Université de Bourgogne **2013-14**

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

Examen de Chimie polyfonctionnelle

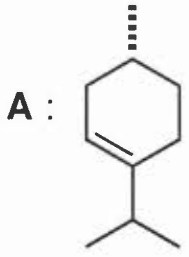
Lundi 12 mai 2014 – 8h-10h – salle C-101

Les temps sont donnés à titre indicatif.

Exercice I (40 mn)

Le composé **A** est un produit naturel présent dans de nombreuses huiles essentielles

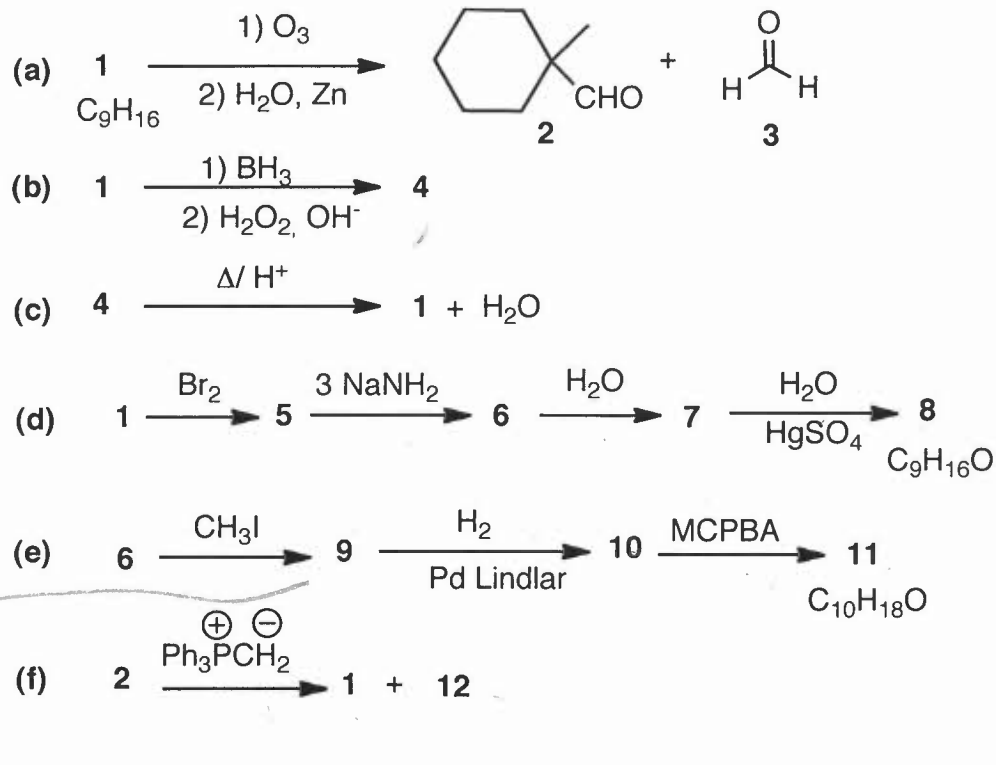
A :



1) Donner nom du composé **A** en nomenclature IUPAC en précisant la stéréochimie.
2) Le composé **A** est optiquement actif. Une solution à 0,5% dans l'éthanol donne un pouvoir rotatoire de +0,55° en cuve de 10 cm. Calculer le pouvoir rotatoire spécifique en vous servant de la relation de Biot : $100\alpha/l.c$.
3) Le composé **A** est un terpène. Montrer qu'il respecte la règle isoprénique.
4) Traité par de l'acide chlorhydrique, **A** conduit à un mélange de deux composés **B** et **C** optiquement inactif. Ecrire la réaction de formation des deux composés. Quelle est la relation de stéréoisomérie entre **B** et **C** ?
5) Expliquer la formation des composés **B** et **C** et l'absence d'activité optique, en donnant le mécanisme détaillé.
6) Dessiner l'équilibre conformationnel du composé **B** (ou **C**), d'une part dans l'espace et d'autre part en projection de Newman selon C1-C6 et C3-C4.
7) Traité par une solution aqueuse de soude, **B** (ou **C**) conduit un mélange de quatre composés dont le produit de départ, c'est à dire **A**, **D**, **E** et **F**. Deux composés (**D** et **E**) sont plus polaires que les deux autres (**A** et **F**).
8) Proposer un système d'éluant pour séparer (**D** + **E**) de (**A** + **F**) par chromatographie sur silice.
9) **D** et **E** ont la même formule brute et sont caractérisées en spectroscopie infrarouge par une bande large caractéristique à 3300 cm^{-1}. Donner leur structure et expliquer leur formation sachant que la cinétique est du premier ordre. Ecrire l'équation de vitesse et proposer un mécanisme.
10) **A** et **F** ont la même formule brute et sont sans activité optique. Ils sont caractérisés en spectroscopie infrarouge par une bande d'intensité variable comprise entre 1600-1680 cm^{-1}. Donner leur structure sachant que **A** est obtenu de façon minoritaire par rapport à **F**. Expliquer leur formation sachant que la cinétique est du deuxième ordre, et justifier l'absence d'activité optique.

Exercice II (40 mn)

On réalise la suite réactionnelle ci-dessous :



1) Calculer le nombre d'insaturations du composé **1**.

2) Retrouver tous les composés de **1** à **12** (sauf **2**,**3** qui sont donnés).

3) Donner le nom et le mécanisme de toutes les réactions. Donner le nom du composé **3**.

4) Expliquer la régiosélectivité de la réaction (**b**).

5) Expliquer l'usage de 3 équivalents de $NaNH_2$ pour la formation de **6**

6) Expliquer la chimiosélectivité de la réaction **9** -> **10** et donner sa stéréochimie.

