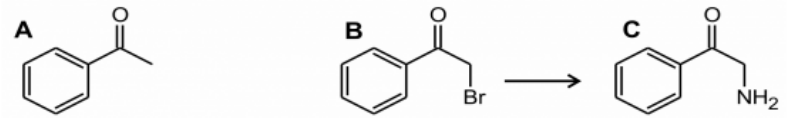
Exercice O-1 :



1. Quel est le nom en nomenclature officielle de **A ?**
2. Quel est le nom du mécanisme et du réactif utilisé pour le passage de **B** à **C ?**
3. On fait l'acylation de **C** pour donner un composé en C10 : **D**. Donner le réactif, le nom du mécanisme et le mécanisme de cette acylation. On utilise de la pyridine, pourquoi ? Donner **D.**
4. **D** réagit avec une base, puis on introduit du méthanal. **E** est formé. Donner **E** et son mécanisme d'obtention.
5. On procède alors à une oxydation poussée. On obtient **F.** En préciser la structure. Proposer un oxydant.
6. Proposer un mode opératoire pour régénérer la fonction amine. A quelle famille de produits appartient le produit **G** obtenu ? Dans quelles macromolécules rencontre-t-on ces monomères et quelles liaisons structurent ces macromolécules.

Données : pKa (cétoné/énolate) ≈ 20; pKa(amide/énolate) ≈ 25

Exercice O-2 :

1) L'action du cyanure de potassium sur le chlorophénylméthane conduit au composé A. Le composé A, chauffé à reflux en présence d'acide chlorhydrique concentré, donne le produit B de formule brute $C_8H_8O_2$. Le composé B réagit mole à mole avec l'éthanol en milieu acide : il se forme le composé C.

a/ donner les formules topologiques et les noms des produits A, B et C.

b/ préciser le mécanisme de formation de A.

c/ quelles conditions opératoires permettent d'améliorer le rendement de l'étape B → C ?

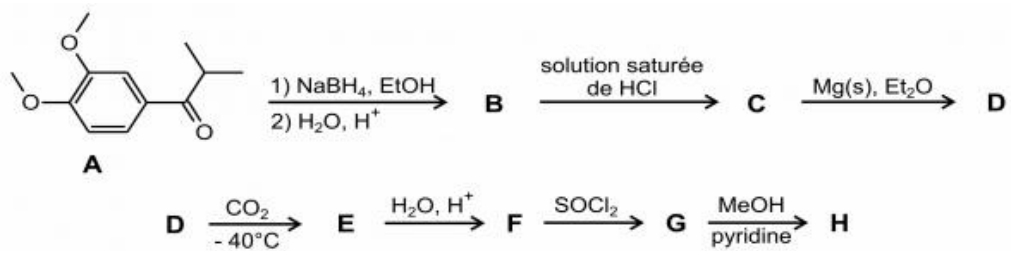
2) C est traité par un équivalent d'éthanolate de sodium en solution dans l'éthanol : on obtient un produit D. Le composé D réagit avec le benzaldéhyde pour donner, après hydrolyse, un composé E de formule $C_{17}H_{18}O_3$. Le composé E est chauffé dans de la soude, puis le milieu est acidifié : il se forme un composé F. Le chauffage en milieu acide du composé F donne deux stéréoisomères de configuration G et H.

a/ donner les formules topologiques des produits D, E, F, G et H.

b/ donner l'équation de la réaction de formation de D et justifier sa stabilité.

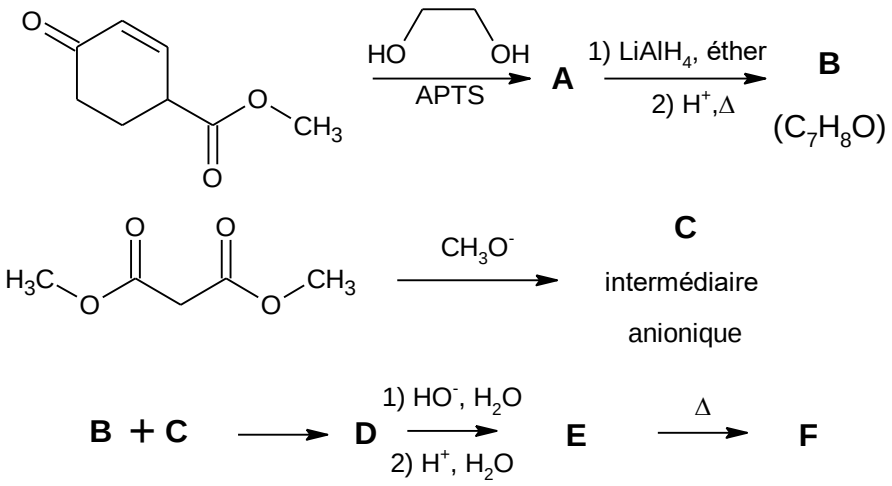
c/ proposer un mécanisme pour la formation du composé E.

