Université de Bourgogne

2010-11

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

Examen de Chimie polyfonctionnelle

N° de carte d'étudiant :

Mercredi 25 mai 2011 – 10h-12h – Amphi Gutenberg

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

Exercice I (10 min)

1) Représenter dans l'espace l'équilibre conformationnel du (*R*,*R*)-1-chloro-2-phénylcyclohexane.
2) Quelle est la conformation la plus stable ? Justifier.

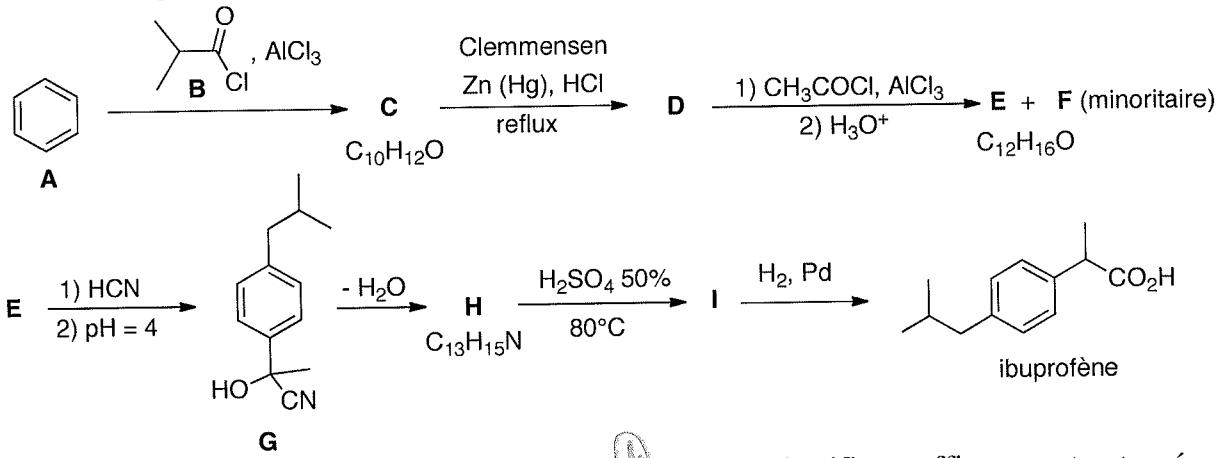
Exercice II (20 mn)

Le chauffage du chlorure de tert-butyle avec de l'éthanol conduit au mélange réactionnel suivant :
- 80 % d'oxyde de *tert*-butyle et d'éthyle (un éther),
- 20 % de méthylpropène.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction avec les formules semi-développées.
2) De quels types de réaction s'agit-il ?
3) Donner le mécanisme des deux réactions.
4) La concentration en éthanol est triplée. Quel est l'effet de cette modification sur la vitesse de la réaction ? Justifier votre réponse.

Exercice III (30 min)

L'ibuprofène $C_{13}H_{18}O_2$ est un anti-inflammatoire et analgésique bien connu. Il peut être synthétisé à partir du benzène par la suite de réactions ci-dessous.



1) Donner la structure des intermédiaires **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** et **I** en justifiant suffisamment votre réponse.
2) Ecrire le nom en nomenclature IUPAC des composés **B**, **C**, **D**, **E**, **I** et de l'ibuprofène.
3) Proposer une préparation de **A** à partir d'acide isobutyrique (ou 2-méthylpropanoïque).
4) Donner le nom des réactions conduisant à **C**, **D**, **G**, **I**.
5) Donner le mécanisme des réactions **A**-> **C**, **E**-> **G**, **H**-> **I**
6) Expliquer la formation de **E** et **F** (**F** étant minoritaire), et justifier la régiosélectivité obtenue.

Exercice IV (30 min) 8 pts

L'action d'une solution de permanganate de potassium concentrée, à chaud, sur un composé **A** (C_9H_{18}) conduit à un mélange équimolaire de **B** ($C_5H_{10}O$) et de **C** ($C_4H_8O_2$). Les spectres de RMN ^{1}H et IR des composés **B** et **C** sont donnés ci-dessous.

1 1) Calculer le nombre d'insaturations (DBE) de **B** et **C**.

4 2) Interpréter les données IR et les spectres RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des signaux) de **B** et **C**.

