Université de Bourgogne **2008-09**

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

Examen de Chimie polyfonctionnelle

N° de carte d'étudiant :

Mercredi 24 juin 2009 – 8h-10h – Amphi Gutenberg

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

3,5

Exercice I (20 min)

La réaction d'oxydation d'un alcène **1** par $KMnO_4$ concentré et à chaud, conduit exclusivement au produit d'oxydation suivant :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

1 1) Donner la structure de l'alcène **1** de départ.

0,5 2) On réalise l'ozonolyse de **1** suivie d'une hydrolyse en présence de zinc. Quel(s) produit(s) obtient-on ? Justifier.

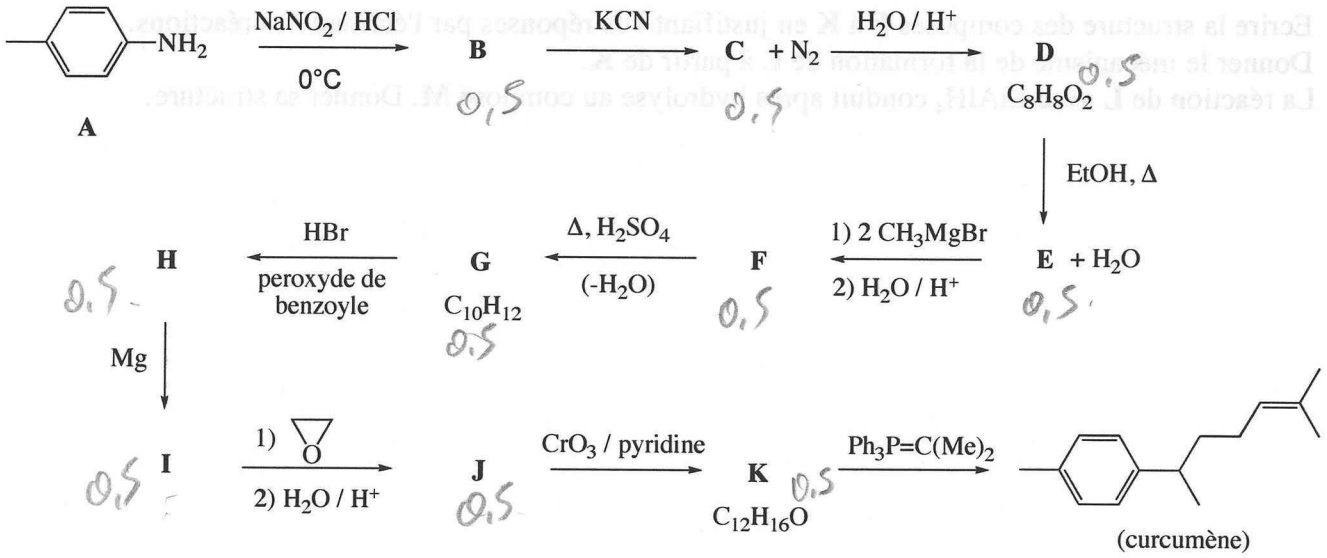
1 3) La réaction de **1** par $KMnO_4$ dilué et froid, conduit au produit **2** de formule $C_7H_{14}O_2$. Traité par MCPBA, puis par de la soude diluée, l'alcène **1** conduit alors à **3** de formule $C_7H_{14}O_2$. Les produits **2** et **3** sont isomères. Donner leur structure dans l'espace et expliquer leur formation.

1

Exercice II (40 min)

7

Le curcumène est un terpène que l'on trouve dans l'huile essentielle de l'immortelle ou de la verveine. On peut le synthétiser au départ du composé **A** selon la suite de réactions suivante :



0,5 1) Donner le nom du composé **A**

10x0,5 2) Retrouver la structure des composés **B** à **K** en justifiant votre réponse par l'écriture des réactions.

1 3) Donner le mécanisme de la réaction **G** → **H**. Expliquer la régiosélectivité de cette transformation.

0,5 4) Combien de stéréoisomères existe-t-il pour le curcumène ? Le cas échéant, préciser la relation de stéréoisomérie.

