Université de Bourgogne **2003-04**

Deug sciences de la vie - SV2 module C4

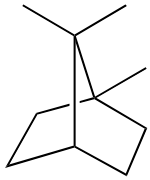
Examen de Chimie Organique

Jeudi 22 janvier 04 - 13h30-15h30

L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est interdite. (les temps sont donnés à titre indicatif)

I) (20 mn) Halogénation:

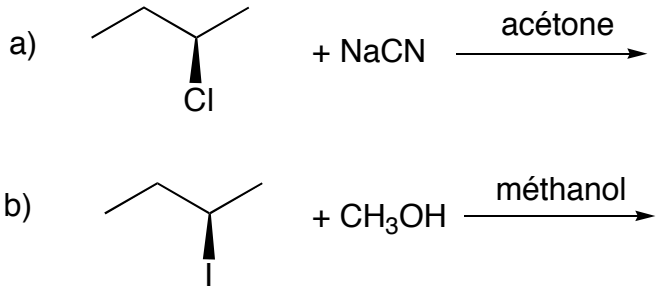
La monobromation du bornane **1** est réalisée par voie photochimique. Les vitesses relatives de réaction des atomes d'hydrogène primaires, secondaires et tertiaires sont respectivement de 1, 250 et 6500.



a) Donner le mécanisme détaillé de la bromation par activation photochimique.
b) Représenter tous les produits de monobromation qui peuvent se former (NB: ne pas tenir compte de la stéréoisomérie)
c) Indiquer le ou les produits majoritaires qui se forme(nt) en tenant compte des vitesses relatives d'attaque des atomes d'hydrogène.

II) (20 mn) Substitution:

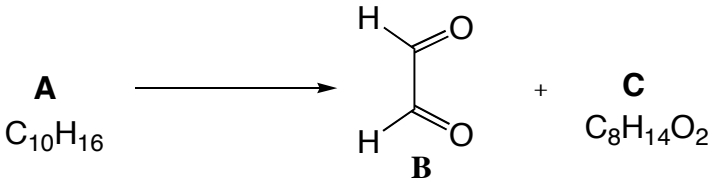
Deux réactions de substitution de dérivés halogénés chiraux sont réalisées:



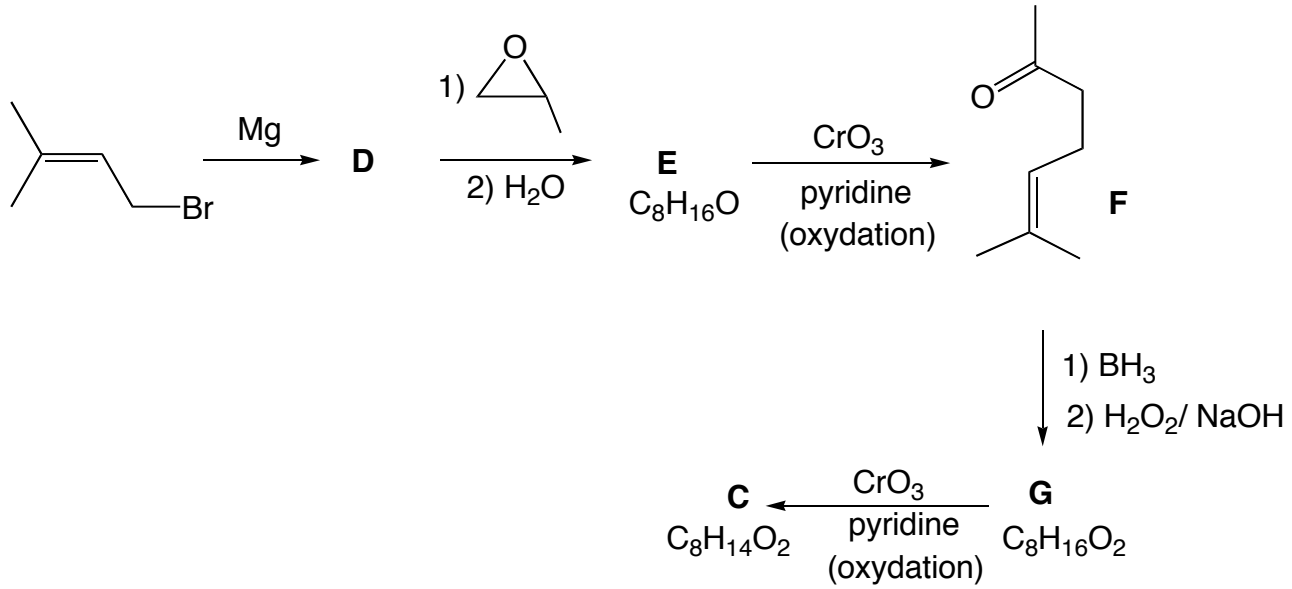
La réaction (a) conduit à un produit optiquement actif, alors qu'un racémique est obtenue dans le cas (b).
- Compléter les réactions.
- Expliquer la stéréochimie en détaillant le mécanisme de chacune des réactions.