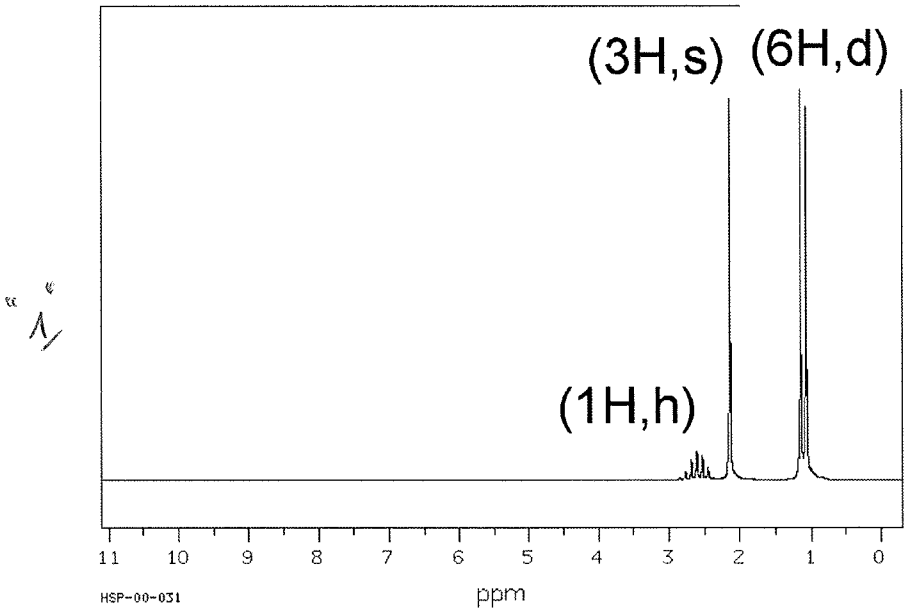
0,5 3) Donner les formules semi-développées et les noms de **B** et de **C**.

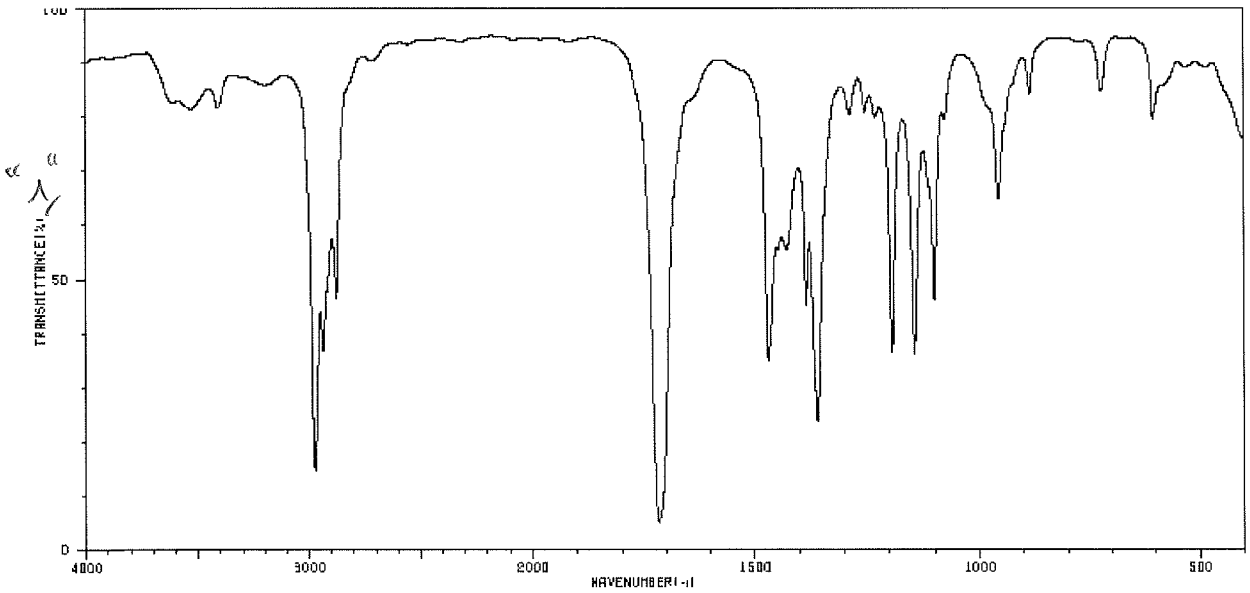
4) En déduire la structure de **A**.

5) L'action d'ozone en milieu réducteur (Zn) sur **A** aurait-elle conduit aux mêmes produits **B** et **C** ? Justifier votre réponse et donner la structure du (ou des) produit(s) formé(s).

