Filière : Sciences de la Matière Chimie

Module : Chimie Organique IIAnnée universitaire : 08/09Elément : 1Session de Janvier 2009

Epreuve de Chimie organique (Durée: 1h 30mn)

Pr M. ELABBASSI

- I) Propriétés chimiques d'un acide carboxylique
 - -Indiquer les principaux sites réactionnels d'un acide carboxylique.
 - Donner les différentes possibilités de synthèse d'un acide carboxylique à partir de ses dérivés (une voie de synthèse pour chaque dérivé).
 - -La condensation de Claisen concerne un dérivé d'acide. Lequel ? Donner unexemple.
- II) IBUPROFENE est utilisé pour traiter l'inflammation et la douleur; il fait baisser la fièvre et fluidifie le sang. Il est utilisé pour le traitement des douleurs légères (maux de tête, fièvre, douleurs dentaires).

IBUPROFENE est un acide carboxylique, sa synthèse peut être réalisée par la séquence réactionnelle suivante :

$$\frac{(CH_3)_2CHCOCI}{AICl_3} \qquad A \qquad \frac{Zn_Hg/HCl}{Clemmensen} B \qquad \frac{(CH_3CO)_2O}{AICl_3} \qquad C(majoritaire) + D$$

$$H \qquad H_2/Pd \qquad H^+, \qquad F \qquad H_2O, H^+$$

$$(C_{13}H_{18}O_2) \qquad déshydratation \qquad hydrolyse \qquad E(cyanhydrine)$$

- a) Identifier les différentes structures de A à H.
- b) Nommer le composé H suivant les règles de la nomenclature systématique
- c) Ecrire le mécanisme de formation de C et expliquer l'orientation de la réaction.
- d) **Ibuprofene** est pratiquement insoluble dans l'eau. En revanche, il se dissout facilement dans une solution diluée de NaOH. Justifier
- e) Quel est le produit, soit **G**, résultant de la réaction de l'**Ibuprofene** avec le méthanol en milieu acide à chaud ? Ecrire le mécanisme correspondant.

III) Soit X le 2,6-diméthylhepta-1,6-diène.

L'oznolyse de X suivie d'une hydrolyse en présence de zinc fournit le mélange : formaldéhyde + Y ($C_7H_{12}O_2$).

1) Identifier la structure du composé Y.

Y réagit en milieu basique avec chauffage et conduit au mélange de deux molécules C (majoritaire) et D (minoritaire) toutes deux de formule brute $(C_7H_{12}O_2)$.

- 2) Décrire les différentes étapes de formation de C par un mécanisme.
- 3) Expliquer la formation de D par un mécanisme.

Le chauffage de C (majoritaire) en milieu acide conduit aux composés isomères E ,F et G

4) Donner les structures des produits obtenus et indiquer le produit majoritaire.

Le traitement des 3 isomères E, F et G par LiAlH₄ conduit au même produit K de formule brute $C_7H_{14}O$. Alors que le traitement de ces isomères par NaBH₄ conduit à des produits de structure différentes L, M et N.

- 5) Identifier les structures des composés K, L, M et N et justifier la réponse.
- 6) Etudier l'action de CH₃MgCl sur l'isomère majoritaire parmi les trois (E,F et G).

Barème : I) : 4 pts ;	II): 8 pts	;	III): 8 pts

Corrigé (Session Janvier 2009)

Ropriétés chimiques d'un acide carboxylique

Les principaux sites réactionnels

Synthèse d'un acide à partir de ses dérivés

Synthèse d'un acide à partir de ses dérwés

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ H_2O / OH \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} R - C \equiv N \\ H_2O / H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - R \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ H_2O / H \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ R - C \equiv N \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{pmatrix} 0 \\ O - H \end{pmatrix}$$

$$R$$

La condensation de Claisen concerne les esters

11) <u>Synthese de l'IBUprofene</u>

a- Structures de A à H

$$(CH_3)_2 CHCOCC$$

$$ACCl_3$$

$$ACCl_3$$

$$CH(CH_3)_2$$

$$CH(CH_3)_2$$

$$CH(CH_3)_2$$

$$CH(CH_3)_2$$

$$CN / KCN$$

$$CH(CH_3)_2$$

$$H_3C$$

- b) Acide 2-(4-isobutylphenyl)propanoique
- c) le groupe -CH2-CH(CH3)2 est un donneur d'électrons par effet inductif. La SE aura lieu sur les positions ortho et para.

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

$$R = C \quad C \quad R \quad AlCl_{3}$$

d) Ibuprofene est un acide carboxylique; li est donc insoluble dans l'eau. Par contre, en milieu basique, il se dissout totalement car il est sous forme de sel (carboxylate).

$$(H_3C)_2HC$$

$$CH_3$$

$$COOH$$

$$(H_3C)_2HC$$

$$CH_3$$

$$COO Na$$

$$COO Na$$

e) Réaction d'estérification

$$(H_3C)_{2}HC$$

$$H$$

$$CH_3 CHOH/H+$$

<u>Mécanisme</u>

III) X: le 2,6-dimethylhepta-1,6-diène

1) Structure de Y

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

- 2) Formation de C et D : Cétolisation intramoléculaire
- a) Formation des carbanions

b) Condensation: formation de C

3) Formation de D

4) Crotonisation

5) Réduction: Structures de K,L,M,N

6) <u>Action de CH3MgCl sur E (isomère majoritaire</u>