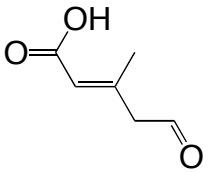
Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module P4
Chimie des Polyfonctionnels

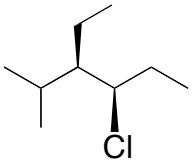
Correction - CC – durée : 1h30 – Vendredi 30 mars 2007

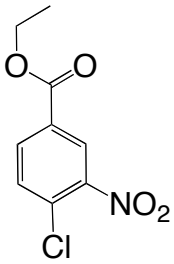
La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie

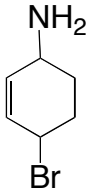
Exercice 1

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

a) 

b) 

c) 

d) 

a) acide (E)-3-méthyl-5-oxopent-2-ènoic
b) (3R,4R)-4-chloro-3-éthyl -2-méthylhexane
c) 4-chloro-3-nitrobenzoate d'éthyle ou *p*-chloro-*m*-nitrobenzoate d'éthyle
d) 4-bromo-cyclohex-2-ènamine

Exercice 2 :

Un hydroxyacide est représenté en projection de la façon suivante :

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

Indiquer quelles sont les projections de Fisher : ☒ A ☐ B ☐ C ☐ D

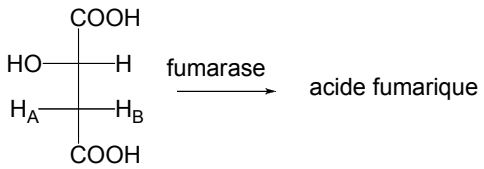
Indiquer si les affirmations ci-dessous sont exactes. Justifier vos réponses.

A = B = D et énantiomère de C

1) **A** et **B** représentent la même molécule.	VRAI
2) **A** et **D** représentent la même molécule.	VRAI
3) **A** et **C** sont diastéréoisomères.	FAUX (on parle de diastéréosiomères à partir de 2 atomes de carbone asymétriques)
4) **A** et **C** sont énantiomères.	VRAI
5) **B** et **C** ont le même pouvoir rotatoire.	FAUX car B et C sont énantiomères.

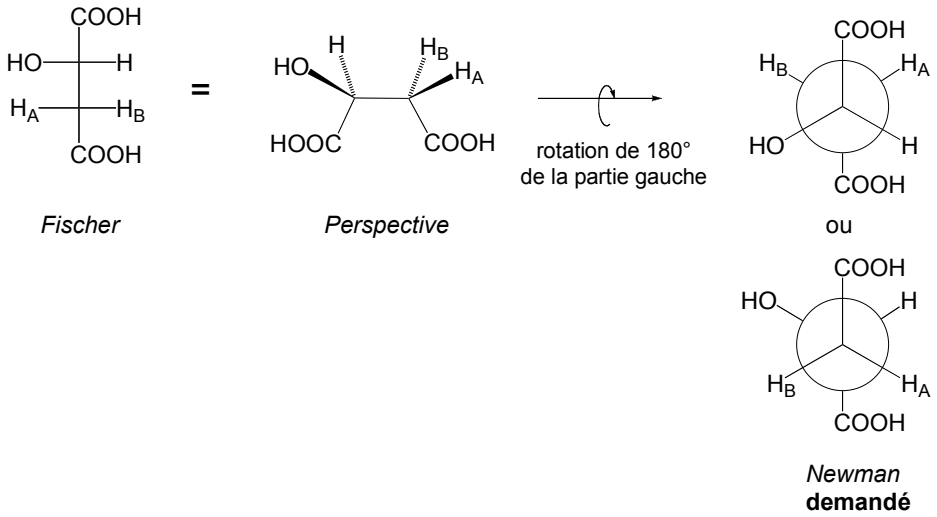
Exercice 3 : Projection de Newman et réactivité

La réaction de déshydratation de l'acide malique est catalysée par une enzyme qui impose une élimination **en anti** des groupes -OH et -H_A ou -H_B. Cette réaction conduit à la formation de l'acide fumarique.



acide malique

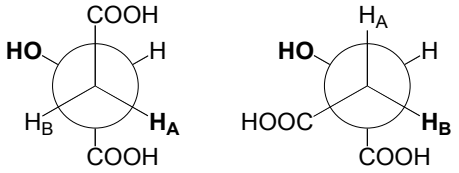
1) Représenter en projection de Newman (conformère décalé, les deux –COOH en position anti) l'acide malique.



