

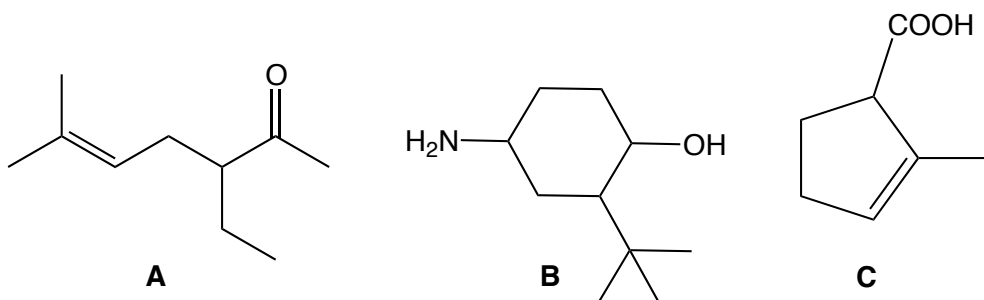
Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2
Chimie des Polyfonctionnels

CC – durée : 2h – Jeudi 4 avril 2013

*La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge – Répondre sur le sujet*

Exercice 1

Nommer les composés suivants sans omettre de préciser, si nécessaire, la stéréochimie.



A	
B	
C	

Exercice 2

Donner les formules développées des composés en précisant, si nécessaire, la stéréochimie.

<i>N</i> -(4-hydroxyphényl)éthanamide ou paracétamol	(<i>S</i>)-2-éthoxy propanoate d'éthyle

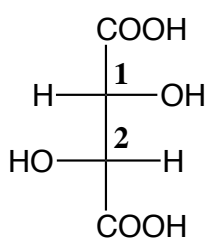
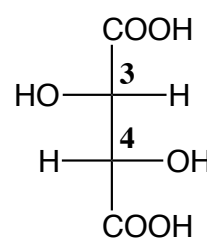
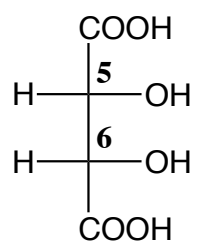
Exercice 3

On considère l'aldose de structure $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CHOH-CHO}$.

- 1) Représenter en projection de Fischer les différents stéréoisomères de ce composé.
- 2) Indiquer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.
- 3) Préciser sur les projections de Fischer les configurations R ou S des atomes de carbone asymétrique.
- 4) A quelle série D ou L appartiennent les différents stéréoisomères ?

Exercice 4 : Acide tartrique

Compléter le tableau suivant en vous aidant des données du composé **A**. Pour les propriétés physiques des molécules **B** et **C**, une simple comparaison par rapport à la première colonne est demandée ("différent" ou "égal").

	 Composé A	 Composé B	 Composé C
Configurations absolues des atomes de carbone asymétrique	C1 : C2 :	C3 : C4 :	C5 : C6 :
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$	+ 12°	☐ Différent ☐ Egal	☐ Différent ☐ Egal
Point de fusion	168-170°C	☐ Différent ☐ Egal	☐ Différent ☐ Egal
Le composé possède une activité optique.	☐ Oui ☐ Non	☐ Oui ☐ Non	☐ Oui ☐ Non

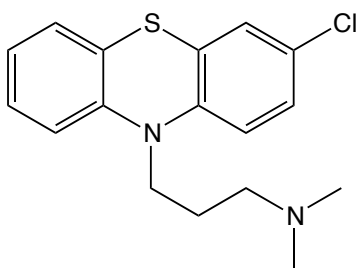
Exercice 5 : Ordre de stabilité des carbocations/carbanions

Indiquer (cocher les bonnes réponses) pour chaque espèce si elles sont stabilisées ou non, et si cette stabilité/instabilité est dû à des effets mésomères ou inductifs.

$\oplus$ $\text{CH}_3\text{—CH—CHO}$ ☐ stabilisé ☐ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☐ par effet inductif	$\oplus$ $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ☐ stabilisé ☐ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☐ par effet inductif
$\ominus$ $\text{CH}_3\text{—CH—CHO}$ ☐ stabilisé ☐ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☐ par effet inductif	$\ominus$ $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ☐ stabilisé ☐ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☐ par effet inductif

Exercice 6

La chlorpromazine, appartenant à la famille des tranquillisants, a pour formule développée :