Exercice O-3 :



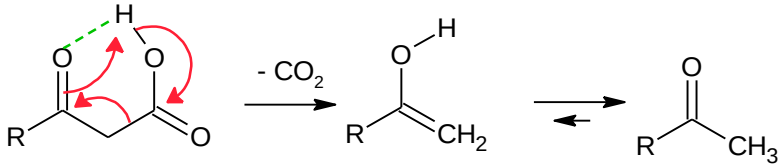
1. Donner le nom des groupes fonctionnels de la molécule **A** puis donner les structures des produits **B** à **H**.
2. Représenter le mécanisme de la transformation **A** → **B**. De quel type de réaction s'agit-il ? Cette réaction est-elle stéréosélective ?
3. Proposer un mécanisme pour la transformation **B** → **C**.
4. Donner trois précautions opératoires à prendre lors de la synthèse de **D** à partir de **C**.
5. Donner le mécanisme de la réaction **G** → **H**. Quel est le rôle de la pyridine dans cette étape ?

Exercice O-4 (Merci à Marie Sigallon 2019) :



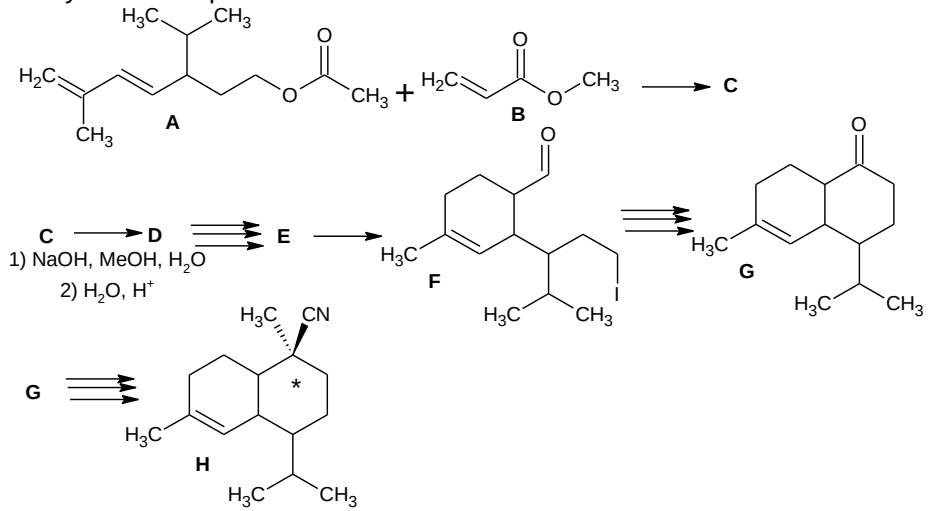
1. Donner la structure de **A** et son mécanisme de formation. Cette réaction est-elle équilibrée, si oui, comment augmenter son rendement.
2. Donner la structure **B** et ses caractéristiques**.** Quels types de réactions ont eu lieu ? Quel est l'intérêt de la formation de **A.**
3. Donner la structure de **C**, justifier sa stabilité particulière.
4. Montrer que **B** possède 3 sites électrophiles.
5. Donner la structure de **D** ainsi que son mécanisme de formation qui passe entre autre par une Addition 1,6. De quelle réaction est dérivée cette étape.
6. Donner la structure et le mécanisme de formation de **E**.
7. En analysant le document fourni, trouver la structure de **F**.

Document :
La décarboxylation est une réaction chimique au cours de laquelle une molécule de dioxyde de carbone est éliminée généralement par chauffage d'une molécule organique portant un groupe carboxyle.
Les décarboxylations des cétoacides s'effectuent sur leur carbone β, car il peut alors survenir un mécanisme de transfert circulaire grâce à la liaison hydrogène intramoléculaire. Les molécules subissant cette élimination sont de la forme R-CO-CH_2-COOH ou HOOC-CH_2-COOH (type acide malonique).



Exercice O-5 :
On mélange dans un ballon 1 mmol de 4-méthylbenzaldéhyde, 1,2 mmol de 2-chloroéthanoate de tertiobutyle et 2,0 mmol de chlorure de benzyl triéthylammonium en milieu KOH + THF.
Formule brute du produit obtenu : $C_{14}H_{18}O_3$
Caractéristiques RMN:
1,24 ppm (s,9H); 7,24 ppm (d, 2H, J=7,5Hz); 7,16 ppm (d, 2H, J=7,5Hz)
2,3 ppm (s, 3H); 4,2 ppm (d, 1H, J'=6,5 Hz); 3,6 ppm (d, 1H, J'=6,5 Hz)
Donner la structure du produit obtenu. Proposer un mécanisme pour sa formation et interpréter son spectre RMN . Quel pourrait être le rôle du benzyltriéthylammonium ?

