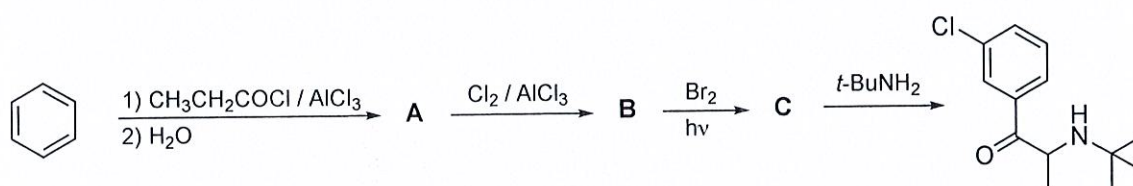


L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est strictement interdite.
Les quatre problèmes sont indépendants.

Problème 1 :

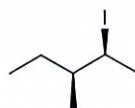
Le Zyban est une molécule utilisée dans le sevrage tabagique. Sa synthèse peut être envisagée selon la suite de réactions ci-dessous :



- 1) Donner la formule des composés **A**, **B** et **C**.
- 2) Lors de la 1^{ère} étape :
 - a. Quelle est la nature de la réaction mise en jeu ?
 - b. Quel est le rôle d' AlCl_3 ?
- 3) Justifier l'orientation de la réaction de chloration lors de l'étape **A** $\rightarrow$ **B** en raisonnant sur la stabilité des intermédiaires de Wheland.
- 4) Obtiendrait-on **B** si on inversait l'ordre des étapes 1 et 2 ?
 - a. Justifier votre réponse en appliquant les règles de Holleman.
 - b. Si votre réponse est non, donner la(les) formule(s) du(des) produit(s) obtenu(s).
- 5) Préciser la nature de la réaction **B** $\rightarrow$ **C**.
- 6) Proposer un mécanisme pour la réaction **C** $\rightarrow$ Zyban. Quel rôle la tertio-butylamine joue-t-elle dans cette réaction ?

Problème 2 :

On considère la molécule ci-dessous :

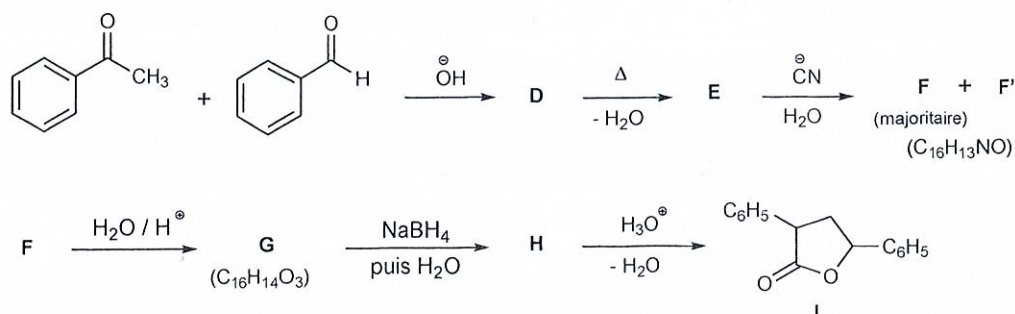


Représenter le(s) produit(s) susceptible(s) d'être formé(s) par chacun de mécanismes suivants (justifier brièvement et préciser le cas échéant la stéréochimie du(des) produit(s) formé(s) et la relation stéréochimique si plusieurs stéréoisomères sont formés) :

- 1) Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ avec H_2O
- 2) Mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ avec KCN
- 3) Mécanisme $\text{E}2$ en présence d'une base forte

Problème 3 :

