

EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE

1^{er} semestre PC2

Durée 1h 30mn

NOM : PRENOM :

Salle : Place n° CIN.....

EXERCICE 1

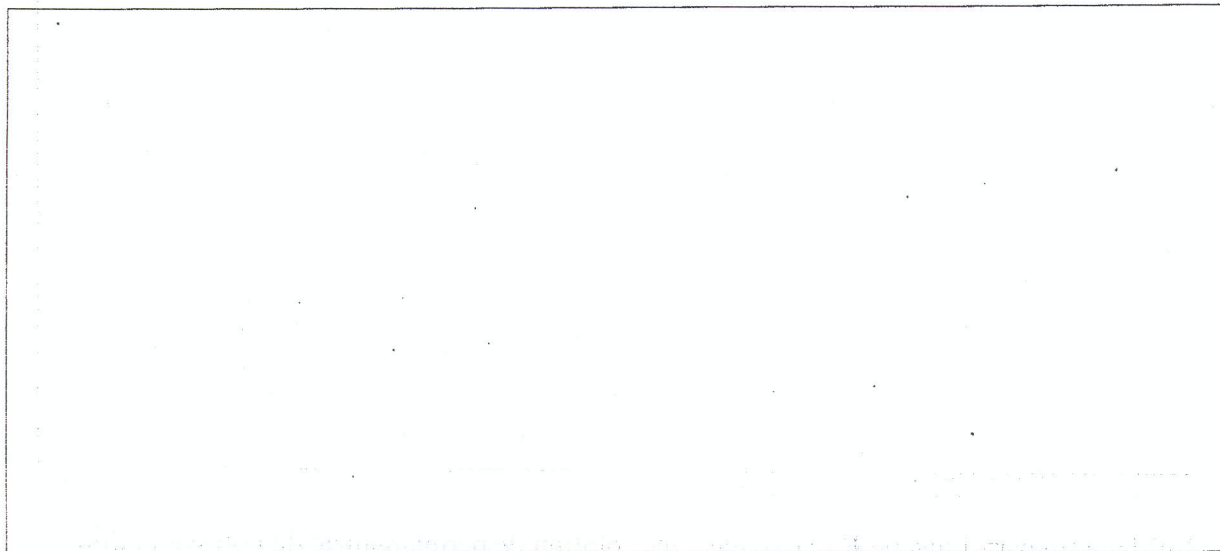
En partant de l'acétylène (C_2H_2), d'halogénures d'alkyles adéquats et de tout autre réactif minéral, on prépare les deux alcynes isomères A et B de formule brute C_4H_6 .

1)

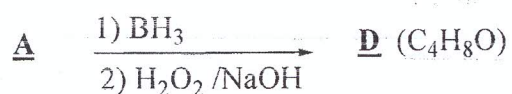
1-a) Indiquer les structures des alcynes A et B.1-b) Proposer une méthode de synthèse pour chacun des alcynes A et B.

2) A et B traités par $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$ en présence de sels mercuriques conduisent au même composé C.

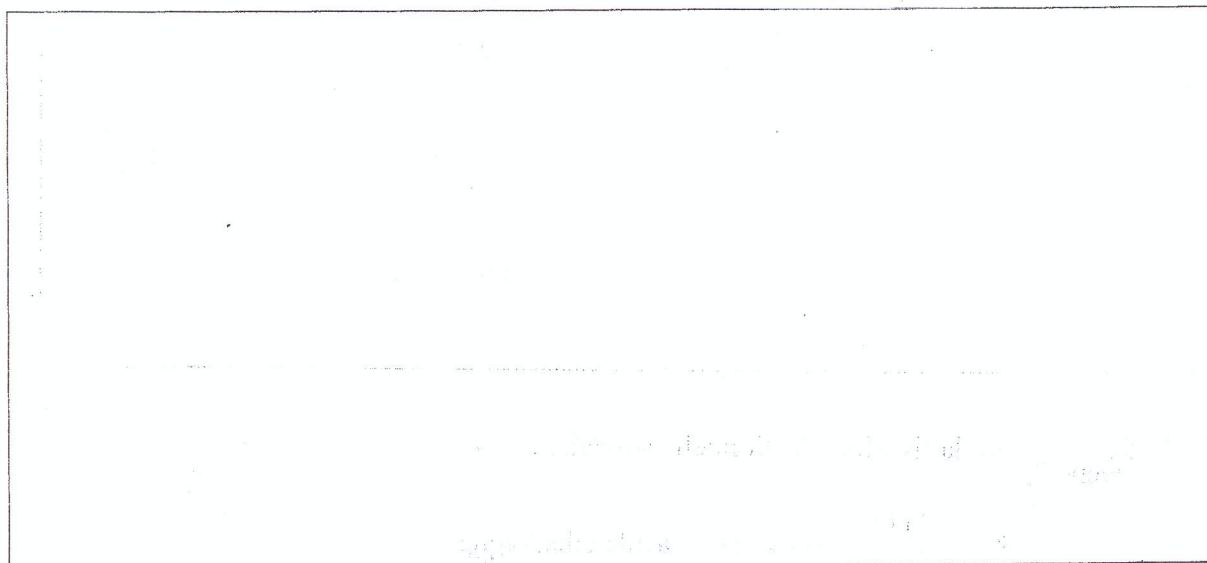
Donner la formule de C et détailler le mécanisme de sa formation à partir de A ou B.



