

Le sujet comporte 27 questions pour un total de 55 points. Il est composé de 3 parties indépendantes. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Synthèse du calacorène [Petites Mines PC 2003]

L'utilisation du magnésium en chimie organique remonte au début du 19^{ème} siècle avec la découverte des composés organomagnésiens. Leur intérêt en synthèse organique est considérable : ils permettent en effet d'obtenir une grande variété de composés ainsi que l'allongement de chaînes carbonées.

1. La découverte des organomagnésiens a valu à leur inventeur le Prix Nobel de chimie en 1912. Quel est le nom de ce chimiste français ? A partir de quels réactifs s'effectue la synthèse d'un organomagnésien ? (2)

Solution: Il s'agit de Victor Grignard.

La synthèse d'un organomagnésien s'effectue à partir de magnésium et d'un dérivé halogéné.

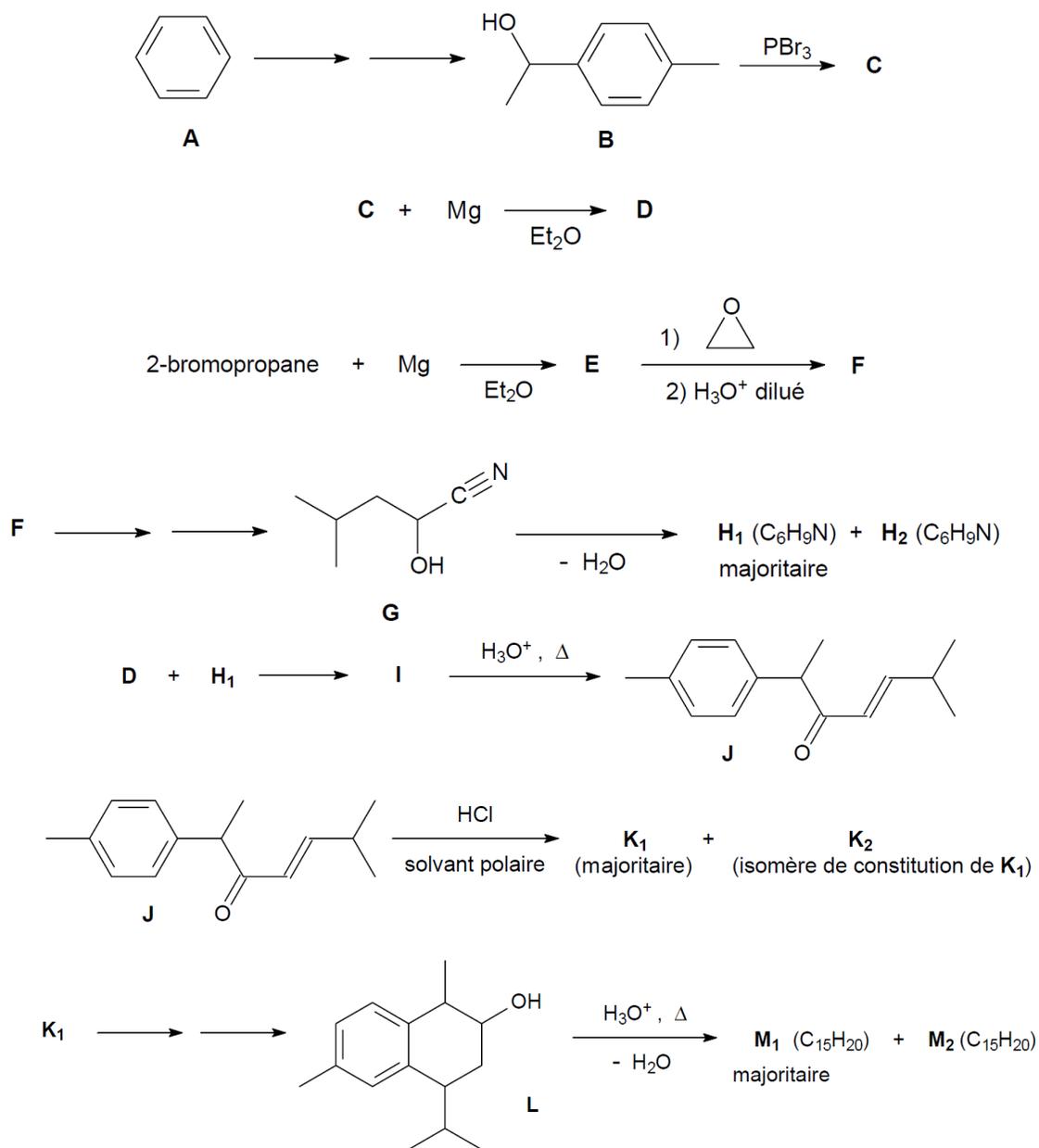
2. Proposer, en le justifiant, un solvant pour cette synthèse (un seul critère est exigé). (1)

