S. Juge

Université de Bourgogne 2004-05

Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 option CB

Examen de chimie polyfonctionnelle

Mercredi 15 juin 05 - 15h30-17h30

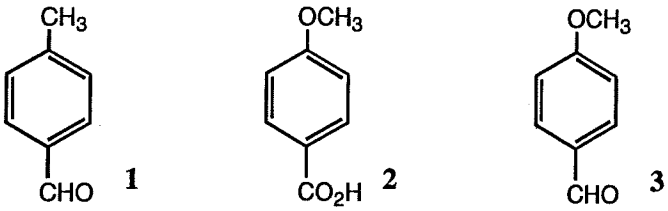
Les temps sont donnés à titre indicatif

Mr 34

5

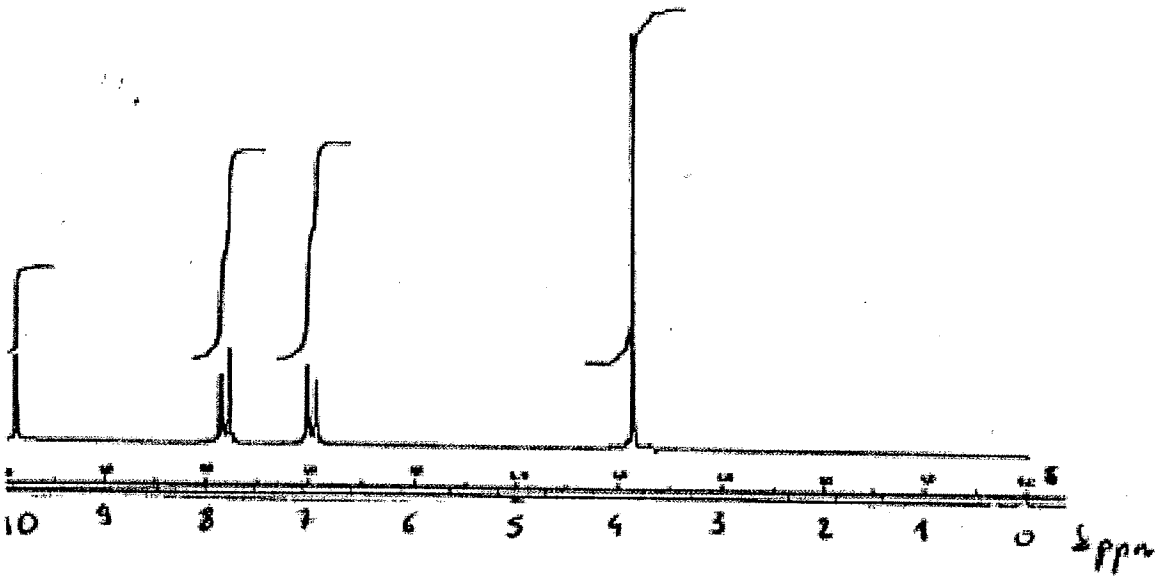
I) (20 mn) METHODES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUES :
Identifier un composé à l'aide des spectres infrarouge et RMN ^1H ci-dessous, parmi les 3 structures proposées

1.5

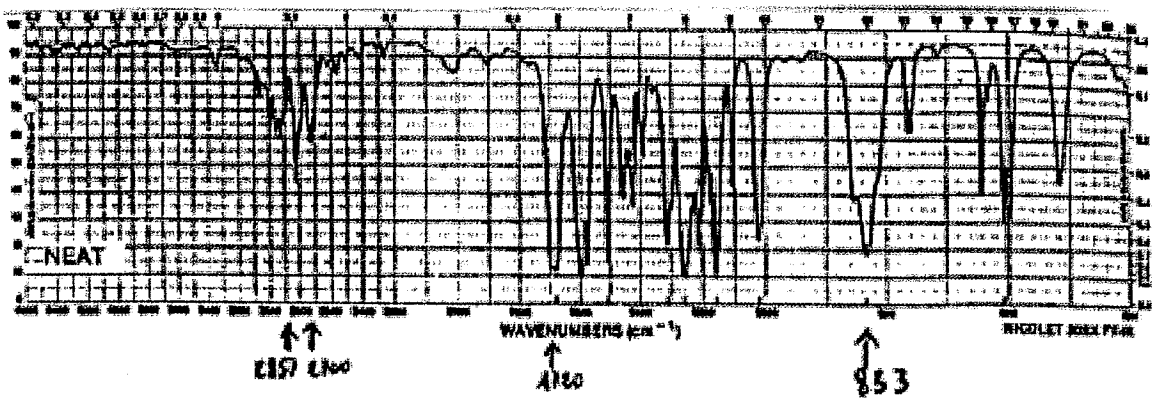


a) Donner leur nom
b) Justifier votre réponse par l'interprétation des signaux RMN et des bandes IR, signalées d'une flèche.
(voir tables RMN et IR ci-jointes)

2



1.5



9

II) (35 mn) SYNTHESE ET ANALYSE
Le composé A dont les spectres IR et RMN sont donnés ci-dessous, présente l'analyse élémentaire suivante:
C = 44,92 %; H = 3,74 %; O = 8,56%; Br = 42,78%

1

Chauffé en milieu acide avec de l'anhydride chromique, le composé **A** conduit au produit **B** dont le spectre RMN est donné ci-dessous.

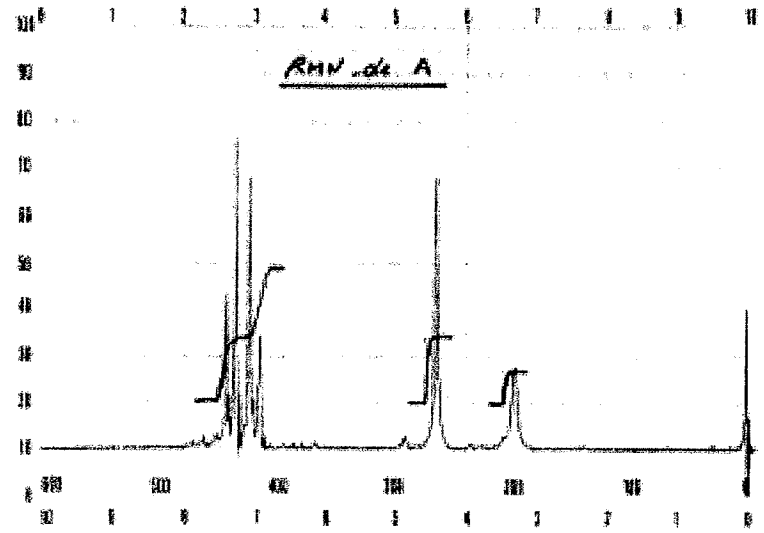
Le composé **B** est soluble dans la soude et le carbonate de sodium. On détermine la masse moléculaire (en fait l'équivalent gramme) de **B**, par dosage avec une solution de KOH 0,2M. Pour une prise d'essai de **B** égale à 0,644g, la neutralisation intervient lorsque 16mL de KOH sont versés.