3,5

Exercice III (20 min)

Donner la structure des molécules suivantes :

0,5 1) éthanoate de cyclohexyle
0,5 2) acide 6-hydroxy-4-oxononanoïque
0,5 3) 2,4-dinitroaniline

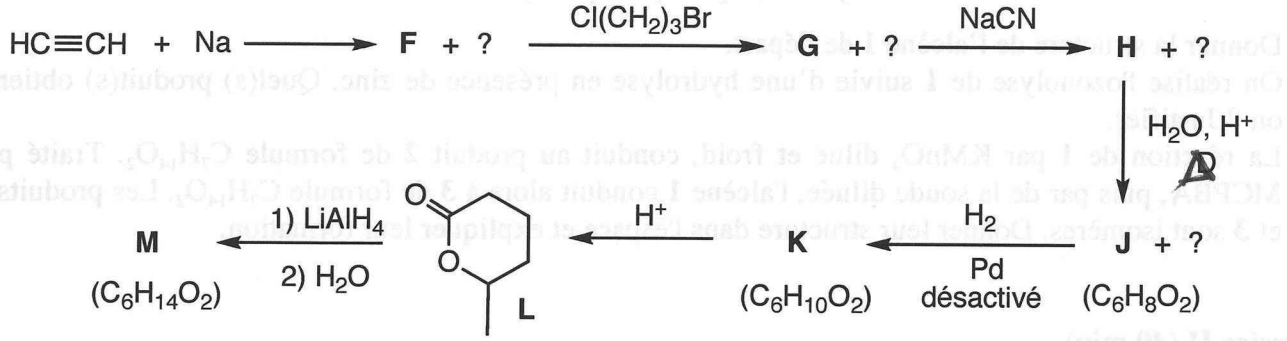
0,5 Dessiner dans l'espace les molécules suivantes :

4) (*E*)-2-éthylbut-2-ènoate de méthyle
0,5 5) (*Z*)-2,6-diméthylhept-3-ène
1 6) (3*R*)-3-bromo butanoate de 3-bromobenzyle

4

Exercice IV (40 min)

On considère la suite de réactions au départ de l'acétylène :



Le passage du composé **H** à **J** se traduit en spectroscopie infrarouge par la disparition de la bande d'absorption du groupement nitrile C≡N et l'apparition d'une bande très large et intense entre 2500 et 3000 cm^{-1}, ainsi que d'une autre très intense à 1730 cm^{-1}.

6x0,5 1) Ecrire la structure des composés **F** à **K** en justifiant vos réponses par l'écriture des réactions.
0,5 2) Donner le mécanisme de la formation de **L** à partir de **K**.
0,5 3) La réaction de **L** avec $LiAlH_4$ conduit après hydrolyse au composé **M**. Donner sa structure.

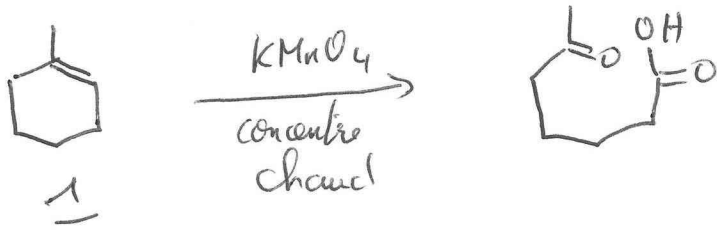
L2SV-CB

Examen de Ch. organique polyfonctionnelle. 2008-09

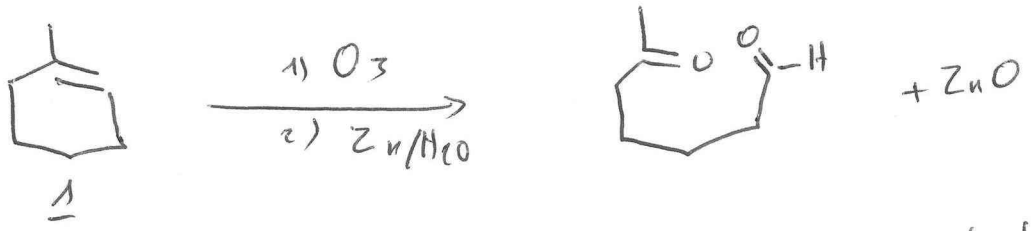
24 juin 09 — 2nd session

(1)

