

## Examen de Chimie Organique

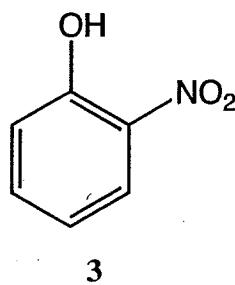
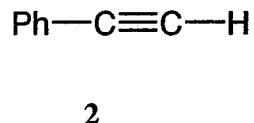
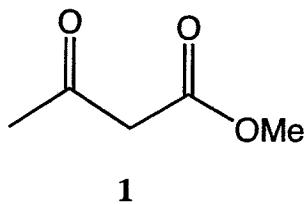
26,5

Mercredi 15 janvier 04 - 13h30-15h30

Les temps sont donnés à titre indicatif

## (I) (20 mn) COUPLES ACIDE-BASE :

Les molécules suivantes sont données sous leur forme acide. Ecrire pour chacune d'entre elles la formule de la base conjuguée correspondante:

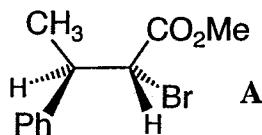
1,5  
x 1,5

Attribuer les valeurs de  $pK_a$  7,2 - 14,2 - 28 aux couples acide-base, et justifier votre réponse par l'interprétation des effets électroniques ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

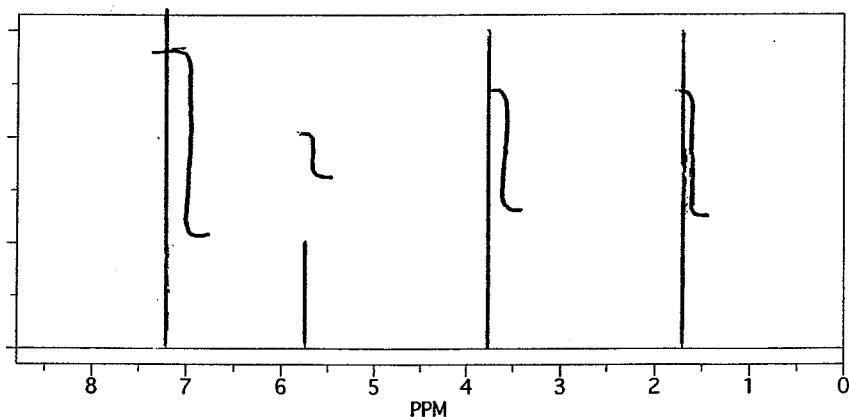
5,5

## (II) (25 mn) STEREOCHIMIE :

1) Donner la nomenclature et la stéréochimie du composé A ci-dessous, selon les règles de l'IUPAC.



2) Représenter le conformère le plus stable en projection de Newman selon les liaisons C(2)-C(3).

3) On traite le composé A par une solution concentrée de soude dans le méthanol. On obtient un composé B de composition centésimale C 75,00%, H 6,82%, O 18,18% et dont le spectre de masse donne un pic moléculaire à 176. Le spectre RMN  $^1H$  de B est donné ci-dessous.

En outre, la cinétique de cette réaction dépend des concentrations de A et de soude.

0,5 Retrouver la structure du composé B et justifier sa formation en donnant le mécanisme de la réaction.  
b) Donner le type de réaction (substitution, addition, élimination, condensation, isomérisation..?) et justifier la cinétique.

0,5 Donner le nom du composé B et sa stéréochimie en nomenclature IUPAC. Interpréter le spectre RMN.

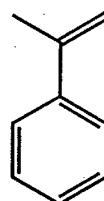
+1 RMM III) (10 mn) POLARITE :  
Classer les solvants suivants en fonction de leur polarité: Et<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (cyclohexane), benzène, CCl<sub>4</sub> (tétrachlorure de carbone). Indiquer le ou les solvant(s) protique(s).

