Université de Bourgogne **2015-16**

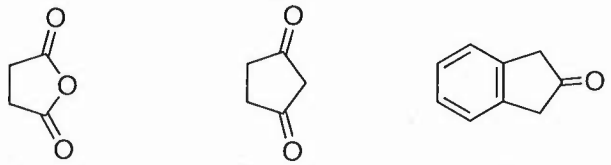
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique

Mercredi 6 janvier 2016– 8h30-10h30 (8h30-11h10 pour les étudiants disposant d'un tiers temps)
Les temps des exercices sont donnés à titre indicatif.
L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (15 mn) Couples acide-base

a) Ecrire les couples acide-base des composés **1-3** suivants:



1 **2** **3**

b) Attribuer les valeurs de pKa (8 ; 12 ; 23) aux couples acide-bases
c) Justifier votre réponse par les effets électroniques et l'écriture de formes mésomères limites.

II) (20 min) Polarité des solvants

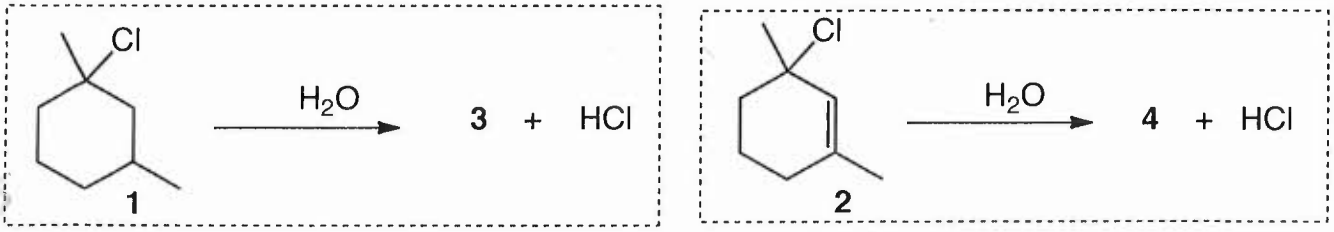
(le tableau peut servir pour répondre aux questions)
a) Nommer les solvants suivants.

	Nom ou nomenclature IUPAC	Moment dipolaire	Miscible: oui/non	Protique: oui/non
Et_2O				
CH_3COCH_3				
$CHCl_3$				
C_6H_6				
CH_3OH				
CH_3CN				
$PhNO_2$				

b) Retrouver la polarité des solvants parmi les valeurs suivantes: 0; 1,2; 1,7; 2,9; 3,9; 4,2
c) Donner l'unité de moment dipolaire.
d) Indiquer s'il s'agit de solvants miscibles dans l'eau ou non
e) Indiquer s'il s'agit de solvants protiques ou non
f) Donner les formules semi-développées des 7 solvants et indiquer pour chacun la direction du moment dipolaire (convention de sens: δ+ -> δ-)

III) (20 mn) Mécanisme d'hydrolyse

L'hydrolyse des chlorures **1** et **2** conduit respectivement aux produits **3** et **4** présentant une bande d'absorption IR caractéristique à 3600 cm^{-1}.



2x1 a) Ecrire les réactions complètes et donner la structure des produits **3** et **4**.

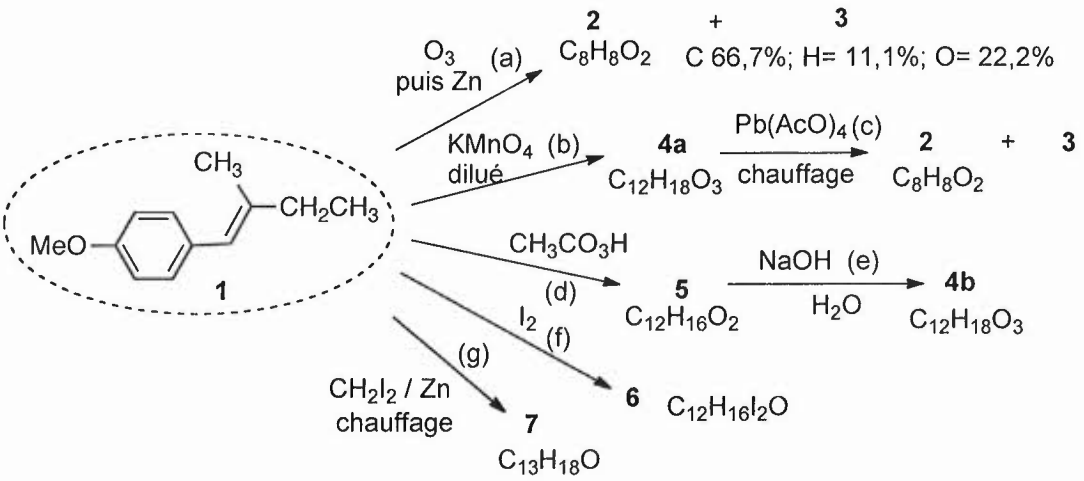
0,5 b) Justifier la bande IR pour les produits **3** et **4**.

1,5 c) Sachant que la cinétique d'hydrolyse ne dépend que de la concentration en chlorure **1** ou **2**, écrire la vitesse des réactions en fonction de la concentration. Indiquer par quel type de mécanisme les chlorures **1** et **2** sont hydrolysés.

1 d) Un des chlorures s'hydrolyse plus vite que l'autre. Proposer une explication en comparant la stabilité relative des intermédiaires réactionnels.

IV) (45 min) **Chimie des alcènes et méthodes spectroscopiques RMN, IR**

1,5 On réalise un ensemble de réactions à partir de l'alcène **1** (Schéma):



Schéma

(a) L'ozonolyse de **1** conduit aux composés **2** de formule brute $C_8H_8O_2$ et **3** dont la composition centésimale est la suivante: C%= 66,7 ; H%= 11,1 ; O%= 22,2 (voie a).

1,5 - Calculer la formule brute du composé **3** (on donne les masses atomiques C:12, H: 1 et O: 16) et son nombre d'insaturation (n_i ou DBE).

Les spectres RMN ^{1}H et IR des composés **2** et **3** sont donnés ci-dessous:

- Donner la formule développée des composés **2** et **3** et justifier leur structure par l'interprétation des spectres RMN et IR. Vous indiquerez le déplacement chimique des signaux RMN, leur intégration ainsi que leur multiplicité. En IR, justifier uniquement les bandes notées d'un astérisque. 2x1,5
- Sachant que les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés sur un appareil 300 MHz et que 1 ppm correspond à 300 Hz, donner la valeur des couplages J pour les signaux à 6,93 ppm et 7,77 ppm (composé **2**), et à 0,99 ppm et 2,38 ppm (composé **3**). Indiquer s'il s'agit de couplage ^1J, ^2J ou ^3J. 1

(b) La réaction de **1** avec le permanganate de potassium dilué donne un composé **4a** de formule brute $C_{12}H_{18}O_3$ (voie b). Représenter la structure de **4a** dans l'espace en précisant sa stéréochimie. Justifier la formation de **4a** à partir de **1** par l'écriture du mécanisme de la réaction. (NB: On précise que **4a** est racémique). 1

(c) Le composé **4a** est ensuite chauffé avec du tétraacétate de plomb pour donner les composés **2** et **3** (voie c). Justifier cette réaction par l'écriture d'un mécanisme. 1

(d) La réaction de **1** avec l'acide peracétique conduit au composé **5** de formule brute $C_{12}H_{16}O_2$ (voie d). Représenter la structure de **5** dans l'espace en précisant sa stéréochimie. Justifier la formation de **5** à partir de **1** par l'écriture du mécanisme de la réaction. 1

(e) L'hydrolyse basique de **5** conduit au composé **4b** de formule brute $C_{12}H_{18}O_3$ (voie e). Représenter la structure de **4b** dans l'espace en précisant la stéréochimie. Justifier la formation de **4b** à partir de **5** par l'écriture du mécanisme de la réaction. (NB: On précise que **4b** est racémique). Indiquer la relation d'isomérie entre **4a** et **4b**.