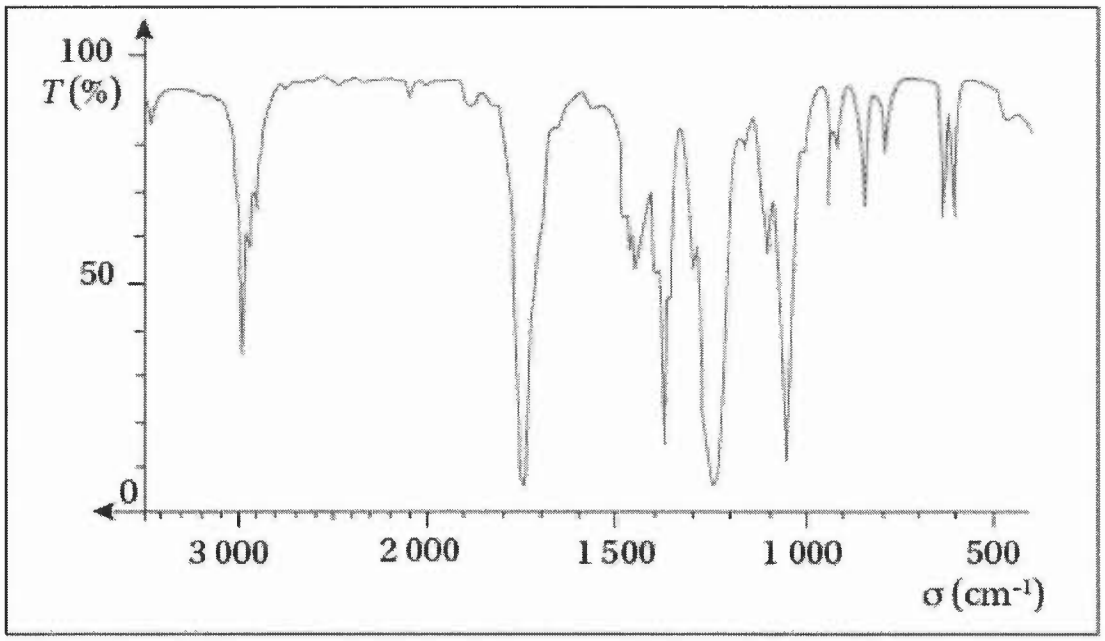
7) La formation de **11** à partir de **10** peut être réalisée avec un mélange $AcOH/H_2O_2$. Expliquer.

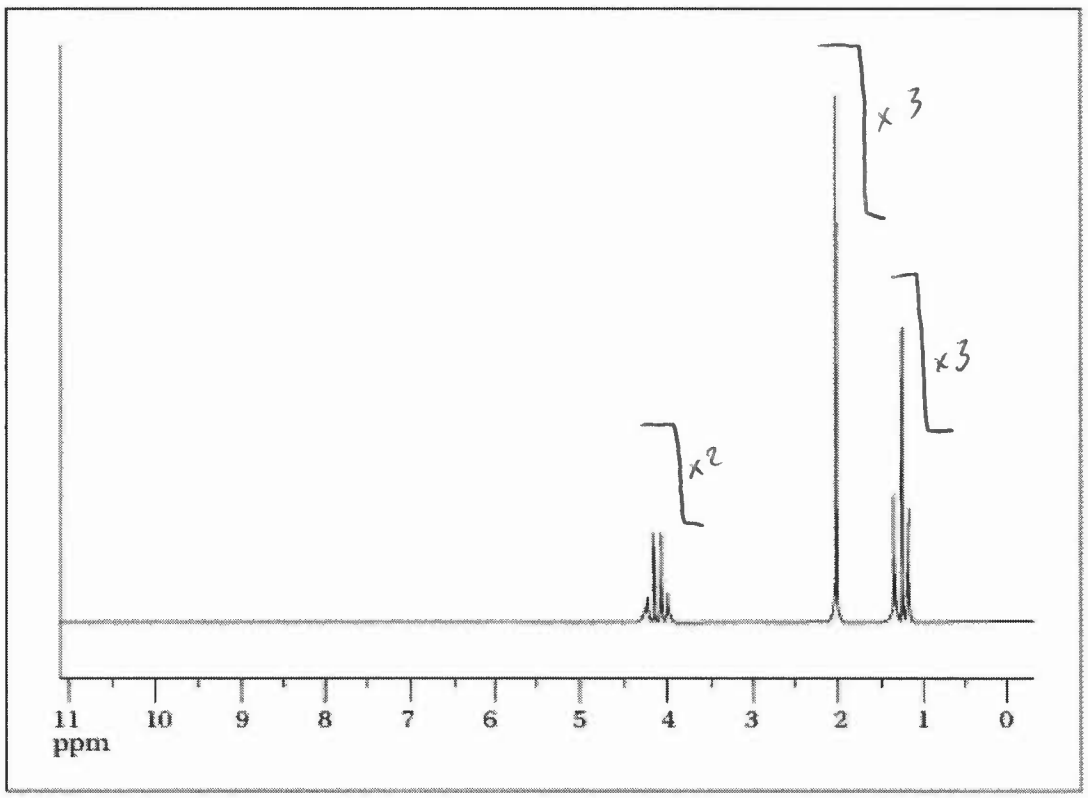
8) Proposer une synthèse de l'aldéhyde **2** à partir du bromure **13**:

13 **2**

Exercice III (20 mn) 6,5

Les spectres infrarouge et RMN ^1H d'un composé inconnu de formule brute $C_4H_8O_2$ sont donnés ci-dessous :





0,5 1) Calculer le nombre d'insaturations du composé inconnu.

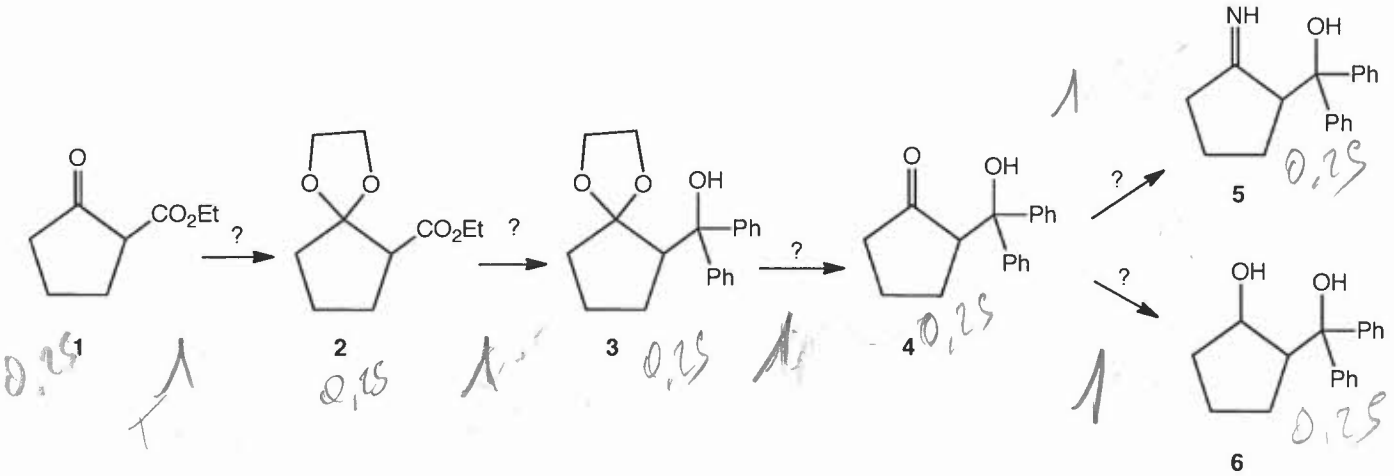
3 2) Donner six formules semi-développées correspondantes à la formule $C_4H_8O_2$.

x0,5 3) Interpréter les spectres IR et RMN et retrouver la structure du composé inconnu.

