

## CHIMIE ORGANIQUE

PARTIEL n°1EXERCICE 1 :

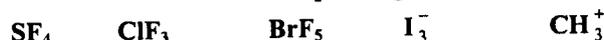
A/ Pour chacune des molécules suivantes représenter un diagramme de Lewis de forme cyclique et de forme non cyclique.



B/ En utilisant la théorie de la répulsion des paires électroniques ( VSEPR ), en désignant par A l' atome central , par X le coordiat et par E la paire d'électrons libres,

1/ indiquer à quel type s'identifient les molécules données ci-dessous .

2/ donner l'hybridation de l'atome central ainsi que la géométrie de chaque molécule.



C/ Soit la molécule du méthanal  $\text{CH}_3\text{-CHO}$ .

1/ Donner l'état d'hybridation des carbones 1 et 2 et de l'oxygène.

2/ Faire un schéma de recouvrement des orbitales du carbone 1 et de l'oxygène.

Numéro atomique: H = 1 C = 6 N = 7 F = 9 S = 16 Cl = 17 Br = 35 I = 53 O = 16

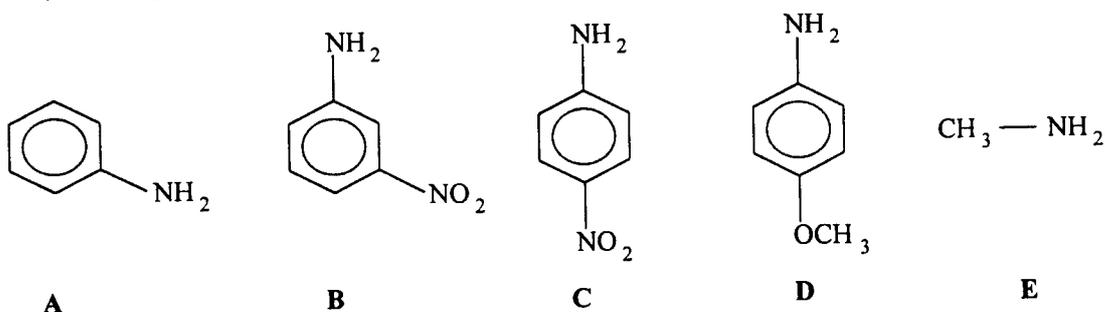
EXERCICE 2 :

Indiquer les signes  $\delta^+$  et  $\delta^-$  sur les sites déficitaires et les sites excédentaires en électrons des molécules suivantes :

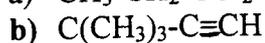
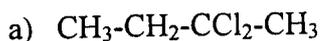
EXERCICE 3 :

a) Ecrire les formes limites des molécules B et D

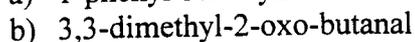
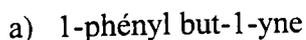
b) Comparer ,en justifiant, la basicité des molécules suivantes :

EXERCICE 4 :

1/ En utilisant la nomenclature selon IUPAC, nommer les composés suivants.



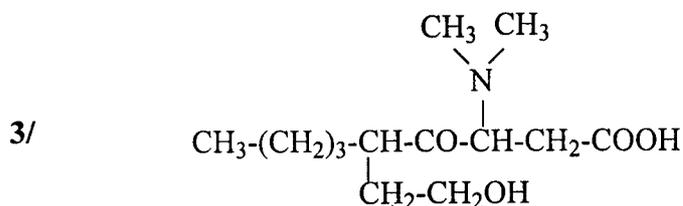
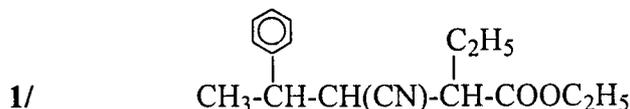
2/ Ecrire la formule développée des composés suivants :



**EPREUVE DE SYNTHÈSE**

**EXERCICE 1 : ( 4 pts )**

A/ Nommer les composés suivants :

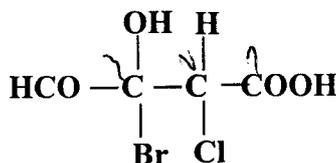


B/ Ecrire les formules correspondant aux composés suivants :

- 1/ 5,5,5-trichloro-2(1-methoxy-1-methylpropyl)pent-1-ène  
 2/ 7-aminométhyl-3,4-dichloro-nona-5,7-diène-3,4-diol  
 3/ deca-4,6,8-triène-1-yn-3-ol

**EXERCICE 2 : ( 9 pts )**

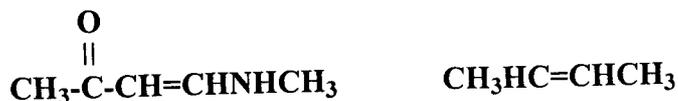
Soit la molécule



- A/ Représenter la molécule en projection de Cram et de Fischer.  
 B/ Représenter la molécule en projection de Newman dans la position la plus stable.  
 C/ Combien de stéréo-isomères possède-t-elle ? représenter les selon la projection de Fischer.  
 D/ Donner la relation existant entre tous les stéréo-isomères.  
 E/ Indiquer la configuration absolue de chaque stéréo-isomère.  
 F/ Cette molécule est-elle optiquement active ? justifier votre réponse.

**EXERCICE 3 : ( 2 pts )**

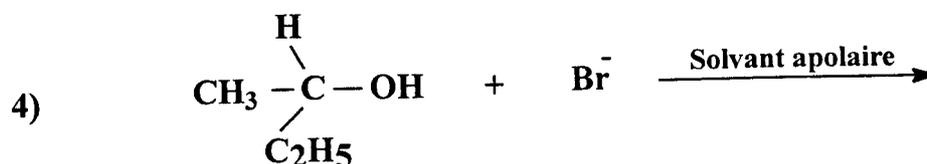
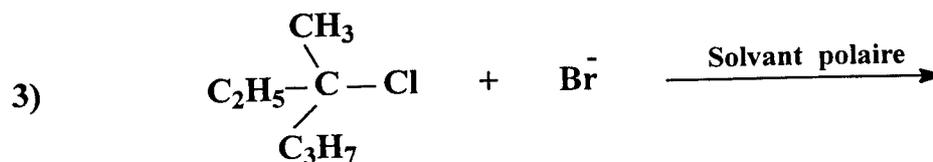
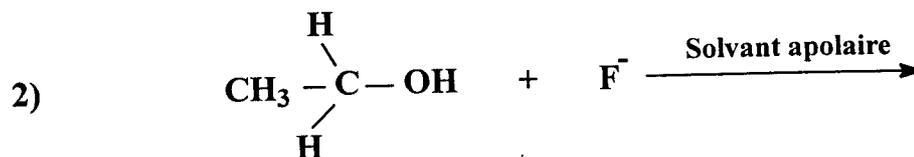
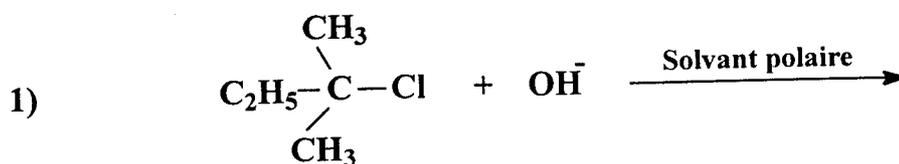
On considère les molécules suivantes :



Donner, pour chacune des molécules, la configuration de chaque isomère géométrique

**EXERCICE 4 : ( 5 pts )**

Soient les réactions suivantes :



A/ Indiquer le type de chacune des réactions, justifier votre réponse.

B/ Détailler le mécanisme des réactions(1) ; (2) ; (3) et (4). Donner les configurations des produits de départ ainsi que celles des produits obtenus.

# ÉCOLE NATIONALE PRÉPARATOIRE AUX ÉTUDES D'INGENIORAT

3<sup>ème</sup> Année Préparatoire

Année Scolaire : 2002/2003

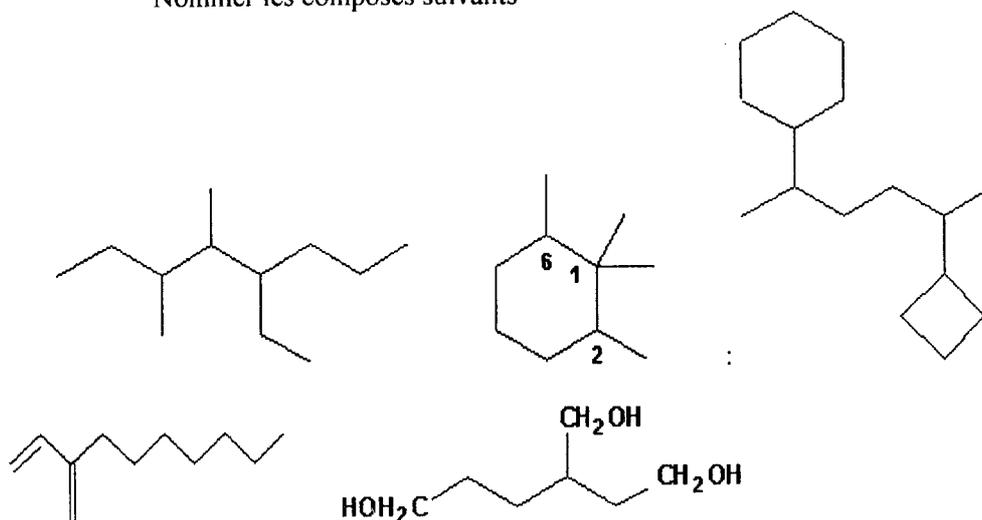
## PARTIEL

Module : Chimie organique. Semestre : ...2... Date 15 /04/03:... Durée : 2heures....

