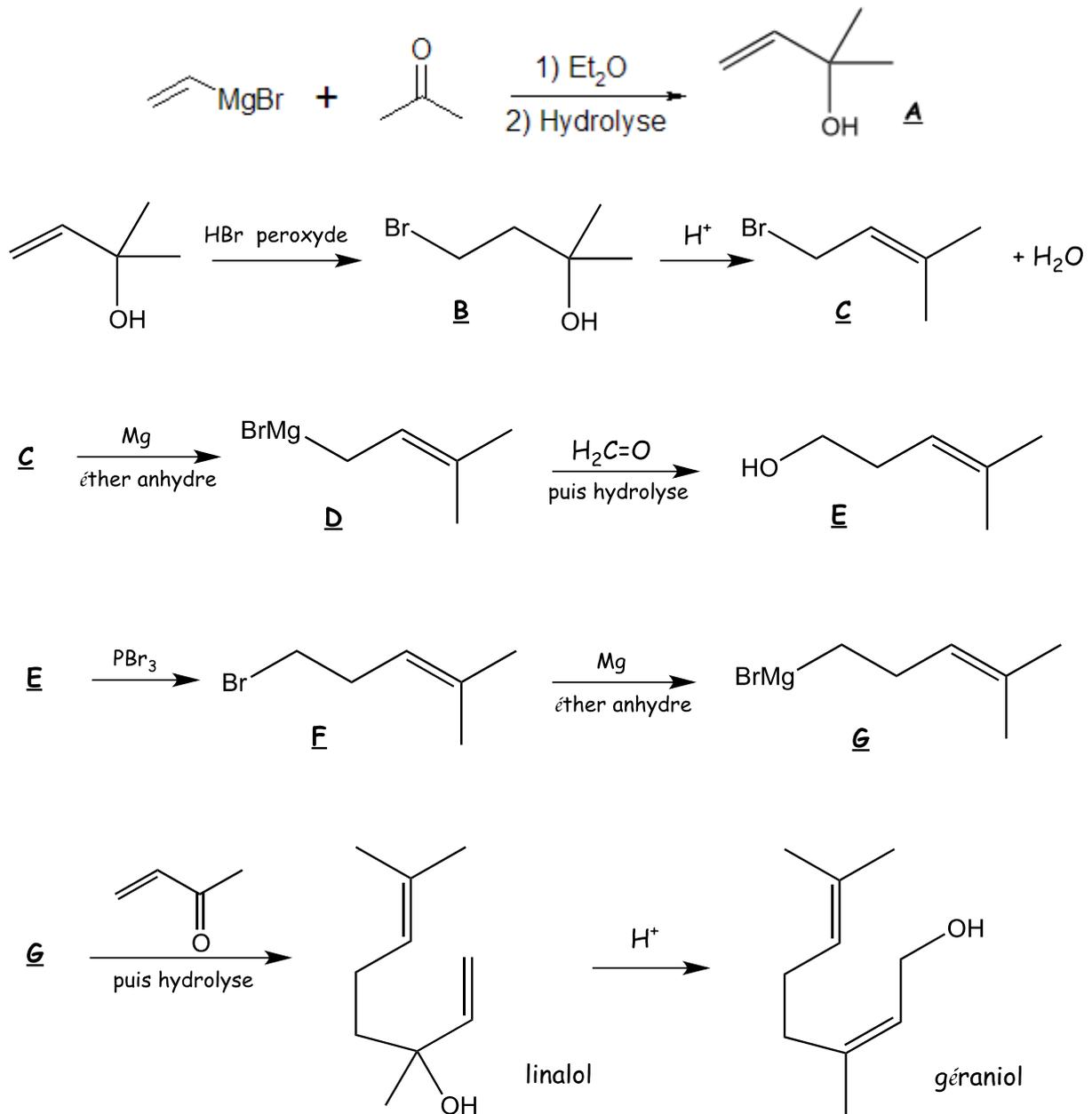


## BTS CHIMISTE - CHIMIE ORGANIQUE – DS 5

Calculatrice autoriséeToute réponse non rédigée et non justifiée ne sera pas prise en considération**Exercice 1 : Synthèse du géraniol**

Le géraniol se trouve dans de nombreuses huiles essentielles, par exemple dans la citronnelle de Java ou dans les feuilles de géranium. Toutefois, son origine la plus délicate est la rose : avec le 2-phényléthanol, le géraniol est responsable de son parfum et on l'extrait de ses fleurs. (*Le parfum de la fraise*, P. Atkins)

Une voie de synthèse du géraniol est présentée ci-dessous :



1. Nommer les deux réactifs permettant l'obtention de **A**.

2. Etude de la transformation **A** → **B**.

2.a. De quel type de transformation s'agit-il ?

