

Jeudi 27 novembre 2003 ; 10h15 - 12h15

EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE DE BASE

Les temps sont donnés à titre indicatif.

me 30

Exercice n° 1 (20 min.)

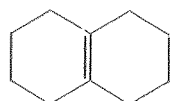
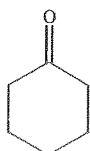
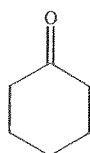
1.5 (1.5) Ecrire l'équilibre conformationnel du (1R, 2S)-2-méthylcyclohexanol et dessiner le conformère le plus stable en représentation de Newman. Calculer le pourcentage du conformère le plus stable.

On donne $-\Delta G^\circ(\text{OH}) = 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-\Delta G^\circ(\text{CH}_3) = 1,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

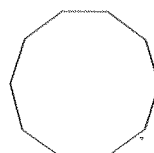
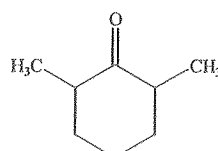
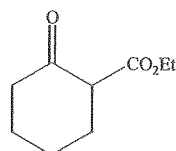
Exercice n° 2 (15 min.)

4.5 (4.5) On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Comment passer des composés A aux composés B ?

A

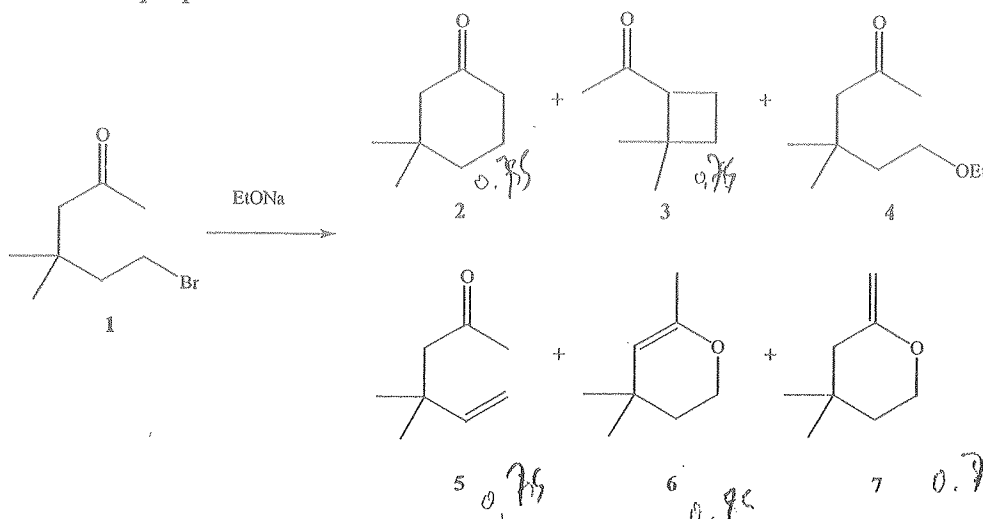


B



4.5 (4.5) Exercice n° 3 (15 min.)

L'action d'éthylate de sodium (EtONa) sur le dérivé bromé 1 entraîne la formation de six produits 2 à 7. Expliquer leur formation.

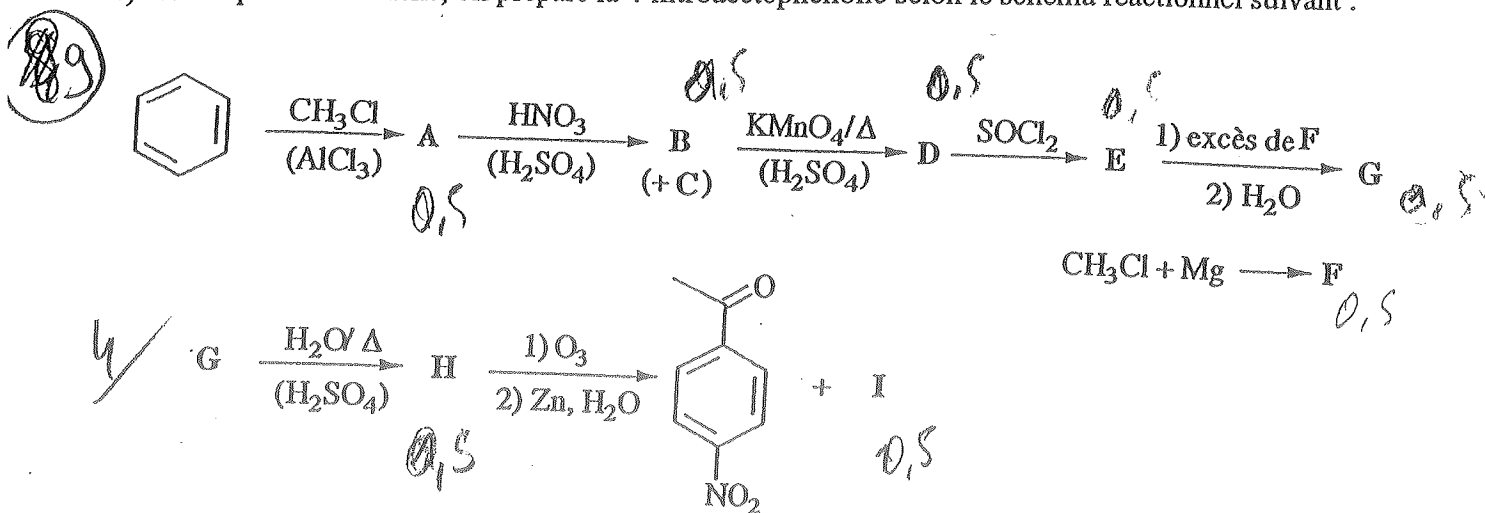


0.5 + 0.25 explication

Exercice n° 4 (35 min.)

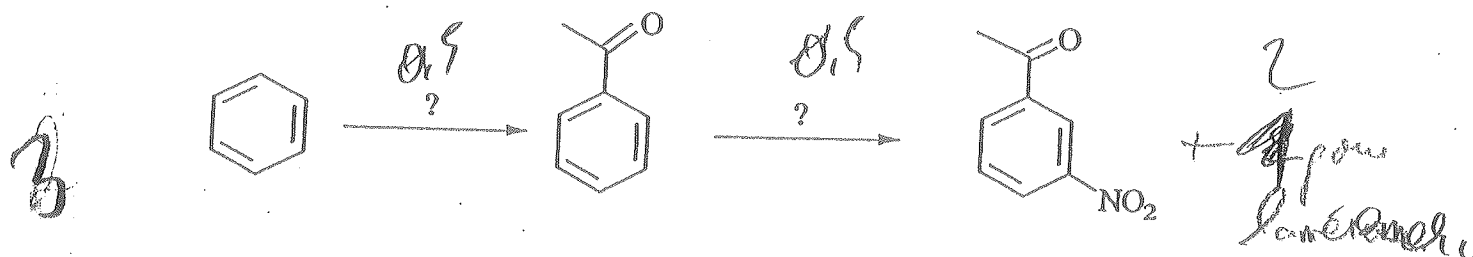
Les trois questions sont indépendantes.

1) Au départ du benzène, on prépare la 4-nitroacétophénone selon le schéma réactionnel suivant :



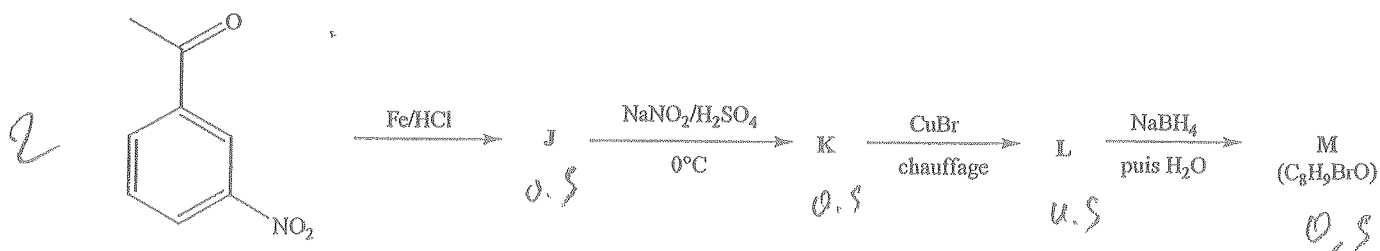
Donner les structures des composés A à I.

2) La 3-nitroacétophénone peut être préparée en deux étapes :



- Donner le ou les réactif(s) nécessaire(s) pour réaliser chacune des étapes.
- Expliquer la régiosélectivité observée lors de la deuxième étape, en utilisant la théorie de la mésomérie.

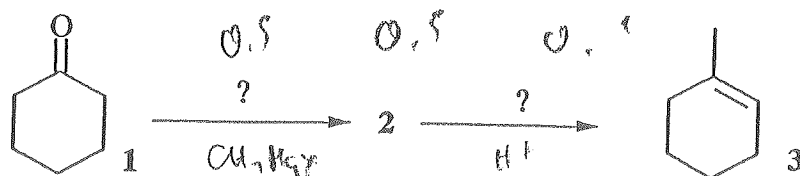
3) Les réactions suivantes sont réalisées à partir de la 3-nitroacétophénone.



Donner les structures des composés J à M.

Exercice n° 5 (35 min.)

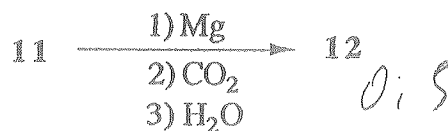
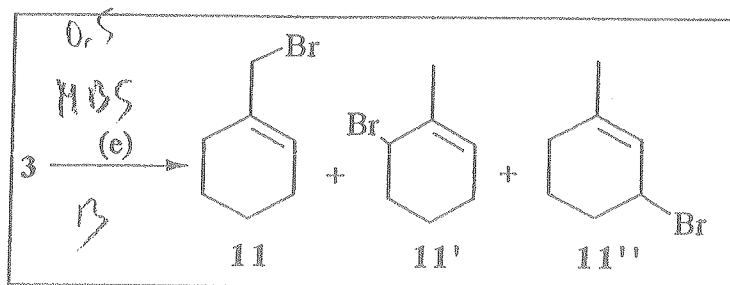
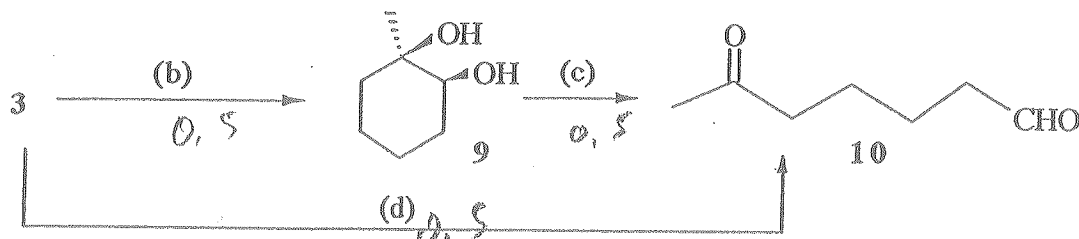
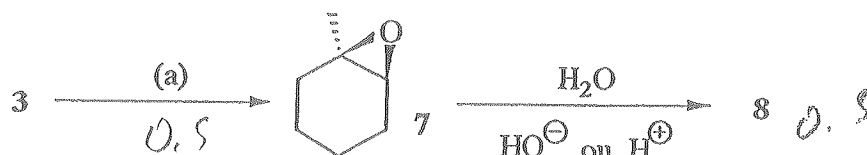
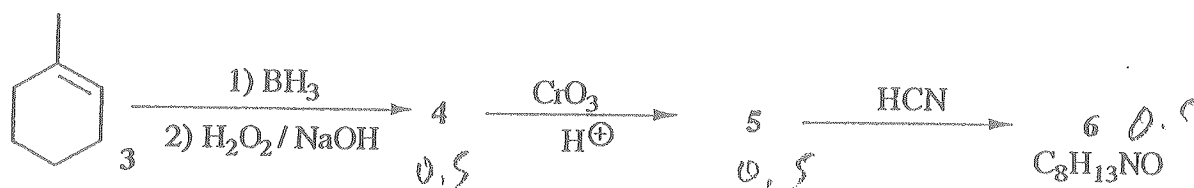
a) Le méthylcyclohexène 3 est préparé à partir de la cyclohexanone 1, selon la séquence réactionnelle suivante:



Compléter le schéma ci-dessus en donnant la structure du composé 2 et le ou les réactif(s) utilisés

b) Proposer une autre synthèse de méthylcyclohexène 3 à partir de 2-méthylbutadiène

c) Le méthylcyclohexène 3 est soumis à plusieurs réactions selon les schémas ci-dessous:



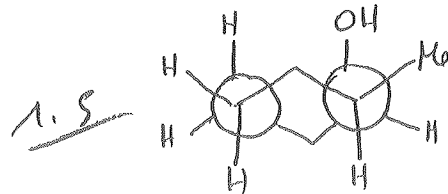
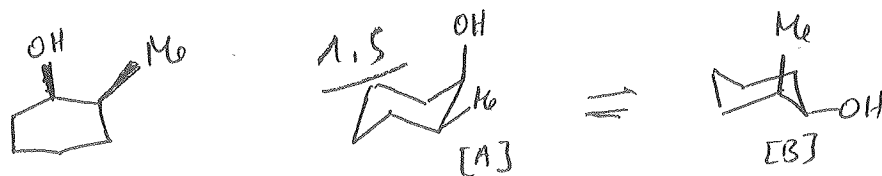
Donner la structure des composés 4, 5, 6, 8, 12 et indiquer, le ou les réactif(s) utilisé(s) au cours des étapes a, b, c, d, e. Justifier.

①

14430

I)

⑤

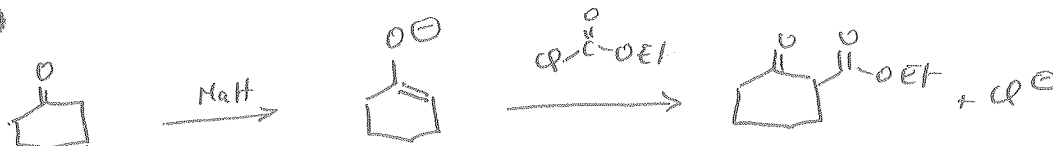


$$\Delta G = 1.7 - 1 = 0.7 = RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

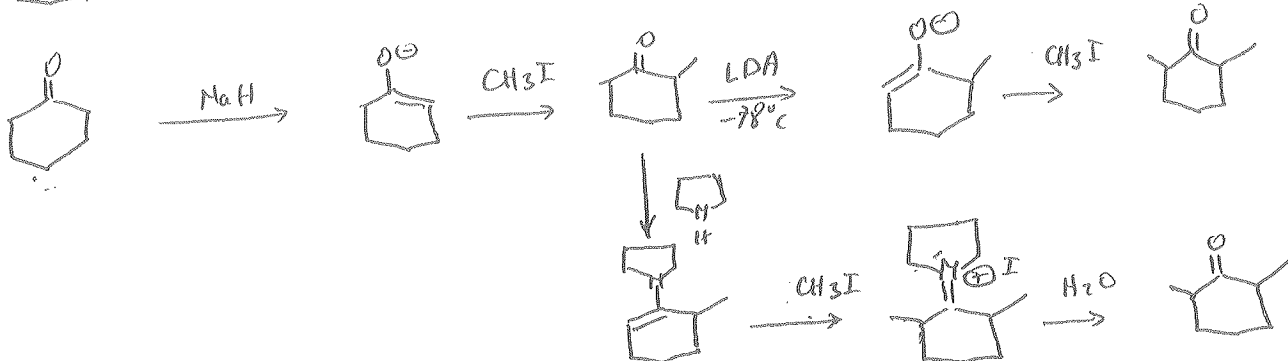
$$\frac{[B]}{[A]} = 0.3 \Rightarrow [A] = 76\%$$

II) ④.5

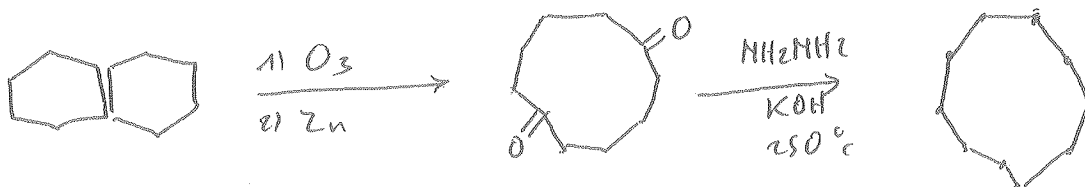
1.5



1.5

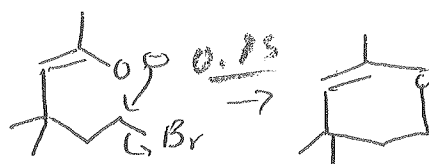
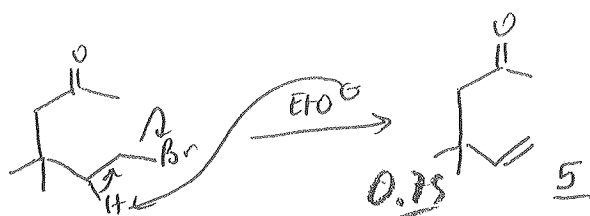
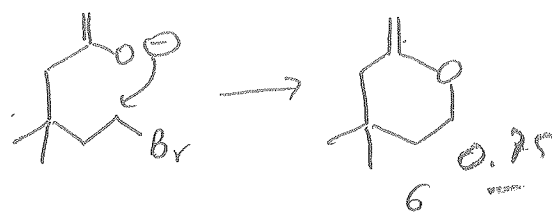
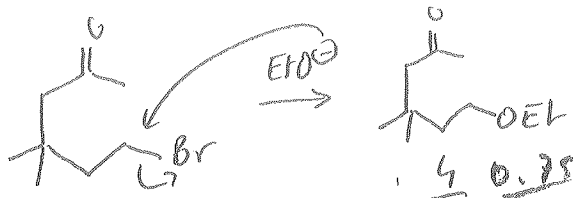
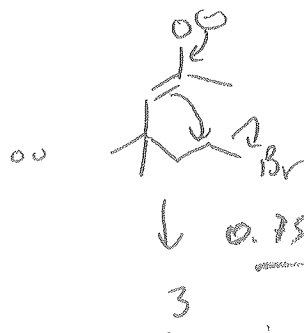
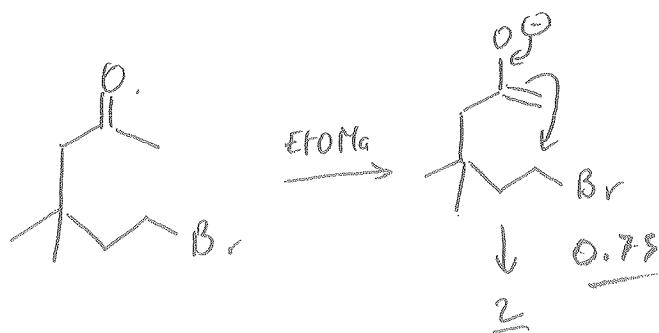


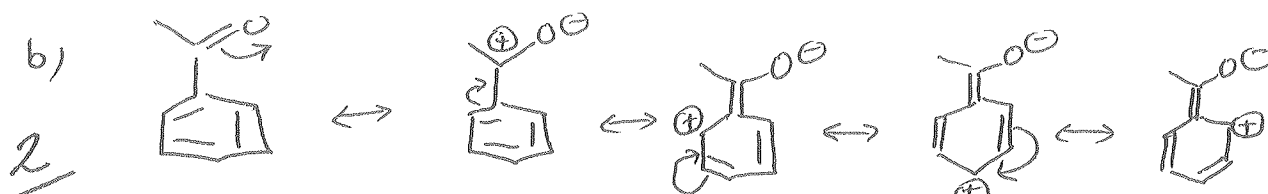
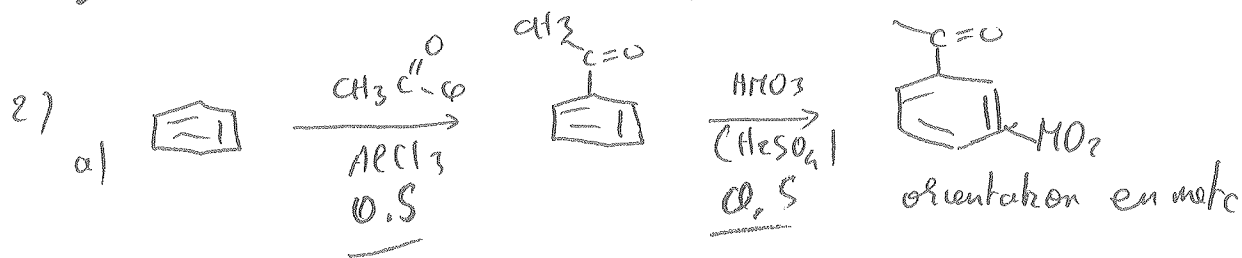
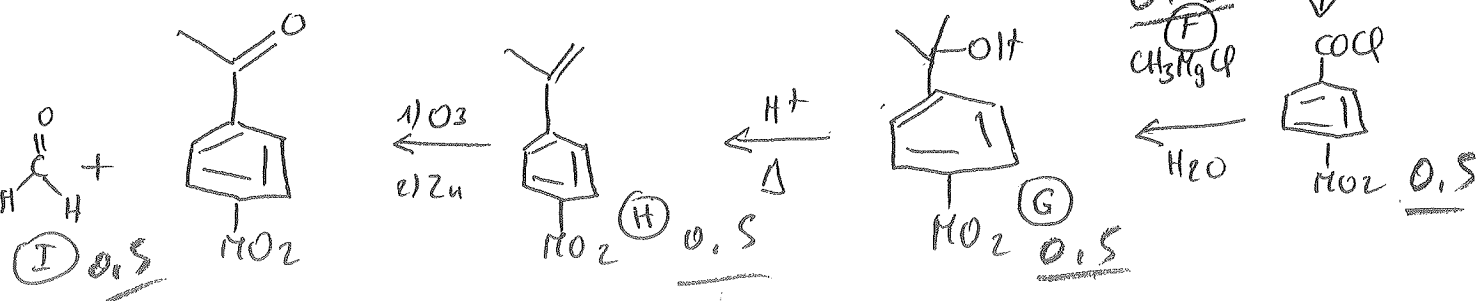
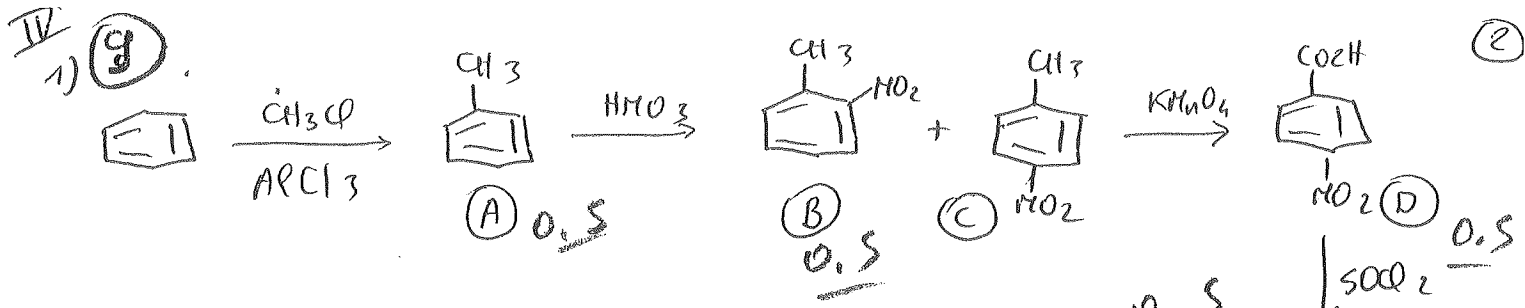
1.5



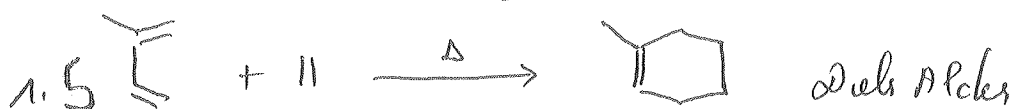
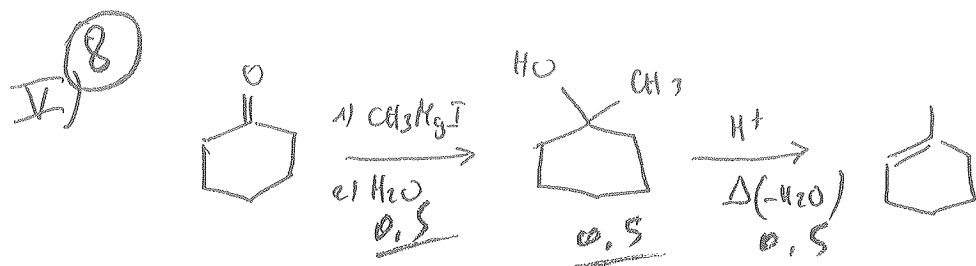
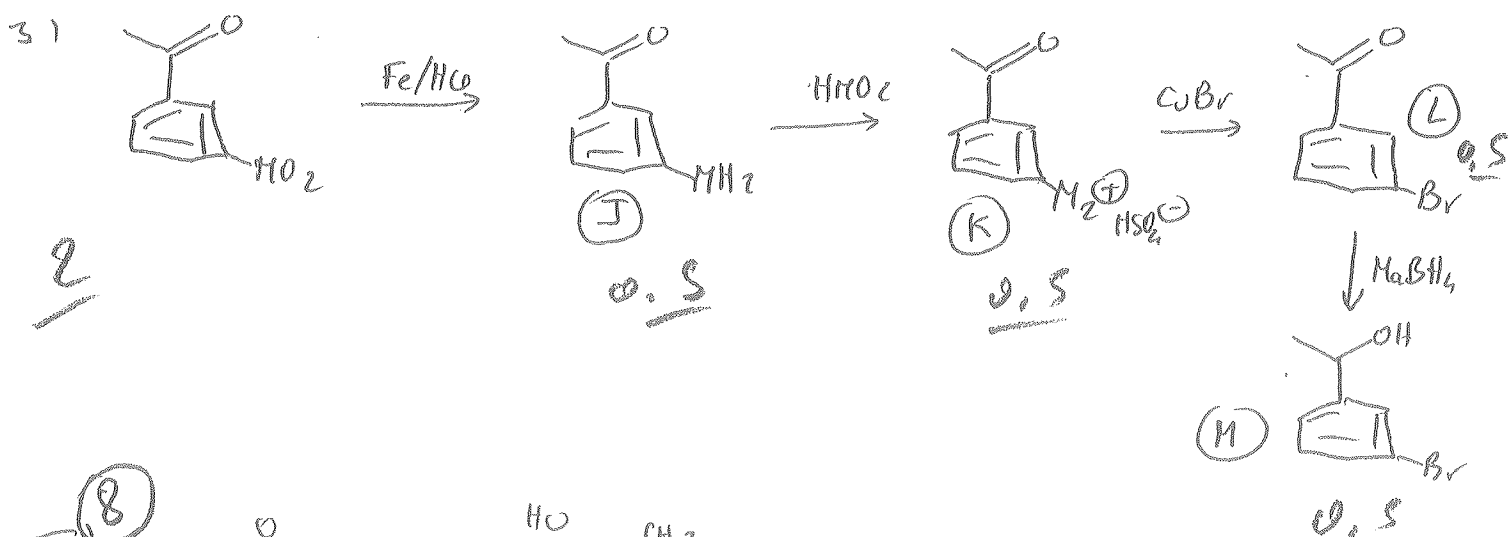
III

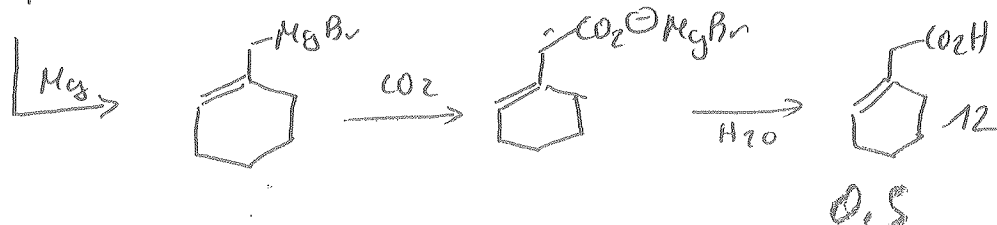
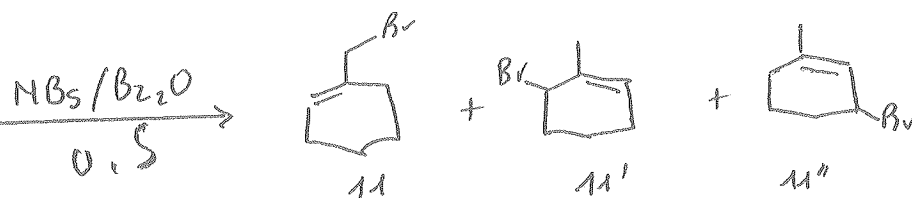
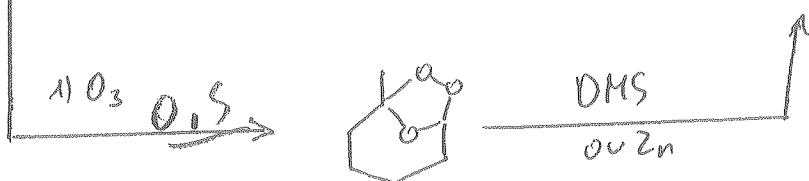
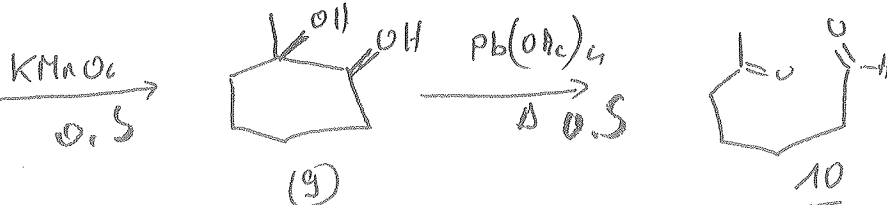
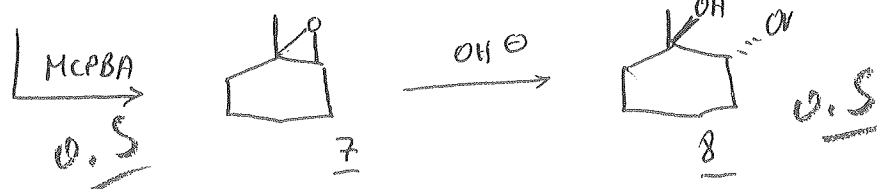
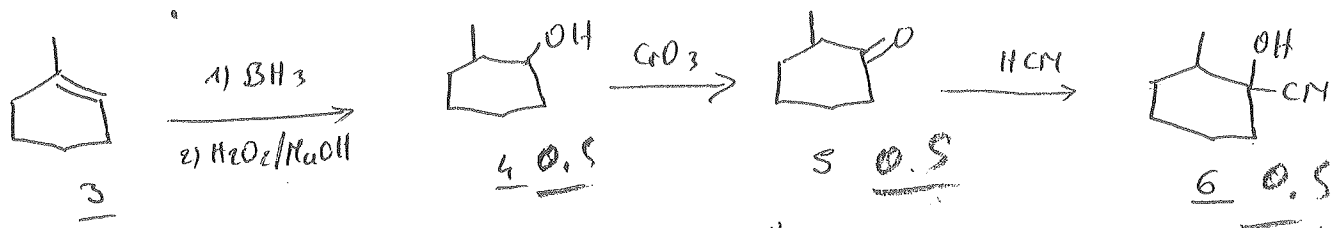
④.5





Le groupement acetyl diminue la densité électronique en position ortho et para, si bien qu'il oriente la SEAr en position meta





Deuxième Session – Chimie Organique - Durée 1h 30

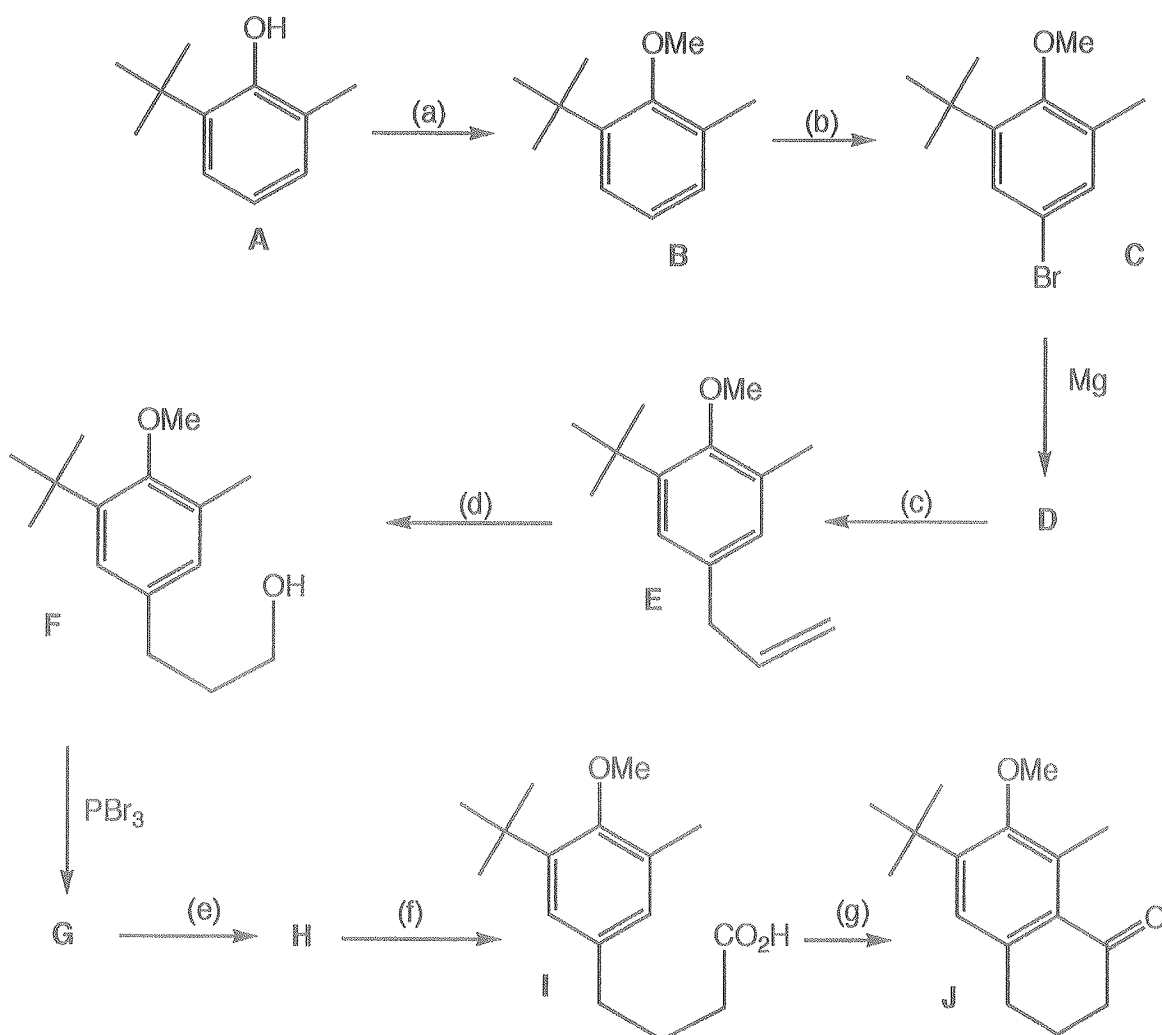
I) (15 mn) Stéréochimie

- 1- Représenter le (1R, 2S, 5R)-1-chloro-2-isopropyl-5-méthylcyclohexane dans l'espace
- 2- Ecrire l'équilibre conformationnel de ce composé et préciser le conformère le plus stable.
- 3- En présence de potasse, un des conformères de ce composé subit une élimination de type E2 ; Donner le mécanisme, la structure du produit obtenu et son nom en nomenclature officielle IUPAC.

II) (30 mn) Synthèse

Le schéma réactionnel suivant permet de transformer le dérivé phénolique (A) en composé bicyclique (J).

- 1) Donner la nature des réactifs (a)-(g). Préciser les structures de (D), (G) et (H).
- 2) Justifier la sélectivité de la bromation du produit (B) donnant le composé (C).
- 3) Donner le mécanisme de la transformation (E) → (F) et I → J.



IV) (20 mn) Substitution Nucléophile:

On considère la réaction de substitution nucléophile suivante:



La réaction est d'ordre un par rapport au nucléophile et à l'halogénure d'alkyle.

- Quelle est l'équation de vitesse de cette réaction?
- La vitesse de cette réaction dépend du solvant utilisé:

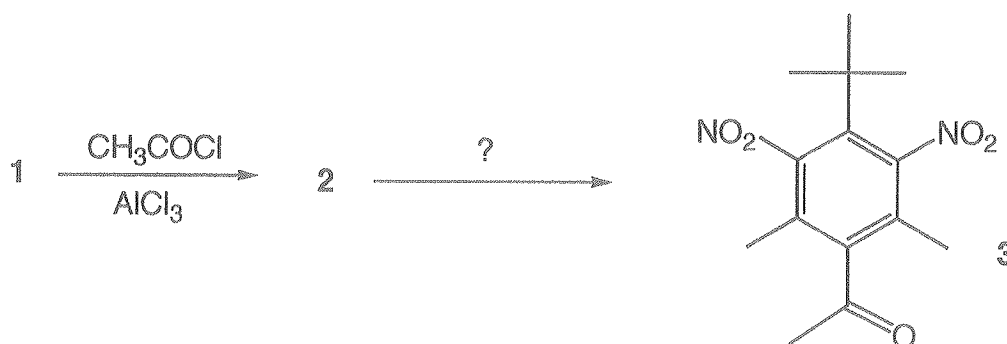
solvant	k (vitesse relative)	μ ((debye))
Et_2O	1	1,15
CH_3COCH_3	1300	2,69

Décrire le mécanisme de la réaction et justifier l'influence du solvant sur la vitesse de substitution.

- Connaissez vous un autre mécanisme de substitution nucléophile ? Pourquoi ce dernier n'est-il pas favorisé dans ce cas.

V) (25 mn) Synthèse du musc cétone:

La synthèse du musc cétone 3 est réalisée à partir du *t*-butyl-3,5-diméthylbenzène 1, selon la suite de réactions :



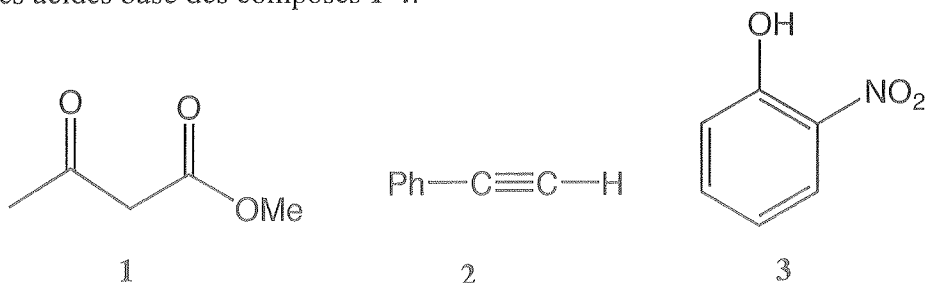
- Donner la structure des composés 1 et 2.
- Indiquer les réactifs nécessaires pour réaliser la réaction 2 $\rightarrow$ 3.
- Expliquer la formation des composés 2 et 3 en donnant le mécanisme des réactions et en justifiant la régiosélectivité par la théorie de la mésomérie et par les effets stériques.

Licence professionnelle BPL & BPF
Bases de Chimie Organique- Examen 2 12 04- durée 2h

Les temps sont donnés à titre indicatifs

I) (15 mn) COUPLES ACIDE-BASES:

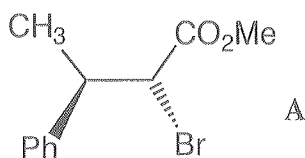
Ecrire les couples acides base des composés 1-4:



Attribuer les valeurs de pKa 7,2- 14,2- 28 aux composés 1-3 suivants, et justifier votre réponse par l'interprétation des effets électroniques et l'écriture de formes mésomères s'il y a lieu.

II) (20mn) STEREOCHIMIE :

1) Donner la nomenclature et la stéréochimie du composé A ci-dessous, selon les règles de l'IUPAC.

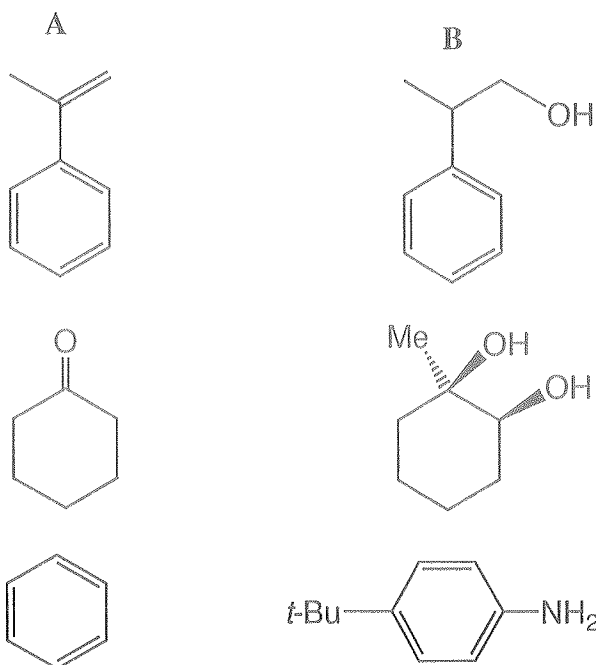


2) Représenter le conformère le plus stable en projection de Newman selon les liaisons C(2)-C(3)

3) L'action d'éthylate de sodium (EtONa) sur A entraîne la formation d'un composé B.

Donner sa structure et justifier sa formation en donnant le mécanisme de la réaction.

III) (20 mn) SYNTHÈSE: Proposer une synthèse des composés B à partir de A en utilisant tous les réactifs minéraux ou organiques nécessaires:



IV) (5mn) POLARITE:

Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants: Et₂O, CH₃COCH₃, CH₃OH, C₆H₁₂, benzène, HCONMe₂ (DMF), CH₂Cl₂. Indiquer les solvants polaires protiques

V) (20 mn) CONFORMATION:

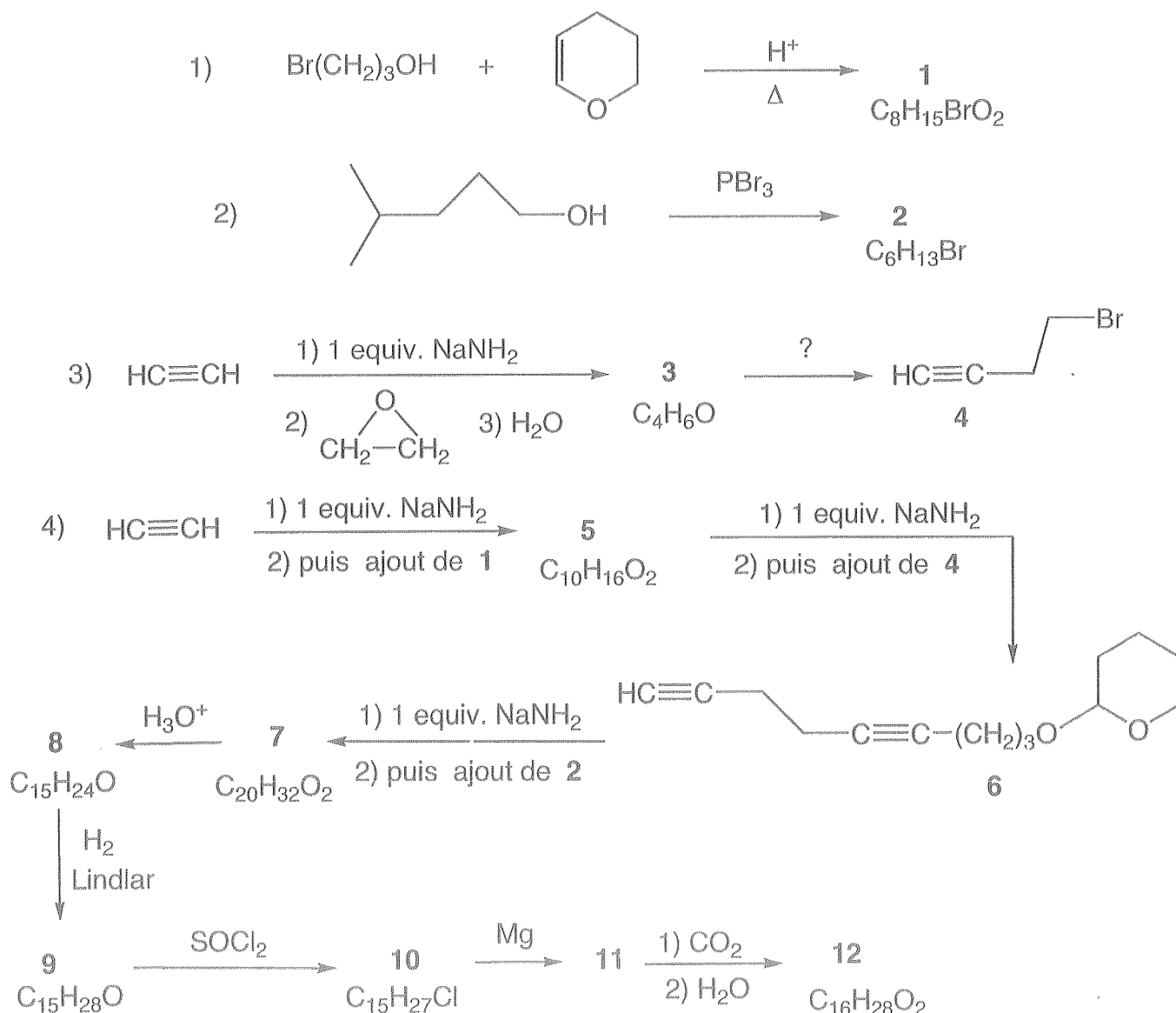
1) Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 1,6 et 3,4, l'équilibre conformationnel du (1*R*, 3*S*)-3-méthylcyclohexanol.

2) Calculer $-\Delta G^\circ$ (kJ mol⁻¹) de l'équilibre entre les deux conformères chaises

$R = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $-\Delta G^\circ$ (kJ mol⁻¹): Me = 7,1 et OH = 3,3

VI) (40 mn) SYNTHÈSE:

L'acide (5*Z*, 9*Z*)-14-méthylpentadéca-5,9-diénoïque **12** a été isolé de coraux marins et présente de très intéressantes propriétés antibiotiques contre les bactéries pathogènes Gram-positives (*Synthesis* 1997, 1195). Sa synthèse est réalisée selon la suite de réactions suivantes:



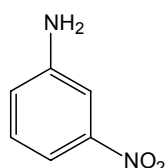
Compléter le schéma réactionnel et donner la structure des composés **1** à **3**, **5**, **7** à **12** en justifiant leur formation et la stéréochimie s'il y a lieu. Donner le mécanisme des réactions conduisant à **1**, **3** et **12** (à partir de **11**)

Examen de Chimie Organique de Base (2h)

Aucun document n'est autorisé.

Exercice N°1 (15 min.) – Couples acide-bases

Ecrire les couples acide-bases des composés 1-4.



1



2



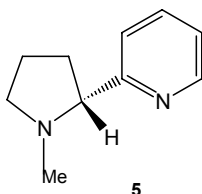
3



4

Attribuer les valeurs du pK_a 5,2 4,6 2,45 et 0,78 aux composés 1-4 et justifier votre réponse par l'interprétation des effets électroniques et l'écriture de formes mésomères s'il y a lieu.

Exercice N°2 (10 min.) – Couples acide-bases



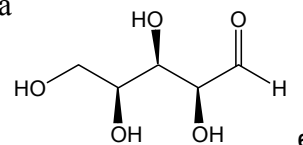
5

La nicotine 5, sous sa forme basique est beaucoup mieux absorbée par les cellules du corps humain que sous l'une ou l'autre de ses deux formes acides. ($\text{pK}_{a1} = 3,1$ et $\text{pK}_{a2} = 8$ à 20°C)

- 1) Ecrire les deux formes acides de la nicotine et leur attribuer le pK_a correspondant en justifiant votre réponse.
- 2) L'ammoniac est un additif du tabac dans les cigarettes. Que se passe-t'il lorsque l'on ajoute NH_3 sur la forme diacide ? En déduire le rôle chimique de l'ammoniaque ajoutée au tabac. $\text{pK}_a(\text{NH}_3) = 9,25$.

Exercice N°3 (15 min.) – Stéréochimie

- 1) Nommer le composé 6 selon la nomenclature "IUPAC" et préciser la stéréochimie de chaque centre asymétrique.



6

- 2) Représenter le composé 6 en projection de Fischer. Indiquez s'il s'agit d'un produit de la série L ou D.
- 3) On traite le composé 6 par du NaBH_4 . Représenter le ou les produits obtenus en perspective. Quelle est son activité optique ? Justifier votre réponse.

Exercice N°4 (20 min.) – Conformation

- 1- Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 1,6 et 3,4 l'équilibre conformationnel de l'éthanoate de (1*S*,3*R*)-3-tert-butylcyclohexyle.
- 2- calculer $-\Delta G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) de l'équilibre entre les deux conformères chaises et donner le pourcentage du conformère majoritaire obtenu à 298°K.
- $R = 8,32.10^{-3}$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹ ; $-\Delta G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) : MeCO₂ (3,6), *t*-Bu (20,5).

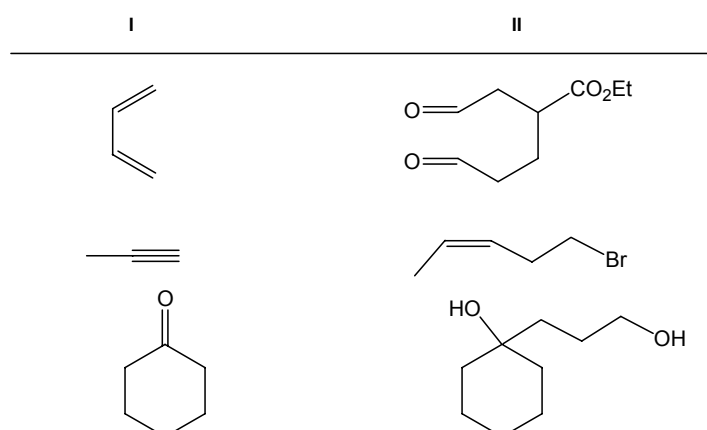
Exercice N°5 (15 min.) – Relation structure - propriétés physicochimiques

L'acide cyclohexane-1,4-dicarboxylique possède deux stéréoisomères.

- 1) Dessiner les dans l'espace et donner leur équilibre conformationnel.
- 2) Les deux stéréoisomères ont des points de fusion de 161 et 300°C. Attribuer les points de fusion à chacun d'entre eux, en justifiant votre réponse.
- 3) Attribuer et justifier les valeurs des *pKa* suivants, pour chacun des stéréoisomères :
 $pK_{a1} = 4,52$ et $pK_{a2} = 5,52$
 $pK_{a'1} = 5,34$ et $pK_{a'2} = 5,60$

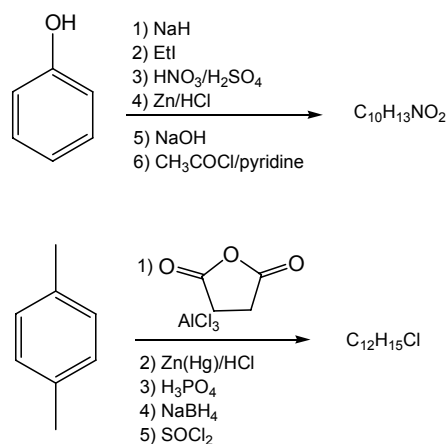
Exercice N°6 (25 min.) – Synthèse

Proposer une synthèse des composés **II** à partir de **I** en utilisant tous réactifs minéraux ou organiques nécessaires. Vous justifierez votre réponse en indiquant les mécanismes réactionnels pour chacun des cas.



Exercice N°7 (20 min.) – Synthèse

On donne les suites réactionnelles suivantes. Retrouver la structure des composés formés. (justifiez suffisamment vos réponses sans donner le détail des mécanismes)



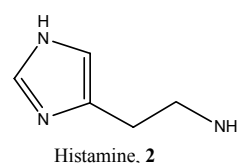
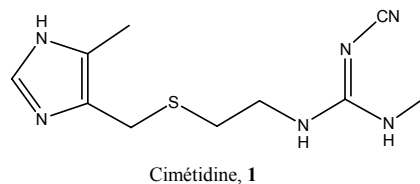
Examen de Chimie Organique de Base (2h)

Aucun document n'est autorisé.

Exercice N°1 (15 min.) – Couples acide-bases

La Cimétidine **1** est médicament utilisé contre les ulcères peptiques, une érosion localisée de la muqueuse de l'estomac provenant d'une surproduction d'acide gastrique. Cette surproduction est due à l'histamine **2** qui se fixe aux parois de l'estomac. Le rôle de la cimétidine **1** est de se fixer aux récepteurs de l'estomac, sans les activer.

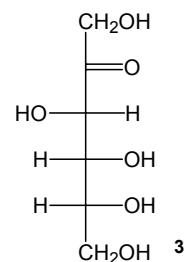
Les pKa observés l'histamine **2** sont 10 et 5,9. Pour la cimétidine **1**, les pKa sont -0,4 et 6,8



- 1) Ecrire les deux formes acides l'histamine **2** et attribuer le pKa correspondant en justifiant votre réponse.
- 2) Ecrire la structure de l'histamine **2** au pH physiologique.
- 3) Attribuer les pKa de la cimétidine **1**, et justifier celui que vous attribuez à la partie guanidine (NHC(=NCN)NH. Quelle est la forme de la cimétidine **1** au pH physiologique?

Exercice N°2 (15 min.) – Stéréochimie

- 1) Représenter le composé **3** en perspective.
- 2) Nommer le composé **3** selon la nomenclature “IUPAC” et préciser la stéréochimie de chaque centre asymétrique.
- 2). Indiquez s'il s'agit d'un produit de la série L ou D.
- 3) On traite le composé **3** par du NaBH₄. Représenter le ou les produits obtenus en perspective. Pour chacun des produits obtenus, préciser s'il est chiral. Justifier votre réponse.

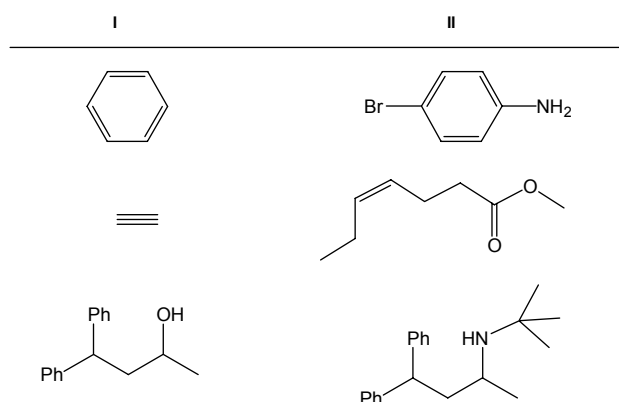


Exercice N°3 (20 min.) – Conformation

- 1- Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 2,1 et 4,5 l'équilibre conformationnel du (1*R*,2*R*,4*R*) 2-(méthoxy)-4-méthylcyclohexanol.
- 2- calculer $-\Delta G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) de l'équilibre entre les deux conformères chaises et donner le pourcentage du conformère majoritaire à 298°K.
 $R = 8,32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $-\Delta G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) : MeO (2,5), Me (2,0), OH (3,6).

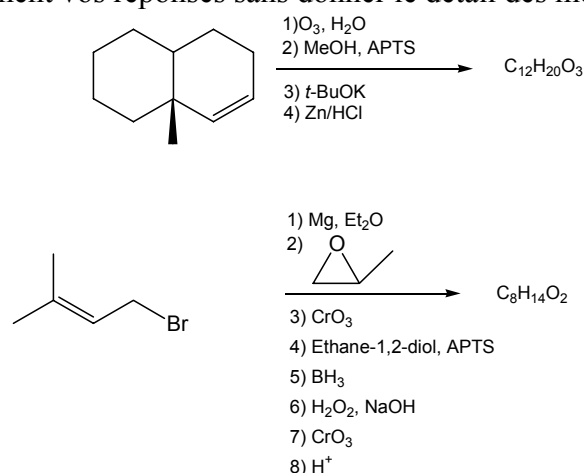
Exercice N°4 (20 min.) – Synthèse

Proposer une synthèse des composés **II** à partir de **I** en utilisant tous réactifs minéraux ou organiques nécessaires. Vous justifierez votre réponse en indiquant les mécanismes réactionnels pour chacun des cas.



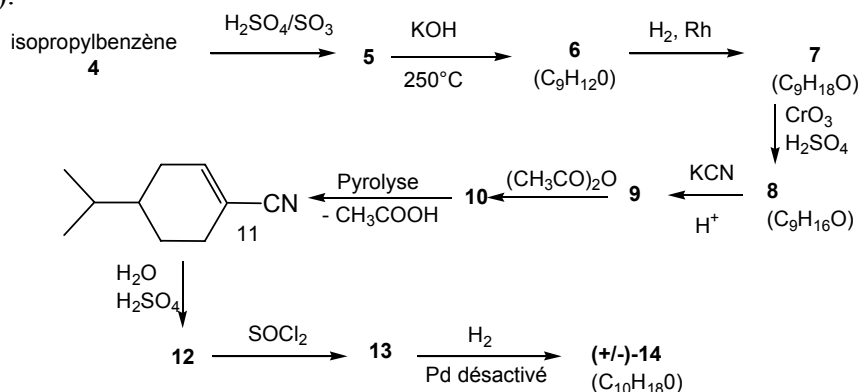
Exercice N°5 (25 min.) – Synthèse

On donne les suites réactionnelles suivantes. Retrouver la structure des composés formés. (justifiez suffisamment vos réponses sans donner le détail des mécanismes)



Exercice N°6 (25 min.) – Synthèse

Le monoterpène **14** de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ est obtenu selon le schéma réactionnel suivant. Retrouver la structure du composé **14**, en donnant la structure de tous les intermédiaires **5** à **13**. (justifier vos réponses en donnant sommairement les mécanismes et la stéréochimie s'il y a lieu).

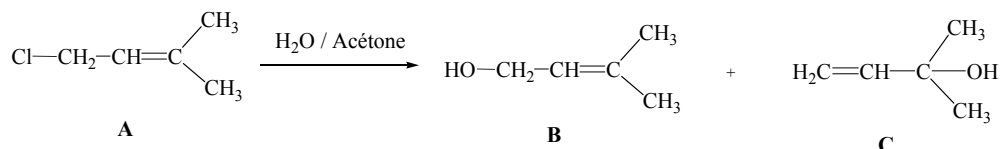


Licence professionnelle BPL & BPF
Bases de Chimie Organique- Examen 20/12/07- durée 2h

Les temps sont donnés à titre indicatif

I) (10 mn): MECANISME et STEREOCHIMIE:

L'hydrolyse du composé **A** dans un mélange eau-acétone conduit aux deux alcools **B** et **C**.



- Justifier ce résultat en donnant le mécanisme de cette réaction et la cinétique.
- Préciser le rôle de l'eau sur la cinétique de réaction.

II) (15mn) MECANISME et STEREOCHIMIE:

Le traitement du (*R,R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane par l'éthanoate de sodium conduit au 3-méthylcyclohexène

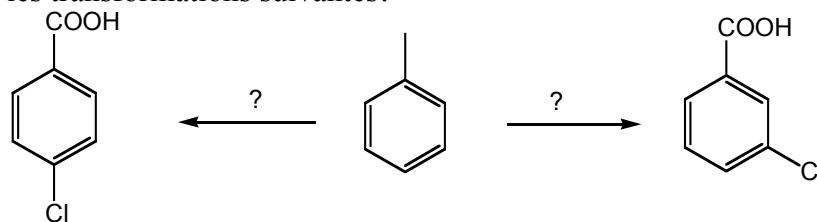
- Donner le mode de préparation de l'éthanoate de sodium
- Donner l'équilibre conformationnel du (*R,R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane dans l'espace
- Justifier la formation du 3-méthylcyclohexène en donnant le mécanisme, la stéréochimie et la cinétique.
- Donner la configuration absolue du produit obtenu.

III) (10 mn) POLARITE:

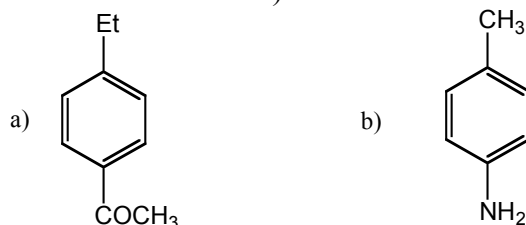
Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants: Et₂O, CH₃CN, EtOH, H₂O, cyclohexane, toluène, CHCl₃. Indiquer les solvants polaires protiques et polaires non-protiques.

IV) (25 mn) SYNTHÈSE:

1) Comment réaliser les transformations suivantes?

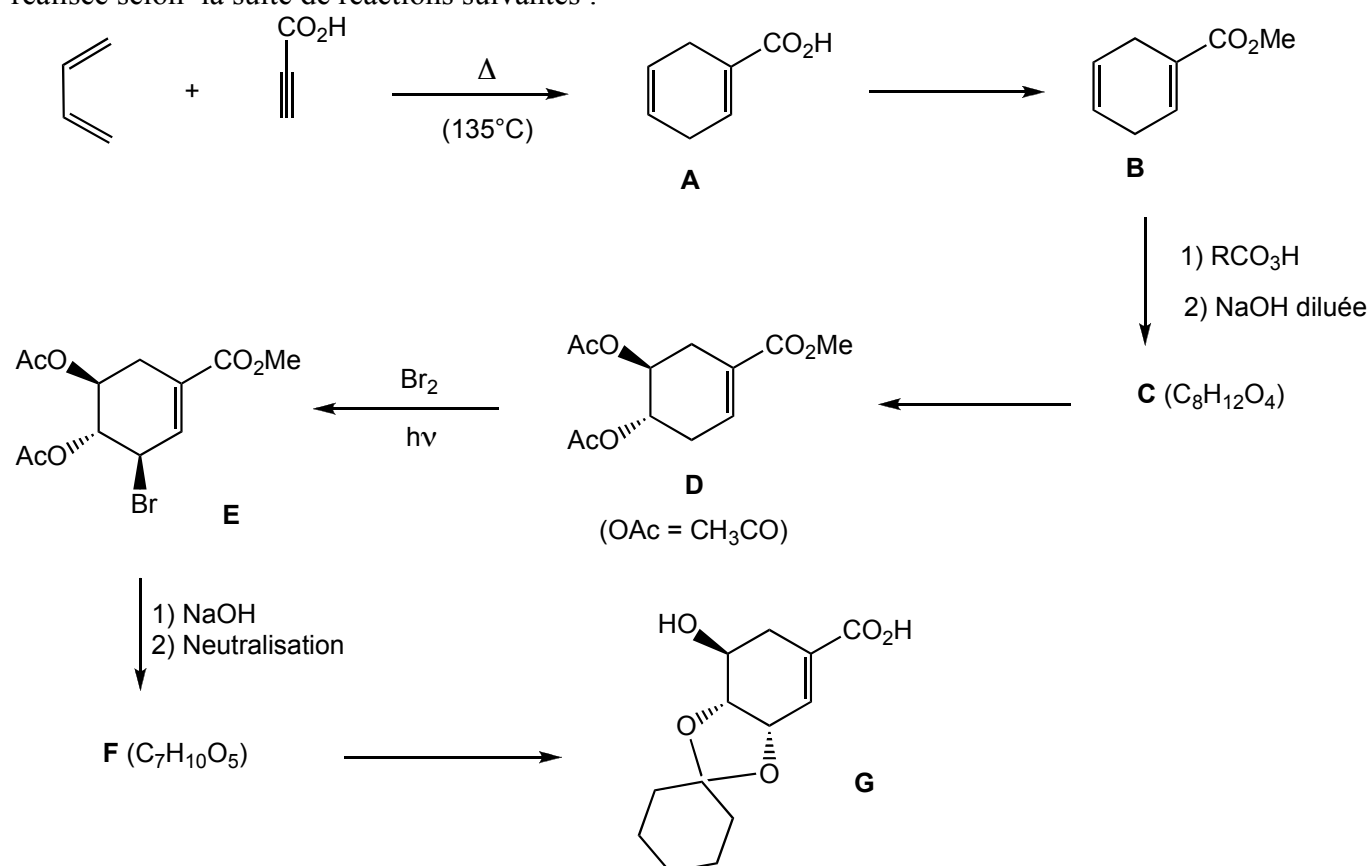


2) Proposer une voie de synthèse plausible pour chacun des produits suivants, respectivement à partir du benzène ou du toluène (sans détailler les mécanismes).

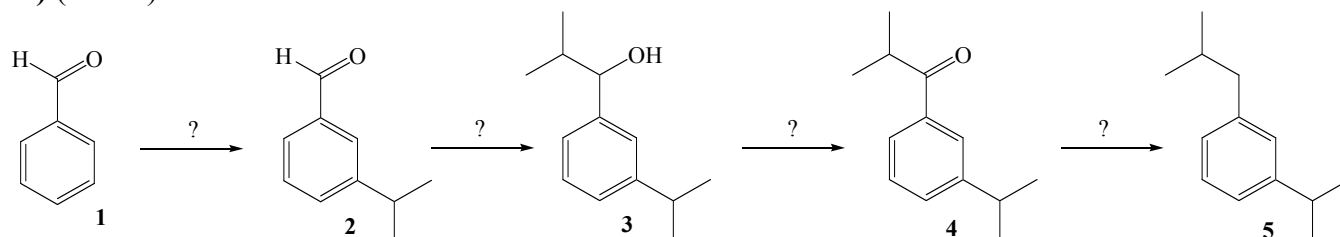


V) (30 mn) SYNTHÈSE:

La préparation d'un intermédiaire **G**, utilisé pour la synthèse d'un agent anti-cancéreux (Pericosine) est réalisée selon la suite de réactions suivantes :



- 1) Donner le nom de la réaction permettant d'obtenir **A**.
- 2) Indiquer le(s) réactif(s) nécessaire(s) pour former **B**.
- 3) Donner la structure de **C** et préciser son mécanisme de formation. Indiquer et justifier la stéréochimie obtenue.
- 4) Indiquer le(s) réactif(s) permettant d'obtenir **D** à partir de **C**.
- 5) La bromation radicalaire du composé **D** conduit au dérivé **E**. Donner le mécanisme (la stéréochimie n'est pas demandée).
- 6) L'action de la soude diluée sur **E** conduit, après neutralisation, au produit **F**. Donner la structure de **F** et les deux réactions permettant sa formation.
- 7) Indiquer le nom de la réaction et les réactifs qui permettent le passage de **F** à **G**. Donner le mécanisme de formation de **G** et justifier la régiosélectivité obtenue.

VI) (30 mn) SYNTHÈSE:

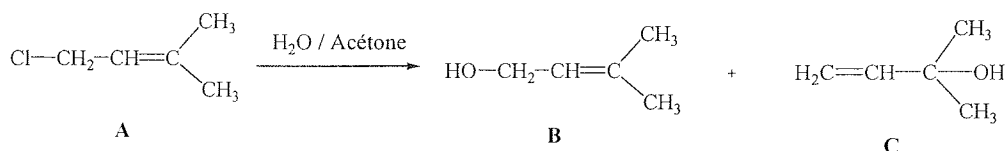
- 1) Indiquer pour chacune des réactions les réactifs utilisés en justifiant suffisamment vos réponses.
- 2) Indiquer à quel type de réaction correspond chacune des étapes (addition, oxydation, réduction, Grignard, substitution, ...etc)
- 3) Expliquer la régiosélectivité de la réaction **1** $\rightarrow$ **2**.
- 4) Proposer deux synthèses du benzaldéhyde **1** à partir du benzène.

Licence professionnelle BPL & BPF
Bases de Chimie Organique- Examen 20/12/07- durée 2h

Les temps sont donnés à titre indicatif

I) (10 mn): MECANISME et STEREOCHIMIE:

L'hydrolyse du composé **A** dans un mélange eau-acétone conduit aux deux alcools **B** et **C**.



- a) Justifier ce résultat en donnant le mécanisme de cette réaction et la cinétique.
 b) Préciser le rôle de l'eau sur la cinétique de réaction.

II) (15mn) MECANISME et STEREOCHIMIE:

Le traitement du (*R,R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane par l'éthanoate de sodium conduit au 3-méthylcyclohexène

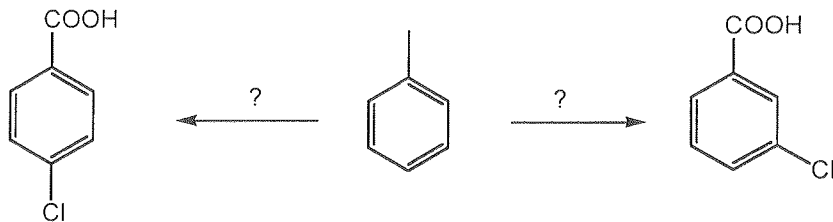
- a) Donner le mode de préparation de l'éthanoate de sodium
 b) Donner l'équilibre conformationnel du (*R,R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane dans l'espace
 c) Justifier la formation du 3-méthylcyclohexène en donnant le mécanisme, la stéréochimie et la cinétique.
 d) Donner la configuration absolue du produit obtenu.

III) (10 mn) POLARITE:

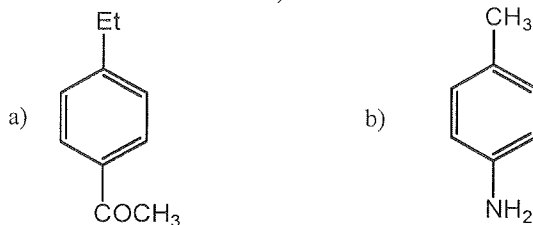
Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants: Et₂O, CH₃CN, EtOH, H₂O, cyclohexane, toluène, CHCl₃. Indiquer les solvants polaires protiques et polaires non-protiques.

IV) (25 mn) SYNTHÈSE:

1) Comment réaliser les transformations suivantes?

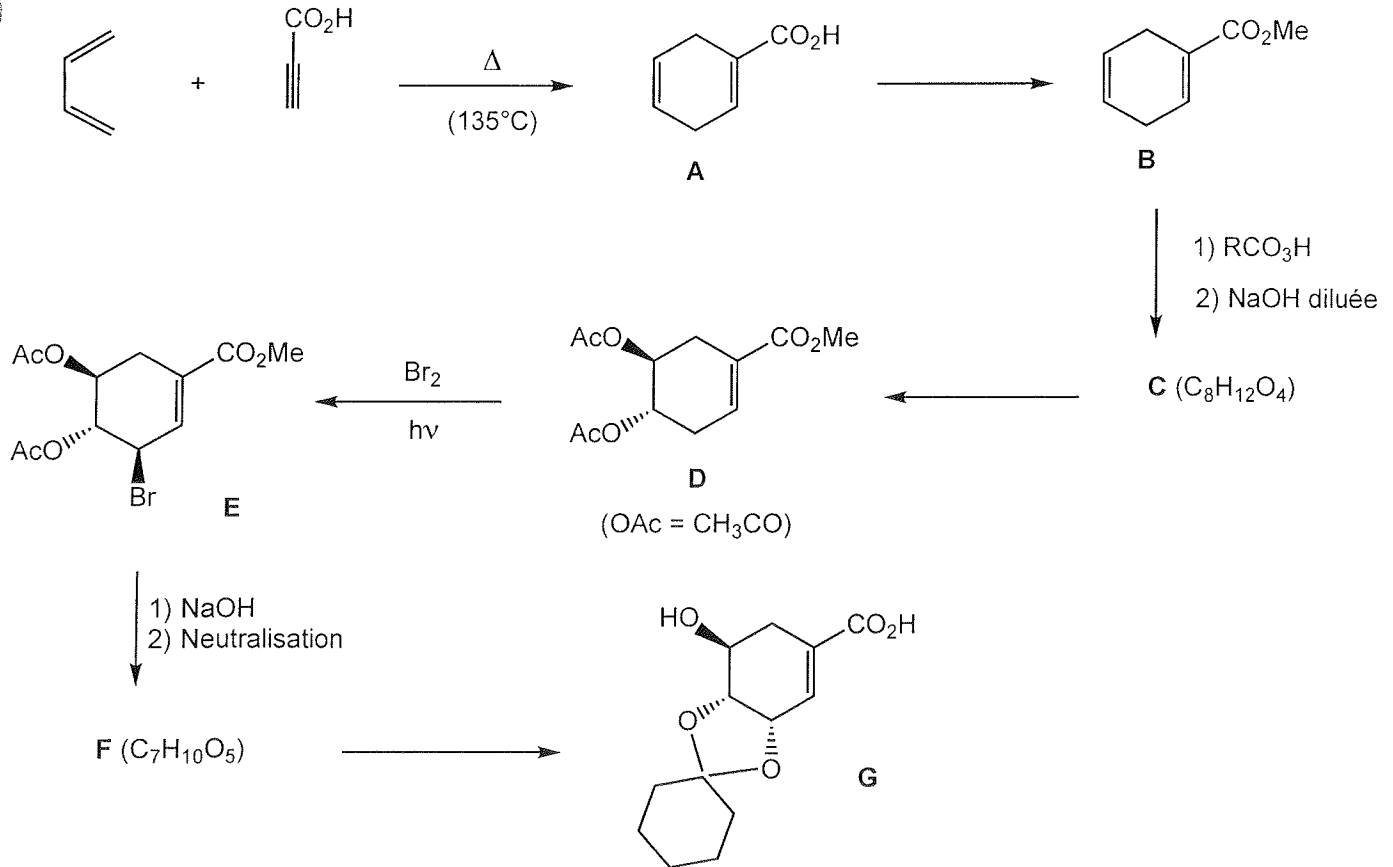


2) Proposer une voie de synthèse plausible pour chacun des produits suivants, respectivement à partir du benzène ou du toluène (sans détailler les mécanismes).



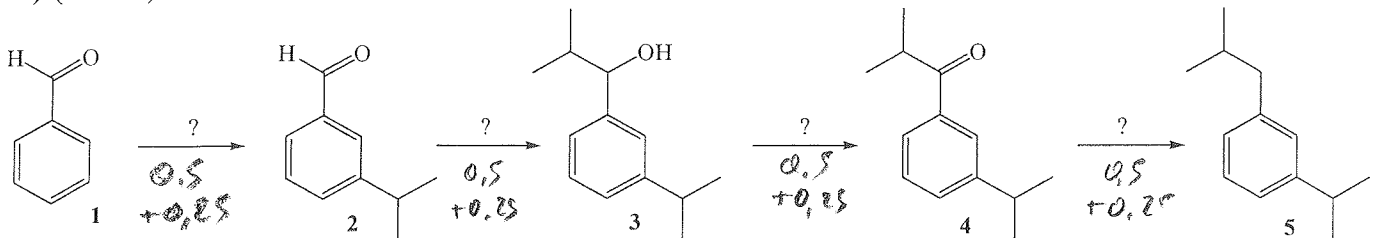
V) (30 mn) **SYNTHÈSE:**

La préparation d'un intermédiaire **G**, utilisé pour la synthèse d'un agent anti-cancéreux (Pericosine) est réalisée selon la suite de réactions suivantes :



- 0,5 1) Donner le nom de la réaction permettant d'obtenir **A**.
- 0,5 2) Indiquer le(s) réactif(s) nécessaire(s) pour former **B**.
- 1 3) Donner la structure de **C** et préciser son mécanisme de formation. Indiquer et justifier la stéréochimie obtenue.
- 0,5 4) Indiquer le(s) réactif(s) permettant d'obtenir **D** à partir de **C**.
- 1 5) La bromation radicalaire du composé **D** conduit au dérivé **E**. Donner le mécanisme (la stéréochimie n'est pas demandée).
- 1 6) L'action de la soude diluée sur **E** conduit, après neutralisation, au produit **F**. Donner la structure de **F** et les deux réactions permettant sa formation.
- 0,5 7) Indiquer le nom de la réaction et les réactifs qui permettent le passage de **F** à **G**. Donner le mécanisme de formation de **G** et justifier la régiosélectivité obtenue.

VI) (30 mn) **SYNTHÈSE:**



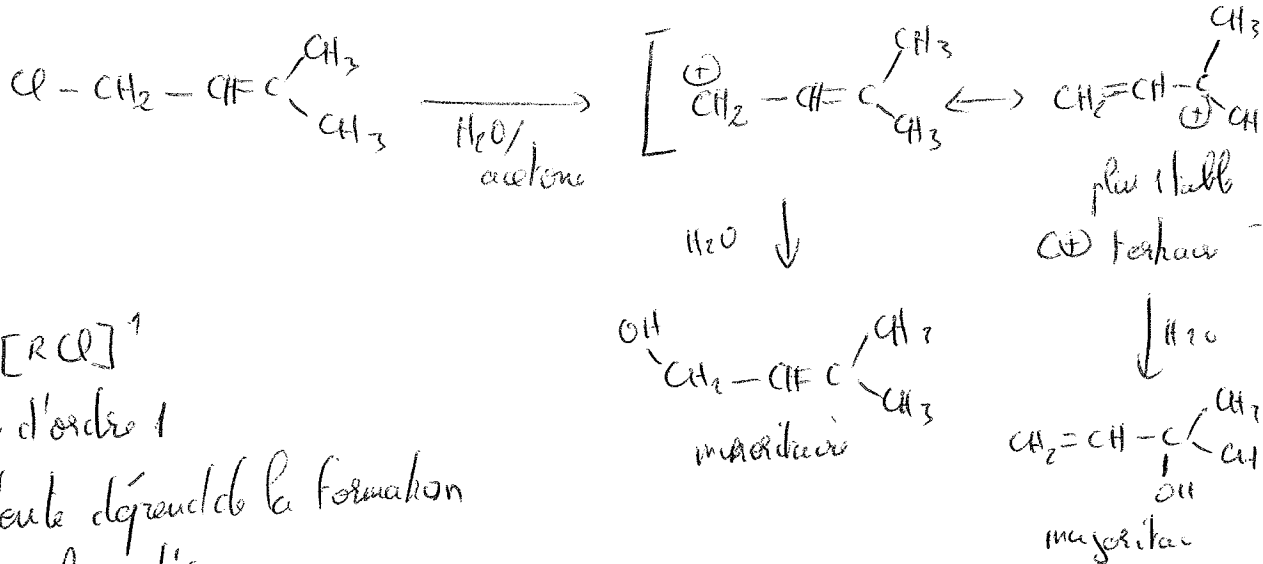
- 0,5 1) Indiquer pour chacune des réactions les réactifs utilisés en justifiant suffisamment vos réponses.
- 0,25 2) Indiquer à quel type de réaction correspond chacune des étapes (addition, oxydation, réduction, Grignard, substitution, ...etc)
- 0,5 3) Expliquer la régiosélectivité de la réaction **1** $\rightarrow$ **2**.
- 1 4) Proposer deux synthèses du benzaldéhyde **1** à partir du benzène.

bases ch. orga

21,5 (1)

$$v = k [RCl]^1$$

cinetique d'ordre 1

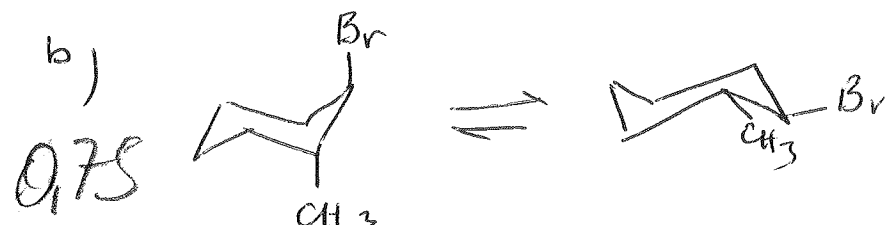
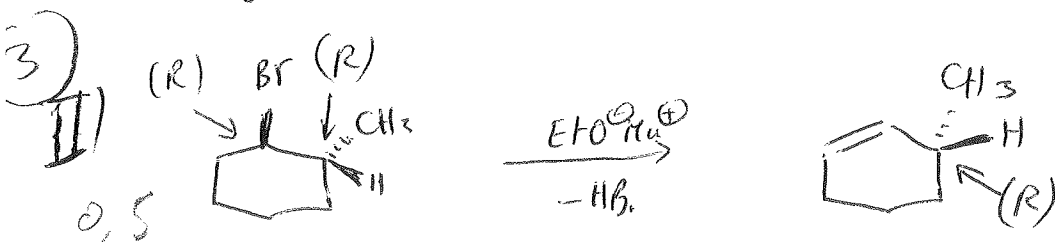


l'etape lente depend de la formation du carbocation

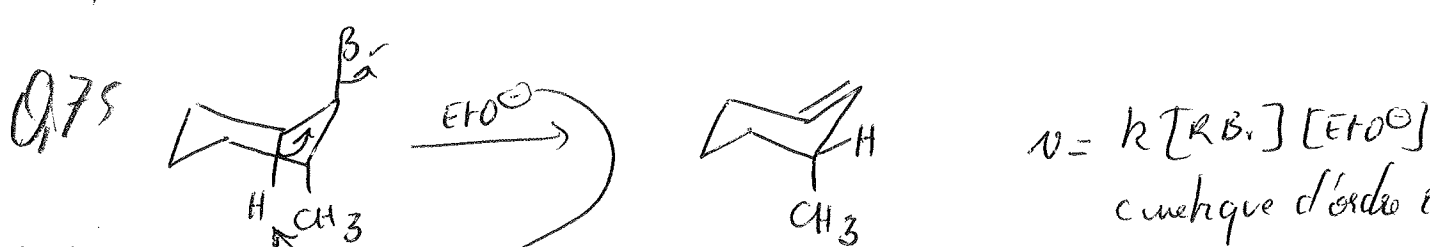
le solvant protique protège favorise le mécanisme S_N1 par aide au départ du groupe partant R-Cl ... H-O-H

l'H₂O est enlevé un mauvais nucléophile du fait des liaisons hydrogènes

H-O-H ... H-O-H



c) L'élimination d'HBr est concertée et procède en anti.



d) (R)

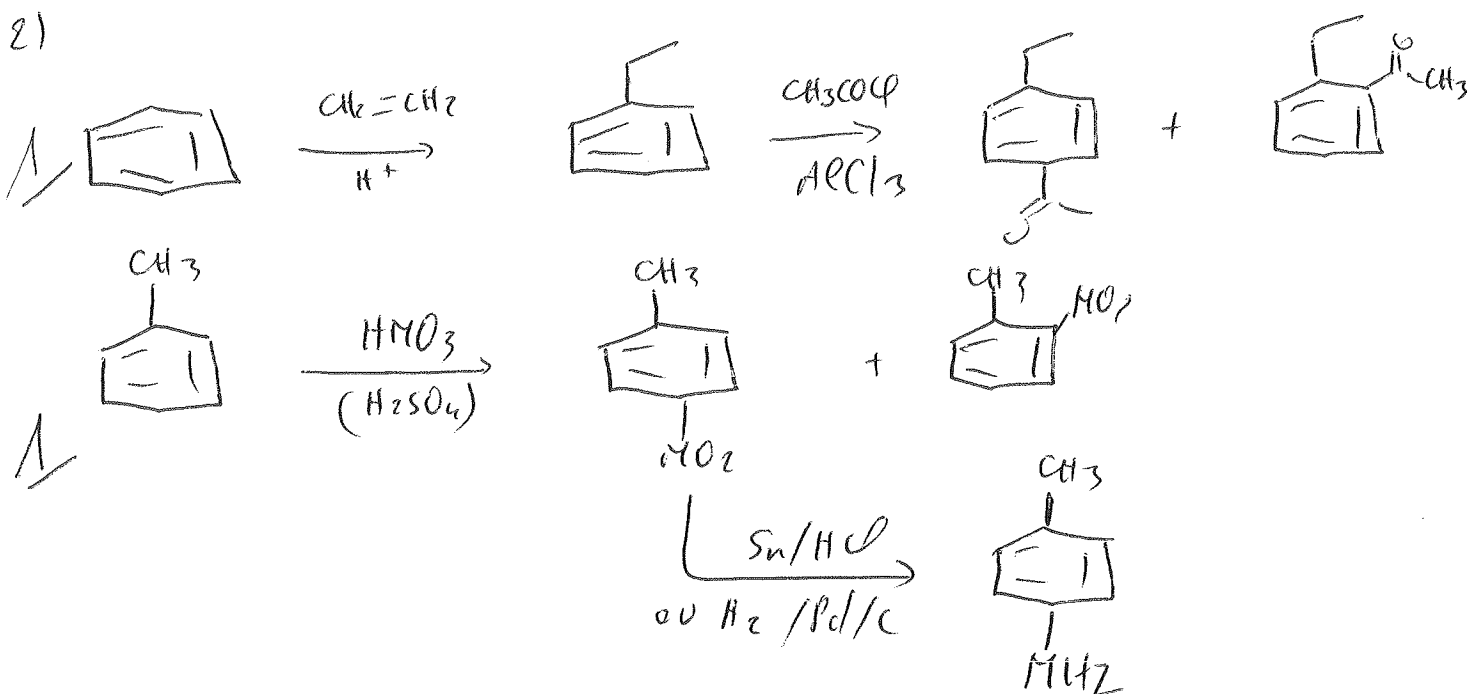
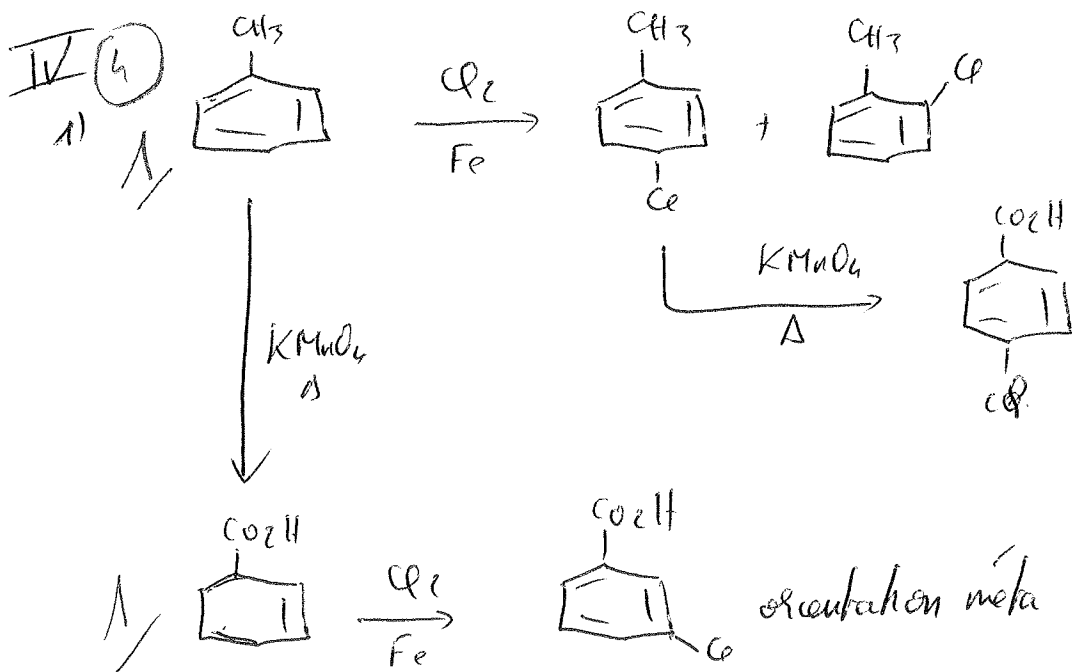
$$v = k [RBr] [EtO^-]$$

cinetique d'ordre 2

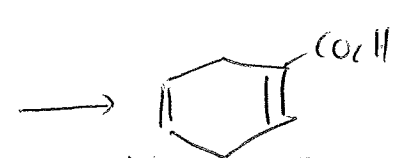
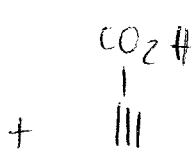
III (2) CH_3CN (3,44D), EtOH (1,66), Et_2O (1,15) $\sim$ CHCl_3 (1,15) (2)
 H_2O (1,90)
 1/ cyclohexano(0), benzene(0)

polarer protiques: EtOH , H_2O

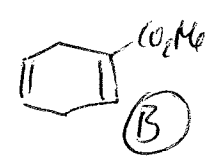
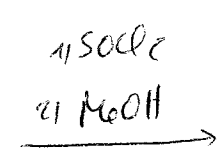
1/ polarer aprotiques: CH_3CN , CHCl_3 , Et_2O
 a polarer: cyclohexano, benzene(0)



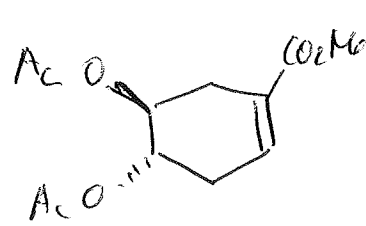
V)
(5)



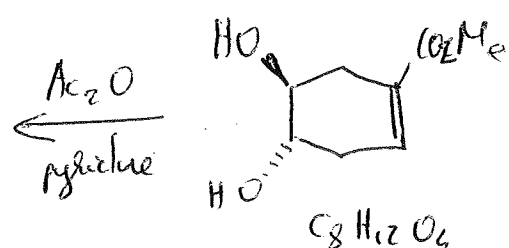
cytoaddition
de Diels Alder
0,5
(A)



esterification
0,5
epoxydation
RCO₃H

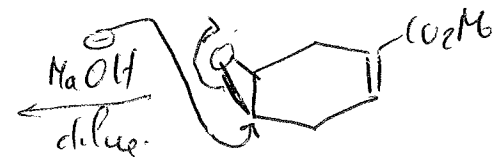


(D)

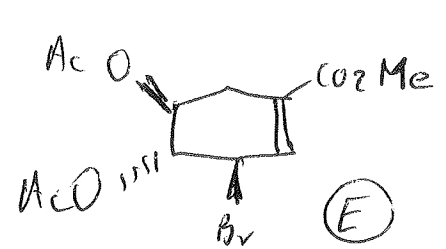
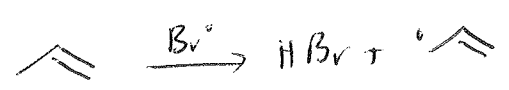
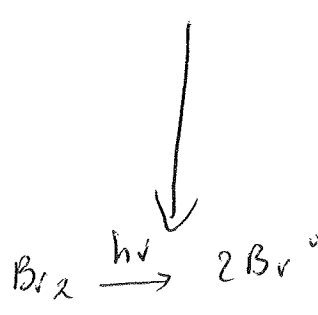


C₈H₁₂O₄
(C)
1

Ac₂O
pyridine
0,5

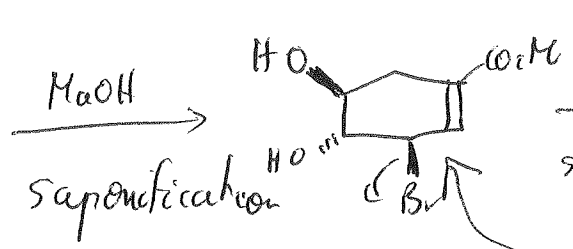


ouverture avec c₆
l'epoxy en milieu
aqueux

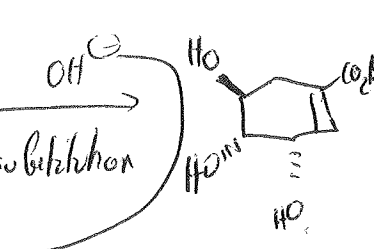


(E)

1



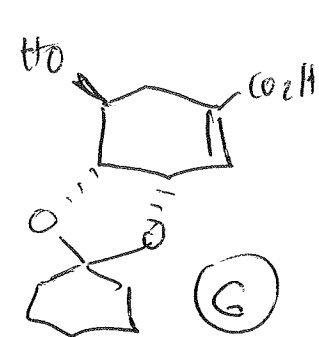
saponification



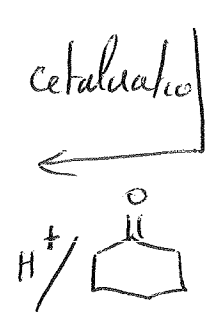
substitution

C₇H₁₀O₅
1

fonction c₁
pour la catalyse

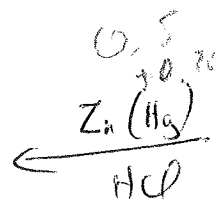
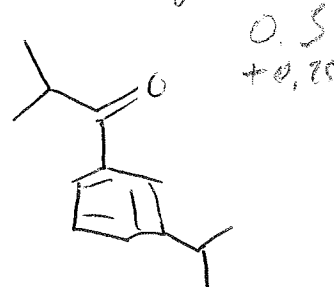
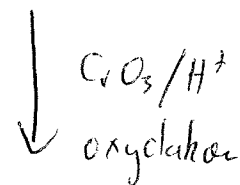
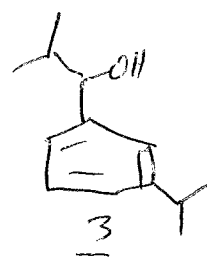
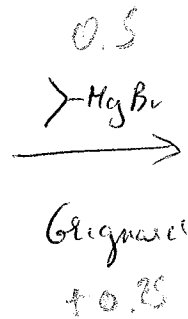
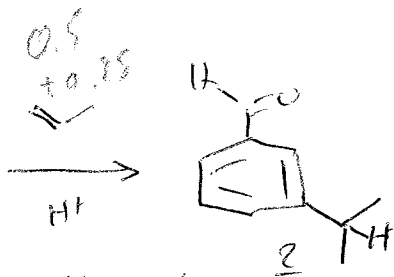


(G)

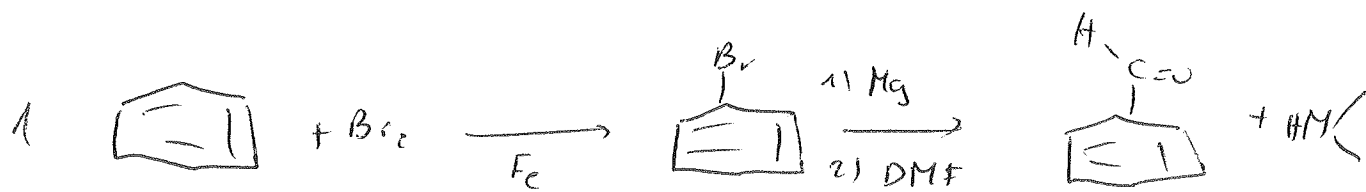
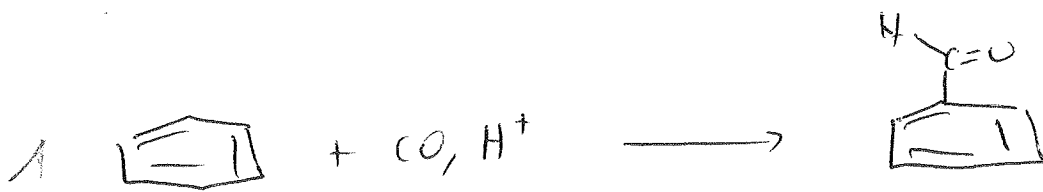


0,5

VI)
S.S



chemmenen
reduchon



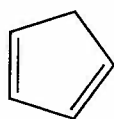
4

0.5
alkylasyon
para SE A₁
orientasyon meta dua Pl Kot - I et - M

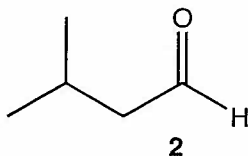
Licence professionnelle BPL & BPF
Bases de Chimie Organique- Examen 15/12/08- durée 2h

Les temps sont donnés à titre indicatif

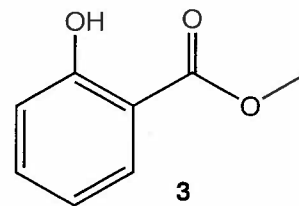
I) (15 mn) Couples acide-base



1



2



3

- a) Donner le nom des composés 1-3.
 b) Ecrire les couples acide-base de ces trois composés.
 c) Attribuer les valeurs de pKa 10, 15 et 24 à chacun des composés 1-3.

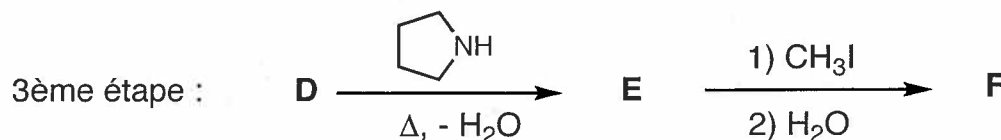
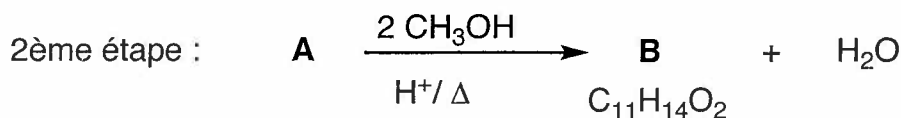
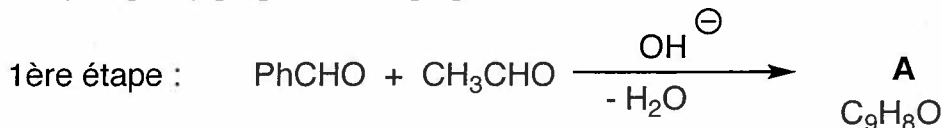
II) (10 mn) L'hydrolyse du 3-chloro-4-méthylcyclohexène dans l'éthanol conduit à deux alcools isomères, Expliquer ce résultat.

III) (20 mn)

- 1) Comment peut-on transformer du 3-méthylpent-1-ène en 3-méthylpent-2-ène ?
 2) Comment préparer les composés suivants à partir du propène.
 a) Propyne b) Ethanal c) 4-méthylpent-3-ène-2-one d) 2,3-diméthylbutane

IV) (25 mn)

L'aldéhyde 2-méthyl-3-phénylpropanal **F** est préparé selon le schéma réactionnel ci-dessous.



- 1) Retrouver la structure des composés **A** à **E** en justifiant votre réponse.
 2) Donner le mécanisme de la réaction conduisant à **A**, et des étapes **A** → **B**, **D** → **E** et **E** → **F**.

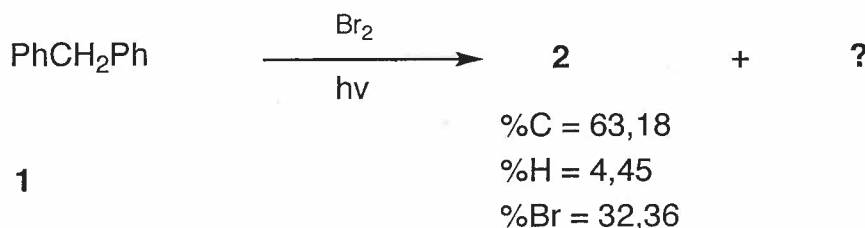
V) (50 mn) Synthèse de la méthadone

Les étapes 3 et 4 peuvent être traitées indépendamment.

La méthadone **13** découverte par Bockmühl-Erhardt en 1942, est employée comme analgésique et comme substitut des opiacées. Une de ses synthèses est réalisée à partir du diphenylméthane **1**.

Etape 1 :

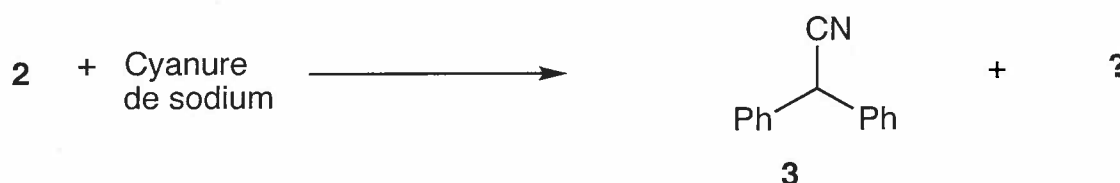
Le diphenylméthane **1** réagit avec Br_2 en présence de lumière pour donner un composé **2**.
(Masses atomiques, g.mole^{-1} : C= 12, H= 1, Br= 80)



- a) Donner la structure du composé **2**.
 b) Expliquer sa formation à partir de **1** en détaillant le mécanisme de la réaction.
 Ecrire la réaction complète.

Etape 2 :

Soumis à l'action du cyanure de sodium dans l'éthanol, le composé **2** donne le produit **3**.



- c) Donner le nom du composé **3**.
 d) Ecrire la réaction complète. Indiquer à quelle famille cette réaction appartient.
 e) Sachant que la cinétique de cette réaction est d'ordre 1 par rapport au composé **2**, et qu'elle ne dépend pas de la concentration en cyanure de sodium, écrire l'équation de vitesse. Proposer un mécanisme. Justifier le solvant utilisé pour cette réaction.

Etape 3 :

Le composé **3** est relativement acide (pour une molécule organique) et possède un pK_a de 16.

- f) Ecrire la forme déprotonée du composé **3** et en déduire l'équilibre acido-basique.
 g) Ecrire les formes mésomères limites de la forme déprotonée (base conjuguée).
 h) Justifier l'acidité du composé **3**.

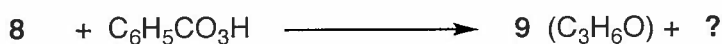
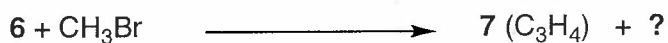
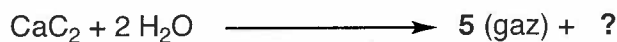
Le composé **3** est déprotoné par NaH pour donner **4**.



- i) Donner la structure de **4**.
 j) Ecrire la réaction complète.

Etape 4 :

Un intermédiaire **11** est alors synthétisé de façon indépendante selon la suite de réactions suivantes :

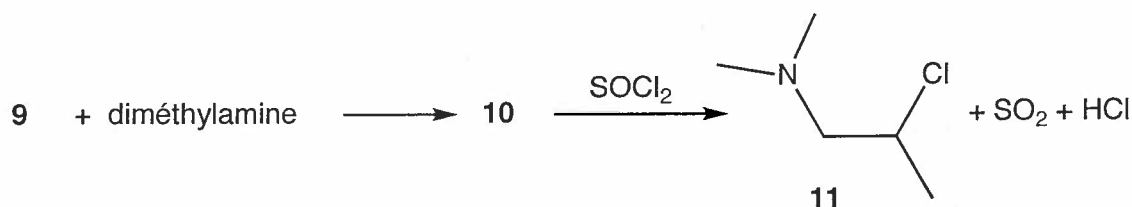


k) Donner la structure des composés 5 à 9 et compléter les réactions

l) Donner le mécanisme de la réaction qui permet de former 9 à partir de 8.

Etape 5 :

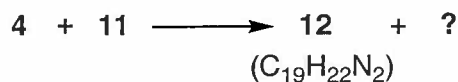
Le composé 9 réagit alors avec la diméthylamine pour donner 10, dont la réaction avec SOCl_2 permet d'obtenir l'intermédiaire 11.



m) Donner la structure de 10.

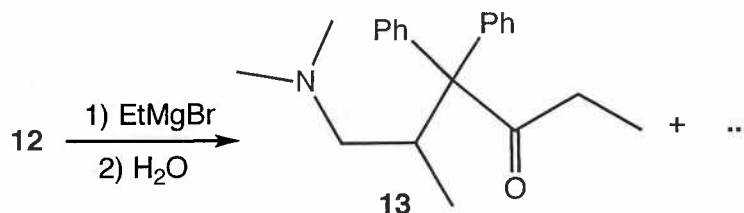
Etape 6 :

Le composé 4 réagit avec 11 pour donner le produit 12, dont la réaction avec le bromure d'éthylmagnésium permet d'obtenir la méthadone 13 après hydrolyse.



n) Donner la structure de 12 et compléter les réactions.

o) Décrire la préparation du bromure d'éthylmagnésium à partir des réactifs nécessaires, et en une seule étape. Préciser le solvant à utiliser lors de cette préparation.



p) Donner le mécanisme de la réaction permettant d'obtenir la méthadone 13 à partir de 12.

(3)

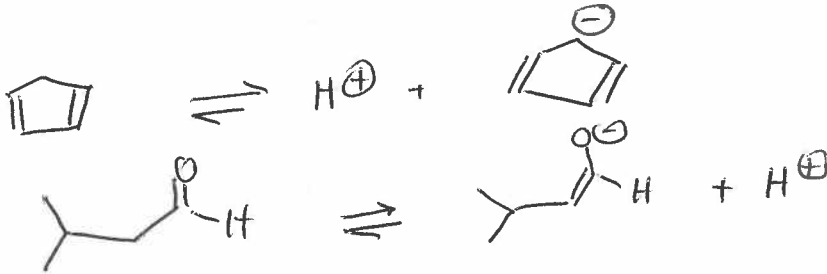
I) a) 1 cyclopentadiène

3x0,25 2 3-méthylbutanal

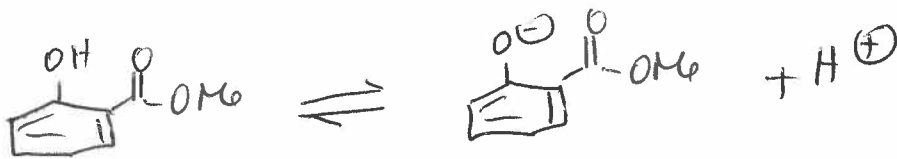
3) salicylate de méthyle

o-hydroxybenzoate de méthyle

b)



3x0,5



c)

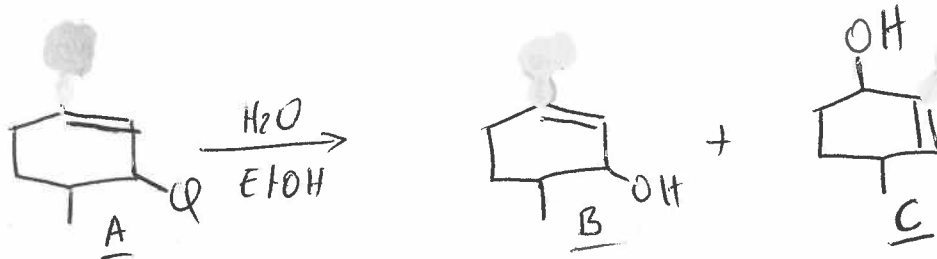
phénol pK_a 10 $\Rightarrow$ 3 pK_a 10

cétone, aldéhyde pK_a 22-24 $\Rightarrow$ 2 pK_a 24

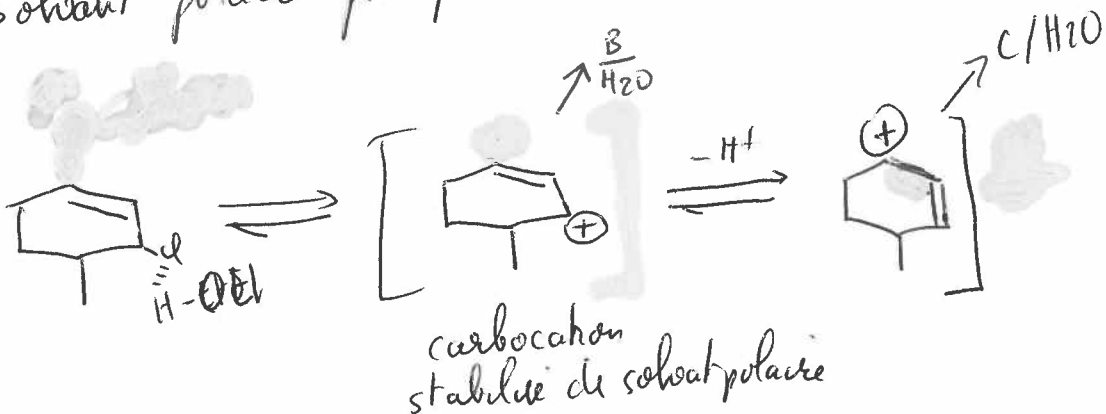
donc cyclopentadiène 1 pK_a 15

3x0,25

(2) II)



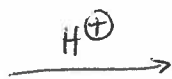
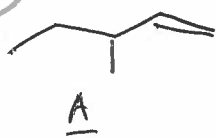
solvant polaire protique $\Rightarrow$ mécanisme S_N1 favorisé



III) (4)

1

1)

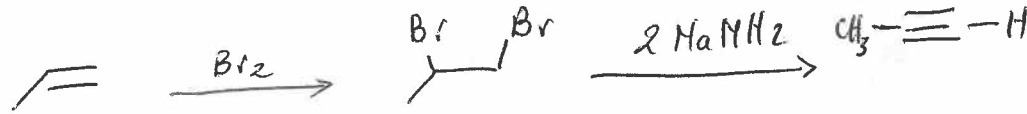


isomérisation en milieu acide
obtus B tri-substitué thermodynamiquement
plus stable

(2)

0,75

a)



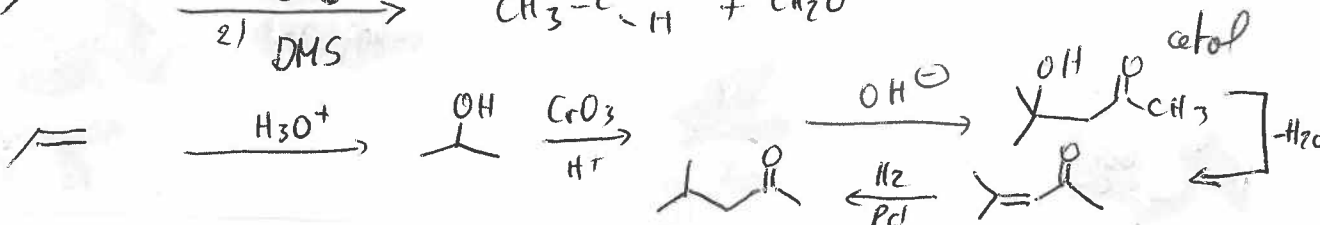
0,75

b)



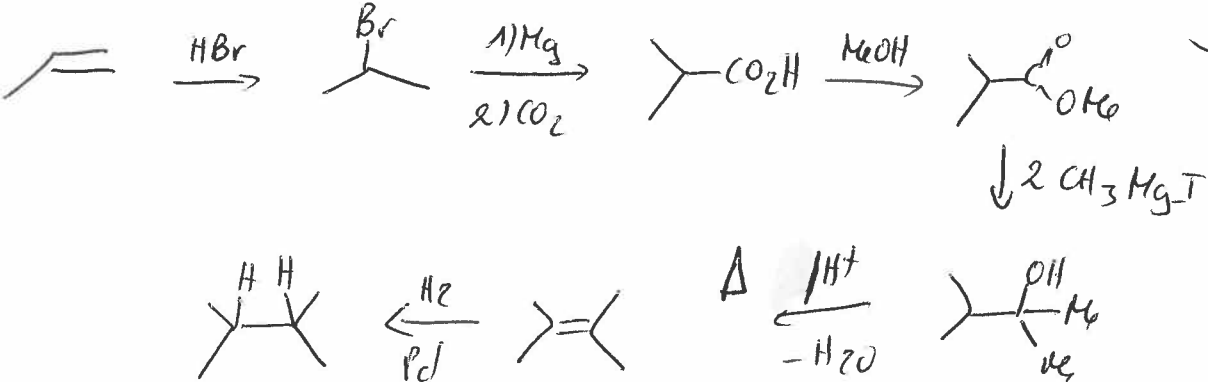
0,75

c)



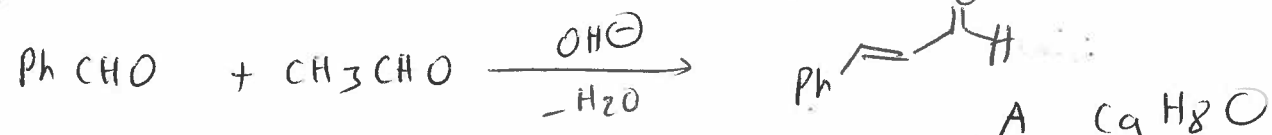
0,75

d)



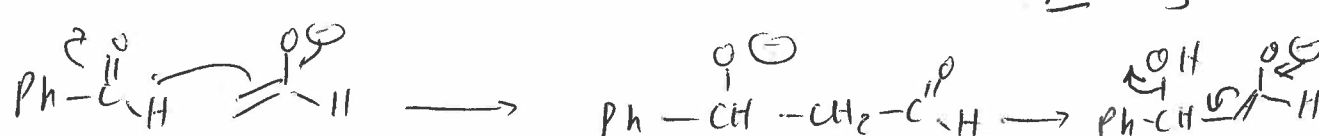
IV) (5)

1)



A C_9H_8O

0,5



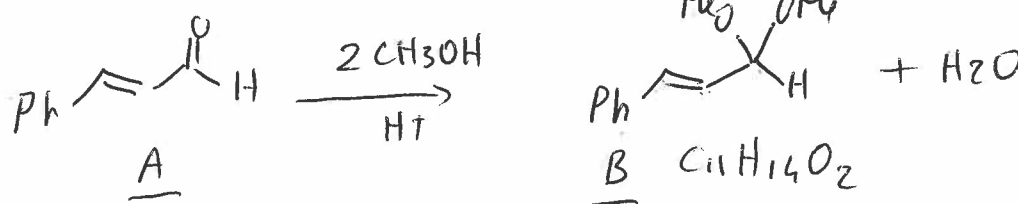
0,5

mecc

$\downarrow -OH^-$

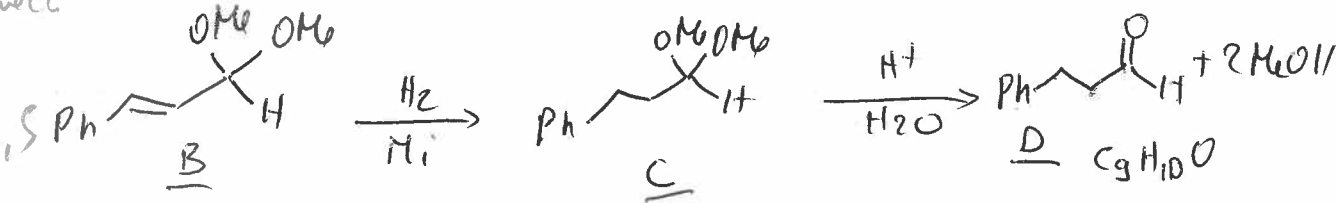
A

2)



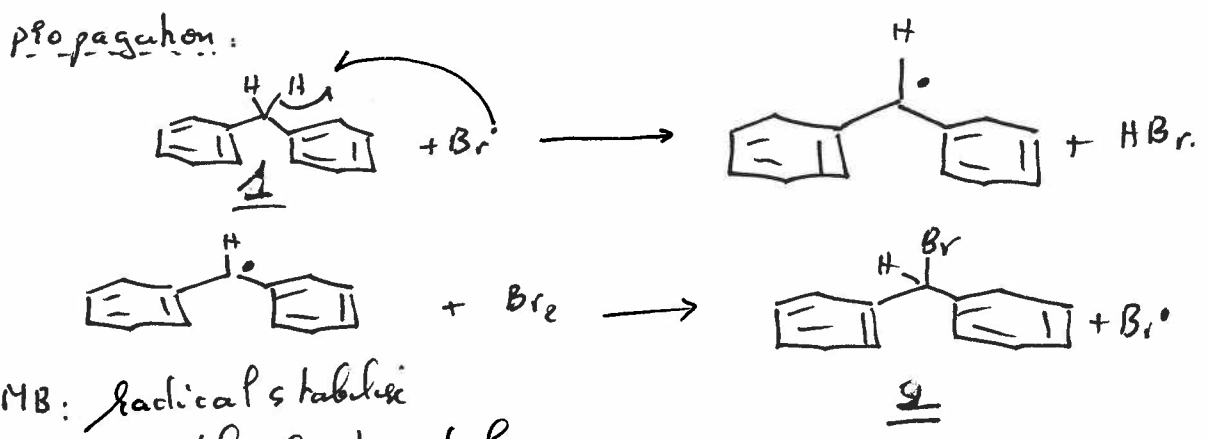
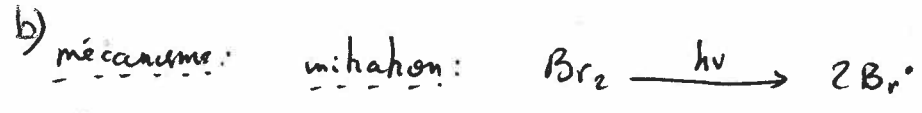
0,5

+ 0,5

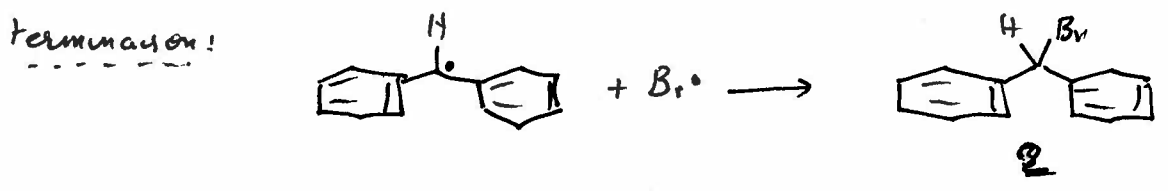


0,5 + 0,5

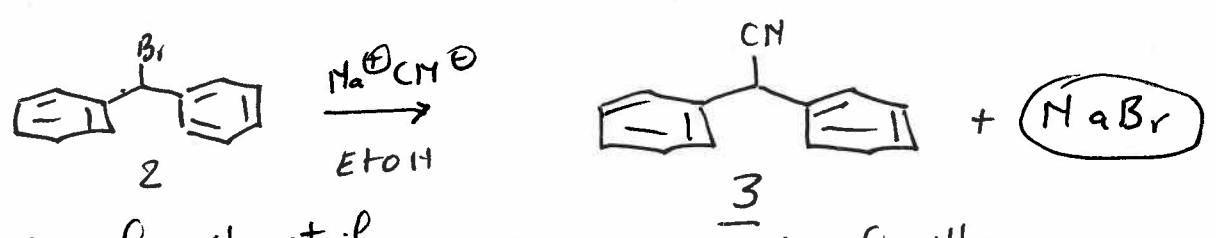
B $C_{11}H_{14}O_2$ C D $C_9H_{10}O$



1
mécanisme
+ réaction



Etape 2

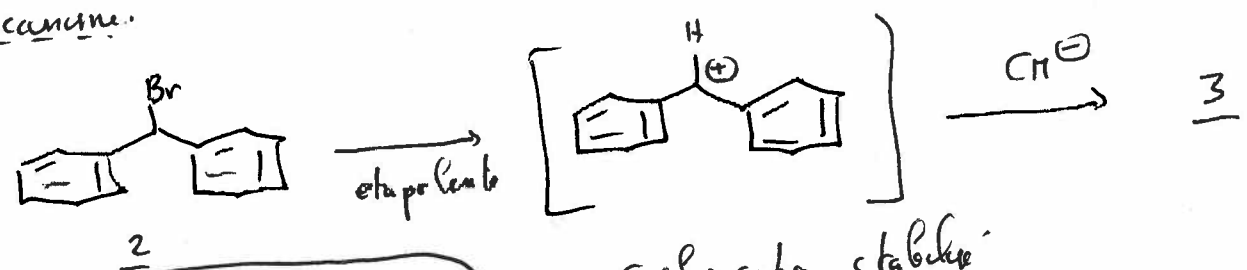


c) nom: diphenyl acétonitrile voire cyano diphenyl méthane
NB: $CH_3CN \rightarrow$ acétonitrile

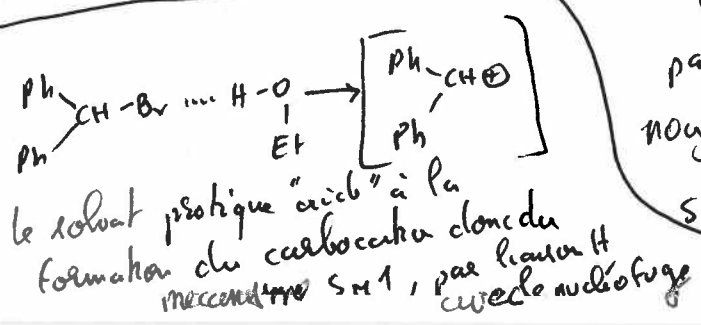
d) SN1 s'agit d'une substitution nucléophile SN_1 avec $HABr$

e) $v = k [2]^1 = -\frac{d[2]}{dt}$ il s'agit d'une SN_1
NB: favorisé par solvant polaire protique
1 cinétique + mécanisme

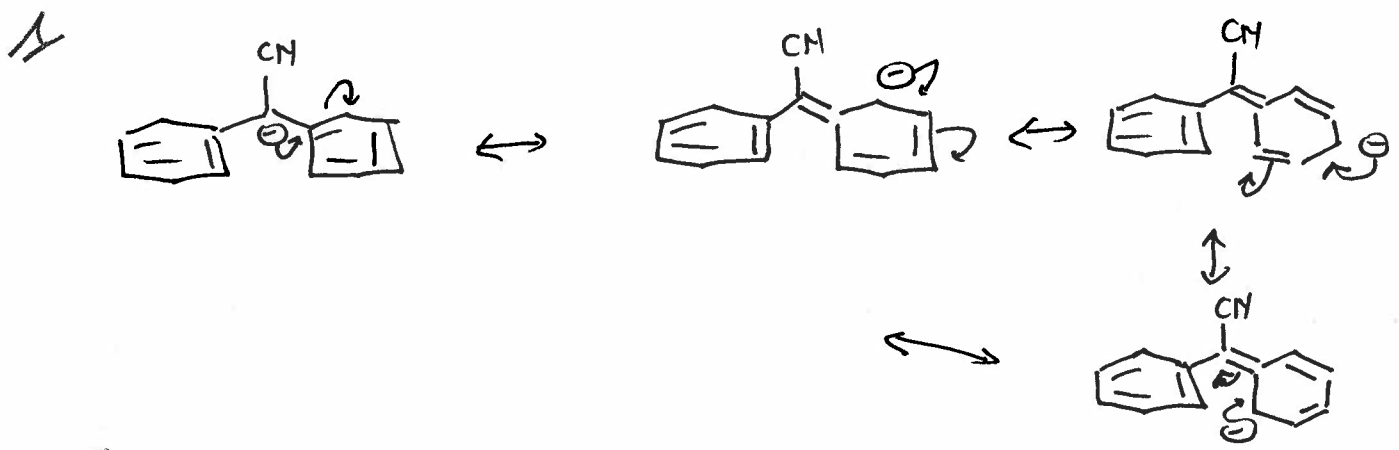
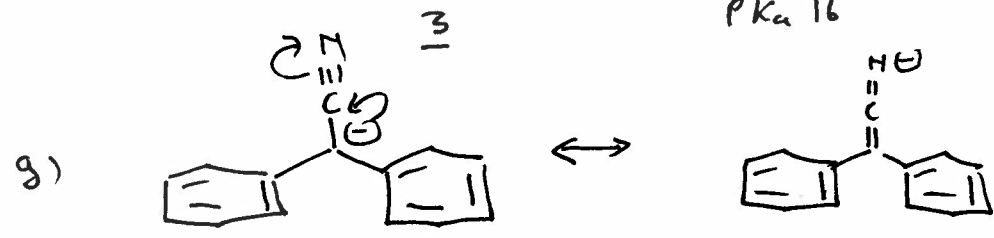
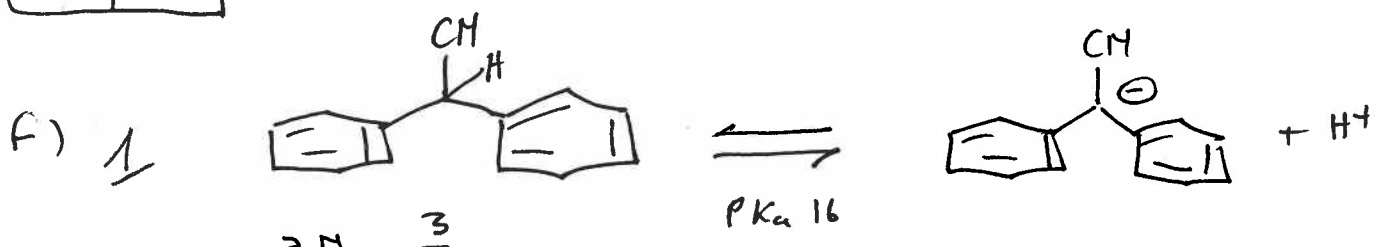
mécanisme:



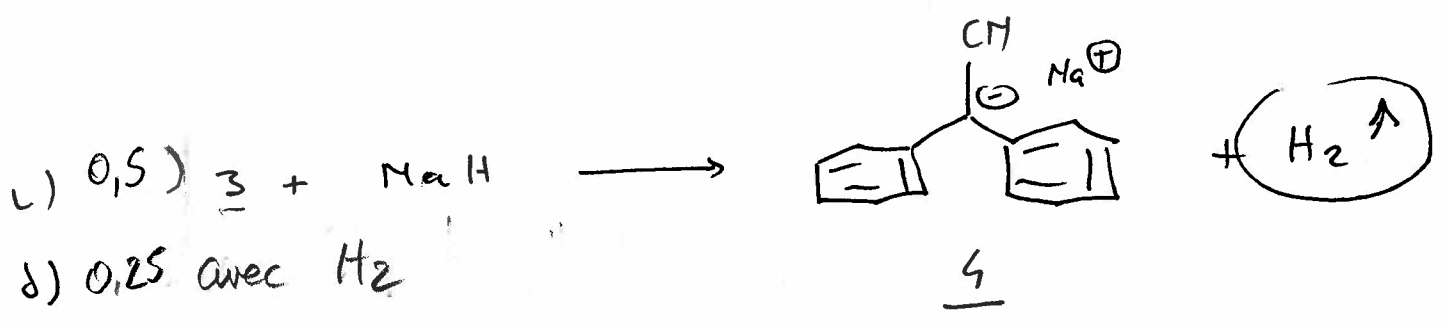
Carbocation stabilisé par délocalisation des π des noyaux aromatiques
stabilisation aussi par solvant polaire $EtOH$



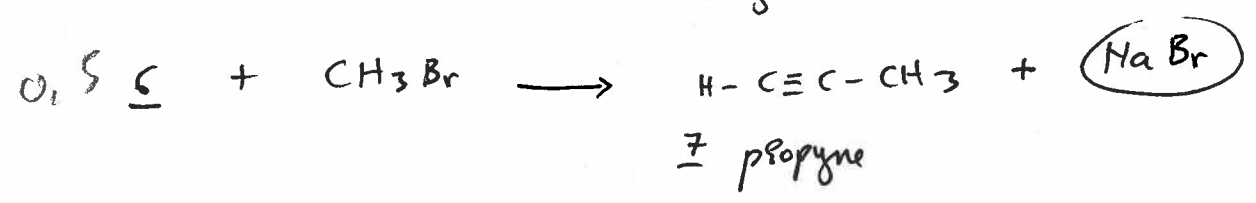
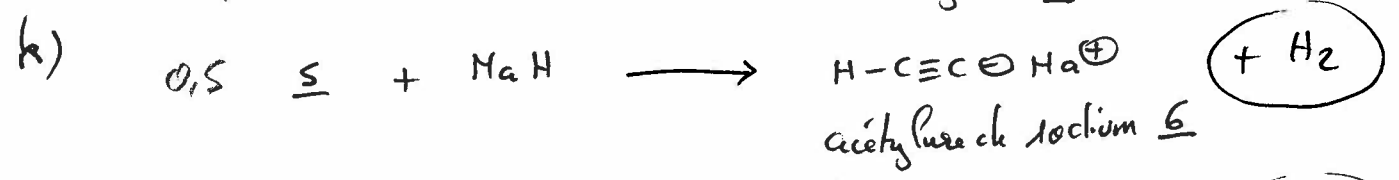
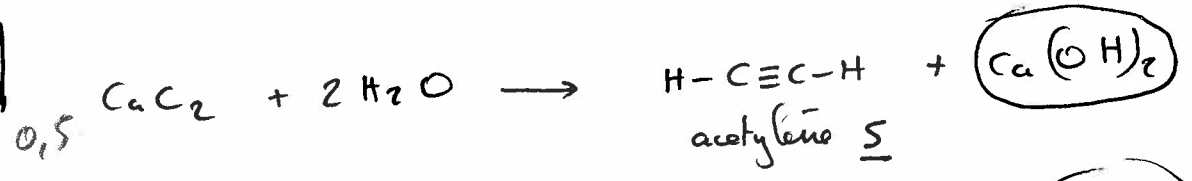
Etape 3



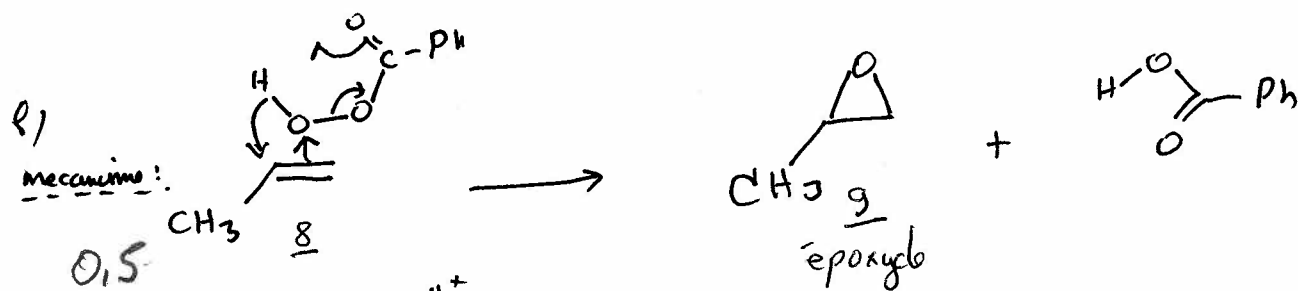
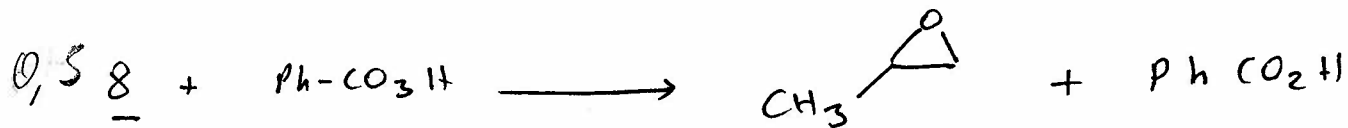
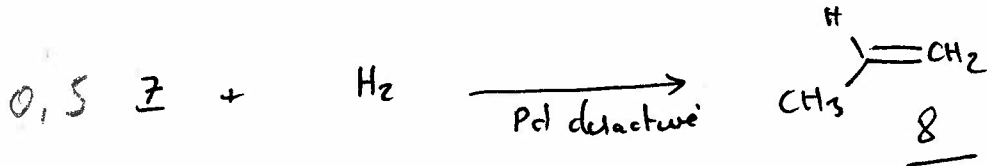
h) 0,5 Le composé 3 est acide parce que sa base conjuguée (forme déprotonée) est stabilisée par délocalisation de l'électron et les noyaux aromatiques



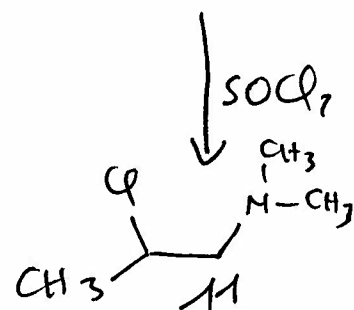
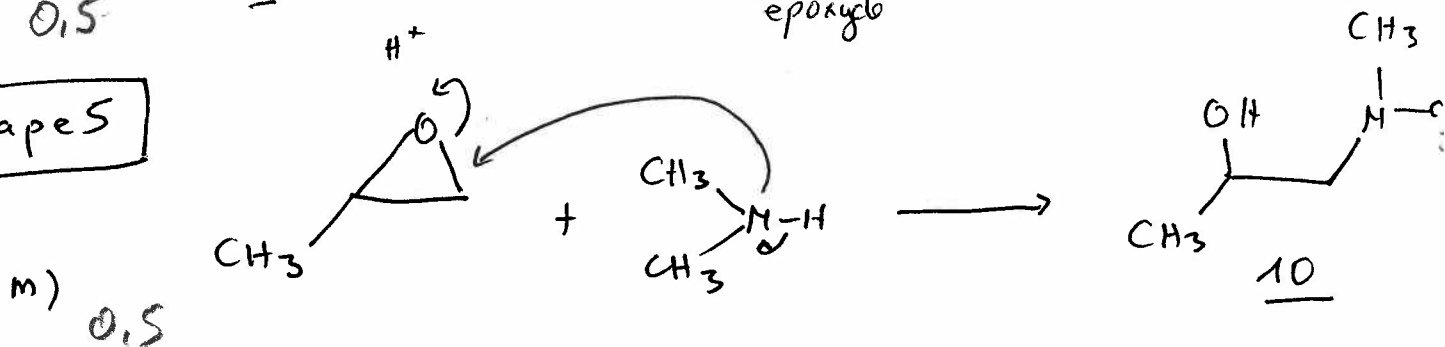
Etape 4



6

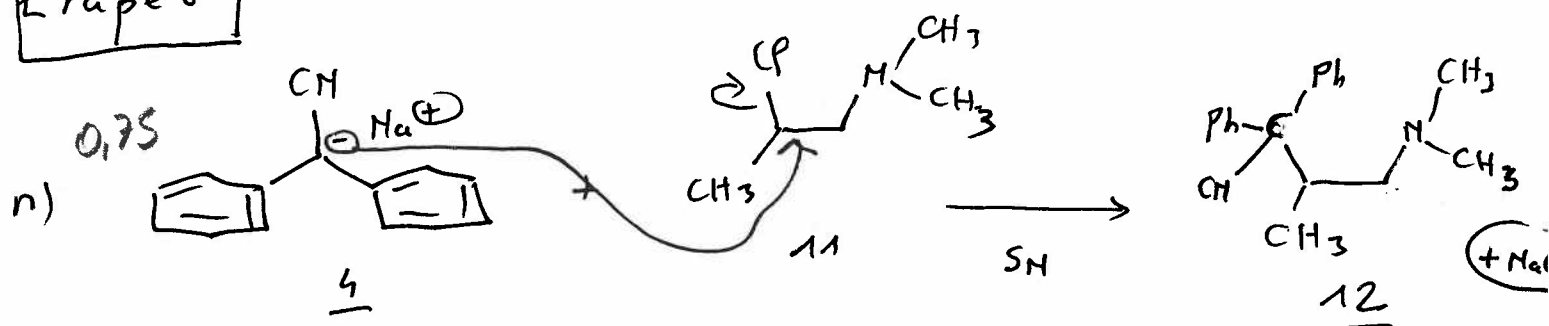


Etape 5

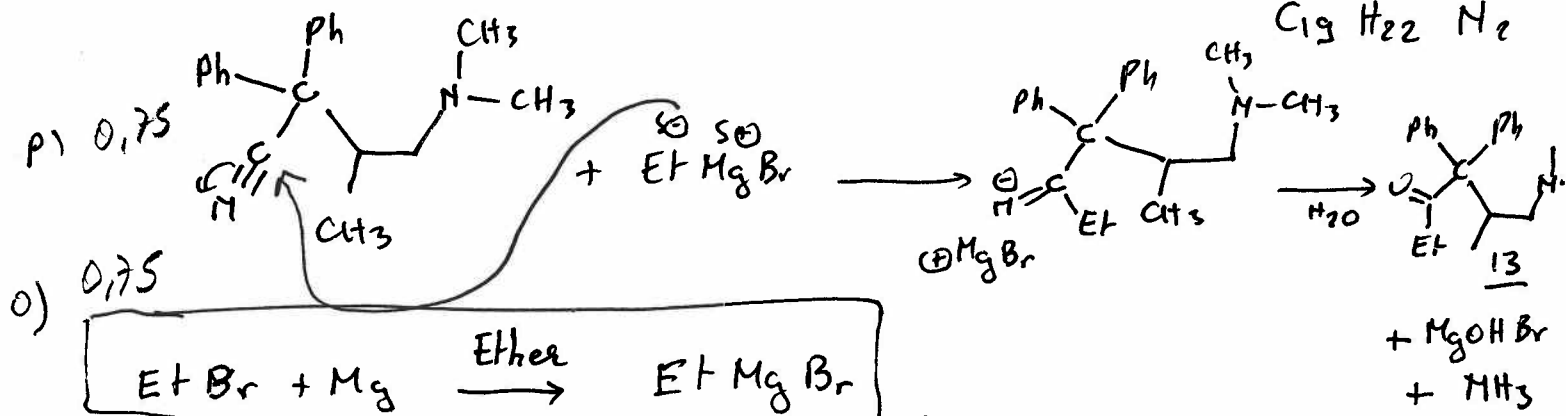


+ $SO_2 + HCl$

Etape 6



$C_{19}H_{22}N_2$



Session : 1

EPREUVE : bases de Chimie Organique

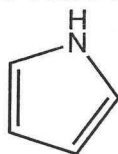
Durée : 2 h

mur 23,75

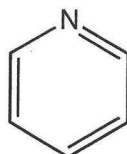
(sans document)

Les temps sont donnés à titre indicatif

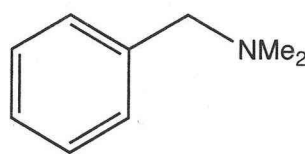
I) (15 mn) Couples acide-base



1



2



3

a) Donner le nom des composés 1-3.

b) Ecrire les couples acide-base de ces trois composés.

c) Attribuer les valeurs de pKa 0,4; 5,25; 10,3 à chacun des composés 1-3 en justifiant votre réponse.

II) (15mn) Stéréochimie

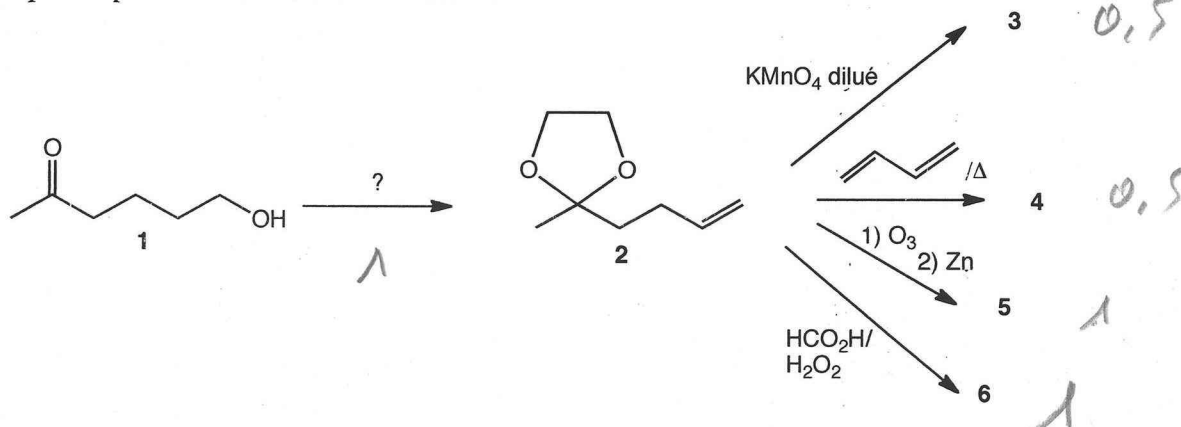
Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 1,6 et 2,3, l'équilibre conformationnel du (1S, 3R)-3-phénylcyclohexanol.

Calculer le $-\Delta G^\circ$ (kJ mol⁻¹) de l'équilibre et le % de chacun des conformères (298°K).

R = 8,32 10⁻³ kJ mol⁻¹K⁻¹; $-\Delta G^\circ$ (kJ mol⁻¹): Ph (8,78); OH (3,6)

III) (20 mn) Réactivité

Proposer une suite de réactions pour préparer 2 à partir de 1. Retrouver les produits 3-6 formés à partir de 2 en justifiant votre réponse par l'écriture des mécanismes.



IV) (10 mn) Indiquer les réactifs permettant d'effectuer les synthèses suivantes :

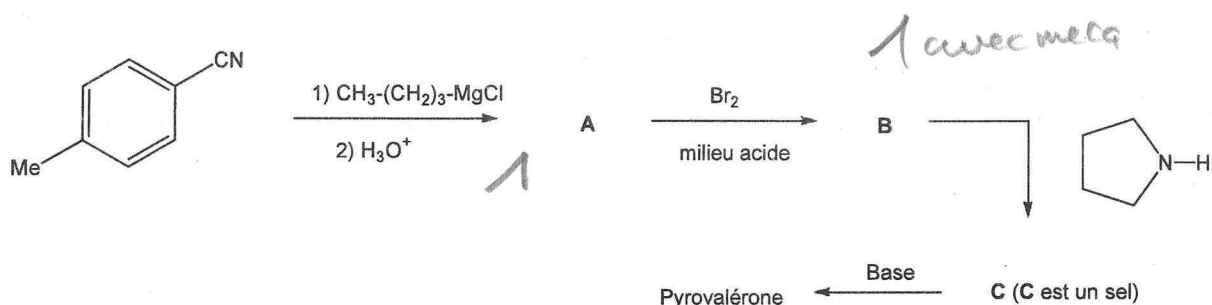
a) hexan-2-one $\xrightarrow{\quad ? \quad}$ hexan-2-ol

b) méthylcyclopentène $\xrightarrow{\quad ? \quad}$ 2-méthylcyclopentanol

c) méthylcyclopentène $\xrightarrow{\quad ? \quad}$ 1-méthylcyclopentanol

V) (15 mn) Synthèse de la pyrovalérone

Ce composé est un médicament qui fait partie de la famille des immunodépresseurs. Il peut être préparé selon la suite réactionnelle suivante :

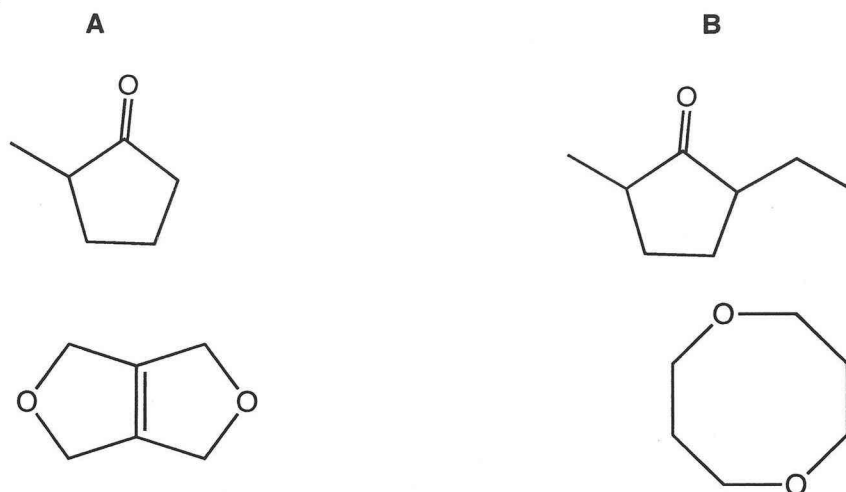


Donner les structures des composés A, B, C et de la pyrovalérone.

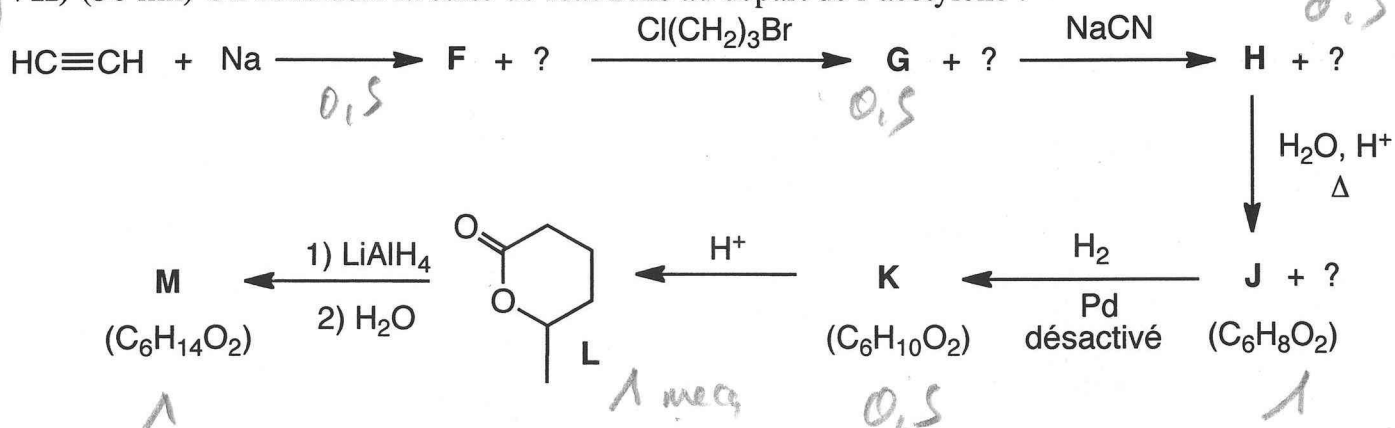
Donner les mécanismes de formation de A et de B.

Pourquoi se place-t-on en milieu acide pour l'étape A → B ?

③ VI) (15 mn) On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Comment passer de A à B. Justifier vos réponses.



③ VII) (30 mn) On considère la suite de réactions au départ de l'acétylène :



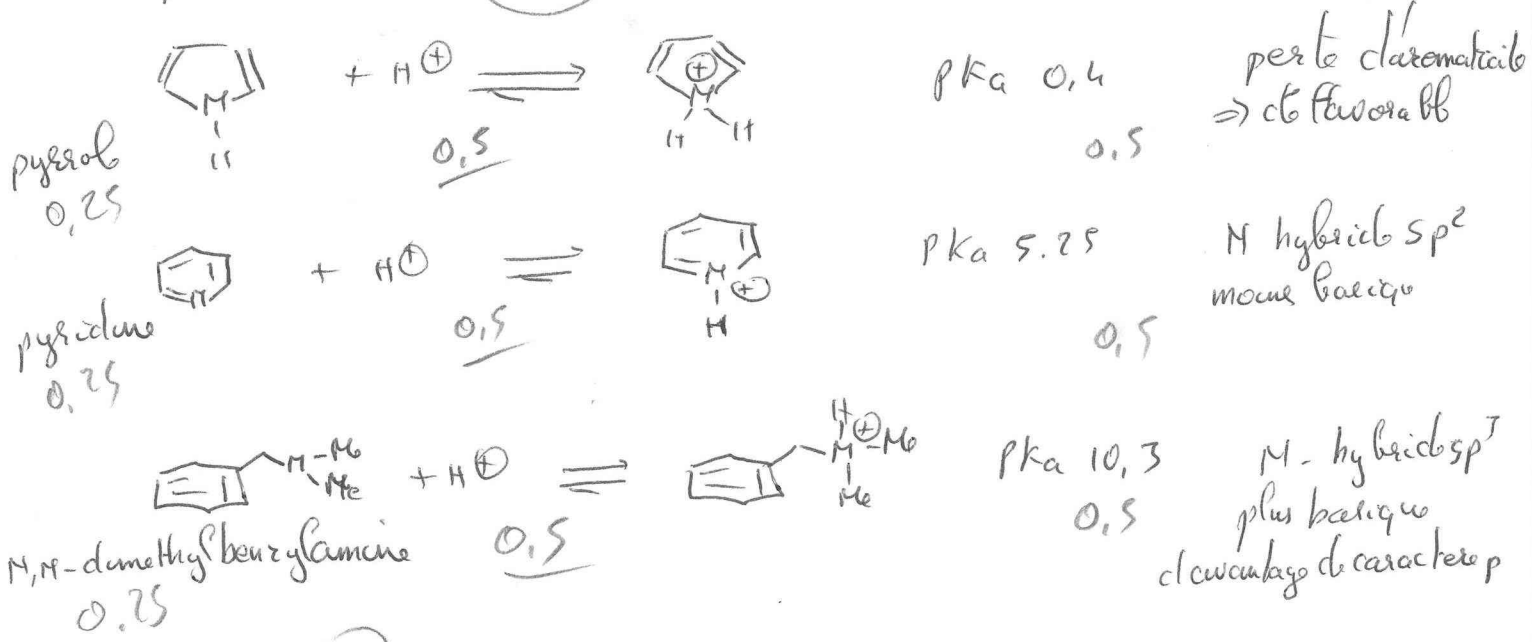
Le passage du composé H à J se traduit en spectroscopie Infra-Rouge par la disparition de la bande d'absorption du groupement nitrile C≡N et l'apparition d'une bande très large et intense entre 2500 et 3000 cm⁻¹, ainsi que d'une autre très intense à 1730 cm⁻¹.

- 1) Ecrire la structure des composés F à K en justifiant vos réponses par l'écriture des réactions.
- 2) Donner le mécanisme de la formation de L à partir de K.
- 3) La réaction de L avec LiAlH₄ conduit après hydrolyse au composé M. Donner sa structure.

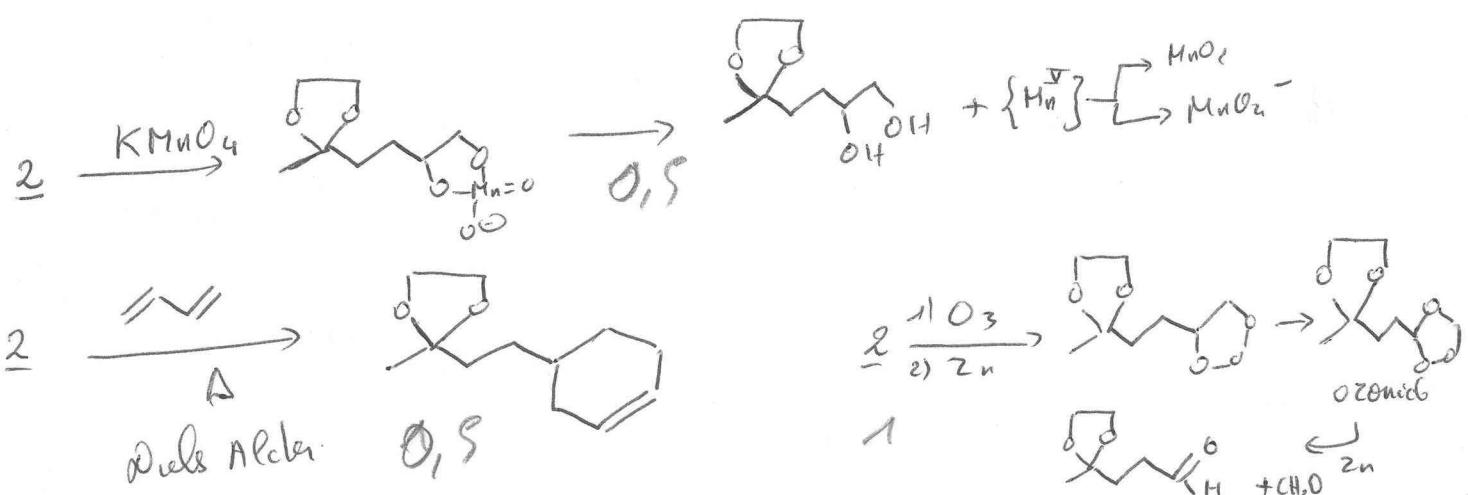
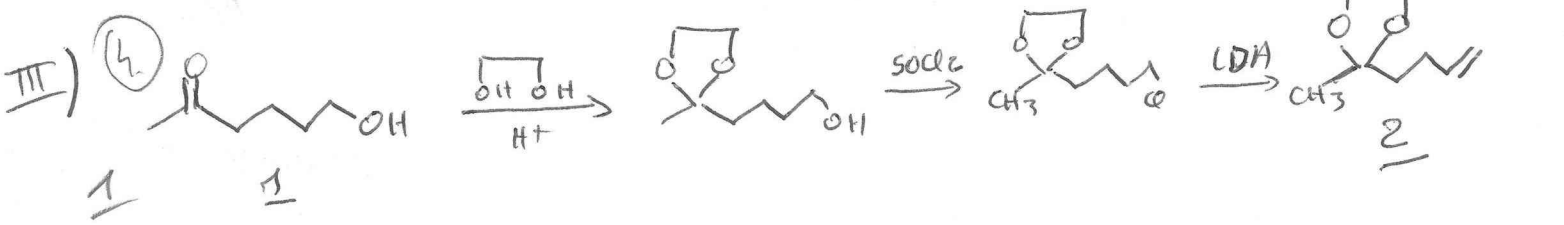
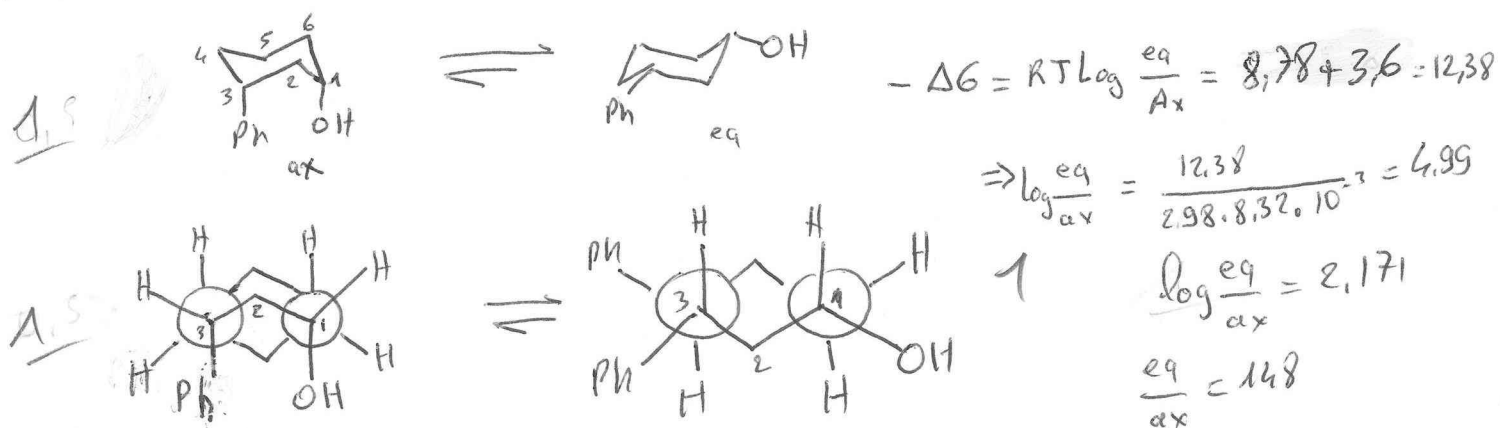
Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibreur	Intensité	Composés ou fonctions
3650-3500	v OH libre	v	Oximes
3640-3590	v OH libre	m	Alcools et phénols
3550-3500	v OH libre	m	Acides carboxyliques
3550-3450	v OH associé	v	Alcools (dimères)
3550-3200	2v C=O	f	
3500-3300	v NH libre	f ou m	Amines et amides
	va NH libre	(va-vb)/NH ₂ =80 cm ⁻¹	
3500-3050	v NH associé	m	Amines et amides
3400-3200	v OH associé	F et L	Alcools polymères
3320-3310	v CH	F	Alcynes-1
3095-3050	va CH ₂	m	Alcènes
3075-3030	v CH	m-f	Aromatiques
3040-2990	v CH	F-m	Alcènes
	vs CH ₂		
3000-2500	v OH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970-2950	va CH ₃	F	Alcènes
2935-2915	va CH ₂	F	Alcènes
2930-2920	va CH ₃	F	Ar-CH ₃
2880-2860	vs CH ₃	F	Alcènes
2865-2845	vs CH ₂	F	Alcènes
2835-2825	vs CH ₃	-	O-CH ₃
2825	vs CH	m	Aldéhydes (+harmonique ou combinaison)
	vs SH	f	Thiols
2650-2550	v C≡N	f	Nitriles saturés
2260-2240	vc≡C	v	Acétyléniques disubstitués
2260-2190	vc≡N	F	Nitriles conjugués
2230-2215	vc≡C-H	f	Alcynes-1
2140-2100	vc≡C-H	m	Allènes
1975-1950	vc=C=C	F	Chlorures d'acides
1815-1770	vc=O	F	γ-lactones
1795-1760	vc=O	F	Carbonates non cycliques
1780-1740	vc=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1780-1750	vc=O	F	δ-lactones
1750-1735	vc=O	F	Esters saturés
1745-1735	vc=O	F	Aldéhydes
1740-1725	vc=O	F	Esters d'acides aromatiques
1735-1715	vc=O	F	Esters formiques
1725-1720	vc=O	F	

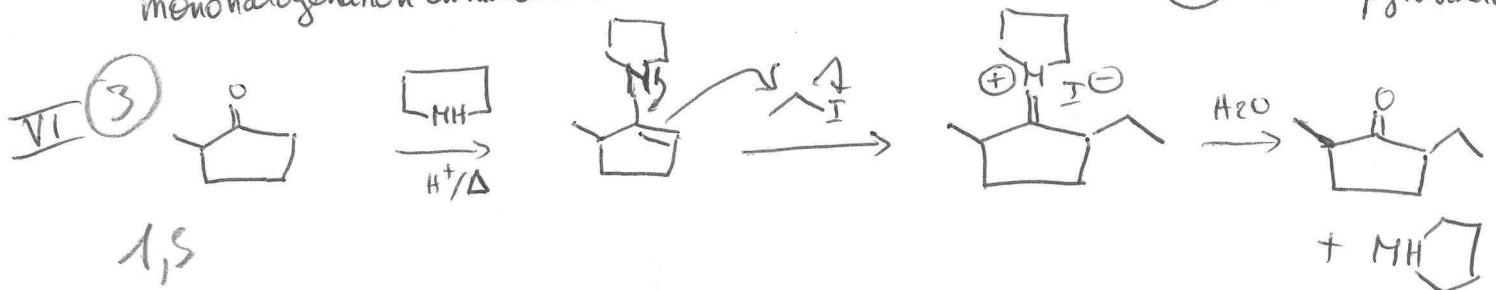
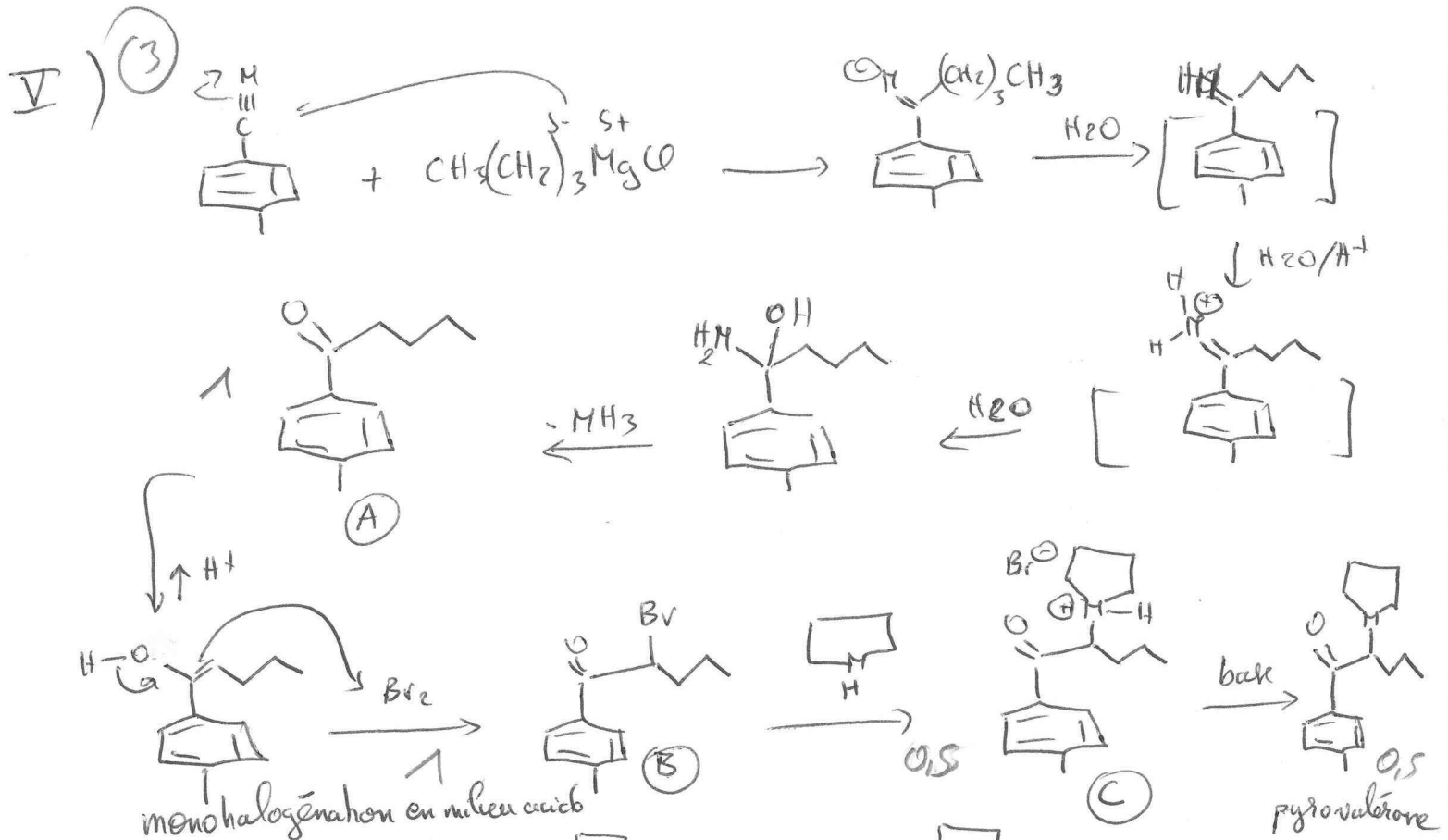
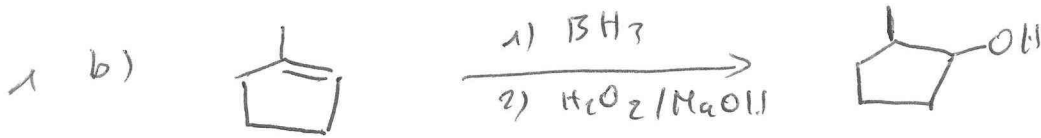
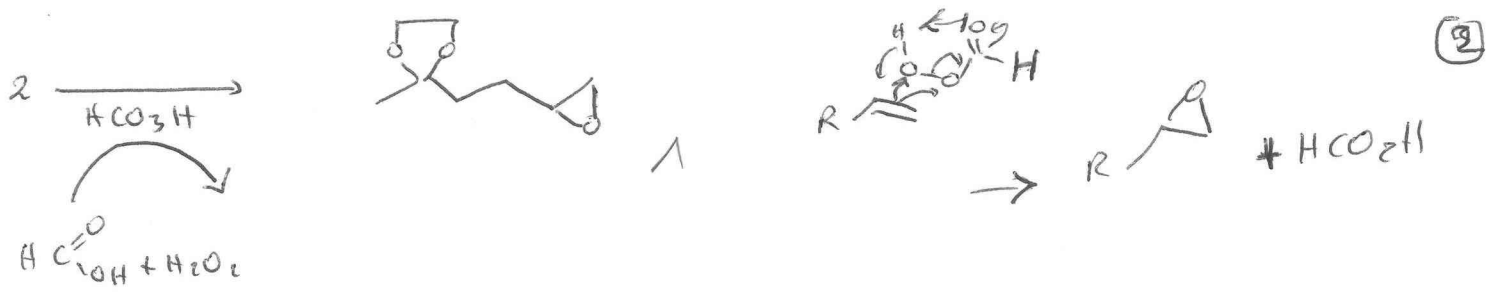
Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibreur	Intensité	Composés ou fonctions
1725-1705	v C=O	F	Cétones
1720-1700	v C=O associé	F	Acides carboxyliques (dimères)
1710-1660	v C=O libre	F	Amides secondaires
1690-1670	v C=O libre	F	Amides primaires
1685-1660	v C=N	f	Oximes aliphatiques
1680-1630	v C=O associé	F	Amides primaires (solides)
1680-1620	v C=C	v	Double liaison non conjuguée
1678-1668	v C=C	v	RCH=CHR' (trans)
1670-1620	v C=O associé	F	Amides primaires (solides)
1662-1652	v C=C	v	RCH=CHR' (cis)
1658-1648	v C=C	m	RR'C=CH ₂
1650-1620	δ NH	F	Amides primaires (solides)
1650-1580	δ NH	m-F	Amines primaires
1650-1550	δ NH	f	Amines secondaires
1650-1590	v C=C	F	C=C conjugués avec C=C ou C=O
1650-1640	v C=C	v	R-CH=CH ₂
=1625	v C=C	F	Ar-C=C-
1620-1565	v C=C		Noyaux aromatiques
1620-1590	δ NH	F	Amides primaires
1570-1515	δ NH	F	Amides secondaires (solides)
1550-1510	δ NH	F	Amides secondaires
1525-1470	v C=C	v	Noyaux aromatiques
1523	N=O dans NO ₂	F	Composés nitro
1475-1450	δ CH ₂	m	Alcènes
1475-1450	δ _a CH ₃	m	Alcènes
1460-1400	δ _s O-C-O	F	Carboxylates
~ 1455	δ CH ₂	F	Cycloalcanes
1440 - 1395	vc=O	v	Acides carboxyliques (couplée avec δ OH)
1420 - 1405	vc-N	m	Amide (primaires)
1385 - 1375	δ CH ₃	m	Alcènes
1370 - 1250	vc=O	v	Lactones
1350 - 1330	δ CH	f	-CH (tertiaire)
1320 - 1210	vc=O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	vc-O-C	F	Esters benzoliques et phénoliques
1300 - 1200	vc-N	m	Amide (secondaires)
1280 - 1230	Respiration "contraction du cycle"	m	Epoxides
1280 - 1250	δ CH ₃	tF	-Si-CH ₃

I) couple acid-base 3,75

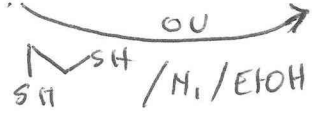
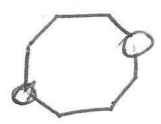
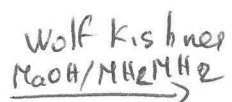
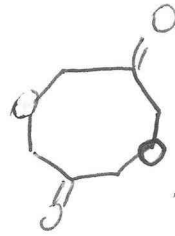
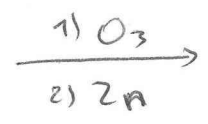
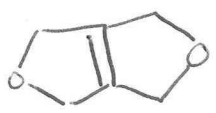


II) stéréochimie 3

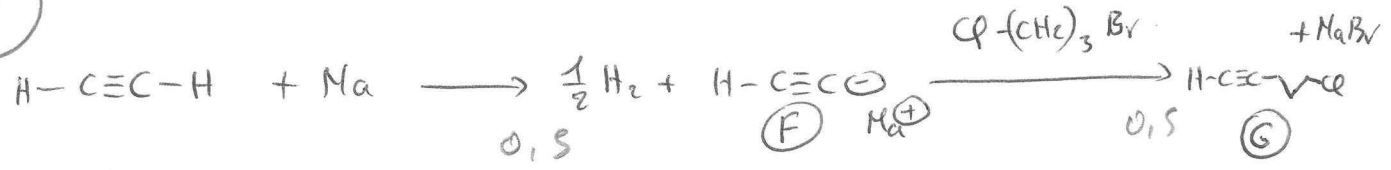




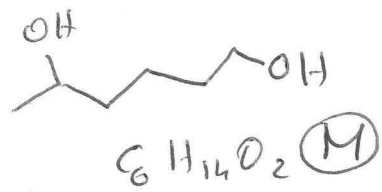
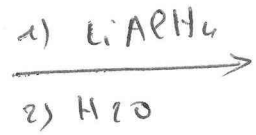
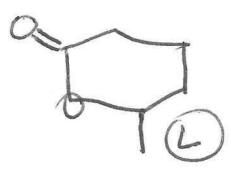
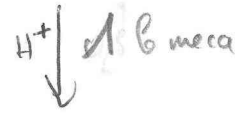
1,5



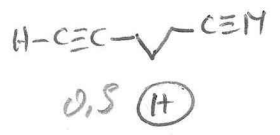
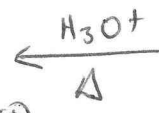
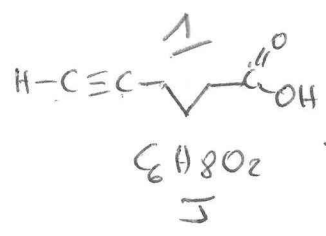
VII 5



(K) $C_6H_{10}O_2$ $0,5$



1



$\nu_{C=O} 1730 cm^{-1}$
 $\nu_{OH} 2500 \rightarrow 3500 cm^{-1}$

Session : 1

EPREUVE : bases de Chimie Organique

Durée : 2 h

2036

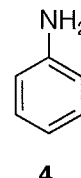
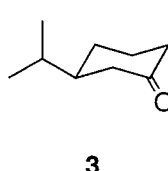
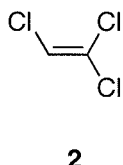
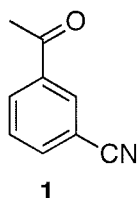
(sans document)

Les temps sont donnés à titre indicatif

I) (15 mn) Polarité

4

4 x 0,5



a) Donner le nom des composés 1-4. Préciser la stéréochimie s'il y a lieu

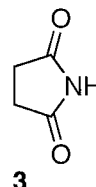
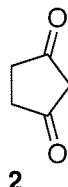
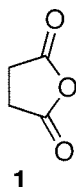
b) Indiquer la direction du moment dipolaire pour 1-4, en justifiant votre réponse par l'écriture de formes mésomères limites, s'il y a lieu.

II- (10 mn) Couples acide-base

4,5

Donner les couples acide-base des composés 1-3 suivants.

3 x 1,5



Attribuer les valeurs de pKa (8 ; 13 ; 25) et justifier votre réponse.

III) (15 mn) Stéréochimie

4

Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 3,4 et 1,6, l'équilibre conformationnel du (R)-1-chloro-3,3-diméthylcyclohexane.

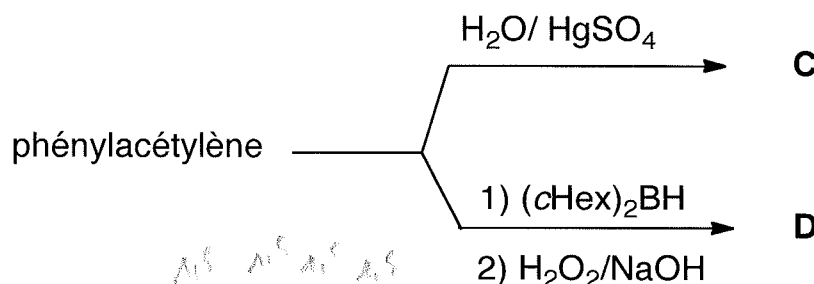
Calculer le $-\Delta G^\circ$ (kJ mol⁻¹) de l'équilibre et le % de chacun des conformères (298°K).

$R = 8,32 \cdot 10^{-3}$ kJ mol⁻¹K⁻¹; $-\Delta G^\circ$ (kJ mol⁻¹): Me (7,1); Cl (1,8)

IV) (20 mn) Réactivité

6

Un alcène A C₁₆H₁₆ de structure inconnue est traité par le permanganate de potassium dilué, pour donner un composé B. Celui-ci est réagit avec NaIO₄ (ou le tétracétate de plomb) pour former deux autres composés C et D de formule brute C₈H₈O. C et D peuvent être également synthétisés à partir du phénylacétylène, selon le schéma ci-dessous.



1,5 1,5 1,5 1,5

1) Retrouver la structure des composés A, B, C et D.

2) Donner le mécanisme des réactions permettant d'obtenir B, C et D à partir du composé A ainsi que C et D à partir du phénylacétylène

12,5

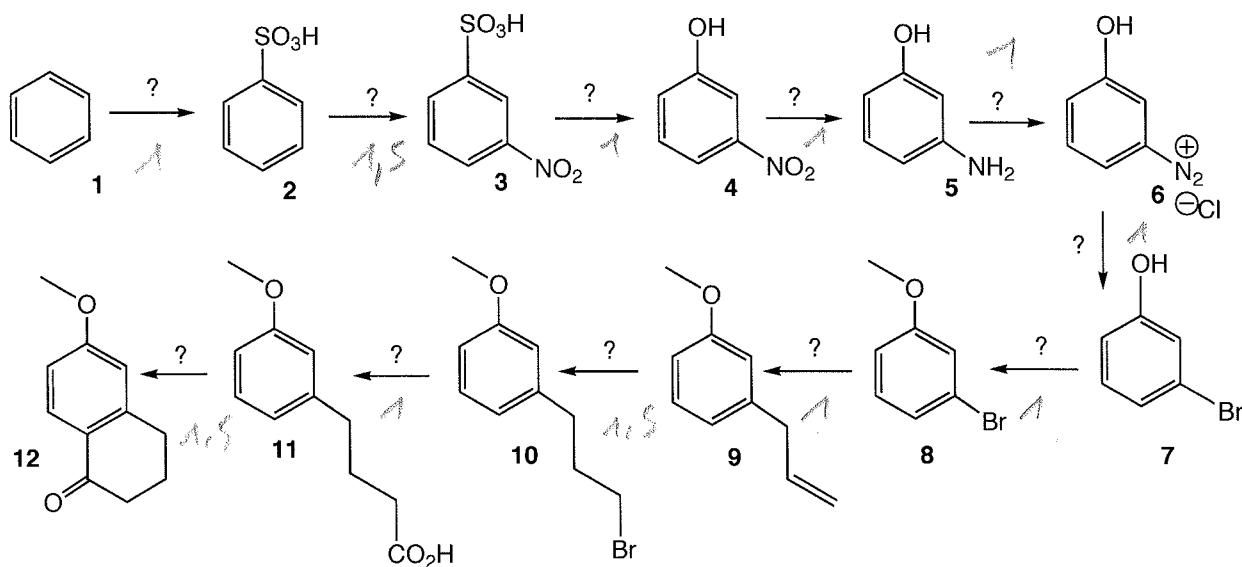
V) (40 min) Synthèse

a) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant les réactifs de chacune des étapes.

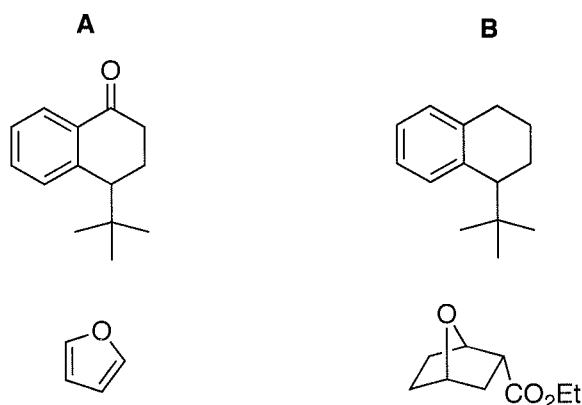
Remarque : 1 flèche peut correspondre à plusieurs étapes.

b) Indiquer pour chacune des réactions s'il s'agit d'une substitution électrophile, d'une réduction, d'une diazotation, d'une substitution nucléophile, d'une addition électrophile, d'une addition radicalaire, d'un réactif de Grignard (organomagnésien), ...

c) Donner le mécanisme des réactions $2 \rightarrow 3$, $9 \rightarrow 10$ et $11 \rightarrow 12$ et expliquer la régiosélectivité de la formation des composés en vous aidant des effets électroniques ou de la théorie de la mésomérie.

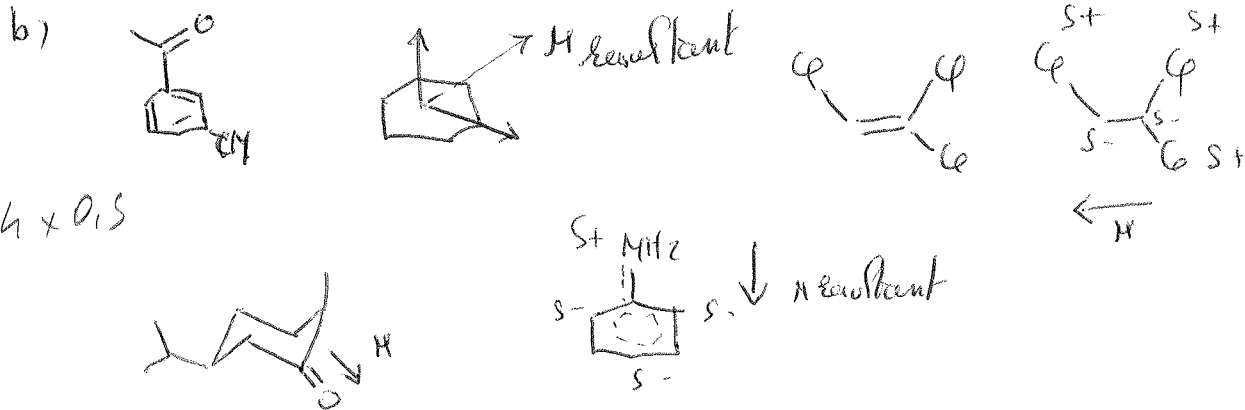


VI) (10 mn) On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Comment passer de A à B. Justifier vos réponses sans donner les mécanismes.



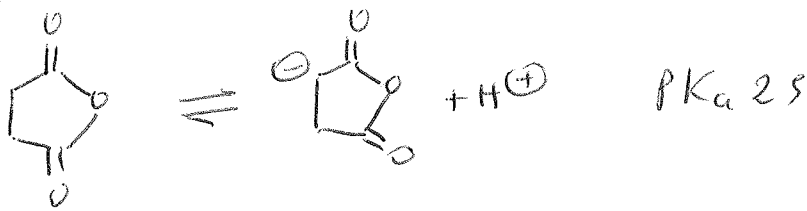
I) (4)

- a) 1 3-cyano-acetophenone
 2 1,1,2-trichloroethylene
 3 (2R,5S)-2-methyl-5-ethylcyclohexanone
 4 aniline

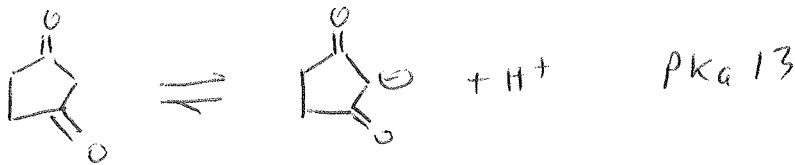


II) (4,5)

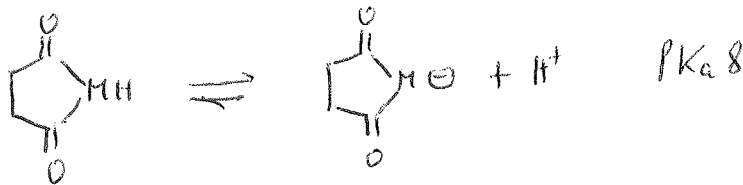
1,5



1,5

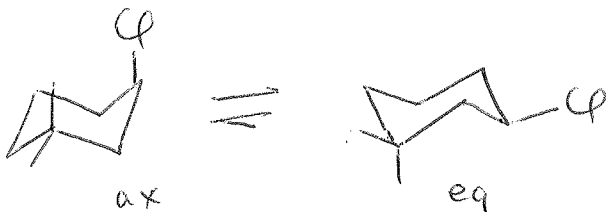


1,5



III) (4)

1

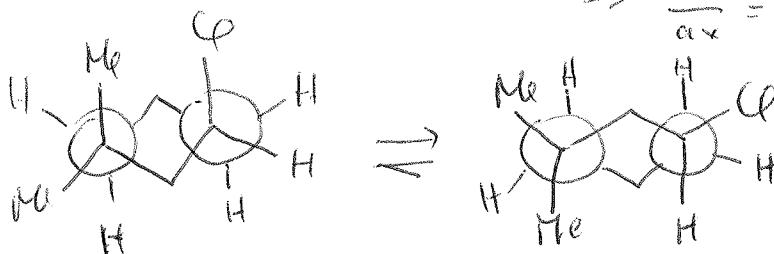


$$-\Delta G = 1800 \text{ J} = RT \log \frac{eq}{ax}$$

2 calcul

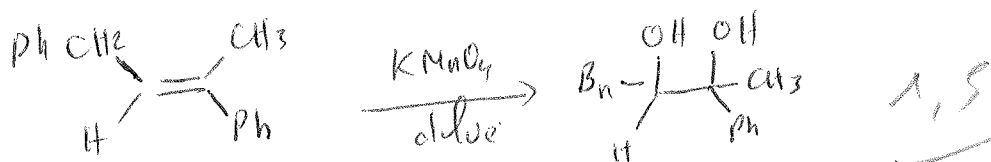
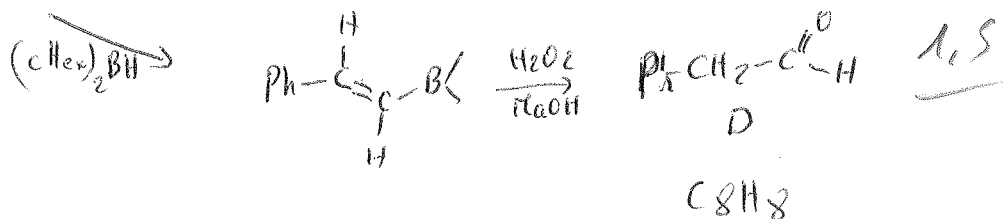
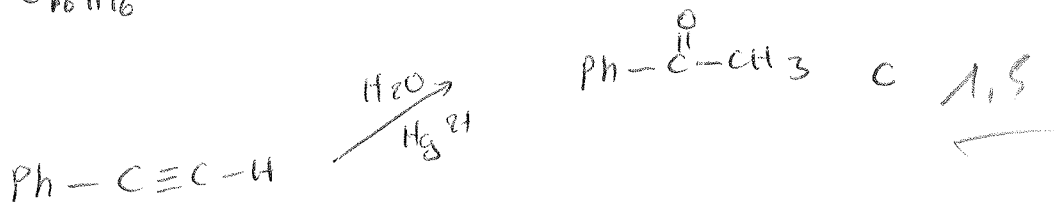
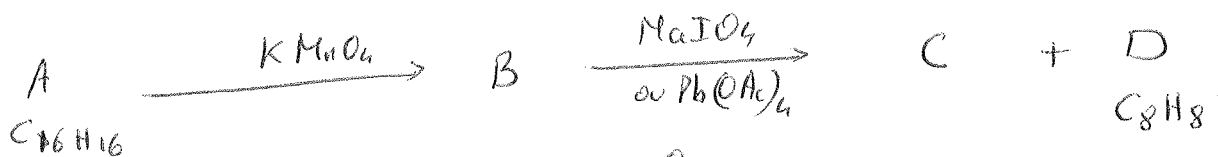
$$\Rightarrow \frac{eq}{ax} = 2.06 = \frac{67\%}{33\%}$$

1



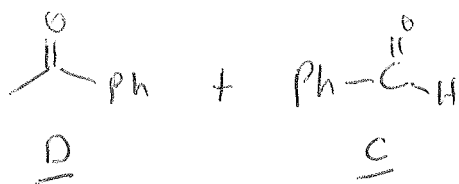
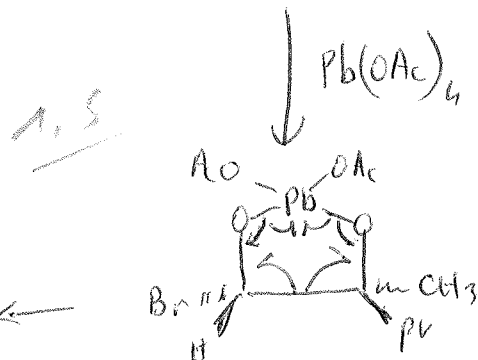
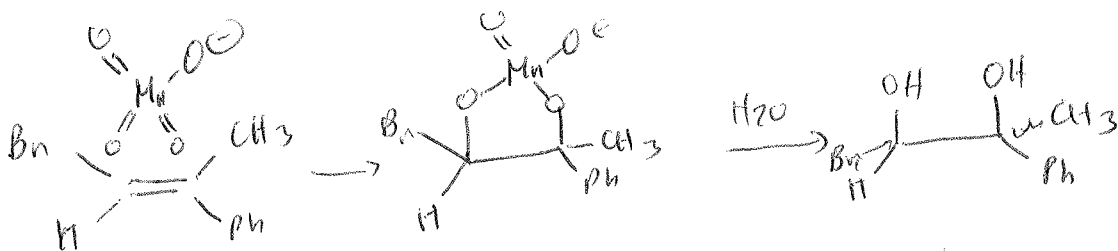
9 dec 2010 - corrigé

IV) Réactivité :

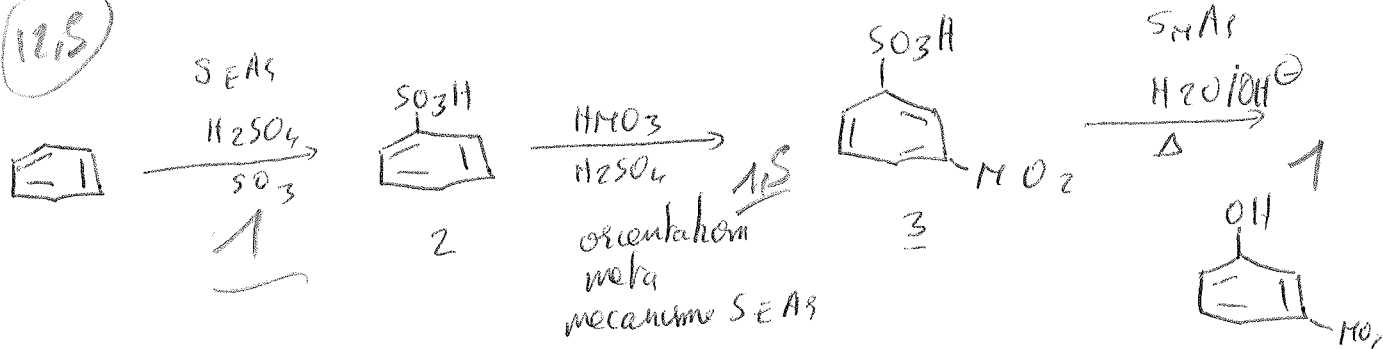


(A)

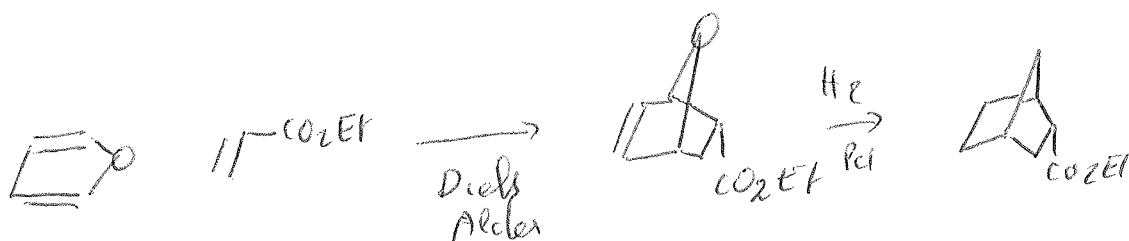
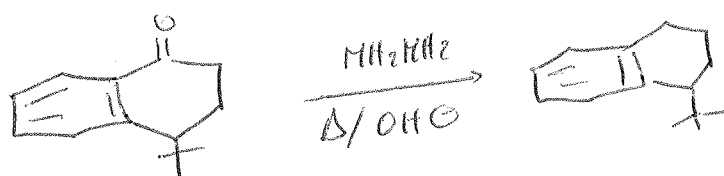
$C_{16}H_{16}$



V) (12,5)



1,5



Session : 1

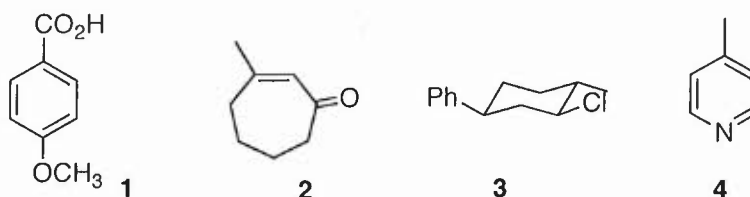
EPREUVE : Bases de Chimie Organique

Durée : 2 h

(sans document)

Les temps sont donnés à titre indicatif

I) (15 mn) **Polarité-Stéréochimie:**



1) Donner le nom des composés 1-4. Préciser la configuration absolue, s'il y a lieu

2) Indiquer la direction du moment dipolaire pour 1-4, en justifiant votre réponse par l'écriture de formes mésomères limites, s'il y a lieu.

II) (20 mn) **Stéréochimie:**

1) Représenter en projection de Fisher les L-thréonine et L-allo-thréonine: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$.

2) Indiquer la thréonine sachant qu'elle est de configuration absolue (2S,3R).

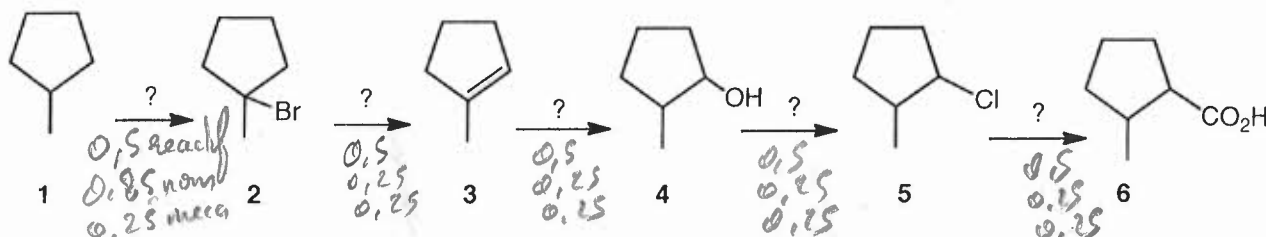
3) Représenter dans l'espace, et en projection de Newman selon les liaisons 1,6 et 3,4, l'équilibre conformationnel du (R)-1,3,3-triméthylcyclohexane.

Donner le $-\Delta G^\circ$ (J mol^{-1}) de l'équilibre et calculer le % de chacun des conformères (298°K).

$R = 8,32 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $-\Delta G^\circ$: Me (7100 J mol^{-1})

III) (25 mn) **Réactivité:**

Le composé 6 est préparé à partir de 1, par la suite de réactions suivantes :



1) Compléter ce schéma réactionnel en donnant le(s) réactif(s) ou les conditions opératoires.

2) Justifier la formation des produits, en donnant sommairement le mécanisme des réactions.

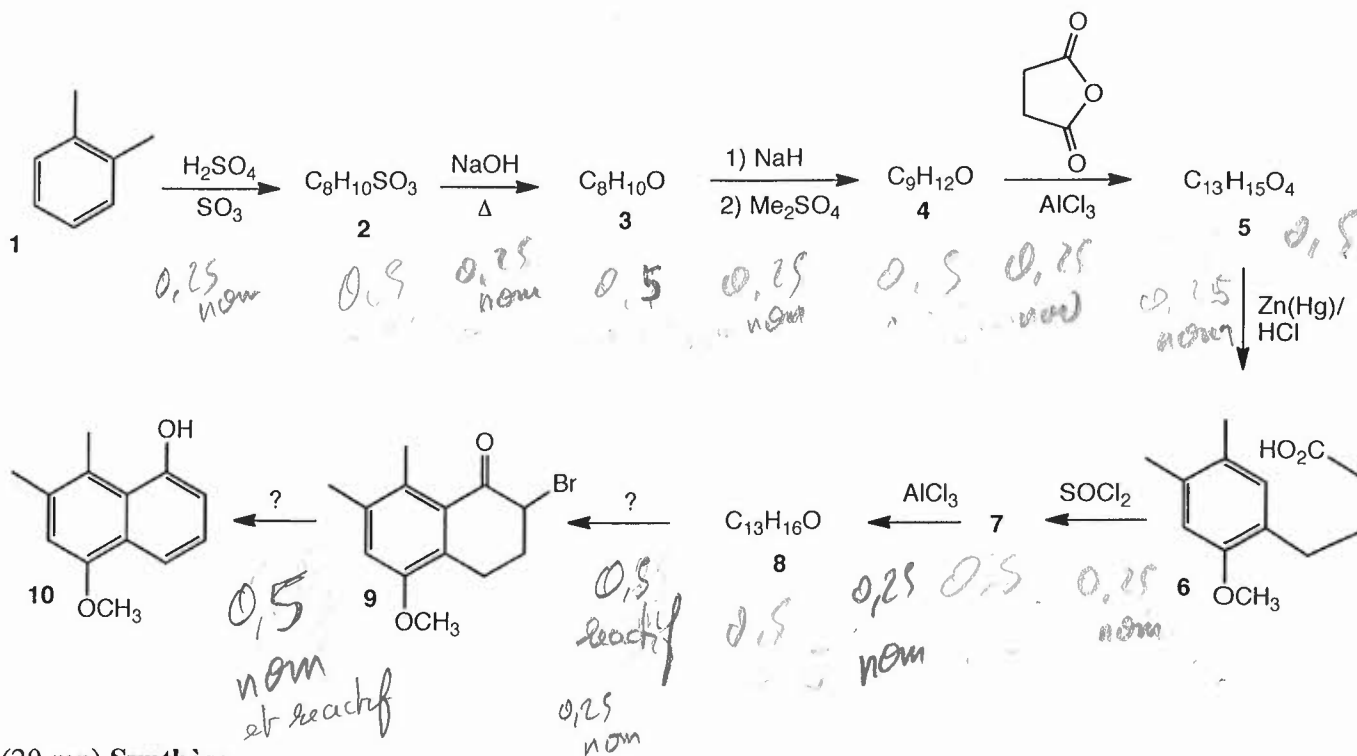
3) Donner le nom des réactions.

IV) (40 min) **Synthèse :**

1) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant la structure des composés 2, 3, 4, 5, 7 et 8.

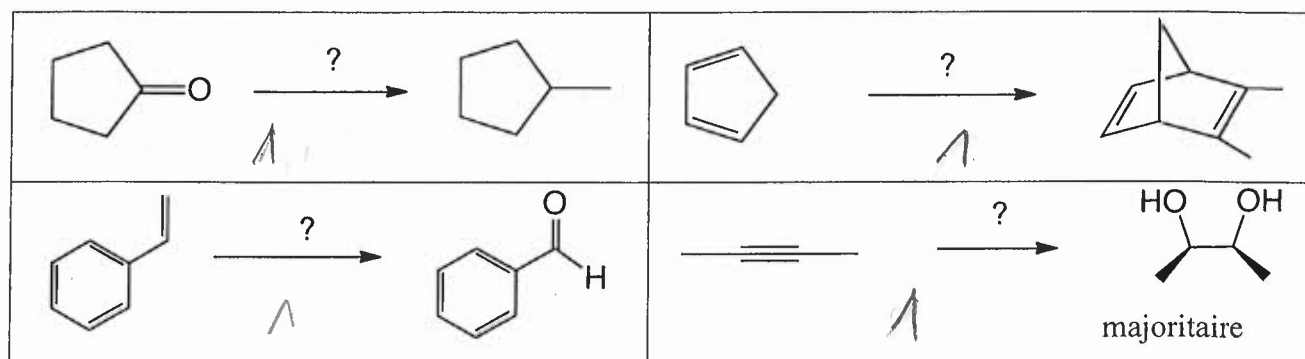
2) Donner le nom des réactions pour chacune des étapes.

3) Proposer un réactif ou des conditions de réactions, pour obtenir les composés 9 et 10.



V) (20 mn) Synthèse

- 1) Retrouver les conditions de réaction (3 étapes maximum).
- 2) Donner sommairement le mécanisme des réactions.
- 3) Donner le nom des réactions.

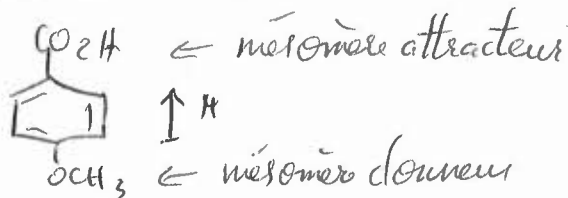


base ch. organique

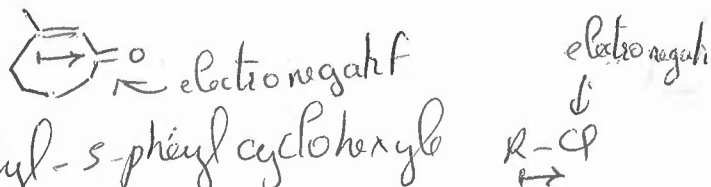
14/12/11

examen du 6 decembre 2011

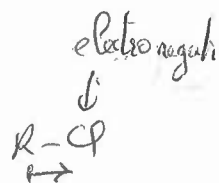
4) I) 1/2) acide 4-methoxy benzoique
0,5 + 0,5



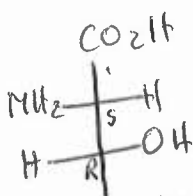
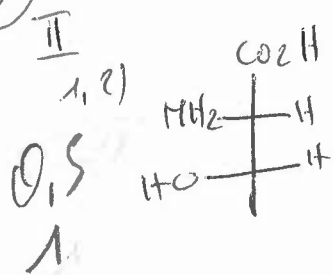
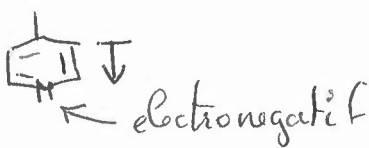
- 3-méthyl-cyclohept-2-énone
0,5 + 0,5



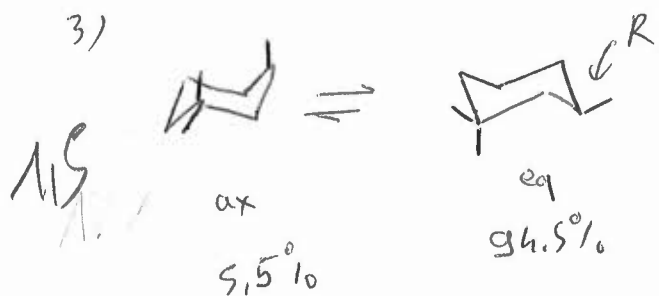
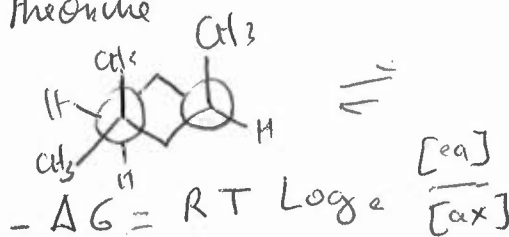
- chlorure de (1S,2S,3S)-2-méthyl-5-phénylcyclohexyle
0,5 + 0,5



- 4-méthylpyridine
0,5 + 0,5



threonine

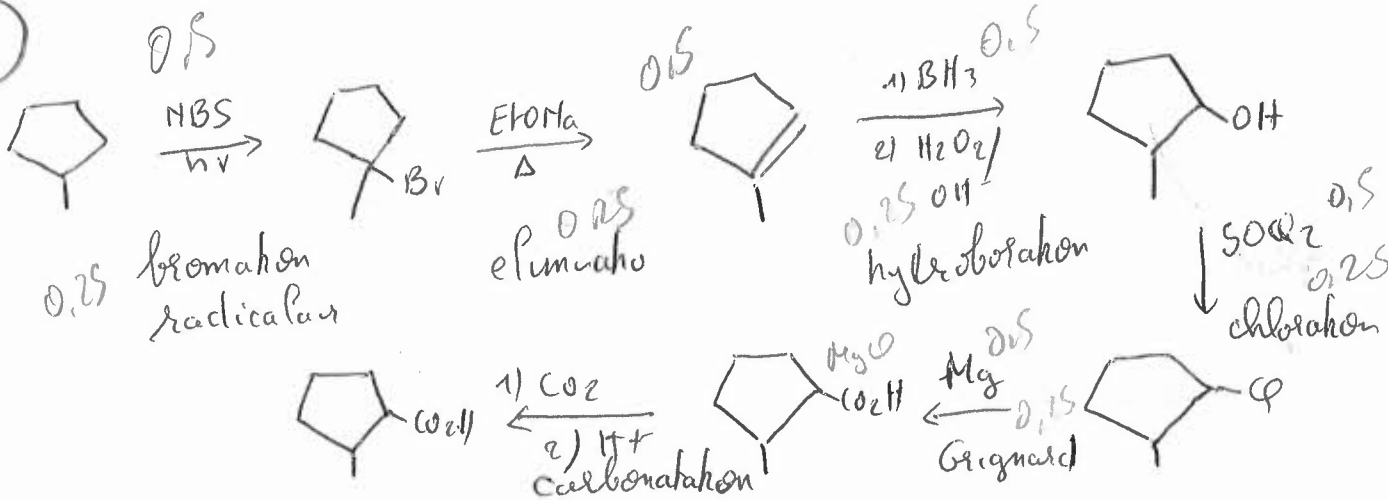


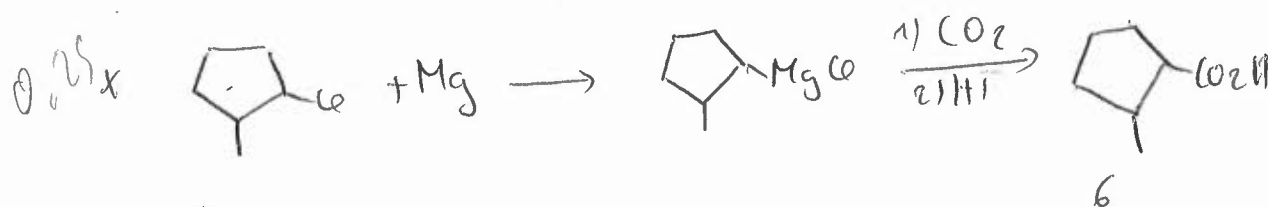
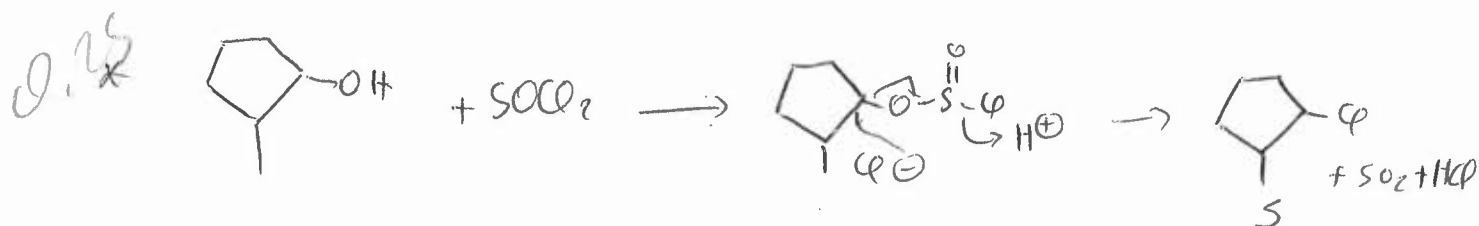
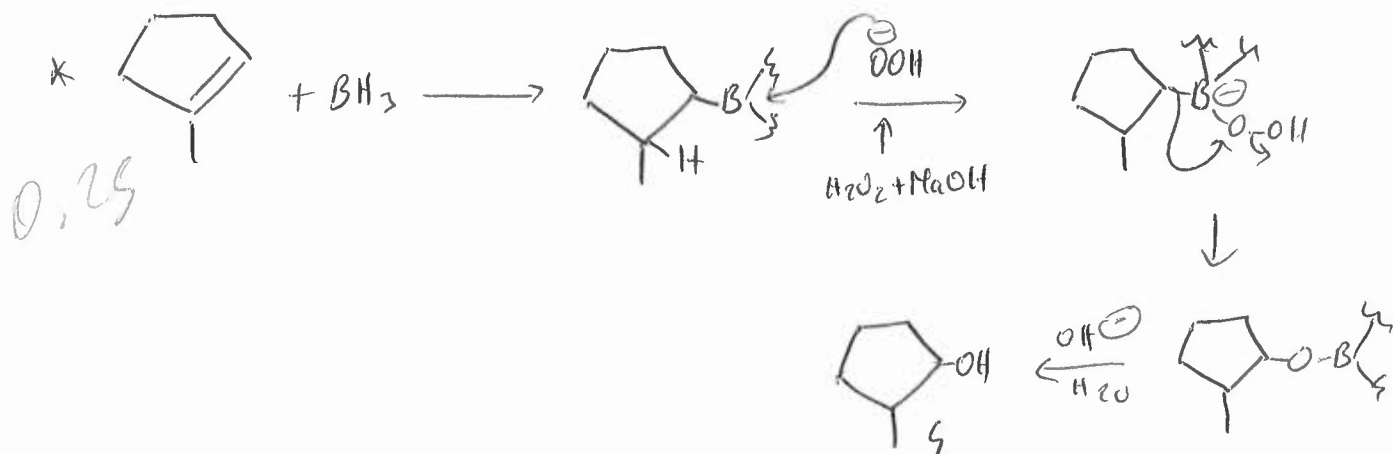
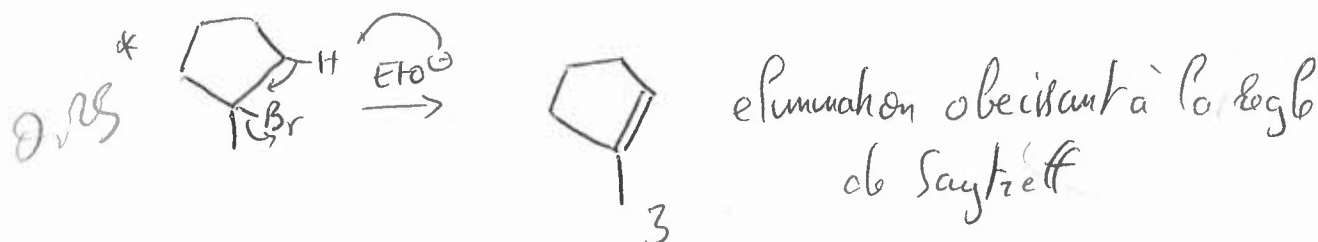
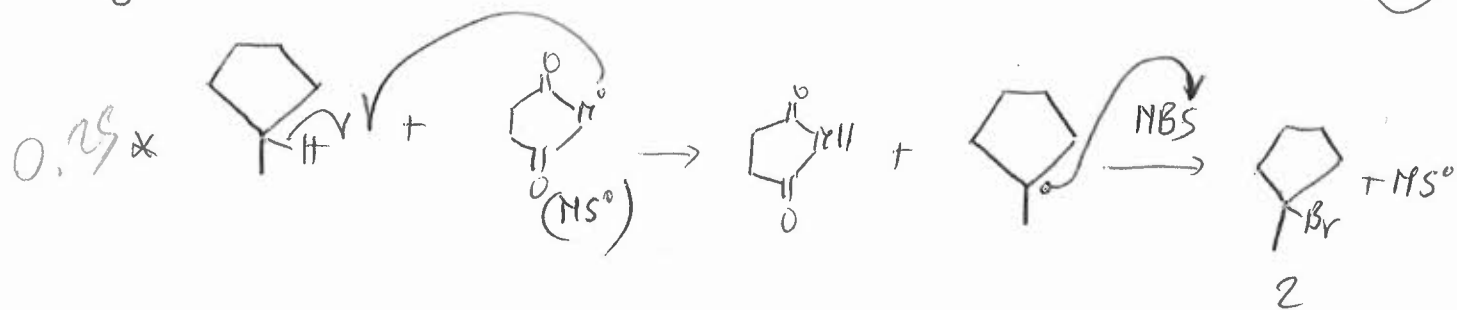
$$7100 = 8,32 \cdot 298 \cdot 2,3 \log_{10} \frac{eq}{ax}$$

$$\log \frac{eq}{ax} = \frac{7100}{8,32 \cdot 298 \cdot 2,3} = 1,245$$

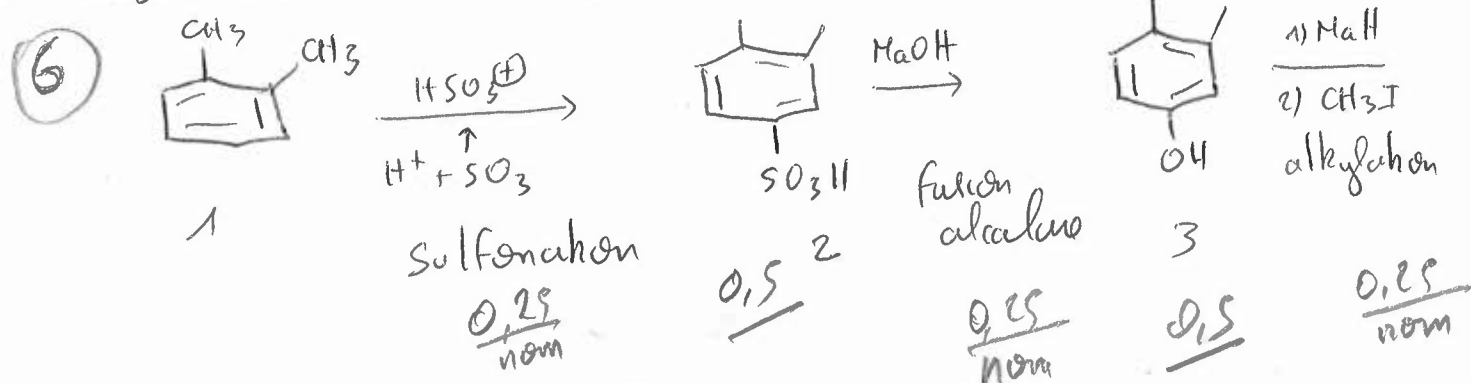
$$\frac{eq}{ax} = 17,6 = \frac{94,5}{5,5}$$

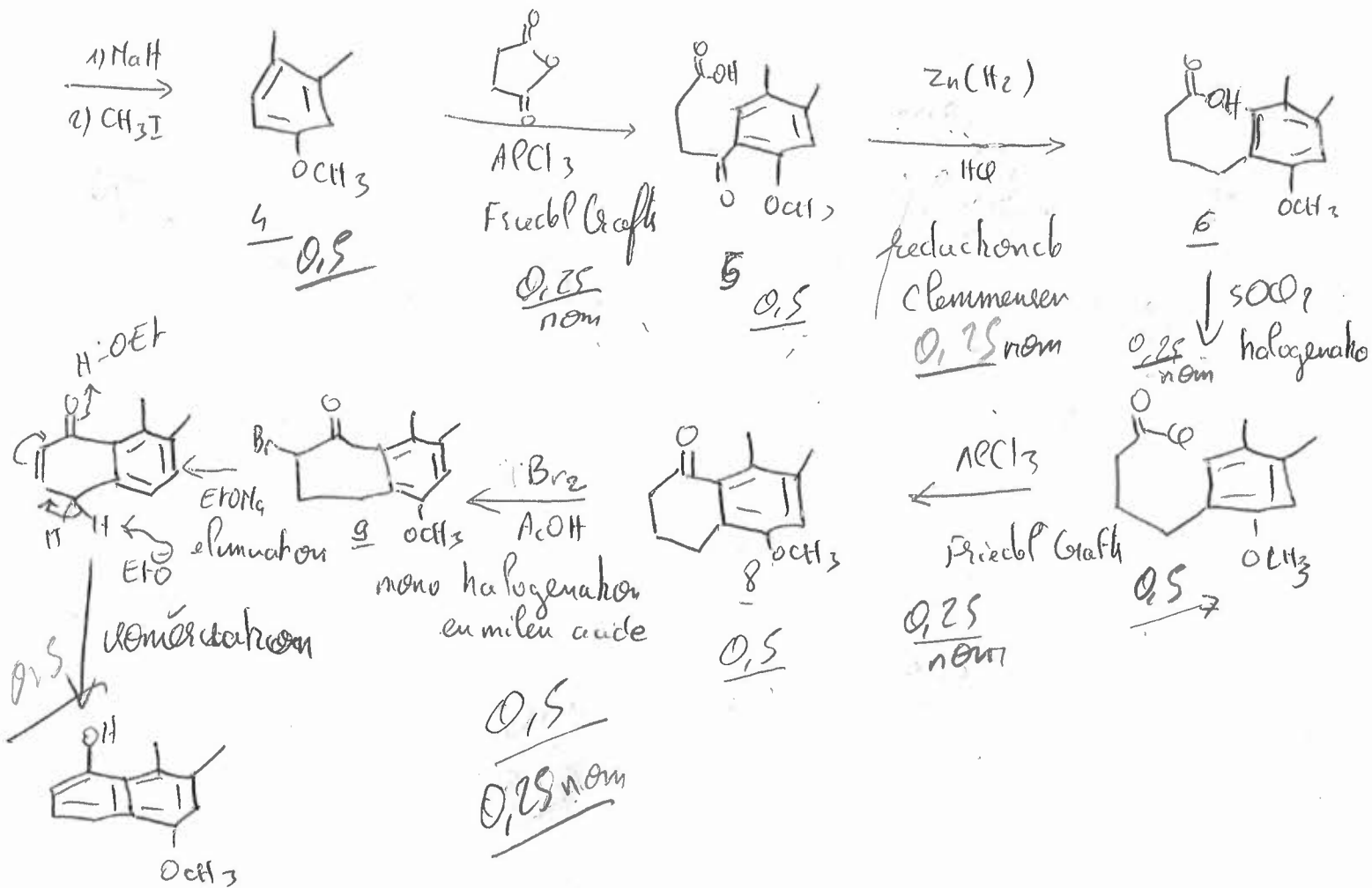
III 5



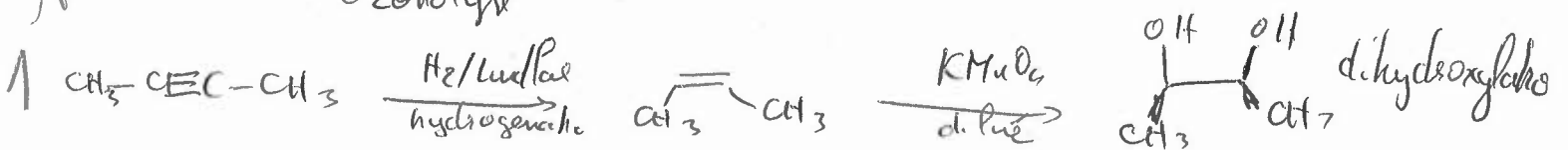
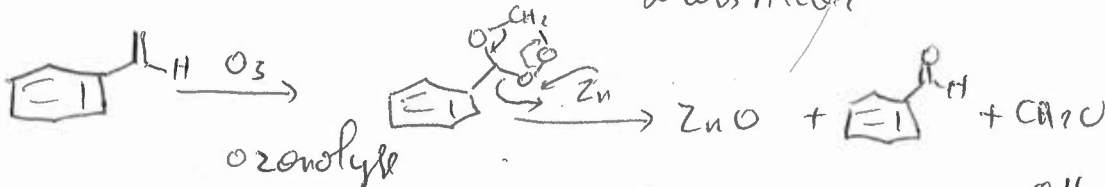
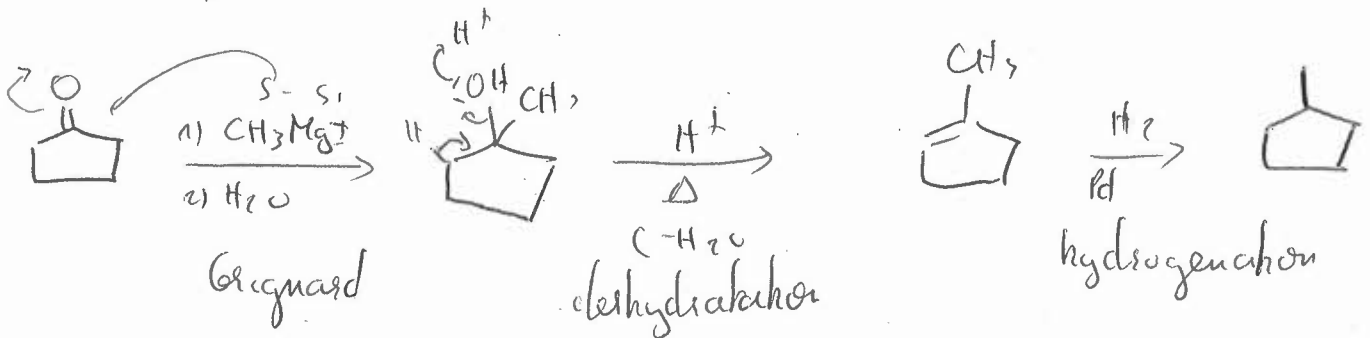


IV Synthese:





V (4)
1) 2) 3)



Session : 1

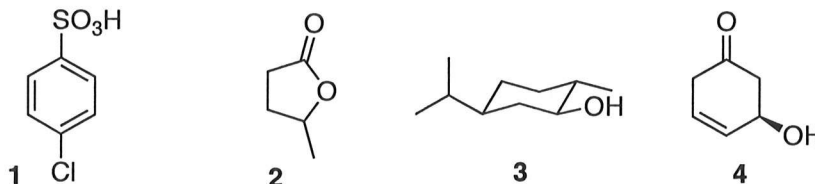
EPREUVE : bases de Chimie Organique

Durée : 2 h

28,75

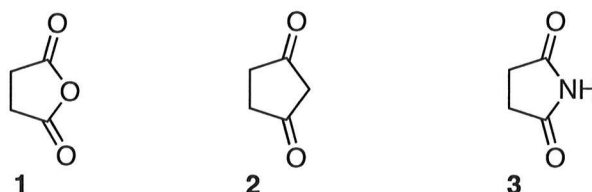
(sans document) Les temps sont donnés à titre indicatif

D (15 mn) Polarité



- a) Donner le nom des composés 1 à 4, en précisant la stéréochimie s'il y a lieu.
b) Indiquer la direction du moment dipolaire pour les composés 1 à 3, en justifiant votre réponse par les effets électroniques.

II- (15 mn) Couples acide-base



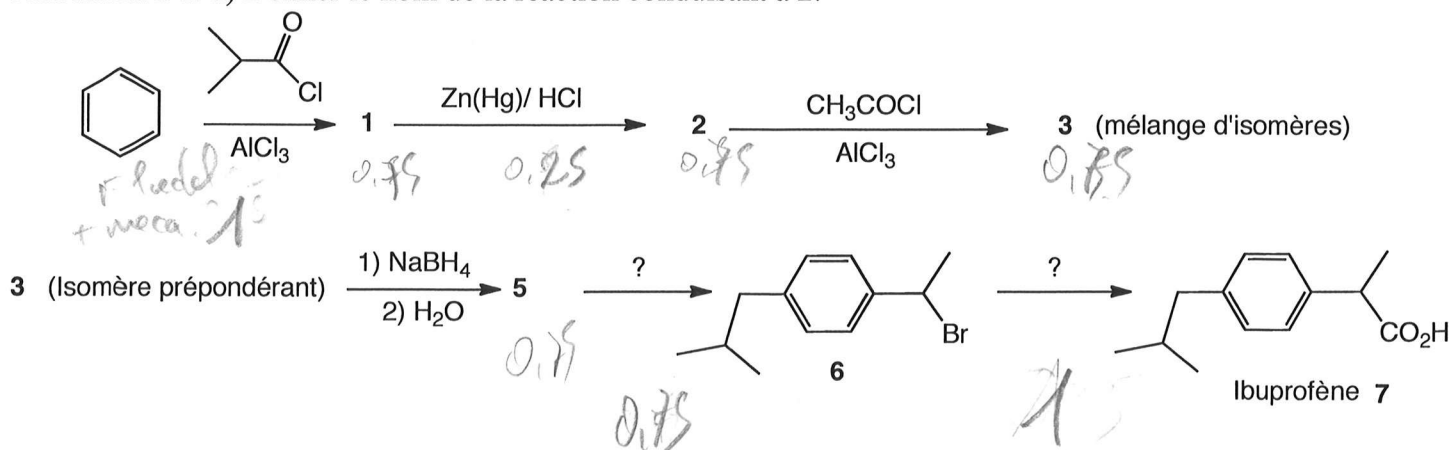
- a) Donner les couples acide-base correspondants
b) Attribuer les valeurs de pKa (11 ; 15 ; 25) aux couples acides bases et justifier votre réponse.

III) (20 mn) Stéréochimie

- a) Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 1,2 et 5,4 l'équilibre conformationnel du (1S,2R,5S)-1-chloro-5-méthyl-2-*i*-propylcyclohexane 1.
b) Quel est le conformère le plus stable? Justifier votre réponse.
c) La réaction de 1 avec de l'éthylate de sodium à chaud, conduit sélectivement à un composé de formule brute C₁₀H₁₈. Donner sa structure et justifier sa formation par l'écriture du mécanisme.

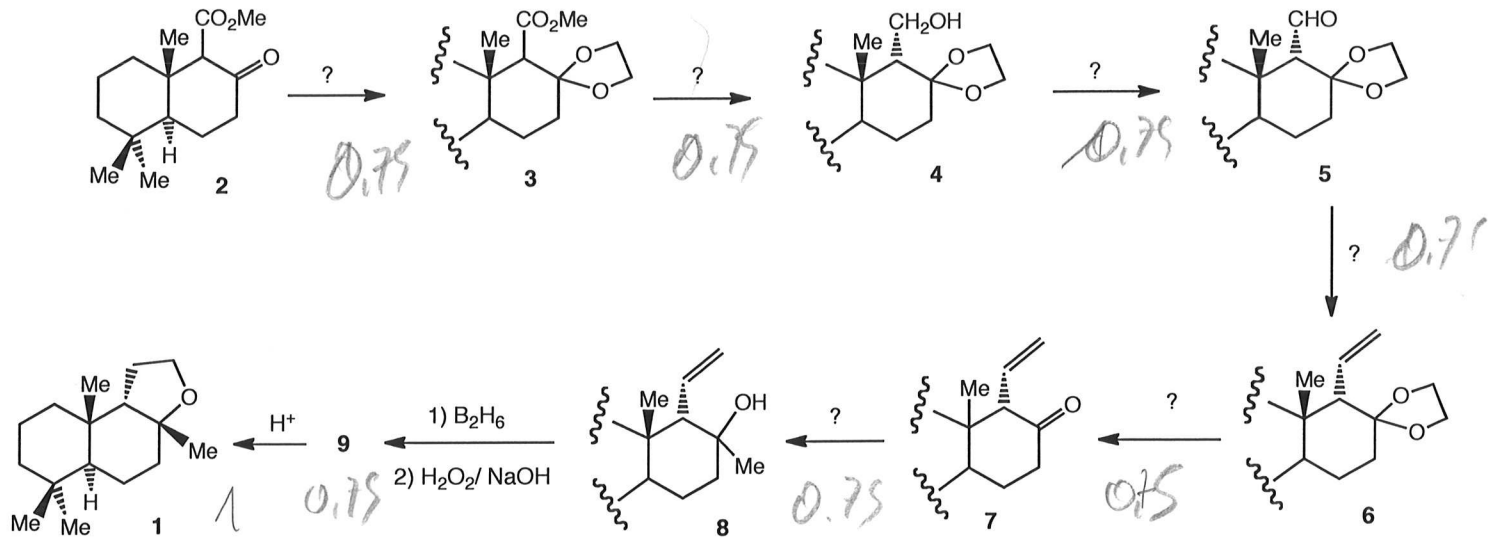
IV) (25min) Synthèse A

L'ibuprofène 7 (anti-inflammatoire) peut être obtenu par la suite de réactions ci-dessous. a) Compléter le schéma réactionnel en donnant la structure des composés 1, 2, 3, 5. b) Proposer des réactifs pour obtenir 6 à partir de 5 et l'ibuprofène 7 à partir du dérivé bromé 6. c) Donner le nom et le mécanisme de la réaction conduisant à 1. d) Donner le nom de la réaction conduisant à 2.



V) (35min) Synthèse B

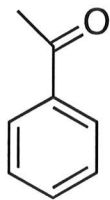
L'ambre gris est un parfum très ancien extrait de concrétions rejetées par la baleine. Sa rareté et ses propriétés fixatrices ont amené les chimistes à faire la synthèse de ses différents constituants ou métabolites dont l'Ambrox **1** qui est étudié ici. La synthèse proposée pour l'Ambrox **1** est faite à partir du cétoester **2** selon le schéma ci-dessous.



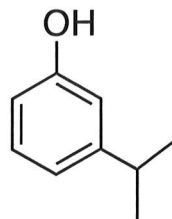
Compléter les réactions en justifiant celles-ci par un mécanisme raisonnable. Donner la structure du composé intermédiaire **9** et proposer un mécanisme pour la formation de **1**.

3 VI) (10 mn) On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Comment passer de A à B. Justifier vos réponses sans donner les mécanismes.

A

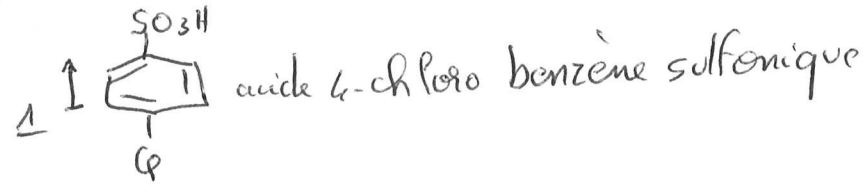


B

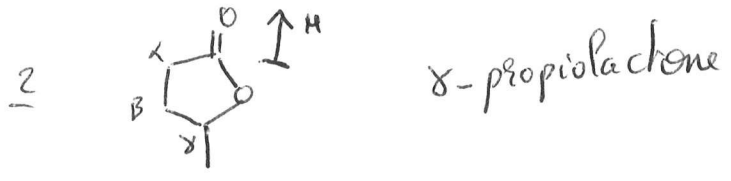


4,5

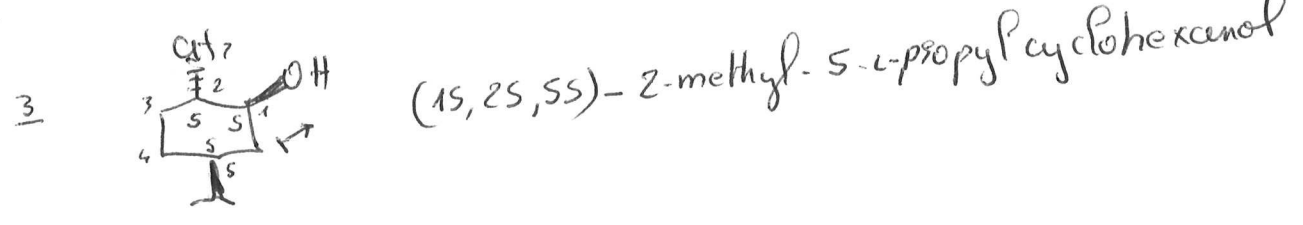
I)
0,75
0,5



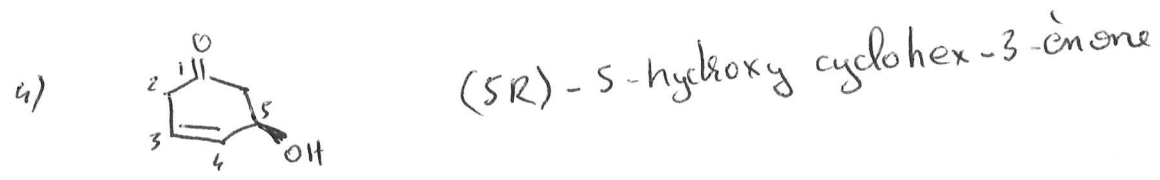
0,75
0,5



0,75
0,5



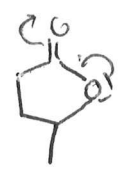
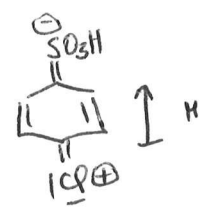
0,75



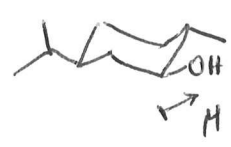
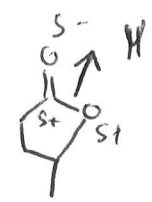
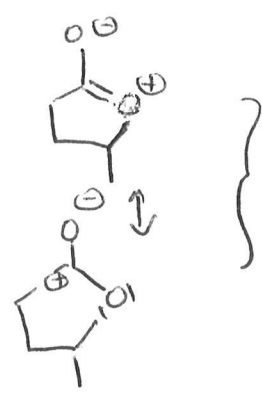
mécanisme d'oxydation:



↔

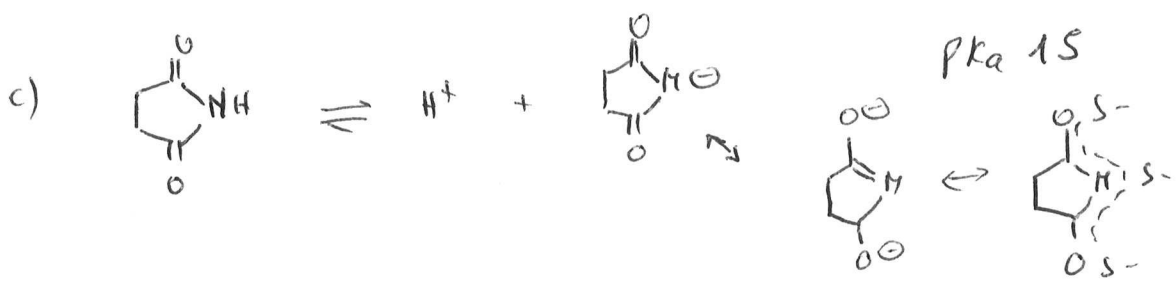
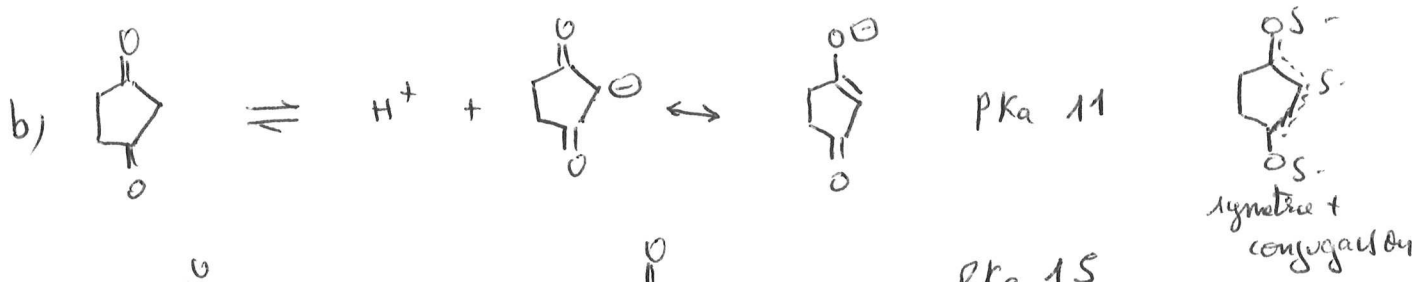
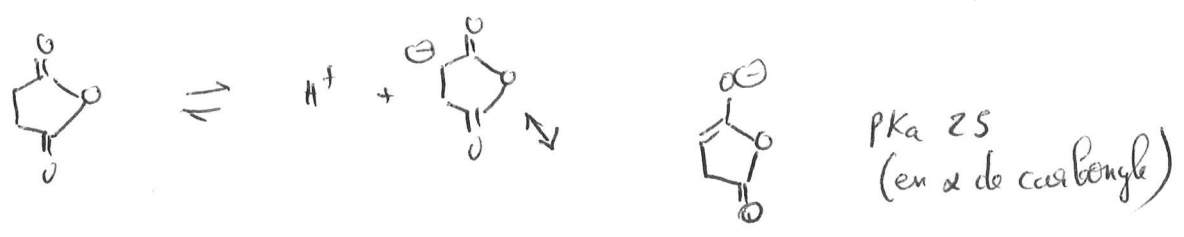
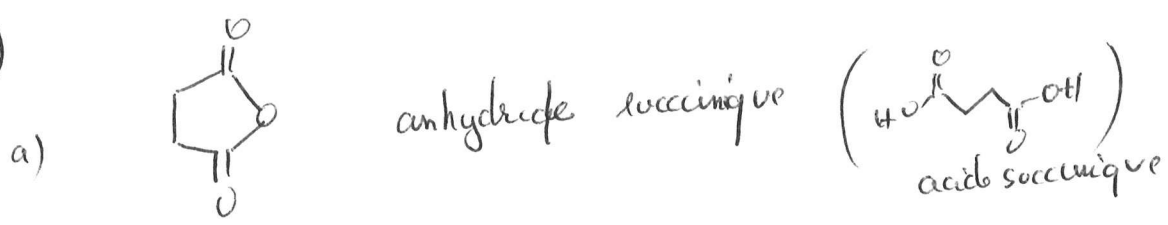


↔



effet inductif attracteur de O

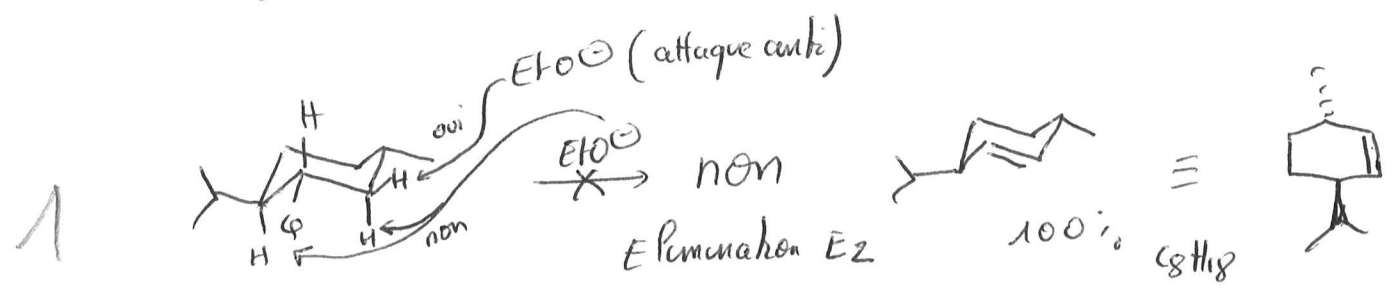
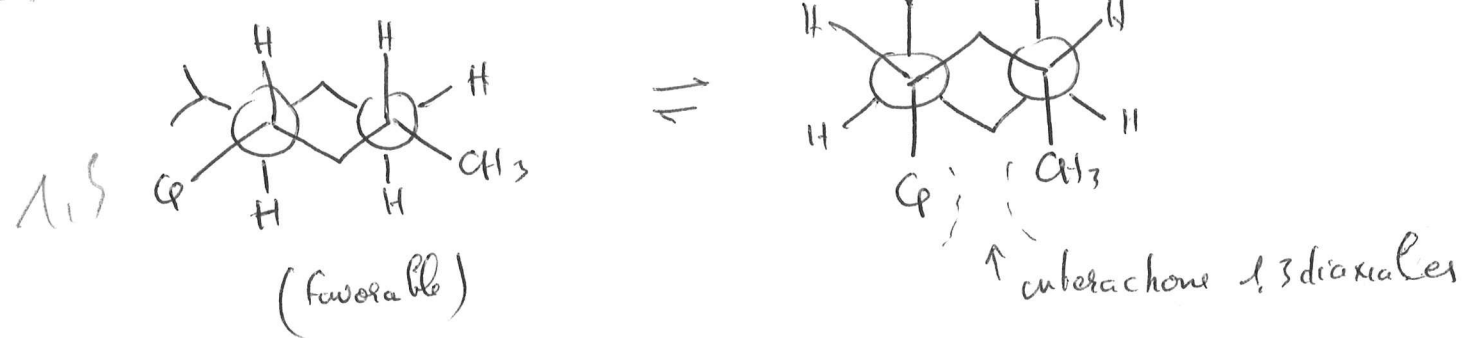
II)



III) stéréochimie:

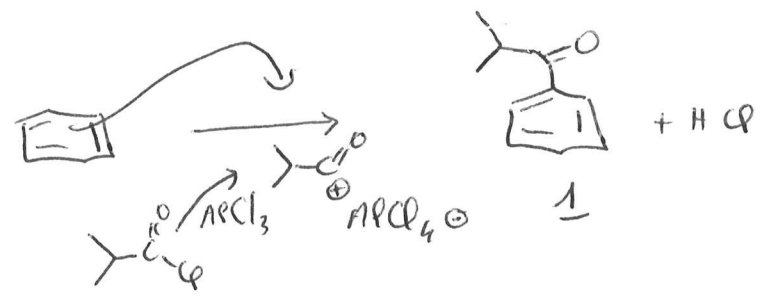


0,5 conformation la plus stable par d'interactions 1,3 diaxiales



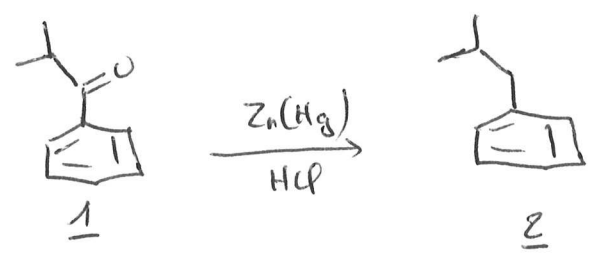
6 IV

0,75
1 meca



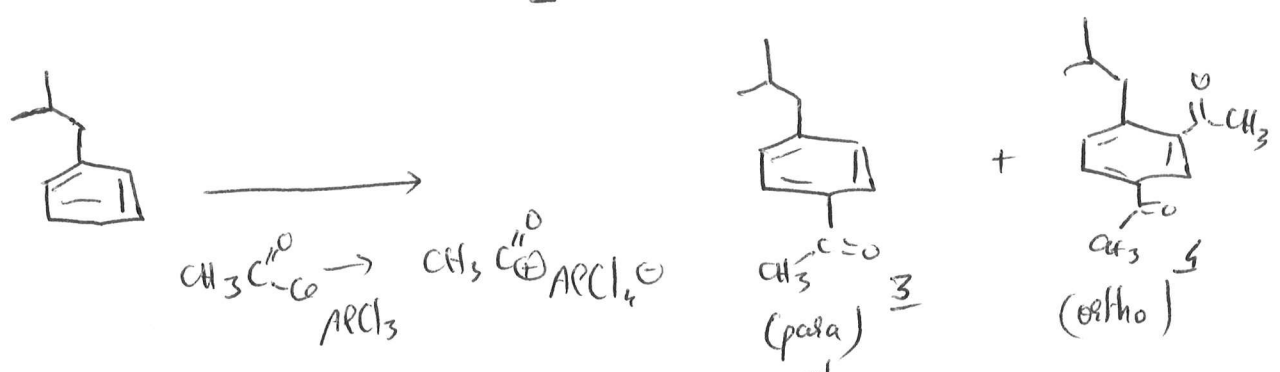
Substitution
electrophilique
(acylation)
de Friedel-Craft

0,75
0,25



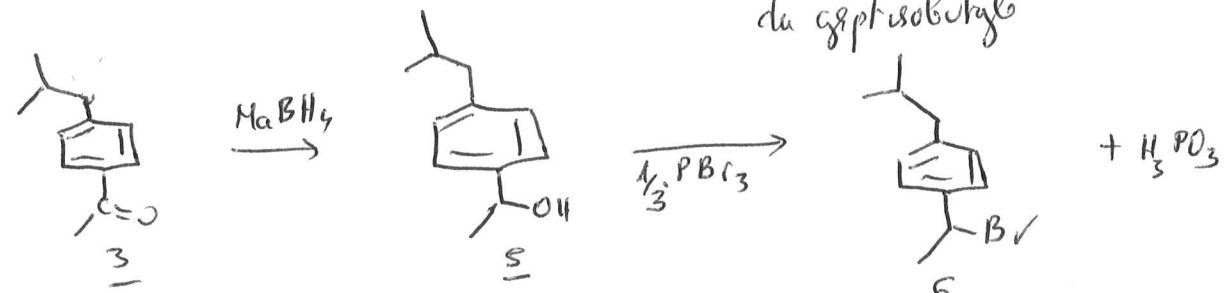
réduction de Clemmensen

0,75

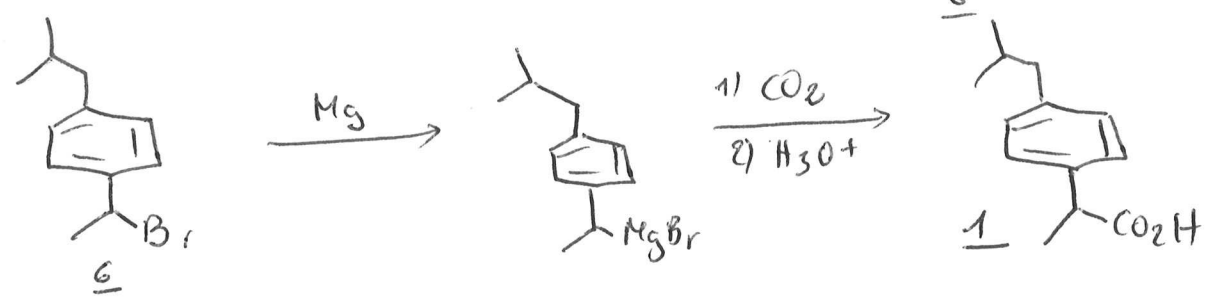


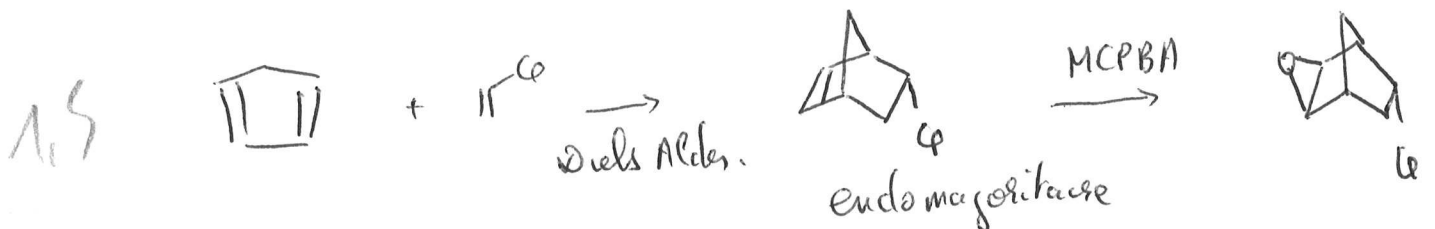
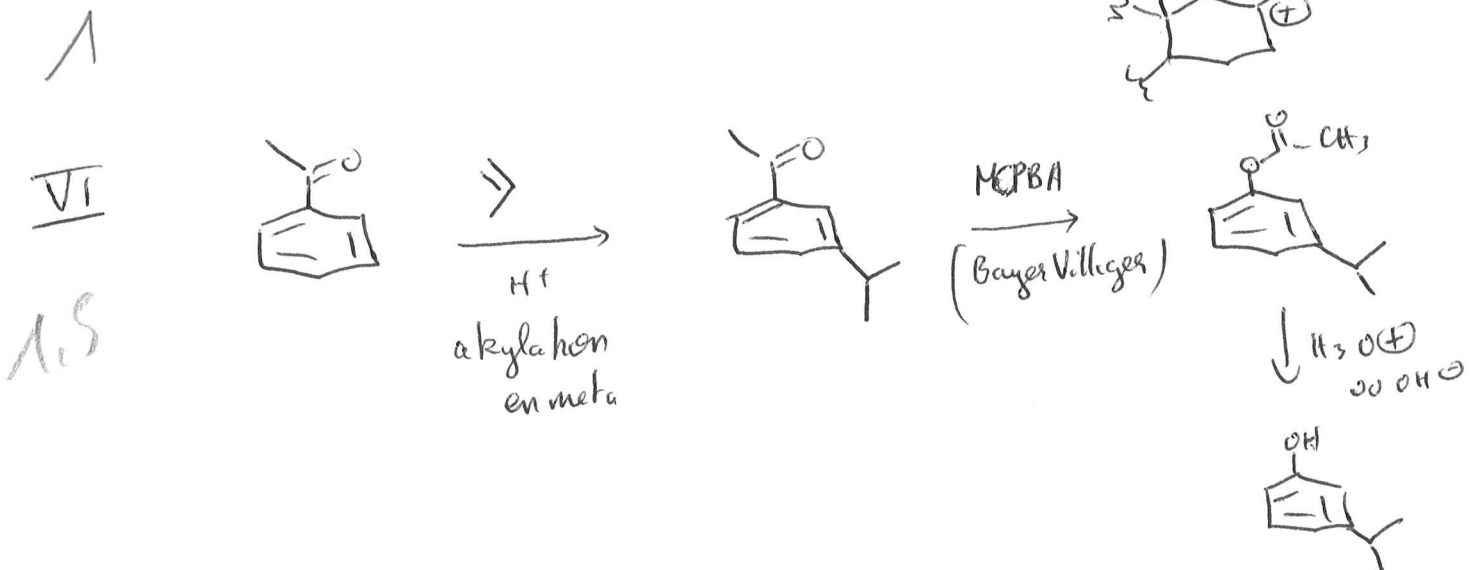
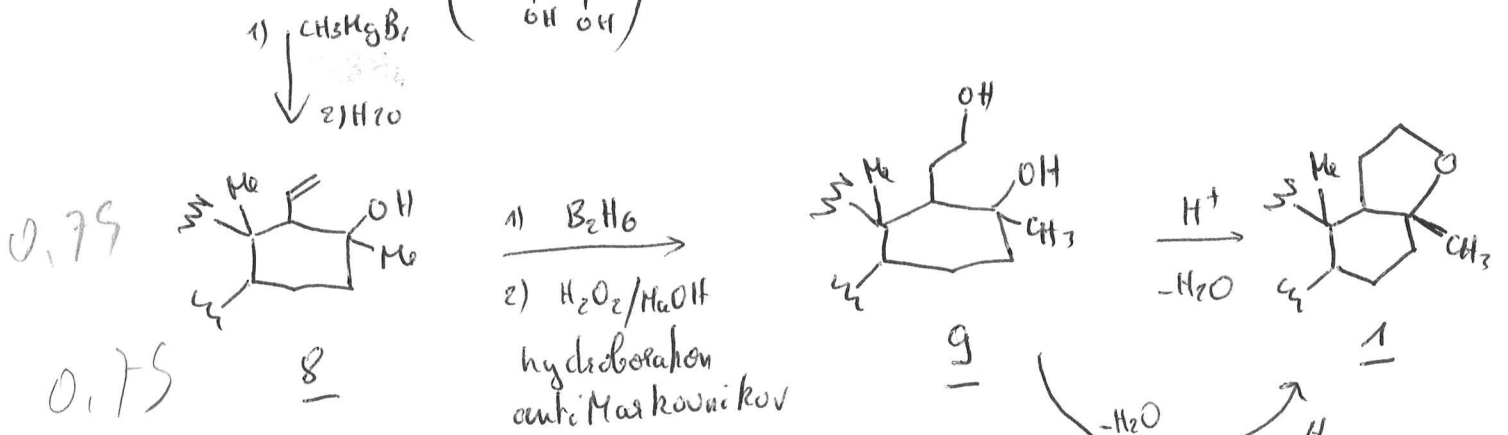
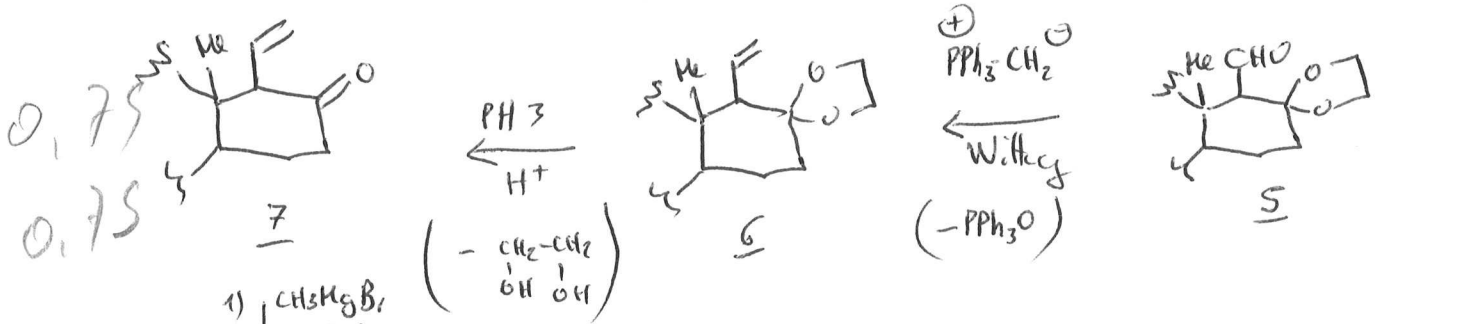
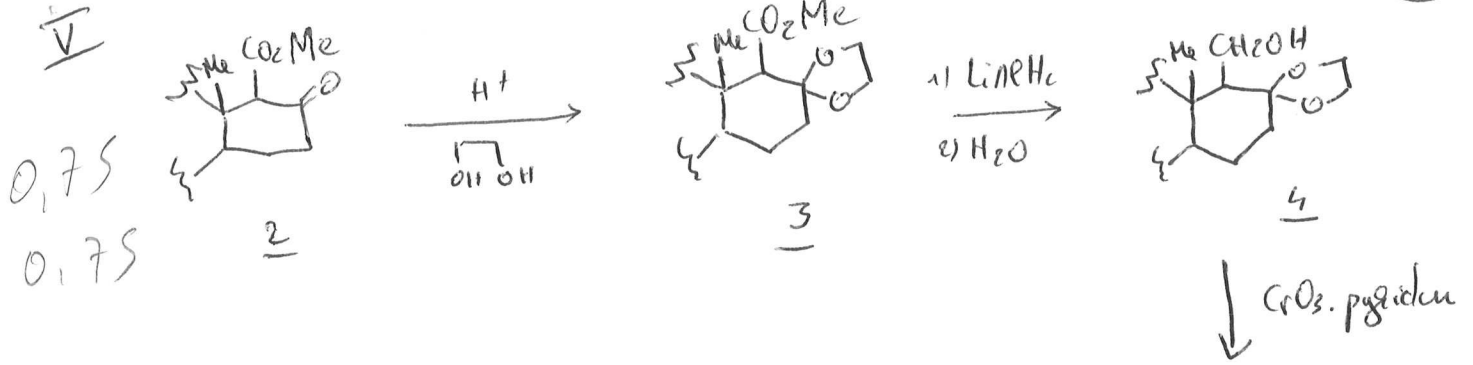
majoritaire
du fait de
l'encombrement stérique
du isopropyle

0,75
0,75



1





Session : 1

EPREUVE : Bases de Chimie Organique

Durée : 2 h

me 24.25

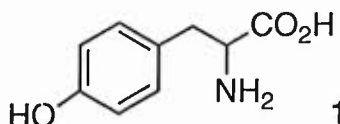
(sans document) Les temps sont donnés à titre indicatif

I) (15 mn) Polarité *3.75*

- a) Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants: Et₂O, CH₃CN, *i*-PrOH, (CH₂)₆, C₆H₆, CHCl₃, (CH₃)₂NC(O)H, C₂HCl₃
b) Donner leurs noms
c) Indiquer quels sont les solvants apolaires, polaires protiques et polaires non-protiques.

II) (25 mn) Nomenclature; Représentation; Couples acide-base

La tyrosine **1** est un aminoacide essentiel de structure:

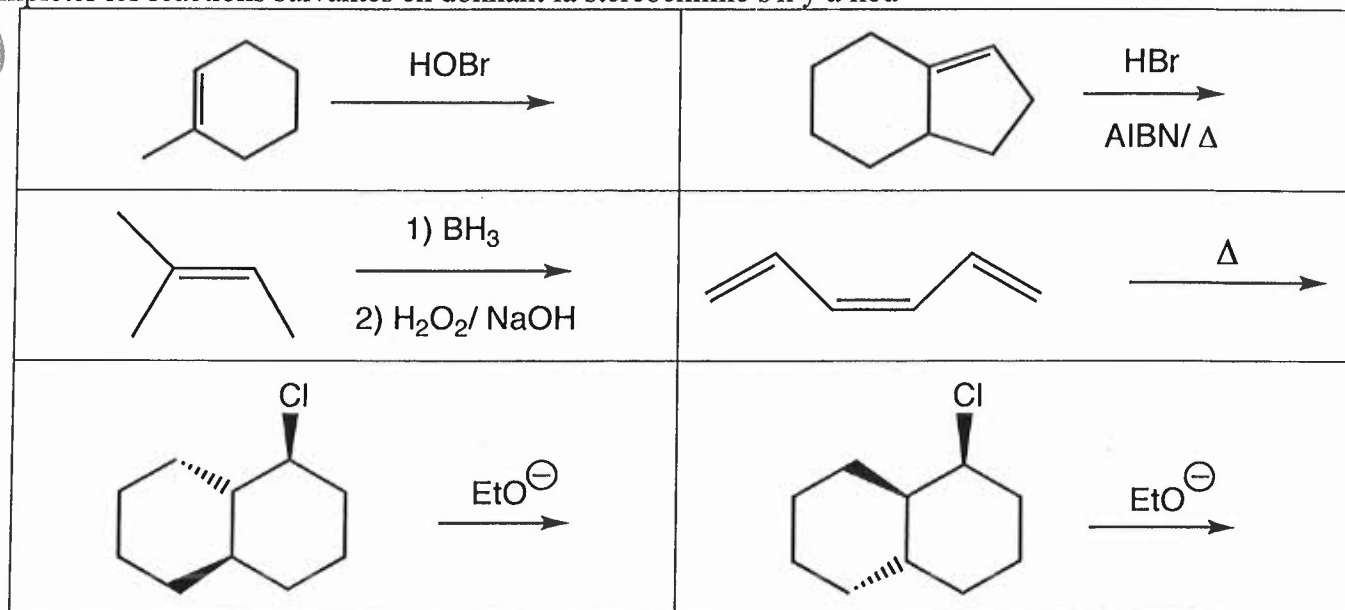


Sachant que la tyrosine naturelle est de configuration L:

- a) Donner le nom en nomenclature IUPAC avec la configuration absolue selon Cahn, Ingold, Prelog
b) Représenter la L-tyrosine dans l'espace
c) Représenter la L-tyrosine en projection de Fischer
d) Représenter la L-tyrosine en projection de Newman selon C2-C3
e) Sachant que les pK_a de la tyrosine sont 2.1, 9.1 et 10.1, attribuer ceux-ci aux fonctions correspondantes
f) Sachant que le pouvoir rotatoire d'une solution à 4% de L-tyrosine dans HCl 1M, mesuré dans une cuve de 10 cm, est de - 42.4°:
- Ecrire la relation permettant de calculer le pouvoir rotatoire spécifique d'un composé en solution
- Calculer le pouvoir rotatoire spécifique. Indiquer si la L-tyrosine est dextrogyre ou lévogyre.

III) (20 mn) Réactivité *6x 0.75*

Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie s'il y a lieu



IV) (20 mn) Réactivité

2,5

Dans le méthanol, le 2-bromo-2-méthylpropane 2 réagit à 25°C pour donner le 2-méthoxy-2-méthylpropane 3.

a) Ecrire la réaction complète et donner son nom

b) Sachant que la vitesse de réaction dépend uniquement de la concentration en bromure ($v = k[2]$), donner le mécanisme en justifiant votre réponse.

c) Au cours de cette réaction, une faible quantité d'alcène 4 est obtenu. De quel alcène s'agit-il ? Proposer un mécanisme qui justifie sa formation.

d) Expliquer pourquoi en remplaçant le nucléofuge Br par Cl ou I, les produits 3 et 4 sont toujours obtenus dans la même proportion.

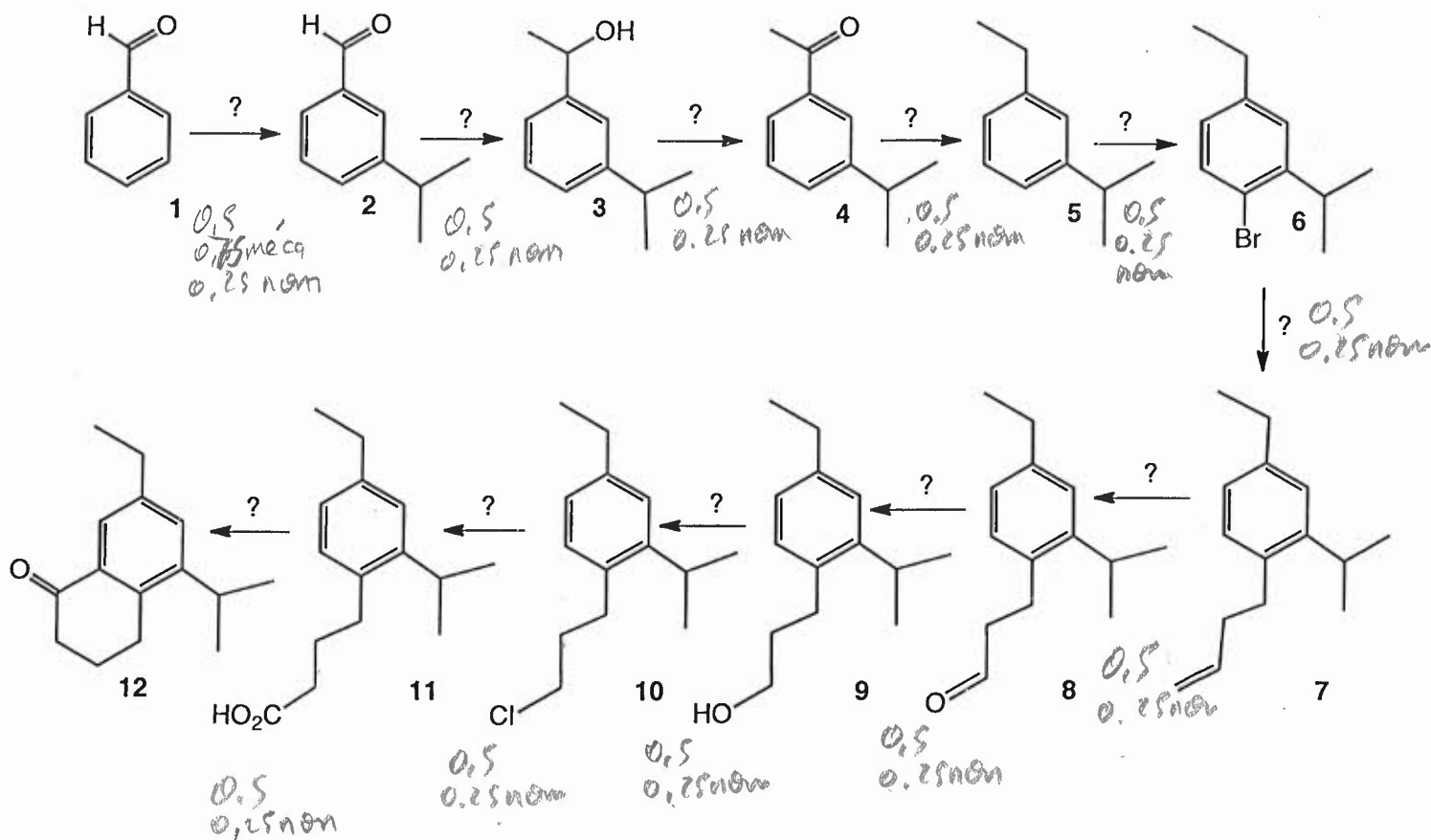
V) (40 min) Synthèse

29

a) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant les réactifs de chacune des étapes.

b) A l'aide de la théorie de la mésomérie, expliquer la régiosélectivité de la réaction 1-2.

c) Indiquer pour chacune des réactions s'il s'agit d'une addition, d'une élimination, d'une substitution, d'une oxydation, d'une réduction....



Licence Professionnelle ICP
Examen de bases de chimie organique.

2013-14

corrigé du 4 dec 2013.

14924

(1)

I) polarité: 3,5

a) Et_2O ether
1 polarité
b) $7 \times 0,25$ non
 $n = 1,10$

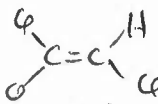
CH_3CN
acétonitrile
 $n = 1,390$

$iPrOH$
 i propanol
 $n = 1,370$


cyclohexane
 $n = 1,42$

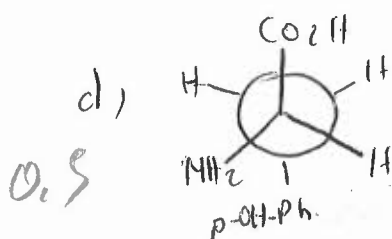
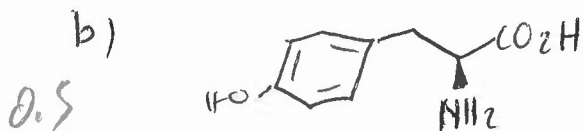

benzene
 $n = 1,46$

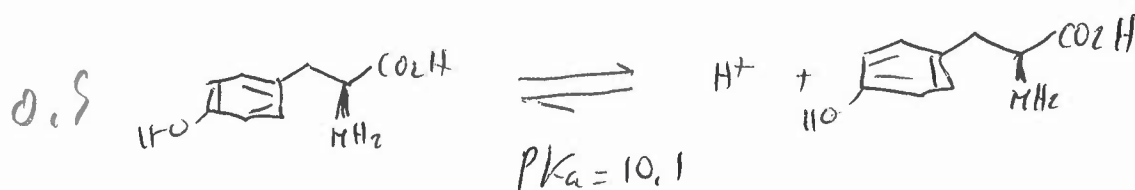
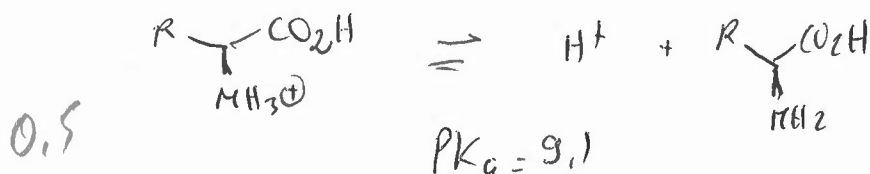
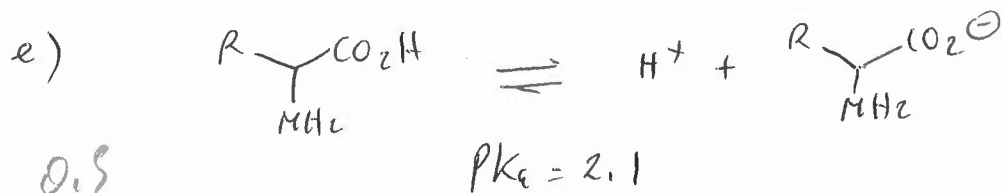
$CHCl_3$
chloroforme
 $n = 1,47$


trichloroéthylène
 $n = 1,290$

c) polarité aprotique: Et_2O CH_3CN $CHCl_3$ trichloroéthylène
0,75 polarité protique: $iPrOH$
a polarité: benzène, cyclohexane.

II) a) acide (S)-(-)-2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)propanoïque
0,75





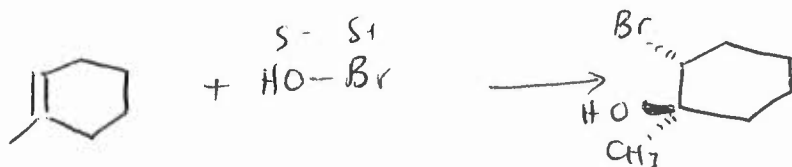
f)
$$[\alpha] = \frac{100 \cdot 42.4}{1 \times 4} = -10.60$$

 levogyre

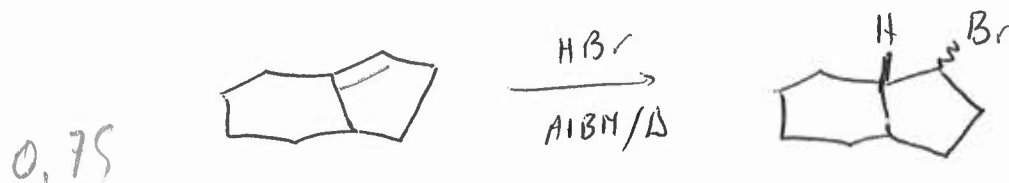
$$[\alpha] = \frac{100 \alpha P_0}{P \cdot c}$$

 c/m $\uparrow$ g/100ml

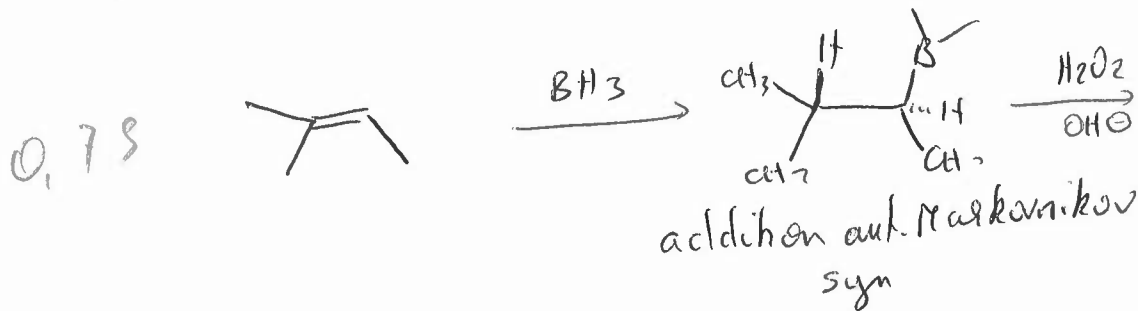
III (4.5)
 0.75

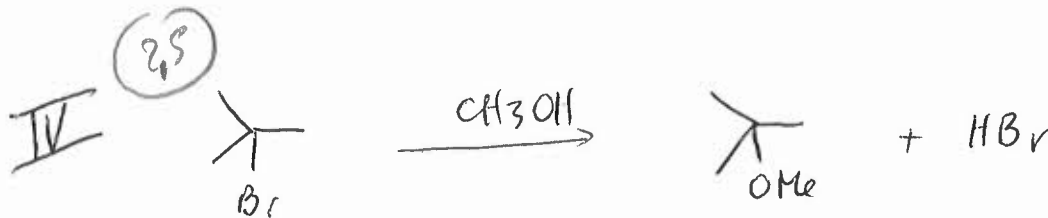
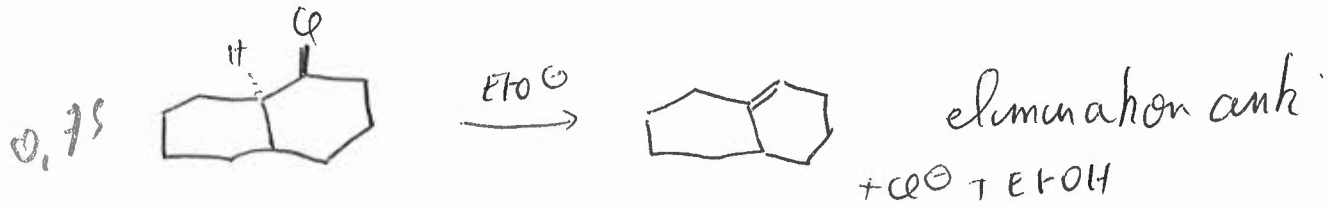
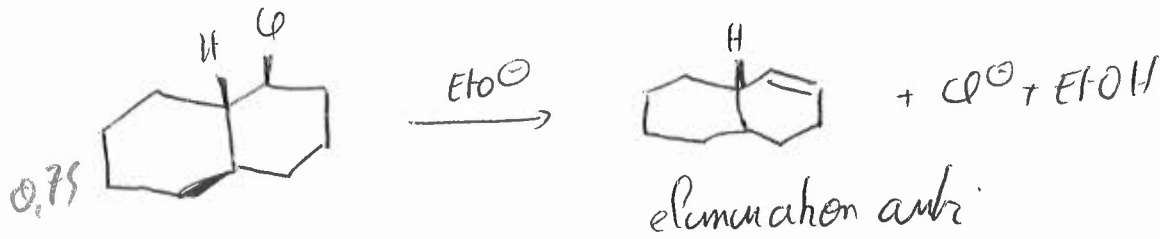


addition Markovnikov
 anti



addition anti Markovnikov
 par la stéréochimie

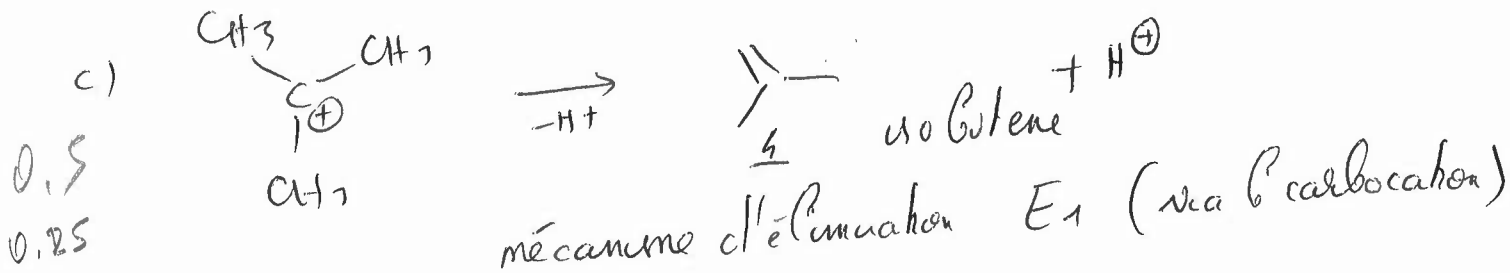
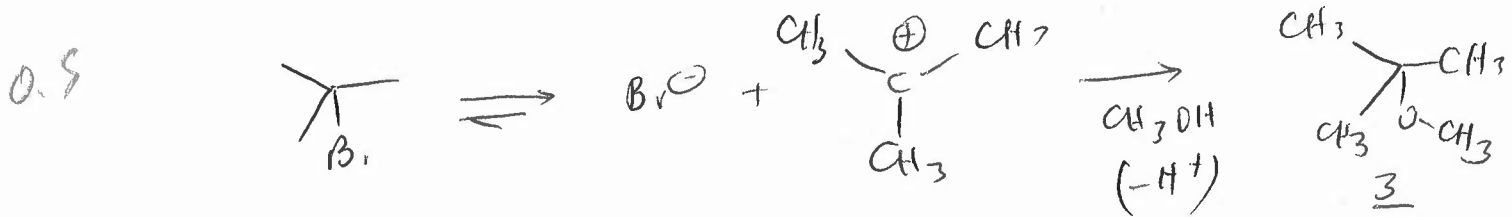




0,5
0,25 a) substitution nucleophile

b) cinétique d'ordre 1

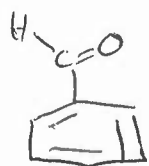
mécanisme S_N1 passant par la formation d'un carbocation



0,5 d) L'étape limitante de la formation des produits 3, 4 étant le carbocation, une fois formé celui-ci conduit dans la m^e proportion aux produits

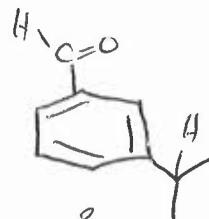
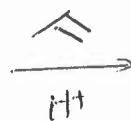
IV (9)

a)



1

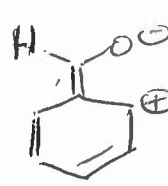
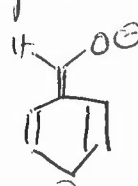
groupe fonctionnel
-I, -M
orientation en meta



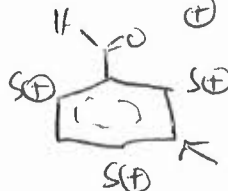
2

(alkylation)
substitution electrophile

0,5
0,25 non
0,75
meta

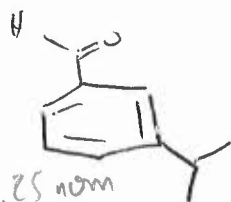


forme resultante

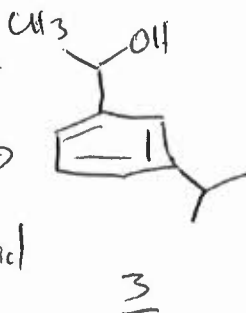


orienté préférentiellement en meta

0,5 + 0,25 non
0,5 + 0,25 non
0,5 + 0,25 non

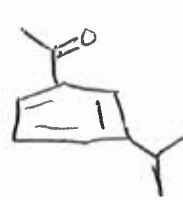


1) CH3MgI
2) H2O
Grignard



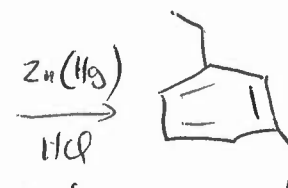
3

CrO3/H+
oxydation



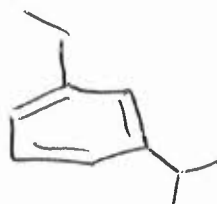
4

reduction
de Clemmensen

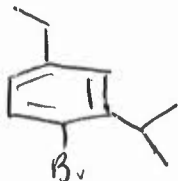


5

0,5 + 0,25 5 non
0,5 + 0,25 8 non
0,5 + 0,25 meta

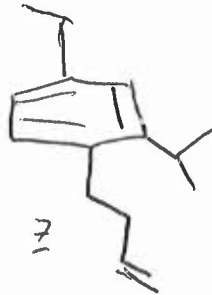


Br2
FeBr3
(-HBr)
substitution electrophile



6

1) Mg
2) Br
Grignard (alkylation)



7

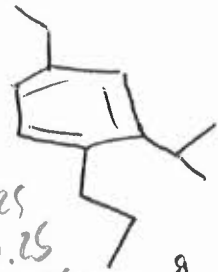
1) O3
2) DMS
oxydation



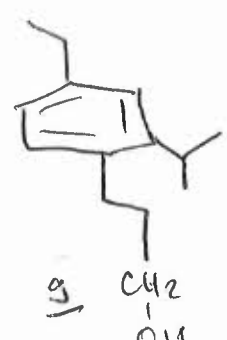
8

CHO + CH2

0,5 + 0,25
0,5 + 0,25
0,5 + 0,25 CHO 9



NaBH4
reduction



9

CH2
O

SOCl2
substitution nucleophile



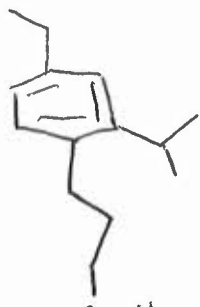
10

1) Mg
2) CO2
3) H3O+
Grignard
carbonatation

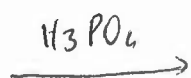


11

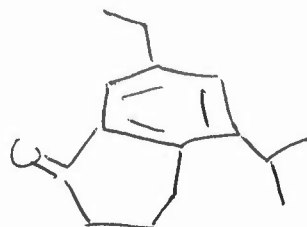
CO2H



11

CO₂H

substituer
electrophile
(agitation)

12

0,5 + 0,25 = 0,75

4.5

CC(=O)Nc1ccc(O)cc1
$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
C[C@H]1CC[C@@H](C)[C@H](O)C1

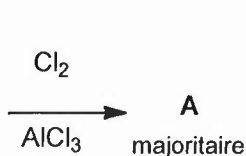
(-)-menthol

1) (2*S*, 3*E*)-3-méthylpent-3-èn-1-ol

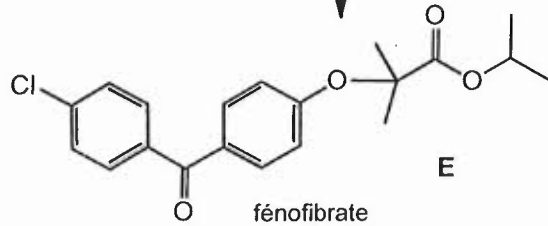
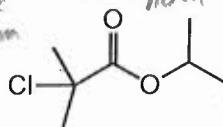
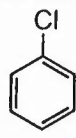
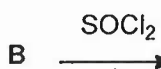
2) (*R*)-3-hydroxybutanone

4) *m*-nitrobenzoate d'isopropyle

7

Oc1ccccc1

- 1) Mg
- 2) CO₂
- 3) H⁺



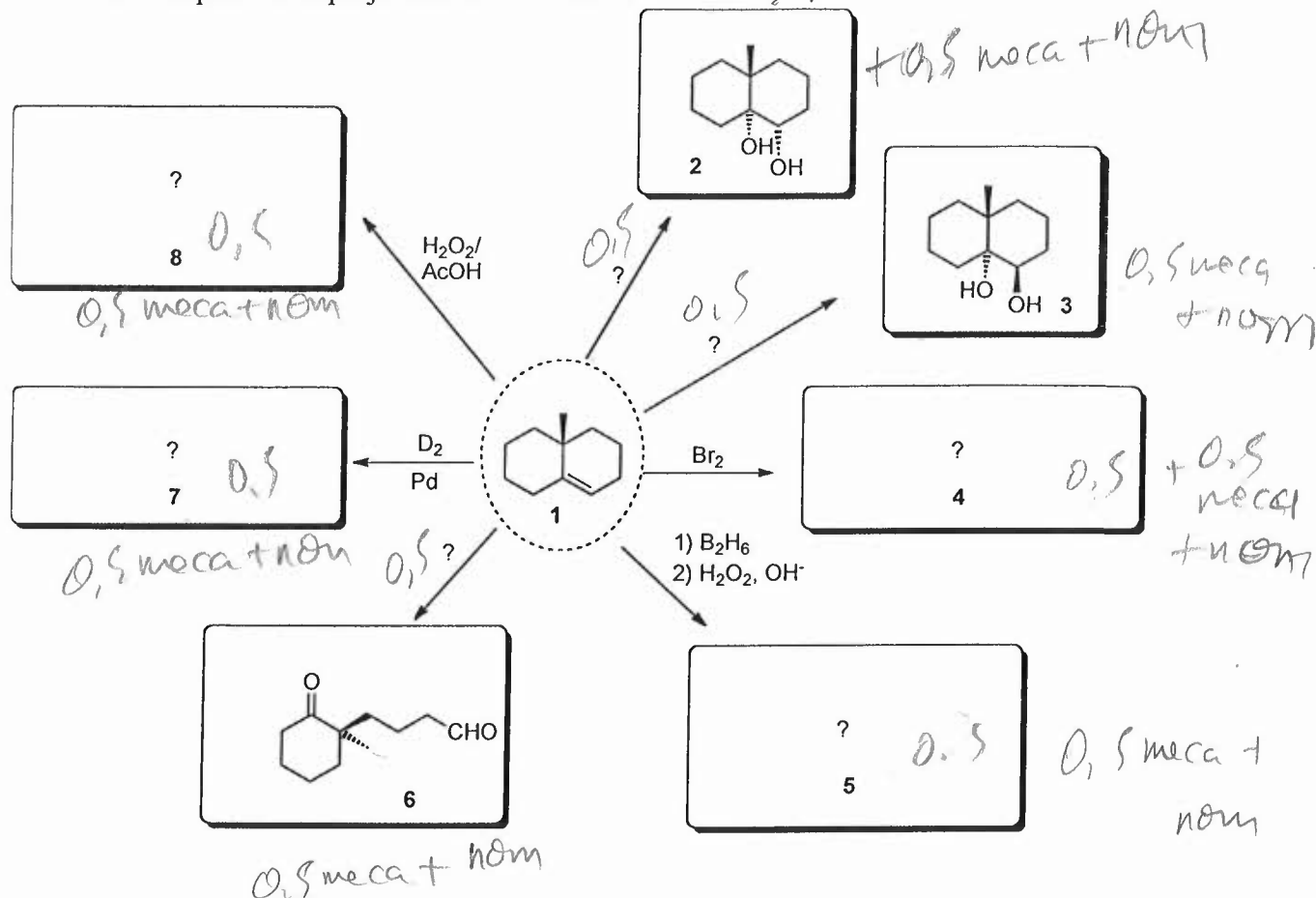
fénofibrate

- 1

III) (40 min) Réactivité et stéréochimie:

L'alcène 1 est mis à réagir avec divers réactifs pour donner les composés 2 à 8.

- 1) Préciser les conditions de réactions pour donner 2, 3 et 6.
- 2) Donner la structure des composés 4, 5, 7, 8, avec leur stéréochimie.
- 3) Justifier la stéréochimie des produits 2-8 en donnant le mécanisme des réactions
- 4) Donner le nom de toutes les réactions
- 5) Dessiner dans l'espace et en projection de Newman le diol 3



IV) (15 min) Analyse structurale:

Donner la formule semi-développée et le nom en nomenclature systématique des réactifs A et B qui répondent aux critères suivants. Justifier vos réponses.

