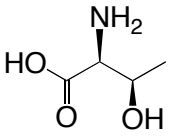
Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module P4
Chimie des Polyfonctionnels

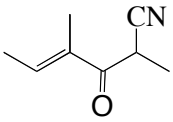
CC – durée : 1h30 – Jeudi 4 mai 2006

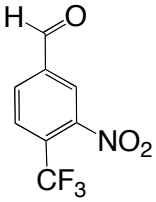
La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie

Exercice 1

Nommer les molécules suivantes. Préciser si nécessaire la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques.

a) 

b) 

c) 

Exercice 2

Parmi la liste des composés suivants :

3-phénylbutan-2-one
2,4-diméthoxybenzaldéhyde
p-éthoxybenzaldéhyde
m-éthoxybenzaldéhyde

quel est celui qui correspond au spectre RMN ^{1}H dont les signaux sont indiqués dans le tableau ci-dessous et dont le spectre infrarouge présente une bande caractéristique à 1695 cm^{-1} ? Justifier votre réponse en donnant notamment les formules semi-développées des composés listés ci-dessus.

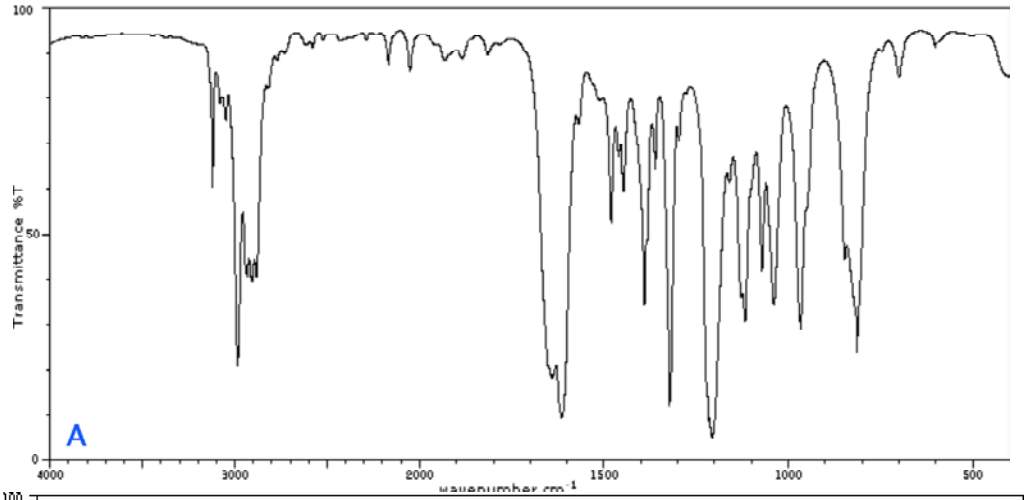
Spectre RMN ^{1}H du composé inconnu

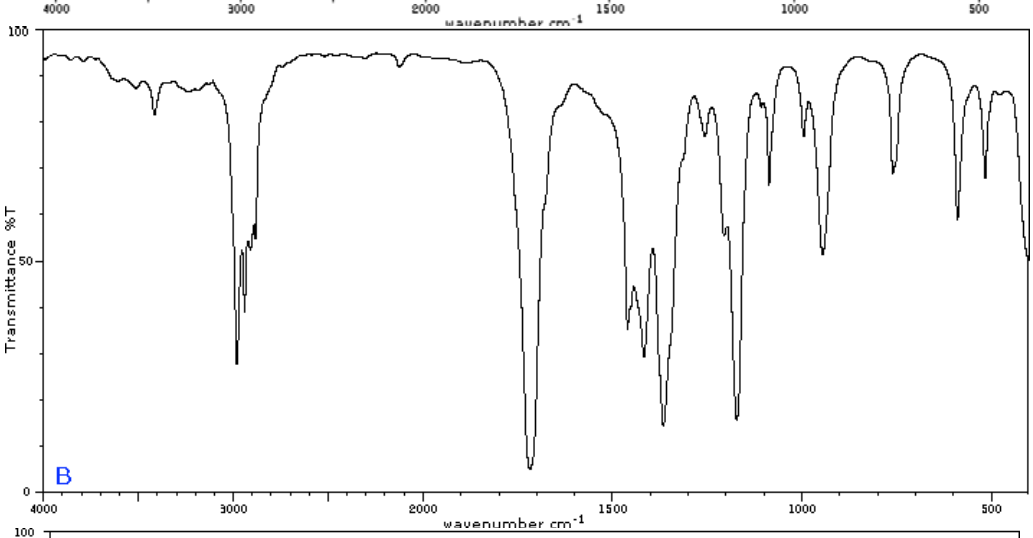
δ (ppm)	Intensité	Allure
1,4	3 H	triplet
4,1	2 H	quadruplet
6,9	2 H	doublet
7,8	2 H	doublet
9,8	1 H	singulet

