

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

Examen de Chimie Organique

Mercredi 9 janvier 2013 – 8h-10h

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

4

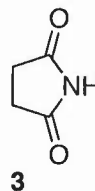
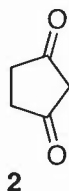
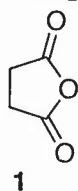
I) (20 mn) **Mésomérie, polarité:**

L'urée NH_2CONH_2 **1**, le dichlorométhane **2** et le nitrobenzène **3** ont respectivement des moments dipolaires de 4,5, 1,6 et 4,2 debye.

- 1
3x1
- Donner la définition du moment dipolaire d'une molécule.
 - Dessiner la formule développée de ces composés et indiquer la direction du moment dipolaire.
 - Justifier votre réponse par les effets inductifs ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

4,5

II) (20 mn) **Caractère acido-basique des molécules organiques:**



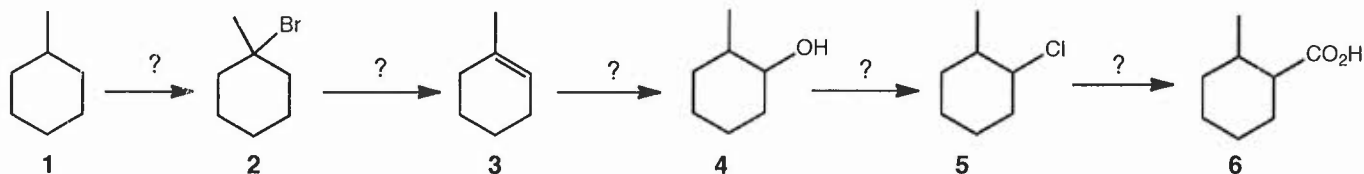
Ces trois composés peuvent être déprotonnés.

- 3x0,75
4,5
- Donner les monoanions correspondants. Ecrire les équilibres acido basiques.
 - Attribuer les valeurs de pK_a (11 ; 15 ; 25) aux couples acide-base et justifier votre réponse par les effets inductifs ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

7

III) (30 mn) **Réactivité**

Le composé **6** est préparé à partir du méthylcyclohexane **1**, par la suite de réactions suivantes:



5x0,75 1) Compléter chacune des étapes en donnant le (ou les) réactif(s) ou les conditions de réactions.

4x0,5 2) Justifier la formation des produits en donnant sommairement le mécanisme des réactions 1-> 2; 2->3; 3->4; 5->6. (NB: La stéréochimie des réactions n'est pas demandée)

5x0,5 3) Donner le nom des réactions à chacune des étapes.

IV) (50 mn) Synthèse du Citronellal

Le (*R*)-(+)-citronellal **9** est une substance naturelle qui se rencontre principalement dans les agrumes et la citronnelle, et dont l'odeur est bien connue pour repousser les moustiques. Chimiquement, il s'agit d'un monoterpène dont l'analyse élémentaire est la suivante: C% 77,92; H% 11,69; O% 10,39. Masses atomiques: H= 1; C= 12, O= 16).

1) Déterminer sa formule brute.

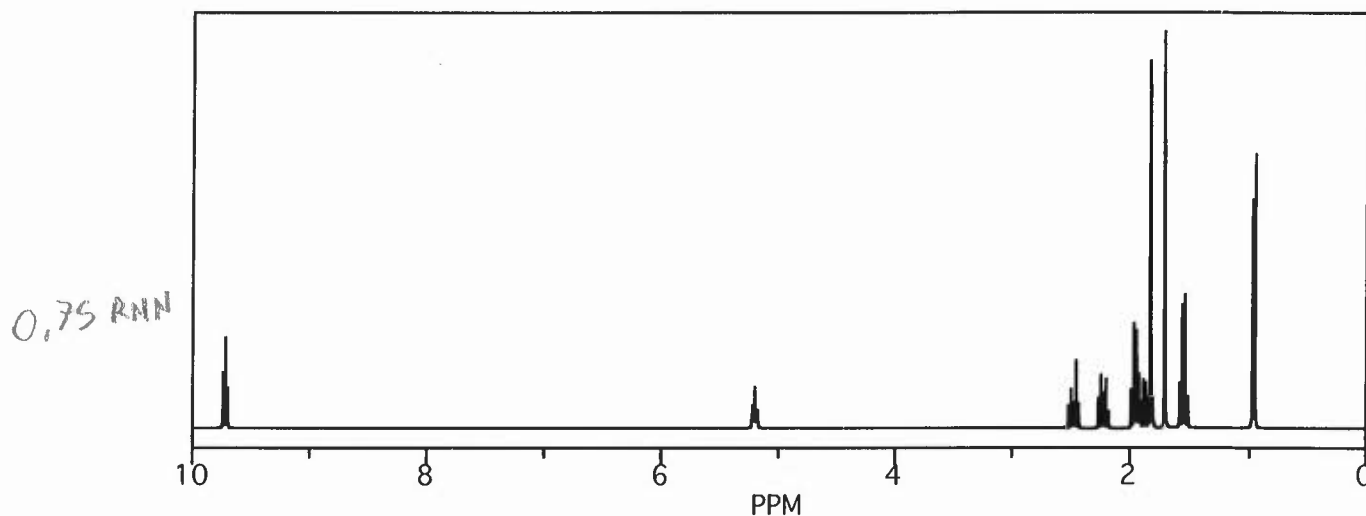
2) Calculer le nombre d'insaturation.

