

Données**Bandes de vibration de certains groupes caractéristiques en spectroscopie infrarouge**

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	Commentaires
C – H		2480–3000	/
= C – H		> 3000	/
≡ C – H		3265–3330	/
Ar – H		3000–3100	/
O – H	alcool libre	3580–3650	fine
	liée par liaison hydrogène	3200–3550	large
	acides carboxyliques	2800–3500	Pour les RCOOH, bande très large recouvrant partiellement les bandes relatives aux liaisons C–H
N – H	amine et amide	3400–3520	NH ₂ : deux pics NH : un seul pic
S – H	thiols	2550–2800	peu intense
C = C	non conjuguée	1640–1670	peu intense
	conjuguée	1600–1650	/
	aromatique	1650–2000	plusieurs bandes
C ≡ C		2100–2260	peu intense
C – O	éther	1000–1250	/
	alcools	970–1260	/
	esters	1050–1330	/
C = O	cétone	1715	intense
	aldéhyde	1720–1740	/
	acide carboxylique (libre)	1760	/
	ester	1735–1750	/
	anhydride d'acide	1720–1800 et 1770–1870	/
	amide	1650–1695	/
C ≡ N	chlorure d'acyle	1785–1815	/
	nitrile	2240–2260	fine

Plages de déplacement chimique δ en spectroscopie RMN du proton pour certains groupes de protons caractéristiques (référence tétraméthylsilane [TMS] à $\delta = 0$ ppm)

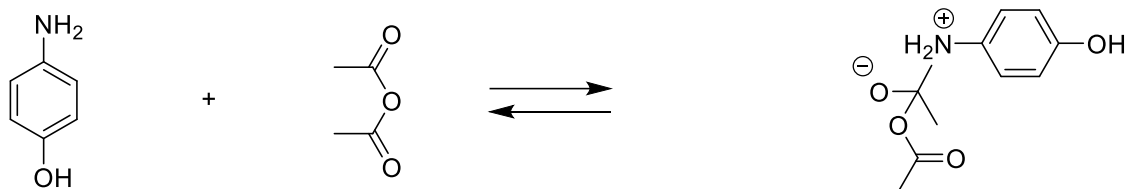
Type de proton	Déplacement chimique δ (ppm)
–CH – C	0.8 à 1
CH ₃ – C – O –	1.15 à 1.3
CH ₃ – CO – NH ₂ (ou – NR ₂)	2 à 2.1
–CH – O – Ar	3.7 à 4.3
ArOH	4.5 à 10
–CO – NH –	5.5 à 8.5
ArH	6.0 à 9.5

I Synthèses organiques

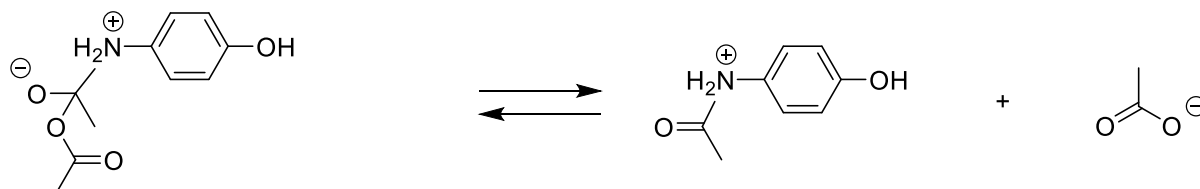
On s'intéresse dans cet exercice à la synthèse du paracétamol à partir du 4-aminophénol et de l'anhydride éthanóïque ; le paracétamol est ensuite transformé en phénacétine. Les différentes étapes sont détaillées ci-dessous.

