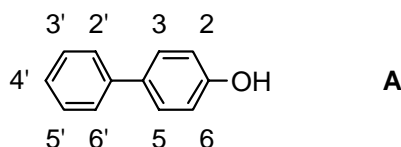


**Problème I : Synthèse de molécules dérivés du diphényle**

Certaines molécules dérivés du diphényle sont utilisées dans la fabrication de cristaux liquides. On étudie dans ce problème la synthèse de deux de ces composés, notés **E** et **I**.

- 1- On considère la molécule de paraphényl-phénol **A**, représentée ci-dessous :



Une mole de **A** est traitée par une mole d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, en suspension dans la propanone, qui est utilisée comme solvant, puis par un léger excès de 1-bromopentane. On obtient de façon majoritaire un produit **B** de formule  $C_{17}H_{20}O$  et en moindre proportion **B'**, isomère de **B**, présentant une bande IR intense vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

**1a-** Justifier l'action et l'utilisation d'hydroxyde de sodium et écrire les équations des réactions mises en jeu pour la formation de **B**. Donner le schéma réactionnel correspondant à la formation de **B**.

**1b-** Proposer une structure pour **B'** et justifier sa formation en donnant le schéma réactionnel correspondant à sa formation.

**1c-** Lorsqu'on remplace la propanone par l'eau, la proportion de **B'** augmente par rapport à celle de **B**. Justifier.

- 2- On fait ensuite réagir le composé **B** avec le dibrome, en présence de  $FeBr_3$ . On constate la formation très majoritaire d'un produit de monosubstitution **C<sub>1</sub>**, dans lequel l'atome de brome est placé en position 4'.

**2a-** Ecrire la réaction de formation de **C<sub>1</sub>**. Donner son mécanisme.

Quel est le rôle joué par  $FeBr_3$  ?

**2b-** Quelles précautions doit-on prendre pour prélever le dibrome ?

**2c-** En comparant la stabilité des intermédiaires réactionnels, justifier la formation très majoritaire d'un produit de substitution en position 4', par rapport à la formation d'un produit de substitution en position 3'.

**2d-** Donner les formules des deux autres produits de substitution, **C<sub>2</sub>** et **C<sub>3</sub>**, pouvant se former. (On s'appuiera, pour justifier leur formation, sur le résultat de la question **2c-**). Pourquoi sont-ils minoritaires par rapport à **C<sub>1</sub>** ?

## Problème 1

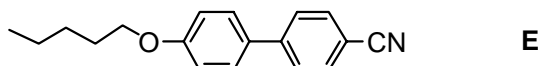
3- Le composé **C<sub>1</sub>** réagit ensuite avec du magnésium dans l'éther anhydre. La solution obtenue est ensuite versée sur de la carboglace. Après hydrolyse en milieu acide, on isole le composé **D**, de formule brute  $C_{18}H_{20}O_3$ .

3a- Présenter le protocole expérimental à mettre en oeuvre lors de cette réaction.

3b- Donner la formule de **D**. Indiquer le schéma réactionnel des réactions mise en jeu.

3c- Pourquoi effectue-t-on une hydrolyse acide ?

4- Indiquer comment on passe du produit **D** au composé **E**, en un nombre d'étapes raisonnable.



5- La molécule **E** présente un moment dipolaire élevé. Justifier cette observation. On précisera le sens du moment dipolaire.

6- Le composé **B**, formé en **1**, est soumis à l'action du chlorure de butanoyle, en présence de chlorure d'aluminium  $AlCl_3$ . Il se forme majoritairement un composé **F**.

6a-  $AlCl_3$  se dimérise facilement. Donner les structures de  $AlCl_3$  et de son dimère. Dans quel type de solvant peut-on utiliser  $AlCl_3$  ?

6b- Donner la structure de **F** ainsi que le mécanisme.

7- **F** est ensuite traité par le tétrahydruroborate de sodium, en solution dans l'éthanol. On obtient un composé **G**.

7a- Donner la formule de **G**. Montrer que cette molécule présente des stéréoisomères. Quelle est la relation existant entre ces stéréoisomères ?

7b- Le produit obtenu ne possède pas d'activité optique notable. Interpréter.

7c- On aurait pu obtenir **G** en utilisant un autre réactif. Donner sa formule, ainsi que ses conditions d'utilisation.

8- **G** est déshydraté en milieu acide pour donner deux stéréoisomères **H<sub>1</sub>** et **H<sub>2</sub>**. Ceux-ci sont finalement soumis à une hydrogénation catalytique pour former **I**.

8a- Donner les formules de **H<sub>1</sub>** et **H<sub>2</sub>**. Quelle est la relation d'isomérisie existant entre ces deux composés ?

8b- Proposer un mécanisme de formation de **H<sub>1</sub>** et **H<sub>2</sub>**. Pourquoi cette réaction est-elle facilitée ?

8c- Proposer des catalyseurs d'hydrogénation possibles.

8d- Donner la formule de **I**.

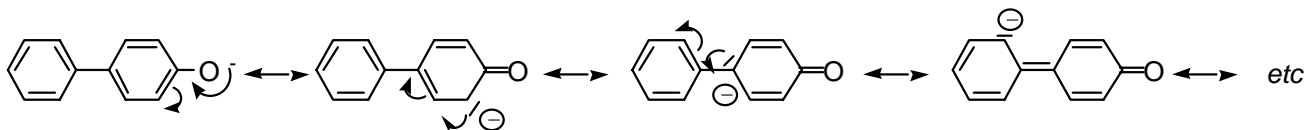
*d'après Agrégation de sciences physiques, option physique, session 2000*

**Correction**

**1a-** **A** est un dérivé du phénol : la base conjuguée du phénol, l'ion phénolate est stabilisée par mésomérie ; elle est donc particulièrement facile à former ce qui explique pourquoi le  $pK_a$  du phénol est de l'ordre de 10.

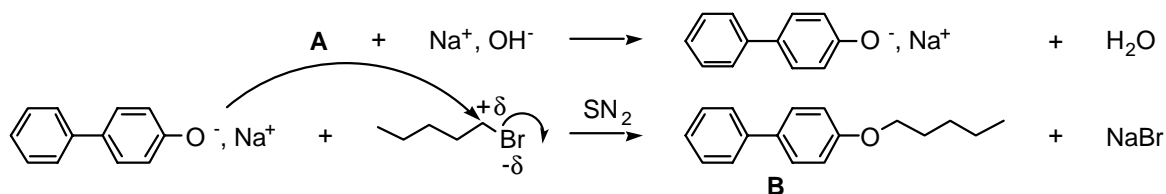
La propanone sert de solvant (polaire ; aprotique). Il y a risque de céto-lisation mais limitée car la réaction de déprotonation du dérivé **A** est thermodynamiquement favorable !

En effet, grâce au substituant phényle en para, la stabilisation de la base conjuguée de **A** est plus importante que celle du phénol (existence de formes mésomères représentées ci-dessous). Le  $pK_a$  de **A** est donc inférieur à 10, d'où l'utilisation possible de soude pour déprotonner **A** de manière quantitative.



*Formes mésomères de A*

**1b-** Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire,  $S_N2$ , car dans le cas du  $S_N1$ , il y aurait formation d'un carbocation primaire, formé à partir du dérivé bromé. Cet intermédiaire de réaction n'est pas stable (carbocation primaire) :



**1c-** Dans le cas de la  $S_N2$ , il y a passage par un état de transition où le carbone portant le brome est pentacoordiné (cet état de transition explique par exemple l'inversion de configuration observée sur des atomes asymétriques) :

