

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

Examen de Chimie polyfonctionnelle

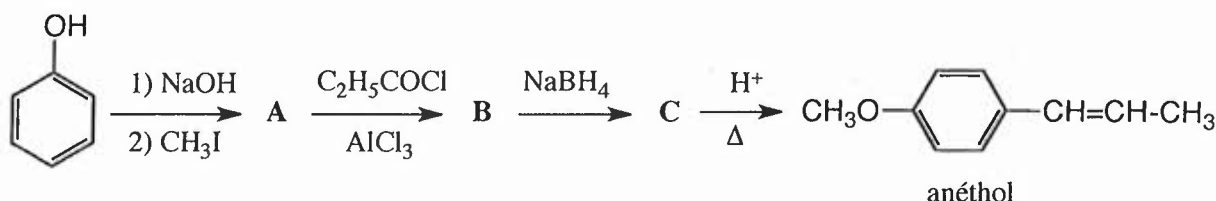
10/31/5

N° de carte d'étudiant :

Lundi 2 mai 2013 – 14h-16h – salle B 302

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

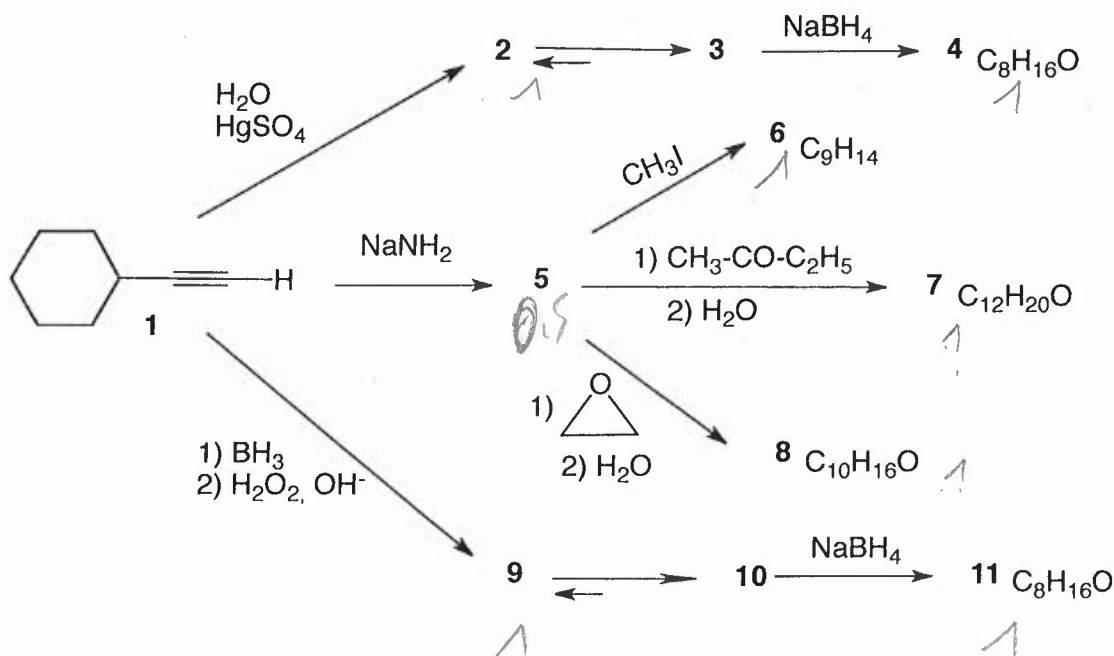
Exercice 1 (25 min)

 La synthèse de l'anéthol, dont le stéréoisomère de configuration *E* est le constituant essentiel de l'essence d'anis, est réalisée à partir du phénol selon le schéma réactionnel ci-dessous :


- 1) Donner la structure de l'anéthol (isomère *E*).
- 2) Ecrire son nom en nomenclature IUPAC
- 3) Donner la formule semi-développée des intermédiaires A, B et C.
- 4) Ecrire les réactions complètes pour chacune des étapes jusqu'à la formation de l'anéthol, et donner succinctement le mécanisme des réactions.
- 5) De quels types de réaction s'agit-il : substitution, addition, élimination, oxydation, réduction, isomérisation ..?
- 6) Lors de la réaction A $\rightarrow$ B, un isomère B' se forme. Donner sa structure et justifier sa formation.

Exercice 2 (25 min)

Compléter la suite de réactions suivantes en donnant le nom de chaque réaction.



