Université de Bourgogne **2009-10**

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

Examen de Chimie polyfonctionnelle

N° de carte d'étudiant :

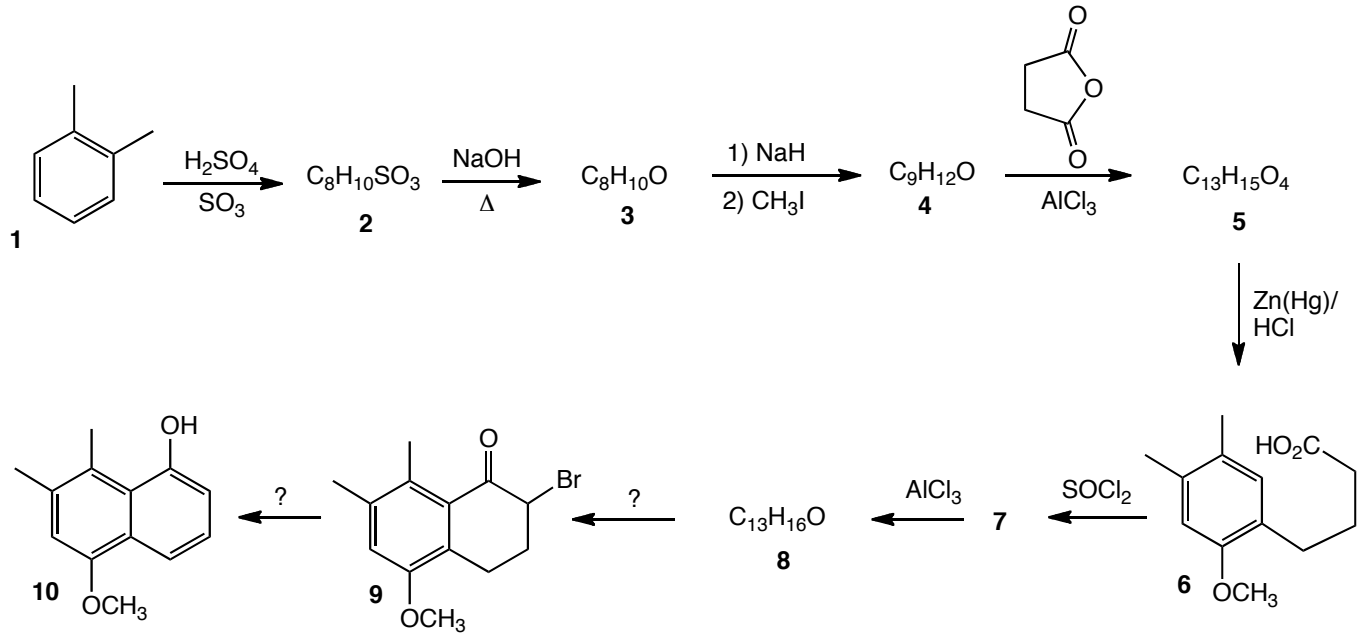
Mercredi 23 mai 2010 – 8h-10h – Amphi Gutenberg

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

I) (20 min)
Le spectre RMN ^{1}H d'un composé **A** de formule moléculaire $C_4H_8O_3$, montre quatre signaux: doublet 1,2 ppm, 3H; singulet large 2 ppm, 1H; singulet 3,5 ppm, 3H; quadruplet 4 ppm, 1H.

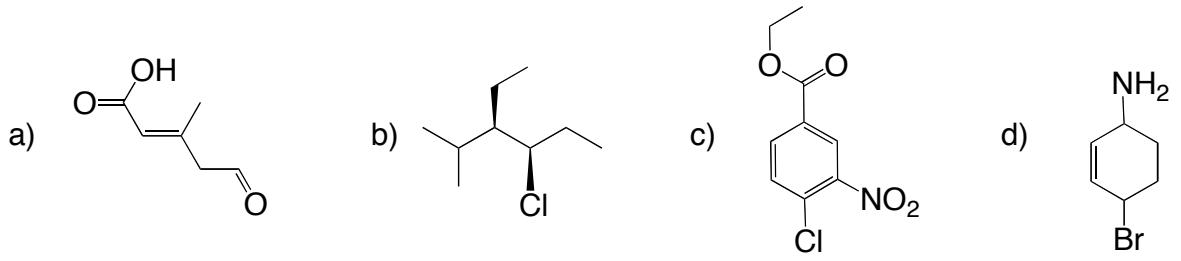
1) Quelle est la formule de ce composé ? Justifier votre réponse.
2) Le composé **A** réagit avec un excès de chlorure de méthylmagnésium pour conduire après hydrolyse à un composé **B** de formule moléculaire $C_5H_{12}O_2$.
   a- Donner la formule et le nom du composé **B**.
   b- Indiquer le nombre de signaux qui apparaîtrait sur le spectre de RMN ^{1}H en précisant pour chacun d'eux la multiplicité et l'intensité relative et en attribuant les signaux aux différents protons de la molécule.
   c- Au cours de cette réaction, on peut suivre son évolution par spectroscopie IR. Préciser la bande caractéristique qui disparaît.

II) (35 min) **Synthèse organique**
1) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant la structure des composés **2**, **3**, **4**, **5**, **7** et **8**, ainsi que les conditions opératoires pour obtenir les composés **9** et **10**. Justifier suffisamment vos réponses sans détailler les mécanismes.



