Université de Bourgogne **2005-06**

Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 module C4

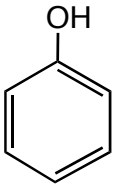
Examen de Chimie Organique

Mercredi 14 décembre 2005 - 13h30-16h00
Les temps sont donnés à titre indicatif.

I) (20 mn) **COUPLES ACIDE-BASE**

a) Donner le nom des composés **1**-**3** suivants en nomenclature IUPAC.
b) Ecrire pour chaque composé la formule de la base conjuguée correspondante.

CH_3NO_2 **1**



2

$PhCH_2CO_2Et$ **3**

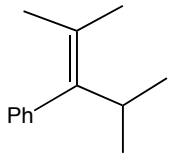
Attribuer les valeurs de pKa (5 – 17 - 22) aux couples acide-base, et justifier votre réponse par l'interprétation des effets électroniques ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.
c) Ecrire la structure de la 1,3-diphénylpropan-1,3-dione **4** et de sa forme tautomère.
Quelle est la forme prépondérante? Justifier votre réponse.

II) (40 mn) **RMN, RÉACTIVITÉ ET SYNTHÈSE**

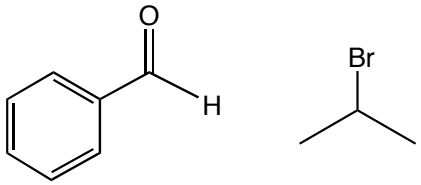
Un composé **A** a pour composition centésimale : C 69,57%, H 10,14%, N 20,29%. Son spectre de masse indique un pic moléculaire à 69 et son spectre infrarouge présente une bande caractéristique à 2250 cm^{-1}.
L'iodure de phényl magnésium **B** réagit avec le composé **A** pour donner **C** après hydrolyse (H_2O).
Le spectre RMN ^1H du produit **C** est donné ci-après. Le spectre infrarouge de **C** présente une bande caractéristique à 1695 cm^{-1} et son spectre de masse indique un pic moléculaire à 148.

1) Décrire la préparation de l'iodure de phényl magnésium **B** à partir des réactifs nécessaires en une seule étape. Préciser le solvant à utiliser lors de la réaction.
2) Retrouver la structure des composés **A** et **C**. Interpréter les spectres RMN et IR.
3) Ecrire la réaction de formation de **C** et proposer un mécanisme.
4) Lorsque l'éthanol est utilisé à la place de l'eau après la réaction de **A** avec **B**, un autre composé **D** est obtenu. Ce dernier présente deux bandes caractéristiques en infrarouge, à 3400 et 1685 cm^{-1} respectivement.
   Donner la structure de **D** ainsi que sa réaction de formation.
5) L'hydrolyse de **D** conduit à **C** avec dégagement d'ammoniac, tandis que la réaction de **C** avec l'ammoniac donne **D**.
   Ecrire les deux réactions.
6) **Synthèses du composé C**
   On dispose de tous les réactifs minéraux et organiques nécessaires pour synthétiser le composé **C** trouvé ci-dessus. Proposer une synthèse de **C** à partir de chaque jeu de réactifs suivant en justifiant suffisamment vos réponses sans donner le mécanisme détaillé de toutes les réactions mises en jeu.