1 a) Déterminer la masse moléculaire du composé **B**.

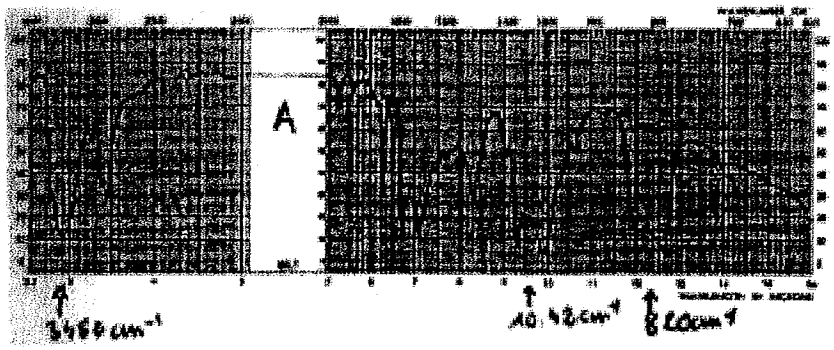
b) Retrouver la structure de **A** et **B** en interprétant les spectres RMN et IR

c) Ecrire la réaction de transformation de **A** en **B**. Justifier les réactivités.

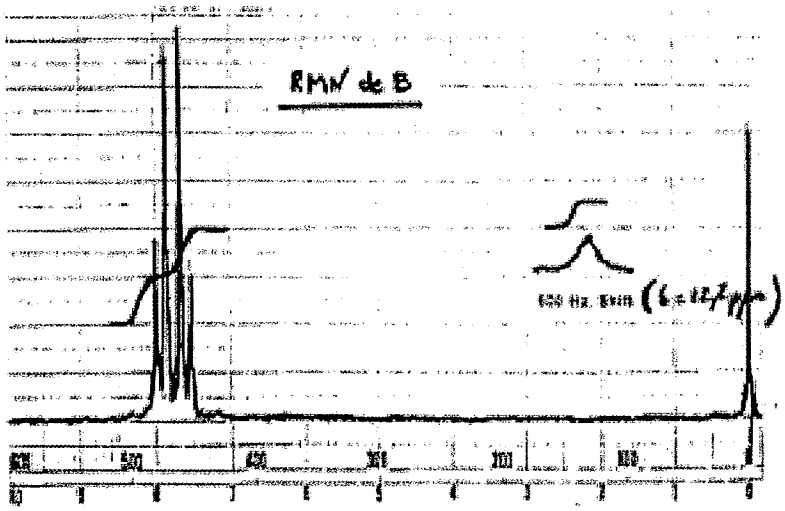
1.5



2



1.5



2

9

III) (35 mn) SYNTHESE A:

Le linalol **11**, dont la structure est représentée ci-dessous, est un alcool terpénique qui exerce une influence prépondérante sur l' arôme du vin. On se propose de le synthétiser:

1 - l'acétylène **1** (éthyne) est déprotonné par l'amidure de sodium pour former **2**, qui réagit avec la propanone pour conduire au composé **3**, après hydrolyse. Le composé **3** présente deux bandes IR caractéristiques à 3600 cm^{-1} et 2100 cm^{-1}.

1

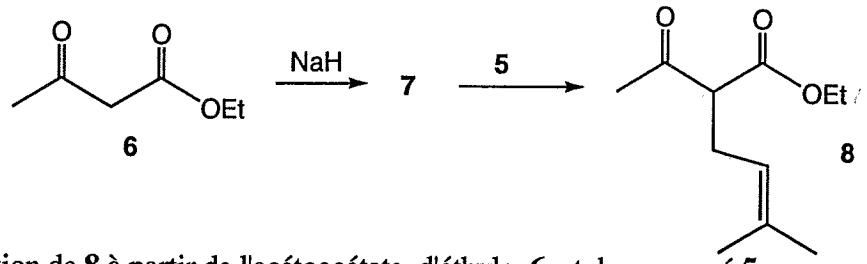
1 - Le composé **3** est hydrogéné catalytiquement en présence de palladium désactivé, pour donner **4** qui présente deux bandes IR caractéristique à 3600 cm-1 et 1640 cm-1. Le composé **4** est traité par PBr_3 pour donner **5** qui ne présente juste une bande IR caractéristique à 1640cm-1.

1

a) Donner la structure des composés **1** à **5**. Justifier votre réponse en écrivant les réactions pour y parvenir, et par l'interprétation des données IR.

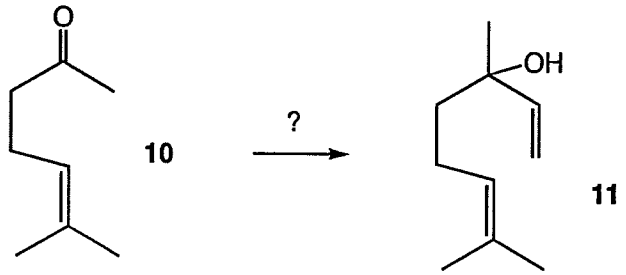
b) La suite de la synthèse est réalisée selon le schéma ci-dessous:

2



Expliquer la formation de **8** à partir de l'acétoacétate d'éthyle **6** et du composé **5**.

c) Le composé **8** est hydrolysé en milieu acide pour donner un intermédiaire **9**, qui se décompose par chauffage en un produit **10**

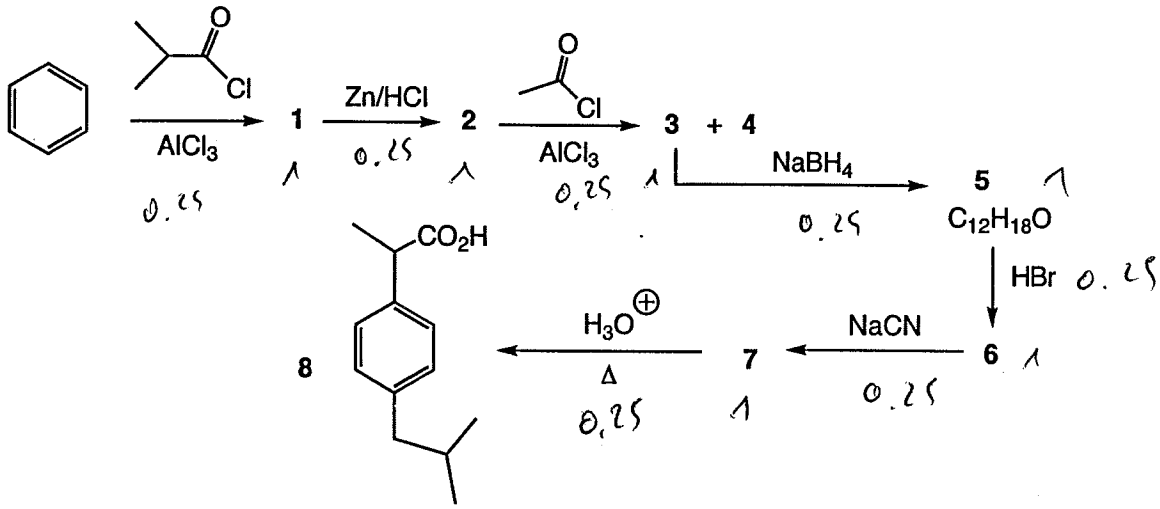


2 Expliquer la formation de **10** à partir du précurseur **8**. Indiquer deux bandes IR caractéristiques pour ce composé.