Solution: On peut utiliser de l'éther anhydre.

3. La synthèse d'un organomagnésien s'effectue dans un tricol surmonté d'un réfrigérant. Quel est le rôle de ce réfrigérant ? (1)

Solution: Il permet de recondenser les vapeurs formées.

La synthèse suivante illustre le grand intérêt des organomagnésiens en synthèse organique. Il s'agit de la synthèse au laboratoire d'un sesquiterpène (molécule odorante en C₁₅) : le calacorène, qui est présent dans le clou de girofle notamment.



M₁ est le *calacorène*.

4. Ecrire la formule topologique des composés **C**, **D**, **E**, **F**, **H**₁, **H**₂, **K**₁, **K**₂, **M**₁ et **M**₂.

Indications :

- La réaction **B** \rightarrow **C** permet de substituer un groupement OH par un groupement Br.
- Les réactions **G** \rightarrow **H**₁ + **H**₂ et **L** \rightarrow **M**₁ + **M**₂ permettent de transformer un alcool en alcène :

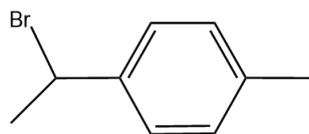
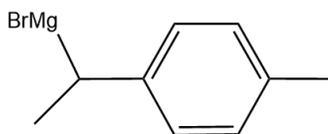
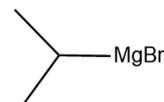
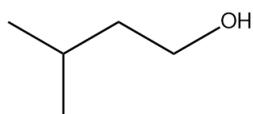
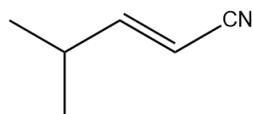
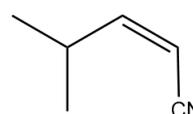
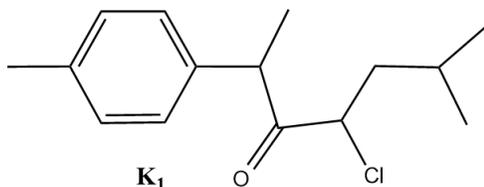
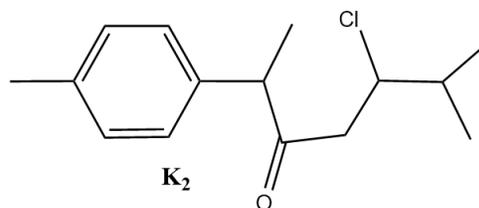
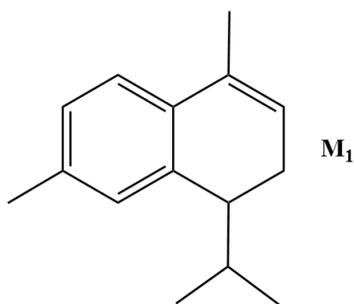
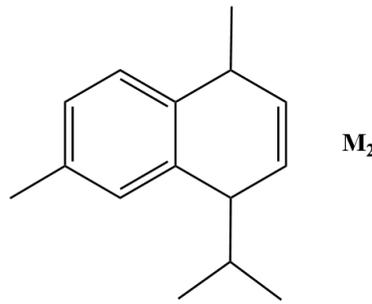


