction complète.

Etape 2 :

Soumis à l'action du cyanure de sodium dans l'éthanol, le composé **2** donne le produit **3**.



0,5 c) Donner le nom du composé **3**.

0,5 d) Ecrire la réaction complète. Indiquer à quelle famille cette réaction appartient.

1 e) Sachant que la cinétique de cette réaction est d'ordre 1 par rapport au composé **2**, et qu'elle ne dépend pas de la concentration en cyanure de sodium, écrire l'équation de vitesse. Proposer un mécanisme.

Etape 3 :

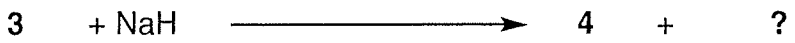
Le composé **3** est relativement acide (pour une molécule organique) et possède un pKa de 16.

1 f) Ecrire la forme déprotonée du composé **3** et en déduire l'équilibre acido-basique.

1 g) Ecrire les formes mésomères limites de la forme déprotonée (base conjuguée).

0,5 h) Justifier l'acidité du composé **3**.

Le composé **3** est déprotoné par NaH pour donner **4**.



0,5 i) Donner la structure de **4**.

0,25 j) Ecrire la réaction complète.

Etape 4 :
Un intermédiaire **11** est alors synthétisé de façon indépendante selon la suite de réactions suivantes :

0,5 $CaC_2 + 2\ H_2O \longrightarrow$ **5** (gaz) + ?

0,5 **5** + NaH $\longrightarrow$ **6** + ?

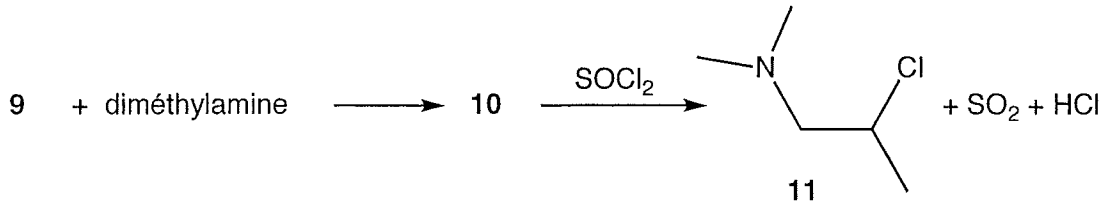
0,5 **6** + $CH_3Br \longrightarrow$ **7** (C_3H_4) + ?

0,5 **7** / H_2 / Pd désactivé $\longrightarrow$ **8**

0,5 **8** + $C_6H_5CO_3H \longrightarrow$ **9** (C_3H_6O) + ?

k) Donner la structure des composés **5** à **9** et compléter les réactions
0,5 l) Donner le mécanisme de la réaction qui permet de former **9** à partir de **8**.

Etape 5 :
Le composé **9** réagit alors avec la diméthylamine pour donner **10**, dont la réaction avec $SOCl_2$ permet d'obtenir l'intermédiaire **11**.

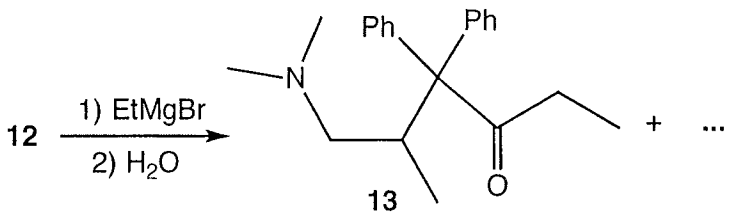


0,5 m) Donner la structure de **10**.

Etape 6 :
Le composé **4** réagit avec **11** pour donner le produit **12**, dont la réaction avec le bromure d'éthyl magnésium permet d'obtenir la méthadone **13** après hydrolyse.

4 + **11** $\longrightarrow$ **12** + ?
($C_{19}H_{22}N_2$)

0,75 n) Donner la structure de **12** et compléter les réactions.
0,75 o) Décrire la préparation du bromure d'éthyl magnésium à partir des réactifs nécessaires, et en une seule étape. Préciser le solvant à utiliser lors de cette préparation.