1 d) Proposer un schéma réactionnel pour former le linalol **11** à partir de**10**.

11 **IV)** (30 mn) **SYNTHESE B**:

L'ibuprofène **8** est un analgésique et un antipyrétique dont l'une des voies de synthèse, à partir du benzène est donnée ci-dessous:



6x1 a) Donner la structure des composés **1** à **8**.

7x0,25 b) Donner le nom des réactions

0,5 c) La réaction à partir de **2** conduit à 2 produits régioiomères. Expliquer cette régiosélectivité et pourquoi le produit **3** est majoritaire.

1 d) La transformation de **5** en **6** s'accompagne de la formation d'un sous-produit $C_{12}H_{16}$. Donner sa structure et expliquer sa formation.

0,75 d) Seul l'énantiomère *S* de l'ibuprofène **8** possède les propriétés analgésiques et antipyrétiques. Représenter dans l'espace cet énantiomère.

1 e) Sachant que la transformation de **6** en **7** se fait selon un mécanisme S_N2, indiquer quelle doit être la configuration absolue du carbone asymétrique de **6**, si l'on veut obtenir le S-ibuprofène. Justifier en précisant le mécanisme de la réaction.

Tab d'infrarouge

FREQUENCES DE GROUPE ACTIVES DANS L'INFRAROUGE MOYEN
d'après Tipson et Parker (application of I.R. spectroscopy in biochemistry, biology and medecine, A. Hilger 1971)

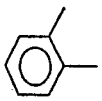
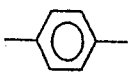
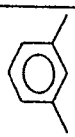
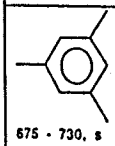
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 vC=O	f	
3500 - 3300	{ vNH libre $v_a NH_2$ libre	F ou m	Amines et amides (v_a - v_b)NH_2 ≈ 80 cm^{-1}
3500 - 3050	vNH associé	m	Amines et amides
3400 - 3200	vOH associé	F et l	Alcools polymères
3320 - 3310	vCH	F	Alcynes-1
3095 - 3050	$v_a CH_2$	m	Alcènes
3075 - 3030	vCH	m-f	Aromatiques
3040 - 2990	{ vCH $v_s CH_2$	F-m	Alcènes
3000 - 2500	vOH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2950	$v_a CH_3$	F	Alcanes
2935 - 2915	$v_a CH_2$	F	Alcanes
2930 - 2920	$v_a CH_3$	F	Ar-CH_3
2880 - 2860	$v_s CH_3$	F	Alcanes
2865 - 2845	$v_s CH_2$	F	Alcanes
2835 - 2825	$v_s CH_3$	-	-O-CH_3
2825	$v_s CH$	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650 - 2550	vSH	f	Thiols
2260 - 2240	vC≡N	f	Nitriles saturés
2260 - 2190	vC≡C	v	Acétyléniques disubstitués
2230 - 2215	vC≡N	F	Nitriles conjugués
2140 - 2100	vC≡C-H	f	Alcynes-1
1975 - 1950	vC=C=C	m	Allènes
1815 - 1770	vC=O	F	Chlorures d'acides
1795 - 1760	vC=O	F	γ-lactones

ABREVIATIONS : n vibration de valence, δ vibration de déformation, dp dans le plan, hp hors du plan, s symétrique, a asymétrique ou antisymétrique, l'intensité est forte F, moyenne m, faible f, ou variable v, bande large l, très large t, liaison hydrogène LH, intermoléculaire (inter) ou intramoléculaire (intra), Ar noyau aromatique, R groupe alkyle .

Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1780 - 1740	vC=O	F	Carbonates non cycliques
1780 - 1750	vC=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1750 - 1735	vC=O	F	δ-lactones
1745 - 1735	vC=O	F	Esters saturés
1740 - 1725	vC=O	F	Aldéhydes
1735 - 1715	vC=O	F	Esters d'acides aromatiques
1725 - 1720	vC=O	F	Esters formiques
1725 - 1705	vC=O	F	Cétones
1720 - 1700	vC=O associé	F	Acides carboxyliques (dimères)
1710 - 1660	vC=O libre	F	Amides secondaires
1690 - 1670	vC=O libre	F	Amides primaires
1685 - 1660	vC=N	f	Oximes aliphatiques
1680 - 1630	vC=O associé	F	Amides primaires (solide)
1680 - 1620	vC=C	v	Double liaison non conjuguée
1678 - 1668	vC=C	v	RCH=CHR' (trans)
1670 - 1620	vC=O associé	F	Amides primaires (solide)
1662 - 1652	vC=C	v	RCH=CHR' (cis)
1658 - 1648	vC=C	m	RR'C=CH_2
1650 - 1620	δNH	F	Amides primaires (solide)
1650 - 1580	δNH	m-F	Amines primaires
1650 - 1550	δNH	f	Amines secondaires
1650 - 1590	vC=C	F	C=C conjugué avec C=C ou C=O
1650 - 1640	vC=C	v	R-CH=CH_2
~ 1625	vC=C	F	Ar-C=C-
1620 - 1565	vC=C	m	Noyaux aromatiques
1620 - 1590	δNH	F	Amides primaires
1570 - 1515	δNH	F	Amides secondaires (solide)
1550 - 1510	δNH	F	Amides secondaires
1525 - 1470	vC=C	v	Noyaux aromatiques
1475 - 1450	δCH_2	m	Alcanes
1475 - 1450	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes
1460 - 1400	δ_sO-C-O	F	Carboxylates
~1455	δCH_2	F	Cycloalcanes
1440 - 1395	vC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δOH)
1420 - 1405	vC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes

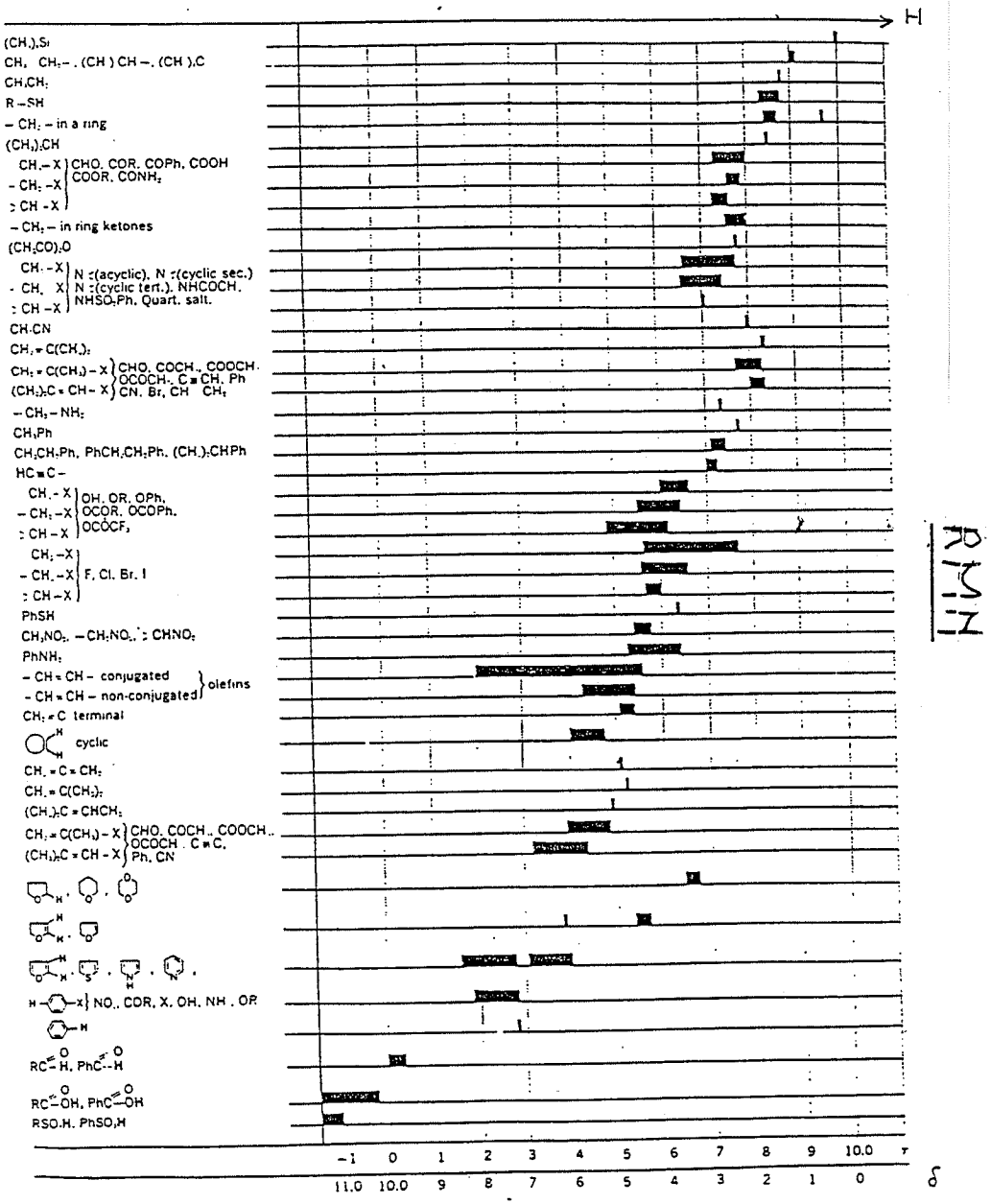
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1370 - 1250	vC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δCH	f	-CH tertiaires
1320 - 1210	vC-O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	v_aC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1300 - 1200	vC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes " contraction du cycle "
1280 - 1250	$\delta_s CH_3$	tF	-Si-CH_3
1270 - 1150	vC-O	F	Esters aliphatiques
1256 - 1232	vC-O	F	Esters acétiques
1225 - 950	δCH (d.p.)	f	Aromatiques
1220 - 1020	vC-N	m	Amines aliphatiques
1200 - 1170	vC-O	F	C_2H_5COOR
1200 - 1000	vC-O	F	Alcools
1185 - 1175	vC-O	F	Esters formiques
1175 - 1165	vC-C	F	CH_3-CH-CH_3 (isopropyle)
1150 - 1100	v_sC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1150 - 1070	v_aC-O-C	F	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δCH (h.p.)	tf	Certains éthyléniques
960 - 930	vN-O	v	Oximes
950 - 810	v_aC-O-C	v	Epoxydes
860 - 750	vSi-C	tF	-Si-CH_3
830 - 560	vC-Cl	F	Composés monochlorés aliphatiques
700 - 500	vC-Br	F	Composés monobromés aliphatiques
680 - 610	δCH	F	Alcynes-1
600 - 460	vC-I	F	Composés monoiodés aliphatiques

TABLEAU II : BANDES CARACTERISTIQUES D' I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