– La réaction $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$ permet de transformer un alcène en un dérivé halogéné :



(10)

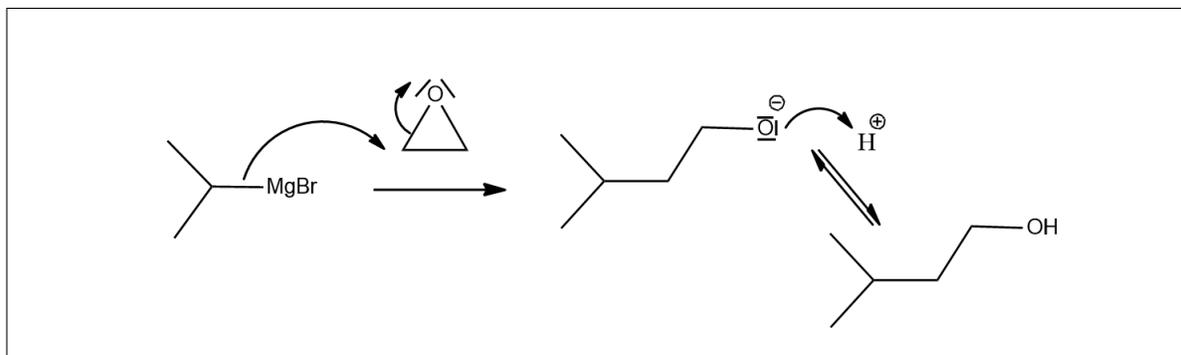
Solution: Les différentes molécules sont :

**C****D****E****F****H₁****H₂****K₁****K₂****M₁****M₂**

5. Décrire le mécanisme de la réaction $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{F}$.

(2)

Solution: Le mécanisme est :



6. Justifier que \mathbf{H}_1 est majoritaire devant \mathbf{H}_2 .

(1)

Solution: Un alcène E est plus stable qu'un alcène Z (moins d'encombrement).

7. Combien \mathbf{J} possède-t-il de stéréoisomères ? Les désigner à l'aide de la nomenclature adaptée (R, S, Z, E) (on ne demande pas de représenter les stéréoisomères, ni de les nommer).

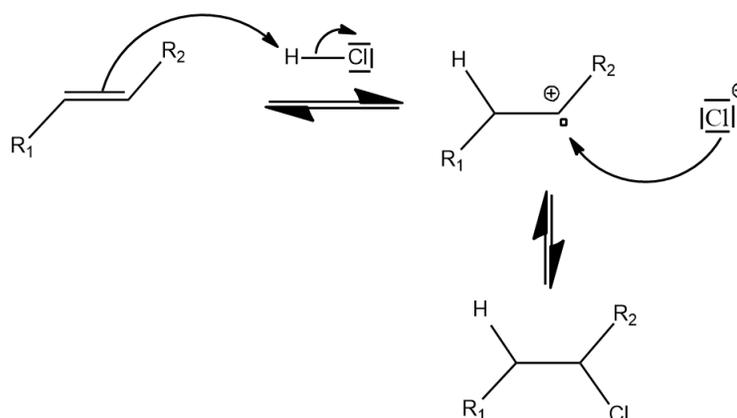
(2)

Solution: J possède 4 stéréoisomères : (Z,R), (Z,S), (E,R) et (E,S).

8. Proposer un mécanisme pour la réaction $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{K}_1$. On rappelle que l'atome de chlore est plus électro-négatif que l'atome d'hydrogène.

