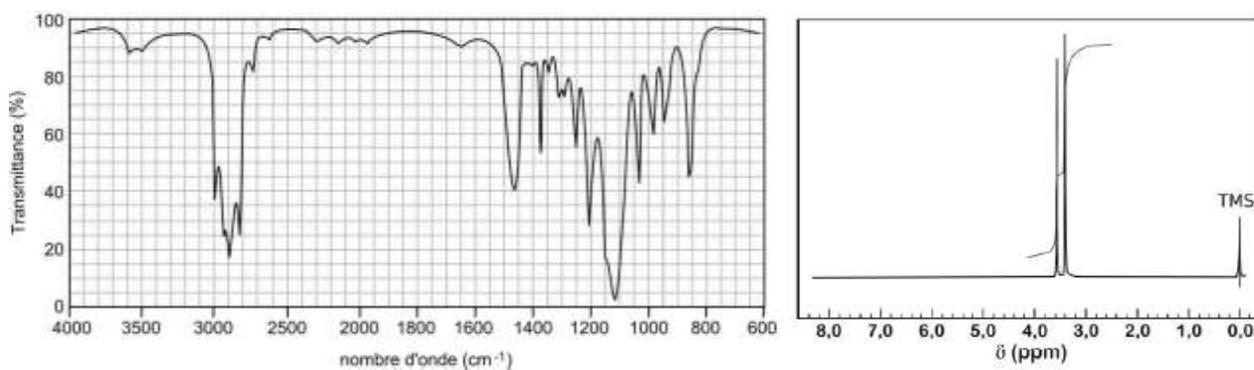


TD Révisions 02: Chimie organique PCSI

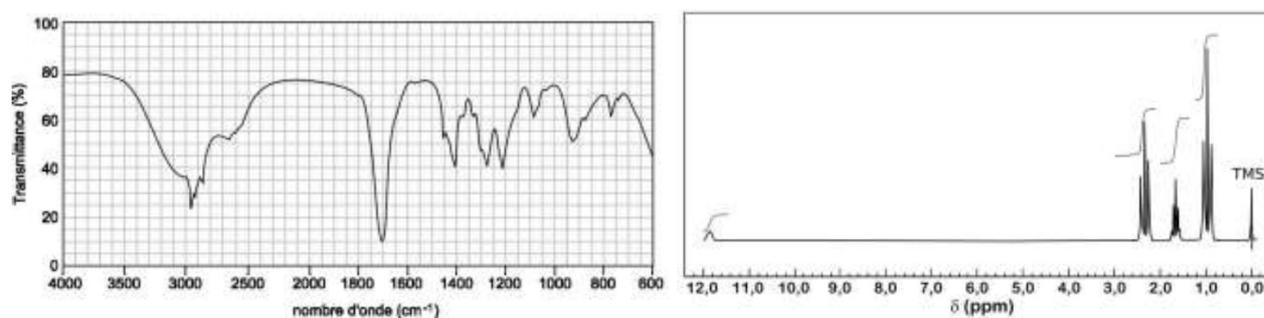
Exercice 01 : Spectroscopies

Déterminer la structure des composés suivants :

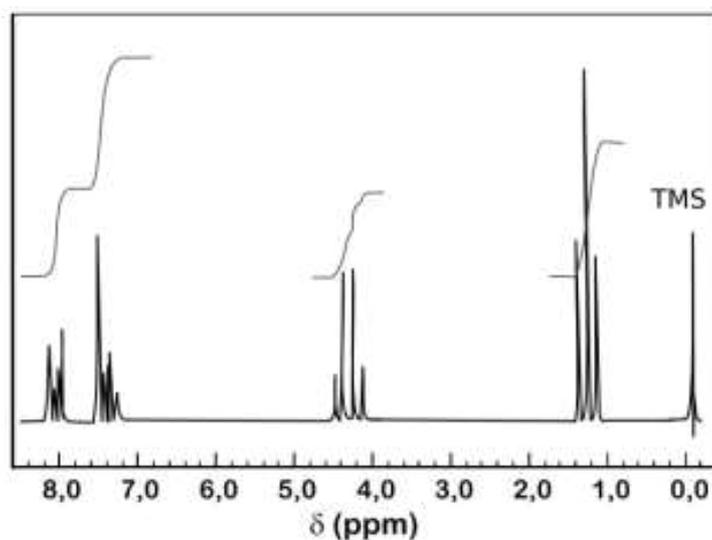
1) Composé A : $C_4H_{10}O_2$:



