Université de Bourgogne **2011-12**

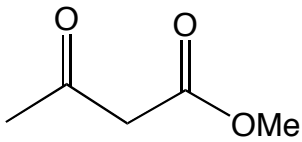
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

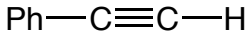
Mercredi 4 janvier 2012 – 8h-10h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (10 mn) **Solvants**
Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants: acétone, acide éthanoïque (acétique), heptane, dichlorométhane.
- Ecrire les formules développées.
- 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.

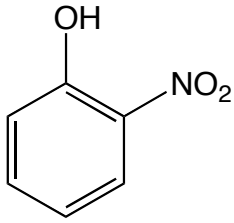
II) (25 mn) **Caractère acido-basique des molécules organiques**
Ecrire pour chacune des molécules suivantes l'équilibre du couple acide-base:



1



2

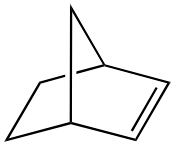


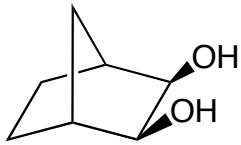
3

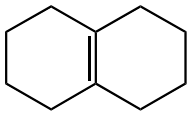
Attribuer les valeurs de pKa 7,2 - 14,2 - 28 aux couples acide-base, et justifier votre réponse par les effets électroniques ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

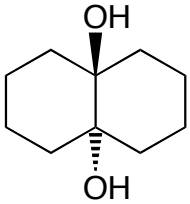
III) (35 mn) **Réactivité**
Proposer une synthèse des composés **B** à partir de **A** en utilisant tous les réactifs minéraux ou organiques nécessaires. Justifier la stéréochimie s'il y a lieu, et vos réponses en écrivant succinctement les mécanismes.

A **B**

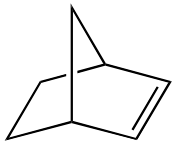


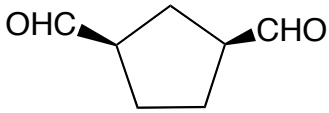


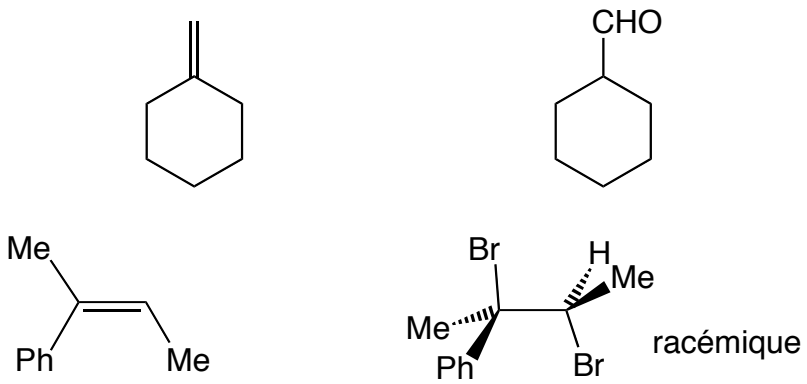




racémique







IV) (25 mn) **Analyse spectroscopique**

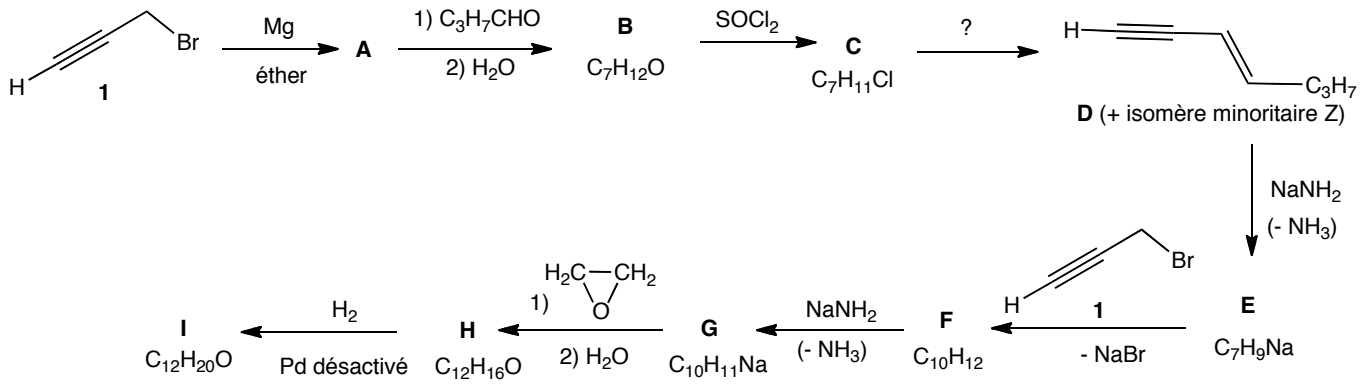
Un composé **A** inconnu a composition centésimale C 72 %, H 6,7 %, O 21,3%. Son spectre de masse indique un pic moléculaire à 150. Le spectre infrarouge montre deux bandes caractéristiques à 2825 cm^{-1} (moyenne) et 1725 cm^{-1} (forte). Le spectre RMN ^1H de **A** est donné ci-dessous.

δ (ppm)	Intégration	multiplicité
1,4	3 H	triplet
4,1	2 H	quadruplet
6,9	2 H	doublet
7,8	2 H	doublet
9,8	1 H	singulet

a) Déterminer la formule brute du composé **A**.
b) Calculer le nombre d'insaturation.
c) Retrouver la structure du composé **A** et justifier votre réponse par l'interprétation des données spectroscopiques (masse, IR, RMN)
d) Donner le nom du composé **A** en nomenclature IUPAC.