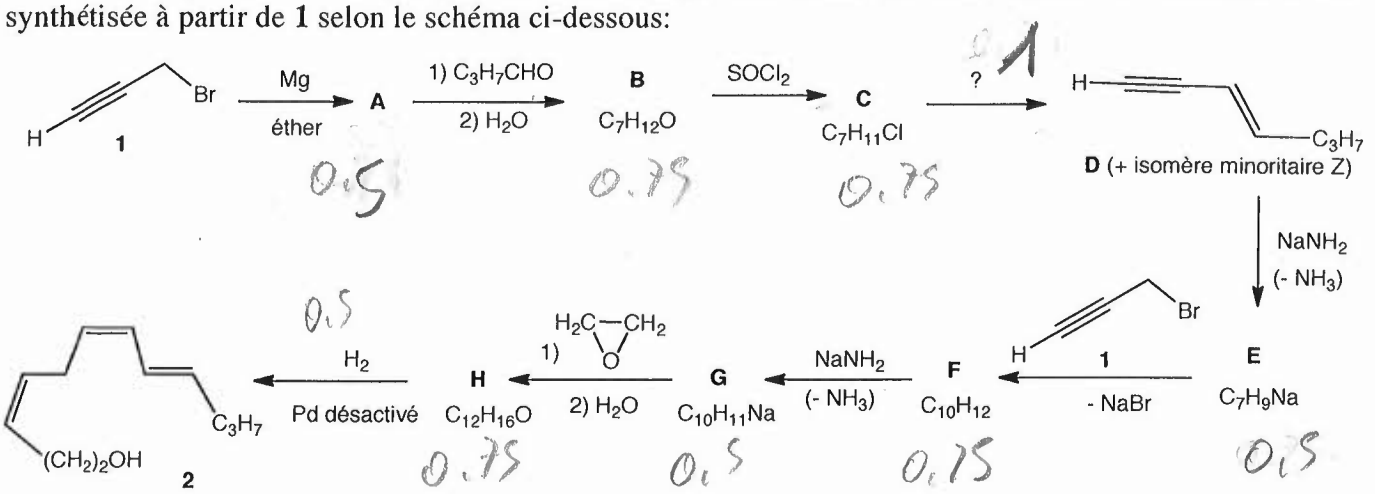
(f) La réaction de **1** avec le diiode donne un composé **6** de formule brute $C_{12}H_{16}I_2O$ (voie f). Représenter la structure de **6** dans l'espace en précisant la stéréochimie. Justifier la formation de **6** à partir de **1** par l'écriture du mécanisme de la réaction.

(g) Enfin, la réaction de **1** avec le diiodométhane en présence de zinc conduit au composé **7** de formule brute $C_{13}H_{18}O$ (voie g). Représenter la structure de **7** dans l'espace en précisant sa stéréochimie. Justifier la formation de **7** à partir de **1** par l'écriture d'un mécanisme de réaction.

cf page 4 pour les spectres RMN et infrarouge des composés 2 et 3

V) (20 min) Chimie des alcynes et synthèse organique

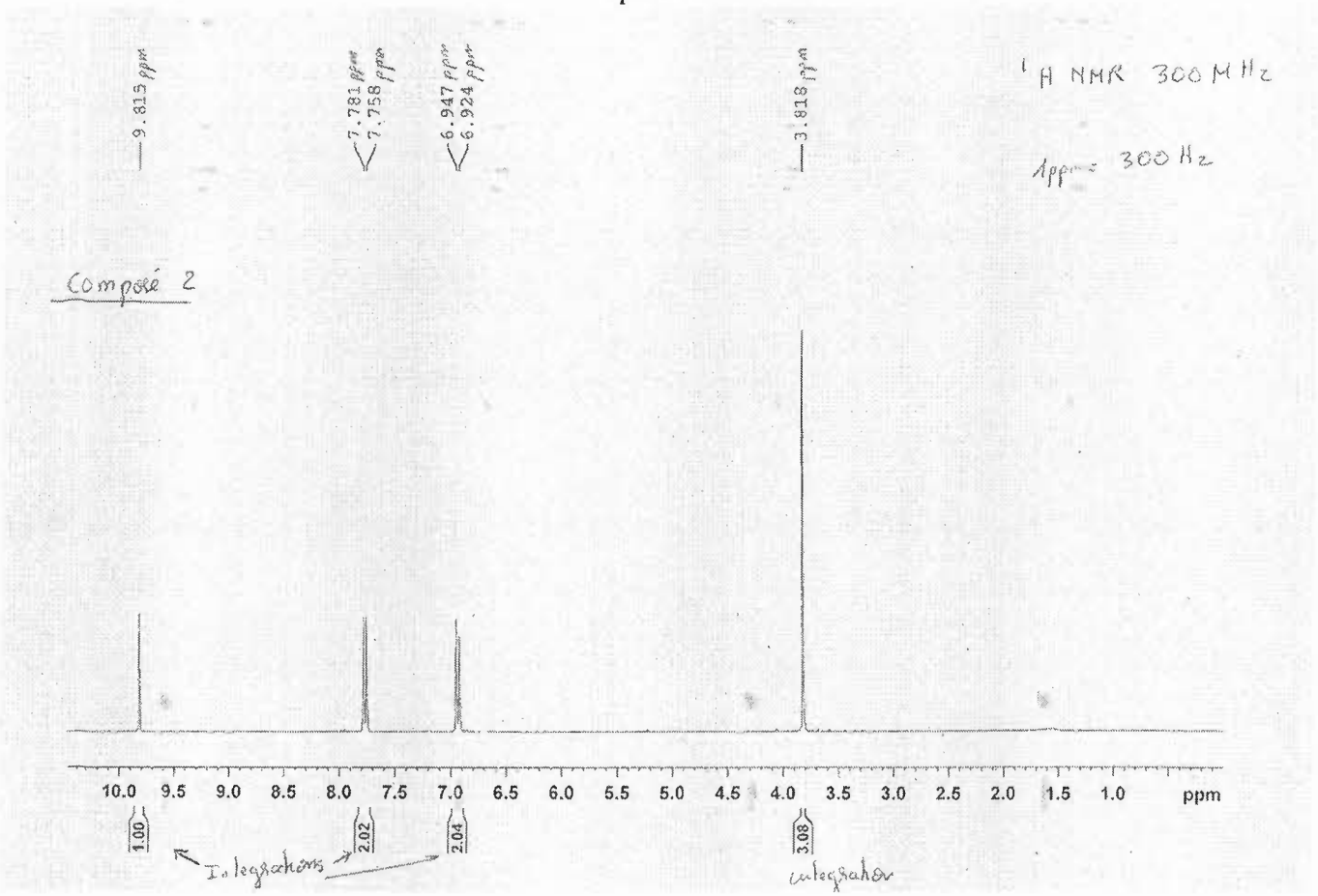
Les phéromones sont des substances naturelles qui sont essentielles pour la communication entre les insectes. La phéromone **2** qui permet le marquage des pistes par une variété de termites, a été synthétisée à partir de **1** selon le schéma ci-dessous:



