

durée 2 heures – poly. et cours autorisés

Exercice 1

L'analyse élémentaire d'un composé organique a permis d'établir la composition :

Carbone : 68,57%

Hydrogène : 8,57%

Le spectre infra-rouge de ce composé a mis en évidence la présence d'un groupement carbonyle.

Les tests chimiques ont montré que ce composé possède une double liaison C=C, et une seule.

L'hydrogénation de 1 g de ce composé nécessite 320 cm³ de dihydrogène mesuré dans les conditions normales de température et pression. Dans les conditions utilisées seules la double liaison C=C peut être hydrogénée.

A partir de l'ensemble de ces informations proposer une ou des formule(s) développées possibles pour ce composé.

$$C = 68,57\% \quad H = 8,57\% \quad \Longrightarrow \quad O = 100 - (68,57 + 8,57) = 22,86 \%$$



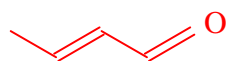
1^{er} terme possible $n = 4$



$$n_{H_2} = 0,320/22,4 = 0.0143 \text{ mole}$$

Masse molaire du composé : $M = 1/0.0143 = 70 \text{ g/mol}$

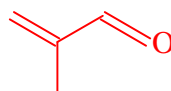
Formule brute du composé : C_4H_6O



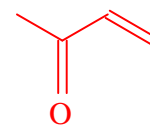
but-2-énal



but-3-énal



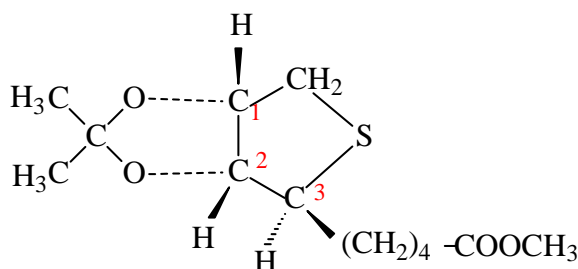
2-méthyl-but-2-énal



but-3-èn-2-one

Exercice 2

1) Indiquer la configuration absolue de chacun des atomes de carbone asymétrique de la molécule suivante en indiquant les ordres de priorité :

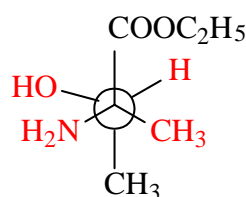
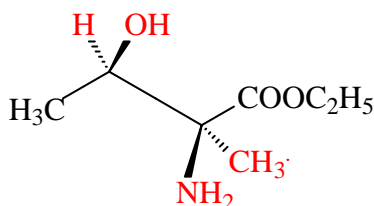
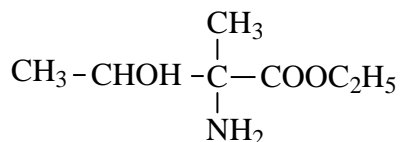


$C_1 : S$

$C_2 : R$

$C_3 : S$

2) Compléter selon les deux représentations ci-dessous, le dessin du 2S,3R,2-amino-2-méthyl-3hydroxybutanoate d'éthyle de formule :



3) On considère la molécule suivante :



a) Donner le nom de cette molécule en nomenclature officielle

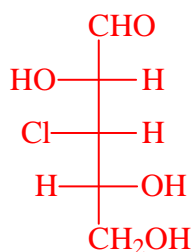
b) Indiquer le nombre de stéréo-isomères.

c) Dessiner en représentation de Fischer l'isomère 2R, 3S, 4R en plaçant le C_1 au sommet.

a) 3-chloro-2,4,5-trihydroxypentanal

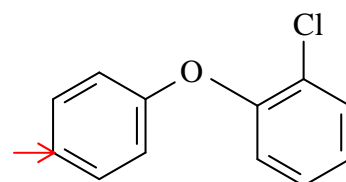
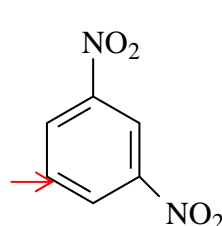
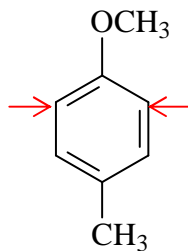
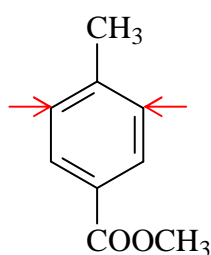
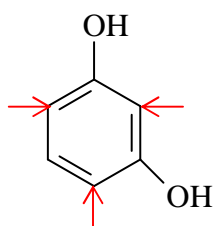
b) 2^3 stéréoisomères

c)



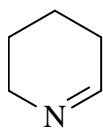
Exercice 3

1) On désire effectuer la sulfonation des composés suivants. Indiquer, en justifiant, le site ou les sites les plus probables de substitution électrophile.