BAREME	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Observation
	5	5	6	4		

### EXERCICE 1

Nommer les composés suivants



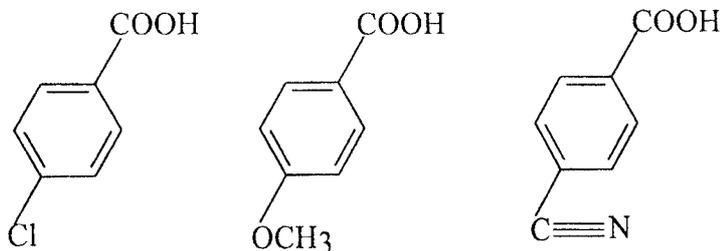
### EXERCICE 2

Ecrire les formules chimiques correspondant aux noms suivants :

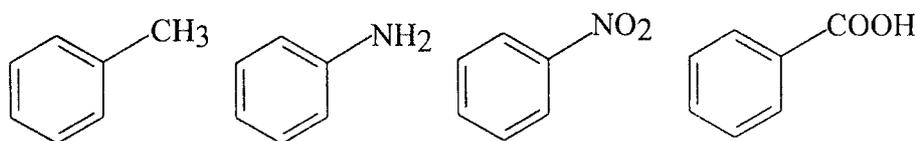
- 1°) bicyclo[4.2.0] octane
- 2°) 3-éthyl-2,2,6-triméthylnonane
- 3°) 1,5-dicyclohexylcyclodécane
- 4°) 3,7-diméthyl-6-(1-méthyléthyl)-5-(1-méthylpropyl)décane
- 5°) 4-hydroxy-3-méthoxybenzoate de 3-chloro-4-méthylpentyle

### EXERCICE 3 :

1) A l'aide des effets inductif et mésomère , classer les molécules suivantes par ordre d'acidité croissante.



2) Classer les molécules suivantes selon leur réactivité vis-à-vis d'un électrophile.

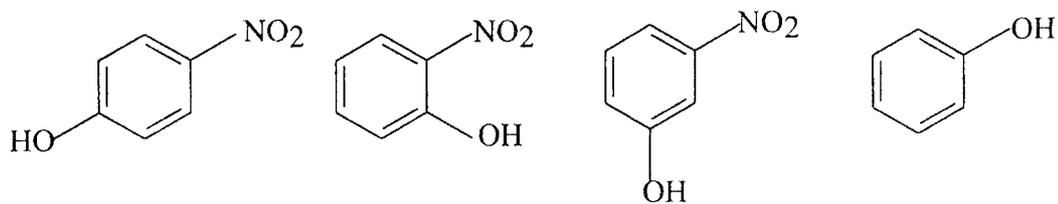


### EXERCICE 4 :

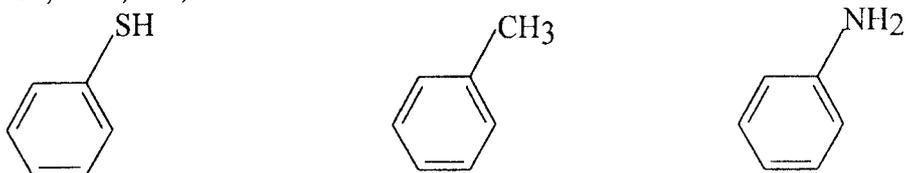
Attribuer à chaque composé ci-dessous la valeur de pKa correspondante.

Justifier.

1°) pka = 7,2 ; 9,9 ; 8,3 ; 7,2



2°) pka = 8 ; 25 ; 31,5



# ÉCOLE NATIONALE PRÉPARATOIRE AUX ÉTUDES D'INGENIORAT

3<sup>ème</sup> Année Préparatoire

Année Scolaire : 2002/2003

## SYNTHESE

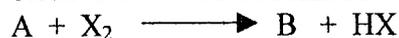
Module : Chimie organique. Semestre : ...6... Date 31 /05/03:... Durée : 2heures....

	Q1	Q2	Q3	Q4		Observation
BAREME	6	7	3	4		

### EXERCICE 1 ( 6pts)

On considère le composé A de formule brute  $C_nH_{2n+2}$ .

- Quelle est la plus petite valeur de n pour avoir un carbone asymétrique dans la molécule ?
- Représenter la formule développée de la molécule en indiquant par un astérisque le carbone asymétrique.
- Représenter la molécule en projective dans la configuration R.
- On fait subir à la molécule A une réaction d'halogénéation , on obtient alors la molécule B selon le schéma réactionnel suivant :



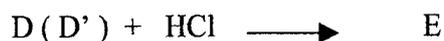
L'halogène se fixe sur le carbone tertiaire.

Identifier le composé B

- Le composé B réagit comme suit :



- Le composé C est inactif optiquement, détailler le mécanisme réactionnel.
  - Les composés D et D' présentent des carbones hybridés en  $sp^2$ . Détailler à chaque fois le mécanisme en partant des configurations majoritaires.
  - On veut favoriser l'obtention de C, quel paramètre doit-on faire varier ?
- Les produits de l'élimination réagissent selon la réaction ci-dessous :



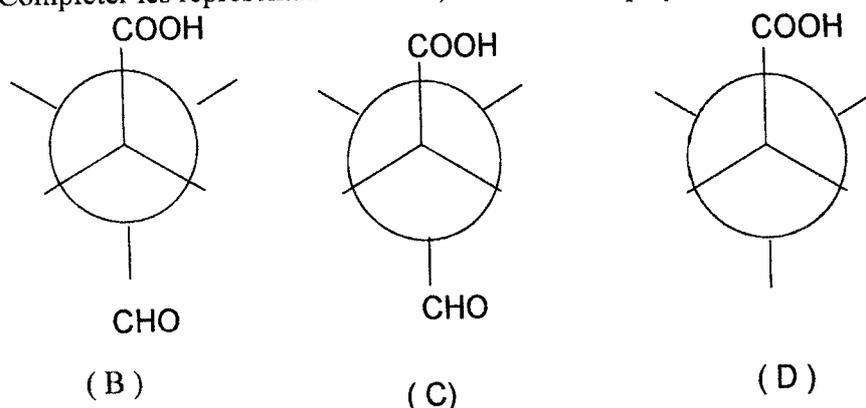
En partant des isomères E indiquer et détailler le mécanisme.

### EXERCICE 2(7pts)

Soit le composé A de formule brute suivante : CHOCHOHCHBrCOOH

- 1) Donner le nombre de stéréoisomères que présente le composé A
- 2) La molécule est-elle optiquement active ? justifier
- 3) Représenter tous les stéréoisomères selon FISCHER en indiquant la relation qui les lie.
- 4) Représenter , selon CRAM , le stéréo-isomère B de configuration 2R,3S
- 5) On considère les Stéréo-isomères C et D. C est énantiomère de B et D est un conformère de B

B et D ont-ils une même configuration ? justifier  
Compléter les représentations de B ; C et D dans la projection de NEWMAN.



Quelle relation existe entre C et D ?

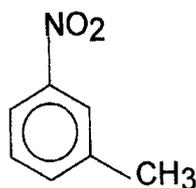
### EXERCICE 3 ( 3pts)

La réaction du 2-méthylbutène avec l'acide chlorhydrique passe par la formation de deux intermédiaires réactionnels avant de donner deux composés.

- a) De quel type de réaction s'agit-il ?
- b) Donner le mécanisme de chaque réaction.
- c) Les composés obtenus sont-ils optiquement actifs ?

### EXERCICE 4 ( 4pts)

On veut synthétiser le composé suivant à partir du benzène en présence du chlorure de méthyle, d'un catalyseur ainsi que des acides nitrique et sulfurique concentrés.



Indiquer, en le justifiant, l'ordre de substitution des deux groupements. Détailler à chaque fois le mécanisme de la réaction.

# ÉCOLE NATIONALE PRÉPARATOIRE AUX ÉTUDES D'INGENIORAT

3<sup>ème</sup> Année Préparatoire

Année : 2003/2004

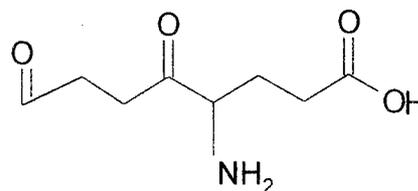
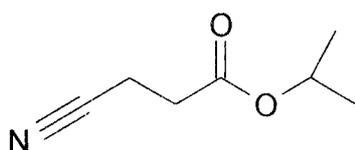
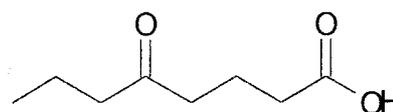
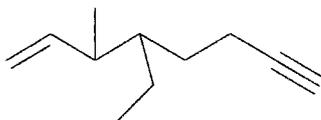
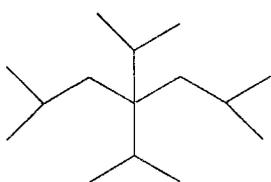
## PARTIEL

**Module** : Chimie organique. **Semestre** : 2 **Date** : 05/04/04 **Durée** : 2heures.

BAREME	Q1	Q2	Q3	Q4	Observation
	5 points	6 points	7 points	2 points	

### EXERCICE 1(5pts) :

Nommer les composés suivants selon la nomenclature systématique



### EXERCICE 2 :(6pts)

A/ Donner la formule développée correspondant aux molécules ci-dessous :

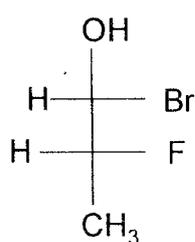
- 1/ 3,6-diéthyl-2,4-diméthylnonane
- 2/ 7-éthyl-3,6-diméthyl-3-propyl-décane
- 3/ Acide 4-hydroxy-5-méthyl-3-oxoheptanoïque
- 4/ 8-(2-aminobutyl)-5-méthyl-décane-9-én-6-yn-4-one,
- 5/ Acide -2-oxo-5- hydroxyoctanoïque

B/ Parmi ces molécules certaines ne sont pas correctement nommées. Les renommer selon les règles de nomenclature en vigueur.