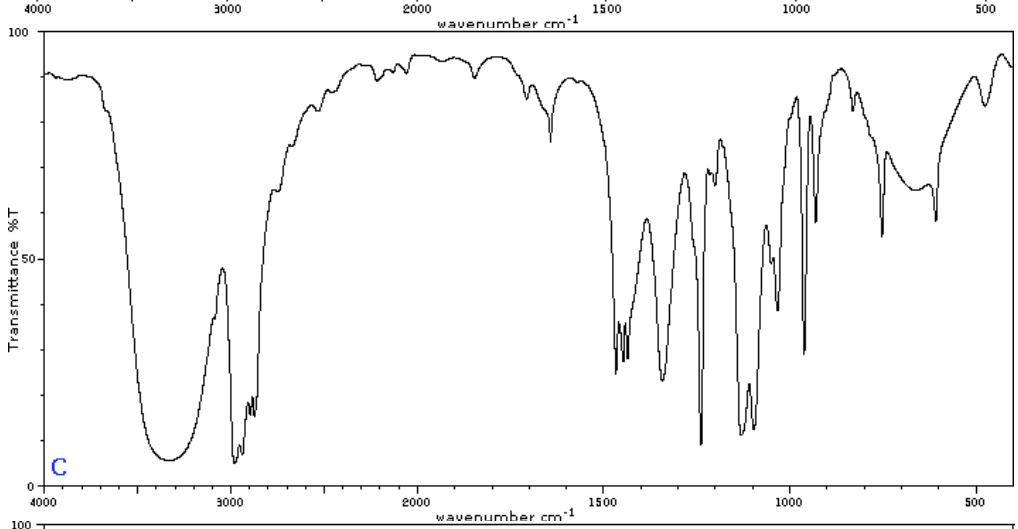
Exercice 3

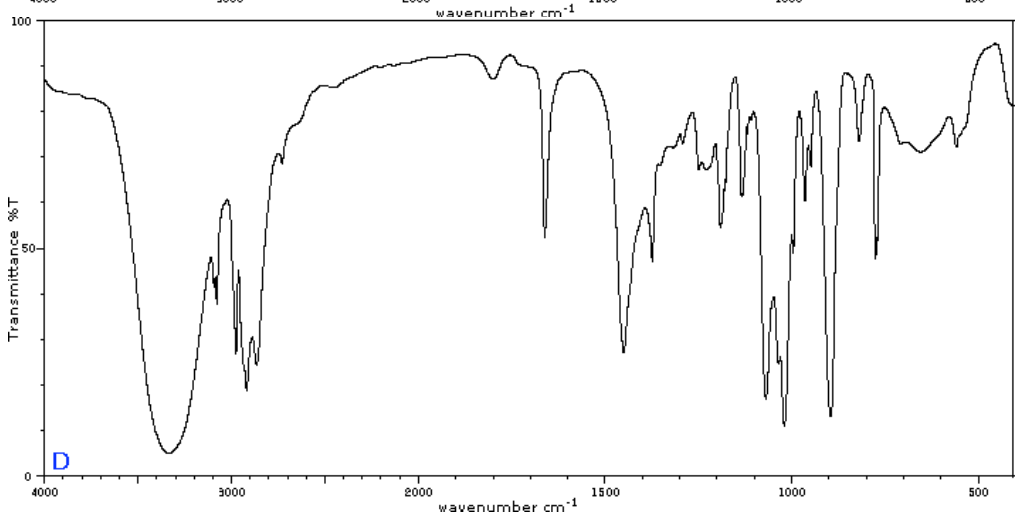
Les spectres infrarouge des 2-méthylprop-1-èn-1-ol, cyclobutanol, butanone et éthyl vinyl éther sont reproduits ci-après.