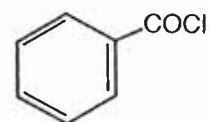
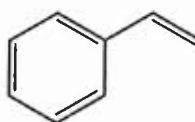
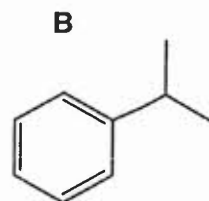
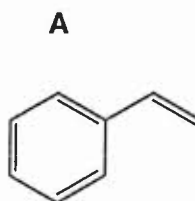
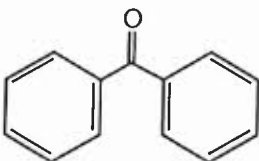
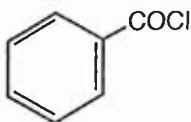
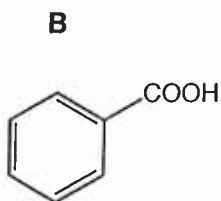
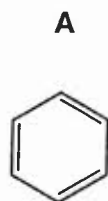
Exercice 3 (20 min)

On étudie l'équilibre conformationnel du (R)-1,3,3-triméthyl-cyclohexane **1**.

- a) Dessiner l'équilibre conformationnel de **1** dans l'espace et en projection de Newman selon les liaisons 1,6 et 3,4.
- b) Calculer le pourcentage de conformères à l'équilibre à 300 K, sachant que $R = 8.32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et que $-\Delta G (\text{kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 7,2$ pour le méthyl.

Exercice 4 (25 min)

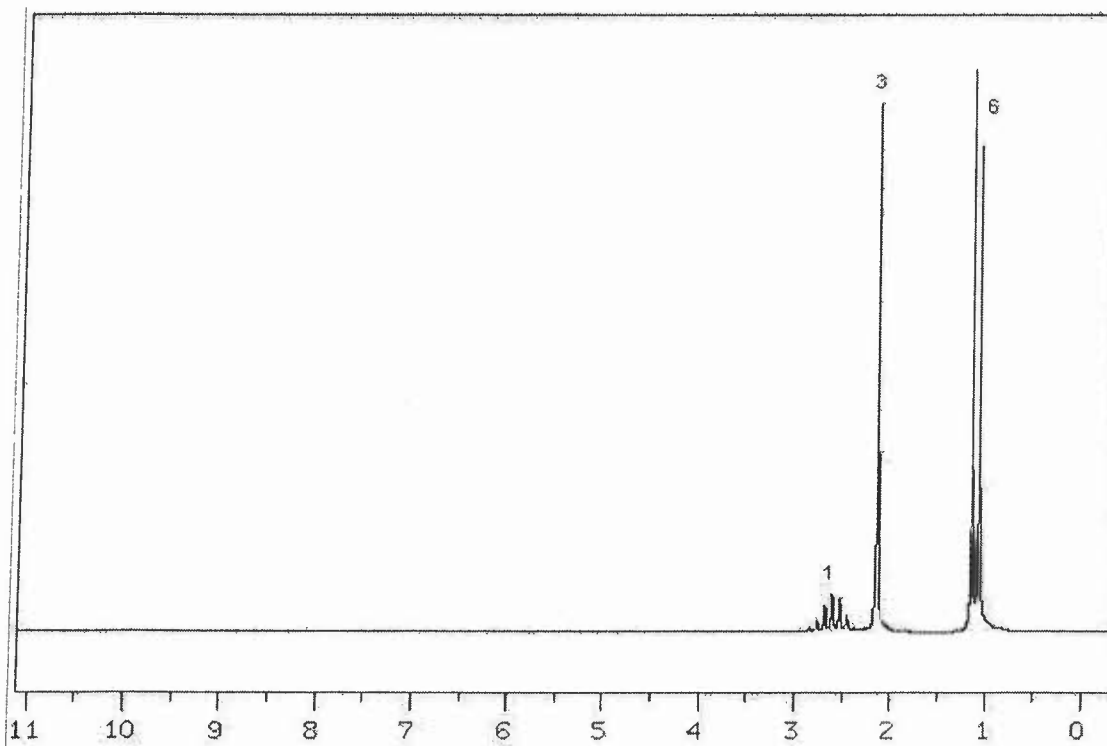
On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires. Proposer une synthèse de **B** à partir de **A** en justifiant suffisamment votre réponse.