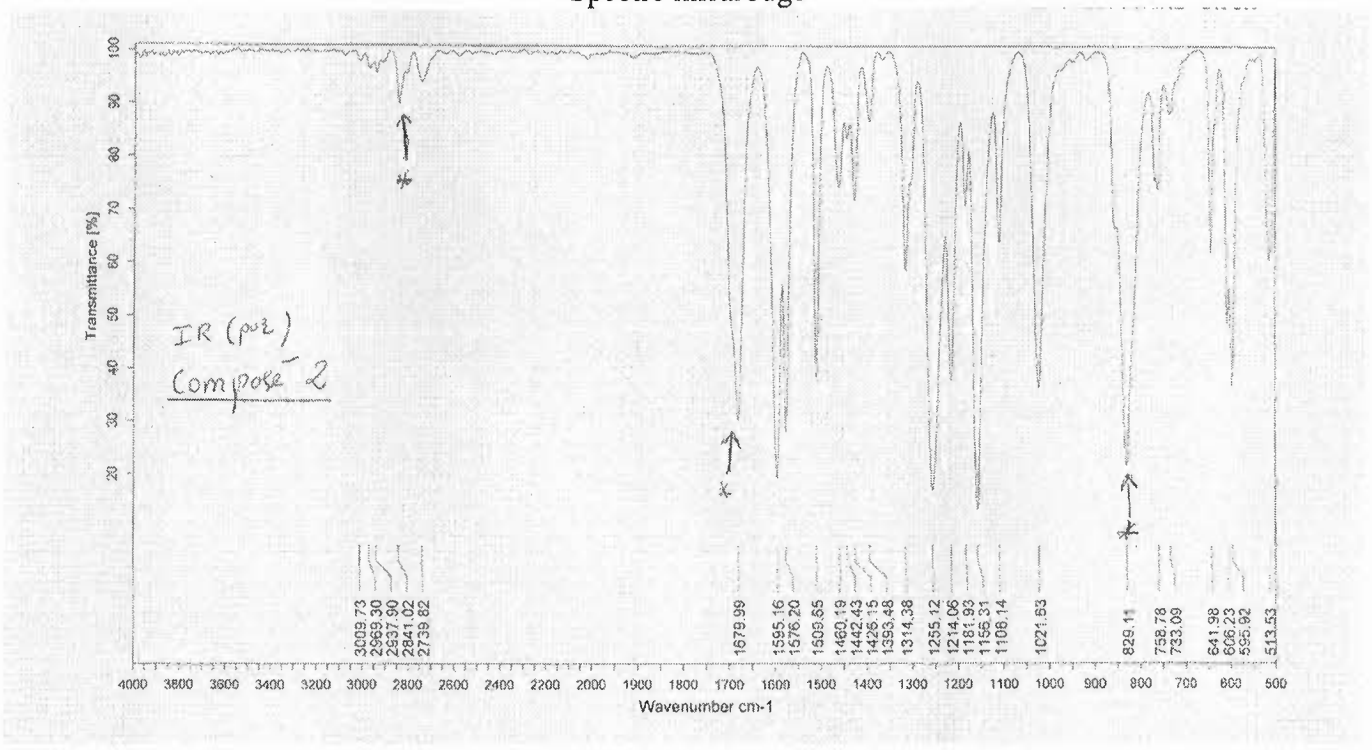
a) Retrouver la structure des composés **A** à **C** et **E** à **H**, en justifiant suffisamment vos réponses.
b) Indiquer le réactif nécessaire à la transformation de **C** en **D**. Donner la structure de l'isomère **D** minoritaire (Z) et justifier sa formation.
c) Pourquoi du palladium désactivé est utilisé dans la dernière étape?

