Université de Bourgogne 2014-15

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

note 21,75

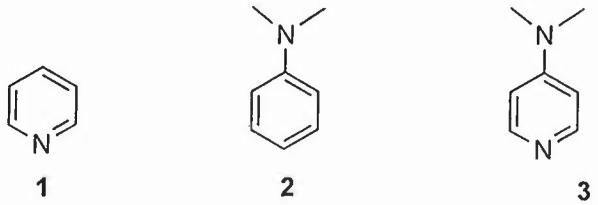
Examen de Chimie Organique

Mercredi 7 janvier 2015– 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.

4

I) (20 min) Couples acide-base

Soit les amines suivantes : pyridine **1**, *N,N*-diméthylaniline **2** et 4-diméthylaminopyridine **3**.



1 +1,5 +1,5

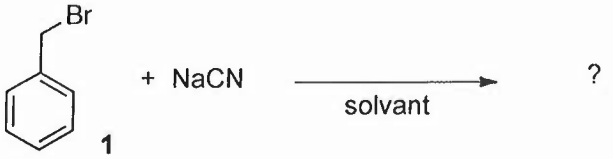
a) Ecrire les couples acide-base pour chaque amine.

b) Sachant que les pKa de **1**, **2** et **3** sont respectivement 5,23, 5,15 et 10,14, proposer une explication pour justifier leur pKa par l'interprétation des effets electroniques et l'écriture de formes mésomères limites.

4

II) (20 min) Effet de solvant

On considère la réaction suivante :



1 0,5 1+0,5 0,5+0,5 10,75

a) Ecrire la réaction complète.

b) De quelle type de réaction s'agit-il ?

c) La vitesse de la réaction dépend du solvant utilisé: v = 1 dans le cas de l'éther (μ = 1,15 D); v= 1300 dans l'acétone (μ = 2,69 D).
Sachant que la vitesse est d'ordre 1 par rapport à l'halogénure, écrire l'équation de vitesse et donner le mécanisme de cette réaction. Justifier l'influence du solvant.

III) (60 min) Chimie des alcènes et des alcynes

A) On réalise la synthèse du composé **6** à partir du benzène **1**, selon la suite de réactions suivantes (Schéma 1):

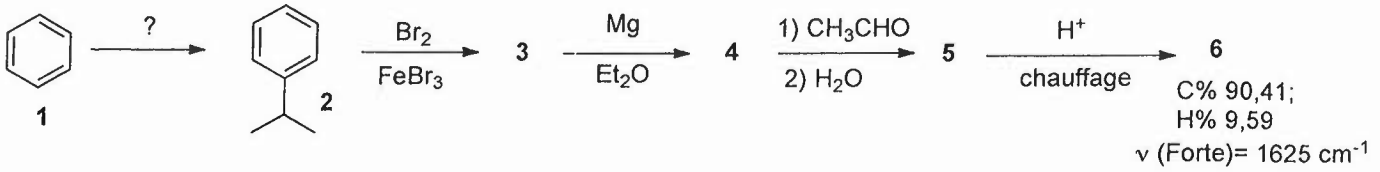


Schéma 1

0,75 a) Indiquer le(s) réactif(s) pour obtenir le composé **2**.

0,5 b) Donner le nom trivial ou selon l'IUPAC du composé **2**.

0,75 c) Le composé **2** réagit avec du dibrome en présence de bromure ferrique pour donner le composé **3**. Ecrire la réaction complète et donner la structure de **3**. Expliquer le rôle de $FeBr_3$. A priori un second isomère peut se former dans cette réaction mais la formation de celui-ci n'est pas observée. 0,75 Proposer une explication.

0,5 d) Le composé **3** réagit dans l'éther anhydre avec du magnésium pour donner **4** qui n'est pas isolé, et qui réagit avec l'éthanal pour conduire après hydrolyse au composé **5**. Le composé **5** présente une bande caractéristique en infrarouge à 3640 cm^{-1}. Ecrire les réactions complètes et donner la structure des composés **4** et **5**.

0,5

e) Le composé **5** est chauffé en milieu acide pour donner **6** qui a un pic de masse à 146, et dont la composition centésimale est C = 90,41% et H = 9,59%. Le composé **6** présente une bande caractéristique en IR à 1625 cm^{-1} et aussi trois signaux (caractéristiques) sur le spectre RMN ^1H, respectivement à 5,1 (intensité 1H), 5,6 (intensité 1H) et 6,7 ppm (intensité 1H). Calculer la formule brute de **6** ainsi que le nombre d'insaturation, et retrouver la structure en justifiant les données spectroscopiques. Expliquer la formation de **6** à partir de **5** en donnant le nom de la réaction. Proposer un mécanisme sachant que la cinétique est d'ordre 1.

0,75 + 0,75

B) Le composé **6** est utilisé pour préparer l'alcyne **7** (Schéma 2). Proposer une méthode.