0,5 4) Donner son nom en nomenclature IUPAC.

Exercice IV (20 mn)

Les composés **5** et **6** sont préparés à partir de **1** par la suite de réactions suivantes :



1) Compléter ce schéma réactionnel en donnant le(s) réactif(s) ou les conditions opératoires.

2) Justifier la formation des produits, en donnant sommairement le mécanisme des réactions.

3) Donner le nom des groupes fonctionnels portés par les composés **1** à **6**.

Examen L2SV - option CB - ch. polyfonct. 2013-14

12 mai 2014 -

10 1ur 34,25 1

I) (R)-4-methyl-1-(i-Propyl) cyclohexene

1 1)

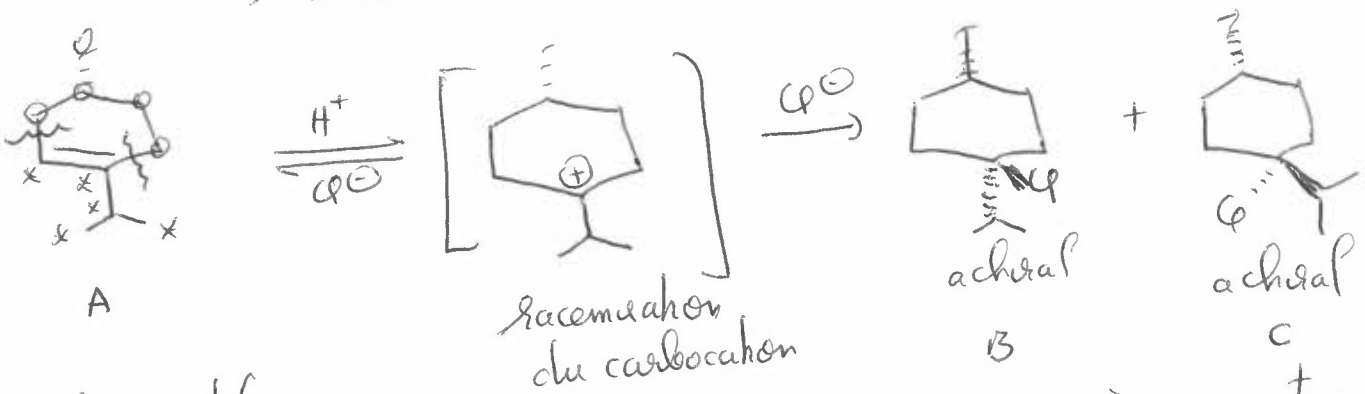
1 2) $[\alpha] = \dfrac{100 \times +0{,}55}{1 \times 0{,}5} = +110$ (pas d'unité)

1 3)

1 4)

5)

1

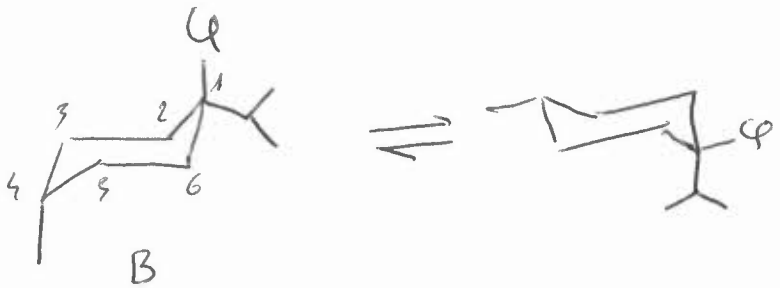


forme de 2 motifs isoprène ⇒ monoterpene C_{10}

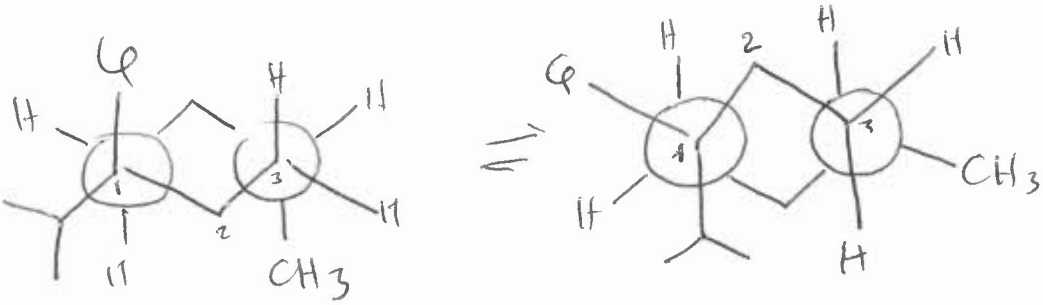
{ isomères géométriques
épimères
diastéréomères

6)

1

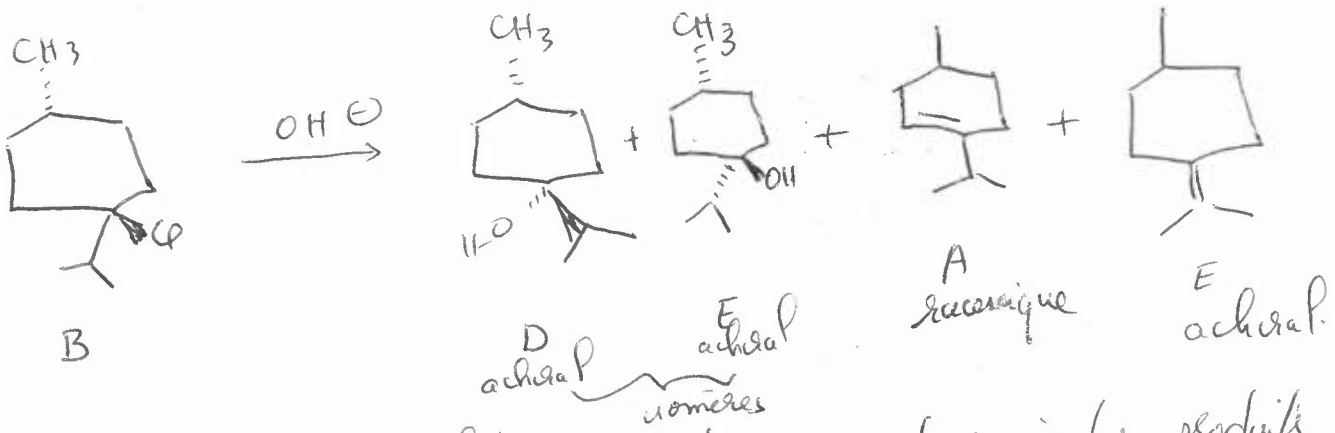


1



7)