Fischer *Perspective* ou

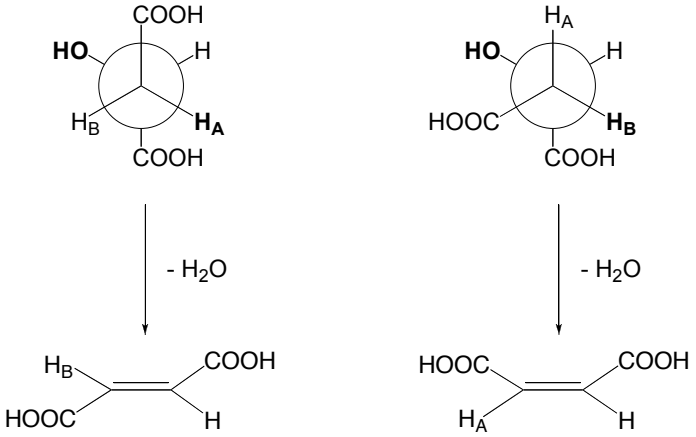
Newman
demandé

2) Compléter ci-dessous les projections de Newman de l'acide malique. Ces projections correspondent à l'élimination *anti* de -OH et -H_A, puis de -OH et -H_B.



3) A l'aide de ces représentations, préciser quel est l'hydrogène (H_A ou H_B) qui est éliminé lors de la réaction de déshydratation sachant que l'acide malique conduit à l'isomère E d'un diacide éthylénique. Justifier votre réponse en donnant notamment la formule développée du diacide.

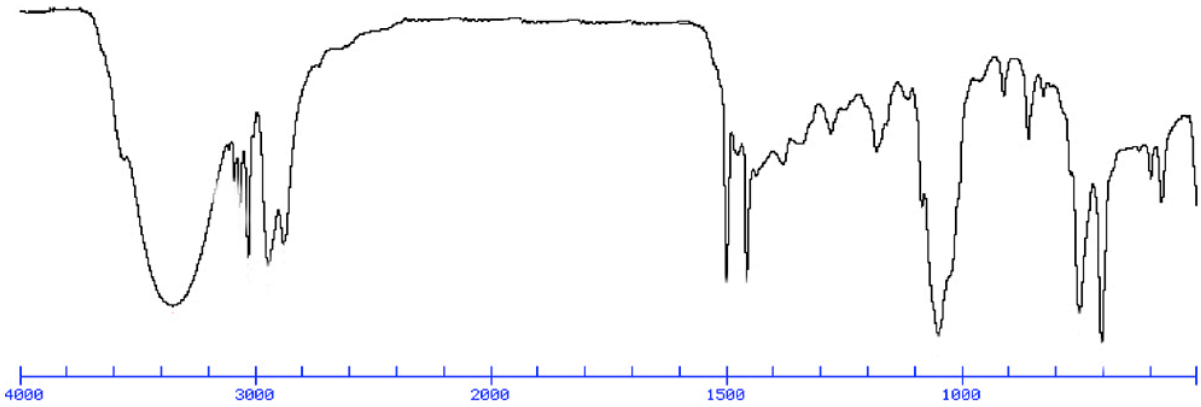
H_A est éliminé.



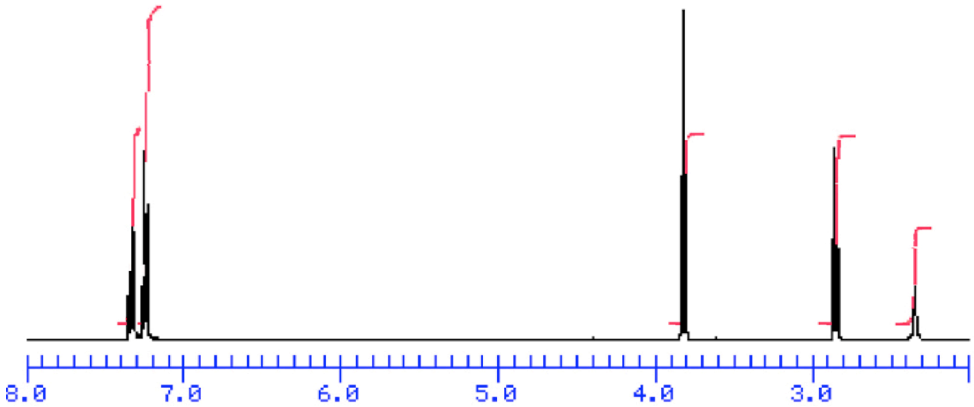
Elimination anti de -OH et -H_A **Elimination anti de -OH et -H_B**