1

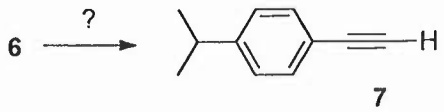


Schéma 2

C) On réalise alors la synthèse de plusieurs composés à partir de l'alcyne **7** (Schéma 3):

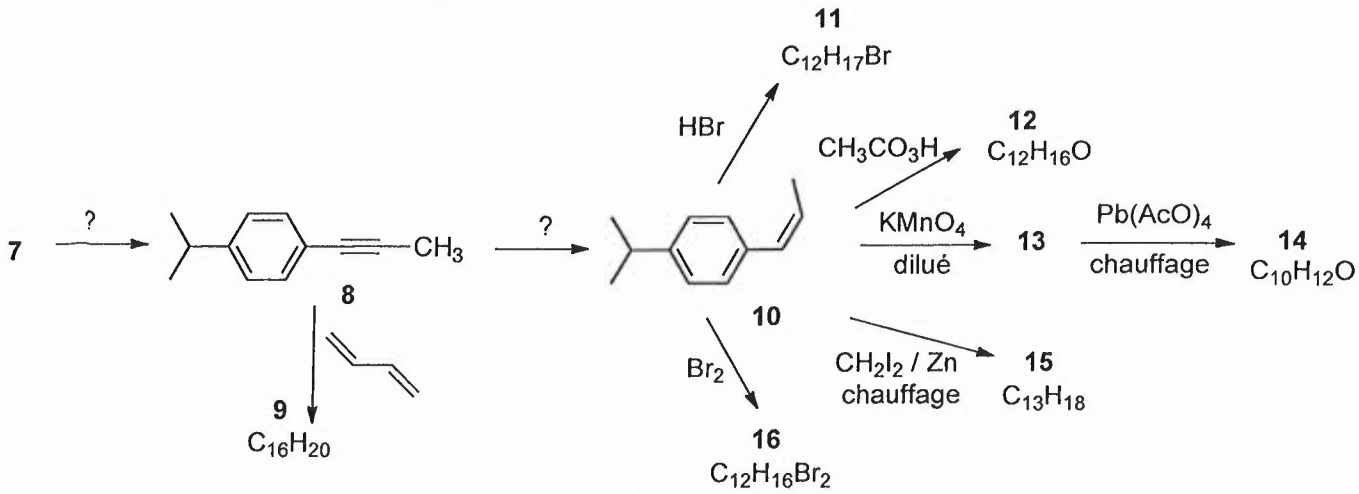


Schéma 3

0,5 a) Indiquer le(s) réactif(s) pour obtenir le composé **8** à partir de **7**.

0,5 b) Par chauffage le composé **8** réagit avec du butadiène pour donner un produit **9** de formule brute $C_{16}H_{20}$. Donner sa structure et le nom de la réaction.

0,5 c) Indiquer les conditions de réaction pour obtenir l'oléfine **10** à partir de **8**. Donner la configuration de la double liaison.

0,5 d) Le composé **10** réagit avec l'acide bromhydrique pour donner **11** de formule brute $C_{12}H_{17}Br$. Donner sa structure et expliquer sa formation en proposant un mécanisme de réaction.

0,5 e) Le composé **10** réagit avec de l'acide peracétique CH_3CO_3H pour donner **12** de formule brute $C_{12}H_{16}O$. Donner la structure de **12**.

0,5 + 0,5 f) Le composé **10** réagit avec du permanganate de potassium diluée pour donner **13** qui réagit ensuite avec du tétraacétate de plomb à chaud, pour conduire au composé **14** de formule brute $C_{10}H_{12}O$ et à l'éthanal CH_3CHO. Le composé **14** présente en IR une bande caractéristique à 2825 cm^{-1} et un signal en RMN ^1H d'intensité 1H, à 9,5 ppm. Donner la structure des composés **13** et **14**. Expliquer leur formation en donnant le mécanisme des réactions. Justifier les données spectroscopiques de **14**.

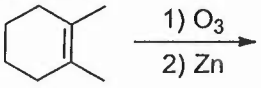
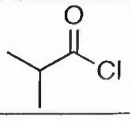
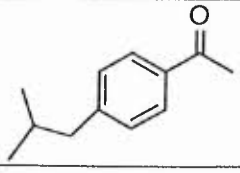
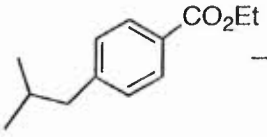
0,5 g) Le composé **10** réagit avec le diiodométhane et le zinc pour donner **15** de formule brute $C_{13}H_{18}$. Donner sa structure. Quel est le nom de cette réaction.

0,5 h) Le composé **10** réagit avec le dibrome pour donner **16** de formule brute $C_{12}H_{16}Br_2$. Donner sa structure et la configuration relative. Expliquer sa formation en donnant le mécanisme.

