



Licence Sciences Technologies Santé  
L3 Mention CHIMIE  
Année universitaire 2023-24

---

Examen UE51 Mécanismes réactionnels en chimie organique

9 janvier 2024

Durée 2h. Aucun document autorisé.

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

---

**Problème 1. Réactivité des dérivés halogénés (2 points)**

1.1) La réaction du 1-iodo-2-phényléthane avec de la soude aqueuse au reflux conduit après purification à deux composés : un alcool **A1** et un alcène **A2**.

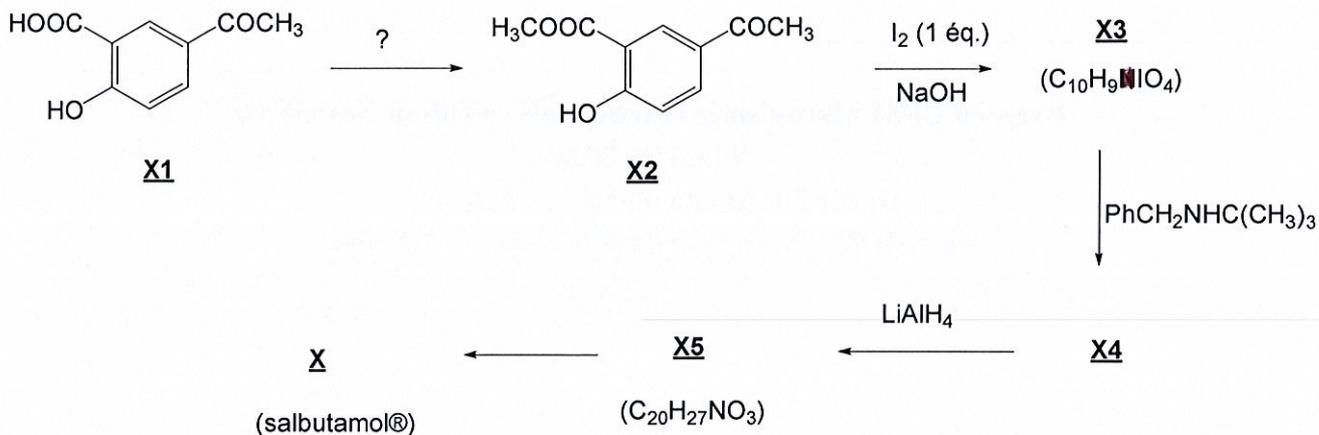
- Donner la structure de l'alcool **A1** et son mécanisme de formation.
- Donner la structure de l'alcène **A2** et son mécanisme de formation.

1.2) Une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique est mise à réagir sur le 3-bromo-3-méthylhexane. On constate que l'addition supplémentaire d'acétate de sodium au mélange réactionnel ne modifie pas la vitesse de la réaction.

- Préciser le type de la réaction observée et donner le produit obtenu.
- En partant d'un énantiomère pur du dérivé bromé, quel serait le pouvoir rotatoire du mélange réactionnel ? Expliquer ce résultat.
- L'addition de l'eau au mélange réactionnel accélère considérablement la vitesse de la réaction. Justifier ce fait en sachant que l'eau est un solvant plus ionisant que l'acide acétique.

## Problème 2. Synthèse du salbutamol® (3,5 points)

Le salbutamol® **X** est un bronchodilatateur utilisé pour des traitements antiasthmatiques. Il peut être synthétisé selon la séquence réactionnelle suivante :



2.1) Indiquer le type de réaction et le réactif permettant le passage de **X1** à **X2**.

2.2) Sachant que I<sub>2</sub> n'est pas utilisé en excès, indiquer le type de réaction et la structure de **X3**.

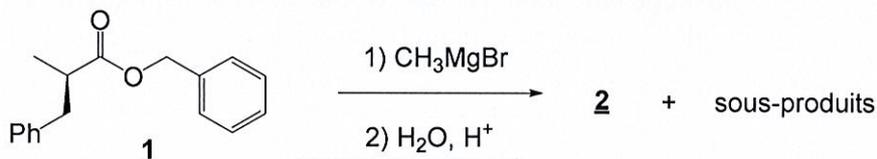
Si I<sub>2</sub> est utilisé en excès, quel(s) produit(s) aurait-on obtenu ? De quelle réaction s'agit-il ?

2.3) Indiquer la structure de **X4** et préciser le type de réaction observé pour l'étape **X4** → **X3**.

2.4) Justifier le rôle (oxydant ou réducteur) du tétrahydroaluminat de lithium, LiAlH<sub>4</sub> et donner la structure du composé **X5**.