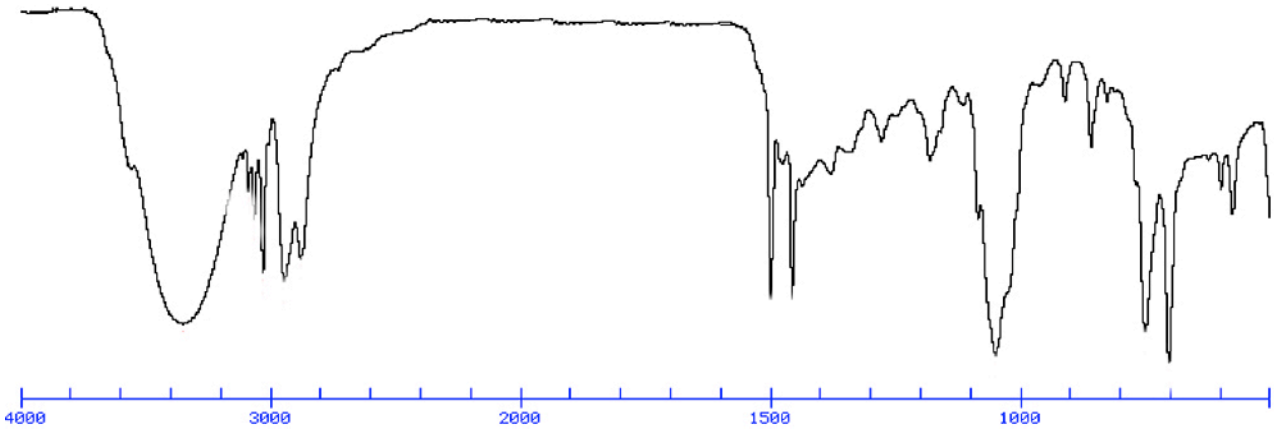
III) (15 mn) **Nomenclature**

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

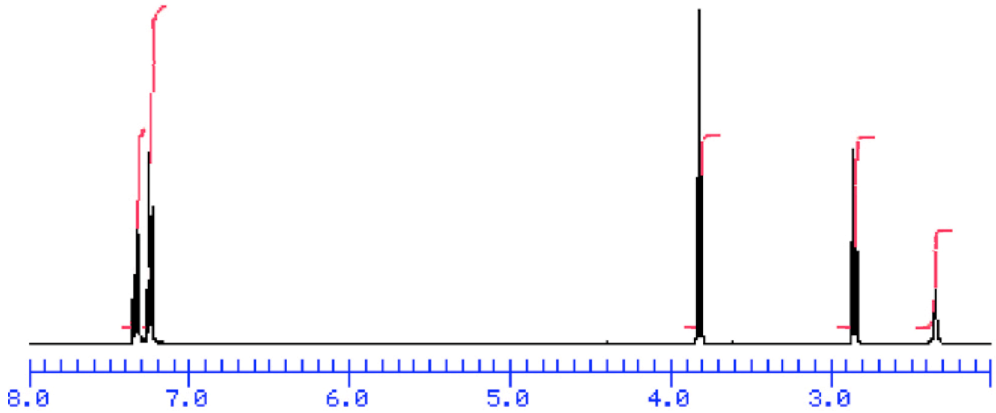


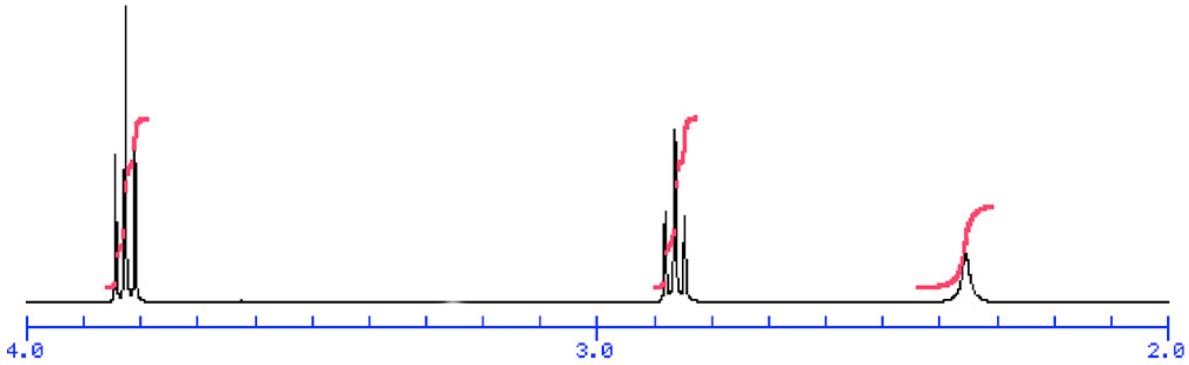
IV) (15 mn) **Analyse structurale**

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



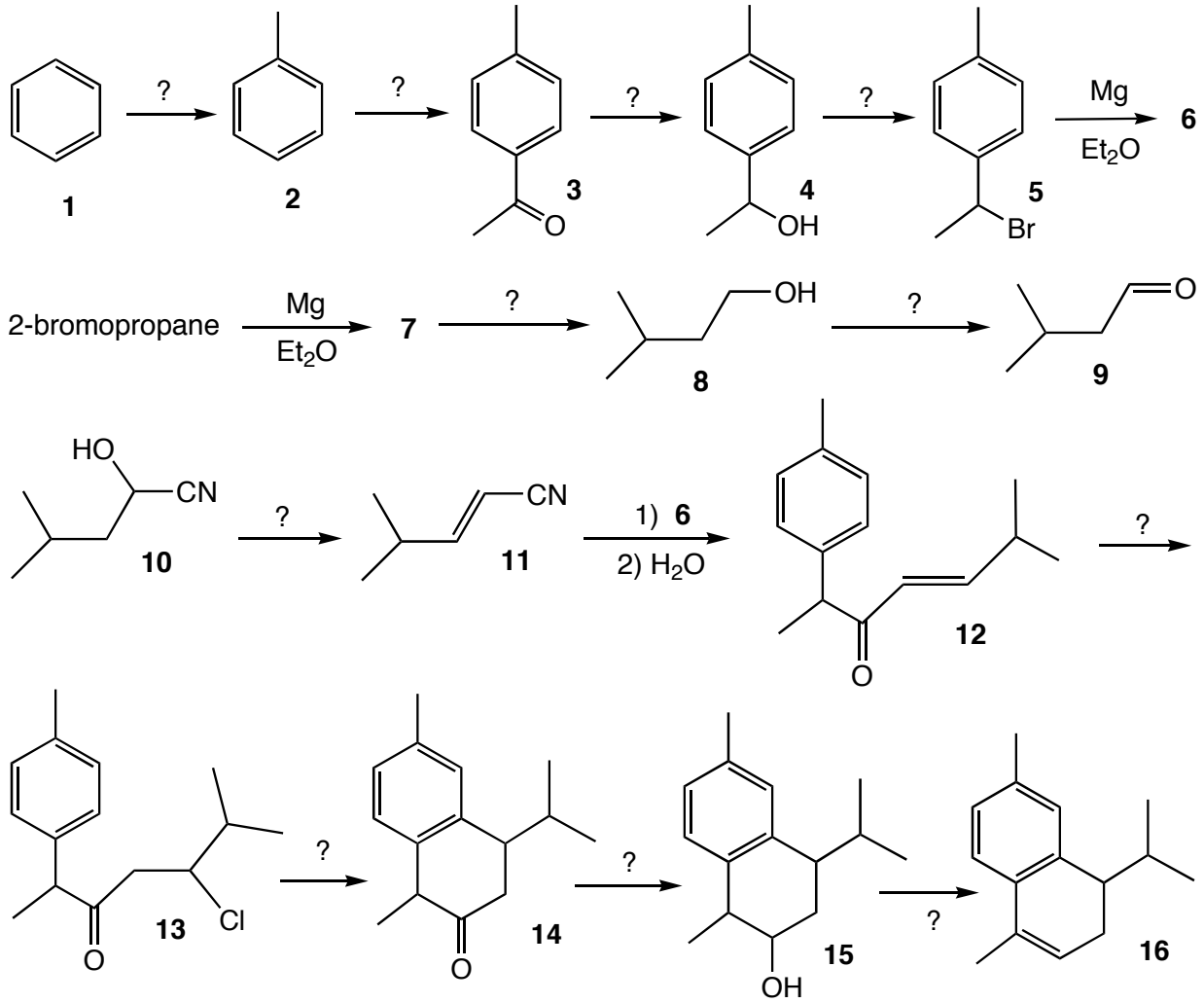


RMN ^1H dans $CDCl_3$ (spectre complet + un agrandissement de 2-4 ppm)

Identifier dans le spectre infrarouge la(les) bande(s) caractéristique(s) et interpréter le spectre RMN ^{1}H (déplacement chimique, multiplicité*, intensité des signaux).
** uniquement pour les signaux situés entre 2-4 ppm*

V) (35 mn) **Synthèse Organique**

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 :



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.

c) Donner le mécanisme des réactions suivantes :
1 → 2 ; **7 → 8**; **11 → 12** ; **13 → 14**

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

Examen de Chimie polyfonctionnelle

N° de carte d'étudiant :

Mercredi 23 mai 2010 – 8h-10h – Amphi Gutenberg

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

6

I) (20 min)

