



## Concours A2GP session 2017

Composition : **Chimie organique**

Durée : **2 Heures**



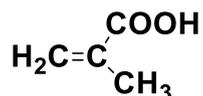
Institut National Polytechnique

Félix Houphouët – Boigny

SERVICE DES CONCOURS

### Exercice N°1

L'acide méthacrylique est un composé généralement utilisé pour la production des polymères à empreintes moléculaires (PEM). Sa structure est la suivante :



1. Préciser le groupe fonctionnel de cette molécule, puis la nommer en nomenclature systématique.
2. Indiquer si la molécule possède des stéréoisomères de configuration, en justifiant la réponse.

On se propose de déterminer la concentration d'une solution d'acide méthacrylique par titrage potentiométrique. À cet effet, on utilise une solution commerciale d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dont le fabricant annonce une erreur maximale tolérée (EMT) de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Une burette de 25 mL sera utilisée avec une graduation au dixième de millilitre et une EMT annoncée par le constructeur de 0,05 mL. La solution à doser sera prélevée avec une pipette jaugée de 20 mL de classe  $\pm 0,03 \text{ mL}$ . Trois titrages concordants permettent de déterminer plus précisément un volume équivalent de 11,3 mL.

3. Quel est le principe du dosage de l'acide méthacrylique par la solution commerciale utilisée ?
4. Calculer la concentration de la solution d'acide méthacrylique.

À l'équivalence, la solution obtenue issue du dosage fait l'objet d'une électrolyse.

5. Quel composé se forme-t-il si on admet que la réaction se déroule comme dans le cas de l'obtention des hydrocarbures aliphatiques à partir de sels d'acides carboxyliques ?

Le composé ainsi obtenu est mis en réaction avec l'acroléine (propenal) dans les conditions des réactions Diels-Alder. Il se forme alors un composé de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}$ .

6. Nommer selon IUPAC le composé qui se forme après avoir montré par un schéma réactionnel sa formation.
7. Quel est le rôle de chaque composé impliqué dans l'obtention du  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}$  ?

Une partie du méthacrylate de sodium s'est cristallisée et lorsqu'on le chauffe à fusion avec des pastilles d'hydroxyde de sodium il se forme du carbonate de sodium et un composé simple capable de décolorer une solution de brome.

8. De quel composé s'agit-il ? justifier votre réponse à l'aide d'une équation chimique (aucun mécanisme n'est exigé).

Deux techniciens de laboratoire doivent utiliser ce composé pour obtenir le propan-1-ol.

**Le premier** se propose d'utiliser de l'acide perbenzoïque pour l'oxyder puis après hydrolyse il devrait obtenir le propan-1-ol.

**Le deuxième** pense qu'il faut simplement hydrater le composé obtenu en milieu acide.

9. Lequel des techniciens obtiendra le propan-1-ol recherché ? justifier vos réponses par un schéma réactionnel.

10. Si d'aventure aucun n'est susceptible d'obtenir le produit cible, proposez la bonne réaction.

**N.B. : Toutes les réponses doivent être illustrées par des réactions chimiques correspondantes.**

## **Exercice N°2**

Dans une entreprise de pétrochimie on envisage de synthétiser le bromoalcool (**B**) à partir du 3,3-diméthylcyclopentène (**A**) (voir schéma ci-après).

Un jeune stagiaire suggère de faire subir à la molécule **A** une bromation à 300°C suivie d'une hydratation. Mais son encadreur de terrain, un technicien de laboratoire, est plutôt certain que la solution la plus simple est de faire agir une solution aqueuse de brome sur le composé **A**. Pour lui, cela permet de s'appuyer sur les propriétés spéciales de l'eau pour réduire les étapes de préparation du composé **B**.

- 1) Quelles est la structure du bromoalcool **B** obtenu par chacune des méthodes proposées ?
- 2) Justifier votre réponse par un mécanisme réactionnel approprié.
- 3) Lequel des deux techniciens a raison si le composé visé est le 2-bromo-4,4-diméthylcyclopentanol ?

On se propose alors d'obtenir le 1-bromo-3,3-diméthylcyclopent-1-ène à partir du 2-bromo-4,4-diméthylcyclopentanol.