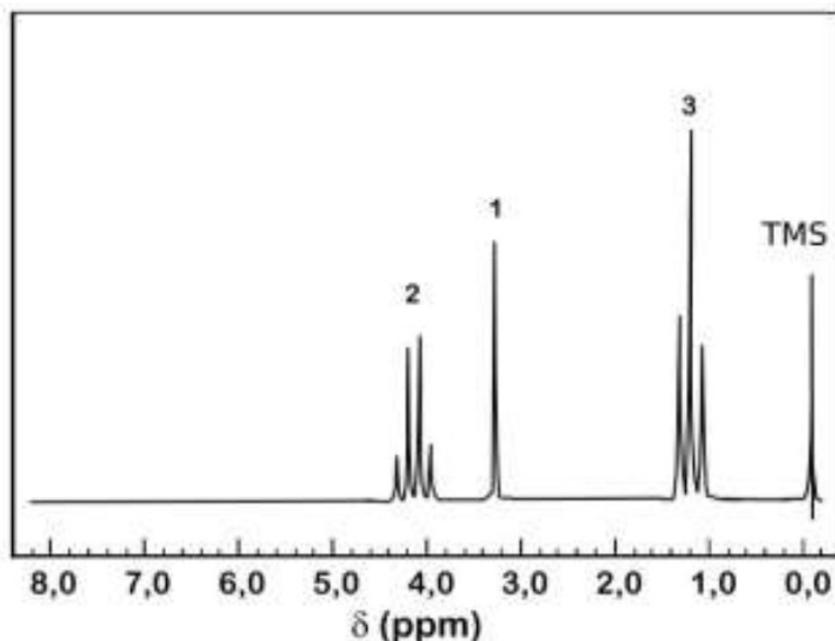
2) Composé B: $C_4H_8O_2$:



3) Composé C : $C_9H_{10}O_2$: Spectre IR : bande forte à 1710 cm⁻¹



4. Composé D : $C_7H_{12}O_4$: Spectre IR : bandes fortes à 1740 cm^{-1} et 1200 cm^{-1}



Exercice 02 : Identification de molécules organiques

1) Une molécule de formule brute C_2H_5NO a les propriétés spectroscopiques suivantes :

- IR : entre autres, deux signaux vers 3350 et 3450 cm^{-1} et une bande intense à 1675 cm^{-1}
- R.M.N. : un signal très large et très aplati vers 6 ppm (2 H) qui disparaît après addition de D_2O et chauffage, et un singulet à $2,0\text{ ppm}$ (3 H).

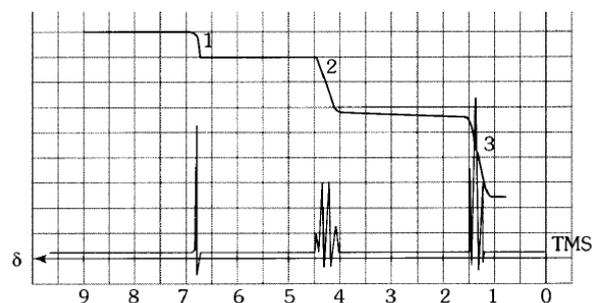
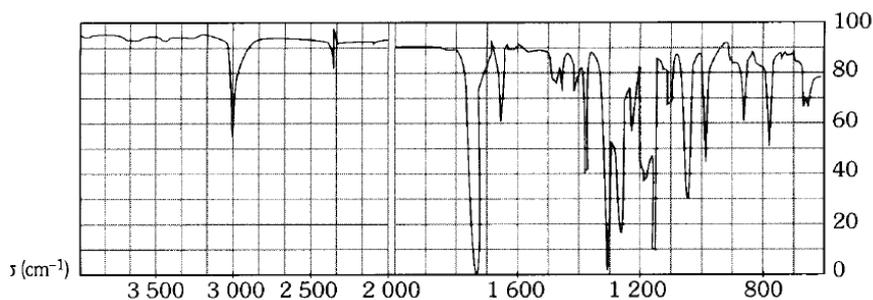
Proposer une structure pour la molécule en assignant les signaux.

2) Une molécule de formule brute $C_6H_{12}O_2$ a les propriétés spectroscopiques suivantes :

- IR : un massif vers $3200-3300\text{ cm}^{-1}$, une bande avec épaulement à 3000 cm^{-1} et une bande intense à 1705 cm^{-1} ;
- R.M.N. : un signal très large vers 4 ppm (1 H), et trois singulets à $1,3\text{ ppm}$ (6 H), $2,2\text{ ppm}$ (3 H) et $2,6\text{ ppm}$ (2 H).

