Université de Bourgogne **2013-14**

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

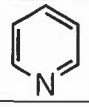
Examen de Chimie Organique

Mercredi 8 janvier 2014 – 8h-10h (10h40 pour les étudiants disposant d'un tiers temps supplémentaire)
Les temps sont donnés à titre indicatif.
L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

3,5

I) (15 min) **Polarité des solvants**

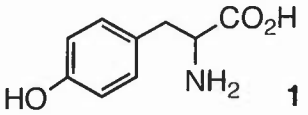
a) Nommer les solvants suivants.
b) Parmi les valeurs suivantes (0 ; 1,30 ; 1,69 ; 1,74 ; 2,2 ; 2,88 ; 3,92), retrouver leur polarité. Indiquer l'unité de moment dipolaire.
c) Indiquer s'il s'agit de solvants protiques et miscibles dans l'eau.

	Nomenclature IUPAC ou triviale	Moment dipolaire	Miscible : oui/non	Protique : oui/non
Et_2O				
CH_3COCH_3				
CH_3CN				
C_6H_{12}				
$(CH_3)_2CHOH$				
CH_3CO_2H				
				

II) (20 min) **Couples acide-base**

La tyrosine **1** est un acide a-aminé naturel porteur de trois groupements acido basiques.

3,5

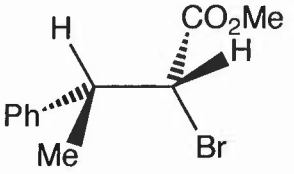


1

a) Représenter la L-tyrosine en projection de Fisher.
b) Ecrire les trois couples acide-base en précisant à chaque fois les formes acides et basiques.
c) Sachant que les pKa de la tyrosine sont 2,1, 9,1 et 10,1, attribuer ceux-ci aux trois couples acide/base correspondants, en justifiant suffisamment votre réponse.

6,25

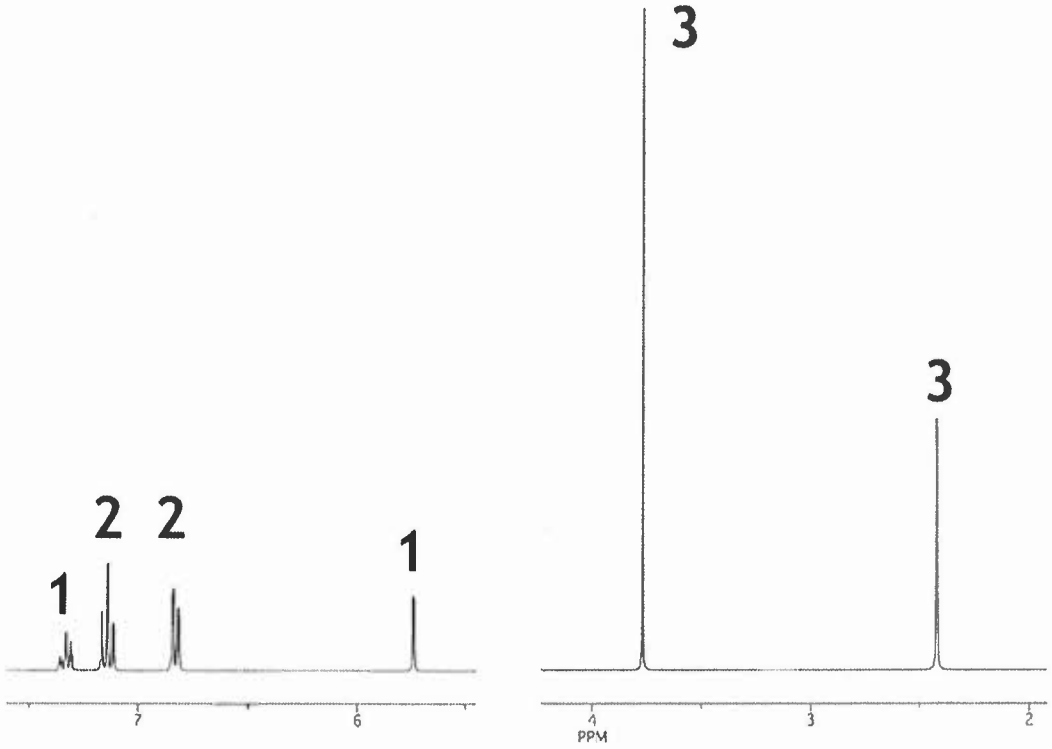
III) (25 min)
1) Donner la nomenclature et la stéréochimie du composé **A** ci-dessous, selon les règles de l'IUPAC.



