Université de Bourgogne **2010-11**

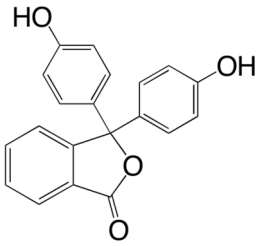
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

Mercredi 5 janvier 2010 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

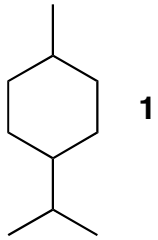
I) (10 mn) **Solvants**
Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants : éther, méthanol, cyclohexane, toluène.
Indiquer le(s) solvant(s) polaire(s) protique(s) et polaire(s) non-protique(s).
Indiquer le(s) solvant(s) miscible(s) avec l'eau.

II) (20 mn) **Caractère acido-basique des molécules organiques**
Soit le phénol et l'alcool benzylique (ou phénylméthanol)
a) Donner leur structure.
b) Ecrire l'équilibre acido-basique pour chacun des composés ci-dessus.
c) Attribuer à chaque composé la valeur du pKa parmi les valeurs suivantes : 2 ; 4,7 ; 9,9 ; > 14
d) La phénolphtaléine est un indicateur coloré dont la structure est représentée ci-dessous :



La phénolphtaléine est incolore à pH < 8,5. Sa structure est alors celle représentée ci-dessus. A pH > 9, la phénolphtaléine se déprotone et vire au rouge. Ecrire l'équilibre acido-basique.
En utilisant la mésomérie, proposer une autre forme limite pour la forme basique de la phénolphtaléine où la molécule devient fortement conjuguée par ouverture de la lactone (on rappelle qu'une molécule organique ne peut être colorée que si elle contient un nombre élevé de doubles liaisons conjuguées ; la lactone correspond à un ester dans un cycle).
Cette réaction étant réversible, montrer le mécanisme de reformation de la forme incolore par protonation de la forme basique de la phénolphtaléine.

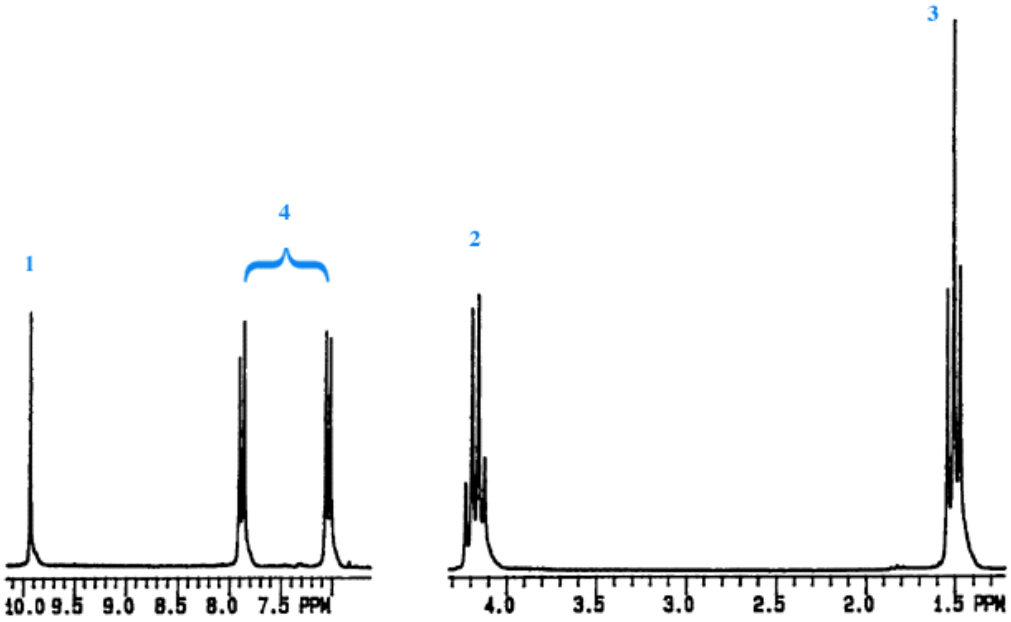
III) (20 mn) **Réaction de bromation**
On réalise la bromation photochimique du menthane **1**. Les vitesses relatives de réaction des hydrogènes primaires, secondaires et tertiaires sont respectivement de 1, 250 et 6500.



a) Ce composé est un terpène. Montrer qu'il respecte la règle isoprénique.
b) Indiquer le (ou les) produit(s) majoritaire(s) qui peuvent se former par monobromation photochimique du menthane **1**, en tenant compte des vitesses relatives d'attaques des atomes d'hydrogène.
c) Donner le mécanisme de bromation photochimique.