III) (20 mn) Synthèse organique I:

L'essence de marjolaine contient une substance agréable, d'odeur citronnée, de formule $C_{10}H_{16}$ **A**.
L'ozonolyse réductrice de **A** conduit au glyoxal **B** ($C_2H_2O_2$) et à **C** de formule $C_8H_{14}O_2$.



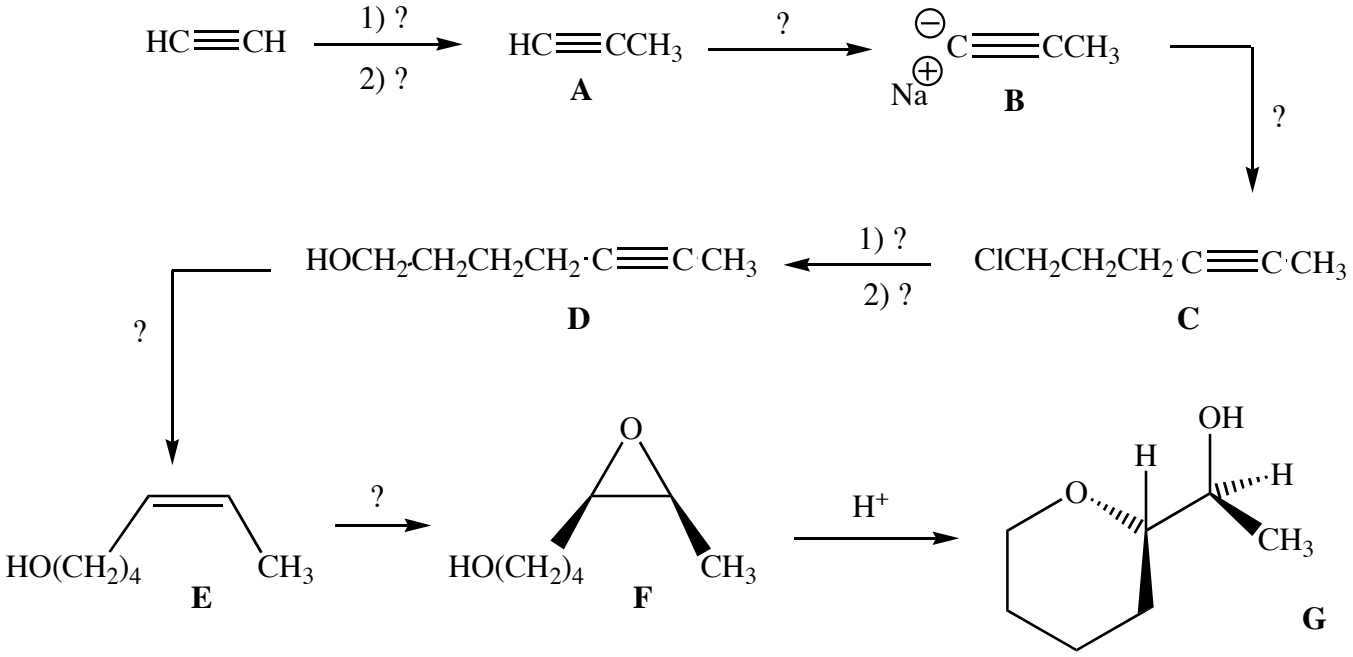
Le composé **C** peut être synthétisé de la manière suivante :



Retrouver la structure des composés **D**, **E**, **G**, **C** et **A** en justifiant suffisamment vos réponses.
(NB: les mécanismes détaillés ne sont pas demandés)

IV) (20 mn) Synthèse organique II:

La synthèse d'un produit naturel est réalisée selon le schéma ci-dessous:

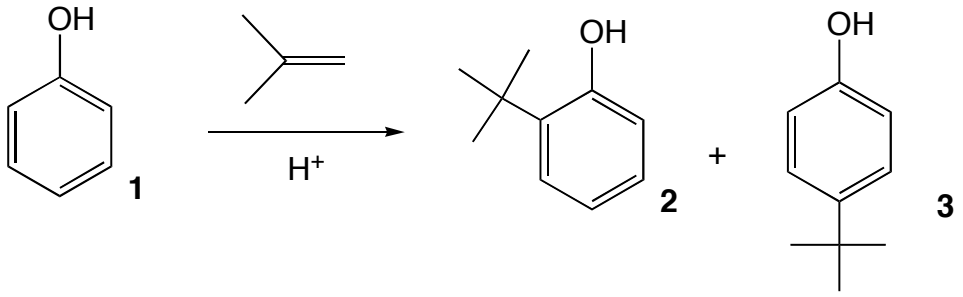


- Compléter le schéma en indiquant le ou les réactif(s) nécessaire(s)
- Expliquer la formation de **G** à partir de **H**.