Le spectre RMN ^1H d'un composé **A** de formule moléculaire $C_4H_8O_3$, montre quatre signaux: doublet 1,2 ppm, 3H; singulet large 2 ppm, 1H; singulet 3,5 ppm, 3H; quadruplet 4 ppm, 1H.

2 1) Quelle est la formule de ce composé ? Justifier votre réponse.

2) Le composé **A** réagit avec un excès de chlorure de méthylmagnésium pour conduire après hydrolyse à un composé **B** de formule moléculaire $C_5H_{12}O_2$.

1 +0,5 a- Donner la formule et le nom du composé **B**.

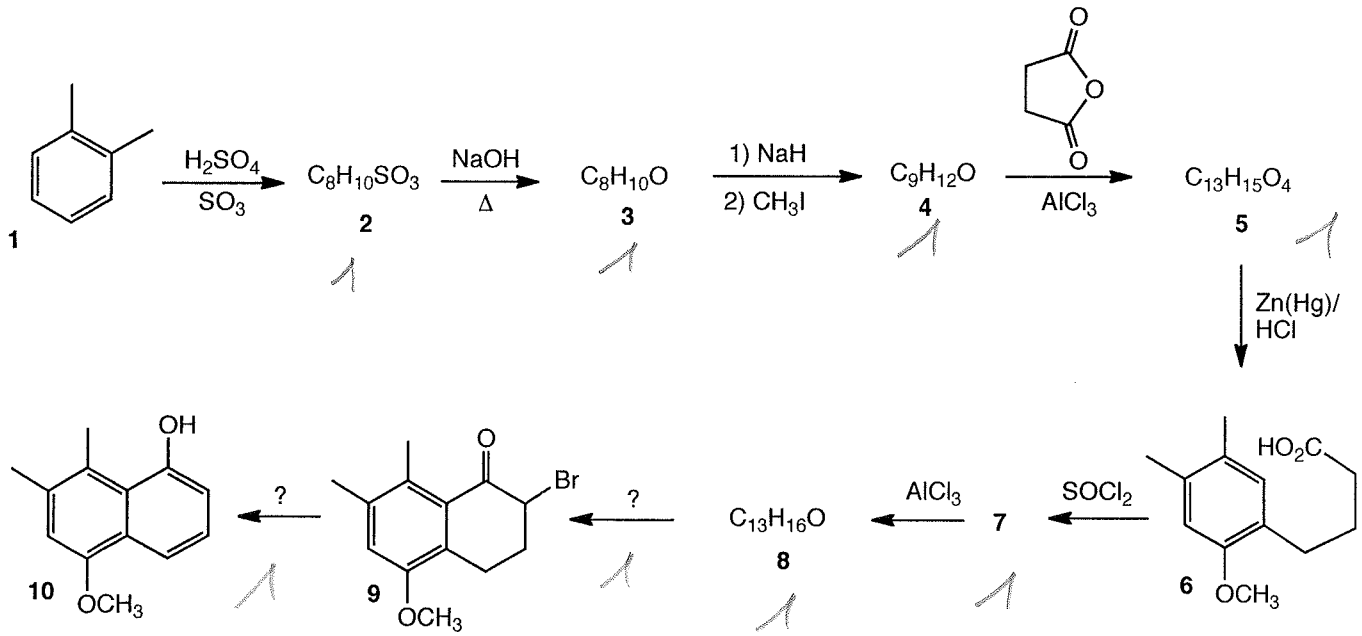
2 b- Indiquer le nombre de signaux qui apparaîtrait sur le spectre de RMN ^1H en précisant pour chacun d'eux la multiplicité et l'intensité relative et en attribuant les signaux aux différents protons de la molécule.

0,5 c- Au cours de cette réaction, on peut suivre son évolution par spectroscopie IR. Préciser la bande caractéristique qui disparaît.

8

II) (35 min) **Synthèse organique**

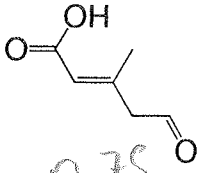
1) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant la structure des composés **2**, **3**, **4**, **5**, **7** et **8**, ainsi que les conditions opératoires pour obtenir les composés **9** et **10**. Justifier suffisamment vos réponses sans détailler les mécanismes.



