Université de Bourgogne **2014-15**

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

Examen de Chimie Polyfonctionnelle

Lundi 11 mai 2015 – 8h-10h – salle C-101

Les temps sont donnés à titre indicatif.

(2)

Exercice I : Nomenclature (15 min)

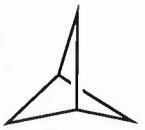
Donner la structure des molécules suivantes :

0,5 1) (*Z*)-2-méthyl-3-phénylpro-2-ènoate de méthyle,

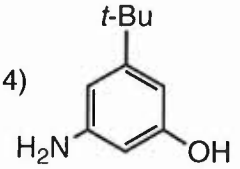
0,5 2) (*R*)-1-(2-bromophényl)-1-(2-méthoxyphényl)-1-(3-iodophényl)éthane.

Donner le nom IUPAC des deux composés suivants :

0,5 3)



0,5 4)



(4)

Exercice II : Stéréochimie (20 min)

L'hydrogénation du (4*S*)-1,4-diméthylcyclohexène **1** conduit à un mélange de diméthyl cyclohexane **2**, et **3** sans activité optique.

0,5 a) Le pouvoir rotatoire du composé **1** en solution 0,5% (p/v) dans l'éthanol est de +0,055°en cuve de 1 cm. Calculer le pouvoir rotatoire spécifique en vous servant de la relation de Biot : $100\alpha/l.c.$

1 b) Ecrire la réaction et expliquer le fait que **2** et **3** sont sans activité optique.

1 c) Dessiner dans l'espace l'équilibre conformationnel de **2** et **3**.

1,5 d) Calculer pour les deux stéréoisomères **2** et **3**, le pourcentage des conformères majoritaires à l'équilibre à 300 K, sachant que $R = 8.32\ 10^{-3}$ kJ mol^{-1} K^{-1}, et que $-\Delta G$ (kJ^{-1} mol^{-1} K^{-1}) = 7,2 pour le substituant méthyl.

(3,5)

Exercice III : (20 mn) Analyse structurale (20 min)

Un composé organique **A** de densité 0,992 et de point d'ébullition 120°C, donne l'analyse centésimale suivante : C 40,45%; H 7,9%; N: 15,73%; O: 35,95% (masses atomiques : H 1, C 12, O 16, N 14).

1 a) Calculer la formule brute.

0,5 b) Donner le nombre d'insaturation.

1,5 +0,5 c) Retrouver la structure du composé **A** en interprétant les spectres RMN ^{1}H et IR ci-joints.

(2)

Exercice IV : (15 mn) Analyse structurale (15 min)

Attribuer le spectre RMN ^{1}H du composé **B** à l'un des produits suivants :

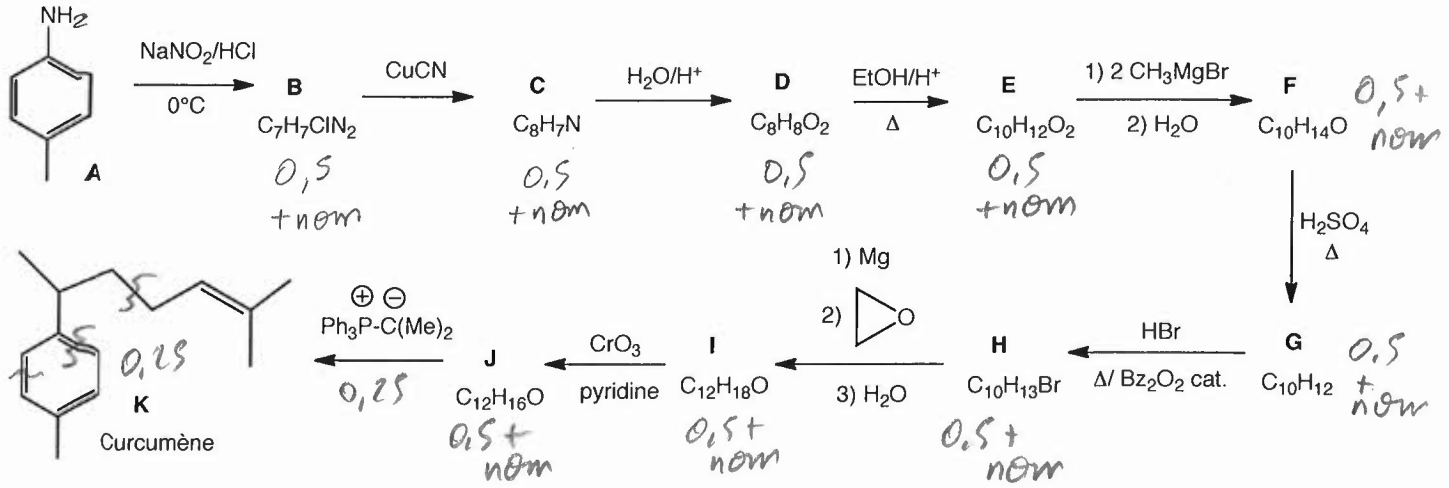
2-phényléthanal **1**, 4-méthylbenzaldehyde **2**, 4-méthoxybenzadehyde **3**

Justifier vos réponses par l'interprétation des signaux (déplacement chimique, intégration, multiplicité).