A

2) Représenter le conformère le plus stable en projection de Newman selon les liaisons C(2)-C(3).

3) On traite le composé **A** par une solution concentrée de soude dans le méthanol. On obtient un composé **B** de composition centésimale C 75%, H 6,82%, O 18,18% et dont le spectre de masse donne un pic moléculaire à 176 (Rappel des masses atomiques C = 12, O = 16, H = 1). Le spectre RMN ^{1}H de **B** est donné ci-dessous. La cinétique de cette réaction dépend des concentrations de **A** et de soude.



1 a) Calculer la formule brute de **B** ainsi que le nombre d'insaturation. Retrouver la structure de **B**.

0,5 b) Expliquer la formation de **B** à partir de **A**. Indiquer de quelle famille de réactions s'agit-il (substitution, addition, élimination, condensation, isomérisation, ...).

1 c) Ecrire l'équation de vitesse de réaction en fonction des concentrations. Justifier la cinétique et la stéréochimie.

0,5 d) Que devient la vitesse de réaction lorsque les concentrations de **A** et de soude sont doublées ?

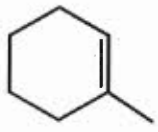
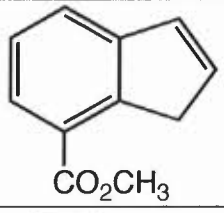
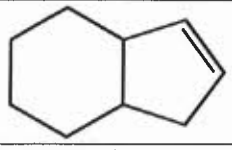
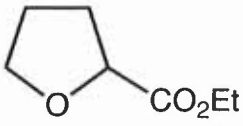
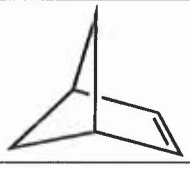
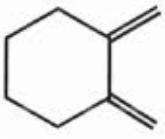
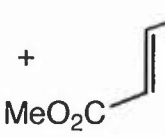
0,5 e) Donner le nom du composé **B** et sa configuration en nomenclature IUPAC.

1,5 f) Interpréter le spectre RMN ^{1}H (déplacement chimique des signaux, intégration, multiplicité).

IV) (30 min) **Réactivité**

6 Ecrire les réactions complètes en donnant leur nom et la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses en donnant le mécanisme.