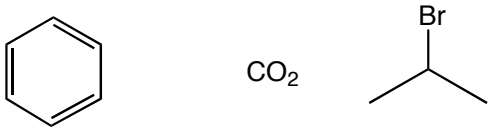
   a) 2,4-diméthyl-3-phénylpent-2-ène



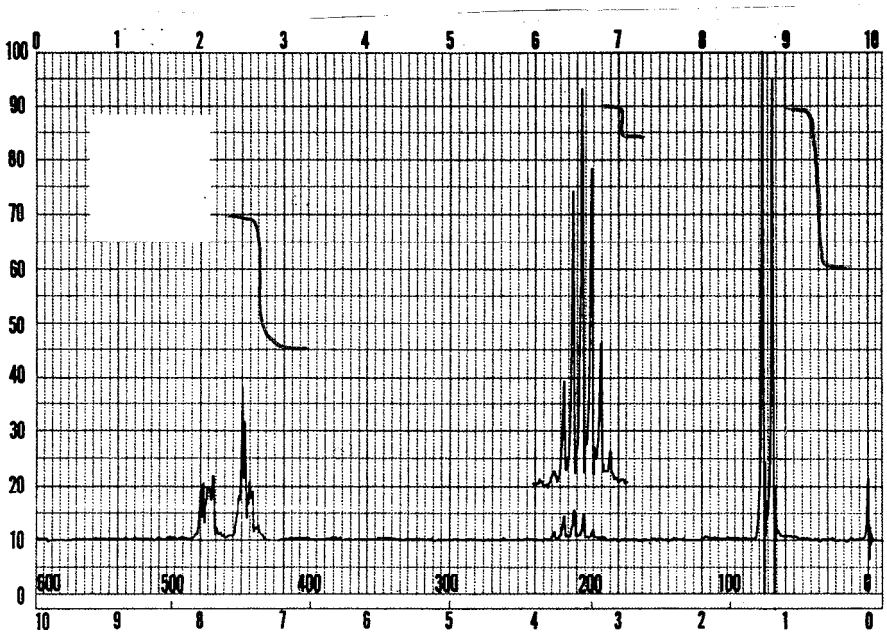
b) benzaldéhyde et bromure d'isopropyle



c) benzène, gaz carbonique (ou carboglace), bromure d'isopropyle

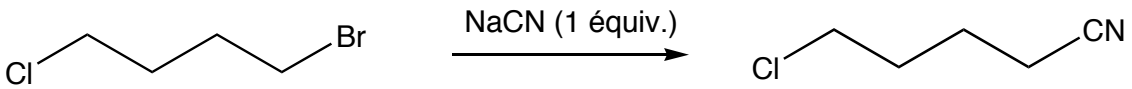


Données de l'exercice II : Spectre RMN ^{1}H du composé **C**



III) (20 mn) **EFFET DE SOLVANT**

On considère la réaction suivante :

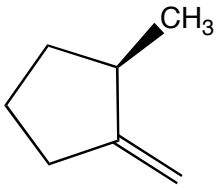


La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport au cyanure de sodium et d'ordre global 2.

a) De quel type de réaction s'agit-il ?
b) Ecrire l'équation de vitesse de cette réaction ?
c) La vitesse de cette réaction dépend du solvant utilisé : la vitesse est 1000 fois plus grande dans l'acétone que dans le méthanol. Interpréter l'effet du solvant sur cette réaction.
d) Donner le mécanisme de la réaction.
e) Dans le méthanol et dans les même conditions de réaction, un sous-produit de formule brute $C_5H_{11}ClO$ se forme de façon minoritaire. Donner sa structure et expliquer sa formation.

IV) (30 mn) **RÉACTIVITÉ GÉNÉRALE**

Le composé **1** est soumis à une suite de réactions :

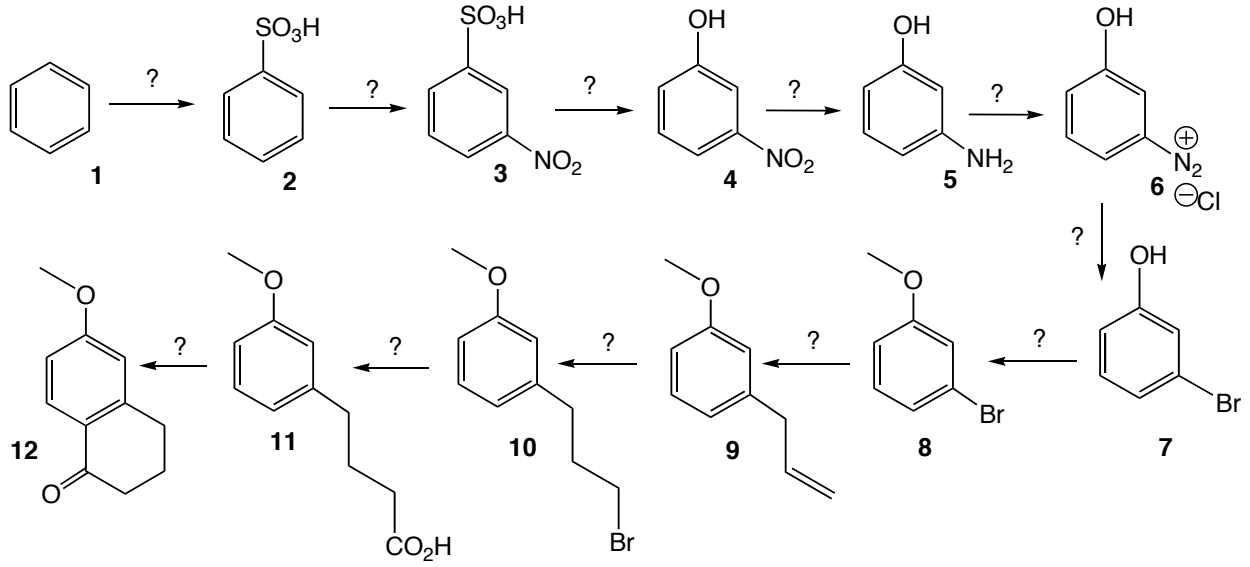


1

1) Donner la configuration absolue du composé **1**.
2) L'hydrogénation du composé **1** en présence d'un catalyseur approprié donne deux isomères **2**, dont un ne possède pas d'activité optique.
   a) Indiquer le catalyseur à utiliser lors de l'hydrogénation.
   b) Justifier la formation des deux isomères? Sachant que l'un des isomères est formé majoritairement, proposer une explication.
3) Soumis à l'action d'acide sulfurique dilué, le composé **1** donne un mélange de deux isomères **3**, de masse moléculaire 114 $g.mol^{-1}$.
   a) Quelle est la structure des isomères **3** obtenus ? Quel est le nom de cette isomérie ?
   b) Donner le mécanisme de la réaction.
4) Traité par l'acide sulfurique concentré, le composé **1** s'isomérise en deux produits **4** dont un est achiral.
   a) Quelles sont leurs structures ?
   b) Donner le mécanisme d'isomérisation et justifier la formation majoritaire de l'isomère achiral.
5) Le traitement du composé **1** par l'acide bromhydrique concentré conduit à deux isomères **5** de formule brute $C_7H_{13}Br$.
   a) Quelles sont leurs structures ?
   b) Expliquer la différence d'évolution de ces deux réactions dans H_2SO_4 concentré et dans HBr concentré.