5,5

Exercice V : (30 mn) Synthèse Organique (30 min)

Le curcumène **L K** est un terpène que l'on trouve dans l'huile essentielle de l''limmortelle ou de verveine. On peut synthétiser ce composé à partir de la *p*-toluidine **A**, selon la suite de réactions suivantes :



0,25 1) Montrer que le Curcumène **10 K** respecte la règle isoprénique.

2) Retrouver la structure des composés **B** à **K**, en justifiant votre réponse par l'écriture des réactions (sans donner les mécanismes détaillés). 9x0,5

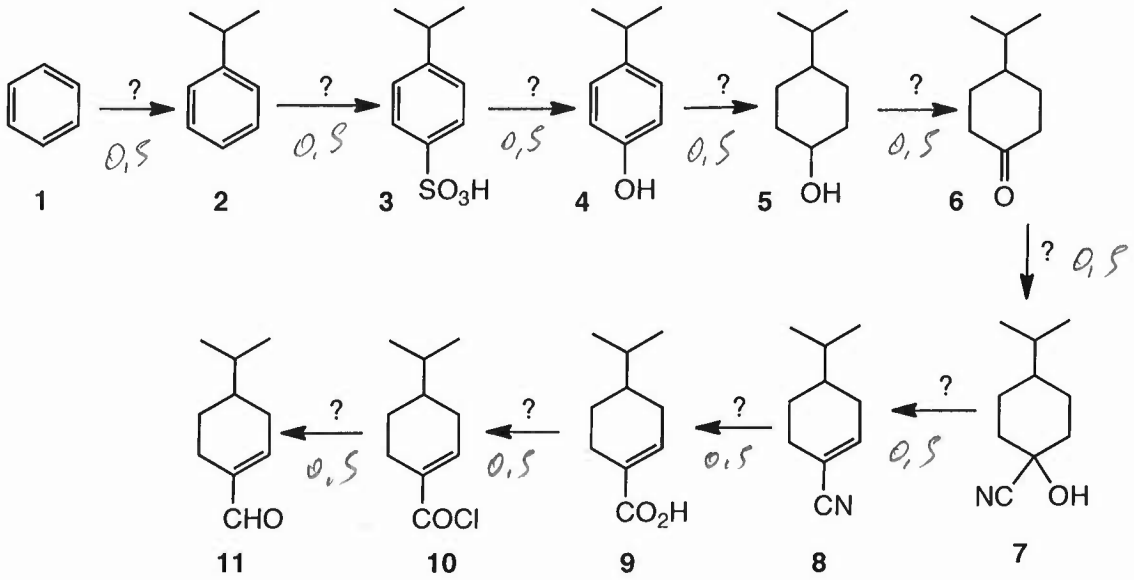
0,5 3) Donner le mode de préparation du bromure de methylmagnésium CH_3MgBr.

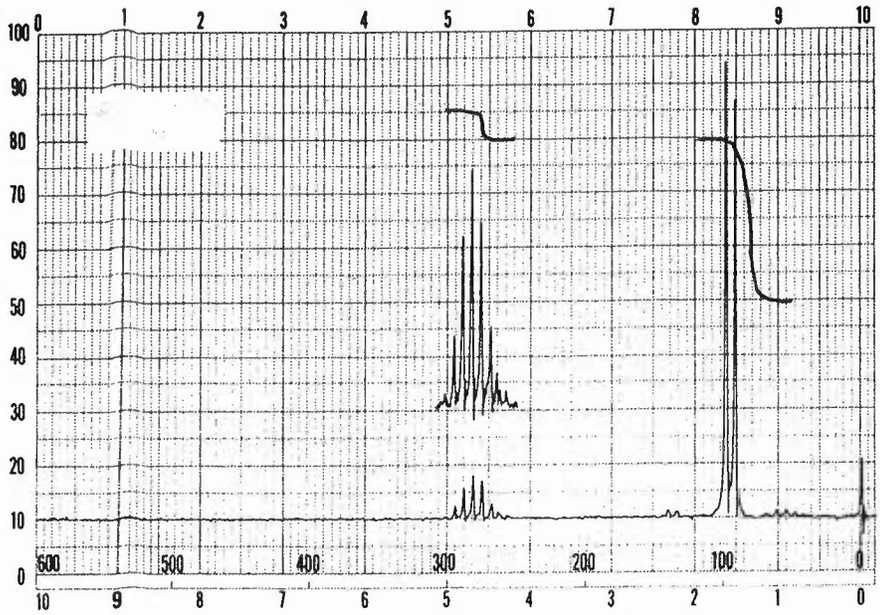
4) Donner le nom des réactions. +0,25

Exercice VI : (20 mn) Synthèse Organique (20 min)