Synthèse du paracétamol

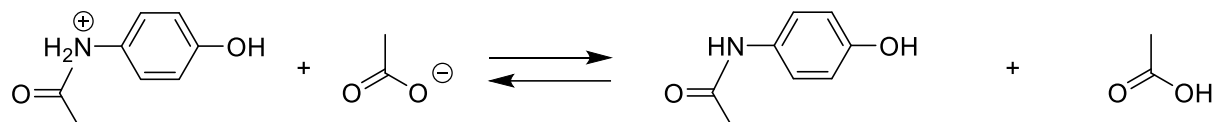
Etape 1



Etape 2

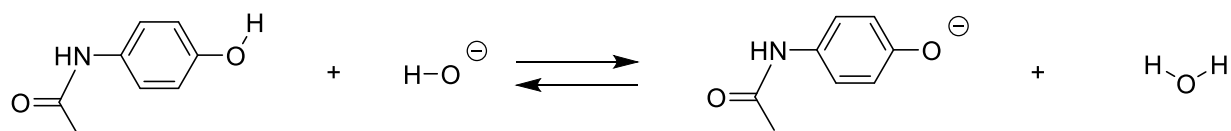


Etape 3

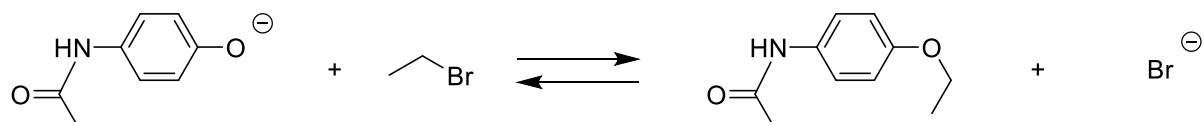


Synthèse de la phénacétine à partir du paracétamol

Etape 4



Etape 5



- 1) **Donner** le bilan de formation du paracétamol, puis celui de formation de la phénacétine à partir du paracétamol.
- 2) Pour chaque étape, **indiquer** le type de réaction mise en jeu.
- 3) **Recopier** chaque étape, en **complétant** les représentations topologiques présentées de sorte à proposer des schémas de Lewis en bonne et due forme. **Ajouter** les flèches courbes représentant les déplacements de doublets d'électrons.
- 4) Dans l'étape 5, **identifier** les sites électrophile et nucléophile mis en jeu, et **attribuer** à chaque composé son rôle : substrat, réactif, produit principal, nucléofuge.
- 5) Lors d'une expérience, la synthèse du paracétamol s'est faite avec un rendement de 78 %, tandis que sa conversion en phénacétine s'est faite avec un rendement de 95 %. **Déterminer** le rendement global de la synthèse.

Les spectres IR du 4-aminophénol et du paracétamol sont donnés ci-après.