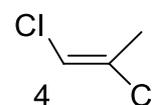
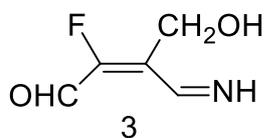
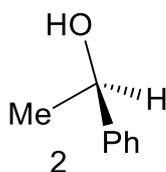
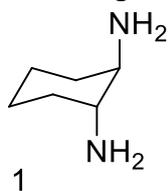
- 4) Proposer une réaction d'obtention du produit cible en précisant les conditions opératoires.

L'alcène ainsi obtenu est mis en réaction avec du toluène : (i) en milieu acide et (ii) en présence du FeBr<sub>3</sub>.

- 5) Sachant qu'à chaque fois il se forme deux composés dont un est majoritaire, expliquer à l'aide d'équations l'obtention de ces composés. Préciser le rôle du méthyle présent dans le toluène dans l'obtention de ces composés.

## **Exercice N°3**

Dans quelles configurations<sup>1</sup>(R, S, E, Z, cis, trans) les molécules suivantes se trouvent-elles ?



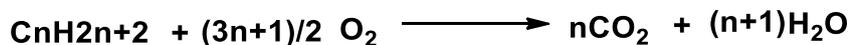
1. Donner le nom de ces composés en nomenclature IUPAC.
2. Représenter toutes les liaisons axiales et équatoriales du composé 1.
3. Représenter l'équilibre conformationnel du composé 1 et en déduire le plus stable des conformères
4. Représenter le composé 1 en projection de Newman.

<sup>1</sup> On donne les N° atomiques suivants : H = 1 ; C = 6 ; O = 8 ; F = 9 ; Cl = 17 ; Br = 35.

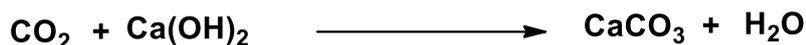
## CORRECTION SUJET 2

### Ex.1

**Q1** : Un hydrocarbure paraffinique appartient à la famille des insaturés. Il est donc de formule brute  $C_nH_{2n+2}$ . Ecrivons alors l'équation générale de sa combustion.



Lorsqu'on barbote le gaz qui se forme dans l'eau de chaux alors seul le  $CO_2$  réagit pour former le dépôt observé selon l'équation :



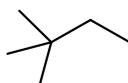
**Q2** : détermination de la formule de l'hydrocarbure

D'après l'équation générale de combustion, une mole de l'hydrocarbure permet de produire n mole de  $CO_2$ . Par conséquent, 0,1 mole donnera 0,1xn mole de  $CO_2$ . La valeur n sera donc déterminée par la quantification de la quantité de matière de  $CO_2$  formé lors de la combustion de l'hydrocarbure.

$n = m/M$  avec  $M=12+3 \times 16+40 = 100g /mole$  ; par conséquent  $n = 60/100 = 0,6$  mole.

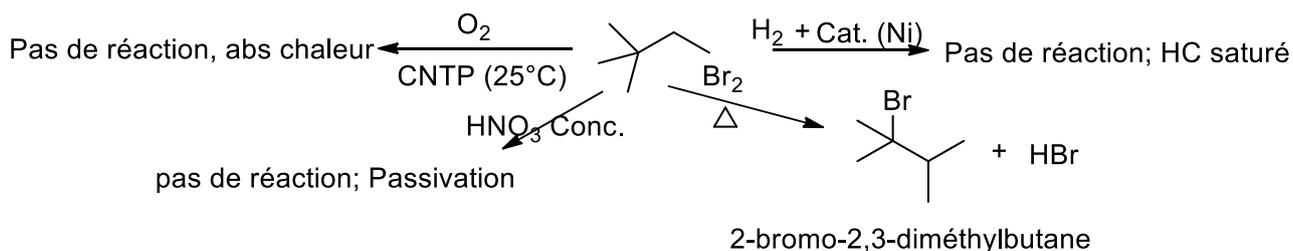
Le nombre de carbone n étant proportionnel à la quantité de matière, ce nombre est déterminable par la relation :  $n_c = 0,6/0,1 = 6$

La formule générale est donc  $C_6H_{14}$  ! mais comme le composé en question possède un carbone quaternaire, alors il ne peut s'agir que du :

