Université de Bourgogne **2015-16**

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

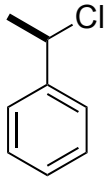
Examen de Chimie Polyfonctionnelle

mercredi 17 mai 2016 – 8h-10h – amphi Niepce

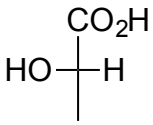
Les temps sont donnés à titre indicatif.

Exercice I : Nomenclature (20 min)

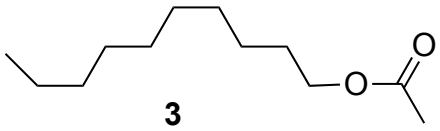
a) Nommer les composés suivants selon la nomenclature officielle de l'IUPAC, en précisant la stéréochimie et les configurations absolues le cas échéant.



1



acide lactique **2**



3

b) Donner la formule développée des composés suivants :

1) (2*R*, 3Z)-4-phénylpent-3-èn-1,2-diol **4**
2) (*R*)-3-méthoxycyclohexanone **5**
3) 5-amino-3-bromobenzonitrile **6**

Exercice II : Stéréochimie (20 min)

L'hydrogénation catalytique du (*R*)-1-aminocyclohex-2-ène **7** conduit à un composé **8** sans activité optique.

a) Ecrire la réaction et proposer un catalyseur d'hydrogénation. Donner le nom du composé **8** en nomenclature IUPAC et justifier le fait qu'il soit sans activité optique.

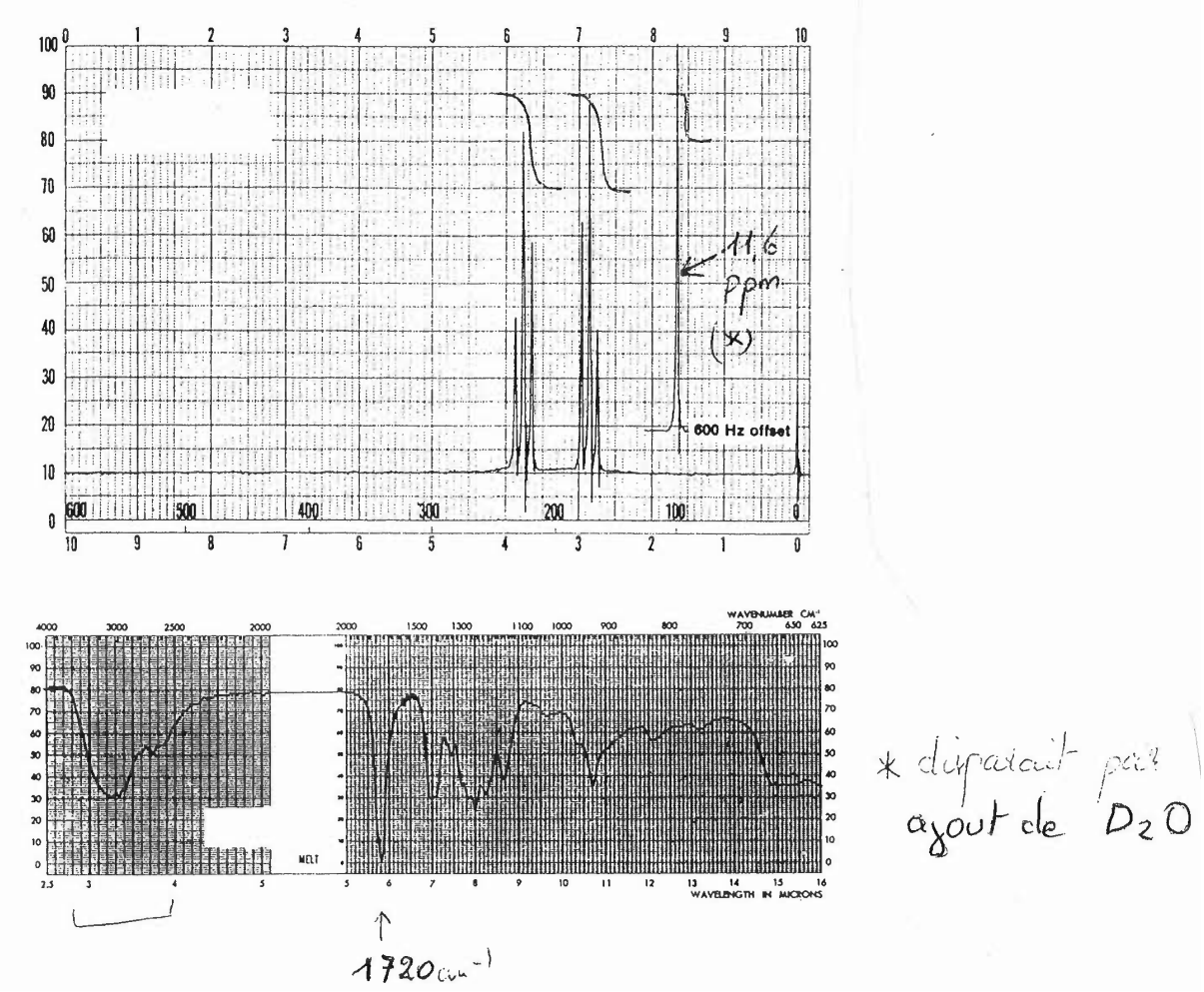
b) Le pouvoir rotatoire de **8** en solution 0,2 g/100mL dans HCl 1M est de -0,50 en cuve 1 dm. Calculer le pouvoir rotatoire spécifique en vous servant de la relation de Biot: $100\alpha/l.c$.
Pourquoi utiliser HCl 1M comme solvant.

