Université de Bourgogne **2005-06**

Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module P4 – option CB

Examen de seconde session

38,25

N° de carte d'étudiant :

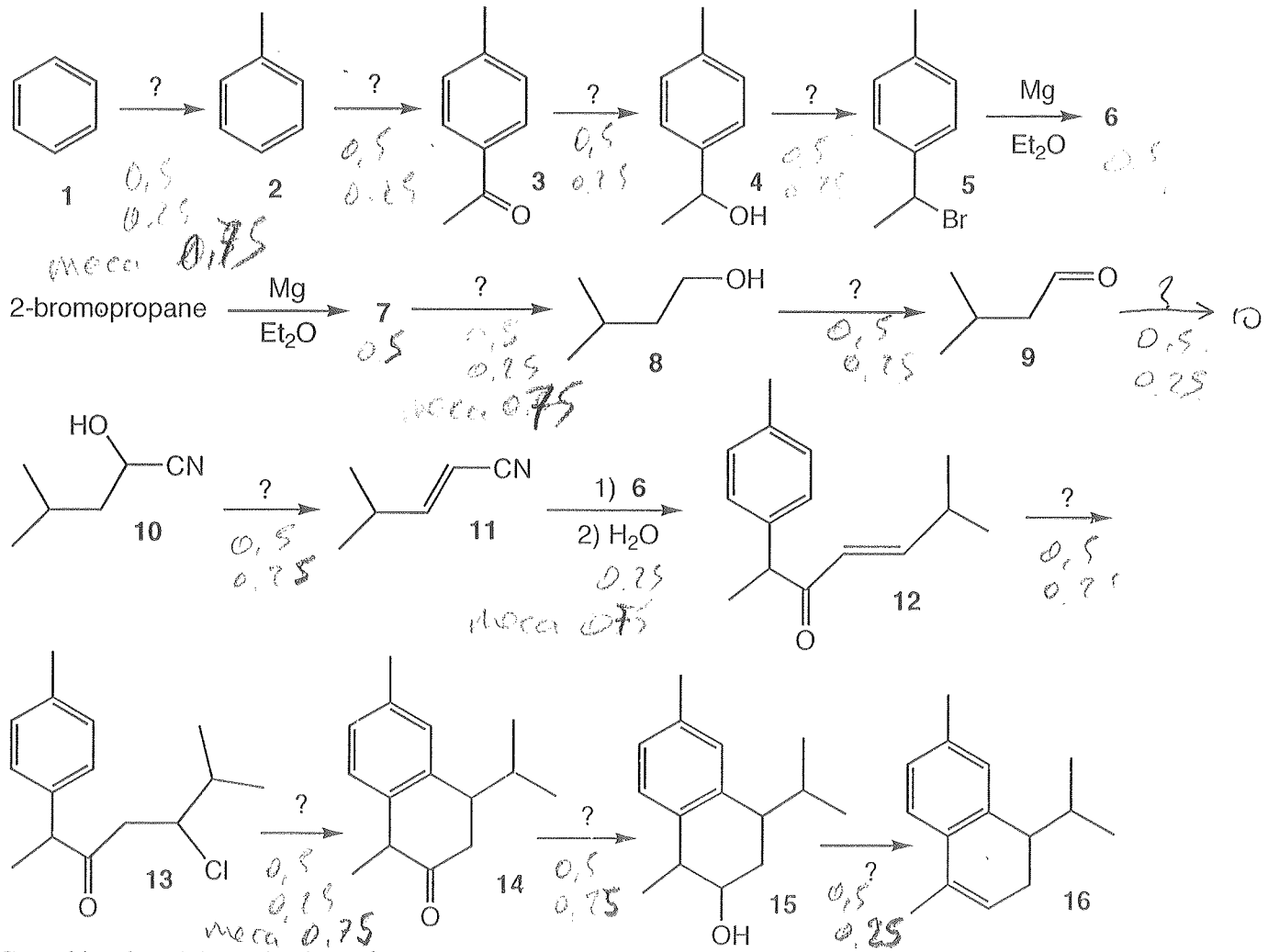
Mercredi 21 juin 06 – 15h30-17h30 – Amphi Gutenberg

Les temps sont donnés à titre indicatif. Répondre éventuellement sur le sujet.

14,25

1) (40 mn)

Le Calacorène **16** ($C_{15}H_{20}$) est un sesquiterpène présent dans l'essence de géranium. Sa synthèse est réalisée à partir du benzène selon le schéma ci-dessous :



1h 0,5

a) Compléter le schéma réactionnel en donnant les réactifs de chaque étape.

b) Indiquer pour chaque étape s'il s'agit d'un réactif de Grignard, une addition électrophile, une réduction, une oxydation, une hydrolyse, une déshydratation, une substitution nucléophile ou une substitution électrophile.