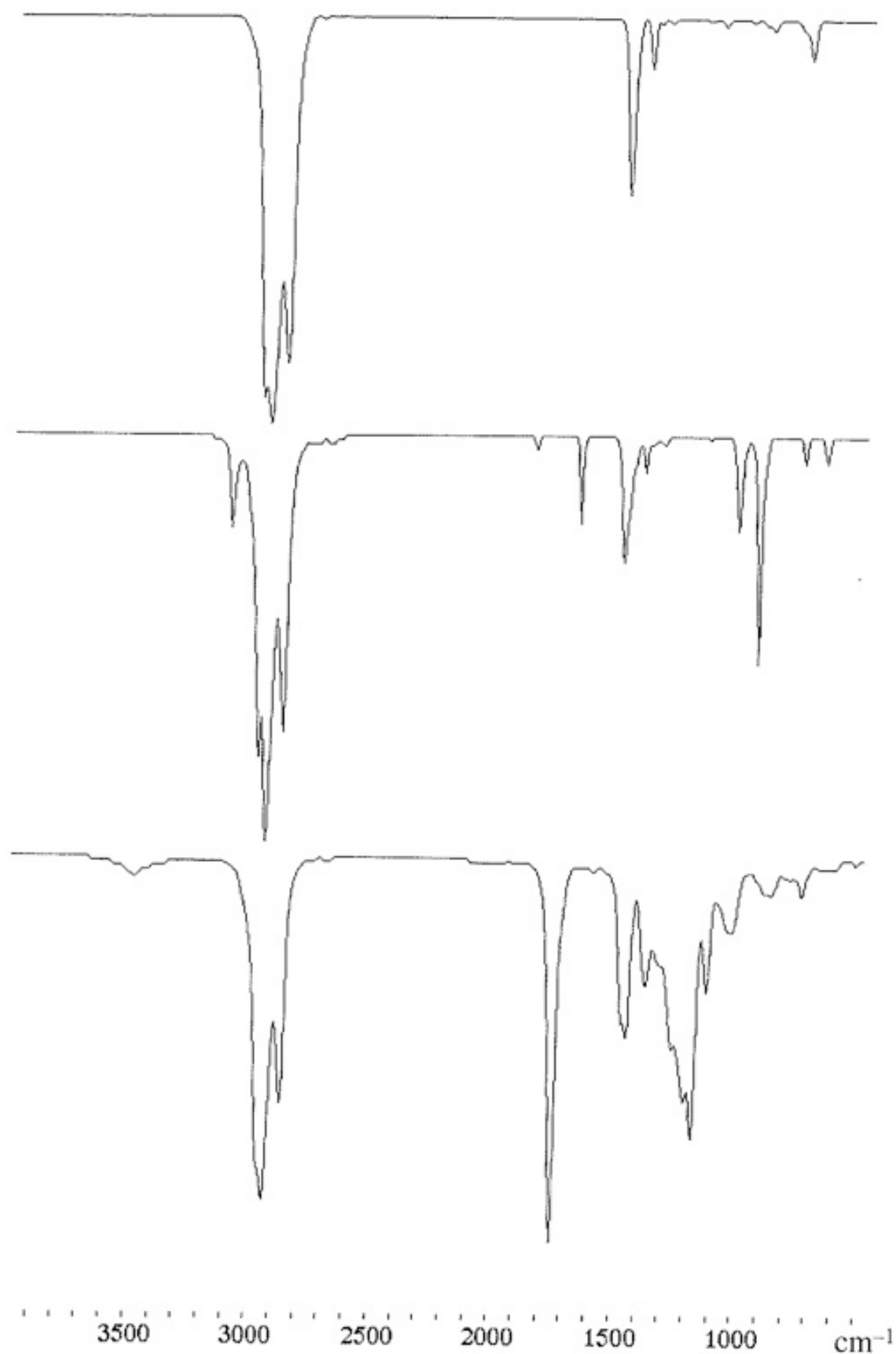


Parmi les deux atomes d'azote, quel est celui qui présente la basicité la plus importante ? Justifier votre réponse.

Exercice 7

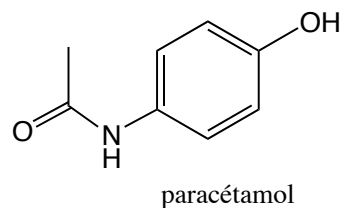
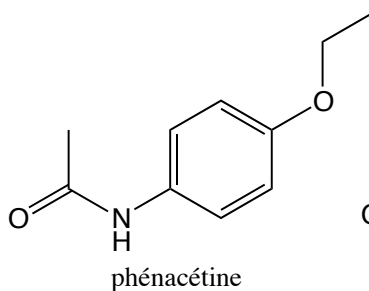
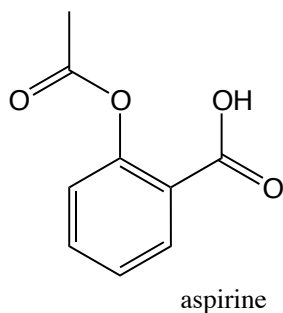
Les spectres infrarouge de l'octane, de l'octanoate de méthyle et de l'oct-1-ène sont reproduits ci-après.

- 1) Donner les formules développées des 3 composés.
- 2) Attribuer à chaque composé le spectre infrarouge correspondant en indiquant par une croix la(les) bande(s) caractéristique(s). Préciser pour chaque bande IR de quel type de vibration il s'agit.

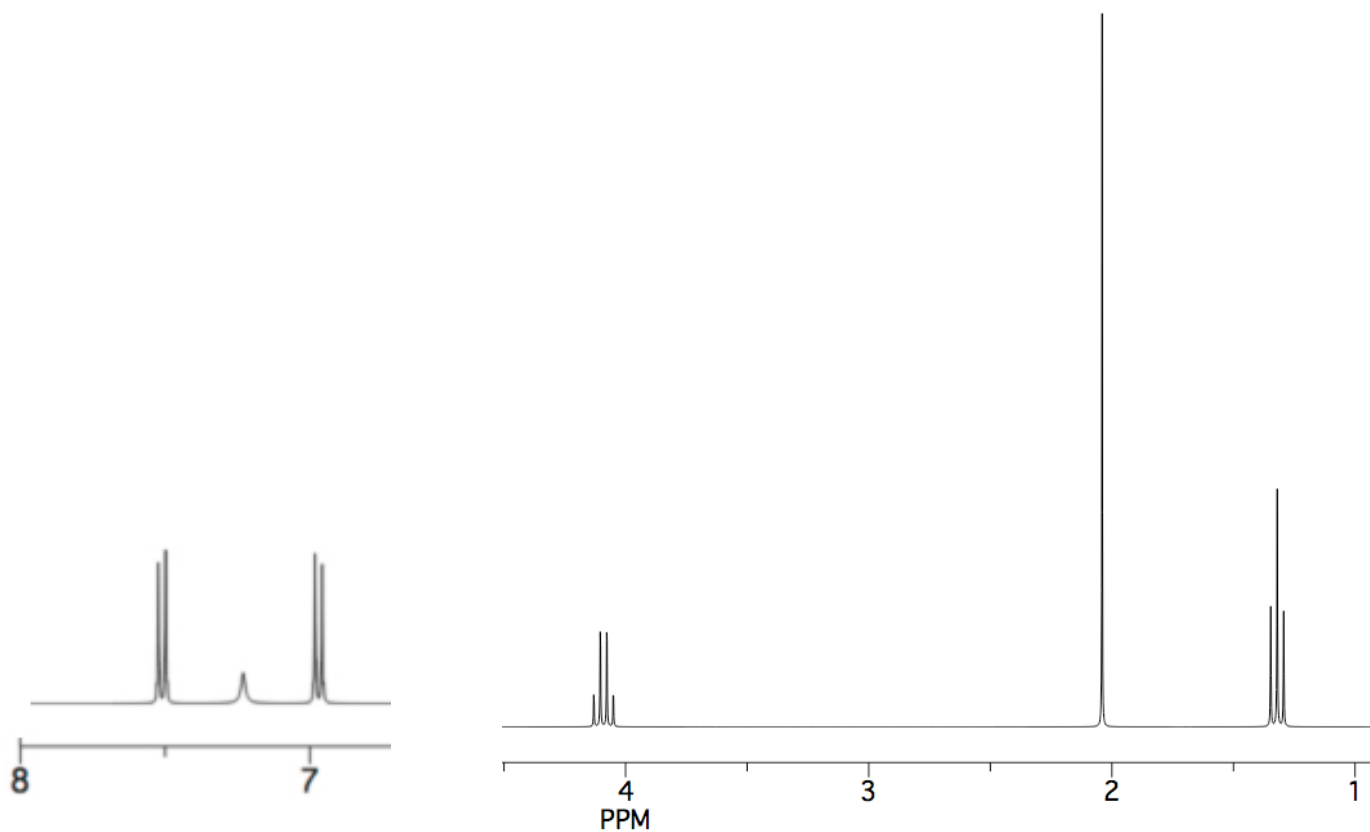


Exercice 8

1) Est-il possible de distinguer ces 3 composés par spectroscopie infrarouge ? Justifier.