3) L'étude spectroscopique du citronellal donne les résultats suivants:

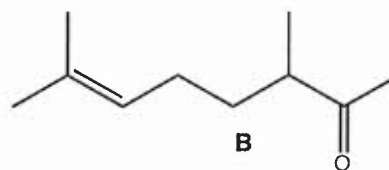
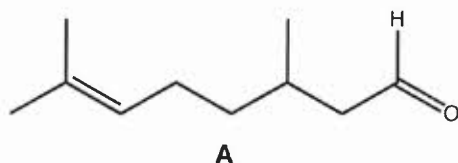
spectrométrie de masse: pic moléculaire à $m/z = 154$

IR: bandes d'absorption à 2825 cm^{-1} (moyenne), 1740 cm^{-1} (Forte) et à 1658 cm^{-1} (moyenne).

RMN ^1H : le citronellal présente notamment 2 signaux caractéristiques: à 9,8 ppm (triplet-intégration 1H), et 5,3 ppm (triplet-intégration 1H). Le spectre complet est donné ci-dessous avec la totalité des signaux.

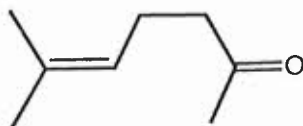


- Quelle est la structure du citronellal parmi les formules **A**, **B** suivantes? Justifier suffisamment votre réponse en vous servant des données spectroscopiques (Hormis les deux signaux à 9,8 et 5,3 ppm, l'interprétation détaillée du spectre RMN ^1H n'est pas demandée)

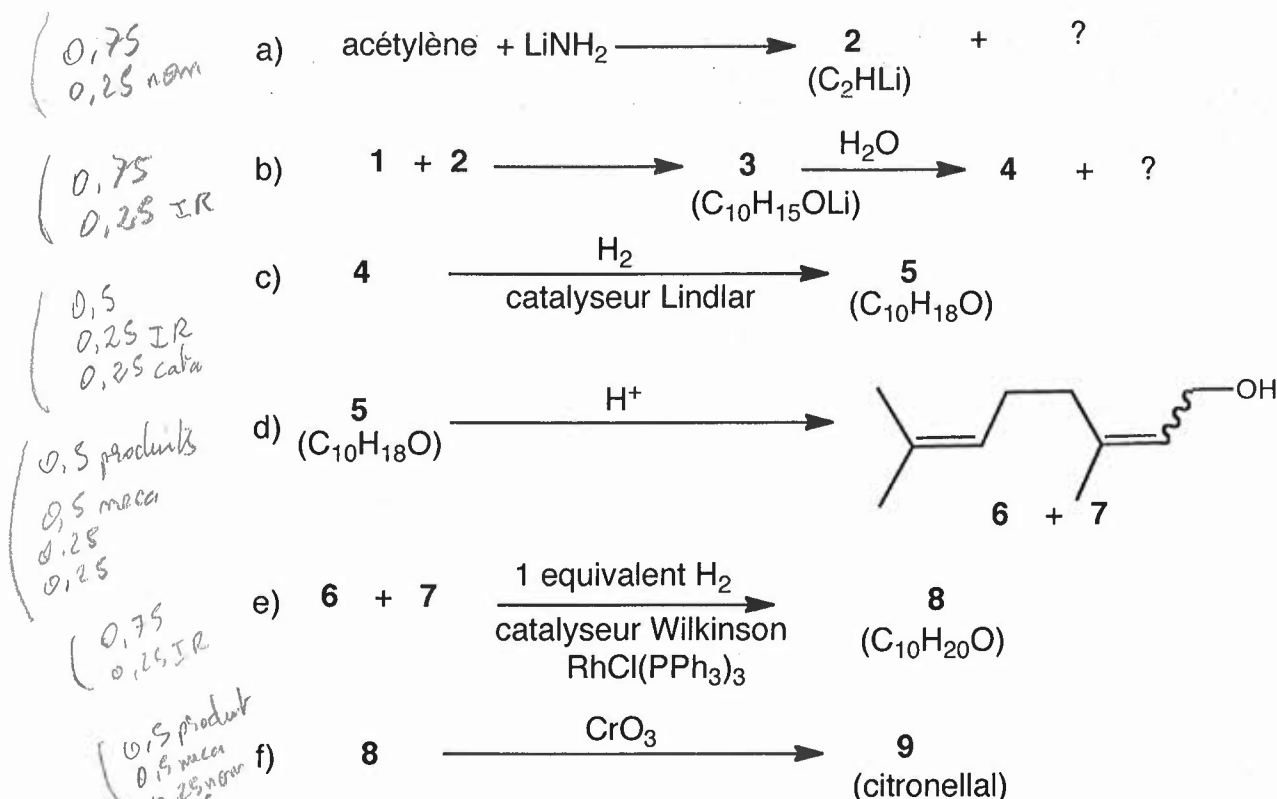


- Représenter le citronellal dans sa configuration *R*.

- 4) Quelle est la signification de (+)?
- 5) La synthèse industrielle du citronellal racémique est réalisée à partir de la cétone insaturée **1** selon la suite de réactions ci-dessous.