c) Dessiner dans l'espace l'équilibre conformationnel du composé **8**.

d) Calculer le pourcentage de conformères du composé **8** 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}) = 5,85 pour un substituant amino.

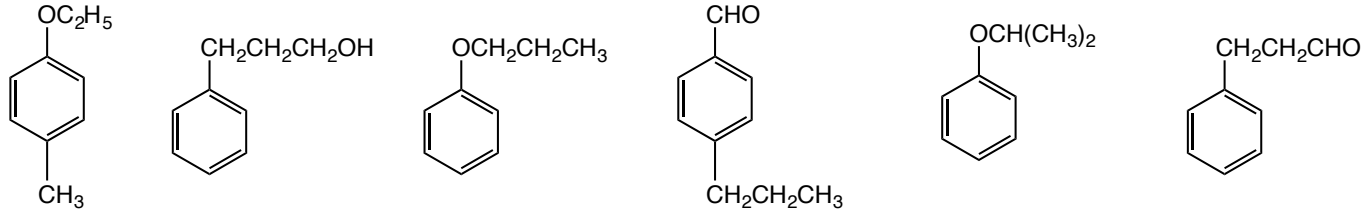
Exercice III : Analyse structurale (20 min)

Un composé organique **A** de point de fusion 38°C, donne l'analyse centésimale suivante : C 33,18%; H 4,61%; Cl 2,7%; O 29,5% (masses atomiques : H 1, C 12, O 16, Cl 35,5).
a) Calculer la formule brute.
b) Donner le nombre d'insaturation.
c) Retrouver la structure du composé **A** en interprétant les spectres RMN ^{1}H et IR ci-joints.



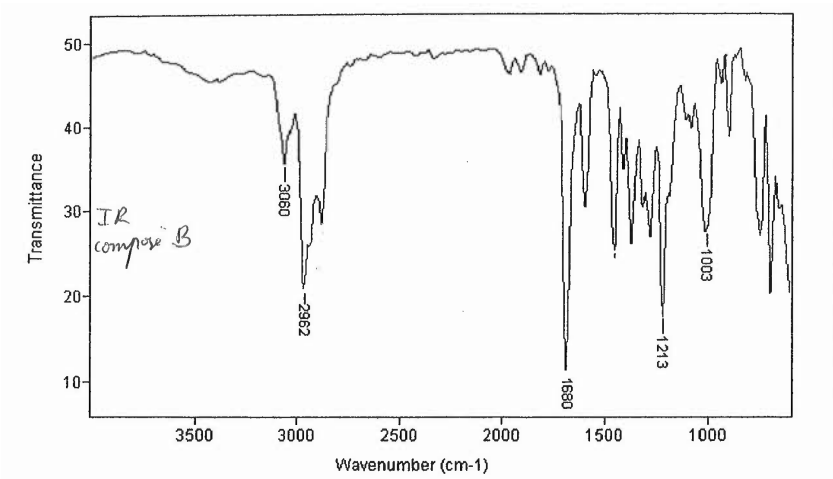
Exercice IV : Analyse structurale (15 min)

