

UV CM22 "Chimie organique et recyclage"

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

partiel du 30 avril 1999 - semestre de printemps 1999

durée : 2h

documents autorisés (cours et TD manuscrits)

Vous devez faire 5 exercices sur les 6 proposés

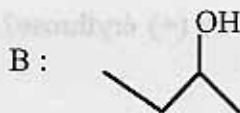
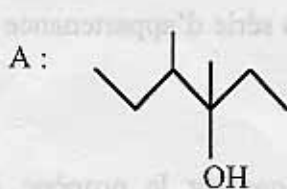
EXERCICE I - Al en chimie organique

1/ Connaissant les numéros atomiques ${}_1\text{H}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{13}\text{Al}$, ${}_{17}\text{Cl}$, donner la structure électronique et géométrique de AlH_4^- , AlH_3 et AlCl_3 . Justifier vos réponses en vous appuyant sur la théorie de Lewis et la méthode V.S.E.P.R.

2/ Le chlorure d'aluminium se trouve sous forme dimère dans l'hexane et sous forme monomère dans l'éthoxyéthane (éther). Donner la structure du dimère, du solvant éther, et indiquer comment ce solvant peut stabiliser le monomère?

EXERCICE II - Déshydratation et oxydation des alcools

Soient deux alcools



1/ B est de configuration S : le nommer et le représenter (Cram).

2/ B est oxydé par le dichromate en un composé C (cétone). L'identifier et écrire l'équation bilan (milieu acide).

3/ A possède divers stéréoisomères. Nommer A. Représenter (Cram et Newman) les stéréoisomères en les identifiant.

4/ A par chauffage modéré en milieu acide conduit à un mélange d'alcènes dont E est le majoritaire. Identifier E (le nommer et le représenter en Cram et Newman). Préciser les sous-produits.

EXERCICE III : Les chloropropanols

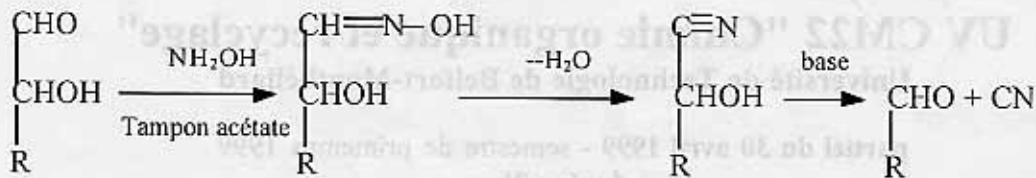
1/ Ecrire les formules semi-développées des chloropropanols isomères.

2/ Quels sont ceux qui sont susceptibles de présenter une activité optique? Représenter pour chacun d'eux l'énantiomère de configuration S.

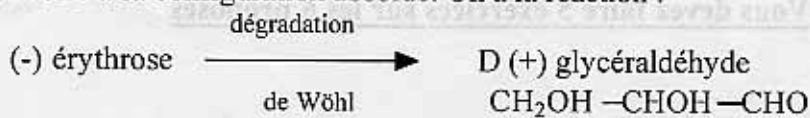
3/ La réaction de la soude aqueuse avec chacun des énantiomères ci-dessus, de configuration S, est une substitution nucléophile d'ordre 2. Etudier les produits obtenus, de façon précise en indiquant la configuration R et S du ou des produits formés.

EXERCICE IV : Configuration absolue d'un sucre

Dans la série des sucres, la dégradation de Wöhler permet de diminuer la longueur de la chaîne carbonée d'une unité selon le schéma :



On applique cette dégradation au (-) érythrose ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$) de façon à relier son pouvoir rotatoire à sa configuration absolue. On a la réaction :



D'autre part, le (-) érythrose est réduit en érythritol par H_2 . Ce composé est indédoublable.



1/ Donner la formule de l'érythritol

2/ Représenter le D (+) glycéraldéhyde en projection de Fischer. Donner la configuration en nomenclature R,S en la justifiant.

3/ Des données précédentes, déduire la représentation de Fischer du (-) érythrose. Donner la configuration R,S en la justifiant.

4/ Quelle est la configuration absolue du (+) érythrose? Déterminer la série d'appartenance D,L du (+) et du (-) érythrose.

EXERCICE V : Synthèse industrielle du glycérol

Quel produit (1) de monochloration obtient-on par action du chlore sur le propène à haute température, sachant que dans ces conditions (au-dessus de 400°C) la réaction de substitution l'emporte sur la réaction d'addition?

Par action du chlore en milieu acide aqueux sur (1) on obtient un produit (2) qui, en milieu modérément basique, donne (3) (formule brute : $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$), lequel, chauffé en milieu plus fortement basique sous pression, donne (4) ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). Cette suite de réactions constitue une synthèse industrielle du glycérol. On peut obtenir (3) à partir de l'hydroxy 3 propène ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) par l'action du chlore dans le tétrachlorure de carbone, qui conduit à un composé (7) isomère de (2), suivie par un traitement en milieu modérément basique.

Expliciter les structures de tous les produits.

Exercice VI : Réactivité des alcènes

Soit les alcènes de formule brute C_4H_8 .

1/ Ecrire les isomères possibles et donner leur nom.

2/ La déshydratation en milieu sulfurique du butanol conduit également aux trois isomères de la question précédente. Ecrire le mécanisme de la réaction.

3/ Soit A le composé prépondérant déterminé dans les deux question précédentes. Traité par de l'ozone à -65°C puis par réduction par du Zn en milieu acide, A conduit à un seul composé.

Donner la formule et le nom du dérivé obtenu après avoir précisé la structure de l'intermédiaire réactionnel obtenu.

4/ L'oxygénation catalytique ménagée de A ou l'action d'un paracide conduit à un composé B dont l'hydrolyse en milieu acide conduit à un composé C. Ecrire les formules de B et de C et les nommer.