V) (25 mn) **Synthèse organique**

Les phéromones sont des substances utilisées par les insectes pour la communication. La phéromone **I** qui permet le marquage des pistes par une variété de termites, a été synthétisée selon le schéma ci-dessous:



a) Retrouver la structure des composés de **A** à **I**.
b) Expliquer les réactions en donnant la stéréochimie s'il y a lieu, et en justifiant suffisamment vos réponses .

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)

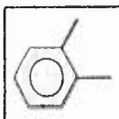
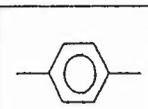
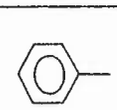
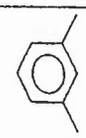
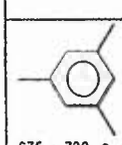
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 vC=O	f	
3500 - 3300	{ vNH libre { $v_a NH_2$ libre	F 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	$v_s CH$	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

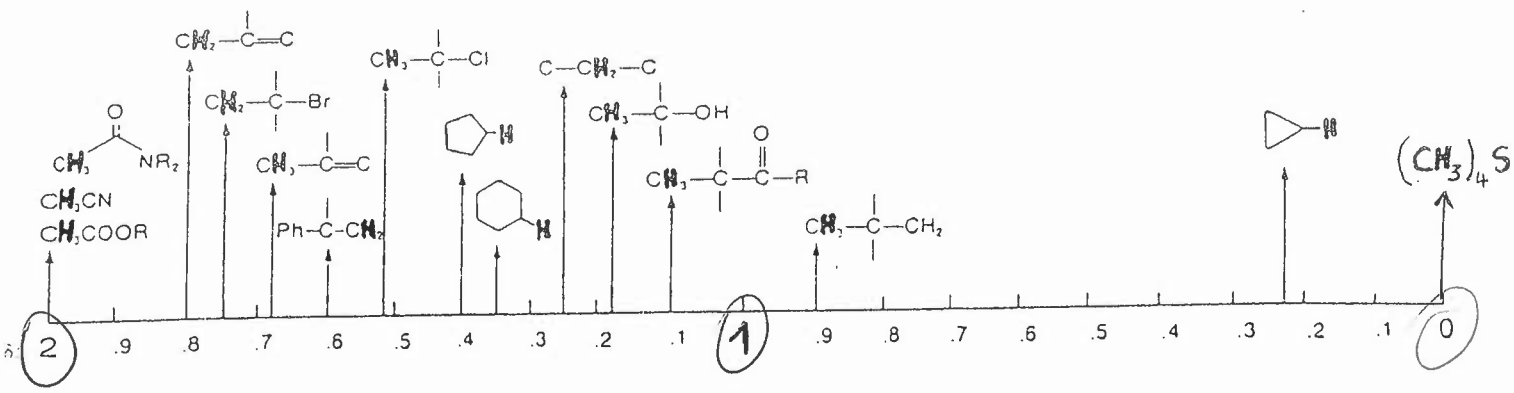
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1370 - 1250	vC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δCH	f	-CH tertiaires
1320 - 1210	vC-O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	v_aC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1300 - 1200	vC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes " 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

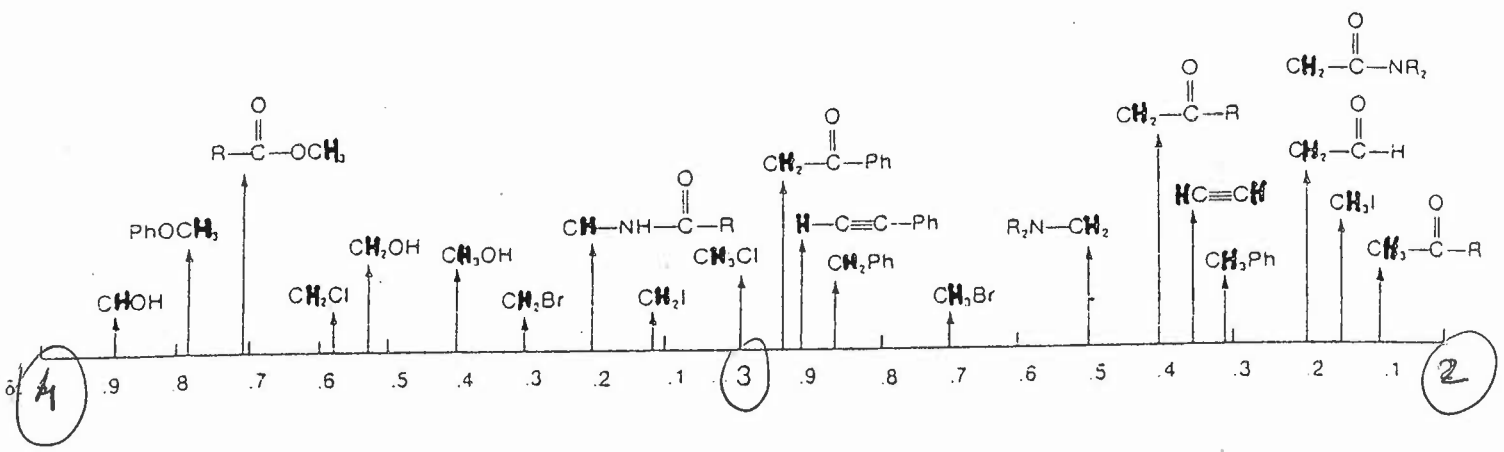
TABLEAU II : BANDES CARACTERISTIQUES D' I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