## Problème 3. Réactivité des organomagnésiens (5,5 points)

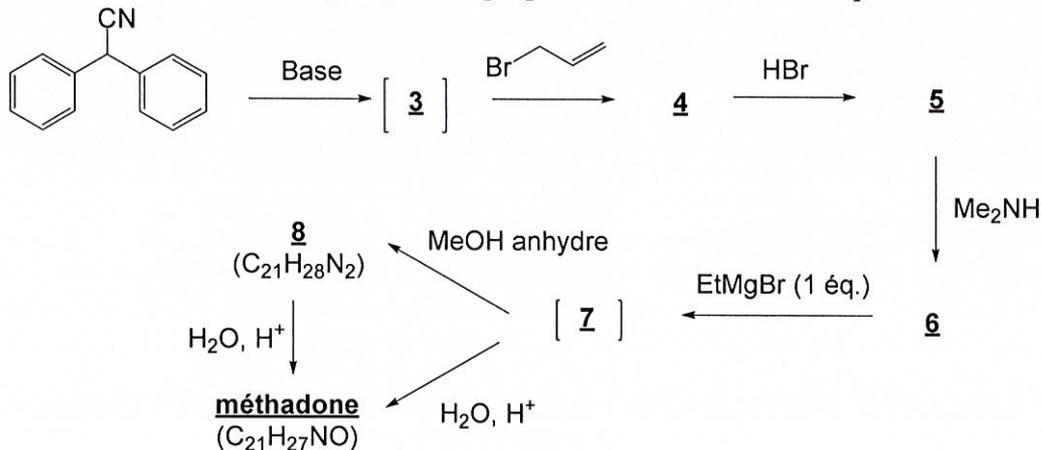
3.1) L'action de bromure de méthylmagnésium en excès sur le composé **1** suivie d'une hydrolyse conduit au composé **2** et à des sous-produits, dont de l'alcool benzylique.



a) Rappeler le mécanisme d'addition d'un excès d'organomagnésien sur un ester, suivie d'une hydrolyse.

b) En déduire la structure du composé **2**.

3.2) La méthadone est un analgésique aux propriétés voisines de la morphine.



### Problème 5. Réaction de Claisen (2,5 points)

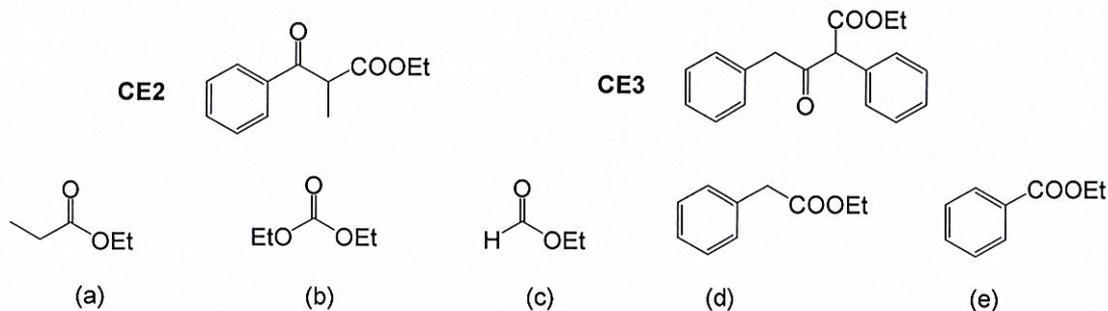
5.1) Lorsque l'on fait réagir les deux composés ci-dessous en milieu basique, le  $\beta$ -cétoester **CE1** est obtenu via une réaction de Claisen.



Décrire le mécanisme de formation du  $\beta$ -cétoester **CE1**.

Donner le(s) produit(s) obtenu(s) après hydrolyse acide et chauffage de **CE1**. Justifier la réponse sans détailler les mécanismes.

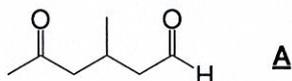
5.2) Les produits **CE2** et **CE3** sont obtenus via une réaction de Claisen à partir des composés (a) à (e) en milieu basique. Indiquer pour chaque cétoester les deux réactifs utilisés.



- Identifier les composés 3, 4 et 5 et expliquer la régiosélectivité de la réaction formant 5.
- Identifier le composé 6.
- Identifier l'intermédiaire 7, le composé 8 et la méthadone. Justifier les réponses.
- Donner le mécanisme de la dernière étape de formation de la méthadone.

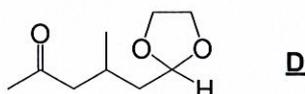
**Problème 4. Réactivité des dérivés carbonylés (6,5 points) toutes les questions sont indépendantes.**

4.1) Soit la molécule A



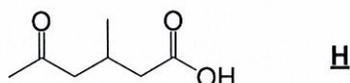
- En milieu basique (EtONa), le composé A conduit majoritairement à la formation du dérivé cyclique B. Le composé B subit une déshydratation pour former le composé C. Détailler le mécanisme des 2 étapes menant à C et justifier la régiosélectivité de la 1<sup>ère</sup> étape. Comment s'appelle cette réaction ?
- Rappeler, sans donner les mécanismes, la réactivité d'une molécule de type C vis-à-vis d'un organomagnésien et donner le(s) produit(s) obtenu(s).

4.2) Soit la molécule D



- Proposer un schéma de synthèse de D à partir de A. Expliquer la régiosélectivité de la réaction.
- La réduction du groupement carbonyle du composé D par la méthode de Wolff-Kishner ( $H_2N-NH_2$ , milieu basique) forme E. Donner la structure de E.  
L'hydrolyse en milieu acide de E conduit au composé carbonyle F. Donner sa structure.  
Quel produit serait obtenu si la réduction avait été menée directement sur A ?
- La réaction du composé D avec  $Ph_3P=CH-CH_3$  conduit après hydrolyse acide et traitement au composé G. Donner la structure de G. Quel est le nom de la réaction mise en jeu ? Proposer une méthode de synthèse de  $Ph_3P=CH-CH_3$ . A quelle famille de composés appartient ce réactif ?

4.3) Soit la molécule H



- L'oxydation du composé A forme le composé H. Proposer un réactif pour effectuer cette réaction d'oxydation.
- La réduction du composé H par  $NaBH_4$  permet de former le composé I qui par chauffage avec une quantité catalytique d'acide conduit à une lactone. Proposer une structure pour la lactone et donner son mécanisme de formation à partir de I.