V (40 mn) **SYNTHÈSE**

a) Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant les réactifs de chacune des étapes.
Remarque : 1 flèche peut correspondre à plusieurs étapes.
b) Indiquer pour chacune des réactions s'il s'agit d'une substitution électrophile, d'une réduction, d'une diazotation, d'une substitution nucléophile, d'une addition électrophile, d'une addition radicalaire, d'un réactif de Grignard (organomagnésien), ...
c) Donner le mécanisme des réactions **2 → 3**, **9 → 10** et **11 → 12** et expliquer la régiosélectivité de la formation des composés en vous aidant des effets électroniques ou de la théorie de la mésomérie.



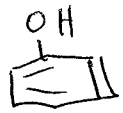
L2 SV - examen 14 déc 05 2005-06

(1)

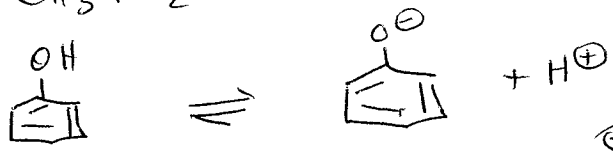
(5.5)

I) 1) CH_3NO_2 nitro méthane

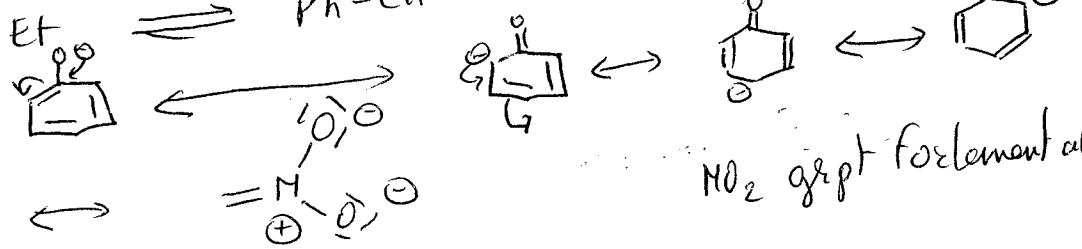
$Ph-CH_2CO_2Et$
phenyl acétate d'éthyle

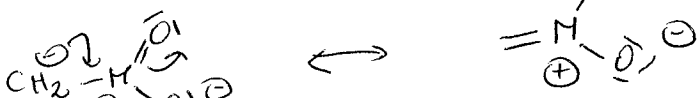
0,5 0,5 0,5  phénol

2) 0,5 $CH_3NO_2 \rightleftharpoons \overset{\ominus}{C}H_2NO_2 + H^{\oplus}$ PKa 17

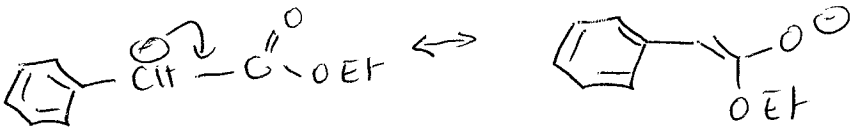
0,5  PKa 5-10 base stabilisée par délocalisation

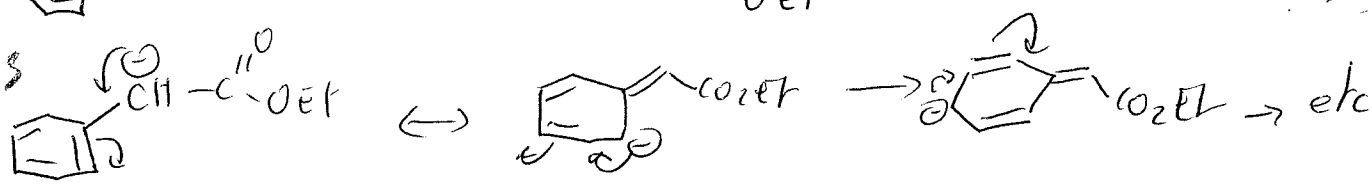
0,5 $Ph-CH_2CO_2Et \rightleftharpoons Ph-\overset{\ominus}{C}H-CO_2Et + H^{\oplus}$



0,5 

NO_2 grpt fortement attracte

0,5  PKa 22

0,5 

3)