2.b. Donner le nom et la formule topologique d'un « peroxyde » pouvant être utilisé.

2.c. Cette réaction est régiosélective :

- de quel type de régiosélectivité s'agit-il ?
- donner la formule du sous-produit **B'** obtenu de manière minoritaire.
- Comment aurait-on pu obtenir **B'** en quantité majoritaire ?

2.d. Justifier la formation de **B** à l'aide de l'écriture d'un mécanisme réactionnel.

2.e. Faire apparaître, sur un même diagramme  $E = f(CR)$ , la première étape de la phase de propagation, dans le cas de la formation de **B** et dans le cas de la formation de **B'**. On légèrera le schéma en faisant apparaître tout ce qui semble pertinent.

2.f. Justifier, en utilisant les termes de contrôle cinétique ou contrôle thermodynamique, ainsi qu'en s'appuyant sur le diagramme précédent, la régiosélectivité observée lors de cette réaction.

2.g. Quel serait précisément l'allure du massif parent du spectre de masse de **B** ?

3. Etude de la transformation **B** → **C**

3.a. De quel type de transformation s'agit-il ?

3.b. Préciser le mécanisme de cette réaction, en considérant que l'une des étapes élémentaires suit une cinétique d'ordre 1.

3.c. Donner la définition d'une réaction régiosélective et justifier que celle-ci en soit une en indiquant l'origine de la sélectivité et les sous-produits que l'on pourrait obtenir.

3.d. Expliquer précisément comment il serait possible de suivre l'évolution de cette transformation par suivi par spectroscopie Infra-Rouge. On indiquera le nombre d'onde des bandes citées et les vibrations correspondantes.

4. Recopier la molécule **D** et indiquer les charges partielles apparaissant sur certains atomes. Cette molécule présente-t-elle une réactivité particulière ?

5. Le réactif  $H_2C=O$  est usuellement appelé formaldéhyde. Donner son nom en nomenclature systématique. Proposer une première étape du mécanisme du passage de **D** à **E**.

6. Etude de la transformation **E** → **F**

6.a. De quel type de transformation s'agit-il ?

6.b. **Bonus** : Indiquer l'équation bilan ajustée de cette transformation, sachant que l'acide phosphorique est un sous-produit de réaction.

7. Etude de la transformation **G** → **linalol**

7.a. Donner le nom du réactif  $H_2C=CH-CO-CH_3$ .

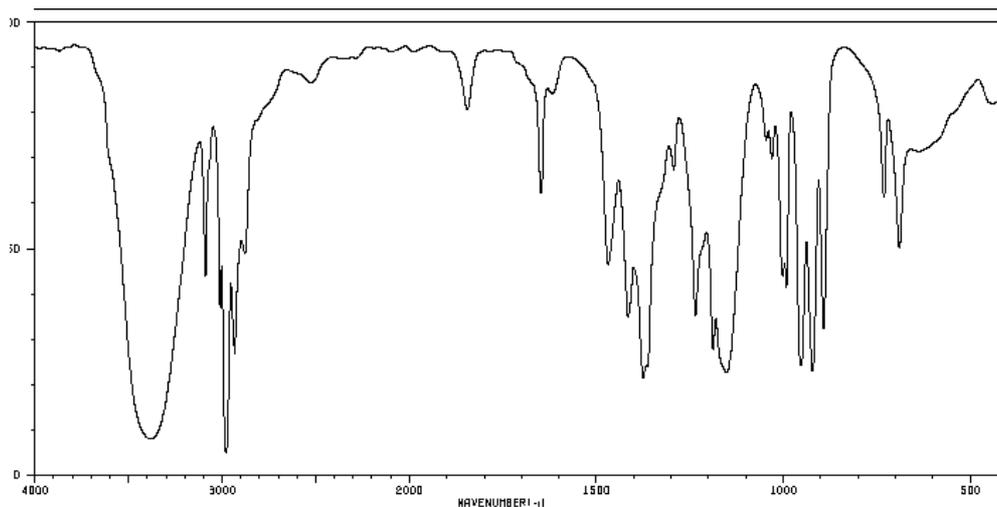
7.b. Indiquer les formes mésomères possibles pour cette molécule. En déduire la réactivité possible de cette molécule.

7.c. Le linalol obtenu à partir de l'essence de bois de rose de Cayenne est lévogyre. Que signifie ce terme ?

7.d. Représenter le stéréoisomère de configuration (R) du linalol. Justifier.