1,5

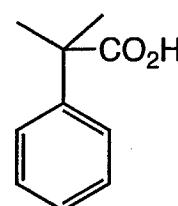
**IV) (20 mn) REACTIVITE :**

Proposer une synthèse des composés B à partir de A en utilisant tous les réactifs minéraux ou organiques nécessaires:

A



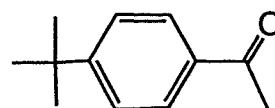
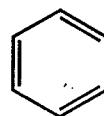
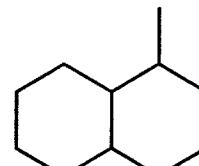
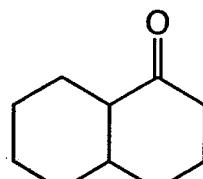
B



1S

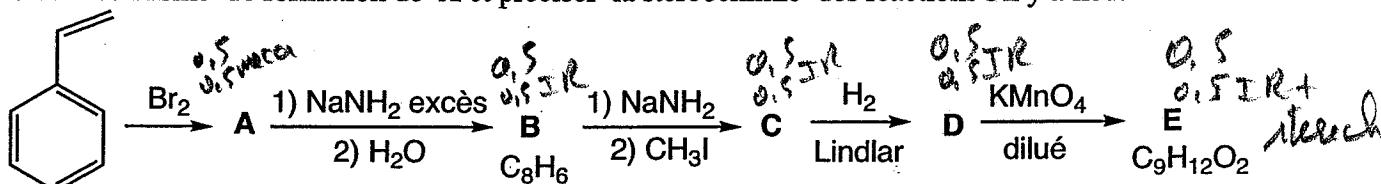
1S

1S



**V) (20 mn) SYNTHESE :**

Compléter le schéma réactionnel suivant et donner la structure des composés A, B, C, D, E. Justifier vos réponses en interprétant les bandes infrarouge caractéristiques des composés B, C, D, E.  
Ecrire le mécanisme de formation de A et préciser la stéréochimie des réactions s'il y a lieu.



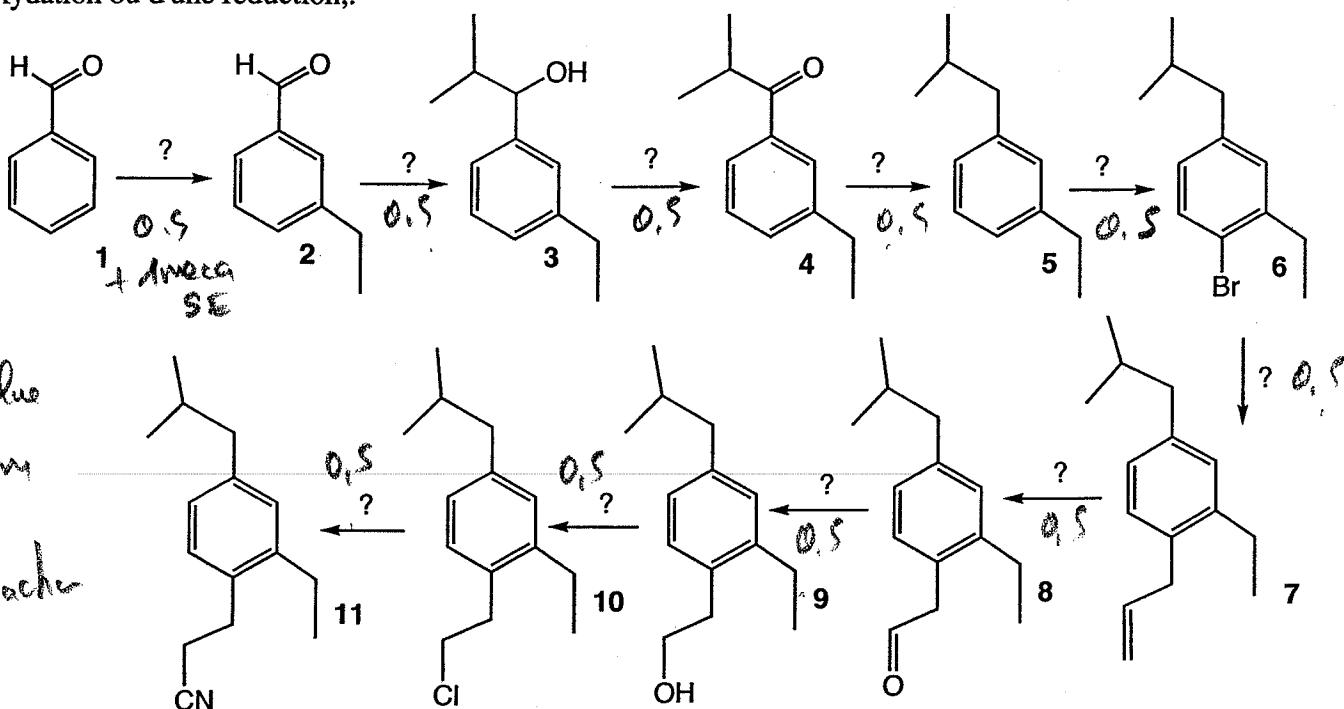
Données IR caractéristiques: B ( $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ ;  $3320 \text{ cm}^{-1}$ ); C ( $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$ ); D ( $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ ); E ( $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$ ).