Exercice IV - Composé 2

Spectre RMN ^{1}H

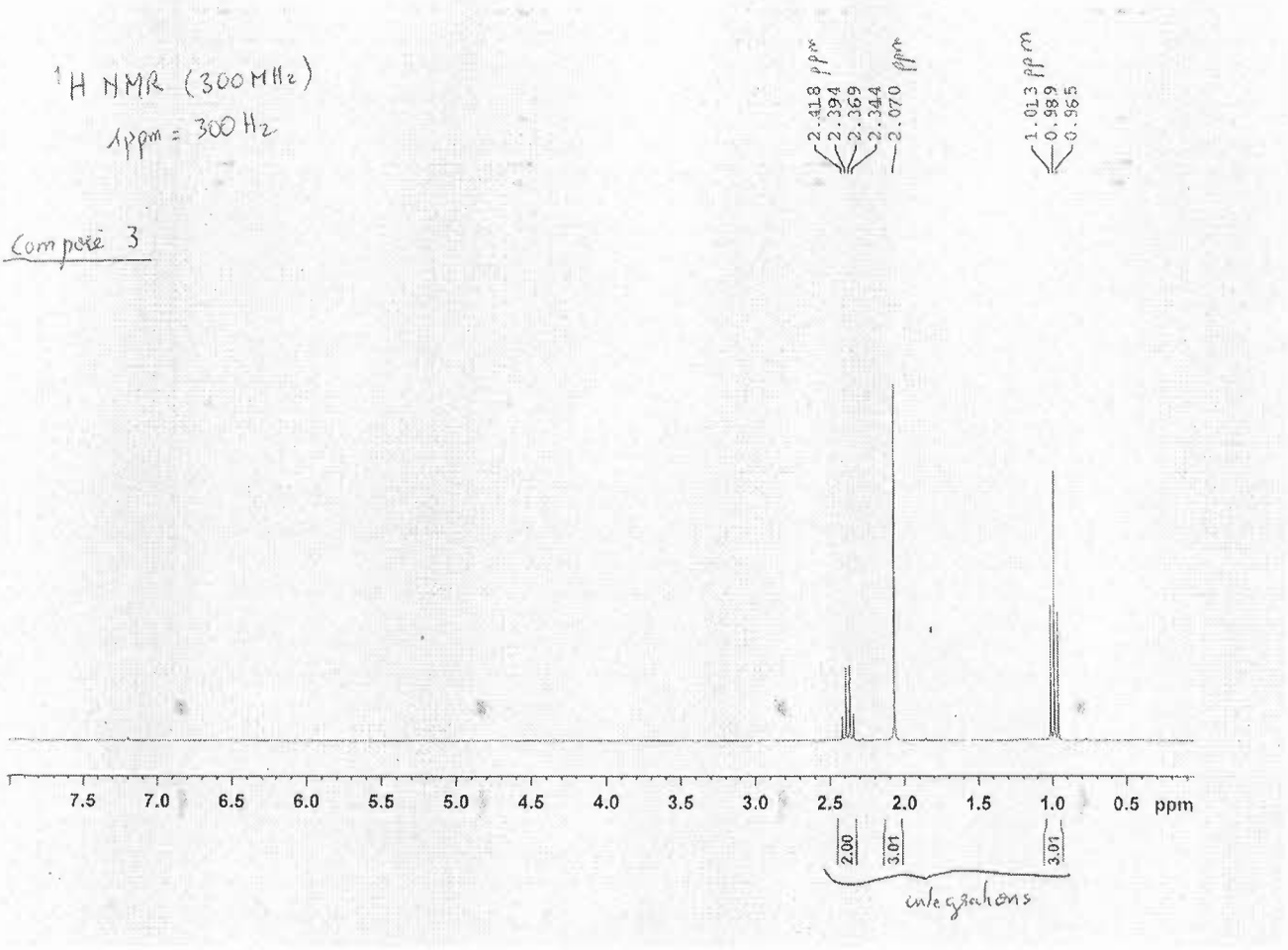


Spectre infrarouge

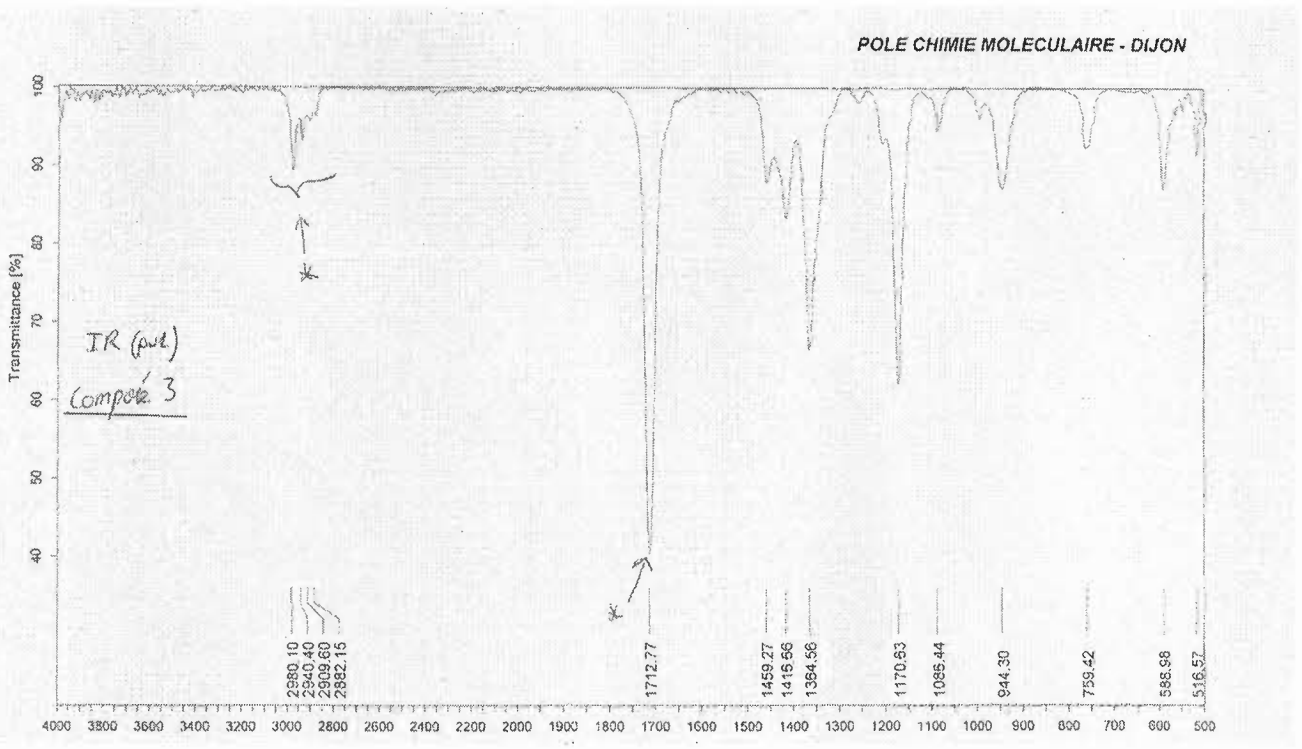


Exercice IV - Composé 3

Spectre RMN ^{1}H



Spectre 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	ν OH libre	v	Oximes
3640-3590	ν OH libre	m	Alcools et phénols
3550-3500	ν OH libre	m	Acides carboxyliques
3550-3450	ν OH associé	v	Alcools (dimères)
3550-3200	2ν C=O	f	
3500-3300	ν NH libre	F ou m	Amines et amides
	ν_a NH libre	$(\nu_a-\nu_s)NH_2=80\ cm^{-1}$	
3500-3050	ν NH associé	m	Amines et amides
3400-3200	ν OH associé	F et L	Alcools polymères
3320-3310	ν CH	F	Alcynes-1
3095-3050	ν_a CH_2	m	Alcènes
3075-3030	ν CH	m-f	Aromatiques
3040-2990	ν CH	F-m	Alcènes
	ν_s CH_2		
3000-2500	ν OH associé	m et L	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970-2950	ν_a CH_3	F	Alcanes
2935-2915	ν_a CH_2	F	Alcanes
2930-2920	ν_a CH_3	F	Ar-CH_3
2880-2860	ν_s CH_3	F	Alcanes
2865-2845	ν_s CH_2	F	Alcanes
2835-2825	ν_s CH_3	-	O-CH_3
2825	ν_s CH	m	Aldéhydes (+harmonique ou combinaison)
2650-2550	ν_s SH	f	Thiols
2260-2240	ν C≡N	f	Nitriles saturés
2260-2190	ν C≡C	v	Acétyléniques disubstitués
2230-2215	ν C≡N	F	Nitriles conjugués
2140-2100	ν C≡C-H	f	Alcynes-1
1975-1950	ν C=C=C	m	Allènes
1815-1770	ν C=O	F	Chlorures d'acides
1795-1760	ν C=O	F	γ-lactones
1780-1740	ν C=O	F	Carbonates non cycliques
1780-1750	ν C=O	F	Chlorures d'acides insaturés
1750-1735	ν C=O	F	δ-lactones
1745-1735	ν C=O	F	Esters saturés
1740-1725	ν C=O	F	Aldéhydes
1735-1715	ν C=O	F	Esters d'acides aromatiques
1725-1720	ν C=O	F	Esters formiques

Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1725-1705	ν C=O	F	Cétones
1720-1700	ν C=O associé	F	Acides carboxyliques (dimères)
1710-1660	ν C=O libre	F	Amides secondaires
1690-1670	ν C=O libre	F	Amides primaires
1685-1660	ν C=N	f	Oximes aliphatiques
1680-1630	ν C=O associé	F	Amides primaires (solides)
1680-1620	ν C=C	v	Double liaison non conjuguée
1678-1668	ν C=C	v	RCH=CHR' (trans)
1670-1620	ν C=O associé	F	Amides primaires (solides)
1662-1652	ν C=C	v	RCH=CHR' (cis)
1658-1648	ν C=C	m	RR'C=CH_2
1650-1620	δ NH	F	Amides primaires (solides)
1650-1580	δ NH	m-F	Amines primaires
1650-1550	δ NH	f	Amines secondaires
1650-1590	ν C=C	F	C=C cojugués avec C=C ou C=O
1650-1640	ν C=C	v	R-CH=CH_2
≈1625	ν C=C	F	Ar-C=C-
1620-1565	ν C=C		Noyaux aromatiques
1620-1590	δ NH	F	Amides primaires
1570-1515	δ NH	F	Amides secondaires (solides)
1550-1510	δ NH	F	Amides secondaires
1525-1470	ν C=C	v	Noyaux aromatiques
1523	N=O dans NO_2	F	Composés nitro
1475-1450	δ CH2	m	Alcanes
1475-1450	δ_a CH3	m	Alcanes
1460-1400	δ_s O-C-O	F	Carboxylates

