Université de Bourgogne 2005-06

Licence Sciences de la Vie et de la Terre - L2 module C4

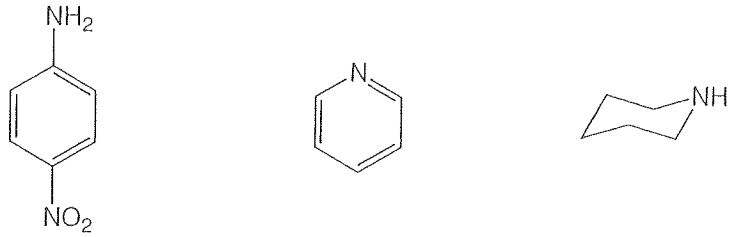
Examen de Chimie Organique

Mercredi 21 juin 06 - 8h30-10h30

(Les temps sont donnés à titre indicatif.)

I) (20 mn) POLARITÉ-MÉSOMÉRIE

Soit les amines suivantes :



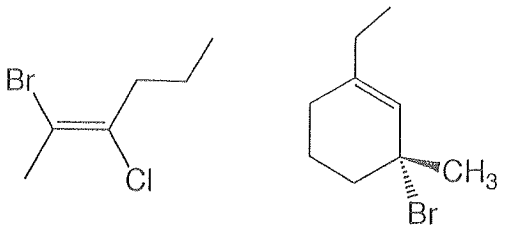
a) Retrouver leur nom parmi la liste suivante : benzylamine, pipéridine, cyclohexylamine, pyridine, aniline, *p*-nitrophénylhydrazine, *p*-nitroaniline, *p*-nitropyridine, *p*-nitrobenzylamine.

b) Ecrire les couples acide-base correspondants.

c) Sachant que les pKa sont 1, 4,6 et 11,1, indiquer à quel composé ces valeurs correspondent, en justifiant votre réponse par l'interprétation des effets électroniques et l'écriture de formes mésomères limites, s'il y a lieu.

II) (10 mn) NOMENCLATURE

Nommer les molécules suivantes en précisant leur configuration.



III) (25 mn) SPECTROSCOPIE-RÉACTIVITÉ

Lorsque le bromure de tertiopentyle (ou 2-bromo-2-méthylbutane) est traité par le mélange éthanol/H_2O (80 % d'éthanol), on observe la formation de trois produits dans des rapports : 60 % de A, 32 % de B et 8 % de C. L'étude expérimentale après séparation donne les résultats suivants :

<u>Composé A</u>

Masse moléculaire : 88 g.mole^{-1}

Infrarouge : 1 bande intense et large à 3600 cm^{-1}

Le test de Lucas ($HCl + ZnCl_2$) est positif.

Sa déshydratation, facile en milieu acide, permet d'obtenir B.

<u>Composé B</u>

Masse moléculaire : 70 g.mole^{-1}

Infrarouge : 1 bande faible à 1650 cm^{-1}

RMN : 1 proton éthylénique

<u>Composé C</u>

Masse moléculaire : 70 g.mole^{-1}

Infrarouge : 1 bande assez intense à 1650 cm^{-1}

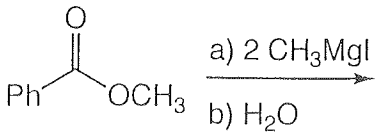
RMN : 2 protons éthyléniques

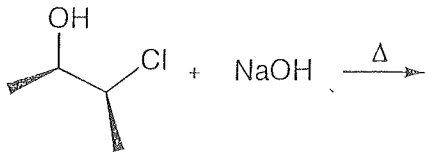
1. Donner la formule semi-développée et le nom de **A**, **B** et **C**.
2. Sachant que la cinétique de ces réactions est une réaction d'ordre 1, donner le mécanisme de la réaction de formation de ces produits et justifier les proportions entre **B** et **C**.

10

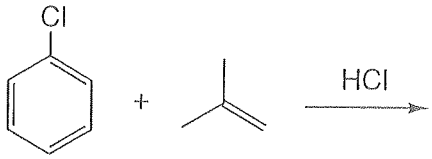
IV) (35 mn) RÉACTIVITÉ

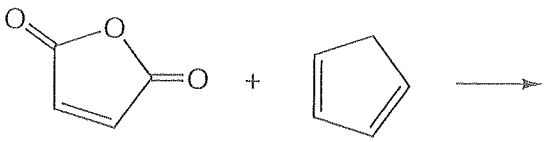
Compléter les schémas réactionnels suivants en donnant la stéréochimie s'il y a lieu.
Justifier vos réponses.

