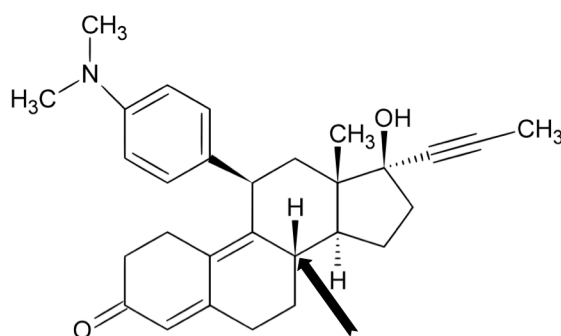


Examen de Chimie Organique 1

Jeudi 5 janvier 2017 – 8h30-10h30 (1h10 tiers-temps)

*L'utilisation du téléphone portable est interdite. Aucun document n'est autorisé.***Exercice 1 :**

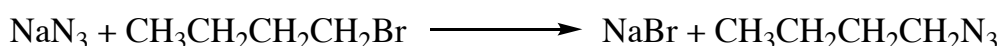
La mifépristone ou RU-486 est un stéroïde de synthèse qui annihile les effets de la progestérone : c'est la « pilule du lendemain ».



- 1) - Combien d'atomes de carbone sont hybridés sp^2 ?
- Combien d'atomes de carbone sont hybridés sp ?
- 2) - Combien d'atomes de carbone asymétriques la molécule possède-t-elle ?
- Quelle est la configuration absolue de l'atome de carbone indiqué par la flèche ?
- 3) Combien de doublets non liants sont présents sur cette molécule ?
- 4) Quelle est la particularité du groupe carbonyle dans cette molécule ?

Exercice 2 :

On considère la réaction de substitution nucléophile suivante :



La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport au nucléophile et d'ordre partiel 1 par rapport à l'halogénure d'alkyle.

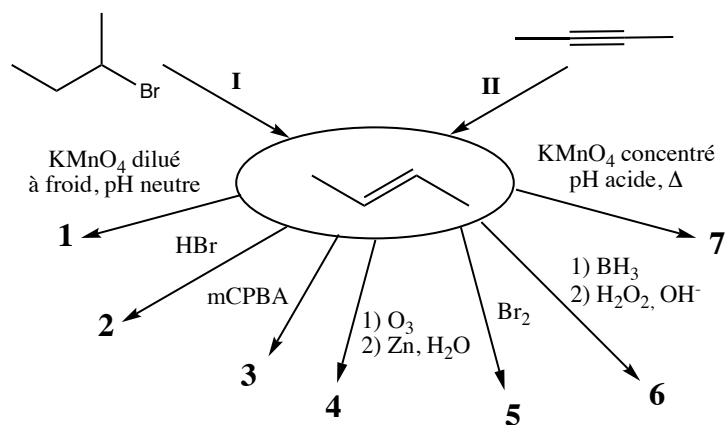
- 1) Quelle est l'équation de vitesse de cette réaction ?
- 2) La vitesse de cette réaction dépend du solvant utilisé :

Solvant	k (vitesse relative)	μ (Debye)
Et_2O	1	1,15
CH_3COCH_3	1300	2,69

Détailler le mécanisme de la réaction et justifier l'influence du solvant sur la vitesse de substitution (le moment dipolaire μ traduit la polarité du solvant).

- 3) Connaissez-vous un autre mécanisme de substitution nucléophile ? Pourquoi ce dernier n'est-il pas favorisé dans ce cas ?

Exercice 3 : Synthèse du but-2-ène. Réactivité du (E)-but-2-ène



- 1) Indiquer les réactifs **I** et **II** permettant la formation du but-2-ène.
- 2) Donner la structure des composés **1** à **7** en représentant le cas échéant les stéréoisomères.
- 3) Ecrire le mécanisme de la réaction permettant de former **5**. Préciser s'il y a lieu la régiosélectivité ou la stéréosélectivité de la réaction.