~ 1455	δCH_2	F	Cycloalcanes
1440 - 1395	νC-O	v	Acides carboxyliques (couplée avec δOH)
1420 - 1405	νC-N	m	Amide (primaires)
1385 - 1375	$\delta_s CH_3$	m	Alcanes
1370 - 1250	νC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δCH	f	-CH (tertiaire)
1320 - 1210	νC-O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	ν_aC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1300 - 1200	νC-N	m	Amide (secondaires)
1280 - 1230	Respiration "contraction du cycle"	m	Epoxydes
1280 - 1250	$\delta_s CH_3$	tF	-Si-CH_3

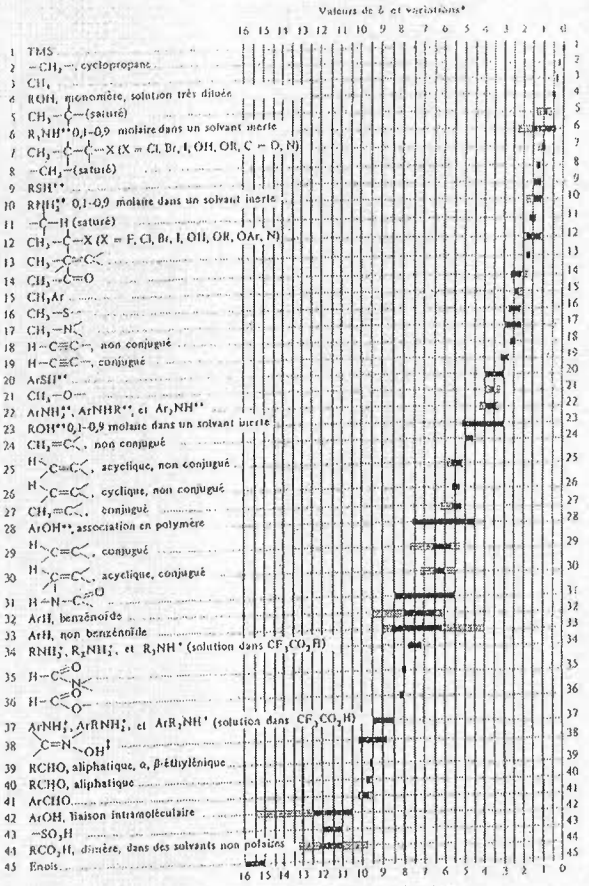
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1270 - 1150	νC-O	F	Esters aliphatiques
1256 - 1232	νC-O	F	Esters acétiques
1225 - 950	δCH(d.p.)	f	Aromatiques
1220 - 1020	νC-N	m	Amines aliphatiques
1200 - 1170	νC-O	F	C_2H_5COOR
1200 - 1000	νC-O	F	Alcools
1185 - 1175	νC-O	F	Esters formiques
1175 - 1165	νC-C	F	CH_3-CH-CH_3 (isopropyle)
1150 - 1100	ν_sC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1150 - 1070	ν_aC-O-C	F	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δCH (h.p.)	tf	Certains éthylèniques
960 - 930	νN-O	v	Oximes
950 - 810	ν_aC-O-C	v	Epoxydes
860 - 750	νSi-C	tF	-Si-CH_3
830 - 550	νC-Cl	F	Composés monochlorés aliphatiques
700 - 500	νC-Br	F	Composés monobromés aliphatiques
680 - 610	δCH	F	Alcynes-1
600 - 460	νC-I	F	Composés monoiodés aliphatiques

BANDES CARACTÉRISTIQUES D'I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

m medium; s strong

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			

Table RMN 1 : *Déplacements chimiques en RMN ^1H*



* Domaine normal. Le grisé indique des extensions possibles de ce domaine.

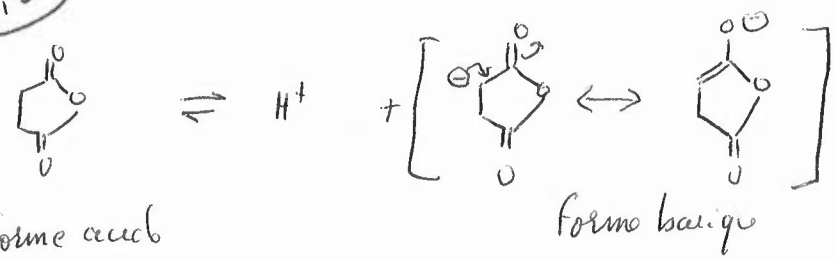
** Positions d'absorption dépendant de la concentration et déplacées vers des δ plus faibles par dilution.

Univ de Bourgogne — Examen Chimie Organique L2SV — 2015-16

6 janvier 2016 – corrigé

(1) (34)

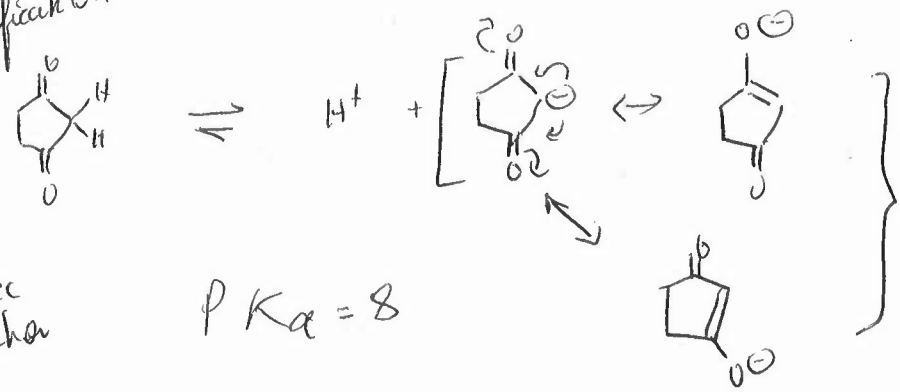
I) (4,5)



forme acide — forme basique

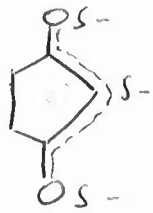
0,75 + 0,75 pKa avec justification

pKa 23 délocalisation de l'anion sur 3 atomes dont 1 carbonyle

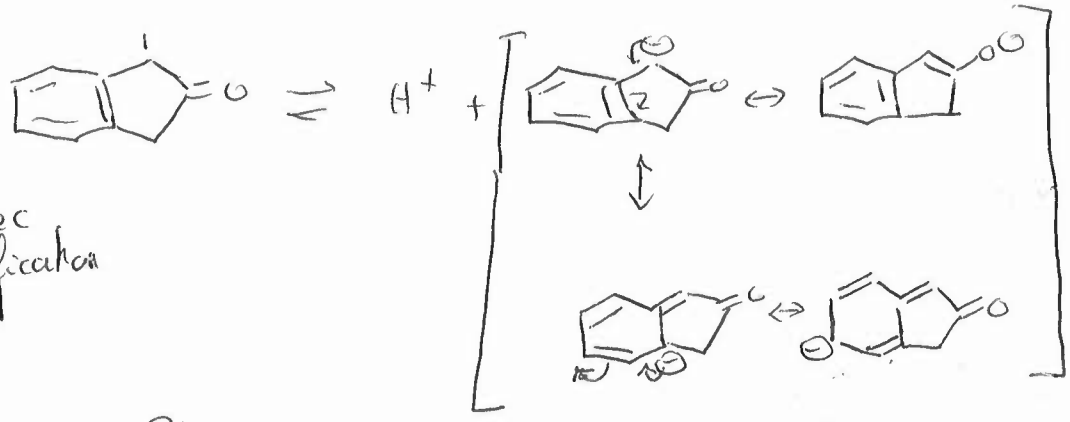


0,75 + 0,75 pKa avec justification

PKa = 8



pKa 9 délocalisation de l'anion sur 5 atomes dont 2 carbonyles



0,75 + 0,75 pKa avec justification

PKa 12

délocalisation dans 1 c=o et le noyau aromatique (moins favorable)

II) (7)

a) Nommer les solvants suivants.