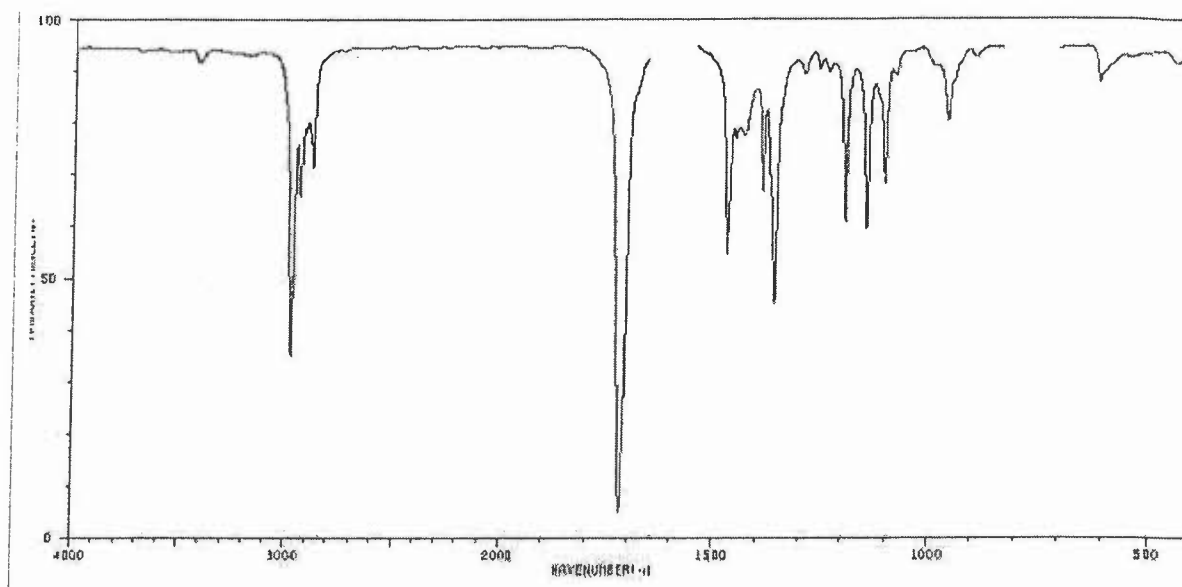
Exercice 5 (25 min)

L'action du permanganate concentré et à chaud, sur un composé **A** ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$) donne un mélange équimolaire de **B** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) et de **C** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$). Les spectres infrarouge et RMN ^1H du composé **B** et le spectre infrarouge du composé **C** sont reproduits ci-dessous.

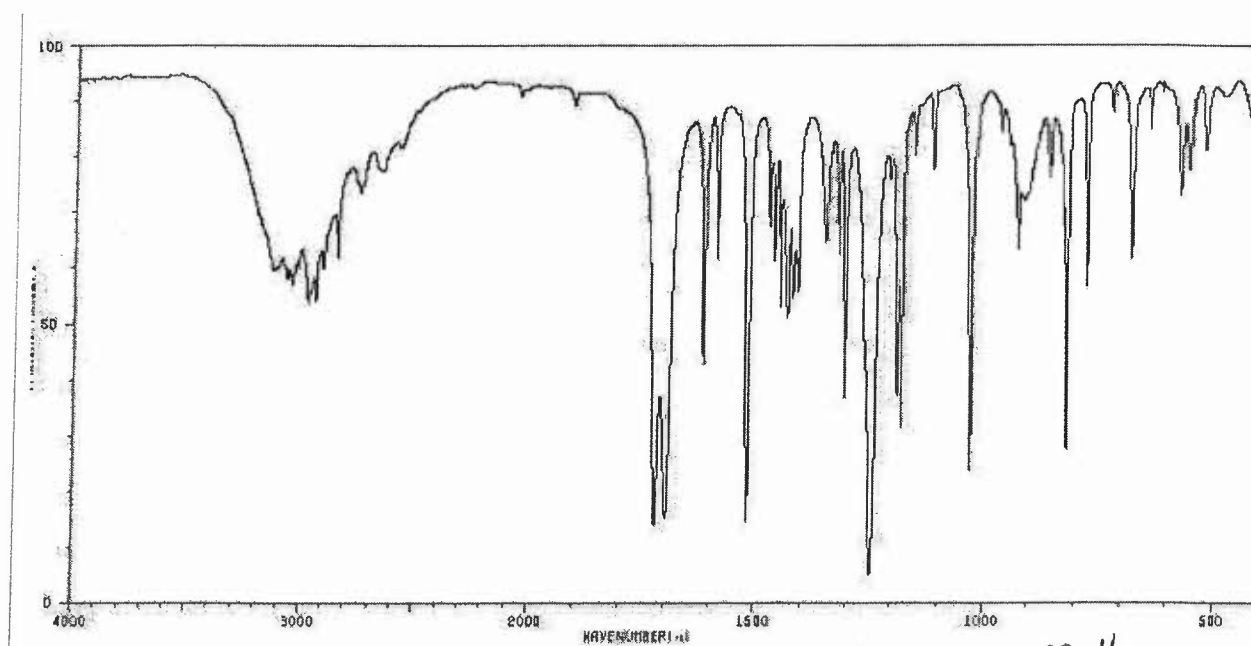
Spectre RMN ^1H de **B** :