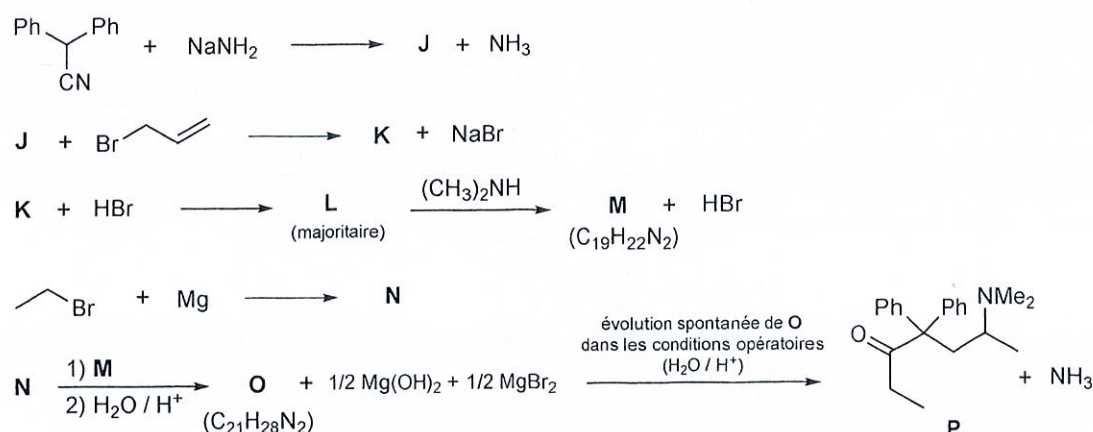
On considère la séquence réactionnelle suivante :



- 1) L'acétophénone et le benzaldéhyde réagissent en milieu basique. Donner le nom de cette réaction, développer le mécanisme et donner la formule du composé **D**.
- 2) Le chauffage de **D** conduit à **E**. Donner le nom de cette réaction et la formule de **E**.
- 3) L'action de **E** sur l'ion cyanure conduit après hydrolyse à un mélange de deux isomères **F** et **F'**.
 - a. Quels sont les sites d'attaque de **E** par l'ion cyanure ? Préciser le rôle de l'ion cyanure dans cette réaction.
 - b. Donner la formule de **F** et **F'** et le mécanisme de leur formation (on rappelle qu'un énol n'est pas stable et s'isomérise en composé carbonyle).
 - c. L'isomère majoritaire **F** présente une bande d'absorption caractéristique en infra-rouge vers 1700 cm^{-1} . Identifier **F**.
- 4) Donner les formules des composés **G** et **H**.
- 5) Donner le nom de la dernière réaction **H** $\rightarrow$ **I**.

Problème 4 :

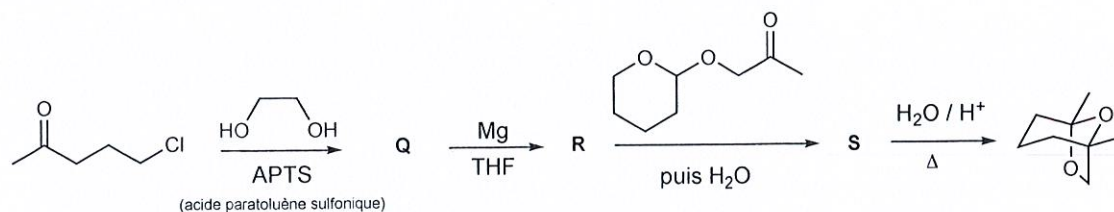
La méthadone **P** est une cétone aux propriétés analgésiques voisines de celles de la morphine. Sa synthèse peut être réalisée selon la suite de réactions ci-dessous :



- 1) Donner la formule du carbanion **J** et justifier sa formation.
- 2) Donner la nature de la réaction entre **J** et le bromure d'allyle et la formule de **K**.
- 3) Donner la formule de **L** et expliquer la régiosélectivité de la réaction **K** $\rightarrow$ **L**.
- 4) Donner les formules de **M**, **N**, **O** et le nom des deux fonctions présentes dans **O**.

Problème 5 :

La frontaline est une phéromone de coléoptères, composé bicyclique qui peut être synthétisé selon la séquence réactionnelle suivante :



- 1) Cette synthèse met en œuvre dans plusieurs étapes la formation ou l'hydrolyse d'une fonction dont vous donnerez le nom.
- 2) Donner la formule de **Q**, **R** et **S**.
- 3) Expliquer le rôle de la première étape de cette synthèse.
- 4) Expliquer la formation de la frontaline à partir de **S**.