

Partie II/II – poly. et cours autorisés

Exercice 1

On cherche à identifier un composé **A** à partir des informations suivantes :

L'analyse élémentaire de 0,5 g **A** conduit à la formation de 0,76 g de CO_2 et 0,155 g de H_2O .

Une solution contenant 1,2 g de **A** dans 100 g de benzène congèle à $4,97^\circ\text{C}$.

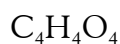
Température de congélation du benzène : $5,50^\circ\text{C}$.

Constante cryoscopique du benzène : $5,12^\circ\text{C.kg/mol}$.

- Déterminer la formule brute du composé **A**.

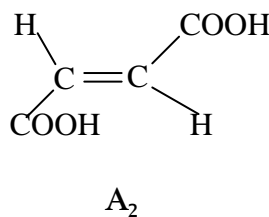
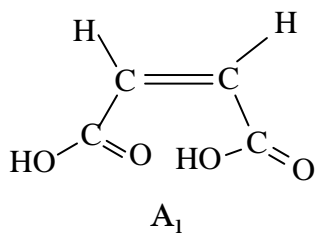
$$\Delta T = K \frac{C}{M}$$

$$M = 116\text{g/mol.}$$



- Sachant qu'une mole de **A** réagit quantitativement avec une mole de dibrome déterminer la formule semi-développée plane du composé **A** satisfaisant aux conditions suivantes : **A** ne comporte pas de cycle et présente deux stéréoisomères **A**₁ et **A**₂.

Réaction avec une mole de $\text{Br}_2 \rightleftharpoons$ 1 liaison éthylnique



- Les températures de fusion des deux stéréoisomères sont :
pour **A**₁ : $T_f = 140^\circ\text{C}$ et pour **A**₂ : $T_f = 287^\circ\text{C}$.
Interpréter cette différence et identifier les deux stéréoisomères.

Existence de liaisons Hydrogène

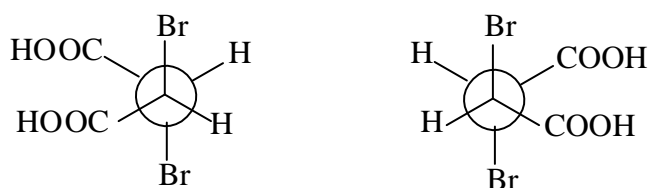
A₁ = $T_f = 140^\circ\text{C}$ liaisons inter et intramoléculaires

A₂ = $T_f = 287^\circ\text{C}$ liaisons intermoléculaires

- On réalise la réaction avec le dibrome sur le stéréoisomère **A**₁.
a) Donner le mécanisme de la réaction

Formation de l'ion bromonium

- b) Représenter le (ou les) composé(s) B obtenus à l'aide de la représentation de Newman. Le (les) nommer.

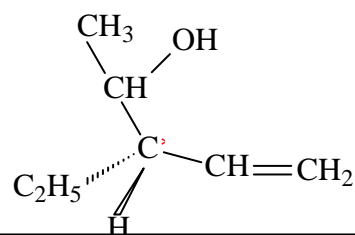
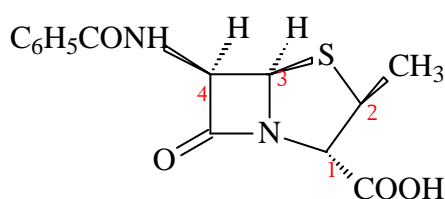


- c) Le milieu réactionnel obtenu est-il optiquement actif ?

Pas d'activité optique. Les deux énantiomères sont formés en quantité égale

Exercice 2

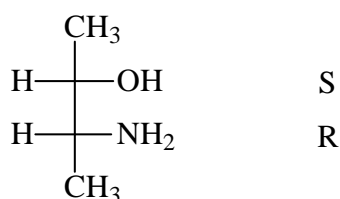
1. Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques des composés suivants :



$C_1 = S$ (N > C-S > COOH)
 $C_2 = S$ (S > C-N > CH₃)
 $C_3 = R$ (S > N > C)
 $C_4 = R$ (N > C-S > CO)

S

2. Dessiner en représentation de Fischer le (2S,3R)3-aminobutan-2-ol



S

R

Exercice 3

De nombreuses molécules intervenant dans la synthèse de médicaments possèdent des cycles à 6 C dans leur squelette carboné.