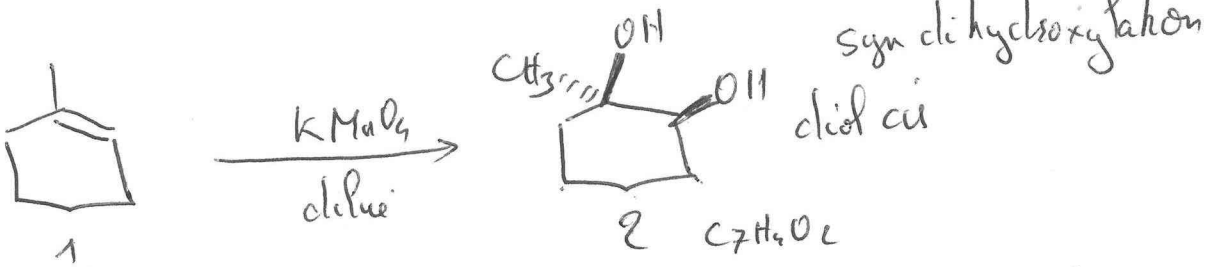
I) (3,5)

1) 

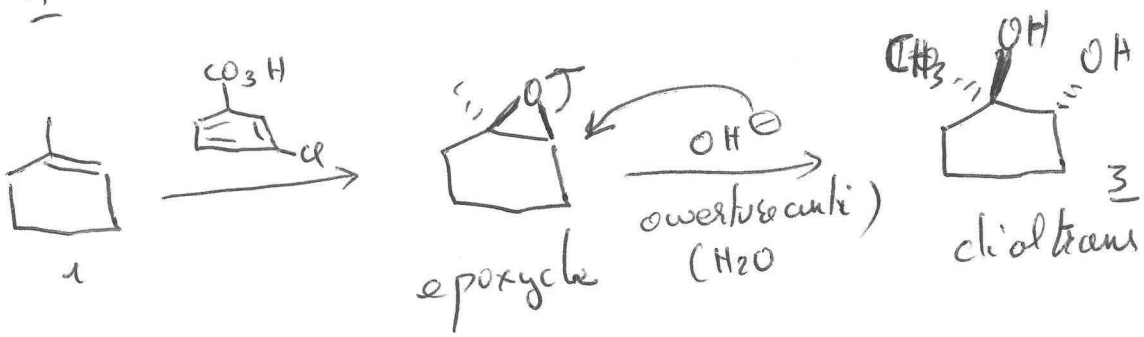
1 — 1

2) 

0,5 — 1

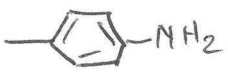
3) 