Exercice 4

Donner la structure et le nom du composé de formule brute $C_8H_{10}O$ caractérisé par les spectres infrarouge et RMN ^1H suivants :



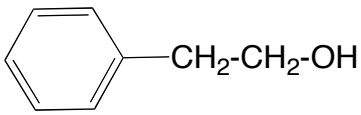
Spectre infrarouge



RMN ^1H dans $CDCl_3$

Identifier dans le spectre infrarouge la(les) bande(s) caractéristique(s) et interpréter le spectre RMN ^1H (déplacement chimique, multiplicité*, intensité des signaux).

* *uniquement pour les signaux situés entre 2-3 ppm*



2-phényléthanol

DBE = 4 (1 cycle + 3 C=C)

IR : v(OH) = 3500-3200 cm^{-1} (large et intense)

v(CH) dans un aromatique = 3040-3013 cm^{-1} (très faible)

v(CH) dans une chaîne alkyle = 3000-2850 cm^{-1} (intense, plusieurs bandes)

v(C=CH hors du plan) dans un aromatique = 770-730 et 710-690 cm^{-1} (2 bandes intenses)

RMN ^1H : 5H – $C_6\mathbf{H_5}$-CH_2-CH_2-OH **– multiplet - 7,3 ppm**

2H – C_6H_5-$C\mathbf{H_2}$-CH_2-OH **– triplet – 2,85 ppm**

2H – C_6H_5-CH_2-$C\mathbf{H_2}$-OH **– triplet – 3,8 ppm**

1H – O**H – singulet – 2,3 ppm**

Exercice 5

Le traitement du 3-méthylbutan-2-ol (**A**) par le bromure d'hydrogène à basse température conduit essentiellement au 2-bromo-2-méthylbutane (**B**) et non pas au 2-bromo-3-méthylbutane (**C**), produit *a priori* attendu.

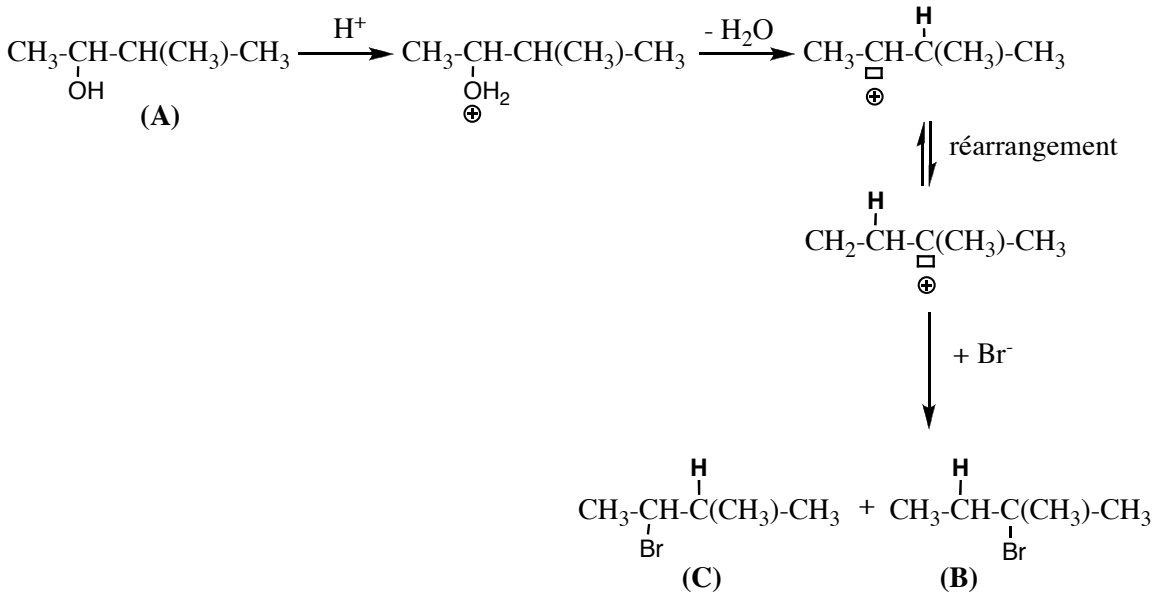
1) *Donner les formules semi-développées des composés **A**-**C**.*