**VI) (25 mn) REACTIVITE :**

a) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant les réactifs de chacune des étapes.

b) A l'aide de la théorie de la mésomérie, expliquer la régiosélectivité de la réaction 1-2.

c) Indiquer pour chacune des réactions s'il s'agit d'une addition, d'une élimination, d'une substitution, d'une oxydation ou d'une réduction.



# Tables IR et RMN

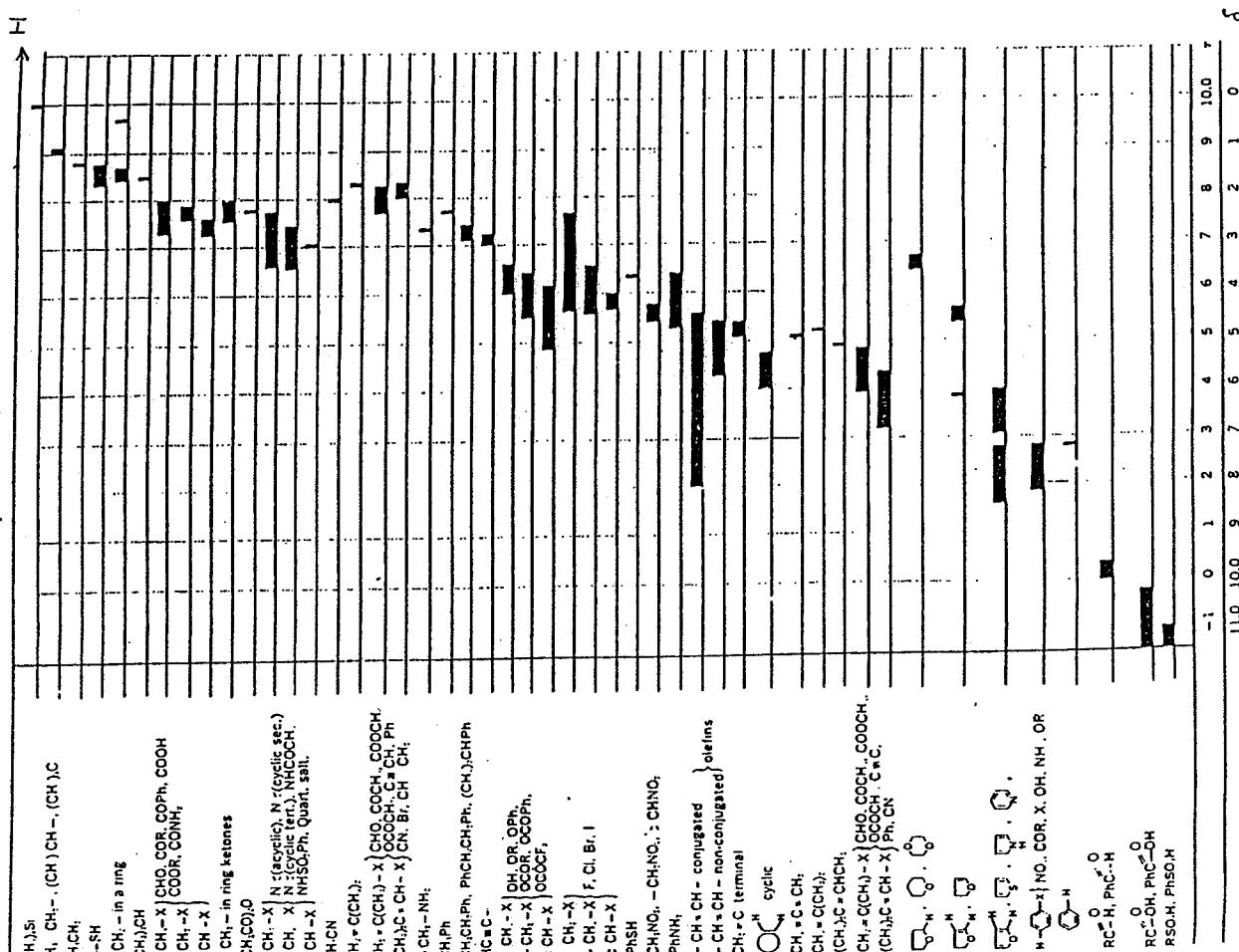
FREQUENCES DE GROUPE ACTIVES DANS L'INFRAROUGE MOYEN  
d'après Tipson et Parker (application of I.R. spectroscopy in biochemistry,  
biology and medicine, A. Hilger 1971)

