

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

Examen

N° de carte d'étudiant :

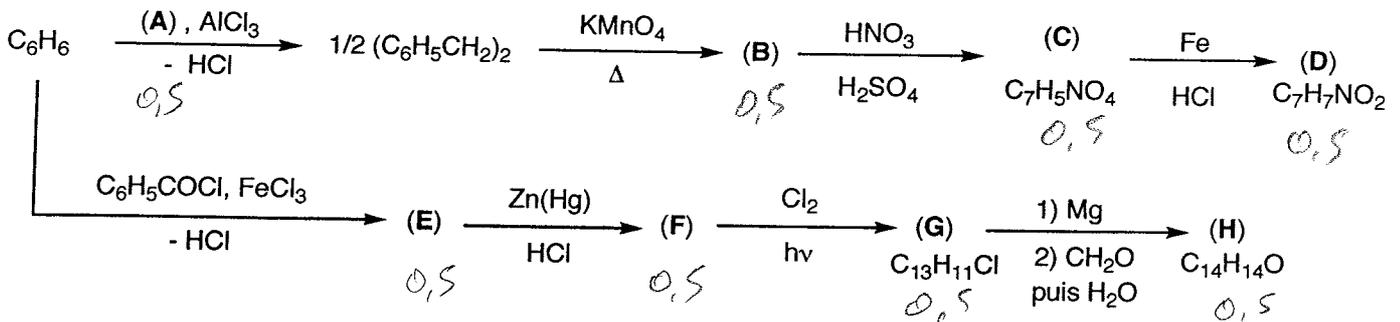
*nr 20*

Jeudi 27 Juin 07- 15h30-17h30 - Amphi Gutenberg

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

I) (25 min)

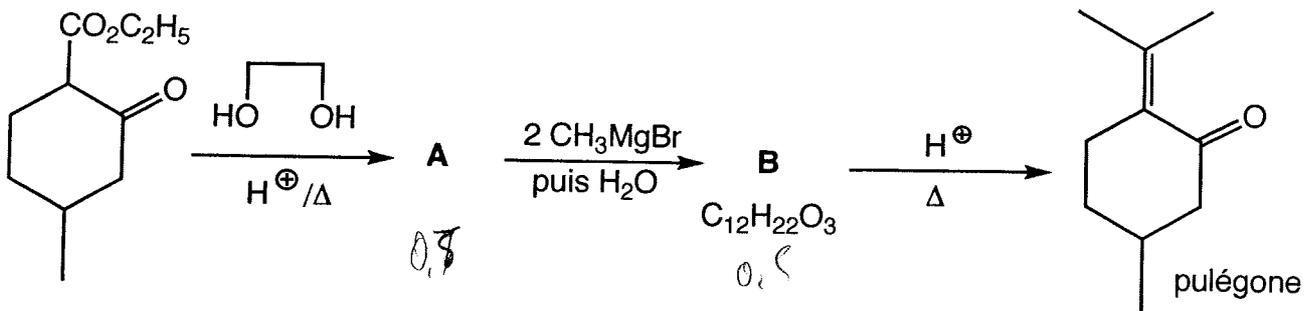
On réalise les transformations suivantes à partir du benzène:



- 2x0,5*
- 1) Donner la structure des composés A à H et écrire les réactions complètes.
  - 2) Donner le mécanisme de la transformation du benzène en E.
  - 3) Justifier la régiosélectivité de la réaction B -> C

II) (20 min)