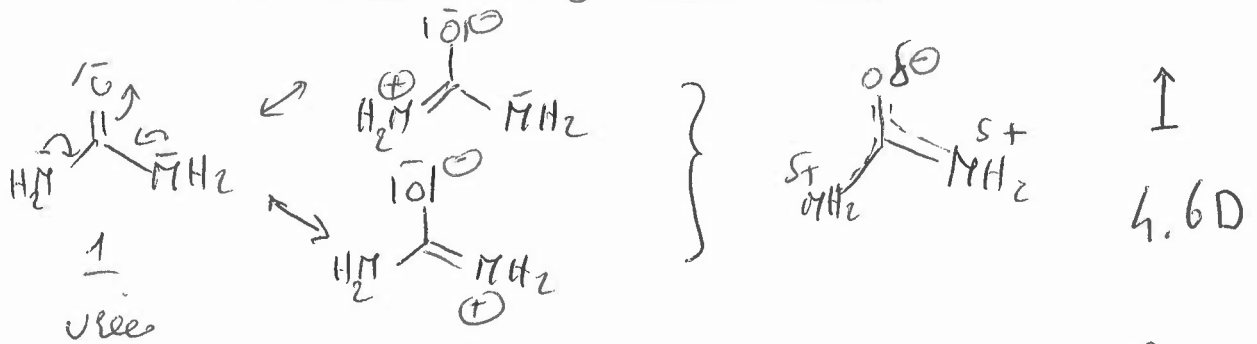
- Donner le nom de la cétone insaturée **1** en nomenclature IUPAC.



- 6) Compléter la réaction a): donner la structure de l'acétylène et de 2. Quel est le nom de l'acétylène en nomenclature IUPAC ?
- 7) Compléter la réaction b): donner la structure des composés 3 et 4, sachant qu'en infrarouge (IR) le composé 4 présente deux bandes caractéristiques à 3600 cm^{-1} (moyenne) et 2140 cm^{-1} (faible). Justifier.
- 8) Réaction c): L'hydrogénation du composé 4 conduit à 5 de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ qui présente deux bandes caractéristiques à 3600 cm^{-1} (moyenne) et 1650 cm^{-1} (faible). Justifier.
- Donner la structure du composé 5 obtenu. Justifier.
 - Qu'est-ce le catalyseur de Lindlar? Pour quelle raison est-il utilisé dans ce cas?
- 9) Réaction d): Traité en milieu acide le composé 5 donne un mélange d'isomères 6 et 7 (géraniol et nérol) dans la même proportion.
- Donner la stéréochimie des composés 6 et 7, sachant que le géraniol et le nérol sont respectivement les isomères E et Z.
 - Donner le nom de cette réaction.
 - De quel type d'isomérisation s'agit-il?
 - Proposer un mécanisme de formation pour 6 et 7 à partir de 5.
- 10) Réaction e): l'hydrogénation du mélange d'isomères 6 et 7 avec 1 équivalent d' H_2 en présence du catalyseur de Wilkinson, conduit au composé 8 de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Le composé 8 montre une bande IR à 3600 cm^{-1} et un signal à 5,3 ppm (triplet-intégration 1H) en RMN ^1H .
- Donner la structure du composé 8. Justifier.
- 11) Réaction f): Le composé 8 réagit avec l'anhydride chromique CrO_3 pour donner le citronellal 9.
- Donner le nom de cette réaction.
 - Expliquer le rôle de l'anhydride chromique.
 - Donner la structure de l'isoprène.
 - Montrer que le citronellal 9 respecte la règle isoprénique.

Examen du 9 janvier 2013 - Corrigé

I) 4

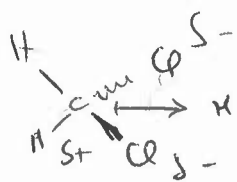


Le moment dipolaire est dirigé du barycentre des charges positives vers le barycentre des charges négatives

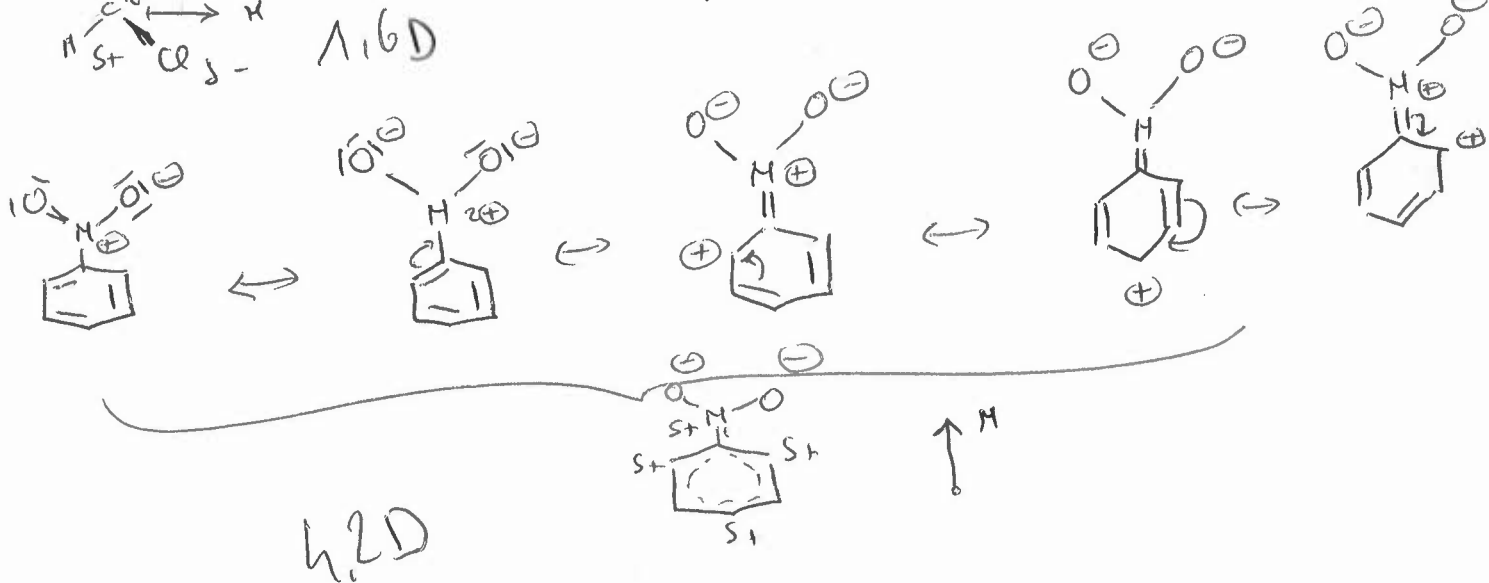
$$\mu = 4.8 \cdot 9 \cdot 10^{-30} \text{ en nm} \cdot \text{charge}$$