		Nom ou nomenclature IUPAC	Moment dipolaire	Miscible: oui/non	Protique : oui/non
1	Et_2O	diethyl ether	1.2	non	non
1	CH_3COCH_3	acetone	2.9	oui	non
1	$CHCl_3$	chloroforme	1.2	non	non
1	C_6H_6	benzene	0	non	non
1	CH_3OH	methanol	1.7	oui	oui
1	CH_3CN	acetonitrile	3.9	oui	non
1	$PhNO_2$	nitrobenzene	4.2	non	non

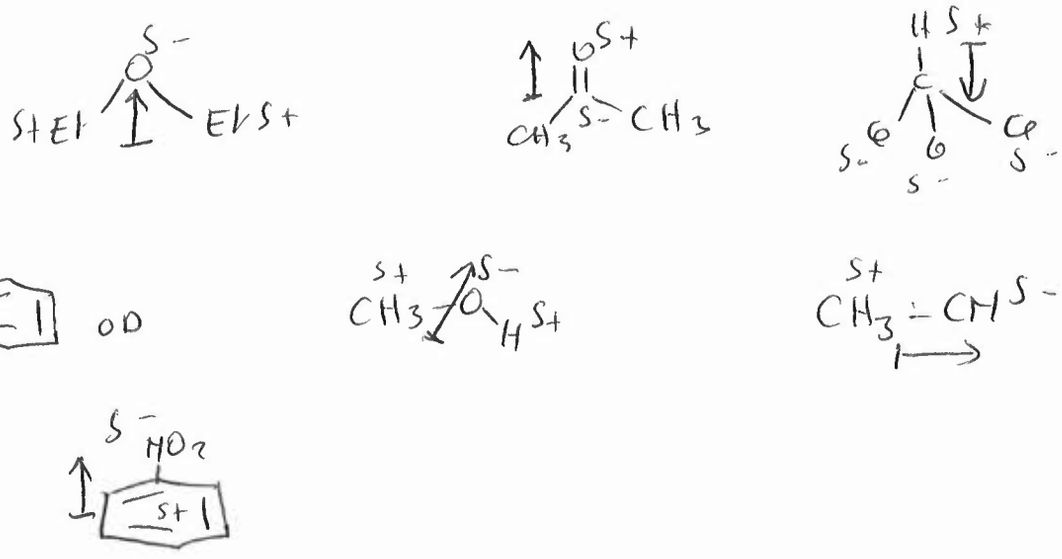
b) Retrouver le moment dipolaire ⟶

1 - exam 6 jan 2016 - corrigé

c) unité de moment dipolaire : le Debye

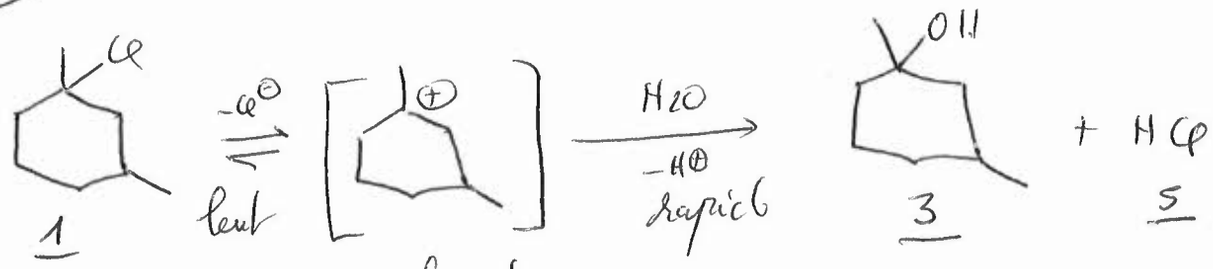
d) solvants miscibles ou non
e) solvants protiques ou non) voir tableau

f)



III (5)

1 produit



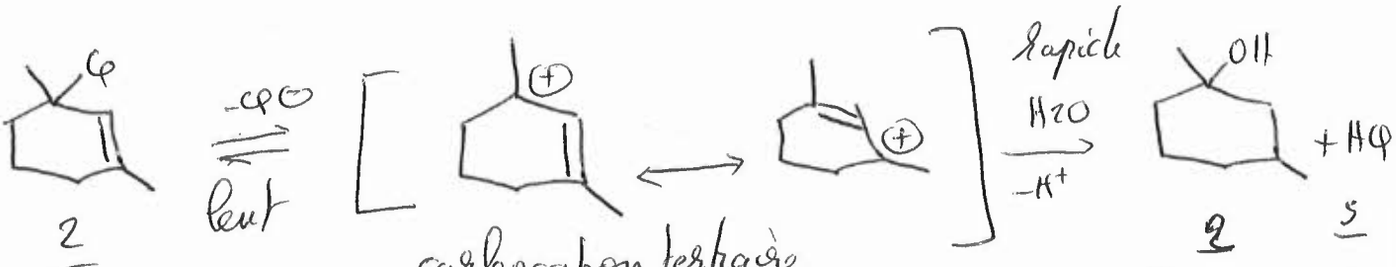
0,5 (IR)

etape limitante de la reaction

carbocation tertiaire stabilisé

$\bar{\nu}_{OH} = 3600\,cm^{-1}$ (IR)

1 produit



carbocation tertiaire et allylique particulièrement stabilisé

$\bar{\nu}_{OH} = 3600\,cm^{-1}$ (IR

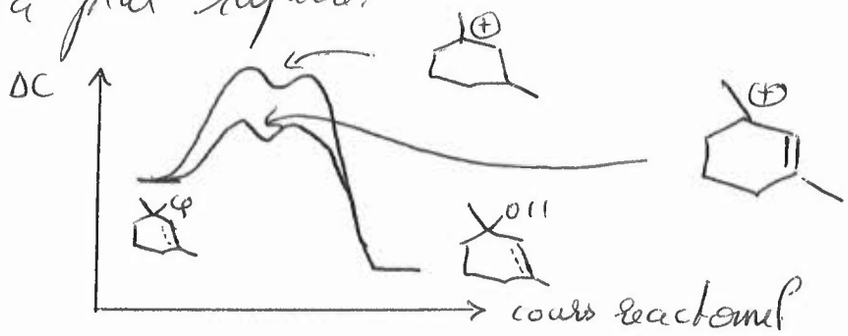
5 (mecanismes avec carbocations)

Comme la reaction se produit dans l'eau (solvant polaire protique) et qu'on a la possibilité de former un carbocation stabilisé, l'hydrolyse se produira selon une cinetique d'ordre 1 avec ⇒ $v = k\,[1]$

mecanisme S_{N1} (substitution ...

le carbocation issu du composé 2 étant plus stable que celui formé à partir de 1, la cinétique d'hydrolyse de 2 sera plus rapide.