1 — 1

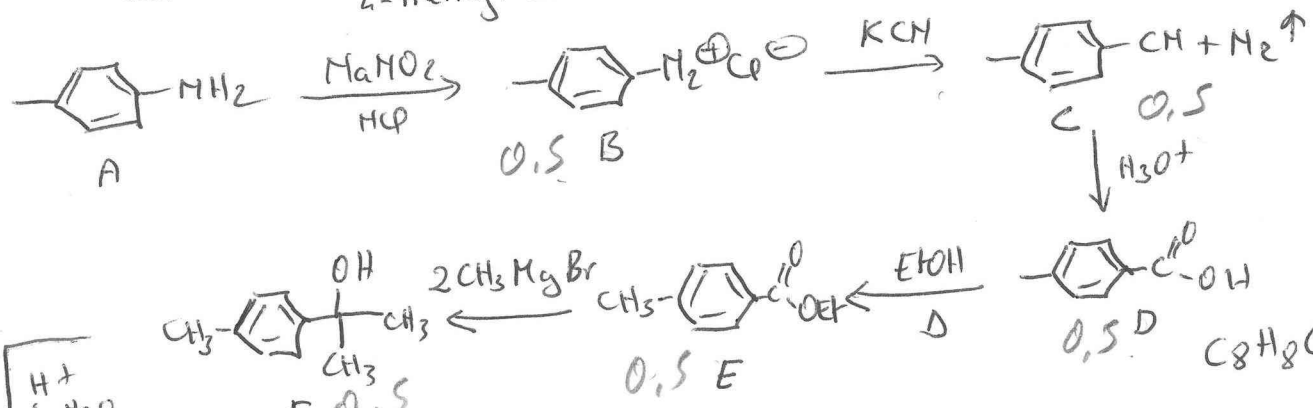


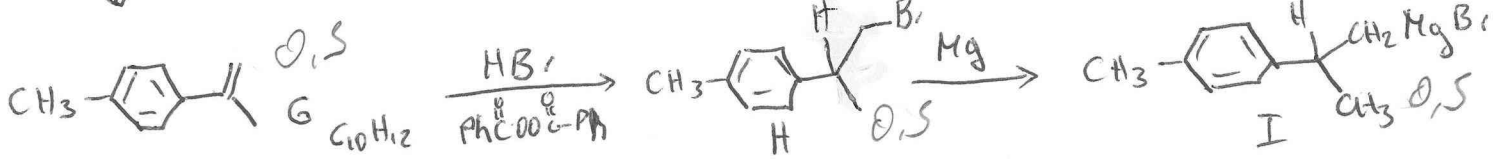
1 — 1

II)

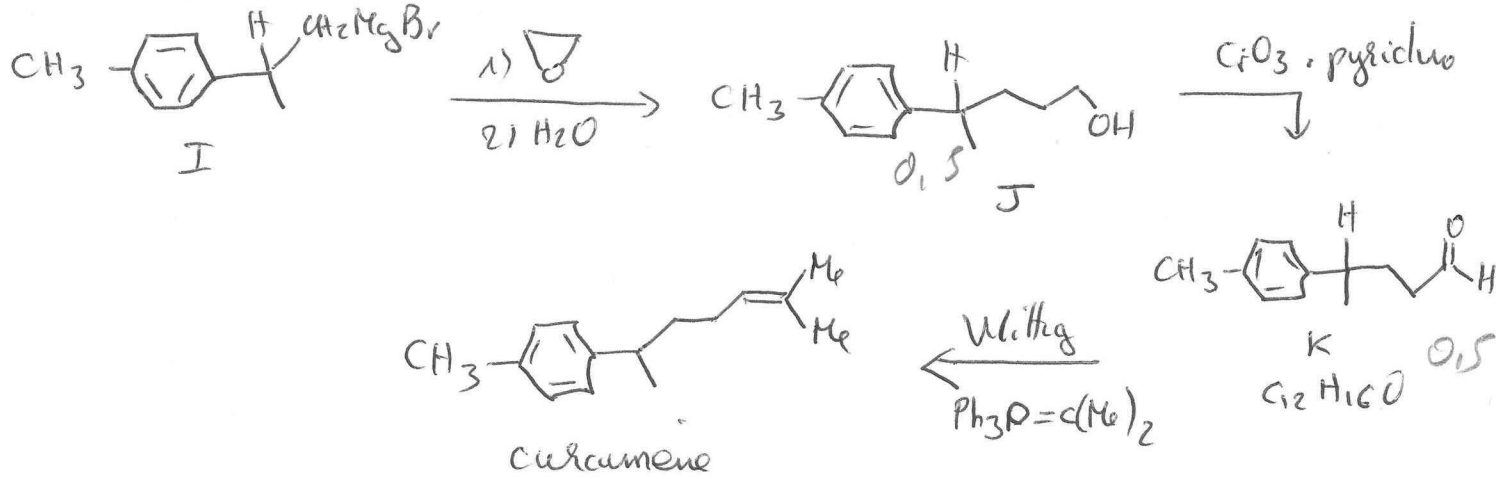
0,5 1) 

4-aminotoluène
4-méthylaniline

2) 