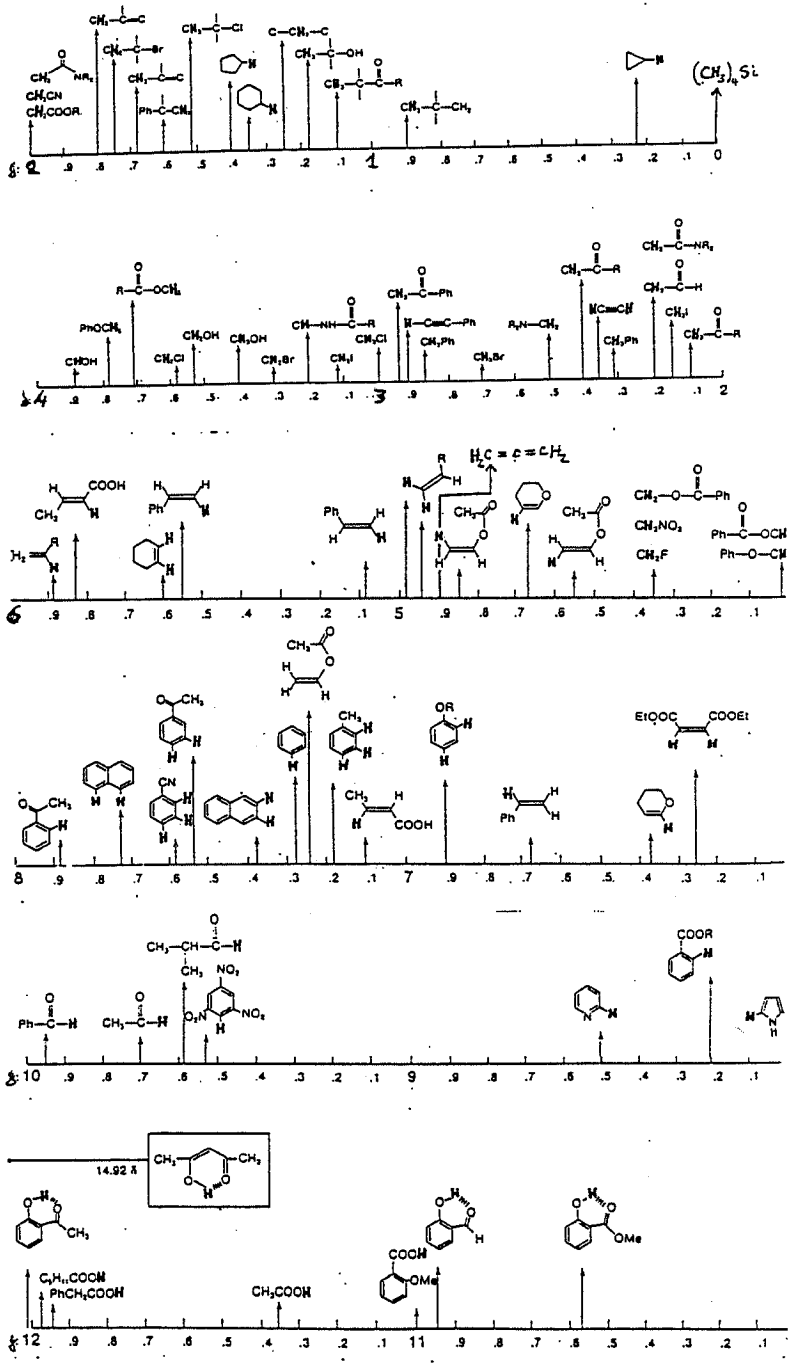
 735 - 770, s	 800 - 860, s	 690 - 710, s 730 - 770, s	 680 - 725, m 750 - 810, s 810 - 900, m
 675 - 730, s 800 - 850, s 830 - 875, m			

m : médium, s : strong

TABLEAU : PRINCIPAUX DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS PRIS COMME RÉFÉRENCE INTERNE



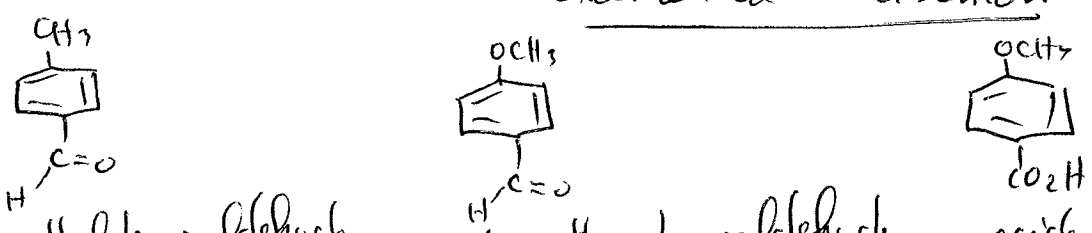
R.M.N. VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS



L2 SV - chimie polyfonctionnelle

Examen de 2ème session 15 juin 05

I (5)

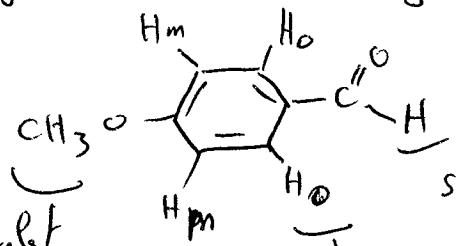


1,5

a) 4-methyl benzaldehyde — 4-methoxy benzaldehyde — acide 4-methoxybenzoïque

b) Il s'agit du 4 methoxy benzaldehyde

RMM :



singulet intensité 1H 9.8 ppm

singulet intensité 3 3.8 ppm

2H en doublet à 7.8 ppm (déblindés)

2H en doublet à 6.9 ppm (blindés par le methoxy)

2

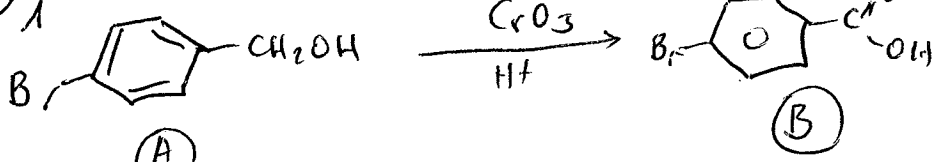
IR : 2857 et 2700 cm^{-1} $\bar{\nu}_{C-H}$ de l'aldehyde

1720 cm^{-1} $\nu_{C=O}$

1,5 833 δ déformation des substituants en para d'un noyau aromatique

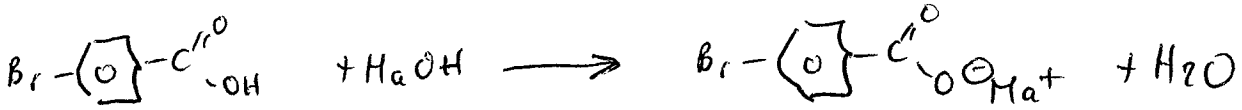
II (9) C_7H_7BrO

1



(A) (B)

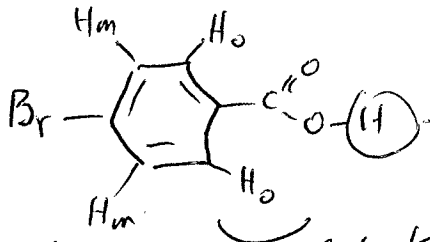
1,5



1 $\frac{0.644}{M} = \frac{16 \times 0.2}{1000} \Rightarrow M = \frac{644}{32} = 201$ vu la RMM → acide aromatique