5

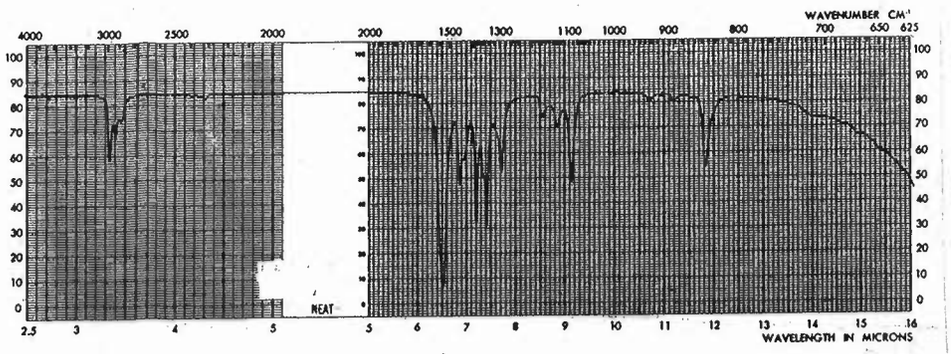
On réalise la synthèse suivante. Indiquer les réactifs et le nom de chacune des réactions. Les mécanismes ne sont pas demandés.





composé A

RMM 'H

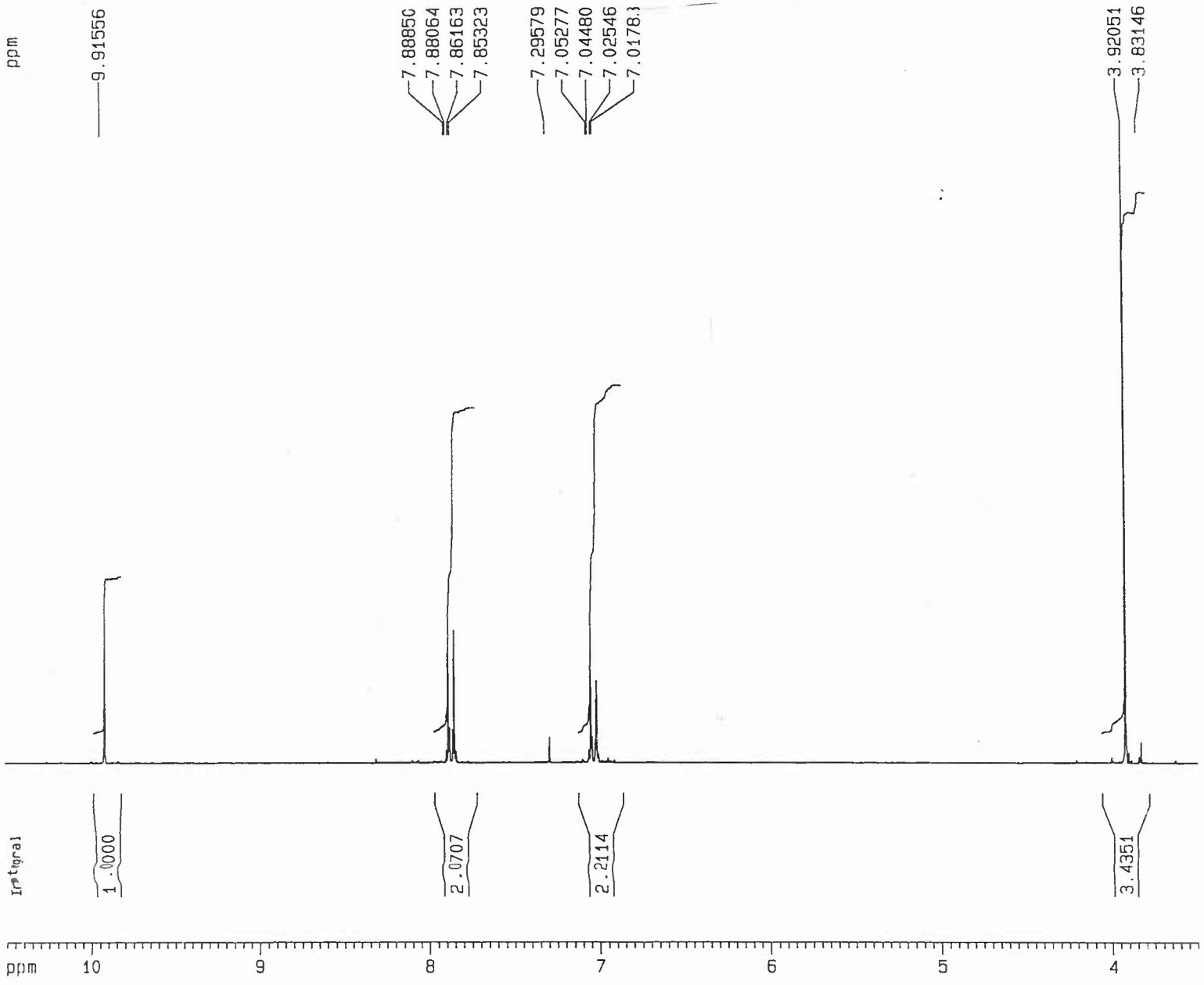


1526 cm⁻¹

IR

Spectre RMN ^{1}(1)

composé B



Current Data Parameters

NAME	tpmait
EXPNO	30
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters

Date	991004
Time	9.09
PULPROG	zg30
SOLVENT	CDCl3
AQ	3.1852441 sec
FIDRES	0.156983 Hz
DW	97.2 usec
RG	574.7
NUCLEUS	off
D1	1.0000000 sec
P1	13.5 usec
DE	4.5 usec
SFO1	250.1315447 MHz
SWH	5144.03 Hz
TD	32768
NS	16
DS	2

