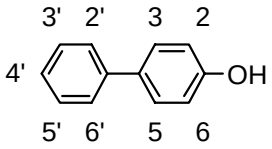
Problème I : Synthèse de molécules dérivés du diphényle

Certaines molécules dérivés du diphényle sont utilisées dans la fabrication de cristaux liquides. On étudie dans ce problème la synthèse de deux de ces composés, notés **E** et **I**.

1- On considère la molécule de paraphényl-phénol **A**, représentée ci-dessous :



A

Une mole de **A** est traitée par une mole d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, en suspension dans la propanone, qui est utilisée comme solvant, puis par un léger excès de 1-bromopentane. On obtient de façon majoritaire un produit **B** de formule $C_{17}H_{20}O$ et en moindre proportion **B'**, isomère de **B**, présentant une bande IR intense vers 3400 cm^{-1}.

1*a*- Justifier l'action et l'utilisation d'hydroxyde de sodium et écrire les équations des réactions mises en jeu pour la formation de **B**. Donner le schéma réactionnel correspondant à la formation de **B**.

1*b*- Proposer une structure pour **B'** et justifier sa formation en donnant le schéma réactionnel correspondant à sa formation.

1*c*- Lorsqu'on remplace la propanone par l'eau, la proportion de **B'** augmente par rapport à celle de **B**. Justifier.

2- On fait ensuite réagir le composé **B** avec le dibrome, en présence de $FeBr_3$. On constate la formation très majoritaire d'un produit de monosubstitution $\mathbf{C_1}$, dans lequel l'atome de brome est placé en position 4'.

2*a*- Ecrire la réaction de formation de $\mathbf{C_1}$. Donner son mécanisme.

Quel est le rôle joué par $FeBr_3$?

2*b*- Quelles précautions doit-on prendre pour prélever le dibrome ?

2*c*- En comparant la stabilité des intermédiaires réactionnels, justifier la formation très majoritaire d'un produit de substitution en position 4', par rapport à la formation d'un produit de substitution en position 3'.

2*d*- Donner les formules des deux autres produits de substitution, $\mathbf{C_2}$ et $\mathbf{C_3}$, pouvant se former. (On s'appuiera, pour justifier leur formation, sur le résultat de la question **2*c*-**). Pourquoi sont-ils minoritaires par rapport à $\mathbf{C_1}$?

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

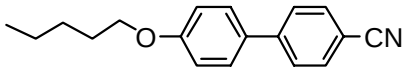
3- Le composé $\mathbf{C_1}$ réagit ensuite avec du magnésium dans l'éther anhydre. La solution obtenue est ensuite versée sur de la carboglace. Après hydrolyse en milieu acide, on isole le composé **D**, de formule brute $C_{18}H_{20}O_3$.

3*a*- Présenter le protocole expérimental à mettre en oeuvre lors de cette réaction.

3*b*- Donner la formule de **D**. Indiquer le schéma réactionnel des réactions mise en jeu.

3*c*- Pourquoi effectue-t-on une hydrolyse acide ?

4- Indiquer comment on passe du produit **D** au composé **E**, en un nombre d'étapes raisonnable.



E

5- La molécule **E** présente un moment dipolaire élevé. Justifier cette observation. On précisera le sens du moment dipolaire.

6- Le composé **B**, formé en **1**, est soumis à l'action du chlorure de butanoyle, en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$. Il se forme majoritairement un composé **F**.

6*a*- $AlCl_3$ se dimérise facilement. Donner les structures de $AlCl_3$ et de son dimère. Dans quel type de solvant peut-on utiliser $AlCl_3$?

6*b*- Donner la structure de **F** ainsi que le mécanisme.

7- **F** est ensuite traité par le tétrahydruroborate de sodium, en solution dans l'éthanol. On obtient un composé **G**.

7*a*- Donner la formule de **G**. Montrer que cette molécule présente des stéréoisomères. Quelle est la relation existant entre ces stéréoisomères ?

7*b*- Le produit obtenu ne possède pas d'activité optique notable. Interpréter.

7*c*- On aurait pu obtenir **G** en utilisant un autre réactif. Donner sa formule, ainsi que ses conditions d'utilisation.

8- **G** est déshydraté en milieu acide pour donner deux stéréoisomères $\mathbf{H_1}$ et $\mathbf{H_2}$. Ceux-ci sont finalement soumis à une hydrogénation catalytique pour former **I**.

8*a*- Donner les formules de $\mathbf{H_1}$ et $\mathbf{H_2}$. Quelle est la relation d'isomérie existant entre ces deux composés ?

8*b*- Proposer un mécanisme de formation de $\mathbf{H_1}$ et $\mathbf{H_2}$. Pourquoi cette réaction est-elle facilitée ?

8*c*- Proposer des catalyseurs d'hydrogénation possibles.

8*d*- Donner la formule de **I**.

d'après Agrégation de sciences physiques, option physique, session 2000

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

Réactivité des composés aromatiques

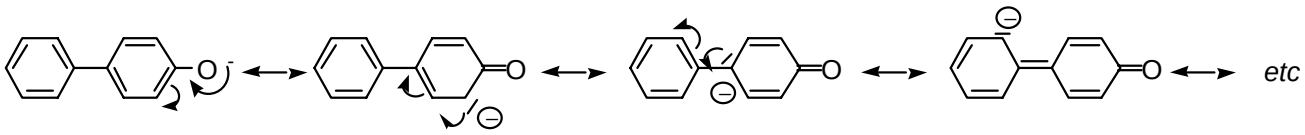
Problème 1

Correction

1*a*- **A** est un dérivé du phénol : la base conjuguée du phénol, l'ion phénolate est stabilisée par mésomérie ; elle est donc particulièrement facile à former ce qui explique pourquoi le pK_a du phénol est de l'ordre de 10.

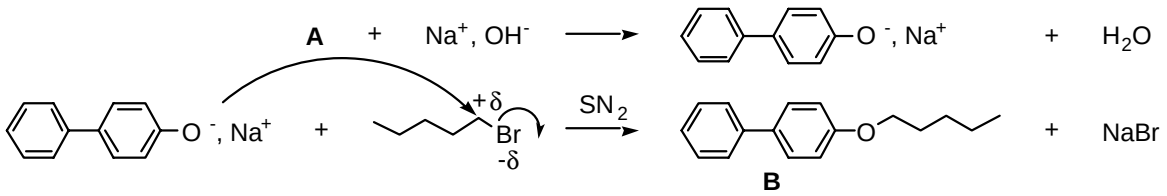
La propanone sert de solvant (polaire ; aprotique). Il y a risque de cétolisation mais limitée car la réaction de déprotonation du dérivé **A** est thermodynamiquement favorable !

En effet, grâce au substituant phényle en para, la stabilisation de la base conjuguée de **A** est plus importante que celle du phénol (existence de formes mésomères représentées ci-dessous). Le pK_a de **A** est donc inférieur à 10, d'où l'utilisation possible de soude pour déprotonner **A** de manière quantitative.

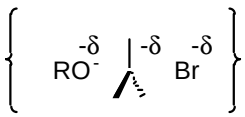


Formes mésomères de A

1*b*- Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire, SN_2, car dans le cas du SN_1, il y aurait formation d'un carbocation primaire, formé à partir du dérivé bromé. Cet intermédiaire de réaction n'est pas stable (carbocation primaire) :



1*c*- Dans le cas de la SN_2, il y a passage par un état de transition où le carbone portant le brome est pentacoordiné (cet état de transition explique par exemple l'inversion de configuration observée sur des atomes asymétriques) :



 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.