2) Parmi les trois composés ci-dessus, quel est celui dont le spectre RMN ^1H est donné ci-après ? Justifier votre réponse (attribution et multiplicité des signaux).



Exercice 9

Le (2*R*,3*S*)-2-bromo-3-méthylpentane **A**, traité par de l'éthanolate de sodium (EtONa) dans l'éthanol, conduit à un mélange optiquement actif de deux produits **B** et **C**. Une analyse infrarouge de la solution permet d'observer les bandes de vibration des liaisons C-O (composé **B**) et C=C (composé **C**).

1) Formation du composé B

Nom de la réaction ?

Mécanisme de la réaction (représenter en perspective vos molécules) ?

Conséquence stéréochimique du mécanisme retenu ?

Equation de vitesse de la réaction ?

Ordre global de la cinétique de réaction ?

2) Formation du composé C

Nom de la réaction ?

Mécanisme de la réaction (représenter en perspective vos molécules) ?

Conséquence stéréochimique du mécanisme retenu ?

Equation de vitesse de la réaction ?

Ordre global de la cinétique de réaction ?

3) Que faut-il faire pour former préférentiellement le composé **C** ?

Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2

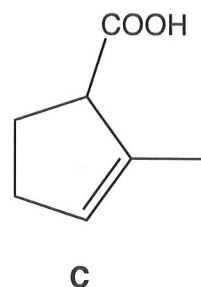
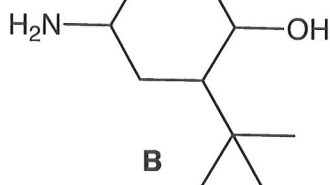
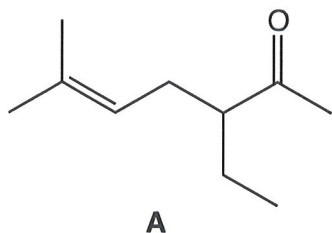
Chimie des Polyfonctionnels

CC – durée : 2h – Jeudi 4 avril 2013

*La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.
Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge – Répondre sur le sujet*

Exercice 1 1,5

Nommer les composés suivants sans omettre de préciser, si nécessaire, la stéréochimie.



A	0,5
B	0,5
C	0,5

Exercice 2 1,5

Donner les formules développées des composés en précisant, si nécessaire, la stéréochimie.

<i>N</i>-(4-hydroxyphényl)éthanamide ou paracétamol 0,5	(<i>S</i>)-2-éthoxy propanoate d'éthyle 0,5 + 0,5(<i>S</i>)
---	---

/4

Exercice 3

On considère l'aldose de structure $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$.

- 1) Représenter en projection de Fischer les différents stéréoisomères de ce composé. $0,25 \times 4 = 1$
- 2) Indiquer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères. $0,5 + 0,5 = 1$
- 3) Préciser sur les projections de Fischer les configurations R ou S des atomes de carbone asymétrique. $0,25 \times 4 = 1$
- 4) A quelle série D ou L appartiennent les différents stéréoisomères ? $0,25 \times 4 = 1$

Exercice 4 : Acide tartrique

3,5

Compléter le tableau suivant en vous aidant des données du composé A. Pour les propriétés physiques des molécules B et C, une simple comparaison par rapport à la première colonne est demandée ("différent" ou "égal").

	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C}^1 - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C}^2 - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ Composé A	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C}^3 - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C}^4 - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ Composé B	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C}^5 - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C}^6 - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ Composé C
Configurations absolues des atomes de carbone asymétrique	C1 : C2 : 0,5	C3 : C4 : 0,5	C5 : C6 : 0,5
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$	+ 12°	☐ Différent ☐ Egal 0,25	☐ Différent ☐ Egal 0,25
Point de fusion	168-170°C	☐ Différent ☐ Egal 0,25	☐ Différent ☐ Egal 0,25
Le composé possède une activité optique.	☐ Oui ☐ Non 0,25	☐ Oui ☐ Non 0,25	☐ Oui ☐ Non 0,5

Exercice 5 : Ordre de stabilité des carbocations/carbanions

2

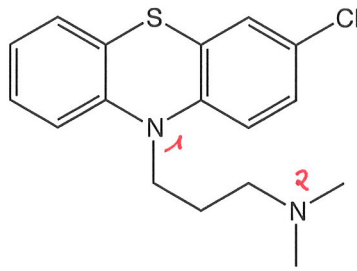
Indiquer (cocher les bonnes réponses) pour chaque espèce si elles sont stabilisées ou non, et si cette stabilité/instabilité est dû à des effets mésomères ou inductifs.

$\oplus$ 2x 0,25 $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO}$ ☐ stabilisé ☒ non stabilisé ☒ par effet mésomère ☐ par effet inductif	$\oplus$ 2x 0,25 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ ☒ stabilisé ☐ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☒ par effet inductif
$\ominus$ 2x 0,25 $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO}$ ☒ stabilisé ☐ non stabilisé ☒ par effet mésomère ☐ par effet inductif	$\ominus$ 2x 0,25 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ ☐ stabilisé ☒ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☒ par effet inductif

Exercice 6

2,5

La chlorpromazine, appartenant à la famille des tranquillisants, a pour formule développée :



Parmi les deux atomes d'azote, quel est celui qui présente la basicité la plus importante ? Justifier votre réponse.