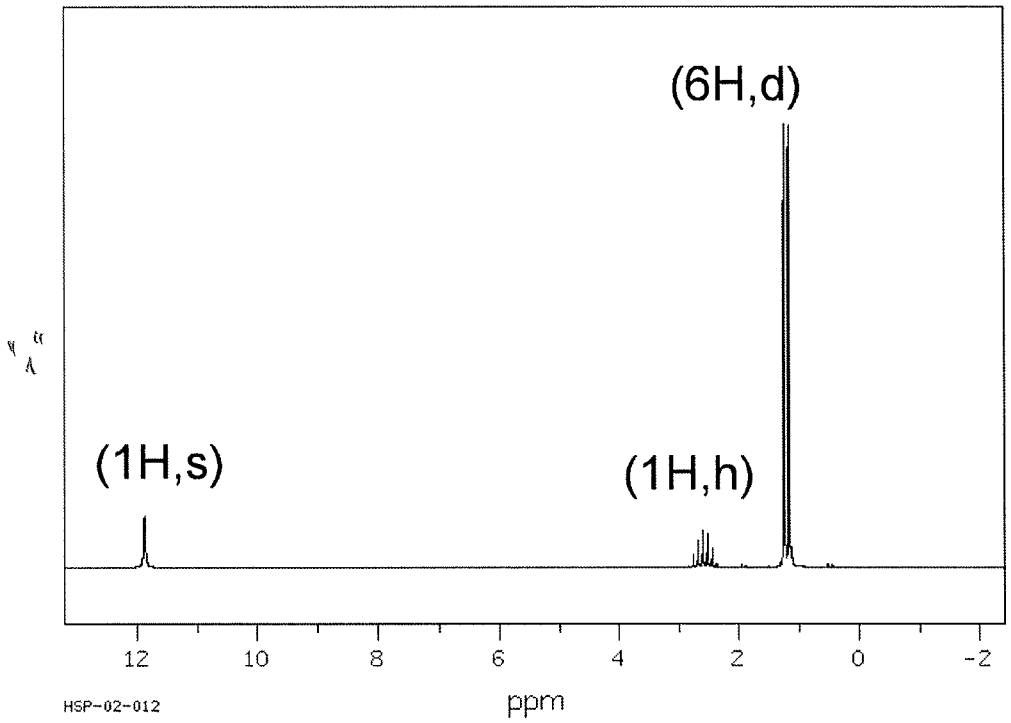
0,5 6) Donner le mécanisme d'ozonolyse de **A**.

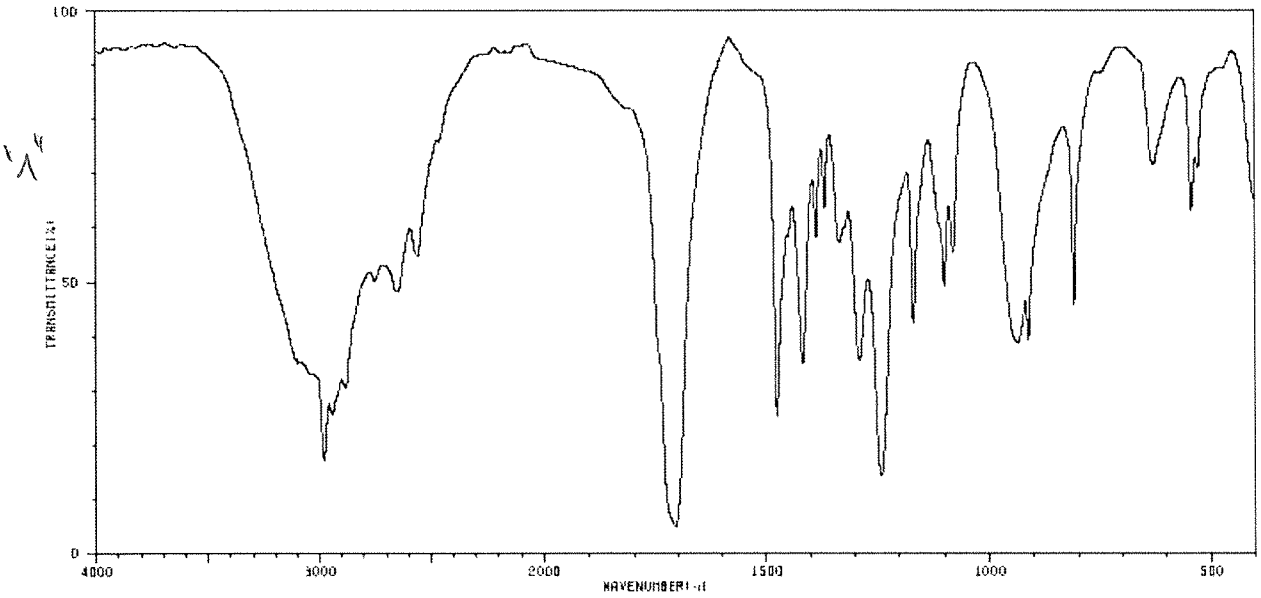
Spectres RMN ^{1}H et IR de B





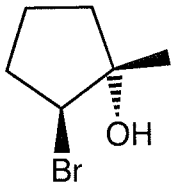
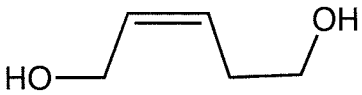
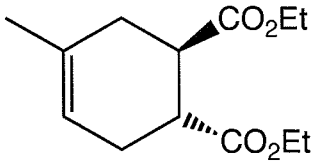
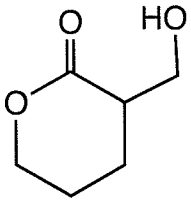
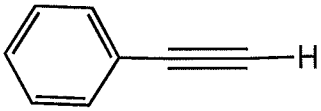
Spectres RMN ^{1}H et IR de C





<u>Exercice V</u> (30 mn) sur 7,5

On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A**, en justifiant suffisamment votre réponse.