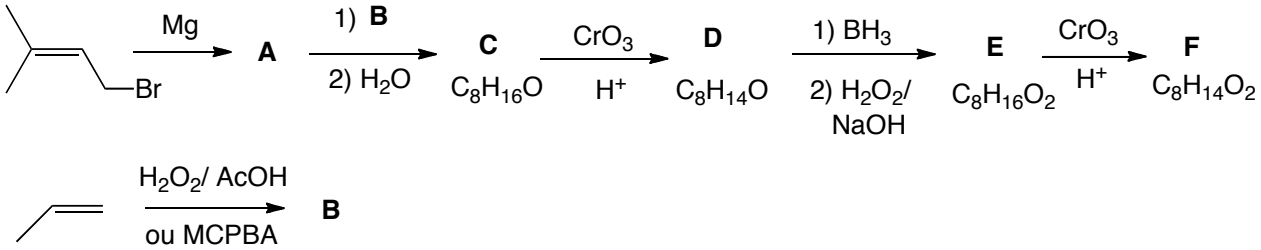
IV) (20 mn) **Réaction de bromation**
Le (*R*)-3-bromocyclohexène **A** réagit avec le dibrome Br_2 pour donner deux produits, **B** et **B'**. **B** est optiquement actif alors que **B'** ne l'est pas.
a) Dessiner le (*R*)-3-bromocyclohexène **A** dans l'espace.
b) Donner le mécanisme de la réaction d'addition de Br_2 sur le propène.
c) En vous inspirant de ce mécanisme, donner les formules de **B** et **B'**. Expliquer pourquoi **B'** est achiral.

V) (25 mn) **Analyse spectroscopique**
L'analyse spectroscopique d'un composé **C** contenant C, H, et O fournit l'analyse élémentaire suivante : %C = 72 % ; %H = 6,67 %.
En spectrométrie de masse, l'ion moléculaire apparaît à m/z = 150.
Le spectre infrarouge est caractérisé par les bandes suivantes : 2825 cm^{-1} (petite); 1697 cm^{-1} (intense); 830 cm^{-1} (une seule bande, petite).
Le spectre de RMN ^1H du composé **C** (avec les intégrations) est donné ci-dessous.



A partir de ces données :
- Déterminer la formule brute du composé **C** et calculer le nombre d'insaturation (DBE),
- Interpréter les données IR et le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité des signaux),
- Donner la formule semi-développée et le nom du composé **C**.

VI) (25 mn) **Synthèse organique**
Soit la suite de réactions suivante :



a) Donner la structure des composés **A** à **F** en justifiant suffisamment vos réponses (sans donner les mécanismes détaillés).
b) Donner le mécanisme de formation de **B** à partir du propène.
c) L'ozonolyse réductrice d'un produit naturel **G** de formule $C_{10}H_{16}$ conduit aux produits **F** et **H** respectivement de formule $C_8H_{14}O_2$ et $C_2H_2O_2$.
Proposer une structure pour **G** et justifier la formation de **H** (dont on donnera la structure) et de **F** par ozonolyse réductrice.

Université de Bourgogne **2010-11**

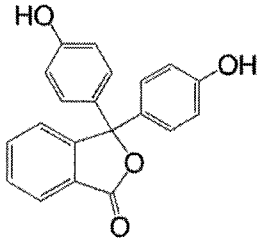
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

Mercredi 5 janvier 2010 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

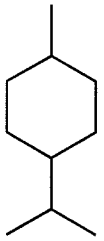
I) (10 mn) **Solvants**
Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants : éther, méthanol, cyclohexane, toluène.
Indiquer le(s) solvant(s) polaire(s) protique(s) et polaire(s) non-protique(s).
Indiquer le(s) solvant(s) miscible(s) avec l'eau.

II) (20 mn) **Caractère acido-basique des molécules organiques**
Soit le phénol et l'alcool benzylique (ou phénylméthanol)
a) Donner leur structure.
b) Ecrire l'équilibre acido-basique pour chacun des composés ci-dessus.
c) Attribuer à chaque composé la valeur du pKa parmi les valeurs suivantes : 2 ; 4,7 ; 9,9 ; > 14
d) La phénolphtaléine est un indicateur coloré dont la structure est représentée ci-dessous :



La phénolphtaléine est incolore à pH < 8,5. Sa structure est alors celle représentée ci-dessus. A pH > 9, la phénolphtaléine se déprotone et vire au rouge. En utilisant la mésomérie, proposer une structure pour la forme basique de la phénolphtaléine sachant que la molécule devient fortement conjuguée par ouverture de la lactone (on rappelle qu'une molécule organique ne peut être colorée que si elle contient un nombre élevé de doubles liaisons conjuguées; La lactone correspond à un ester dans un cycle).
Cette réaction étant réversible montrer le mécanisme de reformation de la forme incolore par protonation de la forme basique de la phénolphtaléïne.