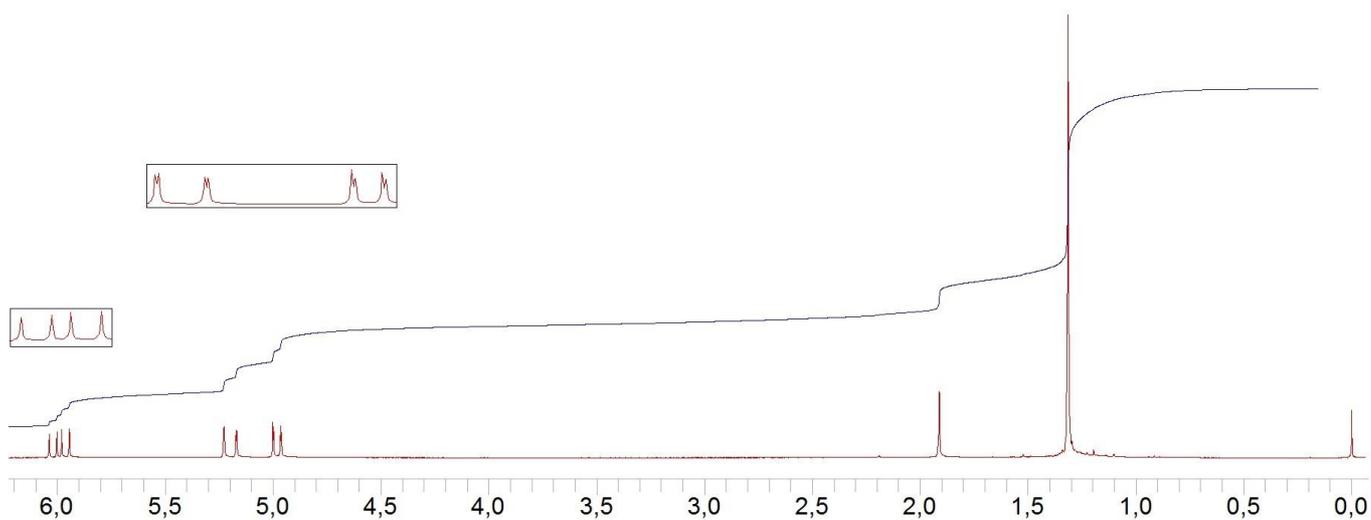
8. L'un des intermédiaires de cette synthèse du géraniol, dont on indique qu'il possède 5 atomes de carbone, présente les spectres IR et RMN  $^1H$  ci-dessous. Faire l'étude de ces spectres (présentée sous forme de tableaux) et en déduire la formule semi-développée de l'intermédiaire correspondant. *On ne cherchera pas à faire une attribution exacte des signaux compris entre 5 et 6 ppm.*

IR :



3390	7	2532	84	1376	20	1031	68	690	49
3380	7	2522	84	1364	23	1002	42	439	79
3089	42	1845	77	1293	84	992	39		
3011	36	1649	60	1236	34	962	29		
2979	4	1618	81	1188	26	922	21		
2933	26	1469	44	1153	21	893	31		
2879	47	1416	39	1047	70	731	68		

RMN-1H :



**Exercice 2 : Etude d'un protocole expérimental - Synthèse magnésienne**

Voici un extrait du *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (5th edition, 1989)*.

**“Experiment 5.129 2-METHYLBUTANOIC ACID**

A) Fit a 1-litre three-necked flask with a mechanical stirrer, a double surface condenser and a separatory funnel and provide both the condenser and funnel with calcium chloride guard-tubes. Prepare an ethereal solution with 12.5 g (0.51 mol) of dry magnesium turnings, 46g (52.5 mL, 0.5mol) of dry 2-chlorobutane and 400 mL of anhydrous ether. When the spontaneous reaction has subsided reflux the reaction mixture for a further 1 hour. Cool the flask in a mixture of ice and salt to - 12 °C and add a further 100 mL of anhydrous ether.

B) Weigh out 125 g of Cardice on a piece of stiff paper [...]. Empty the Cardice into a dry 1500 mL beaker and pour in the Grignard reagent in a slow steady stream; any unreacted magnesium will adhere to the sides of the flask. A vigorous reaction occurs. Stir the mass well, and allow it to stand until all the Cardice has evaporated.

C) Then add slowly a mixture of 300 g of crushed ice and 75 mL of concentrated hydrochloric acid. Stir until the gelatinous compound is decomposed and there is a clean separation into two layers.

D) Pour the mixture into a separatory funnel; rinse the beaker with 50 mL of ether and transfer this to the funnel. Separate the upper layer and extract the aqueous layer with three 40 mL portions of ether.

E) Cool the combined ether extracts by the addition of ice, and add cautiously 100 mL of 25 per cent sodium hydroxide solution; run off and keep the aqueous layer and repeat the extraction with a further 50 mL of alkali solution of the same strength.