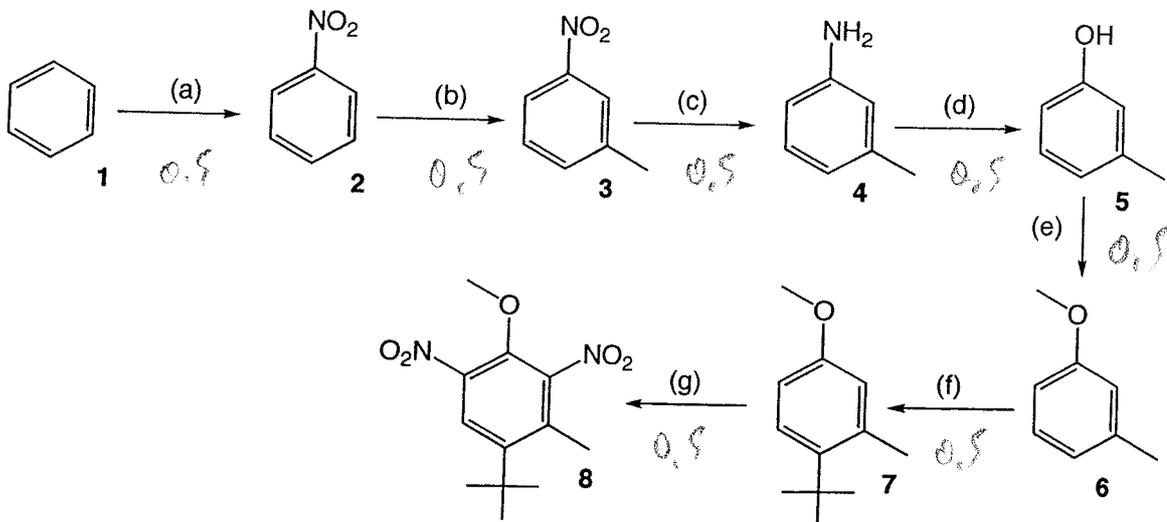
La pulégone est un liquide à l'odeur plaisante, à mi-chemin entre la menthe et le camphre, qui peut-être préparée selon le schéma réactionnel suivant:



- 2x0,5*
- 1) Donner la structure des composés A à C et écrire les réactions complètes.
  - 2) Expliquer le rôle du glycol dans ce schéma de synthèse.
  - 3) Donner le mécanisme de la réaction A -> B.

III) (20 min)

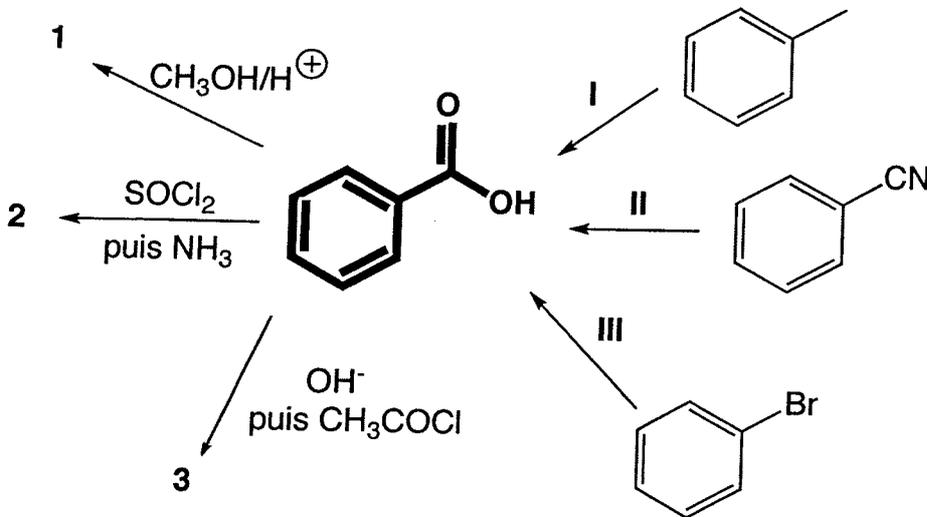
Les muscs sont des substances odorantes qui proviennent à l'origine d'animaux (bouquetin, rat musqué, castor, ...). On trouve également des composés ayant une odeur musquée dans certains végétaux (angélique, ...), tandis que dans d'autres cas ce sont des produits de synthèse, tel que 8. Le schéma de synthèse du composé aromatique nitré 8 est donné ci-dessous.



Compléter ce schéma en indiquant le(s) réactif(s) à chaque étape.

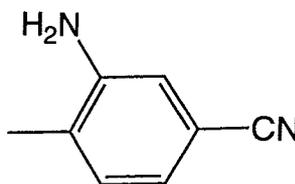
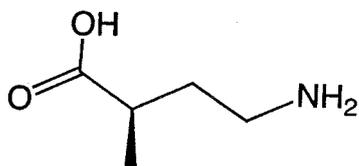
3 IV) Synthèses à partir de l'acide benzoïque (20 min)

Donner les réactifs I à III ainsi que la structure des composés 1 à 3 en justifiant vos réponses par l'écriture des réactions complètes.



2.5 V) Nomenclature (15 min)

1) Donner le nom selon la nomenclature IUPAC des composés suivants. Préciser si nécessaire la configuration absolue des atomes de carbone asymétrique.