III) (20 mn) **Réaction de bromation**
On réalise la bromation photochimique du menthane **1**. Les vitesses relatives de réaction des hydrogènes primaires, secondaires et tertiaires sont respectivement de 1, 250 et 6500.



1

a) Ce composé est un terpène. Montrer qu'il respecte la règle isoprénique.
b) Indiquer le (ou les) produit(s) majoritaire(s) qui peuvent se former par monobromation photochimique du menthane **1**, en tenant compte des vitesses relatives d'attaques des atomes d'hydrogène.
c) Donner le mécanisme de bromation photochimique

IV) (20 mn) **Réaction de bromation**
Le (*R*)-3-bromocyclohexène **A** réagit avec le dibrome Br_2 pour donner deux produits, **B** et **B'**. **B** est optiquement actif alors que **B'** ne l'est pas.

1,5 a) Dessiner le (*R*)-3-bromocyclohexène **A** dans l'espace.

1 b) Donner le mécanisme de la réaction d'addition de Br_2 sur le propène.

1+1 c) En vous inspirant de ce mécanisme, donner les formules de **B** et **B'**. Expliquer pourquoi **B'** est achiral.

0,5

7

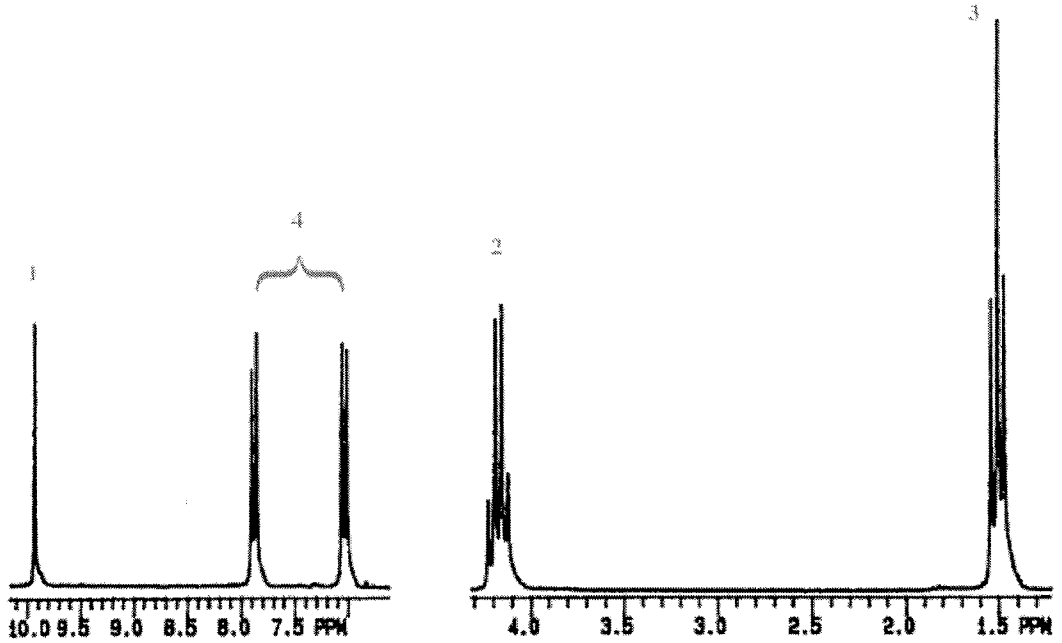
V) (25 mn) **Analyse spectroscopique:**

L'analyse spectroscopique d'un composé **C** contenant C, H, et O fournit l'analyse élémentaire suivante : %C = 72 % ; %H = 6,67 %.

En spectrométrie de masse, l'ion moléculaire apparaît à m/z = 150.

Le spectre infrarouge est caractérisé par les bandes suivantes : 2825 cm^{-1}(petite); 1697 cm^{-1} (intense); 1620 cm^{-1} (moyenne); 830 cm^{-1} (une seule bande, petite).

Le spectre de RMN ^1H du composé **A** (avec les intégrations) est donné ci-dessous.



