DATE : lundi 14 décembre 2015	**NOM :**
GROUPE :	**PRENOM :**

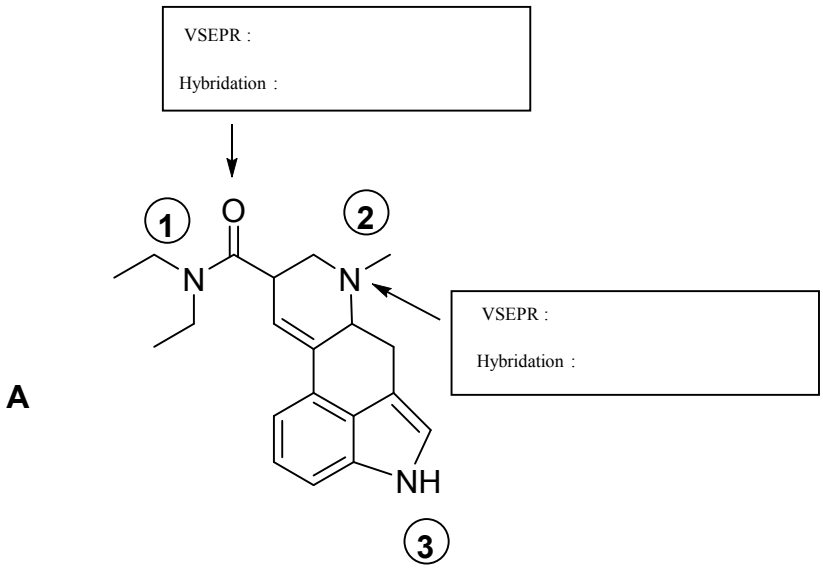
TD de Chimie Organique (L2/SV) – Contrôle Continu – 1h
La calculatrice est autorisée.

Exercices: répondre directement sur la feuille.

Données : Numéros atomiques (Z) : H (1) ; C (6) ; N (7) ; O (8)
Masses atomiques ($g.mol^{-1}$) : C=12 ; H=1 ; O=16

Exercice 1 (6 points)

Les *alcaloïdes* dénomment des substances naturelles à bases azotées, la plupart du temps d'origine végétale. Le composé **A** est un dérivé d'alcaloïde, dont la structure est la suivante :



A

1- Indiquer sur le dessin tous les doublets non liants présents dans cette molécule.
2- Indiquer le type selon les règles de Gillepsie (VSEPR) et l'hybridation des deux atomes pointés par une flèche.
3- Donner le nom correspondant aux différentes fonctions azotées (1 à 3).

N-**1** :
N-**2** :
N-**3** :

4- Les alcaloïdes sont des bases de Brönsted.

Qu'est ce qu'une base de Brönsted ? :

5- Indiquer pour l'alcaloïde **A** quelle est la fonction azotée la plus basique ? Justifier votre réponse.

Quelle est la fonction azotée la plus basique ?

N-1 ☐ N-2 ☐ N-3 ☐

Origine de la basicité :

Justifier en écrivant le cas échéant les formes mésomères limites :

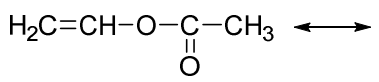
Exercice 2 (3 points)

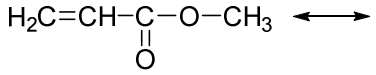
Electronégativité : Cl : 2,8 – C : 2,5 - N : 3,1 - O : 3,5 – H : 2,2

1- Indiquer les effets électroniques des groupements suivants :

Groupe	Effet inductif	Effet mésomère
-Cl		
$-OCOCH_3$		
$-COOCH_3$		

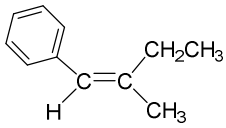
2- Justifier les effets mésomères des groupes fonctionnels ($-OCOCH_3$ et $-COOCH_3$) en écrivant les formes mésomères limites des molécules suivantes :





Exercice 3 (5,5 points)

On considère le composé **1** de stéréochimie Z :



(*Z*)-**1**

1- Donner les *formules semi-développées* des deux produits obtenus lors de la réaction de (Z)-**1** avec HBr. Entourer le produit majoritaire obtenu et justifier sa formation par l'écriture du mécanisme réactionnel.