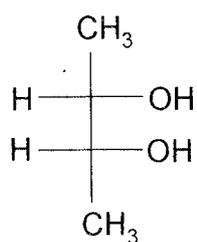
### EXERCICE 3 ( 7pts ) :

Soient les molécules ci-dessous représentées selon Fischer:

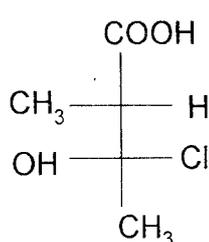
- 1/ Déterminer la configuration absolue pour chaque représentation.
- 2/ Donner la relation existant entre les isomères.
- 3/ Indiquer les molécules qui ne possèdent pas d'activité optique. Justifier.
- 4/ Représenter les molécules A et B dans la projection de NEWMAN la plus stable , E et F dans la représentation de CRAM. et les diastéréoisomères de G et H dans la projection de NEWMAN la moins stable.



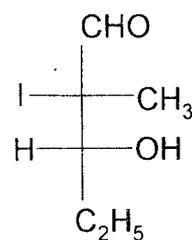
**A**



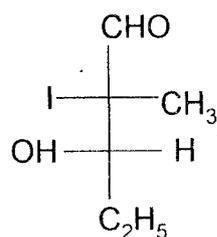
**B**



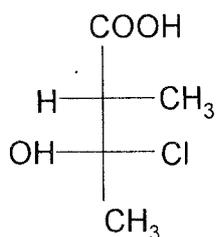
**C**



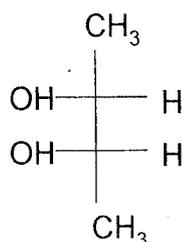
**D**



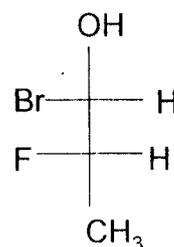
**E**



**F**



**G**



**H**

On donne les numéros atomiques Z :

	H	C	O	F	Cl	Br	I
Z	1	6	8	9	17	35	53

### EXERCICE IV ( 2pts ) :

- 1/ A quoi est dû l'effet inductif ?
- 2/ Représenter le moment dipolaire dans la molécule d'eau et de dioxyde de carbone.

# ÉCOLE NATIONALE PRÉPARATOIRE AUX ÉTUDES D'INGENIORAT

3<sup>ème</sup> Année Préparatoire

Année Scolaire : 2003/2004

## PARTIEL

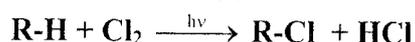
Module : Chimie organique. Semestre : ...2... Date 22/05/04... Durée : 2heures....

BAREME	Q1	Q2	Q3	Observation
	8pts	6,5pts	5,5pts	

### Exercice 1

Soit un alcane de formule brute  $C_5H_{12}$ . Ecrire les formules développées de tous les isomères de  $C_5H_{12}$ .

Soit R-H l'un de ces isomères ; sachant que cet isomère R-H ne donne qu'un seul produit mono chloré selon la réaction ci-dessous :



- Identifier l'isomère R-H
- Donner le mécanisme de la réaction en indiquant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison.
- On soumet le produit R-Cl à l'attaque d'un réactif  $OH^-$  selon un mécanisme d'ordre 1
  - Dans quel type de solvant doit-on effectuer cette réaction ?
  - Sachant que R-Cl conduit à la formation de trois produits : un alcool tertiaire et 2 alcènes, écrire les mécanismes conduisant à l'obtention de chaque produit
  - Nommer l'alcène minoritaire. Justifier votre réponse.
- Sachant que le réactif  $OH^-$  présente un caractère plus basique que nucléophile, nommer le produit majoritaire. Justifier.

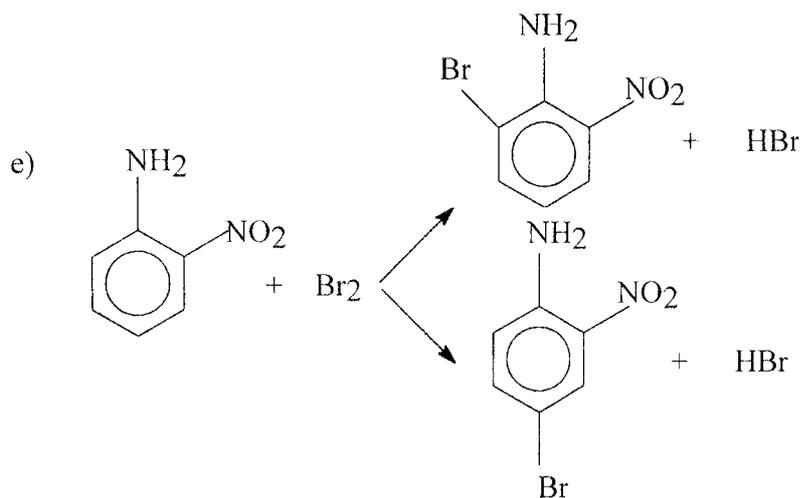
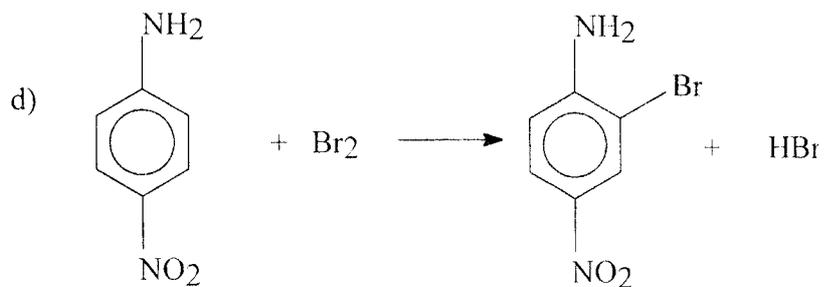
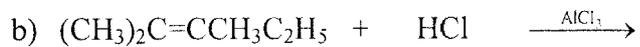
### EXERCICE 2

Soient les composés suivants : le **3-chloronitrobenzène** et le **2-chloronitrobenzène**. Sachant que les groupements  $-Cl$  et  $-NO_2$  ont des effets mésomères donneur et attracteur respectivement,

- Ecrire les **formes limites** de chaque molécule
- Donner, *dans l'ordre*, les **deux réactions de substitutions électrophiles** qui, en partant du *benzène comme substrat*, conduisent à chacun des composés précédents.
- Ecrire les deux mécanismes réactionnels, en détaillant chaque étape.

### EXERCICE 3

Détailler le mécanisme des réactions suivantes :



# ÉCOLE NATIONALE PRÉPARATOIRE AUX ÉTUDES D'INGENIORAT

3<sup>ème</sup> Année Préparatoire

Année Scolaire : 2003/2004

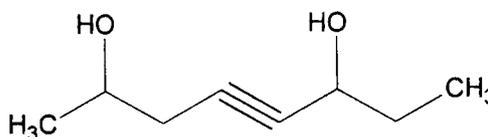
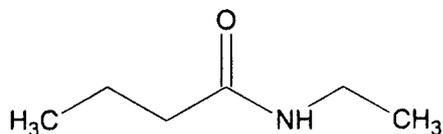
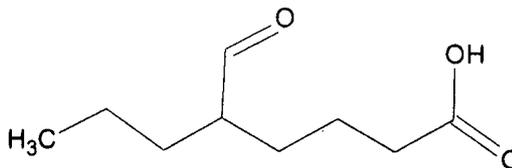
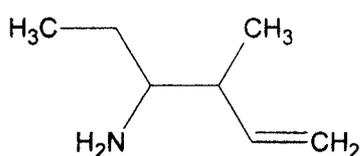
## RATTRAPAGE

Module : Chimie Organique Semestre : 2... Date : 12/06/04... Durée : 2heures.....

BAREME	Q1	Q2	Q3	Q4	Observation
	2	3	8	7	

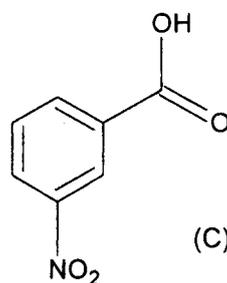
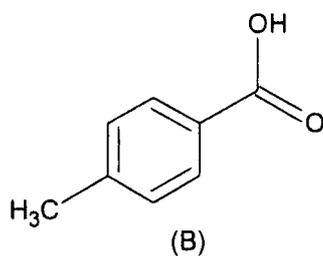
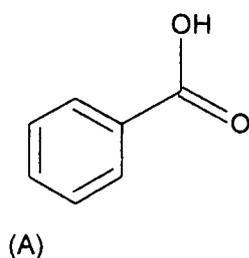
### EXERCICE 1

Nommer les molécules suivantes :

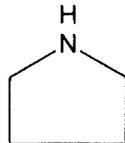
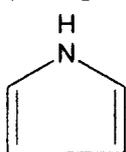


### EXERCICE 2

a)- Attribuer les valeurs suivantes des  $pK_a$  ( $pK_a = 3.49$  ;  $pK_a = 4.19$  ;  $pK_a = 4.36$ ) aux acides :

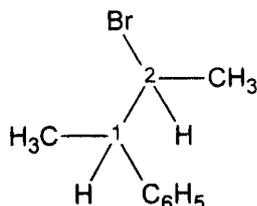


b)- Lequel des deux composés suivants est le plus basique ? Expliquer



### EXERCICE 3

On considère le composé (A) de formule :



- 1) - Combien y a-t-il de stéréo-isomères ?  
- Représenter- les en projection de Fisher en précisant leurs configurations respectives.
- 2) Représenter en projection de Newman les isomères (1S,2R) et (1R,2R).
- 3) On traite l'isomère optiquement actif de (A) de configuration (1S,2R) par la soude (NaOH) diluée. Le produit obtenu (B) est optiquement actif.  
- Expliquer le type de réaction.  
- Détailler le mécanisme de cette réaction..  
- Préciser la configuration de (B).
- 4) Lorsqu'on traite le même isomère (A) par la soude concentrée, on obtient le composé (B) et un produit (C) inactif.  
- Quelle est la configuration de (C) ?  
- Détailler le mécanisme de cette réaction.

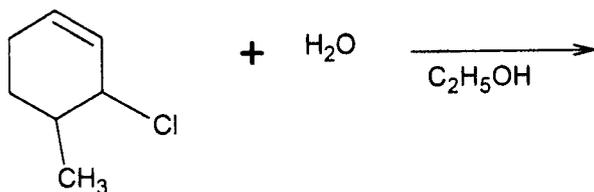
### EXERCICE 4

A) 1-Comment peut-on réaliser, en deux étapes(réactions), la transformation du

**3-méthyl pent-1-ène en 3-méthylpent-2-ène?**

2- Détailler le mécanisme des deux réactions.

B) L'action de l'eau, dans le solvant éthanol, sur le dérivé halogéné mène à **deux** alcools isomères. Interpréter ce résultat.

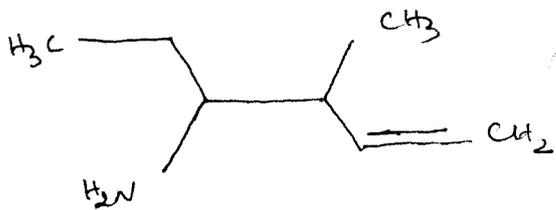


# Corrigé du rallye page de

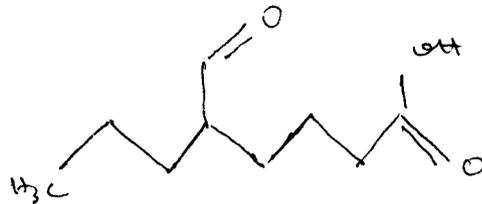
## chimie organique

2003/2004

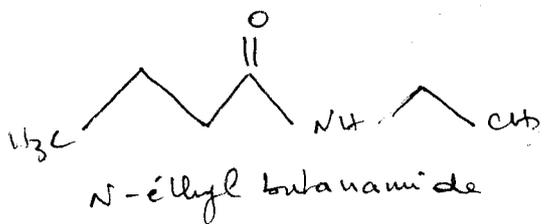
### Ex 1



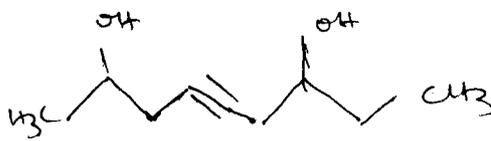
1-éthyl-2-méthylbut-3-énylamine



Acide 5-formyl octanoïque



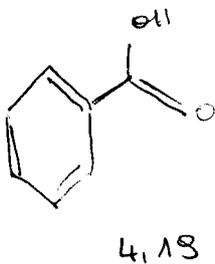
N-éthylbutanamide



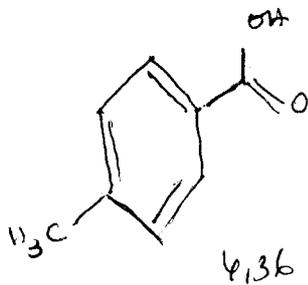
oct-4-yne 2,6-diol

### Ex 2

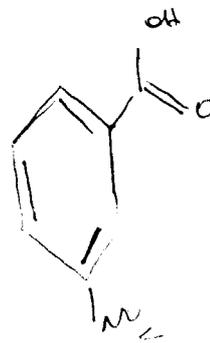
a)



4,18

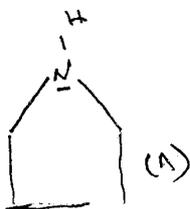


4,36

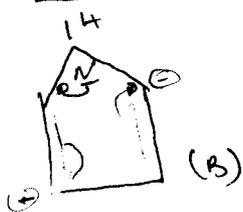


3,48

b)



(A)



(B)

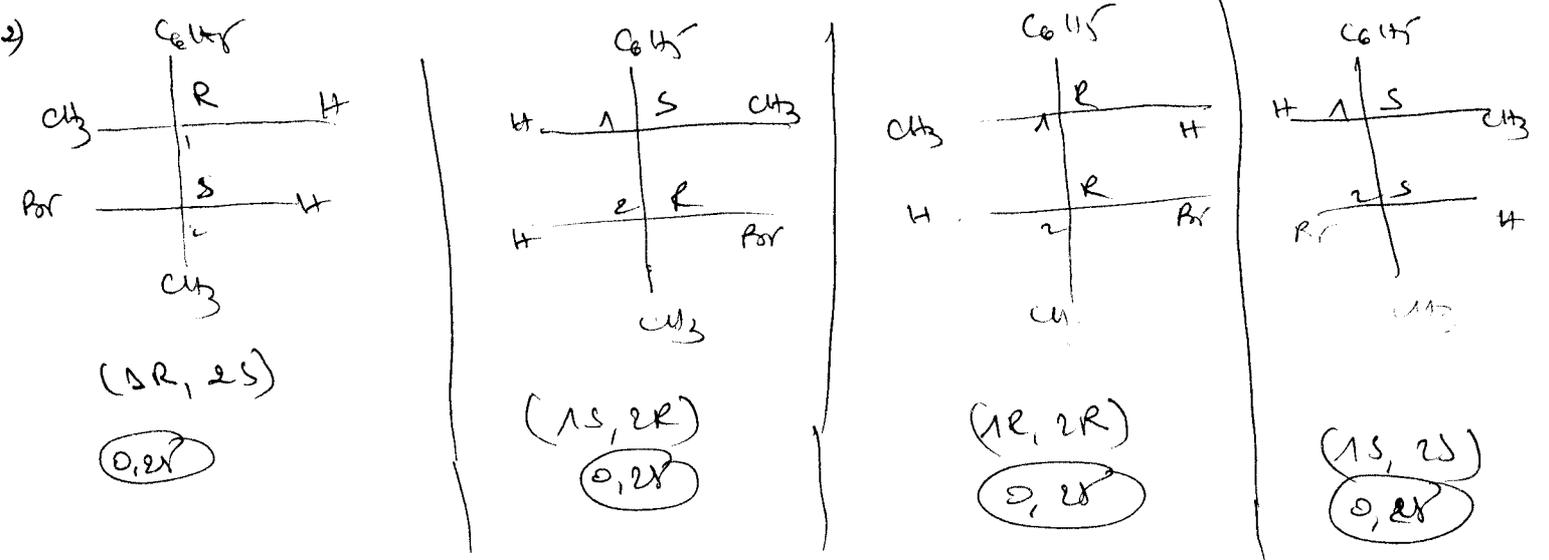
Doublet localisé  $\Rightarrow$  composé plus basique.

Doublet délocalisé

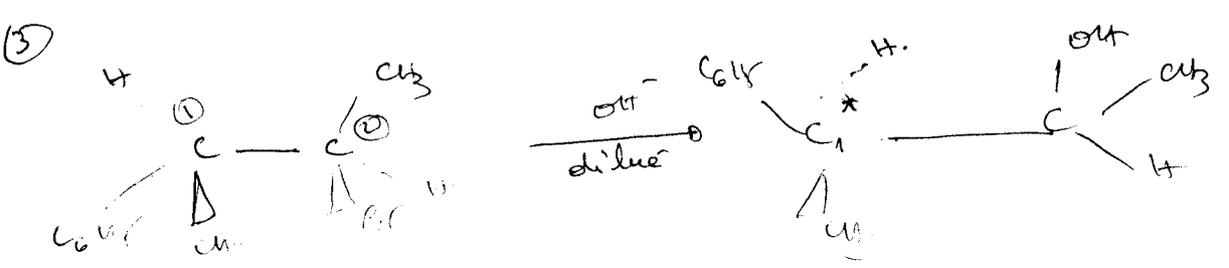
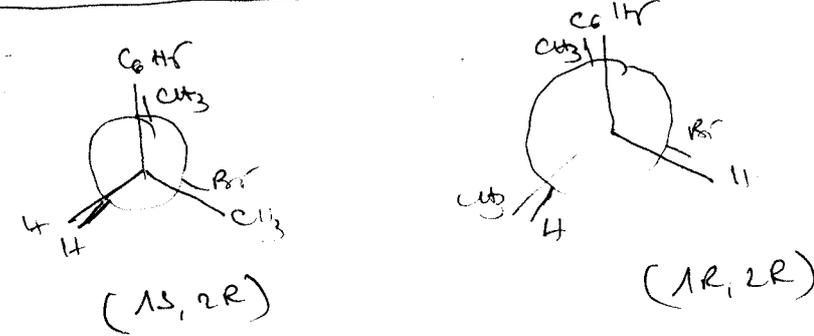
D'où le composé (B) est moins basique

Ex 3 (10 pts)

1) 2 C\* asymétriques  $\rightarrow 2^2 = 4 \Rightarrow 4$  stéréo-isomères.



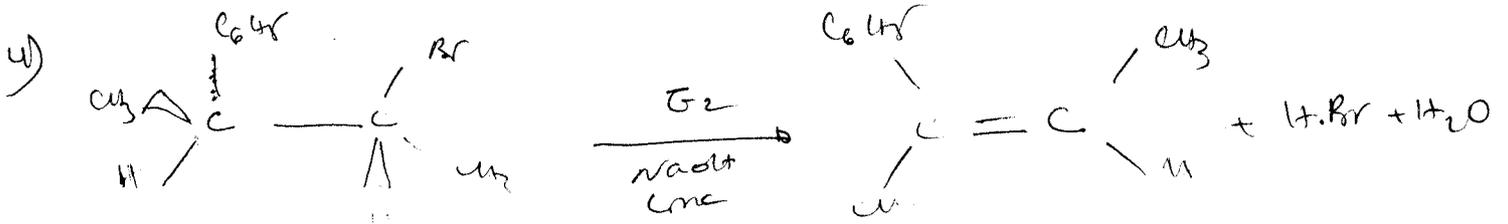
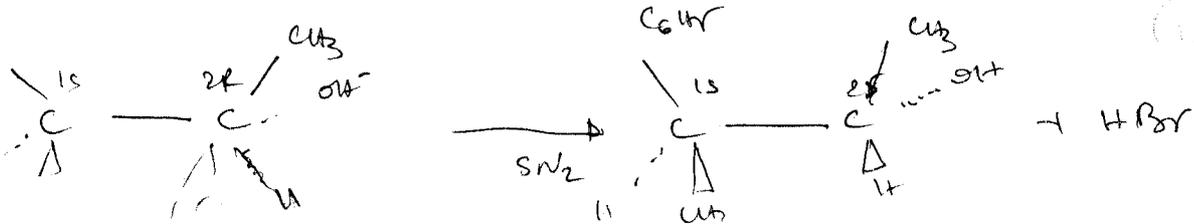
3) Projection de Newman:



optiquement actif  $\rightarrow$  SN<sub>2</sub> (2 C\*)  
 Le carbone 1 n'est pas concerné par le SN<sub>2</sub> le carbone 2 reste optiquement actif

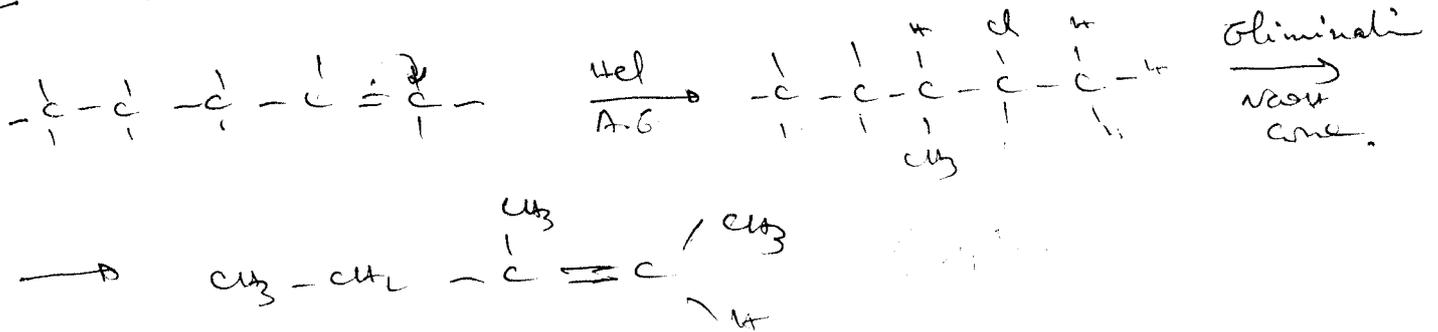
(B) la configuration 1S, 2R  $\xrightarrow{SN_2}$  1S, 2S  
 Il y'a une inversion de configuration pour le carbone 2 par le mécanisme SN<sub>2</sub>.

Reaction scheme:



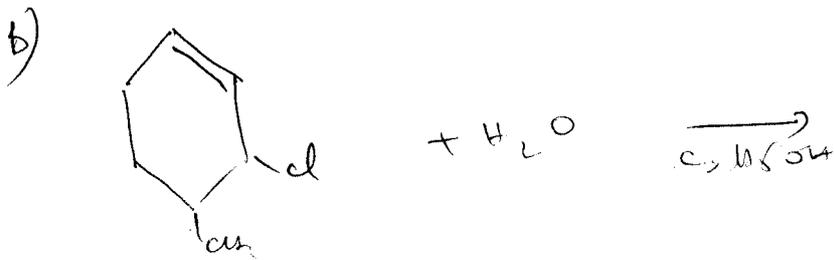
(C) is de configuration - Z.

Reaction scheme:

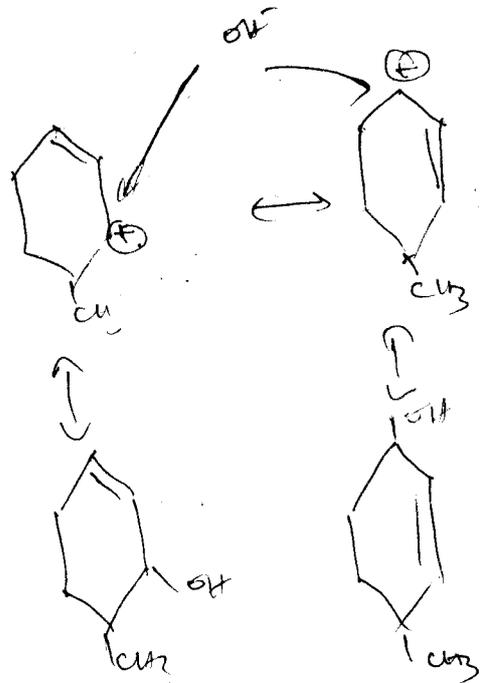


Reaction scheme 1: A.G.

Reaction scheme 2: E<sub>2</sub>



The delocalization of the charge  
 permit the formation of 2 alcohol  
 isomers



# ÉCOLE NATIONALE PRÉPARATOIRE AUX ÉTUDES D'INGENIORAT

3<sup>ème</sup> Année Préparatoire

Année : 2004/2005

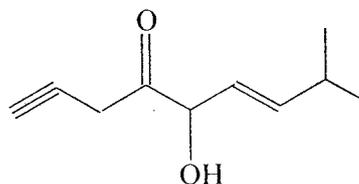
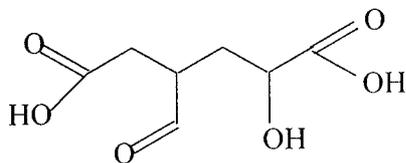
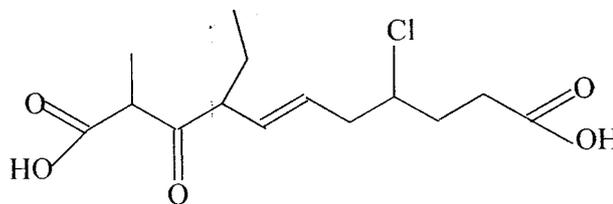
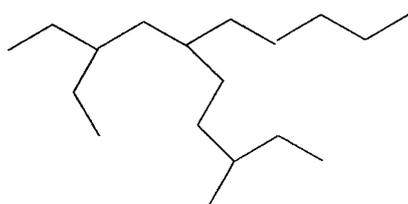
## PARTIEL

Module : Chimie organique. Semestre : 2 Date : 09/04/05 Durée : 2heures.

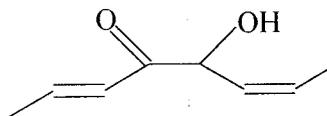
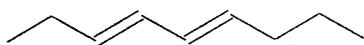
BAREME	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Observation
	4,5 points	2,5 points	3 points	3,5 points	6,5points	

### EXERCICE 1 :

a/ Nommer les composés ci-dessous



b/ Nommer les composés ci-dessous en précisant les configurations E et Z



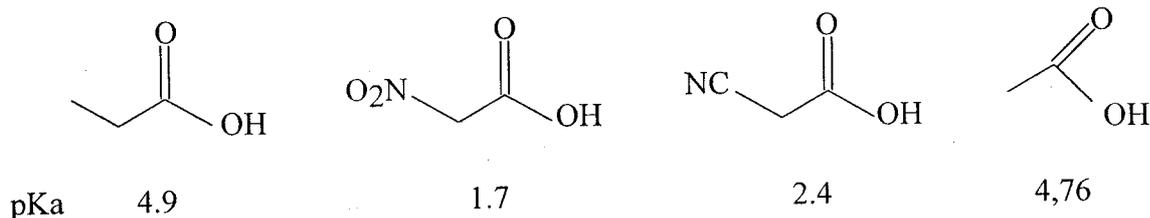
### EXERCICE 2 :

Représenter les molécules suivantes en respectant leur configuration :

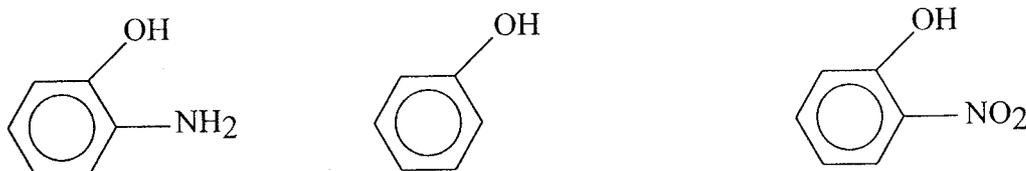
- N-éthyl,N-méthylméthanamide
- 2-(N-éthyl,N-méthyl)aminoéthanal
- Acide( 4R,5S) – 4-Chloro-5,7-dihydroxyheptanoïque
- 3E-2-methyl-6-oxooct-3-éнал
- 5-(2-méthylpropyl)-6-(1-méthyléthyl)dec-2-én-4-one

### EXERCICE 3 :

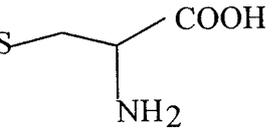
Expliquer la variation des pKa des composés suivants :



Classer les molécules suivantes par pKa croissant Justifier votre réponse



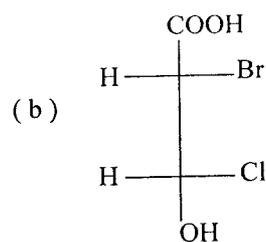
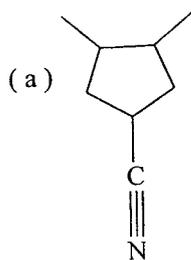
### EXERCICE 4 :

La cystéine de formule  est un constituant des cheveux.

Les valeurs de pKa de cette molécule sont 1,8 ; 8,3 et 10,8.  
Attribuer à chaque fonction acide ou basique son pKa . Justifier la réponse.  
Représenter cette molécule aux pH tampons suivants: 1 ; 7 ; 9 et 12

### EXERCICE 5 :

Soient les molécules suivantes:



- Quel type d'isomérisme présentent ces deux molécules ?
- Donner les configurations de tous les stéréoisomères correspondant à la formule topologique de (a)
- Donner la configuration absolue des carbones 2 et 3 de la formule de Fischer représentée en (b).
- Représenter selon Fischer l'énantiomère de (b) et selon Newman les diastéréoisomères de (b).

**SYNTHESE**  
**CHIMIE ORGANIQUE**

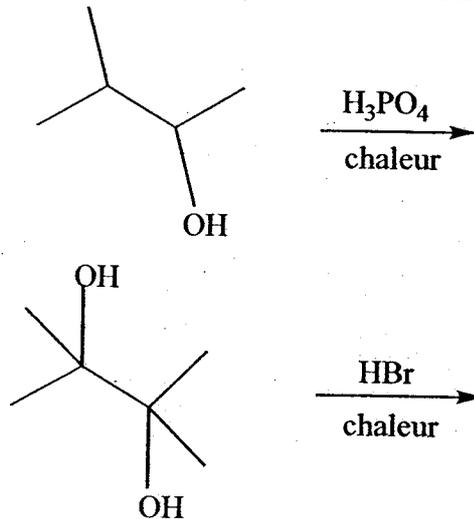
**Barème :**

**Durée : 2 heures**

Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	observation
4pts	4pts	4pts	4pts	4pts	

**EXERCICE 1 :**

On considère les réactions d'élimination suivantes :



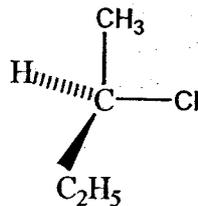
Donner le mécanisme de chaque réaction , en sachant qu'une des deux réactions conduit à la formation de deux produits alors que l'autre ne donne qu'un seul produit .

**EXERCICE 2 :**

Soit la molécule de formule suivante:  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Cl}$

où R1, R2 et R3 sont des radicaux alkyles.

1. Pour  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  et  $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$ , on fait réagir la molécule avec  $\text{OH}^-$ , dans un solvant aprotique.
  - a. Donner les deux caractères du réactif  $\text{OH}^-$
  - b. Détailler les mécanismes, en les justifiant, des deux produits obtenus.
  - c. Nommer le produit majoritaire obtenu par élévation de température du mélange réactionnel.
  - d. Les produit obtenus présentent-ils une stéréo isomérie ?
2. Pour  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  et  $\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$ , préciser la configuration des produits obtenus, dans les même conditions que dans 1, sachant que le substrat a la configuration ci-dessous



**EXERCICE 3 :**

A partir de quel composé de départ benzène ( $C_6H_6$ ) ou toluène (méthylbenzène) obtient-on les composés suivants. Justifier votre réponse.

- 2,6-dibromo-4-nitrotoluène
- Acide *p*-toluène sulfonique
- 3,5-dinitrochlorobenzène
- *p*-nitrométhylbenzène
- *m*-nitrotoluène

**EXERCICE 4 :**

-A partir de quel composé suivant :

- acide 3-bromobenzoïque
- acide 3-nitrobenzoïque

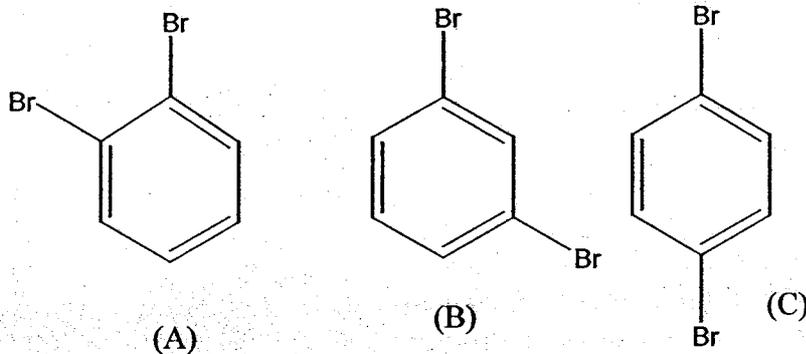
peut-on synthétiser en une étape l'acide 3-bromo-5-nitrobenzoïque ?

Justifier votre réponse en écrivant les formes limites pour chaque composé de départ.

La formule de l'acide benzoïque s'écrit comme suit :  $C_6H_5COOH$

**EXERCICE 5 :**

On considère trois composés dibromobenzènes



Combien de composés mononitrodibromobenzène différents donne chacun des substrats (A), (B) et (C) par nitration. Justifier votre réponse.

**PARTIEL**  
**CHIMIE ORGANIQUE**

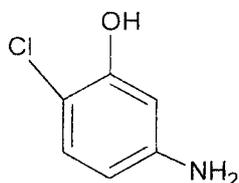
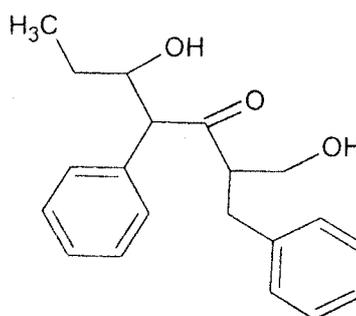
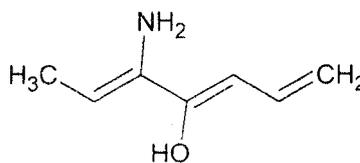
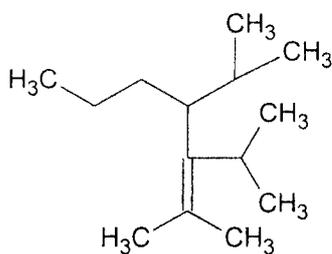
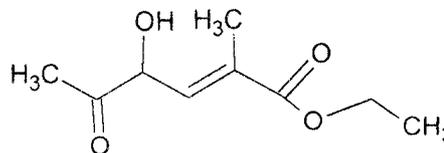
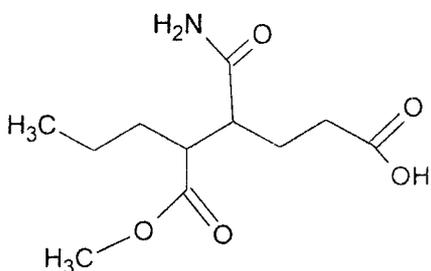
**Barème :**

**Durée : 2 heures**

Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	observation
4,5pts	4pts	4,5pts	4pts	3pts	

**EXERCICE 1 :**

Donner le nom des composés organiques suivants selon la nomenclature systématique.



**EXERCICE 2 :**

Ecrire la formule développée d'un chlorure d'alkyle non saturé de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>

- qui ne présente pas d'activité optique,
- qui présente une activité optique avec un seul carbone asymétrique,
- qui présente une activité optique avec deux carbones asymétriques ;
- dans ce dernier cas nommer et représenter les diastéréoisomères selon Cram (projective).

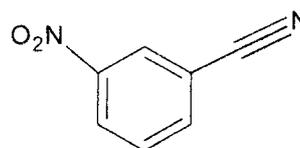
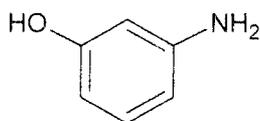
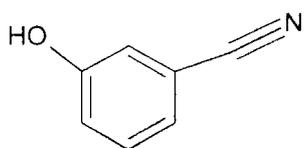
### EXERCICE 3:

Ecrire la formule topologique correspondant aux noms suivants en respectant les configurations indiquées.

- Acide (2R,5S)- 5-hydroxy-2-méthyl-3-oxohexanoïque
- But-3-yn-1-ylcyclohexane
- (3R,4S)-3-(1-aminoéthyl)-4-méthylhexan-2-one
- (2R)-3-(2-aminophényl)-2-hydroxy-2-(3-hydroxycyclohexyl)-3-oxopropanal
- acide 3-benzylpentanoïque
- acide 3-phénylpentanoïque

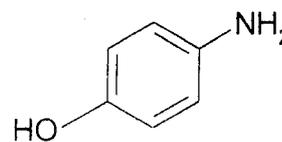
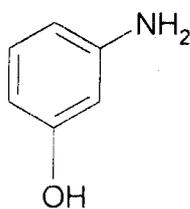
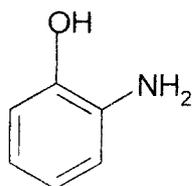
### EXERCICE 4:

Ecrire les formes limites des composés suivants :



### EXERCICE 5:

Expliquer la variation des pKa des composés suivants :



pKa

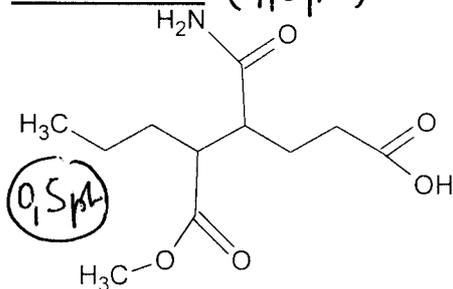
9,97

9,87

10,30

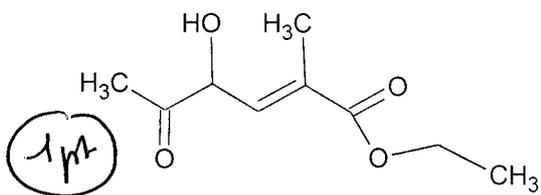
CHIMIE ORGANIQUE  
CORRIGE DU PARTIEL

EXERCICE 1 (4,5pts)

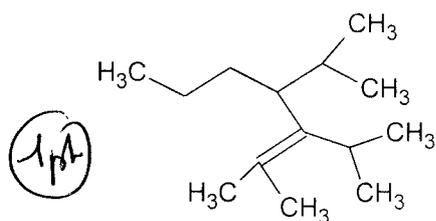


- zéro sur erreur fonction principale
- retrancher 0,25pt sur erreur de la fonction principale secondaire
- zéro pour erreur de numérotation

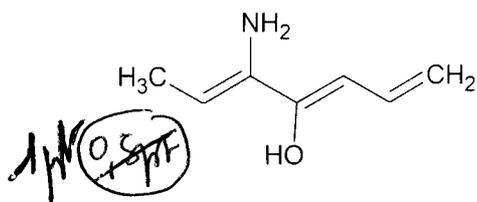
Acide 4-(1-aminocarbonyl)-5-(1-méthoxycarbonyl) octanoïque  
Ou  
Acide-4-(1-alcanamido)-5-(1-méthoxycarbonyl) octanoïque



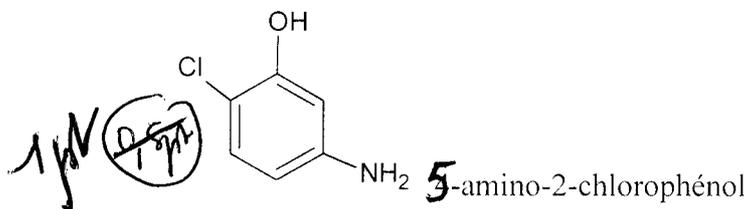
4-hydroxy-2-méthyl-5-oxohex-2-énoate d'éthyle



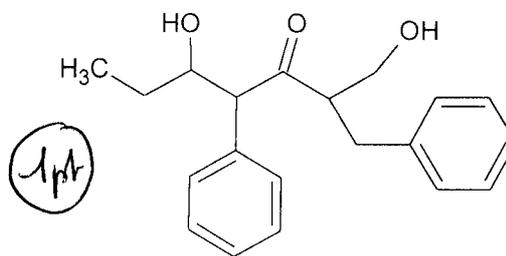
3-(méthyléthyl)-4-(1-méthyléthyl)-2-méthylhept-2-ène



5-aminohepta-1,3,5-trién-4-ol

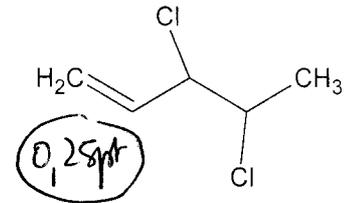
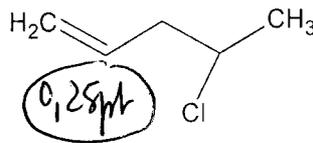
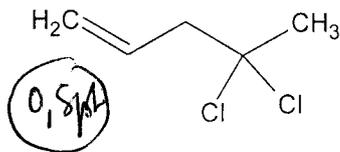


5-amino-2-chlorophénol

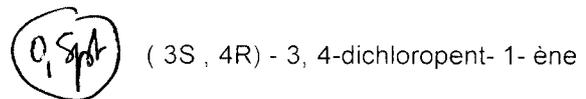
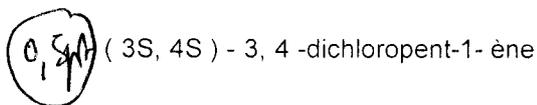
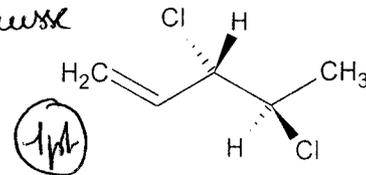
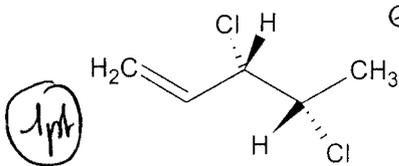


1,5-dihydroxy-2-benzyl-4-phénylheptan-3-one

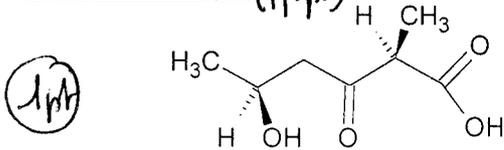
**EXERCICE 2:** (2pts)



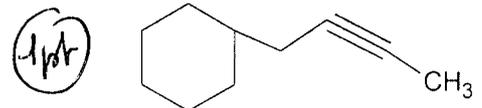
retromcher 0,25pt pour chaque configuration fausse



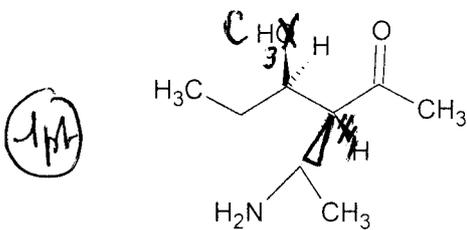
**EXERCICE 3:** (4,5pts)



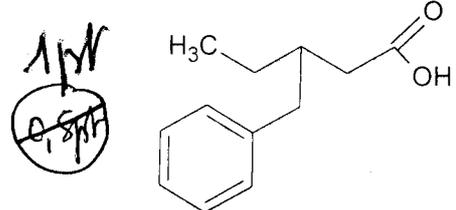
Acide(2R,5S)-5-hydroxy-2-méthyl-3-oxohexanoïque



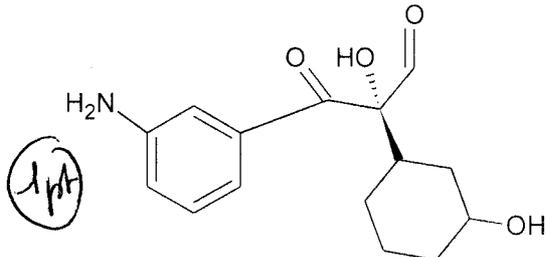
But-3-yn-1-ylcyclohexane



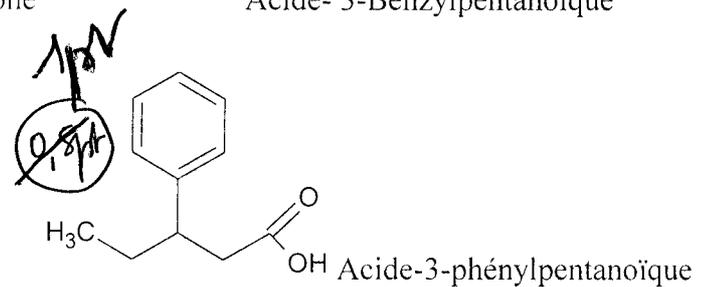
(3R,4S)-3-(1-aminoéthyl)-4-méthylhexan-2-one



Acide- 3-Benzylpentanoïque



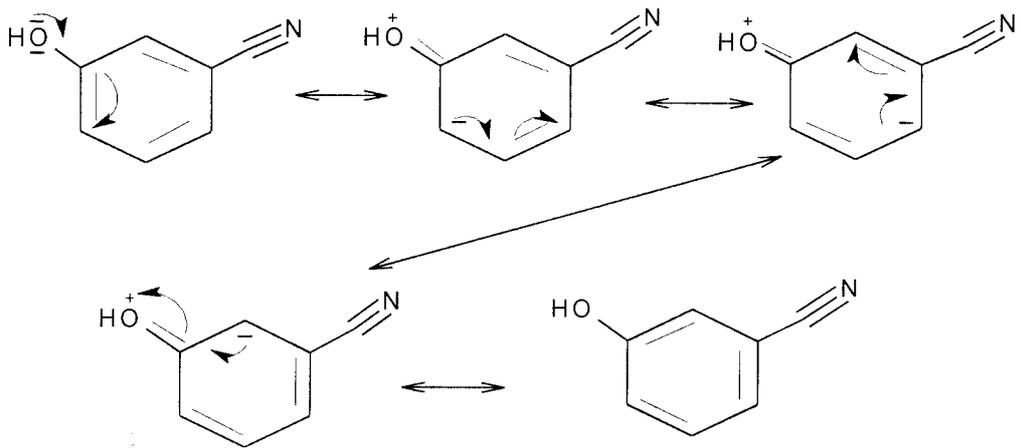
(2R)-3-(1-aminophényl)-2-hydroxy-2-(3-hydroxycyclohexyl)-3-oxopropanal



