DATE : lundi 8 décembre 2014	**NOM :**
GROUPE :	**PRENOM :**

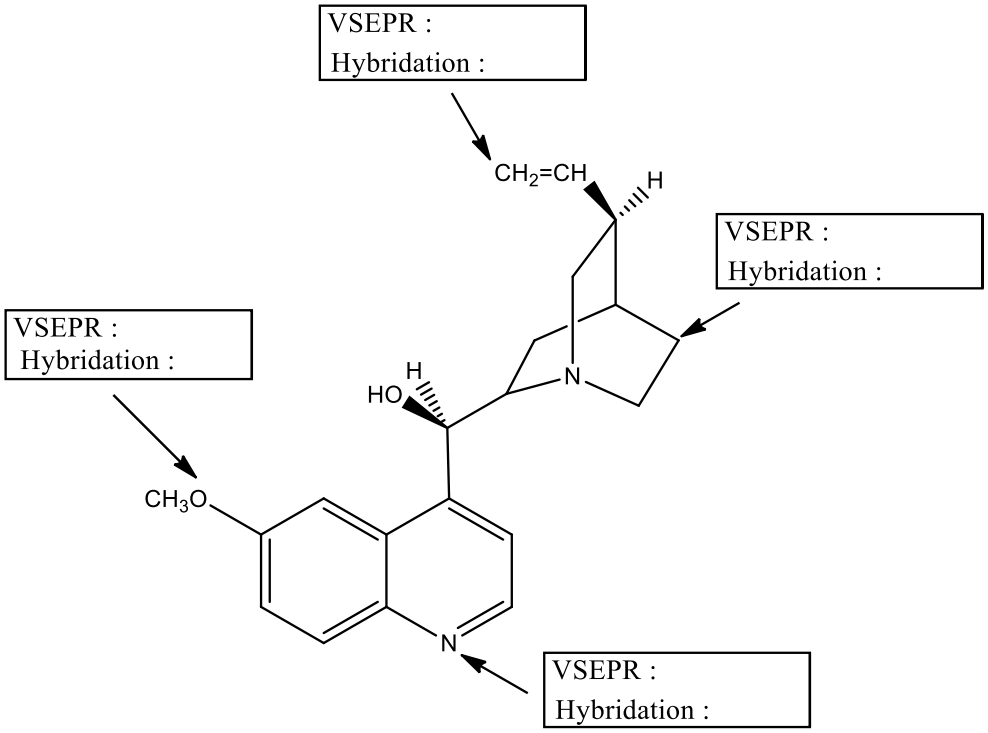
TD de Chimie Organique (L2/SV) – Contrôle Continu – 1h15

La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Aucun document n'est autorisé.

Répondre directement sur la feuille

Exercice 1

*La **quinine** est un alcaloïde naturel qui est antipyrétique, analgésique et, surtout, antipaludique. Extraite d'un arbuste originaire d'Amérique du Sud connu au dix-huitième siècle sous le nom de quinquina, elle était utilisée pour la prévention du paludisme (ou « malaria ») avant d'être supplantée par ses dérivés.*



a) *Indiquer sur le dessin* tous les doublets non liants présents dans cette molécule.
b) Indiquer le type selon les règles de Gillepsie (VSEPR) et l'hybridation des quatre atomes pointés par une flèche.
c) Donner le nom d'au moins trois fonctions différentes présentes dans la molécule :

-
-
-

d) *Préciser sur le dessin* la configuration absolue du carbone asymétrique portant le groupe éthényle (vinyle) et celle du carbone portant le groupe hydroxyle.
Justifier en indiquant le classement des substituants.

numéro atomique (Z) : H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8

Exercice 2

1- Les molécules **A** et **B** suivantes sont données sous leur forme acide :

A : cyclohexanol (C_6H_{11}-OH) ; **B** : phénol (C_6H_5-OH)

a) Ecrire pour chacune des molécules **A** et **B** l'équilibre acido-basique correspondant :

b) Indiquer le composé qui est le plus acide en justifiant votre réponse sur la base du (des) effet(s) électronique(s). Attribuer les valeurs de pKa 10 et 17 aux deux composés.