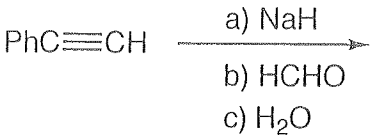
1 1) 

1 2) 

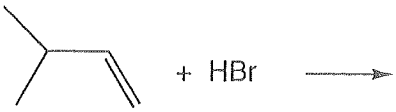
1 3)

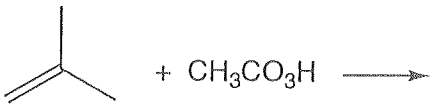
1 4) 

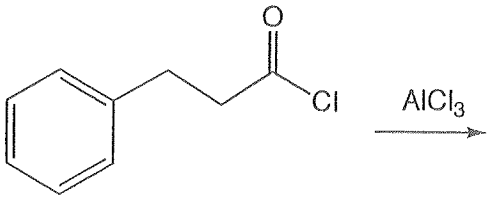
1 5) 

1 6) 

1 7)

1 8) 

1 9) 

1 10) 

4

V) (15 mn) RÉACTIVITÉ

Donner la formule semi-développée et le nom en nomenclature systématique des réactifs **A** et **B** qui répondent aux critères suivants. Justifier vos réponses.

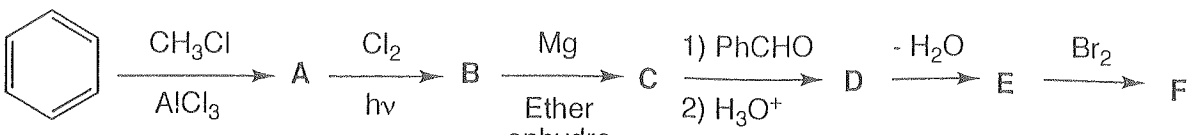
2 1) C_4H_8 (**A**) peut fixer HBr. La réaction est effectuée en présence de peroxydes. Le produit ainsi obtenu est soumis à l'action du sodium (réaction de Wurtz). On obtient du 2,5-diméthylhexane.

2 2) $C_{10}H_{20}$ (**B**) donne du 3,6-diméthyloctane par hydrogénation. L'oxydation permanganique à chaud de **B** fournit uniquement un acide carboxylique.

4,5

VI) (15 mn)

Compléter la suite de réactions en donnant la structure de **A** à **F**. Justifier suffisamment vos réponses.



0,75 0,75 0,75 0,75 0,75 0,75

Tabl d'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)

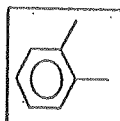
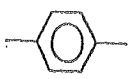
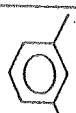
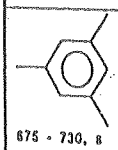
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 vC=O	f	
3500 - 3300	vNH libre $v_a NH_2$ libre	F ou 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_sCH	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, ip 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 l.l, liaison hydrogène L.H, 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 éthylénique
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 de 2ème session — module C4 (1er semestre)

21 juin 06 - corrigé

I)

pyridine

pypéridine

1 sur 3,5

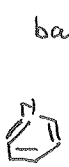
3x0,5 a) 4-nitroaniline p-nitroaniline

b)

+ H+ ⇌

base — acide

3x0,5



+ H+ ⇌

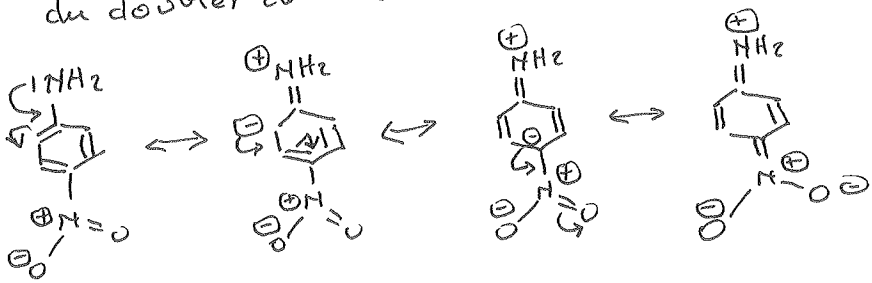
base — acide

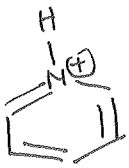
c)

PKa = 1

acide fort ⇔ base très faible du fait de la délocalisation du doublet de l'azote avec le noyau aromatique

3x1





PKa 4.6

le doublet de l'azote est dans le plan et ne participe pas à l'"aromaticité" du noyau. La protonation de l'azote ne détruit pas la délocalisation du noyau