A partir de ces données,

1 1 - Déterminer la formule brute du composé **C** et calculer le nombre d'insaturation (DBE),

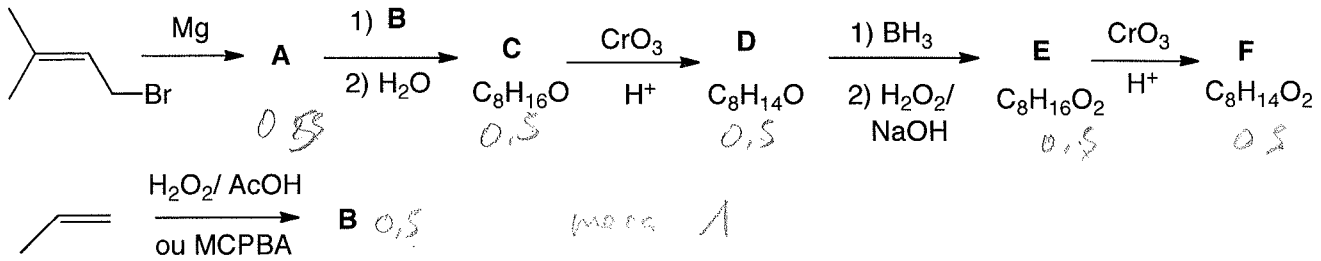
1,5+1,5 - Interpréter les données IR et le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité des signaux),

1,5+0,5 - Donner la formule semi-développée et le nom du composé **C**.

6

VI) (25 mn) **Synthèse organique**

Soit la suite de réactions suivante :



6x0,5 a) Donner la structure des composés **A** à **F** en justifiant suffisamment vos réponses (sans donner les mécanismes détaillés).

1,5 b) Donner le mécanisme de formation de **B** à partir du propène.

c) L'ozonolyse réductrice d'un produit naturel **G** de formule $C_{10}H_{16}$ conduit aux produits **F** et **H** respectivement de formule $C_8H_{14}O_2$ et $C_2H_2O_2$.

0,5 H Proposer une structure pour **G** et justifier la formation de **H** (dont on donnera la structure) et de **F** par

1 G ozonolyse réductrice.

L2SV - examen Ch orga 1 - semestre 3 2010-11

(1)

5 janvier 2011 - corrigé

I) solvants

Méthanol > éther > toluène ~ cyclohexane (sur 1)

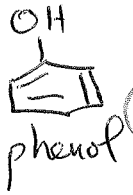
MeOH solvant polaire protique

Et_2O solvant polaire (moyennement) aprotique (sur 0,5)

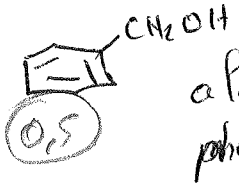
MeOH miscible à l'eau (0,5)

II) Caractère acido-basique des molécules organiques

a)



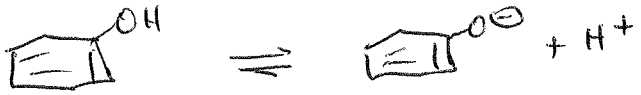
phénol (0,5)



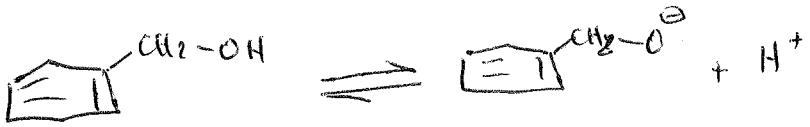
(0,5) alcool benzylique phénylméthanol

b)

(0,5)



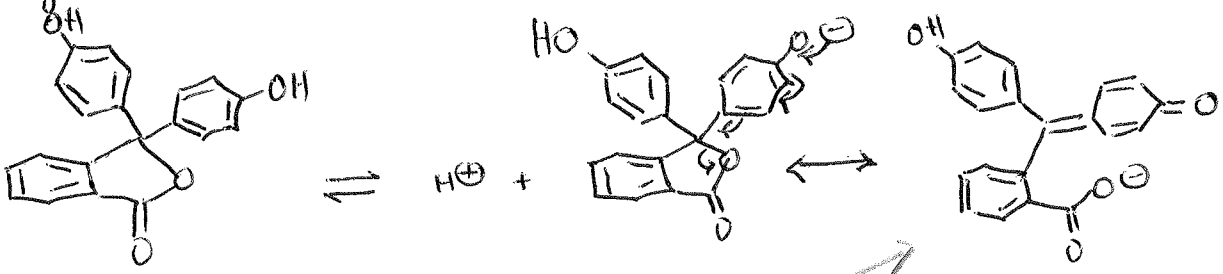
(0,5)



c) phénol pKa 9,9

(0,5) phénylméthanol → alcool → pKa > 14 (moins acide que phénol)

d)