F) Distil the alkaline extract until its volume is reduced by about 10 per cent; this removes ether and other volatile impurities. Allow to cool, and cautiously acidify with concentrated hydrochloric acid ; it is advisable to stir the mixture during the acidification process. Separate the upper layer of acid. Distil the water layer from a 1-litre flask until no more oily drops pass over; saturate the distillate with salt, remove the acid layer and combine it with the main product.

G) Dry the combined acid fractions with anhydrous calcium sulphate, and distil. Collect the 2-methylbutanoic acid at 175-177°C. The yield is 40 g (XX %).”

**Données:**

Cardice = Carboglace

magnesium turnings = tournure de magnésium

to pour in = verser

layers = phases

**2-methylbutanoic acid** : MW = 102,13 g.mol<sup>-1</sup>, bp = 176-177°C, d = 0,936, very soluble in organic solvent as ethanol, ether, soluble in water (25 g/L at 20 °C)

**2-chlorobutane** : MW = 92,57 g.mol<sup>-1</sup>, bp = 68°C, d = 0,871, very soluble in organic solvent as ethanol, ether, not soluble in water (0,5 g/L at 20 °C)

**Magnesium** : MW = 24,31 g.mol<sup>-1</sup>

## 1. Etude de la partie A.

1.a. Ecrire l'équation bilan modélisant la transformation se déroulant lors de cette étape.

1.b. Représenter le schéma de montage légendé en français.

1.c. Quelle est la précaution expérimentale principale prise lors de cette synthèse ? Citer trois termes de la partie A pour illustrer. Justifier l'intérêt de cette précaution en donnant la réaction pouvant se produire.

1.d. Donner le nom, en français, du produit ainsi obtenu.

1.e. Justifier le choix du solvant.

## 2. Etude de la partie B.

2.a. Ecrire l'équation bilan modélisant la transformation se déroulant lors de cette étape. En donner également le mécanisme.

2.b. Donner une précaution à prendre lors de l'utilisation de la carboglace.

## 3. Etude de la partie C.

3.a. Comment appelle-t-on cette étape ?

3.b. Quelle est le produit obtenu à l'issu de cette étape ?

3.c. Le texte fait référence à deux phases : dans quelle phase se trouve le produit souhaité ? Justifier.

## 4. Expliquer à quoi sert la partie D.

## 5. Expliquer à quoi sert la partie E. Illustrer par une équation de réaction.

## 6. Justifier précisément pourquoi, lors de la partie F, il est nécessaire, après acidification et séparation des phases,

- de distiller la phase aqueuse,

- de saturer le distillat.

## 7. Quel est le rôle du sulfate de calcium anhydre ?

8. Calculer le rendement de la réaction (déterminer la valeur de **XX** %).**Exercice 3 : Stéréospécificité**

Après en avoir donné la définition, illustrer le concept de stéréospécificité avec deux exemples **différents**. Pour chacun de ces exemples, donner le nom de la réaction, le bilan et le mécanisme détaillé, en expliquant à quel moment la stéréospécificité joue un rôle, ainsi que les conséquences qui en découlent. Un soin particulier devra être porté à l'aspect tridimensionnel des exemples choisis.

**Données :**Masse molaire atomique /  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1,01 ; C : 12,01 ; O : 16,00 ; N : 14,01 ; Cl : 35,5 ; Br : 80

## Abondance naturelle des isotopes :

	Abondance naturelle (%)		Abondance naturelle (%)
$^1\text{H}$	99,985	$^2\text{H}$	0,015
$^{12}\text{C}$	98,89	$^{13}\text{C}$	1,11
$^{19}\text{F}$	100		
$^{35}\text{Cl}$	75,53	$^{37}\text{Cl}$	24,47
$^{79}\text{Br}$	50,54	$^{81}\text{Br}$	49,46
$^{127}\text{I}$	100		

## Extrait de la classification des éléments

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

## ANNEXE 1 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C<sub>tet</sub> : C tétragonalC<sub>tre</sub> : C trigonal >C=C<sub>di</sub> : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C <sub>tri</sub> -H	Élongation	3030-3100	M
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Élongation	3000-3100	M
C <sub>tet</sub> -H	Élongation	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	M
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	F
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	M
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters) C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C <sub>tri</sub> -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C <sub>tet</sub> -Cl	Élongation	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Élongation	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Élongation	≈ 500	F

## ANNEXE 2 :

## SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

Domaines de déplacements chimiques des protons  
des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthyne CH)  
en α ou en β de groupes caractéristiques.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
M-CH <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-CH <sub>2</sub> R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR <sub>2</sub>	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,6	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO <sub>2</sub>	4,1-4,4	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		