	A	**B**
1,5	1-méthylcyclopentène	
1,5	acétylène	
1,5	2-méthylbutadiène	
1,5	δ-valérolactone (pentano-5-lactone)	
1,5	styrène	

L2SV-CP

2010-11 1

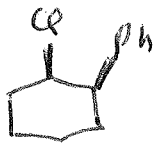
Examen de Chimie Polyfonctionnelle

25 mai 2011

Sur 30,5

I) 2pts

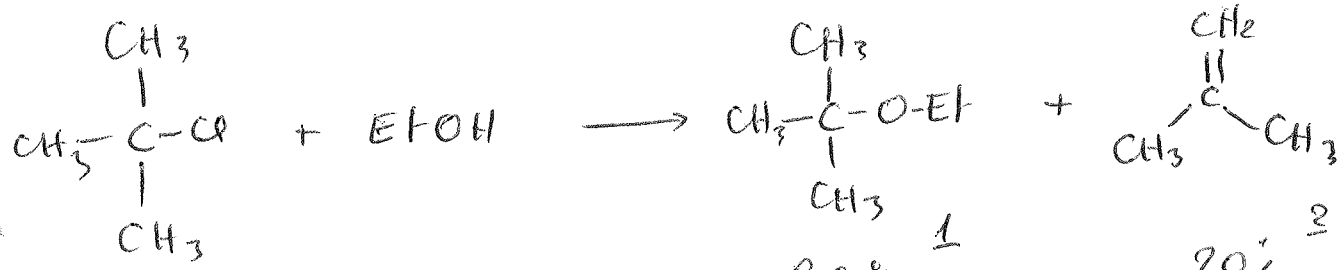
1,5



0,5

majoritaire Ph plus gros que Cl

II

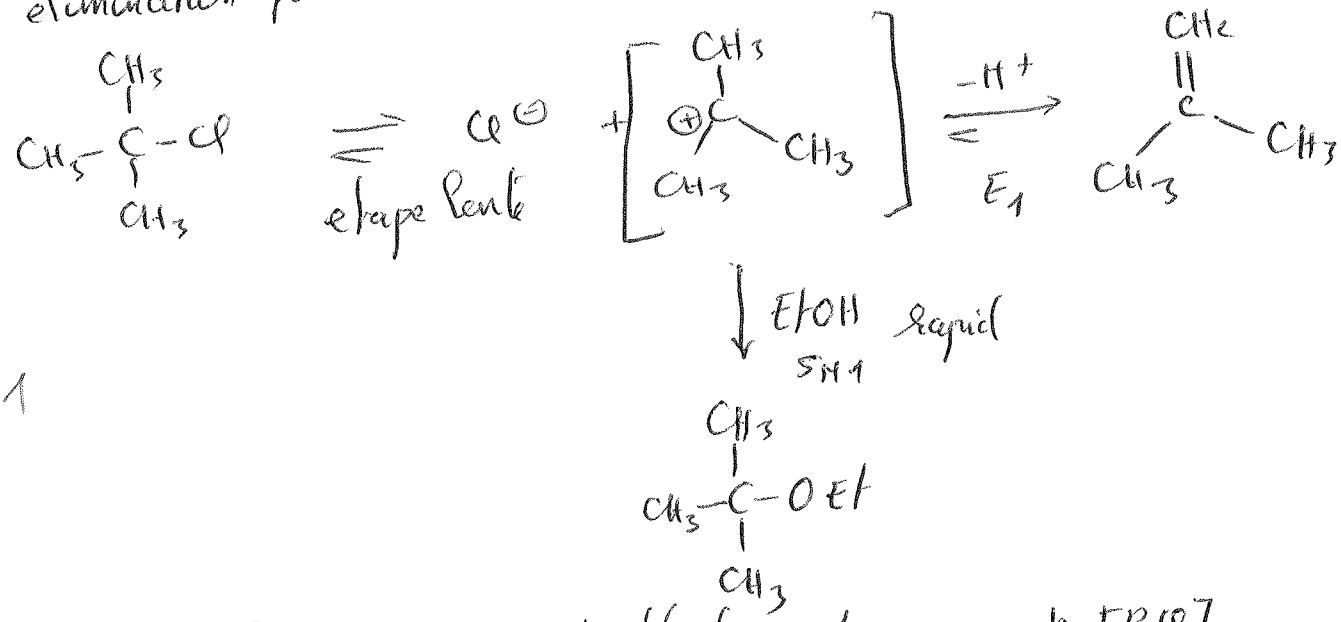


1) 1 80% 1 20% 2

2) substitution nucléophile pour la formation de 1 (S_N1)

1 élimination pour la formation de 2

3)