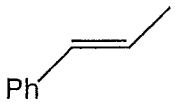
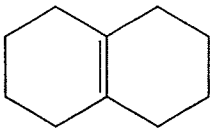
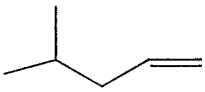
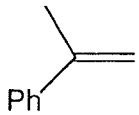
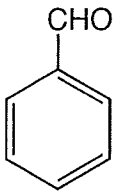
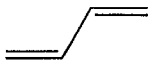
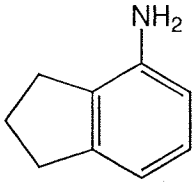


0,75 p) Donner le mécanisme de la réaction permettant d'obtenir la méthanone **13** à partir de **12**.

10,5

IV) (40 mn) Réactivité

Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie dans le cas des réactions 1) et 7).
Justifier la régiosélectivité des réactions 3), 4) et 5) par les effets électroniques.

1,5 1)  $\xrightarrow[\text{dilué}]{KMnO_4}$	1 2)  $\xrightarrow[\text{2) Zn, } H_2O]{\text{1) } O_3}$
1,5 3)  $\xrightarrow[\text{peroxyde}]{HCl}$	1,5 4)  $\xrightarrow{HOCl}$
1,5 5)  $\xrightarrow[H_2SO_4 \text{ conc.}]{HNO_3}$	1 6)  $\xrightarrow{CH_2{=}CHCO_2Et}$
7) Ph—≡—Me $\xrightarrow{Br_2}$ 1,5	1 8)  $\xrightarrow[\text{CuBr}]{HNO_2}$

L2SV

Examen de Chimie Organique

corrigé du 9 janvier 08

(1,5)

I) Polarité des solvants :

0,75 cyclohexane ~ benzène < Et_2O < MeOH

(polaire) (polaire protique)

0,5

seul le méthanol est soluble dans l'eau (miscible)

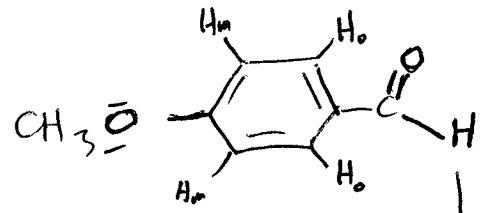
0,25

II Analyses spectroscopiques :

(3)

a) Les données spectroscopiques correspondent au composé B

1 structure



- pas de bande IR au dessus de 3150 cm^{-1} ⇒ pas d'O-H
- présence d'une bande intense à 1705 cm^{-1} ⇒ carbonyle C=O conjugué au Ph

0,5 IR

singulet 3.92 ppm intensité 3

1 interprétation RMN

singulet 9.9 ppm intensité 1

doublet (car 1 Ho voisin) intensité 2 (car 2 Hm) 7.1 ppm (légèrement blindé par l'effet +M du $CH_3-\bar{O}-$)

doublet (car 1 Hm voisin) intensité 2 (car 2 Ho) 7.8 ppm (déblindé par le gpt carbonyle)

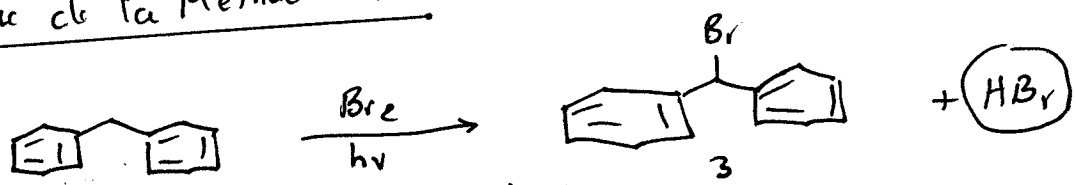
0,5 nom

b) p-méthoxybenzaldéhyde ; 4-méthoxybenzaldéhyde

III Synthèse de la Méthadone :