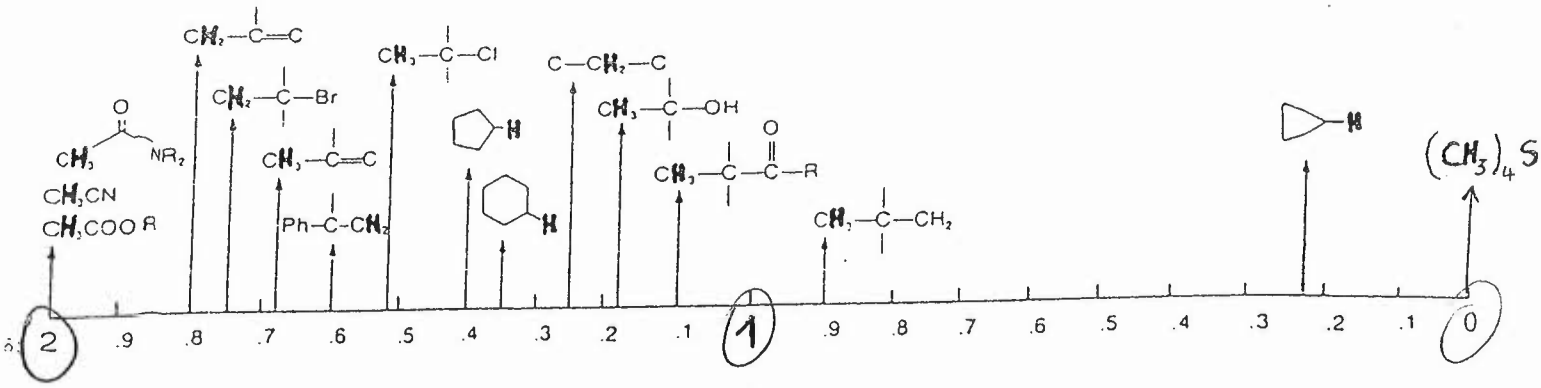
IV) (15 min) **Réactivité** 3

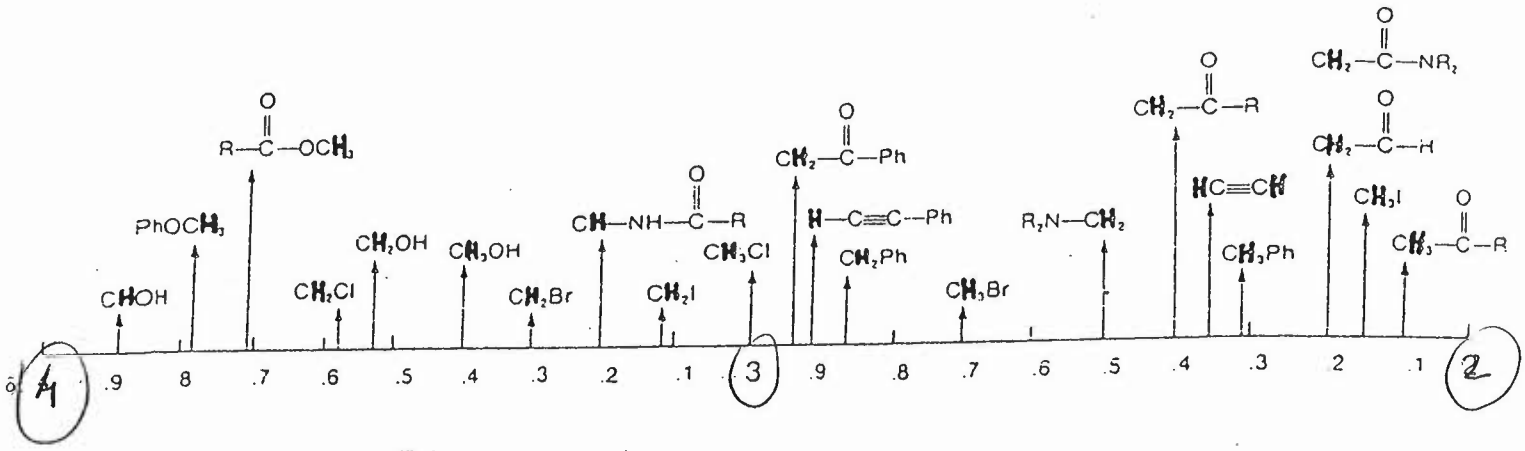
Ecrire les réactions complètes en donnant leur nom et la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses en donnant sommairement les mécanismes.