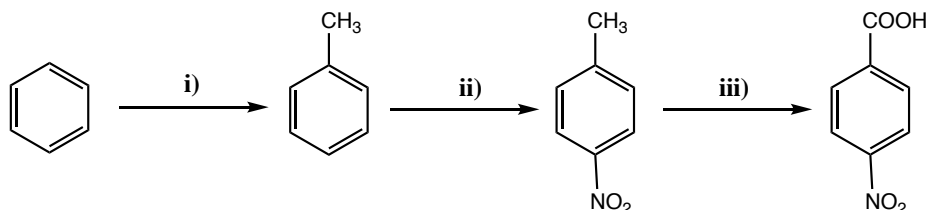
Exercice 4 :

Action d'un organomagnésien, CH_3MgI , sur un ester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, puis hydrolyse acide du milieu réactionnel.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'organomagnésien.
- 2) Donner la structure du produit de la réaction sachant que celle-ci nécessite l'utilisation d'au moins deux équivalents de réactif de Grignard.
- 3) Qu'obtient-on si un seul équivalent de réactif de Grignard est mis en jeu ?
- 4) Détailler le mécanisme de la réaction avec deux équivalents de réactif de Grignard.

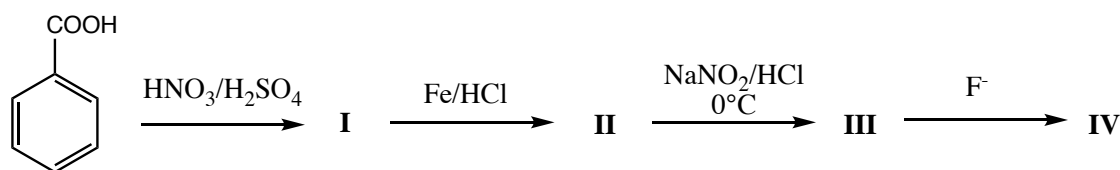
Exercice 5 :

L'acide *p*-nitrobenzoïque peut être obtenu au départ du benzène suivant la synthèse suivante :

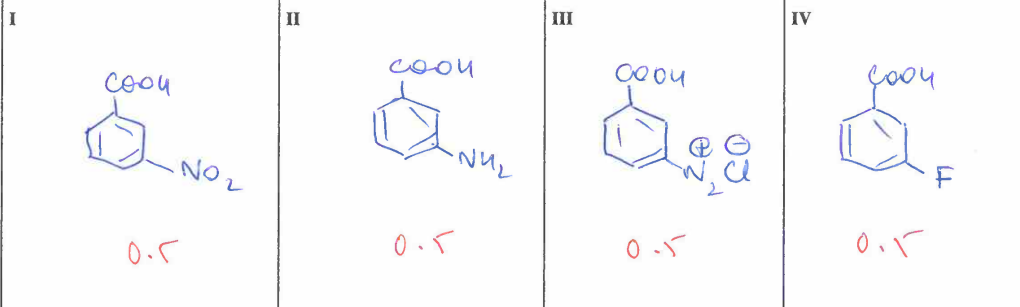
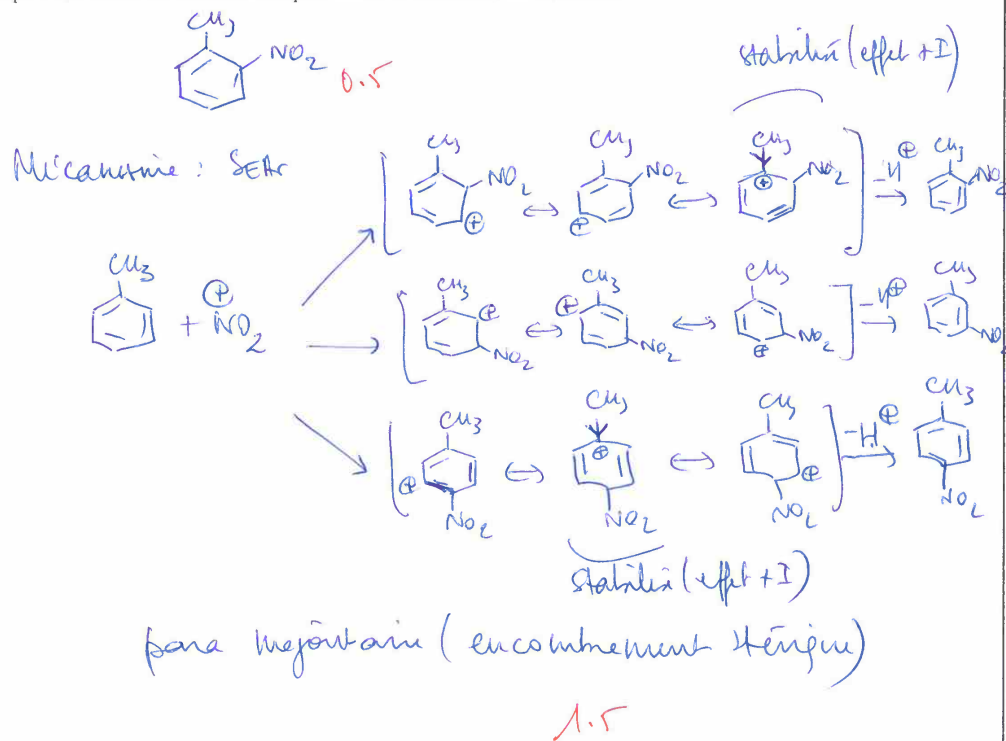