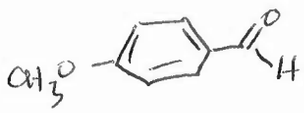
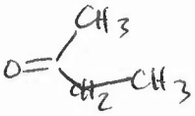
1/



(plus stable) barrière d'énergie plus basse ⇒ vitesse plus grande

$k = A e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$

IV (11,5)

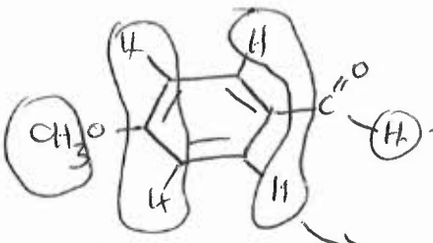
a) 1 $\xrightarrow{O_3}$  + 

1,5

2 3

3 $\frac{n_C}{n_O} = \frac{66,7}{12} \times \frac{16}{22,2} = 4$ $\frac{n_H}{n_O} = \frac{11,1}{1} \times \frac{16}{22,2} = 8 \Rightarrow C_4H_8O$

$n_L = \frac{2 \cdot 4 + 2 - 8}{2} = 1$ (1 double liaison C=O)



→ 9,81 ppm (singulet)

singulet 3.82 ppm

6,93 ppm blindé par le grpt CH_3O ⇓ 1 ordre doublet

7,77 ppm déblindé par le grpt CHO ⇓ 1 ordre ⇒ doublet

composé 2

1,5 RMN + IR

$\bar{\nu}_{CHO}$ (aldehyde) 2841 cm⁻¹

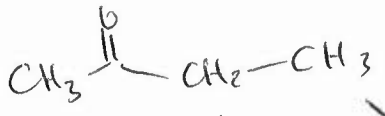
$\bar{\nu}_{C=O}$ 1680 cm⁻¹

$\bar{\delta}$ di-substitué para 829 cm⁻¹

0,5 couplage

$^3J = 0,023 \times 300\,Hz = 6,9\,Hz$ couplage ^3J

composé 3



$\bar{\nu}_{C-H}$ 2900-3000 cm^{-1}

$\bar{\nu}_{C=O}$ 1712 cm^{-1}

1,5 RMH+IR

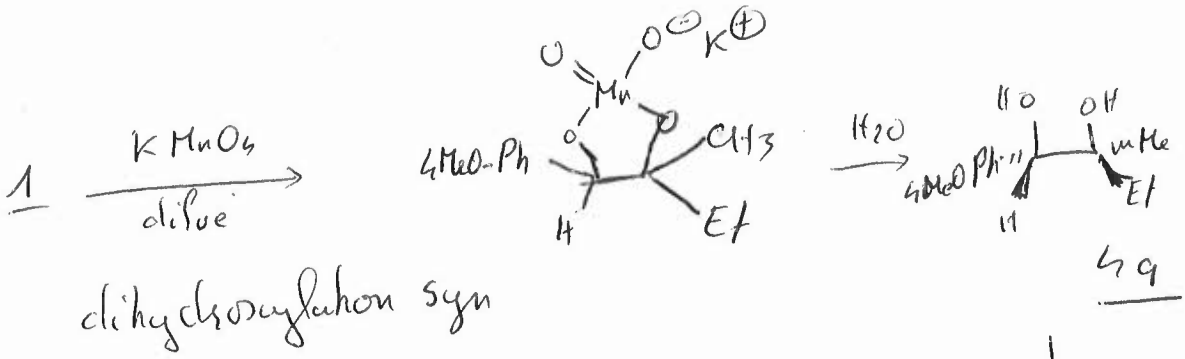
1 singulet	quadruplet (3H voisins)	triplet (2H voisins)
intensité 3	intensité 2	intensité 3
2.07 ppm	2,38 ppm	0.99 ppm

$^3J = 7,5$ Hz

0,5 couplage

b)

1/



dihydroxylation syn

4a

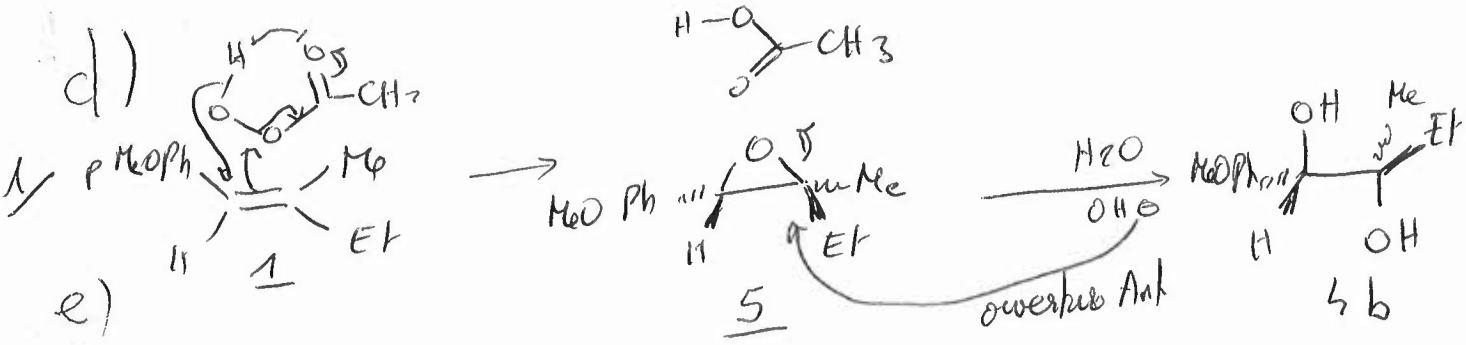
c)

1/

2 + 3 + $Pb(OAc)_2$

d)

1/



e)