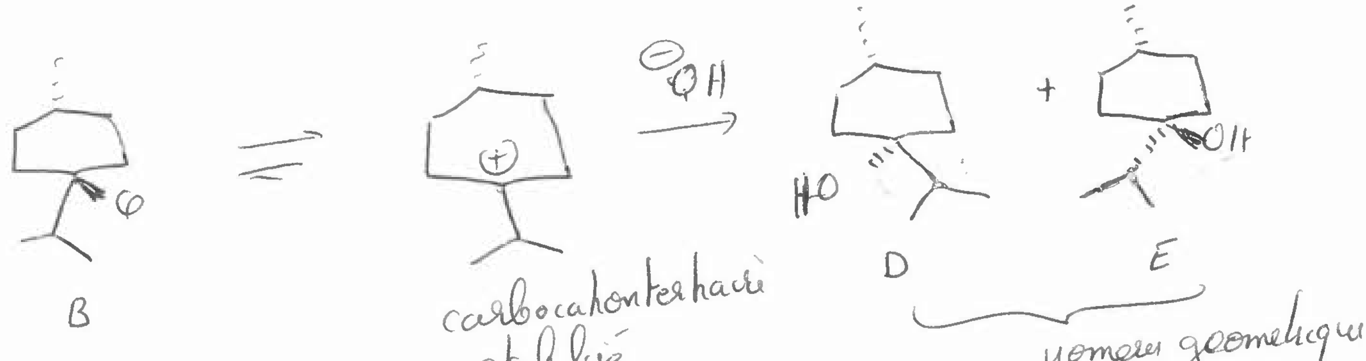
1



B n'ayant pas de chiralité ne peut que conduire à des produits achiraux ou racemique

8) sur silice les composés D,E qui sont des alcools, beaucoup plus polaires vont migrer moins facilement
0,5 En utilisant un eluant type 10% AcOEt/Hexane
D,E seront retenus Rf (0.2 par exemple) tandis que A et E vont migrer en front de solvant

9) $\bar{\nu} = 3300\ cm^{-1}$ bande d'élongation OH qui caractérise les alcools.



1 Il s'agit d'un mécanisme de substitution nucleophile d'ordre 1

SN1 $v = k[B]$

10) A est le produit de départ racemise

A et F sont formés par déshydrohalogénation

1 de type E1 à partir du carbocation tertiaire

B (ou C) — carbocation tertiaire stabilisé — (±)-A — F

F est majoritaire parce que c'est une oléfine tétrasubstituée thermodynamiquement plus stable

A et F présente une bande infrarouge à 1600-1680 cm^{-1} caractéristique d'élongation C=C

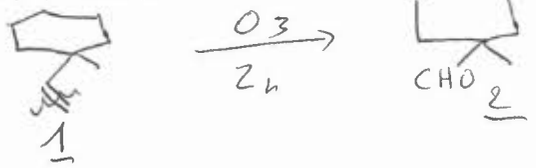
A est obtenu racémique à partir du carbocation achiral

11,25

Exercice II :

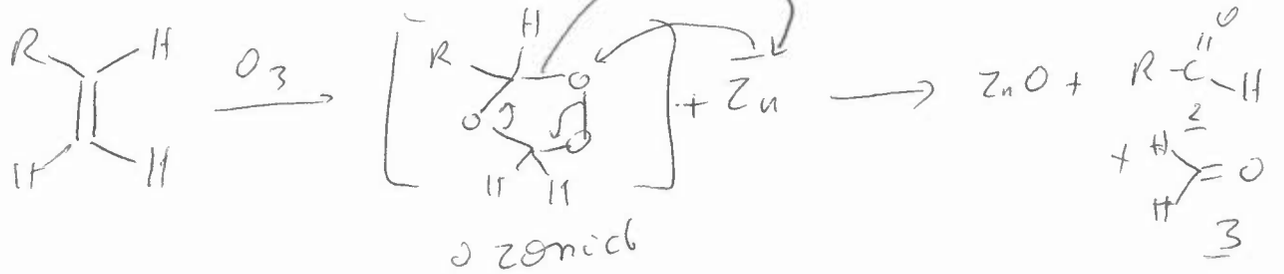
0,5 1) C_9H_{16} $\quad n_i = \frac{2.9 + 2 - 16}{2} = 2 \Rightarrow$ { 2 cycles ou 2 C=C ; 1 cycle + 1 C=C }

2) ozonolyse

(a) 

1 — 2 — 3

0,5

méca : 