1 atome de brome 80 76 45

2/

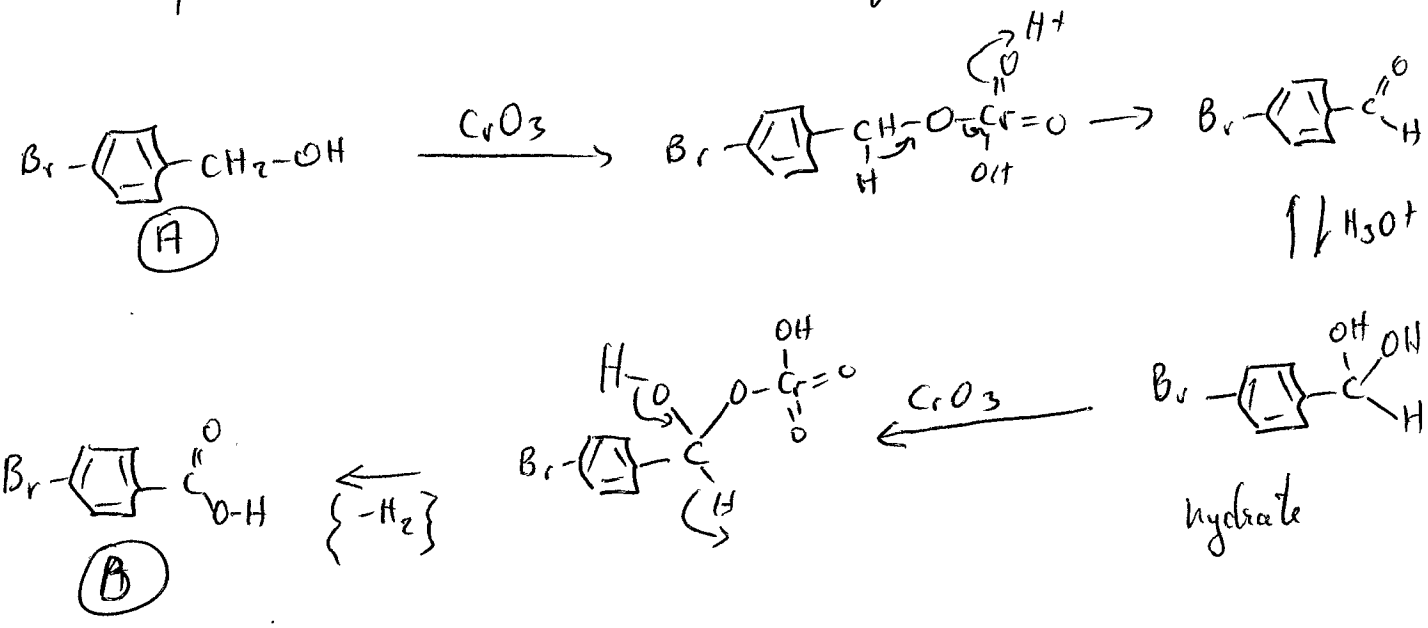


→ pakat 12.2ppm.

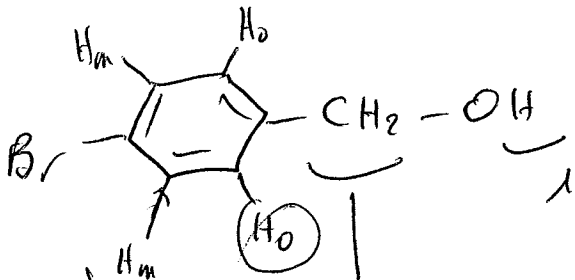
doublet déblindé 7,8ppm

doublet blindé
à cause de l'effet donneur du Br
7.6ppm

Par conséquent (A) est l'alcool benzylique correspondant



RMN:



singulet elargi d'intensité 1
à 3.7ppm

2/

2H ortho du brome
et meta du CH_2
7,4ppm

singulet 4,5ppm
intensité 2

2 H ortho 7 ppm.

IR:

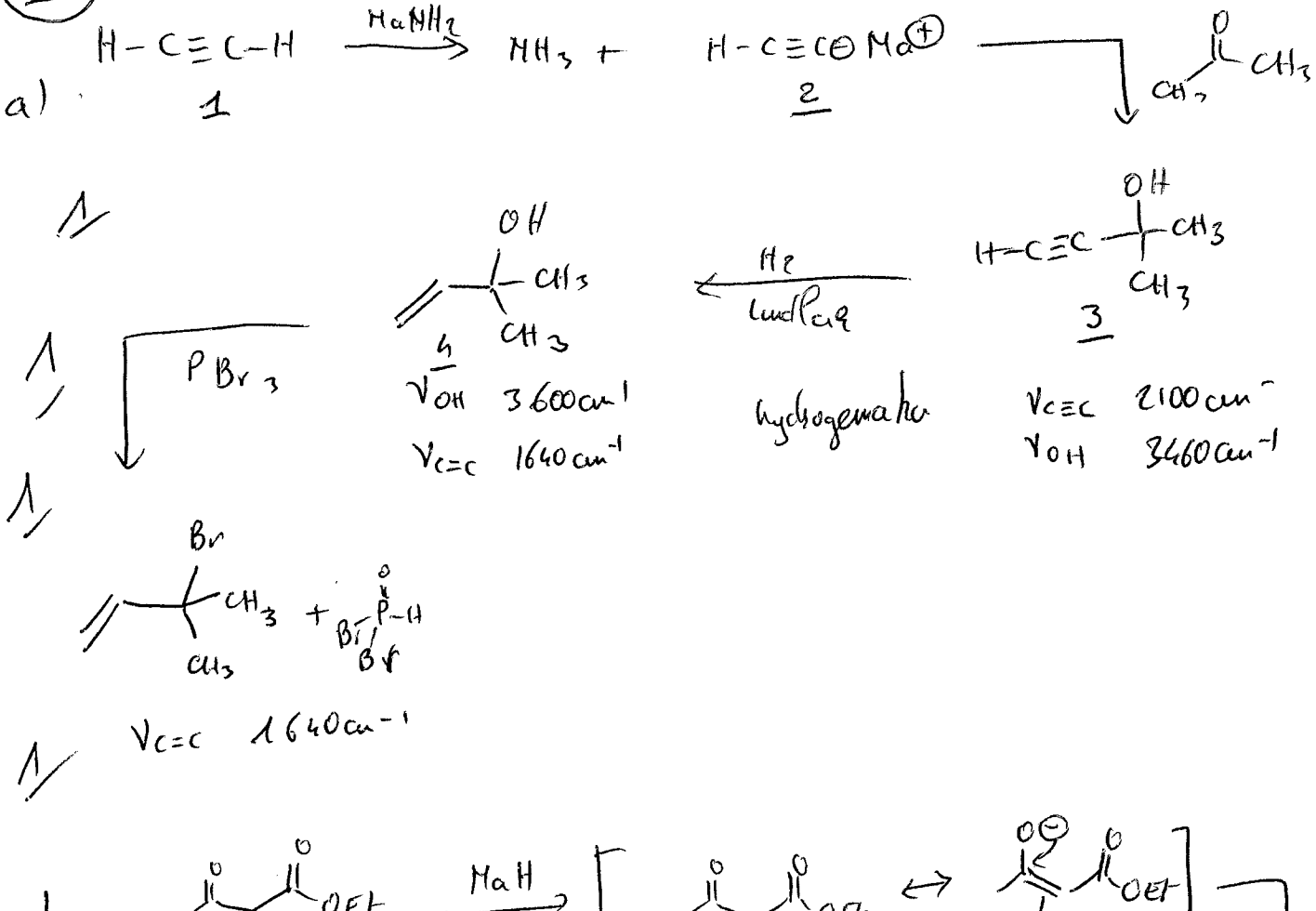
3450 cm^{-1} ν_{O-H}

1042 cm^{-1} ν_{O-C}

1,5 820 cm^{-1} δ vibration de déformation des substituants en para

III (9)

a)



