

Exercices : $A_N + E$

Exercice 1 :

1. Une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à pH 2 présente un signal d'absorption IR intense vers 1720 cm^{-1} , alors qu'une solution de concentration $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans les mêmes conditions présente un signal d'absorption IR intense vers 1760 cm^{-1} . Proposer une explication à cette observation expérimentale.
2. Une solution d'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à pH 2 présente un signal d'absorption IR intense vers 1655 cm^{-1} . Expliquer la différence observée avec le signal de l'acide éthanoïque dans les mêmes conditions.
3. Une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau à pH 7 ne présente pas le signal d'absorption IR intense caractéristique de la liaison $C = O$, mais 2 signaux vers 1600 cm^{-1} et 1390 cm^{-1} . Identifier ces deux modes de vibration.

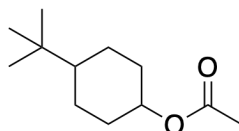
Exercice 2 :

1. Lors de l'estérification de l'acide éthanoïque par un alcool primaire marqué à l'oxygène 18, dans quel composé se retrouve finalement l'oxygène 18? Un raisonnement détaillé est attendu.
2. On étudie l'estérification de l'acide éthanoïque, en milieu acide, par le *tert*-butanol (ou 2-méthyl-propan-2-ol) marqué à l'oxygène ^{18}O . En fin de réaction, après séparation des produits, on observe que c'est l'eau qui contient l'oxygène 18 et non l'ester. Proposer un mécanisme rendant compte de ce résultat expérimental et faisant intervenir un carbocation tertiaire.
3. Cette réaction d'estérification est effectuée en chauffant. Quelle réaction parasite peut survenir?
4. Proposer une méthode pour obtenir avec un bon rendement l'ester voulu.

Exercice 3 : L'acide adipique (acide hexanedioïque) est utilisé pour la fabrication des fibres synthétiques : la polycondensation du chlorure d'adipoyle (chlorure d'hexanedioyle) sur l'hexane-1,6-diamine conduit à la formation du nylon 6,6.

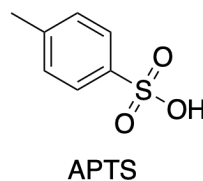
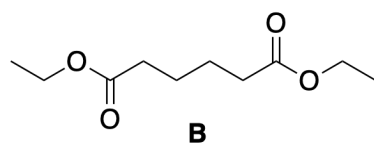
1. Le 1,4-dibromobutane est traité par un excès de cyanure de potassium, le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé en milieu acide. Écrire le mécanisme de ces deux étapes de synthèse de l'acide adipique (l'hydrolyse d'un nitrile RCN produit intermédiairement un amide)
2. Proposer un réactif permettant de transformer l'acide adipique en chlorure d'adipoyle.
3. Écrire le mécanisme d'action d'un chlorure d'acyle sur une amine primaire.
4. En déduire une structure du motif polymérique du nylon 6,6.

Exercice 4 : L'acétate de 4-tertiobutylcyclohexanol représenté ci-dessous est hydrolysé avec un excès d'eau en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique.



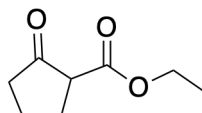
1. Donner l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle.
2. Pourquoi l'eau est-elle introduite en excès?
3. Donner le mécanisme de la réaction d'hydrolyse des esters en milieu acide.
4. Les deux isomères du 4-tertiobutylcyclohexanol existent sous la forme de deux conformères chacun (on nommera l'isomère dans lequel les deux substituants sont situés du même côté du plan moyen du cycle le composé *cis* et l'autre isomère *trans*). Représenter tous ces conformères des esters. Pour chaque isomère, indique le conformère le plus stable en justifiant.
5. On observe expérimentalement que l'ester *cis* est hydrolysé 3 fois plus lentement que l'ester *trans*. Proposer une explication.

Exercice 5 : On chauffe un mélange adipique, d'éthanol et d'acide *para*-toluenesulfonique (noté APTS) à reflux en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. On isole l'adipate de diéthyle **B** de formule :



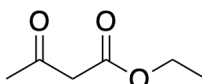
1. Quel est le rôle de l'APTS.
2. Ecrire le mécanisme de la formation de **B**.