forme acide incolore

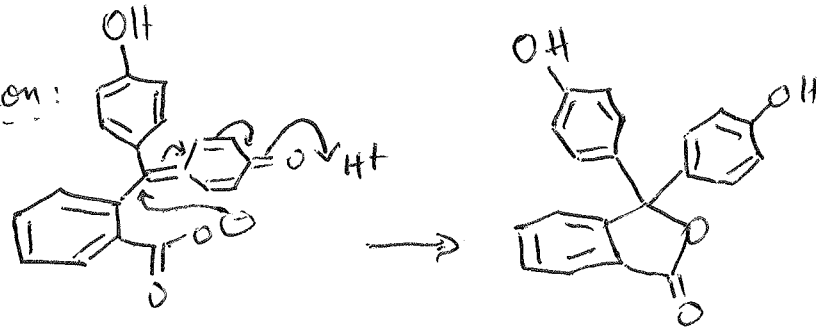
(1,5)

si la structure ouverte est obtenue

forme basique rouge due à la délocalisation des e⁻ dans une suite de doubles liaisons et de noyaux aromatiques conjugués

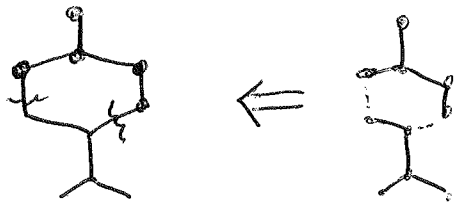
la protonation :

(0,5)



III a) terpènes : famille de composés formés à partir de l'isoprène

0,5



2 motif isoprène

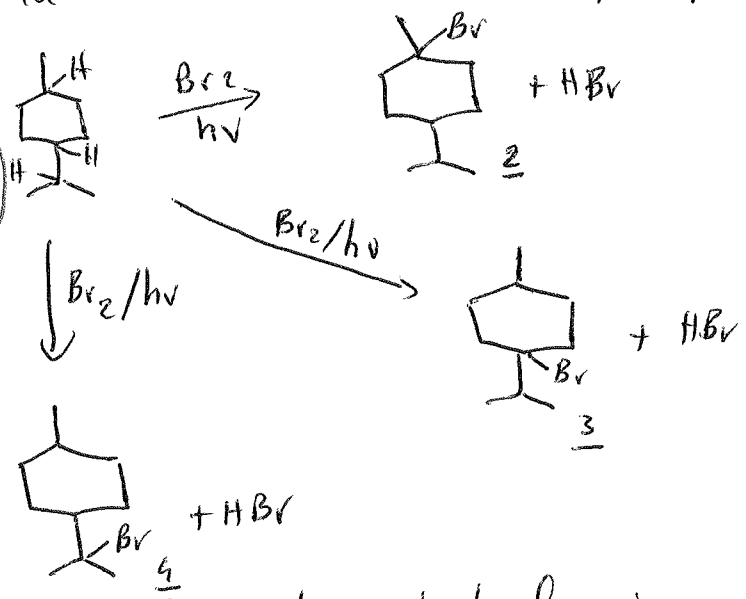
⇓

le menthane respecte la règle isoprénique

b) le menthane 1 porte 3 carbones tertiaires (*) pour lesquels la vitesse de bromation est optimum $v = 6500$

par conséquent la monobromation donnera principalement les trois produits 2, 3 ou 4

3 × 0,5 si les explications sont bonnes



c) le mécanisme de bromation photochimique est radicalaire :

2 mécanismes complets

Initiation : $Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Br^\circ$

propagation : $Br^\circ + RH$ (menthane) $\longrightarrow HBr + R^\circ$

$R^\circ + Br_2 \longrightarrow R\text{-}Br$ (2, 3 ou 4)

