

# CHIMIE ORGANIQUE

**Les parties 1. et 2. sont indépendantes**  
**Les données spectroscopiques sont fournies pages 11/11.**

## Partie 1. Autour du nitrobenzène.

On se propose de préparer, à partir du nitrobenzène, deux molécules d'intérêt industriel important:

- un polymère : le Kevlar® ;
- un colorant : la chrysamine.

Les parties 1.1. et 1.2. sont indépendantes.

### **1.1. Obtention du Kevlar®.**

- a) Le nitrobenzène réagit avec le fer métallique en milieu acide pour donner l'ion phénylammonium ; on obtient l'aniline (phénylamine) après passage en milieu basique.
- b) L'aniline, traitée par le chlorure d'éthanoyle, est transformée en A.
- c) A réagit avec le mélange sulfonitrique pour donner B (majoritaire) et B', isomère de B.
- d) L'hydrolyse de B en milieu basique donne C.
- e) C, traité par le fer métallique en milieu acide, donne X', forme protonée de X (4-aminoaniline).
- f) L'acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique) réagit avec un excès de chlorure de thionyle ; on obtient Y.
- g) Enfin, Y réagit avec X pour donner le Kevlar®.

1.1.1. Écrire la demi-équation de réduction en milieu acide du nitrobenzène en ion phénylammonium.

1.1.2. Donner les formules semi-développées de A, B, B', C et Y.

1.1.3. Expliquer l'intérêt de la réaction b) ; préciser le mécanisme de cette réaction.

1.1.4. Justifier l'orientation de la réaction c).

1.1.5. Écrire l'équation de la réaction d).

1.1.6. Indiquer le nombre de signaux, et leur multiplicité, pour les spectres suivants :

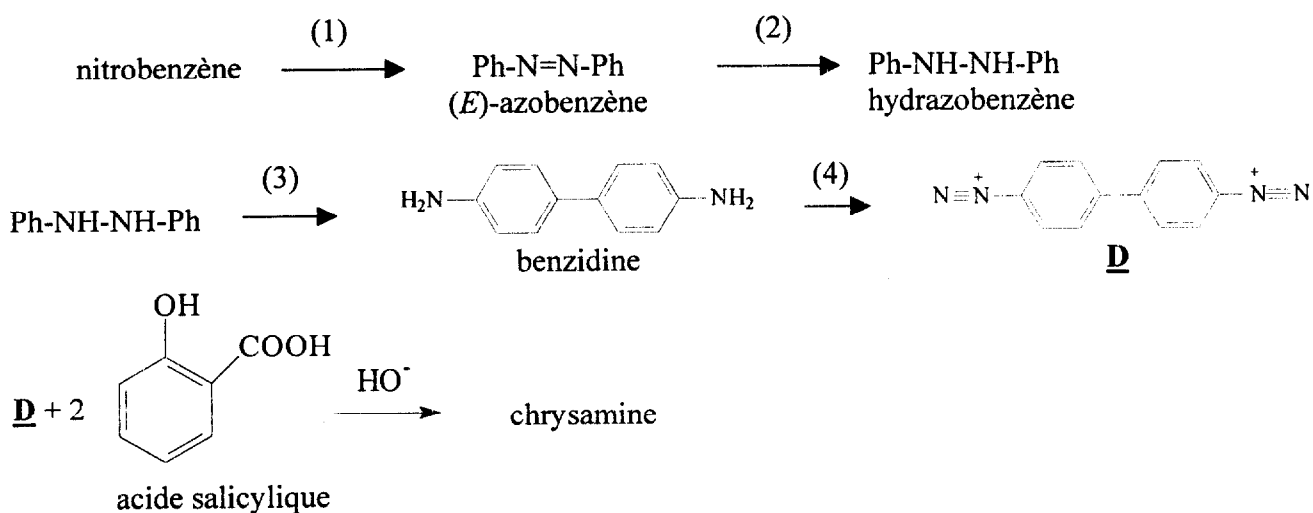
- a- RMN<sup>1</sup>H de X ;
- b- RMN<sup>13</sup>C avec découplage des H de X ;
- c- le spectre de RMN<sup>13</sup>C sans découplage des H de X.

1.1.7. La fabrication de l'acide téréphtalique se fait par oxydation en phase liquide du paraxylène (1,4-diméthylbenzène) par le dioxygène de l'air, dans l'acide éthanoïque comme solvant, en présence d'un catalyseur à base d'éthanoate de manganèse(II). Écrire l'équation de cette transformation.

1.1.8. Représenter le motif élémentaire du Kevlar®. Expliquer comment la structure de ce polymère permet d'expliquer sa rigidité exceptionnelle.

## 1.2. Obtention de la chrysamine.

Dans la suite réactionnelle indiquée ci-dessous, Ph représente le groupe phényle, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



Les réactions (1) et (2) se font par ébullition d'une solution éthanolique de nitrobenzène en présence de poudre de zinc.