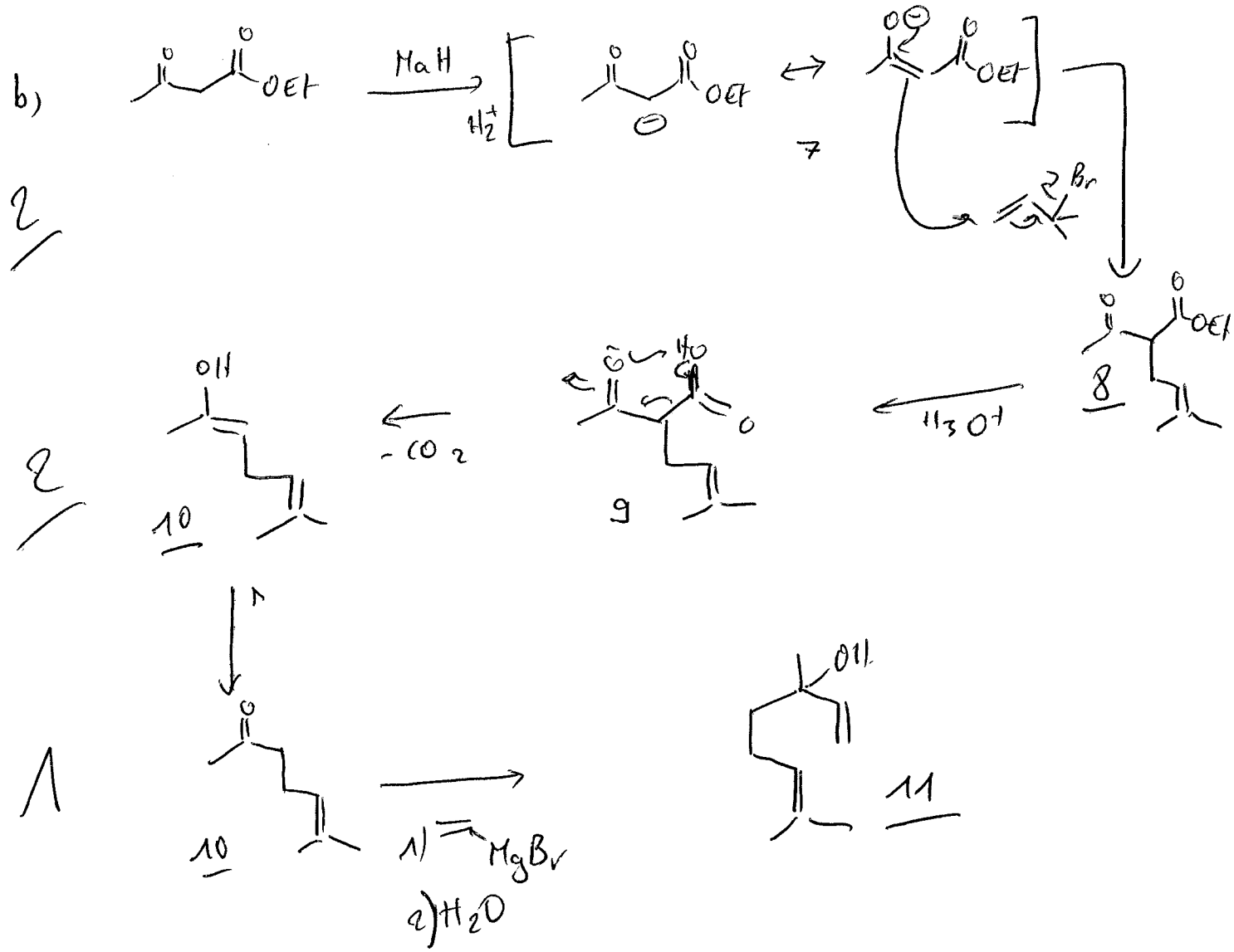
1/

1/

1/

1/

b)