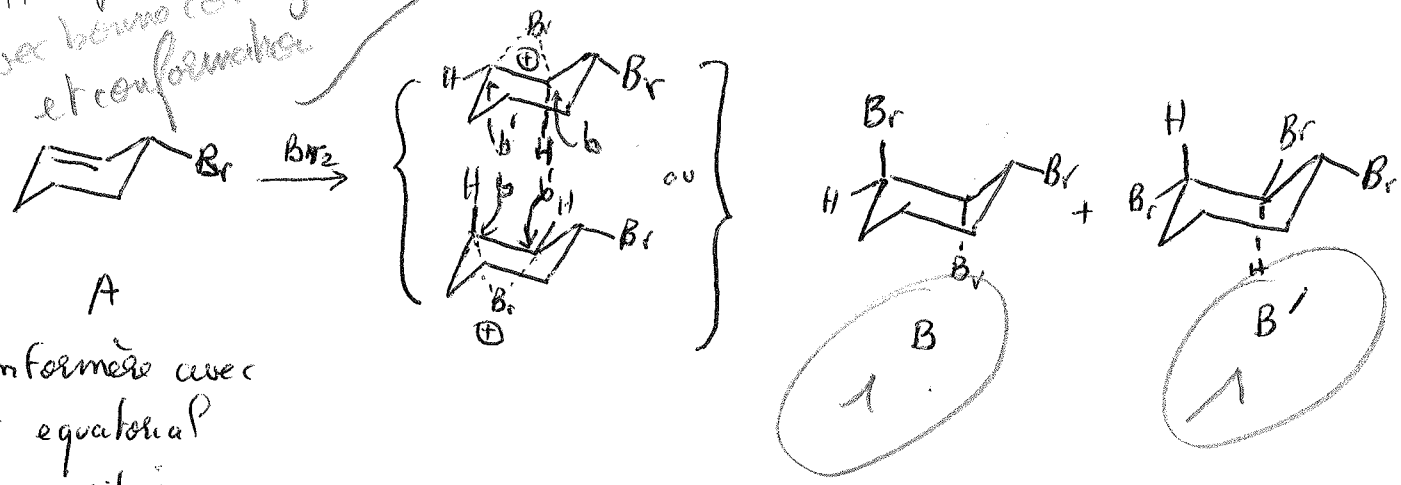
III (suite)

Terminaison : $R^\circ + Br^\circ \longrightarrow RBr$

(réactions secondaires $Br^\circ + Br^\circ \longrightarrow Br_2$
$R^\circ + R^\circ \longrightarrow R-R$)

IV

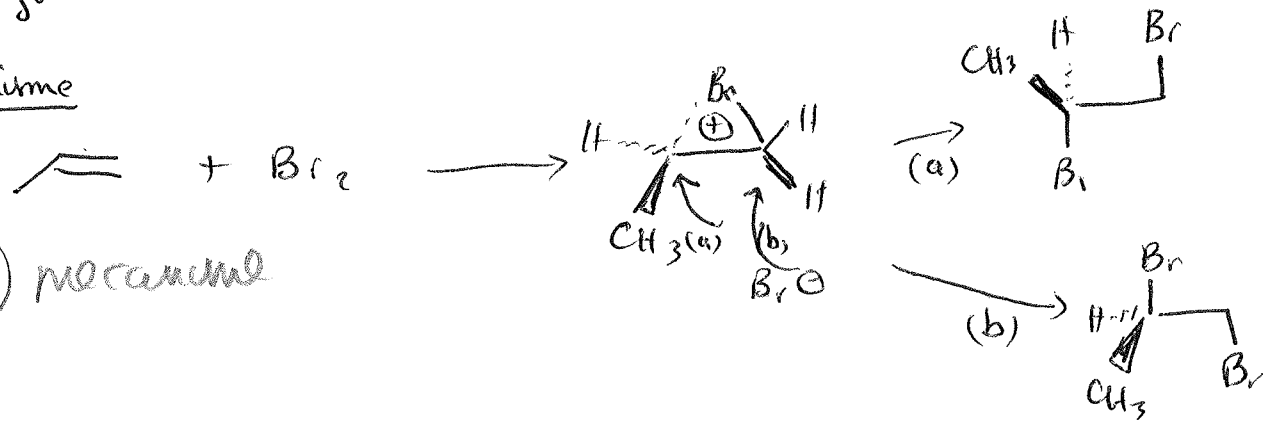
1,5 pour A avec bonne configuration et conformation



A

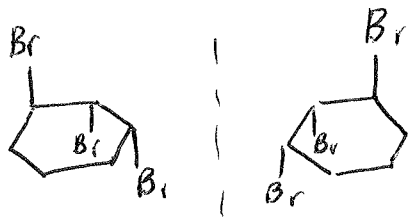
conformère avec Br equatorial majoritaire

mécanisme

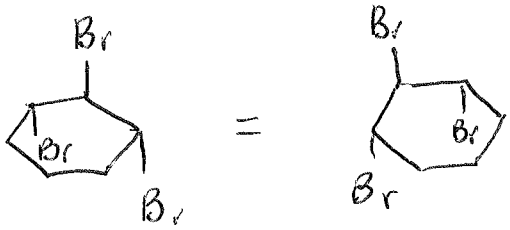


1 mécanisme

B est chiral



B' est achiral (méso)