1.2.1. On réalise les spectres UV-visible de l'(E)-azobenzène et de l'hydrazobenzène.

Les longueurs d'ondes au maximum d'absorption (en nm) sont les suivantes :

- (E)-azobenzène : 228 ; 314 ; 433 ;
- hydrazobenzène : 229 ; 235 ; 244 ; 315.

L'un de ces deux composés est coloré ; indiquer lequel et justifier la réponse. Expliquer ce phénomène en comparant la structure des deux composés.

1.2.2. Placé en milieu acide, l'hydrazobenzène se transpose en benzidine (réaction 3) à partir de laquelle on obtient **D**.

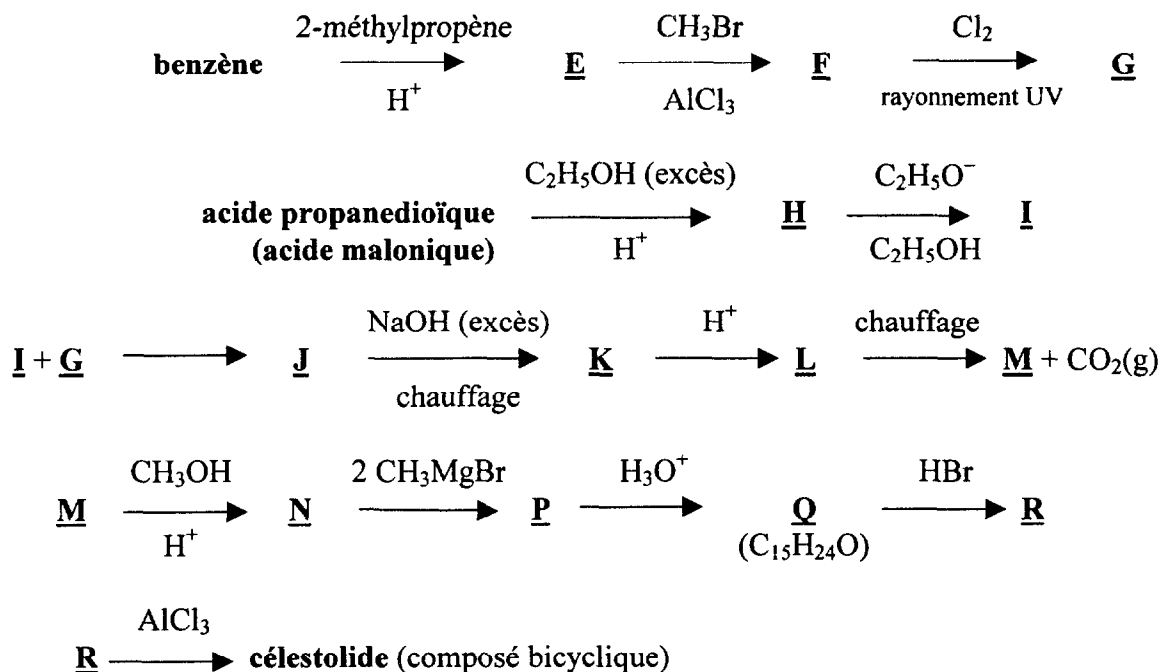
Écrire l'équation de réaction traduisant la transformation de la benzidine en **D**, en précisant les conditions expérimentales.

1.2.3. Donner les trois formules possibles de la chrysamine, colorant orangé. Justifier la réponse.

## Partie 2. Synthèse du célestolide, composé d'odeur musquée utilisé en parfumerie.

L'annexe 3 (page 10/11) est à rendre avec la copie.

Le célestolide est obtenu par la suite réactionnelle ci-dessous :



2.1. Donner les formules semi-développées des composés en complétant le tableau 1 (annexe 3, page 10/11).

2.2. Le spectre RMN<sup>1</sup>H de G peut se décrire ainsi :

un singulet à  $\delta_1 = 1,1$  ppm, pour 9 H ;

un singulet à  $\delta_2 = 3,5$  ppm, pour 2 H ;

un multiplet ressemblant à un singulet, à  $\delta_3 \approx 7,1$  ppm, pour 4 H.

Interpréter ce spectre.

2.3. Justifier soigneusement la stabilité relative du carbanion I. Expliquer pourquoi il est impossible de l'obtenir par action de l'hydroxyde de sodium sur le composé H.

2.4. La vitesse d'obtention de J à partir de I et G ne dépend pas de la concentration en I. Expliciter le mécanisme de la réaction d'obtention de J.

2.5. Donner le nom de la réaction qui conduit de L à M ; nommer M.

2.6. Donner le mécanisme de la réaction donnant le célestolide à partir de R.

Examen ou concours :

Série\* :

Spécialité/option :

Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens.

## ANNEXE 3 (à rendre avec la copie)

<u>E</u>	<u>F</u>
<u>G</u>	<u>H</u>
<u>I</u>	<u>J</u>
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\  \parallel \quad \quad \parallel \\  \text{C} - \text{CH} - \text{C} \\  \diagup \quad \quad \diagdown \\  \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5  \end{array}  $	
<u>K</u>	<u>L</u>
<u>M</u>	<u>N</u>
<u>P</u>	<u>Q</u>
<u>R</u>	Célestolide

## 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		