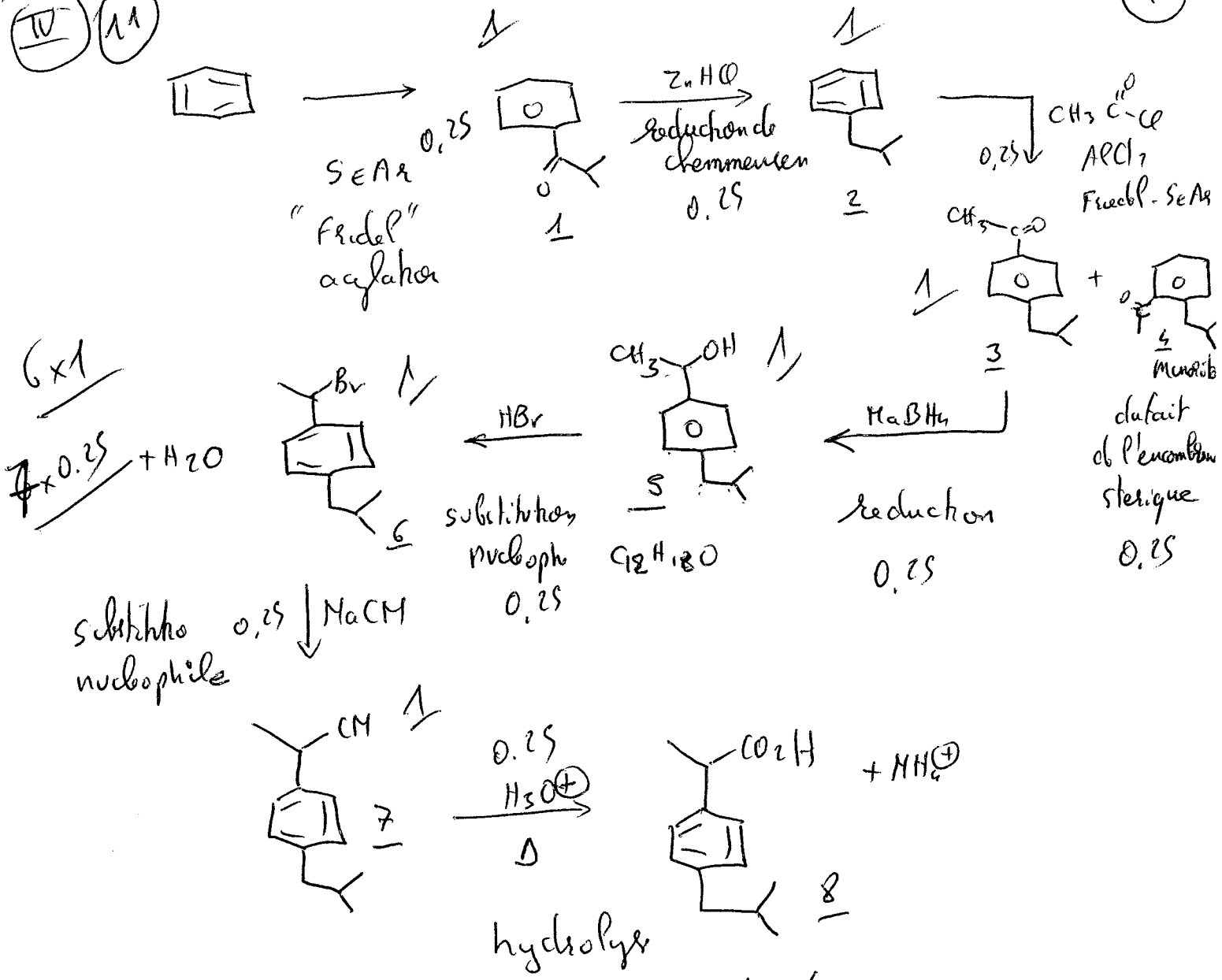


2/

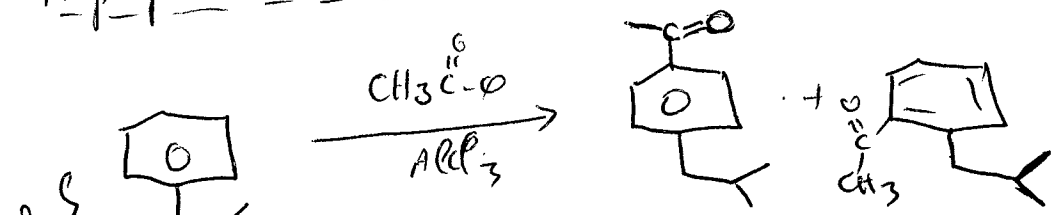
2/

1

IV (11)

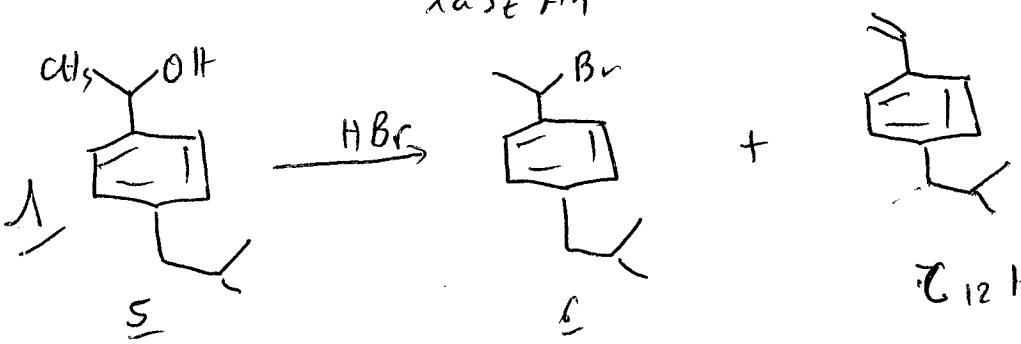


A propos de la formation de 3 et 4 à partir de 2

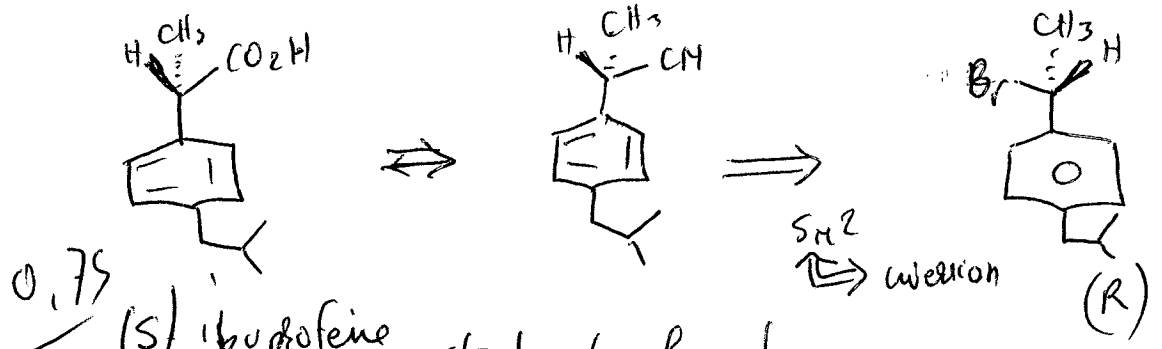


est minoritaire du fait de l'encombrement stérique du substituant isobutyle

le groupement isobutyl (+I) oriente en position ortho et para la SEAr

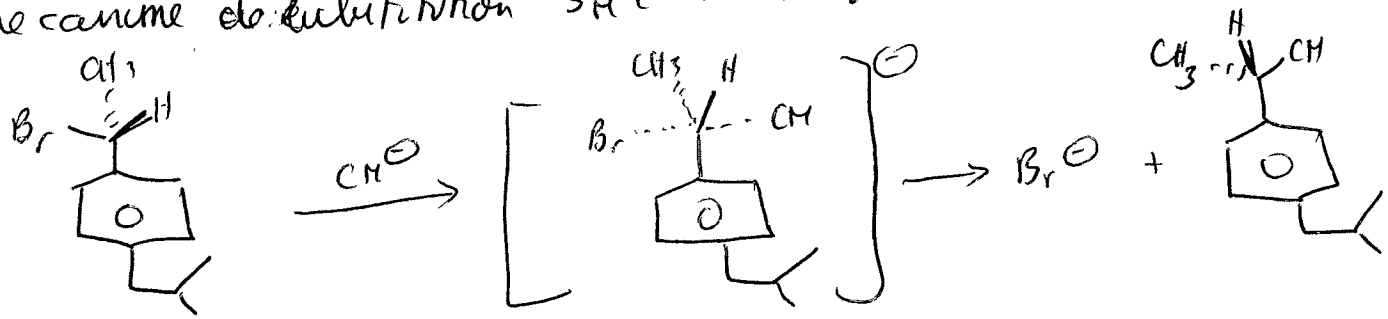


$C_{12}H_{16}$ (formé par déshydratation)



0,75 (S) ibuprofène

rétention de configuration au cours de l'hydrolyse

1/

mecanisme de substitution SN2 avec inversion de Walden