0,5

examen du 5 janvier 2011 - corrigé

V)

a) formule brute 1

$\% O = 100 - 72 - 6{,}67 = 21{,}33\%$

$\frac{nC}{nO} = \frac{72}{12} \times \frac{16}{21{,}33} = 4{,}5$ $\quad \frac{nH}{nC} = \frac{6{,}67}{1} \times \frac{12}{72} =$ $\quad \frac{nH}{nO} = \frac{6{,}67}{1} \times \frac{16}{21{,}33} =$

soit $C_9H_{10}O_2$

$n_i = \frac{2.9 + 2 - 10}{2} = 5$ insaturations

1

b) IR

2825 cm⁻¹ vibration de valence C-H aldehyde

1697 cm⁻¹ " " C=O aromatique

830 cm⁻¹ " de déformation des substituants para en série aromatique

⇒ dérivé aldehyde aromatique disubstitué para

pic de masse 150 (pour structure cycliques)

1,5

RMN ^1H :

1,5 ppm triplet intensité 3 → $\underline{CH_3}-CH_2$

4,2 ppm quadruplet intensité 2 → $CH_3-\underline{CH_2}-O$

7 ppm doublet intensité 2

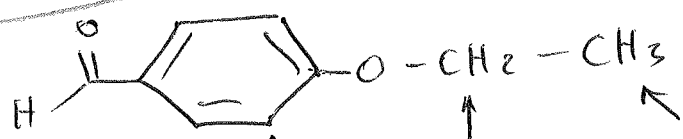
7,9 ppm " " "

9.9 ppm singulet intensité 1 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ aldehyde