Exercice O-6 : (Merci à Paul Moreau 2024)
Pour le revêtement de coques de bateau, on utilise le composé **H** (+)-10-cyano-2,10-diméthyl-7-idopropyl-(4,4,0)bicyclodec-1-ène, dont on propose une synthèse ci-après.

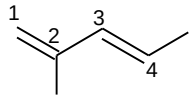


1) Donner le stéréodescripteur de l'atome * de la molécule **H**. Que signifie (+) dans son nom ?

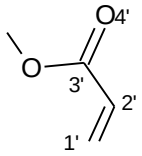
On donne l'énergie et les coefficients de la CLOA des orbitales frontalières des systèmes modèle ci-après. On rappelle que dans le cadre du modèle de Hückel :

- α et β sont des paramètres énergétiques négatifs
- seules les OM π sont données, cad celles perpendiculaires au plan de la molécule

OF	E	$2pzC_1$	$2pzC_2$	$2pzC_3$	$2pzC_4$
HO	α + 0.48β	-0.65	-0.31	0.40	0.50
BV	α – 0.71β	0.55	-0.39	-0.34	0.63



OF	E	$2pzC_{1'}$	$2pzC_{2'}$	$2pzC_{3'}$	$2pzO_{4'}$
HO	α + β	-0.58	-0.58	0	0.58
BV	α – 0.44β	-0.67	0.29	0.54	-0.37



2) Proposer une formule topologique pour **C**. expliquer la régiosélectivité de cette réaction.
3) Proposer un mécanisme pour passer de **C** à **D**. (**D** a pour formule brute $C_{14}H_{24}O_3$)
4) Après quelques étapes on obtient le composé **E** puis **F** on ne s'y intéressera pas ici. Proposer une synthèse pour passer de **F** à **G** et justifier soigneusement les conditions opératoires de la première étape de cette synthèse.
Après plusieurs des étapes on obtient le produit voulu.

On remplace de plus en plus de revêtements à base de produits biocides par des composés cuivrés plus écologiques, notamment fabriqué à partir de chalcopyrite $Cu_xFe_yS_z$. Le cuivre occupe les sommets de la maille ainsi que le centre de 2 faces opposées, le fer occupe les centres des autres faces et le soufre occupe la moitié des sites tétraédriques de cette maille. On donne le paramètre de la chalcopyrite a = 528 pm.

5) Dessiner la maille de chalcopyrite, en déduire sa formule puis calculer sa masse volumique et déterminer les degrés d'oxydation des éléments qui la composent.

Données : masse molaire (g/mol) : Cu :63.5 ; Fe :55.8 ; S : 32.1

Après traitement on obtient du sulfure de cuivre Cu_2S qui est ensuite grillé selon la réaction suivante : $Cu_2S(s) + O_2(g) \rightarrow 2Cu(s) + SO_2(g)$

6) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 900 K

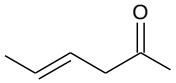
Dans quel sens se déplace l'équilibre :

- si on augmente la température à pression constante ?
- si on augmente la quantité de Cu_2S solide à température et pression constantes ?
- si on augmente la pression à température constante ?

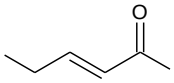
Données :

	$Cu_2S(s)$	$O_2(g)$	$Cu(s)$	$SO_2(g)$
$\Delta fH°_i$(kJ/mol)	-80	0	0	-297
$S°_i$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	121	205	33	248

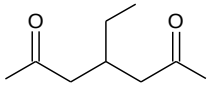
Exercice O-7 (Merci à Juliette Capra 2024) :



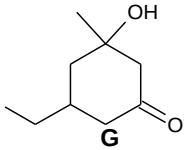
D



E



F



G

1) Synthèse magnésienne

a) Donner la formule topologique du composé **A** 1-bromo-but-2-ène.
b) Quel est le solvant classique utilisé en synthèse magnésienne. Donner 3 avantages à ce solvant.
c) Donner le bilan de la synthèse magnésienne et la structure du produit B obtenu.

2) Donner le mécanisme et le produit **C** obtenu par réaction de **B** sur l'éthanal.
3) Pour passer de **C** à **D**, on fait régir **C** avec du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

a) Donner la configuration électronique fondamentale du chrome Cr (Z=24), le chrome présente une exception à la règle de Klechkowski, expliquer.
b) On observe 2 types de liaisons Cr-O dans l'ions dichromate, expliquer.
c) Le chrome cristallise-t-il dans un réseau cubique face centrée CFC ou cubique centré CC ?

Données : R(Cr)=125 pm ; M(Cr)=52 $g.mol^{-1}$; densité 7.15 ; Na=6.02 10^{23} mol^{-1}

4) Expliquer la formation de **E** à partir de **D** en milieu basique.
5) Donner la structure de **R** qui par réaction avec **E** en milieu basique forme **F**. Donner le nom et le mécanisme de cette réaction.
6) Donner les conditions opératoires et le mécanisme de formation de **G**.