Université de Bourgogne **2019-2020**

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

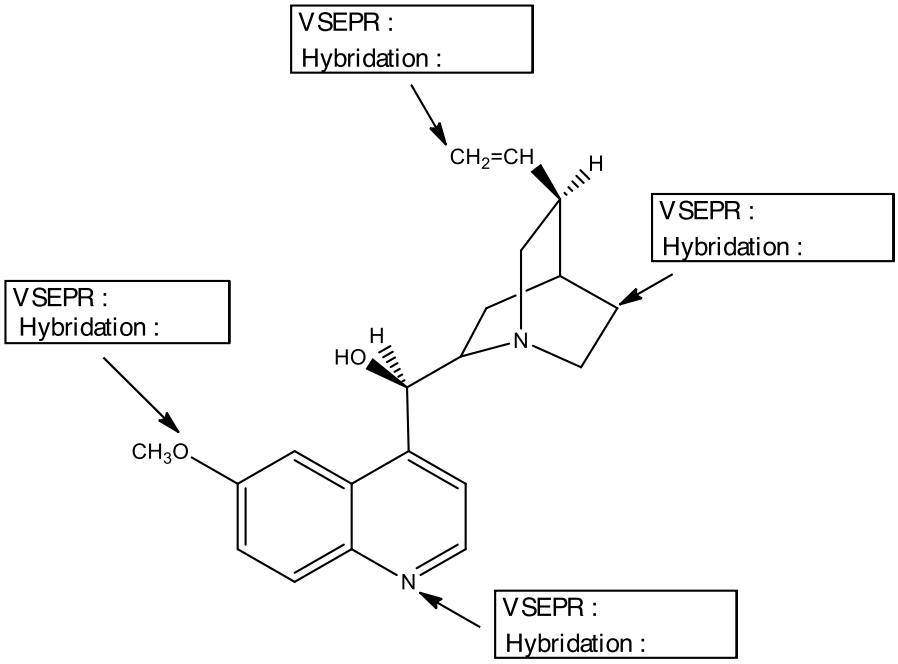
Examen de Chimie Organique

Vendredi 10 janvier 2020 – 14h-16h
L'utilisation du téléphone portable est interdite. Aucun document n'est autorisé.

Numéro d'anonymat :

Exercice 1

La **quinine** est un alcaloïde naturel qui est antipyrétique, analgésique et, surtout, antipaludique. Extraite d'un arbuste originaire d'Amérique du Sud connu au dix-huitième siècle sous le nom de quinquina, elle était utilisée pour la prévention du paludisme (ou « malaria ») avant d'être supplantée par ses dérivés.



1. Indiquer sur le dessin tous les doublets non-liants présents dans la quinine.
2. Indiquer le type selon les règles de Gillepsie (VSEPR) et l'hybridation des quatre atomes pointés par une flèche.
3. Donner le nom d'au moins trois fonctions différentes présentes dans la molécule.

   -

   -

   -

4. *Préciser sur le dessin* la configuration absolue du carbone asymétrique portant le groupe éthényle (vinyle) et celle du carbone portant le groupe hydroxyle. Justifier votre réponse en indiquant l'ordre de priorité des substituants.
   <u>Rappel</u> : numéro atomique (Z) : H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8

Exercice 2

Les molécules **A** et **B** suivantes sont données sous leur forme acide :

A : cyclohexanol (C_6H_{11}-OH) ; **B** : phénol (C_6H_5-OH)

1. Écrire pour chacune des molécules **A** et **B** l'équilibre acido-basique correspondant :

2. Indiquer le composé qui est le plus acide en justifiant votre réponse sur la base du (des) effet(s) électronique(s). Attribuer les valeurs de pKa 10 et 17 aux deux composés.

Indiquer les deux types d'effets électroniques qui existent :

-

-

Composé le plus acide (cocher la bonne réponse) : ☐ **A** ☐ **B**

Justification de la stabilisation de la base conjuguée :

Attribution des pKa : **A** : **B** :

Exercice 3

On considère la réaction d'une molécule de bromure d'hydrogène (HBr) et d'une molécule de :

i) $(CH_3)_2C=CH-CH_3$ (**D**) ii) $C_6H_5-CH=C(CH_3)_2$ (**E**)

1. Dans chaque cas, développer le mécanisme de la réaction. Donner les formules semi-développées des produits obtenus et indiquer le produit majoritaire en justifiant sa formation.

i)
ii)