3) Seul A donne majoritairement un aldéhyde D dans les conditions suivantes :

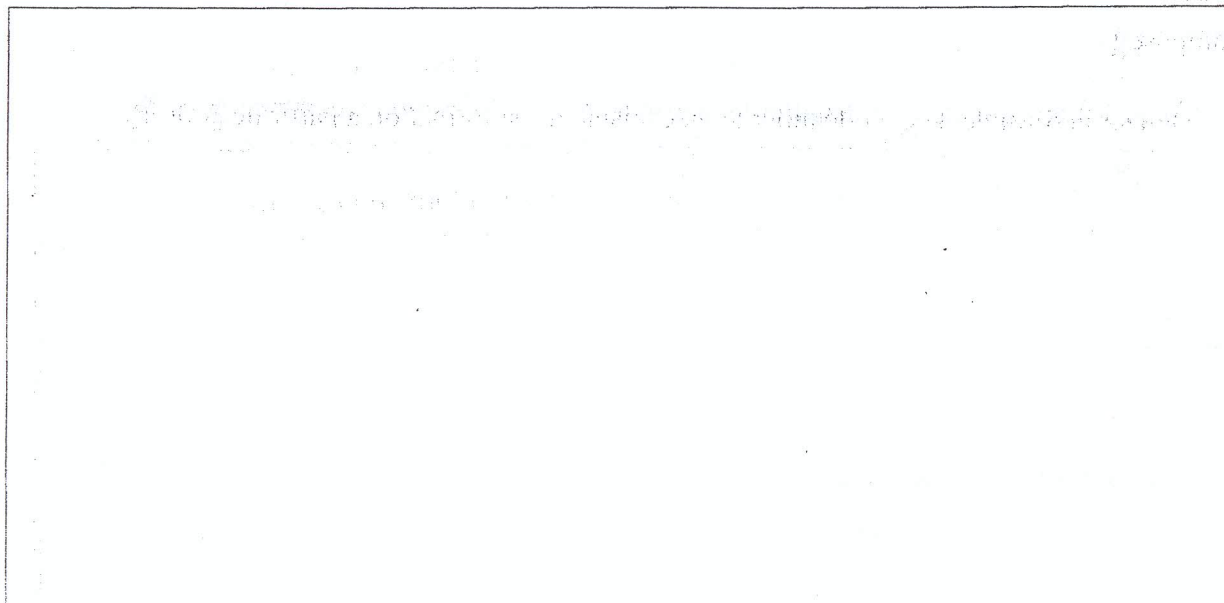


Déduire la structure de A puis donner celle de D.