exprime en Debye

Le moment dipolaire caractérise l'état de polarisation S^+, S^- d'une molécule.

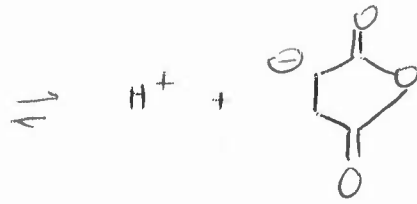
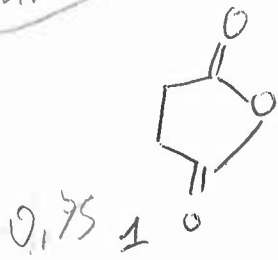


effet inductif attracteur des CP

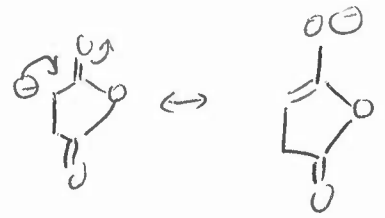


examen du 9 janvier 2013 - corrigé

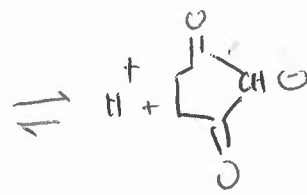
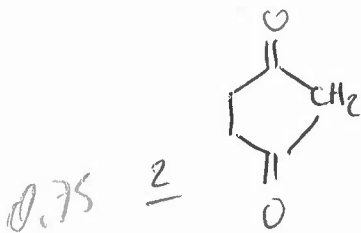
II (4,5)



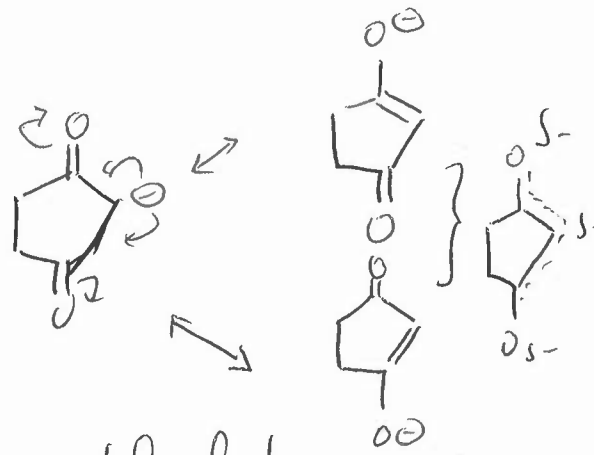
$PK_a 2,5$
anion peu stabilisé



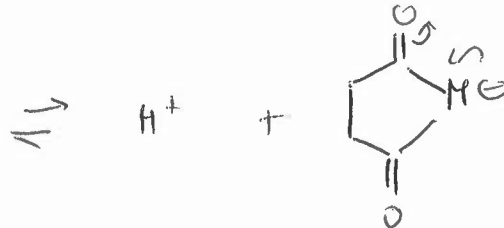
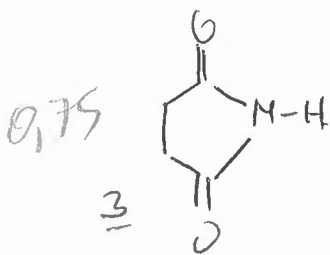
0,75