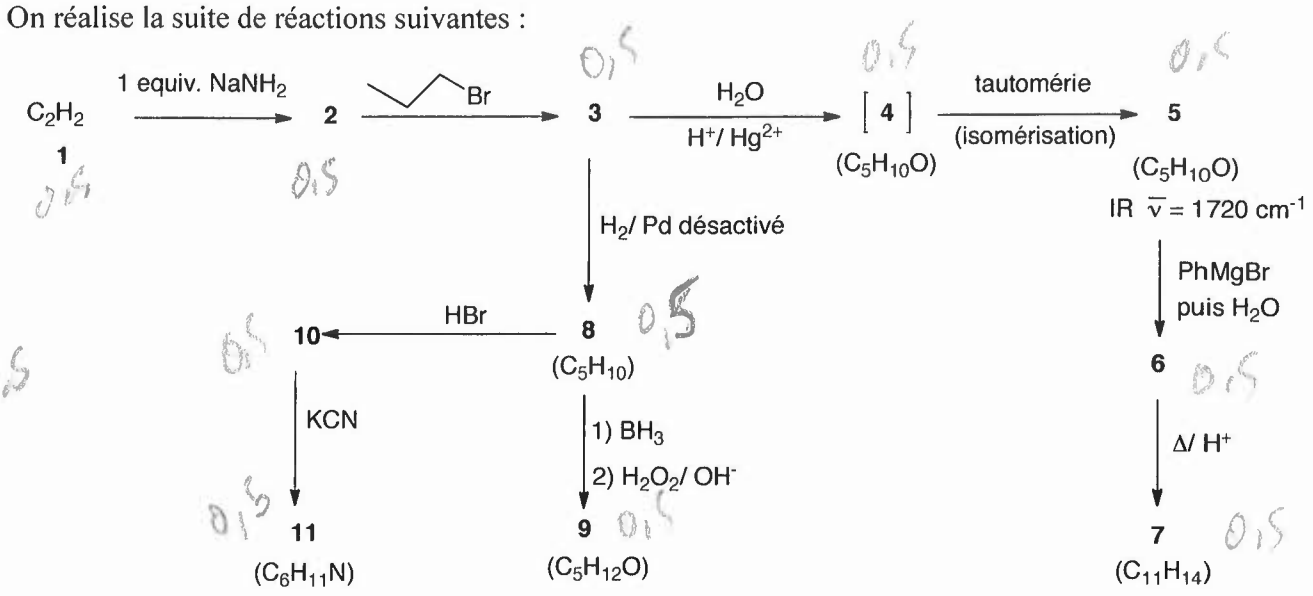
6x1

1)  $\xrightarrow{Br_2}$?	4)  $\xrightarrow{CH_3CO_3H}$?
2)  $\xrightarrow[2)\ Zn]{1)\ O_3}$?	5)  $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3MgI\ \text{excès}}$?
3)  $\xrightarrow[\text{dilué}]{KMnO_4}$?	6)  +  $\xrightarrow{\Delta}$?

6,75

V) (30 min) **Réactivité**

On réalise la suite de réactions suivantes :



1) Retrouver la structure des composés de **1** à **11**. Justifier suffisamment vos réponses sans détailler les mécanismes détaillés.

2) La formation de **7** conduit majoritairement à deux isomères. Expliquer cette sélectivité.

3) Décrire la préparation du bromure de phénylmagnésium (PhMgBr) à partir de ses réactifs. Préciser le solvant.

Table RMN 1 (Suite)

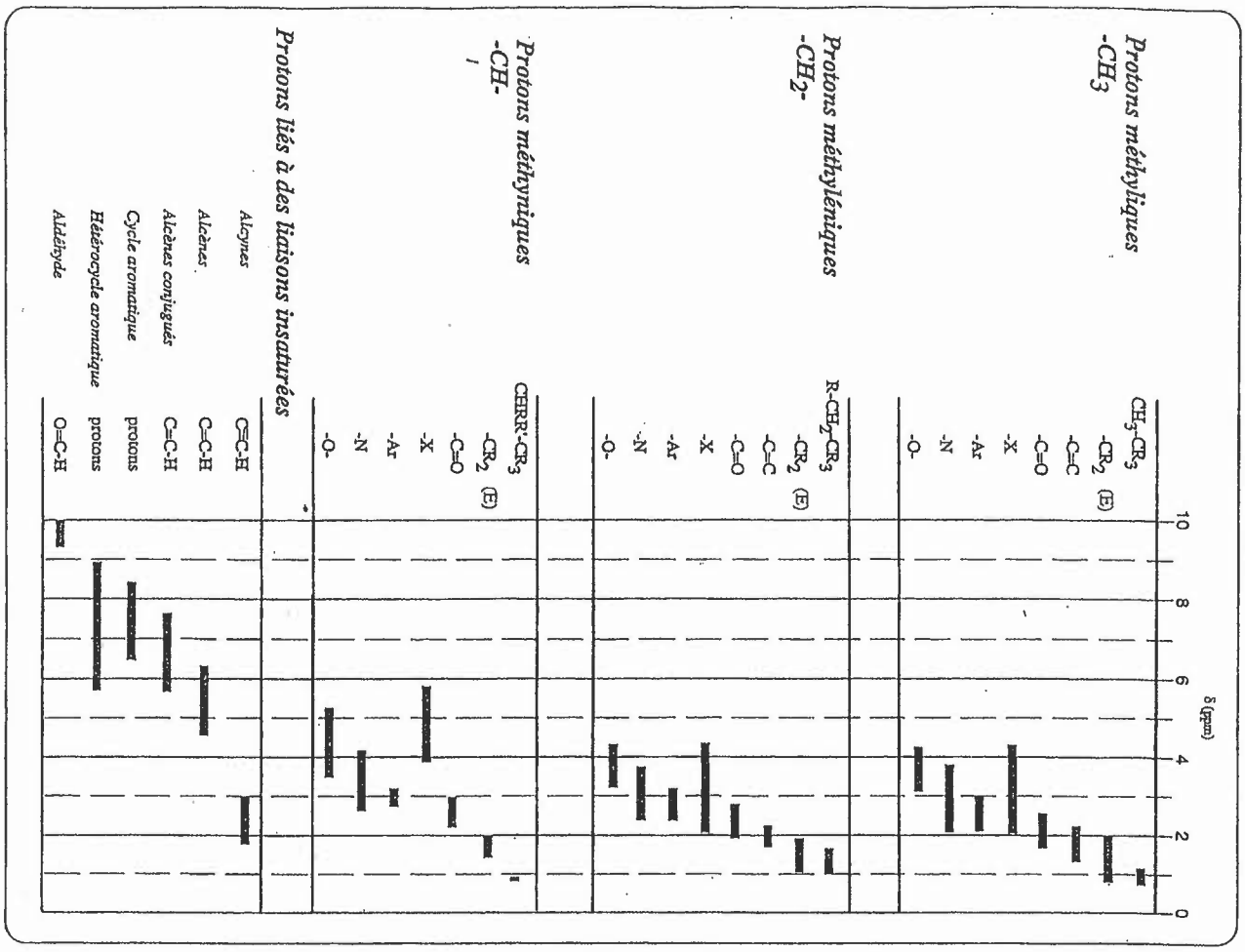


Table IR 1 : *Bandes caractéristiques d'absorption infrarouge de divers composés organiques*