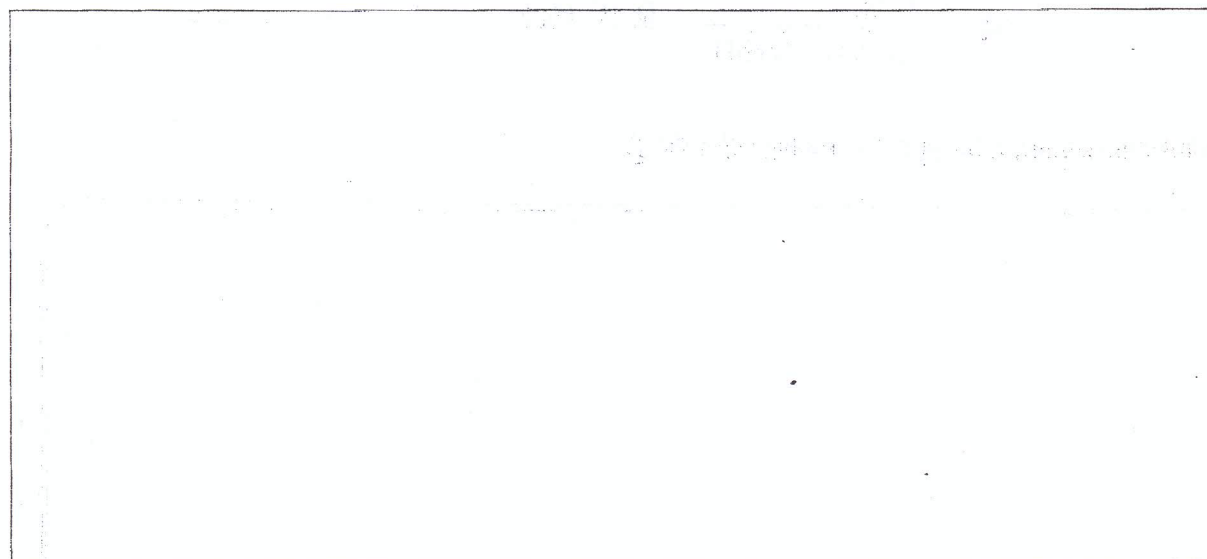
4) L'alcyne B conduit par hydrogénation catalytique partielle (H_2 / Pd désactivé) à E qui présente une isomérisie de configuration.

4-a) Donner la formule de E en précisant sa stéréochimie. Justifier.

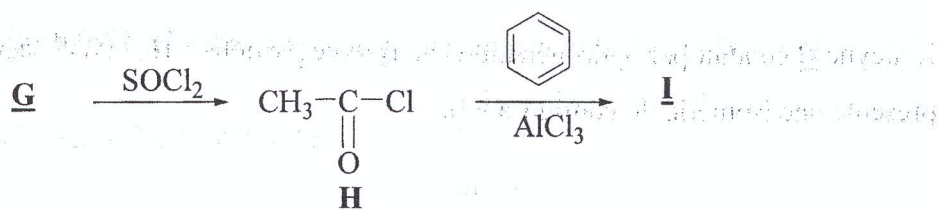
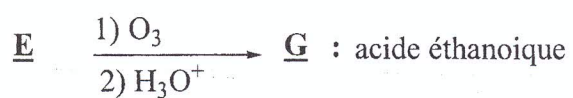


4-b) D'autre part, l'alcène E réagit avec une solution de permanganate de potassium dilué à froid et conduit à la formation d'un produit F achiral.

Donner la formule de F et justifier son achiralité.