- 1) Donner le(s) réactif(s) nécessaire(s) pour réaliser chacune des trois étapes.
- 2) La première étape **i)** nécessite l'utilisation d'un catalyseur. Quelle est la définition d'un catalyseur ? Quel est le rôle du catalyseur dans cette réaction ?
- 3) Lors de la deuxième étape **ii)**, un deuxième composé se forme. Donner sa structure et détailler le mécanisme de la réaction.

Au départ de l'acide benzoïque, on réalise la séquence de réactions suivante :



- 4) Donner les structures des composés **I** à **IV**.
- 5) Expliquer pourquoi, parmi les trois isomères possibles, l'isomère **I** est obtenu très majoritairement.



Pourquoi, parmi les trois isomères possibles, l'isomère I est-il obtenu très majoritairement ? Expliquer

COOH attracteur → Désactivant → oriente en meta -

0.5

Votre numéro d'anonymat

Exercice 1 / 2

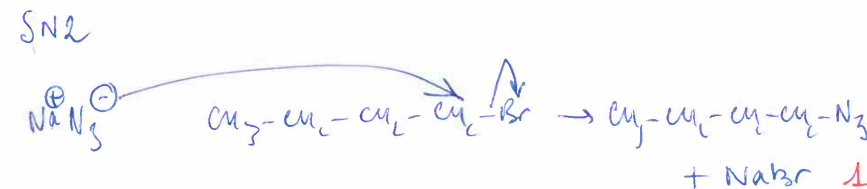
1. Nombre d'atomes de carbone hybridés sp^2 : 11 (0.25)
Nombre d'atomes de carbone hybridés sp : 2 (0.25)
2. Nombre d'atomes de carbone asymétriques : 5 (0.25)
Configuration absolue de l'atome de carbone : S (0.5)
3. Nombre de doublets non liants : 5 (0.25)
4. Particularité du groupe carbonyle :

11	0.25
2	0.25
5	0.25
S	0.5
5	0.25
Configuré	0.5

Exercice 2 / 3

Equation de vitesse : $v = k [\text{NaN}_3] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}]$ (0.5)

Mécanisme de la réaction et justifier l'influence du solvant sur la vitesse de substitution

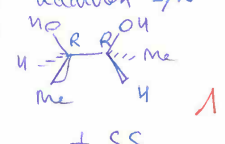
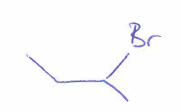
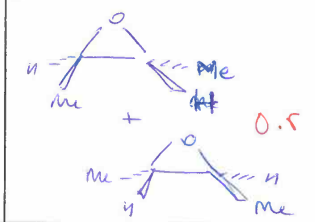
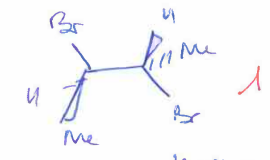
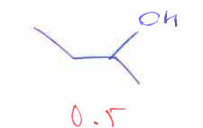


Solvant polaire solvate le cation associé au nucléophile (Na^+) et favorise la SN_2 (0.5)