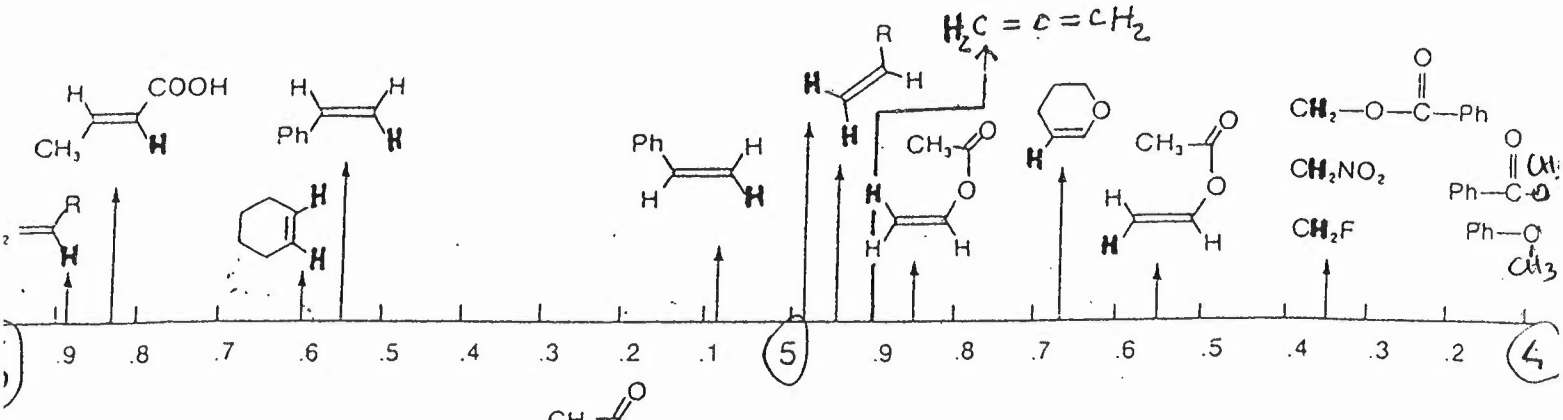
4 x 0,75

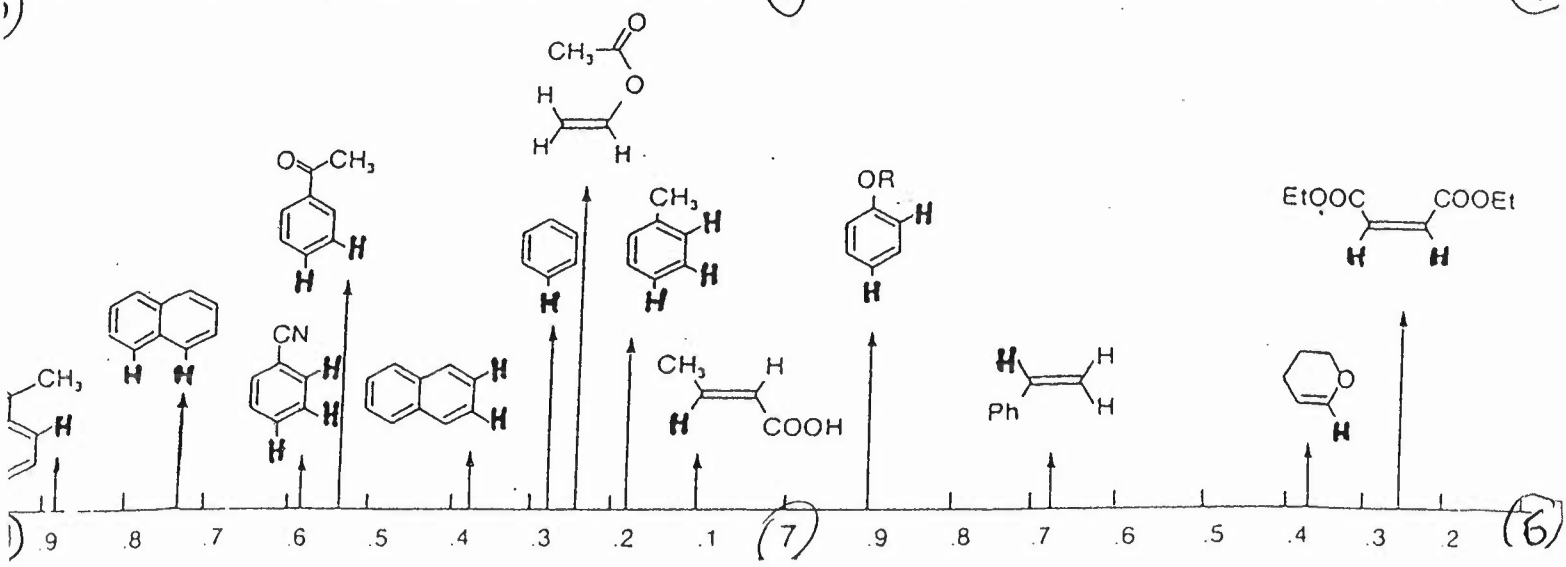
 1) O_3 → 2) Zn	 $AlCl_3$ → benzène
 1) $NaBH_4$ → 2) H_2O	 1) 2 MeMgBr → 2) H_2O

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









Tabl d'infrarouge

FRÉQUENCES 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)

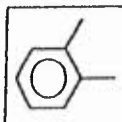
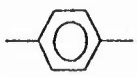
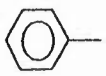
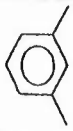
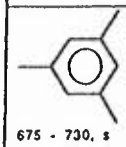
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3600	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3400	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3400	2 vC=O	f	
3500 - 3400	{ vNH libre { $v_a NH_2$ libre	F 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 l.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, δp 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 éthylèniques
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

L2SV - examen d'orga semestre 3

2014-15

Mercredi 7 janvier 2015

corrigé

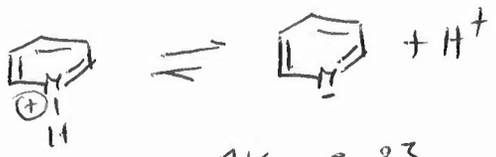
sur 21,75

(1)

I (4)

1

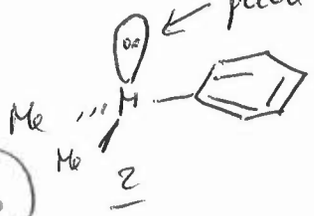
← paire non liante dans le plan du noyau



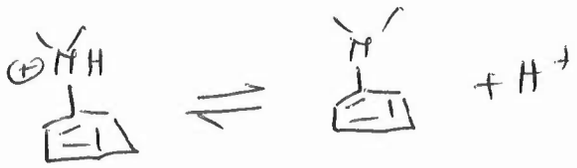
PKa 5,23

(1)

2

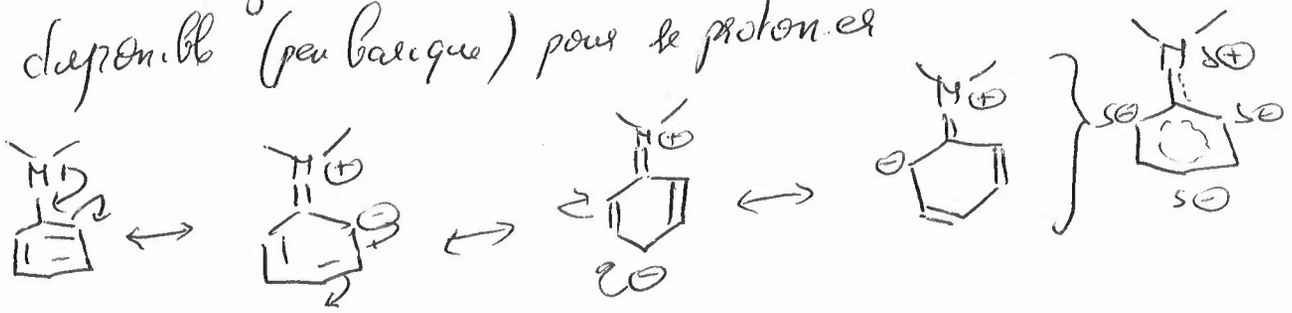


← paire non liante ⊥ au noyau



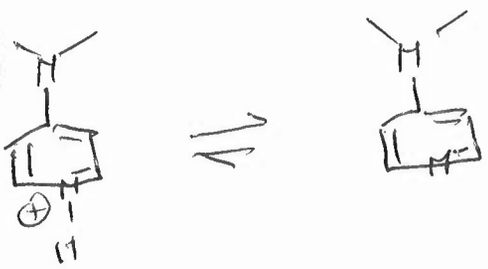
(1,5)

La paire non liante de l'amino participe à la delocalisation d'é avec le noyau aromatique, si bien que celle ci est pas disponible (peu basique) pour le proton.