2) Donner les formules développées des composés suivants:

3-oxopentanimide

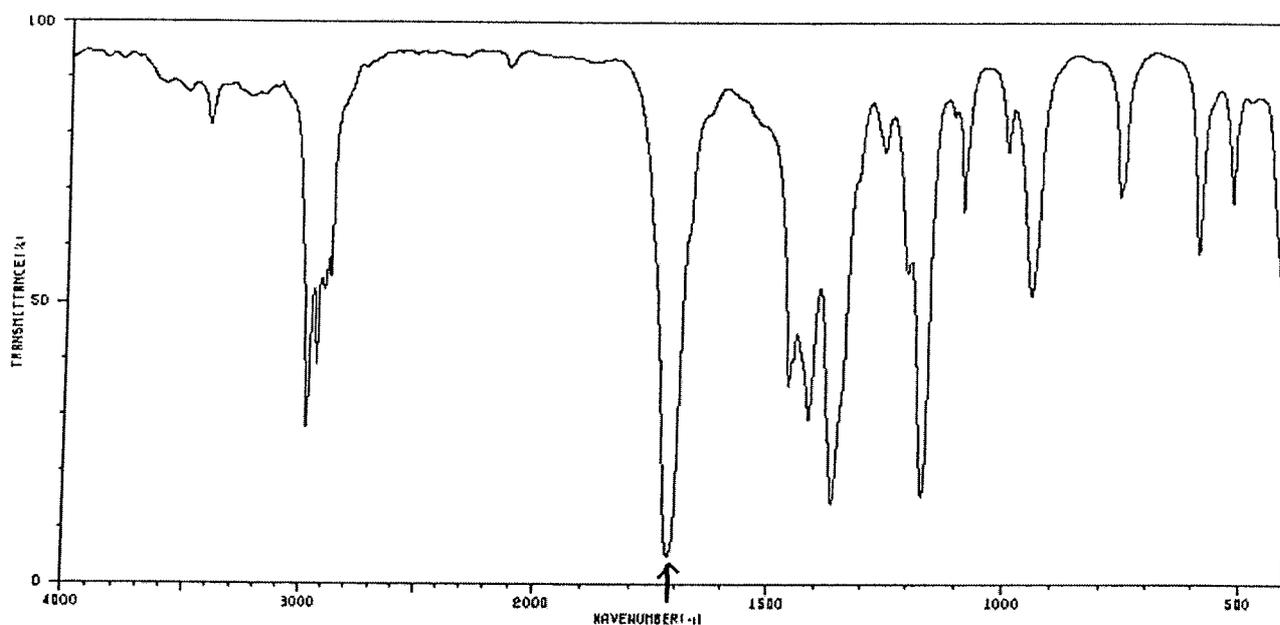
3-oxocyclopentane carboxylate d'éthyle

N-méthylpent-3-ylamine

3 VI) (20 min)

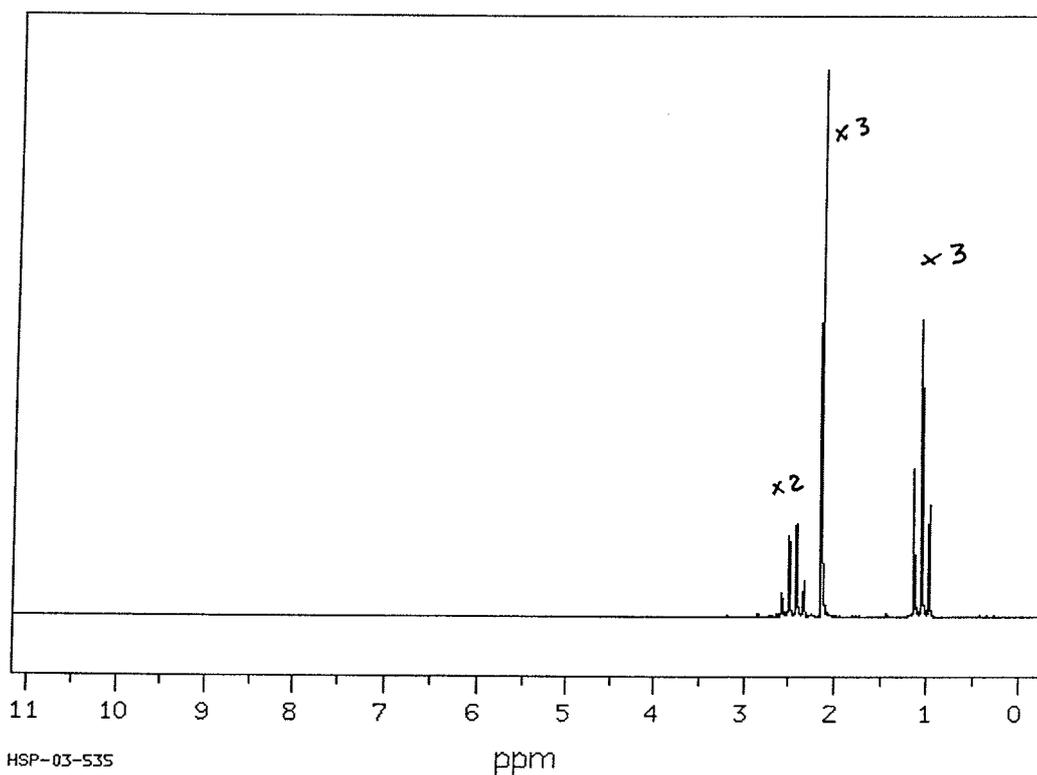
Donner la structure et le nom des composés acycliques A et B de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O qui sont caractérisés par les spectres infrarouge et RMN <sup>1</sup>H suivants. Justifier vos réponses par l'interprétation des