Indiquer les deux types d'effets électroniques qui existent :

-

-

Composé le plus acide (cocher la bonne réponse) : ☐ **A** ☐ **B**

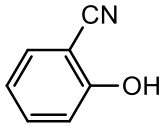
Justification de la stabilisation de la base conjuguée :

Attribution des pKa : **A** : **B** :

2- Indiquer quels sont les effets inductifs et mésomères exercés par les groupes :

Groupes	Effets inductifs	Effets mésomères
$-CH_3$		
$-OCH_3$		
$-C\equiv N$		

3- On s'intéresse à étudier la variation de l'acidité (pKa) du 2-cyanophénol **C** présentant un groupe fonctionnel par rapport au phénol. **C** a pour formule :



C

a) Comment devrait se traduire l'influence de(s) effet(s) électronique(s) du groupe cyano sur le pKa du 2-cyanophénol **C** par rapport au phénol ? Justifier en raisonnant sur la stabilité de la base conjuguée.

b) Classer **B** et **C** par ordre croissant d'acidité.

Exercice 3

On considère la réaction d'une molécule de bromure d'hydrogène (HBr) et d'une molécule de :

i) $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$ (**D**)
ii) $C_6H_5{-}CH{=}C(CH_3)_2$ (**E**)

1- Dans chaque cas développer le mécanisme de la réaction. Donner les formules semi-développées des produits obtenus et indiquer le produit majoritaire formé en justifiant sa formation.

i)
ii)

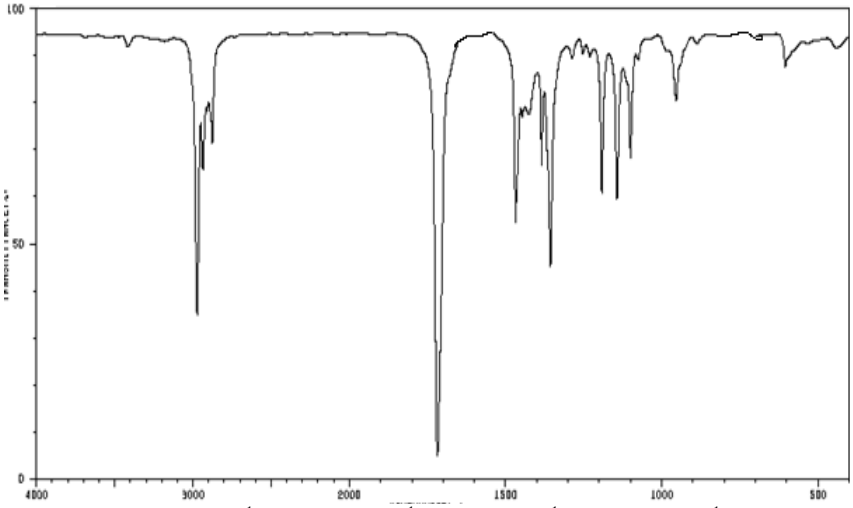
2- Donner le type de la réaction (addition, substitution, élimination) mise en jeu, puis indiquer sa nature (électrophile, nucléophile, radicalaire) :

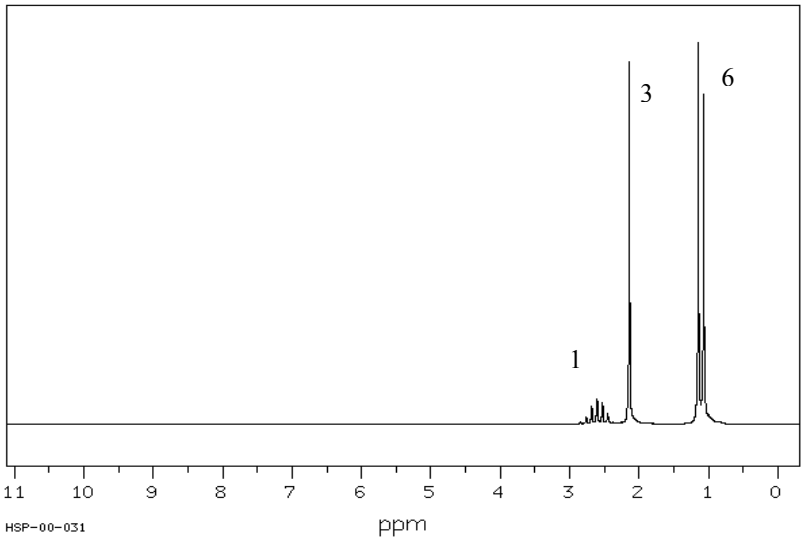
3- Cette réaction est-elle régiosélective ? Si oui, Pourquoi ?