12, 0,25

c) Donner le mécanisme des réactions suivantes :

4, 0,75

1 → **2** ; **7** → **8**; **11** → **12** ; **13** → **14**

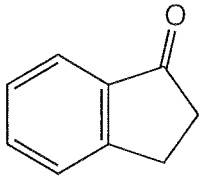
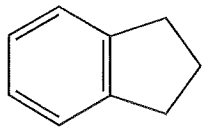
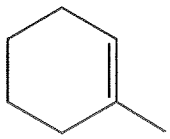
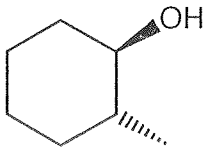
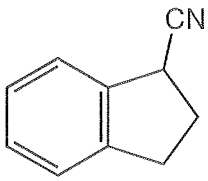
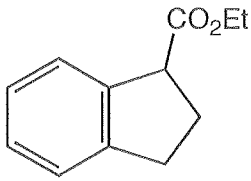
d) Montrer que le Calacorène **16** respecte la règle isoprénique.

1

6

II) (20 mn)

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

4

III) (15 mn)

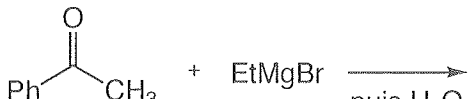
3 1) Représenter dans l'espace et en projection de Newman selon C(2)-C(3) et C(6)-C(5), l'équilibre conformationnel du (1*S*, 2*S*)-1-méthoxy-2-phénylcyclohexane.

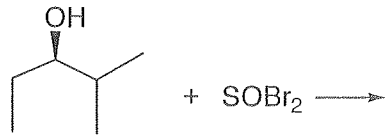
1 2) Quelle est la conformation la plus stable ? Justifier.

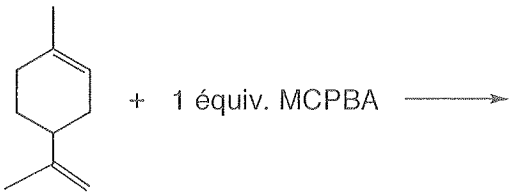
8

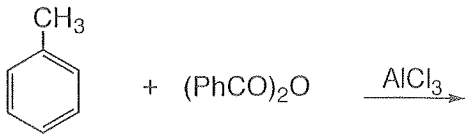
IV) (30 mn) **REACTIVITE**

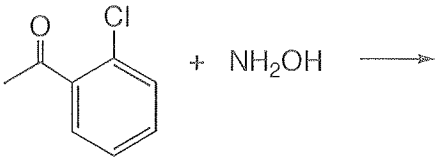
Compléter les schémas réactionnels suivants en donnant la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses.

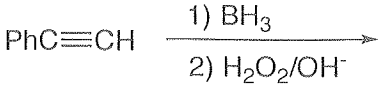
1 1) 

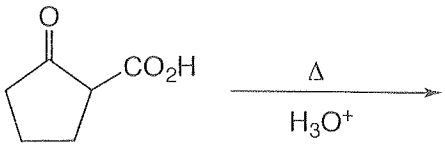
1 2) 

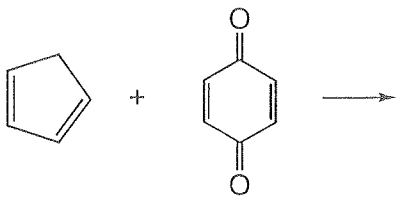
1 3) 

1 4) 

1 5) 

1 6) 

1 7) 

1 8) 

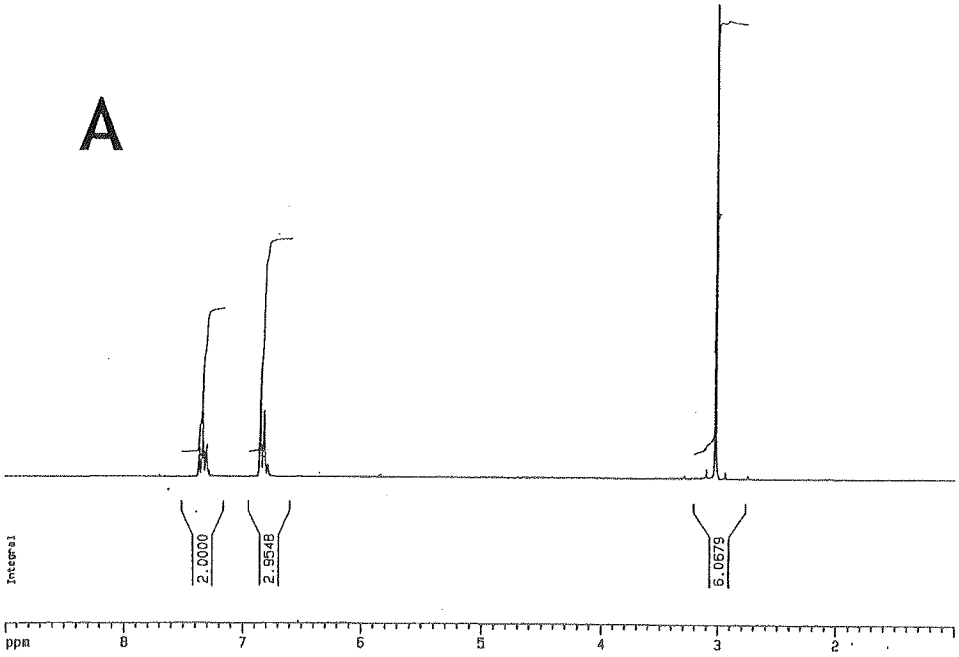
(6)