ozonide

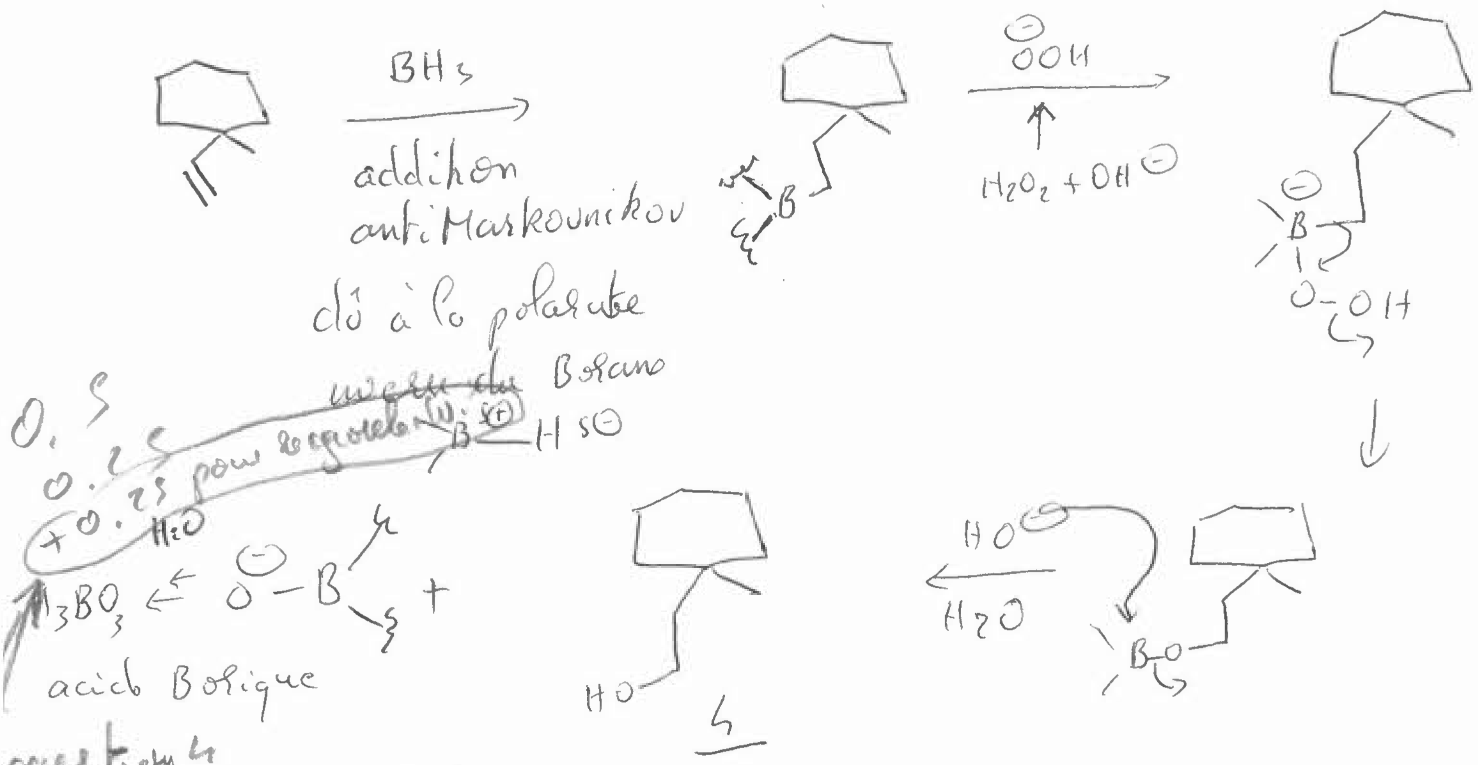
0,25

0,25

formaldéhyde ou méthanal

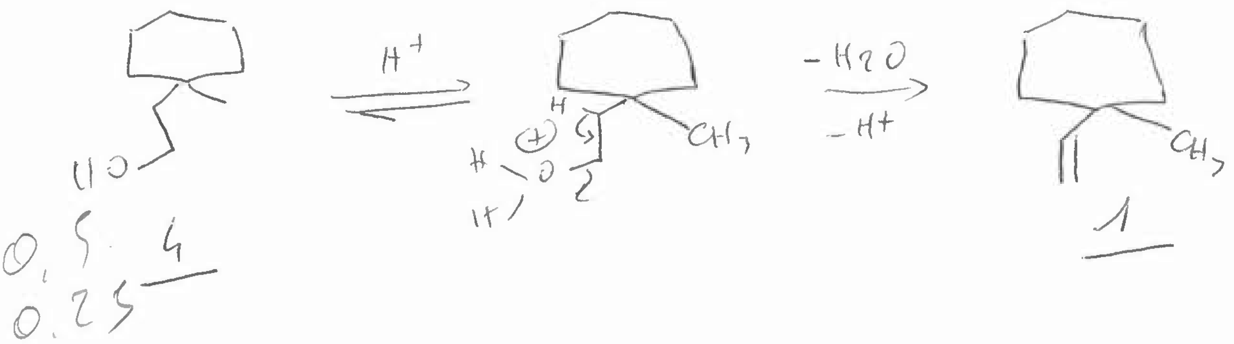
Examen Ch. Polyfonchonnelle L2SVB
12 mai 2016