F2 - Processing parameters

SI	16384
SF	250.1299986 MHz
WDW	no
SSB	0
LB	0.00 Hz
GB	0
PC	1.00

1D NMR plot parameters

CX	20.00 cm
F1P	10.500 ppm
F1	2626.36 Hz
F2P	3.500 ppm
F2	875.46 Hz
PPMCM	0.35000 ppm/cm
HZCM	87.54550 Hz/cm

FREQUENCES DE GROUPE ACTIVES DANS L'INFRAROUGE MOYEN

D'après Tipson et Parker (application of I.R. spectroscopy in biochemistry, biology and medecine, A. Hilger 1971)

Limite d'absorption (cm-1)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650-3500	ν OH libre	v	Oximes
3640-3590	ν OH libre	m	Alcools et phénols
3550-3500	ν OH libre	m	Acides carboxyliques
3550-3450	ν OH associé	v	Alcools (dimères)
3550-3200	2 ν C=O	f	
3500-3300	ν NH libre	f ou m	Amines et amides
	ν_a NH libre	$(\nu_a-\nu_b)NH2=80cm^{-1}$	
3500-3050	ν NH associé	m	Amines et amides
3400-3200	ν OH associé	F et L	Alcools polymères
3320-3310	ν CH	F	Alcynes-1
3095-3050	ν_a CH_2	m	Alcènes
3075-3030	ν CH	m-f	Aromatiques
3040-2990	ν	F-m	Alcènes
3000-2500	ν_s CH2 ν OH associé	M et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970-2950	ν_a CH_3	F	Alcanes
2935-2915	ν_a CH_2	F	Alcanes
2930-2920	ν_a CH_3	F	Ar-CH_3
2880-2860	νs CH_3	F	Alcanes
2865-2845	ν_s CH_2	F	Alcanes
2835-2825	ν_s CH_3	-	O-CH_3
2825	ν_s CH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650-2550	ν_s SH	f	Thiols
2260-2240	ν C≡N	f	Nitriles saturés
2260-2190	ν C≡C	v	Acétyléniques disubstitués

Limite d'absorption (cm-1)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
2230-2215	ν C≡N	F	Nitriles conjugués
2140-2100	ν C≡C–H	f	Alcynes-1
1975-1950	ν C=C=C	m	Allènes
1815-1770	ν C=O	F	Chlorures d'acides
1795-1760	ν C=O	F	γ-lactones
1780-1740	ν C=O	F	Carbonates non cycliques
1780-1750	ν C=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1750-1735	ν C=O	F	δ-lactones
1745-1735	ν C=O	F	Esters saturés
1740-1725	ν C=O	F	Aldéhydes
1735-1715	ν C=O	F	Esters d'acides aromatiques
1725-1720	ν C=O	F	Esters formiques
1725-1705	ν C=O	F	Cétones
1720-1700	ν C=O associé	F	Acides caeboxyliques (dimères)
1710-1660	ν C=O libre	F	Amides secondaires
1690-1670	ν C=O libre	F	Amines primaires
1685-1660	ν C=N	f	Oximes aliphatiques
1680-1630	ν C=O associé	F	Amines primaires (solides)
1680-1620	ν C=C	v	Double liaison non conjuguée
1678-1668	ν C=C	v	RCH=CHR' (trans)
1670-1620	ν C=O associé	F	Amides primaires (solides)
1662-1652	ν C=C	v	RCH=CHR' (cis)
1658-1648	ν C=C	m	RR'C=CH_2
1650-1620	δNH	F	Amides primaires (solides)
1650-1580	δNH	m-F	Amines primaires
1650-1550	δNH	f	Amines secondaires
1650-1590	ν C=C	F	C=C conjugués avec C=C ou C=O
1650-1640	ν C=C	v	R-CH=CH_2
= 1625	ν C=C	F	Ar-C=C-
1620-1565	ν C=C		Noyaux aromatiques

Limite d'absorption (cm-1)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1620-1590	δNH	F	Amides primaires
1570-1515	δNH	F	Amides secondaires (solides)
1550-1510	δNH	F	Amides secondaires
1525-1470	ν C=C	v	Noyaux aromatiques
1523	N=O dans NO_2	F	Composés nitro
1475-1450	δ CH_2	m	Alcanes
1475-1450	δ_a CH_3	m	Alcanes
1460-1400	δ_s O-C-O	F	Carboxylates
1455	δ CH_2	F	Cycloalcanes
1440-1395	ν C-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δ OH)
1420-1405	ν C-N	m	Amides primaires
1385-1375	δ_a CH_3	m	Alcanes
1370-1250	ν C-O	v	Lactones
1347	N=O dans NO_2	F	Composés nitro
1350-1330	δ CH	f	-CH tertiaires
1320-1210	ν C-O	F	Acides carboxyliques
1310-1250	ν C-O	F	Esters banzoïques et phtaliques
1300-1200	ν C-N	m	Amines secondaires
1280-1230	Respiration	m	Epoxydes " contraction de cycle "
1280-1250	δ_S CH_3	tF	-Si-CH_3
1270-1150	ν C-O	F	Esters aliphatiques
1256-1232	ν C-O	F	Esters acétiques
1225-950	δ CH(d.p.)	f	Aromatiques
1220-1020	ν C-N	m	Amines aliphatiques
1200-1170	ν C-O	F	C_2H_5COOR
1200-1000	ν C-O	F	Alcools
1185-1175	ν C-O	F	Esters formiques
1175-1165	ν C-C	F	CH3-CH-CH-3(isopropyle)
1150-1000	ν_S C-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1150-1070	ν_a C-O-C	F	Ethers aliphatiques