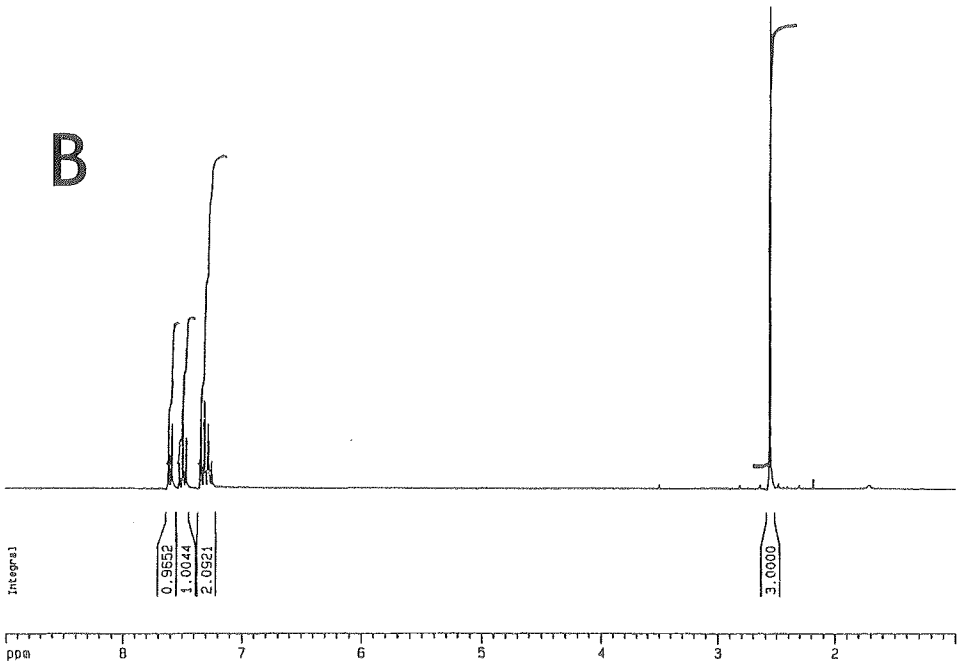
V) (15 mn)

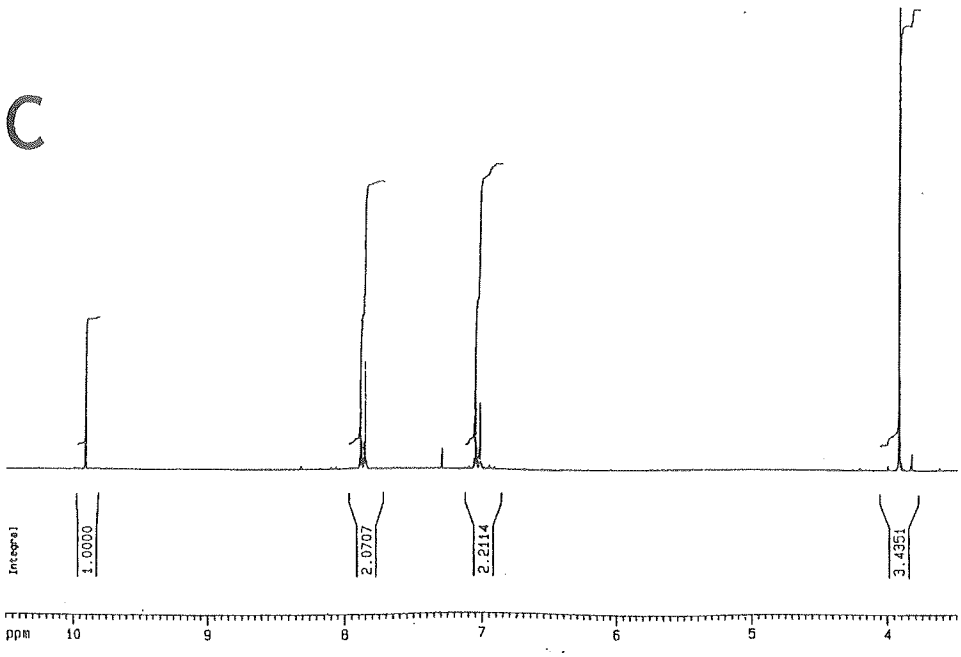
Les spectres RMN ^{1}H du *p*-méthoxybenzaldéhyde, de la *N*,*N*-diméthylaniline et du 2-méthylbenzonitrile sont reproduits ci-après.

3x1 1) Donner les formules développées des 3 composés.