Limite d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 vC=O	f	
3500 - 3300	{ vNH libre v <sub>a</sub> NH <sub>2</sub> libre	F ou m	Amines et amides (v <sub>a</sub> - v <sub>b</sub> )NH <sub>2</sub> ≈ 80 cm <sup>-1</sup>
3500 - 3050	vNH associé	m	Amines et amides
3400 - 3200	vOH associé	F et l.	Alcools polymères
3320 - 3310	vCH	F	Alcyne-1
3095 - 3050	v <sub>a</sub> CH <sub>2</sub>	m	Alcènes
3075 - 3030	vCH	m-f	Aromatiques
3040 - 2990	{ vCH v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	f-m	Alcènes
3000 - 2500	vOH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2950	v <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	F	Alcanes
2935 - 2915	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	F	Alcanes
2930 - 2920	v <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	F	Ar-CH <sub>3</sub>
2880 - 2860	v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	F	Alcanes
2865 - 2845	v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>	F	Alcanes
2835 - 2825	v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	-	-O-CH <sub>3</sub>
✓ 2825	v <sub>s</sub> CH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650 - 2550	vSH	f	Thiols
2360 - 2240	vC≡N	f	Nitriles saturés
2260 - 2190	vC≡C	v	Acétyléniques disubstitués
2230 - 2215	vC≡N	F	Nitriles conjugués
2140 - 2100	vC≡C-H	f	Alcyne-1
1975 - 1950	vC=C-C	m	Allènes
1815 - 1770	vC=O	F	Chlorures d'acides
1795 - 1760	vC=O	F	γ-lactones