Place en milieu basique (éthanoate de sodium), **B** peut conduire à une nouvelle molécule cyclique **C** de formule :



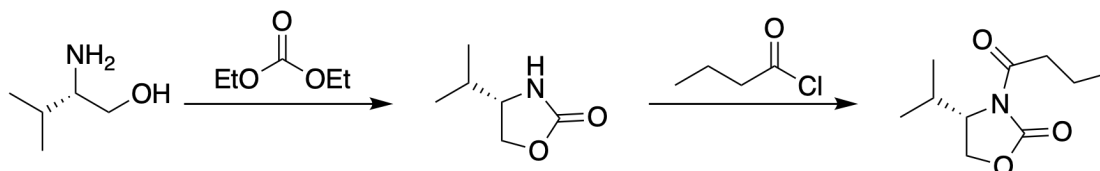
3. Rappeler la formule et le mécanisme de formation du produit obtenu au cours de l'aldolisation de l'éthanal en milieu basique (soude).

L'éthanoate d'éthyle conduit en présence d'éthanoate de sodium (qui joue le rôle de base) au 3-oxo-butanoate d'éthyle de formule :



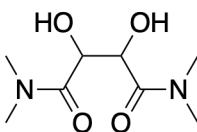
4. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du 3-oxobutanoate d'éthyle.
5. Comment expliquer la formation préférentielle de **C** à partir de **B**?

Exercice 6 : Proposer un mécanisme réactionnel pour chacune des étapes de la réaction suivante :



Exercice 7 : Lehn et coll. ont découvert des méthodes de synthèse de molécules couronnes, fonctionnalisées, pouvant servir de catalyseurs moléculaires.

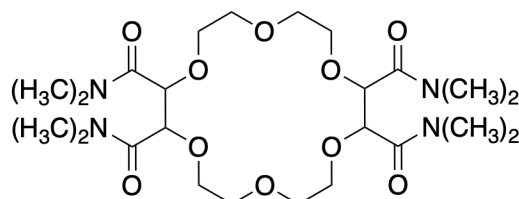
1. L'éthanoate de sodium, dans des conditions que l'on précisera, réagit à température ambiante sur le bromoéthane pour conduire à un composé de formule C₄H₁₀O. Ecrire l'équation chimique correspondante et donner la formule semi-développée du composé C₄H₁₀O. Indiquer le mécanisme réactionnel correspondant.
2. Le composé A ci-dessous possède deux carbones asymétriques de stéréodescripteur *R*. Représenter le stéréoisomère de A étudié.



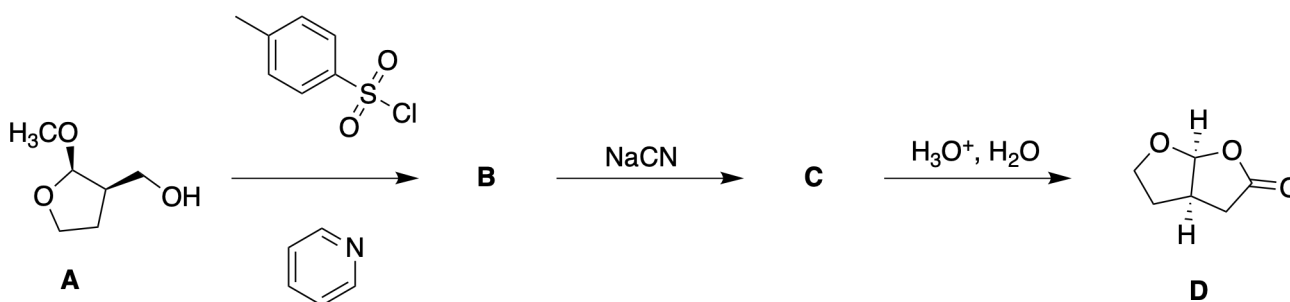
3. Le composé A réagit avec le composé B de formule ICH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂I en présence d'éthanoate de Thallium TlOC₂H₅ dans un solvant polaire aprotique. Proposer un enchaînement synthétique permettant d'obtenir la molécule couronne suivante :