(b) hydroboration

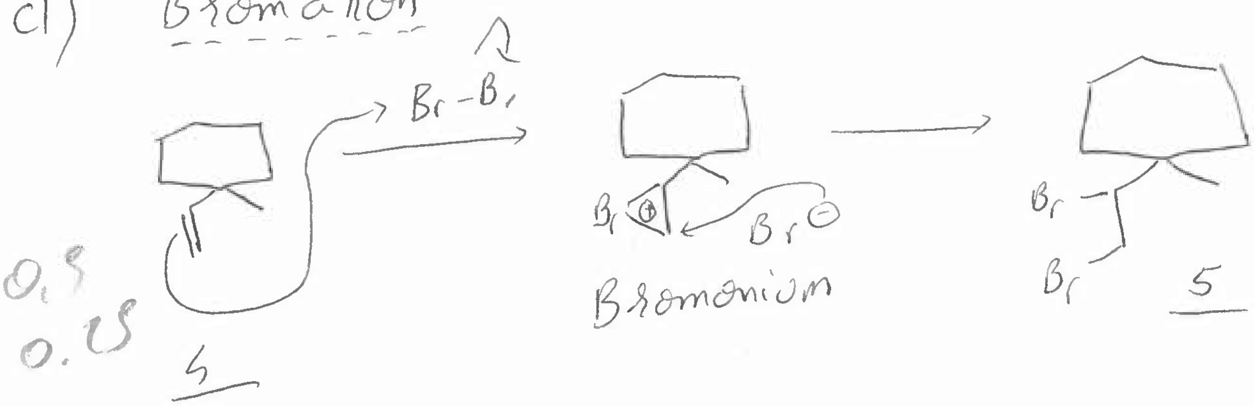


questions

c) Deshydratation



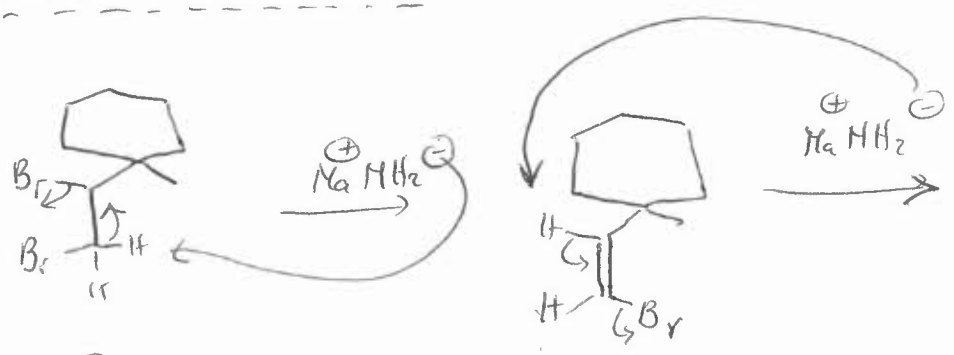
d) Bromation



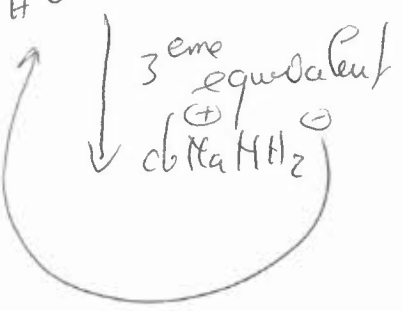
Examen de Chimie Polyfonctionnelle

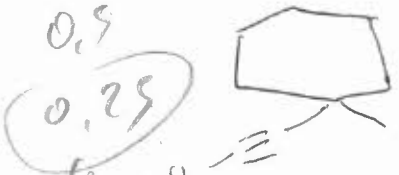
L2SV-CB 12 mai 2014

Double élimination



0,5 0,25 — 5





0,5 0,25 — 7

Hydrolyse H_2O — 6

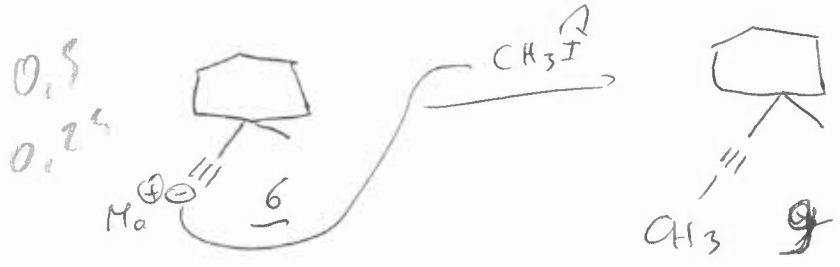
acétylure de sodium

Hydratation d'alcyne (selon Markovnikov)

0,5 0,25 — 8

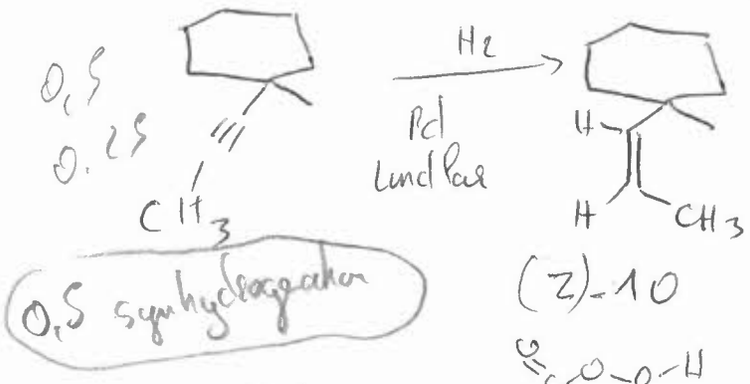
$C_9H_{16}O$

(e) Alkylation d'acétylure



0,5 0,25 — 9

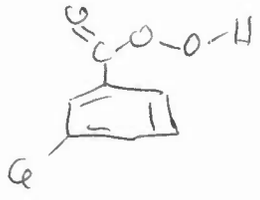
hydrogénation : le catalyseur de Lindlar est un catalyseur au palladium désactivé qui permet l'hydrogénation de la fonction alcène. Il agit donc syn hydrogénant.



0,5 syn hydrogénation

(Z)-10

Epoxydation :



MCPBA meta chloro perbenzoïque acide

0,5
0,25

7) $AcOH + H_2O_2 \longrightarrow CH_3-C(=O)-O-OH + H_2$

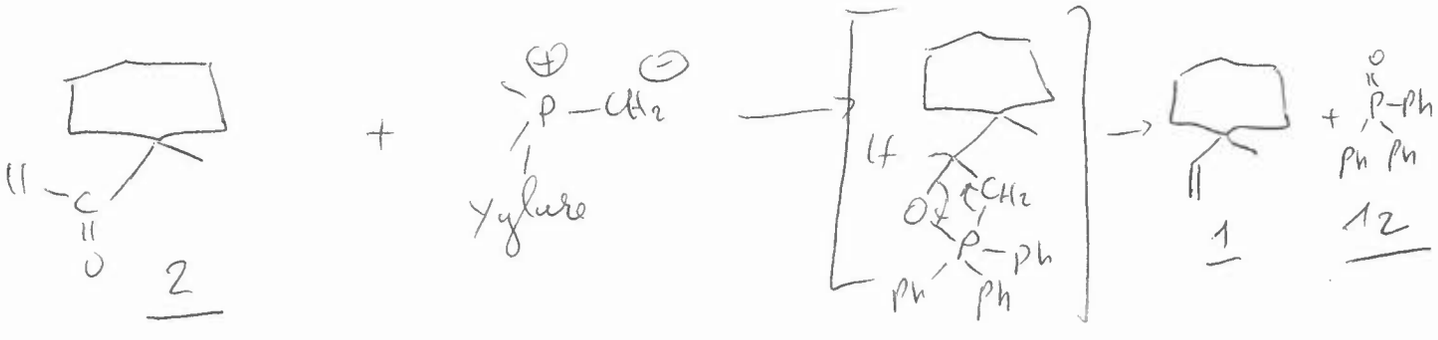
acide peracétique

⇒ équivalent à MCPBA

0,5

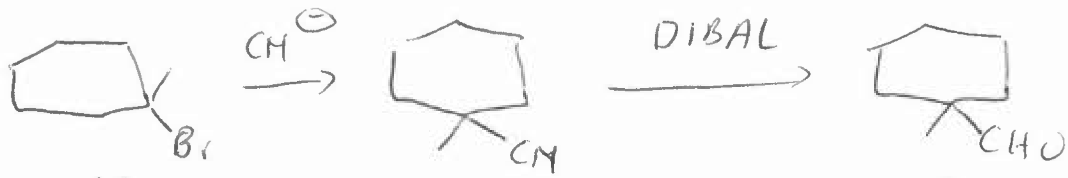
(f) Wittig :