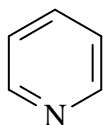


Substitution électrophile sur les sites porteurs d'une charge négative lors de l'écriture des formes mésomères

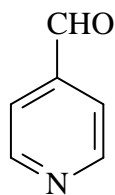
2) Classez, en justifiant votre réponse, par ordre de basicité croissante les 4 amines suivantes :



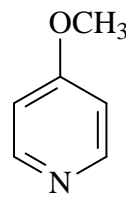
A



B



C



D

Une amine est d'autant plus basique qu'elle pourra mettre en jeu son doublet d'électrons.

A = pas de délocalisation du doublet

B = délocalisation sur l'ensemble du cycle

C = Effet mésomère attracteur de C=O, délocalisation importante

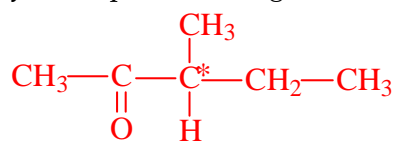
D = Effet mésomère donneur de O-CH₃, donc renforcement du doublet



Exercice 4

L'ozonolyse d'une mole d'un alcène **A** conduit à la formation d'une mole d'éthanal et d'une mole d'une cétone optiquement active **B** de formule brute C₆H₁₂O.

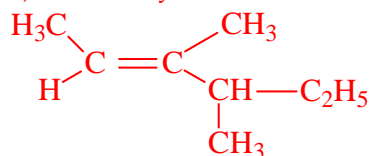
- a) Indiquer la formule développée de **B**, le nom officiel et donner une représentation spatiale (au choix) sachant que **B** possède un carbone asymétrique de configuration absolue S.



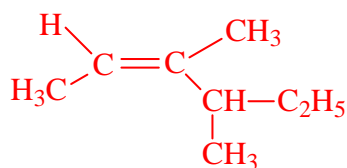
3-méthyl-pentan-2-one

- b) Indiquer la formule développée de **A**, le nom officiel et représenter les isomères Z et E en précisant la configuration de la double liaison.

3,4-diméthylhex-2-ène

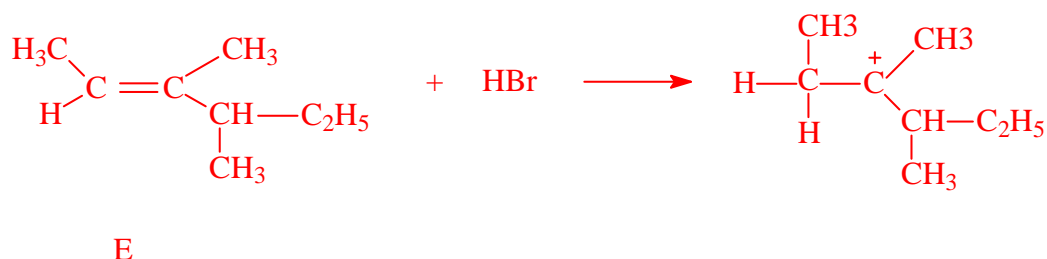


E



Z

- c) Justifier à partir du mécanisme le (ou les) composé(s) obtenu(s) lors de l'action de HBr sur l'isomère E de l'alcène A.



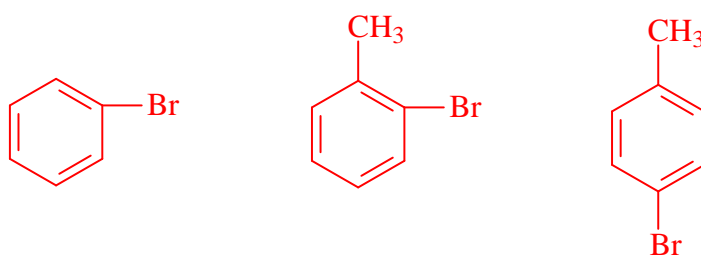
Puis attaque de Br^- sur le carbocation qui a une géométrie plane, obtention d'un mélange racémique.

Exercice 5

On traite, à froid, par le dibrome en présence de AlCl_3 un mélange équimolaire de benzène et de toluène:

1. Quels produits obtient-on et par quel mécanisme ?

mécanisme électrophile, AlCl_3 catalyseur pour rupture hétérolytique de la liaison Br-Br:



2. Indiquez en justifiant votre réponse quel sera le produit obtenu en plus forte proportion ?

Bromotoluène : toluène plus réactif que le benzène

3. Quels produits obtiendrait-on en traitant dans les mêmes conditions ce mélange avec BrCl et avec ICl ?



4. Justifiez le fait que le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène) subisse une substitution par le brome sans nécessité d'acide de Lewis.

Les 3 groupements CH_3 renforcent le caractère nucléophile du noyau benzénique