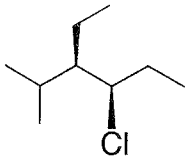
III) (15 mn) Nomenclature

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

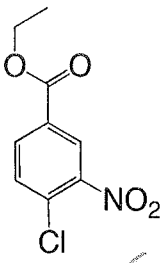
2,5

a) 

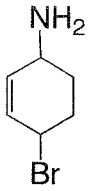
0,75

b) 

0,75

c) 

0,5

d) 

0,5

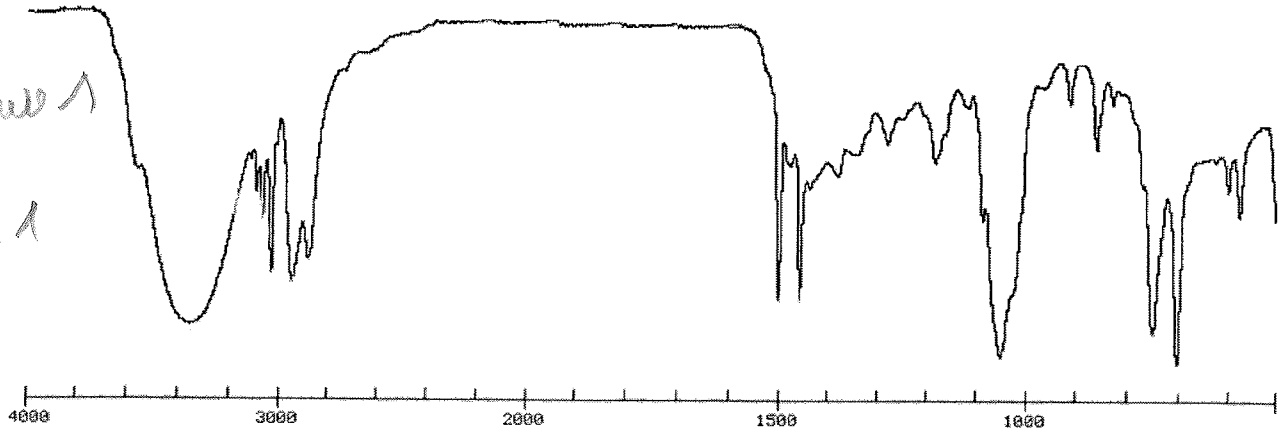
4

IV) (15 mn) Analyse structurale

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

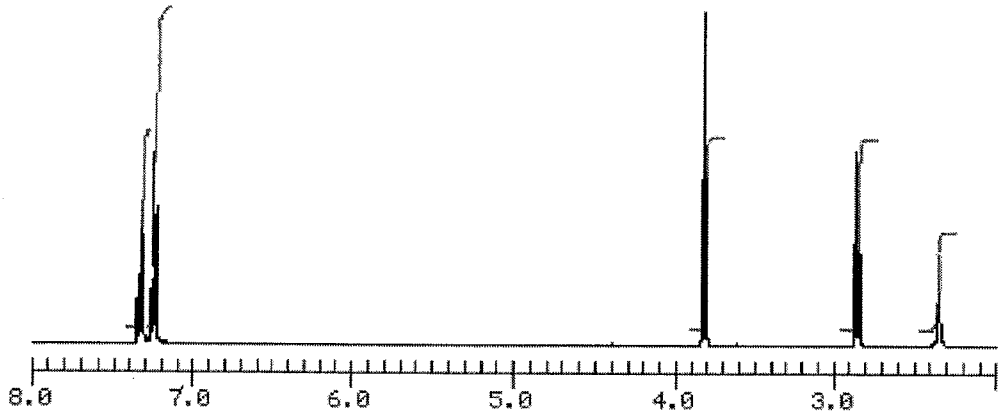
structure 1

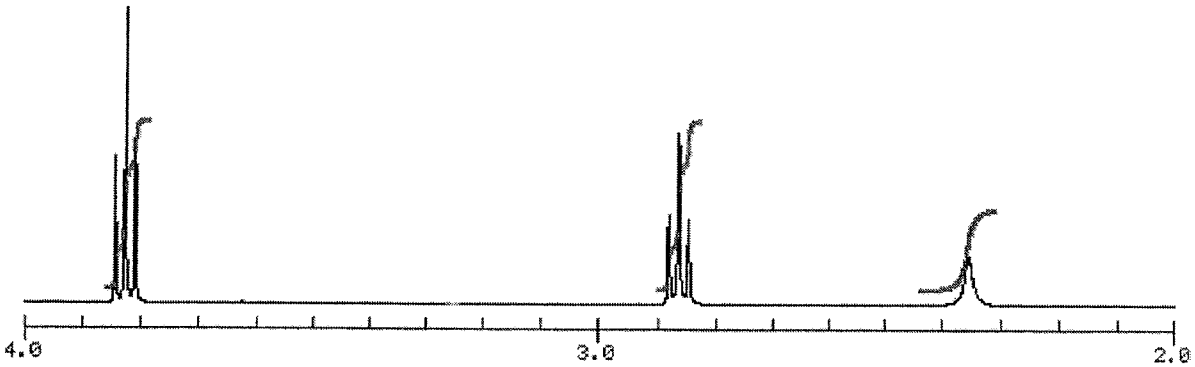
IR 1



Spectre infrarouge

RMN 2





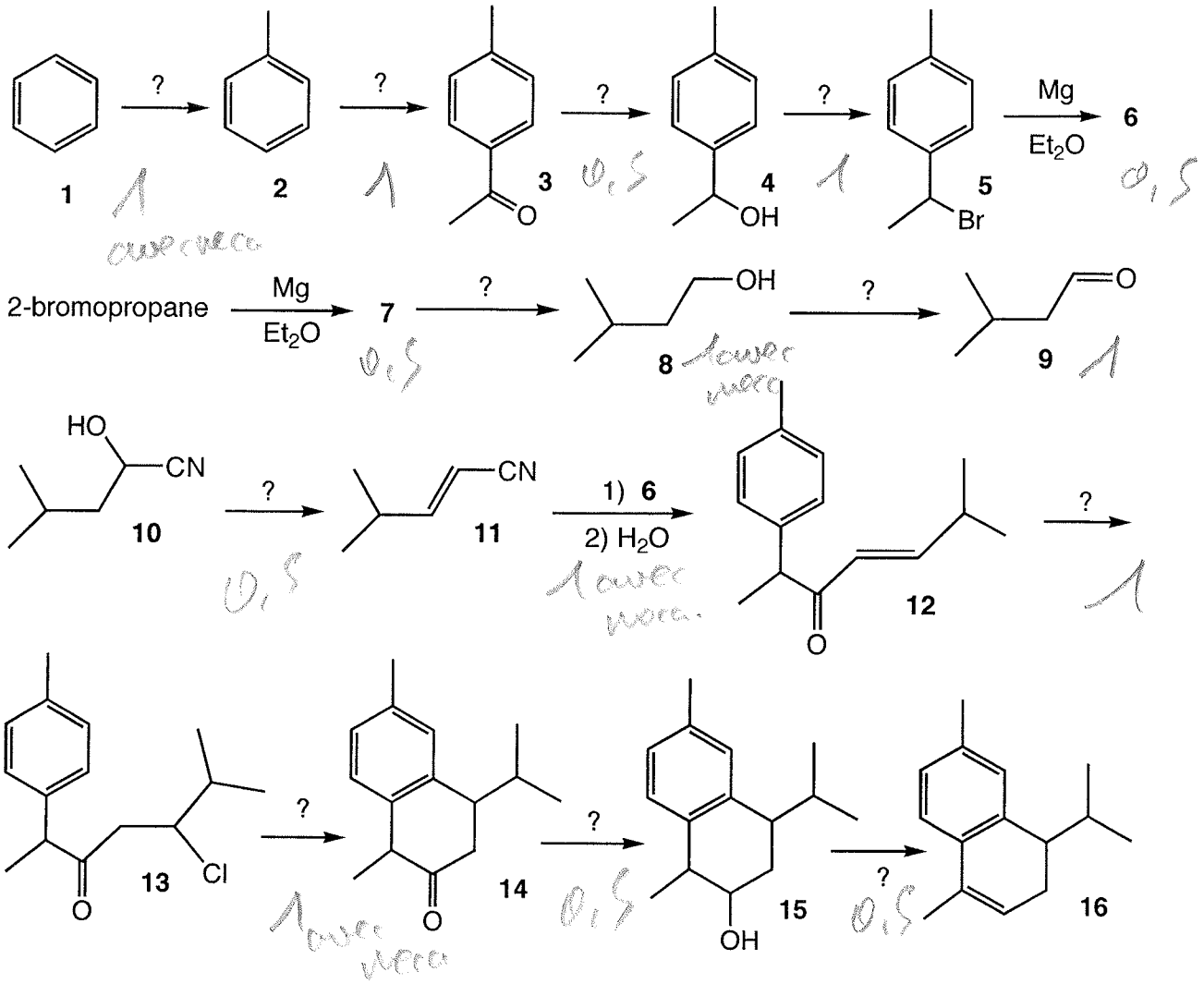
RMN ^1H dans $CDCl_3$ (spectre complet + un agrandissement de 2-4 ppm)