bandes IR marquées d'une flèche ainsi que les signaux RMN (déplacements chimiques, intégration multiplicité).

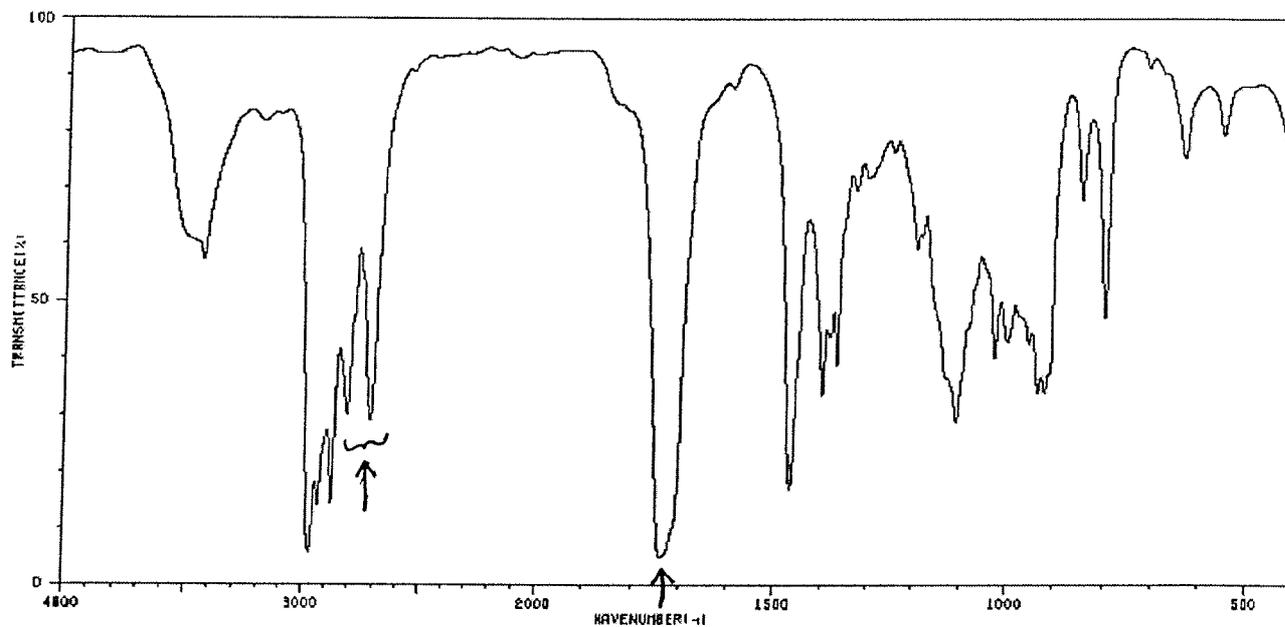


*Spectre infrarouge (film liquide) du composé A*

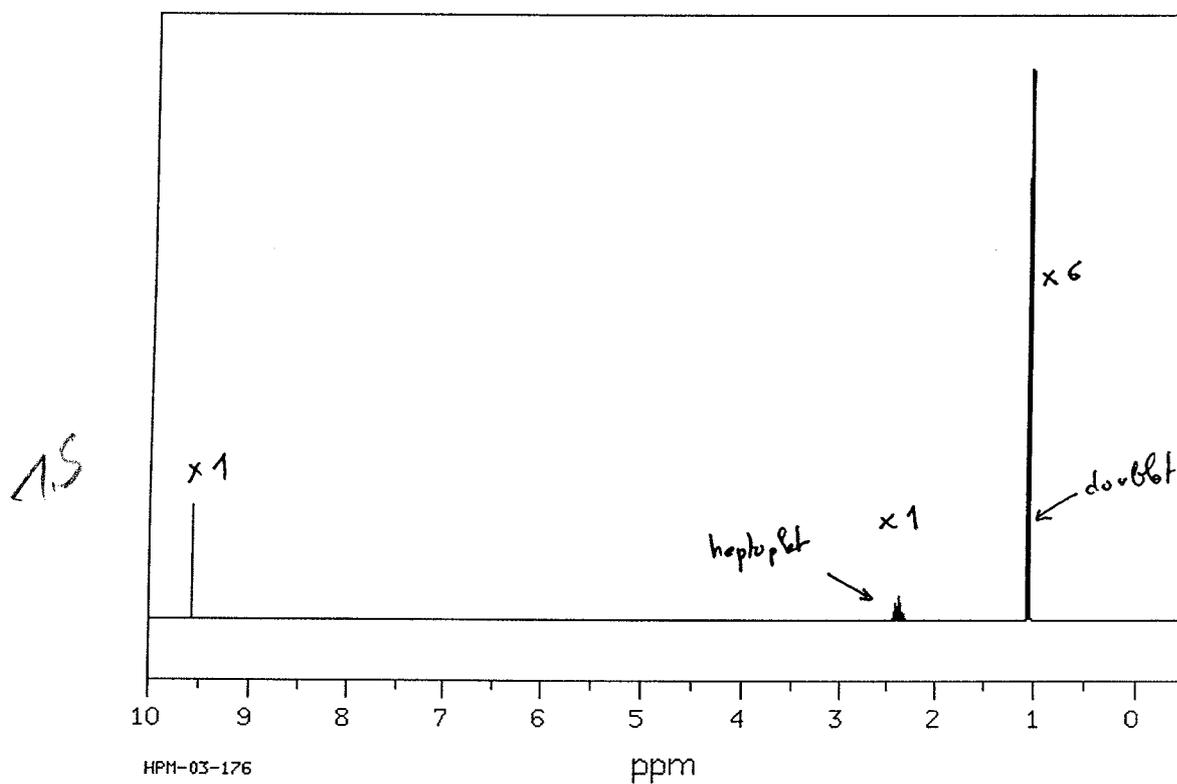
A.S



*Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) du composé A*



*Spectre infrarouge (film liquide) du composé B*



*Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé B*

# Table d'infrarouge

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

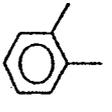
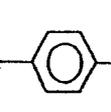
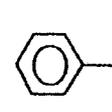
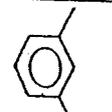
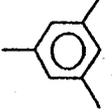
Limite d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	νOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	νOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	νOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	νOH associé	v	Alcools ( dimères )
3550 - 3200	2 νC=O	f	
3500 - 3300	{ νNH libre ν <sub>a</sub> NH <sub>2</sub> libre	F ou m	Amines et amides (ν <sub>a</sub> - ν <sub>b</sub> )NH <sub>2</sub> ≈ 80 cm <sup>-1</sup>
3500 - 3050	νNH associé	m	Amines et amides