3-méthylbutan-2-ol (**A**)	CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3
2-bromo-2-méthylbutane (**B**)	CH_3-CH_2-C**Br**(CH_3)-CH_3
2-bromo-3-méthylbutane (**C**)	CH_3-CH**Br**-CH(CH_3)-CH_3

2) *De quel type de réaction s'agit-il ?*

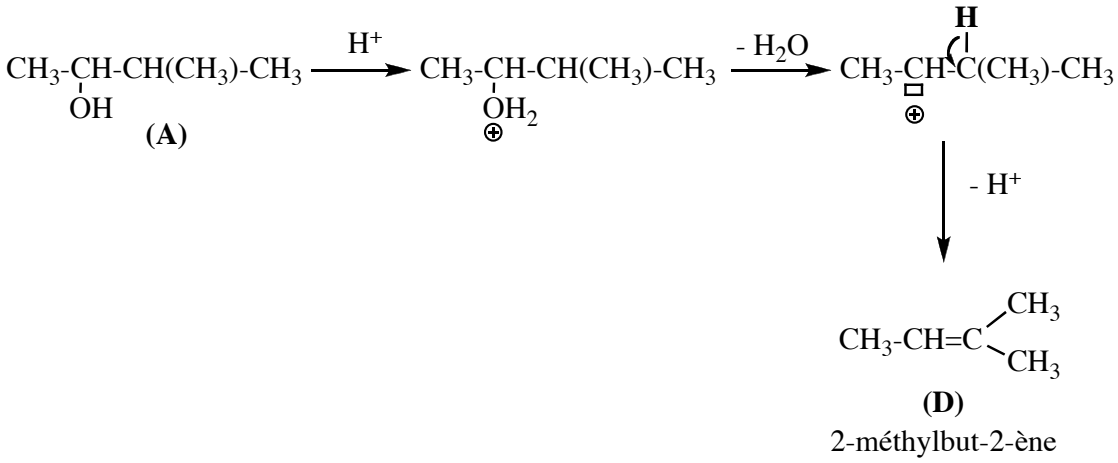
SN_1 : substitution nucléophile unimoléculaire

3) *Donner le mécanisme de la réaction et justifier la formation de **B**.*



Le carbocation formé après élimination d'une molécule d'eau (cf mécanisme) subit un **réarrangement de Wagner-Meerwein (migration de -H)**.

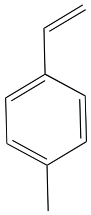
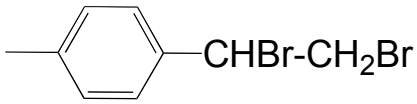
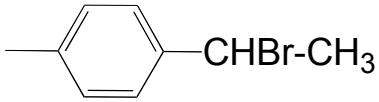
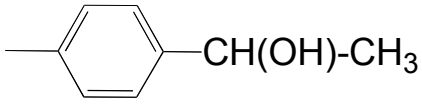
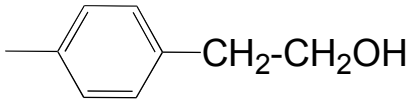
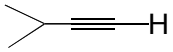
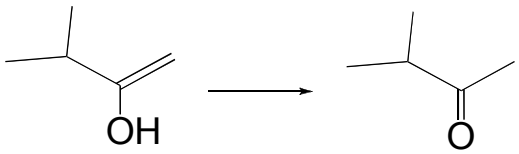
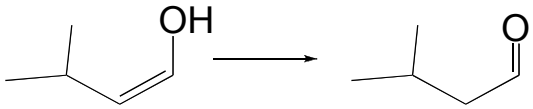
4) *Lorsque la réaction est réalisée à haute température, un produit **D** est formé. Quel est ce produit qui est caractérisé en infrarouge par une bande à 1650 cm^{-1} d'intensité moyenne ?*



Mécanisme : élimination unimoléculaire E_1

Exercice 6

Quel est le produit majoritairement formé lors des réactions suivantes ? Préciser, lorsque c'est nécessaire, si le produit final de la réaction évolue vers une forme plus stable.

	+ Br_2	→	
	+ HBr	→	
	+ H_2O (H^+)	→	
	+ BH_3 puis H_2O_2 / OH^-	→	
	+ Hg^{2+} / H_2O	→	
	+ BH_3 puis H_2O_2 / OH	→	
	+ $NaNH_2$	→	