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 2-4 ppm*

11

V) (35 mn) **Synthèse Organique**

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 :



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.

c) Donner le mécanisme des réactions suivantes :
1 → 2 ; 7 → 8; 11 → 12 ; 13 → 14

2009-10 (1)

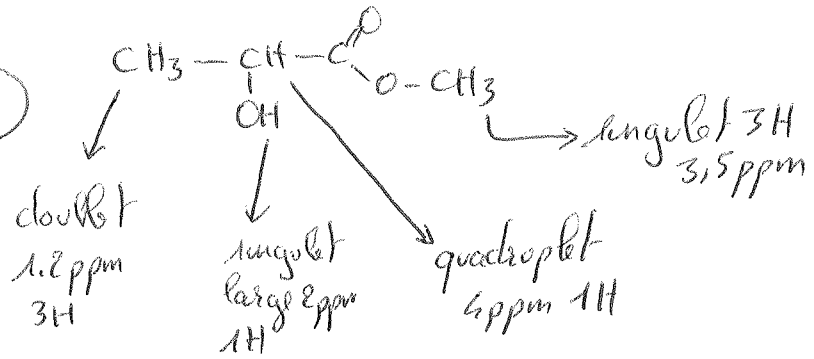
L2SV - option CB
Examen de chimie polyfonctionnelle
23 mai 2010

sur 31,5

I) (6) $C_4H_8O_3$

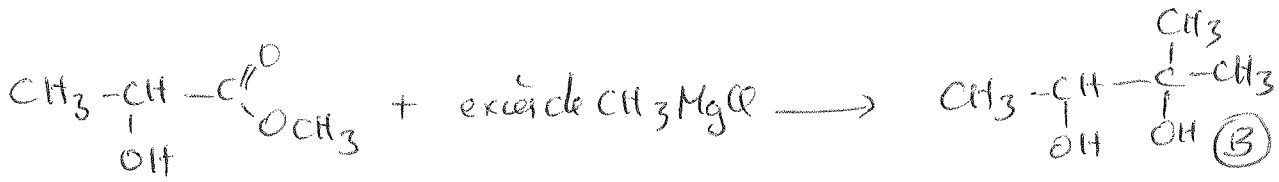
1)

(A)



2

2)

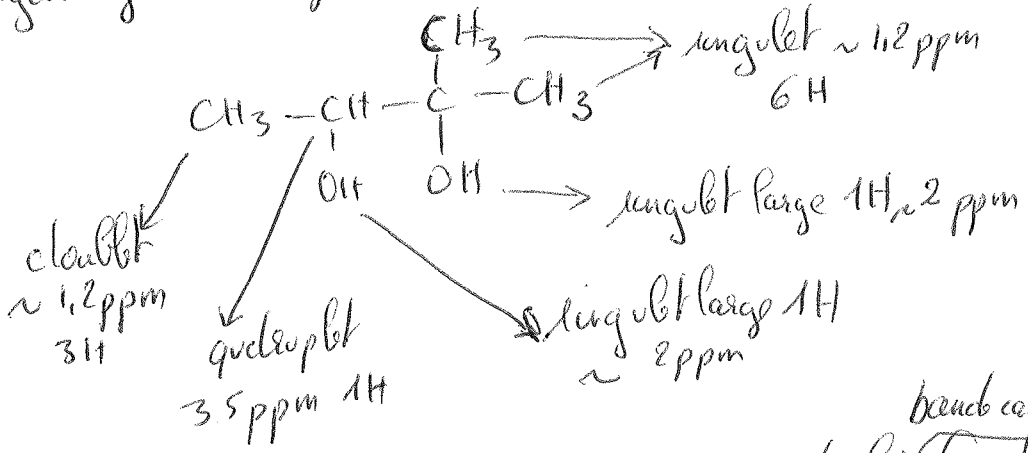


1

$C_5H_{12}O_2$

0,5 a) 2,3-dihydroxy-2-méthylbutane.

