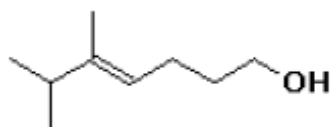


EXAMEN MEDIAN P2009 – CM13

18 Avril 2009

Partie I (6 points) – aucun document autorisé, pas de calculatrice

1. Nommez en nomenclature officielle le composé suivant en précisant le stéréoisomère si nécessaire.



(E)-5,6-diméthylhept-4-èn-1-ol

2. Représentez les différents carbocations de composition C_5H_9 et indiquez le plus stable.

Carbocation tertiaire du 3-méthyl-but-1-ène : effet stabilisateur des groupements aryles et effet mésomère qui répartie la charge positive sur les carbones 1 et 3.

3. Barrez les affirmations fausses :

Les liaisons σ partant d'un carbone sp^2 ~~(1) partagent un même axe~~ ou (2) partagent un même plan. Par ailleurs, ~~(3) elles sont plus courtes que les liaisons σ d'un carbone sp~~ ou (4) elles sont plus courtes que les liaisons σ d'un carbone sp^3 .

4. Classez les halogènes **chlore** (17 g.mol^{-1} , couche de valence $3s^2 3p^5$) **brome** (35 g.mol^{-1} , couche de valence $4s^2 4p^5$) et **fluor** (9 g.mol^{-1} , couche de valence $2s^2 2p^5$) dans l'ordre de **polarisabilité croissante**, et indiquez qui d'un chloroalcane, un bromoalcane et un fluoroalcane sera le plus facile à substituer. Expliquez brièvement vos réponses.

Pour une même configuration de la couche externe, le Br est l'élément le plus gros et les électrons de la couche de valence subissent donc peu l'influence du noyau (effet écran des électrons internes). Le Br est donc plus polarisable que Cl puis que F. Le bromoalcane sera donc le plus facile à substituer.

5. A quel composé peut conduire la **réduction du butan-1-ol** ?

Butane

A quel composé peut conduire **l'oxydation du butanal** ?

Acide butanoïque

6. La substitution nucléophile du 1-bromobutane qui conduit au butan-1-ol sera t'elle plutôt une réaction d'ordre 1 ou bien d'ordre 2 ? (expliquez brièvement)

Plutôt une réaction d'ordre 2 car on est en présence d'un halogène porté par un C primaire et que OH⁻ est un nucléophile d'assez petite taille.

7. Qu'est-ce qui différencie un solvant tel que l'acétone (CH₃)₂CO d'un solvant tel que l'éthanol CH₃-CH₂-OH?

Acétone solvant polaire aprotique et éthanol solvant polaire protique.

Lequel de ces deux solvants solvatera un cation (expliquer brièvement) ?

L'acétone du fait de la présence des doublets non-liants sur l'oxygène et l'absence de H va solvater le cation qui accompagne le nucléophile.

EXAMEN MEDIAN P2009 – CM13

18 Avril 2009

Partie II (14 points) – polycopié de cours et calculatrice autorisés

Exercice 1 (4pts)

L'analyse élémentaire d'un composé organique par combustion a donné les résultats suivants :

%C = 29,75 ; %H= 5,78 ; %N=11,57 ; %S=26,45

1. Indiquer la formule brute du composé

$(C_3H_7O_2NS)_n$

Une solution aqueuse du composé à une concentration de $9,8 \text{ g.L}^{-1}$ présente une température de congélation négative de $-0,15^\circ\text{C}$ alors que celle de l'eau pure est de 0°C .

2. Calculer la masse molaire du composé

121 g.mol^{-1}

L'analyse fonctionnelle (et spectrale) met en évidence une fonction acide carboxylique, une fonction amine primaire, une fonction thiol et un hydrogène tertiaire.

3. Proposer les isomères correspondant à la formule brute en indiquant éventuellement l'existence de stéréoisomères

SH-CH₂-CH(NH₂)-COOH

SH-CH(NH₂)-CH₂-COOH

SH-CH(COOH)-CH₂-NH₂

Chacun des isomères de position peut exister sous deux configurations différentes (R et S) du fait de l'existence d'un carbone asymétrique.

L'analyse du composé en solution par polarimétrie montre une absence de déviation de la lumière polarisée après traversée de l'échantillon.

4. Expliquer ce résultat

La molécule est chirale (un C asymétrique) donc l'absence de pouvoir rotatoire signifie que le composé est sous forme d'un mélange racémique.

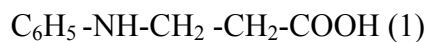
Données

Masses atomiques : C : 12 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1} ; N : 14 g.mol^{-1} ; S : 32 g.mol^{-1}

Constante cryoscopique de l'eau : $1,86^\circ\text{C.Kg. mol}^{-1}$

Exercice 2 (2 pts)

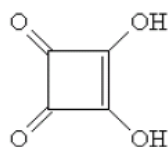
Justifier le fait que le composé (1) est plus acide que le composé (2) que ce soit au niveau de sa fonction carboxylique ou au niveau de sa fonction amine.