← le groupement amino contribue à amplifier le caractère basique de la pyridine par effet mésomère donneur

(1,5)

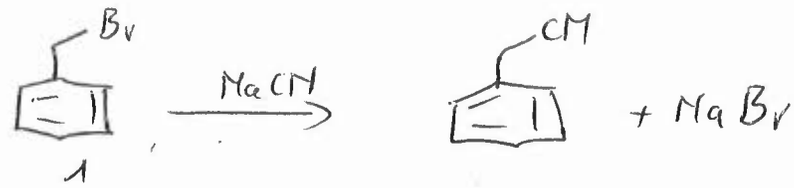


PKa 10,14

sur 18,75

II [4]

(1) a)



(0,5) b) substitution nucléophile

c) $v = k[1]$ cinétique d'ordre 1 ⇒ S_N1

(0,5) équation → l'étape lent de la réaction correspond à la formation du carbocation.

(1) méca

(0,5) stabilité du carbocation

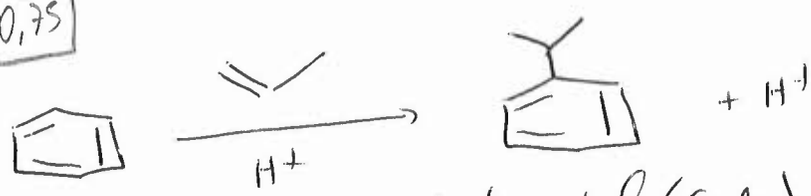
(0,5) effet de solvant

carbocation benzylique stabilisé par cage de solvat polaire et par de localisation du noyau aromatique

acétone plus polaire que l'éther
↳ réaction plus rapide

III A) (10,75)

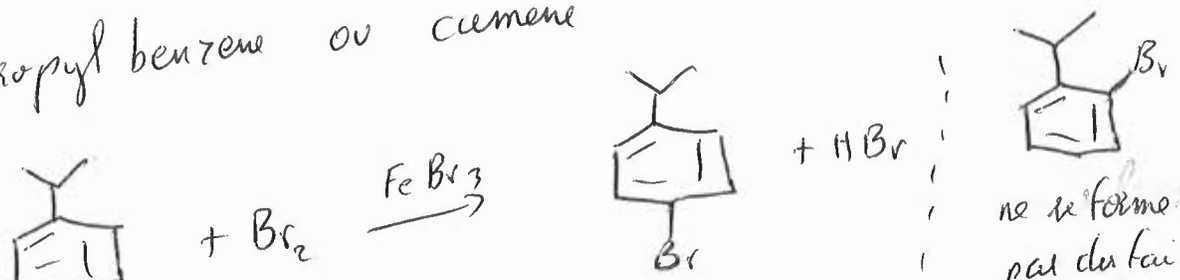
a)



(0,75) alkylation électrophile (S_EAr)

(0,5) b) isopropyl benzène ou cumène

c)



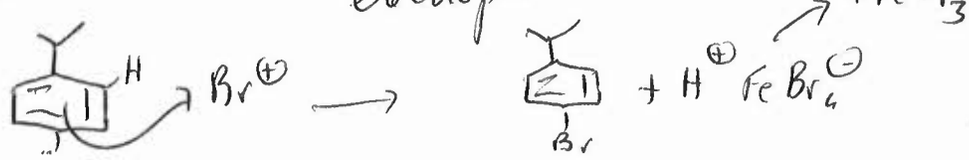
ne se forme pas du fait de l'encombrement stérique de l'isopropyl.

(0,75) produit

(0,75) méca + isomère

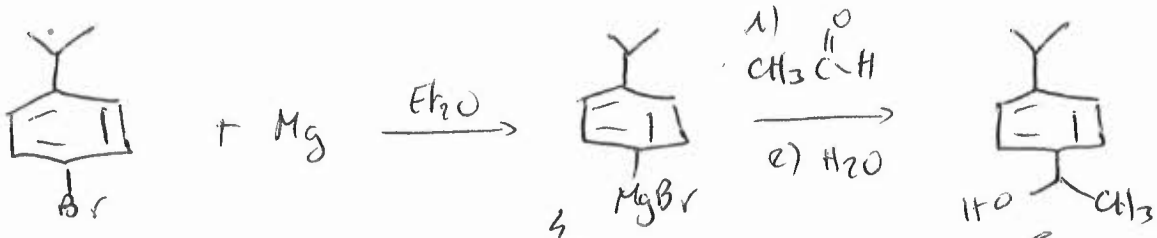
$FeBr_3 + Br_2 \rightarrow FeBr_4^{\ominus}\ Br^{\oplus}$

acide de Lewis — électrophile



Exam Orga L2SV - 7 janvier 2015 - corrigé

d)