Spectre infrarouge de B :

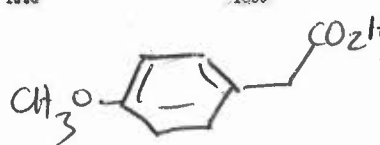


Spectre infrarouge de C :



Le spectre RMN ^1H de C est décrit ainsi :

- 2H, s, 3,5 ppm
- 3H, s, 3,75 ppm
- 2H, d, 6,75 ppm
- 2H, d, 7,15 ppm
- 1H, signal large, 10,25 ppm



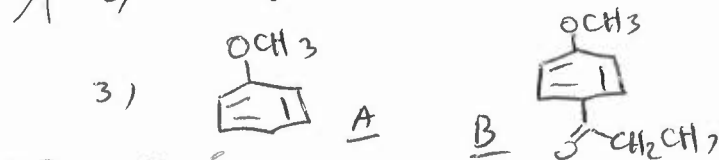
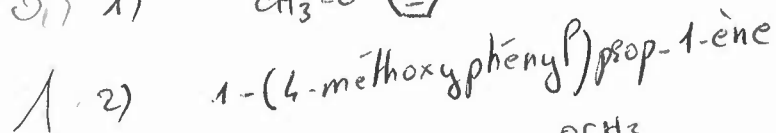
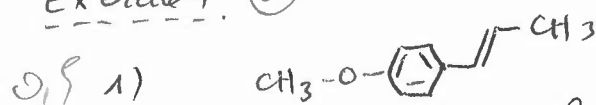
- 1) Interpréter les spectres infrarouge et RMN ^1H des composés B et C.
- 2) Donner la formule semi-développée de B et C.
- 3) En déduire la (ou les) structure(s) possible(s) pour A.

Lundi 6 mai 2013

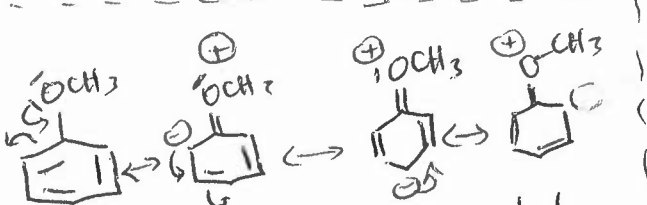
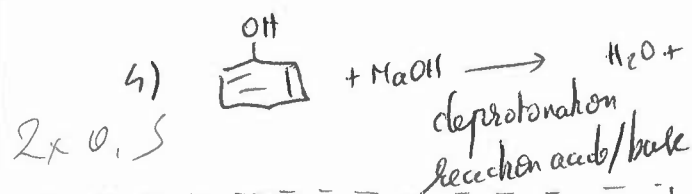
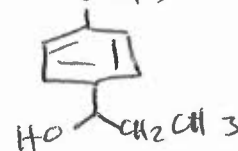
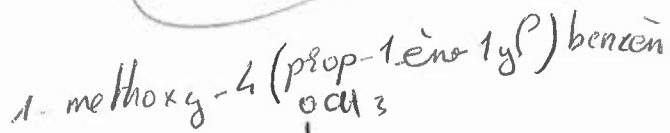
dur 3h15

(1)

Exercice 1. (6)

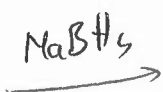
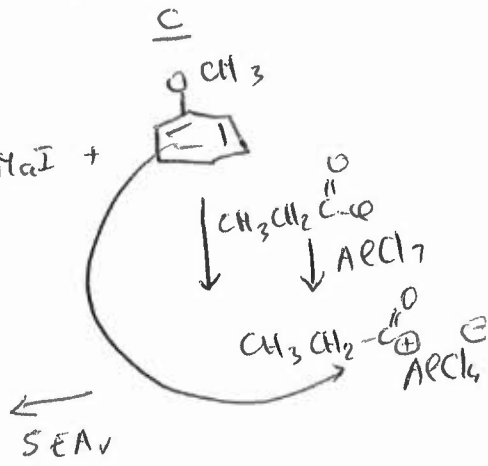
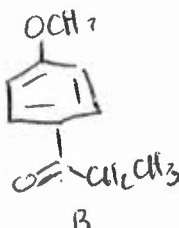
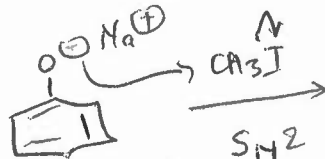