Exercice 4

On considère deux composés **F** ($C_5H_{10}O$) et **G** ($C_3H_6O_2$). Les spectres d'IR et de RMN ^1H de **F** ainsi que les caractéristiques spectrales de **G** sont donnés ci-dessous.

Composé F





Composé G

RMN ^1H :

δ = 1,16 ppm, triplet, 3H
δ = 2,38 ppm, quadruplet, 2H
δ = 11,70 ppm, singulet, 1H

Infrarouge :

Bandes d'absorption intenses à 3100 cm^{-1} et à 1750 cm^{-1}

1- Calculer le nombre d'insaturations (n_i ou D.B.E) pour chaque composé :

Composé **F** :

Composé **G** :

2- A partir des données en infrarouge, déduire la (les) fonction(s) présente(s) dans chaque composé :

Fonction(s) présente(s) dans **F** :

Fonction(s) présente(s) dans **G** :

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

4- Déterminer la formule semi-développée de **G** à partir des données spectrales. Justifier votre réponse en attribuant les différents signaux observés en RMN ^{1}H.

DATE : lundi 8 décembre 2014	**NOM :**
GROUPE :	**PRENOM :**

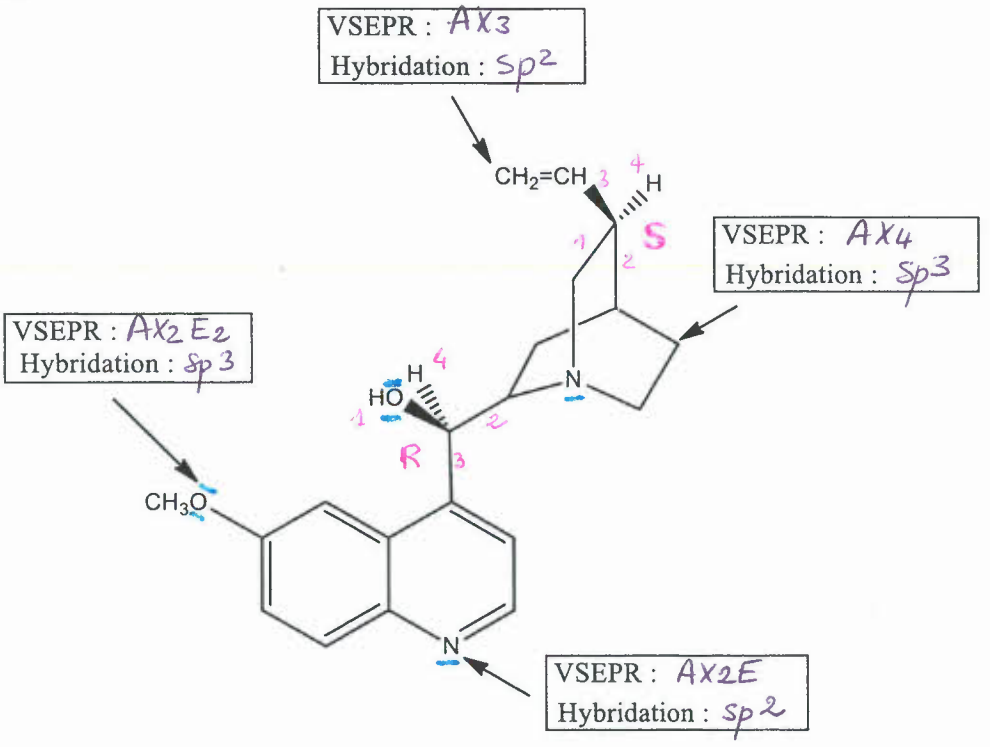
TD de Chimie Organique (L2/SV) – Contrôle Continu – 1h15

La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Aucun document n'est autorisé.