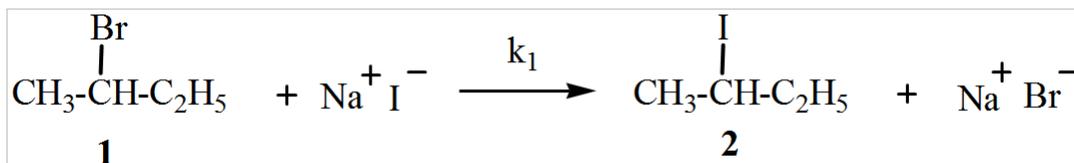
(2)

Solution: Le mécanisme est :



II) Réactivité d'un dérivé halogéné [ENS Paris - Sélection internationale, épreuve de culture scientifique en chimie (2007)]

On étudie la réaction de l'iodure de sodium (Na^+, I^-) sur le 2-bromo-butane (1) dans un solvant polaire et aprotique :



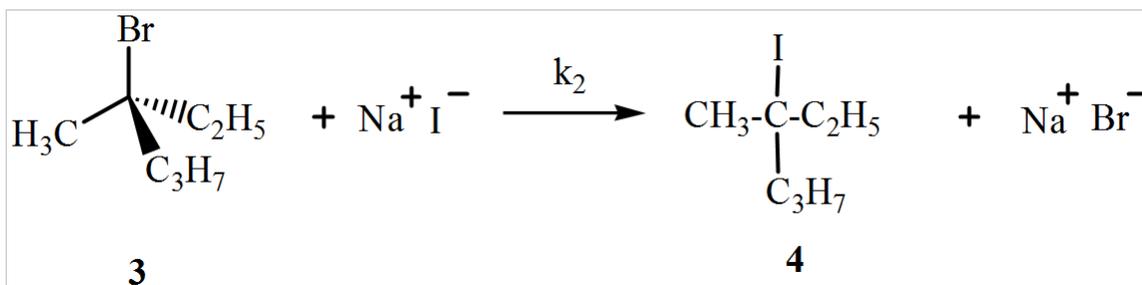
9. Quel est le type de réaction impliqué ? (1)

Solution: Il s'agit d'une substitution nucléophile.

10. Cette réaction effectuée avec le 2-bromobutane (1) de configuration absolue (R) conduit au dérivé iodé (2) de configuration absolue (S). Ecrire le mécanisme de cette réaction et préciser l'aspect stéréochimique. (2)

Solution: Il s'agit d'une $\text{S}_{\text{N}}2$ (en une étape). Il y a inversion de Walden lors de la réaction.

On étudie dans un second temps la réaction de l'iodure de sodium (Na^+, I^-) sur le 3-bromo-3-méthyle hexane (3) dans un solvant polaire et protique :



11. Quel est le type de cette réaction sachant que l'équation de vitesse de réaction v est de la forme : $v = k_2 \cdot [3]$ où k_2 désigne la constante de réaction et $[3]$ la concentration molaire en 3 ? (1)

Solution: Il s'agit d'une SN1.

12. Ecrire le mécanisme impliqué et indiquer la géométrie de ou des intermédiaire(s) réactionnel(s). (3)

Solution: Il s'agit d'une SN1 (en deux étapes).

Le carbocation formé est plan.

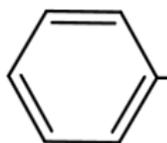
13. Préciser l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier. (2)

Solution: La première étape est l'étape cinétiquement déterminante.

La réaction n'est pas stéréosélective.

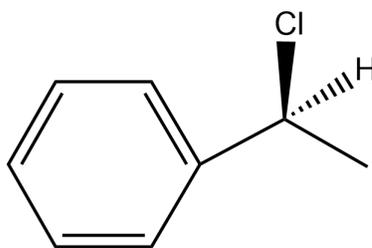
III) Substitution nucléophile et stéréochimie [CCP DEUG 2004, 2011 et 2012]

On considère le (S)-1-chloro-1-phényléthane (composé **A**). Le phényl est le groupement cyclique suivant :



14. Représenter le composé **A** en précisant la stéréochimie. On rappelle que le groupement phényl est le groupement C_6H_5 . (2)

Solution: Le composé **A** est :



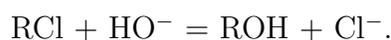
15. La molécule **A** est-elle chirale ? (1)

Solution: La molécule **A** possède un atome de carbone asymétrique, elle est donc chirale.