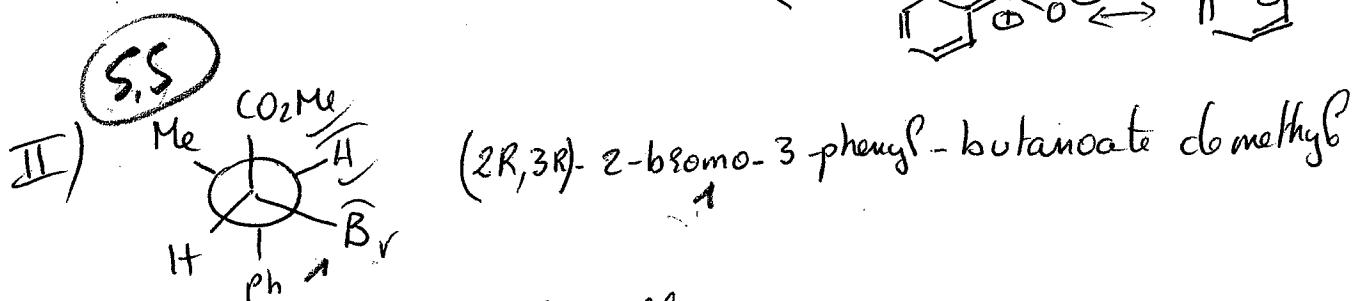
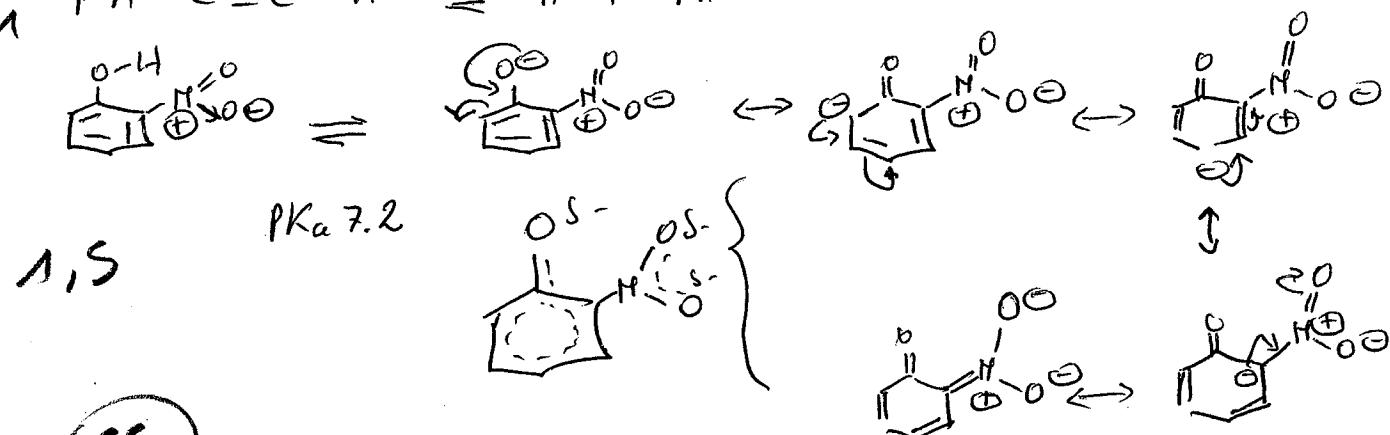
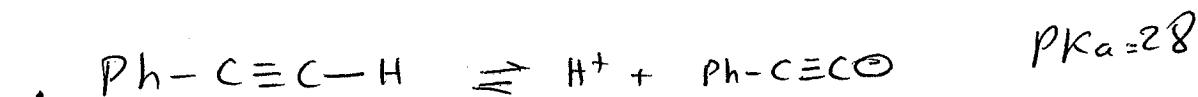
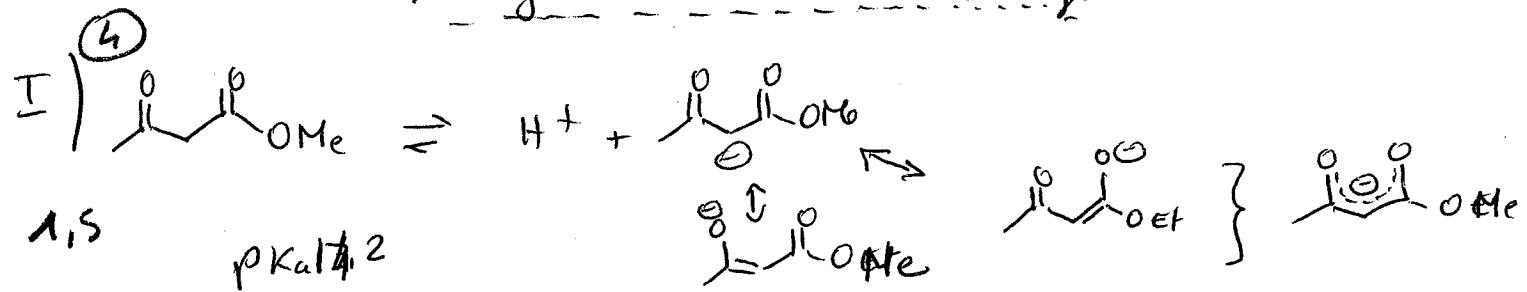
**ABREVIATIONS :** n vibration de valence, δ vibration de déformation, d<sub>p</sub> dans le plan, d<sub>hp</sub> hors du plan, s symétrique, a asymétrique ou antisymétrique, l'intensité est forte F, moyenne m, faible f, ou variable v, bande large l, très large L, liaison hydrogène LH, intermoléculaire (inter) ou intramoléculaire (intra), Δr noyau aromatique, R groupe alkyle.