Limite d'absorption (cm-1)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1000-900	δ CH (h.p.)	tf	Certains éthyléniques
960-930	ν N-O	V	Oximes
950-810	ν_a C-O-C	v	Epoxydes
860-750	ν Si-C	tF	-Si-CH_3
830-560	ν C-Cl	F	Composés monochlorés aliphatiques
700-500	ν C-Br	F	Composés monobromés aliphatiques
680-610	δ CH	F	Alcynes-1
600-460	ν C-I	F	Composés monoiodés aliphatiques

ABREVIATIONS :

n : vibration de valence
δ : vibration de déformation
dp : dans le plan
hp : hors du plan
s : stmétrique
a : asymétrique ou antisymétrique
F : l'intensité est forte
m : l'intensité est moyenne
f : l'intensité est faible
v : l'intensité est variable
l : bande large
t : bande très large
LH : liaison hydrogène
(**inter**): intermoléculaire
(**intra**) : intramoléculaire
Ar : noyau aromatique
R : groupe alkyle

INFLUENCE DES EFFETS MÉSOMÈRE ET INDUCTIF SUR LA FRÉQUENCE $\nu C = O$ (cm^{-1})

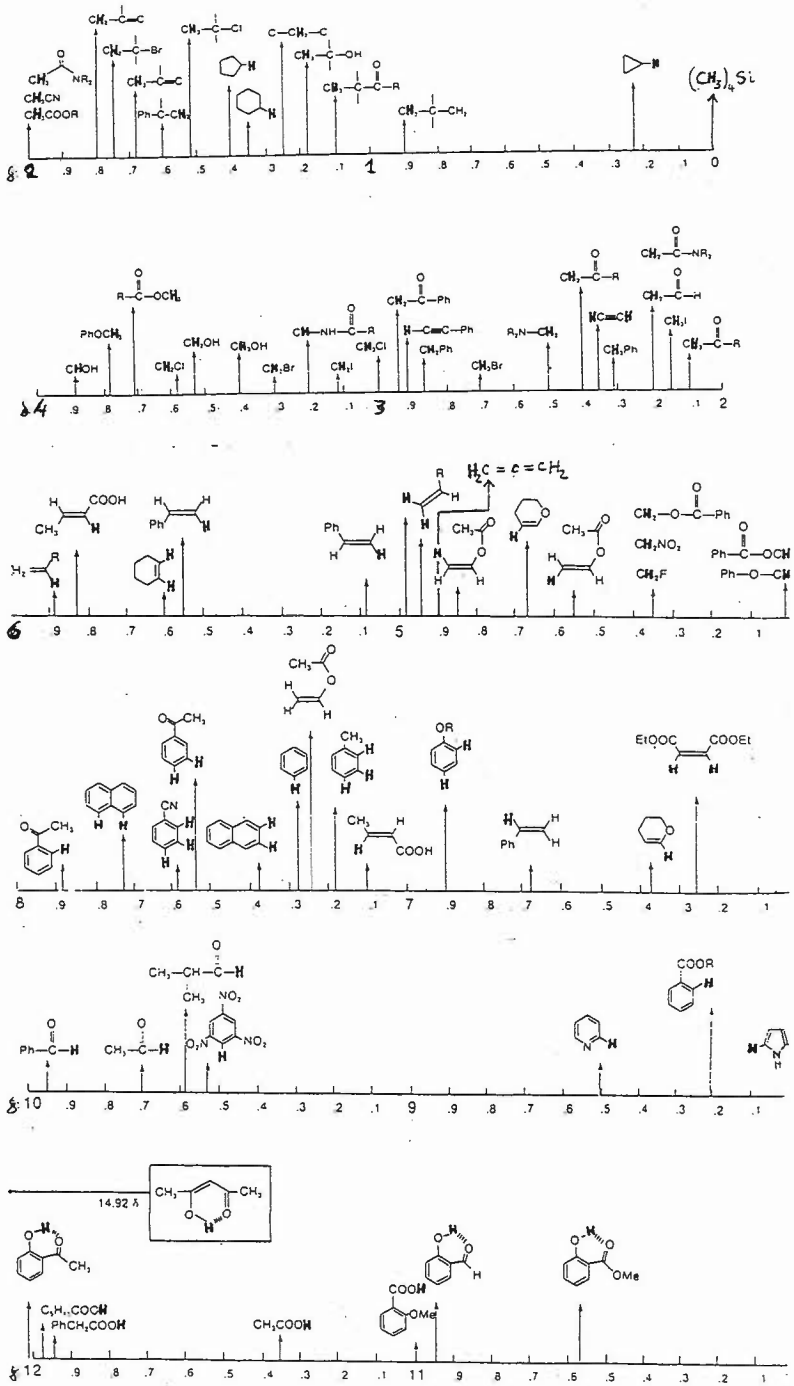
COMPOSÉ	FORMULE (EFFET PRÉPONDÉRANT)	$\nu C = O$ (VALEUR MOYENNE)
Cétone (Référence)	R - C(=O) - R	1715
Ion carboxylate	R - C(=O) - O^- (+M)	1600 (ν_a)
Amide	R - C(=O) - NH_2 (+M)	1670
Cétone éthylénique	R - C(=O) - CH = CHR (+M)	1680
Thiolester	R - C(=O) - S - R (+M)	1690
Chlorure d'acide	R - C(=O) - Cl (-I)	1800

