

DS de Chimie n°4
Samedi 11 janvier 2025
Durée : 2h

CALCULATRICES INTERDITES

Les encres effaçables sont interdites, ainsi que tout type de typex ou ruban correcteur.

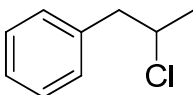
Les réponses doivent être encadrées ou soulignées en couleur.

La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les problèmes sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre souhaité. En revanche, vous devez respecter l'ordre des questions à l'intérieur d'un problème donné.

PROBLEME 1 : Réactions à partir d'isomères du 2-chloro-1-phénylpropane

- 1)** L'action du cyanure de sodium (Na^+ , CN^-) sur le 2-chloro-1-phénylpropane **A** dans l'acétone conduit à un produit **B**, la réaction se déroulant selon la loi de vitesse $v = k[\text{RCl}][\text{CN}^-]$.



A

- a)** Donner la représentation de Lewis de l'ion cyanure CN^- .
- b)** Ecrire le bilan de la réaction effectuée sans tenir compte de la stéréochimie.
- c)** De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier la réponse et proposer un mécanisme.
- d)** Dessiner le profil réactionnel de la réaction.

La réaction est effectuée à partir du stéréoisomère S du dérivé chloré **A**.

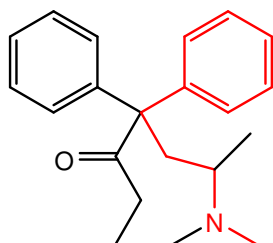
- e)** Représenter sa formule spatiale en justifiant le stéréodescripteur.
- f)** Préciser la stéréochimie du produit **B** obtenu. Comment s'appelle le phénomène observé ?
- g)** La réaction effectuée est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

- 2)** Lorsque le 1-chloro-1-phénylpropane **C** réagit avec les ions cyanure, le composé **D** est obtenu sous forme d'un mélange racémique. En outre, la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration en ions CN^- .

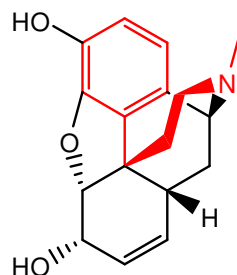
- a)** Représenter le composé **D** obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation.
- b)** Dessiner le profil réactionnel de la réaction.
- c)** Justifier le fait que la vitesse de la réaction soit indépendante de la concentration en ions CN^- .
- d)** La réaction effectuée est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

Problème 2 : Synthèse de la méthadone

La méthadone est une molécule synthétique de la famille des opiacés qui a un mode d'action similaire à celui de la morphine et de l'héroïne. La méthadone a des propriétés analgésiques aussi puissantes que la morphine.

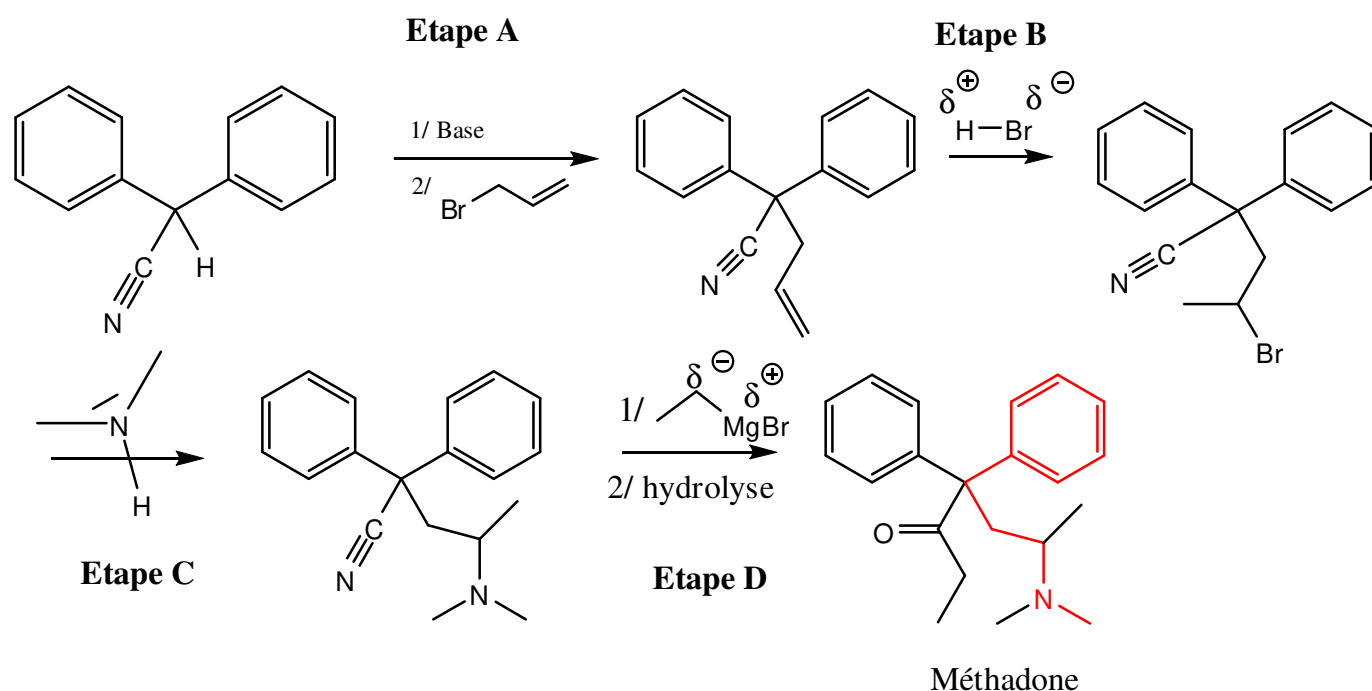


Méthadone



Morphine

Elle est employée essentiellement comme traitement de substitution chez les héroïnomanes dépendants. Ce transfert de dépendance permet de stabiliser le patient et facilite sa réadaptation. La méthadone a été synthétisée pendant la seconde guerre mondiale par les chimistes allemands Bockmühl et Erhart travaillant pour les laboratoires Hoechst de I.G.Farben. Le stéréoisomère lévogyre est deux fois plus efficace que le mélange racémique, mais cela ne justifie pas la séparation des deux énantiomères.