3 x 0,5

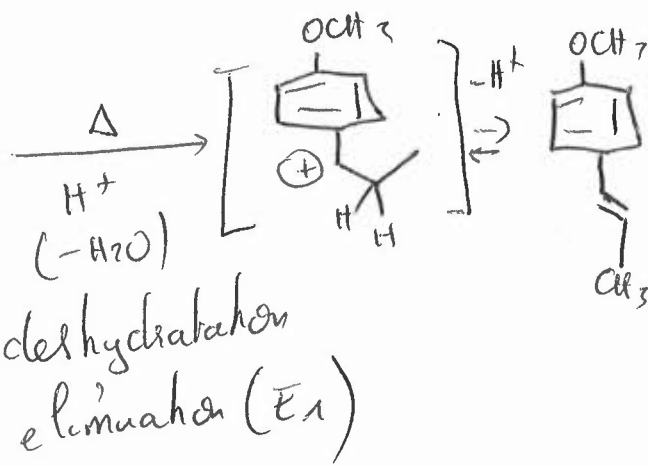


effet +M > -I $\Rightarrow$ orientation de la SEAr en ortho et para

1 avec B'



réduction



dehydratation et élimination (E1)

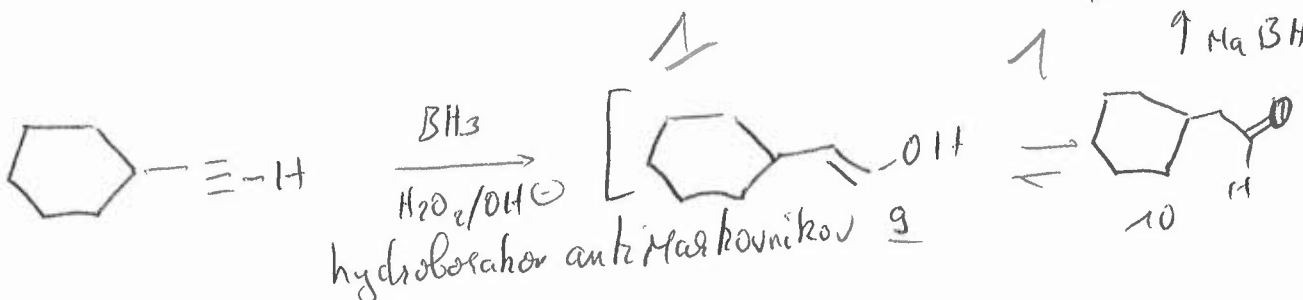
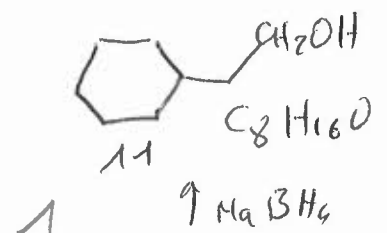