L2SV-CB 24 jan 09

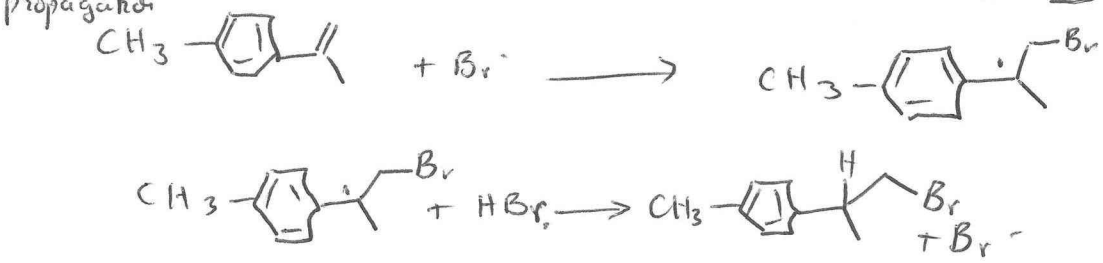


3) addition radicalaire (Karash) antiMarkovnikov

Initiation $Ph-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ph \xrightarrow{\Delta} 2\,Ph^{\cdot} + 2\,CO_2$

propagation $Ph^{\cdot} + HBr \rightarrow PhH + Br^{\cdot}$

propagation

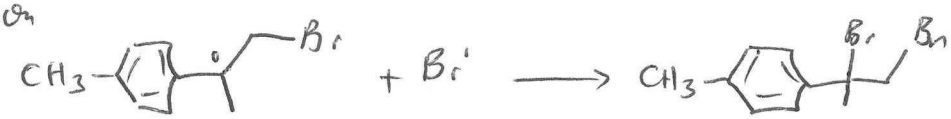


radical benzylique stabilisé par délocalisation d'é de le noyau aromatique

⇓

ce qui explique l'addition sur le carbone le moins substitué et la régiosélectivité

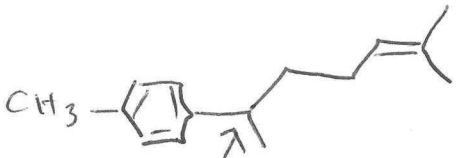
terminaison



1

4)

0,5

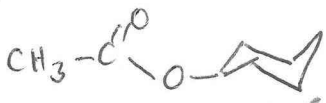


carbone asymétrique

} ⇒ 2 enantiomères possibles R et S

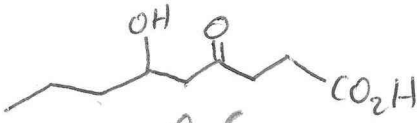
III (3,5)

1)



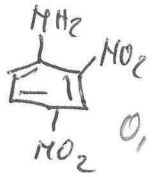
0,5

2)



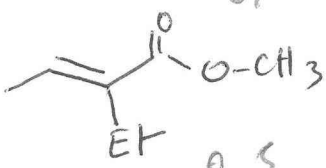
0,5

3)



0,5

4)

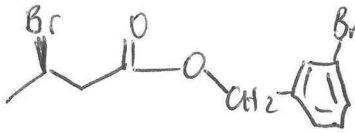


0,5

5)