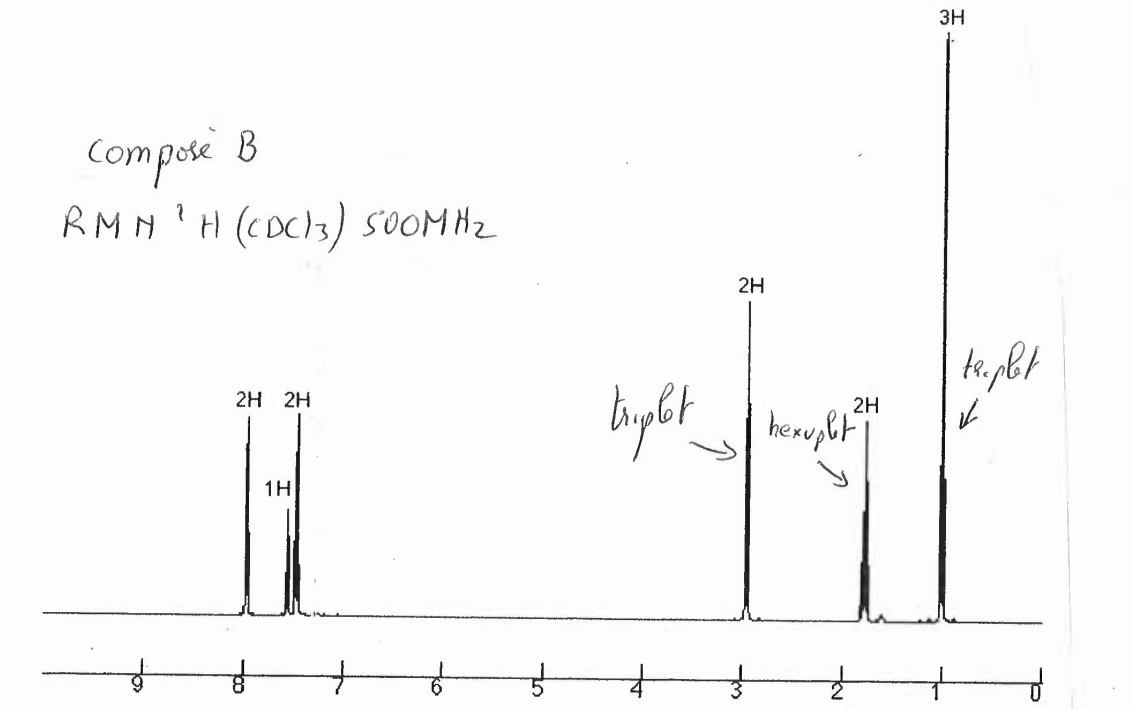
Attribuer les spectres RMN ^{1}H et IR du composé **B** à l'un des composés suivants :



1 **2** **3** **4** **5** **6**

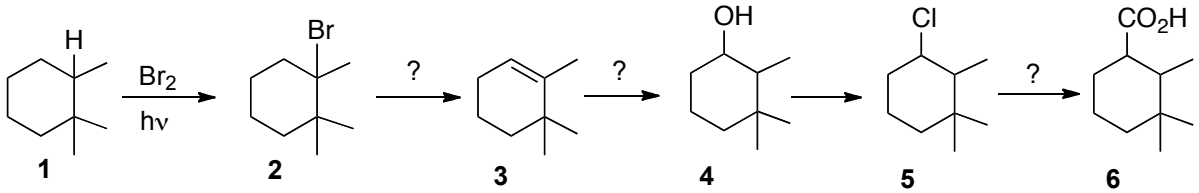
Justifier vos réponses par l'interprétation des signaux (déplacement chimique, intégration, multiplicité).





Exercice V : Synthèse Organique (30 min)

Le composé **6** est préparé à partir de **1** par la suite de réactions suivantes :



a) Compléter le schéma réactionnel en donnant les réactifs manquants.

b) Justifier la formation des produits en donnant le mécanisme des réactions

c) Donner le nom des réactions.

Exercice VI : Réactivité (15 min)

Ecrire les réactions complètes en donnant leur nom et la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses en donnant sommairement les mécanismes.

Ph—≡—H $\xrightarrow[\text{2) HCHO}]{\text{1) NaH}}$ 3) H_2O	+ CO_2Me CO_2Me $\xrightarrow{\Delta}$
$\xrightarrow[\text{(1 équiv.)}]{\text{MCPBA}}$	Br $\xrightarrow{(CH_3)_2CHMgBr}$

Université de Bourgogne 2015-16

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

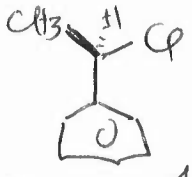
Examen de Chimie Polyfonctionnelle

mercredi 18 mai 2016 – 8h-10h – amphi Niepce

Les temps sont donnés à titre indicatif.

4,5

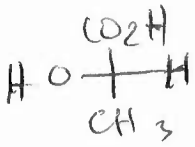
Exercice I : Nomenclature (20 min)



(R)-1-chloro-1-phenylethane

1

3x0,75



acide (S)-2-hydroxypropanoïque

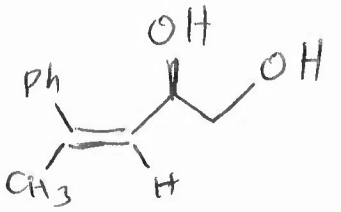
2

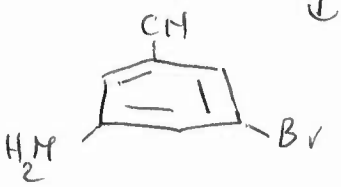
acétate de cétyle

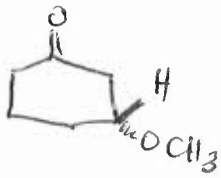
3

b) Donner la formule développée des composés suivants :