1 + 1

4) Comme la cinétique est d'ordre 1 $v = k[RCl]$

et que l'éthanol n'intervient pas ds l'équation de vitesse

1 l'augmentation de la concentration en EtOH ne change rien

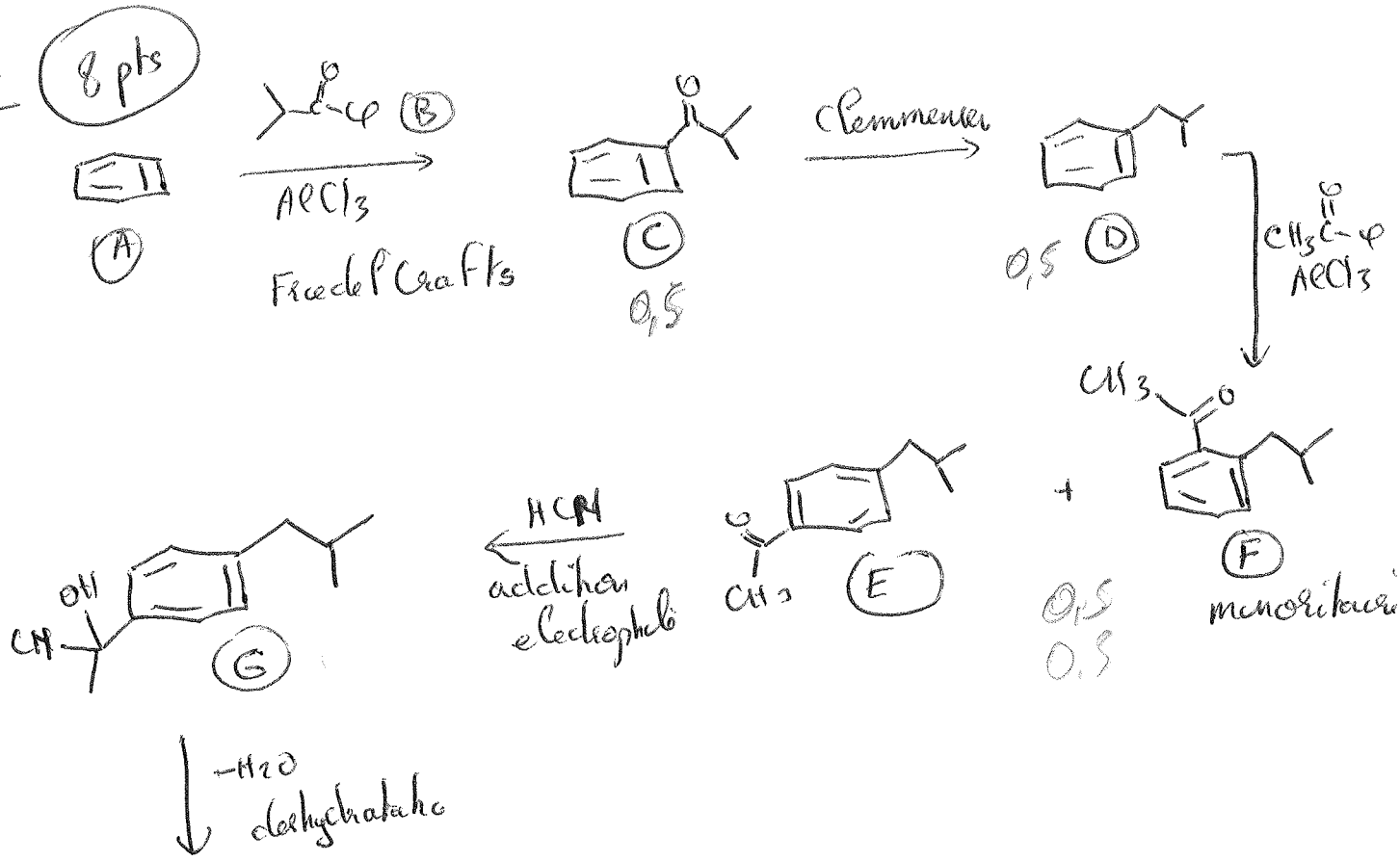
à cette réaction

NB : la formation du produit d'élimination est la preuve de la formation d'un carbocation intermédiaire et donc des mécanismes E_1 et/ou S_N1

L2SV-BC 25 mai 2011

III (8 pts)

1)



2) (B) chlorure de 2-méthylpropanoyle

(C) 2-méthyl-1-phénylpropanone
phényl-i-propyl cétone

6x0,25

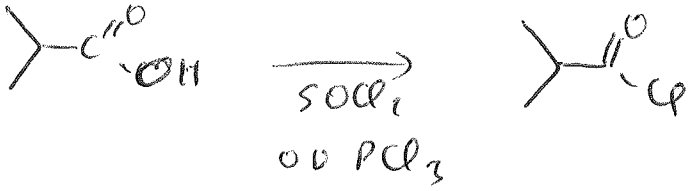
(D) 2-méthyl-1-phényl propane

(E) 4-(2-méthylpropyl) acétophénone

(I) acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl] propénoïque

ibuprofène acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl] propanoïque

0,5 3)