3x1 2) Attribuer le spectre à chaque composé en justifiant votre réponse par l'interprétation des signaux (ne pas détailler les signaux aromatiques) et des intégrations.


A
Integral
2.0000
2.9548
6.0679
ppm
8
7
6
5
4
3
2


B
Integral
0.9552
1.0044
2.0921
3.0000
ppm
8
7
6
5
4
3
2


C
Integral
1.0000
2.0707
2.2114
3.4351
ppm
10
9
8
7
6
5
4

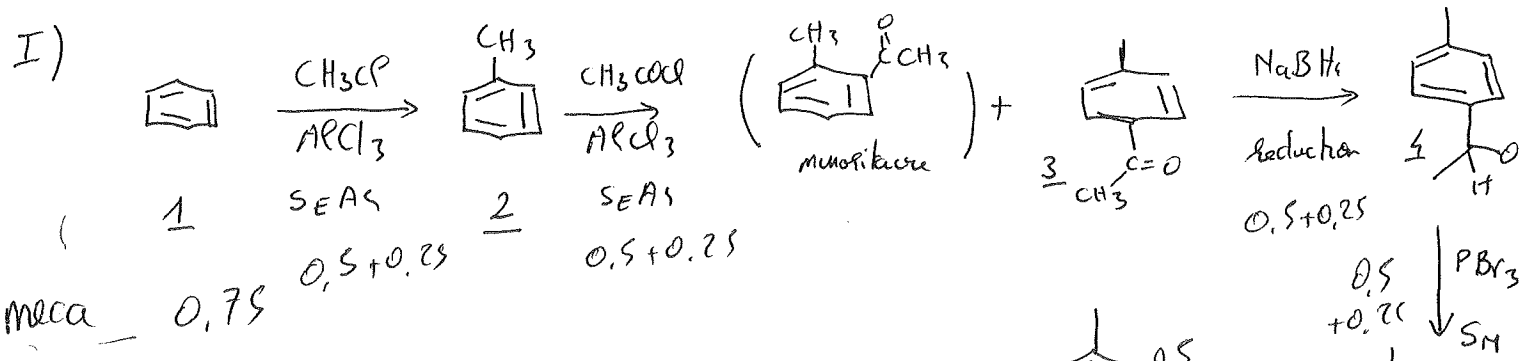
21 juin 06

L2 SV - Examen 2nd session - P4

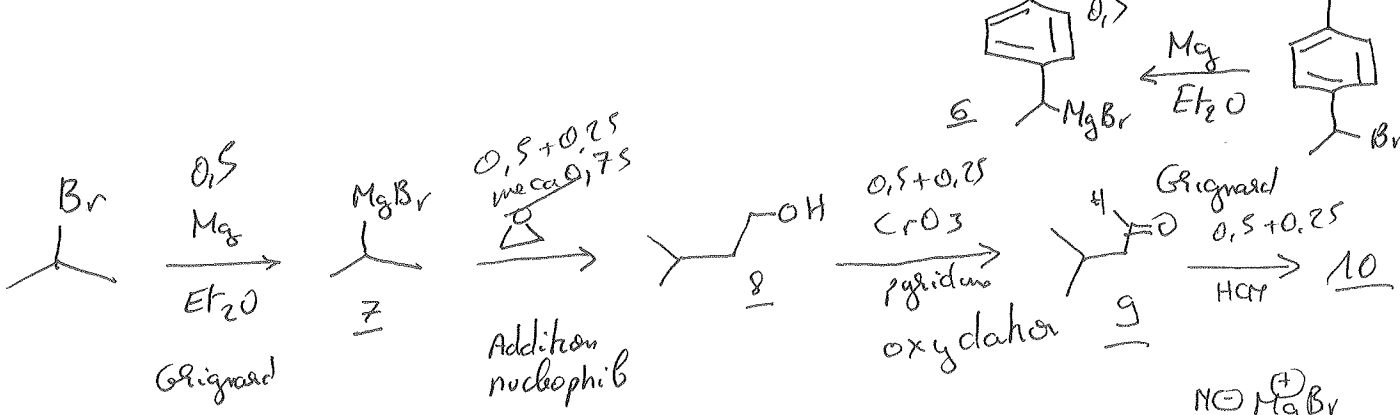
(1)

