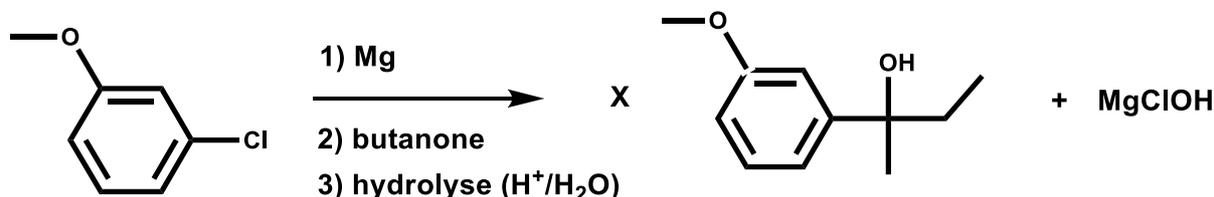


Chimie organique (médecins) – A2015
Série d'exercices 6 - solutions

1. Quel est le produit X, quel est le type de réaction ?



Il s'agit de la réaction de Grignard, une A_N du réactif de Grignard sur une cétone. Une fois la réaction accomplie, l'alcoolate est neutralisé par une hydrolyse avec de l'eau ou une solution acide.

La fonction éther n'est pas touchée car elle réagit en milieu acide. Lors de l'hydrolyse, l'éthanolate réagit immédiatement et l'éther n'est pas touché sauf si on chauffe.

NB Si l'on avait chauffé durant l'hydrolyse terminale, on aurait entraîné une réaction d'élimination une déshydratation d'un alcool en double liaison.

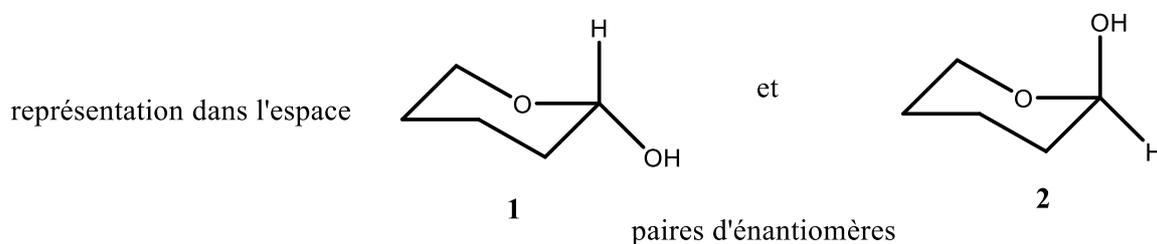
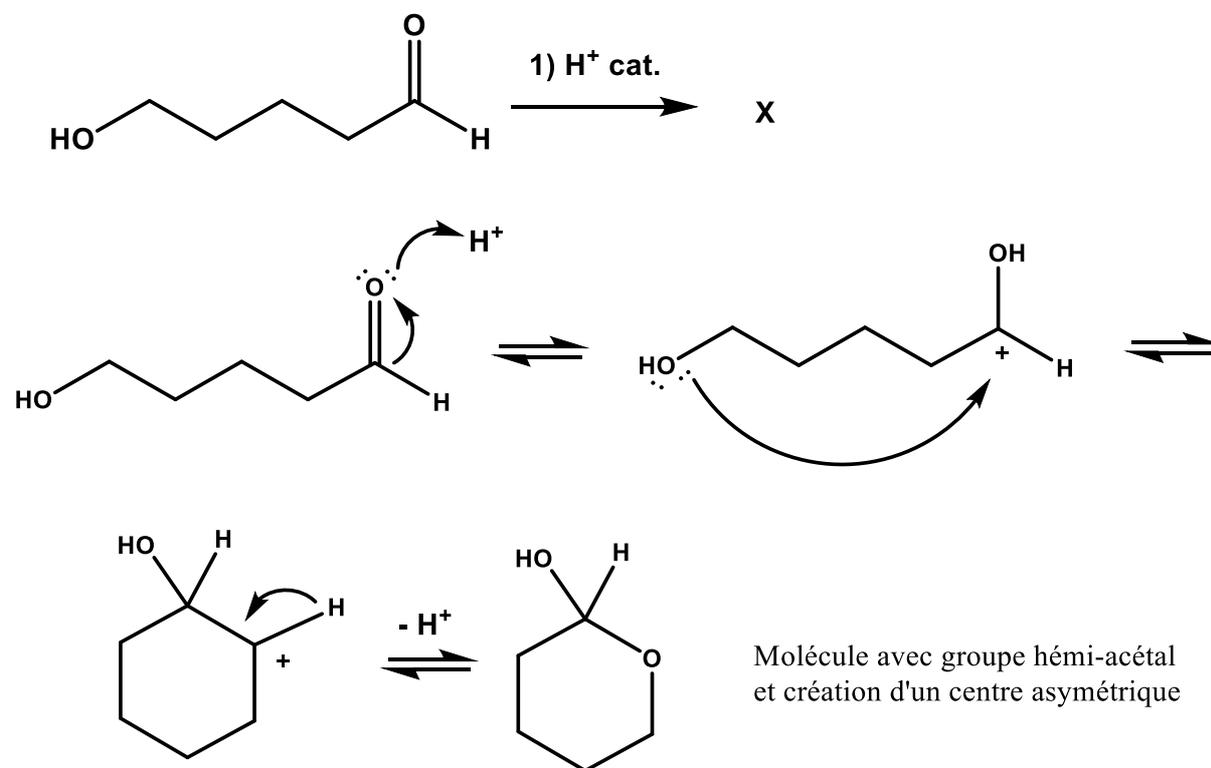
2. Quelles propositions sur les composés carbonylés sont correctes ?