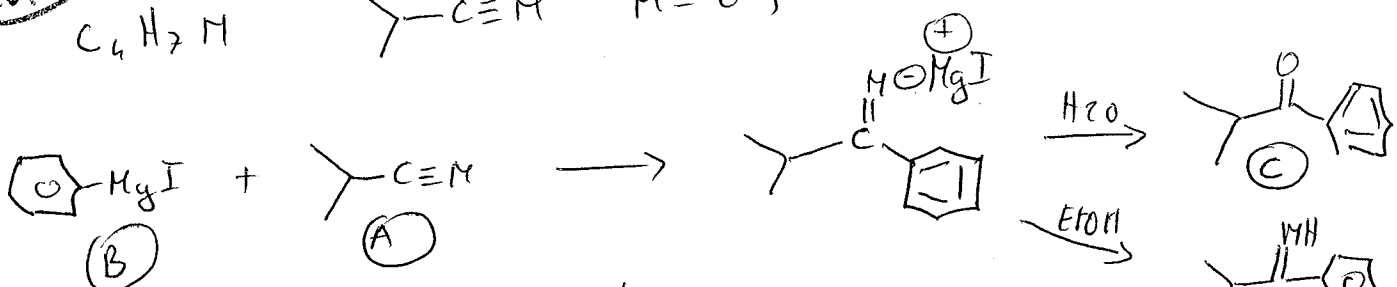
forme majoritaire

conjugaison des électrons et liaison H intramoléculaire

1

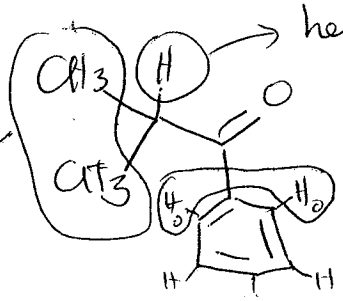
(10,5)

II) C_4H_7M $>-C\equiv M$ M = 69



1

0,5



heptuplet intensité 1

doublet intensité 6

1

→ 2H 7,9 ppm

3 H 7,5 ppm

1695 cm $\bar{\nu}_{C=O}$ 0,5

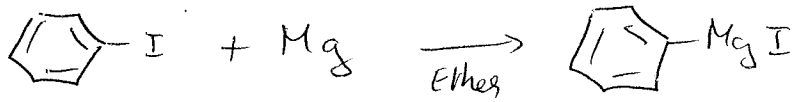
1

$\bar{\nu}_{MH}$ 3400 cm^{-1}

$\bar{\nu}_{C=M}$ 1685 cm^{-1}

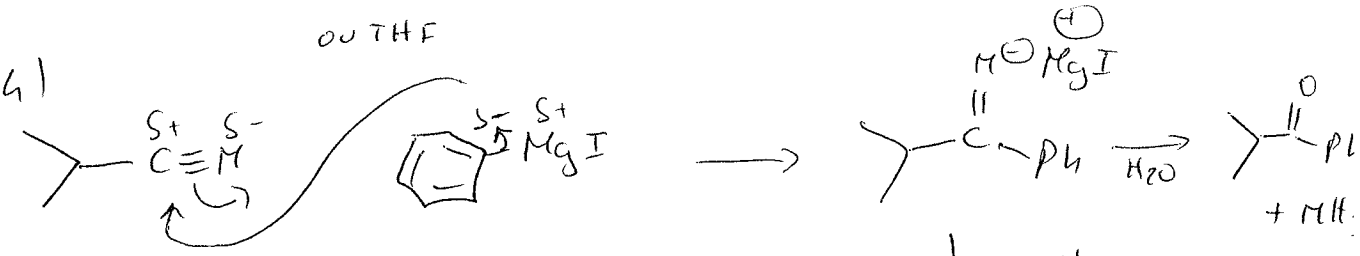
1

4)

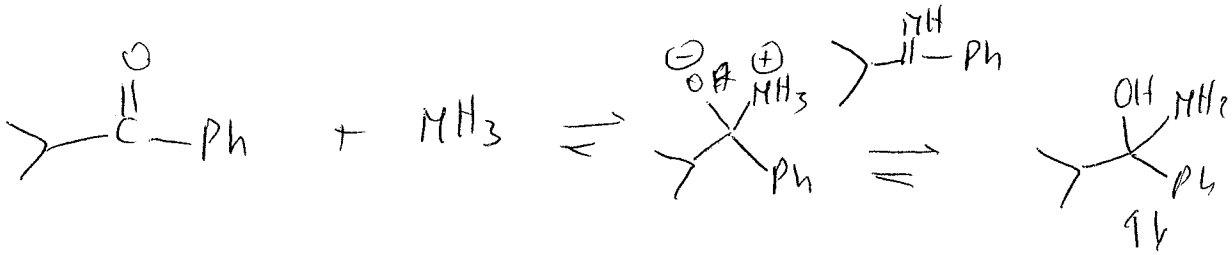


2) 3) 4)

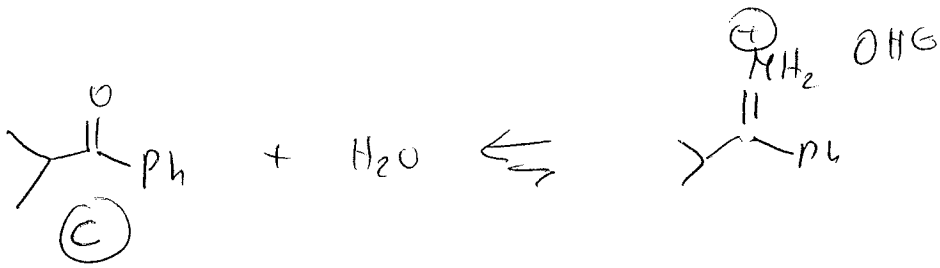
0,5



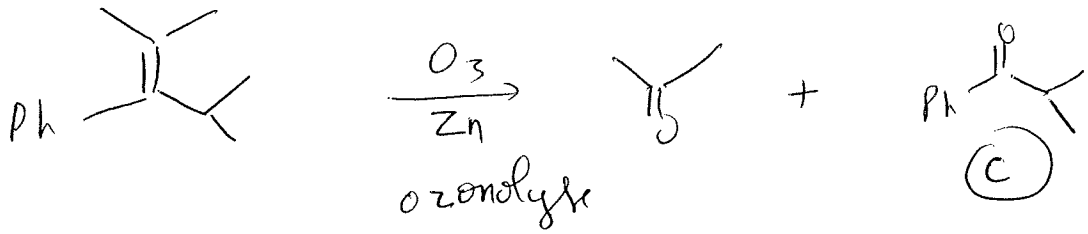
5)