réponse = $N_2 = 0,5$

justifier = méconnaissance = 1

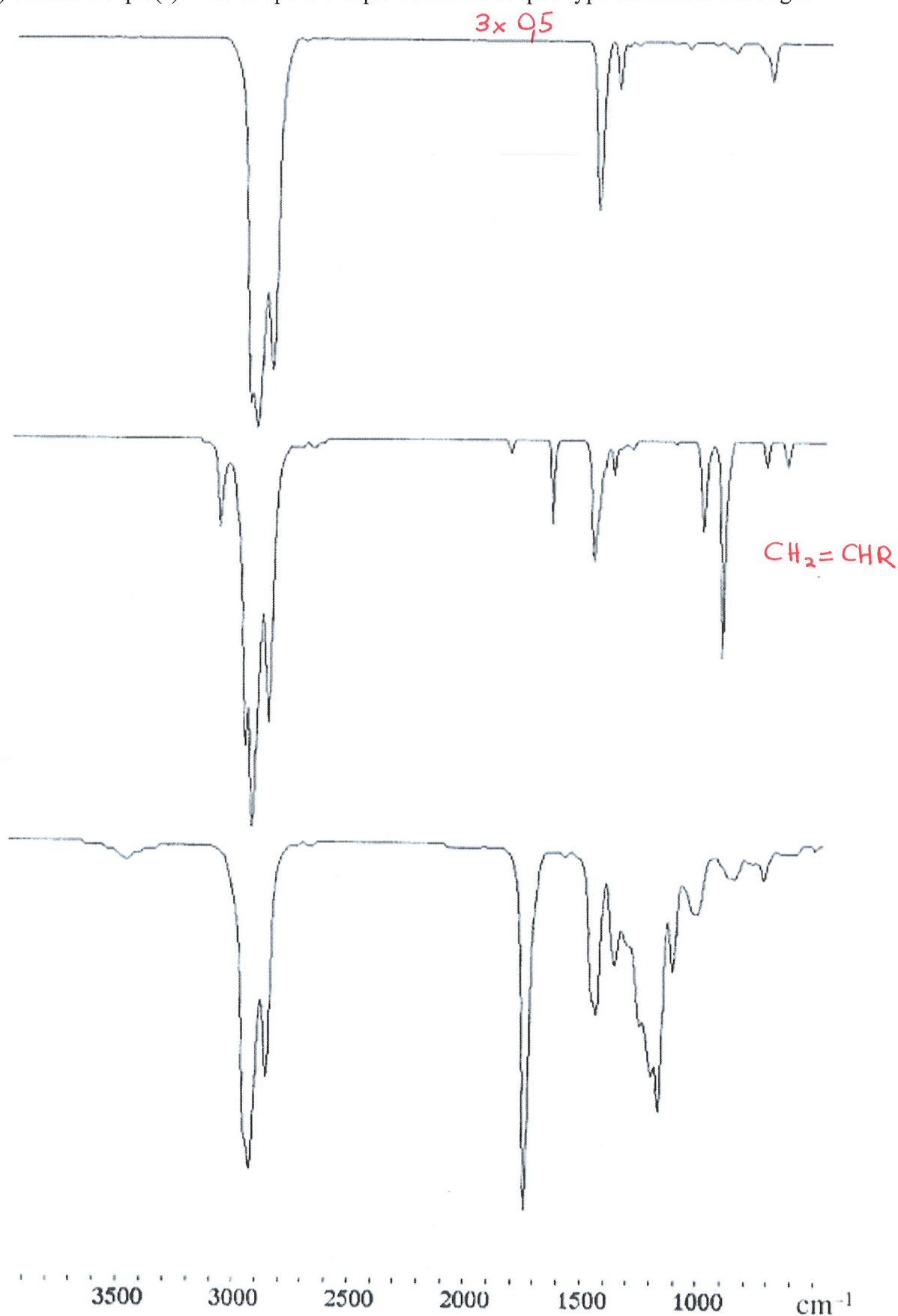
justifier = 1

Exercice 7

3

Les spectres infrarouge de l'octane, de l'octanoate de méthyle et de l'oct-1-ène sont reproduits ci-après.

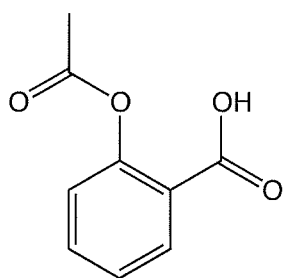
- 1) Donner les formules développées des 3 composés. 3 x 0,5
- 2) Attribuer à chaque composé le spectre infrarouge correspondant en indiquant par une croix la(les) bande(s) caractéristique(s). Préciser pour chaque bande IR de quel type de vibration il s'agit. 3 x 0,5



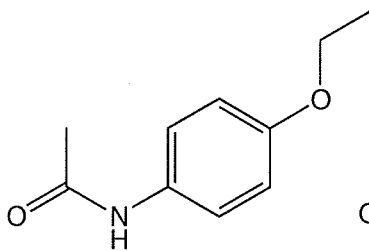
Exercice 8

3

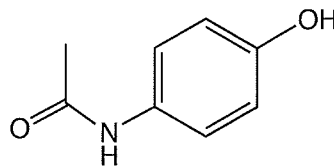
1) Est-il possible de distinguer ces 3 composés par spectroscopie infrarouge ? Justifier.



aspirine



phénacétine

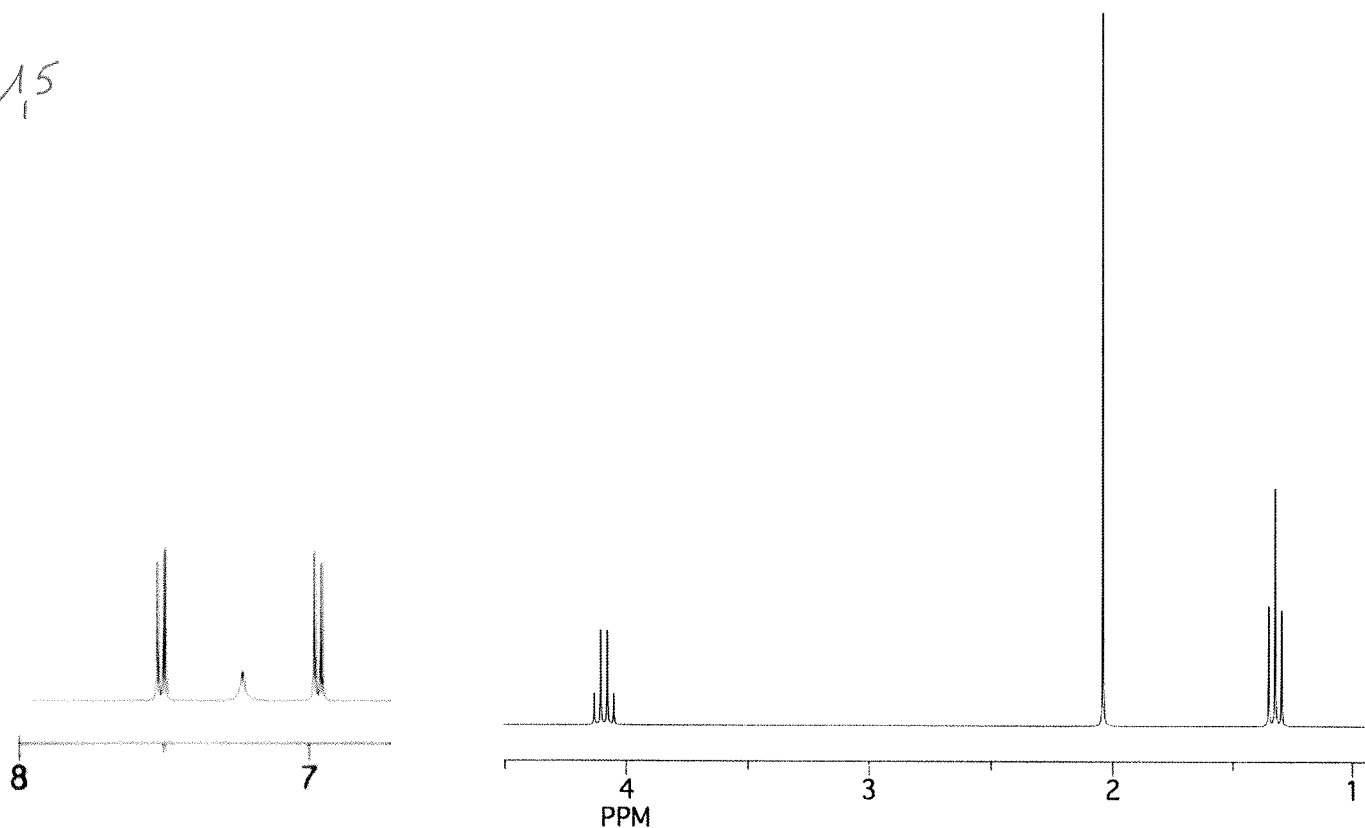


paracétamol

1,5

2) Parmi les trois composés ci-dessus, quel est celui dont le spectre RMN ^1H est donné ci-après ? Justifier votre réponse (attribution et multiplicité des signaux).