1,5

Finalement 1,5 structure

$n_i = 5$ { 1 C=O, 3 C=C, 1 cycle }



9.9 ppm s

7.9 ppm d intensité 2

7 ppm doublet intensité 2

q intensité 2 4,2 ppm

triplet intensité 3 1,5 ppm

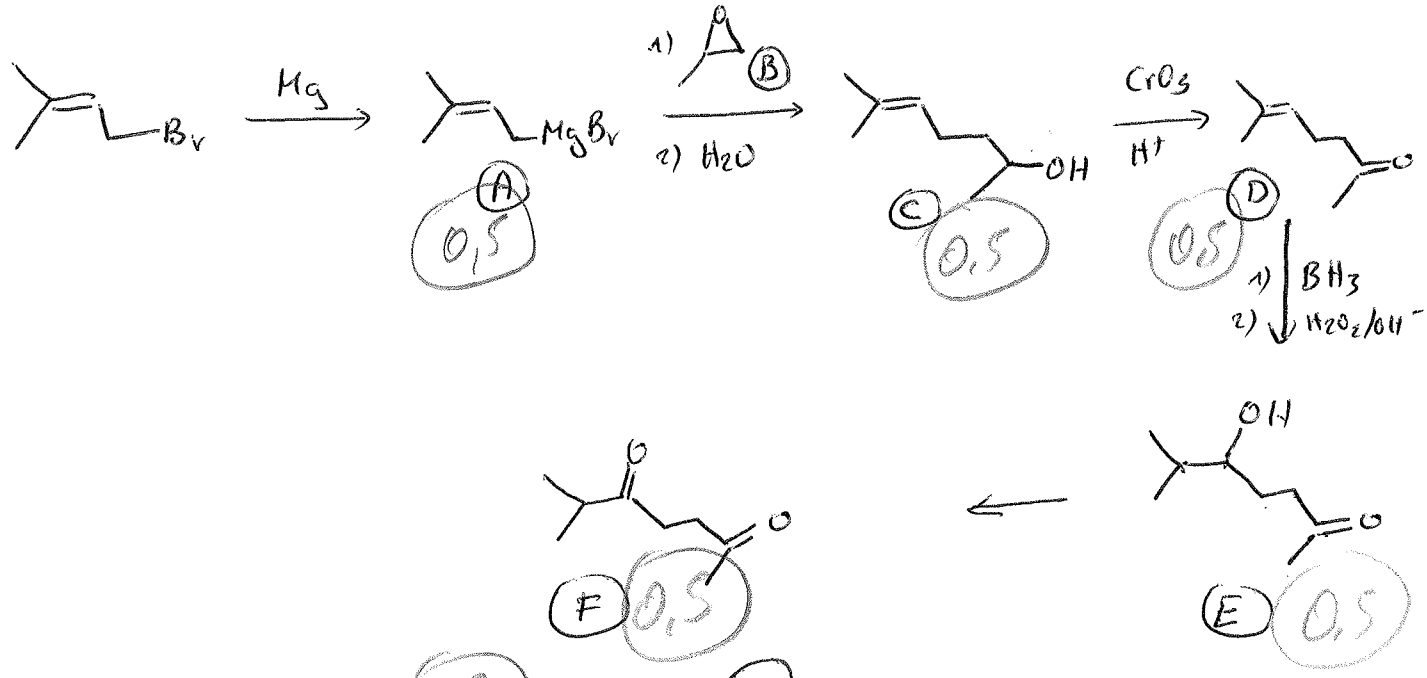
0,5 le nom

Nom : 4-ethoxybenzaldehyde

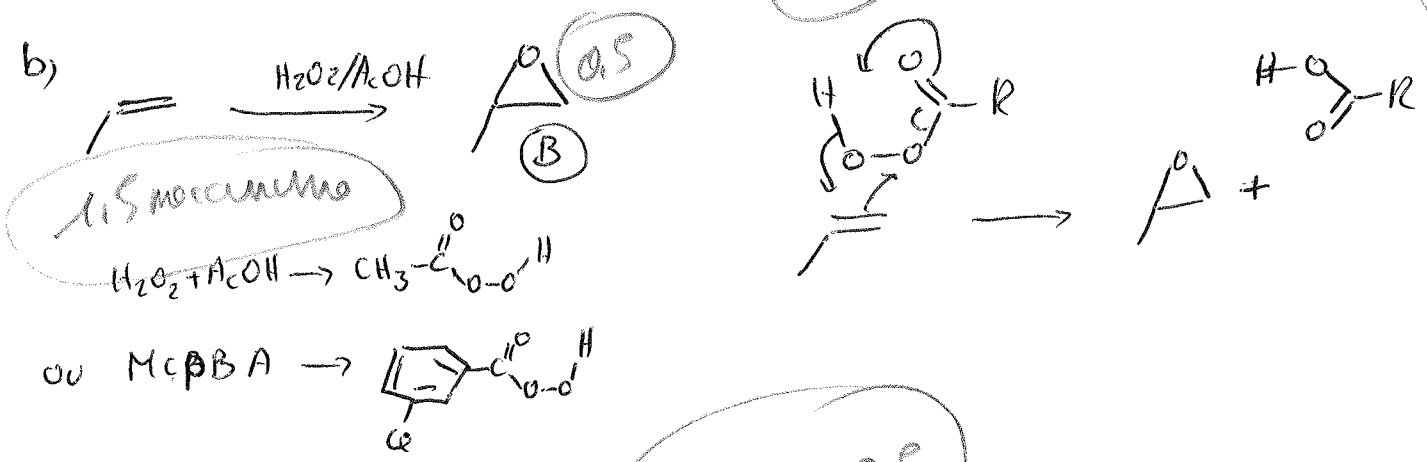
V) suite : le doublet intégrant 2 à 7.9 ppm est le blindé car les protons sont en position ortho d'un carbonyle (effet du cône d'anisotropie + effet mésomère et inductif attracteurs)

VI

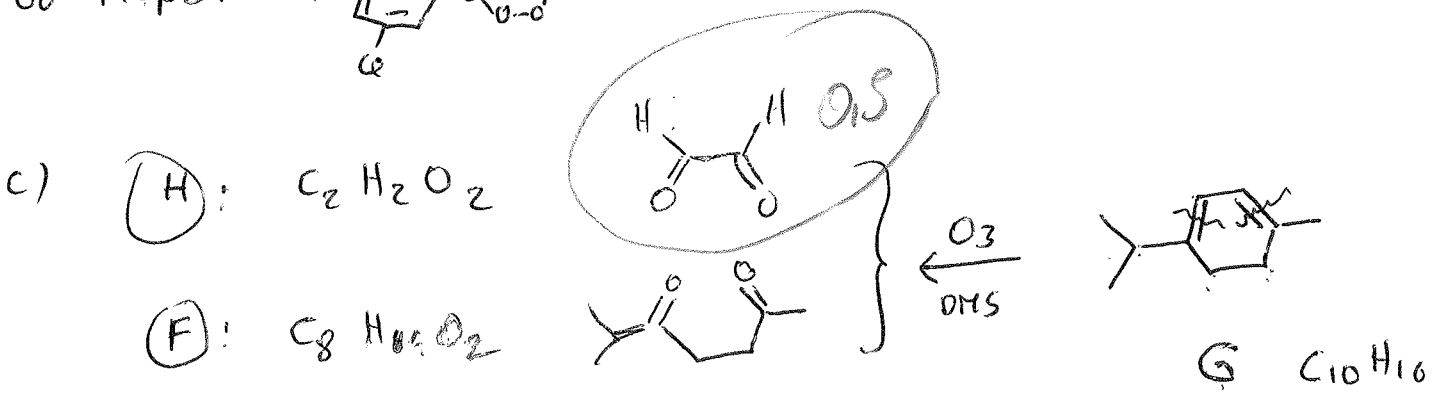
a)



b)



c)



1 pour G