Limite d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1780 - 1740	vC=O	F	Carbonates non cycliques
1780 - 1750	vC=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1750 - 1735	vC=O	F	δ-lactones
1745 - 1735	vC=O	F	Esters saturés
1740 - 1725	vC=O	F	Aldéhydes
1735 - 1715	vC=O	F	Esters d'acides aromatiques
1725 - 1720	vC=O	F	Esters formiques
1725 - 1705	vC=O	F	Cétones
1720 - 1700	vC=O associé	F	Acides carboxyliques (dimères)
1710 - 1660	vC=O libre	F	Amides secondaires
1690 - 1670	vC=O libre	F	Amides primaires
1685 - 1660	vC=N	f	Oximes aliphatiques
1680 - 1630	vC=O associé	F	Amides primaires (solide)
1680 - 1620	vC=C	v	Double liaison non conjuguée
1678 - 1668	vC=C	v	RCH=CHR' (trans)
1670 - 1620	vC=O associé	F	Amides primaires (solide)
1662 - 1652	vC=C	v	RCH=CHR' (cis)
1658 - 1648	vC=C	m	RR'C=CH <sub>2</sub>
1650 - 1620	δNH	F	Amides primaires (solide)
1650 - 1580	δNH	m-F	Amides primaires
1650 - 1550	δNH	f	Amines secondaires
1650 - 1590	vC=C	F	C=C conjugué avec C=C ou C=O
1650 - 1640	vC=C	v	R-CH=CH <sub>2</sub>
~ 1625	vC=C	F	Ar-C=C-
1620 - 1565	vC=C	m	Noyaux aromatiques
1620 - 1590	δNH	F	Amides primaires
1570 - 1515	δNH	F	Amides secondaires (solide)
1550 - 1510	δNH	F	Amides secondaires
1525 - 1470	vC=C	v	Noyaux aromatiques
1475 - 1450	δCH <sub>2</sub>	m	Alcanes
1475 - 1450	δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	m	Alcanes
1460 - 1400	δ <sub>a</sub> O-C-O	F	Carboxylates
~ 1455	δCH <sub>2</sub>	F	Cycloalcanes
1440 - 1395	vC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δOH)
1420 - 1405	vC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub>	m	Alcanes

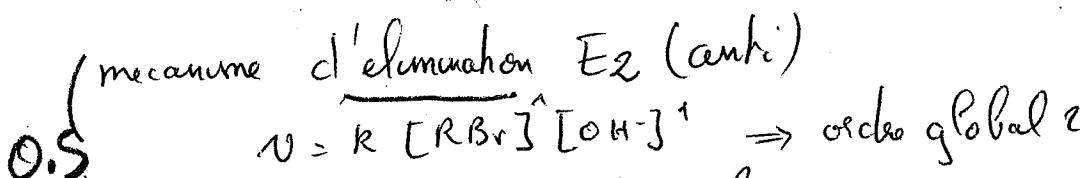
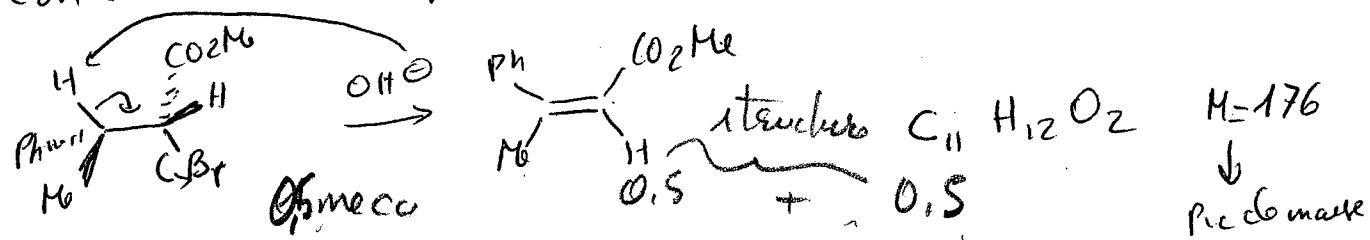
TABLEAU : PRINCIPAUX DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS PRIS COMME RÉFÉRENCE INTERNE