Étape 1

a) 1 produit

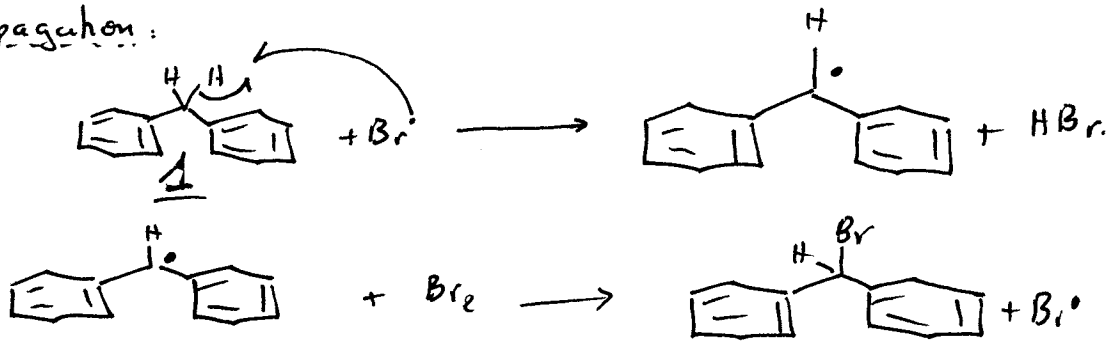


+ analyse élémentaire / formule brute

$$\boxed{C_{13}H_{12}} \Longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{nC}{nBr} = \dfrac{63.18 \times 80}{12 \times 32.36} = 13 \\ \dfrac{nH}{nBr} = \dfrac{4.45 \times 80}{1 \times 32.36} = 11 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{C_{13}H_{11}Br}$$

b) mécanisme : initiation : $Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br^{\bullet}$

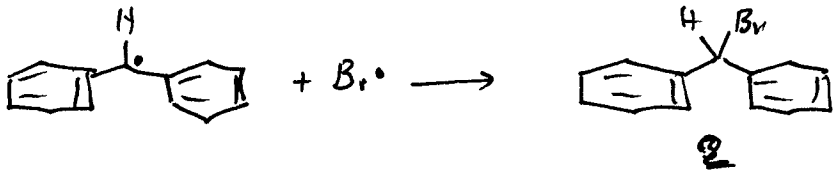
propagation :



1 mécanisme + réaction

MB : radical stabilisé par délocalisation ds les noyaux aromatiques

terminaison :



Etape 2

c)

0,5 nom : diphenyl acétonitrile voire cyano diphenyl méthane

MB : CH_3CN → acetonitrile

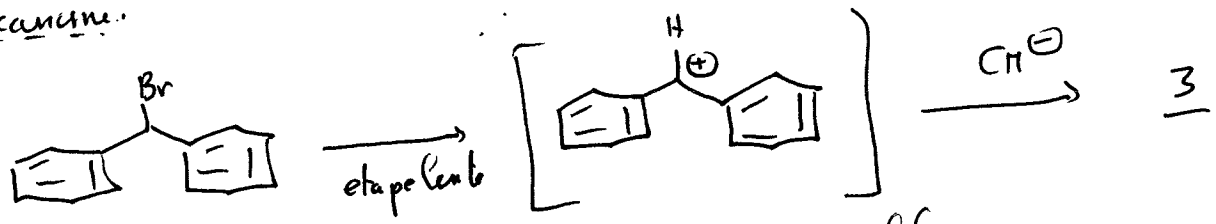
d) 0,5 Il s'agit d'une substitution nucleophile S_N avec HaBr

e) $v = k[2]^1 = -\frac{d[2]}{dt}$ il s'agit d'une S_N1

MB : favorisé par solvant polaire protique

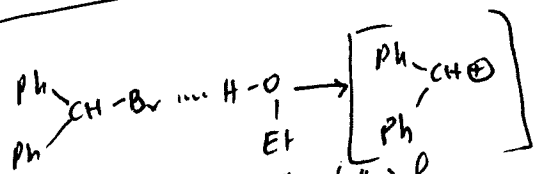
1 cinétique + mécanisme

mécanisme :



Carbocation stabilisé par délocalisation ds les noyaux aromatiques

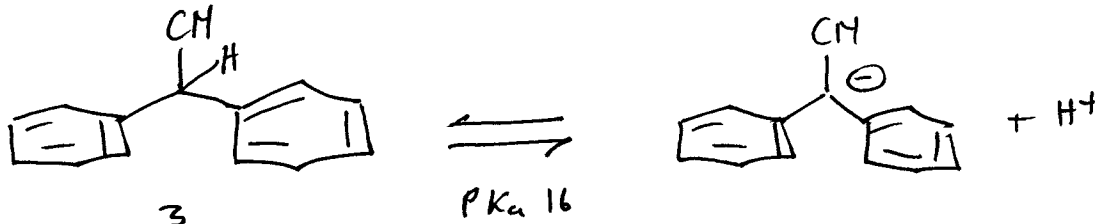
stabilisation aussi par solvant polaire EtOH



le solvant protique "aide" à la formation du carbocation donc du ... SN1, par liaison H ... le nucléofuge