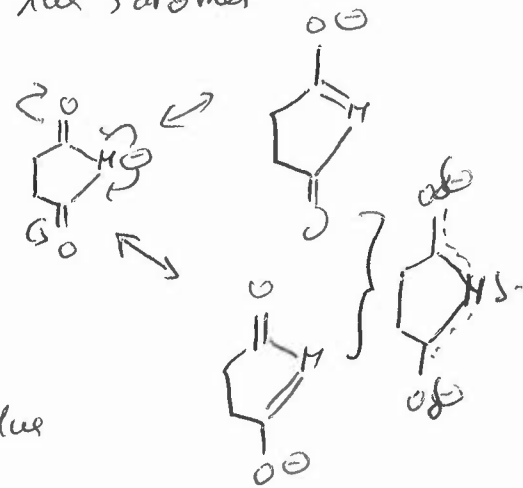
$PK_a 11$



de localisation
sur 5 atomes



de localisation sur
5 atomes

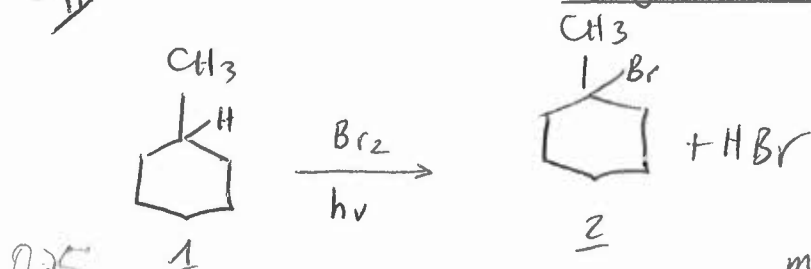


0,75

$PK_a 15$

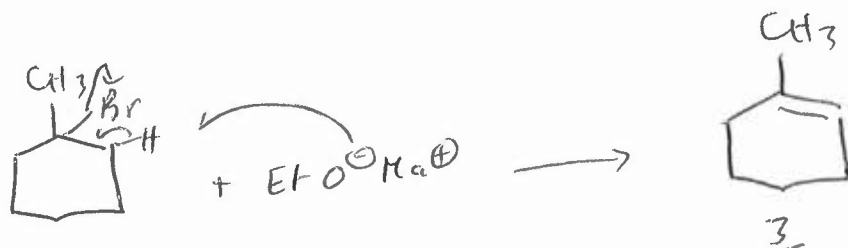
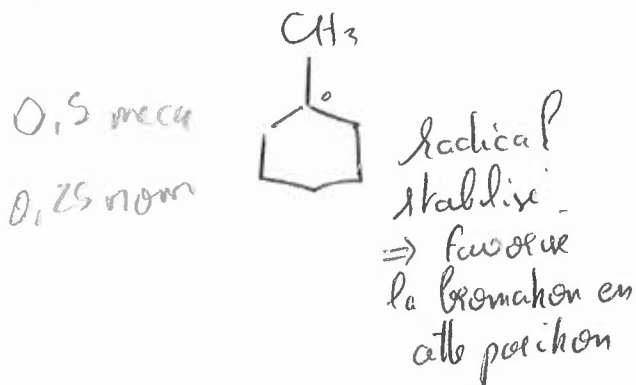
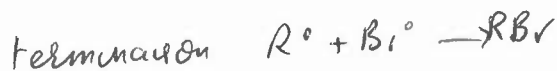
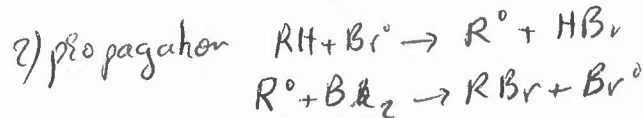
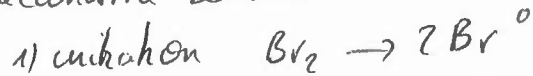
NB: pour simplifier les acidités de 2, 3 sont considérées comme similaires.

III

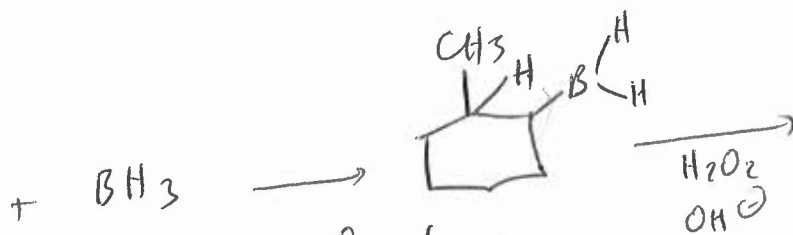
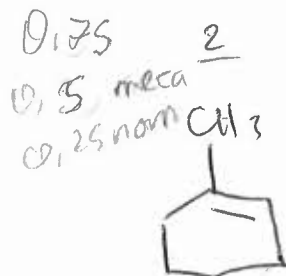


bromation

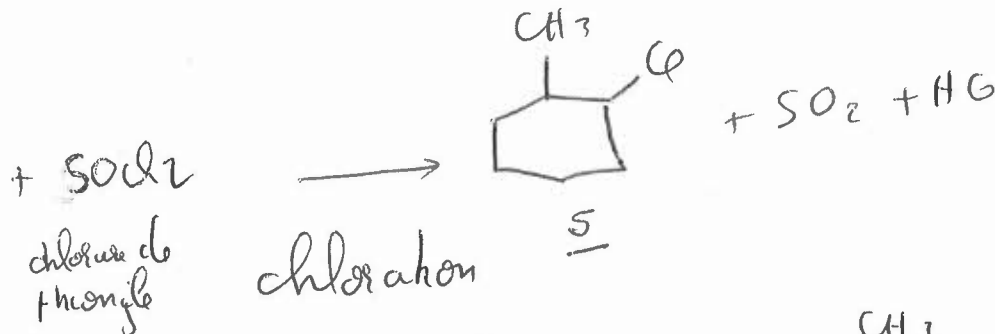
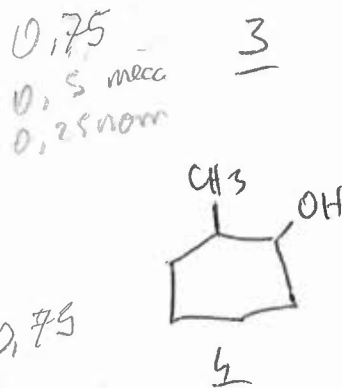
mecanisme radicalaire