V) (40 mn) Chimie aromatique:

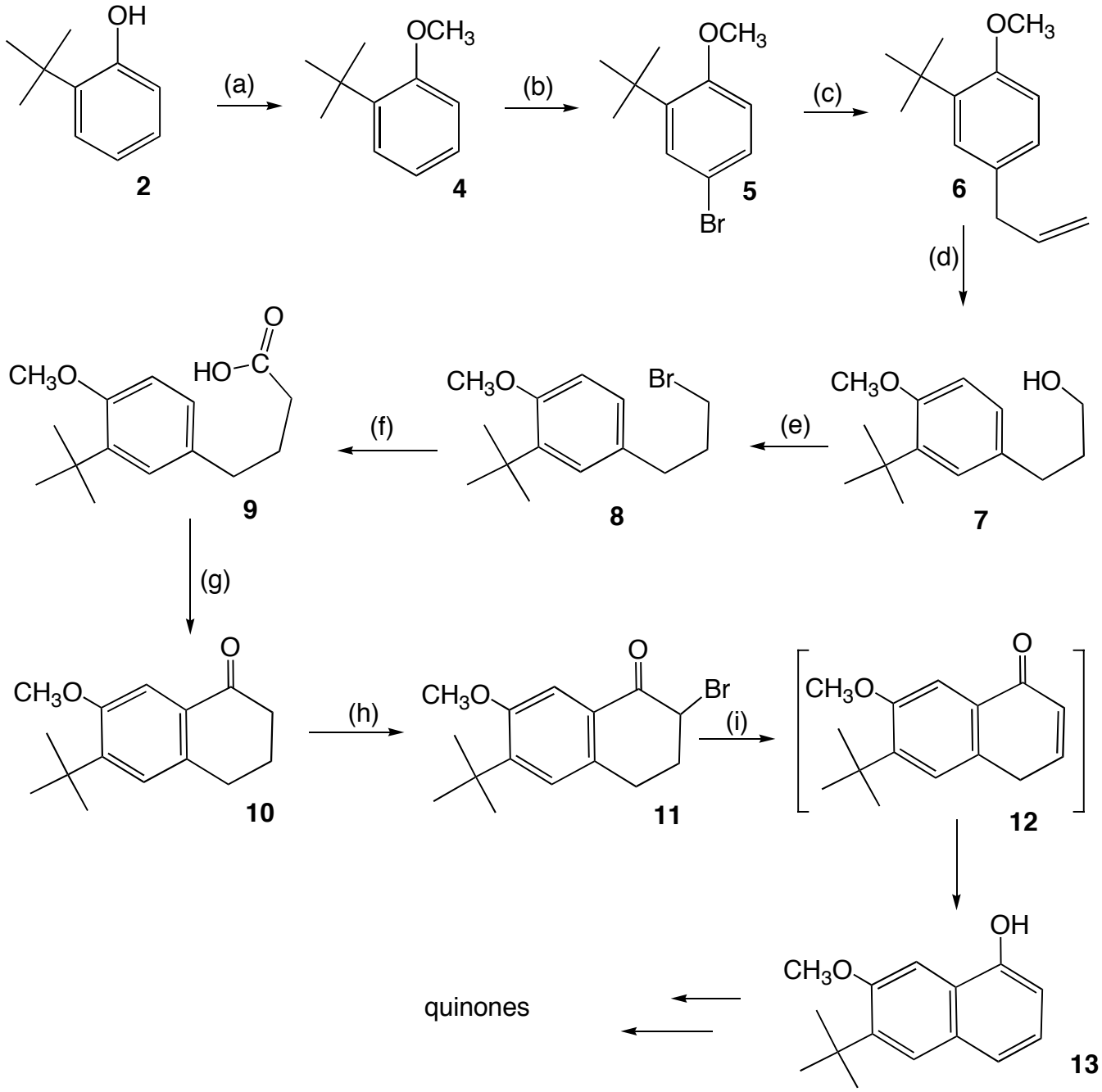
Dans le cadre d'une étude sur la stabilité des quinones impliquées dans des processus biologiques, des chimistes ont réalisé la synthèse suivante à partir du phénol **1**.

1) La réaction de **1** avec l'isobutène en milieu acide conduit aux deux régioisomères **2** et **3**.



1) Donner le mécanisme de cette réaction et justifier la formation des deux régioisomères **2** et **3**, en vous servant de la mésomérie.