La première étape de synthèse d'un médicament utilisé dans le traitement troubles circulatoires fait intervenir la condensation d'une mole d'anhydride maléïque avec une mole d'un composé A que l'on va chercher à identifier.

La formule brute de A est $C_{12}H_{18}O$.

1. L'hydrogénation catalytique d'une mole de A en présence de Nickel conduit à la fixation de 2 moles de dihydrogène.

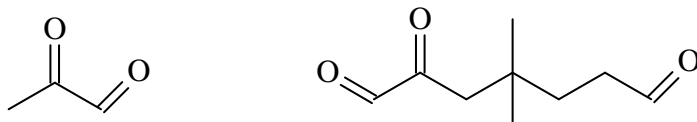
Le spectre Infra-rouge présente une bande à 1700 cm^{-1} caractéristique d'une fonction cétone.

Que peut-on déduire de ces informations sur les insaturations de A.

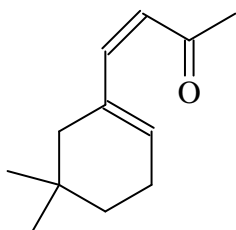
1 fonction $C=O$ + 2 liaisons éthyléniques + 1 cycle

2. L'action de l'ozone sur A conduit à la formation d'une mole de cétopropanal et d'une mole 4-diméthyl-2-cétoheptanedial.

Donner la formule semi-développée et la formule simplifiée de ces deux molécules.

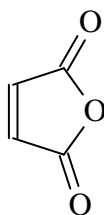


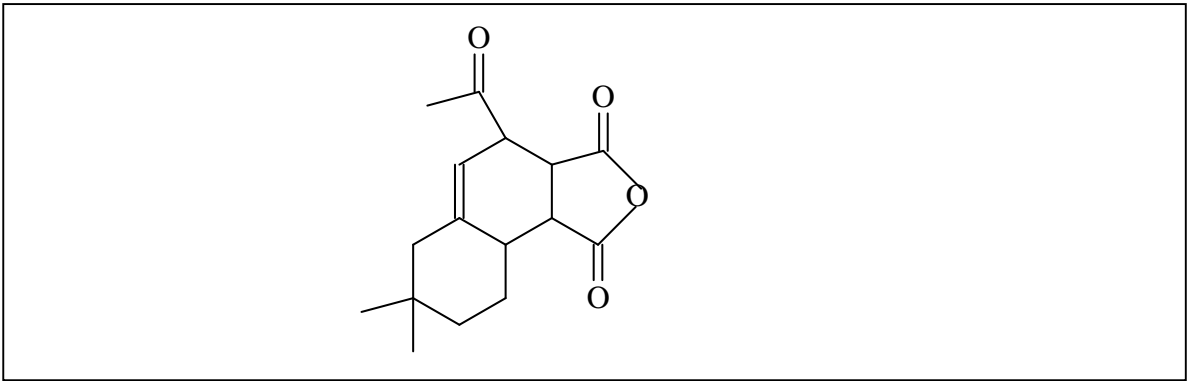
Indiquer la ou les structure(s) possible(s) pour A sachant que ce composé intervient dans la synthèse d'un médicament.



3. La première étape de la synthèse correspond à la condensation d'une mole de A avec une mole anhydride maléïque.

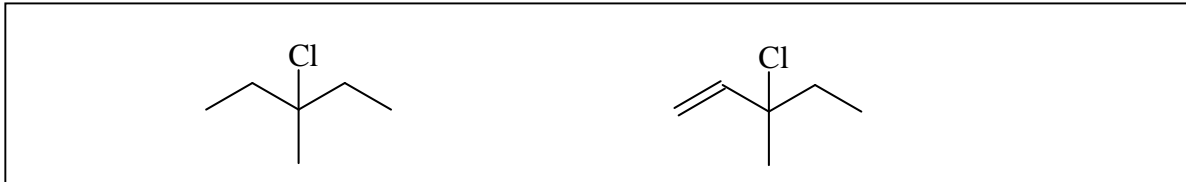
Écrire l'équation de réaction correspondant à cette étape de synthèse.



