

**Examen UE51 Mécanismes réactionnels en chimie organique**

5 janvier 2023

**Durée 2h. Aucun document autorisé.**

*La note tiendra compte du soin et de la rédaction.*

**Problème 1 (2 points)**

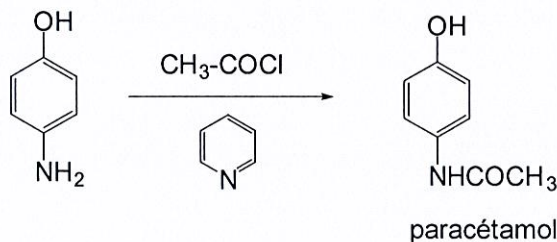
Le chauffage du (*S*)-3-chloro-2,2,3-triméthylpentane avec de l'éthanol conduit à un éther oxyde **A** (80%) et à un alcène **B** (20%). Lorsque la concentration en éthanol est augmentée, il n'y a pas de changement de vitesse de la réaction.

1.1) Ecrire l'équation bilan de la réaction avec les formules semi-développées.

1.2) Donner le mécanisme des deux réactions observées et discuter de la stéréochimie des composés obtenus.

**Problème 2 Le paracétamol (3 points)**

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Il est synthétisé à partir du p-aminophénol selon le schéma réactionnel suivant :



2.1) Proposer une synthèse du p-aminophénol à partir du benzène et de tous les réactifs organiques et minéraux nécessaires.

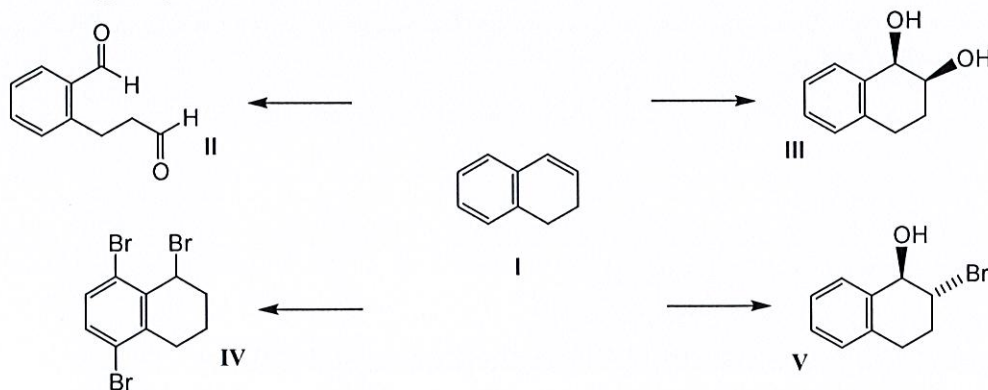
2.2) Le pKa du phénol étant de 9,9, le pKa du p-aminophénol sera-t'il plus faible ou plus fort ? Justifier la réponse.

2.3) Expliquer la formation du paracétamol à partir du p-aminophénol.

2.4) L'addition du chlorure d'acétyl sur le p-aminophénol conduit à la formation d'un produit secondaire dû à une réaction parasite. Donner la structure du produit secondaire et justifier.

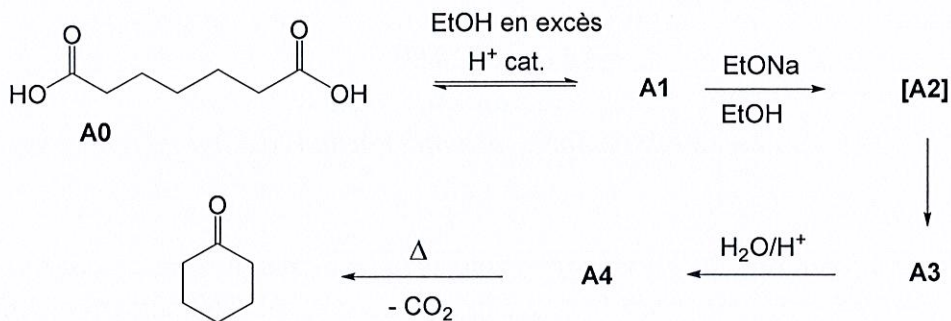
**Problème 3 Synthèse (5 points)**

Préciser un schéma de synthèse pour chacune des réactions suivantes à partir du composé **I** et de tous les réactifs organiques et minéraux nécessaires.



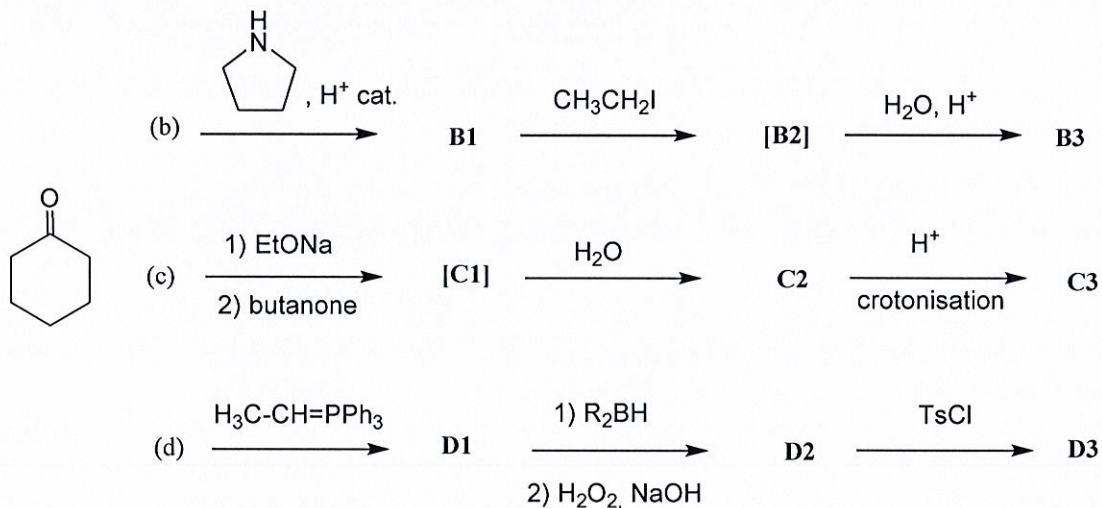
**Problème 4 La cyclohexanone (10 points) toutes les questions sont indépendantes.**

Des millions de tonnes de cyclohexanone sont produites industriellement chaque année, notamment à partir de l'acide pimélique **A0** selon le mode opératoire décrit ci-après :



- 4.1) Identifier les composés **A1** à **A4**.
- 4.2) Donner le mécanisme de la formation de **A1** à partir de l'acide pimélique **A0**.
- 4.3) Proposer une réaction alternative pour obtenir **A1**.
- 4.4) Donner le nom et le mécanisme de la réaction formant **A3** à partir de **A1**.
- 4.5) Donner le mécanisme de la dernière étape de formation de la cyclohexanone.

La cyclohexanone est soumise à 3 séries de réactions :



**série (b)**

Donner les structures des composés **B1** et **B3**.  
Expliquer l'utilité du passage par **B1** pour former **B3**.

**série (c)**

Donner le nom général de cette réaction.  
Expliquer la formation de **C3** à partir de la cyclohexanone et de la butanone et donner les structures des composés intermédiaires.  
Le produit **C3**, soumis à l'action de  $\text{EtMgCl}$  en excès, donne deux composés **C4** et **C5**. Donner leur structure.

**Série (d)**

Donner les structures des composés **D1** à **D3**.  
Donner le nom de la réaction de formation de **D1**.  
Justifier la régiosélectivité de la réaction de formation du composé **D2**.