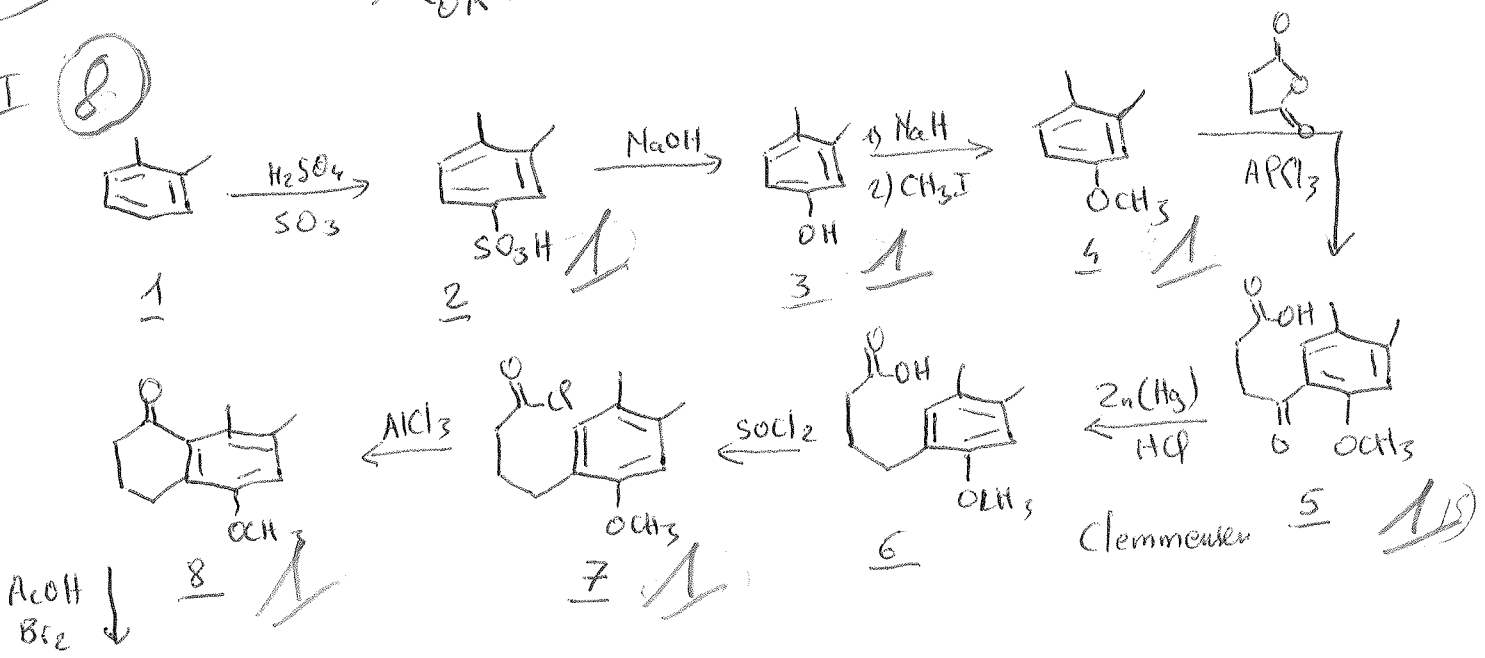
b)



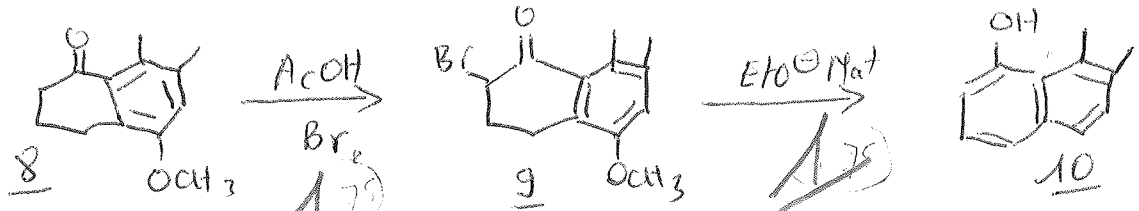
2

0,5 c) La réaction se traduit par la disparition de la bande caractéristique de la fonction ester $\bar{\nu}$ C(=O)—OR ~ 1730 cm^{-1}

II (8)

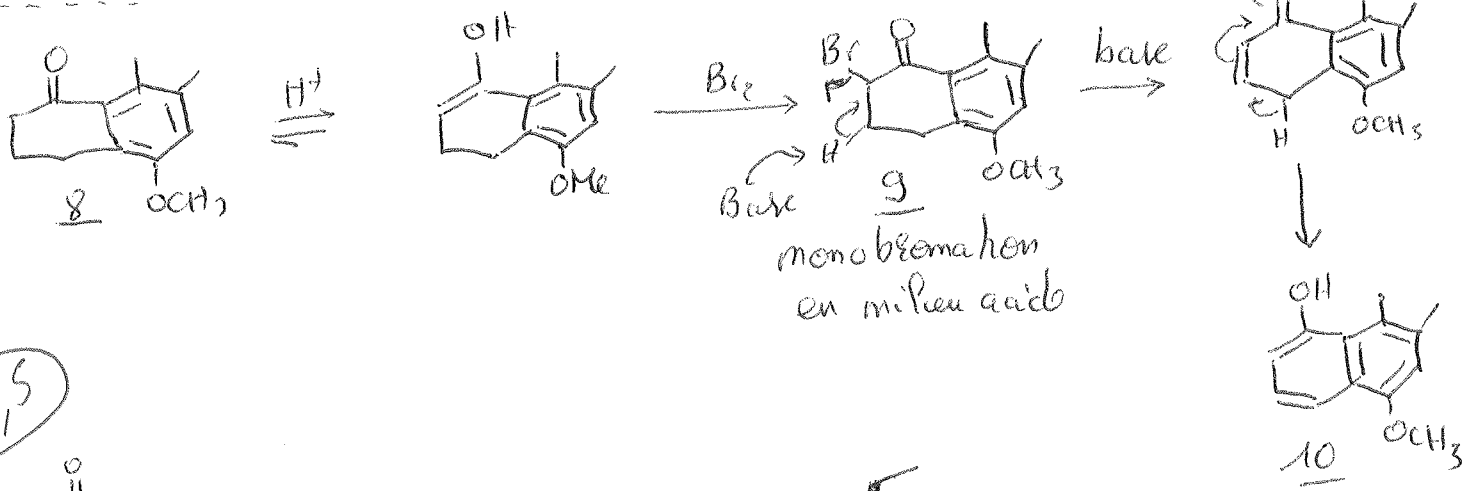


1 1 1 1 1 1 1



1,75 1,75

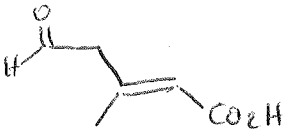
explication : 8 → 10



monobromation en milieu acide

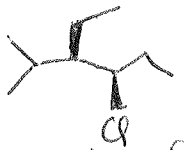
2,5

III)

a) 