Le composé **A** est traité par une solution aqueuse de soude (HO^- , Na^+) diluée. À la fin de la réaction (pratiquement totale), on obtient une solution optiquement inactive.

16. Écrire l'équation-bilan de la réaction. (1)

Solution: L'équation-bilan de la réaction est :



17. Quel est le mécanisme impliqué ? (1)

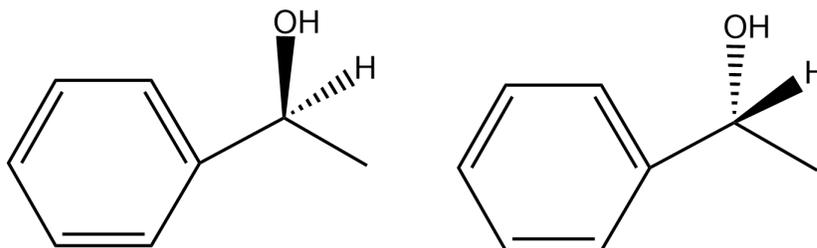
Solution: Il s'agit d'une SN1 car la réaction n'est pas stéréosélective.

18. Ecrire ce mécanisme et préciser l'origine de l'inactivité optique de la solution. (3)

Solution: Le mécanisme se déroule en deux étapes.
On passe par un carbocation plan d'où l'inactivité optique du produit formé.

19. Indiquer, en représentation de Cram, le ou les produit(s) obtenu(s). (2)

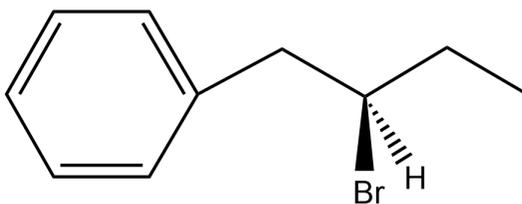
Solution: On forme les produits suivants :



Le (R) 2-bromo-1-phénylbutane est traité par du méthanolate de sodium (CH_3O^- , Na^+) en solution diluée dans du méthanol. On obtient un mélange d'isomères R et d'isomères S.

20. Écrire la formule du 2-bromo-1-phénylbutane. (2)

Solution: La formule du réactif est :

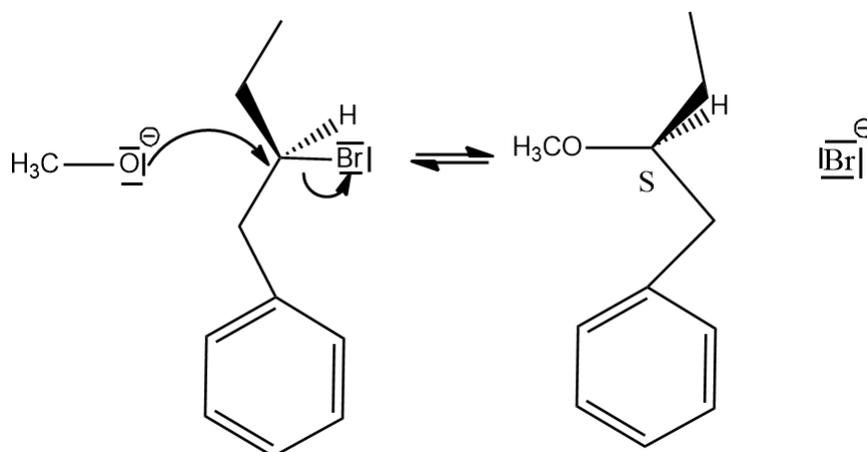


21. Sachant que le mélange obtenu contient 77,5 % d'un isomère (S) et 22,5 % d'un isomère (R), calculer en % l'importance relative des mécanismes réactionnels impliqués dans cette réaction. (5)

Solution: Soit 1000 molécules réactives.

Par un mécanisme SN1, on aurait la moitié des produits de configuration S et l'autre moitié de configuration R.

