Examen chimie organique A. HALLIER

Conditions d'examen: Sans documents et sans calculatrice.

Remarque préalable: La concision et la précision de vos réponses seront prises en compte de manière importante dans la notation.

A) Partie cours (7 points – 40 min)

- 1) Dans le modèle de Lewis, à quoi correspond l'état excité (illustrez votre réponse par un schéma) ? Quelle caractéristique de l'atome est modifiée par le passage à cet état excité ? (0.75 point 5 min)
- 2) Définissez ce qu'est l'hybride de résonance. (0.5 point 5 min)
- 3) Donnez les règles qui permettent de repérer parmi toutes les formes mésomères d'une molécule quelles sont celles qui sont prépondérantes. (2 points 10 min)
- 4) Définissez les différents types d'isomérie plane. (1.5 points 5 min)
- 5) Dessinez et légendez le diagramme énergétique ($\Delta G = f(temps)$) d'une réaction exoénergétique comportant deux étapes élémentaires. (1 point 5 min)
- 6) Nommez la molécule suivante (1.25 points 10 min) :

$$CH_2 = CH$$

$$\mid$$
 $CH_3 - CH_2 - CCl - CH - CHO$

$$\mid$$
 CH_3

B) Partie exercice (13 points – 1h20)

1) a) Ajoutez les effets inductifs et mésomères sur la molécule suivante. Si ces deux effets sont pris en considération, l'atome de chlore situé en bas à droite de la molécule porte-t-il une charge partielle positive ou négative, justifiez votre réponse ? (1.25 points – 10 min)

- 1) b) Si les deux atomes de chlore sont remplacés par deux atomes de brome, l'effet inductif mesuré entre les deux carbones centraux sera-t-il plus fort, moins fort ou de force égale, justifiez votre réponse ? (0.5 point 5 min)
- 2) a) Le (R)-2-chlorobutane est traité par une solution d'hydroxyde de sodium à froid. Sachant que la cinétique de la réaction dépend de la concentration en dérivé chloré et de la concentration en hydroxyde de sodium, déduisez-en le mécanisme impliqué, le ou les produits obtenus ainsi que leur configuration absolue. Ecrivez tout le mécanisme sur votre copie afin de justifiez votre réponse. (1.5 points 10 min)
- 2) b) Plus on chauffe le milieu réactionnel et plus la proportion du ou des produits obtenus à la question 2) a) diminue au profit d'un ou de plusieurs autres composés. Sachant que la cinétique de cette réaction en compétition dépend de la concentration en dérivé chloré et de la concentration en hydroxyde de sodium, déduisez-en le mécanisme impliqué, le ou les produits obtenus ainsi que leur configuration absolue. Ecrivez tout le mécanisme sur votre copie afin de justifiez votre réponse. (1.5 points 10 min)
- 3) a) Complétez les trois réactions suivantes sachant qu'elles ont toutes lieu suivant un mécanisme d'addition électrophile. Attention à bien écrire à chaque réaction tous les produits possibles si plusieurs produits peuvent être obtenus. (1.25 points 10 min)

(I)
$$C_{2}H_{5}$$

$$CH_{3} - C = CH_{2} + HC1 \longrightarrow$$
(II)
$$CF_{3}$$

$$CCl_{3} - C = CH_{2} + HC1 \longrightarrow$$
(III)
$$C_{2}H_{5}$$

$$CH_{3} - C = CH - CH_{3} + Br_{2} \longrightarrow$$

- 3) b) Donnez si possible pour chacune de ces réactions le produit majoritaire, justifiez précisément vos réponses. (2 points 10 min)
- 3) c) Si le produit impliqué dans la troisième réaction est de configuration absolue (E), représentez le produit obtenu en représentation de Cram. Donnez ensuite la configuration absolue de ces deux carbones asymétriques. Quelle est la particularité géométrique de ce composé ? (2 points 10 min)
- 4) A partir de CH₃Br, proposez une synthèse permettant d'obtenir du 2,2-diméthyléthan-1-ol. Cette synthèse devra uniquement faire intervenir du magnésium, un composé carbonylé de votre choix et de l'eau. (3 points 15 min)