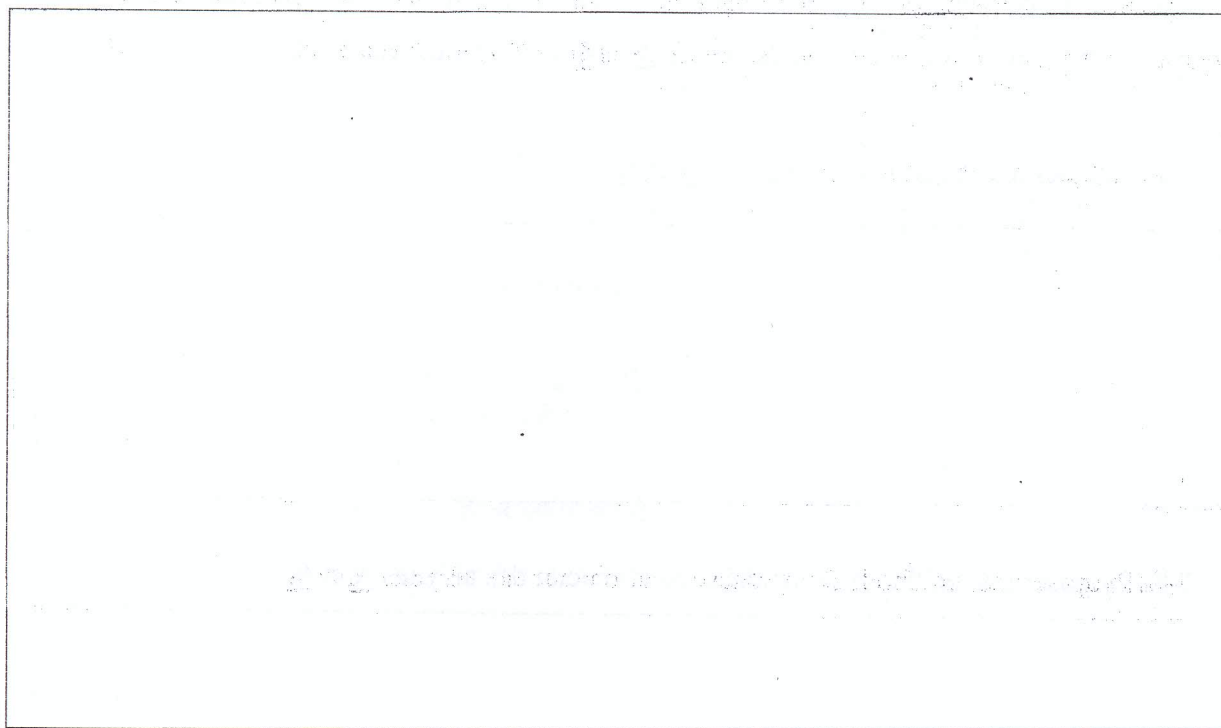


5) L'alcène E suit la filiation réactionnelle suivante :

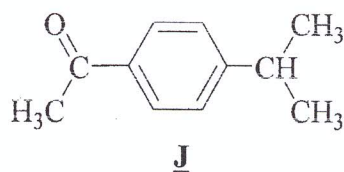


~~Ne rien écrire ici~~

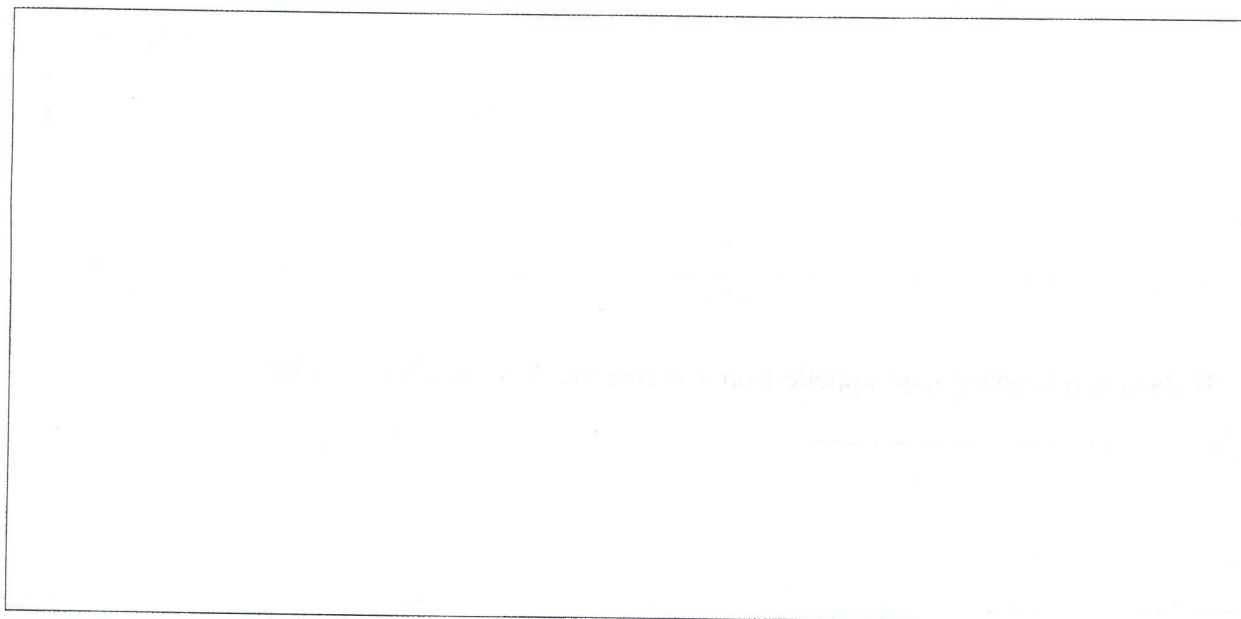
Donner la structure de I et écrire les formes mésomères limites de ce composé.