2) Le composé **2** est alors soumis à une suite de réactions selon le schéma ci-dessous:



- Proposer des réactifs et catalyseurs qui permettent d'effectuer les réactions (a) à (i). (NB: Les mécanismes ne sont pas demandés).

3) Le composé intermédiaire **12** se transforme aussitôt en **13**. Expliquer les raisons de cette isomérisation.

DEUG SV2 – Corrigé

Examen de Chimie organique du Jeudi 22 janvier 04

I) (4)

a) mécanisme :

1,5

initiation $Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Br^\bullet$

propagation $Br^\bullet + RH \longrightarrow HBr + R^\bullet$

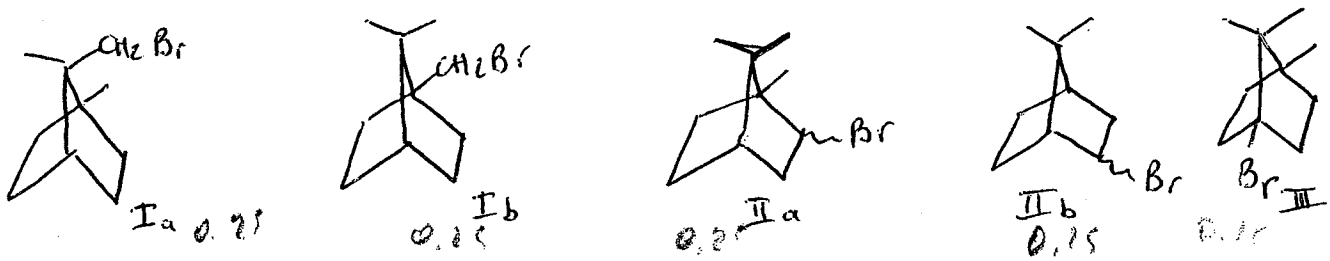
$R^\bullet + Br_2 \longrightarrow RBr + Br^\bullet$

terminaison : $R^\bullet + Br^\bullet \longrightarrow RBr$

$(R^\bullet + R^\bullet \longrightarrow R\text{-}R$ et $Br^\bullet + Br^\bullet \longrightarrow Br_2)$

b)

1,5



Ia 0,25 Ib 0,25 IIa 0,25 IIb 0,25 III 0,25

c) carbone tertiaire 1H × 6500 → III
" secondaire 4H × 250 → IIa
" " " " → IIb
" primaire 3H × 1 → Ib
" " 6H × 1 → Ia

1

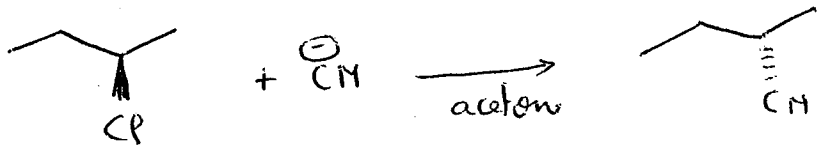
⇒ III > IIa, IIb > Ia > Ib

II) (4)

Substitution :

0,5

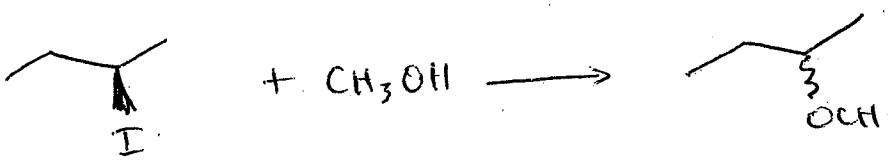
a)



2-methyl butyronitrile

0,5

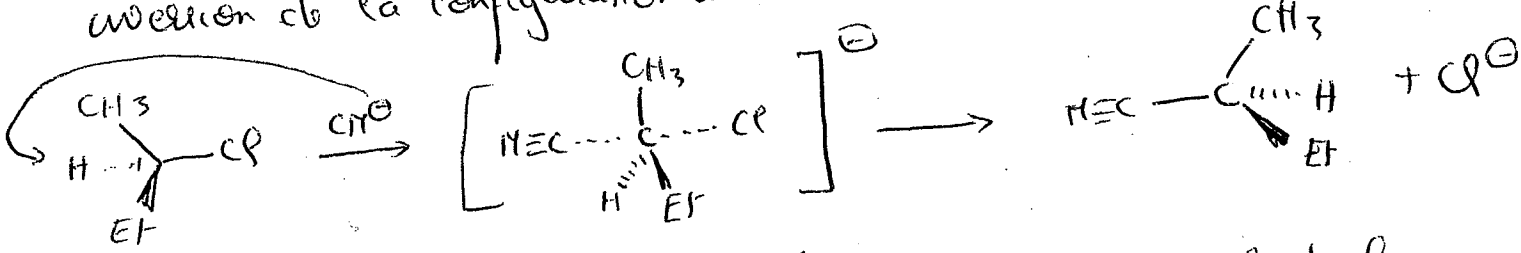
b)



2-methoxybutane

a) Dans le 1er cas, solvant polaire aprotique, nucléofuge moyen, bon nucléophile le mécanisme sera SN2 et conduira au nitrile avec inversion de la configuration absolue

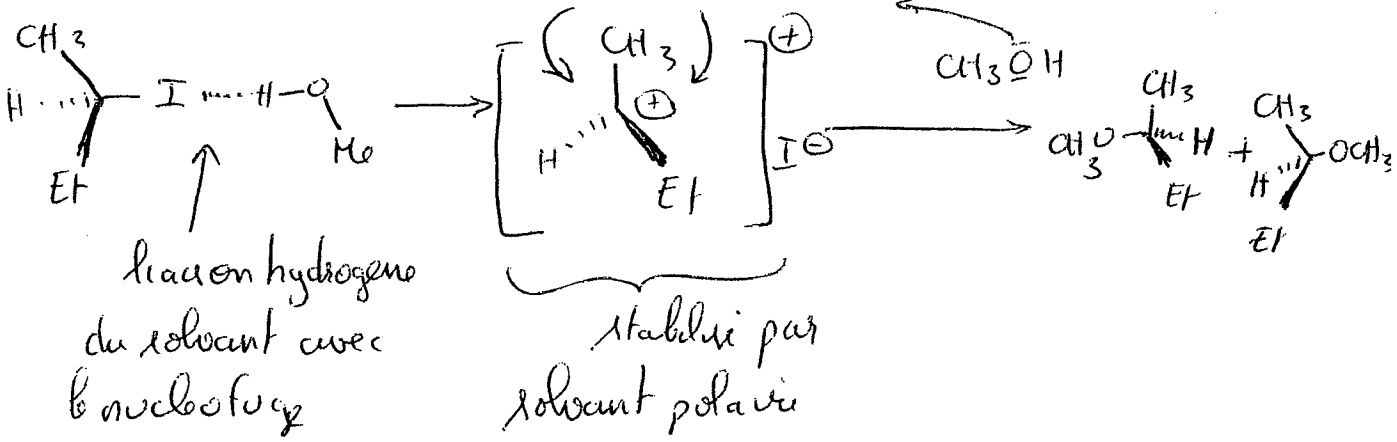
1,5



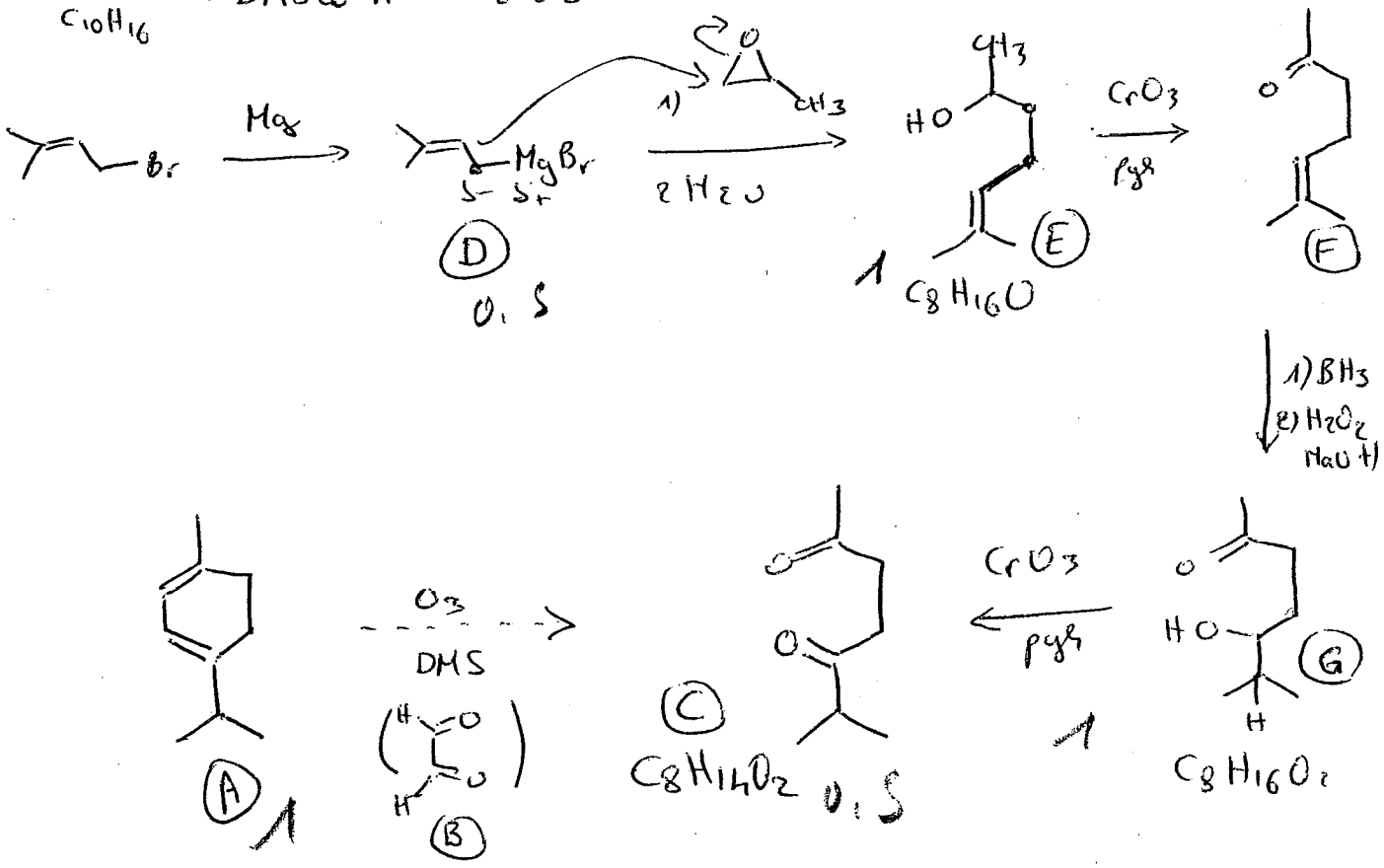
stabilisation de cet état de transition par le solvant polaire

. vu le second cas, le solvant polaire protique, l'excellent nucleofuge, et le mauvais nucleophile (CH_3OH) concluent au mecanisme S_N1 qui est racemisant.

1,5

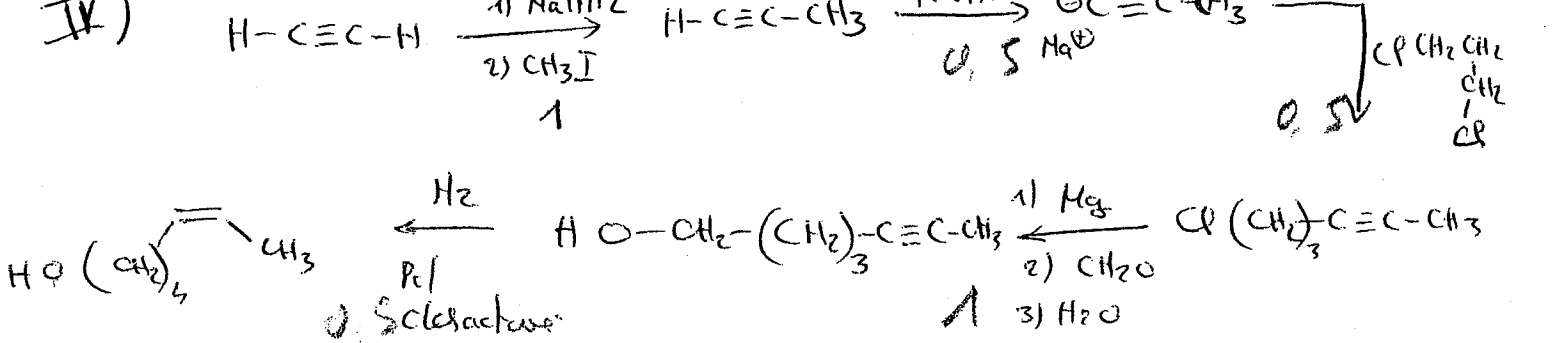


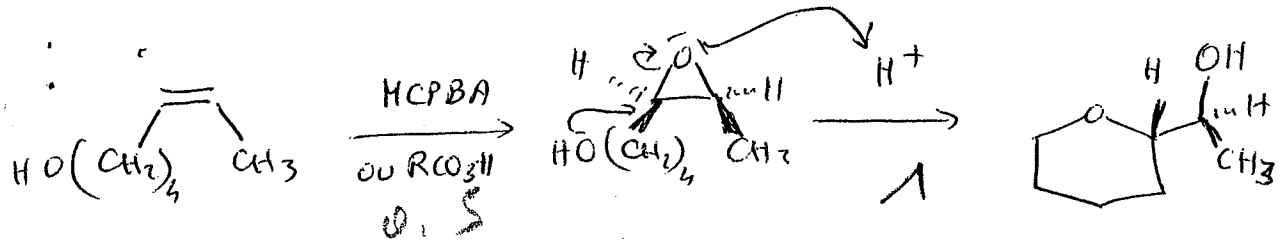
III) 4



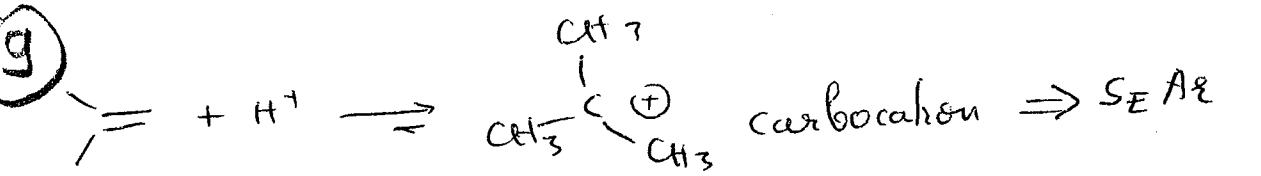
5

IV)





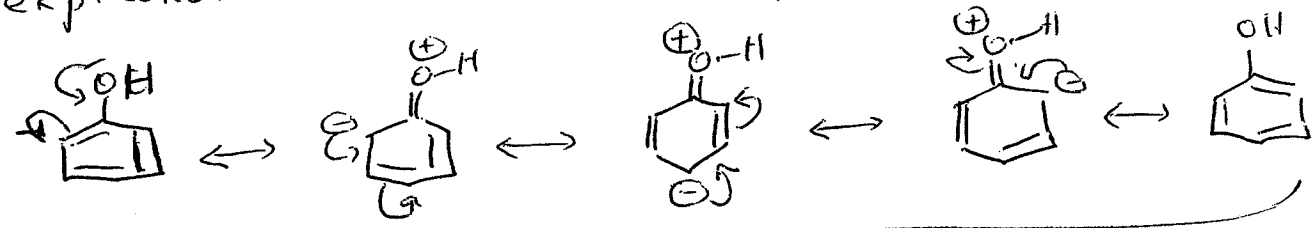
V) 9

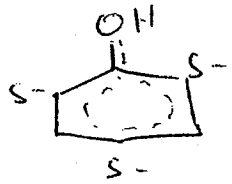


carbocation ⇒ $S_E Ar$

explication de l'orientation en ortho, para

a)

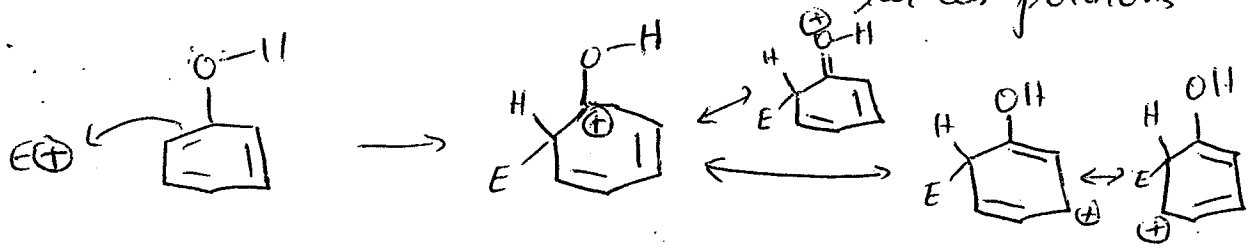


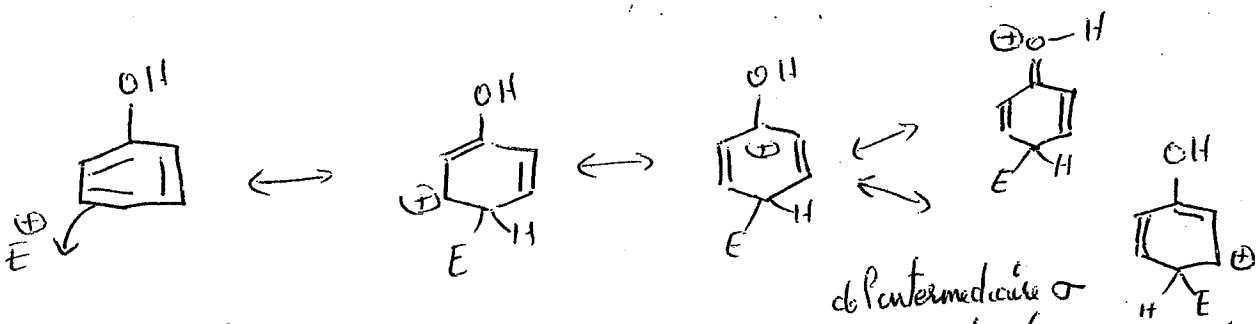


le renforcement de la densité électronique en ortho et para ⇒ favorise l'alkylation sur ces positions