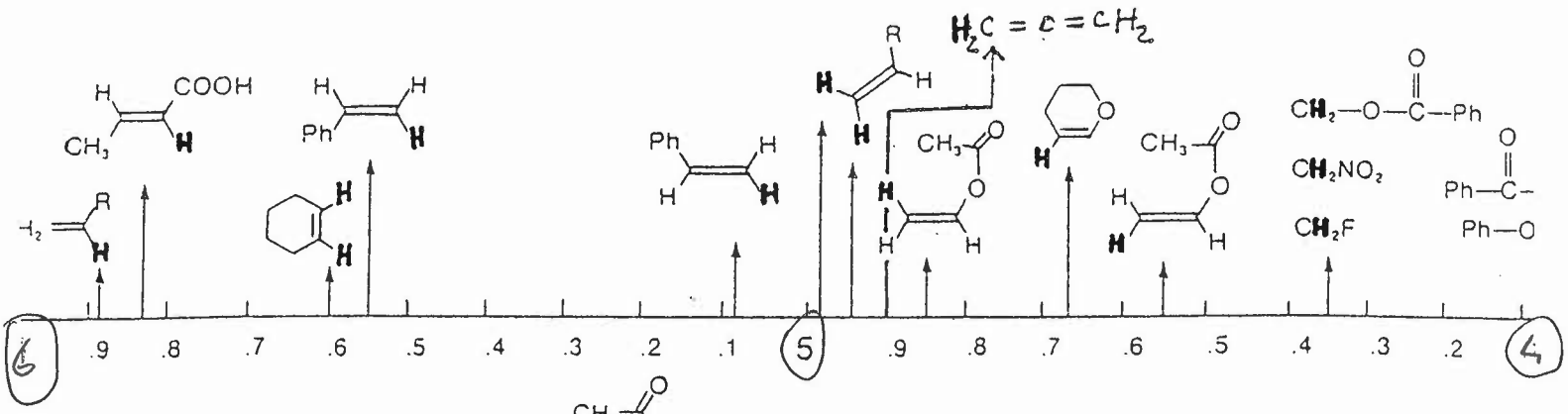
 735 - 770, s	 800 - 860, s	 690 - 710, s 730 - 770, s	 680 - 725, m 750 - 810, s 810 - 900, m
 675 - 730, s 800 - 850, s 830 - 875, m			