Répondre directement sur la feuille

Exercice 1

*La **quinine** est un alcaloïde naturel qui est antipyrétique, analgésique et, surtout, antipaludique. Extraite d'un arbuste originaire d'Amérique du Sud connu au dix-huitième siècle sous le nom de quinquina, elle était utilisée pour la prévention du paludisme (ou « malaria ») avant d'être supplantée par ses dérivés.*



a) *Indiquer sur le dessin* tous les doublets non liants présents dans cette molécule.

b) Indiquer le type selon les règles de Gillepsie (VSEPR) et l'hybridation des quatre atomes pointés par une flèche.

c) Donner le nom d'au moins trois fonctions différentes présentes dans la molécule :

- Amine
- Alcool
- Ether-oxyde

d) *Préciser sur le dessin* la configuration absolue du carbone asymétrique portant le groupe éthényle (vinyle) et celle du carbone portant le groupe hydroxyle.
Justifier en indiquant le classement des substituants.

numéro atomique (Z) : H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8

Exercice 2

1- Les molécules **A** et **B** suivantes sont données sous leur forme acide :

A : cyclohexanol (C_6H_{11}-OH) ; **B** : phénol (C_6H_5-OH)

a) Ecrire pour chacune des molécules **A** et **B** l'équilibre acido-basique correspondant :

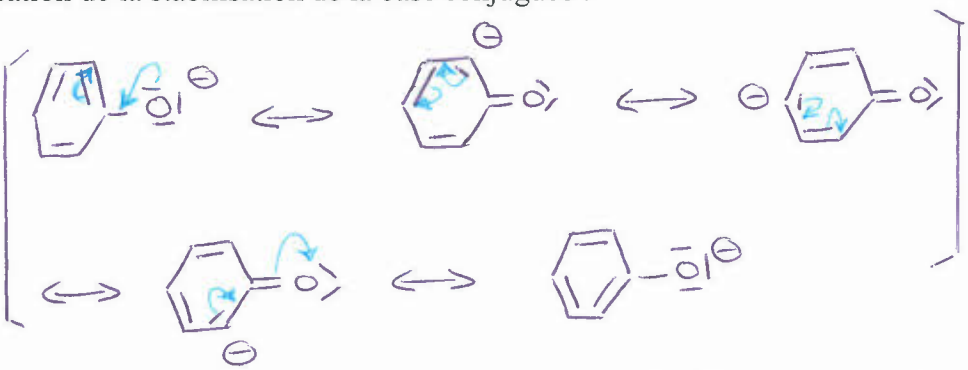
b) Indiquer le composé qui est le plus acide en justifiant votre réponse sur la base du (des) effet(s) électronique(s). Attribuer les valeurs de pKa 10 et 17 aux deux composés.

Indiquer les deux types d'effets électroniques qui existent :

- Inductif
- Mésomère

Composé le plus acide (cocher la bonne réponse) : ☐ **A** ☒ **B**

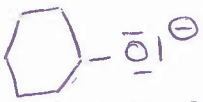
Justification de la stabilisation de la base conjuguée :



5 formes limites .. Base stabilisée par mésomérie

⇒ Base + stable

⇒ B est l'acide le fort (Ka ↑ ; pKa faible)



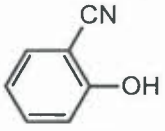
pas stabilisé par mésomérie

Attribution des pKa : **A** : 17 **B** : 10

2- Indiquer quels sont les effets inductifs et mésomères exercés par les groupes :

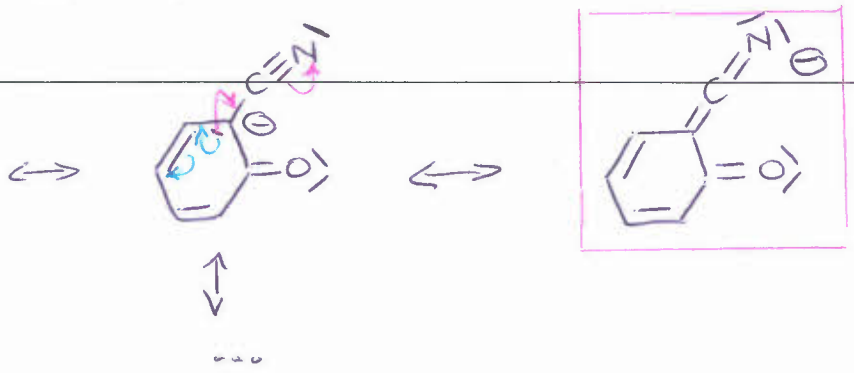
Groupes	Effets inductifs	Effets mésomères
$-CH_3$	+ I	/
$-OCH_3$	- I	+ M
$-C\equiv N$	- I	- M