2 pb majoritaire + moins

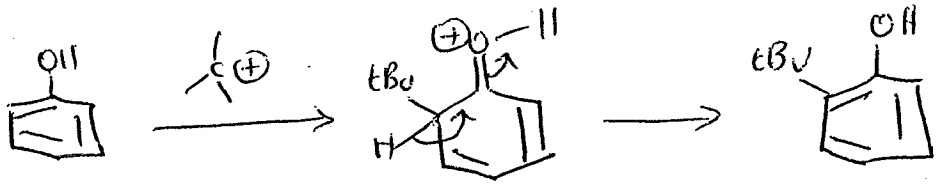
b)

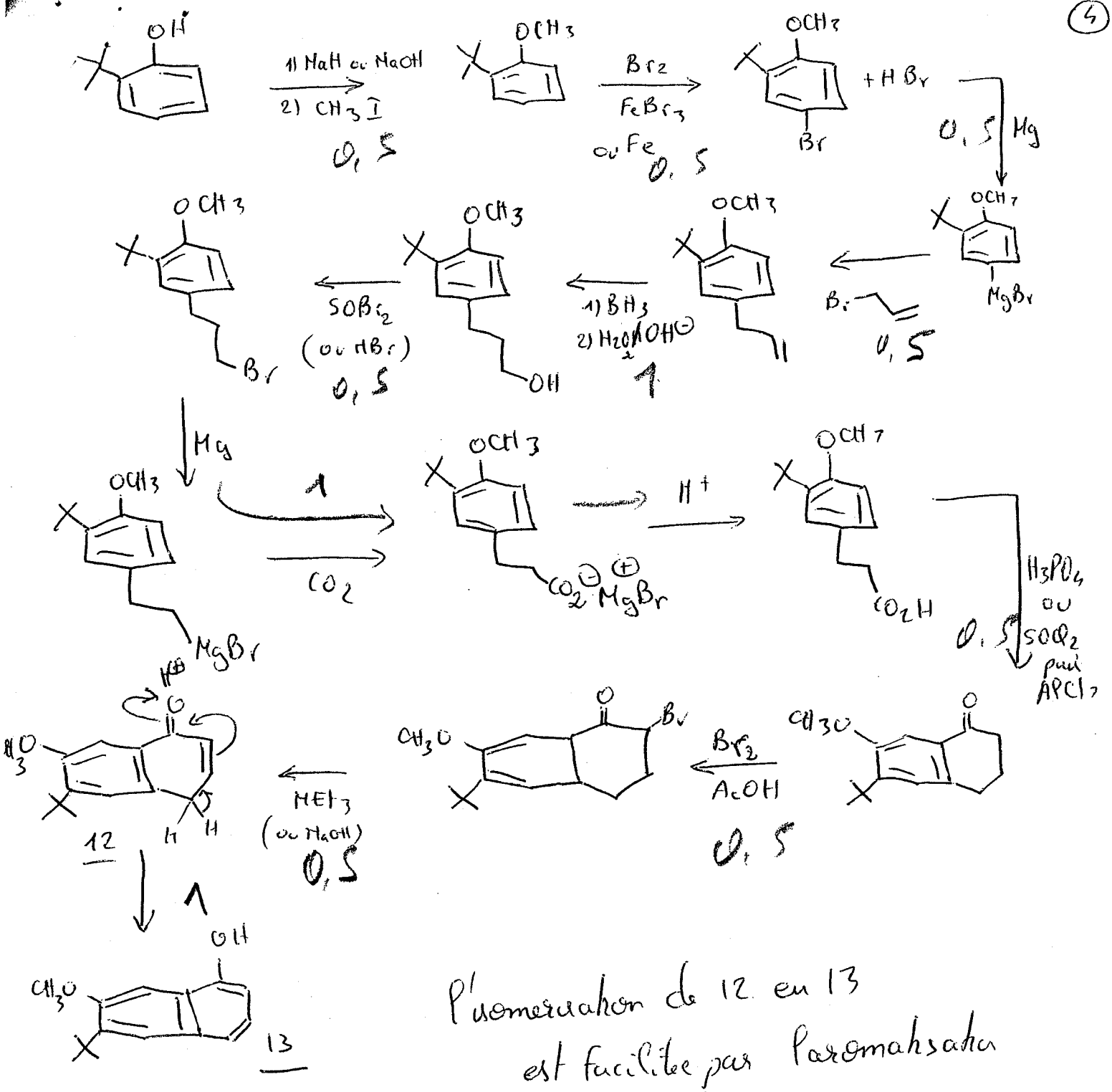




de l'intermédiaire σ

La délocalisation de la charge ⊕ est très grande lorsque l'alkylation se produit en ortho ou para





L'isomérisation de 12 en 13 est facilitée par l'aromatisation de l'ensemble du noyau.