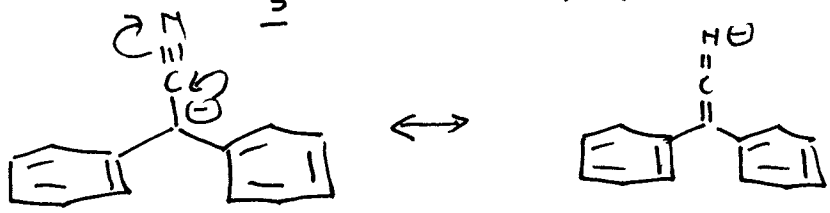
Etape 3

f) 1

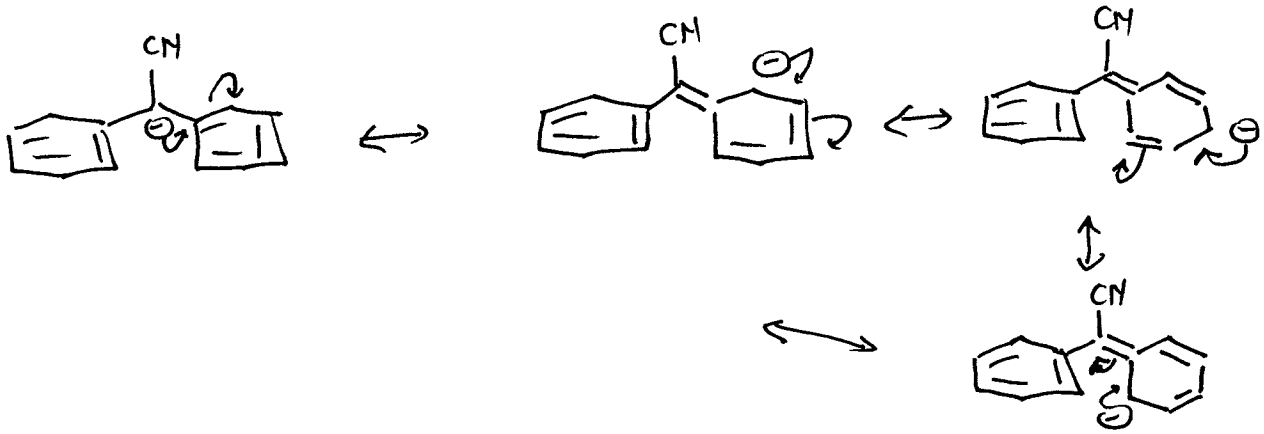


3

g)



1



h) 0,5 Le composé 3 est acide parce que la base conjuguée (forme déprotonée) est stabilisée par délocalisation de l'e- de la CN et les noyaux aromatiques

i) 0,5 3 + NaH ⟶

4

j) 0,25 avec H_2

Etape 4

0,5 $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow$ H−C≡C−H + $Ca(OH)_2$