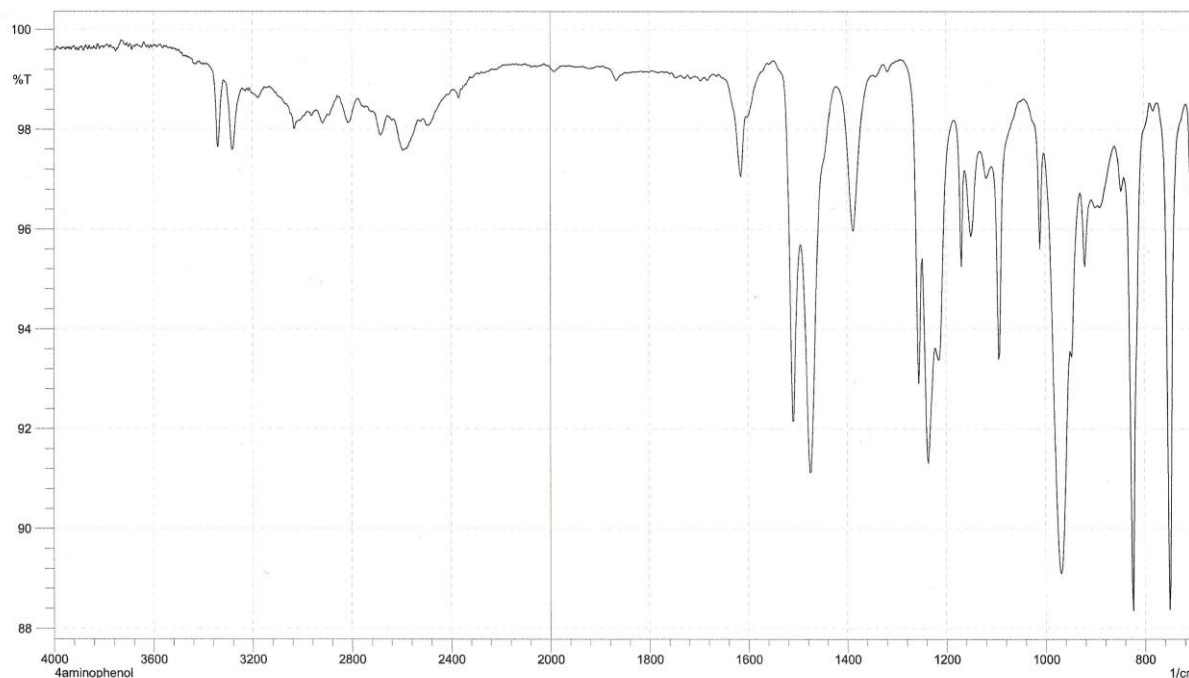


Figure 1 | Spectre IR du 4-aminophénol

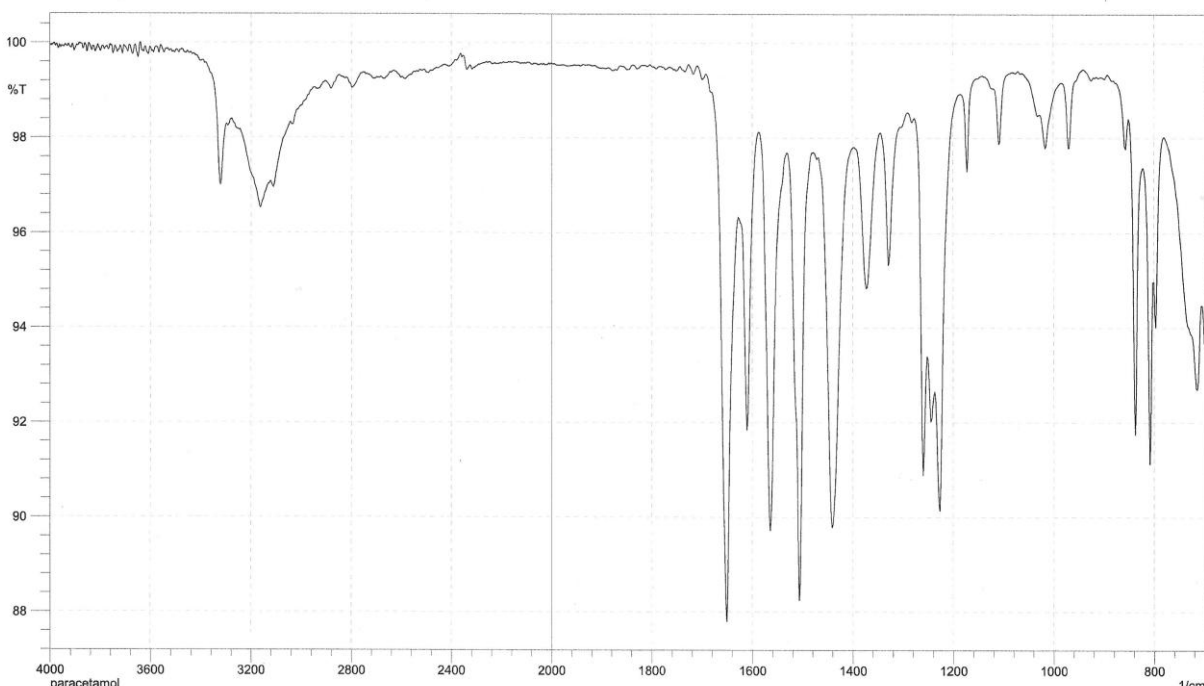


Figure 2 | Spectre IR du paracétamol

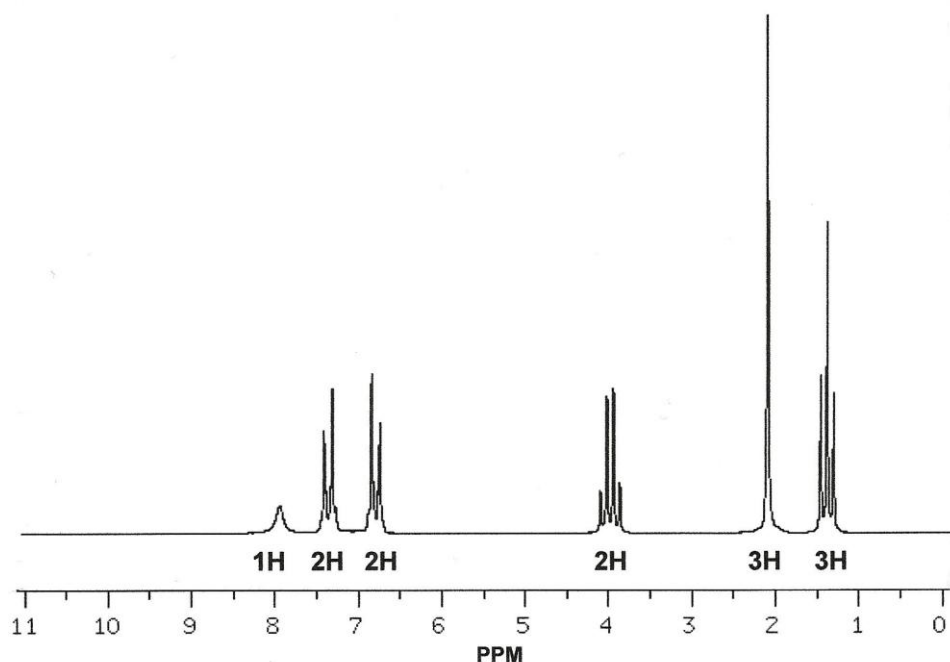
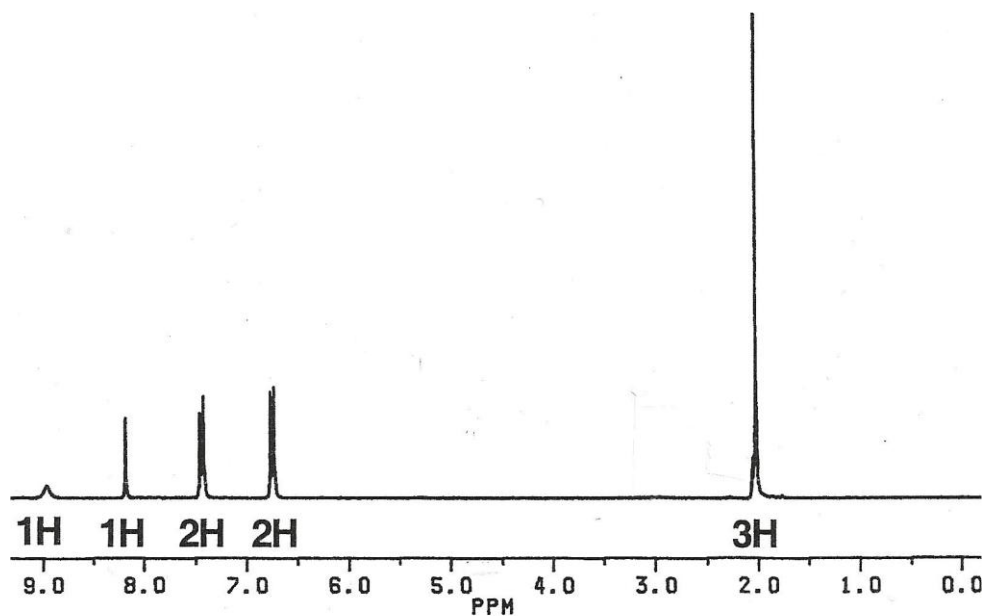
- 6) **Expliquer** comment ces spectres montrent que la réaction de synthèse du paracétamol s'est produite. On détaillera le raisonnement en attribuant les bandes caractéristiques pertinentes.

7)

- a. **Analyser** les spectres RMN du paracétamol et de la phénacétine donnés ci-après, en **présentant** les résultats dans un tableau tel que présenté ci-dessous.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration du signal	Attribution	Commentaires
...	...	...	...	...

- b. **Indiquer** comment ils permettent de montrer la sélectivité de la réaction, tout en **précisant** le type de sélectivité mis en jeu.



II Autour des substitutions nucléophiles

II(a) Compétition entre mécanismes

Le (R)-2-bromooctane est traité par un mélange eau/éthanol. On obtient les stéréoisomères (R) et (S) de l'octan-2-ol.

- 8) **Donner** le (R)-2-bromooctane en formule topologique (en précisant la configuration du carbone asymétrique à l'aide de la représentation de Cram).
- 9) **Donner** les structures des deux produits, en sachant que le nucléophile est l'eau. **Identifier** le stéréoisomère (R) et le (S).
- 10) **Indiquer** à quel(s) stéréoisomère(s) conduit un mécanisme de type SN_1 . **Justifier. Détailler** le mécanisme réactionnel, en sachant que le nucléophile est l'eau.
- 11) **Indiquer** à quel(s) stéréoisomère(s) conduit un mécanisme de type SN_2 . **Justifier. Détailler** le mécanisme réactionnel, en sachant que le nucléophile est l'eau.
- 12) Sachant que le mélange obtenu contient 83 % de l'isomère (S) et 17 % de l'isomère (R), **conclure** sur l'importance relative en % des mécanismes réactionnels impliqués dans cette réaction.