- A La pentan-2-one a une odeur agréable
Oui, les cétones ont une odeur agréable
- B La pentan-2-one a une température d'ébullition inférieure au pentan-2-ol
Oui, les alcools forment des liaisons H qu'il faut rompre en passant à l'état de vapeur. Il ne se forme pas de liaisons H entre cétones mais des interactions électrostatiques dues à la mésomérie sur la fonction carbonyle facilement rompues en passant à l'état gazeux.
- C La liaison C=O est formée d'une orbitale σ et d'une orbitale π
Oui
- D L'hydrogène de la fonction aldéhyde n'a pas de caractère polaire ayant des effets macroscopiques
Oui

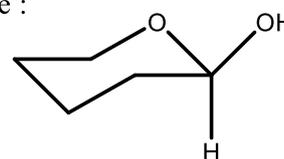
A +/- B +/- C +/- D +/-

Réponse : (++++)

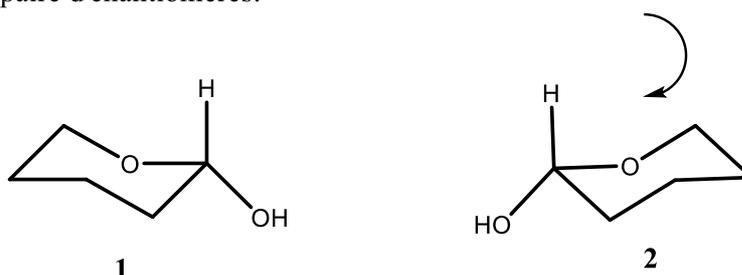
3. Quel est la structure du produit **X** ?
Représenter également **X** en respectant les angles de liaison.



NB : la structure de **2** est minoritaire car le groupe OH est en position axiale donc cette molécule adoptera préférentiellement la conformation suivante :



mais il s'agit bien d'une paire d'énantiomères:



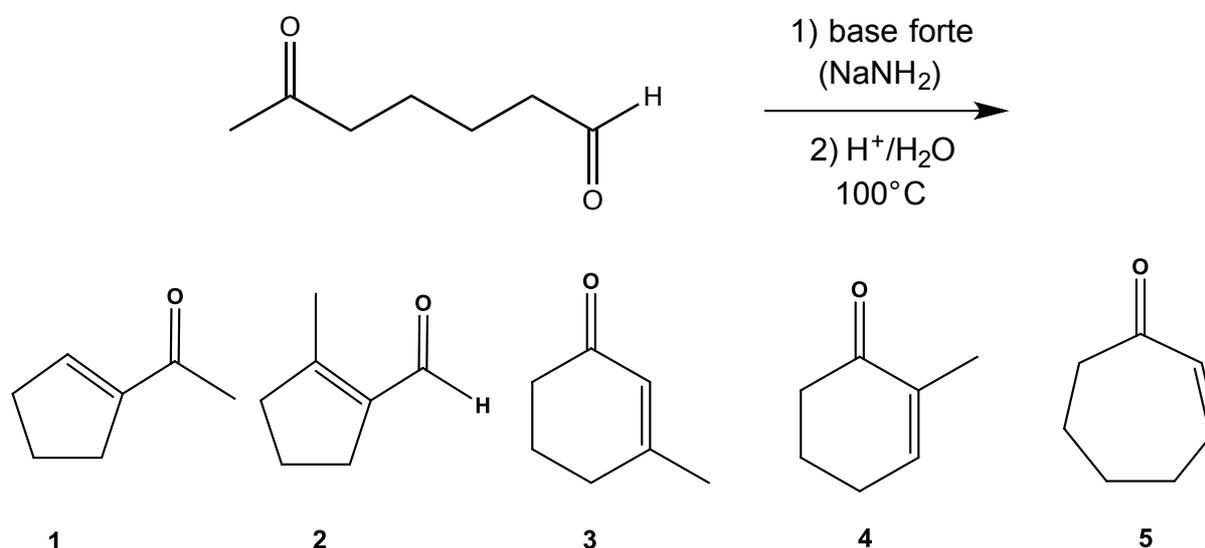
4. Quelles sont les affirmations correctes relatives à la réaction de l'exercice 3 ?

- | | | |
|---|--|-----|
| A | La réaction forme un hémiacétal | OUI |
| B | Le produit final X est un racémate | OUI |
| C | Un intermédiaire est stabilisé par mésomérie | NON |
| D | La réaction est une addition en milieu acide | OUI |

A	B	C	D
+/-	+/-	+/-	+/-

Réponse : (++)