3- On s'intéresse à étudier la variation de l'acidité (pKa) du 2-cyanophénol **C** présentant un groupe fonctionnel par rapport au phénol. **C** a pour formule :



C

a) Comment devrait se traduire l'influence de(s) effet(s) électronique(s) du groupe cyano sur le pKa du 2-cyanophénol **C** par rapport au phénol ? Justifier en raisonnant sur la stabilité de la base conjuguée.



6 formes limites - Plus grande délocalisation => Base + stable

=> + acide est dissocié => + fort (pka ↓)

b) Classer **B** et **C** par ordre croissant d'acidité.

B < C

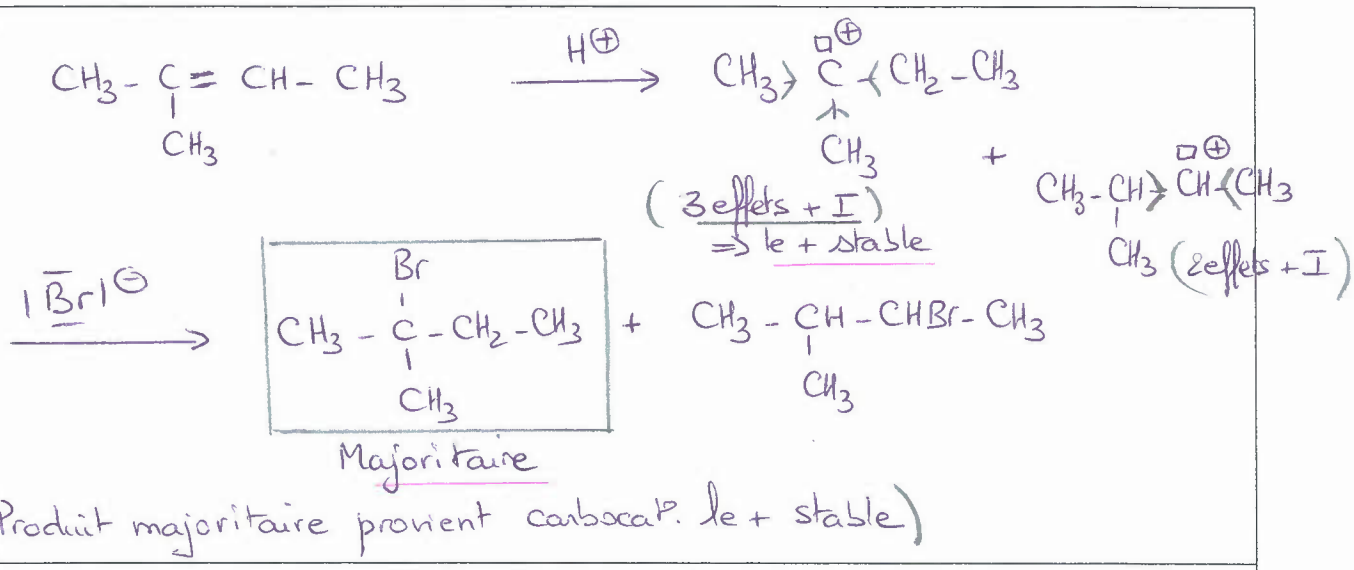
Exercice 3

On considère la réaction d'une molécule de bromure d'hydrogène (HBr) et d'une molécule de :