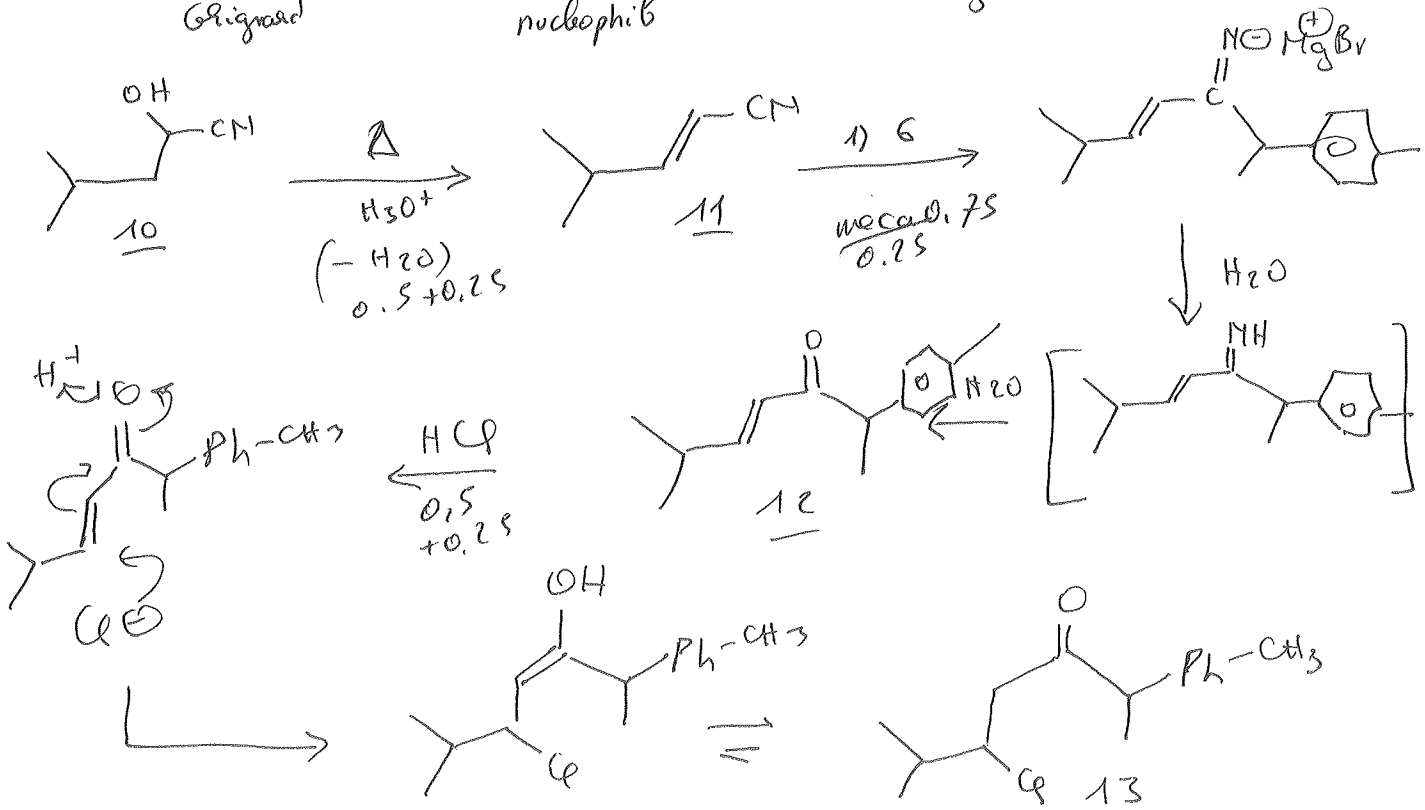
corrigé

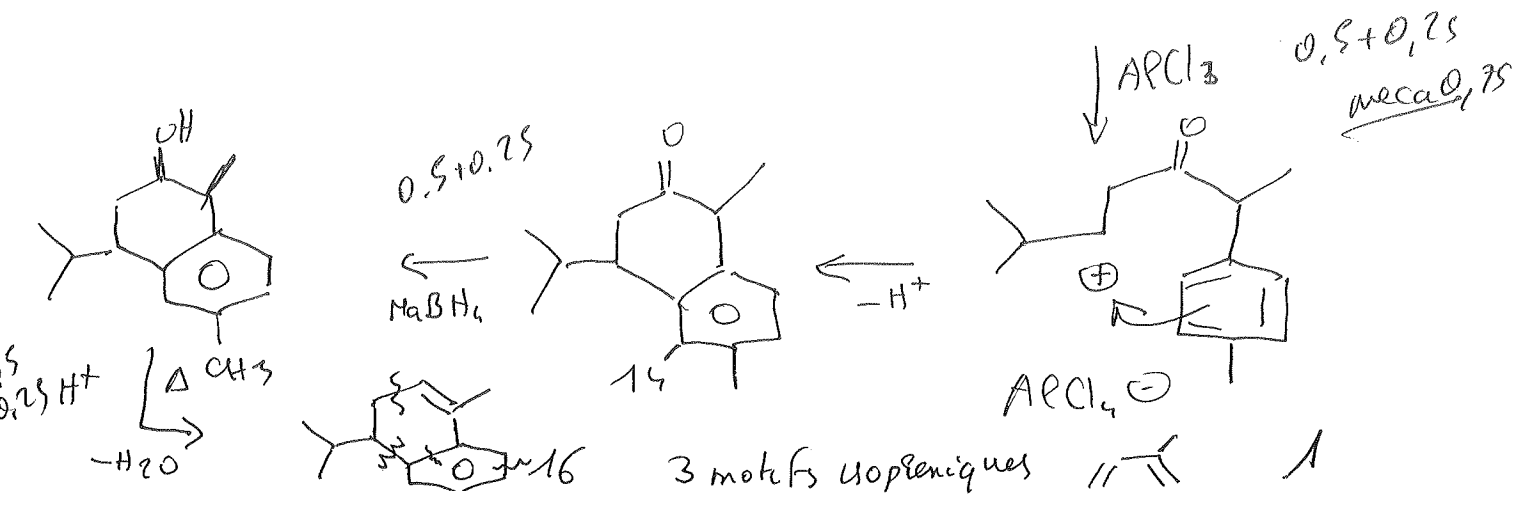
I)