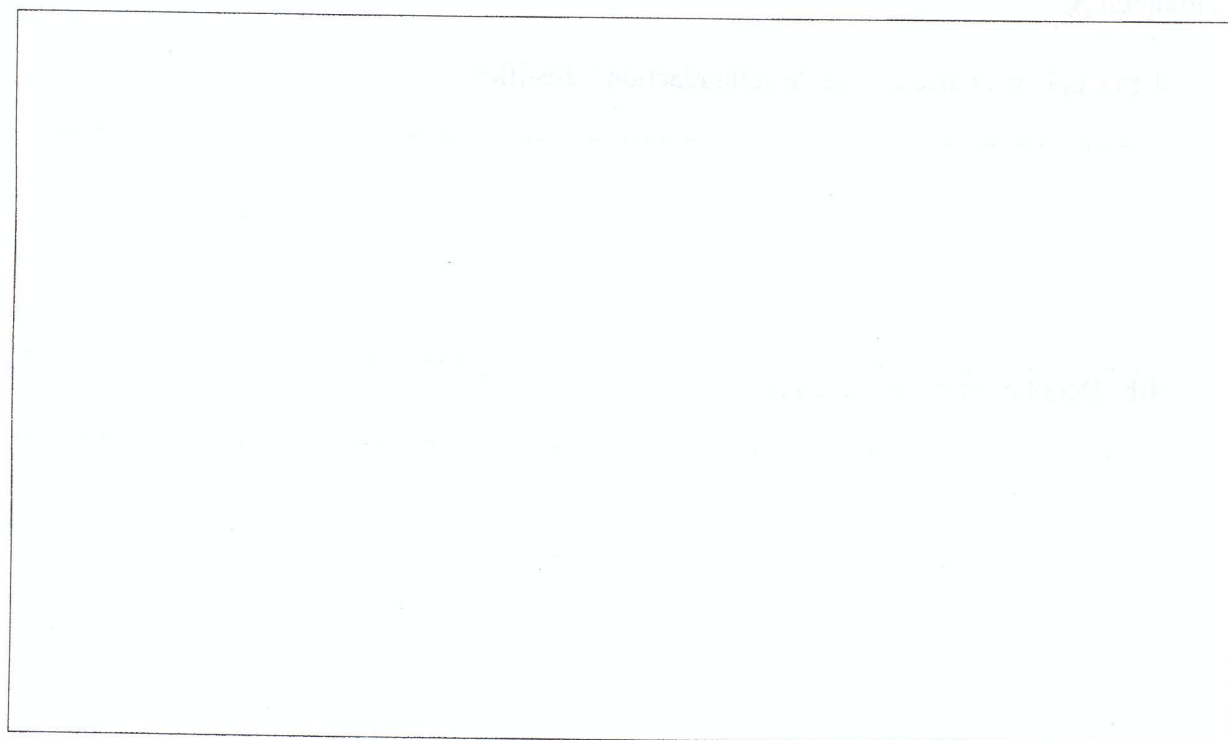
- 6) On veut préparer le composé J à partir du benzène, du chloropropane, du composé H et de AlCl_3 .



- 6-a) En se basant sur les effets électroniques, expliquer l'ordre des réactions de substitution électrophile aboutissant à J.