Déplacement chimique (ppm)	multiplicité	intégration
2,00	triplet de doublet	2
2,65	doublet	2
3,17	multiplet	1
4,00	triplet	2
6,10	doublet	1

TABLE 1 – Déplacements chimiques du composé **D**



Exercice 8 :



Le composé **A** est placé en solution dans du chloroforme, puis de la pyridine et du chlorure de para-toluènesulfonyle sont ajoutés. Un composé **B** de formule $C_{13}H_{18}O_5S$ est obtenu. L'ajout au composé **B** de cyanure de sodium fournit **C** qui présente en infrarouge une bande fine centrée à 2200 cm^{-1} . Le traitement de **C** en milieu acide aqueux conduit à la formation du composé **D** dont le spectre RMN 1H est présenté dans le tableau 1.

1. Donner la structure de **B**.
2. Quel est le rôle de la pyridine ? On précise qu'à 298K , le pK_a du couple pyridinium/pyridine est voisin de 5.
3. Donner la formule topologique de **C**.
4. A quel type de mécanisme correspond l'action du cyanure de sodium sur le composé **B** ? Justifier.
5. Quel est l'intérêt de la transformation de **A** en **B** ?

Le traitement de **C** en milieu acide aqueux conduit intermédiairement à la formation d'un composé **C'** de formule brute $C_6H_{10}O_4$. Le spectre infrarouge d'un tel composé présente notamment une bande large entre 2500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} et une bande fine centrée à 1665 cm^{-1} .

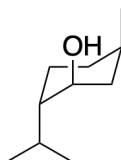
6. Indiquer la formule topologique de **C'**.
7. Analyser le spectre RMN de **D** et attribuer chaque signal.

Exercice 9 :

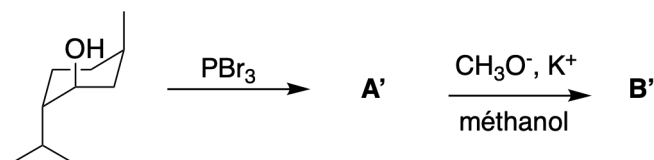
1. Donner la formule du composé **B** ($C_5H_{13}NO$) obtenu par réaction entre la diméthylamine sur le 2-chloropropan-1-ol **A**.
2. Quel stéréoisomère de **A** faut-il utiliser pour obtenir le composé **B** de configuration *R*, si le mécanisme est de type S_N2 ?

- Montrer que ce composé **B** peut aussi être formé par action de la diméthylamine sur le méthylloxacyclopropane. Ecrire le mécanisme correspondant. Préciser le(s) stéréoisomère(s) obtenu(s) pour **B** si l'époxyde de départ est de configuration *R*.
- La formation de **B** par cette méthode s'accompagne de la formation d'un autre isomère **C**. Quel sera, à votre avis, l'isomère prépondérant : **B** ou **C**? Justifier.

Exercice 10 : La structure moléculaire du menthol (ou 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol), principal constituant de l'essence de menthe poivrée est représentée ci dessous :



- Par action du potassium sur le menthol, on obtient un produit ionique **A**. Celui-ci est mis à réagir avec l'iodométhane en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et conduit à un composé **B**.
 - Donner la structure de Lewis du DMSO.
 - Ecrire les deux conformères majoritaires du menthol. Quel est le conformère le plus stable?
 - Donner les formules topologique de **A** et **B**. Préciser la stéréochimie de **B**.
 - On envisage de préparer **B** par la séquence suivante :



Le procédé donnera-t-il le résultat espéré ?

Exercice 11 :

- Traitée par un excès d'iodométhane, l'aniline donne, après traitement, un solide cristallisé **A** de formule $C_9H_{14}NI$. Indiquer la formule demi-développée de **A** et écrire le mécanisme de la réaction.
- Traité par de l'hydroxyde d'argent, **A** donne un composé **B** de formule $C_9H_{15}NO$ et un composé inorganique insoluble. Ecrire l'équation de la réaction.
- Par chauffage, **B** donne du méthanol et de la diméthylaniline. A quel grand type de réaction appartient cette transformation? Ecrire son mécanisme.
- Pourquoi la réaction d'une mole d'aniline sur deux moles d'iodométhane ne donne-t-elle pas la diméthylaniline avec un bon rendement ?