BANDES CARACTÉRISTIQUES D'I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

735-770, s	800-860, s	690-710, s 730-770, s	680-725, m 750-810, s 810-900, m
675-730, s 800-850, s 830-875, m			

m medium; s strong

R.M.N. VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS



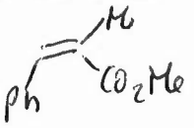
Examen de chimie polyfonctionnelle
L2SV-CB - 11 mai 2015 - corrigé

/22

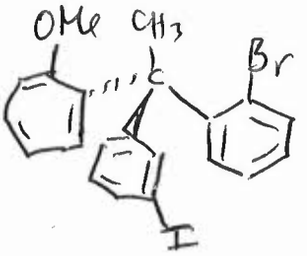
2

I Nomenclature

1) 0,5



2) 0,5

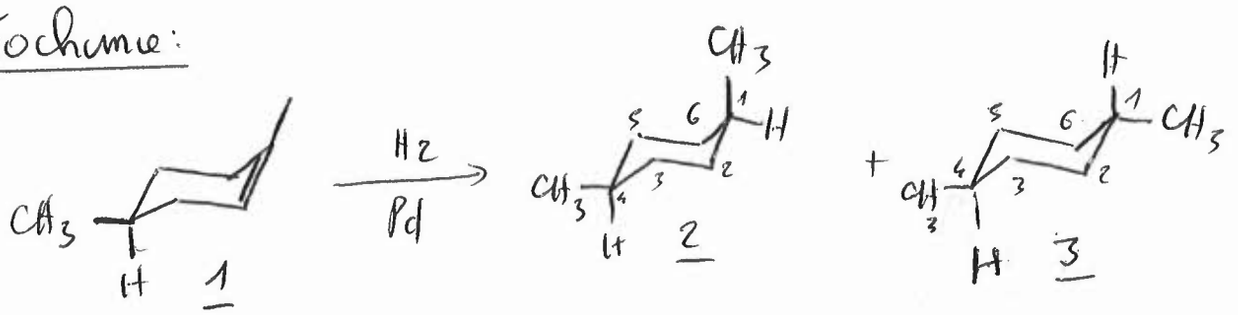


3) 0,5 Bicyclo[1.1.1]pentane

4) 0,5 3-Amino-5-t-butylphenol

II Stéréochimie :

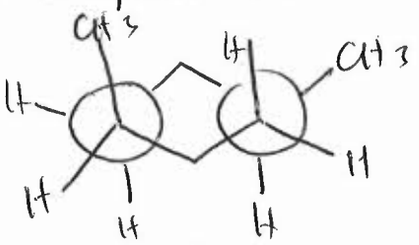
4

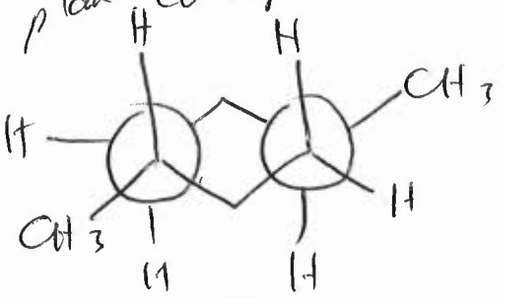


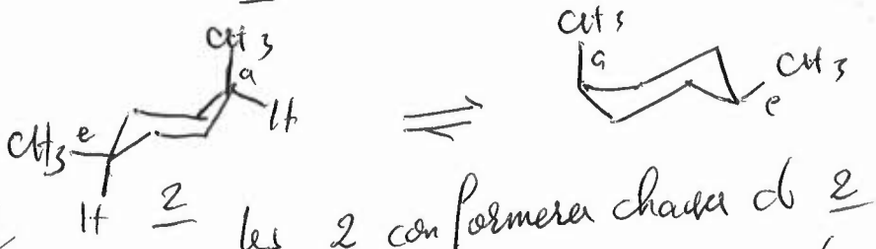
0,5 a) $[\alpha] = \frac{0.055 \cdot 100}{0,1 \cdot 0,5} = +110$

1 b) les composés 2 et 3 ont un plan de symétrie et sont achiraux

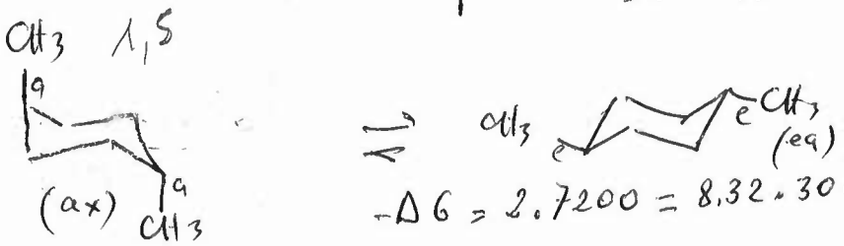
c) d)