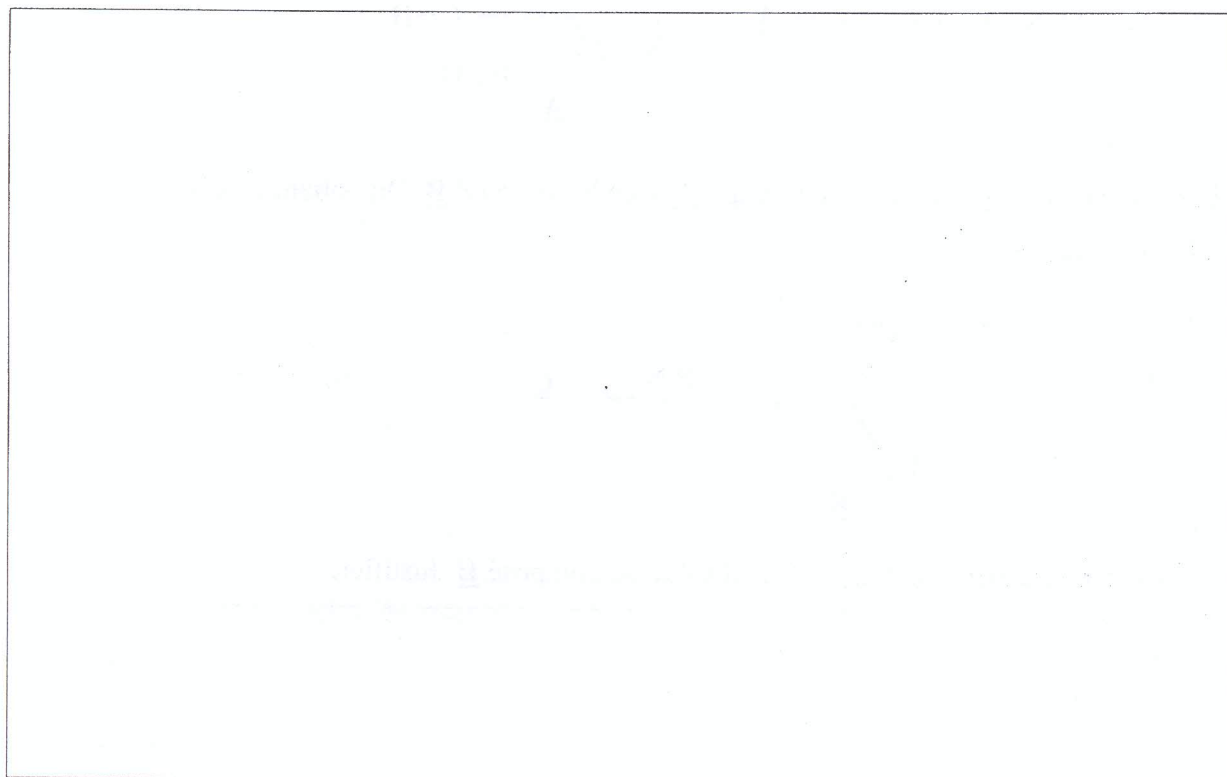
6-b) Détailler le mécanisme de la réaction de formation de J.



6-c) L'oxydation de J par KMnO_4 concentré conduit au composé K dont le spectre RMN ^1H montre les signaux suivants :

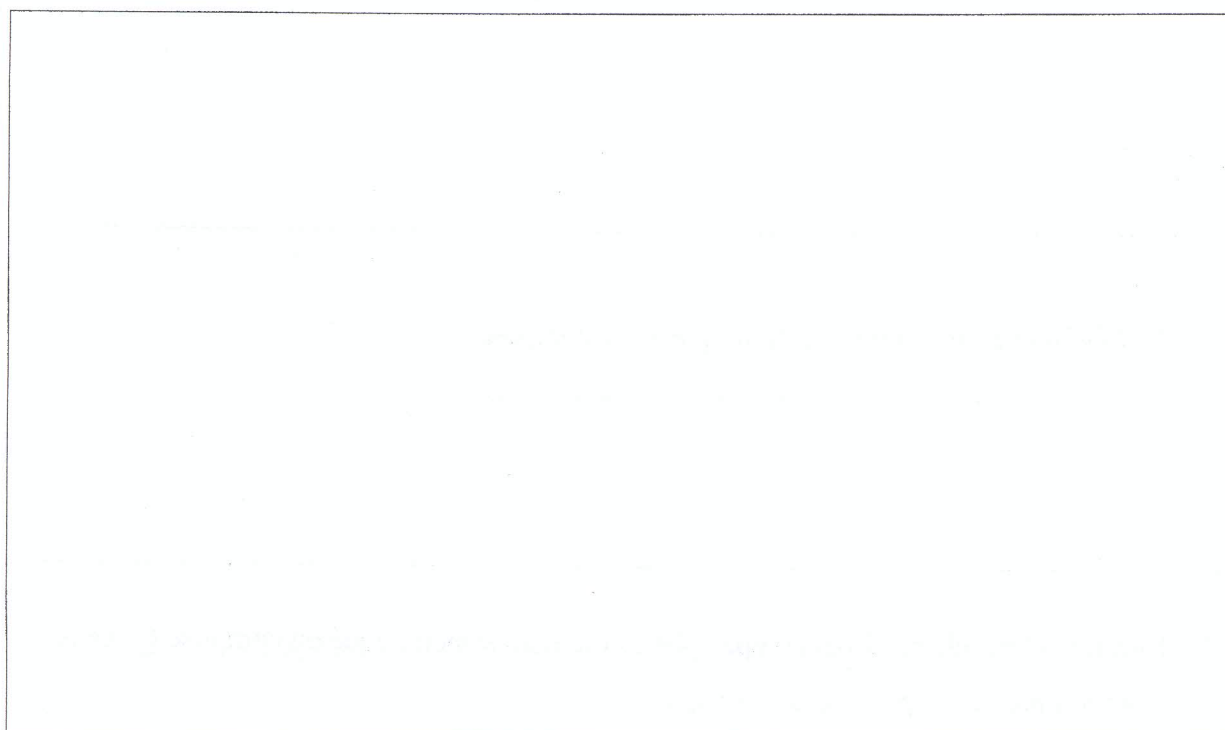
- un singulet vers 2,55 ppm relatif à 3 H
- deux doublets vers 7,89 et 8,15 ppm chacun relatif à 2 H
- un singulet vers 11,00 ppm relatif à 1 H