3400 - 3200	νOH associé	F et l	Alcools polymères
3320 - 3310	νCH	F	Alcyne-1
3095 - 3050	ν <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	m	Alcènes
3075 - 3030	νCH	m-f	Aromatiques
3040 - 2990	{ νCH ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	F-m	Alcènes
3000 - 2500	νOH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques ( plusieurs bandes )
2970 - 2950	ν <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	F	Alcènes
2935 - 2915	ν <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	F	Alcènes
2930 - 2920	ν <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	F	Ar-CH <sub>3</sub>
2880 - 2860	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	F	Alcènes
2865 - 2845	ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	F	Alcènes
2835 - 2825	ν <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	-	-O-CH <sub>3</sub>
ν 2825	ν <sub>s</sub> CH	m	Aldéhydes ( + harmonique ou combinaison )
2650 - 2550	νSH	f	Thiols
2260 - 2240	νC≡N	f	Nitriles saturés
2260 - 2190	νC≡C	v	Acétyléniques disubstitués
2230 - 2215	νC≡N	f	Nitriles conjugués
2140 - 2100	νC≡C-H	f	Alcyne-1
1975 - 1950	νC=C=C	m	Allènes
1815 - 1770	νC=O	F	Chlorures d'acides
1795 - 1760	νC=O	F	γ-lactones