1,5



Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2

Chimie des Polyfonctionnels

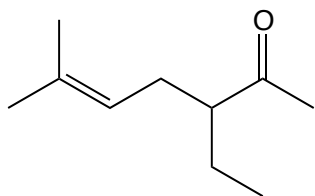
CC correction – durée : 2h – Jeudi 4 avril 2013

La calculatrice est autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.

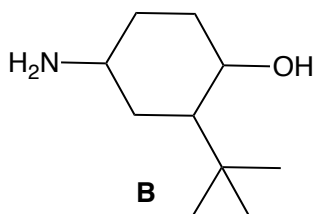
Document fourni : les tables de spectroscopie – Répondre sur le sujet

Exercice 1

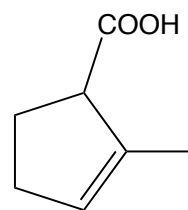
Nommer les composés suivants sans omettre de préciser, si nécessaire, la stéréochimie.



A



B



C

A	3-éthyl-6-méthylhept-5-èn-2-one
B	4-amino-2-(<i>tert</i> -butyl)cyclohexanol
C	acide 2-méthyl cyclopent-2-énoïque

Exercice 2

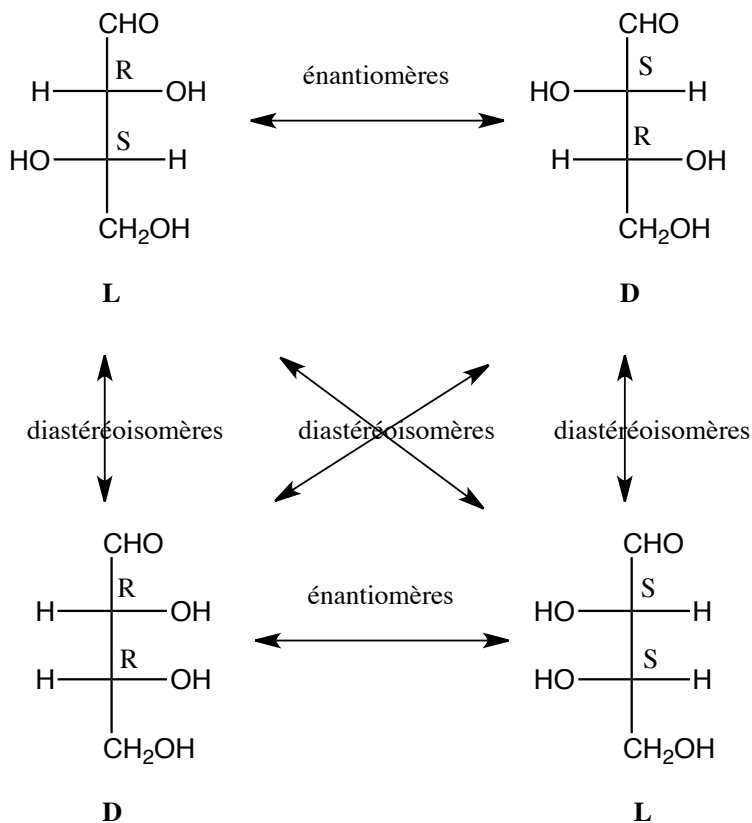
Donner les formules développées des composés en précisant, si nécessaire, la stéréochimie.

<i>N</i>-(4-hydroxyphényl)éthanamide ou paracétamol	(<i>S</i>)-2-éthoxy propanoate d'éthyle
--	--

Exercice 3

On considère l'aldose de structure $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$.

- 1) Représenter en projection de Fischer les différents stéréoisomères de ce composé.
- 2) Indiquer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.
- 3) Préciser sur les projections de Fischer les configurations R ou S des atomes de carbone asymétrique.
- 4) A quelle série D ou L appartiennent les différents stéréoisomères ?



Exercice 4 : Acide tartrique

	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{1} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{2} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ Composé A	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{3} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{4} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ Composé B	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{5} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{6} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ Composé C
Configurations absolues des atomes de carbone asymétrique	C1 : R C2 : R	C3 : S C4 : S	C5 : R C6 : S
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$	+ 12°	■ Différent □ Egal - 12°	■ Différent □ Egal
Point de fusion	168-170°C	□ Différent ■ Egal	■ Différent □ Egal
Le composé possède une activité optique.	■ Oui □ Non	■ Oui □ Non	□ Oui ■ Non

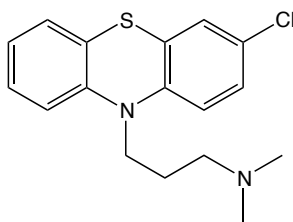
Exercice 5 : Ordre de stabilité des carbocations/carbanions

Indiquer (cocher les bonnes réponses) pour chaque espèce si elles sont stabilisées ou non, et si cette stabilité/instabilité est dû à des effets mésomères ou inductifs.

$\oplus$ $\text{CH}_3\text{—CH—CHO}$ ☐ stabilisé ☒ non stabilisé ☒ par effet mésomère ☐ par effet inductif	$\oplus$ $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ☒ stabilisé ☐ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☒ par effet inductif
$\ominus$ $\text{CH}_3\text{—CH—CHO}$ ☒ stabilisé ☐ non stabilisé ☒ par effet mésomère ☐ par effet inductif	$\ominus$ $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ☐ stabilisé ☒ non stabilisé ☐ par effet mésomère ☒ par effet inductif

Exercice 6

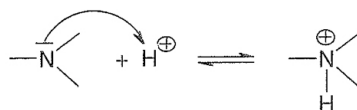
La chloropromazine, appartenant à la famille des tranquillisants, a pour formule développée :



Parmi les deux atomes d'azote, quel est celui qui présente la basicité la plus importante ? Justifier votre réponse.