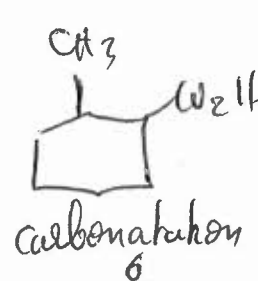
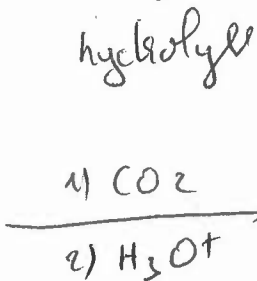
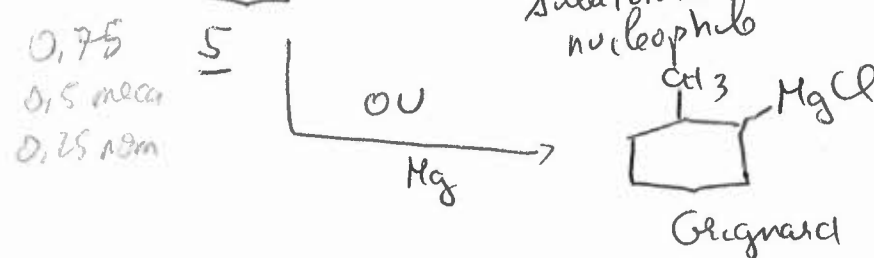
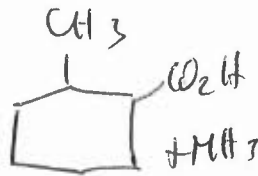
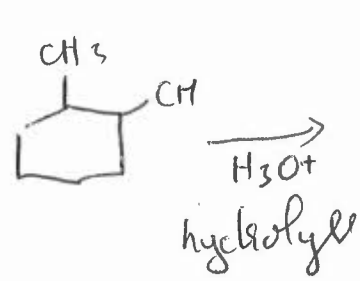
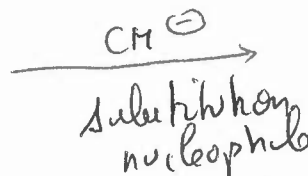
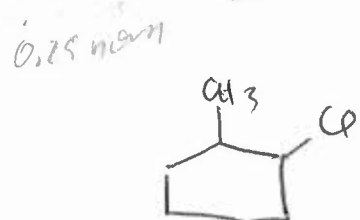
élimination



hydroboration



chloration



IV 13,5

Synthèse du Citronellal

1) Formule brute

$$nC = \frac{77,87}{12}$$

$$nH = \frac{11,76}{1}$$

$$nO = \frac{10,32}{16}$$

$$\frac{nC}{nO} = \frac{77,87 \times 16}{12 \times 10,32} \approx 10$$

$$\frac{nH}{nO} = \frac{11,69}{10,32} \times 16 \approx 18$$

$$\frac{nH}{nC} = \frac{11,69}{77,87} \times 12 \approx 1,8$$

1,5

soit $C_{10}H_{18}O$

2) nombre d'insaturations :

$$n_i = \frac{2 \times 10 + 2 - 18}{2} = 2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 C \equiv C \\ 2 C = C \\ 1 C = C \quad 1 C = O \\ 1 cycle + 1 C = C \text{ ou } C = O \\ 2 cycles \end{array} \right.$$

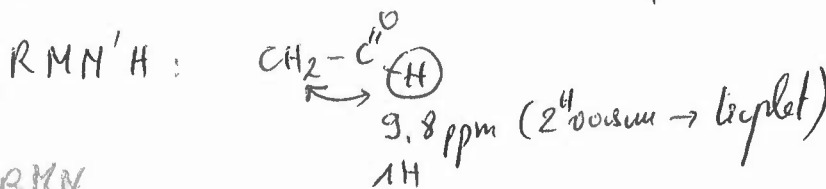
0,5

3) pic de masse $\rightarrow$ masse moléculaire = 154 $\rightarrow$ correspond bien à $C_{10}H_{18}O$

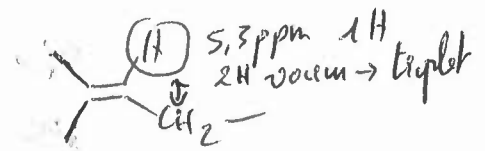
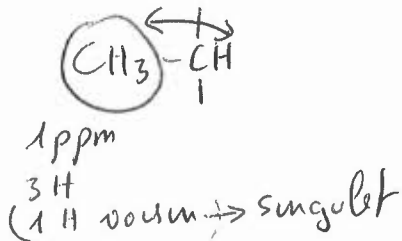
0,5 masse

$$IR: \bar{\nu}_{C-H} = 2825 cm^{-1}; \quad \bar{\nu}_{C=O} = 1740 cm^{-1}; \quad 1658 cm^{-1} \quad \bar{\nu}_{C=C}$$