5

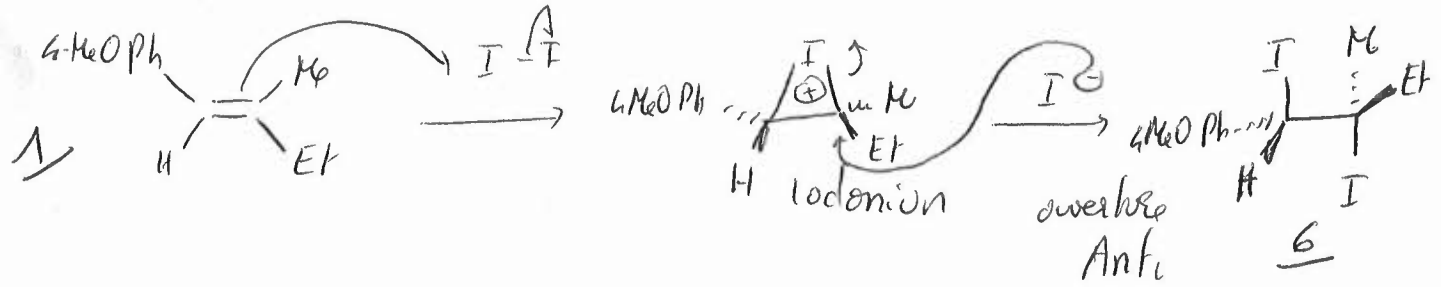
4b

1

4a 4b

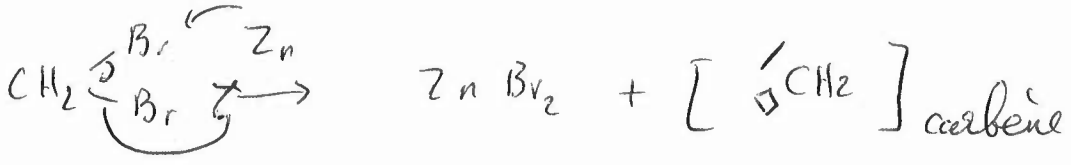
épimères
diastéréoisomères

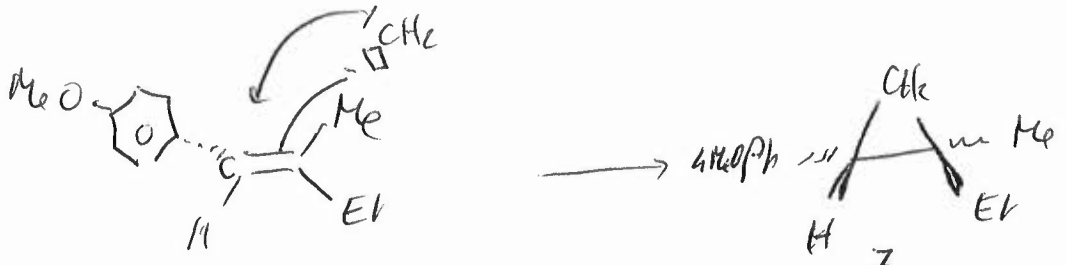
f) 1



6

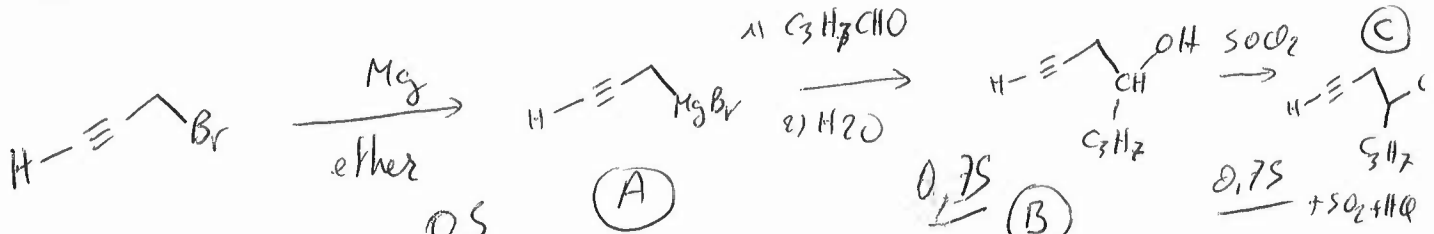
g) 1



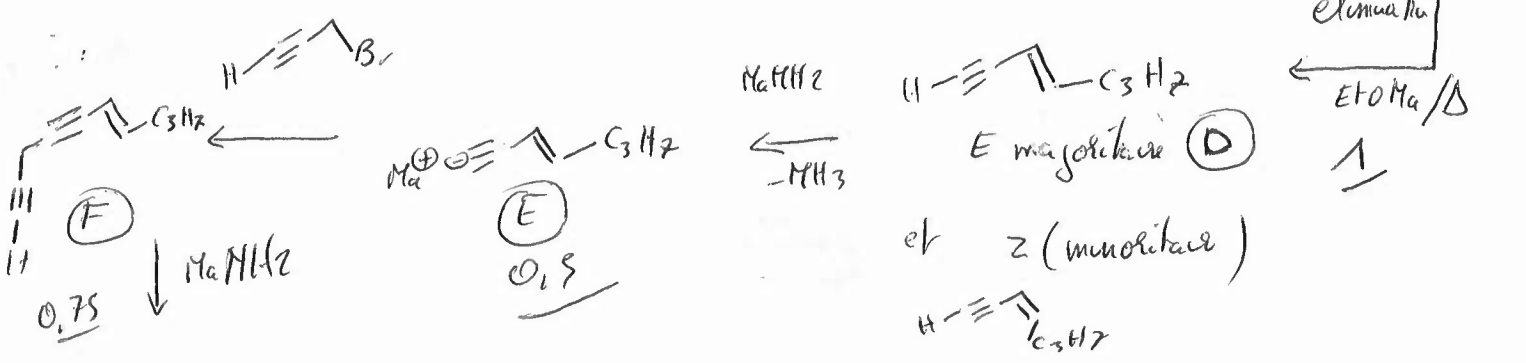


7

V (6)



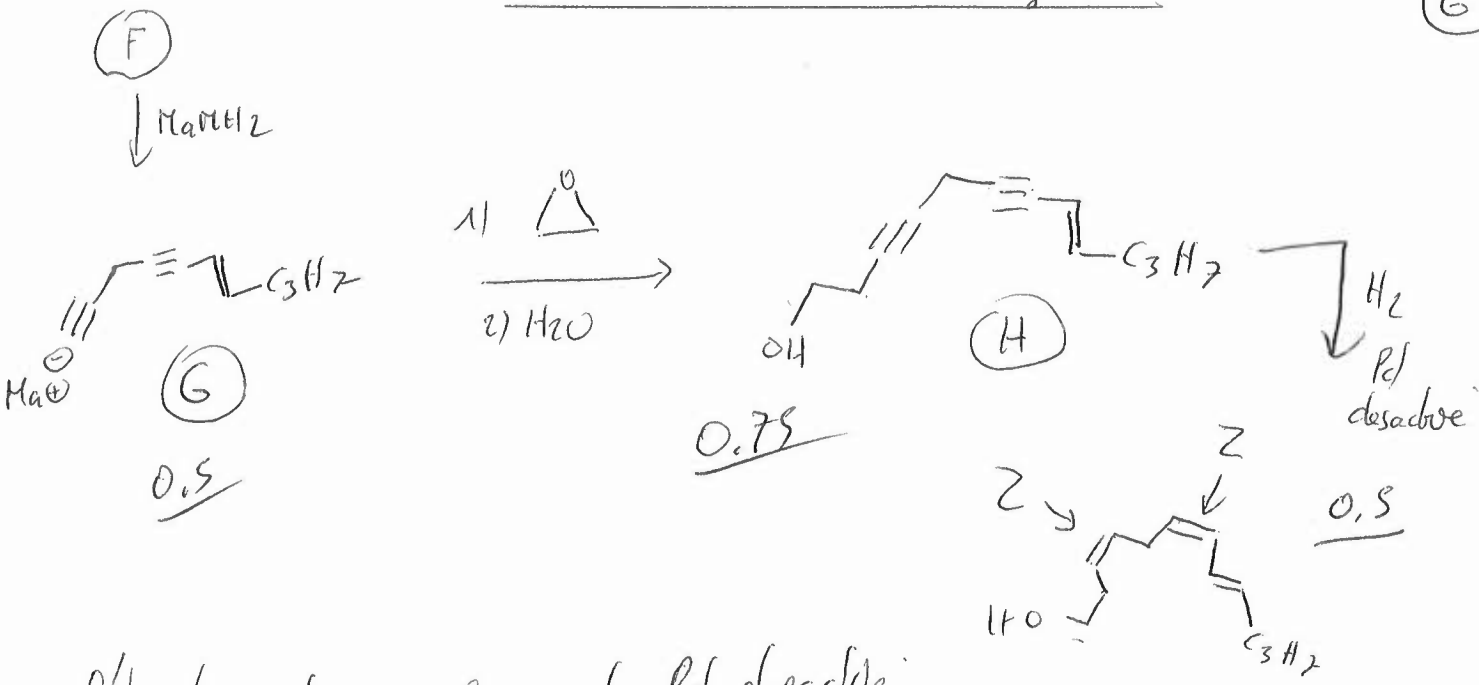
0,5 (A) 0,75 (B) 0,75



0,75 0,5

E majoritaire (D)

et Z (minoritaire)



l'hydrogenation en présence de Pd desactivé permet d'hydrogener les C≡C en C=C par syn addition d'hydrogène H-H