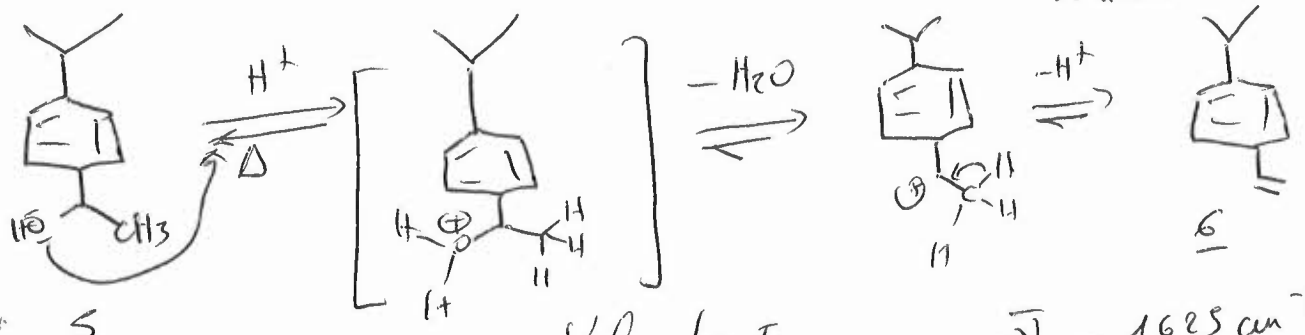


0,5 — 3 — 4 — 5

0,5 avec explication

$\bar{\nu}_{O-H}$ = vibration elongation liaison O-H alcool 3600 cm^{-1}

e)

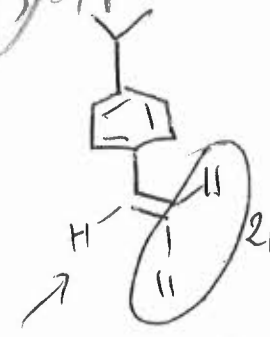


0,75 — 5 — mecanisme d'élimination E1 — 6

produit et mecan

0,75 explication +

$\bar{\nu}_{C=C}$ 1625 cm^{-1} vibration elongation C=C

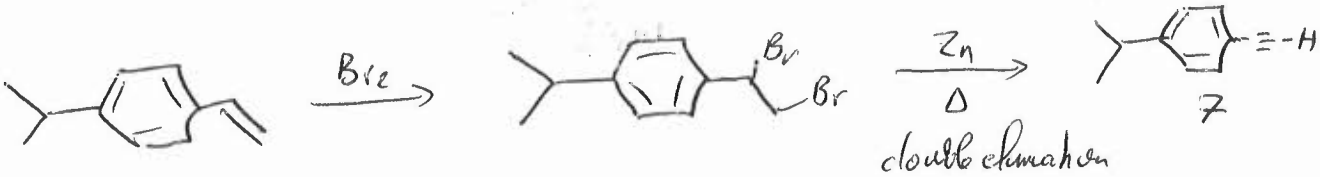


2 protons vinyliques 5.6 ppm

1 proton vinylique 6.6 ppm

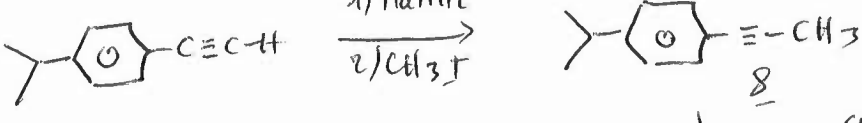
$$n\,C = \frac{146}{12} \times \frac{90{,}41}{100} = 11 \qquad n\,H = \frac{146}{1} \times \frac{9{,}59}{100} = 14 \Rightarrow C_{11}H_{14}$$

B)



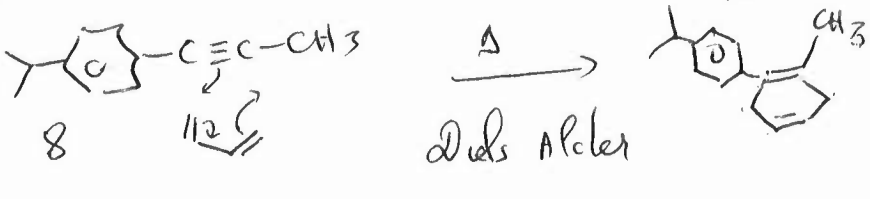
1 — 6 — 7

0,5 a)



8

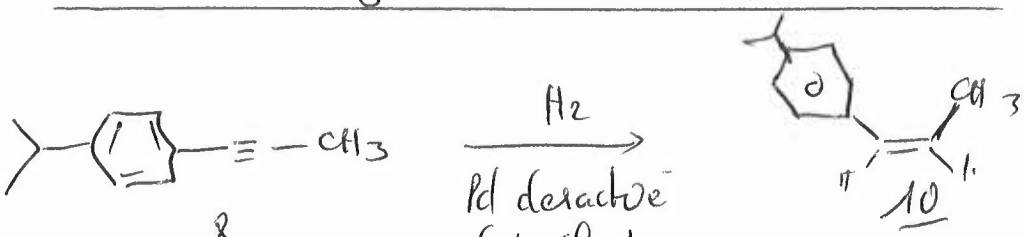
b) 0,5



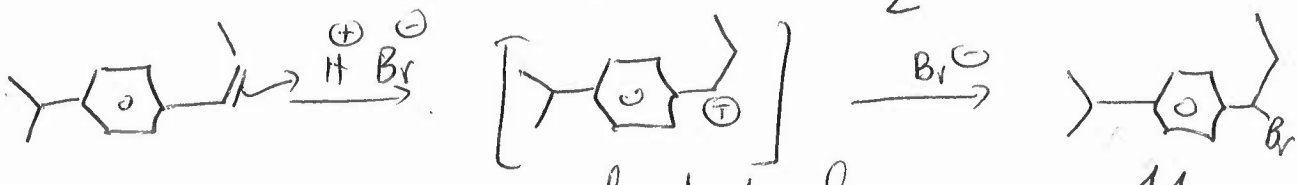
8 — Diels Alder — 9 $C_{16}H_{20}$

Examen d'orga - L2SV - 7 janvier 2015 - corrigé

c) (0,5)



d) (0,5)