Composés	*Fonction ou enchaînement*	*Mode de vibration*	*Nombre d'onde cm⁻¹*	*Morphologie des bandes d'absorption*
alcanes	$-CH_3$; $>CH_2$; $>CH$	ν C-H	3000-2850	intenses (plusieurs bandes)
	$-CH_3$; $>CH_2$	δ_{as} CH_3 ; δ CH_2	1465-1450	intense
		δ_s CH_3	~ 1375	intense
alcènes	$>C=C<$; H	ν C-H	3100-3000	fines, intensité moyenne (plusieurs bandes)
		ν C=C	1680-1600	variable
	$RHC=CH_2$	δ $>C=C<$; H hors du plan	990 et 910	intenses (2 bandes)
	R, H ; $>C=C<$; H, R		980-960	intense
	$R_2C=CH_2$		890	intense
	$R_2C=CHR$		840-790	moyenne
	R, R ; $>C=C<$; H, H		730-665	intense
alcynes	$-C\equiv C-H$	ν C-H	3300	fine, intense
	$-C\equiv C-$	ν C≡C	2250-2100	fine, faible
aromatiques	Ar-H	ν C-H	3040-3010	très faible
		ν C=C	1600-1450	variable (1 à 3 bandes)
	C_6H_5-R	δ $>C=C<$; H hors du plan	770-730 ; 710-690	intenses (2 bandes)
	R-C_6H_4-R' (o)		770-735	intense
	R-C_6H_4-R' (m)		810-750 ; 710-690	intenses (2 bandes)
	R-C_6H_4-R' (p)		860-800	intense
dérivés halogénés	R_3C-F	ν C-F	1400-1000	intense
	R_3C-Cl	ν C-Cl	800-600	intense (1 ou 2 bandes)
	R_3C-Br	ν C-Br	660-550	intense (1 ou 2 bandes)
alcools phénols	R-OH, Ar-OH	ν O-H libre	~ 3600	fine, faible
		ν O-H lié	3500-3200	large, intense
	Ar-OH	ν C-O	~ 1230	intense
	R_3C-OH		~ 1150	"
	R_2CH-OH		~ 1100	"
	RCH_2-OH		~ 1050	"
éthers	R-O-R'	ν C-O	1200-1070	intense
amines	RNH_2	ν N-H	3400-3280	fines, intensité moyenne (2 bandes)
	R_2NH	ν N-H	3400-3280	fine, faible (1 bande)
	RNH_2	δ NH_2	1640-1550	intense
		ν C-N	1350-1000	"
aldéhydes	$-C(=O)-H$	ν C-H	2800-2700	fine, moyenne
		ν C=O	1735-1700	très intense
cétones	$-C(=O)-R$	ν C=O	1720-1680	très intense
acides carboxyliques	$-C(=O)-OH$	ν O-H lié	3300-2600	très large, intense
		ν C=O	1750-1680	très intense
		ν C-O	1300-1150	intense
esters	$-C(=O)-OR$	ν C=O	1760-1710	très intense
		ν C-O	1300-1150	intense
halogénures d'acide	$-C(=O)-X$ (Cl, Br)	ν C=O	1810-1790	très intense
amides	$-C(=O)-NR_2$	ν N-H	3500-3400	moyenne (1 ou 2 bandes)
		ν C=O	1720-1680	très intense
		δ NH_2	1640-1550	intense
anhydrides d'acide	$-C(=O)-O-C(=O)-$	ν C=O	1820 et 1750	très intenses (2 bandes)
imines	$>C=N-$	ν C=N	1690-1630	moyenne
nitriles	$-C\equiv N$	ν C≡N	2260-2220	fine, moyenne
dérivés nitrés	$-NO_2$	ν N-O	1570-1500 ; 1380-1300	intenses (2 bandes)

ν : vibration de valence

δ : vibration de déformation

2013-14

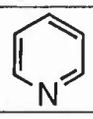
L2SV - examen chimie orga
8 janvier 2016 - corrigé