1 les 2 conformères chaises de 2 sont identiques
100% du conformère chaise



1m majoritaire ~99,..%

$\frac{eq}{ax} \simeq 3,3\ 10^2$

$-\Delta G = 2.7200 = 8,32 \cdot 300 \cdot 2,3 \log \frac{eq}{ax} \Rightarrow \log \frac{eq}{ax} = 2,51$

Examen de chimie Polyfonctionnelle
L2SV-CB – 11 mai 2015 – corrigé

(3,5)

sur 21,25

Exercice III Analyse structurale

a) $n_C = \frac{40,45}{12}$ $n_H = \frac{7,9}{1}$ $n_N = \frac{15,73}{14}$ $n_O = \frac{35,95}{16}$

$\frac{n_C}{n_N} = \frac{40,45 \times 14}{12 \times 15,73} = 3$ $\frac{n_H}{n_N} = \frac{7,9 \times 14}{15,73} = 7$ $\frac{n_O}{n_N} = \frac{35,95 \times 14}{16 \times 15,73} = 2$

1

soit $C_3H_7NO_2$

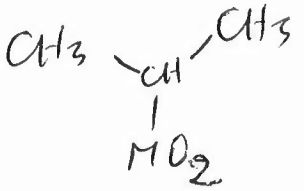
b) $n_i = \frac{2.3 + 2 + 1 - 7}{2} = 1$

0,5

c) doublet intensité 6 à 1,6 ppm $(CH_3)_2C$

septuplet intensité 1 à 4,7 ppm $-CH(CH_3)_2$

0,5 1526 cm⁻¹ $\nu_{N=O}$ des groupements Nitro

1,5 ⇒ 

2-nitro propane

(2)