1

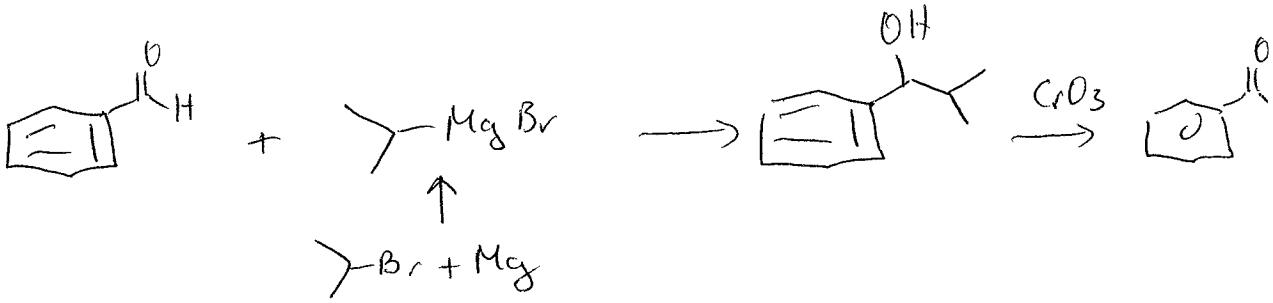


6) a)

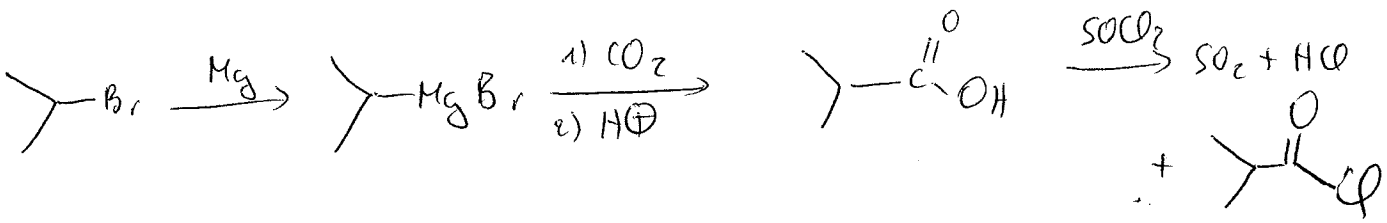


1

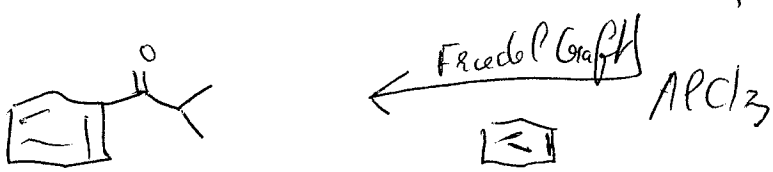
b)



1,5

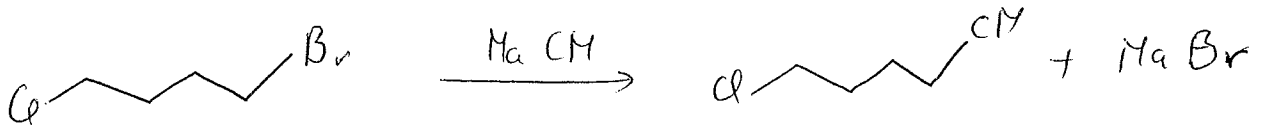


1,5



III Substitution nucléophile :