meca 0,75

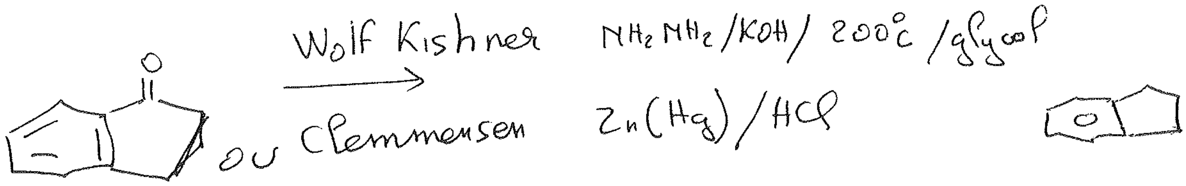




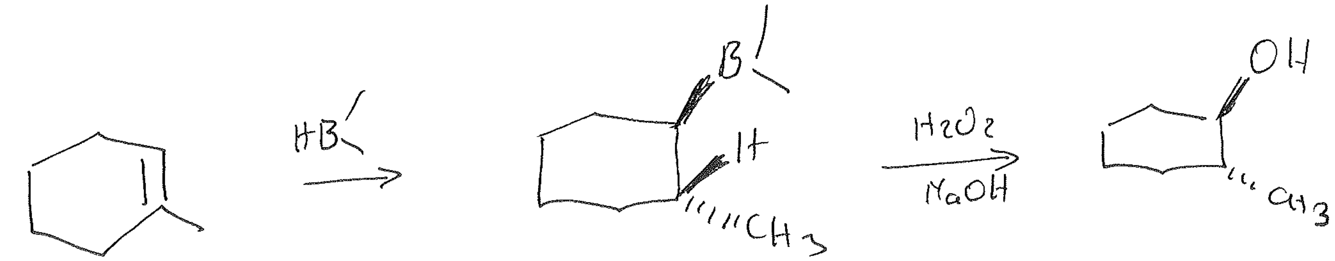


II

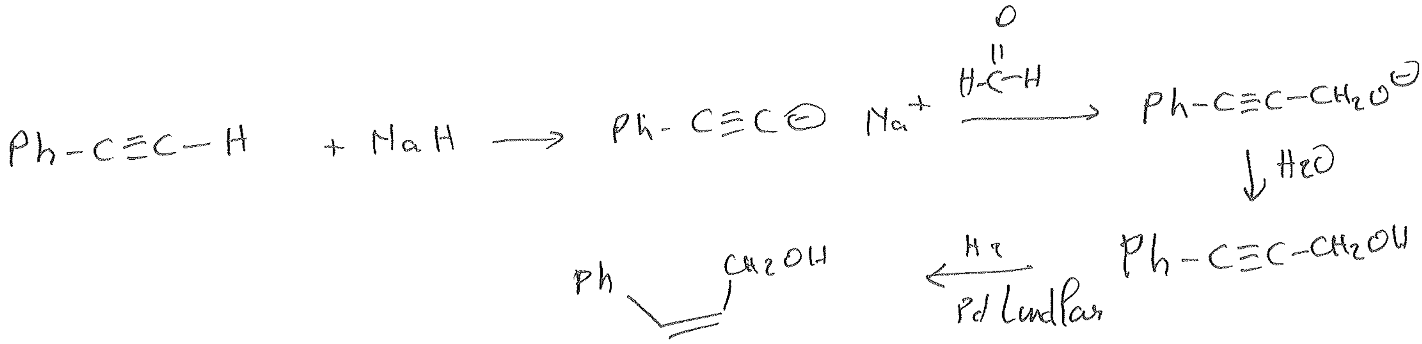
1,5



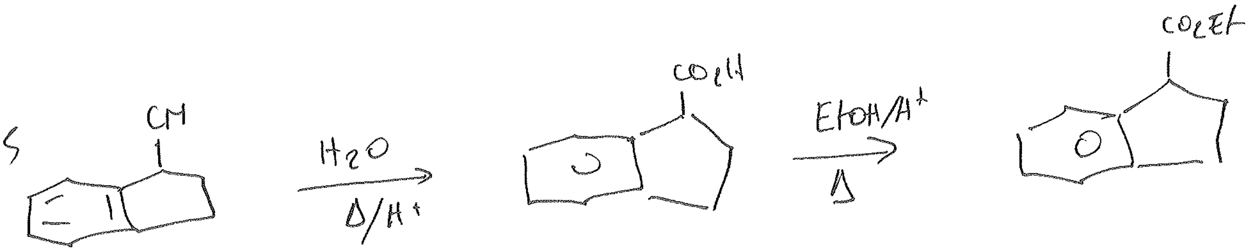
1,5



1,5

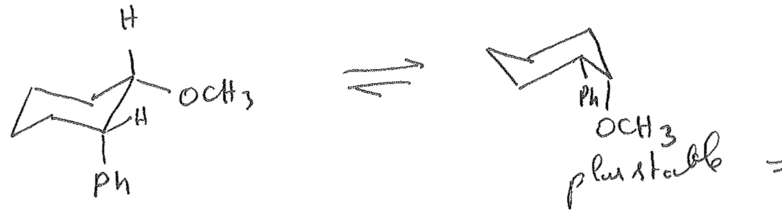


1,5



III

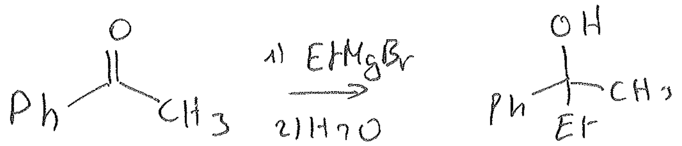
3 +1