1. Reconnaître les catégories de réactions (addition, substitution, élimination) intervenant dans les étapes A, B et C de la synthèse de la méthadone.

2. Etude de l'étape A

2.a. La base notée B⁻ arrache l'hydrogène qui est représenté. Représenter le produit formé noté A et expliquer pourquoi le proton est facilement arraché.

2.b. Préciser le nucléophile dans la deuxième réaction. Cette réaction suit une cinétique d'ordre un. Ecrire le mécanisme. Était-il prévisible à la vue de la structure des réactifs ?

3. Etude de l'étape B

Analyser la régiosélectivité de l'étape **B** (on ne demande pas de la justifier). Quel est l'intérêt d'une étape régiosélective dans cette synthèse organique ?

4. Etude de l'étape C

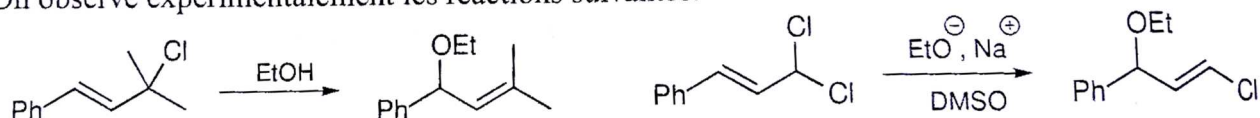
Ecrire le mécanisme de cette réaction sachant qu'il s'agit d'une réaction d'ordre deux.

5. Etude de l'étape D

La première réaction de l'étape **D** commence par une addition nucléophile. Indiquer les sites électrophiles et nucléophiles mis en jeu dans les réactifs (le mécanisme n'est pas demandé).

PROBLEME 3 : Question ouverte – Détermination de mécanismes

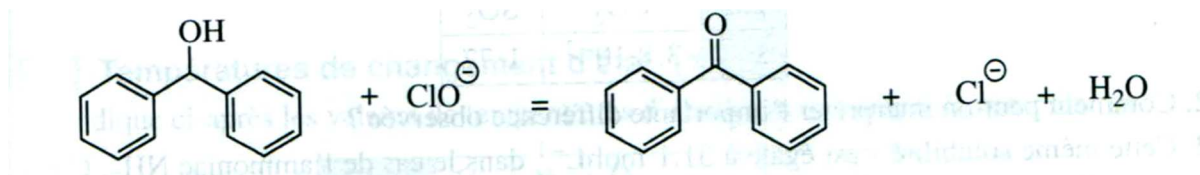
On observe expérimentalement les réactions suivantes.



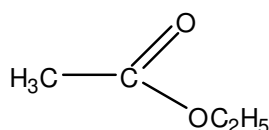
Le DMSO est le solvant diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$. Dans le premier cas, la cinétique est d'ordre global 1. Dans le second, l'augmentation de la concentration en éthanolate de sodium augmente la vitesse de la réaction. Proposer un mécanisme pour ces deux réactions.

PROBLEME n°4 : Catalyseur de transfert de phase

L'oxydation du diphenylméthanol par les ions hypochlorite ClO^- s'écrit :



L'ion hypochlorite est présent en phase aqueuse. Le diphenylméthanol est solubilisé dans l'éthanoate d'éthyle (solvant organique, peu polaire) de formule donnée ci-dessous :



1. Expliquer pourquoi l'eau dissout très peu le diphenylméthanol

2. Le mélange de la solution aqueuse d'ions hypochlorite et de la solution de diphénylméthanol ne permet pas de réaliser la réaction. Pourquoi ?

On ajoute de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dont la formule s'écrit : $(C_4H_9)_4N^+, HSO_4^-$

3. Pourquoi la solvatation de l'ion tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^+$ est-elle importante dans chacun des deux solvants, l'eau et l'éthanoate d'éthyle ?

4. On constate après l'ajout de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium que la réaction a effectivement lieu. Proposer une explication. Quel est le rôle de l'ion tétrabutylammonium ?

La progression de la réaction est suivie en effectuant plusieurs chromatographies sur couche mince. La phase stationnaire est constituée de silice (la surface des grains est constituée de liaisons SiOSi coudées). La première chromatographie est réalisée à partir de la solution de diphénylméthanol dans l'éthanoate d'éthyle. La dernière chromatographie est réalisée 30 minutes après l'ajout de la solution aqueuse d'ions hypochlorite et de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium. La solution est à chaque fois prélevée dans la phase organique à l'aide d'un capillaire puis est déposée sur la plaque de chromatographique. L'éluant est constitué par un mélange éthanoate d'éthyle-éther de pétrole. On observe une tache unique dans chacun des deux cas avec un rapport frontal supérieur dans le dernier cas

5. Expliquer pourquoi la chromatographie permet de suivre la progression de la réaction. Quelle est l'allure d'un chromatogramme au bout de 10 minutes. Comment interpréter l'ordre des rapports frontaux.