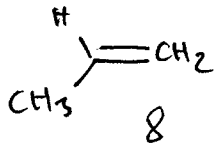
acétylène 5

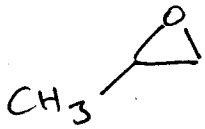
k) 0,5 5 + NaH ⟶ H−C≡C⊖ Na⊕ + H_2

acétylure de sodium 6

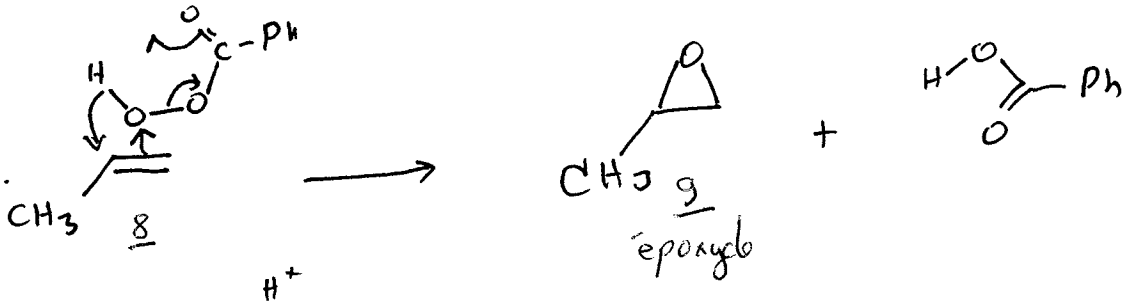
0,5 6 + CH_3Br ⟶ H−C≡C−CH_3 + NaBr

7 propyne

0,5 7 + H_2 $\xrightarrow{\text{Pd désactivé}}$  8

0,5 8 + Ph-CO_3H $\longrightarrow$  + Ph CO_2H

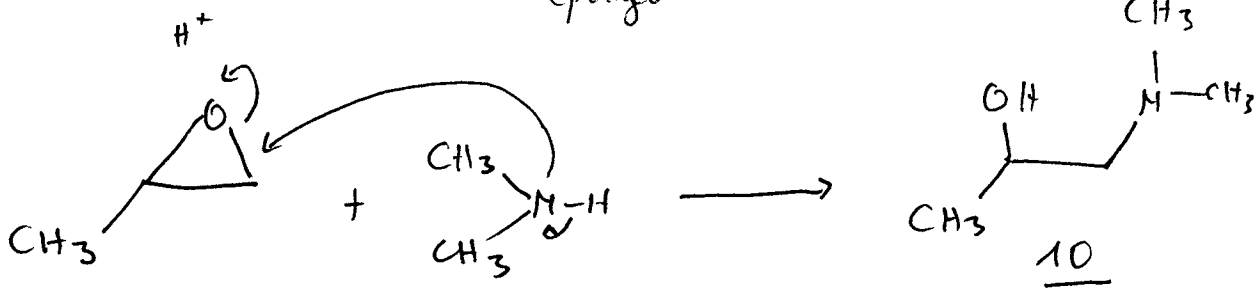
p) mecanisme : 0,5



9 époxyde

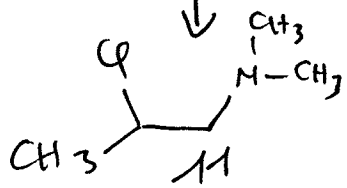
Etape 5

m) 0,5



10

$\xrightarrow{SOCl_2}$