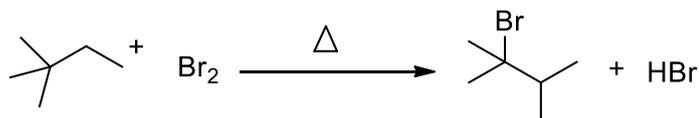


2,2-diméthylbutane

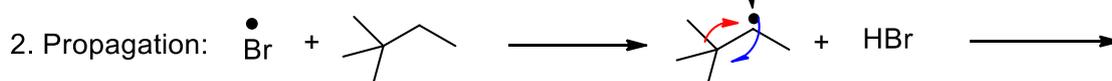
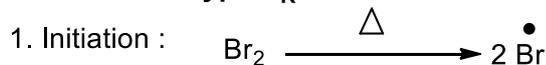
### Q3&Q4



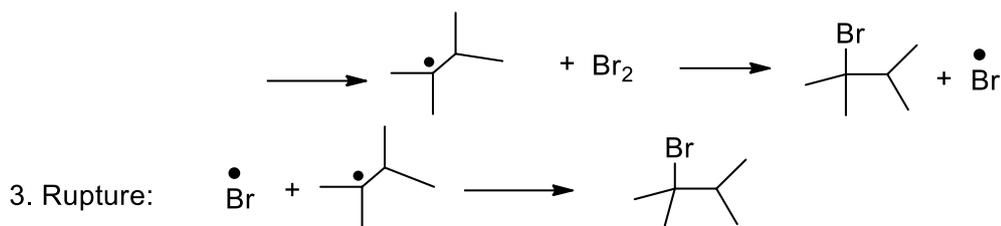
**Q5** : mécanisme de la réaction qui a lieu.



### Mécanisme de type $S_R$



[ Radical secondaire à proximité d'un carbone quaternaire = transposition d'un groupe méthyle selon les règles de la régiosélectivité ! ]

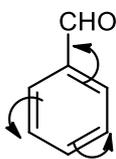


## Ex. 2

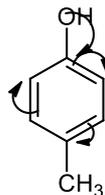
Q1 : Règles de Holleman :

Q2 : orientation des substituents des composés :

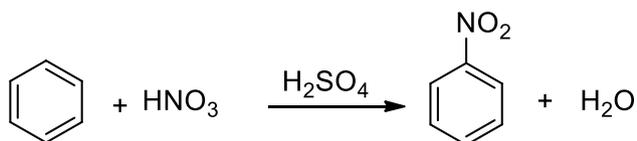
- a) Dans cette molécule le groupe aldehyde exerce un effet induit négatif sur le benzène. Par conséquent, la délocalisation des électrons se fera de sorte à renforcer la densité électronique en position 3 / méta.



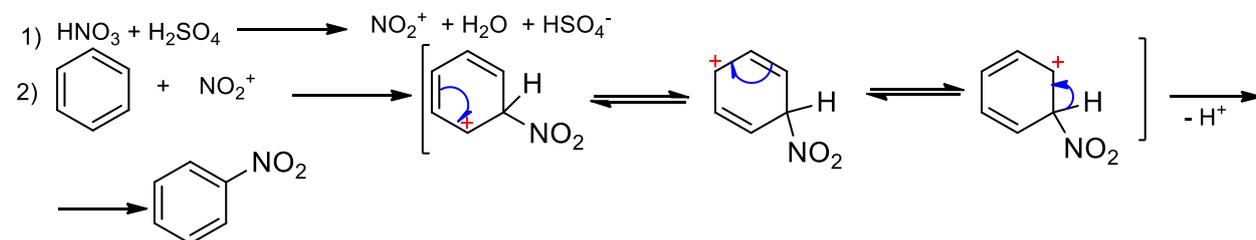
- b) Dans ce composé, les deux substituents exercent des effet induit positif sur le benzène: le OH par effet mésomère et le CH<sub>3</sub> par effet induit. Par conséquent, les positions 2 et 3 par rapport à OH auront les meilleures densités électronique avec un avantage à la position 2 du fait de la domination de l'effet mésomère sur l'effet induit.