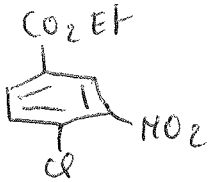
acide(E)5-al-3-methyl pentanoique

0,75

b) 

0,75

(3R,4R)-4-chloro-3-ethyl-1methyl hexane

c) 

4-chloro-3-nitrobenzoate d'ethyle

0,5

d)

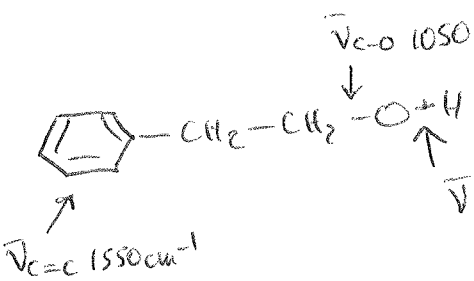
4-amino-1-bromo cyclohex-2ène

0,5

IV) (4) $C_8H_{10}O$

Structure 1

IR : 1

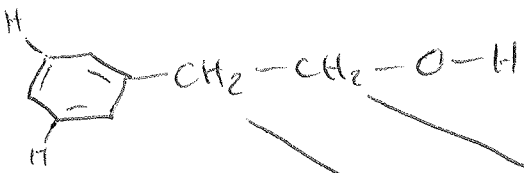


Infrarouge

$\bar{\nu}_{OH}$ = 3400 cm⁻¹

bande de monosubstitution noyau aromatique δ 700 et 750 cm⁻¹

RMM 1H



singulet large 2,35 ppm

2H meta 7,3.5 ppm

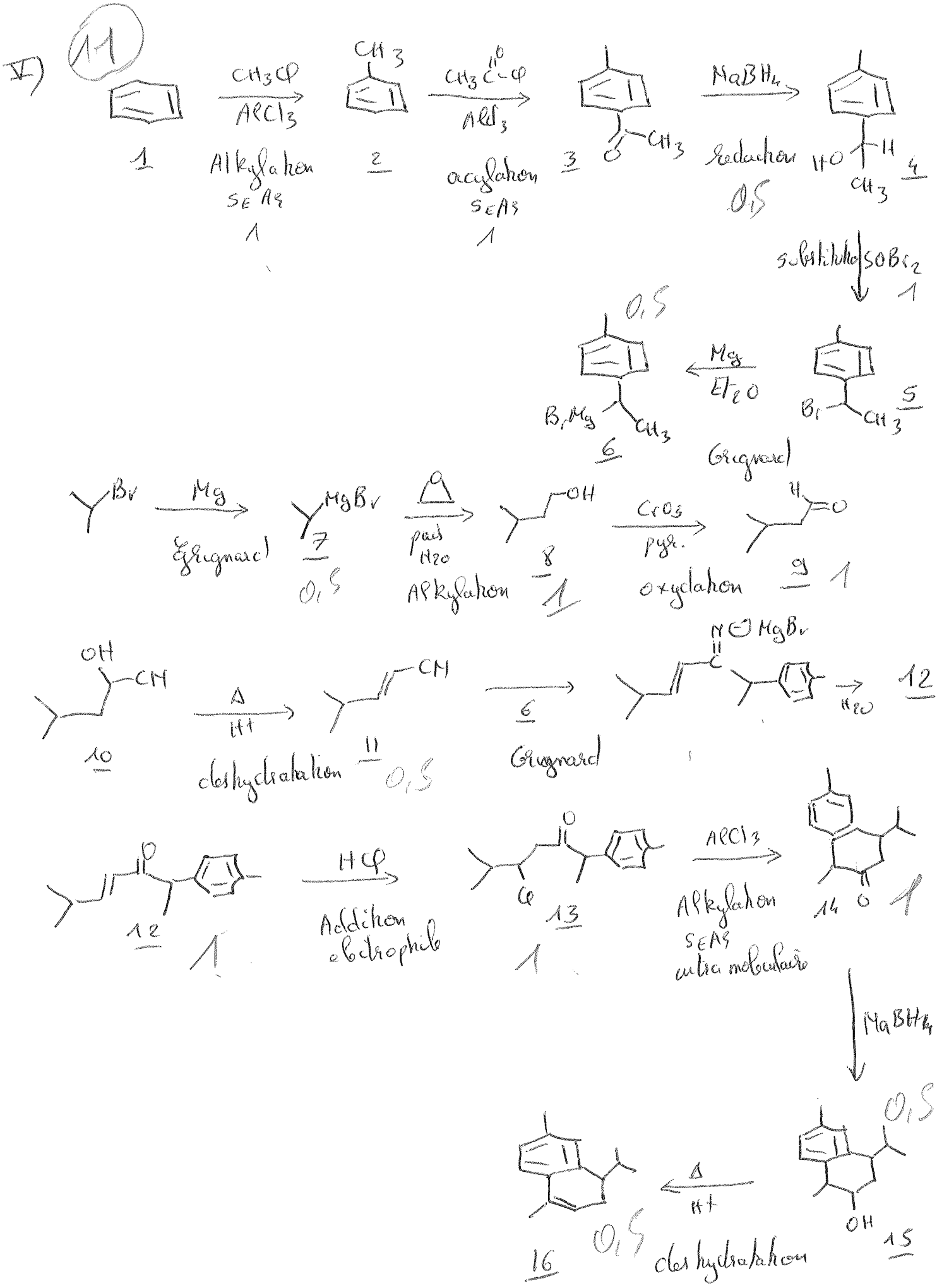
3H o+p 7,25 ppm

triplet 2.8 ppm 2H

triplet 2H 3.8 ppm

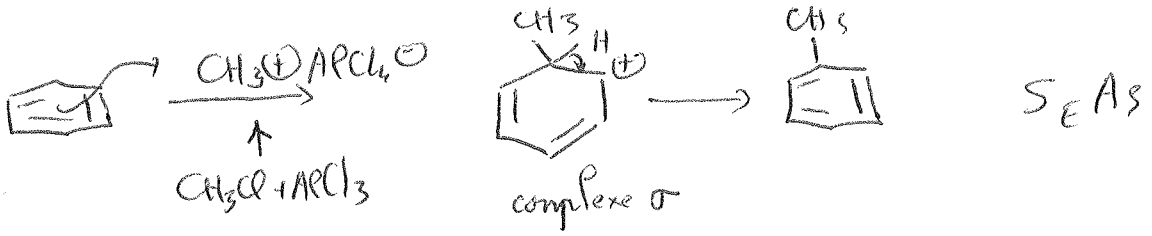
RMM 2