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

Limite d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1780 - 1740	νC=O	F	Carbonates non cycliques
1780 - 1750	νC=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1750 - 1735	νC=O	F	δ-lactones
1745 - 1735	νC=O	F	Esters saturés
1740 - 1725	νC=O	F	Aldéhydes
1735 - 1715	νC=O	F	Esters d'acides aromatiques
1725 - 1720	νC=O	F	Esters formiques
1725 - 1705	νC=O	F	Cétones
1720 - 1700	νC=O associé	F	Acides carboxyliques ( dimères )
1710 - 1660	νC=O libre	F	Amides secondaires
1690 - 1670	νC=O libre	F	Amides primaires
1685 - 1660	νC=N	f	Oximes aliphatiques
1680 - 1630	νC=O associé	F	Amides primaires ( solide )
1680 - 1620	νC=C	v	Double liaison non conjugué
1678 - 1668	νC=C	v	RCH=CHR' ( trans )
1670 - 1620	νC=O associé	F	Amides primaires ( solide )
1662 - 1652	νC=C	v	RCH=CHR' ( cis )
1658 - 1648	νC=C	m	RR'C=CH <sub>2</sub>
1650 - 1620	δNH	F	Amides primaires ( solide )
1650 - 1580	δNH	m-F	Amines primaires
1650 - 1550	δNH	f	Amines secondaires
1650 - 1590	νC=C	F	C=C conjugué avec C=C ou C=O
1650 - 1640	νC=C	v	R-CH=CH <sub>2</sub>
- 1625	νC=C	F	Ar-C=C-
1620 - 1565	νC=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	νC=C	v	Noyaux aromatiques
1475 - 1450	δCH <sub>2</sub>	m	Alcènes
1475 - 1450	δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	m	Alcènes
1460 - 1400	δ <sub>s</sub> O-C-O	F	Carboxylates
- 1455	δCH <sub>2</sub>	F	Cycloalcènes
1440 - 1395	νC-O	v	Acides carboxyliques ( couplés avec δOH )
1420 - 1405	νC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	m	Alcènes

Limite d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1370 - 1250	νC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δCH	f	-CH tertiaires
1320 - 1210	νC-O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	ν <sub>a</sub> C-O-C	F	Esters benzoïques et phthaliques
1300 - 1200	νC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes " contraction du cycle "
1280 - 1250	δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	tF	-Si-CH <sub>3</sub>
1270 - 1150	νC-O	F	Esters aliphatiques
1256 - 1232	νC-O	F	Esters acétyliques
1225 - 950	δCH ( d.p. )	f	Aromatiques
1220 - 1020	νC-N	m	Amines aliphatiques
1200 - 1170	νC-O	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOR
1200 - 1000	νC-O	F	Alcools
1185 - 1175	νC-O	F	Esters formiques
1175 - 1165	νC-C	F	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> ( isopropyle )
1150 - 1100	ν <sub>s</sub> C-O-C	F	Esters benzoïques et phthaliques
1150 - 1070	ν <sub>a</sub> C-O-C	F	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δCH ( h.p. )	tf	Certains éthyléniques
960 - 930	νN-O	v	Oximes
950 - 810	ν <sub>a</sub> C-O-C	v	Epoxydes
860 - 750	νSi-C	tF	-Si-CH <sub>3</sub>
830 - 560	νC-Cl	F	Composés monochlorés aliphatiques
700 - 500	νC-Br	F	Composés monobromés aliphatiques
680 - 610	δCH	F	Alcyne-1
600 - 460	νC-I	F	Composés monoiodés aliphatiques