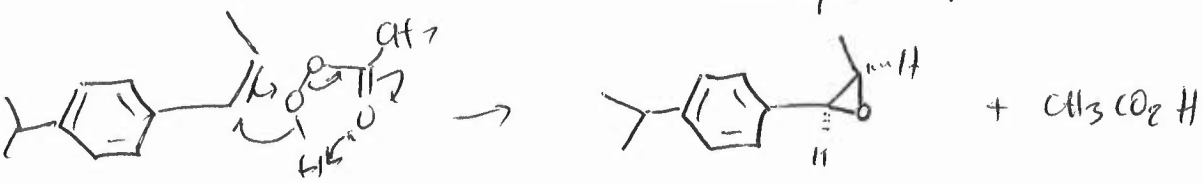


addition électrophile selon Markovnikov

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

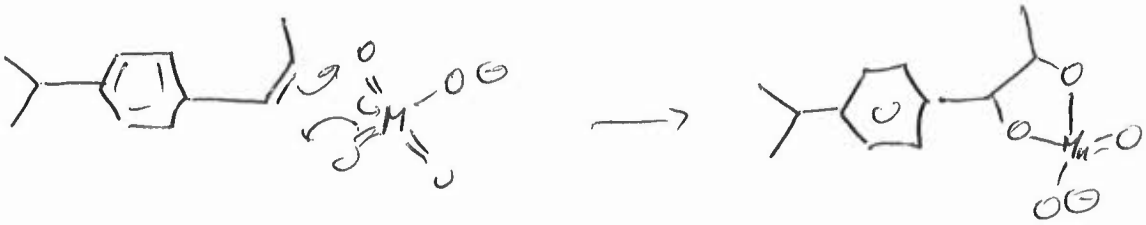
acide peracétique

(0,5)

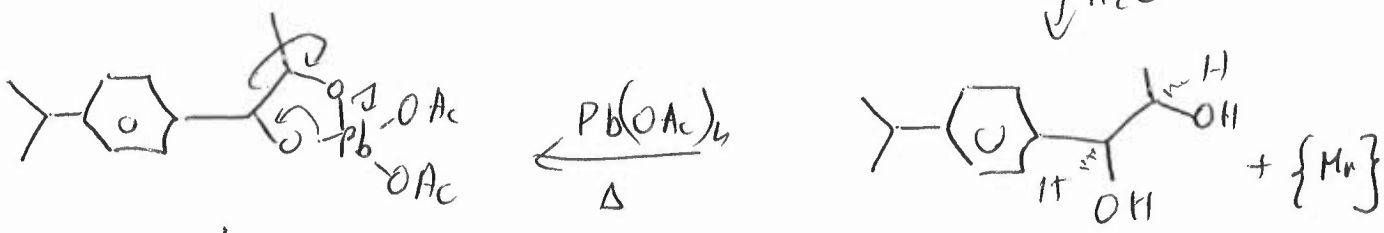


époxyde

f) (0,5)

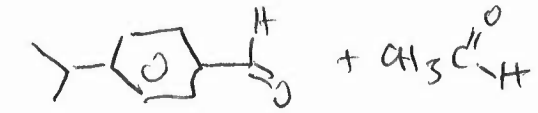


(0,5)



diol cis

Δ



1695 cm⁻¹ $\nu_{C=O}$

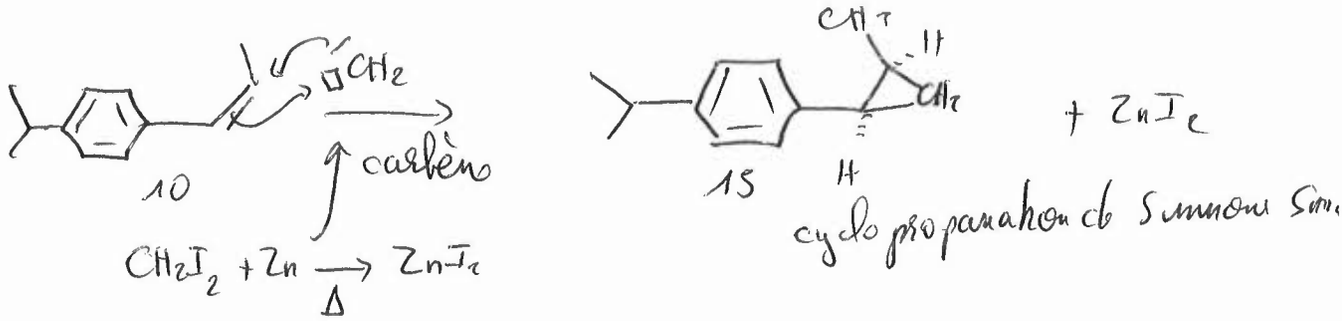
ν_{C-H} 2825 cm⁻¹ caractéristique d'aldéhyde

RMH'H 9,5 ppm

Exam d'orga L2SV 7 jan 2015 - corrigé

g)