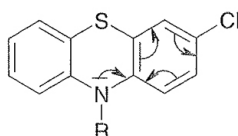
Solution

La basicité de l'atome d'azote d'une fonction amine est liée étroitement à la *disponibilité du doublet libre* situé sur cet atome. Si le doublet est en permanence localisé sur l'azote, le composé possède un caractère basique marqué dû à la faculté de pouvoir fixer un proton pour former l'acide conjugué correspondant



En revanche si, en raison d'une conjugaison entre le doublet de l'atome d'azote et une partie du squelette de la molécule, il existe des formes de résonance impliquant ce doublet, celui-ci sera alors partiellement délocalisé. Cette *participation du doublet* dans la *délocalisation* le rend alors moins disponible pour fixer un proton et *diminue* d'autant la *basicité*.

Ici le doublet de l'azote **1**, situé dans le cycle hexagonal soufré, est conjugué avec les noyaux aromatiques ; on peut écrire par exemple :



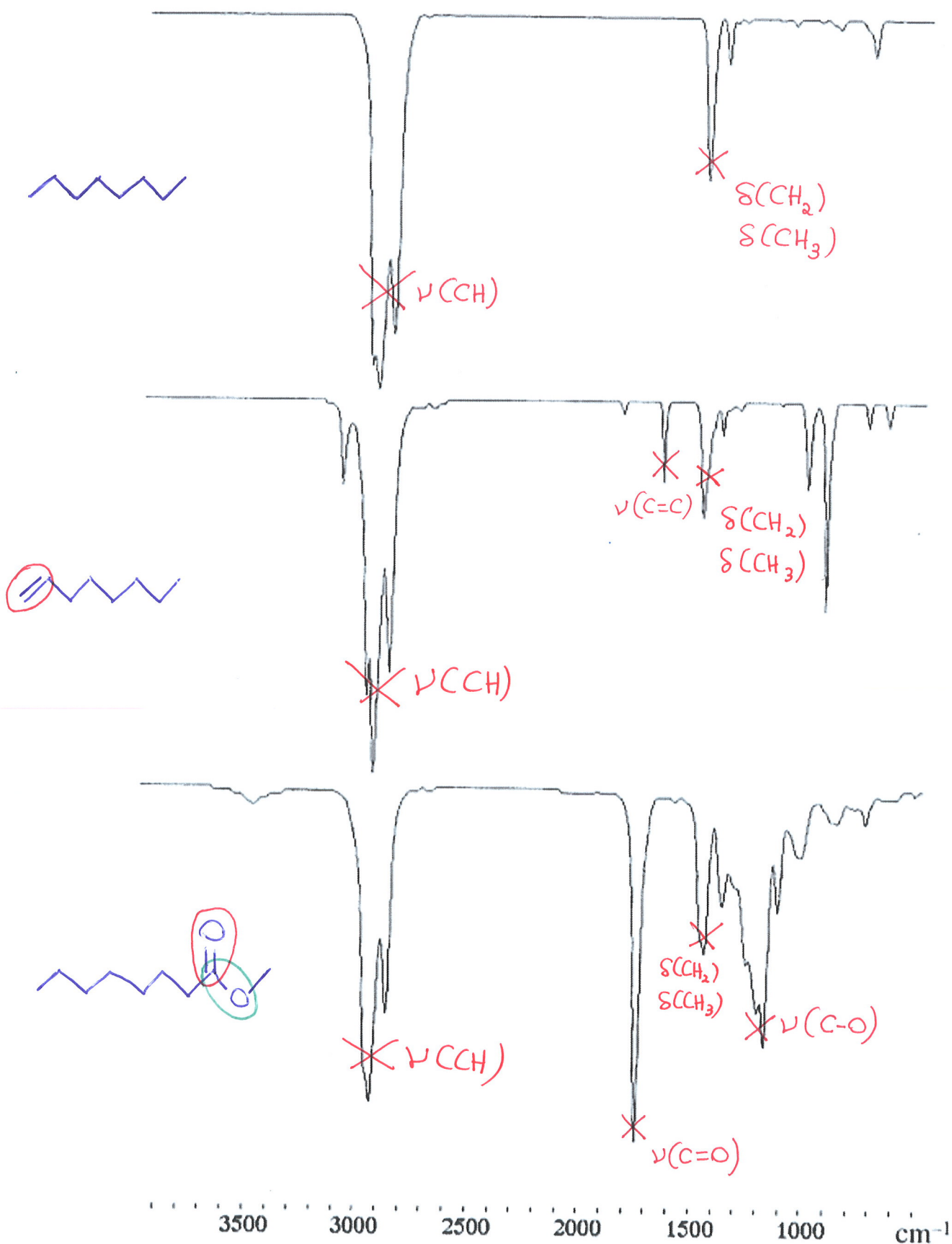
Cet azote est donc très peu basique. À l'opposé, l'atome d'azote **2**, pour lequel aucune délocalisation du doublet n'est possible, manifeste un caractère basique important.

Exercice 7

Les spectres infrarouge de l'octane, de l'octanoate de méthyle et de l'oct-1-ène sont reproduits ci-après.

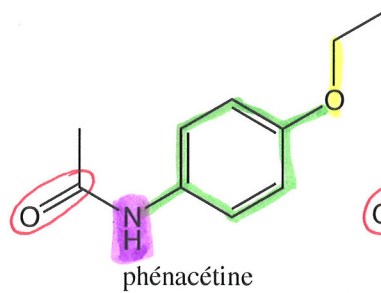
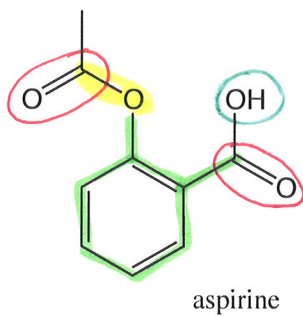
1) Donner les formules développées des 3 composés.

2) Attribuer à chaque composé le spectre infrarouge correspondant en indiquant par une croix la(les) bande(s) caractéristique(s). Préciser pour chaque bande IR de quel type de vibration il s'agit.

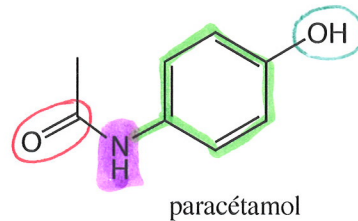


Exercice 8

1) Est-il possible de distinguer ces 3 composés par spectroscopie infrarouge ? Justifier.



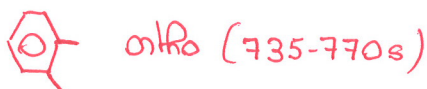
La réponse est OUI.