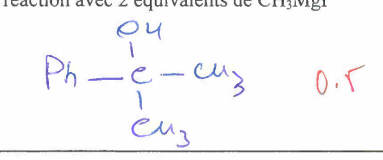
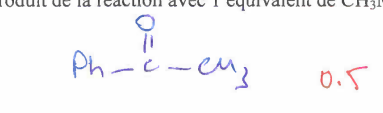
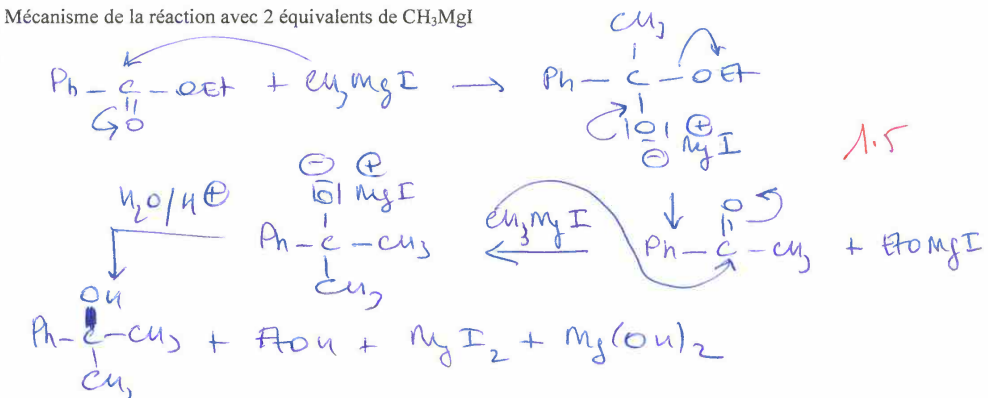
Autre mécanisme de substitution nucléophile ? Pourquoi ce dernier n'est-il pas favorisé dans ce cas ?

- SN_1 (0.5)
- Dérivé halogéné laire → carbocation laire peu stable - (0.5)

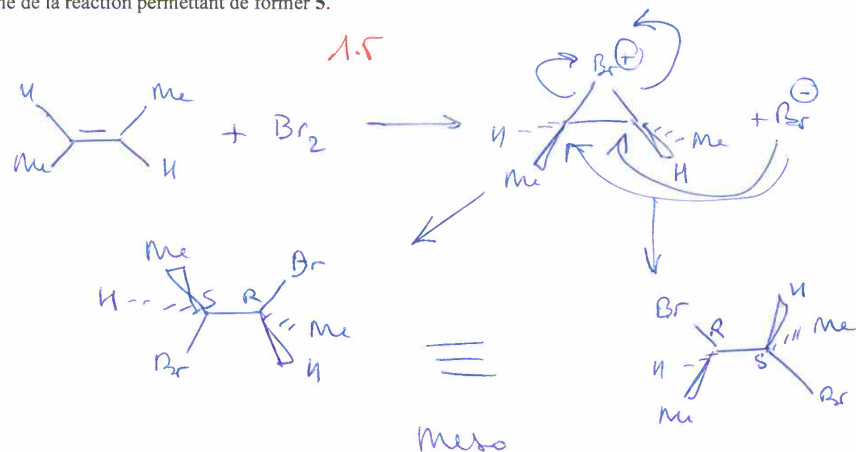
Exercice 3 / 8

Réactif(s) I base forte Δ $(\text{RNaOK}, \text{KOtBu}, \text{NaNH}_2)$ $\rightarrow \text{Z} + \text{E}$ 0.5	Réactif(s) II $\text{H}_2 / \text{Pd} \text{ désactivé Lindlar}$ 0.5 $\rightarrow \text{Z}$ Na / NH_3 0.5 $\rightarrow \text{E}$	1 addition syn  1 + SS
2  0.5	3  0.5	4 $2 \text{ } \text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 0.5
5 Addition ANTI  1 <u>Meso</u>	6  0.5	7 $2 \text{ } \text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 0.5

Exercice 4 / 3

Equation de la synthèse de CH_3MgI $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgI}$ 0.5	
Produit de la réaction avec 2 équivalents de CH_3MgI  0.5	Produit de la réaction avec 1 équivalent de CH_3MgI  0.5
Mécanisme de la réaction avec 2 équivalents de CH_3MgI  1.5	

Mécanisme de la réaction permettant de former 5.



Réaction régiosélective : ☐ OUI ☒ NON 0.25 Réaction stéréosélective : ☒ OUI ☐ NON 0.25

Exercice 5 / 7

Réactif(s) i) $\text{CH}_3\text{Cl} / \text{AlCl}_3$ 0.5	Réactif(s) ii) $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5	Réactif(s) iii) KMnO_4 concentré 0.5
Définition d'un catalyseur Corps 0.5	Rôle du catalyseur dans la réaction i) Justifier par une équation $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{AlCl}_4^-$ 0.5	