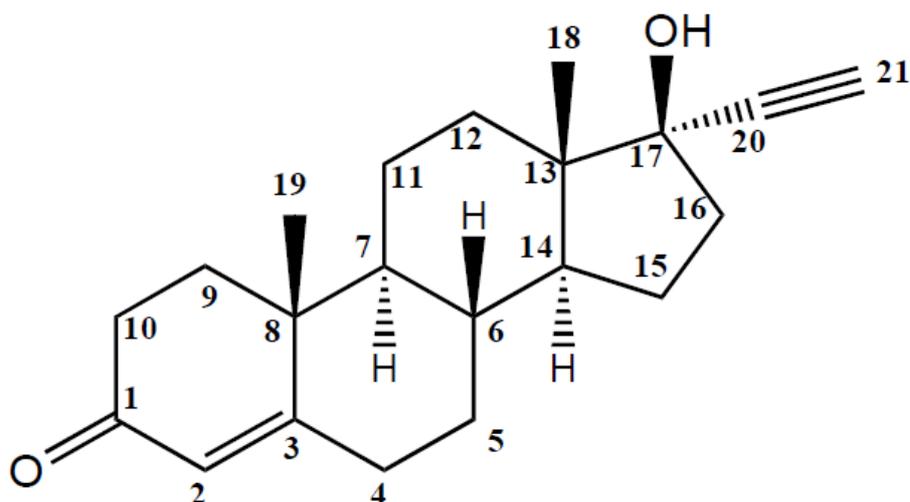
Proposer une structure pour la molécule en assignant les signaux.

3) Les spectres IR et R.M.N d'une molécule de formule brute $C_8H_{12}O_4$ sont donnés respectivement ci-dessous. Déterminer la formule développée de cette molécule. Est-il possible de préciser la stéréochimie de la molécule ? Justifier.



Exercice 03 : Le progestoral

Le progestoral est un agent contraceptif stéroïdien



- 1) Déterminer les différents centres asymétriques présents sur la molécule et calculer le nombre total de stéréoisomères possibles.
- 2) Nommer les quatre fonctions chimiques présentes sur la molécule.
- 3) Déterminer les configurations absolues des atomes de carbone 8 et 17.

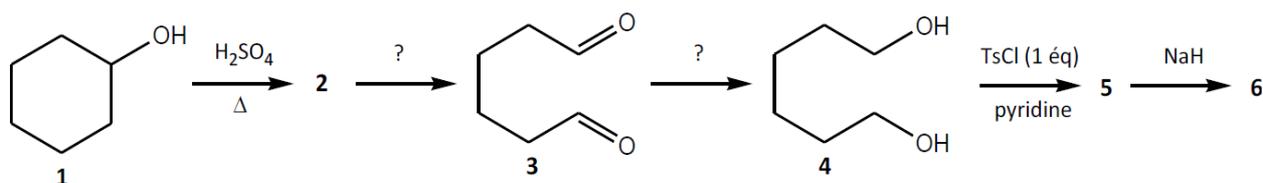
Exercice 04 : Nomenclature

Donner les formules, en représentation topologique, des molécules suivantes:

- 1) 3,4-diméthylpent-1-yne;
- 2) 2-chloro-3-méthylpent-2-ène;
- 3) acide 3-hydroxybutanoïque;
- 4) propanoate de (méthyléthyle);
- 5) acide 3-méthylbut-2-énoïque;
- 6) isopropylbenzène;
- 7) 1,6-diéthylcyclohexène;
- 8) 5-propyloct-4-én-3-one.

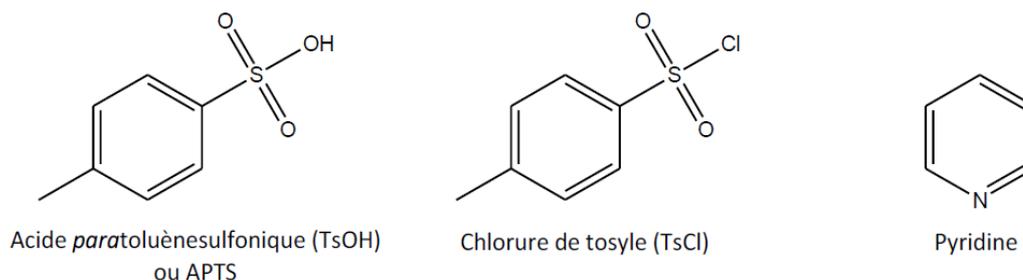
Exercice 05 : Synthèse d'un hétérocycle

On s'intéresse au schéma de synthèse suivant.