0,5

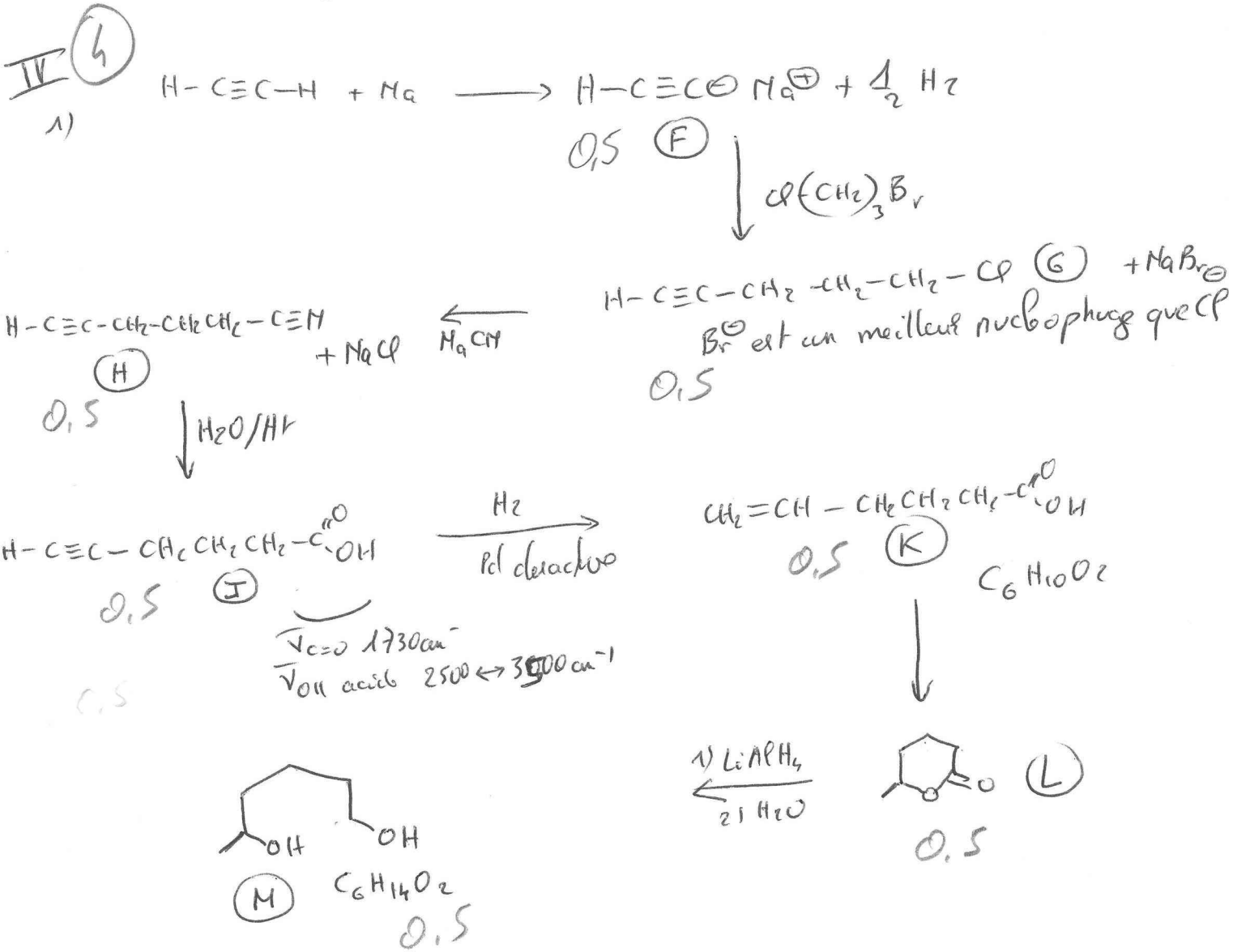
6)



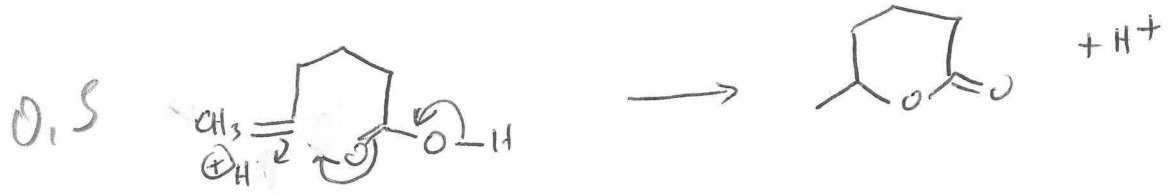
1

IV (4)

1)


H-C≡C-H + Mg → H-C≡C⊖ Mg⊕ + 1/2 H2
0,5 (F)
Cl(CH2)3Br
H-C≡C-CH2-CH2-CH2-Cl (G) + MgBr⊖
Br⊖ est un meilleur nucléophuge que Cl
0,5
MgCN
H-C≡C-CH2-CH2CH2-C≡N + MgCl
(H)
0,5
H2O/H⊕
H-C≡C-CH2CH2CH2-C(=O)OH
0,5 (I)
ν C=O 1730 cm⁻¹
ν OH acide 2500 ↔ 3500 cm⁻¹
0,5
H2
Pd désactivé
CH2=CH-CH2CH2CH2-C(=O)OH
0,5 (K)
C6H10O2
1) LiAlH4
2) H2O
0,5 (L)
OH
OH
(M) C6H14O2
0,5

2)


0,5
CH3
⊕H
O-H
+ H+