1) (2*R*, 3Z)-4-phénylpent-3-èn-1,2-diol **4**
2) (*R*)-3-méthoxycyclohexanone **5**
3) 5-amino-3-bromobenzonitrile **6**







3 x 0,75

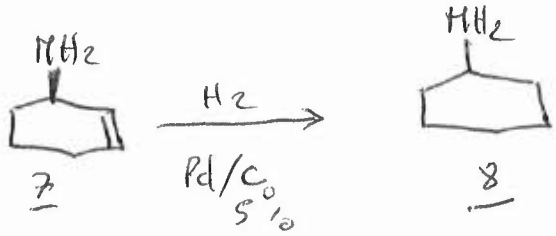
3,5

Exercice II : Stéréochimie (20 min)

L'hydrogénation catalytique du (*R*)-1-aminocyclohex-2-ène **7** conduit à un composé **8** sans activité optique.

a) Ecrire la réaction et proposer un catalyseur d'hydrogénation. Donner le nom du composé **8** en nomenclature IUPAC et justifier le fait qu'il soit sans activité optique.

0,75



7 8

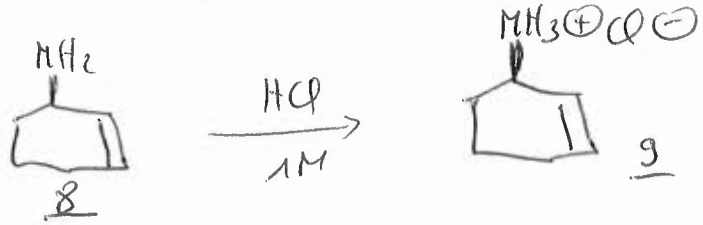
cyclohexylamine
↳ achiral

ou catalyseur de Wilkinson $RhCl(PPh_3)_3$

b) Le pouvoir rotatoire de **8** en solution 0,2 g/100mL dans HCl 1M est de -0,50 en cuve 1 dm. Calculer le pouvoir rotatoire spécifique en vous servant de la relation de Biot: 100α/l.c. Pourquoi utiliser HCl 1M comme solvant.

0,75 $[\alpha] = \frac{100 \cdot (-0,5)}{1 \cdot 0.2} = -250$

L'amine va se solubiliser dans HCl 1M sous forme de chlorhydrate d'ammonium 9



c) Dessiner dans l'espace l'équilibre conformationnel du composé **8**.

0,75

d) Calculer le pourcentage de conformères du composé **8** 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}) = 5,85 pour un substituant amino.

1,25 $-\Delta G = 5.85 = 8.32\ 10^{-3} \times 300 \times 2.3 \log \frac{[eq]}{[ax]}$

décimal

$\Rightarrow \log \frac{[eq]}{[ax]} = 1,0190 \Rightarrow \frac{[eq]}{[ax]} \simeq 10 \Leftrightarrow [eq] + [ax] = 100\%$

$[eq] \simeq 91\%$ $[ax] \simeq 9\%$

3.5

Exercice III : Analyse structurale (20 min)

Un composé organique **A** de point de fusion 38°C, donne l'analyse centésimale suivante : C 33,18%; H 4,61%; Cl 32,7%; O 29,5% (masses atomiques : H 1, C 12, O 16, Cl 35,5).

a) Calculer la formule brute.

1/

$n_C = \frac{33.18}{12}$ $n_{Cl} = \frac{32.7}{35.5}$ $n_O = \frac{29.5}{16}$ $n_H = \frac{4.61}{1}$

$\frac{n_C}{n_{Cl}} = \frac{33.18 \times 35.5}{12 \times 32.7} \simeq 3$ $\frac{n_O}{n_{Cl}} = \frac{29.5 \quad 35.5}{16 \quad 32.7} \simeq 2$ $\frac{n_H}{n_{Cl}} = \frac{4.61 \times 35.5}{32.7} \simeq 5$

$$\frac{n_O}{n_{Cl}} = \frac{29.5}{16} \; \frac{35.5}{32.7} \simeq 2$$

soit $C_3H_5O_2Cl$

b) Donner le nombre d'insaturation.