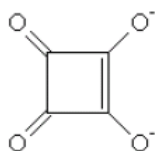
En comparaison de l'azote de l'amine primaire du composé (2), la délocalisation du doublet de l'azote au niveau du cycle benzénique du composé (1) va renforcer son effet inductif attracteur qui influe sur l'acidité de la fonction carboxylique (une charge partielle positive est présente sur l'azote). D'autre part, l'acidité de l'amine secondaire du composé (1) est renforcée par la possibilité de délocalisation du doublet non liant, autrement dit le doublet étant délocalisé il est moins accessible et l'amine est donc moins basique et donc plus acide.

Exercice 3 (2 pts)

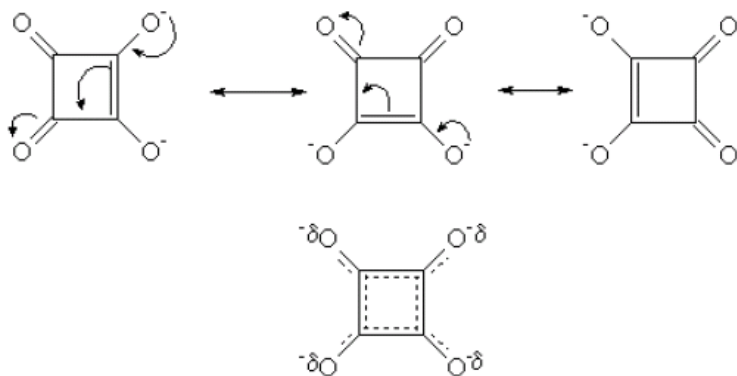
Le diol suivant (acide squarique) est un diacide relativement fort : $\text{pK}_1 = 1,5$ et $\text{pK}_2 = 3,5$. Ceci s'explique par des délocalisations de charge au niveau des bases conjuguées des 2 fonctions acides.



1. Représenter la base conjuguée que l'on obtient à $\text{pH} = 7$



2. Représenter l'hybride de résonance de cette base conjuguée.



Exercice 4 (4 pts)

Par l'action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (éthanolate de sodium) sur le 2-bromobutane on a pu isoler 3 composés (on ne tient pas compte des stéréoisomères éventuels) :

- 2 hydrocarbures isomères A et B [C_4H_8]
- 1 dérivé C appartenant aux étheroxydes de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

1. Quelle est la structure des trois composés isolés sachant que les proportions de A et B sont dans le rapport 4/1.

A = but-2-ène (Zaitzev)

B = but-1-ène

C = 2-éthoxybutane

2. A quel type de réaction doit-on rattacher la formation de A et de B d'une part, et celle de C d'autre part ? Ecrire les réactions en schématisant les mécanismes réactionnels.

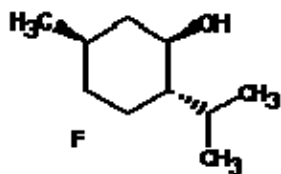
Pour A et B on est en présence d'un mécanisme d'élimination dû au caractère très basique de l'alcoolate. C résulte d'une réaction de substitution nucléophile du fait du caractère nucléophile de l'alcoolate.

3. L'analyse polarimétrique de l'étheroxyde C après purification montre une qu'il existe sous forme d'un mélange de stéréoisomères de configuration, composé de 90% de forme R et 10% de forme S. Expliquer ce résultat sachant que le 2-bromobutane utilisé au départ était de configuration S.

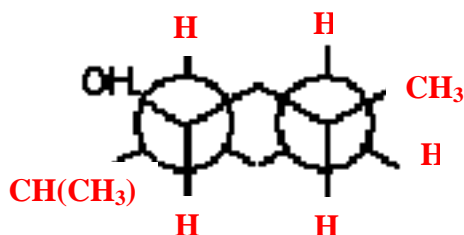
Ce résultat reflète l'existence d'un mécanisme mixte de substitution avec une prépondérance pour le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ (qui conduit à une inversion de) par rapport au mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ (configuration qui conduit à un mélange racémique).

Exercice 5 (2 pts)

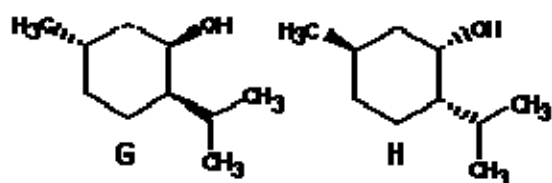
Le menthol F est le principal constituant de l'essence de menthe poivrée, sa formule est la suivante :



1. Compléter la représentation de Newman du menthol F ci-dessous.



On considère deux stéréoisomères de ce composé représentés ci-dessous :



2. Quelle relation de stéréoisomérisation existe-t-il entre G et H (justifier) ?

Ils sont énantiomères car chacun représente l'image miroir non superposable de l'autre.