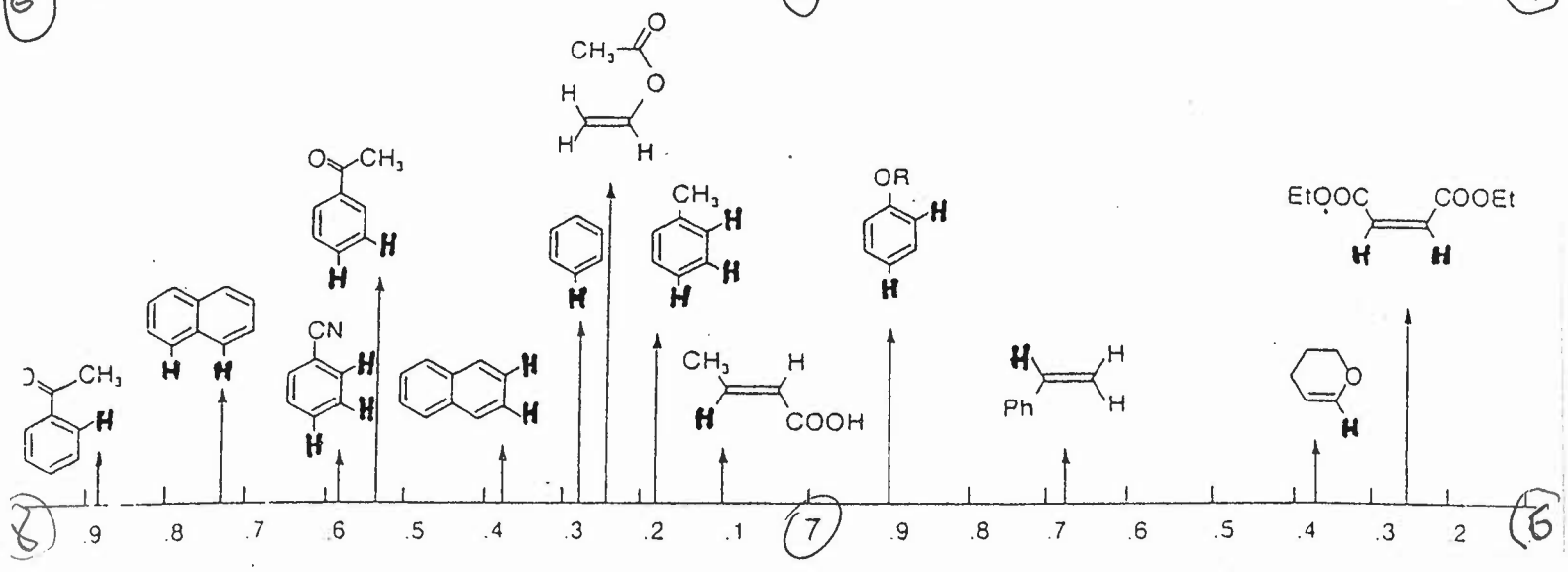
m : médium, s : strong

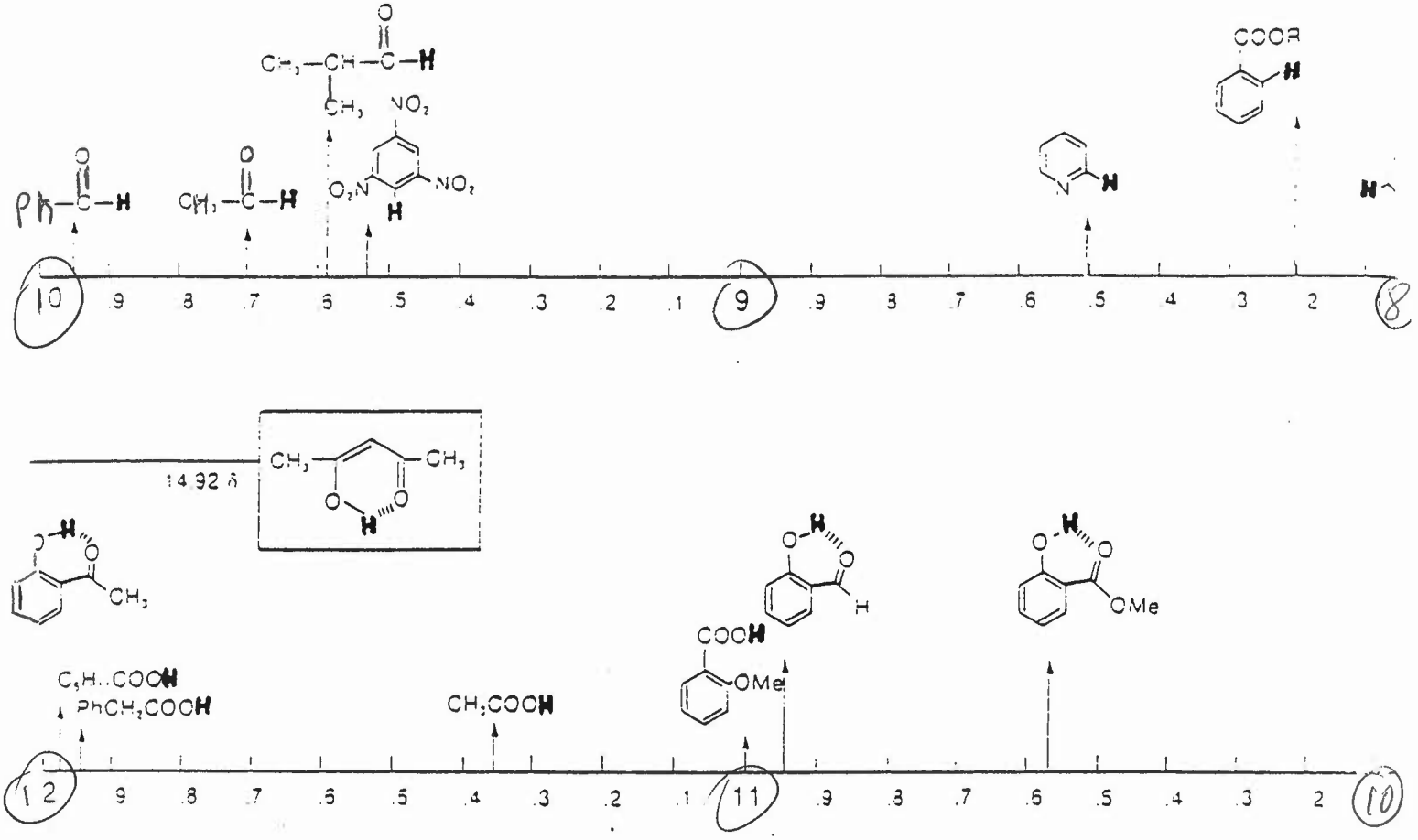
VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS











Les signaux considérés sont ceux des protons en caractères gras

Université de Bourgogne **2011-12**

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

Examen de Chimie Organique

Mercredi 4 janvier 2012 – 8h-10h

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

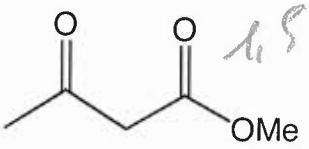
I) (10 mn) **Solvants**

Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants: acétone, acide éthanoïque (acétique), heptane, dichlorométhane.

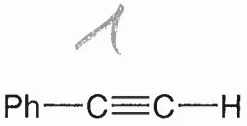
- Ecrire les formules développées.
- Indiquer le(s) solvant(s) polaire(s) protique(s) et polaire(s) non-protique(s).
- Indiquer le(s) solvant(s) miscible(s) avec l'eau.

II) (25 mn) **Caractère acido-basique des molécules organiques**

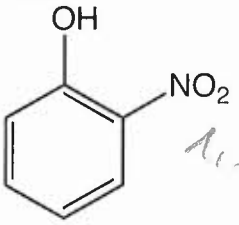
Ecrire pour chacune des molécules suivantes l'équilibre du couple acide-base:



1



2



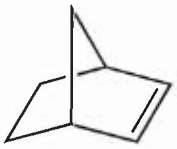
3

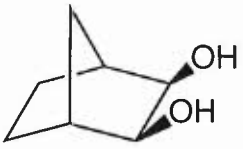
Attribuer les valeurs de pKa 7,2 - 14,2 - 28 aux couples acide-base, et justifier votre réponse par les effets électroniques ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

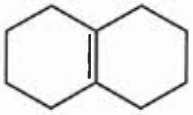
III) (35 mn) **Réactivité**

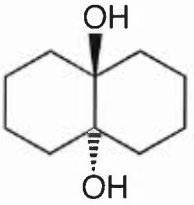
Proposer une synthèse des composés **B** à partir de **A** en utilisant tous les réactifs minéraux ou organiques nécessaires. Justifier la stéréochimie s'il y a lieu, et vos réponses en écrivant succinctement les mécanismes.

A **B**





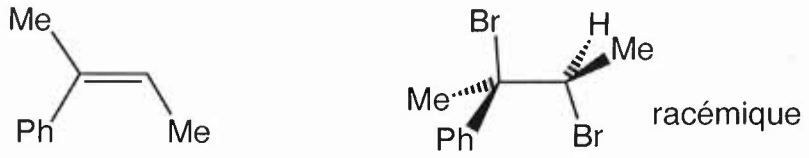




racémique

1

1



5

IV) (25 mn) **Analyse spectroscopique**

Un composé **A** inconnu a composition centésimale C 72 %, H 6,7 %, O 21,3%. Son spectre de masse indique un pic moléculaire à 150. Le spectre infrarouge montre deux bandes caractéristiques à 2825 cm^{-1} (moyenne) et 1725 cm^{-1} (forte). Le spectre RMN ^1H de **A** est donné ci-dessous.

δ (ppm)	Intégration	multiplicité
1,4	3 H	triplet
4,1	2 H	quadruplet
6,9	2 H	doublet
7,8	2 H	doublet
9,8	1 H	singulet

1 a) Déterminer la formule brute du composé **A**.