(1)

Aur 26

I) Polarité des solvants

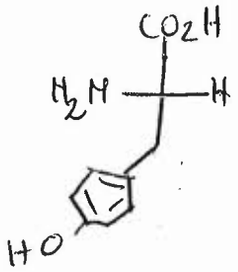
3,5

		Nomenclature IUPAC ou triviale	Moment dipolaire	Miscible: oui/non	Protique : oui/non
0,5	Et_2O	diethyl ether	1.3	non	non
0,5	CH_3COCH_3	acetone (propanone)	2.88	oui	non
0,5	CH_3CN	acetonitrile ethanenitrile	3.92	oui	non
0,5	C_6H_{12}	cyclohexane	0	non	non
0,5	$(CH_3)_2CHOH$	isopropanol propan-2-ol	1,69	oui	oui
0,5	CH_3CO_2H	acide acétique acide éthanoïque	1,74	oui	oui
0,5		pyridine	2,2	oui	non

II) Couples acide base

3,5

a)



0,5

b) $R-CO_2H \rightleftharpoons H^+ + RCO_2^{\ominus}$ $pKa = 2,1$ ex : $AcOH/AcO^{\ominus}$ $pKa\ 4,75$

c) $R'-NH_3^{\oplus} \rightleftharpoons H^+ + R'NH_2$ $pKa = 9,1$ ex : $NH_3/NH_4^{\oplus}$ $pKa\ 9,2$

3×0,5

$R''-PhOH \rightleftharpoons H^+ + R''PhO^{\ominus}$ $pKa = 10,1$ ex $PhOH/PhO^{\ominus}$ $pKa = 10$

3×0,5

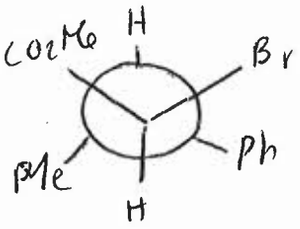
formes acides — formes basiques

III) 6,25

1) (2R,3R)-2-bromo-3-phenyl-butanoate de méthyle

0,75

2)



0,5

3) C $\frac{75}{12}$ H $\frac{6.82}{1}$ O $\frac{18.18}{16}$ $\rightarrow$ $\frac{C}{O} = \frac{75 \times 16}{12 \times 18,18} = 5,5$

1

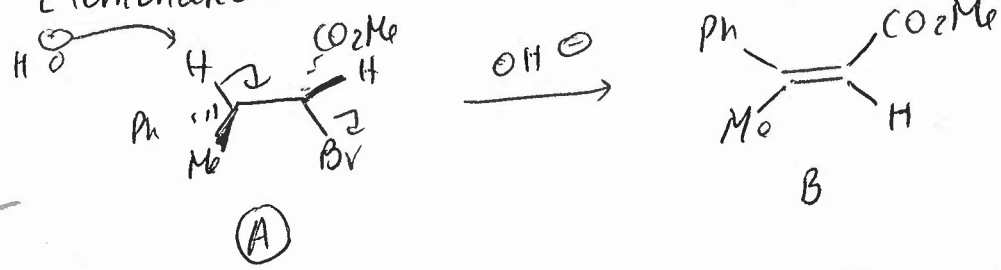
$\frac{H}{C} = \frac{6,82 \times 12}{75 \times 1} = 1,09$ $\frac{H}{O} = \frac{6,82 \times 16}{18,18} = 6$

L2SV - examen de chimie organique

8 janvier 2014 - corrigé

a) Formule brute : $C_{11}H_{12}O_2$ masse 176 $n_i = \frac{2.11+2-12}{2} = 6$

b) Elimination :



0,5

c) $v = k[A][OH^-]$ mécanisme E2 cinétique d'ordre 2

la vitesse dépend de la concentration en A et en soude

1

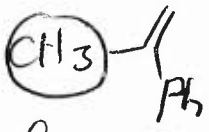
d) si $[A] \times 2$ et $[OH^-] \times 2$ la vitesse est × par 4

0,5

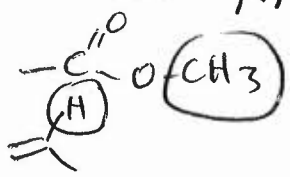
e) (Z)-3-phényl-but-2-énoate de méthyle

0,5

f) 2,4 ppm singulet d'intensité 3



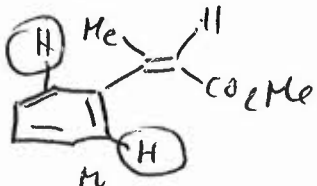
3.8 ppm " " "