1) Donner les formules développées des 4 composés.
2) Attribuer à chaque produit son spectre infrarouge en repérant la(les) bande(s) caractéristique(s) pour chaque composé.


A
Transmittance %T
100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500

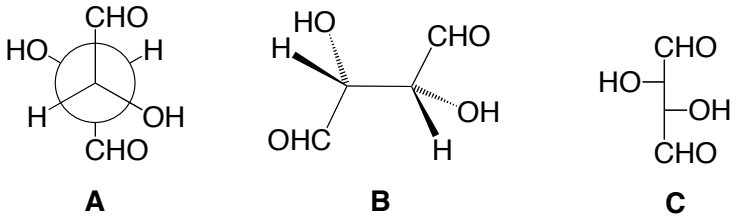

B
Transmittance %T
100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
wavenumber cm-1


C
Transmittance %T
100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500


D
Transmittance %T
100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
wavenumber cm-1

Exercice 4

Soit les trois molécules **A**, **B** et **C** suivantes.

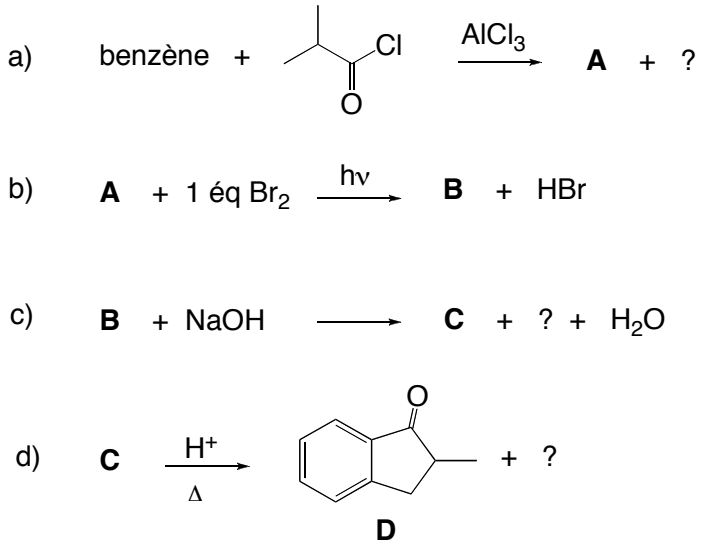


Indiquer si les affirmations ci-dessous sont exactes. Justifier chacune de vos réponses.

1) **A** est la projection de Newman de **B**.
2) **C** est la projection de Fischer de **A**.
3) **B** est chirale.
4) **A** est chirale.
5) **A** est une forme méso.
6) **C** est énantiomère de **B**.
7) **A** et **B** sont diastéréoisomères.
8) **A** et **B** ont les mêmes propriétés physiques et chimiques.
9) **B** et **C** ont le même pouvoir rotatoire.

Exercice 5

1) Indiquer les produits et/ou les sous-produits formés au cours de cette suite de réactions en précisant le type de chaque réaction (substitution, addition, élimination, oxydation, réduction, isomérisation).



2) Donner le mécanisme des réactions a), b), c) et d).
3) Proposer une synthèse de **D** à partir de l'indanone **E**.

Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module P4
Chimie des Polyfonctionnels

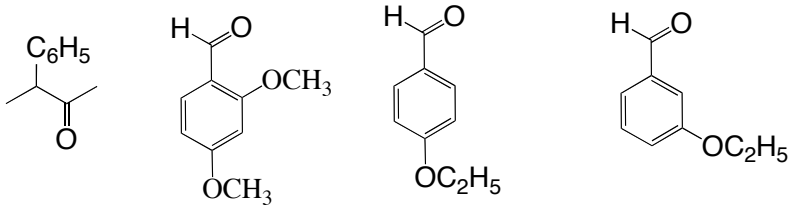
Correction – CC – durée : 1h30 – Jeudi 4 mai 2006

Exercice 1

a) (2*S*,3*R*)-acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque
b) 2,4-diméthyl-3-oxo-hex-4-ène nitrile
c) 3-nitro-4-trifluorométhylbenzaldéhyde

Exercice 2

i) 3-phénylbutan-2-one
ii) 2,4-diméthoxybenzaldéhyde
iii) *p*-éthoxybenzaldéhyde
iv) *m*-éthoxybenzaldéhyde



i) ii) iii) iv)

<u>Infrarouge</u>

La bande à 1695 cm^{-1} correspond à la fréquence ν(C=O) d'une fonction aldéhyde ou cétone aromatique. Cette information permet d'éliminer le composé i).

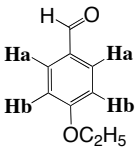
<u>RMN</u>

i) : L'allure des signaux et les intégrations ne correspondent pas.
CH_3(*doublet*)-C*H*(*quadruplet*)(C_6H_5)-CO-CH_3(*singulet*)

ii) : La molécule ne contient pas de groupements éthoxy.

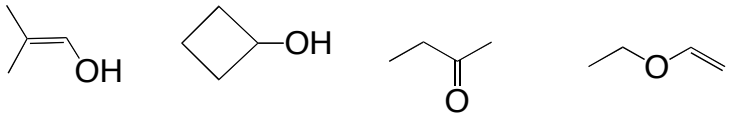
iv) : 4 signaux différents sont attendus dans la zone des aromatiques (~ 7 ppm).

iii) : C'est le composé dont le spectre est détaillé dans le tableau ci-dessous.

δ (ppm)	Intensité	Allure		
1,4	3 H	triplet	$-CH_3$	$-CH_2-\mathbf{CH_3}$
4,1	2 H	quadruplet	$-CH_2-$	$-\mathbf{CH_2}-CH_3$
6,9	2 H	doublet	2 H_b	
7,8	2 H	doublet	2 Ha	
9,8	1 H	singulet	-C**H**O	

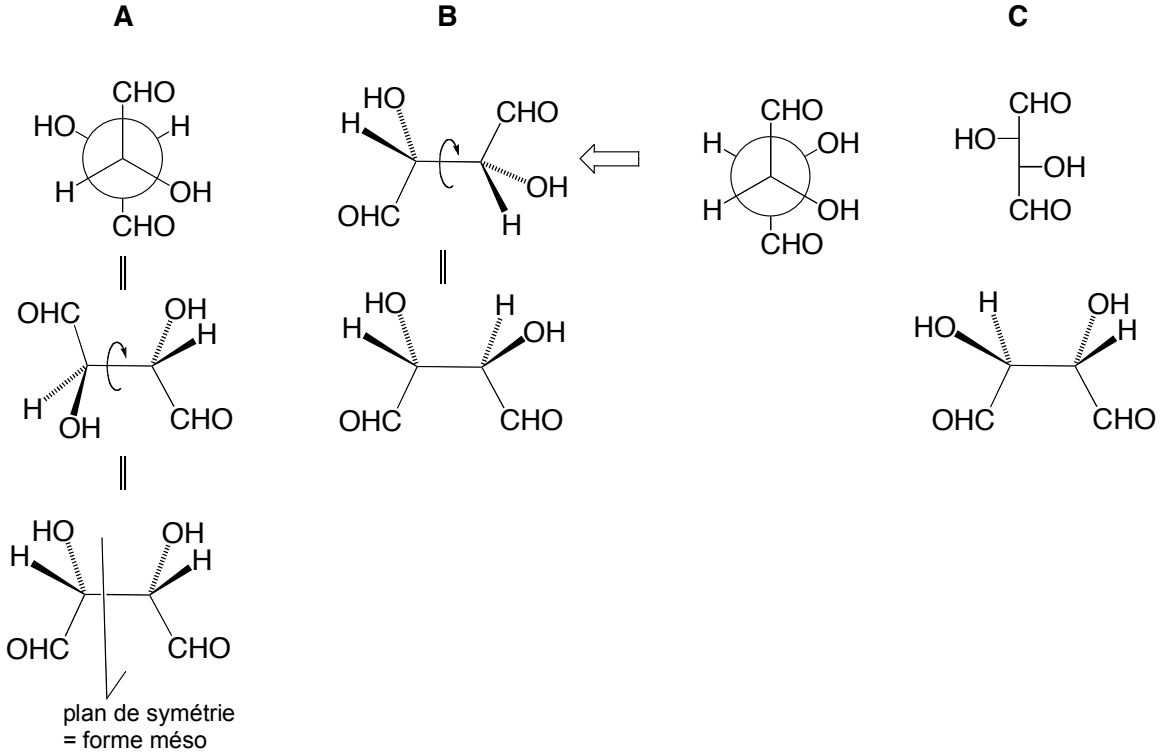
Exercice 3

		Dans les tables	Observé
A	ν(C=C)	1680-1600 cm^{-1} (variable)	~ 1650 cm^{-1}
B	ν(C=O)	1720-1680 cm^{-1} (très intense)	~ 1720 cm^{-1}
C	ν(OH) lié	3500-3200 cm^{-1} (large, intense)	~ 3350 cm^{-1}
D	ν(OH) lié	3500-3200 cm^{-1} (large, intense)	~ 3350 cm^{-1}
	ν(C=C)	1680-1600 cm^{-1} (variable)	~ 1650 cm^{-1}



D **C** **B** **A**

Exercice 4

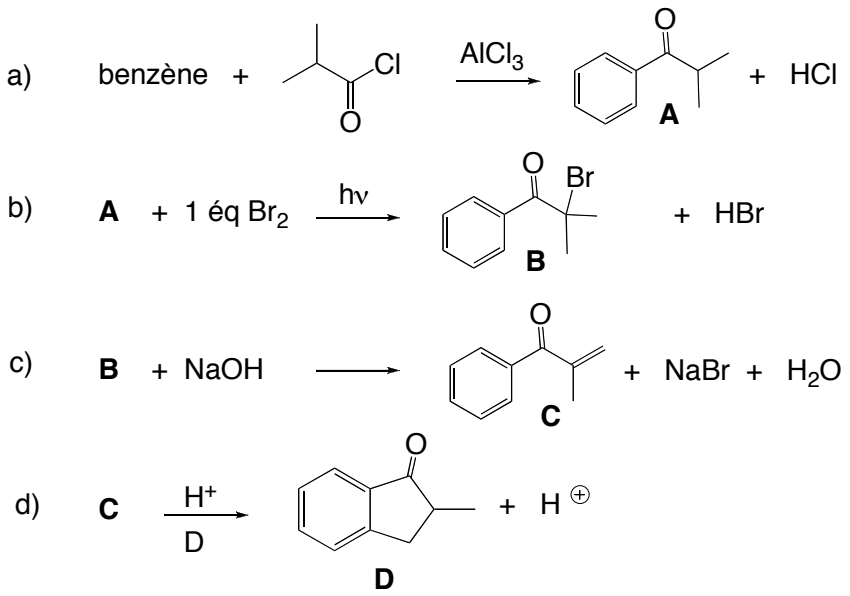


1) **A** est la projection de Newman de **B**. **FAUX**
2) **C** est la projection de Fischer de **A**. **FAUX**
3) **B** est chirale. **VRAI**
4) **A** est chirale. **FAUX**
5) **A** est une forme méso. **VRAI**
6) **C** est énantiomère de **B**. **VRAI**
7) **A** et **B** sont diastéréoisomères. **VRAI**
8) **A** et **B** ont les mêmes propriétés physiques et chimiques. **FAUX**
9) **B** et **C** ont le même pouvoir rotatoire. **FAUX**

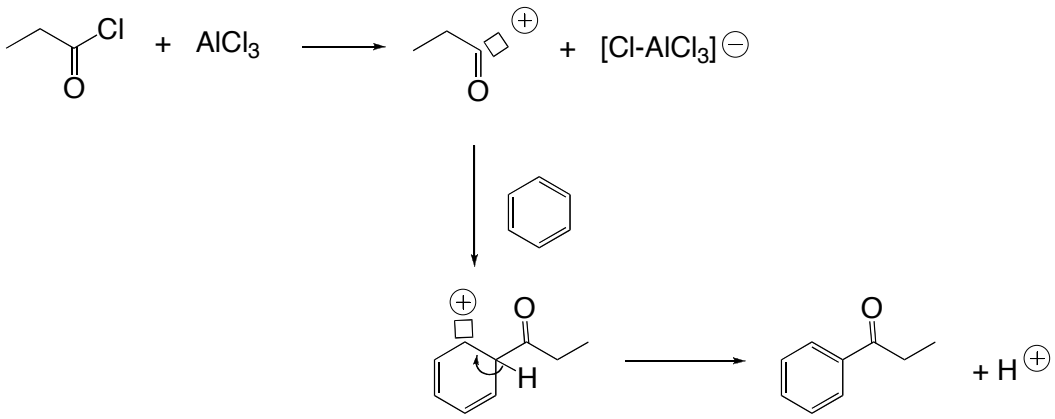
C = forme dextrogyre (D) avec $\alpha > 0$