0,5 b) Calculer le nombre d'insaturation.

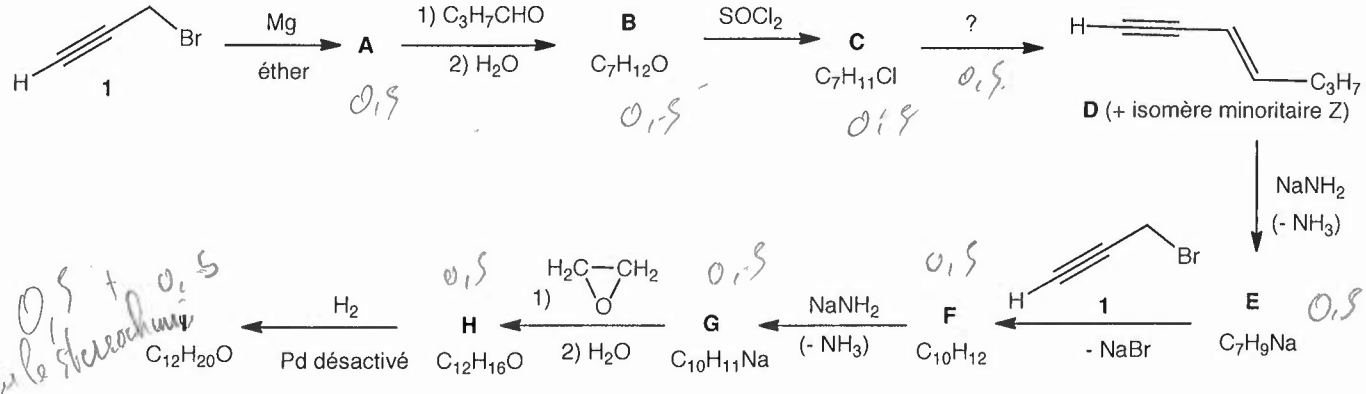
1+1 RMN +0,5 IR +0,5 unsatu c) Retrouver la structure du composé **A** et justifier votre réponse par l'interprétation des données spectroscopiques (masse, IR, RMN)

0,5 d) Donner le nom du composé **A** en nomenclature IUPAC.

5

V) (25 mn) **Synthèse organique**

Les phéromones sont des substances utilisées par les insectes pour la communication. La phéromone **I** qui permet le marquage des pistes par une variété de termites, a été synthétisée selon le schéma ci-dessous:



a) Retrouver la structure des composés de **A** à **I**.

b) Expliquer les réactions en donnant la stéréochimie s'il y a lieu, et en justifiant suffisamment vos réponses.

L2SV – Chimie Organique – 1ère session 2011-12

Corrigé de l'examen du 4 janvier 2012

Jur 21

(1)

(2)

I) solvants

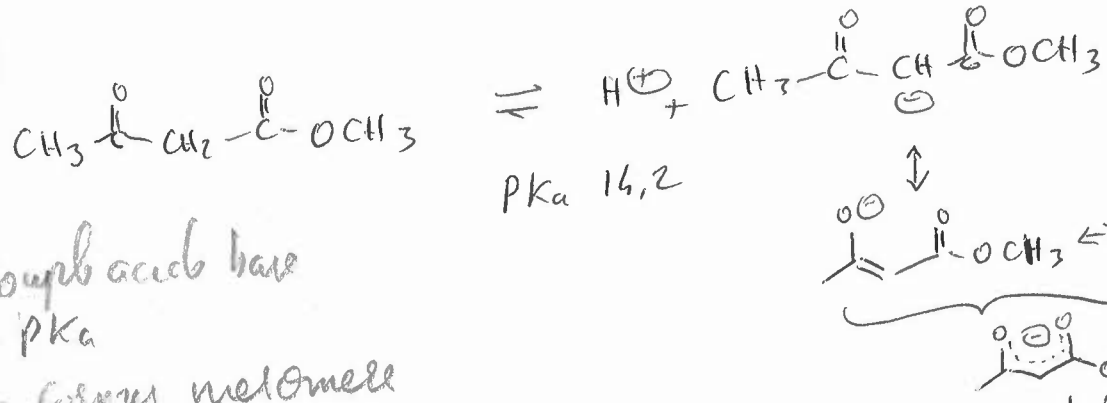
0,5 acétone $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (miscible à l'eau) polaire

0,5 acide acétique CH_3CO_2H (miscible à l'eau) polaire protique

0,5 heptane $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ apolaire

0,05 dichloromethane CH_2Cl_2 polaire

II) (4)