0,5

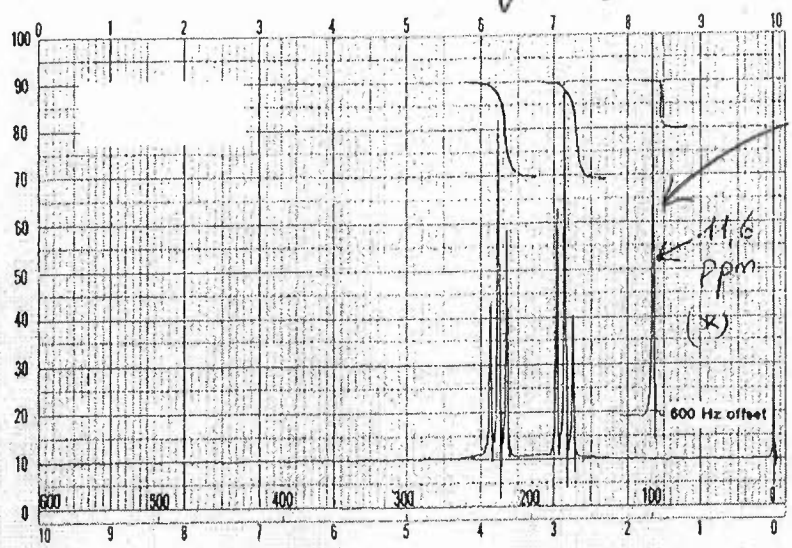
$$n_i = \frac{2 \cdot 3 + 2 - 5 - 1}{2} = 1 \text{ insaturation}$$

C H Cl

C=O
C=C
△ ?

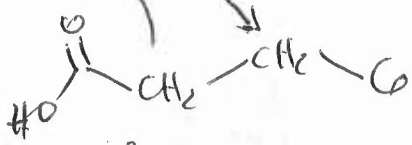
c) Retrouver la structure du composé **A** en interprétant les spectres RMN ^{1}H et IR ci-joints.

1,5



triplet

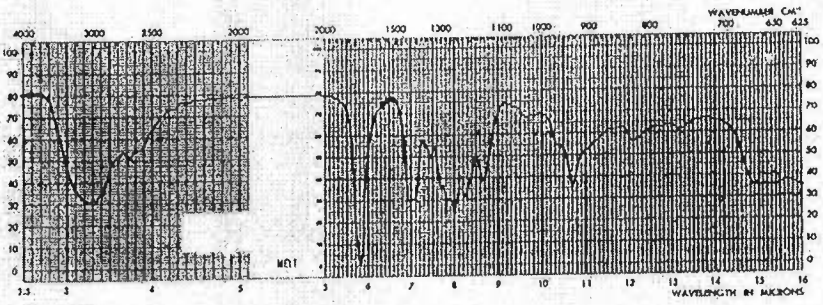
triplet



H mobile acide 11.6 ppm

11.6 ppm (*)

0,5



1720 cm^{-1}

$\nu_{C=O}$

* disparaît par ajout de D_2O

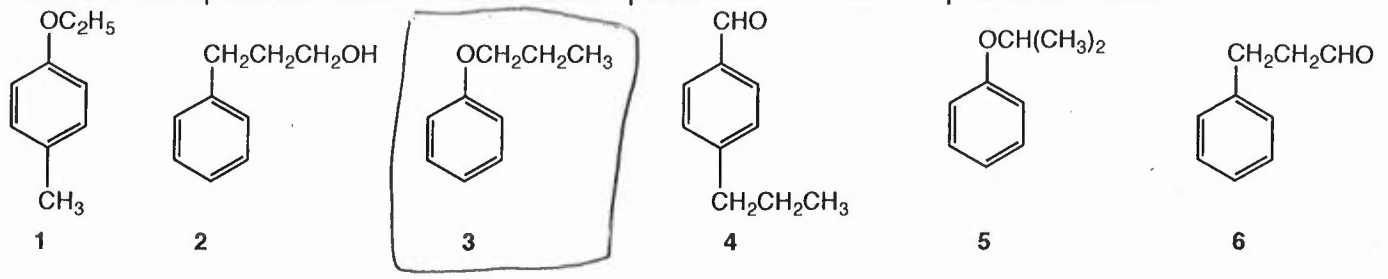
ν OH (acide)

acide 3-chloro propanoïque.

2,5

Exercice IV : Analyse structurale (15 min)

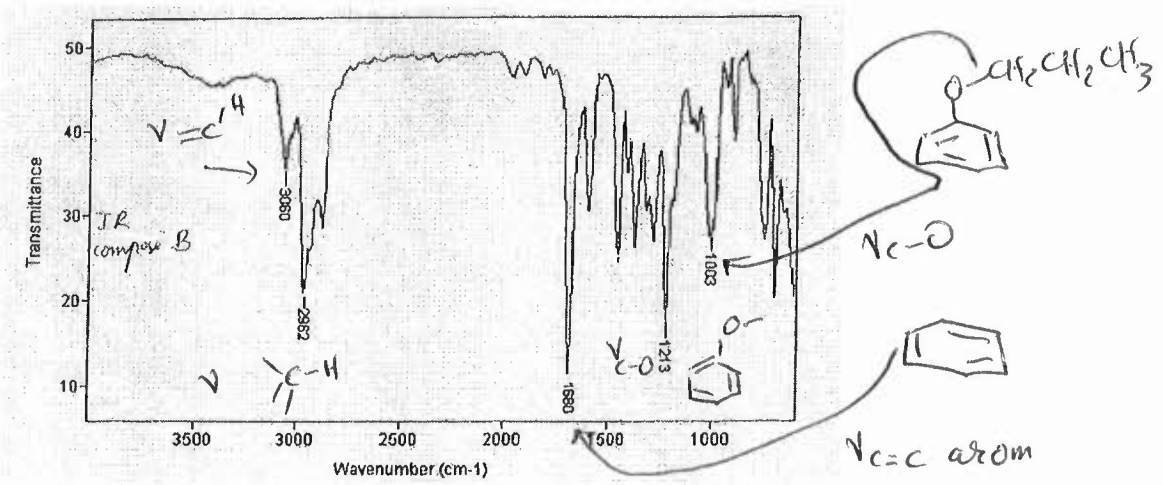
Attribuer les spectres RMN ^{1}H et IR du composé **B** à l'un des composés suivants :