0,5
0,25



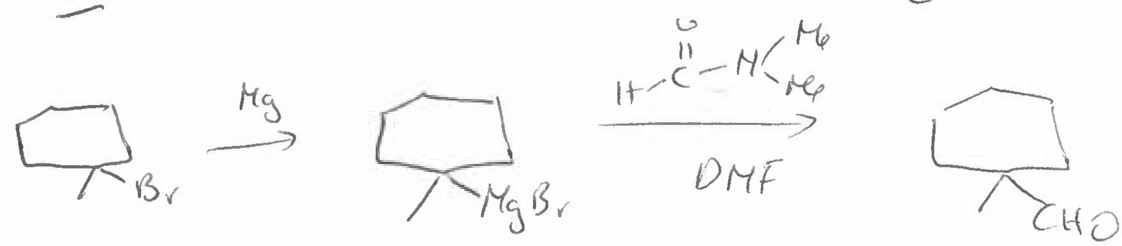
Examen L2 SV_CB_ 12 mai 2014 _corrigé

8)



13 ... 2

1 ou

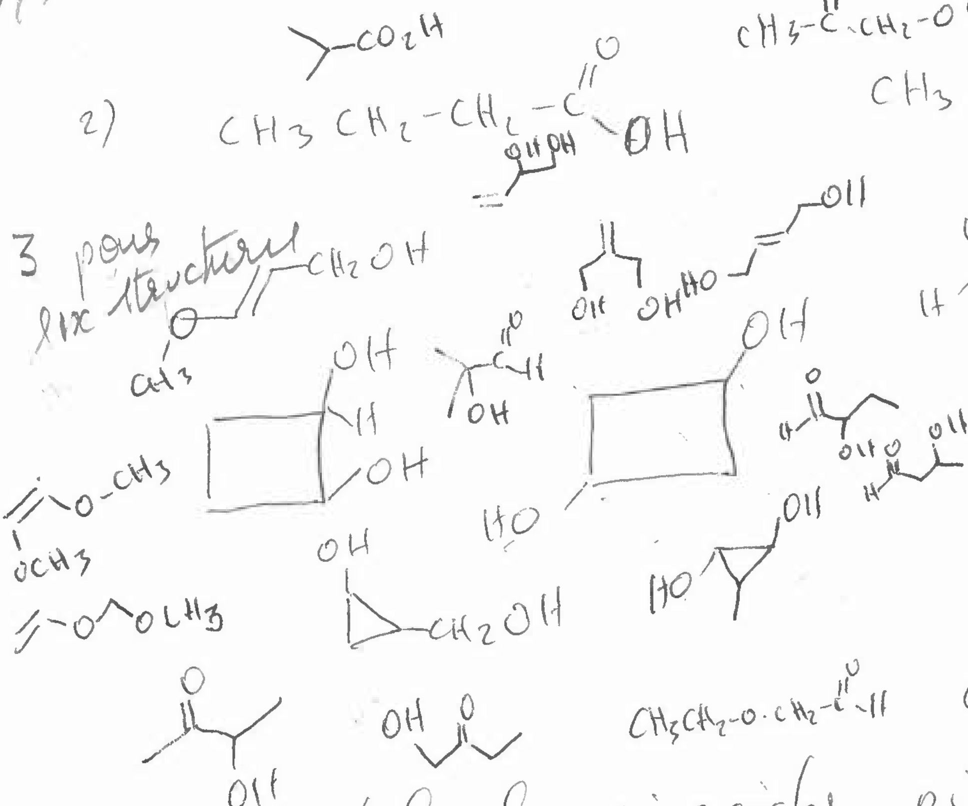


Exercice III (6.5)

1,5 1) $C_4H_8O_2$ $\quad n_i = \frac{2.4+2-8}{2} = 1$ { 1 cycle / 1 C=C / 1 C=O

2)