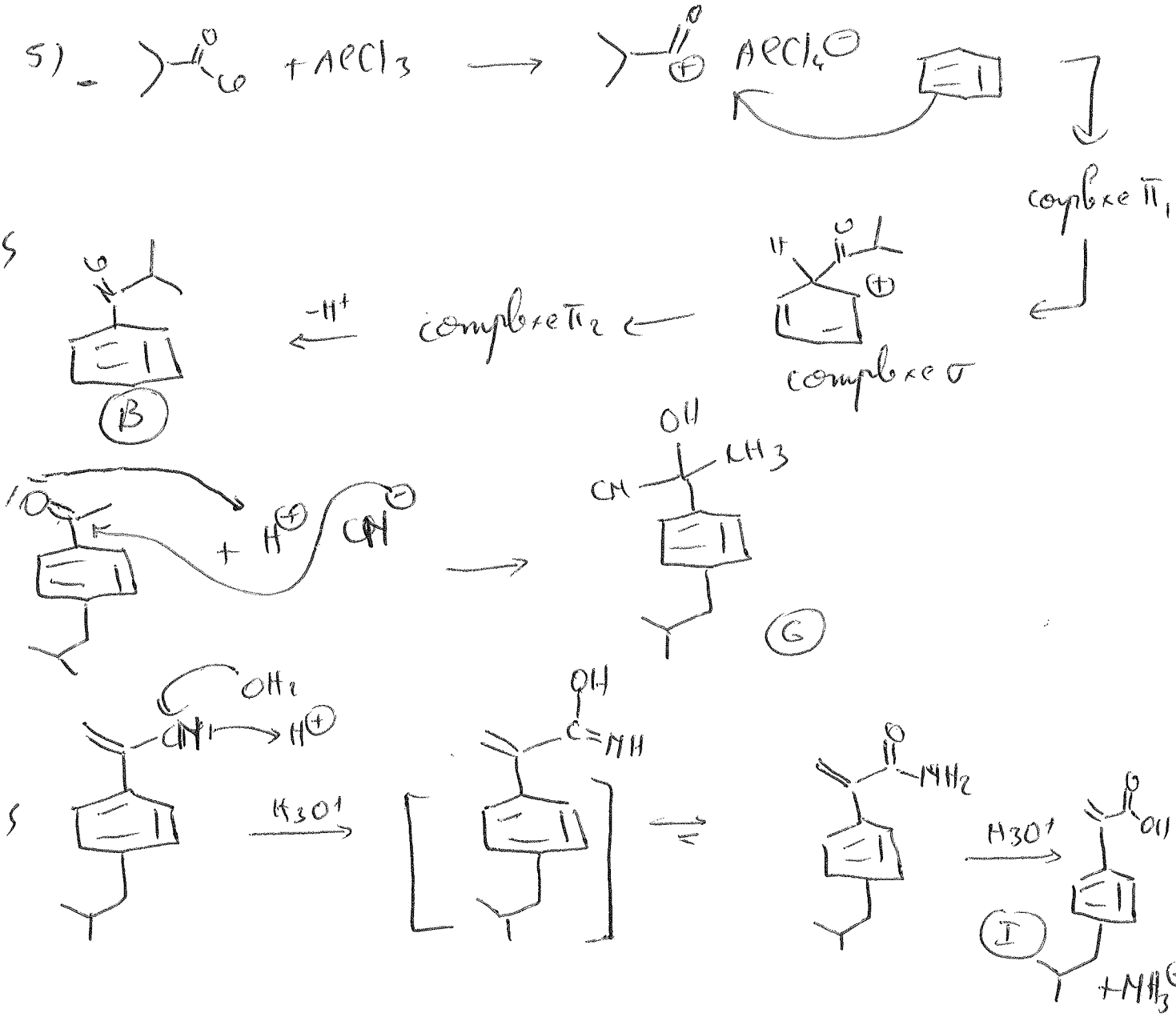


4) A → C Friedel Crafts C → D Reduction

4×0,25 E → G Addition électrophile

H → I hydrolyse

5)



0,5

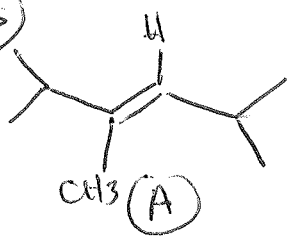
0,5

0,5

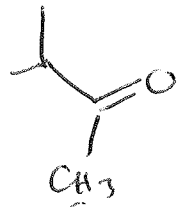
6)

0,5 groupe alkyl inducteur +I } → Favorise l'orientation de la SEAr en ortho et para.