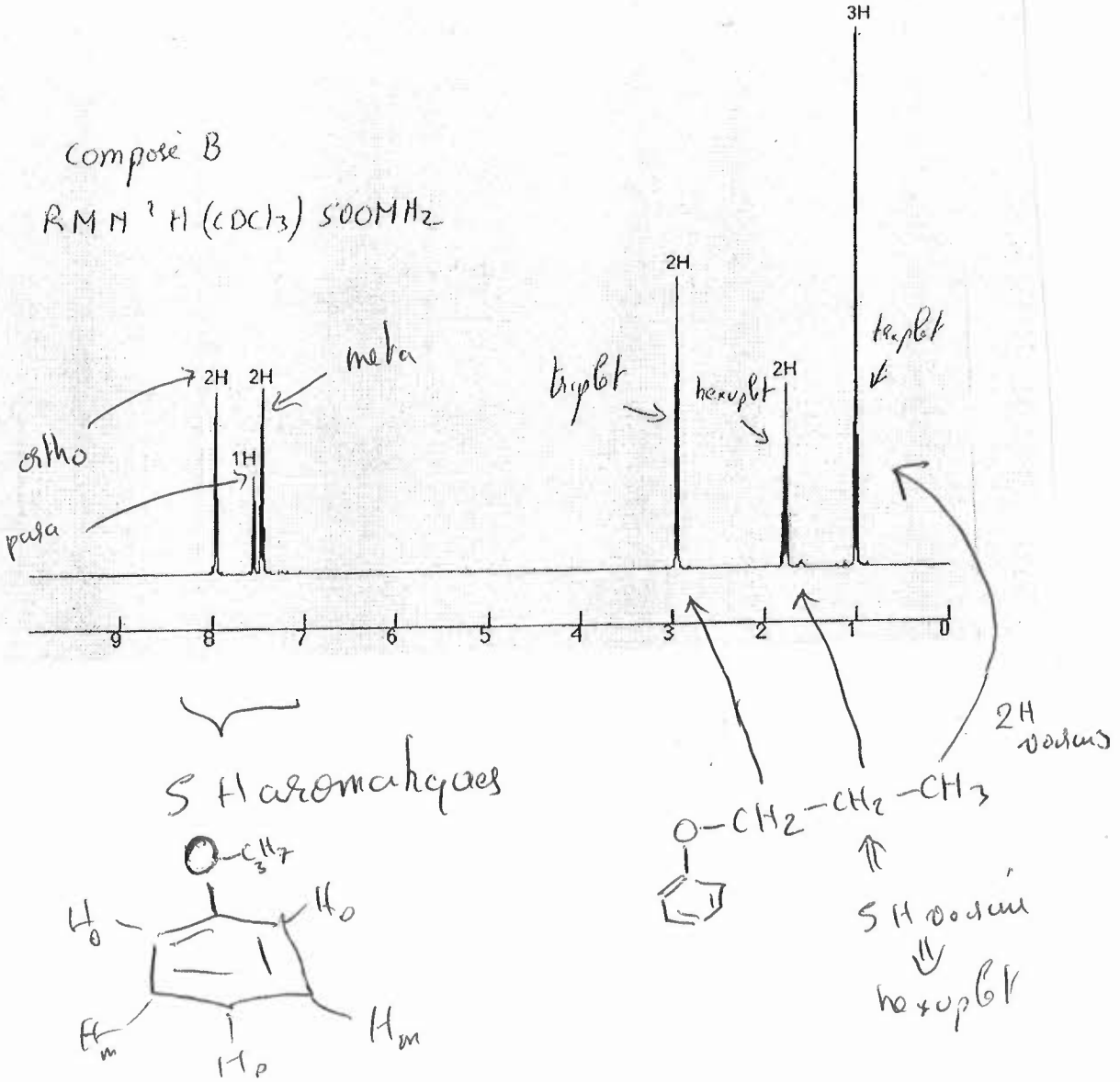
Justifier vos réponses par l'interprétation des signaux (déplacement chimique, intégration, multiplicité).