5. Parmi 1, 2, 3, 4 et 5 ci-dessous, quelle est la paire de molécules qui n'est pas formée durant cette réaction ?



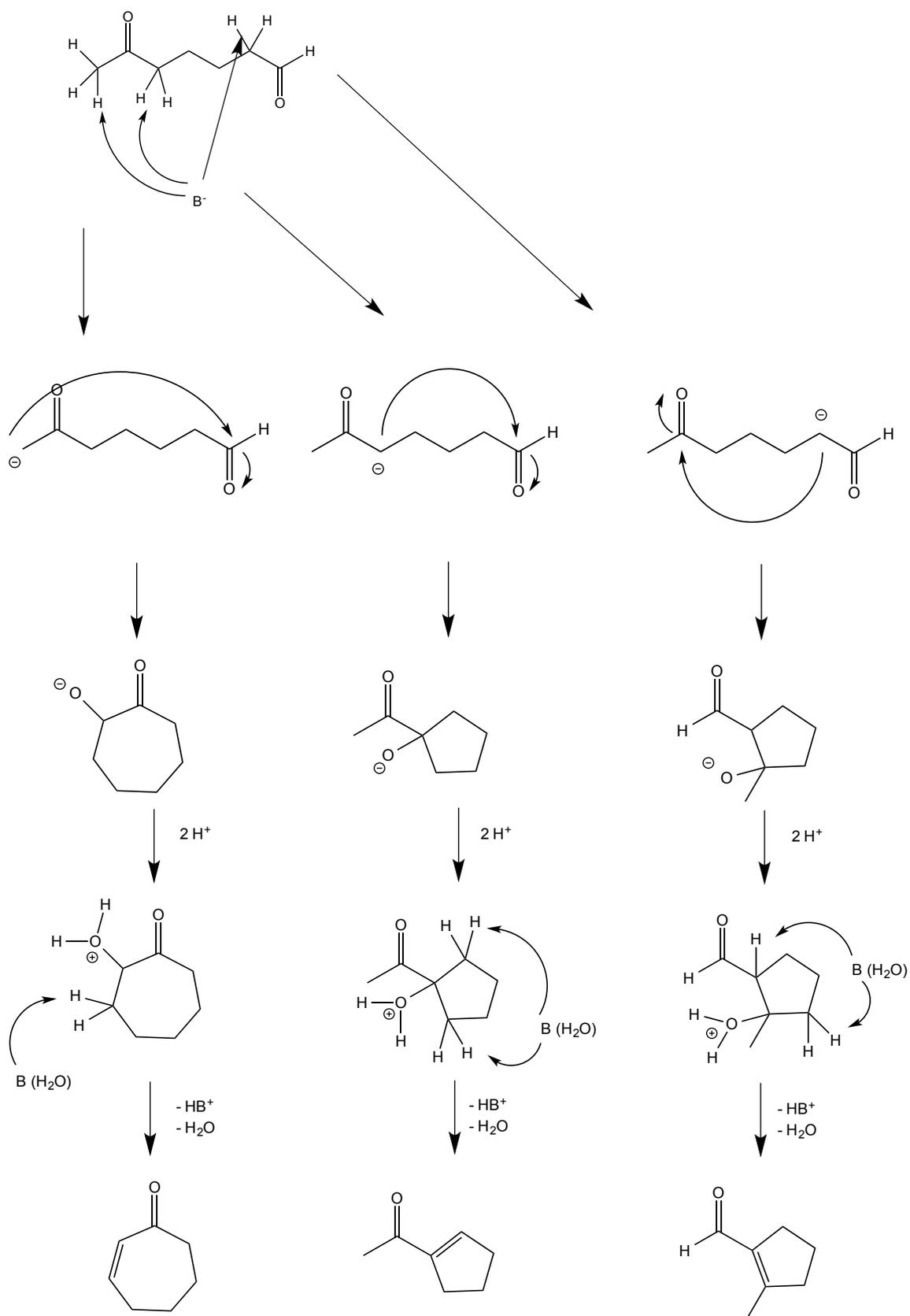
- A 1 et 2
 B 2 et 3
 C 3 et 4
 D 4 et 5
 E 1 et 5

A B C D E

Réponse: C

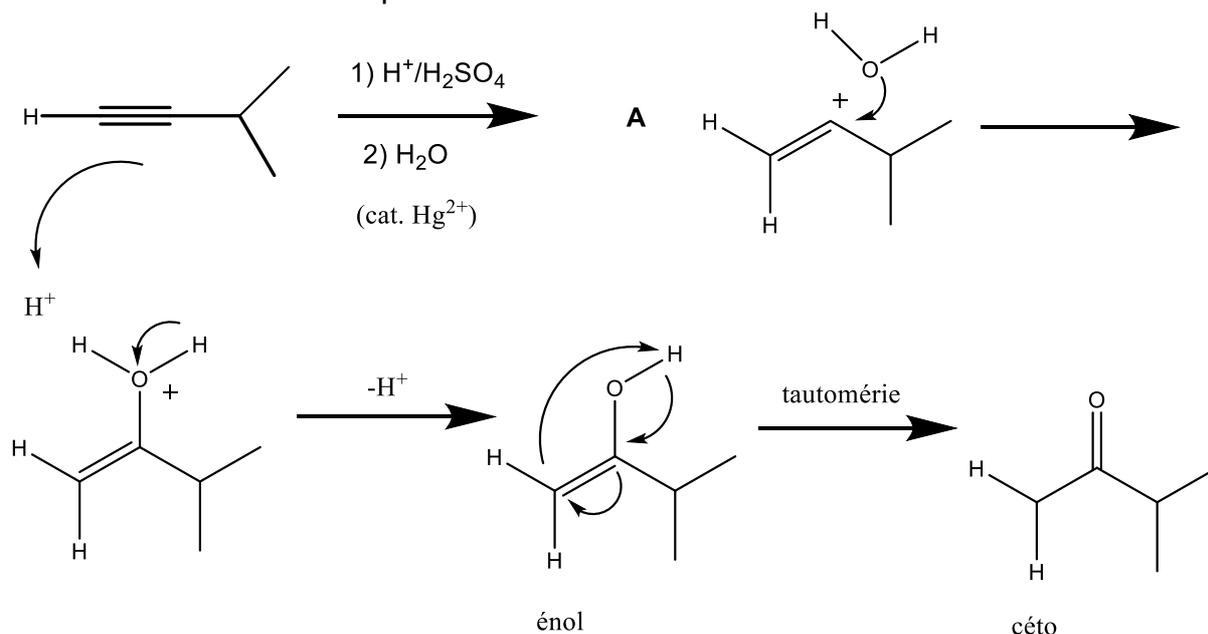
Il s'agit d'une aldolisation intramoléculaire où la base peut arracher l'hydrogène légèrement acide sur 3 sites en position 1, 3 ou 6 depuis la gauche. Après aldolisation, la fonction alcool en milieu acide avec chauffage subit une élimination ce qui conduit à une déshydratation et formation d'une double liaison. (l'élimination)