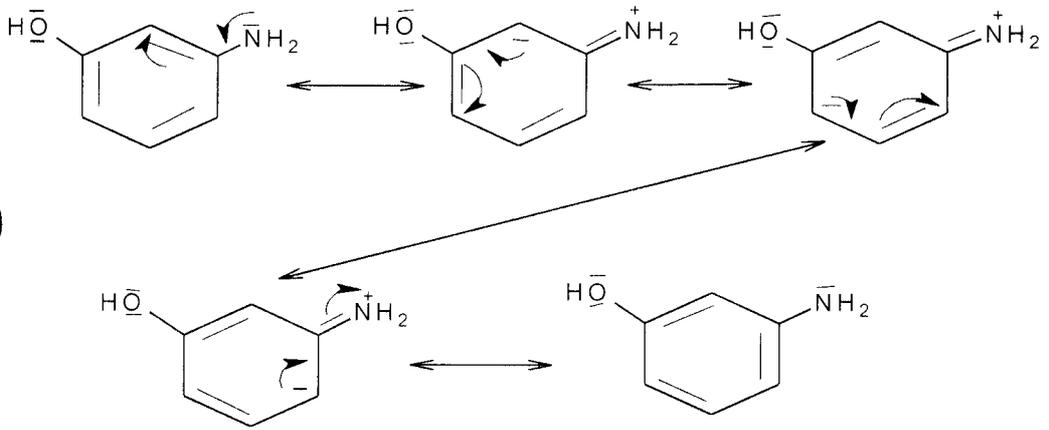
Acide-3-phénylpentanoïque

**EXERCICE 4: (4 pts)**  
Formes limites

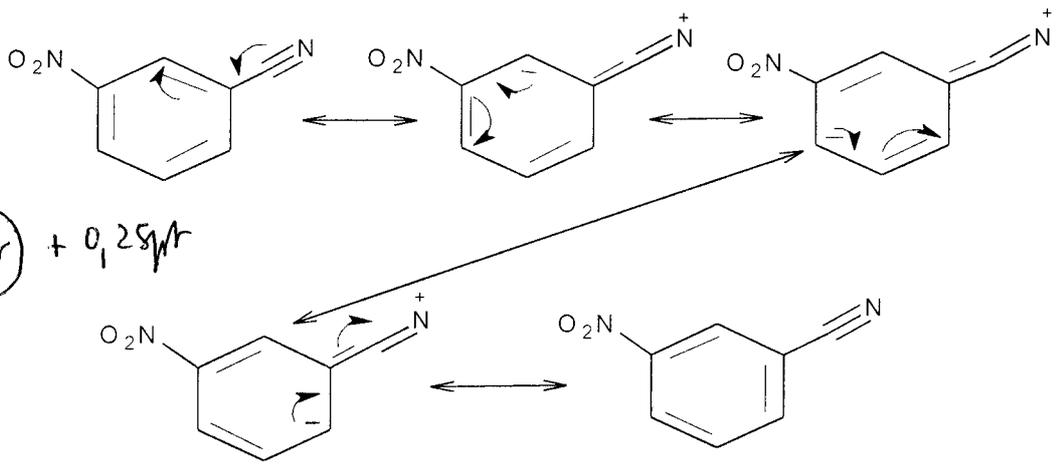
5 x 0,25 pt



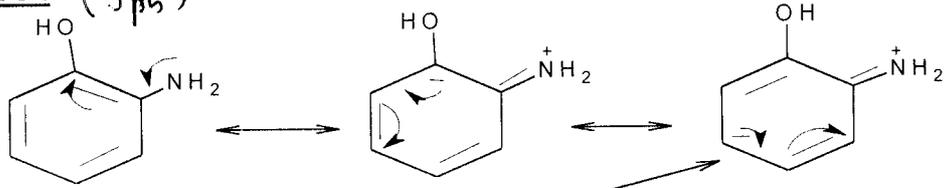
5 x 0,25 pt



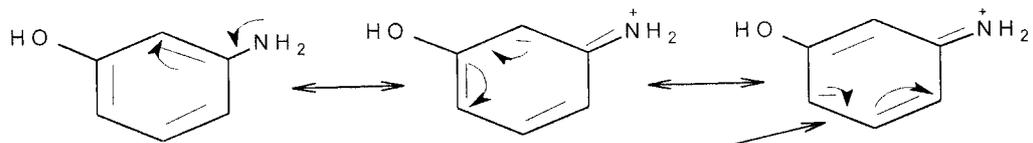
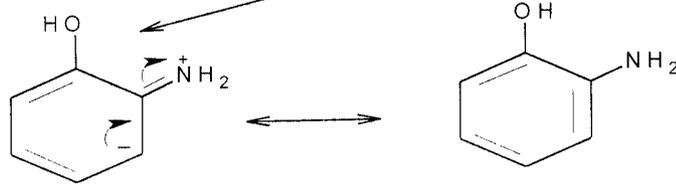
5 x 0,25 pt + 0,25 pt



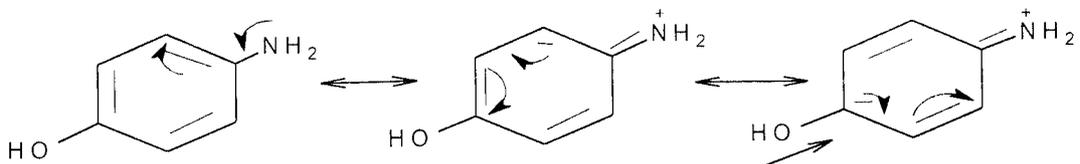
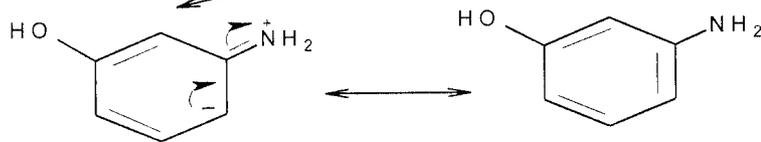
**EXERCICE 5:** (3 pts)



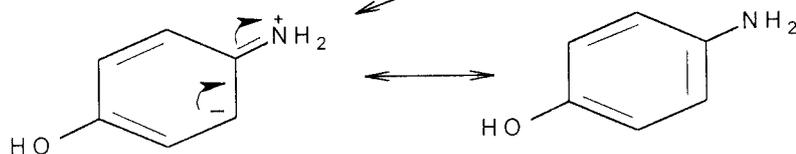
0,75 pt



0,75 pt



0,75 pt



Dans les positions ortho et para une forme limite fait apparaître une charge négative sur le carbone du cycle portant la liaison OH. L'apparition de cette charge diminue la polarisation de la liaison OH, ce qui n'est pas observé dans la position méta. La diminution de la polarisation de la liaison OH fait augmenter le pKa. c'est ce que confirme les valeurs de pKa données. L'isomère méta est donc le plus acide.

Pour les isomères ortho et para, c'est l'effet inductif attracteur du groupement NH<sub>2</sub> qui est responsable de la variation du pKa. En effet la proximité du groupement NH<sub>2</sub> par rapport au groupement OH dans la position ortho rend l'isomère ortho plus acide que l'isomère para.

On peut raisonner sur la disponibilité du doublet libre sur l'azote du groupement NH<sub>2</sub> la conclusion est la même.

0,75 pt

**SYNTHESE**  
**CHIMIE ORGANIQUE**

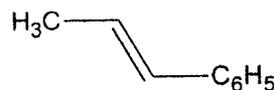
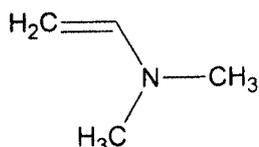
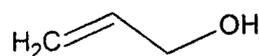
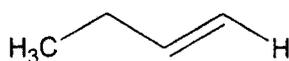
**Barème :**

**Durée : 2 heures**

Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	observations
2pts	4pts	2pts	6pts	6pts	

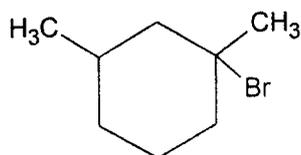
**Exercice 1**

Indiquer les produits obtenus par addition électrophile de HBr sur la double liaison des composés suivants :



**Exercice 2 :**

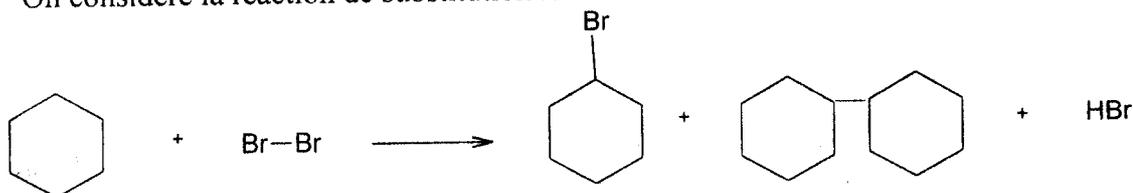
On considère la molécule suivante :



- Nommer ce composé.
- Ce composé est-il optiquement actif ? si oui donner le nombre de diastéréoisomères ainsi que leurs configurations.
- On fait réagir ce composé avec  $C_2H_5O^-$  ( $pK_a(C_2H_5OH/C_2H_5O^-) = 18$ ) dans un solvant peu polaire aprotique  
Ecrire la réaction ainsi que les formules planes des produits obtenus.

**Exercice 3 :**

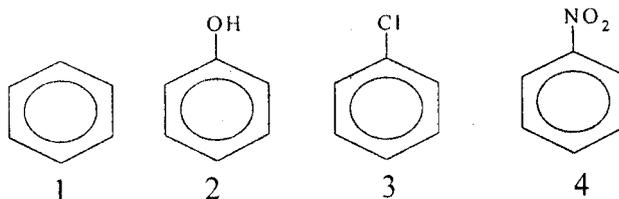
On considère la réaction de substitution radicalaire suivante :



Détailler le mécanisme de la réaction.

#### Exercice 4 :

Soient les molécules suivantes :



Les groupements fonctionnels portés par le cycle benzénique ont les propriétés suivantes :

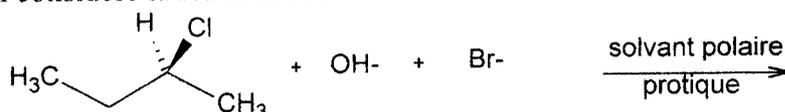
- —OH : Effet mésomère **donneur**, **ortho-para** orientateur et **actif**
- —Cl : Effet mésomère **donneur**, **ortho-para** orientateur et **désactif**
- —NO<sub>2</sub> : Effet mésomère **accepteur**, **méta**-orientateur et **désactif**  
(—NO<sub>2</sub> est plus désactif que —Cl)

Sur la base des données précédentes, répondre aux questions suivantes :

- a) On effectue dans **les mêmes conditions expérimentales** la méthylation des molécules précédentes. On constate que les quatre réactions de méthylation se font à des vitesses  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  et  $v_4$  différentes.
  - a<sub>1</sub>) Quelle propriété des groupements fonctionnels explique la variation de ces vitesses?
  - a<sub>2</sub>) Classer par ordre croissant ces vitesses. Justifier votre classement.
- b) Détailler le mécanisme de méthylation de l'hydroxybenzène.
- c) Nommer le ou les produits obtenus par alkylation du benzène, de l'hydroxybenzène, du chlorobenzène et du nitrobenzène.
- d) Soit la nitration du 1,3-diméthylbenzène. représenter les molécules des produits obtenus. Quel serait le produit majoritaire ?

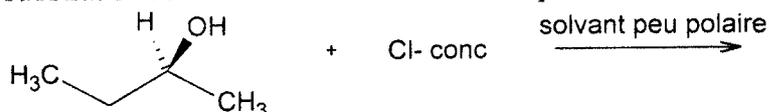
#### Exercice 5 :

A/ On considère la réaction suivante:



- a) Donner la configuration du substrat.
- b) Quel est le produit majoritaire de cette réaction si les concentrations de OH<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup> sont faibles ?
- c) Détailler le mécanisme de la réaction du produit majoritaire.
- d) On maintient la concentration de Br<sup>-</sup> faible et on augmente la concentration de OH<sup>-</sup> jusqu'à obtenir une solution concentrée en OH<sup>-</sup> ; quel est le produit majoritaire obtenu ?
- e) Détailler le mécanisme réactionnel du produit majoritaire

On reprend le substrat ci-dessus dans les conditions ci-après



- 1) Donner le mécanisme conduisant au produit majoritaire ?
- 2) Détailler le mécanisme de cette réaction et donner la configuration absolue du produit obtenu.