4

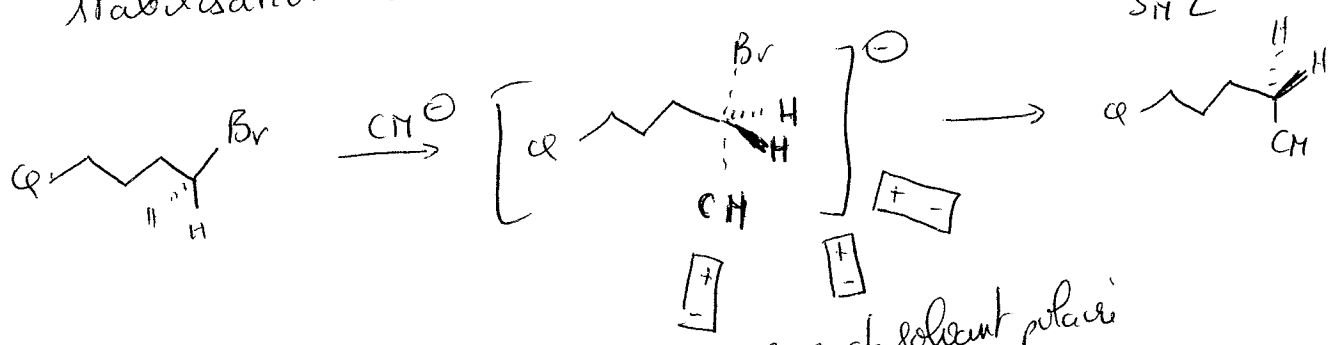


0,5 a) S_N2

0,5 b) $v = k\,[CM^{\ominus}]\,[RBr]$

c) d) Dans l'acétone, solvant polaire aprotique

1 stabilisation de l'intermédiaire anionique → favorise le mécanisme S_N2



1 cage de solvant polaire

Dans le cas de solvant polaire protique, la réaction est ralentie parce que le nucléophile est lié par liaison hydrogène

EtOH ⋯ ⊖CM ce qui diminue sa nucléophilie.

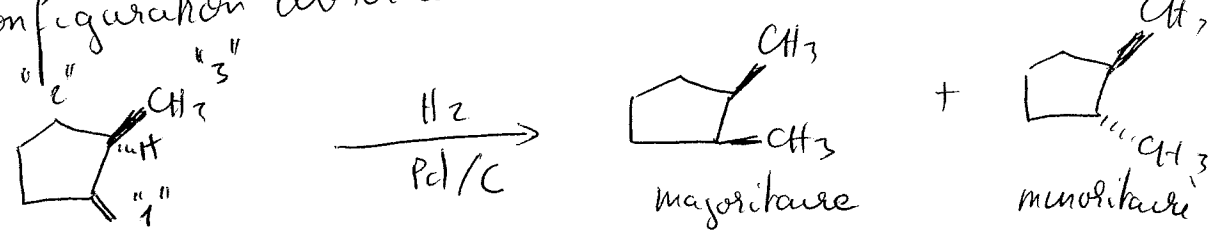
1 e)

IV 8

1 1) configuration absolue R

1 2)

0,5 cata

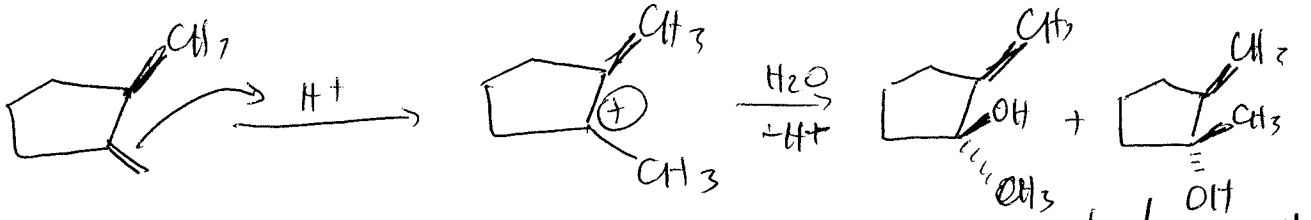


1 hydrogénation sur la face la moins encombrée

1 3)

0,5

0,5

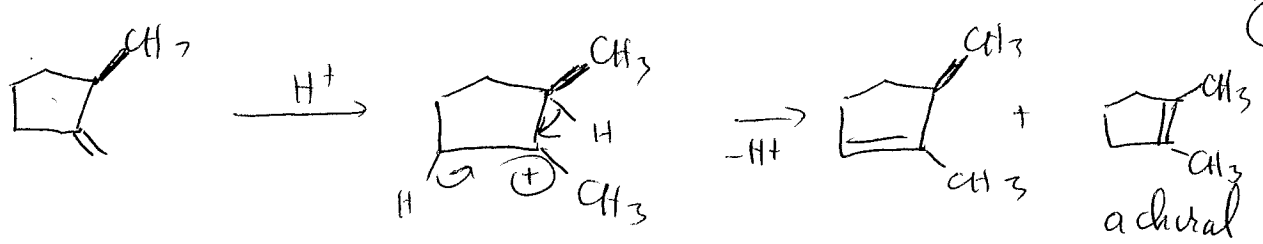


M = 114 diastéréosomerie ou éosomerie

5)

1

0.5

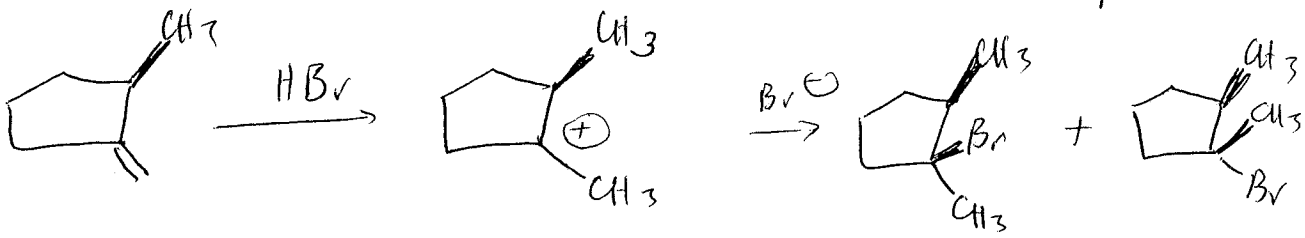


achiral

obtenu tétrasubstitué

thermodynamiquement plus stable

1



$C_7H_{13}Br$

2) s H_2SO_4 concentré $HSO_4^{\ominus}$ est peu nucléophile

" HBr " $Br^{\ominus}$ est très nucléophile et piège le carbocation formé.