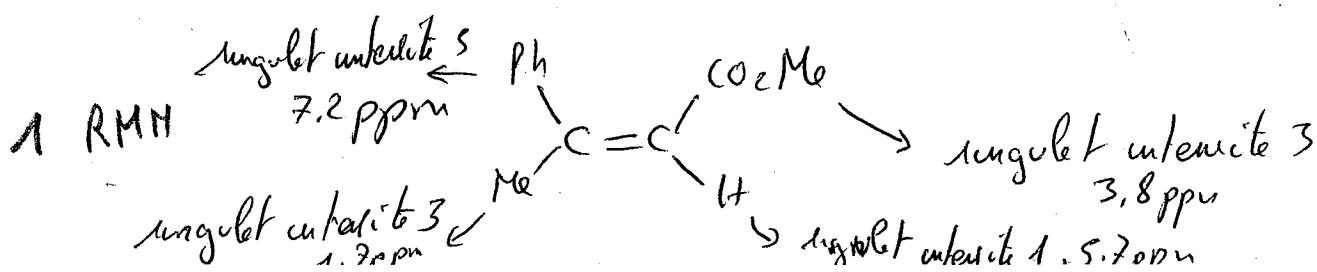
15 Janvier 04 - Corrigé



conformère décalé le plus stable



O.S (Z)-3-Phenylbut-2-enoate ch. Methyl  
 ou (Z)-3-methylcinnamate ch. methyl

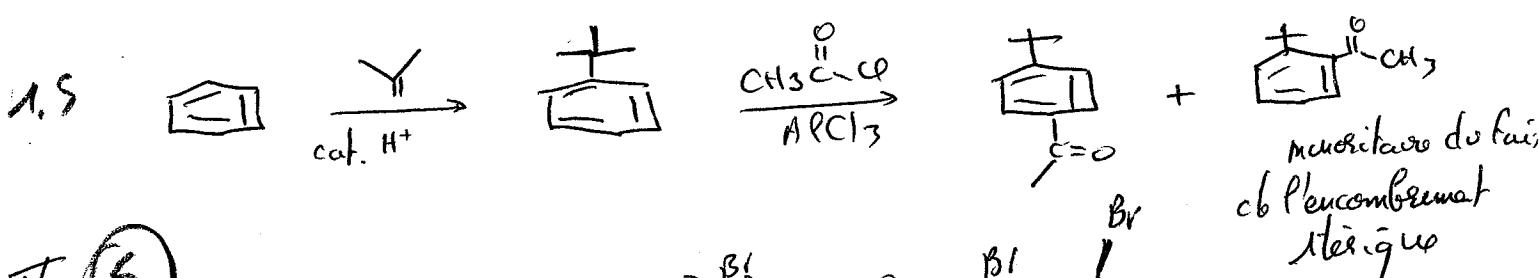
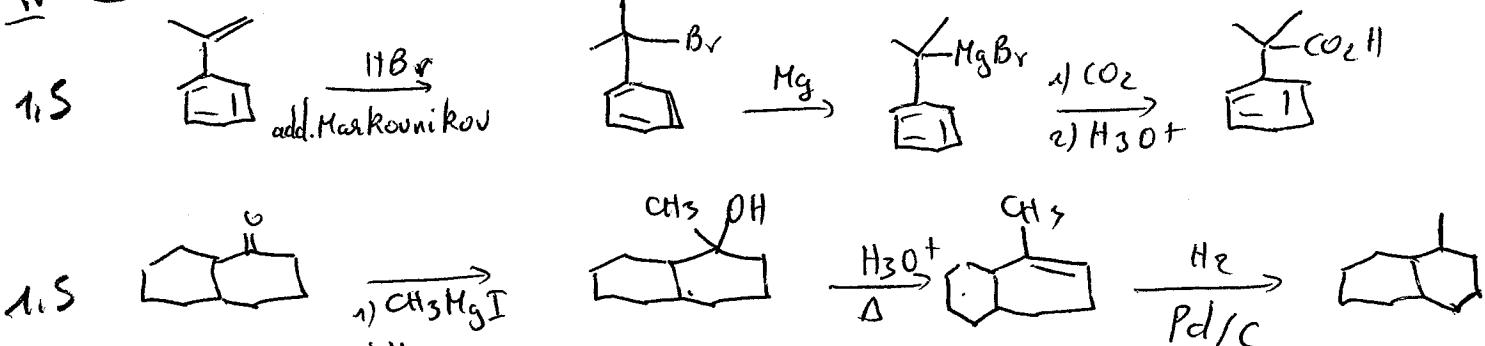


### III Polarité.



$\text{H}_2\text{O}$  est un solvant prothique  $\rightarrow$  cacl capable de donner un proton  $\text{H}^+$   
 (des des conditions Bauguer modifiées)

### IV (4,5)



### V (3)