1) C_4H_8 (A) peut fixer HBr . La réaction est effectuée en présence de peroxydes. Le produit ainsi obtenu est soumis à l'action du sodium (réaction de couplage de Wurtz). On obtient du 2,5-diméthylhexane.

2) $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (B) donne du 3,6-diméthyl-octane par hydrogénation. L'oxydation permanganique à chaud de B fournit uniquement un acide carboxylique.

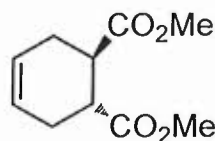
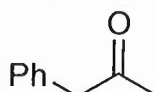
V) (15 min) Réactivité et stéréochimie:

On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse de B à partir de A en justifiant suffisamment votre réponse.

A



B



I) Nomenclature: (4,5)

- a) paracetamol 4-acetamidophenol
 3x0,75 L-threonine acide (2S,3R)-2-amino-3-hydroxybutanoïque
 (-) menthol (1R,2S,5R)-5-méthyl-2-iso-propylcyclohexanol

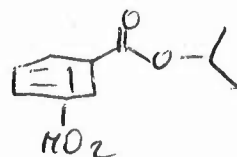
- b) (2S,3E)-2-méthylpent-3-èn-1-ol



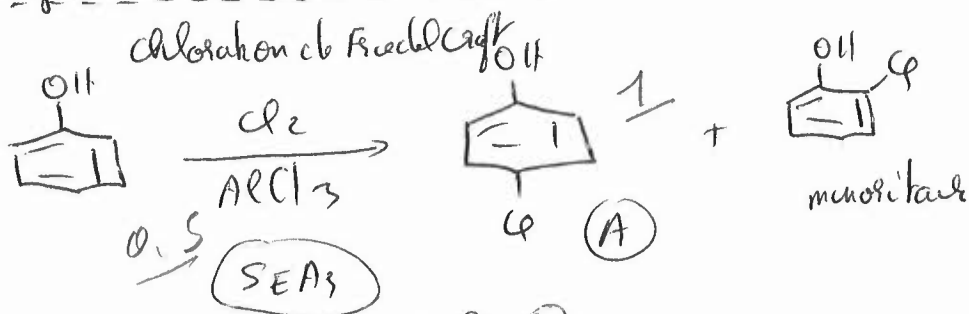
- 3x0,75 (R)-3-hydroxybutanone



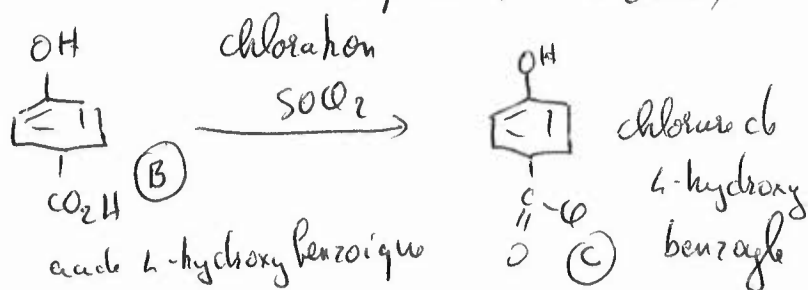
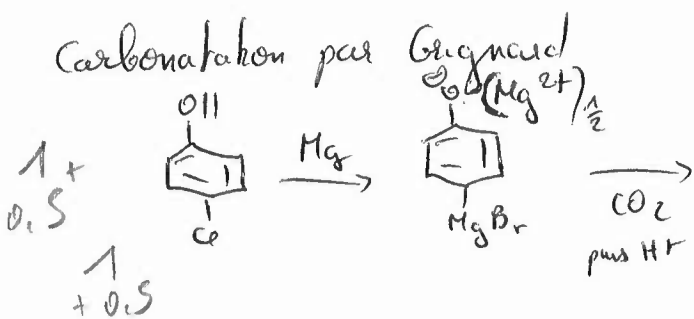
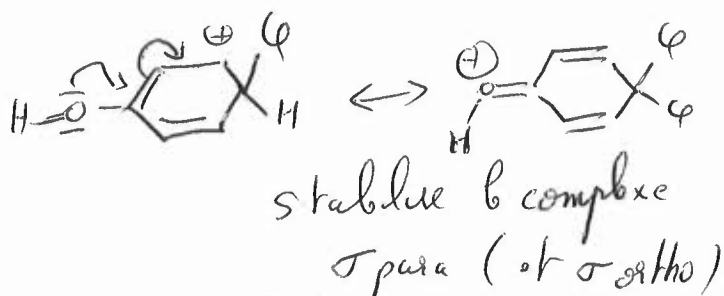
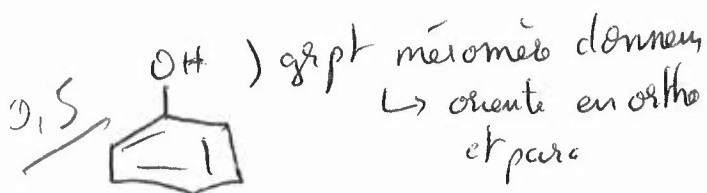
- m-nitro benzoate d'iso propyle



II Synthèse d'un anticholestérol: (7)



(A)
p-chlorophenol
4-chlorophenol



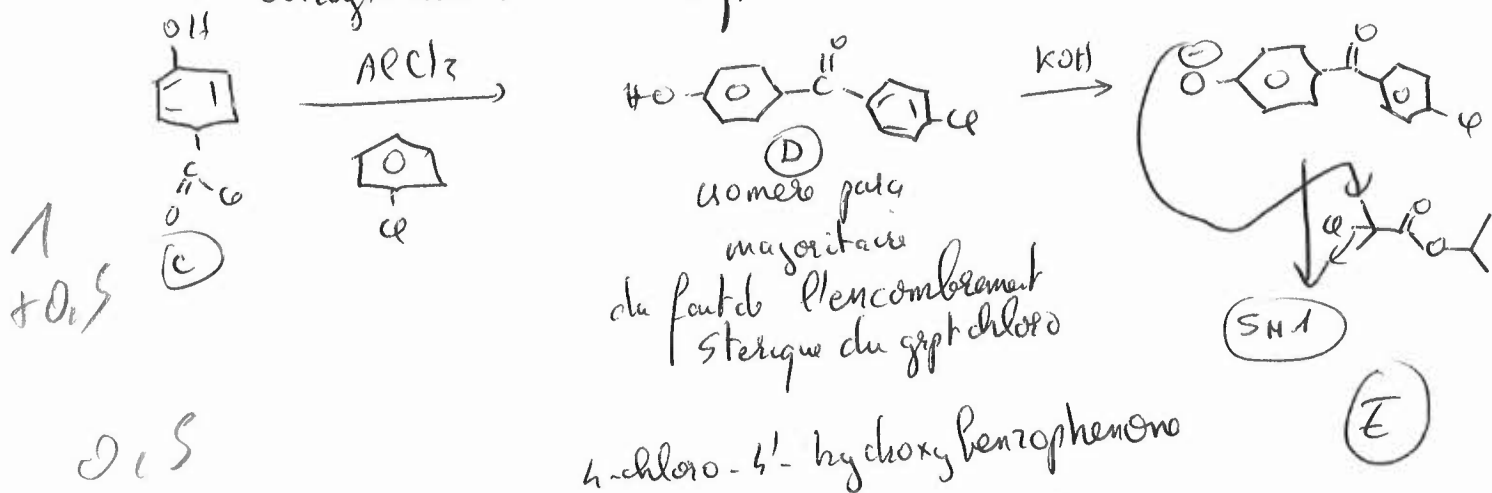
2014-15

bases de chimie orga - Lié Pro

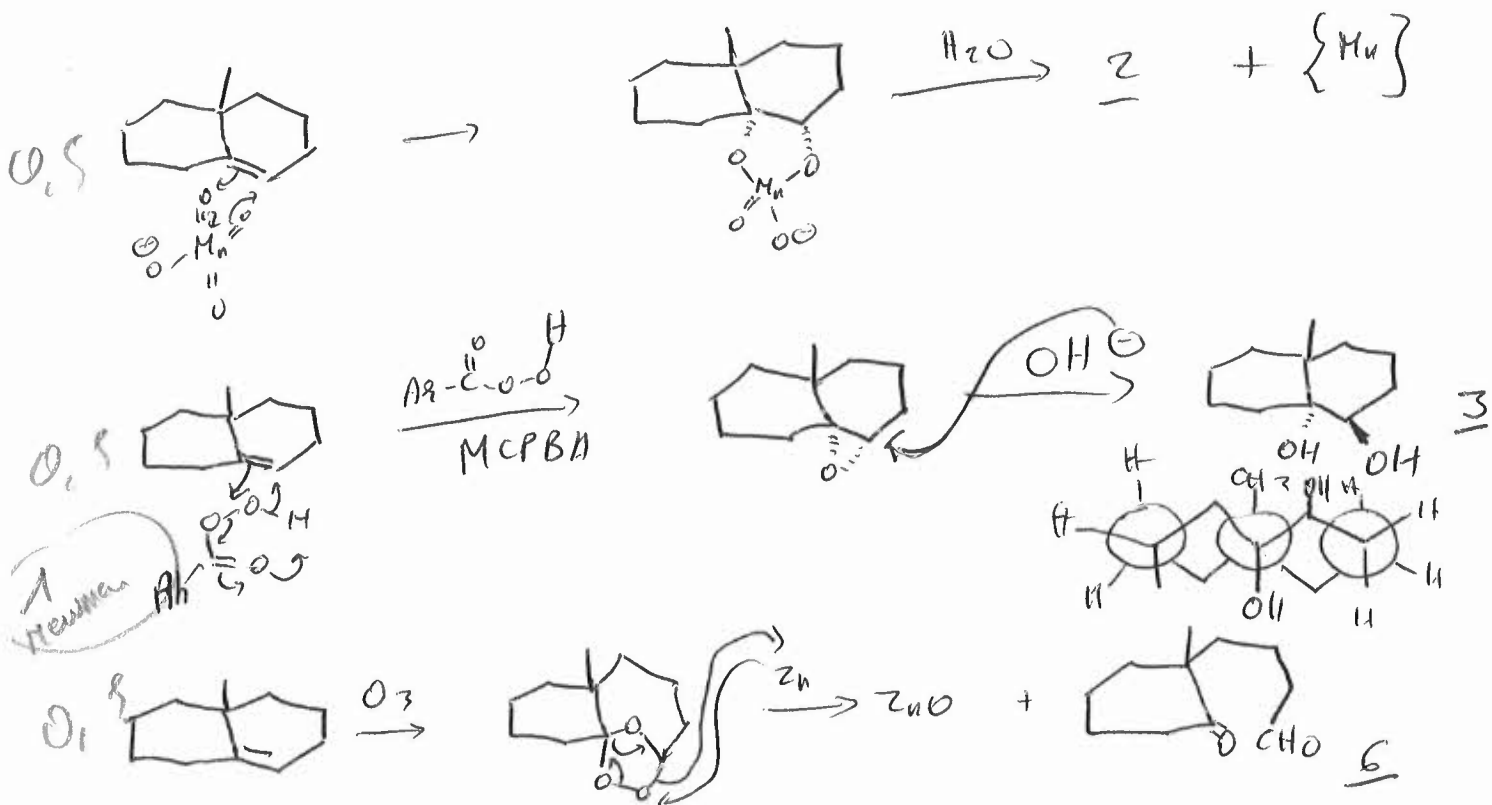
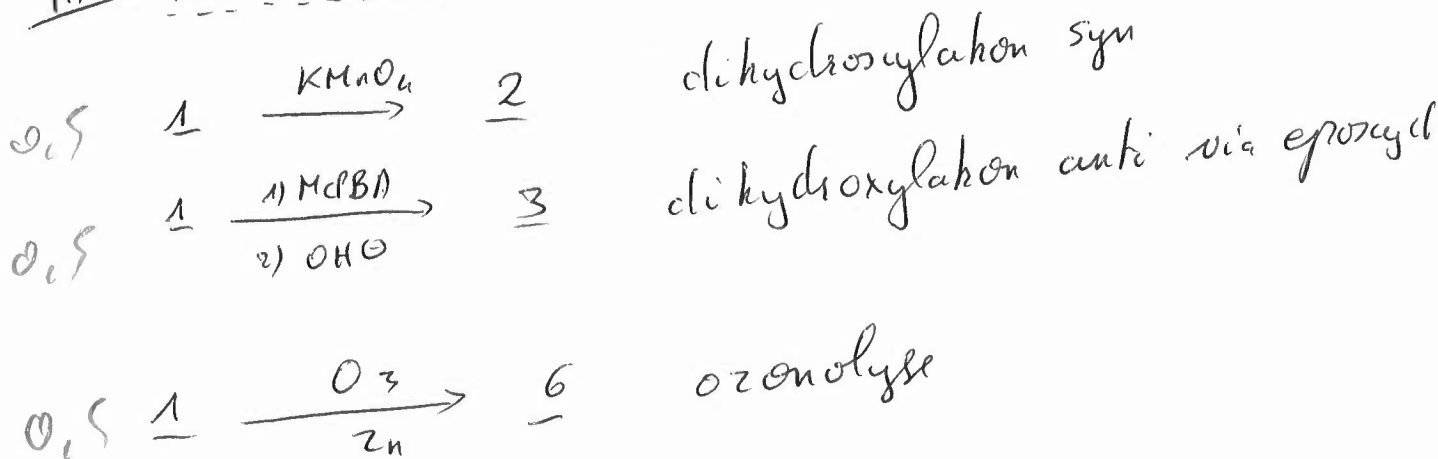
(2)

Examen du 25 nov 2014 - corrigé

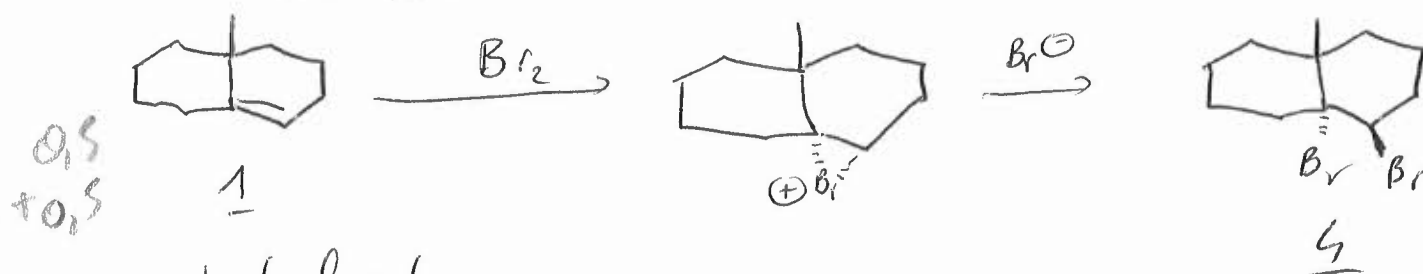
Benzoylation de Friedel Crafts



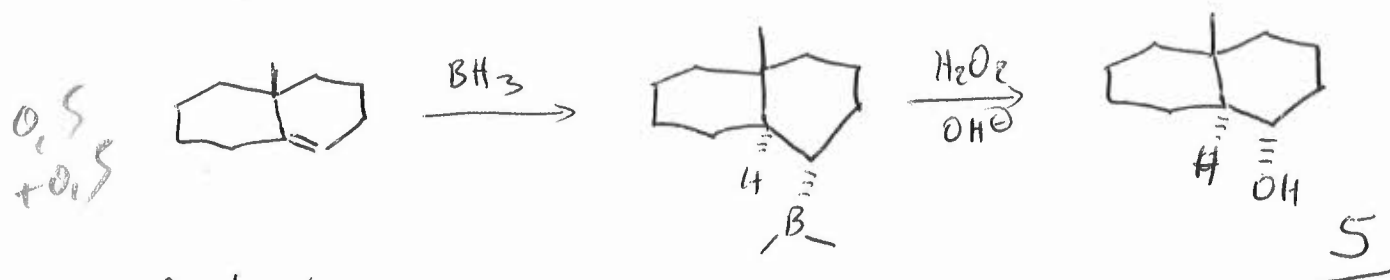
III 8 Réactivité et stéréochimie:



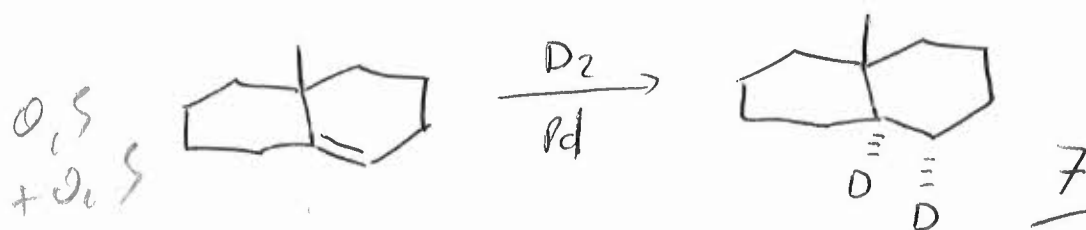
bromation



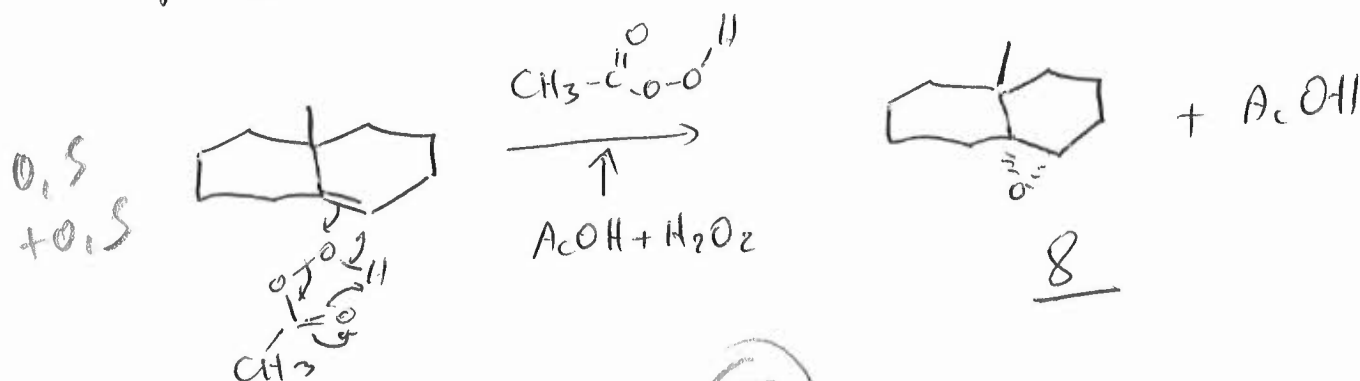
hydroboration



Deuteration syn



epoxydation:

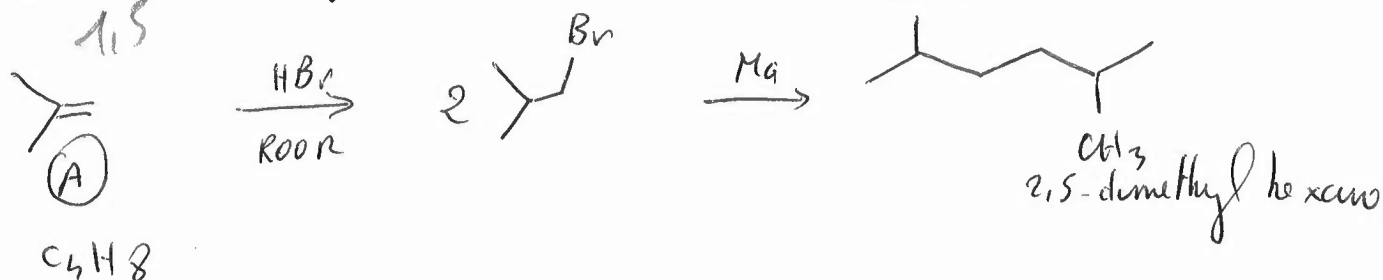


IV

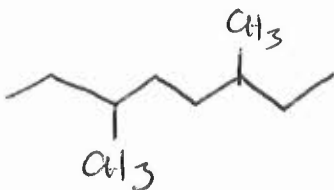
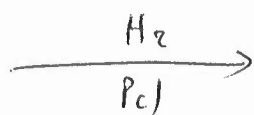
1,5

Analyse structural:

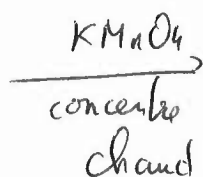
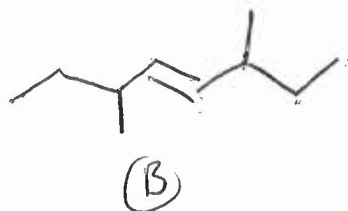
(3)



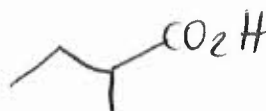
C4H8

(B)
C₁₀H₂₀

1.5

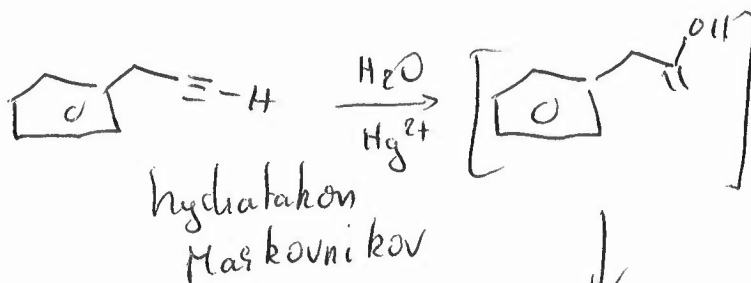
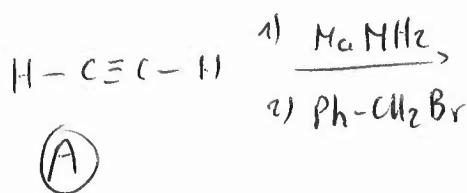


2



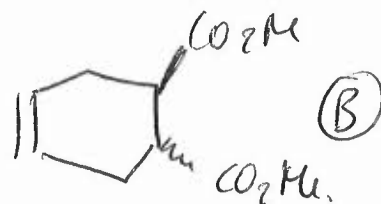
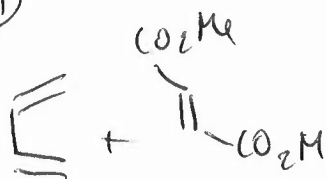
(3)

V

Reaction of stereochemistry:

1.5

(A)



Session : 1

EPREUVE : Bases de Chimie Organique

Durée : 2 h

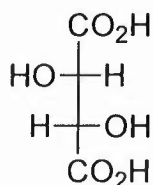
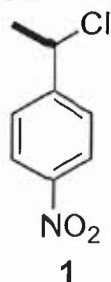
sur 22,75

(Sans document) Les temps sont donnés à titre indicatif

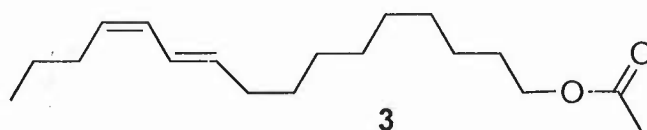
4,5

I) Nomenclature (20 min):

a) (20 min) Nommer les composés suivants selon la nomenclature officielle de l'IUPAC, en précisant la stéréochimie et les configurations absolues le cas échéant.



acide (-)-tartrique **2**



b) Donner la formule développée des composés suivants :

1) (2R, 3Z)-4-phénylpent-3-èn-1,2-diol **4**

2) (R)-3-méthoxycyclohexanone **5**

4) 5-amino-3-bromobenzonitrile **6**

3,75

II) Polarité des solvants (15 min)

a) Nommer les solvants suivants.

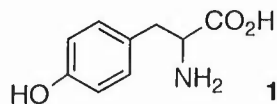
b) Parmi les valeurs suivantes (0; 1,30; 1,69; 1,74; 2,2; 2,88; 3,92), retrouver leur polarité. Indiquer l'unité de moment dipolaire. *0,25*

c) Indiquer s'il s'agit de solvants protiques et miscibles dans l'eau.

	Nomenclature IUPAC ou triviale	Moment dipolaire	Miscible: oui/non	Protique : oui/non
<i>0,5</i>	Et ₂ O			
<i>0,5</i>	CH ₃ COCH ₃			
<i>0,5</i>	CH ₃ CN			
<i>0,5</i>	C ₆ H ₁₂			
<i>0,5</i>	(CH ₃) ₂ CHOH			
<i>0,5</i>	CH ₃ CO ₂ H			
<i>0,5</i>				

III) (20 mn) Couples acide-base; Stéréochimie

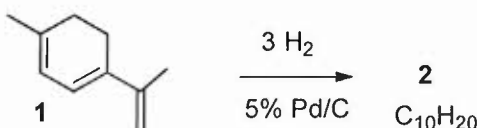
La tyrosine **1** est un acide α -aminé naturel porteur de trois groupements acido basiques.



- 0,5 a) Représenter la L-tyrosine en projection de Fisher
 3x0,5 b) Ecrire les trois couples acide-base en précisant à chaque fois les formes acides et basiques.
 3x0,5 c) Sachant que les pKa de la tyrosine sont 2.1, 9.1 et 10.1, attribuer ceux-ci aux trois couples acide/base correspondants, en justifiant suffisamment votre réponse.

IV) Stéréochimie (15 min)

Le persil est cultivé depuis l'antiquité. L'odeur caractéristique du persil est due au 1,3,8-menthatriène **1**.

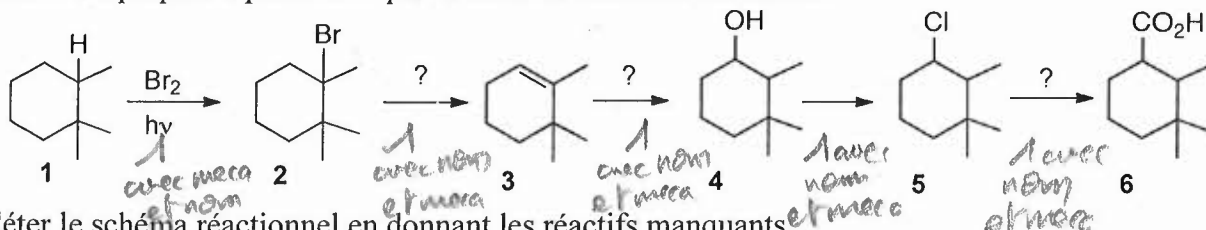


L'hydrogénation de **1** en présence de palladium conduit au composé **2** de formule brute $C_{10}H_{20}$.

- 0,5 1) Expliquer le rôle du palladium sur charbon.
 4x0,5 2) Deux stéréoisomères **2** et **2'** sont obtenus. Représenter les dans l'espace.
 0,5 3) Montrer que les composés **1** et **2** respectent la règle isoprénique.

V) Synthèse (30min)

Le composé **6** est préparé à partir de **1** par la suite de réactions suivantes :



- a) Compléter le schéma réactionnel en donnant les réactifs manquants.
 b) Justifier la formation des produits en donnant le mécanisme des réactions
 c) Donner le nom des réactions.

VI) Réactivité (20 min)

Ecrire les réactions complètes en donnant leur nom et la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses en donnant sommairement les mécanismes.

$Ph-C\equiv C-H$ 1) NaH 2) HCHO 3) H_2O	

Session : 1

EPREUVE : Bases de Chimie Organique

Durée : 2 h

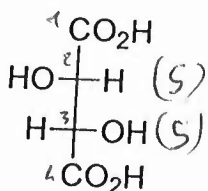
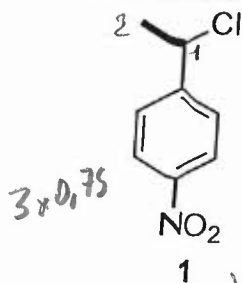
(Sans document) Les temps sont donnés à titre indicatif

Corrigé

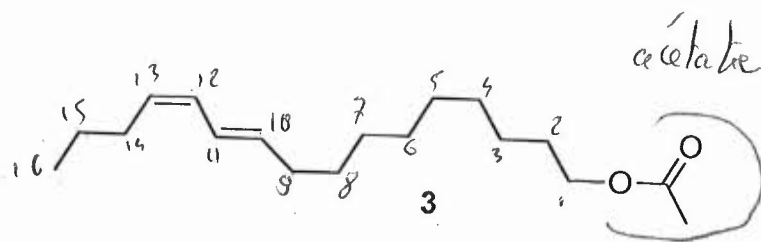
4,5

I) Nomenclature (20 min):

a) (20 min) Nommer les composés suivants selon la nomenclature officielle de l'IUPAC, en précisant la stéréochimie et les configurations absolues le cas échéant.



acide (-)-tartrique 2



(R)-1-chloro-1-(4-nitrophenyl)éthane

Acétate d' (10E,12Z)-hexadeca-10,12-diène-1-ol

acide (2S,3S)-2,3-dihydroxybutanedioïque

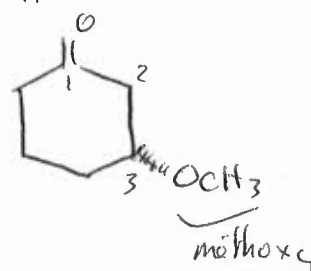
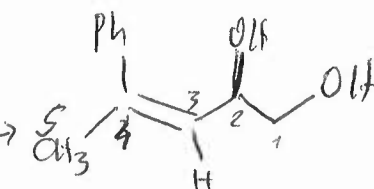
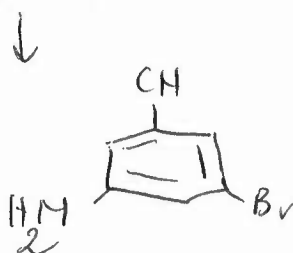
b) Donner la formule développée des composés suivants :

1) (2R, 3Z)-4-phénylpent-3-èn-1,2-diols 4

2) (R)-3-méthoxycyclohexanone 5

4) 5-amino-3-bromobenzonitrile 6

3x0,75



II Polarité des solvants

Debye (unité) 0,25

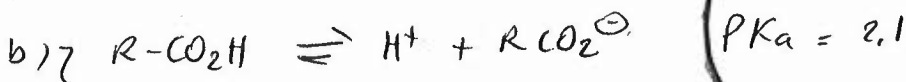
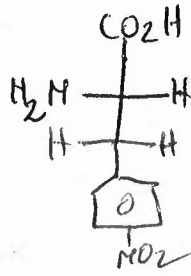
3,75

	Nomenclature IUPAC ou triviale	Moment dipolaire	Miscible: oui/non	Protique : oui/non
Et ₂ O	diethyl ether	1.3	non	non
CH ₃ COCH ₃	acetone (propanone)	2.88	oui	non
CH ₃ CN	acetonitrile ethanenitrile	3.92	oui	non
C ₆ H ₁₂	cyclohexane	0	non	non
(CH ₃) ₂ CHOH	isopropanol propan-2-ol	1.69	oui	oui
CH ₃ CO ₂ H	acide acétique acide éthanique	1.74	oui	oui
	pyridine	2.2	oui	non

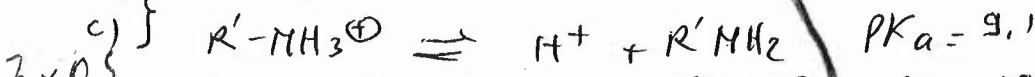
3,5
a)

composés acide base; stéréochimie

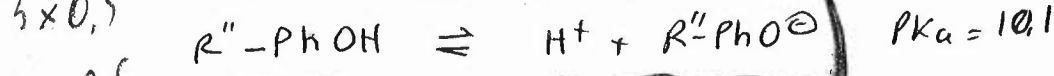
0,5



ex: $AcOH/AcO^-$ $pK_a = 4,7$



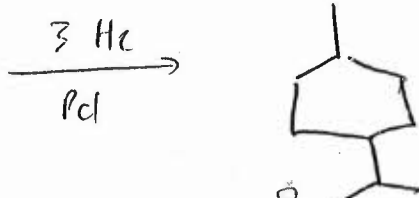
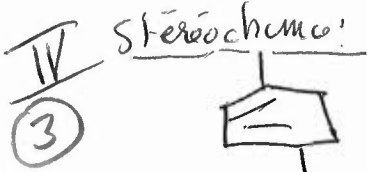
ex: NH_3/NH_4^+ $pK_a = 9,1$



ex: $PhOH/PhO^-$ $pK_a = 10$

formes acides

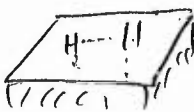
formes basiques



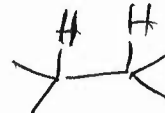
1)

le palladium est un catalyseur d'activation de H_2 et des doubles liaisons

0,5



Syn addition



2)

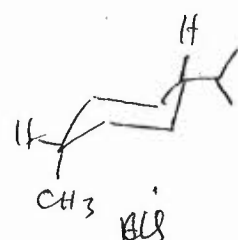
4x0,5



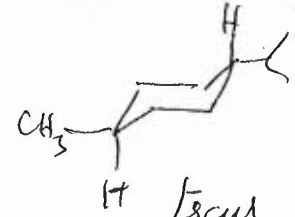
cis



trans



cis



trans

épimères, diastère isomères $\rightarrow$ stéréoisomères
achiraux

5)

0,5



4

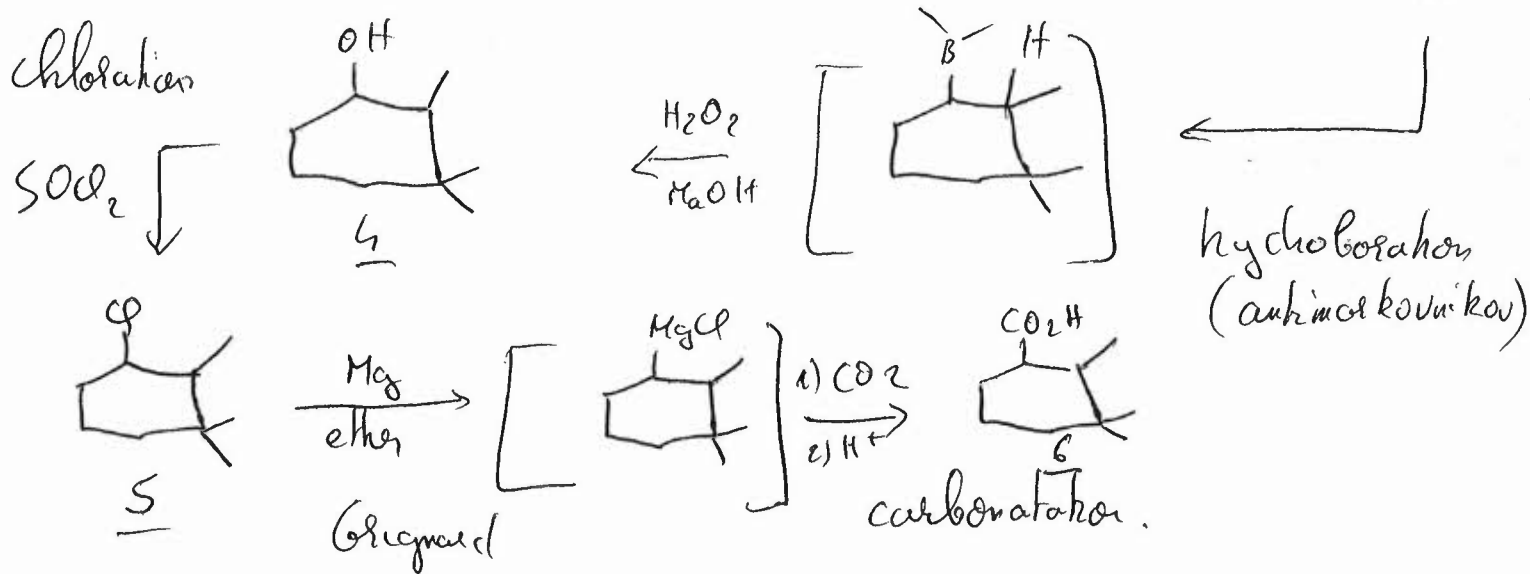
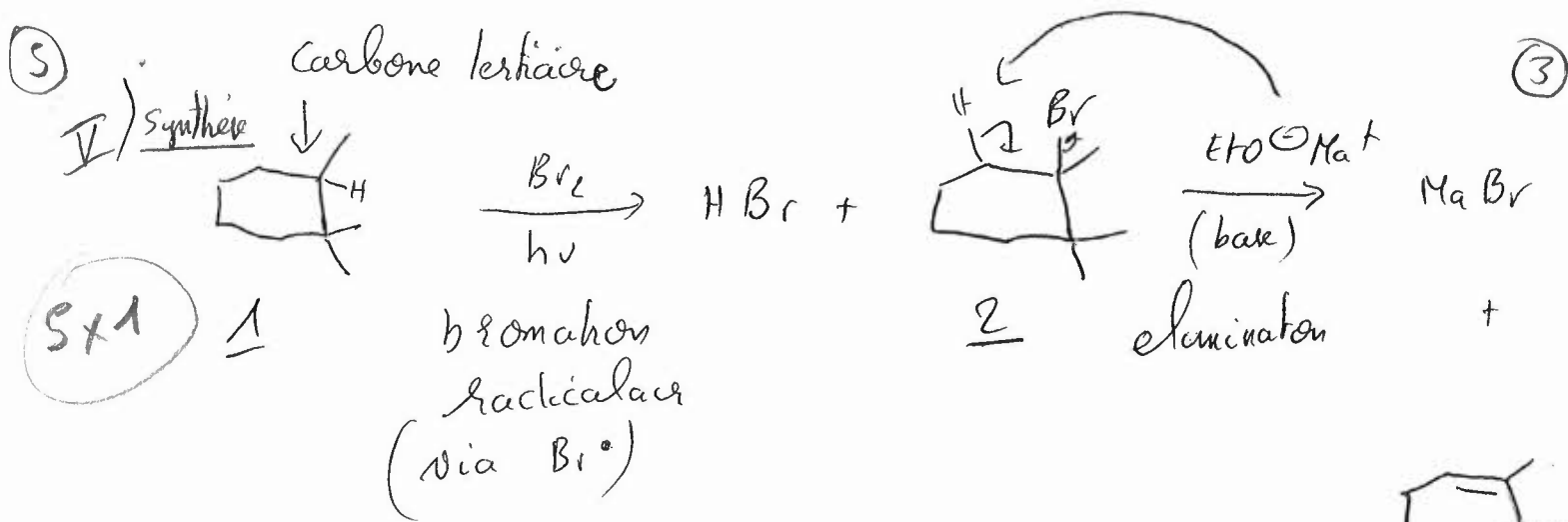


5

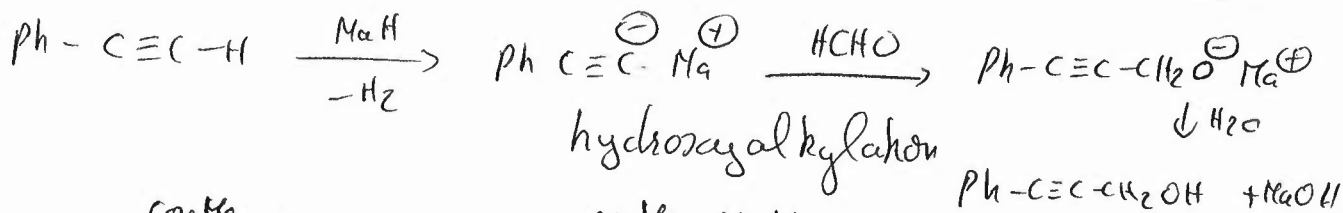


isoprène

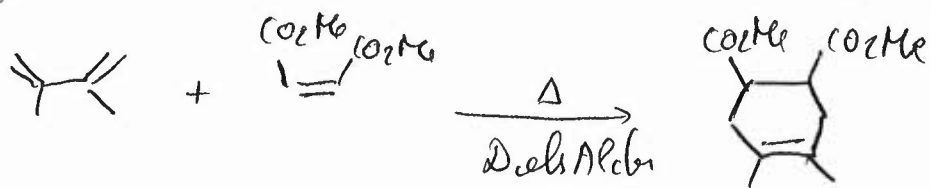
2 motifs isoprène $\Rightarrow$ monoterpène



VI) ③



0,75



0,75