1

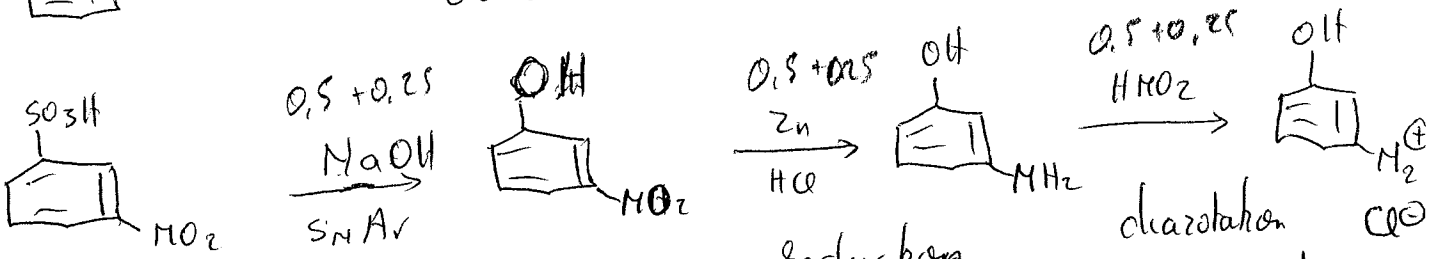
12

V

S_EAr S_EAr

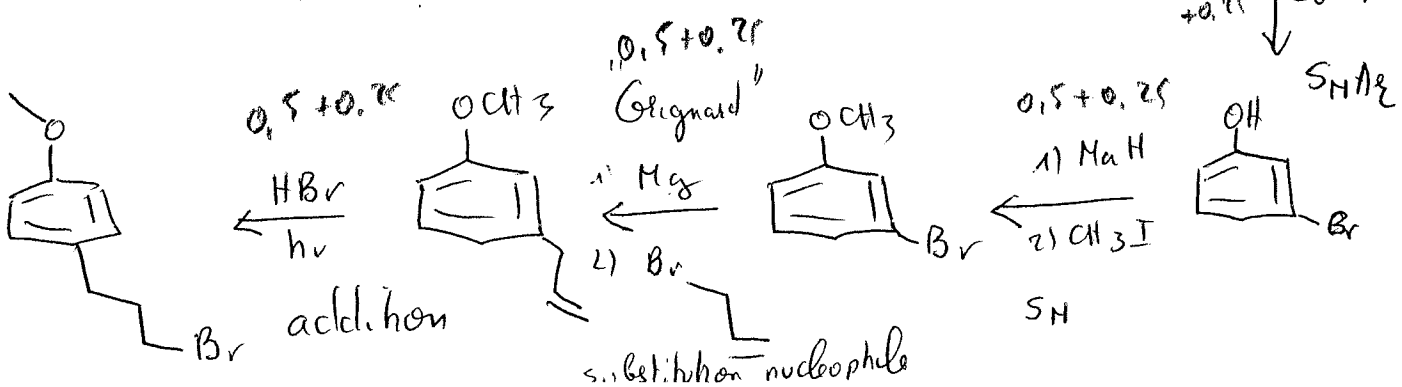
← électroattracteur -M-I

orientation meta



réduction

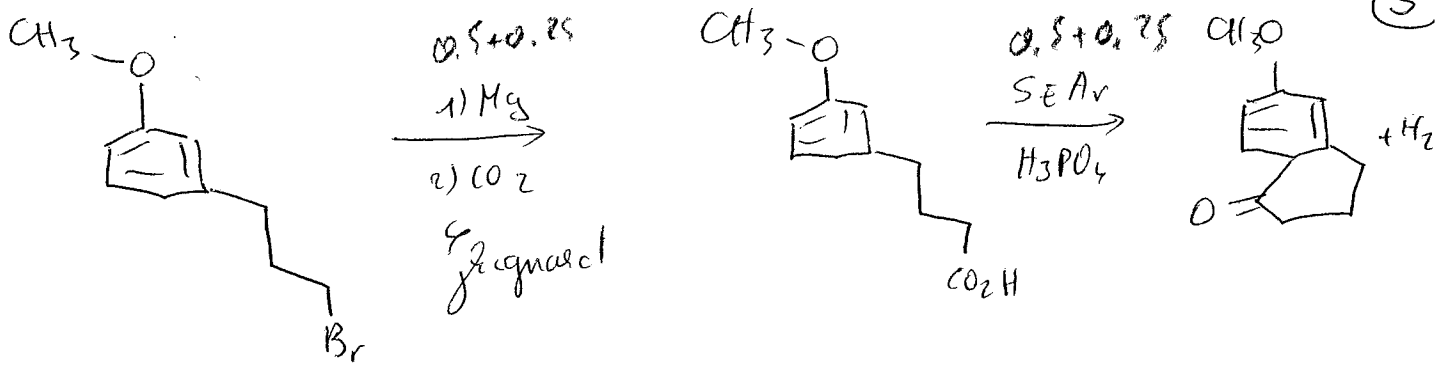
diazotation



SN

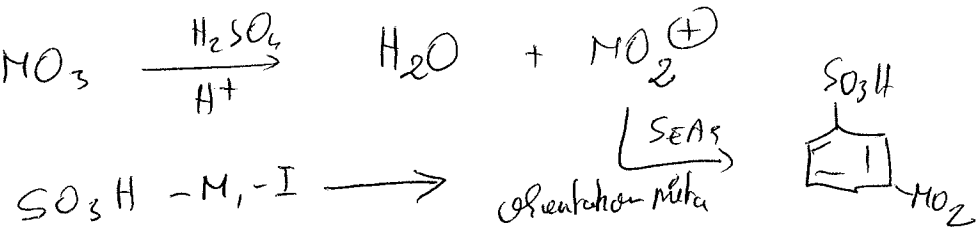
addition

substitution nucléophile



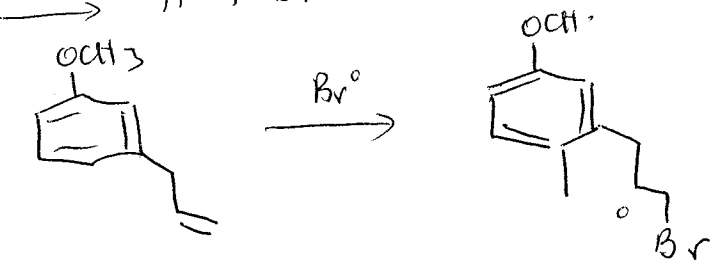
9 → 3

1,25

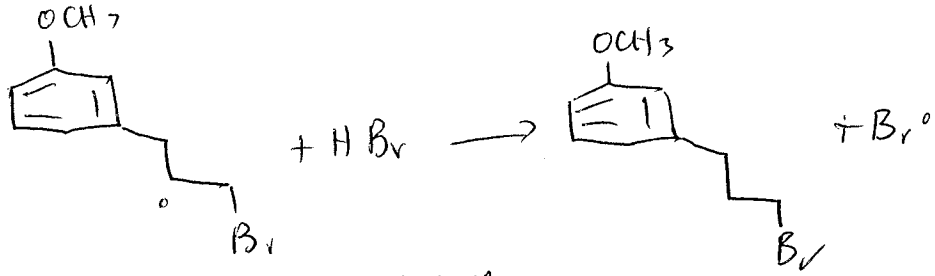


