

Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2 module UE4 – option CB

Examen de Chimie polyfonctionnelle

N° de carte d'étudiant :

Mercredi 27 mai 2009 – 10h-12h – Amphi Gutenberg

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

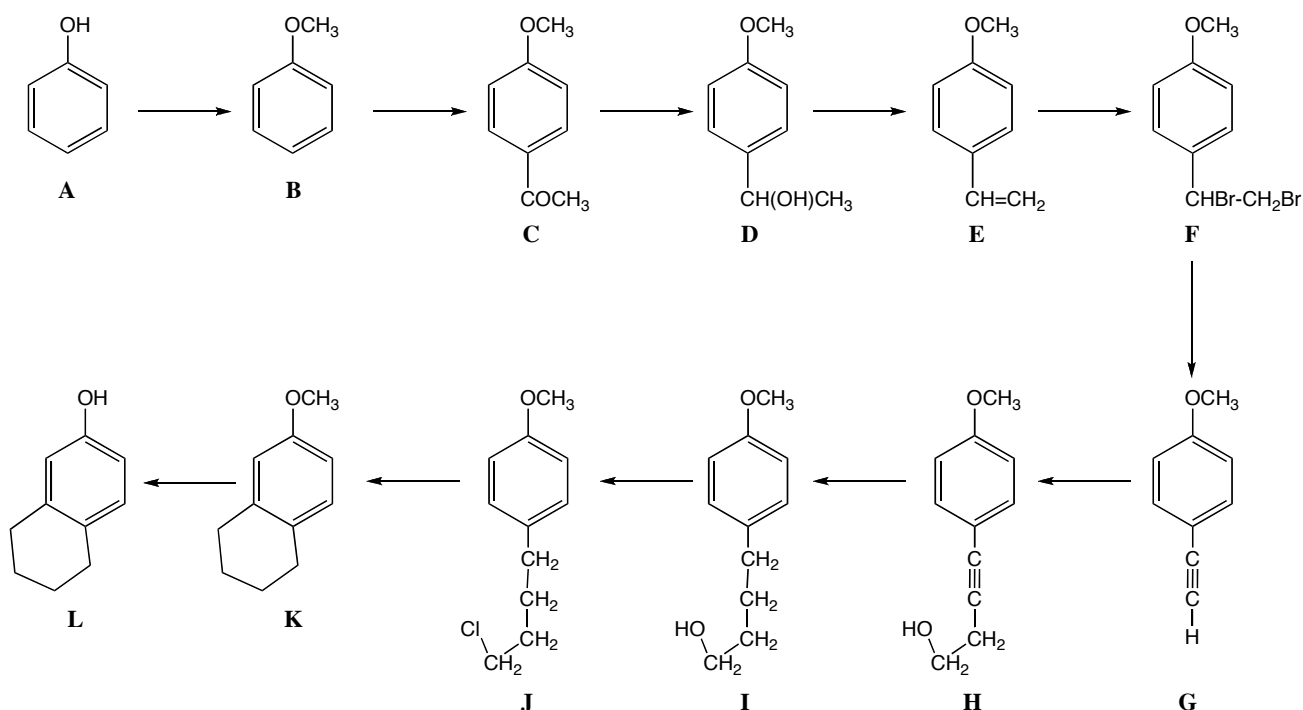
I) (20 min)

Un composé **A**, de formule moléculaire $C_6H_{12}O$, présente une bande infrarouge intense à 1710 cm^{-1} . Son spectre de RMN 1H montre seulement deux signaux singulet à 2,1 et 1,3 ppm, respectivement dans le rapport 1 : 3.

- 1) Donner la formule développée du composé **A**, en justifiant votre réponse par l'interprétation des données spectroscopiques et en calculant l'indice d'insaturation. Donner le nom du composé **A**.
- 2) Le composé **A** réagit avec du chlorure de méthylmagnésium, pour donner **B** après hydrolyse, de formule moléculaire $C_7H_{16}O$.
 - a- Ecrire la réaction complète. Donner la formule développée ainsi que le nom du composé **B**.
 - b- Indiquer les signaux du spectre de RMN 1H de **B** en précisant pour chacun d'eux, la multiplicité, l'intensité relative et le déplacement chimique. Attribuer les signaux aux différents protons du composé **B**.
 - c- On peut suivre l'évolution de cette réaction par spectroscopie IR. Préciser les bandes caractéristiques qui disparaissent ou apparaissent, respectivement.

II) (30 min)

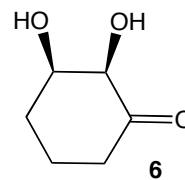
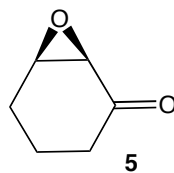
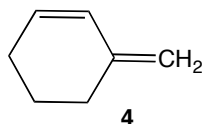
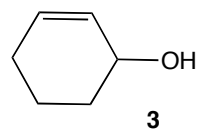
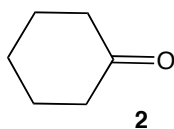
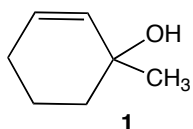
1) La synthèse du tétrahydro-2-naphtol **L** est réalisée selon le schéma réactionnel ci-dessous. Compléter ce schéma en donnant les réactifs et les conditions opératoires, ainsi que le nom de chacune des réactions conduisant de **A** à **L** :



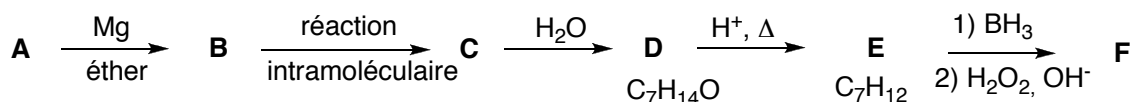
2) Donner le mécanisme de la réaction **J** → **K**.

III) (25 min)

On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse des composés **1** à **6**, en une ou plusieurs étapes, à partir de la cyclohex-2-ène (les mécanismes ne sont pas demandés).

**IV) (20 min)**

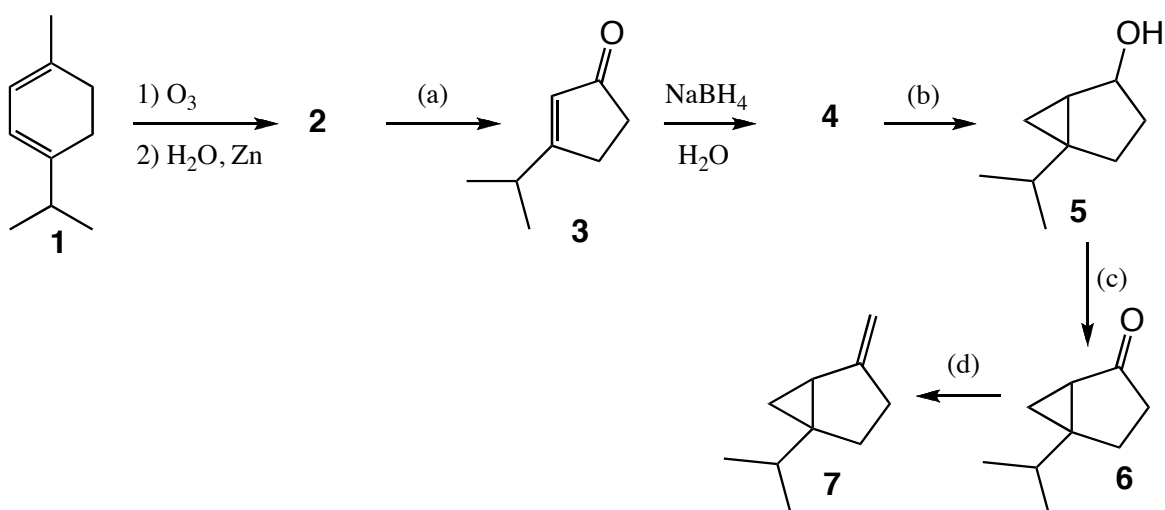
Le 6-chloroheptanal **A** réagit selon le schéma réactionnel suivant :



- 1) Ecrire la structure des composés **A** à **F** en justifiant vos réponses par l'écriture des réactions.
- 2) Donner le mécanisme des réactions conduisant à **E** et **F**.
- 3) Justifier la stéréosélectivité de la formation de **F**.

V) (25 min)

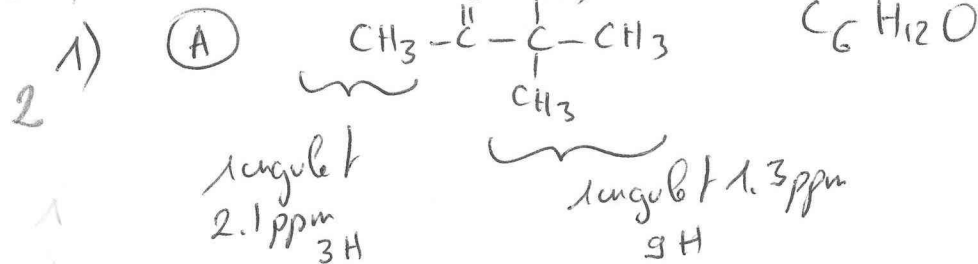
Le sabinène **7** est une substance naturelle qui peut être synthétisée à partir d'un autre terpène **1** de la façon suivante :



- a) Retrouver la structure des composés **2** et **4**.
- b) Proposer les réactifs (a), (b), (c) et (d).
- c) Donner le mécanisme de la réaction **5** → **6**.

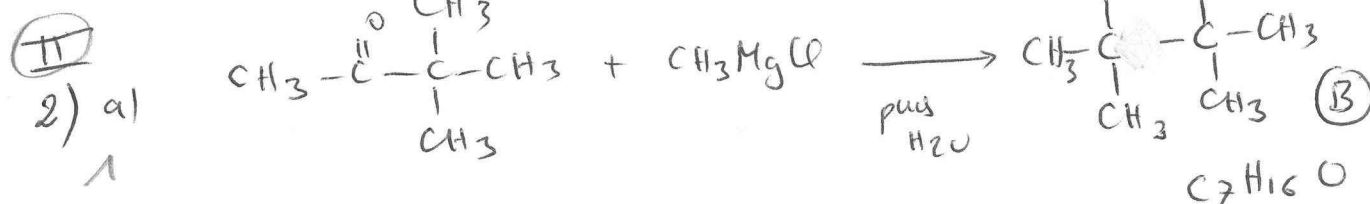
dur 2h

I) (5)



0,5 t-butyl méthyl cétone
3,3-diméthyl butanone

$$n_c = \frac{12 + 2 - 12}{2} = 1 \text{ unsaturé} \Rightarrow C=O$$

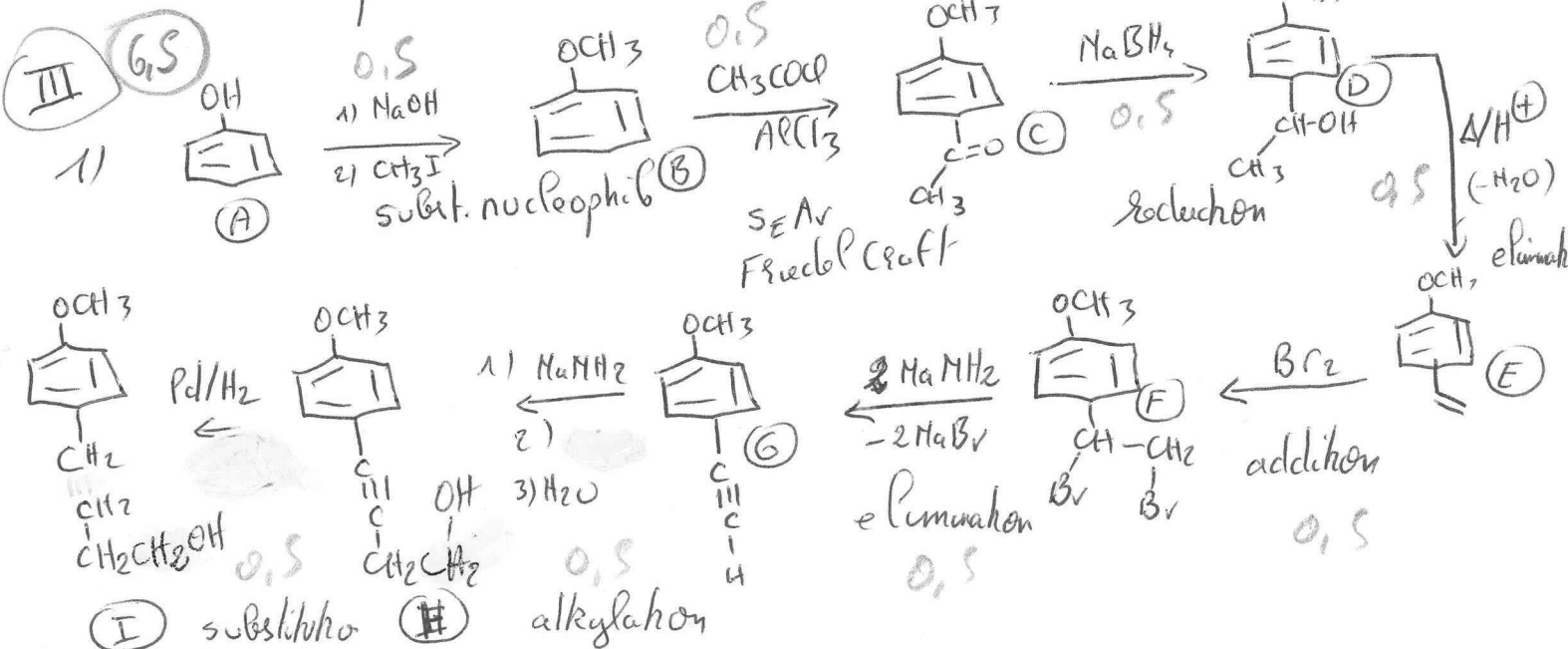


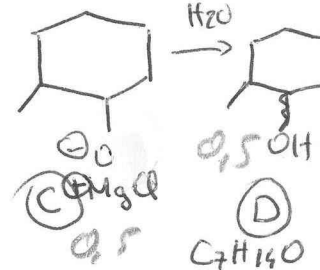
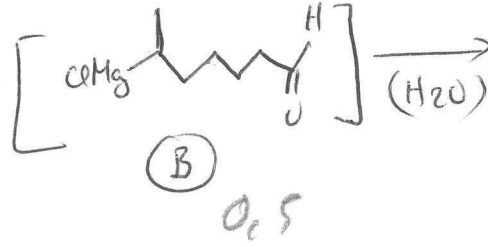
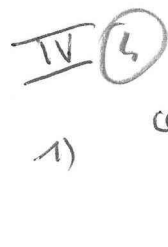
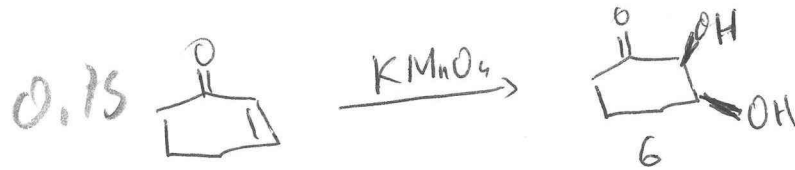
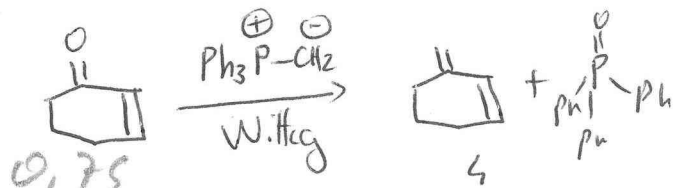
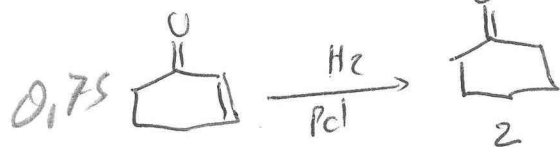