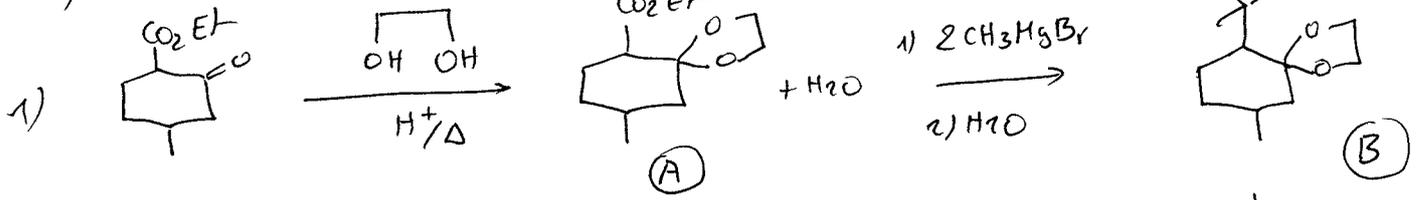
**TABEAU II : BANDES CARACTERISTIQUES D' I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE**

 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			

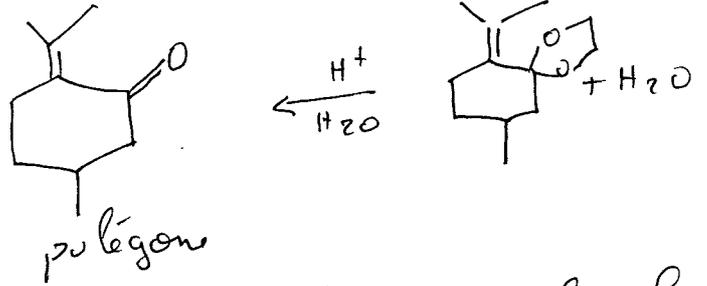
m : médium, s : strong



II) (2,5)

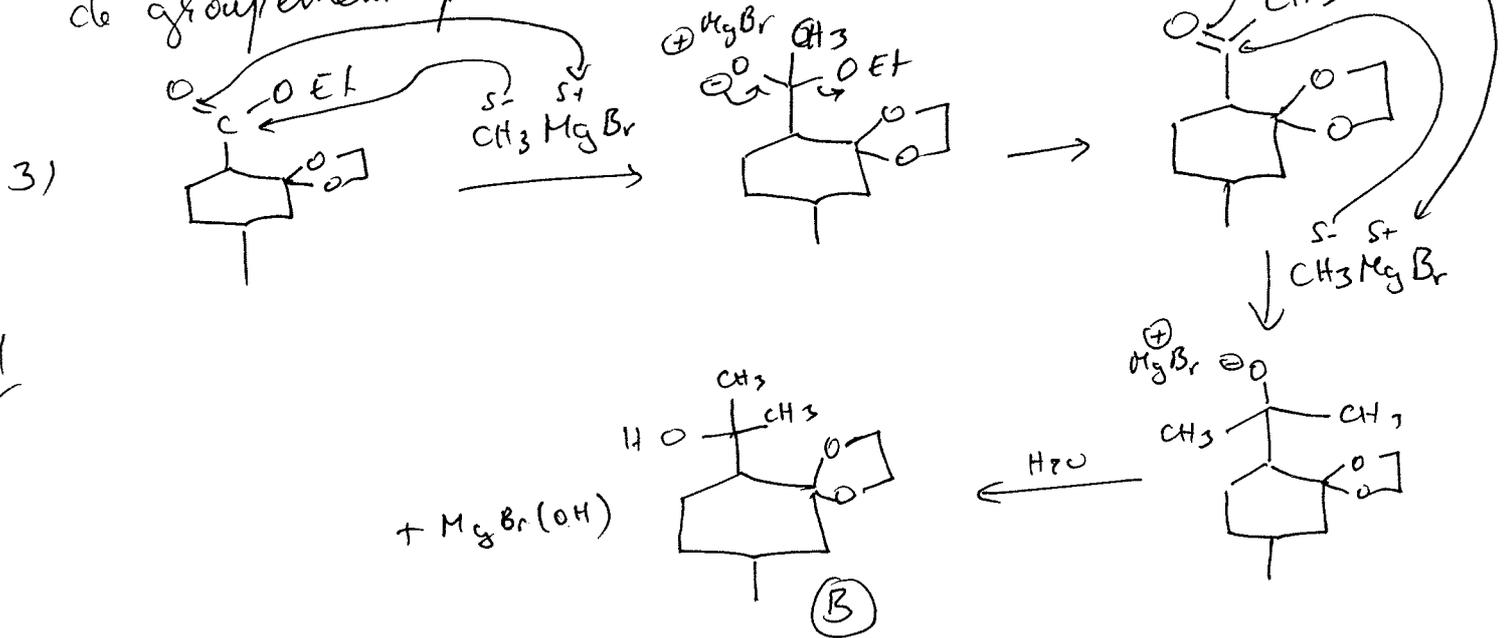


2x0.5



2) le glycol a pour rôle de "catalyser" le greft carbonylé et éviter une attaque du Grignard sur celui-ci. le blocage en fin de réaction redonne la cétone - le glycol sert de "groupement protecteur" via le ester.