9 → 10 <u>initiation</u> HBr → H° + Br°

<u>propagation</u>:



1,25



<u>terminaison</u>:

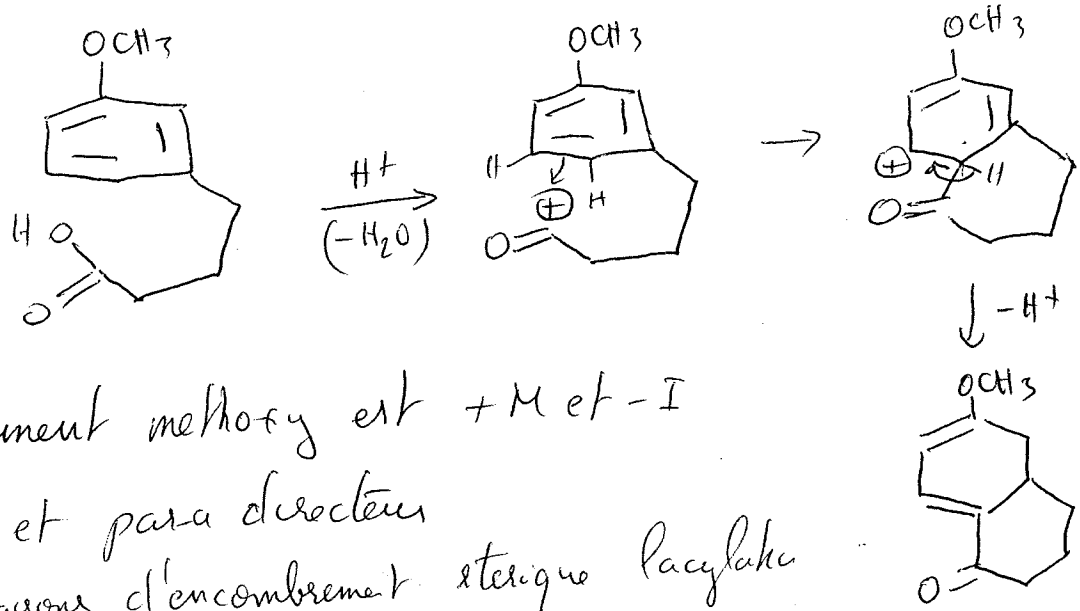
$R^\circ + R^\circ \longrightarrow R-R$

$R^\circ + Br^\circ \longrightarrow R\,Br$

$Br^\circ + Br^\circ \longrightarrow Br_2$

11 → 12

1,25



le groupement methoxy est +M et -I

ortho et para directeur

pour des raisons d'encombrement sterique l'acylation se fera preferentiellement en para