Indiquer de quelle classe de réaction il s'agit :

2- Donner la structure du (des) produit(s) formé(s) lors des réactions ci-dessous, et préciser le cas échéant les configurations absolues des centres d'asymétrie :

(Z)-**1** + Br_2 ⟶

(Z)-**1**+ $KMnO_4$ concentré ⟶

Exercice 4 (6 points)

On souhaite identifier un composé **2** contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène. L'étude analytique et spectroscopique de **2** a donné les résultats suivants :

Analyse élémentaire :	% C =68,18 ; % H =13,64
Spectrométrie de masse :	l'ion moléculaire apparaît à m/z = 88
Spectre IR :	on observe ni de bande de vibration caractéristique d'un groupe carbonyle ni de bande de vibration d'un groupe hydroxyle.
Spectre RMN ^{1}H :	δ = 0,92 ppm ; triplet ; intégration : 3H
	δ = 1,18 ppm ; doublet ; intégration : 3H
	δ = 1,47 ppm ; quintuplet ; intégration : 2H
	δ = 3,03 ppm ; sextuplet ; intégration : 1H
	δ = 3,31ppm ; singulet ; intégration : 3H

A partir de ces données :

1) Déterminer la formule brute (formule moléculaire) de **2** en détaillant vos calculs.

2) Calculer le nombre d'insaturation (n_i ou DBE) de **2** en justifiant par une formule.

3) A partir des données infrarouge, déduire la (les) fonction(s) présente(s) dans **2**.

4) Interpréter le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer la formule semi-développée de **2**.

DATE : lundi 14 décembre 2015	**NOM :**
GROUPE :	**PRENOM :**

TD de Chimie Organique (L2/SV) – Contrôle Continu – 1h

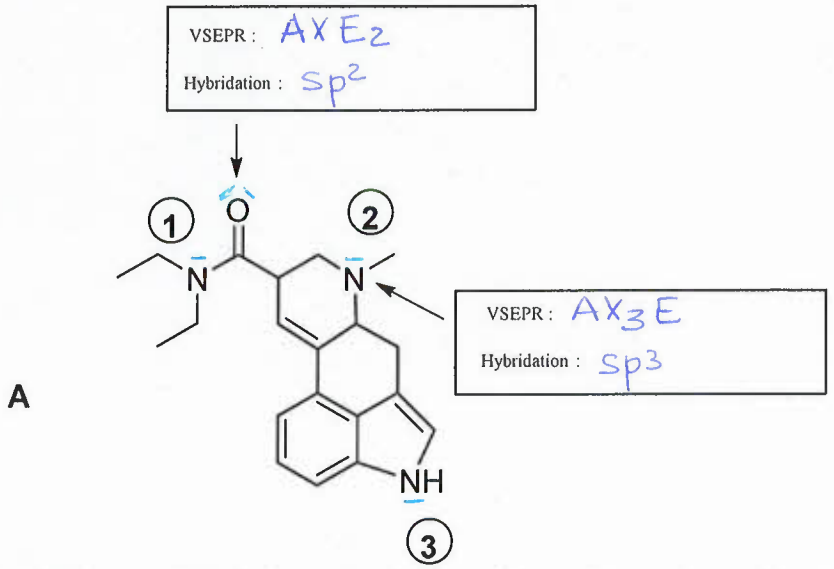
La calculatrice est autorisée.

Exercices: répondre directement sur la feuille.