par cb C=O

1



1,5



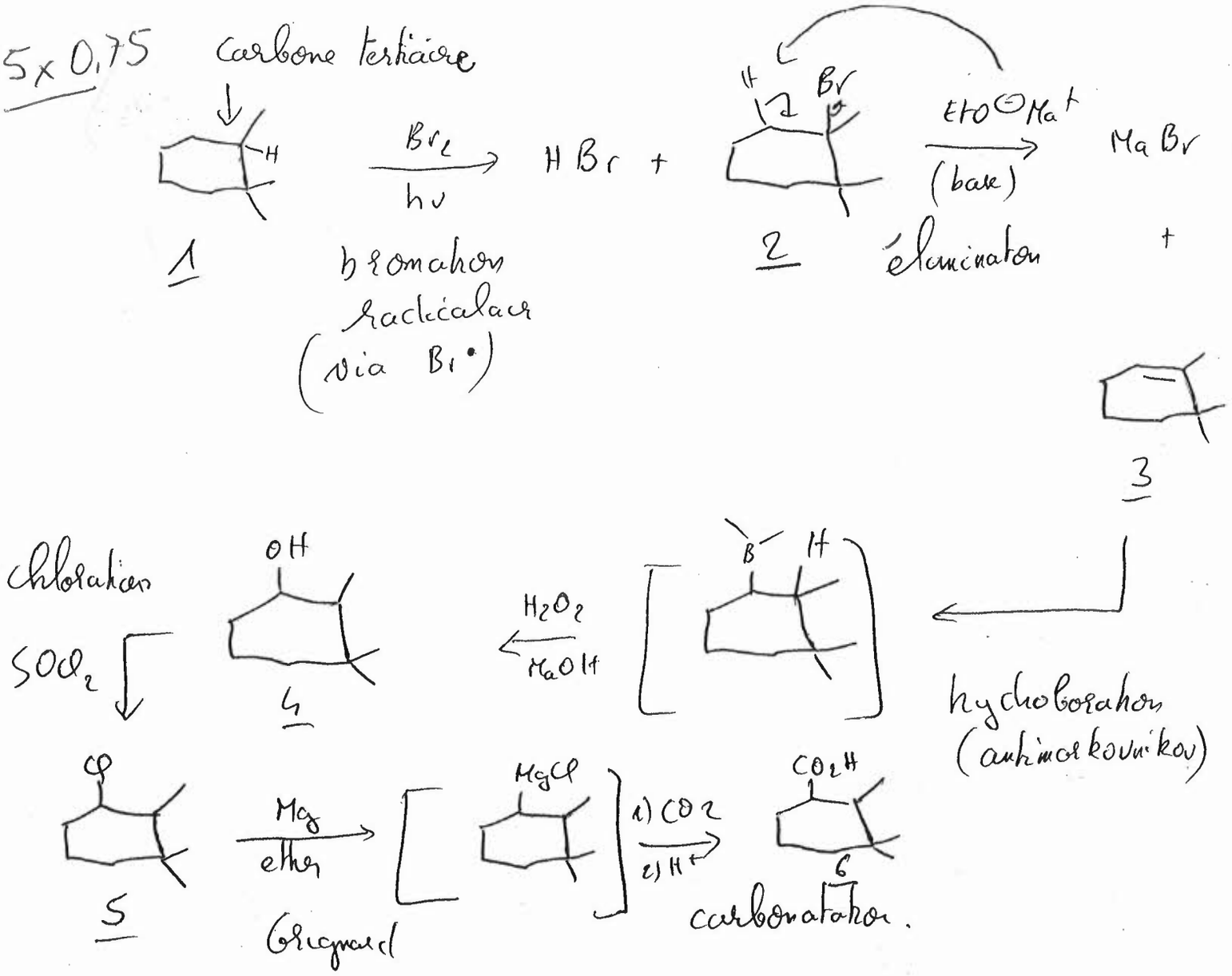
3.75

5

Exercice V : Synthèse Organique (30 min)

Le composé **6** est préparé à partir de **1** par la suite de réactions suivantes :