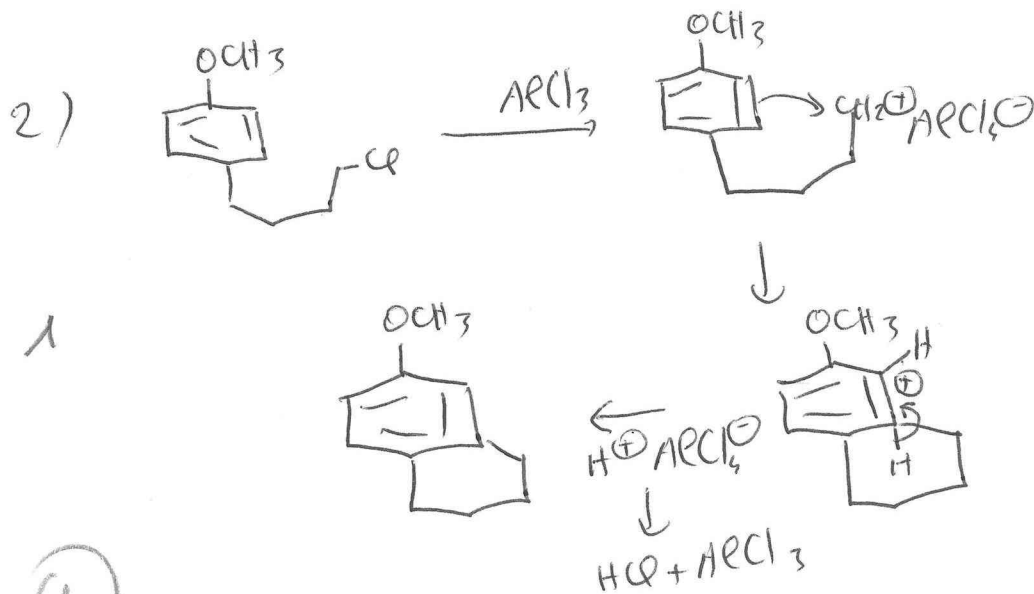
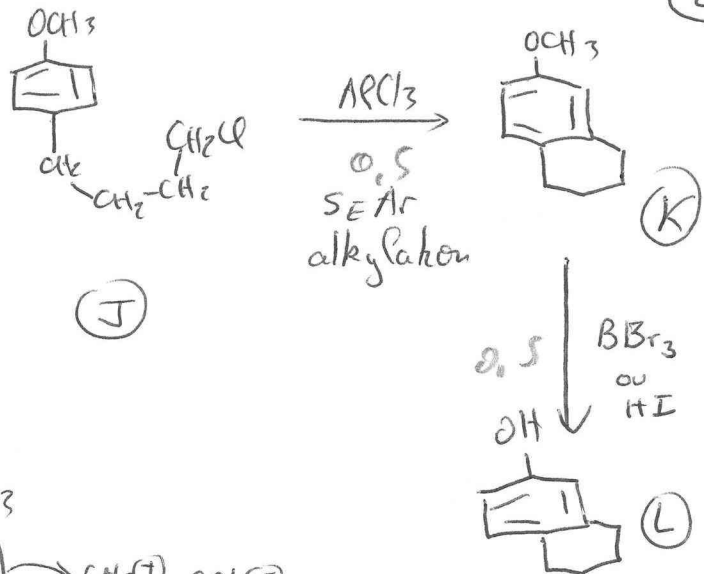
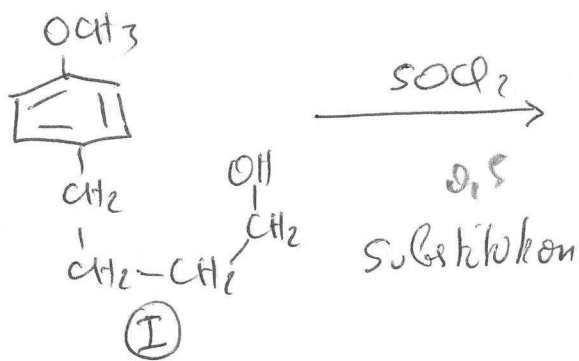
2,2,3-triméthyl butan-2-ol

b) singulet intense 9H $\sim 1,3$ ppm
singulet intense 6H $\sim 1,5$ ppm
singulet large 1H ~ 2 ppm

0,5 c) $\nu_{C=O} = 1710 \text{ cm}^{-1} \rightarrow$ (B) $\nu_{3350 \text{ cm}^{-1}}$ OH apparition

(A) disparition





(3)