Données : Numéros atomiques (Z) : H (1) ; C (6) ; N (7) ; O (8)
Masses atomiques ($g.mol^{-1}$) : C=12 ; H=1 ; O=16

Exercice 1 (6 points)

Les *alcaloïdes* dénomment des substances naturelles à bases azotées, la plupart du temps d'origine végétale. Le composé **A** est un dérivé d'alcaloïde, dont la structure est la suivante :



A

1- Indiquer sur le dessin tous les doublets non liants présents dans cette molécule.
2- Indiquer le type selon les règles de Gillepsie (VSEPR) et l'hybridation des deux atomes pointés par une flèche.
3- Donner le nom correspondant aux différentes fonctions azotées (1 à 3).

N-**1** : Amide

N-**2** : Amine

N-**3** : Amine (aromatique)

4- Les alcaloïdes sont des bases de Brönsted.

Qu'est ce qu'une base de Brönsted ? :

espèce capable de capter un proton

5- Indiquer pour l'alcaloïde **A** quelle est la fonction azotée la plus basique ? Justifier votre réponse.

Quelle est la fonction azotée la plus basique ?

N-1 ☐ N-2 ☒ N-3 ☐

Origine de la basicité :

doublet non liant porté par l'atome d'azote

Justifier en écrivant le cas échéant les formes mésomères limites :

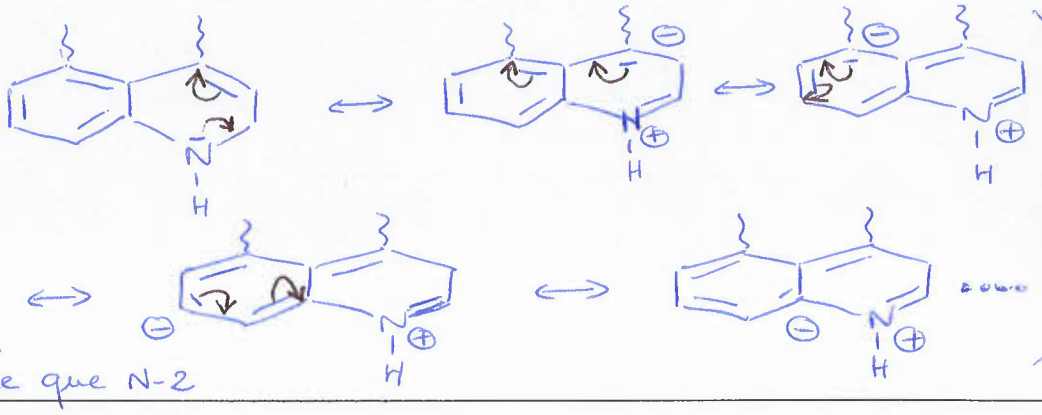
On peut admettre que la fonction azotée la plus basique est celle dont l'atome d'azote fonctionnel est le plus riche en e^-

→ N-2 : pas de formes mésomères limites, donc doublet d'e^- plus disponible pour capter un proton ⇒ le + basique

→ N-1 :

délocalisation du doublet électronique donc - basique que N-2

→ N-3 : grande délocalisation du doublet électronique (+ de formes mésomères) donc - basique que N-2



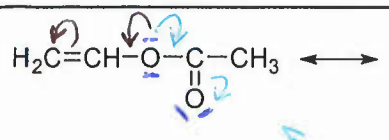
Exercice 2 (3 points)

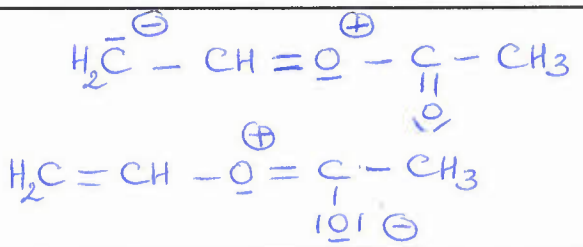
Electronégativité : Cl : 2,8 – C : 2,5 - N : 3,1 - O : 3,5 – H : 2,2

1- Indiquer les effets électroniques des groupements suivants :

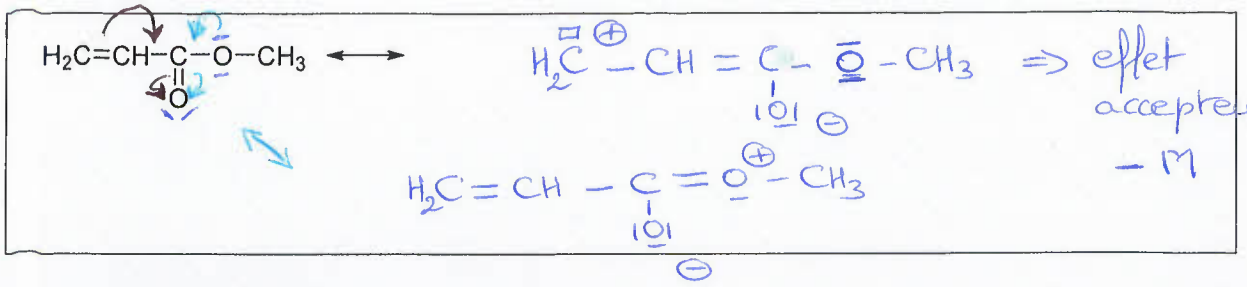
Groupe	Effet inductif	Effet mésomère
-Cl	− I	+ M
$-OCOCH_3$	− I	+ M
$-COOCH_3$	− I	− M

2- Justifier les effets mésomères des groupes fonctionnels ($-OCOCH_3$ et $-COOCH_3$) en écrivant les formes mésomères limites des molécules suivantes :



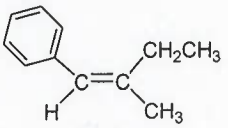


⇒ effet donneur +M

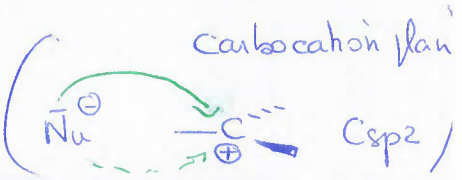


Exercice 3 (5,5 points)

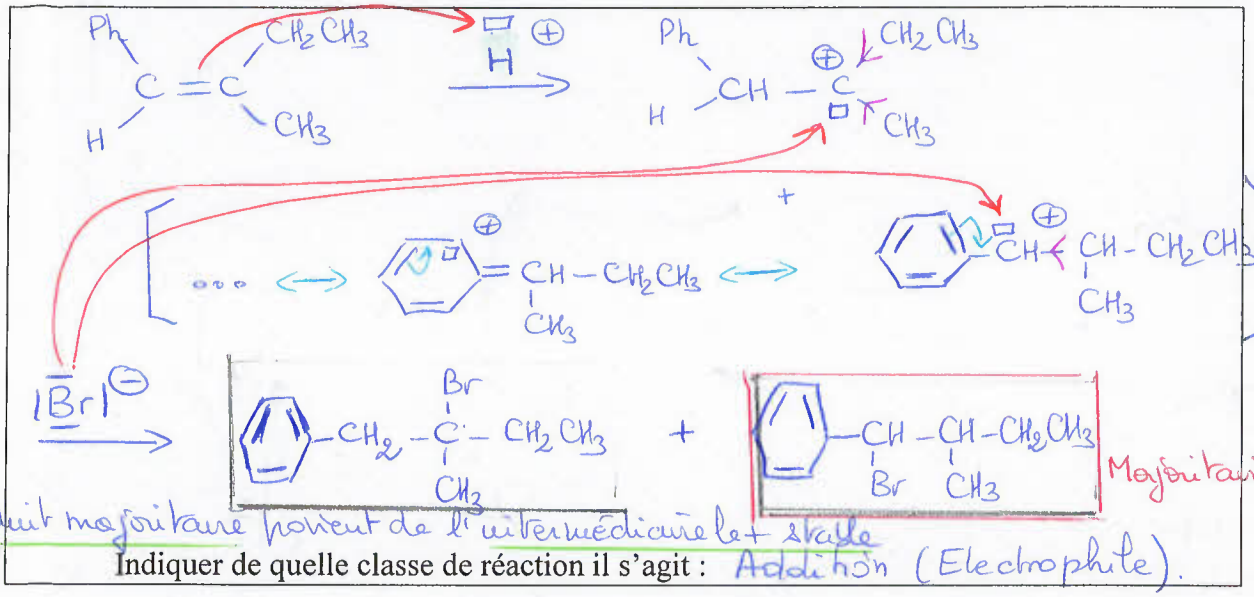
On considère le composé **1** de stéréochimie Z :



(Z)-1



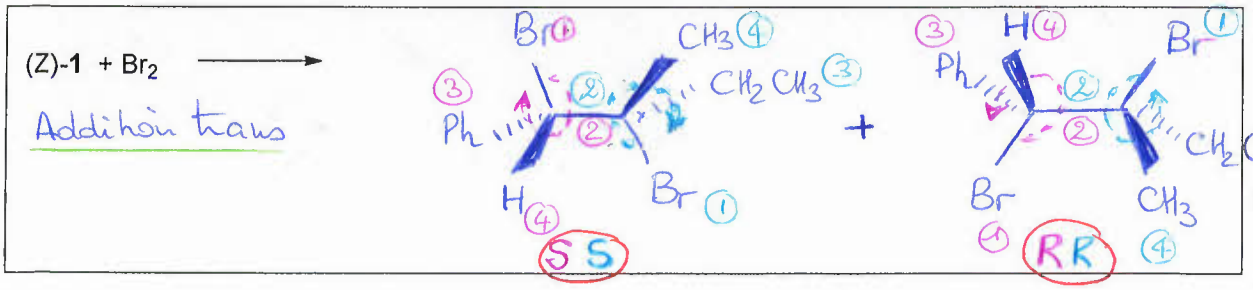
1- Donner les *formules semi-développées* des deux produits obtenus lors de la réaction de (Z)-**1** avec HBr. Entourer le produit majoritaire obtenu et justifier sa formation par l'écriture du mécanisme réactionnel.

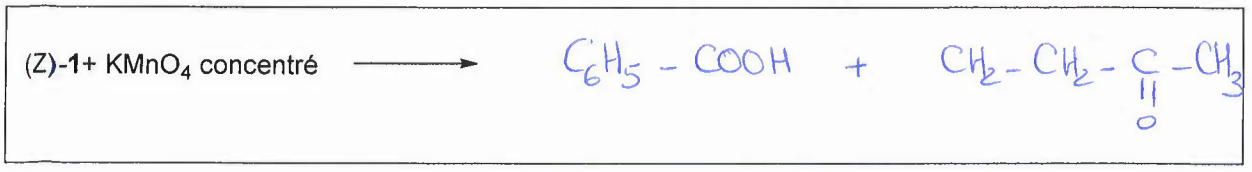


produit majoritaire provient de l'intermédiaire le + stable

Indiquer de quelle classe de réaction il s'agit : Addition (Electrophile).

2- Donner la structure du (des) produit(s) formé(s) lors des réactions ci-dessous, et préciser le cas échéant les configurations absolues des centres d'asymétrie :





Exercice 4 (6 points)

On souhaite identifier un composé **2** contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène. L'étude analytique et spectroscopique de **2** a donné les résultats suivants :

Analyse élémentaire :	% C =68,18 ; % H =13,64
Spectrométrie de masse :	l'ion moléculaire apparaît à m/z = 88
Spectre IR :	on n'observe ni de bande de vibration caractéristique d'un groupe carbonyle ni de bande de vibration d'un groupe hydroxyle.
Spectre RMN ^{1}H :	δ = 0,92 ppm ; triplet ; intégration : 3H δ = 1,18 ppm ; doublet ; intégration : 3H δ = 1,47 ppm ; quintuplet ; intégration : 2H δ = 3,03 ppm ; sextuplet ; intégration : 1H δ = 3,31ppm ; singulet ; intégration : 3H

A partir de ces données :

1) Déterminer la formule brute (formule moléculaire) de **2** en détaillant vos calculs.

$$\%C = \frac{12x \times 100}{M} \Rightarrow x = \frac{\%C \times M}{1200} \quad x = \frac{68,18 \times 88}{1200} \simeq 5$$

$$\%H = \frac{1y \times 100}{M} \Rightarrow y = \frac{\%H \times M}{100} \Rightarrow y = \frac{13,64 \times 88}{100} \simeq 12$$

$$\%O = \frac{16z \times 100}{M} \Rightarrow z = \frac{\%O \times M}{1600} \quad z = \frac{18,18 \times 88}{1600} = 1$$

formule moléculaire : $C_5H_{12}O$

2) Calculer le nombre d'insaturation (n_i ou DBE) de **2** en justifiant par une formule.

$$n_i = \frac{2 \times 5 + 2 - 12}{2} = 0$$

3) A partir des données infrarouge, déduire la (les) fonction(s) présente(s) dans **2**.

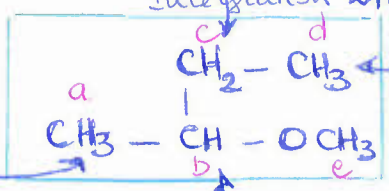
éther-oxyde

4) Interpréter le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer la formule semi-développée de **2**.

5 signaux :

δ = 1,47 ppm
quintuplet (protons H_c couplés avec 1 proton H_b et 3 protons H_d)
Intégration 2H

δ = 1,18 ppm
doublet (protons H_a couplés avec 1 H_b)
intégration 3H



δ = 0,92 ppm
triplet (protons H_d couplés avec 2 protons H_c)
Intégration 3H

δ = 3,31 ppm
singulet (protons H_e non couplés)
intégration 3H

δ = 3,03 ppm
sextuplet (proton H_b couplé avec 3 protons H_a + 2 protons H_c)
intégration 1H

DATE : lundi 14 décembre 2015	**NOM :**
GROUPE :	**PRENOM :**

TD de Chimie Organique (L2/SV) – Contrôle Continu – 1h
La calculatrice est autorisée.

Exercices: répondre directement sur la feuille.

Données : Numéros atomiques (Z) : H (1) ; C (6) ; N (7) ; O (8)
Masses atomiques ($g.mol^{-1}$) : C=12 ; H=1 ; O=16

/20,5

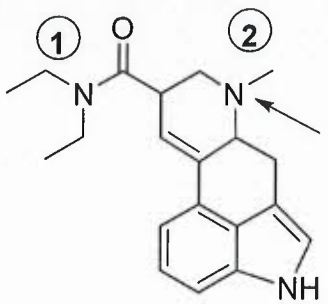
(Ne pas modifier la note lorsqu'on donnera la note /20)

Exercice 1 (6 points)

Les *alcaloïdes* dénomment des substances naturelles à bases azotées, la plupart du temps d'origine végétale. Le composé **A** est un dérivé d'alcaloïde, dont la structure est la suivante :

VSEPR :
Hybridation :

2x0,25



VSEPR :
Hybridation :

2x0,25

A

0,75 ← 1- Indiquer sur le dessin tous les doublets non liants présents dans cette molécule. -0,25/erreur

1 2- Indiquer le type selon les règles de Gillepsie (VSEPR) et l'hybridation des deux atomes pointés par une flèche.

0,75 3- Donner le nom correspondant aux différentes fonctions azotées (1 à 3).

N-1 :	0,25
N-2 :	0,25
N-3 :	0,25

0,25 4- Les alcaloïdes sont des bases de Brönsted.

Qu'est ce qu'une base de Brönsted ? :

5- Indiquer pour l'alcaloïde **A** quelle est la fonction azotée la plus basique ? Justifier votre réponse.

Quelle est la fonction azotée la plus basique ?

0,5 N-1 ☐ N-2 ☐ N-3 ☐

Origine de la basicité :

0,5

Justifier en écrivant le cas échéant les formes mésomères limites :

2,25

raisonnement qui répond à la problématique. 0,5

N-2 pas de f. limite : 0,25

N-1 2 f. limites : 0,5

N-3 au 2 f limites : 0,5

Conclusion : 0,5

Exercice 2 (3 points)

Electronégativité : Cl : 2,8 – C : 2,5 - N : 3,1 - O : 3,5 – H : 2,2

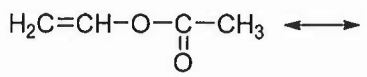
1

1- Indiquer les effets électroniques des groupements suivants : -0,25/erreur

Groupe	Effet inductif	Effet mésomère
-Cl		
$-OCOCH_3$		
$-COOCH_3$		

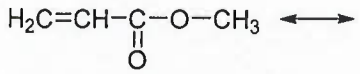
2- Justifier les effets mésomères des groupes fonctionnels ($-OCOCH_3$ et $-COOCH_3$) en écrivant les formes mésomères limites des molécules suivantes :

1



2 x 0,5

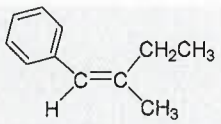
1



2x0,5

Exercice 3 (5,5 points)

On considère le composé **1** de stéréochimie Z :



(Z)-1

1- Donner les *formules semi-développées* des deux produits obtenus lors de la réaction de (Z)-**1** avec HBr. Entourer le produit majoritaire obtenu et justifier sa formation par l'écriture du mécanisme réactionnel.

3

- Mécanisme : 1
- produits : 2 x 0,5 et produit majoritaire : 0,5
- justificat° produit majoritaire : 0,5

(Si pas justifié compter 0)

Indiquer de quelle classe de réaction il s'agit :

2- Donner la structure du (des) produit(s) formé(s) lors des réactions ci-dessous, et préciser le cas échéant les configurations absolues des centres d'asymétrie :

1,5

(Z)-**1** + Br_2 ⟶

Stéréoisomères 2 x 0,5

Configurations 2 x 0,25

(Z)-**1**+ $KMnO_4$ concentré ⟶

0,5 + 0,5

1

Exercice 4 (6 points)

On souhaite identifier un composé **2** contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène. L'étude analytique et spectroscopique de **2** a donné les résultats suivants :

Analyse élémentaire :	% C =68,18 ; % H =13,64
Spectrométrie de masse :	l'ion moléculaire apparaît à m/z = 88
Spectre IR :	on observe ni de bande de vibration caractéristique d'un groupe carbonyle ni de bande de vibration d'un groupe hydroxyle.
Spectre RMN ^{1}H :	δ = 0,92 ppm ; triplet ; intégration : 3H
	δ = 1,18 ppm ; doublet ; intégration : 3H
	δ = 1,47 ppm ; quintuplet ; intégration : 2H
	δ = 3,03 ppm ; sextuplet ; intégration : 1H
	δ = 3,31ppm ; singulet ; intégration : 3H

A partir de ces données :

1,5

1) Déterminer la formule brute (formule moléculaire) de **2** en détaillant vos calculs.

calculs : 1

formule brute : 0,5

1

2) Calculer le nombre d'insaturation (n_i ou DBE) de **2** en justifiant par une formule.

formule + valeur
0,5 0,5

0,5

3) A partir des données infrarouge, déduire la (les) fonction(s) présente(s) dans **2**.

3

4) Interpréter le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer la formule semi-développée de **2**.

Attribution : 1

Multiplicité : 1

Structure : 1