5 x 0,75

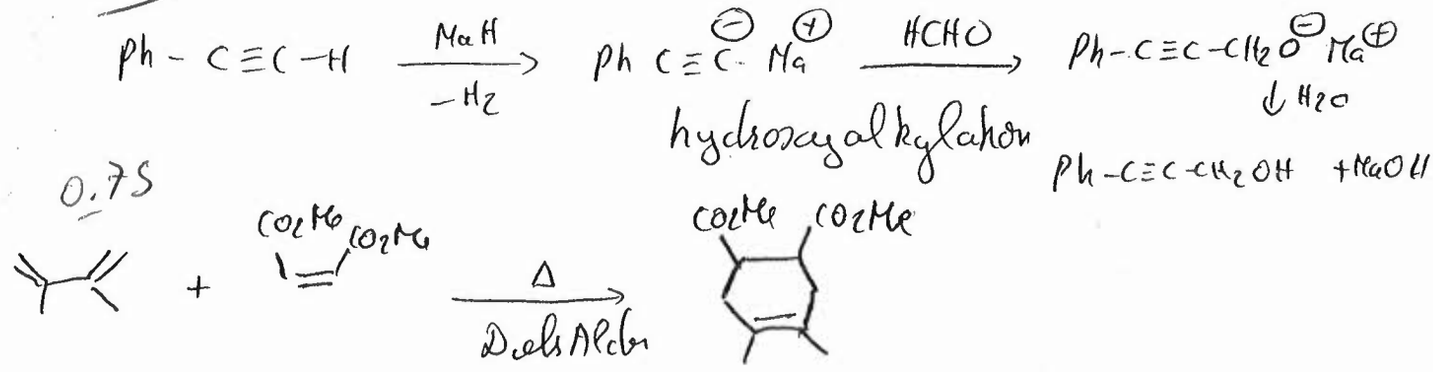


Exercice VI : Réactivité (15 min)

3

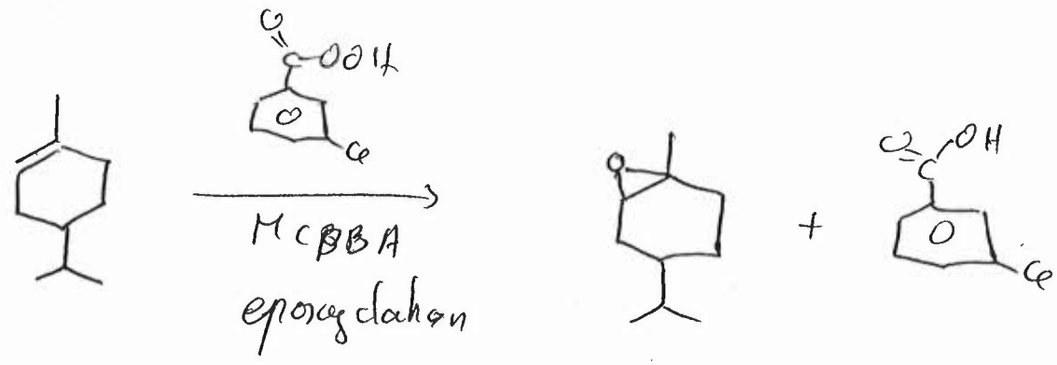
Ecrire les réactions complètes en donnant leur nom et la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses en donnant sommairement les mécanismes.

0.75

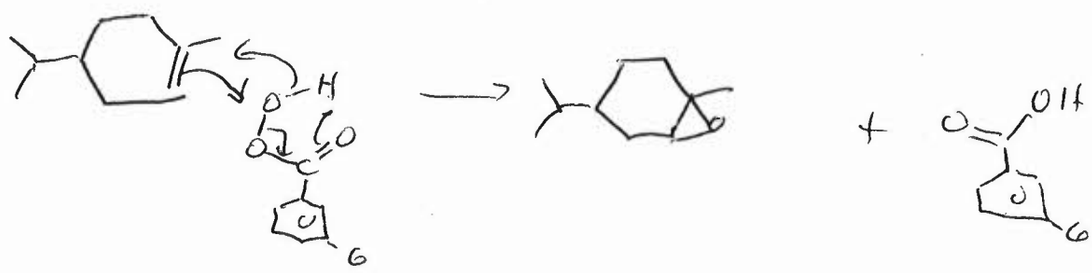


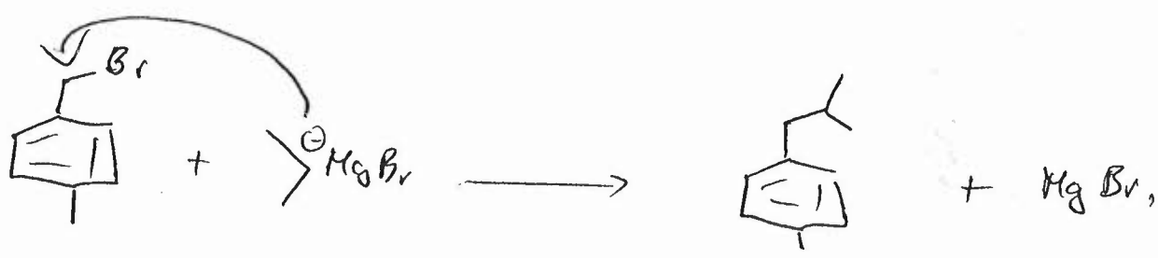
cycloaddition électrocyclique
respectant la stéréochimie du diénophile

0,75



0,75





substitution nucléophile