IV) (8pts)

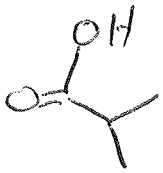


$\xrightarrow[\text{conc. chaud}]{KMnO_4}$



(B)
$C_5H_{10}O$

+



(C)
$C_4H_8O_2$

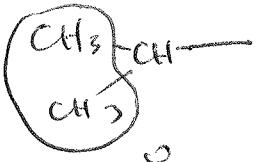
1) (B) $C_5H_{10}O$ $n_c = \frac{2\times5+2-10}{2} = 1$

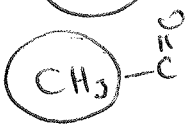
1pt

(C) $C_4H_8O_2$ $n_c = \frac{2\times4+2-8}{2} = 1$

2) (B) RMN ^1H doublet intensité 6H 1,1 ppm

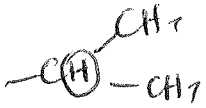
4pts





singulet intensité 3
2,1 ppm

1



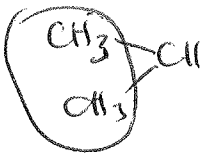
2,5 ppm heptuplet intensité 1

IR : 1710 cm^{-1} $\bar{\nu}_{C=O}$

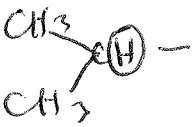
1

1470 cm^{-1} δ_{C-C}

(C) doublet 1,5 ppm



multiplet (heptuplet) 2,3 ppm



1

singulet 1H 11,9 ppm

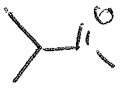
IR : $\bar{\nu}_{C=O}$ 1700 cm^{-1}

$\bar{\nu}_{OH}$ (acide) 2500 - 3500 cm^{-1}

1

$\bar{\nu}_{C-O}$ 1210 cm^{-1}

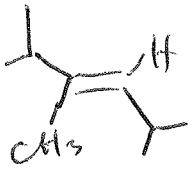
1pt 3)



(B) méthyl-i-propyl cétone
3-méthylbutanone

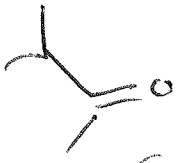
(C) acide iso butyrique
acide 2-méthyl propanoïque

0,5pt 4)



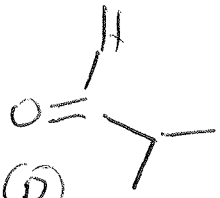
(A)

5) (A) $\xrightarrow[2)\ Zn]{1)\ O_3}$



(B)
3-méthylbutanone

+

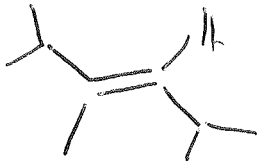


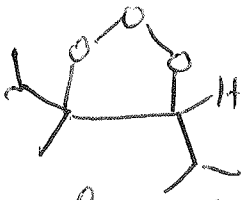
(D)
iso butyraldéhyde
2-méthyl propanal

1pt

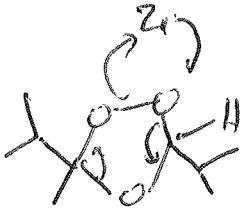
En milieu réducteur la décomposition du ozonide intermédiaire conduit aux aldéhydes correspondant

6)





molozonide

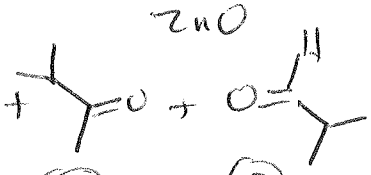


ozonide

0,5pt

$\downarrow Zn$

ZnO

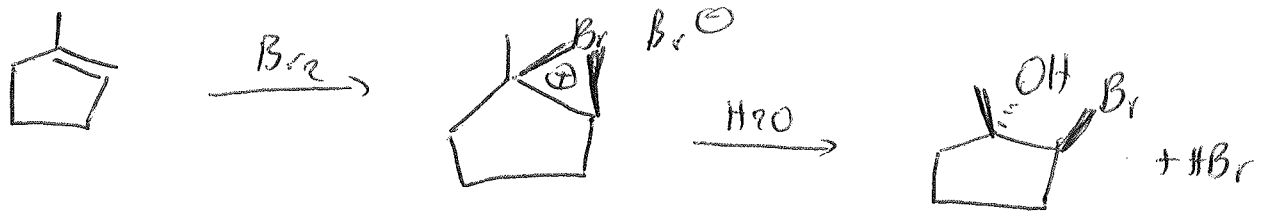


(B) (D)