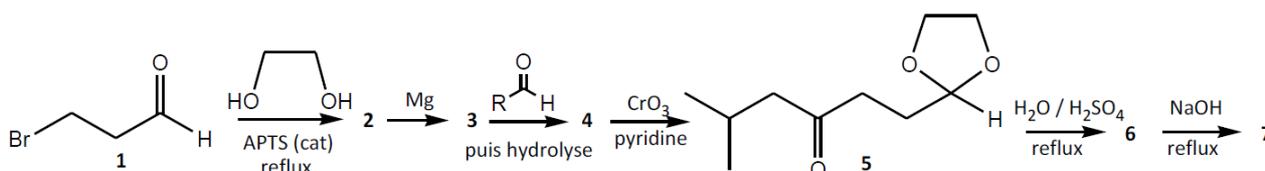
- 1) Nommer le composé **1**.
- 2) Indiquer la structure de **2** et le mécanisme de sa formation. De quel type de réaction s'agit-il ?
- 3) Proposer un ou des réactifs pour transformer **2** en **3**. De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier.
- 4) Proposer un ou des réactifs pour transformer **3** en **4**. De quel type de réaction s'agit-il ? Justifier. Proposer un solvant pour réaliser cette transformation.
- 5) Ecrire l'équation de réaction de la transformation de **4** en **5**, en précisant la formule topologique de **5**. Expliquer clairement l'intérêt de cette étape. Quel est (sont) le(s) rôle(s) de la pyridine ?
- 6) Indiquer la structure de **6** et le mécanisme de sa formation. On rappelle : $pK_a(H_2/H^-) = 35$.

On donne les structures suivantes :



Exercice 06 : Protections de fonctions

On s'intéresse au schéma de synthèse suivant.



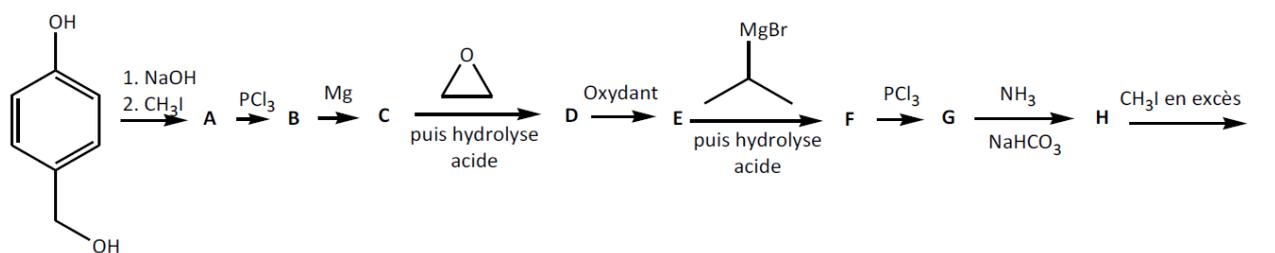
- 1) Nommer le composé **1**.
- 2) Ecrire l'équation de réaction de formation de **2** ainsi que le mécanisme correspondant. Nommer la fonction chimique formée.
- 3) Indiquer la structure de **3** et proposer deux exemples de solvant que vous pouvez utiliser pour réaliser cette transformation. En quelle quantité introduiriez-vous le magnésium par rapport à **2** et pourquoi ?
- 4) Ecrire le mécanisme de formation de **4**.
- 5) A quel type de réaction appartient la transformation de **4** en **5** ? Justifier. Expliciter alors le groupement R.
- 6) Indiquer la structure du composé **6** ainsi que l'équation de réaction de sa formation. Nommer le composé **6**.
- 7) Expliquer très clairement le rôle de la première étape de cette synthèse.
- 8) **Pour les 5/2** : Indiquer la structure de **7** et le mécanisme de sa formation.

Exercice 07 : Synthèse

Données :

- couple alcool / alcoolate : $pK_a = 17$
- couple phénol / phénolate : $pK_a = 10$

On étudie la séquence réactionnelle suivante :

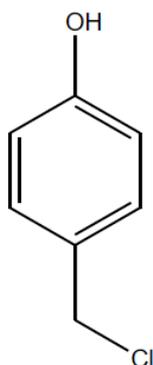


1) Indiquer sans justification les structures des composés A jusqu'à I. On indique que E est un aldéhyde et que la formule brute de H est C₁₃H₂₁NO.

2) Donner le mécanisme de la formation de A.

3) Donner le mécanisme de la formation de D à partir de C.

4) Expliquer pourquoi on ne forme pas l'organomagnésien directement à partir du composé :



5) Quels sont les problèmes posés par la réaction G → H ? Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO₃ ?

Le traitement du composé I par AgOH conduit à la formation d'un composé J et de triméthylamine, par une réaction d'élimination (AgOH joue le rôle de base), de régiosélectivité anti-Zaitsev.

6) Rappeler quelle est habituellement la régiosélectivité des réactions d'élimination. Rappeler la règle de Zaitsev et expliquer le terme « régiosélectivité anti-Zaitsev ».

7) Donner la structure de J et proposer un mécanisme, en utilisant l'ion hydroxyde comme base.

8) Le traitement de J par l'iodure d'hydrogène (HI) permet de déprotéger la fonction phénol. Donner le produit final K alors obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation.