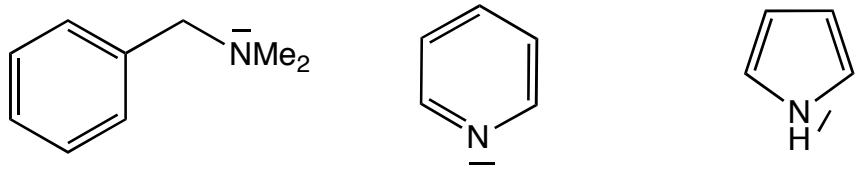
Université de Bourgogne **2009-10**

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

Examen de Chimie Organique

Mercredi 6 janvier 2010 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (20 mn) **Acide-Base**

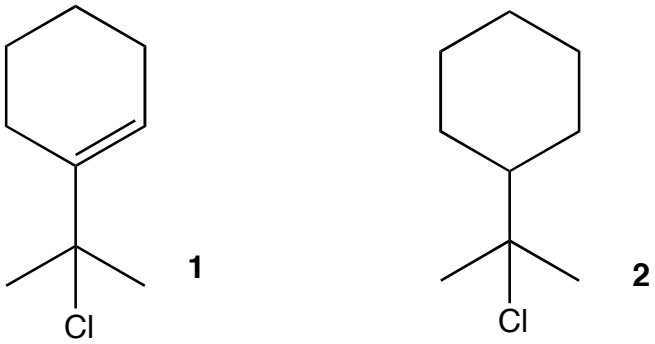


1 **2** **3**

a) Retrouver le nom des composés parmi la liste suivante: pyrrolidine, pyrrole, indole, pipéridine, pyridine, diméthylamine, diméthylaniline, diméthylbenzylamine,
b) Rappeler la définition acide-base de Brönsted.
c) Ecrire la forme acide de chacune des amines **1**-**3**.
d) Parmi les valeurs suivantes, attribuer les valeurs de pKa 0,4…5,25… 10,3 à chacun des couples acide-base. Proposer une explication aux propriétés basiques des amines **1**-**3** à partir des effets électroniques ou de la délocatisation des électrons. Ecrire des formes mésomères s'il y a lieu, pour justifier la délocalisation de la paire non liante de l'azote.

II) (25 mn) **Mécanisme d'hydrolyse**

L'hydrolyse des chlorures **1** et **2** conduit respectivement aux produits **3** et **4** présentant une bande d'absorption IR caractéristique à 3600 cm^{-1}.



1 **2**

a) Ecrire les réactions complètes et donner la structure des produits **3** et **4**.

b) Justifier la bande IR pour les produits **3** et **4**.

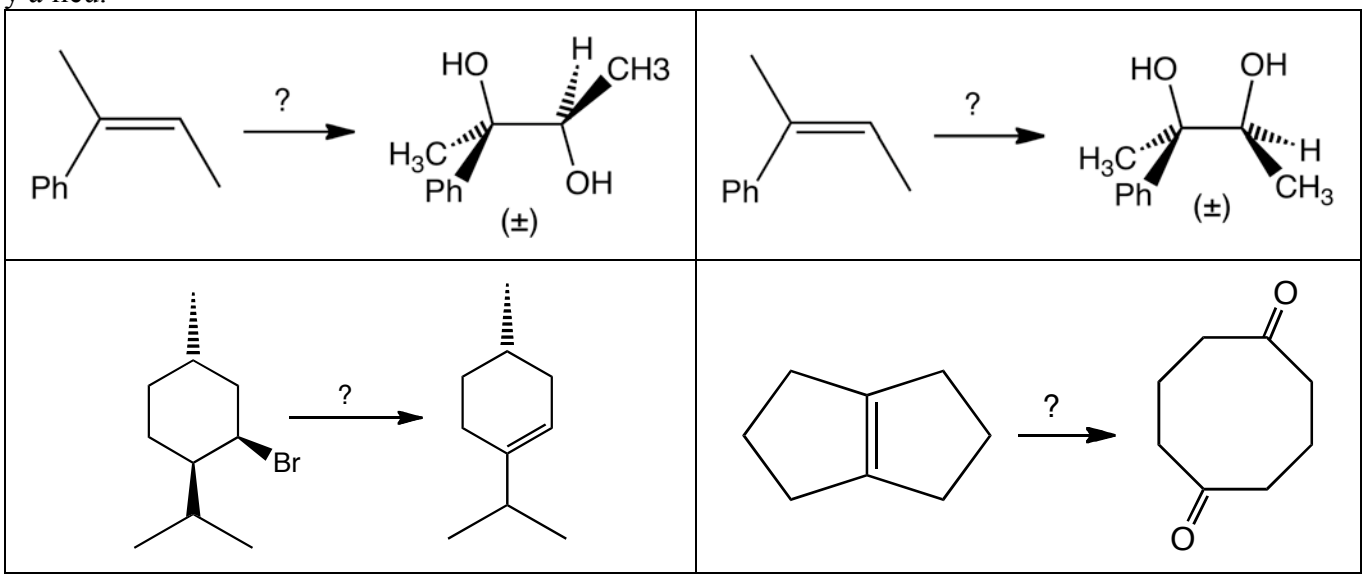
c) Sachant que la cinétique d'hydrolyse ne dépend que de la concentration en chlorure **1** ou **2** , écrire la vitesse des réactions en fonction de la concentration. Indiquer par quel type de mécanisme les chlorures **1** et **2** sont hydrolysés.

d) Un des chlorures s'hydrolyse plus vite que l'autre. Proposer une explication en comparant la stabilité relative des intermédiaires réactionnels.

e) Lors de l'hydrolyse du chlorure **1**, le produit **3** est accompagné d'un régioisomère **5**. Donner sa structure et expliquer sa formation.

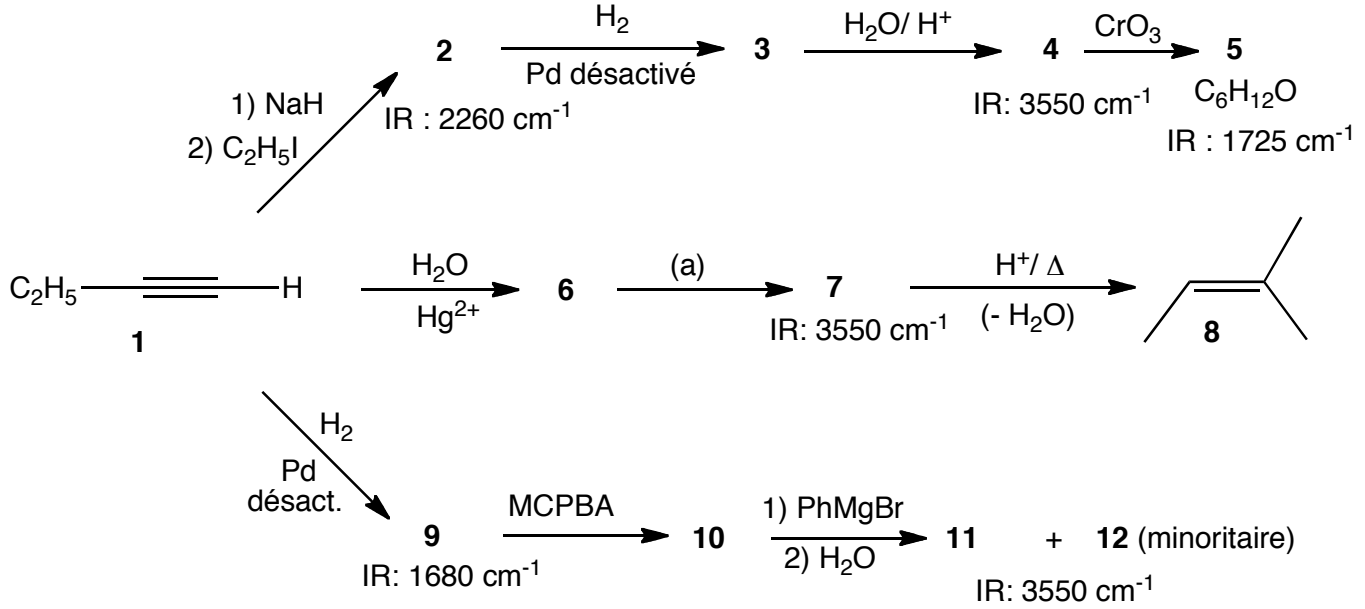
III) (25 mn) **Réactivité**

Retrouver les conditions de réactions. Donner les mécanismes et justifier la régio ou stéréosélectivité s'il y a lieu.



IV) (35 mn) **Réactivité**

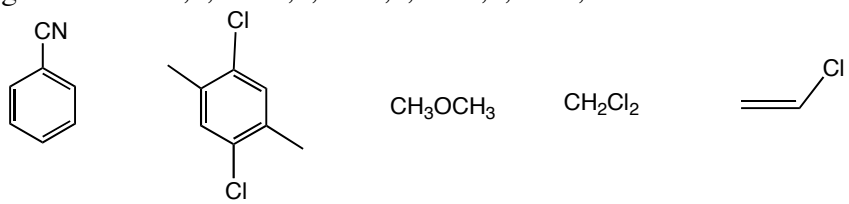
On réalise la suite de réactions suivantes:



1) Indiquer le(s) réactif(s) utilisé(s) à l'étapes (a).
2) Donner la structure des composés **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **9**, **10**, **11** et **12**.
3) Interpréter les bandes infrarouges des composés **2**, **4**, **5**, **7, 9** et **11**,**12**.
4) Justifier la formation des produits **11** et **12** (minoritaire) à partir de **10**.
5) Décrire la préparation d'iodure de méthylmagnésium (MeMgI) à partir de ses réactifs. Préciser le solvant.

V) (15mn) **Polarité**

Le moment dipolaire des molécules ci-dessous est-il nul ou non ? S'il est différent de 0, indiquer sa direction. Electronégativités: C: 2,5; Cl: 3,2; H: 2,2; N: 3,1; O: 3,4



lue 26,75

Université de Bourgogne

2009-10

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

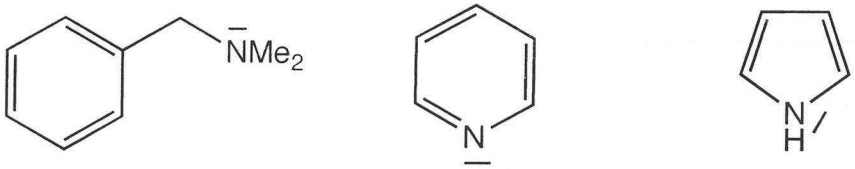
Examen de Chimie Organique

Mercredi 6 janvier 2010 – 8h-10h

Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

5

I) (20 mn) **Acide-Base**



1 **2** **3**

3x0,25 a) Retrouver le nom des composés parmi la liste suivante: pyrrolidine, pyrrole, indole, pipéridine, pyridine, diméthylamine, diméthylaniline, diméthylbenzylamine,

0,5 b) Rappeler la définition acide-base de Brönsted.

3x0,5 c) Ecrire la forme acide de chacune des amines **1-3**.

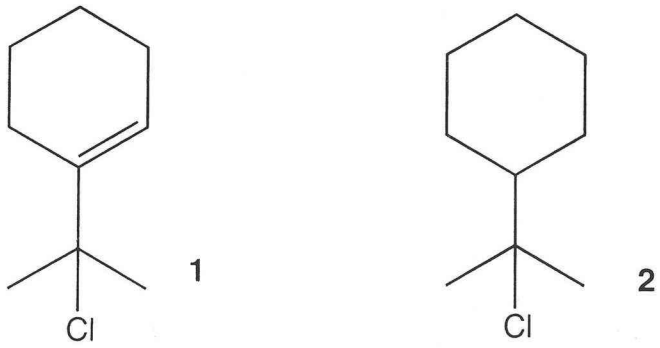
3x0,25 (pKa) d) Parmi les valeurs suivantes, attribuer les valeurs de pKa 0,4…5,25… 10,3 à chacun des couples acide-base. Proposer une explication aux propriétés basiques des amines **1-3** à partir des effets électroniques ou de la délocatisation des électrons. Ecrire des formes mésomères s'il y a lieu, pour justifier la délocalisation de la paire non liante de l'azote.

3x0,5 (explications)

II) (25 mn) **Mécanisme d'hydrolyse**

5

L'hydrolyse des chlorures **1** et **2** conduit respectivement aux produits **3** et **4** présentant une bande d'absorption IR caractéristique à 3600 cm^{-1}.



2x0,5 a) Ecrire les réactions complètes et donner la structure des produits **3** et **4**.

0,5 b) Justifier la bande IR pour les produits **3** et **4**.

1 c) Sachant que la cinétique d'hydrolyse ne dépend que de la concentration en chlorure **1** ou **2** , écrire la vitesse des réactions en fonction de la concentration. Indiquer par quel type de mécanisme les chlorures **1** et **2** sont hydrolysés.

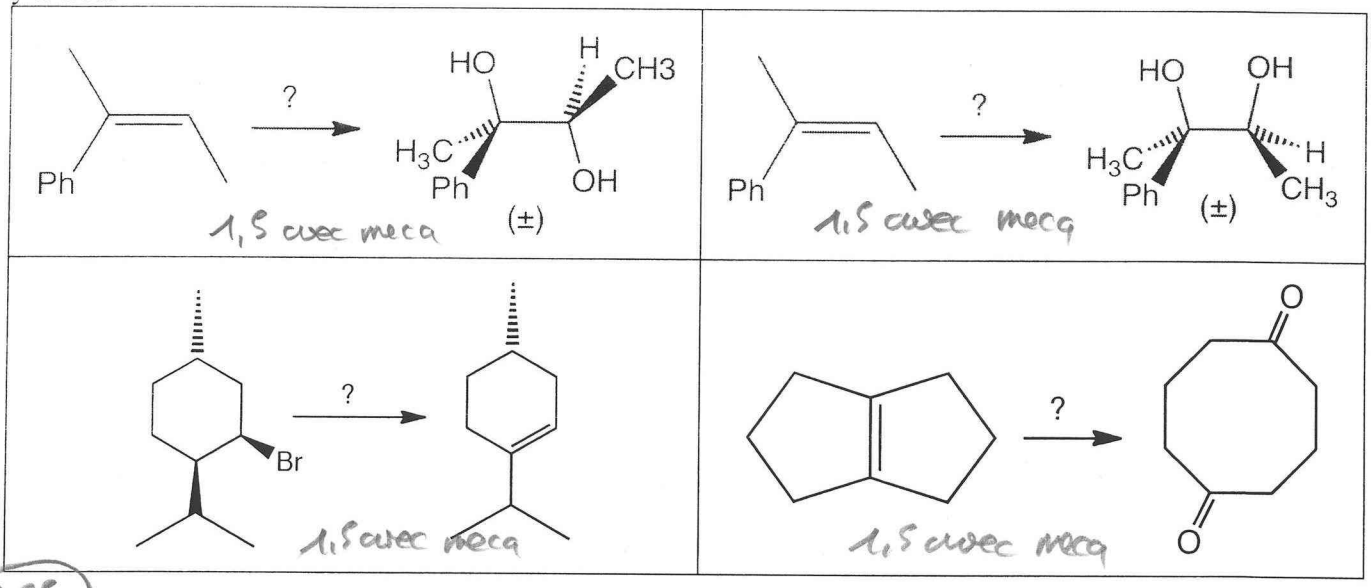
2 d) Un des chlorures s'hydrolyse plus vite que l'autre. Proposer une explication en comparant la stabilité relative des intermédiaires réactionnels.

0,5 e) Lors de l'hydrolyse du chlorure **1**, le produit **3** est accompagné d'un régioisomère **5**. Donner sa structure et expliquer sa formation.

6

III) (25 mn) **Réactivité**

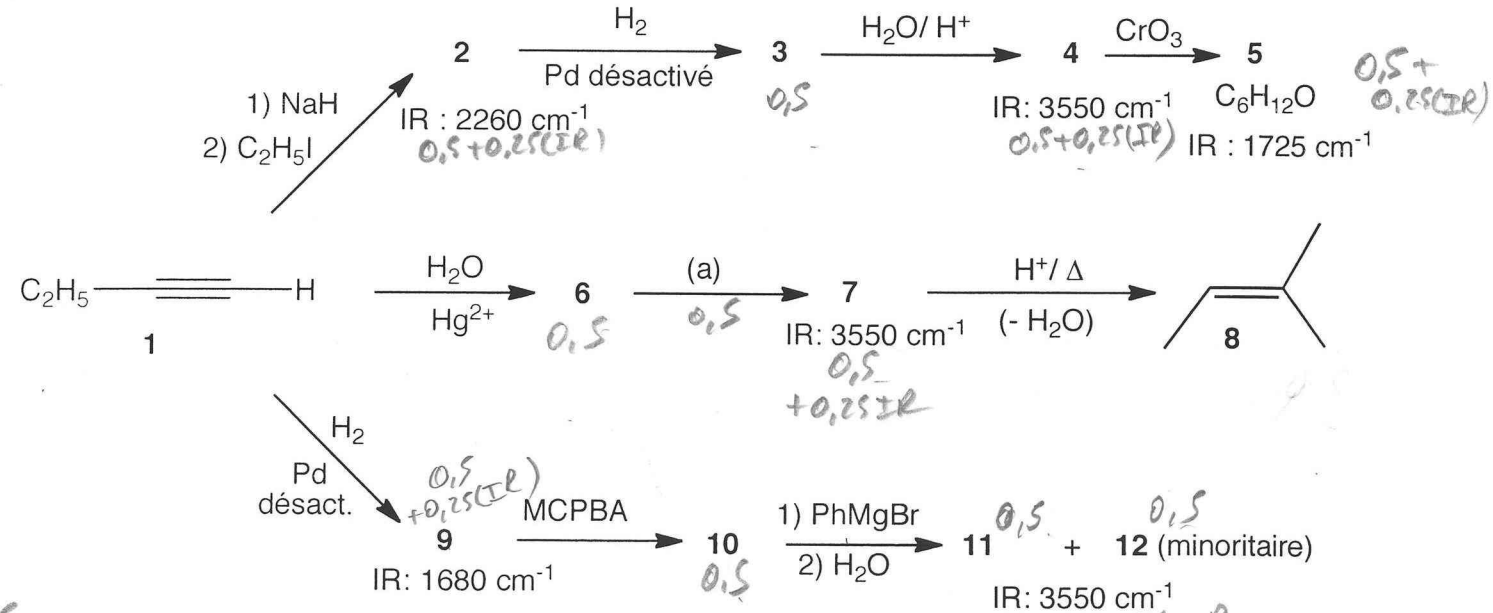
Retrouver les conditions de réactions. Donner les mécanismes et justifier la régio ou stéréosélectivité s'il y a lieu.



8,25

IV) (35 mn) **Réactivité**

On réalise la suite de réactions suivantes:



0,5 1) Indiquer le(s) réactif(s) utilisé(s) à l'étapes (a).

10x0,5 2) Donner la structure des composés **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **9**, **10**, **11** et **12**.

6x0,25 3) Interpréter les bandes infrarouges des composés **2**, **4**, **5**, **7**, **9** et **11**,**12**.

0,25 4) Justifier la formation des produits **11** et **12** (minoritaire) à partir de **10**.

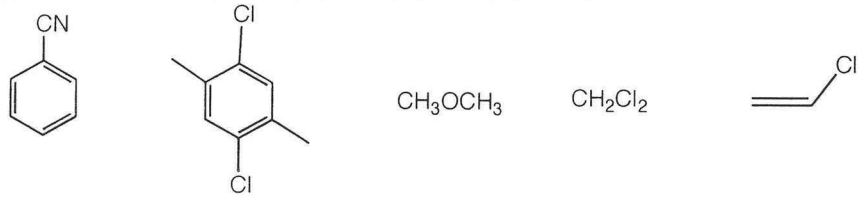
0,5 5) Décrire la préparation d'iodure de méthylmagnésium (MeMgI) à partir de ses réactifs. Préciser le solvant.

2,5

V) (15mn) **Polarité**

Le moment dipolaire des molécules ci-dessous est-il nul ou non ? S'il est différent de 0, indiquer sa direction. Electronégativités: C: 2,5; Cl: 3,2; H: 2,2; N: 3,1; O: 3,4

5x 0,5



Tabl 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)

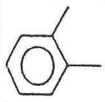
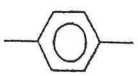
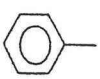
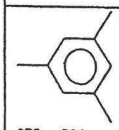
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	νOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	νOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	νOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	νOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 νC=O	f	
3500 - 3300	{ νNH libre { $\nu_a NH_2$ libre	F ou m	Amines et amides (ν_a - ν_b)NH_2 ≈ 80 cm^{-1}
3500 - 3050	νNH associé	m	Amines et amides
3400 - 3200	νOH associé	F et l	Alcools polymères
3320 - 3310	νCH	F	Alcynes-1
3095 - 3050	$\nu_a CH_2$	m	Alcènes
3075 - 3030	νCH	m-f	Aromatiques
3040 - 2990	{ νCH { $\nu_s CH_2$	F-m	Alcènes
3000 - 2500	νOH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2950	$\nu_a CH_3$	F	Alcanes
2935 - 2915	$\nu_a CH_2$	F	Alcanes
2930 - 2920	$\nu_a CH_3$	F	Ar-CH_3
2880 - 2860	$\nu_s CH_3$	F	Alcanes
2865 - 2845	$\nu_s CH_2$	F	Alcanes
2835 - 2825	$\nu_s CH_3$	-	-O-CH_3
2825	ν_sCH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650 - 2550	νSH	f	Thiols
2260 - 2240	νC≡N	f	Nitriles saturés
2260 - 2190	νC≡C	v	Acétyléniques disubstitués
2230 - 2215	νC≡N	F	Nitriles conjugués
2140 - 2100	νC≡C-H	f	Alcynes-1
1975 - 1950	νC=C=C	m	Allènes
1815 - 1770	νC=O	F	Chlorures d'acides
1795 - 1760	νC=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	νC=O	F	Carbonates non cycliques
1780 - 1750	νC=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1750 - 1735	νC=O	F	δ-lactones
1745 - 1735	νC=O	F	Esters saturés
1740 - 1725	νC=O	F	Aldéhydes
1735 - 1715	νC=O	F	Esters d'acides aromatiques
1725 - 1720	νC=O	F	Esters formiques
1725 - 1705	νC=O	F	Cétones
1720 - 1700	νC=O associé	F	Acides carboxyliques (dimères)
1710 - 1660	νC=O libre	F	Amides secondaires
1690 - 1670	νC=O libre	F	Amides primaires
1685 - 1660	νC=N	f	Oximes aliphatiques
1680 - 1630	νC=O associé	F	Amides primaires (solide)
1680 - 1620	νC=C	v	Double liaison non conjuguée
1678 - 1668	νC=C	v	RCH=CHR' (trans)
1670 - 1620	νC=O associé	F	Amides primaires (solide)
1662 - 1652	νC=C	v	RCH=CHR' (cis)
1658 - 1648	νC=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	νC=C	F	C=C conjugué avec C=C ou C=O
1650 - 1640	νC=C	v	R-CH=CH_2
~ 1625	νC=C	F	Ar-C=C-
1620 - 1565	νC=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	νC=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	νC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δOH)
1420 - 1405	νC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes

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

Université de Bourgogne

L2SV - examen de chimie organique

6 janvier 2010 - corrigé

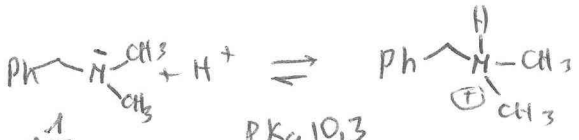
Mer 26.25

5

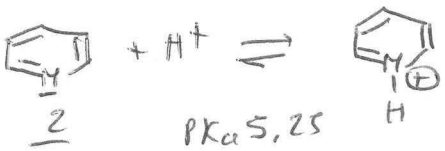
I 3×0,25 a) 1 dimethylbenzylamine 2 : pyridine 3 pyrrole

0,5 b) Brönsted : un acide est un donneur de proton
une base est un accepteur de proton

c)



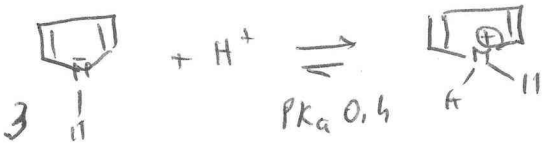
1 pKa 10,3



2 pKa 5,25

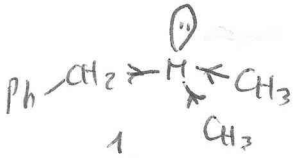
3 × 0,5 formes protonées

3 × 0,25 (pKa)

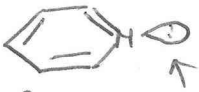


3 pKa 0,4

d) 1 { pas de délocalisation de la paire non liante de l'azote
effet donneur des substituants alkyles qui renforce la basicité



1 N hybride sp^3



2 pas de délocalisation de la paire non liante dans le noyau pyridinique, parce qu'elle est dans le plan

N hybride sp^2 ⟹ paire non liante hébergée dans une orbitale sp^2 moins volumineuse que sp^3

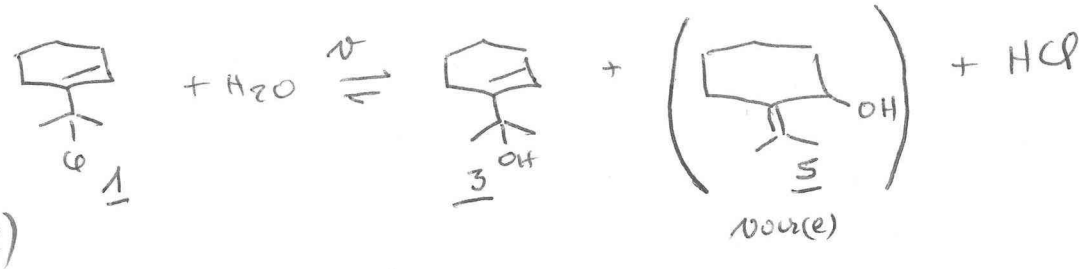
3 × 0,5 explications

2 moins basique que 1 ⟹ pKa 5,25

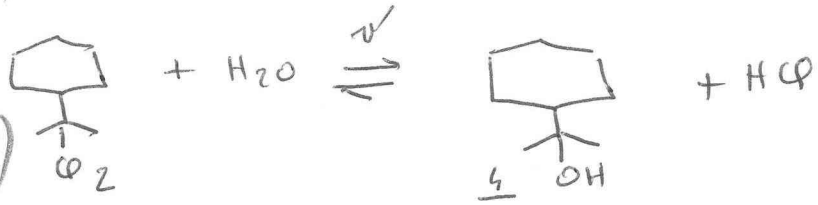
3

La paire non liante est ⊥ au plan et participe à la délocalisation d'e⁻ dans le noyau pyrrole qui est aromatique au sens de Hückel. Conséquence la protonation rompt l'aromaticité et ce n'est pas favorisée ⟹ très peu basique d'où le pKa 0,4

II

a) 

0,5 avec (HCl)

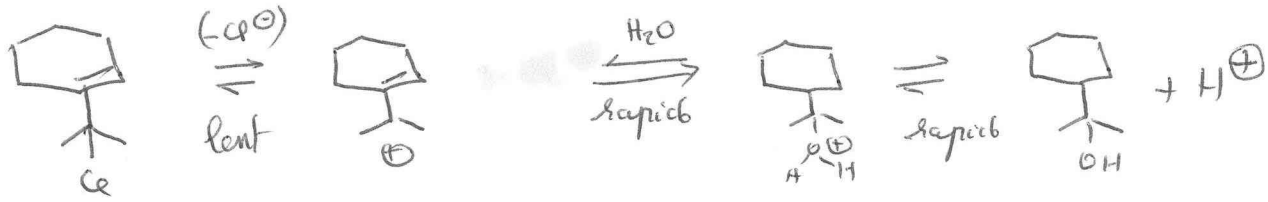
0,5 (avec HCl) 

b) IR 3600 cm⁻¹ bande de vibration de valence de la liaison O–H

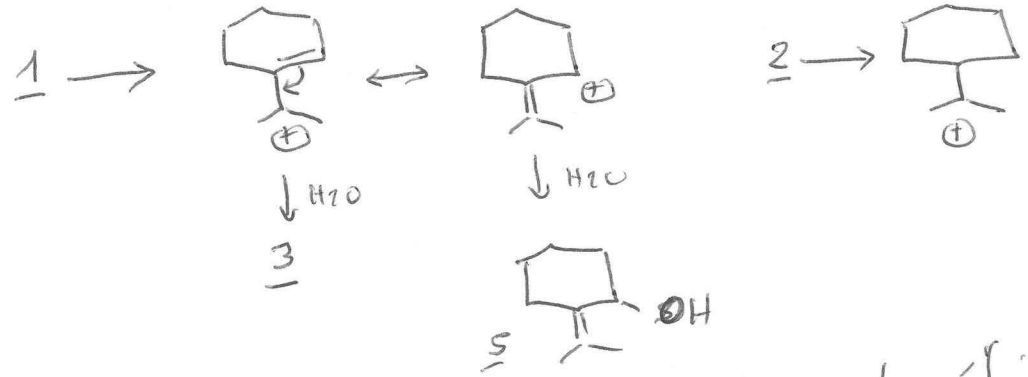
0,5

c) $v = k\,[1]$ $\qquad v' = k\,[2]$

1 cinétique d'ordre 1 → mécanisme de substitution nucléophile ($OH^{\ominus} \leftrightarrow Cl^{\ominus}$) S_N1

d) 

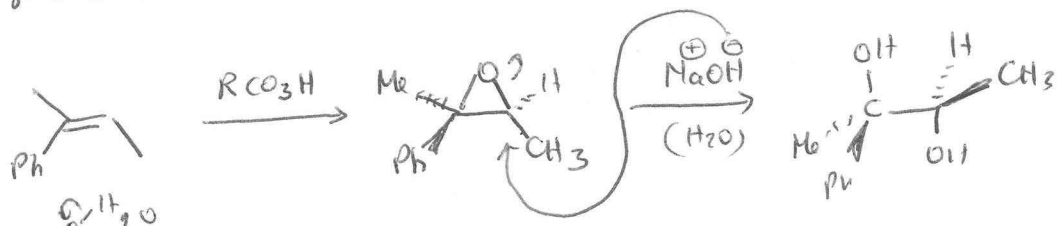
e) Le mécanisme est S_N1 parce qu'il passe par la formation (étape limitante) d'un carbocation stabilisé. Celui-ci peut se délocaliser ce qui explique la formation du régioisomère 5

2 

+ 0,5 (pour 5)

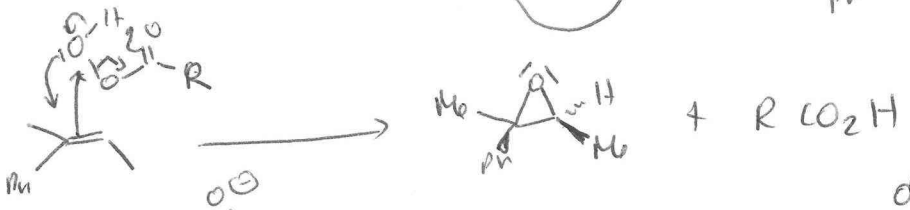
Dans le cas du composé 2, le carbocation intermédiaire est tertiaire mais ne peut pas se délocaliser. Il est donc moins stable que celui issu de 1, ce qui explique que l'hydrolyse de 1 est plus rapide que celle de 2.

III

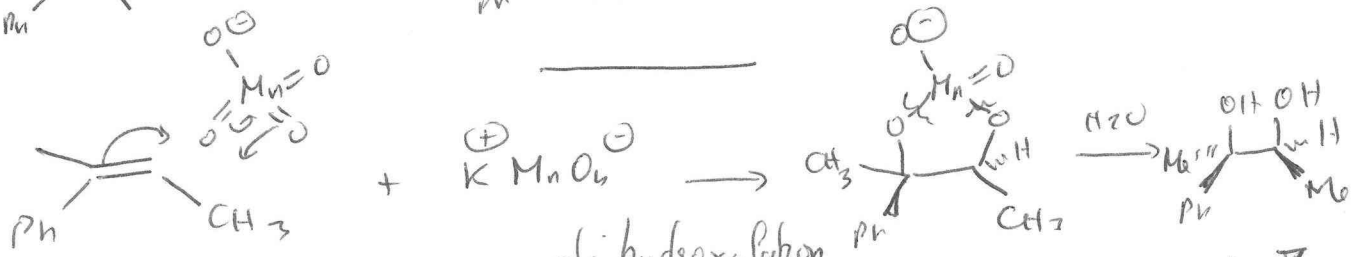


epoxydation suivie d'une ouverture anti

1,5



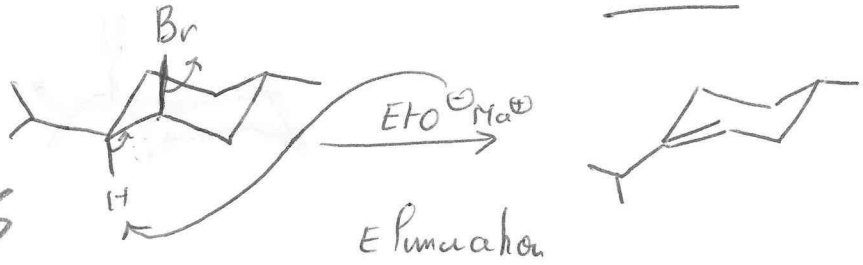
1,5



cis hydroxylation syn

+ $\{Mn^{V}\}$

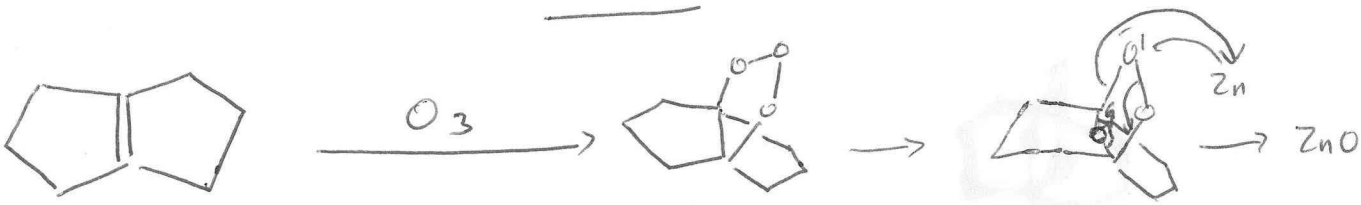
1,5



Elimination

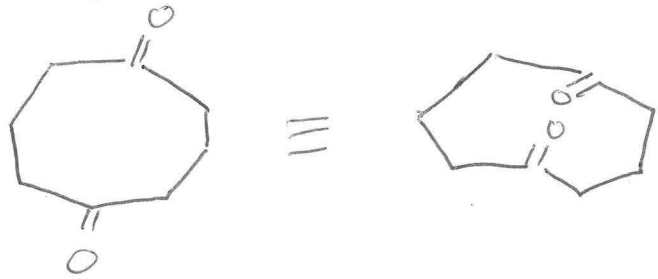
élimination Saytzeff anti conduisant à l'oléfine la plus substituée

1,5



molozonyde ozonide

1,75
6
7,75



7,75

IV

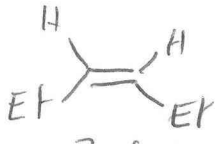
0,5 1) CH_3MgI

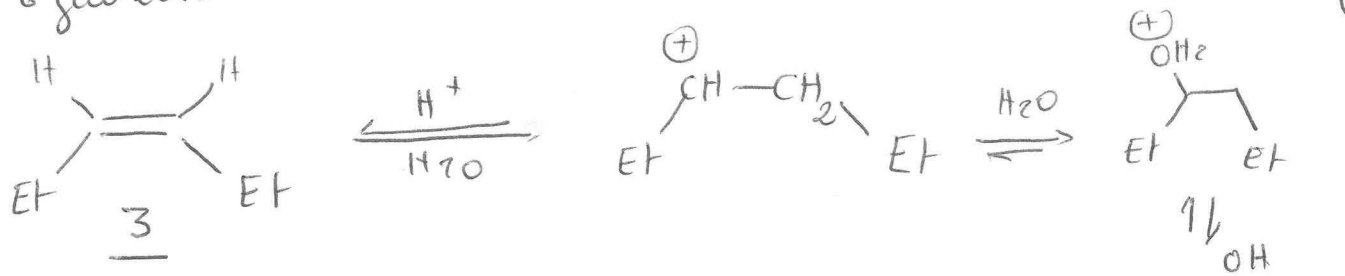
2,3,4) $C_2H_5-C\equiv C-H \xrightarrow{1)\ NaH} C_2H_5-C\equiv C^{\ominus}\ Na^{\oplus} + H_2 \xrightarrow{2)\ C_2H_5I} C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5$

2

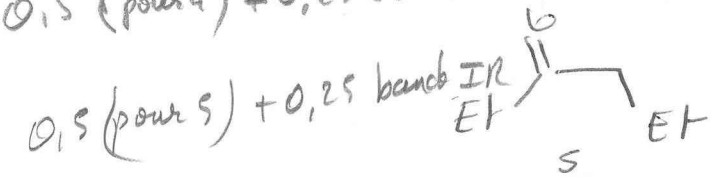
0,5 + 0,25 bande IR

IR 2260 cm⁻¹ bande de vibration de valence de la C≡C

0,5 2 $\xrightarrow[\text{Pd désactivé}]{H_2}$  3 (Z) hydrogénation syn



0,5 (pour 4) + 0,25 bande IR



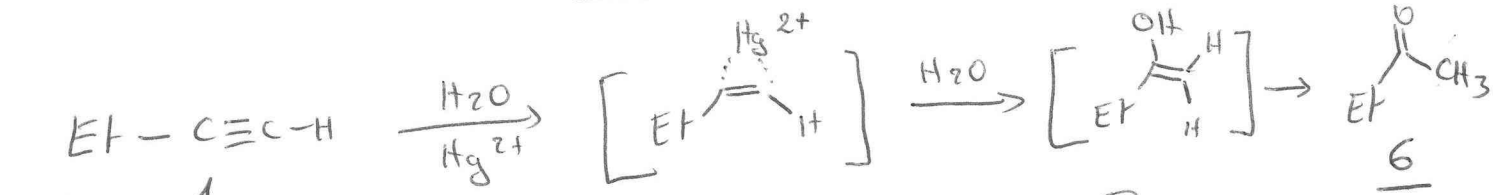
0,5 (pour 5) + 0,25 bande IR

$C_6H_{12}O$

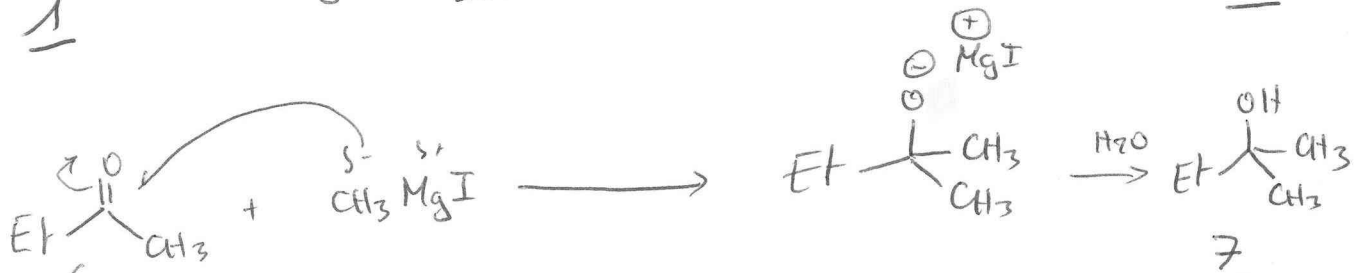
IR = 1725 cm⁻¹
bande de vibration de valence de la C=O

CrO_3
oxydation

IR 3550 cm⁻¹
bande de vibration de valence de la liaison O–H

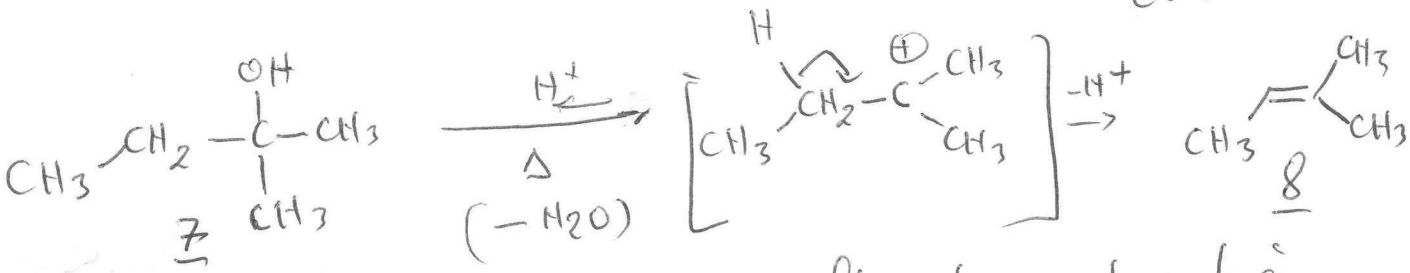


0,5



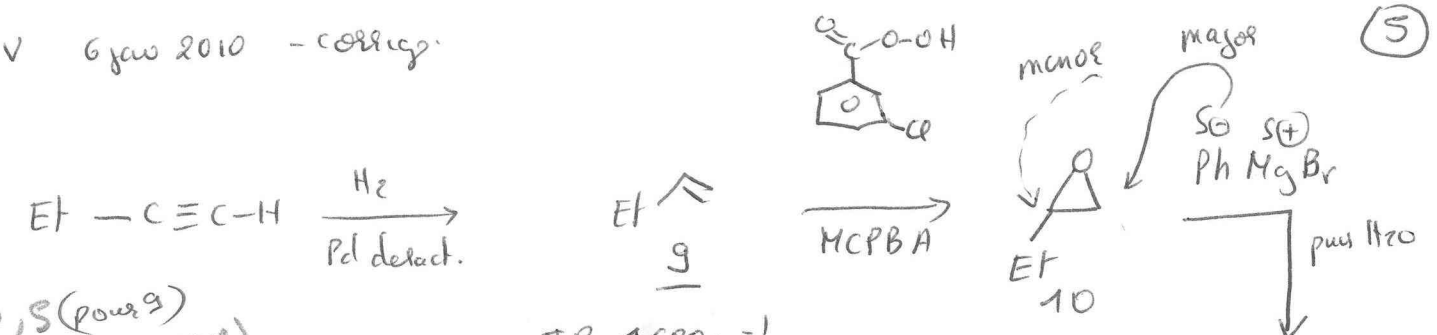
0,5 (pour 7) 6
+ 0,25 pour IR

IR = 3550 cm⁻¹
bande de vibration de valence O–H



élimination conduisant à l'oléfine la plus substituée (Saytzeff)

L2 SV 6 jan 2010 - corrigé



0,5 (pour 9) + (0,25 pour IR)

IR = 1680 cm⁻¹
bande de vibration de valence de la C=C

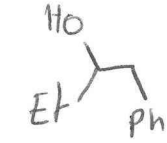
0,5 pour 10

0,5 pour 11

0,5 pour 12

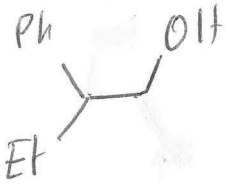
0,25 pour IR

0,25 pour la regiosélectivité



11 (majoritaire)

car attaque du Grignard du côté le moins encombré de l'époxyde



12

produit minoritaire provenant de l'attaque du Grignard du côté le plus encombré de l'époxyde

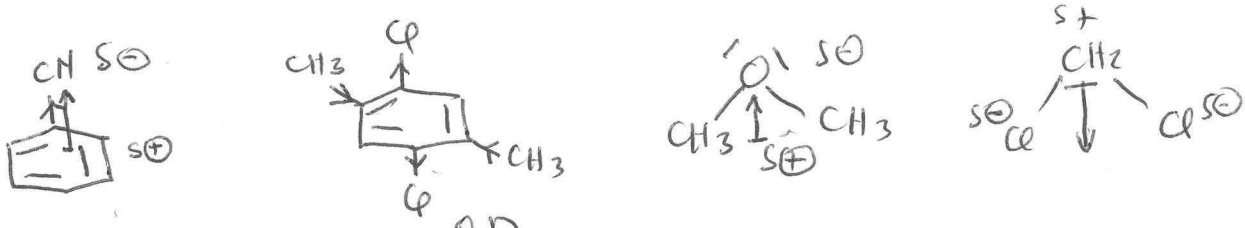
0,5

e) $CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{éther}} CH_3MgI$

IR 3550 cm⁻¹ pour 11 et 12
bande de vibration de valence O-H

2,5

5)



OD

5 × 0,5