V) 11



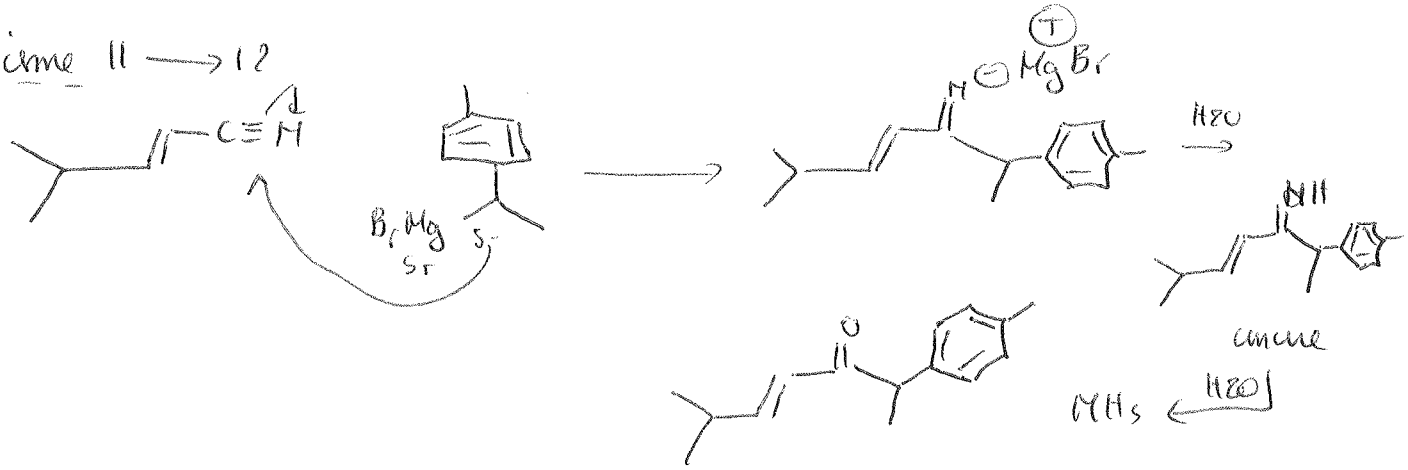
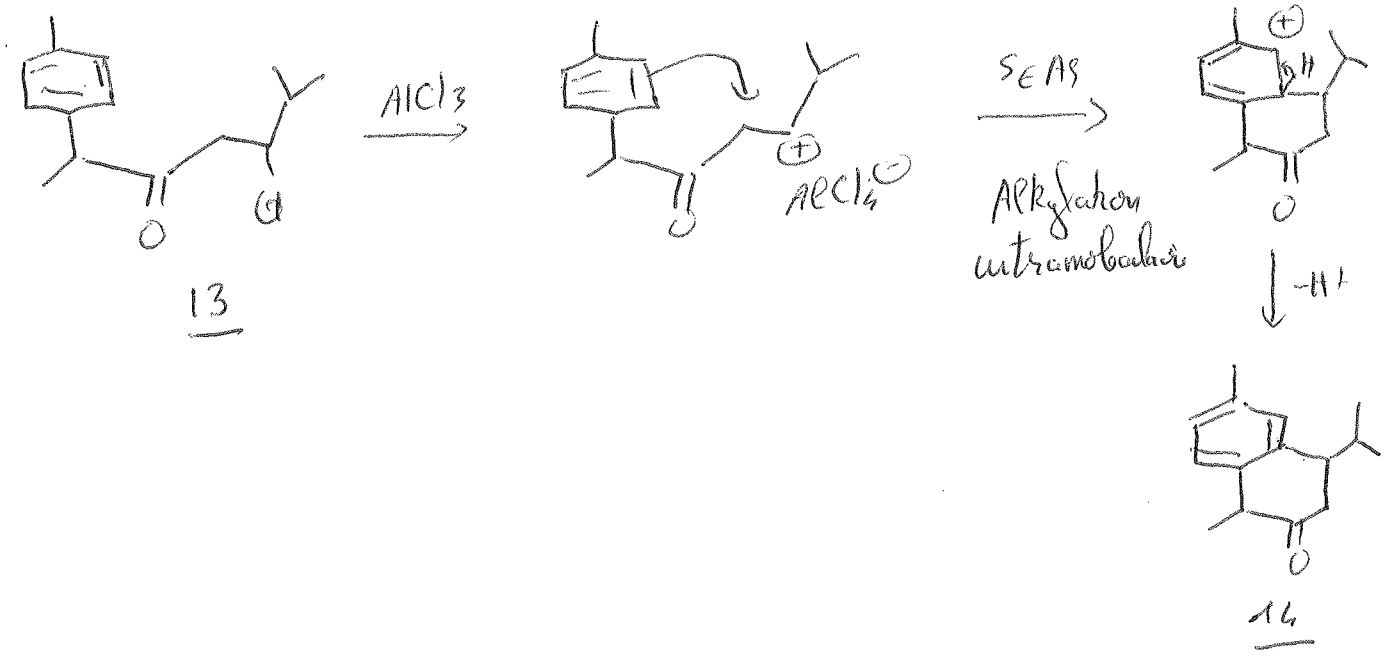
CH3Cl
AlCl3
Alkylation
SEAr
1
CH3
2
CH3C(=O)-Cl
AlCl3
acylation
SEAr
1
3
CH3
NaBH4
reduction
0,5
HO
H
CH3
4
substitution SOBr2
1
5
Br
CH3
Mg
Et2O
Grignard
0,5
BrMg
CH3
6
Br
Mg
Grignard
MgBr
7
0,5
pas H2O
Alkylation
OH
8
1
CrO3
pyr.
oxydation
H
O
9
1
OH
CH
10
Δ
H+
deshydratation
CH
11
0,5
6
Grignard
N⊖MgBr
C
H2O
12
O
12
1
HCl
Addition electrophile
O
Cl
13
1
AlCl3
Alkylation
SEAr
intramoléculaire
14
O
1
NaBH4
0,5
OH
15
Δ
H+
deshydratation
16
0,5

mecanisme : 1 ⟶ 2



mécanisme : 7 ⟶ 8 Grignard sur oxyde d'éthylène

mécanisme 11 ⟶ 12



mécanisme 13 ⟶ 14