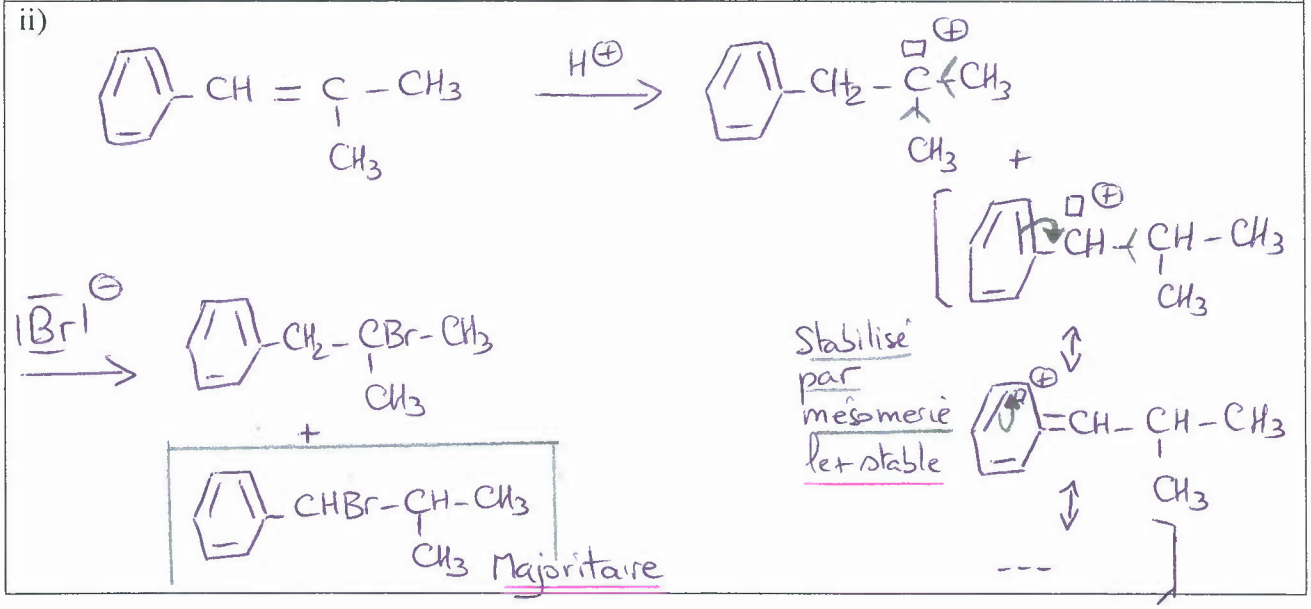
i) $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$ (**D**)
ii) $C_6H_5{-}CH{=}C(CH_3)_2$ (**E**)

1- Dans chaque cas développer le mécanisme de la réaction. Donner les formules semi-développées des produits obtenus et indiquer le produit majoritaire formé en justifiant sa formation.

i)



ii)



2- Donner le type de la réaction (addition, substitution, élimination) mise en jeu, puis indiquer sa nature (électrophile, nucléophile, radicalaire) :

Addition électrophile ou (A_E)

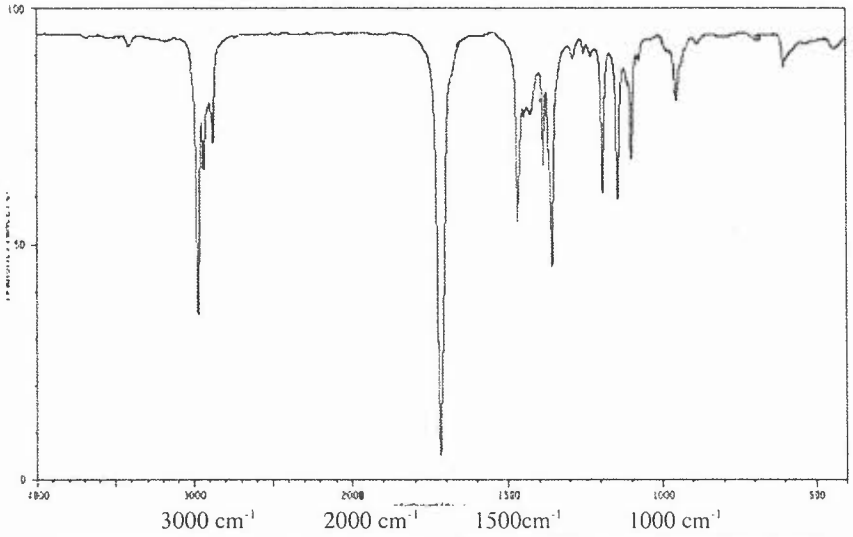
3- Cette réaction est-elle régiosélective ? Si oui, Pourquoi ?