Par un mécanisme SN2, l'ensemble des molécules produites seraient de configuration S :



Les produits de configuration R ne proviennent que de la SN1. On a donc 225 molécules R produites, donc 225 molécules S également produites par la SN1. Ce type de mécanisme génère donc 450 molécules. On en déduit les pourcentages relatifs des deux mécanismes :

$$\%SN1 = 45\% \text{ et } \%SN2 = 55\%.$$

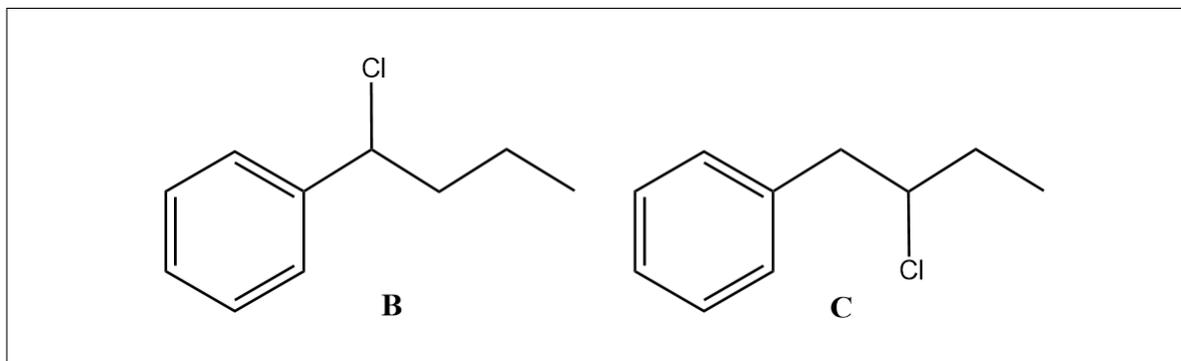
On considère les dérivés halogénés suivants :

- le 1-chloro-1-phénylbutane (composé **B**),
- le 2-chloro-1-phénylbutane (composé **C**).

22. Ecrire la formule de chaque composé.

(2)

Solution: Les composés sont :



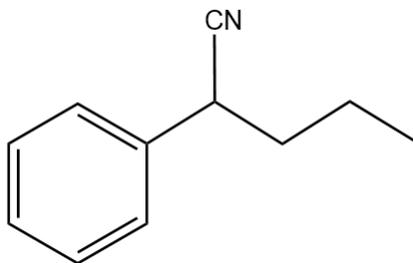
23. Quelles réactions peuvent réaliser les molécules **B** et **C** ? (1)

Solution: Elles peuvent réaliser des SN et des E.

Le composé **B** est traité par le cyanure de potassium (K^+ , CN^-) .

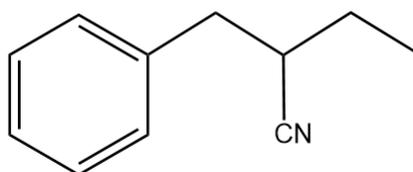
24. Quelle est la formule du composé obtenu ? (1)

Solution: On forme le composé suivant :



25. Même question avec **C**. (1)

Solution: On forme le composé suivant :

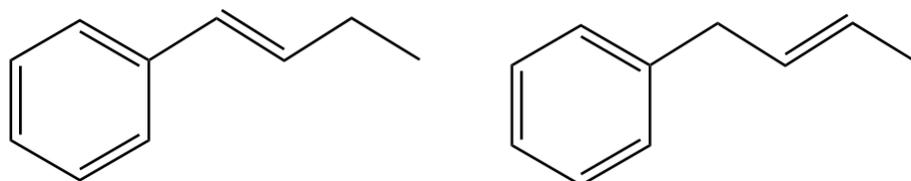


Le composé **C** est traité cette fois par de la potasse alcoolique (K^+ , HO^-) à chaud. On obtient deux alcènes isomères **D**₁ et **D**₂.

26. Ecrire leurs formules.

(2)

Solution: On forme les composés suivants :



27. Justifier le fait qu'un des deux isomères est majoritaire.

(1)

Solution: L'alcène le plus substitué est majoritaire.