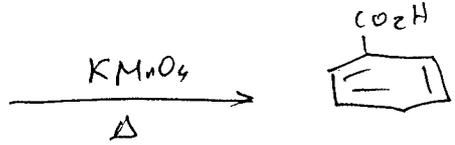
0.5 en fin de réaction redonne la cétone - le glycol sert de "groupement protecteur" via le ester.



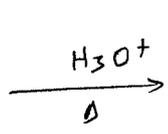
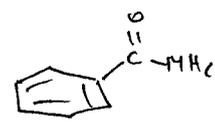
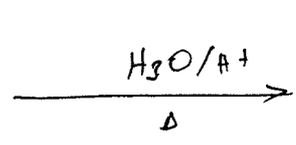
1



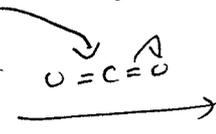
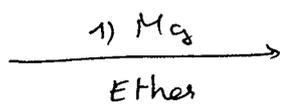
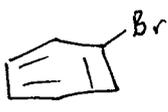
IV) (3)



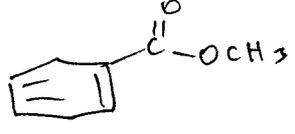
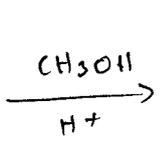
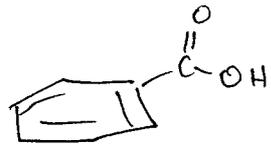
oxydation chaine laterale



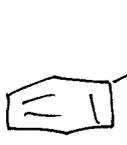
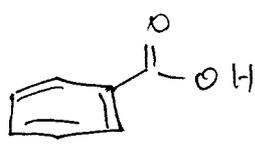
hydrolyse acide



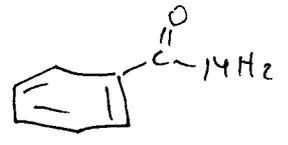
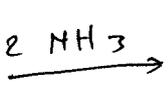
carbonate de Grignard



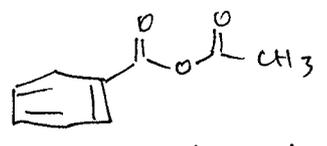
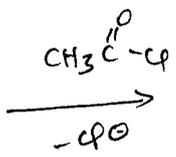
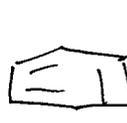
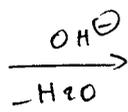
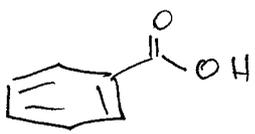
+ H<sub>2</sub>O esterification



+ SO<sub>2</sub> + HCl

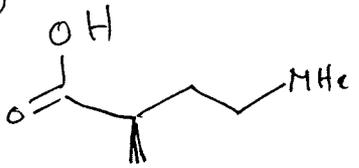


+ NH<sub>4</sub>Cl



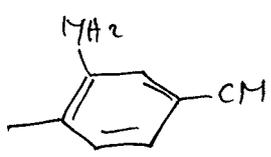
anhydride mixte

IV) (2,5)



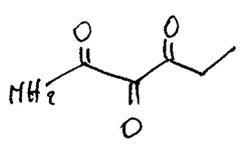
acide (R)-4-amino-2-methylbutanoique

2 x 0,5



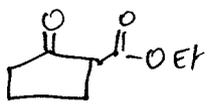
3-amino-4-methylbenzonitrile

2)

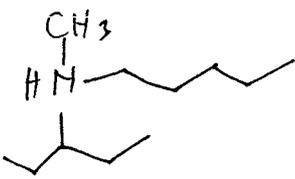


3-oxopentanamide

3 x 0,5



2-cyclopentanone carboxylate d'ethyle



N-methylpentan-3-amino