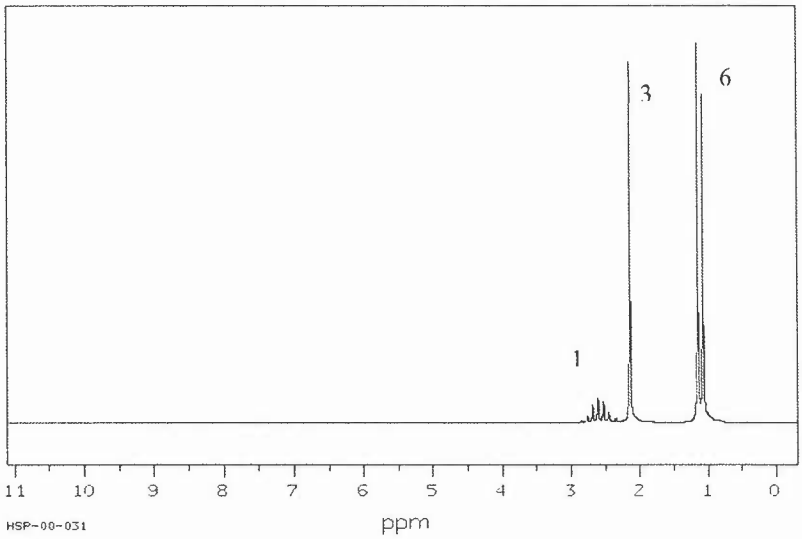
oui : produit majoritaire

Exercice 4

On considère deux composés **F** ($C_5H_{10}O$) et **G** ($C_3H_6O_2$). Les spectres d'IR et de RMN ^1H de **F** ainsi que les caractéristiques spectrales de **G** sont donnés ci-dessous.

Composé F





Composé G

RMN ^1H :

δ = 1,16 ppm, triplet, 3H
δ = 2,38 ppm, quadruplet, 2H
δ = 11,70 ppm, singulet, 1H

Infrarouge :

Bandes d'absorption intenses à 3100 cm^{-1} et à 1750 cm^{-1}

1- Calculer le nombre d'insaturations (n_i ou D.B.E) pour chaque composé :

Composé **F** : $n_i = \frac{2 \times 5 + 2 - 10}{2} = 1$

Composé **G** : $n_i = \frac{2 \times 3 + 2 - 6}{2} = 1$

2- A partir des données en infrarouge, déduire la (les) fonction(s) présente(s) dans chaque composé :