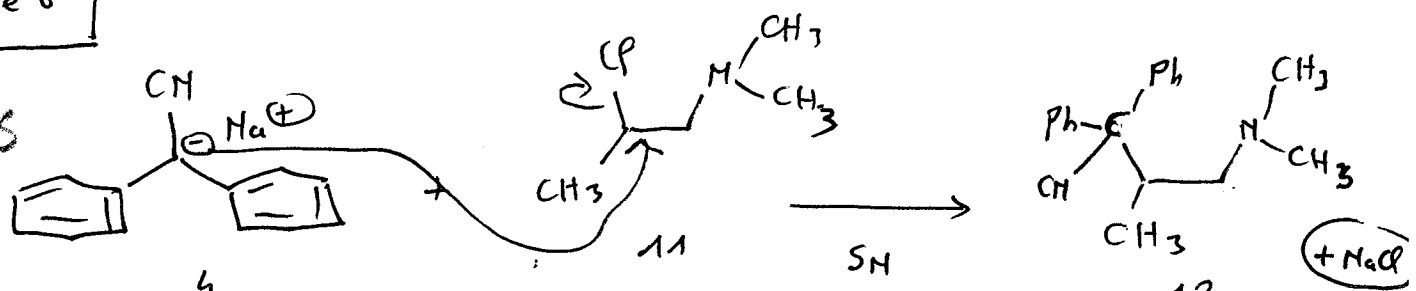


11

$+ SO_2 + HCl$

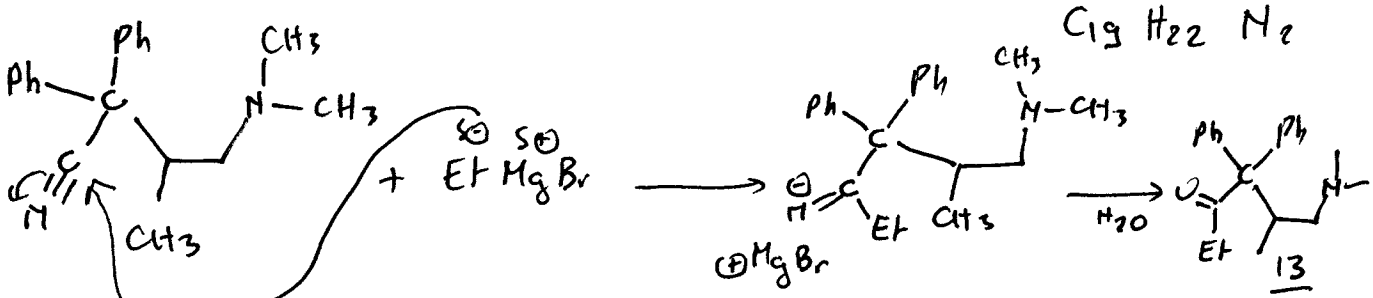
Etape 6

n) 0,75



4 11 12 $C_{19}H_{22}N_2$ + NaCl

p) 0,75



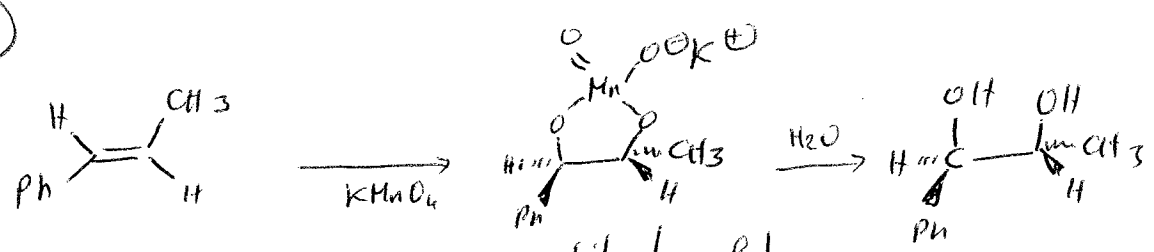
13 + MgOHBr + MH_3

o) 0,75

$$EtBr + Mg \xrightarrow{\text{Ether}} EtMgBr$$

IV (10,5)

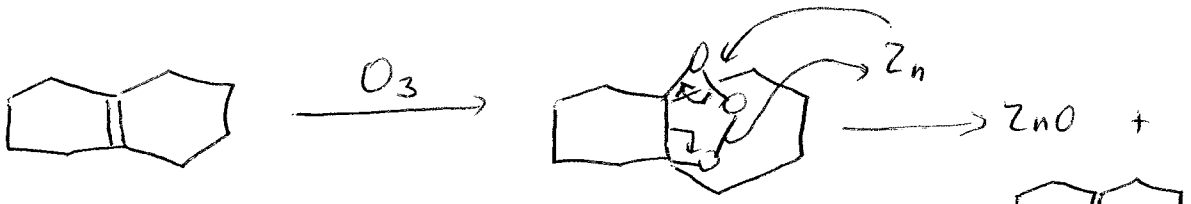
1)



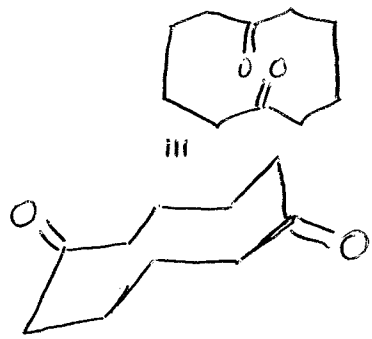
syn dihydroxylation

1,5 avec la stéréochimie

2)

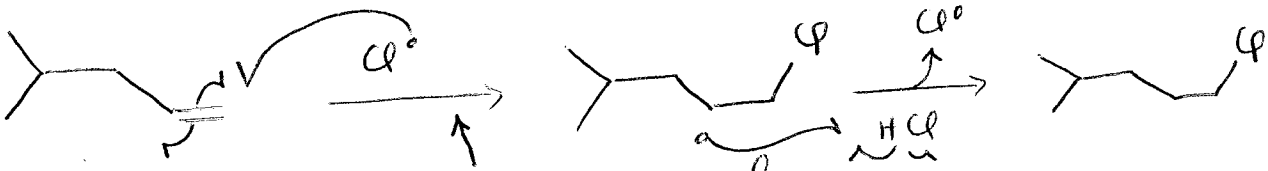


ozonide



1

3)