5,8 ppm singulet d'intensité 1

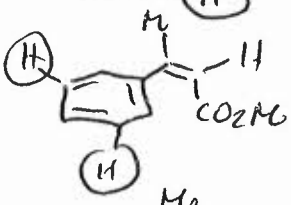
1,5

6.8 ppm doublet d'intensité 2



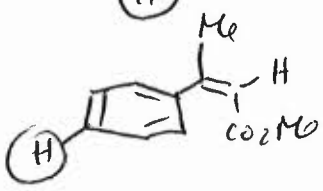
(1 "ouvert" H meta)

7,2 ppm triplet d'intensité 2



(2 "ouverts" = 1H ortho 1H para)

7,3 ppm triplet d'intensité 1



(2 ouverts = 2H meta)

2013 - 14

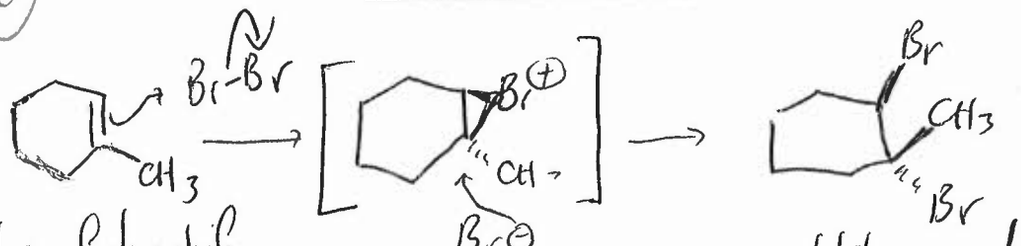
L2SU - examen de chimie organique

8 janvier 2014 - corrigé

6

IV

1)



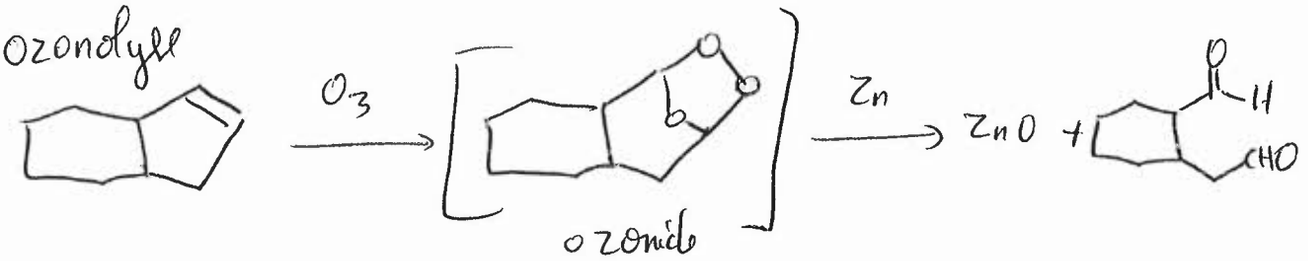
Addition électrophile (de brome) ou dibromation

"Bromonium"