Donner la structure de K et interpréter les données spectrales.



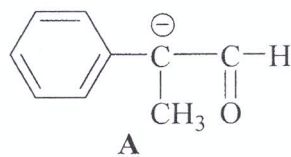
7) La nitration de J permet la formation du composé L.

Justifier l'orientation de la substitution dans l'étape J $\longrightarrow$ L et donner la structure du composé L.

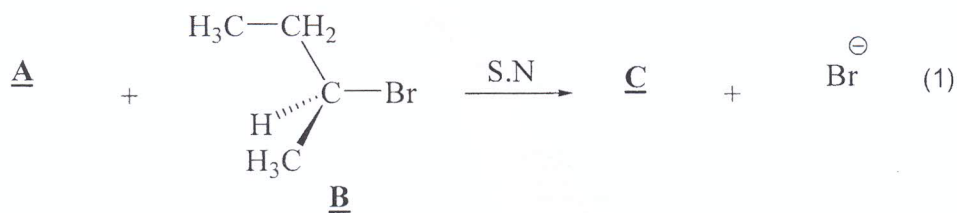


EXERCICE 2

On considère le carbanion suivant A :



Dans un solvant aprotique, on fait réagir A avec le composé B. On obtient un composé C selon la réaction (1) :



1)

1-a) Déterminer la configuration absolue du composé B. Justifier.

1-b) Donner alors le nom systématique de ce composé.

2) Donner la formule semi-développée plane et le nom systématique du composé C (ne pas tenir compte de l'aspect stéréochimique).

3) Dans la réaction (1), qu'appelle-t-on le carbanion A et l'ion bromure Br ?

4) L'étude cinétique de la réaction (1) a montré que sa vitesse dépend de la concentration du carbanion A.

4-a) Quel est le mécanisme de cette réaction ? Justifier

4-b) Détailler alors ce mécanisme.

Données : Numéros atomiques Z : H=1 ; C=6 ; Br=35.

Table de RMN du proton

Protons CH ₃	δ ppm	Protons CH ₂	δ ppm	Proton CH	δ ppm
CH ₃ -R	0,9-1	CH ₂ -R	1,2-1,4	CH-R	1,5
CH ₃ -C-C=O	1,05-1,1	CH ₂ -C-O	1,9	CH-CO-R	2,7
CH ₃ -C-OH	1,15-1,3	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-Ar	3
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -CO-R	2,4	CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -CO-R	2,1-2,2	CH ₂ -Ar	2,6-2,7	CH-OH	3,9
CH ₃ -Ar	2,3	CO-CH ₂ -CO	3,4-3,6	CH-Cl	4,2
CH ₃ -O-R	3,3	CH ₂ -Cl	3,6	CH-NO ₂	4,7

Protons portés à un hétérotome : R-CO-OH : 10,5 - 12,5ppm

R-OH : 0,7 - 5,5 ppm

Protons liés à un carbone insaturé : Ar-H : 6,5 - 8,2 ppm

-C=CH : 4,5 - 6 ppm