la base arrache un H⁺ en α du carbonyle livrant 3 possibilités



lors de l'élimination (déshydratation des alcools), à gauche, il n'y a qu'un C en α de l'alcool => une possibilité au centre, il y a deux possibilités qui donnent le même produit, à droite deux possibilités (à gauche ou droite du méthyle). (La double liaison à gauche du méthyle est plus favorable car le produit présente une conjugaison de deux liaisons multiple)

6. Quel est le nom du produit **A** ?



la double liaison est généralement plus stable sur l'oxygène car son En est plus grande que le C

A est la 3-méthylbutan-2-one

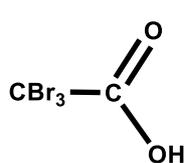
7. Quelles sont les affirmations correctes relatives aux acides carboxyliques ?

- A Un acide carboxylique à courte chaîne (moins de 5 carbones) est un acide fort *NON*
- B La température d'ébullition de l'acide formique est plus élevée que celle de l'éthanol
Oui, il forme des dimères avec une forte stabilité par liaisons H
- C A $\text{pH} = 2$, l'acide heptanoïque est soluble dans l'eau
Non, il est protoné à ce pH et la longueur de sa chaîne empêche la solubilisation dans l'eau
- D L'acide butanoïque est soluble dans l'éther
Oui, il forme des dimères qui neutralisent la forte polarité des fonctions carboxyliques

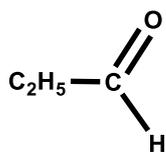
A	B	C	D
+/-	+/-	+/-	+/-

Réponse : (-+ +)

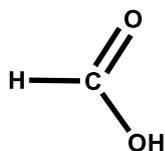
8. Classer les substances en ordre croissant de leur acidité (le plus acide à gauche)



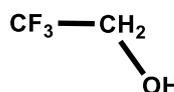
1



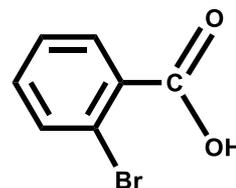
2



3



4



5

A 4 1 2 3 5

B 1 5 3 4 2

C 5 4 3 1 2

D 5 1 3 2 4

E 1 3 5 4 2

A

B

C

D

E

Réponse (B)

Le groupe acide carboxylique ne peut pas faire de la mésomérie avec le reste de la molécule donc les différences seront plutôt modérée. Dans le détail :

- 1 *Trois effets inductifs attracteurs créant un fort caractère δ^+ sur le carbone adjacent du groupe carboxylique stabilisant fortement la charge -.*
- 5 *Mésomérie du cycle aromatique avec induction attracteur du chlore => caractère δ^+ sur le C adjacent du groupe carboxylique stabilisant la charge -.*
- 3 *Aucun effet électronique du substituant*
- 4 *n'est pas un acide carboxylique mais un alcool.*
- 2 *n'est pas un acide carboxylique et son hydrogène n'a aucun caractère acide*