Addition anti

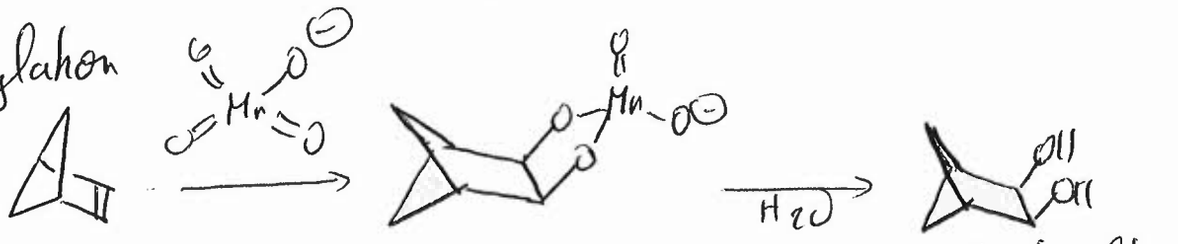
1

2) ozonolyse



1

3) Dihydroxylation



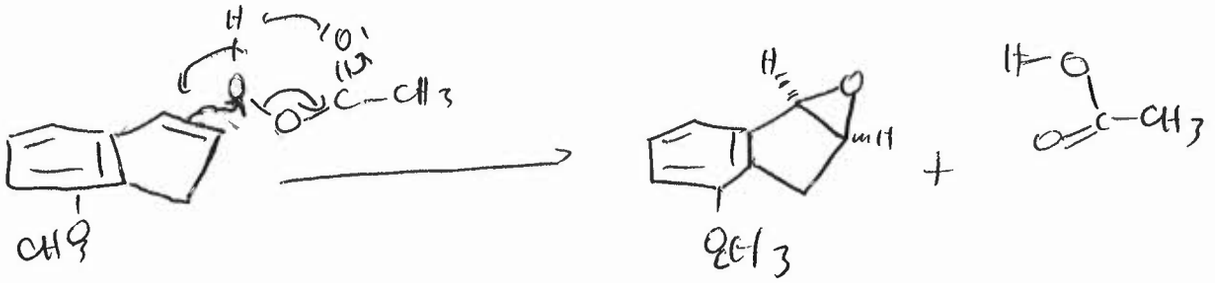
cis dihydroxylation

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

1

4) epoxydation (syn addition)

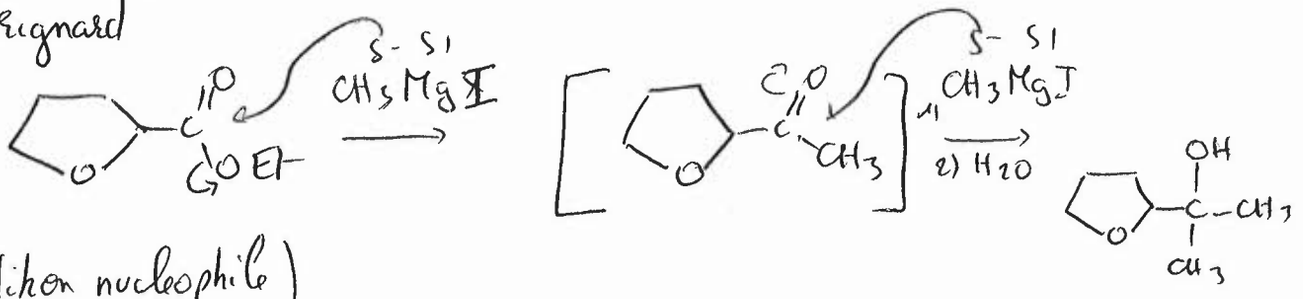
$CH_3CO_2H + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + CH_3-C(=O)-O-OH$



1

"Grignard"

5)



1

(Addition nucléophile)

2013-14

L2SV – Examen de Chimie Organique
8 janvier 2014 – corrigé

Diels Alder (cycloaddition 4+2)

6)

1

V) 6,75

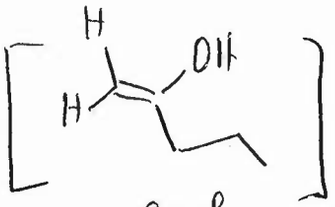
$H-C\equiv C-H$ — acétylène (C_2H_2) — 1 — 0,5

$\xrightarrow{NaNH_2}$ $H-C\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus} + NH_3$ — acétylure de sodium — 2 — 0,5