3 pour six structures



CH3 CH2 – CH2 – C(=O) – OH

CH3 – C(=O) – CH2 – O CH3

CH3 CH2 – C(=O) – CH2OH

CH3 – C(=O) – CH2 – CH2OH

H – C(=O) – CH2 – CH2 – CH2 OH

CH3 – CH2 – CH2 – O – C(=O) – H

CH3 CH2 – O – C(=O) – CH3

CH3 – O – C(=O) – CH2 – CH3

CH3 CH2 – O – CH2 – C(=O) – H

CH3 O – CH2 CH2 – C(=O) – H

3) pas d'alcools, ni acides, ni aldéhydes

RMN ^1H + 0,5 non

0,5 composé

triplet 1,2 ppm intensité 3
quadruplet 4 ppm intensité 2

CH2 – O
|
CH3

Acétate d'éthyle
éthanoate d'éthyle

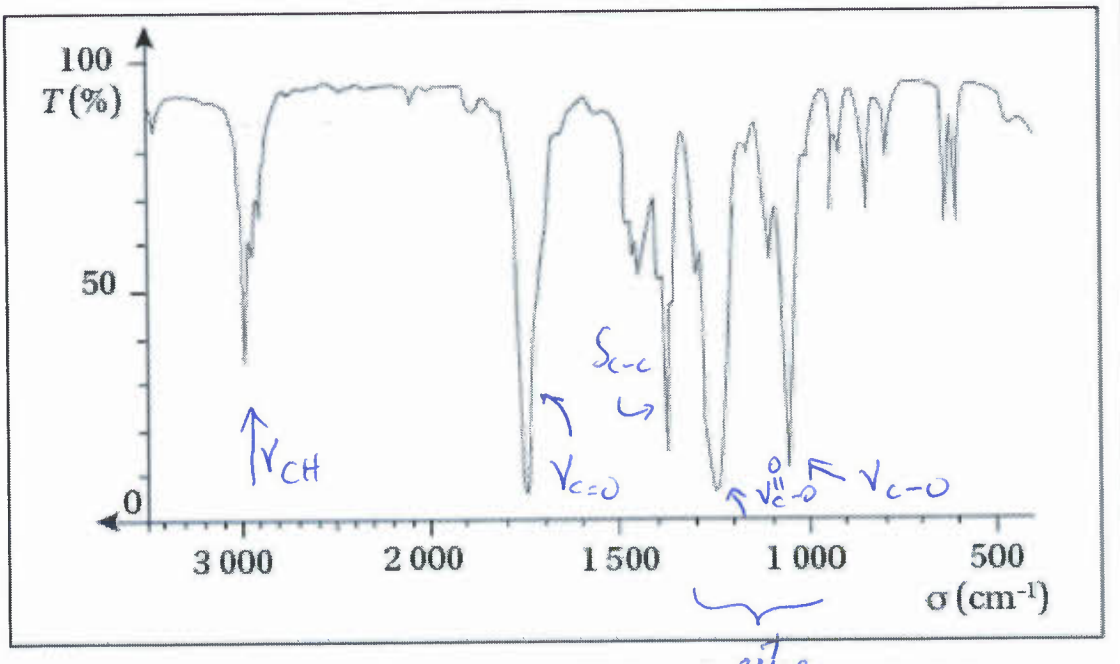
donc CH3 C(=O) – O CH2 – CH3

CH3 singulet à 2 ppm intensité 3

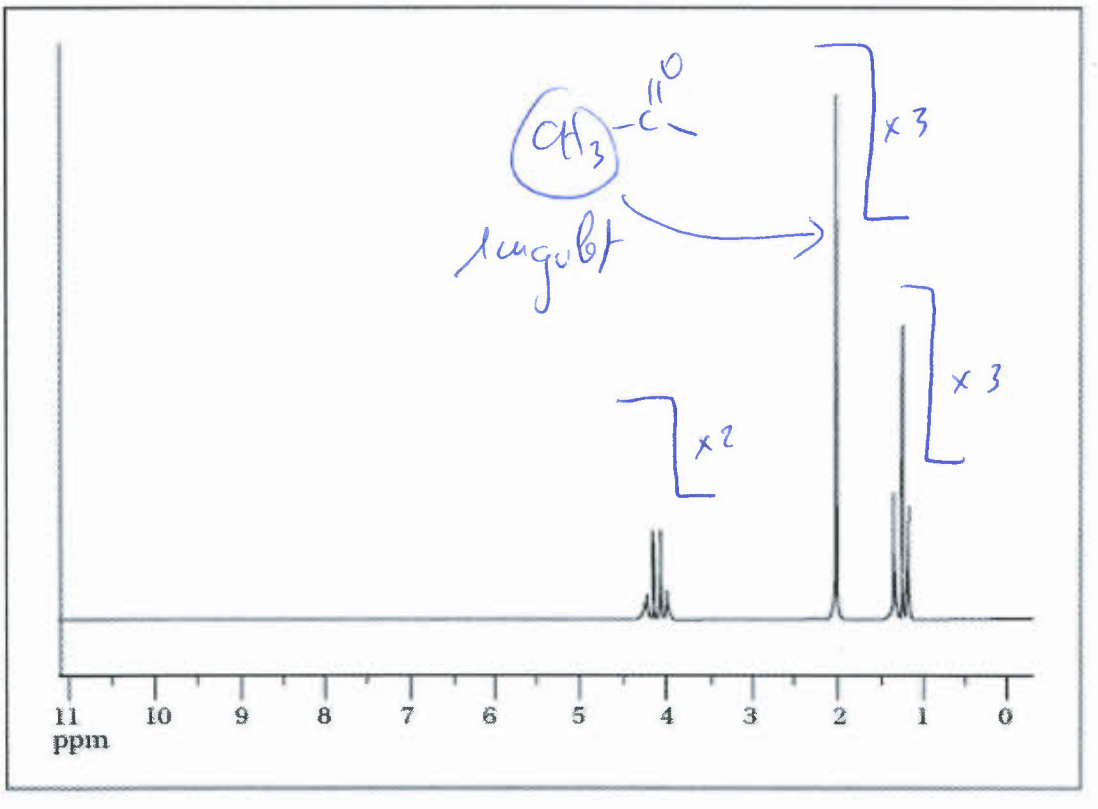
Exam L2SV-CB- 12 mai 2014 corrigé

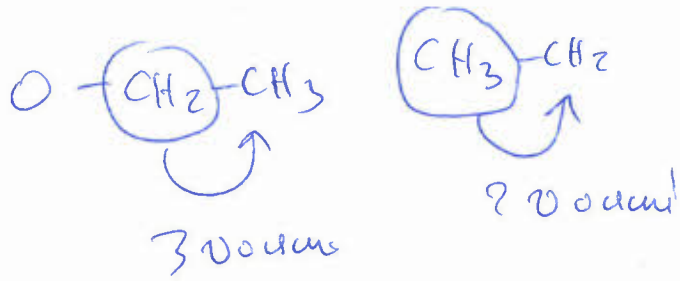
(8)

1



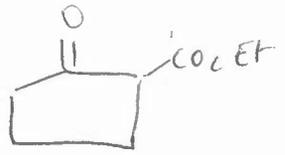
1





corrigé

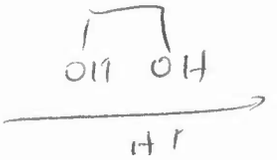
Exercice IV : (6,5)



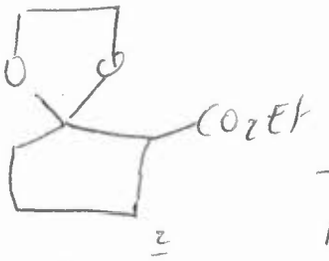
1

β-céto ester

0,25



1



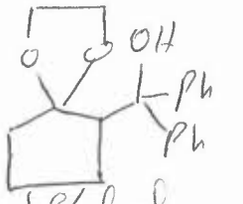
+ H_2O

cétal/ester 0,25

2 PhMgBr

puis H_2O

1

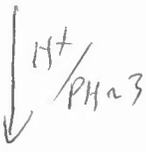


cétal/alcool tertiaire

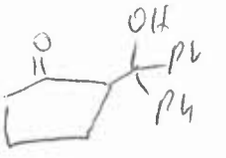
3

0,5

1



H^+/PH≈3



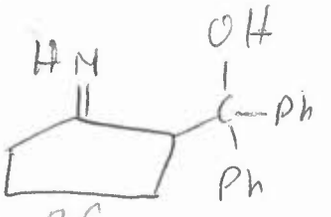
0,75 4

cétone/alcool tertiaire

1

NH_3

$-H_2O$

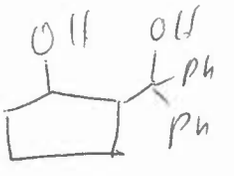


0,75

amine/alcool tertiaire

$NaBH_4$

1



diol

0,75