0,75 IR



0,75 RMN



Structure du Citronellal

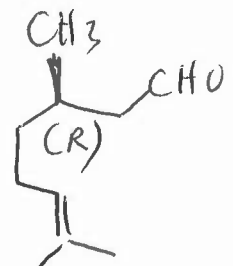
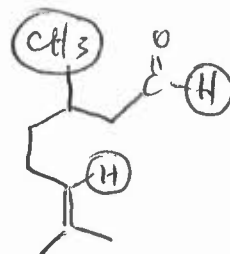
0,5
+ 0,5 pour (R)

4) (+) signifie que le pouvoir rotatoire de l'énantiomère R est positif
0,25 de stéréocentre

5) 6-méthyl-hept-5-én-2-one

1

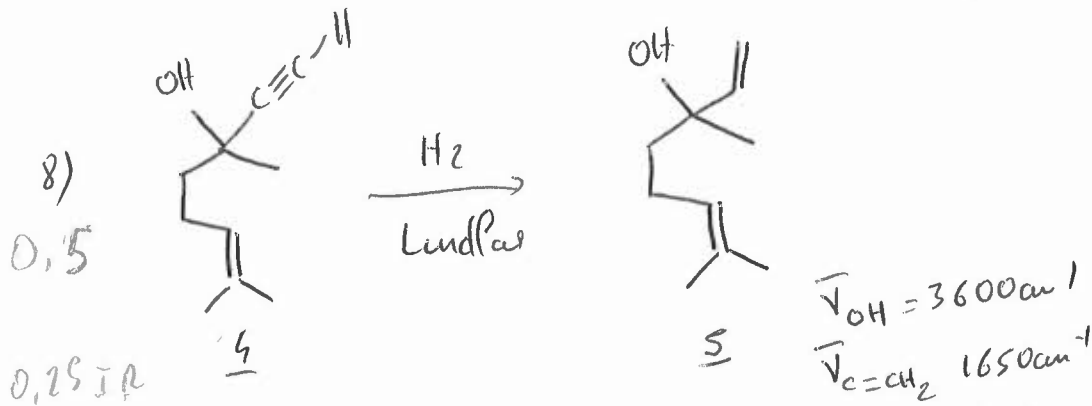
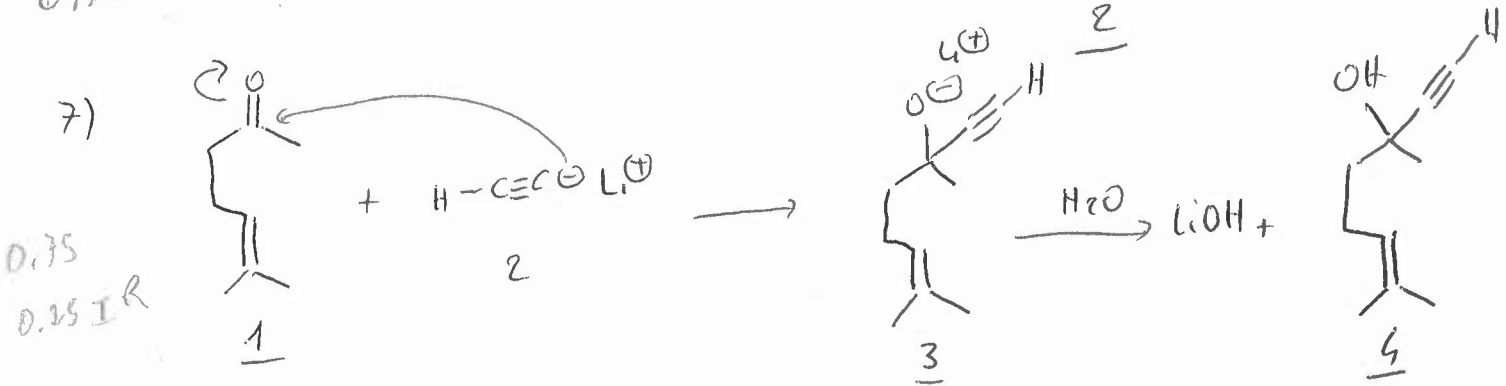
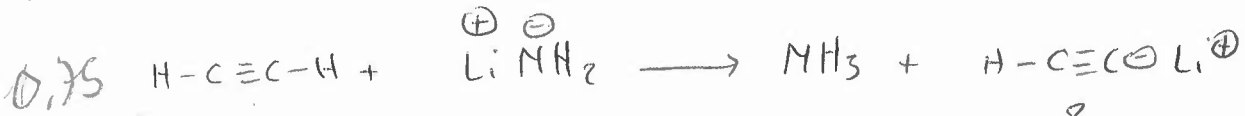
0,75