⇒ moins d'interactions stériques 1.3 diaxiale

IV

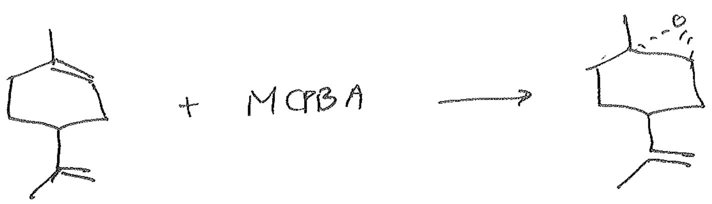
1 1)



1 2)

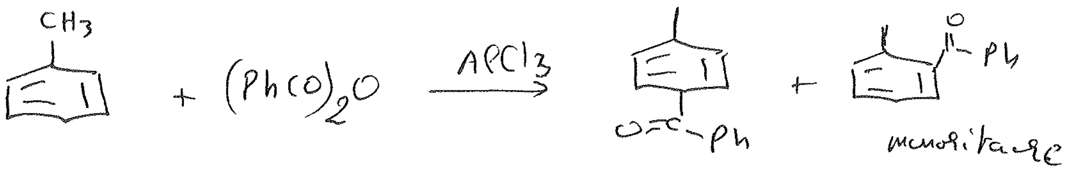
inversion de configuration

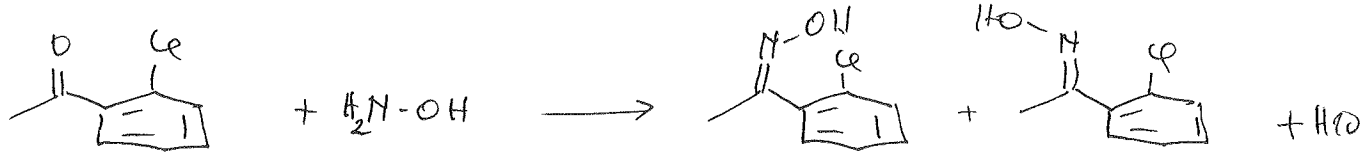
1 3)

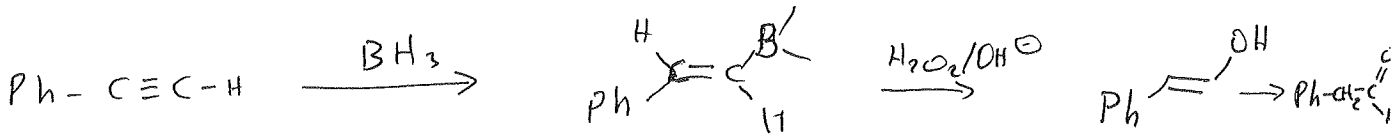


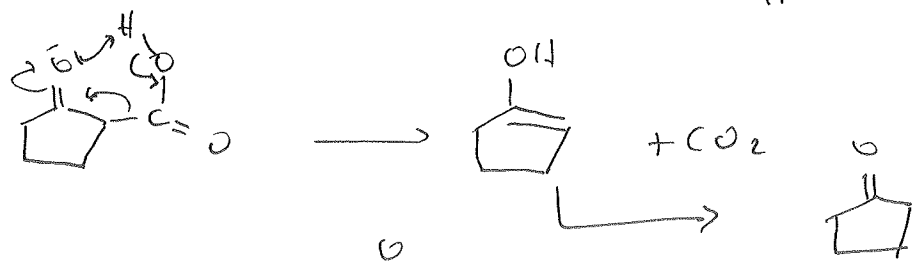
époxydation sur l'oléfine la plus substituée