B = forme lévogyre (L) avec $\alpha < 0$

Exercice 5



1) Mécanisme de la réaction a), une substitution électrophile aromatique

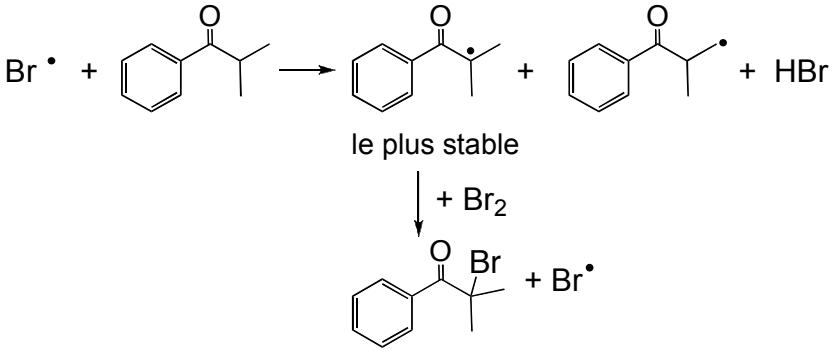


Mécanisme de la réaction b), une substitution radicalaire

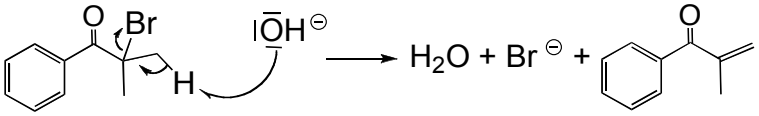
<u>Initiation</u>

$Br_2 \longrightarrow 2\ Br^{\bullet}$

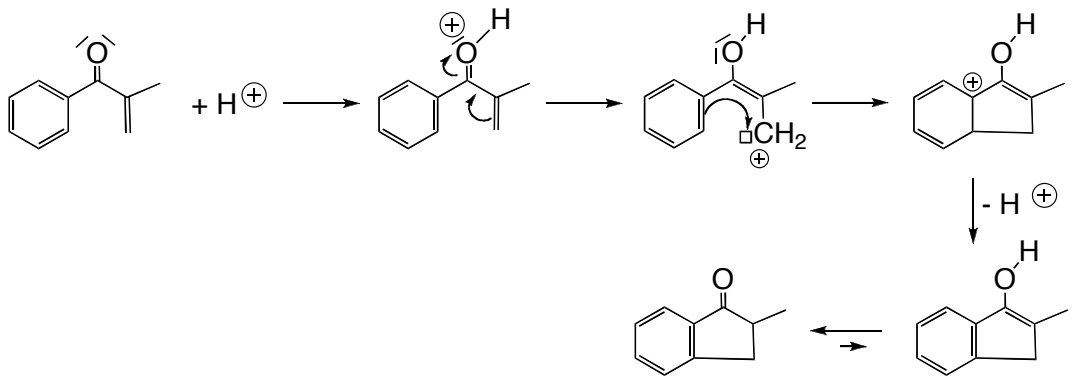
<u>Propagation</u>

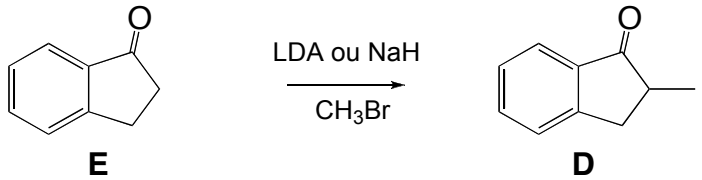


Mécanisme de la réaction c), une élimination



Mécanisme de la réaction d), une substitution électrophile aromatique



2) Synthèse de D à partir de l'indanone E :

déprotonation en α du C=O avec une base forte (pas de NaOH car on aurait une compétition avec une réaction de cétolisation) puis substitution nucléophile du bromure