Fonction(s) présente(s) dans **F** : ~ 1700 cm⁻¹ ⇒ ν_{CO}

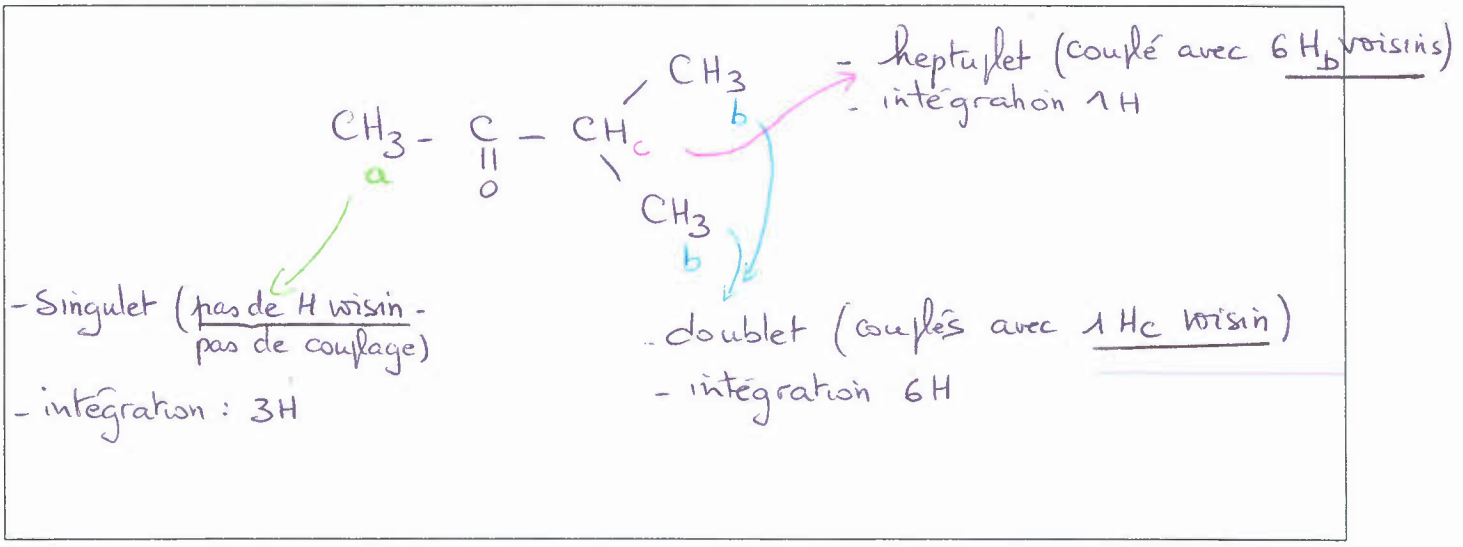
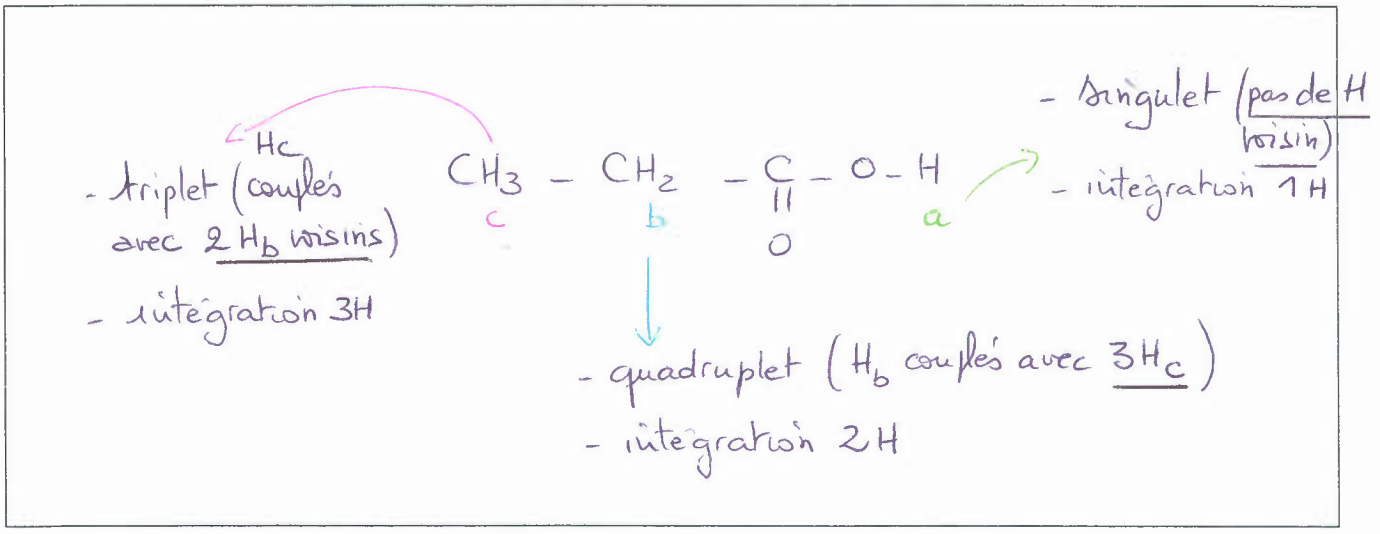
⇒ cétone ou aldéhyde

Fonction(s) présente(s) dans **G** : ~ 3100 cm⁻¹ ⇒ ν_{OH}

~ 1750 cm⁻¹ ⇒ ν_{CO}

⇒ acide carboxylique ou aldéhyde/alcool ou cétone/alcool

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



4- Déterminer la formule semi-développée de **G** à partir des données spectrales. Justifier votre réponse en attribuant les différents signaux observés en RMN ^{1}H.