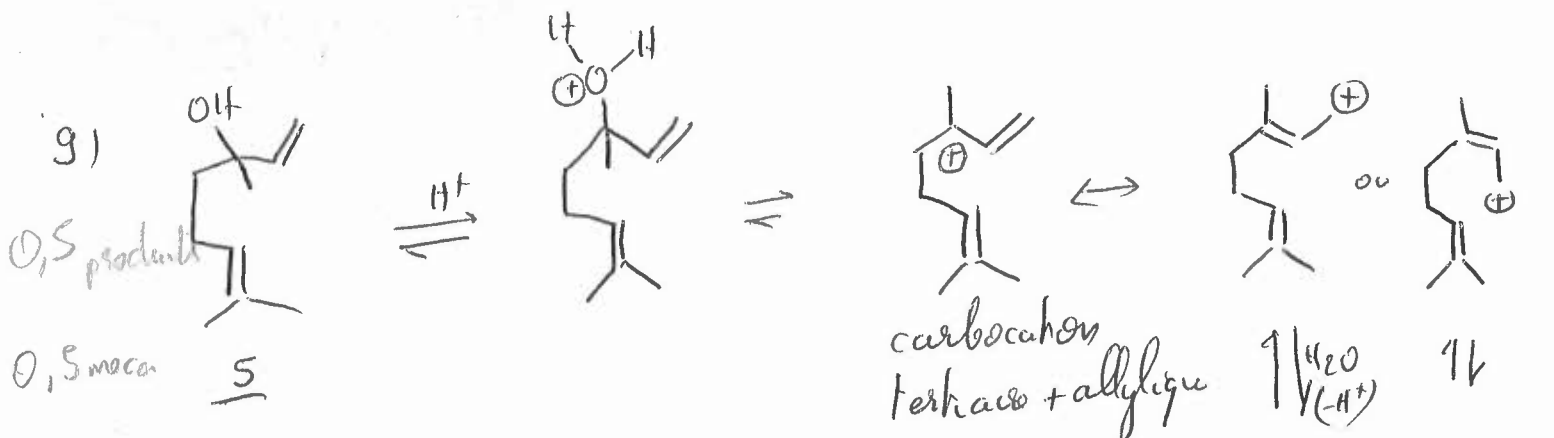
6)
0,25

acetylene $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ou ethyne (IUPAC)

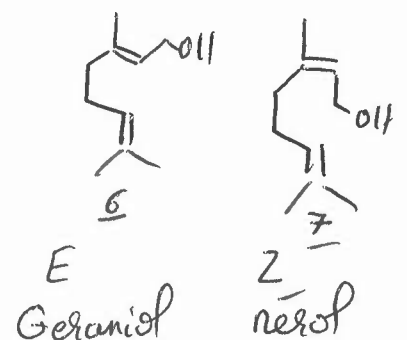
(5)



0,5 le catalyseur de Lindlar est du Palladium chlorure par de l'oxyde de plomb (ou de l'acétate de plomb). le support peut être CaCO_3
le catalyseur de Lindlar permet d'hydrogèner les $\text{C}\equiv\text{C}$ en $\text{C}=\text{C}$



0,25 la réaction est une isomérisation
0,25 il s'agit d'isomères géométriques (stéréoisomères) (cis/trans isomères)
mecanisme via la formation d'un carbocation stabilisé

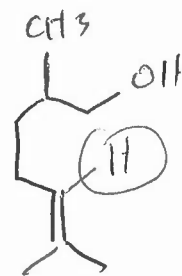
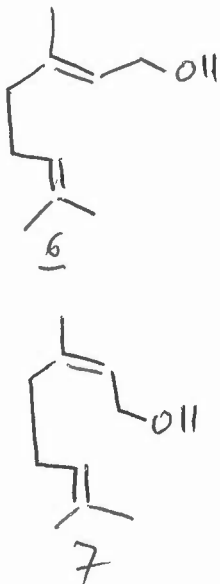


(6)

10)

0,75

0,25



8 C₁₀H₂₀O
citronellol

1 signal RMN¹H
5,3 ppm (triplet)

$\bar{\nu}_{OH}$ 3600 cm⁻¹

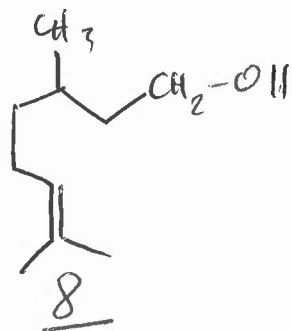
le catalyseur de Wilkinson est un catalyseur homogène très régio et chimio sélectif. Dans le cas présent il permet l'hydrogénation uniquement de la double liaison de l'alcool allylique.

11)

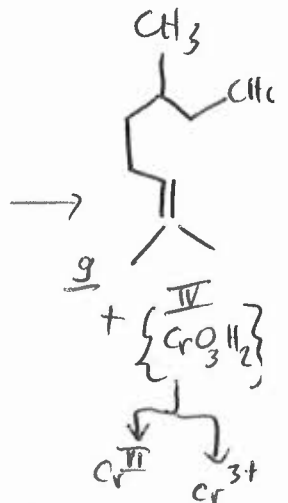
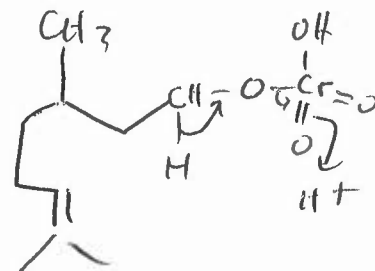
0,5 produit

0,5 mécan

0,25 nom



CrO_3
oxydation



0,25 isoprène

Les terpènes sont une famille de produits naturels dont la biosynthèse repose sur l'isoprène. Dans le cas du citronellal, celui-ci est formé de 2 motifs isopréniques.

0,25 règle isopr.