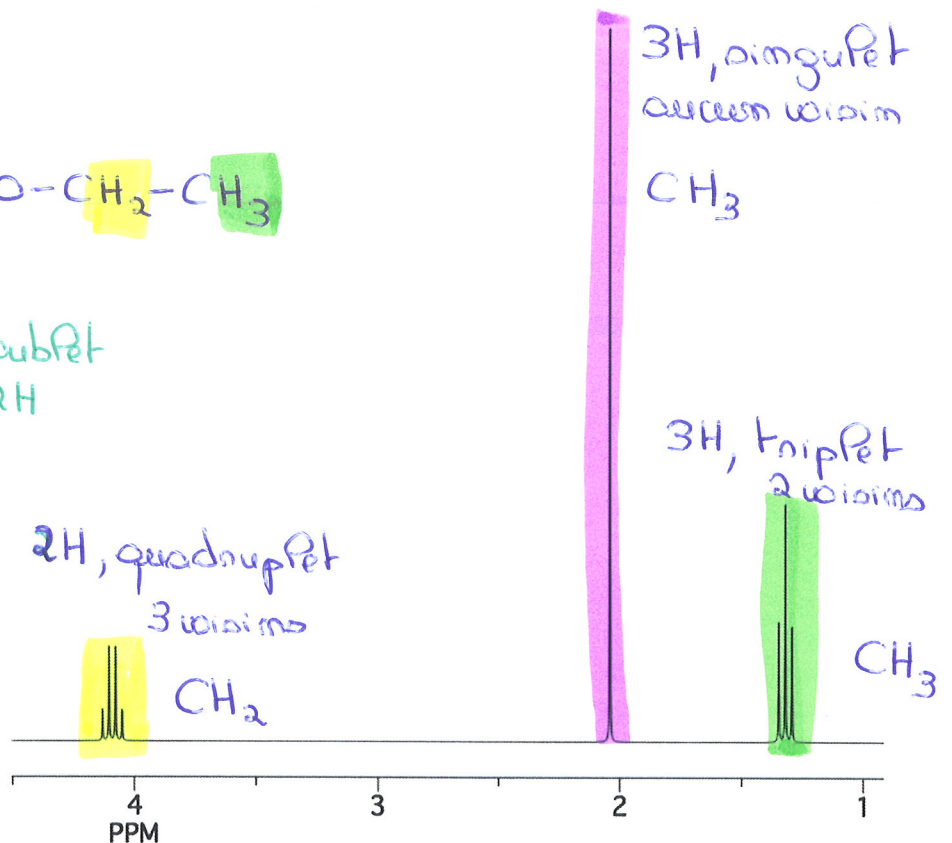
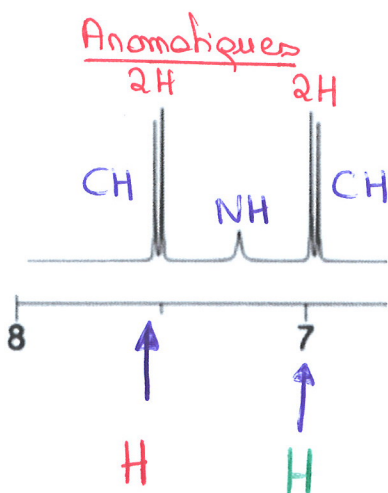
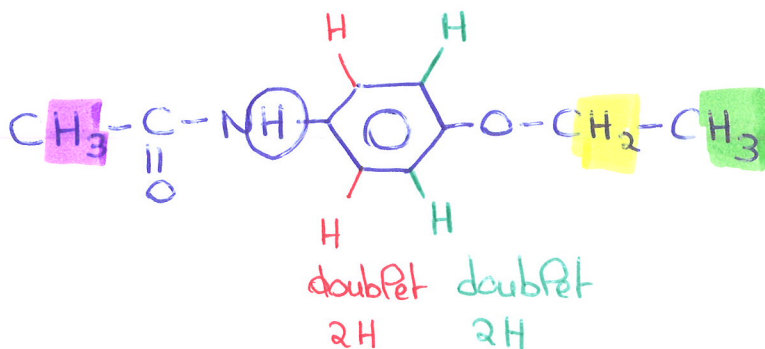
$\nu(C=O)$ éster
 $\nu(C-O)$ éster
 $\nu(C=O)$ acide carboxylique
 $\nu(OH)$ acide carboxylique

$\nu(C=O)$ amide
 $\nu(NH)$ amide
 $\nu(C-O)$ éther

$\nu(C=O)$ amide
 $\nu(NH)$ amide
 $\nu(OH)$ phénol



2) Parmi les trois composés ci-dessus, quel est celui dont le spectre RMN 1H est donné ci-après ? Justifier votre réponse (attribution et multiplicité des signaux).



Exercice 9

Le (2R,3S)-2-bromo-3-méthylpentane **A**, traité par de l'éthanolate de sodium (EtONa) dans l'éthanol, conduit à un mélange optiquement actif de deux produits **B** et **C**. Une analyse infrarouge de la solution permet d'observer les bandes de vibration des liaisons C-O (composé **B**) et C=C (composé **C**).