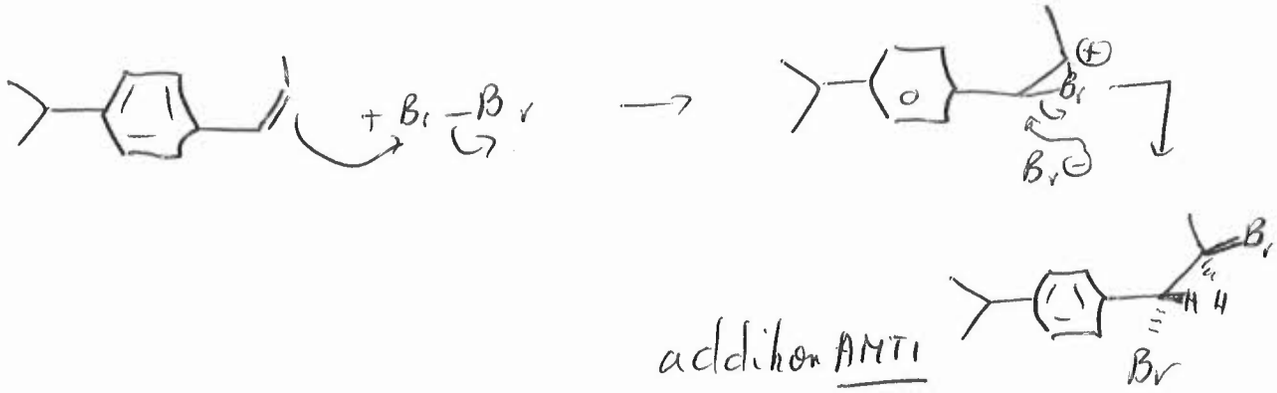
0,5



$CH_2I_2 + Zn \xrightarrow{\Delta} ZnI_2$

h)

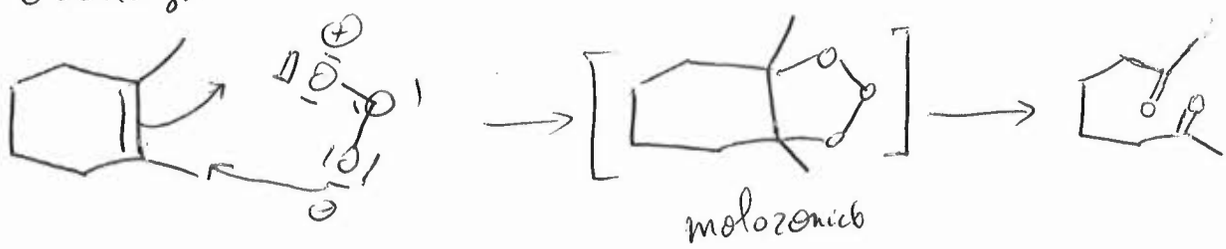
0,5



IV $\boxed{3}$

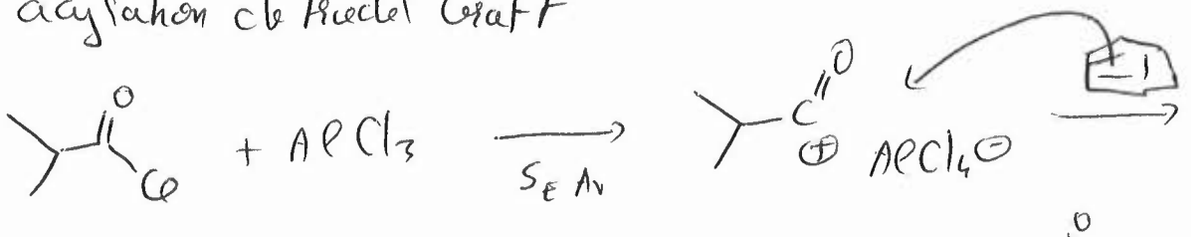
ozonolyse

0,75



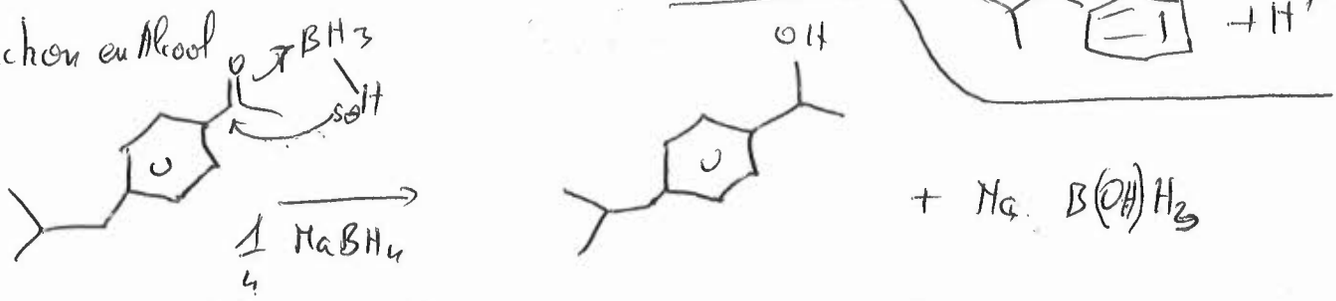
acylation de Friedel Craft

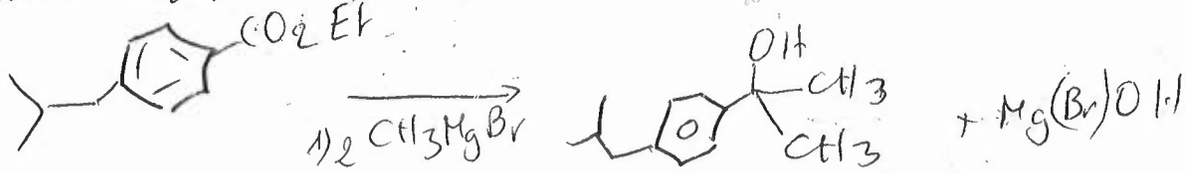
0,75



réduction en Alcool

0,75



Grignard sur esters

0,75