2. Donner le type de la réaction (cocher la bonne réponse) :

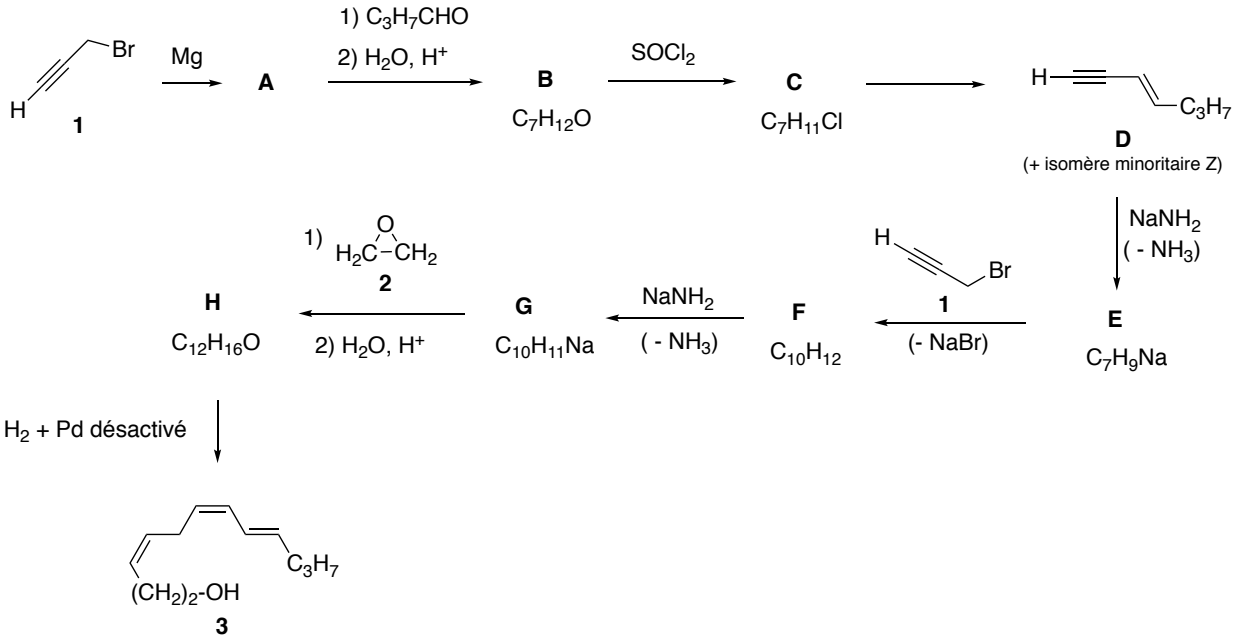
☐ addition ☐ substitution ☐ élimination

3- Cette réaction est-elle régiosélective ? Si oui, Pourquoi ?

Exercice 4

Les phéromones sont des substances naturelles qui sont essentielles pour la communication entre les insectes. La phéromone **3** qui permet le marquage des pistes par une variété de termites, a été synthétisée à partir de **1** selon le schéma ci-dessous.

NB : On rappelle que l'amidure de sodium, $NaNH_2$, est une base forte (pKa = 36).



1. Donner la structure des composés **A** à **C**, et **E** à **H**.
2. Indiquer le réactif nécessaire à la transformation de **C** en **D**.

A	B	C
E	F	G
H	Réactif nécessaire pour **C** -> **D**	

3. Ecrire le mécanisme de la réaction **A** -> **B**.

4. Expliquer pourquoi le composé **D**, de stéréochimie E, est l'isomère majoritaire.

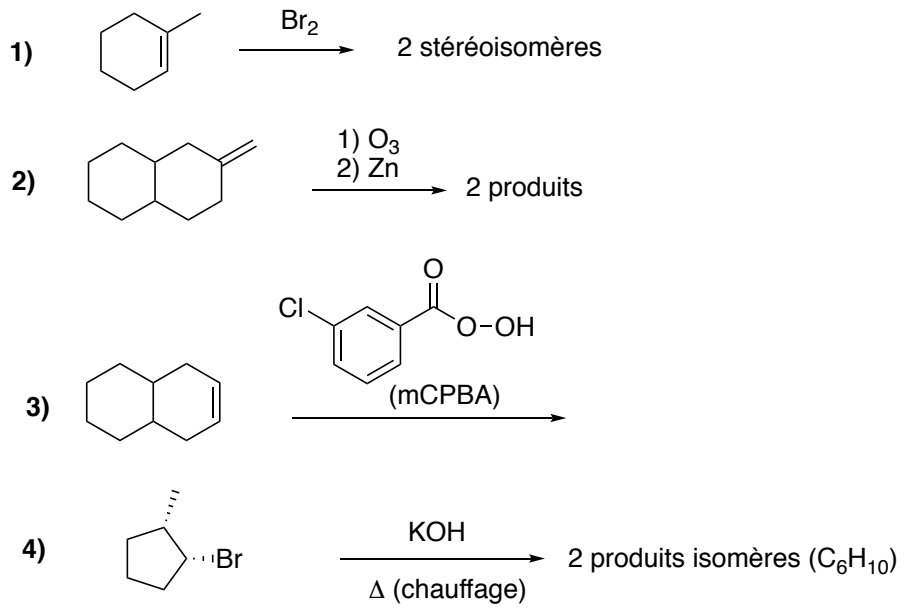
5. Sachant que l'équation de vitesse de la réaction (**E** -> **F**) est de la forme $v = k[\mathbf{E}]^1[\mathbf{1}]^1$, nommer précisément le mécanisme mis en jeu lors de cette réaction.

6. Comment s'appelle la fonction présente dans le composé **2** ?

7. Lors de la dernière étape, donner la structure du produit qui aurait été obtenu si le catalyseur désactivé (= catalyseur de Lindlar) avait été remplacé par du palladium sur charbon.

Exercice 5

1. Donner la structure des produits des réactions suivantes.
2. Pour la réaction 4, donner le mécanisme. Préciser si l'un des isomères est obtenu de façon majoritaire, en justifiant votre réponse.



Réaction 1) Structure des 2 stéréoisomères
Réaction 2) Structure des produits
Réaction 3) Structure
Réaction 4) Structure des 2 isomères

Mécanisme de la réaction 4)

Un des isomères est-il obtenu de façon majoritaire ? Justifier.