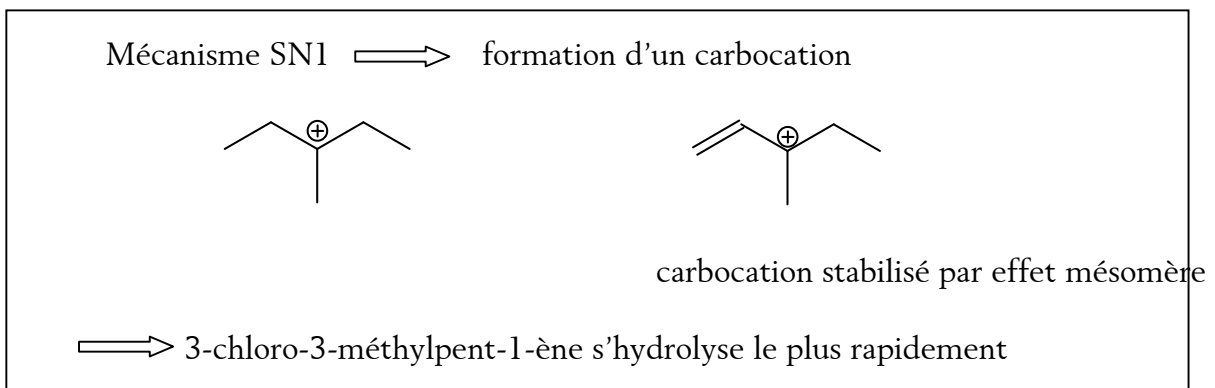


Exercice 4

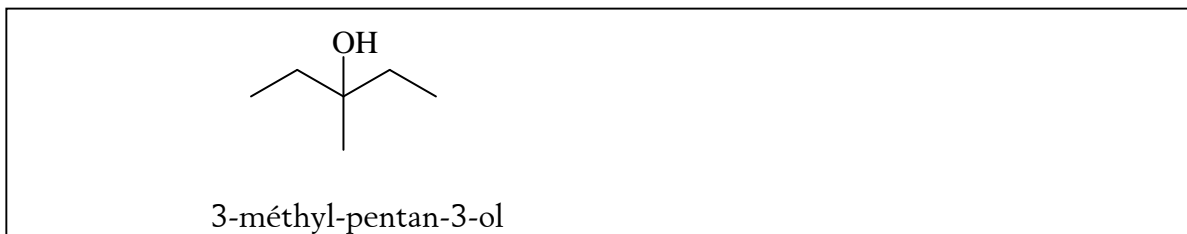
- 1) L'hydrolyse du 3-chloro-3-méthylpentane et du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène s'effectue selon un mécanisme S_N1 .
Donner la formule semi-développée de ces deux composés.



- 2) En justifiant votre réponse, indiquez lequel de ces deux composés va s'hydrolyser le plus rapidement.

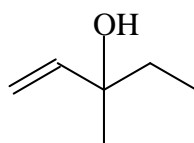
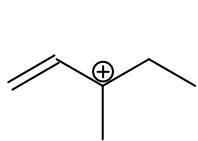


- 3) L'hydrolyse du 3-chloro-3-méthylpentane conduit à la formation d'un seul composé. Représenter et nommer le composé obtenu.

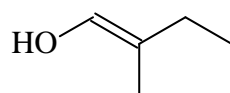
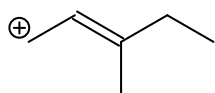


- 4) L'hydrolyse du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène conduit à la formation de deux isomères. Représenter et nommer ces deux isomères et justifier leur formation .

Préciser lequel sera obtenu majoritairement.

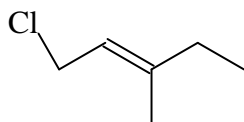


3-méthylpent-1-èn-3-ol



3-méthylpent-2-èn-1-ol

- 5) A partir de quel isomère du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène pourra-t-on obtenir la formation de ces mêmes composés.



1-chloro-3-méthylpent-2-ène