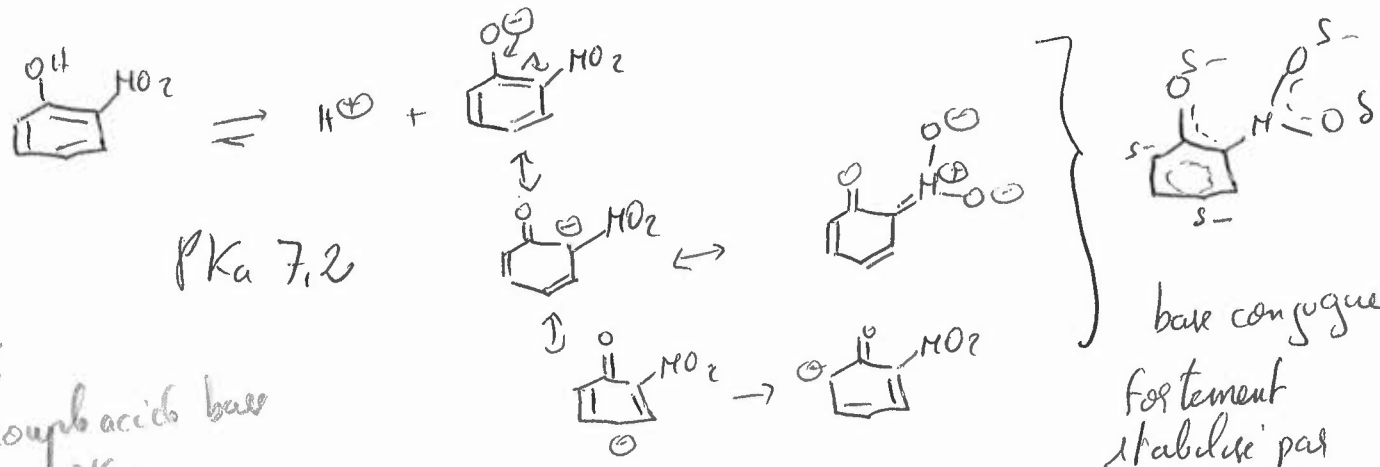
pKa 14,2

1,5 couple acide base
+ pKa
+ formes mesomeres

base conjuguee stabilisee par delocalisation

1 $Ph-C\equiv C-H \rightleftharpoons Ph-C\equiv C^{\ominus} + H^{\oplus}$ pKa = 28

parce de l'delocalisation de l'anion

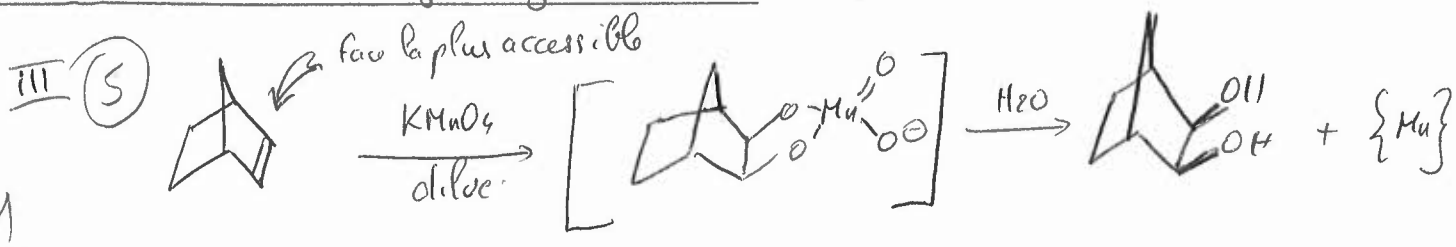


pKa 7,2

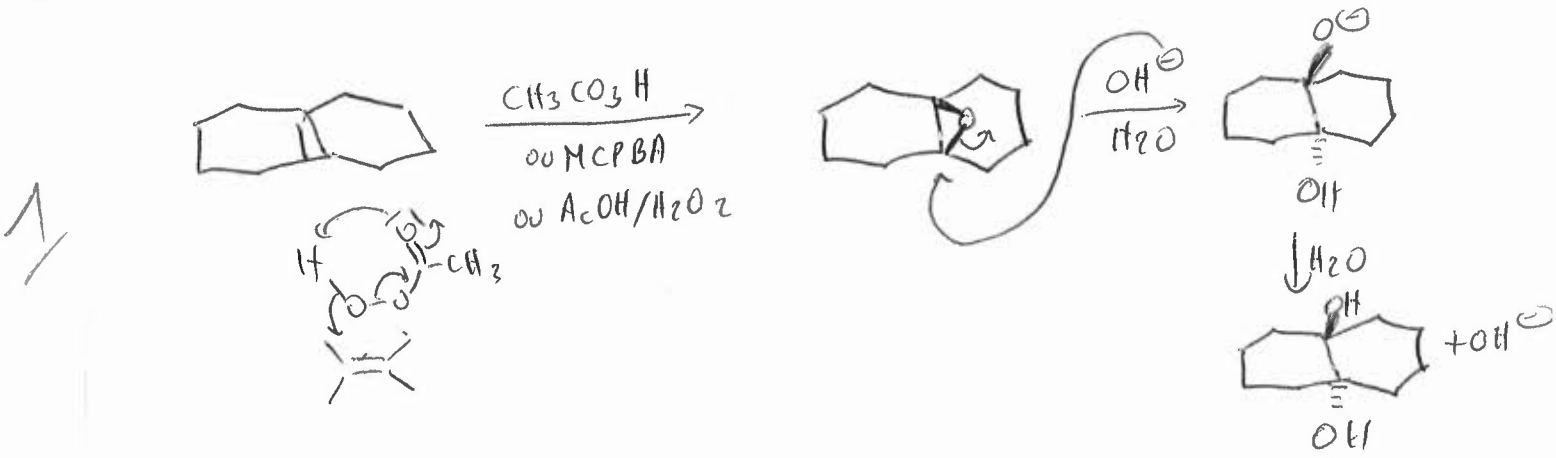
1,5 couple acide base
+ pKa
+ formes mesomeres

base conjuguee fortement stabilisee par delocalisation de l'anion aromatique et le grpt nitro