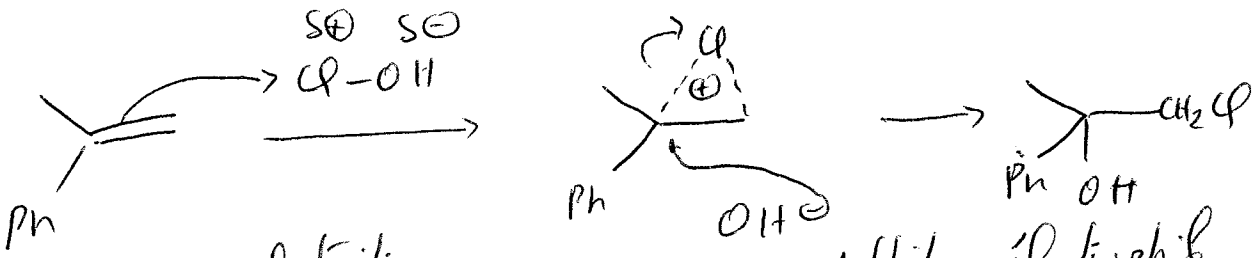


ROOR → 2RO° $\xrightarrow{2\,HCl}$ 2ROH + 2Cl°

radical secondaire stabilisé

1,5 avec la regiosélectivité (addition anti Markovnikov Karash)

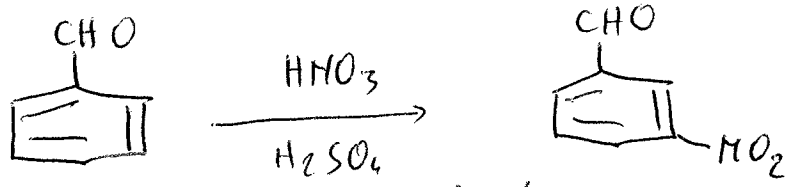
4)



1,5 avec la regiosélectivité

Addition électrophile Markovnikov

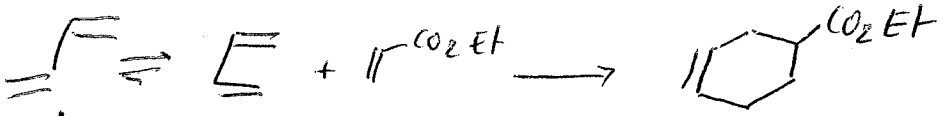
5)



1,5 avec la regiosélectivité

–CHO effet –I –M inductif et mésomère attracteur ⇒ oriente en position méta

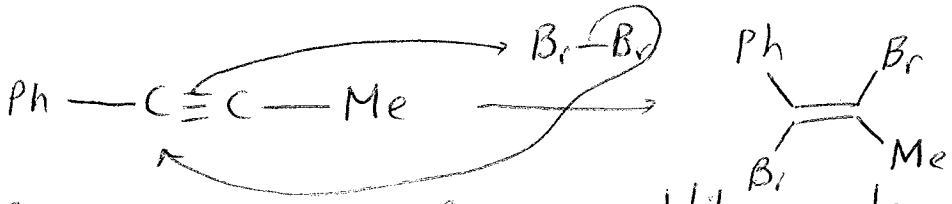
6)



1.

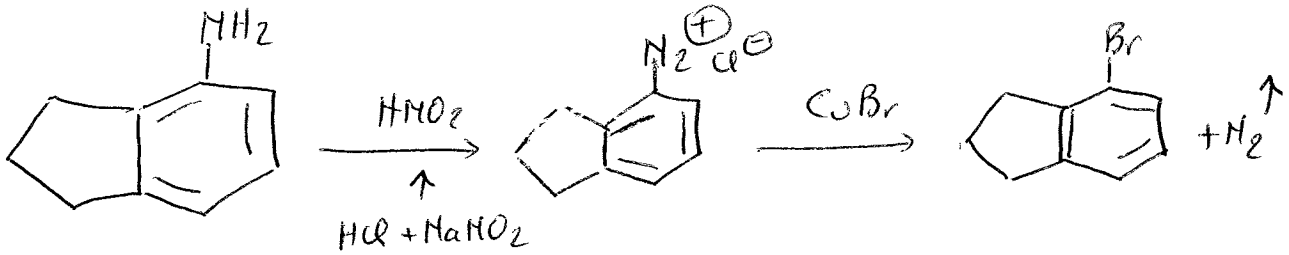
Réaction de Diels Alder

7



1,5 avec le stereochimie addition anti

8



Reaction de Sandmeyer

1