IV Analyse structurale

singulet 1H 9,9 ppm

7,8 ppm doublet 2H

6,9 ppm 2H doublet

singulet 3H 3,8 ppm

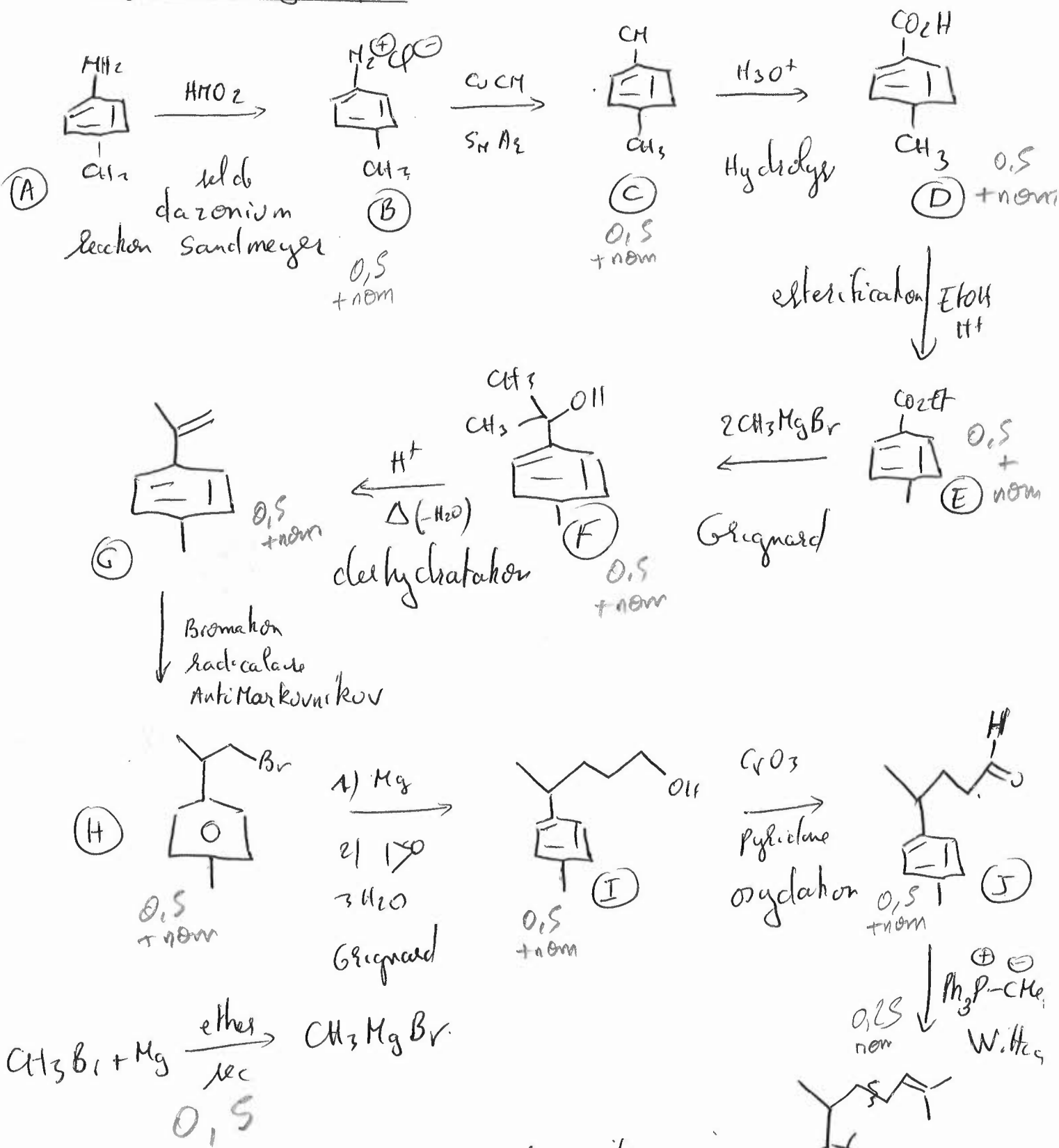
2

4-methoxy benzaldehyde 3

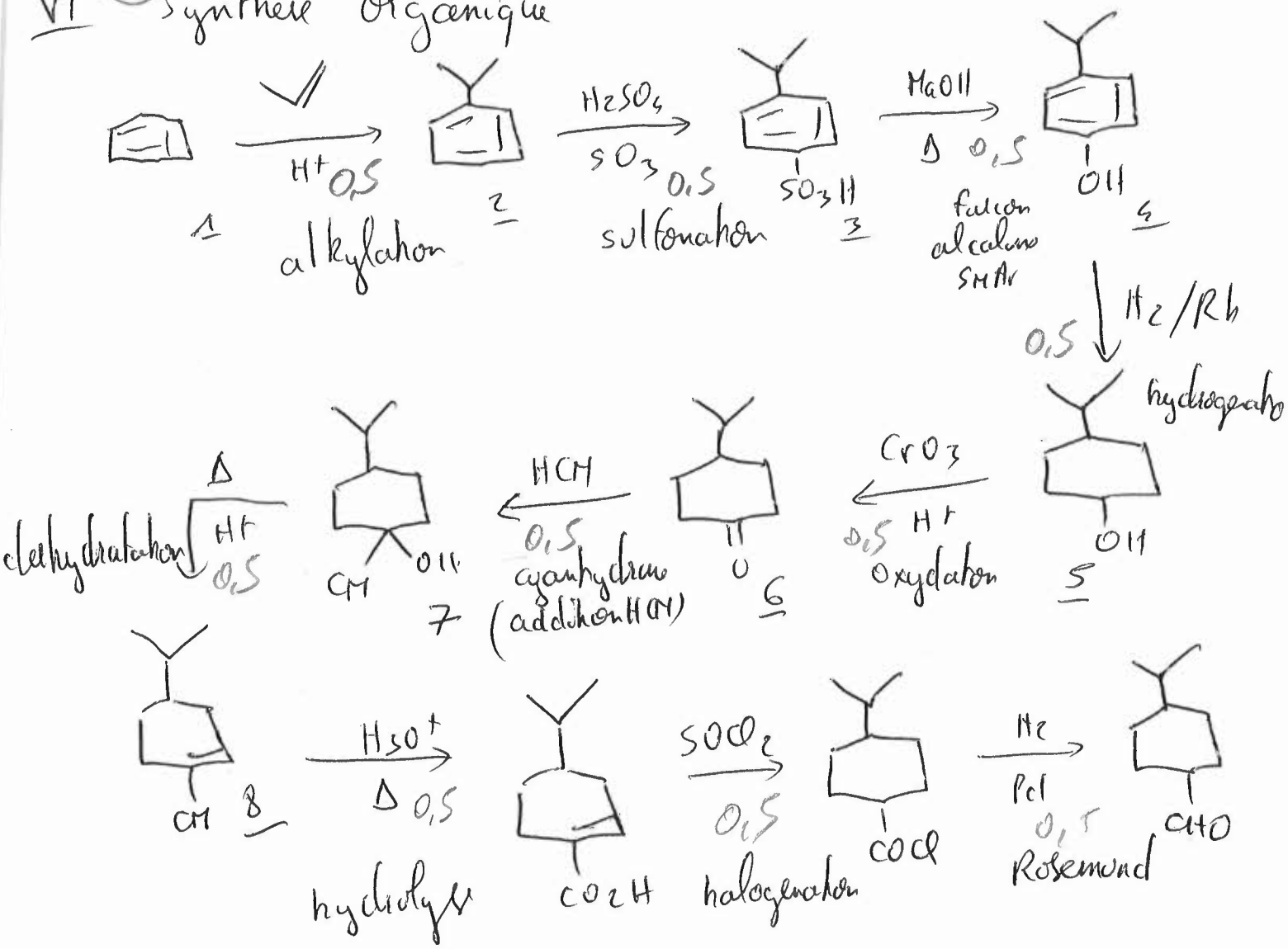
Examen de chimie polyfonctionnelle

L2 SV - CB - 11 mai 2015 - corrigé

V Synthèse organique (5,5)



Examen de Chimie Polyfonctionnelle

L2SV-CB – 11 mai 2015 – corrigé

VI (5) Synthèse Organique