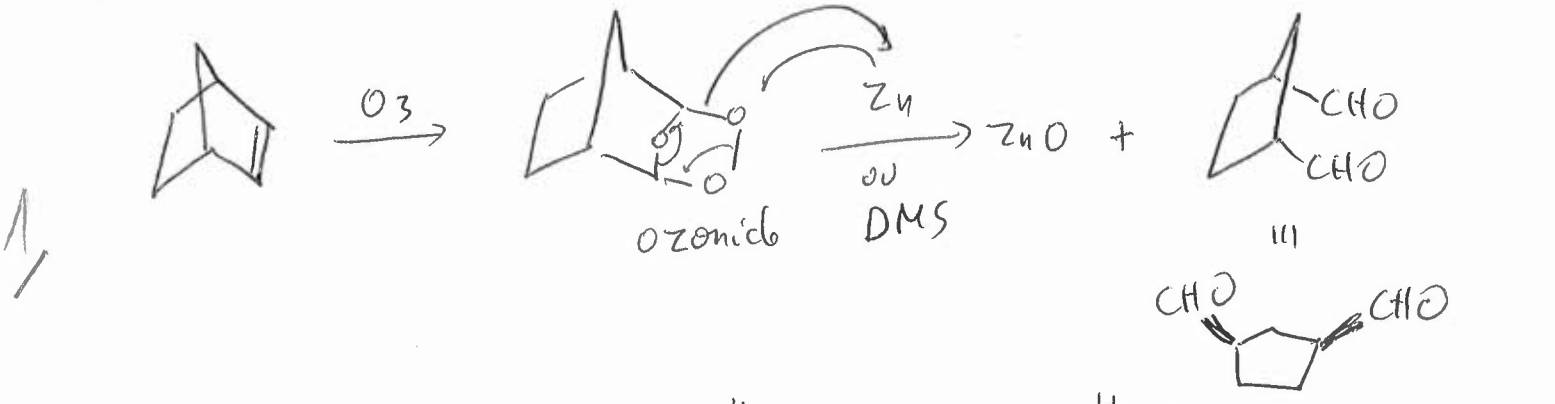
III (5)


face la plus accessible
KMnO4
dilué
H2O
OH
OH
+ {Mn}

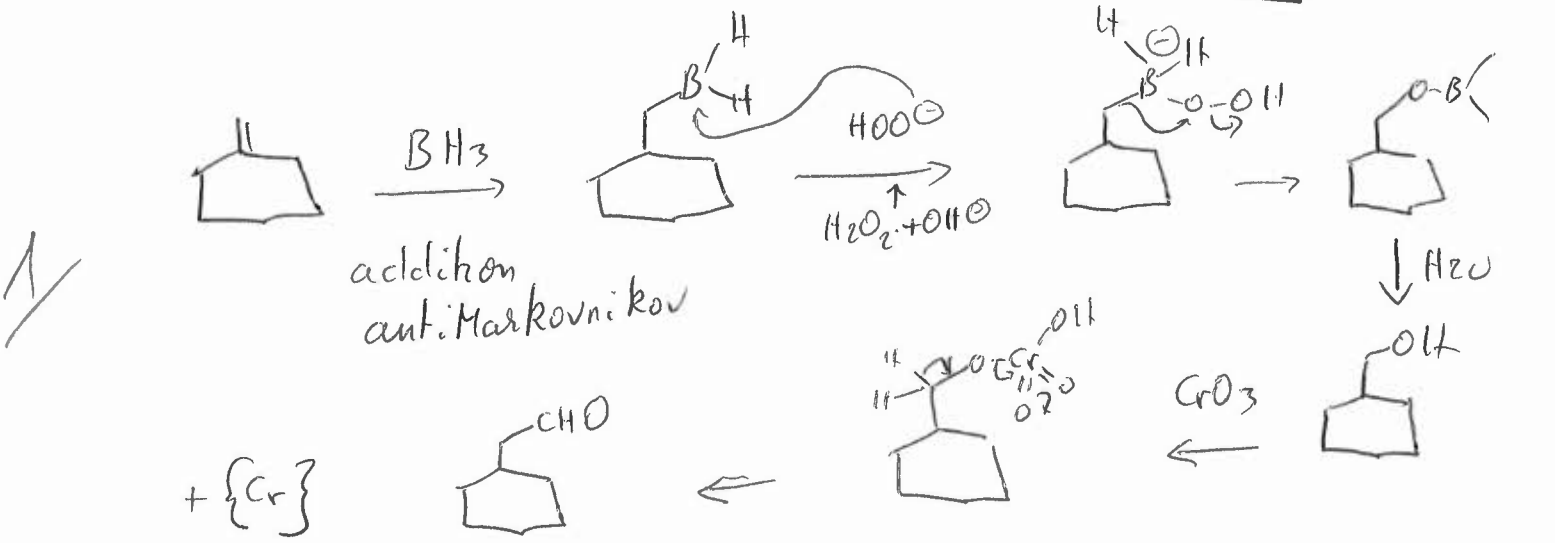
1


CH3CO3H
ou MCPBA
ou AcOH/H2O2
OH⊖
H2O
OH
H2O
+OH⊖
OH

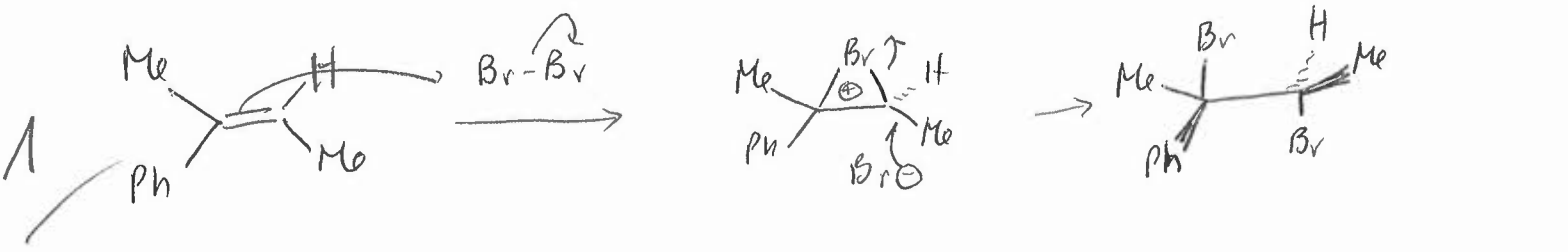
1


O3
Zn
ou
DMS
ozonide
ZnO +
CHO
CHO
ou
CHO
CHO

1


BH3
addition
anti Markovnikov
HOO⊖
H2O2 + OH⊖
H2O
CrO3
+ {Cr}
CHO

1


Me
Ph
Me
Br-Br
Br⊖

⑤ IV) a) $n_C = \frac{72}{12}$ $n_H = \frac{6,7}{1}$ $n_O = \frac{21,3}{16}$

1 $\frac{n_C}{n_O} = \frac{72}{12} \frac{16}{21,3} = 4,5 \longrightarrow \frac{9C}{2,0}$