1) Formation du composé B

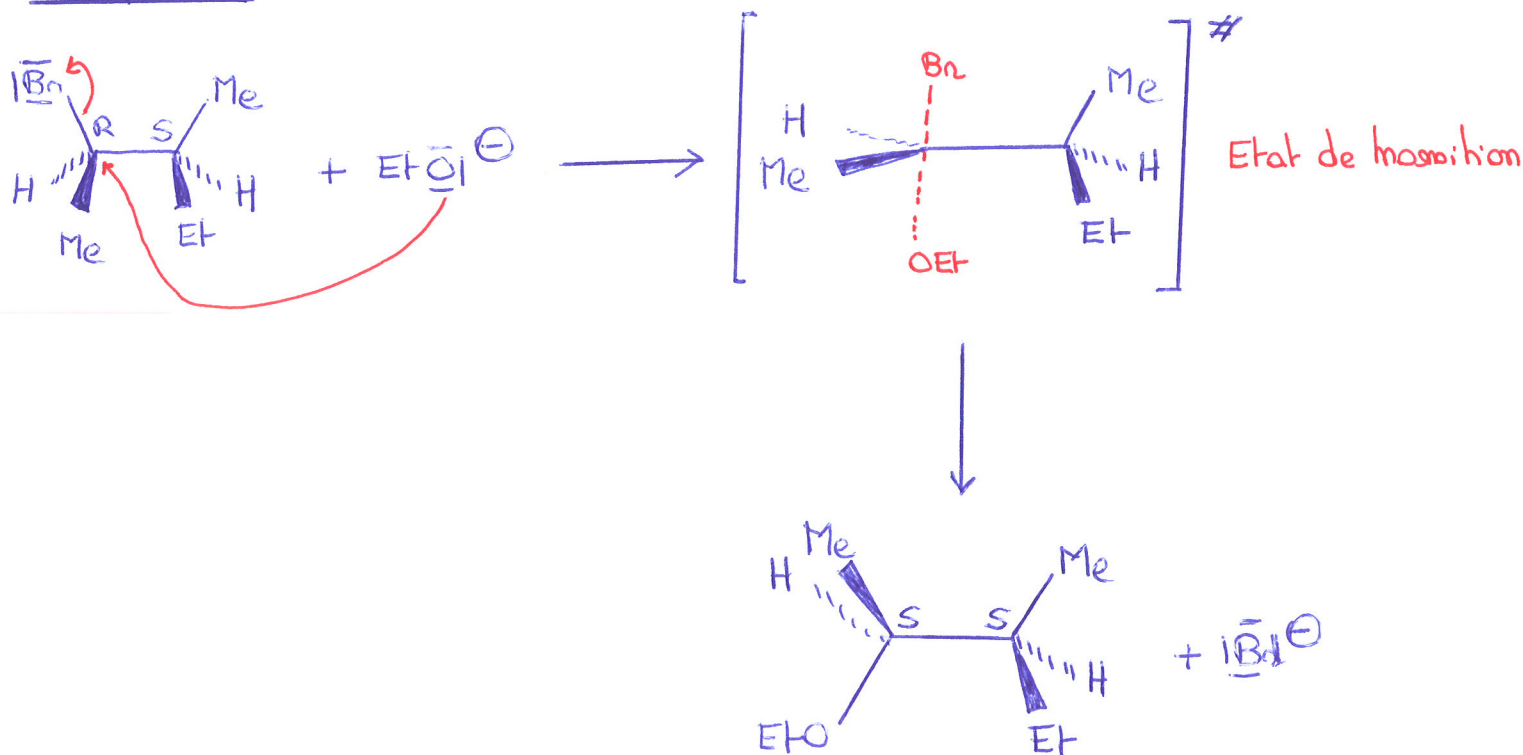
- 0,25 Nom de la réaction ? S_N2
 1 Mécanisme de la réaction (représenter en perspective vos molécules) ?
 0,25 Conséquence stéréochimique du mécanisme retenu ? réaction stéréospécifique avec une
 0,25 Equation de vitesse de la réaction ? inversion de la configuration
 0,25 Ordre global de la cinétique de réaction ? 2 $v = k[A][EtONa]$

2) Formation du composé C

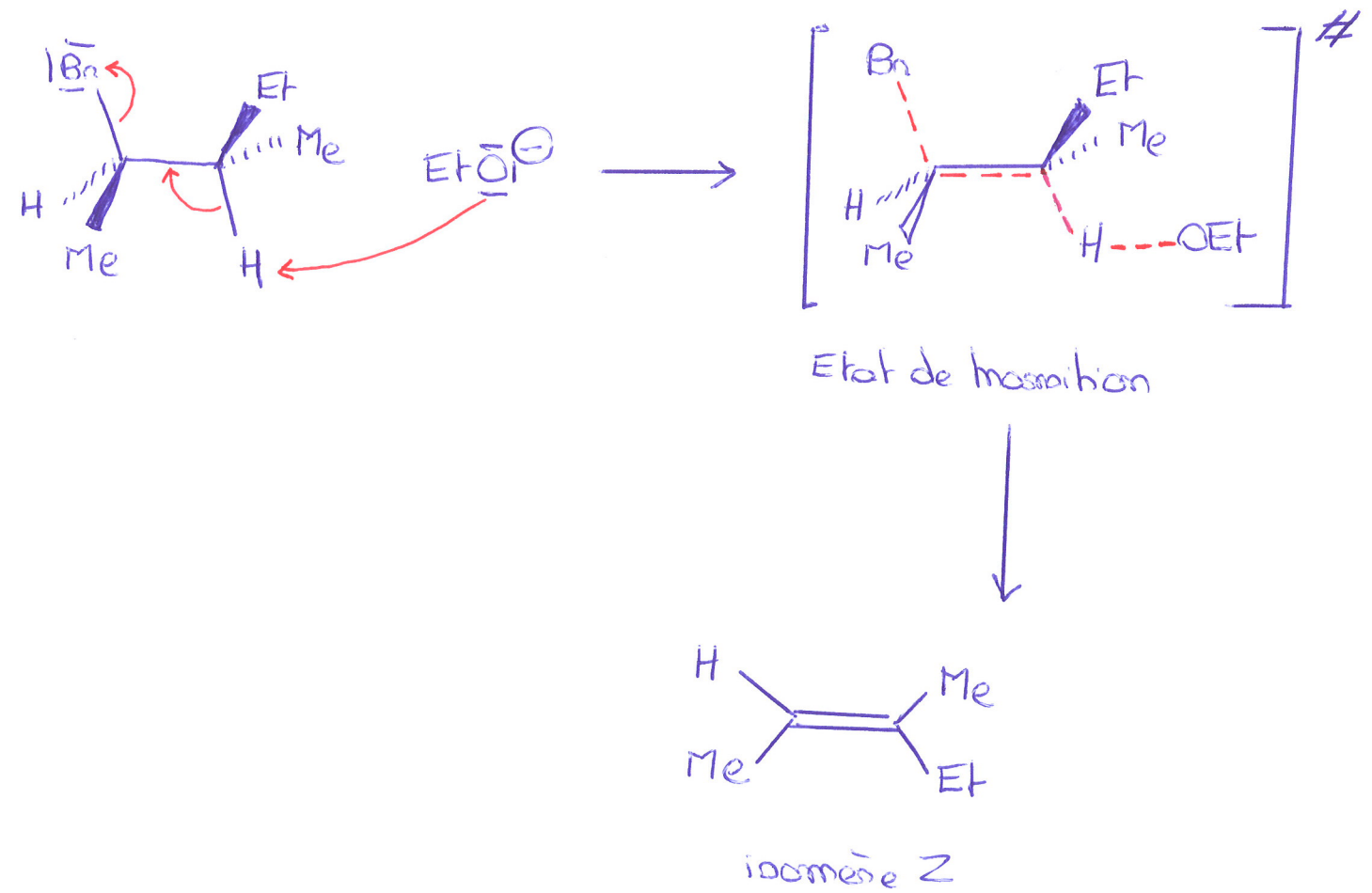
- 1,25 Nom de la réaction ? $E2$
 Mécanisme de la réaction (représenter en perspective vos molécules) ?
 1,25 Conséquence stéréochimique du mécanisme retenu ? réaction stéréospécifique
 Equation de vitesse de la réaction ? $v = k[A][EtONa]$
 Ordre global de la cinétique de réaction ? 2

- 0,25 3) Que faut-il faire pour former préférentiellement le composé **C** ? chauffer pour favoriser $E2$
 concen. men. en EtO^-

Composé B (S_N2)



Composé C (E₂)



- réaction régiosélective $\Rightarrow$ règle de Zaitsev
on forme l'alcène le $\oplus$ substituée
- réaction stéréosélective $\Rightarrow$ on forme l'isomère Z