$\downarrow$ Br

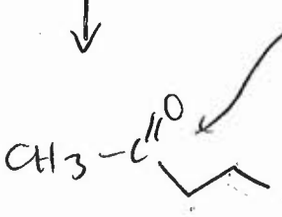
$H-C\equiv C-$ — 3 — 0,5

$\xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O}$



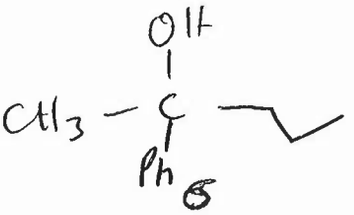
enol — 4 — 0,5

$\downarrow$ tautomerie



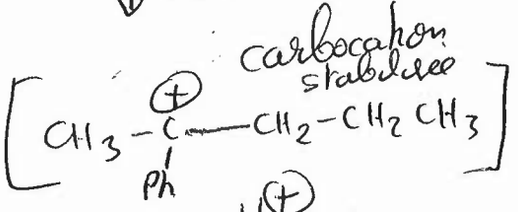
5 — $C_5H_{10}O$ — 0,5

$\xrightarrow{\overset{\delta-}{Ph}\overset{\delta+}{Mg}Br}$



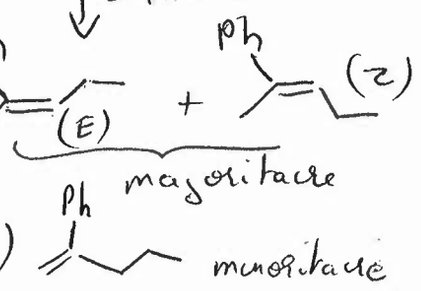
6 — 0,5

$\downarrow H^+$, $-H_2O$



$\downarrow -H^{\oplus}$

déshydratation selon Saytzeff ⇒ obtenues les plus substituées

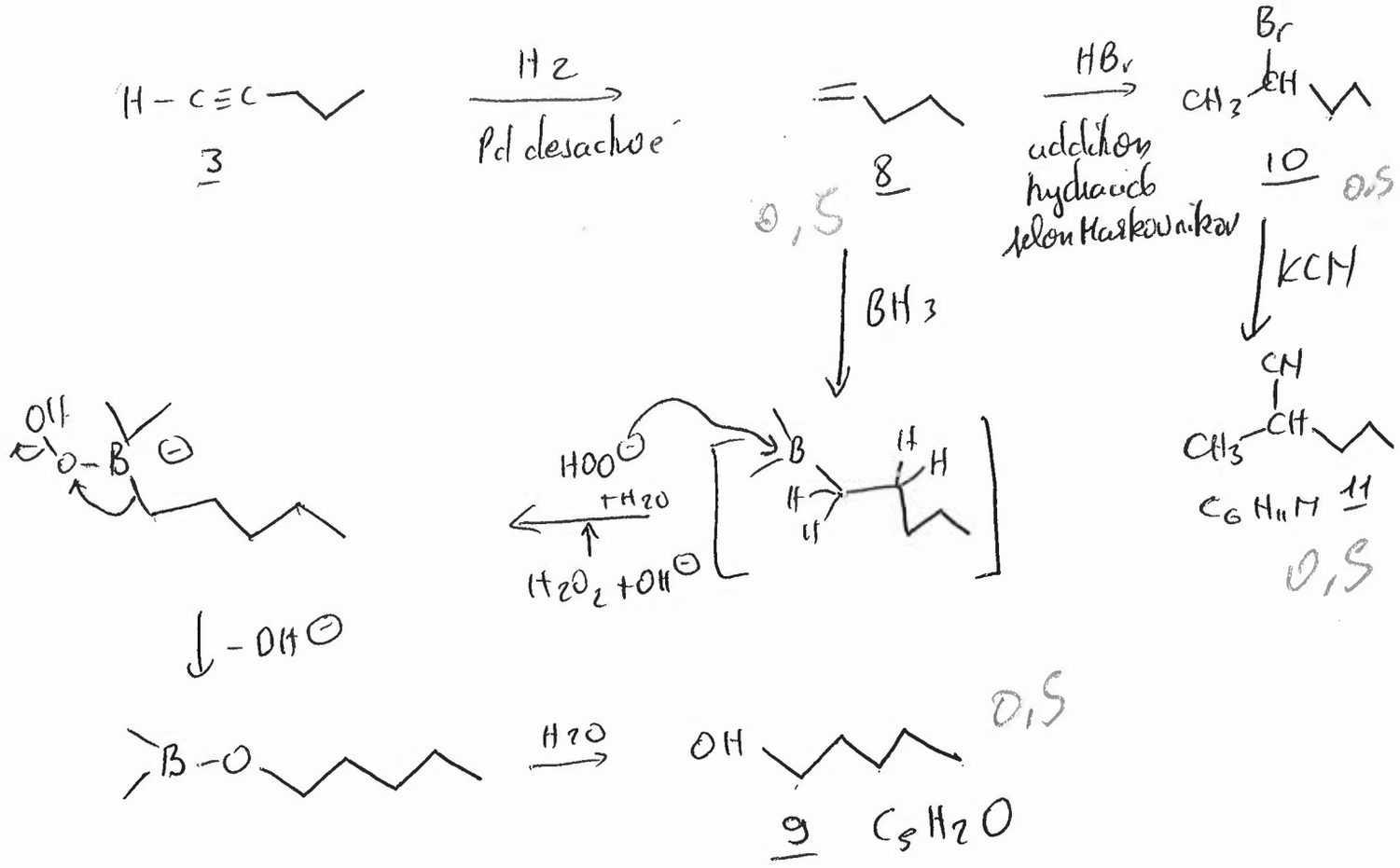


0,5 + 0,5 (E, Z Saytzeff)

7 ($C_{11}H_{14}$)

2013-14

L2SV – Examen de chimie organique
8 janvier 2014 – corrigé



préparation du bromure de phényl magnésium

$$PhBr + Mg \xrightarrow[\text{(ou THF)}]{\text{Ether}} Ph\text{-}MgBr$$

bromobenzène

magnésium métallique (tournures)

0,75