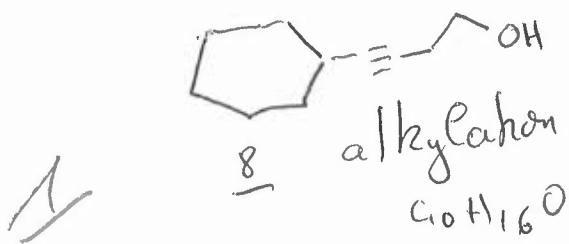
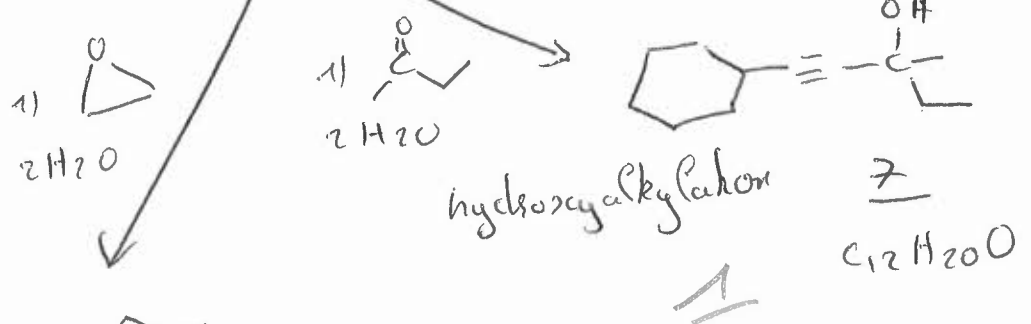
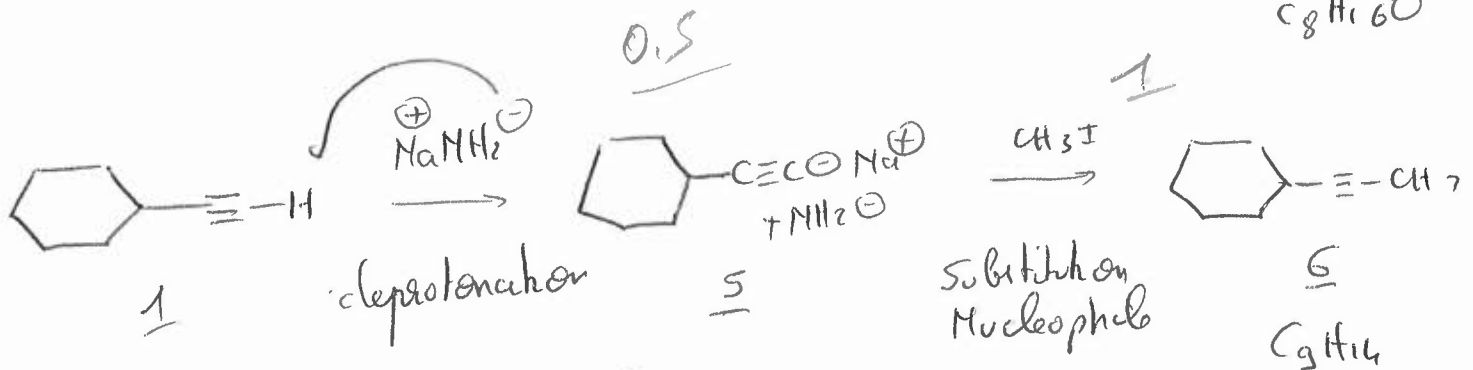
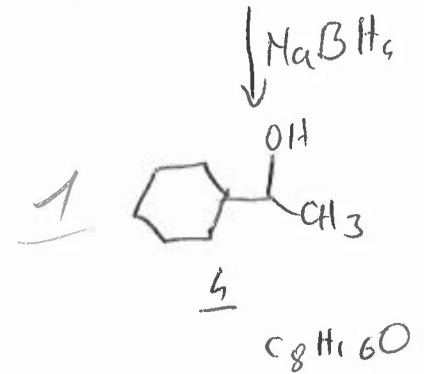
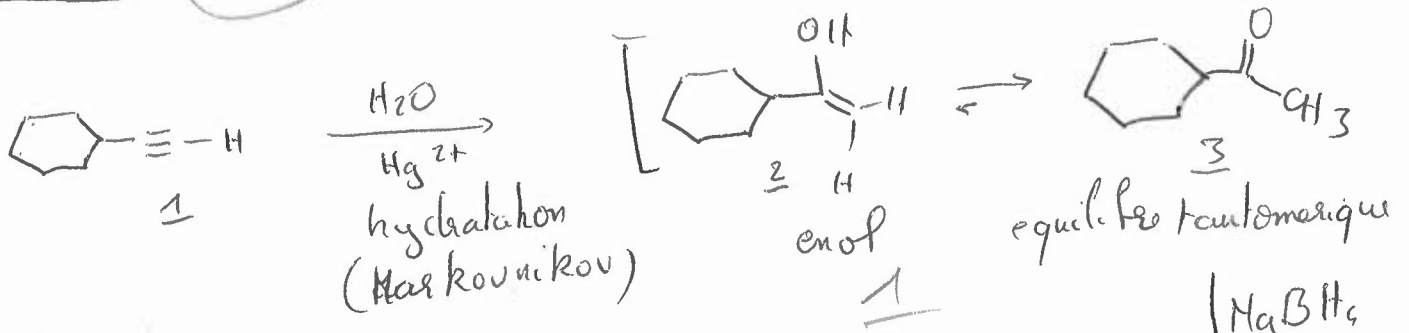
2 x 0,5

Lundi 6 mai 2013

(2)