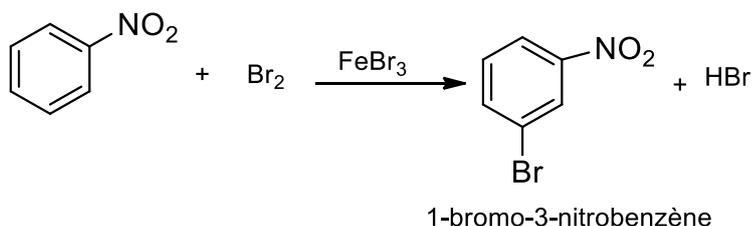
Mécanisme de préparation de A



Mécanisme:



Formation de B et nomenclature de B



### Ex. 3

Q1. Déterminons la formule molaire du composé A.

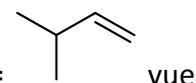
Sa densité par rapport à l'oxygène étant de 2,1875, on peut déterminer sa masse molaire selon la relation :  $M = d \cdot M_{O_2} = 2,1875 \cdot 32 = 70 \text{ g/mole}$

Comme A est un hydrocarbure éthylénique alors sa formule brute est de type  $C_nH_{2n}$ .

**De ce fait  $14n = 70$  d'où on tire que  $n = 5$ . La formule brute de A est donc  $C_5H_{10}$ .**

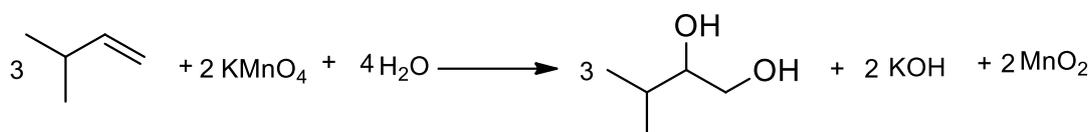
Le composé éthylénique réagit dans les CNTP avec le permanganate de potassium pour former B. C'est une réaction d'oxydation ménagée conduisant à la formation de diols. Or, selon l'énoncé, C issu de B réagit avec une solution ammoniacale d'hydroxyde d'argent ( $[Ag(NH_3)_2]OH$ ) pour donner

un précipité. Alors C est un alcyne vrai. Par conséquent, **Formule développée de A =**

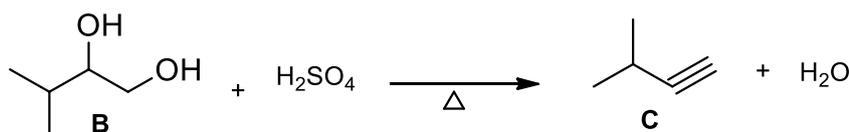


Q2

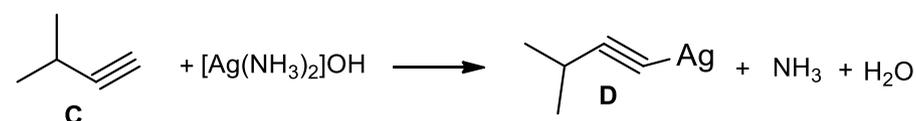
B appartient à la famille des diols et s'obtient par la réaction ci-après :



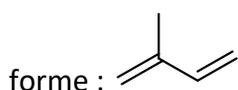
Q3 : équations de formation de C



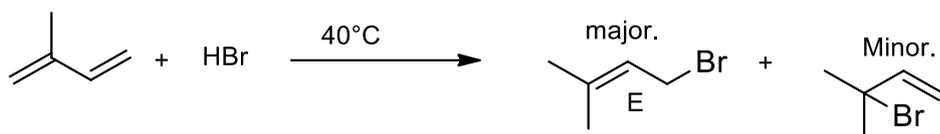
équations de formation de D



Le caoutchouc naturel est formé par l'isoprène qui appartient à la famille des diènes conjuguées. Comme les diènes et les alcynes sont des isomères de fonctions alors la structure de C' est de la



Lorsque C' réagit avec HBr à 40°C il y a une addition électrophile selon l'équation ci-après :



Chaque composé qui s'est formé peut alors réagir avec C' selon Diels – Alder pour former un composé cyclique à six chaînons selon l'équation :