$\frac{n_H}{n_O} = \frac{6,7}{1} \times \frac{16}{21,3} = 5 \longrightarrow \frac{10H}{2,0}$

$\underbrace{C_9H_{10}O_2}_{M=150}$

0,5 b) $n_i = \frac{2\times 9+2-10}{2} = 5$ insaturations

c) 0,5 IR

$\bar{\nu}_{cm^{-1}}$ 2825 cm^{-1} $-C(=O)\leftrightarrow H$ vibrations de valence C-H de l'aldehyde

$\bar{\nu}_{cm^{-1}}$ 172 cm^{-} $-C(=O)-H$ vibration de valence C=O de l'aldehyde

RMN

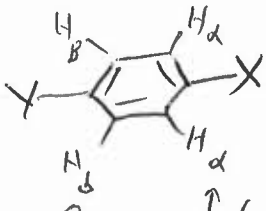
1 RMN

9,8 ppm 1H $-C\underline{H}O$ ⇒ aldehyde

7,8 ppm 2H doublet

6,9 ppm 2H doublet

⇒ noyau aromatique disubstitué para



doublet doublet

4,1 ppm 2H quadruplet

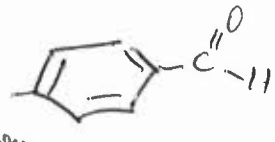
1,4 ppm 3H triplet

CH_3-CH_2-O-

triplet quadruplet

1 structure

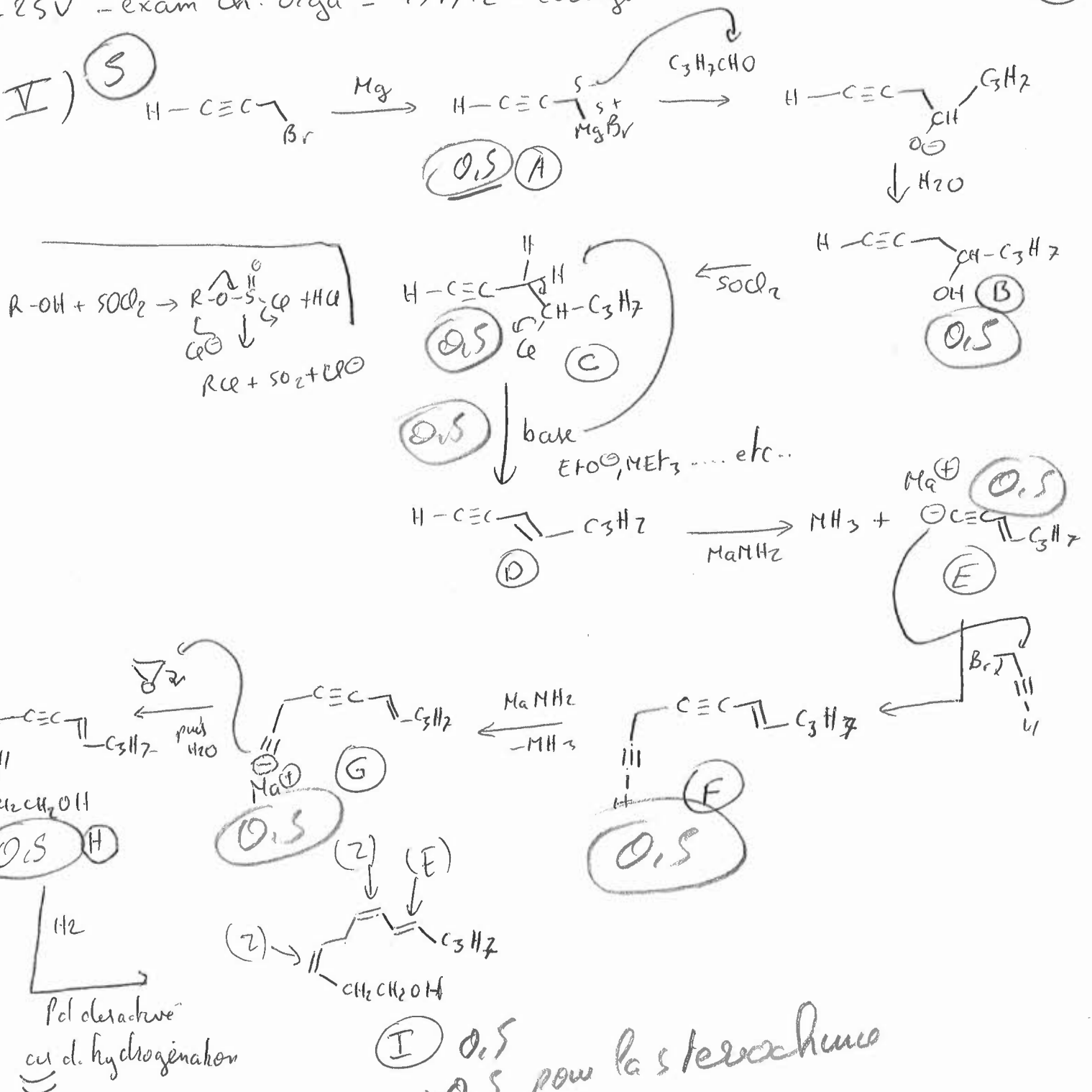
1+0,5 pour la justification des insaturations

CH_3CH_2O  ⇒ 5 insaturations { 3 C=C, 1 C=O, 1 cycle

d) 0,5 4-ethoxy benzaldehyde

L2SV – exam Ch. Orga – 4/1/12 – corrigé

V) 5



$R\text{-}OH + SOCl_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}S(=O)\text{-}Cl + HCl$

$R\text{-}Cl + SO_2 + Cl^\ominus$

I) 0,5 + 0,5 pour la stéréochimie