Exercice 2

7,5



6 mai 2013

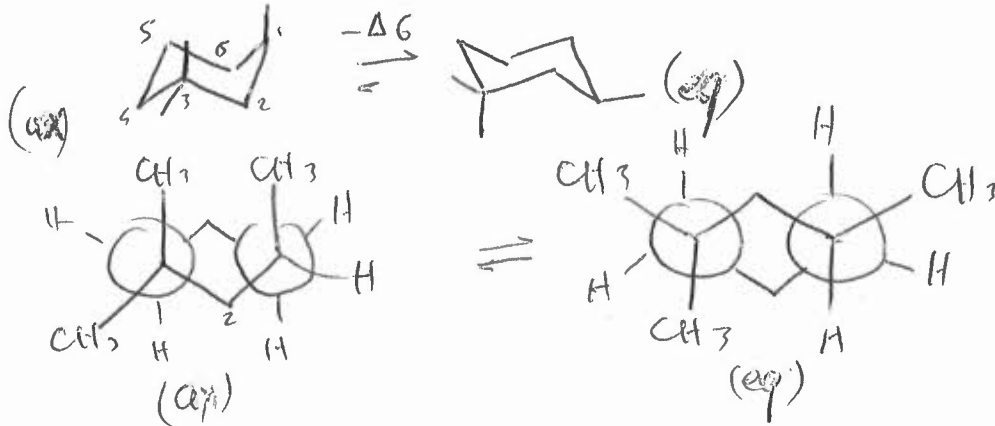
(3)

Exercice 3:

(4)

2

a)



b)

$$-\Delta G = RT \log \frac{[eq]}{[ax]} = 7200 = 8.32 \cdot 300 \cdot 2.3 \log \frac{[eq]}{[ax]}$$

2

$$\log \frac{[eq]}{[ax]} = 1.25$$

$$[eq] + [ax] = 100\%$$

$$\frac{[eq]}{[ax]} = 10^{1.25} = 18$$

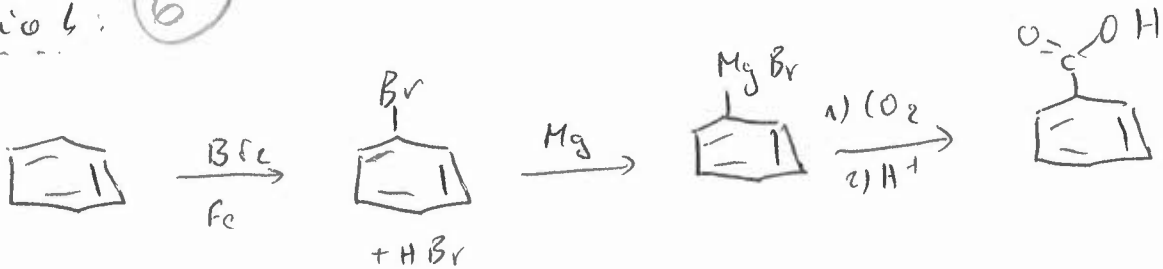
$$\Rightarrow [ax] = \frac{100}{19} = 5.3\%$$

$$[eq] = 94.7\%$$

Exercice 4:

(6)