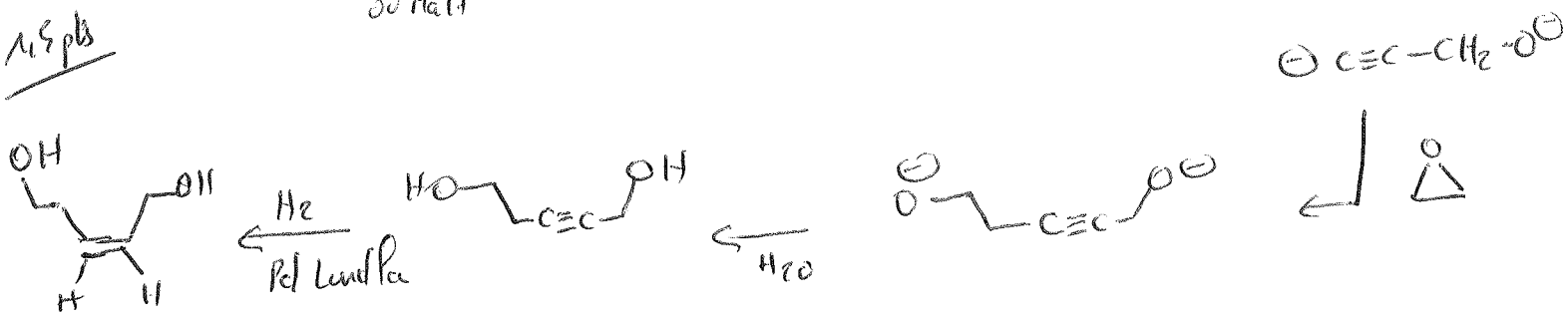
7,5 pts

V

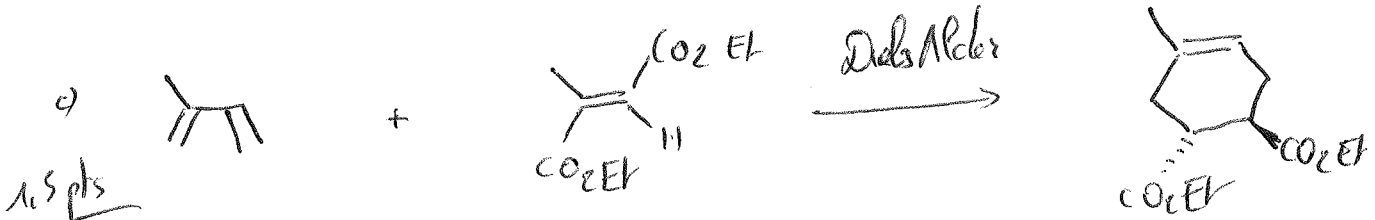
a) 1,5 pt



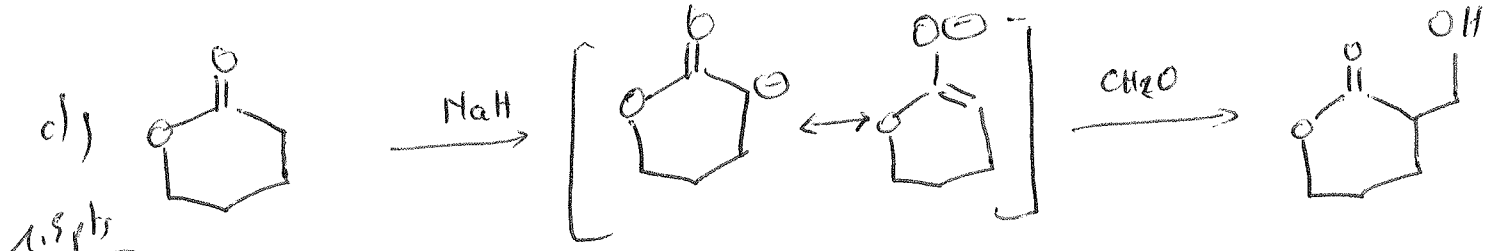
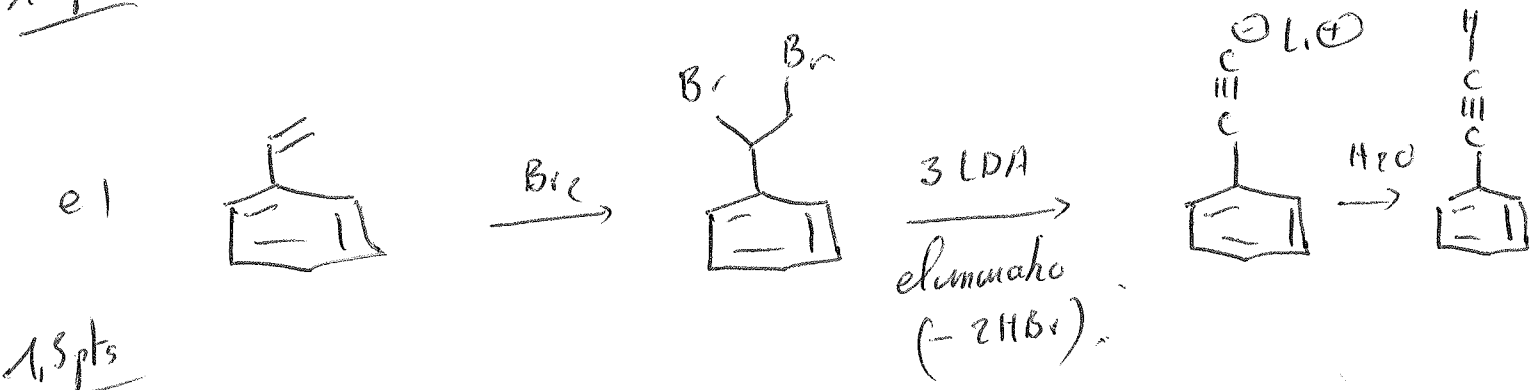
b) 1,5 pts



c) 1,5 pts



d) 1,5 pts



e) 1,5 pts