II(b) Influence du nucléophile

Les tableaux ci-dessous donnent les vitesses relatives de réaction de différents nucléophiles avec $(PhCH_2)_2Ph_2S^+$ et avec CH_3Br . On précise qu'il s'agit de substitutions nucléophiles.

On donne la structure de $(PhCH_2)_2Ph_2S^+$:

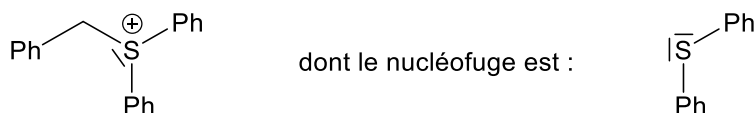


Tableau 1 | Vitesse de réaction avec $(PhCH_2)_2Ph_2S^+$

Nucléophile	CH_3COO^-	Cl^-	PhO^-	HO^-	PhS^-
Vitesse relative	1.0	1.0	1.0	19.0	27.4

Tableau 2 | Vitesse de réaction avec CH_3Br

Nucléophile	CH_3COO^-	Cl^-	PhO^-	HO^-	PhS^-
Vitesse relative	1.0	1.2	2.2	13.3	5.6×10^4

- 13) Dans le cas de $(PhCH_2)_2Ph_2S^+$, **indiquer** quel est le mécanisme de la réaction en présence des trois premiers nucléophiles CH_3COO^- , Cl^- et PhO^- . **Justifier.**
- 14) Dans le cas de $(PhCH_2)_2Ph_2S^+$, **expliquer** les valeurs de vitesses relatives plus élevées en présence des deux derniers nucléophiles HO^- et PhS^- .
- 15) **Préciser** la nature du mécanisme de réaction le plus plausible sur CH_3Br à partir du tableau. **Expliquer** si l'on aurait pu prévoir ce résultat.

II(c) Influence du solvant

La vitesse de certaines réactions dépend beaucoup du solvant choisi, c'est le cas notamment des substitutions nucléophiles en série aliphatique (SN).

- 16) **Écrire** l'équation de la réaction de solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane, en notant le solvant YH, sachant qu'on obtient HCl en sous-produit.
- 17) **Préciser** quel mécanisme on peut postuler pour cette solvolysse. **Justifier**.
- 18) **Dessiner** le profil réactionnel correspondant, en rappelant la signification des grandeurs portées en abscisse et en ordonnée.

Le tableau ci-dessous donne la vitesse relative de cette réaction dans le cas de trois solvants, en référence au solvant éthanol :

Tableau 3 | Vitesse relative de la solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane dans trois solvants, en référence au solvant éthanol

Solvant	Éthanol	Méthanol	Eau
Vitesse relative	1	9	3×10^5

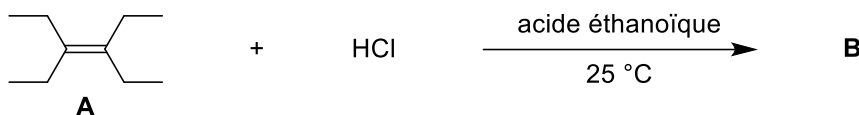
- 19) **Expliquer** ces résultats.

Données pour la question 19) :

Solvant	Eau	Méthanol	Éthanol
Moment dipolaire μ (D)	1.85	1.70	1.74
Constante diélectrique relative ϵ_r (adim.)	80	33	25

III Hydrohalogénéation d'un alcène [pas au programme du DS 7]

Au laboratoire, on mélange le composé **A** avec du chlorure d'hydrogène **HCl** dans l'acide méthanoïque à 25 °C et on obtient un produit **B** selon le bilan ci-dessous :



- 20) **Nommer** le composé **A**.
- 21) **Donner** la représentation topologique et semi-développée du produit **B** obtenu et le **nommer**.
- 22) **Indiquer** si cette réaction est-elle une addition, une substitution ou une élimination. **Justifier**.
- 23) **Écrire** le mécanisme réactionnel justifiant la formation du produit **B** avec le formalisme des flèches courbes.
- 24) En **justifiant**, **donner** l'expression de la loi de vitesse de cette réaction.
- 25) Une double liaison C=C est constituée de deux types de liaisons : **rappeler** le nom de ces deux types de liaisons, l'origine de leur différence et pourquoi l'une d'entre elles est plus fragile que l'autre.