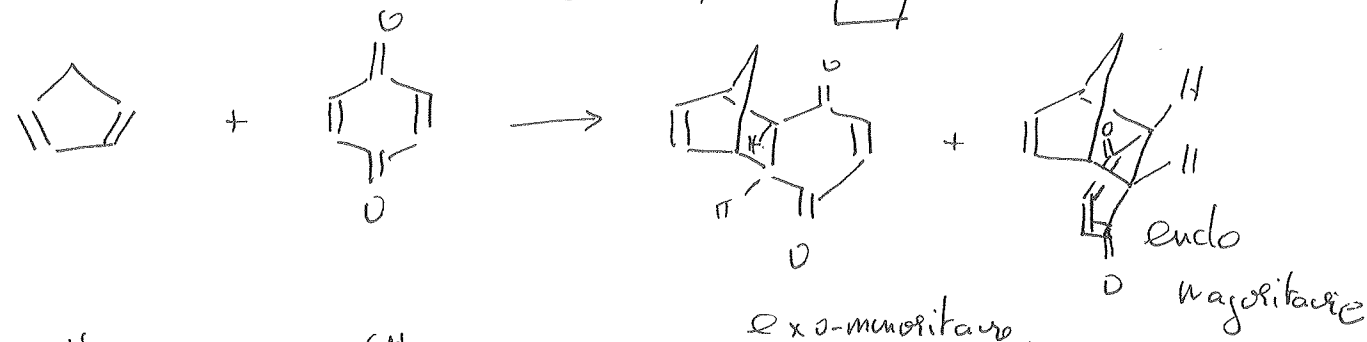
1 4)



1 5) 

1 6) 

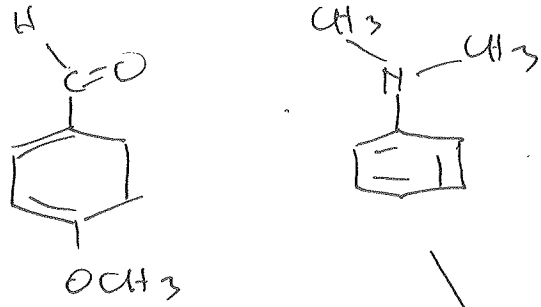
1 7) 

1 8) 

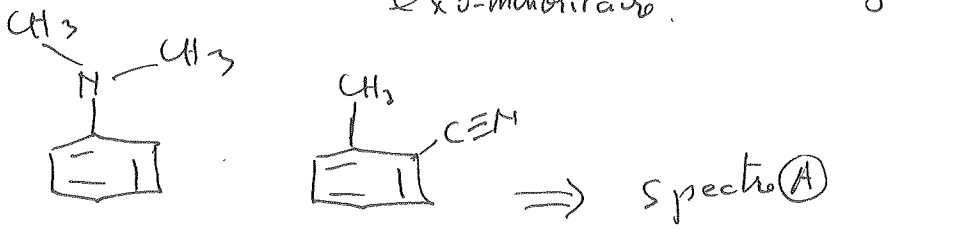
exo-minoritaire

endo majoritaire

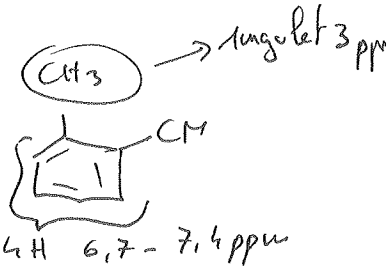
V) 3+1

1) 

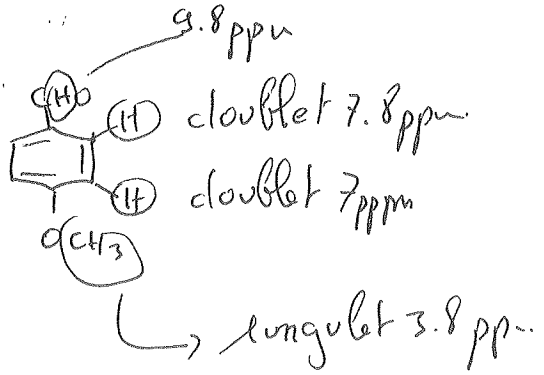
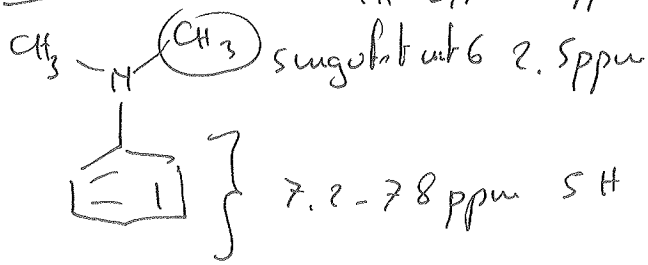
$\boxed{\text{spectre C}}$



⟹ spectre (A)



$\boxed{\text{spectre B}}$



3×1