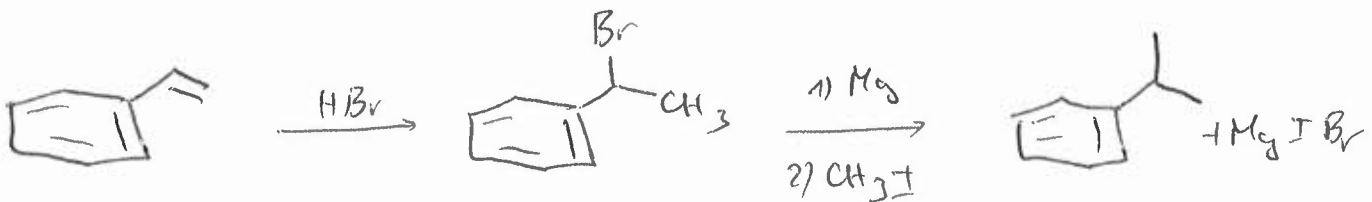
1.5



1.5

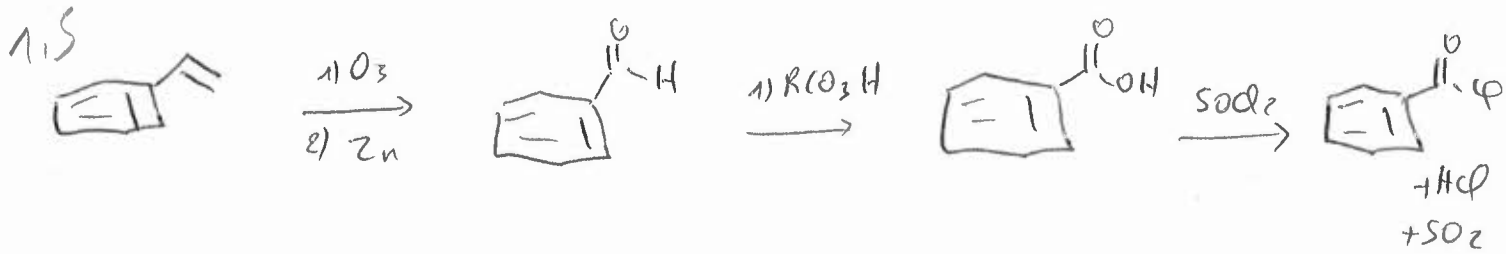


1.5

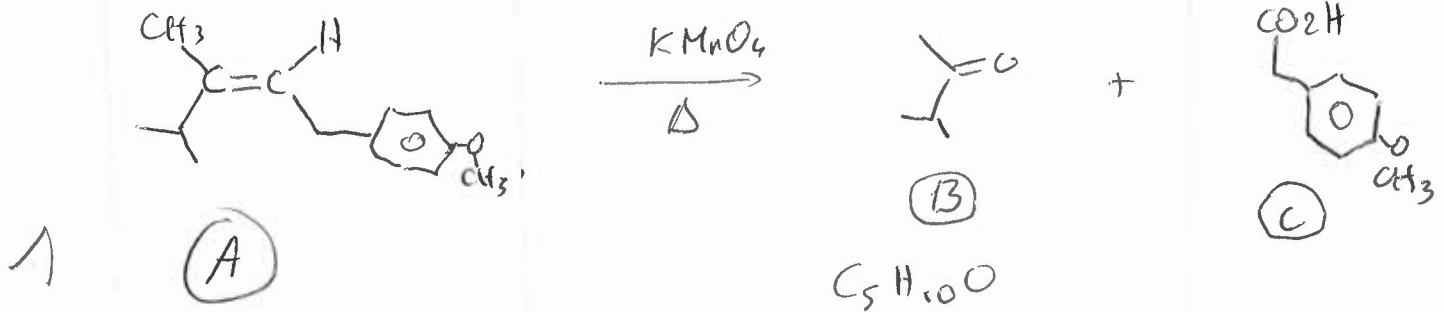


6 mai 2013

④



Exercice 5. ⑧



1.5 RMH

1 IR

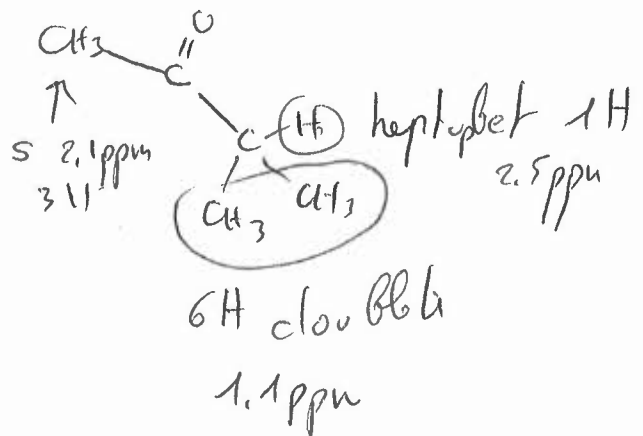
1 structure

IR: 1710 cm^{-1}
 $\nu_{C=O}$

ν_{C-H} 2900 cm^{-1}

ν_{C-C} $1200 - 1400\text{ cm}^{-1}$
 δ_{C-C}

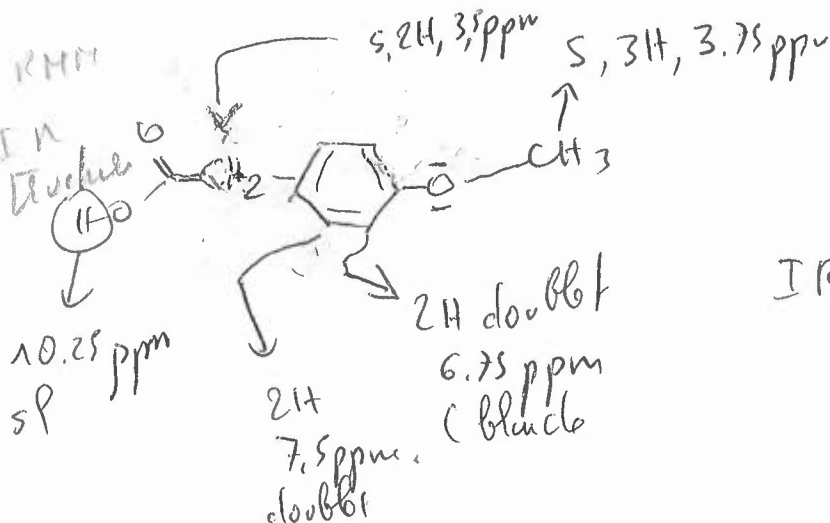
RMH



1.5 RMH

1 IR

1 structure



IR

ν_{OH} $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}
 $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1}
 ν_{C-O} 1230 cm^{-1}