Université de Bourgogne **2008-09**

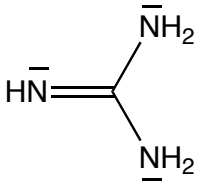
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

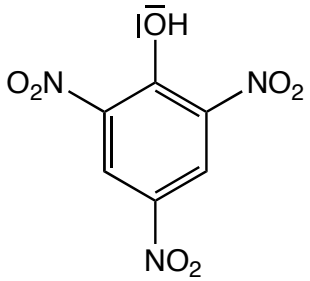
Mercredi 7 janvier 2009 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (15 mn) Acide-base

La guanidine **1** et l'acide picrique **2** sont respectivement une **base** forte et un **acide** fort dans l'eau :



1



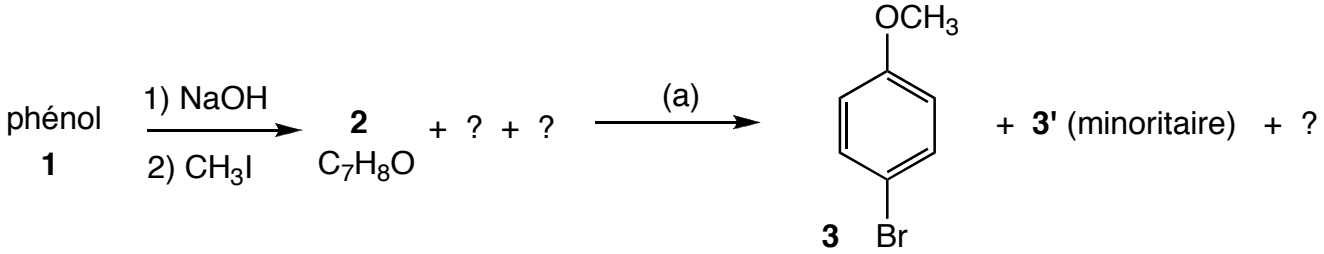
2

1) Ecrire les équilibres des couples acide-base correspondants.
2) Retrouver leur pKa parmi les valeurs suivantes : 0,5 ; 4,5 ; 9,5 ; 13,5.
3) Proposer une explication aux propriétés basique ou acide de **1** et **2** respectivement, à partir des effets électroniques. Ecrire les formes mésomères limites.
4) Donner la nomenclature IUPAC de l'acide picrique **2.**

II) (45 mn) Synthèse et analyse spectroscopique

Un composé **5** est synthétisé à partir du phénol **1**, selon la suite de réactions :

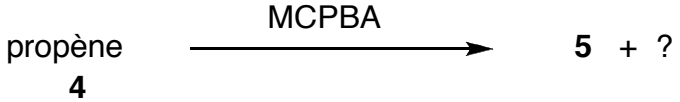
1)



Le phénol réagit avec la soude puis l'iodure de méthyle pour donner **2** (C_7H_8O).
Le composé **2** réagit dans les conditions (a) pour donner **3** et un isomère **3'**.

a) Ecrire les réactions complètes.
b) Donner la structure de **1**, **2** et de l'isomère **3'**.
c) Proposer une explication pour justifier la formation des deux isomères **3** et **3'**.
d) Indiquer les conditions de réaction (a).
e) Préciser le type de réaction conduisant à **2** et **3** (addition électrophile, substitution électrophile, substitution nucléophile, élimination, isomérisation, oxydation, condensation).

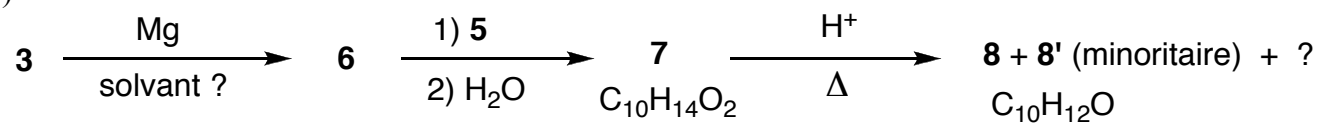
2)



Un réactif intermédiaire **5** est préparé par réaction du propène avec le peracide MCPBA.

f) Ecrire la réaction complète et donner la structure de **4** et **5**.
g) Donner le nom de cette réaction et son mécanisme.

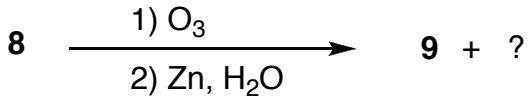
3)



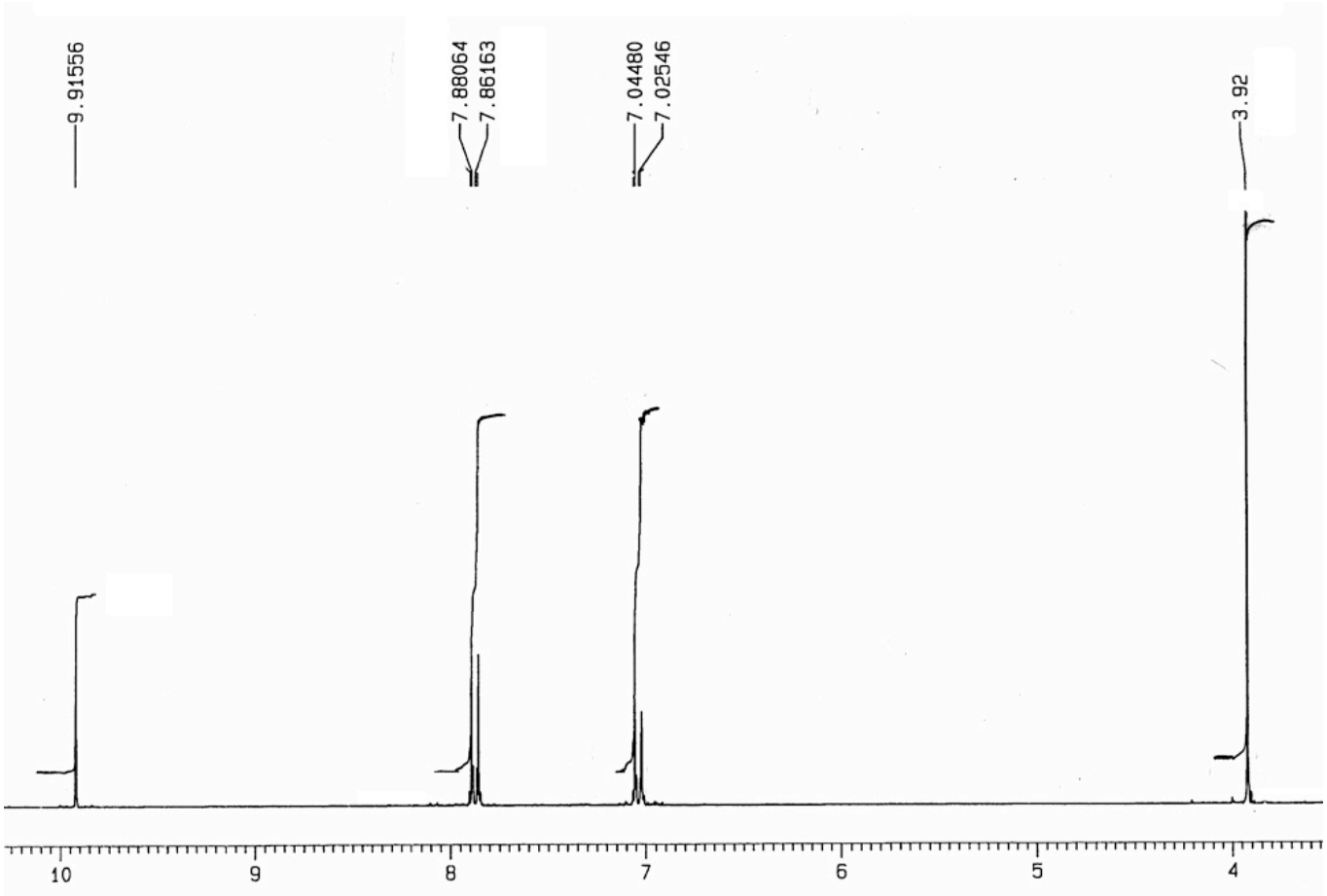
Le composé **3** réagit avec le magnésium pour donner le réactif **6**. La réaction de **6** avec **5** donne après hydrolyse le produit **7**. Le chauffage vigoureux en milieu acide de **7** conduit à un produit **8** ($C_{10}H_{12}O$), accompagné d'une faible quantité d'un isomère **8'**.

h) Donner le nom du réactif **6**, sa structure et le solvant de la réaction.
i) Ecrire la réaction conduisant à **7**, ainsi que sa structure.
j) Le produit **7** est-il chiral ou achiral, optiquement actif ?
k) Ecrire la réaction complète et la structure de **8** et **8'**.
l) Proposer un mécanisme.
m) Indiquer la stéréochimie de **8** et **8'**.

4)



L'ozonolyse de **8** conduit au produit **9** de masse molaire 136 g.mole^{-1} et dont l'analyse centésimale indique qu'il contient de l'oxygène en plus du carbone (C 70,59 %) et de l'hydrogène (H 5,88 %).
Le spectre infrarouge de **9** indique une bande faible caractéristique à 2825 cm^{-1} et trois bandes intenses à 1705 cm^{-1}, 1070 cm^{-1} et 850 cm^{-1}.
Le spectre RMN ^{1}H de **9** est donné ci-dessous :



n) A partir de la composition centésimale retrouver la formule brute du composé **9**.

o) Calculer le nombre d'insaturations.

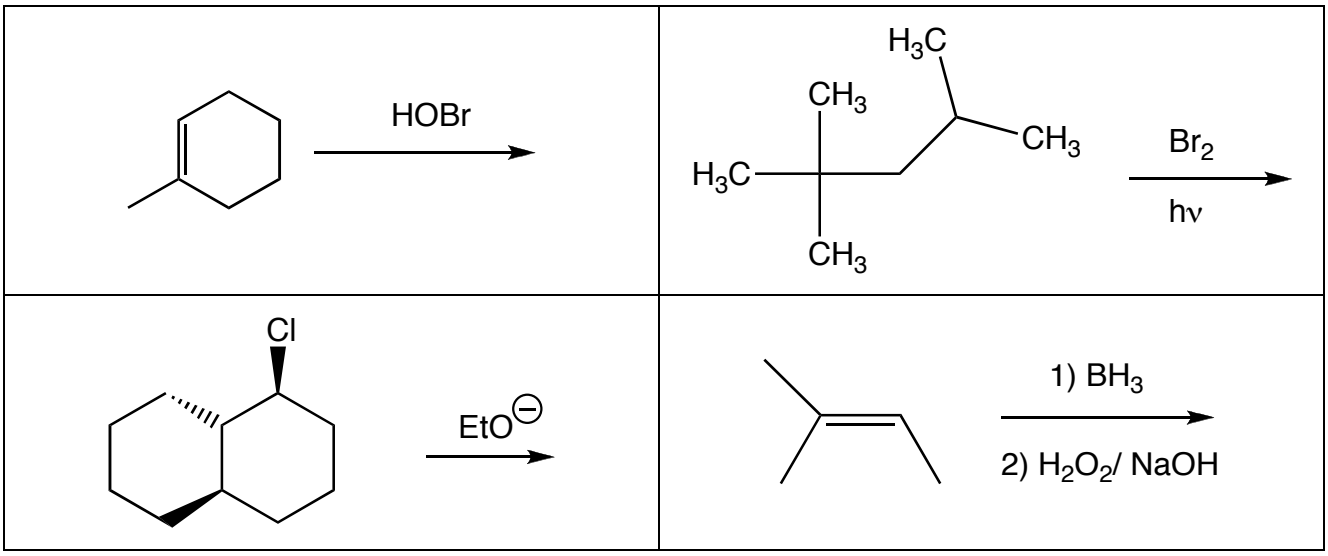
p) Donner la structure du produit **9** en justifiant votre réponse par l'interprétation des bandes IR et du spectre RMN (intégration des signaux, multiplicité, déplacement chimique).

q) Ecrire la réaction complète d'ozonolyse en donnant le sous-produit et son mécanisme.

r) Donner le nom du composé **9** en nomenclature IUPAC.

III) (40 mn) Réactivité

Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie s'il y a lieu.



VI) (20 mn) Synthèse

La synthèse d'une phéromone **E** de l'insecte térébrant mâle est réalisée selon le schéma ci-dessous :

(1) $C_{10}H_{21}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$ **A**

(2) **A** + 3 $NaNH_2 \xrightarrow{\Delta}$ **B** + ?

(3) **B** + $BrCH_2CH_2Br \longrightarrow$ **C** ($C_{14}H_{25}Br$) + ?

(4) **C** + $CH_3CO_2Na \longrightarrow$ **D** ($C_{16}H_{28}O_2$) + ?

(5) **D** $\xrightarrow[H_2]{\text{Pd Lindlar}}$ **E** ($C_{16}H_{30}O_2$)

a) Compléter les réactions et donner la structure des composés **A**-**E**.

b) Donner la stéréochimie de la réaction (5). Quel est l'isomère obtenu ?

c) Justifier l'utilisation du catalyseur de Lindlar dans la réaction (5).

Université de Bourgogne

2008-09

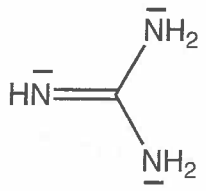
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

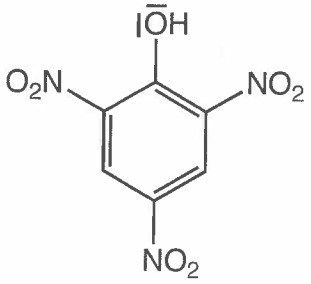
Mercredi 7 janvier 2009 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (15 mn) Acide-base

La guanidine **1** et l'acide picrique **2** sont respectivement une **base** forte et un **acide** fort dans l'eau :



1



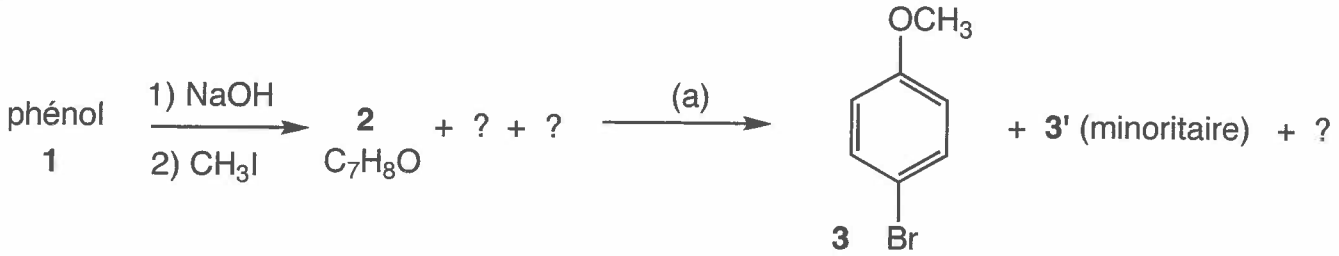
2

1) Ecrire les équilibres des couples acide-base correspondants.
2) Retrouver leur pKa parmi les valeurs suivantes : 0,5 ; 4,5 ; 9,5 ; 13,5.
3) Proposer une explication aux propriétés basique ou acide de **1** et **2** respectivement, à partir des effets électroniques. Ecrire les formes mésomères limites.
4) Donner la nomenclature IUPAC de l'acide picrique **2.**

II) (45 mn) Synthèse et analyse spectroscopique

Un composé **5** est synthétisé à partir du phénol **1**, selon la suite de réactions :

1)



Le phénol réagit avec la soude puis l'iodure de méthyle pour donner **2** (C_7H_8O).
Le composé **2** réagit dans les conditions (a) pour donner **3** et un isomère **3'**.

a) Ecrire les réactions complètes.
b) Donner la structure de **1**, **2** et de l'isomère **3'**.
c) Proposer une explication pour justifier la formation des deux isomères **3** et **3'**.
d) Indiquer les conditions de réaction (a).
e) Préciser le type de réaction conduisant à **2** et **3** (addition électrophile, substitution électrophile, substitution nucléophile, élimination, isomérisation, oxydation, condensation).

2)

Un réactif intermédiaire **5** est préparé par réaction du propène avec le peracide MCPBA.

f) Ecrire la réaction complète et donner la structure de **4** et **5**.
g) Donner le nom de cette réaction et son mécanisme.

3)

$$\mathbf{3} \xrightarrow[\text{solvant ?}]{\text{Mg}} \mathbf{6} \xrightarrow[\text{2) } H_2O]{\text{1) } \mathbf{5}} \underset{C_{10}H_{14}O_2}{\mathbf{7}} \xrightarrow[\Delta]{H^+} \underset{C_{10}H_{12}O}{\mathbf{8} + \mathbf{8'} \text{ (minoritaire)}} + ?$$

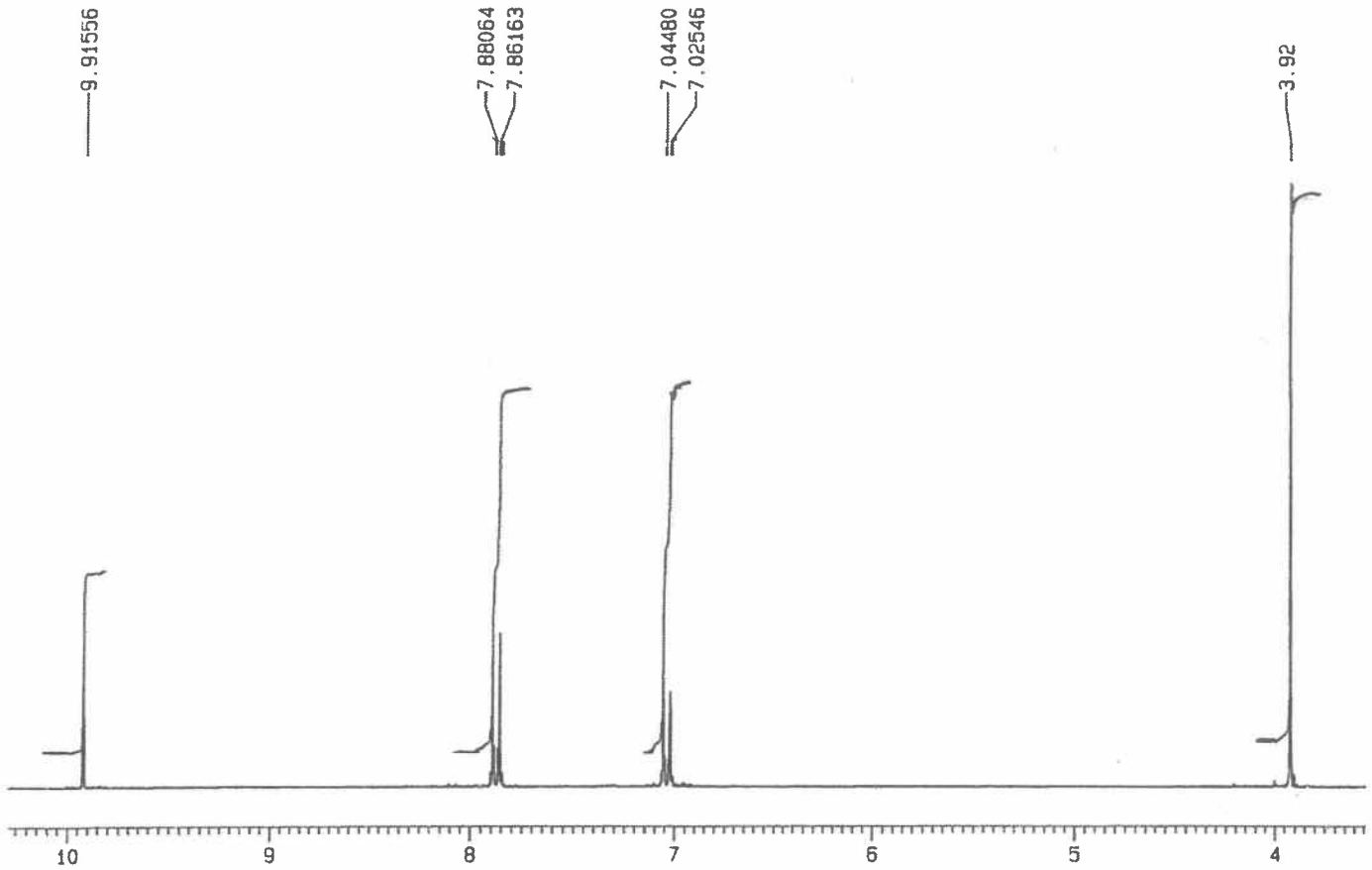
Le composé **3** réagit avec le magnésium pour donner le réactif **6**. La réaction de **6** avec **5** donne après hydrolyse le produit **7**. Le chauffage vigoureux en milieu acide de **7** conduit à un produit **8** ($C_{10}H_{12}O$), accompagné d'une faible quantité d'un isomère **8'**.

1 h) Donner le nom du réactif **6**, sa structure et le solvant de la réaction.
1 i) Ecrire la réaction conduisant à **7**, ainsi que sa structure.
0,5 j) Le produit **7** est-il chiral ou achiral, optiquement actif ?
0,5+0,25 k) Ecrire la réaction complète et la structure de **8** et **8'**.
0,5 l) Proposer un mécanisme.
0,25 m) Indiquer la stéréochimie de **8** et **8'**.
stéréochim.

4)

$$\mathbf{8} \xrightarrow[\text{2) Zn, } H_2O]{\text{1) } O_3} \mathbf{9} + ?$$

L'ozonolyse de **8** conduit au produit **9** de masse molaire 136 g.mole^{-1} et dont l'analyse centésimale indique qu'il contient de l'oxygène en plus du carbone (C 70,59 %) et de l'hydrogène (H 5,88 %).
Le spectre infrarouge de **9** indique une bande faible caractéristique à 2825 cm^{-1} et trois bandes intenses à 1705 cm^{-1}, 1070 cm^{-1} et 850 cm^{-1}.
Le spectre RMN ^{1}H de **9** est donné ci-dessous :



1 n) A partir de la composition centésimale retrouver la formule brute du composé **9**.

0,5 o) Calculer le nombre d'insaturations.

0,5 IR
0,5 pour 9
1 pour RMN
0,75
0,5

p) Donner la structure du produit **9** en justifiant votre réponse par l'interprétation des bandes IR et du spectre RMN (intégration des signaux, multiplicité, déplacement chimique).

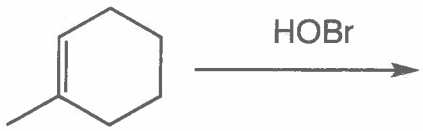
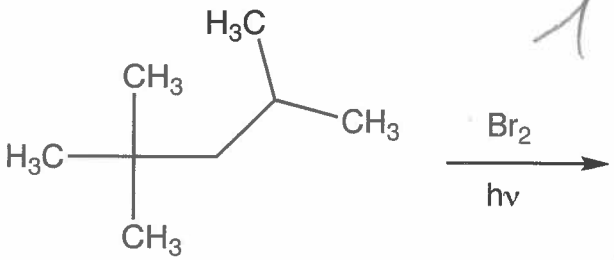
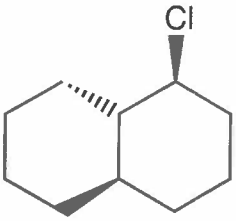
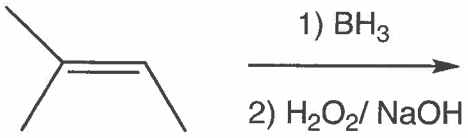
q) Ecrire la réaction complète d'ozonolyse en donnant le sous-produit et son mécanisme.

r) Donner le nom du composé **9** en nomenclature IUPAC.

III) (40 mn) Réactivité

Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie s'il y a lieu.

4

1 	1 
1 	1 

4

VI) (20 mn) Synthèse

La synthèse d'une phéromone **E** de l'insecte térébrant mâle est réalisée selon le schéma ci-dessous :

0,5 (1) $C_{10}H_{21}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$ **A**

0,75 (2) **A** + 3 $NaNH_2 \xrightarrow{\Delta}$ **B** + ?

0,75 (3) **B** + $BrCH_2CH_2Br \longrightarrow$ **C** ($C_{14}H_{25}Br$) + ?

0,5 (4) **C** + $CH_3CO_2Na \longrightarrow$ **D** ($C_{16}H_{28}O_2$) + ?

0,5 (5) **D** $\xrightarrow[H_2]{\text{Pd Lindlar}}$ **E** ($C_{16}H_{30}O_2$)

a) Compléter les réactions et donner la structure des composés **A**-**E**.

0,5 b) Donner la stéréochimie de la réaction (5). Quel est l'isomère obtenu ?

0,5 c) Justifier l'utilisation du catalyseur de Lindlar dans la réaction (5).

Tab d'infrarouge

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)

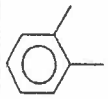
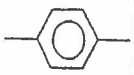
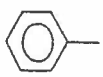
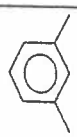
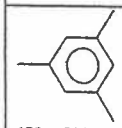
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 vC=O	f	
3500 - 3300	{ vNH libre { $v_a NH_2$ libre	F ou m	Amines et amides (v_a - v_b)NH_2 ≈ 80 cm^{-1}
3500 - 3050	vNH associé	m	Amines et amides
3400 - 3200	vOH associé	F et l	Alcools polymères
3320 - 3310	vCH	F	Alcynes-1
3095 - 3050	$v_a CH_2$	m	Alcènes
3075 - 3030	vCH	m-f	Aromatiques
3040 - 2990	{ vCH { $v_s CH_2$	F-m	Alcènes
3000 - 2500	vOH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2950	$v_a CH_3$	F	Alcanes
2935 - 2915	$v_a CH_2$	F	Alcanes
2930 - 2920	$v_a CH_3$	F	Ar-CH_3
2880 - 2860	$v_s CH_3$	F	Alcanes
2865 - 2845	$v_s CH_2$	F	Alcanes
2835 - 2825	$v_s CH_3$	-	-O-CH_3
2825	v_sCH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650 - 2550	vSH	f	Thiols
2260 - 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	Alcynes-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, dp dans le plan, hp 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 t, liaison hydrogène LH, intermoléculaire (inter) ou intramoléculaire (intra), Ar noyau aromatique, R groupe alkyle .

Limite d'absorption (cm^{-1})	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_2
1650 - 1620	δNH	F	Amides primaires (solide)
1650 - 1580	δNH	m-F	Amines 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_2
~ 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_2	m	Alcanes
1475 - 1450	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes
1460 - 1400	δ_sO-C-O	F	Carboxylates
~1455	δCH_2	F	Cycloalcanes
1440 - 1395	vC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δOH)
1420 - 1405	vC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes

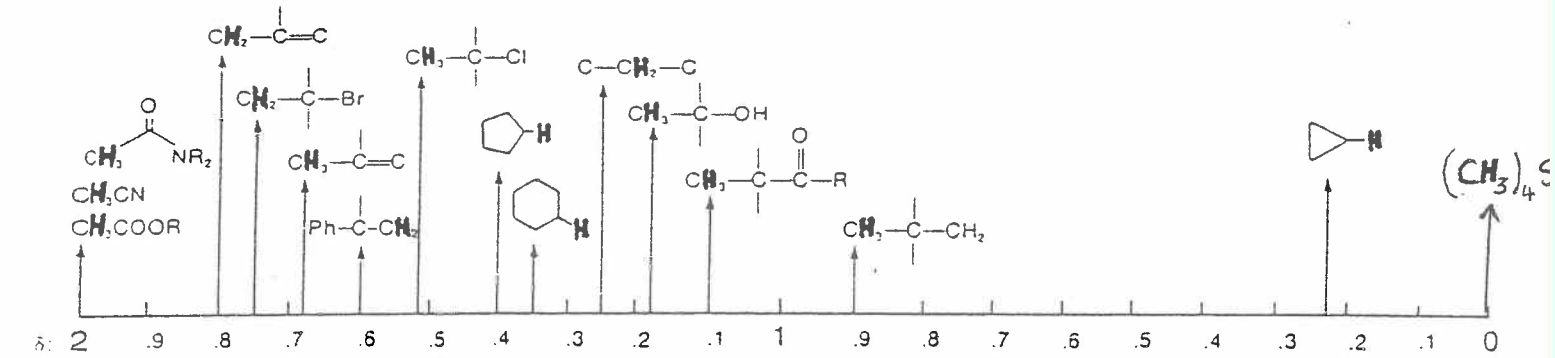
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1370 - 1250	vC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δCH	f	-CH tertiaires
1320 - 1210	vC-O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	v_aC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1300 - 1200	vC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes " contraction du cycle "
1280 - 1250	$\delta_s CH_3$	tF	-Si-CH_3
1270 - 1150	vC-O	F	Esters aliphatiques
1256 - 1232	vC-O	F	Esters acétiques
1225 - 950	δCH (d.p.)	f	Aromatiques
1220 - 1020	vC-N	m	Amines aliphatiques
1200 - 1170	vC-O	F	C_2H_5COOR
1200 - 1000	vC-O	F	Alcools
1185 - 1175	vC-O	F	Esters formiques
1175 - 1165	vC-C	F	CH_3-CH-CH_3 (isopropyle)
1150 - 1100	v_sC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1150 - 1070	v_aC-O-C	F	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δCH (h.p.)	tf	Certains éthyléniques
960 - 930	vN-O	v	Oximes
950 - 810	v_aC-O-C	v	Epoxydes
860 - 750	vSi-C	tF	-Si-CH_3
830 - 560	vC-Cl	F	Composés monochlorés aliphatiques
700 - 500	vC-Br	F	Composés monobromés aliphatiques
680 - 610	δCH	F	Alcynes-1
600 - 460	vC-I	F	Composés monoiodés aliphatiques

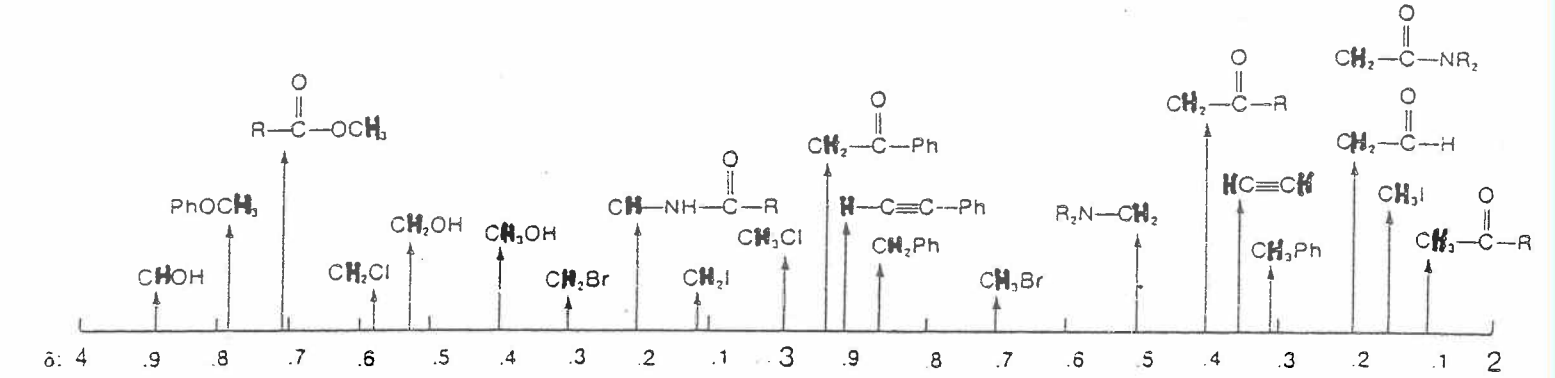
TABLEAU II : BANDES CARACTERISTIQUES D' I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

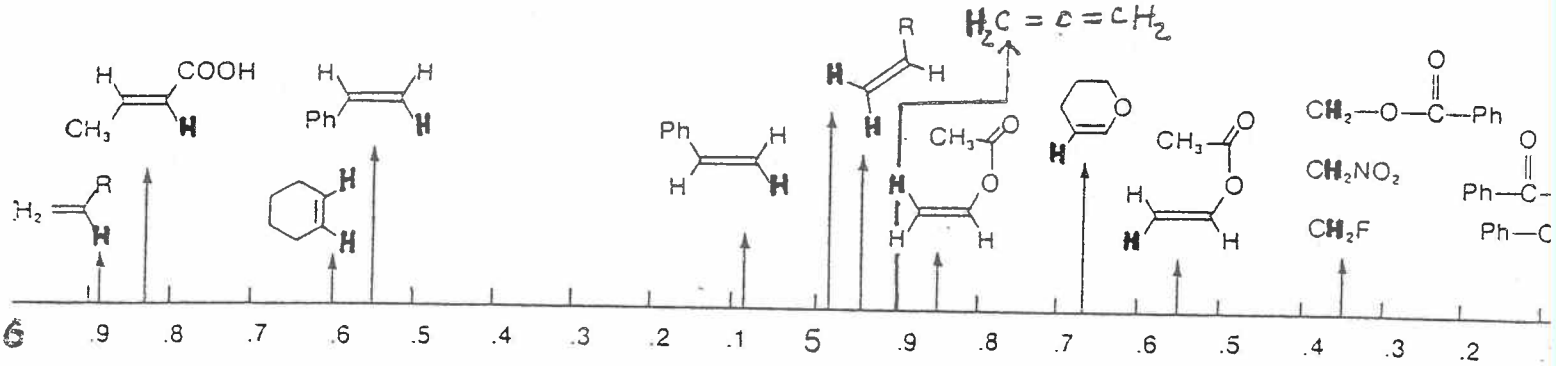
 735 - 770, s	 800 - 860, s	 690 - 710, s 730 - 770, s	 680 - 725, m 750 - 810, s 810 - 900, m
 675 - 730, s 800 - 850, s 830 - 875, m			

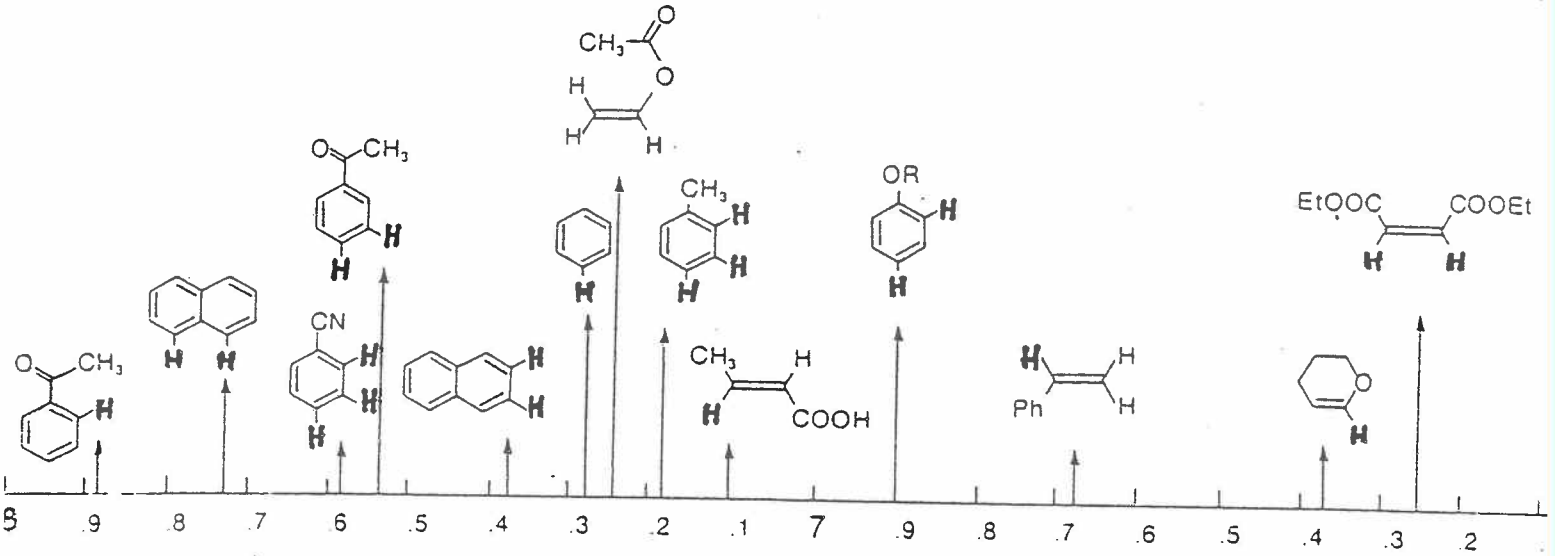
m : médium, s : strong

VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS









2008-09

- L2SV - Mercredi 7 janvier 09

Examen de chimie Organique

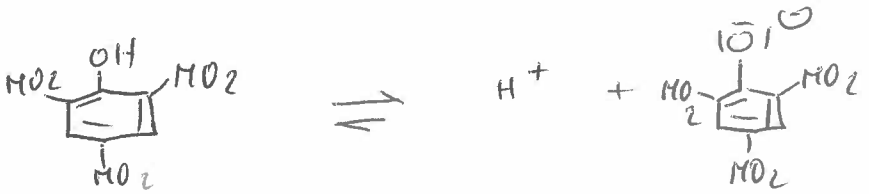
sur 25

4

I)

1)

0,5

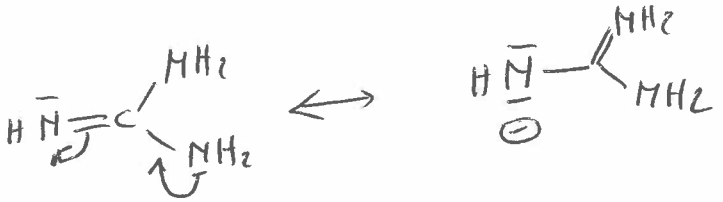


0,5

2) acide picrique pKa ~ 0,5 (acide fort)

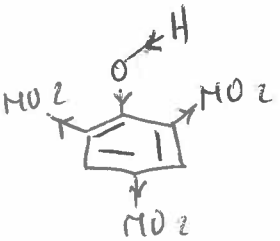
0,5 guanidine pKa 13,5 (base forte)

3)



renforcement du caractère basique de l'azote de l'amine =N-H par effet mésomère donneur

1

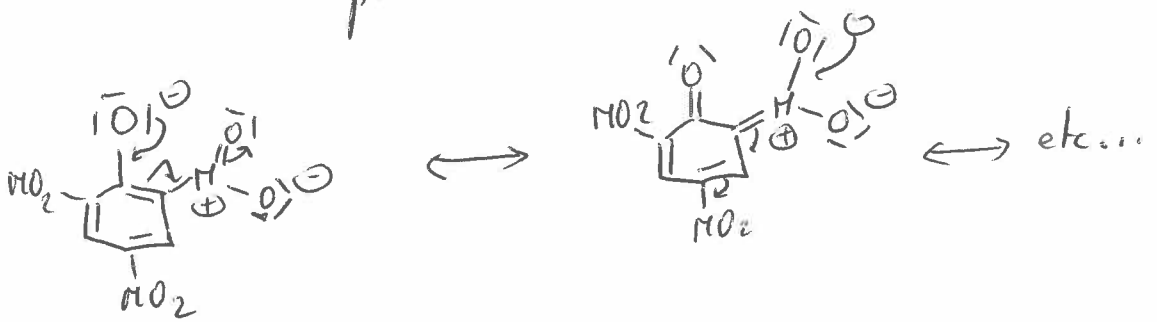


2 raisons expliquent cette acidité :

a) renforcement de l'acidité par effet inductif attracteur - I des groupements nitro

1

b) stabilisation de la base conjuguée (phenate) par effet mésomère



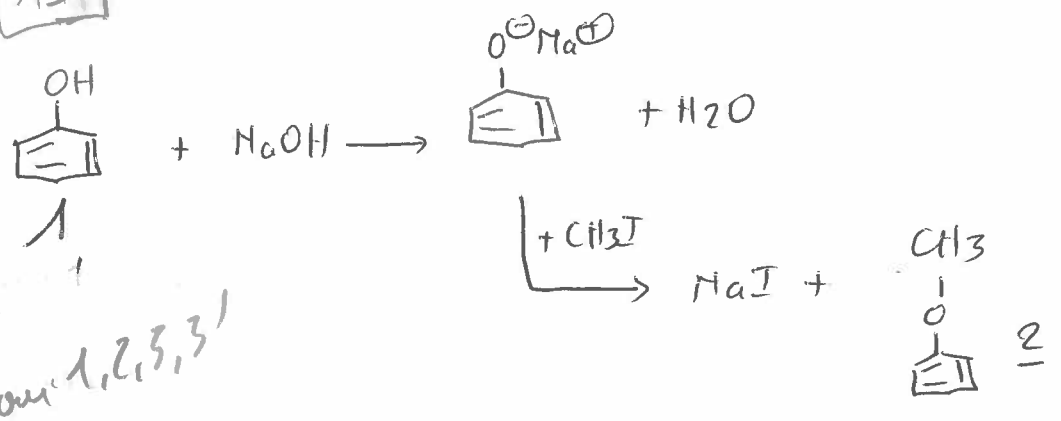
0,5 4) 2,4,6-trinitrophenol

13

II)

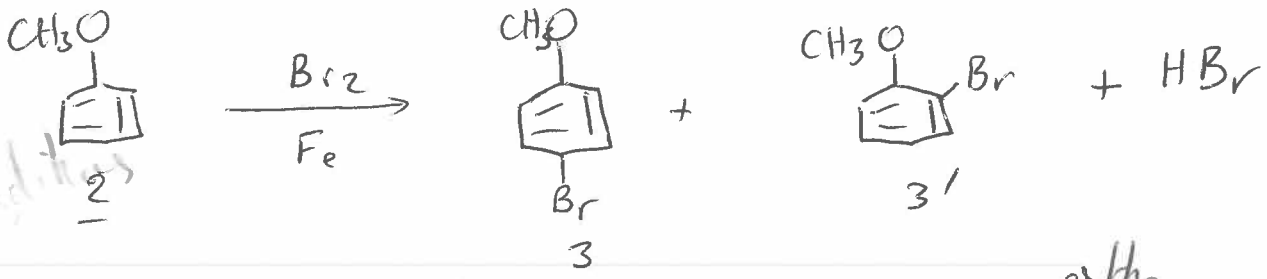
1)

a) b)



0,5 réactions

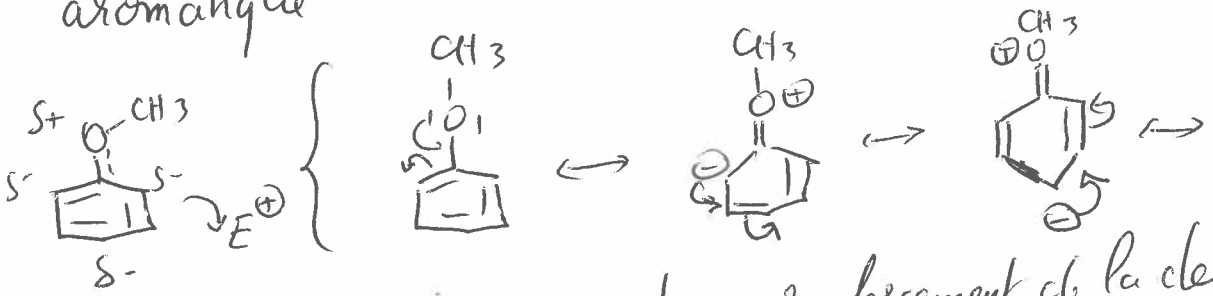
3x0,25 pour 1, 2, 3, 3'



isomère para isomère ortho

c) le substituant $CH_3-\bar{O}-$ est mésomère donneur. Il oriente la réaction de substitution électrophile aromatique

0,5



Les positions ortho et para ont un renforcement de la densité électronique qui favorise la S_EA_r sur celles-ci.

d) conditions (a) : Fe + Br_2

$FeBr_3$ + Br_2

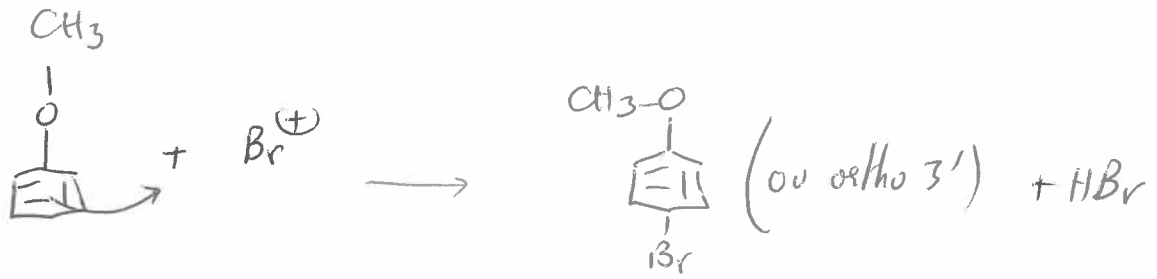
$AlCl_3$ + Br_2

0,5

e)

0.25

substitution nucléophile

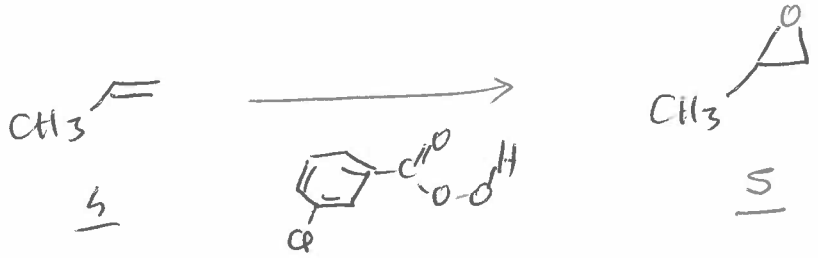


0,25

$Fe + Br_2 \rightarrow FeBr_2 \xrightarrow{Br_2} FeBr_3^{\ominus} + Br^{\oplus}$

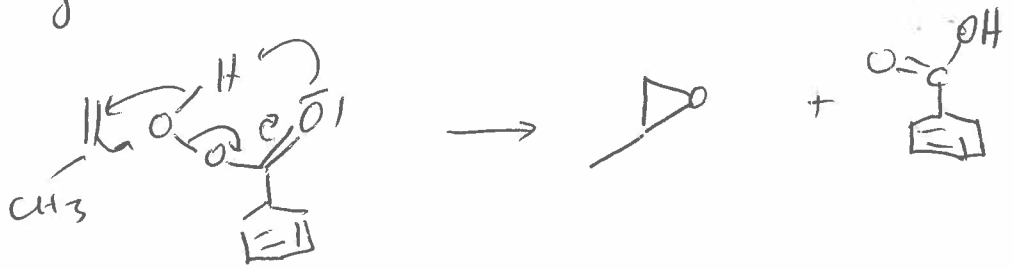
Il s'agit de substitution électrophile aromatique

2)

f) 

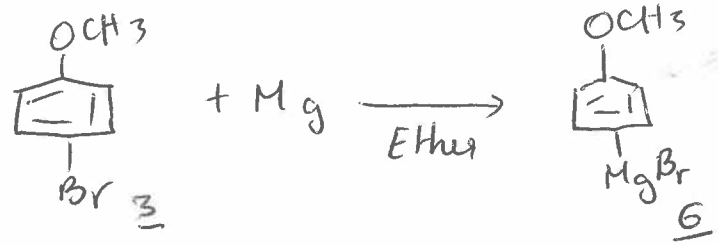
1

g) réaction d'époxydation



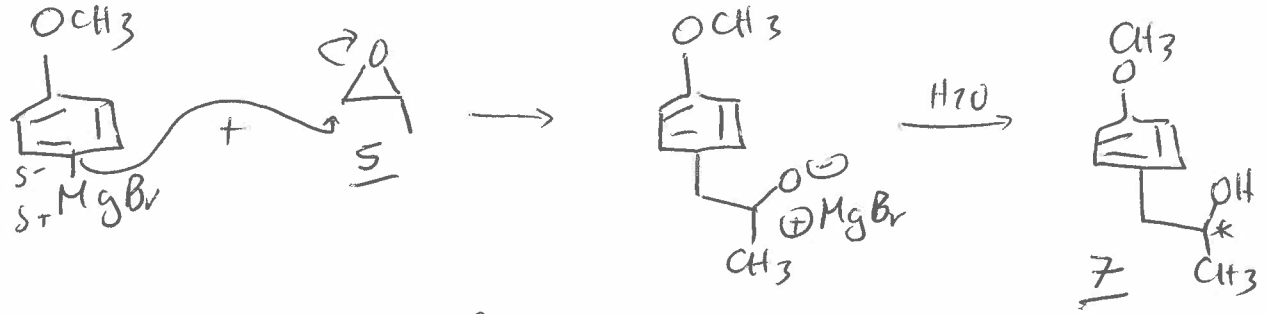
0,5

3)

h) 

réactif de Grignard

1

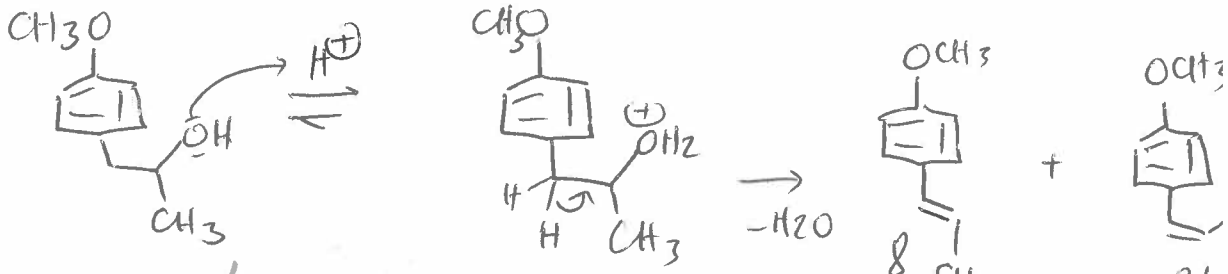
i) 

1

j) 7 est chiral (il y a un carbone asymétrique)

0,5 7 est sans activité optique parce qu'il est racémique

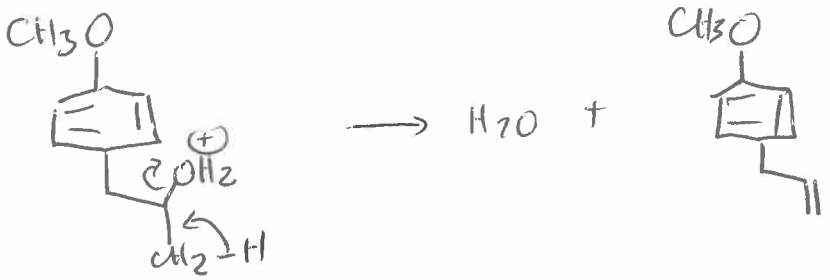
k)
l)
m)



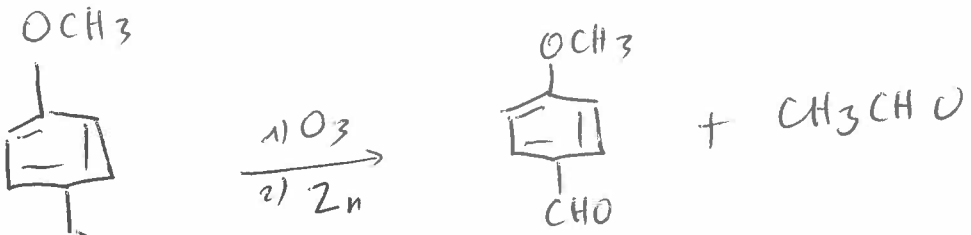
8 E majoritaire 8' Z minoritaire

0,5 pour 8 +0,25 8'
0,5 méca
0,25 isomère minoritaire

NB : un autre isomère minoritaire peut se former



4)



8 M = 136

C = 70,79 % H = 5,88 % donc O = 23,3 %

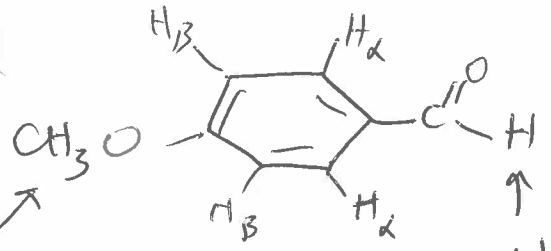
$\frac{C}{H} = \frac{70,79}{12} \times \frac{1}{5,88} = 1$ $\frac{C}{O} = \frac{70,79 \times 16}{12 \times 23,3} = 4$

A) 1 $C_8H_8O_2$ M = 136

o) 0,5 $n_L = \frac{2 \times 8 + 2 - 8}{2} = 5$ 1 cycle, 3 C=C, 1 C=O

p) IR $\bar{\nu}_{C-H}$ 2825 cm⁻ $\bar{\nu}_{C=O}$ 1705 cm⁻
0,5 $\bar{\nu}_{CH_3-O}$ 1070 cm⁻ δ_{para} 850 cm⁻¹

0,5 structure



3H 3,8ppm singulet

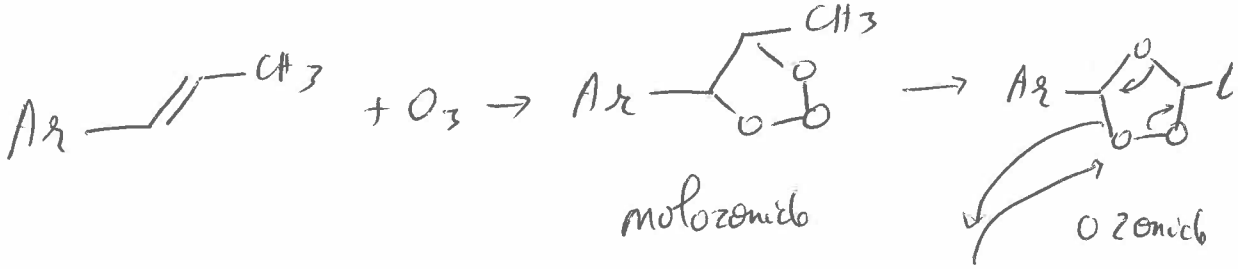
2 H_β 7ppm

2 H_α doublet 7,8 ppm

1H 9,9ppm (singulet)

1 RMN

les protons H_α et H_β sont couplés entre eux ce qui donne des doublets.

9) 

0,75

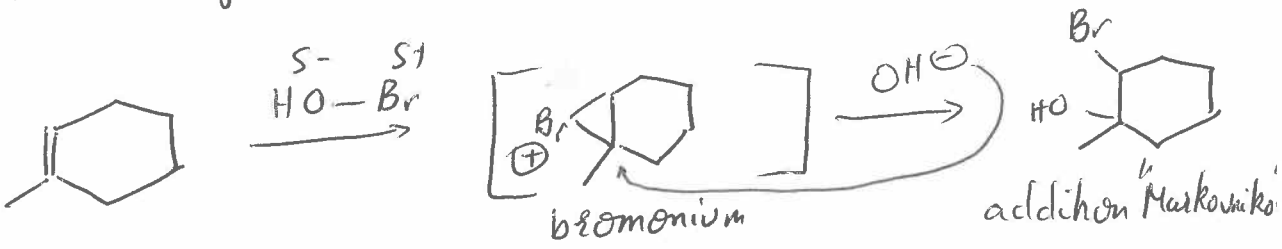
$\downarrow$

Ar-CHO

$+ CH_3CHO$

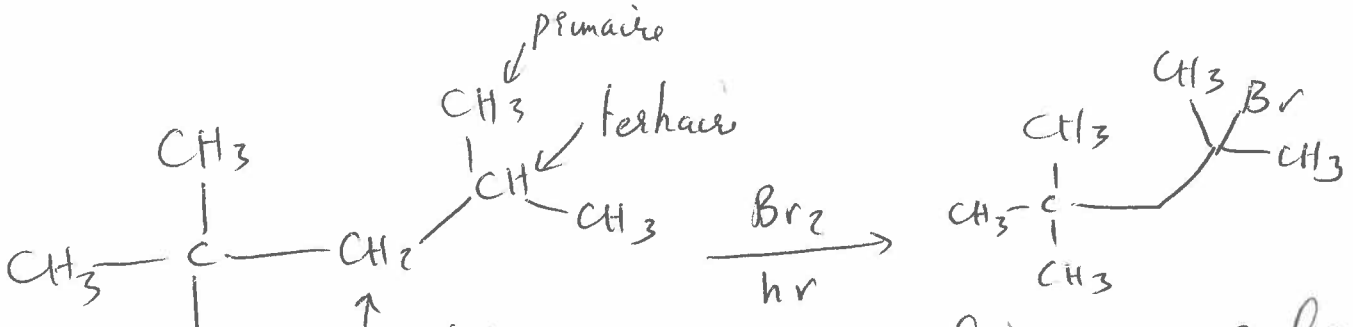
$+ ZnO$

0,5 2) 4-methoxybenzaldehyde

III) 

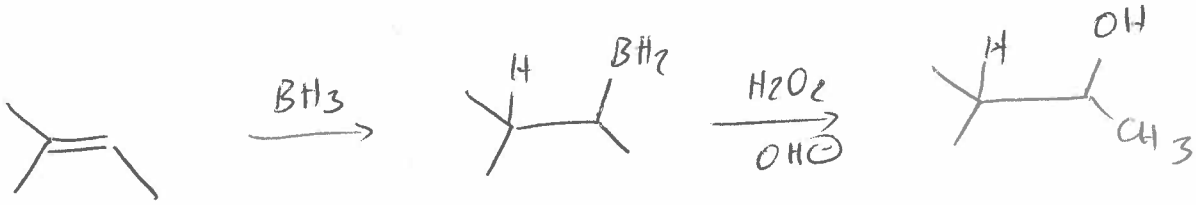
1

1



1 bromation radicalaire sur carbone tertiaire

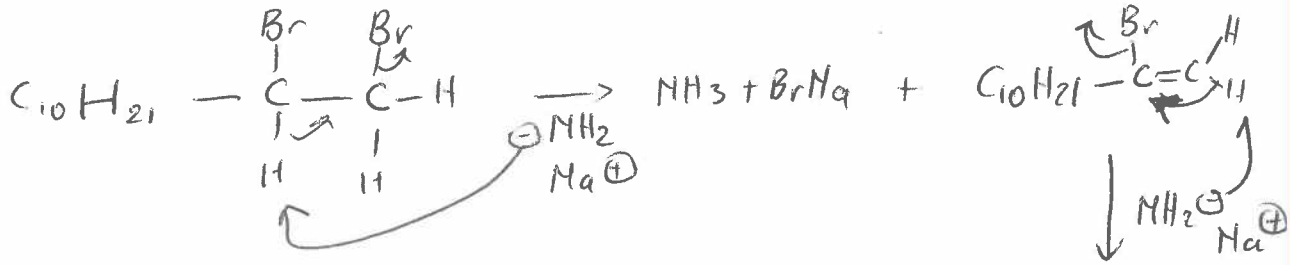
1



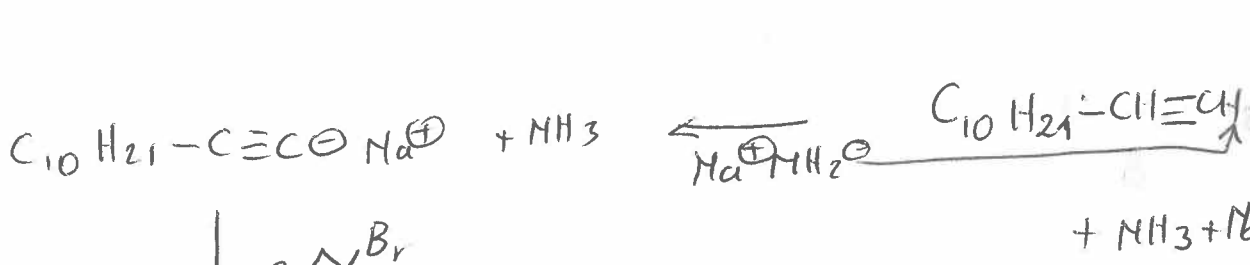
IV

0,5 1) $C_{10}H_{21}CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow C_{10}H_{21}-CH(Br)-CH_2Br$ (A)

2)

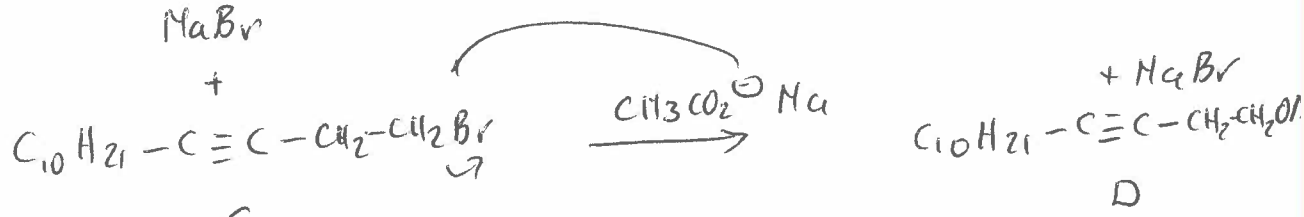


0,75

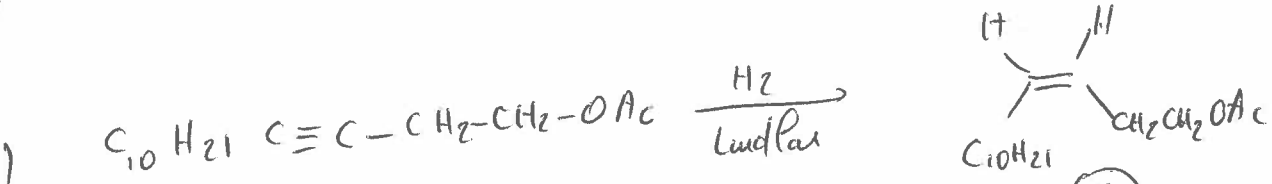


3) 0,75

0,5 4)



0,5 5)



E

syn hydrogenation ⇒ Z

0,5 Lindlar : Palladium desactivé évite l'hydrogénation totale de l'alcyne en alcane.