base faible ⇔ acide faible

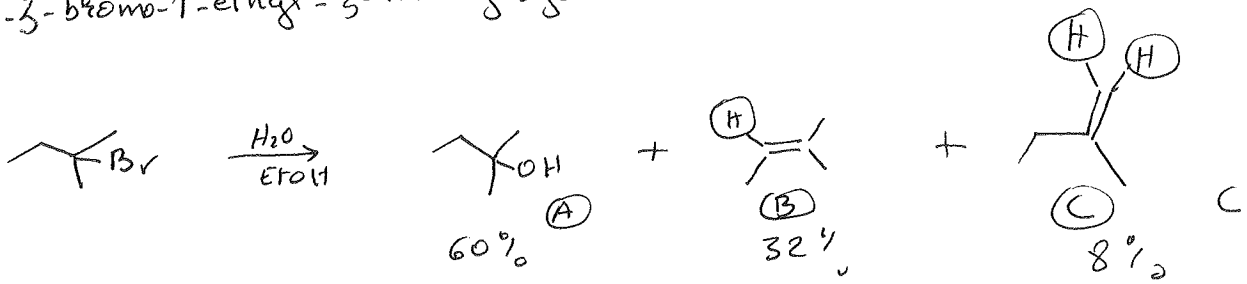
PKa 11,1

base organique forte. Le caractère basique du doublet est renforcé par l'effet donneur

II (E)-2-bromo-3-chlorohex-2-ène

2x1 (S)-3-bromo-1-éthyl-3-méthylcyclohexène

III)



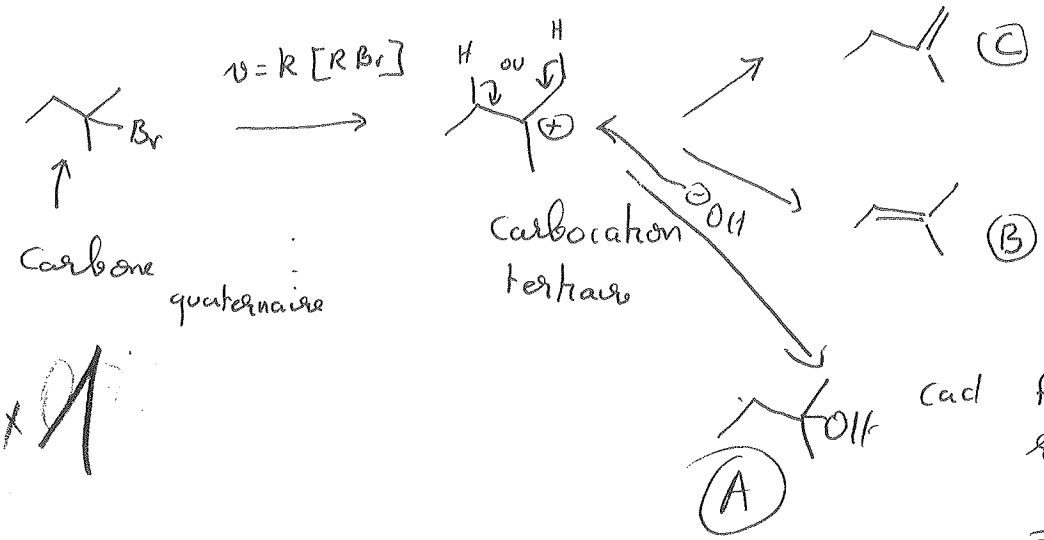
3x1

3600 cm⁻¹ ν_{O-H}

1 proton vinylique
1650 cm⁻¹ $\nu_{C=C}$

2 protons vinyliques
$\nu_{C=C}$ 1650 cm⁻¹

$-H_2O$



Carbone quaternaire

Carbocation tertiaire

Elimination "ionique" règle de Saytzeff

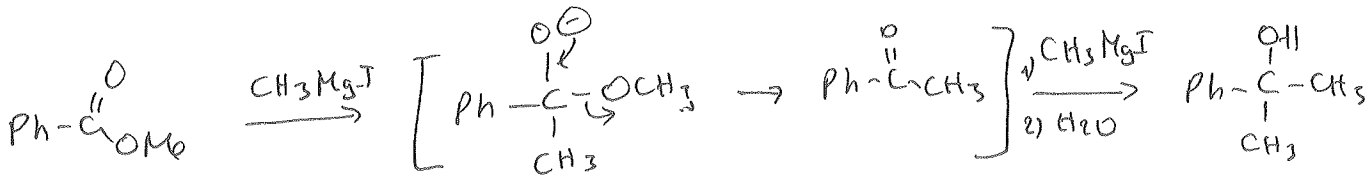
⇒ sous contrôle thermodynamique

cad fait de la stabilité relative des produits

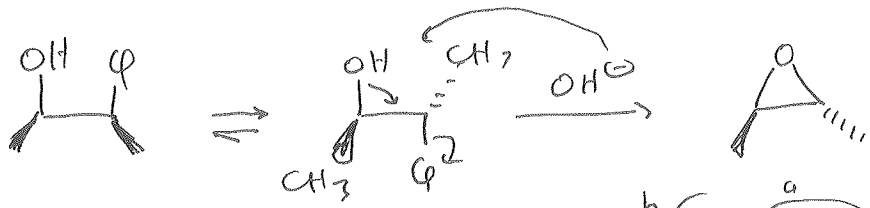
oléfine trisubstituée plus stable que oléfine disubstituée

3x1

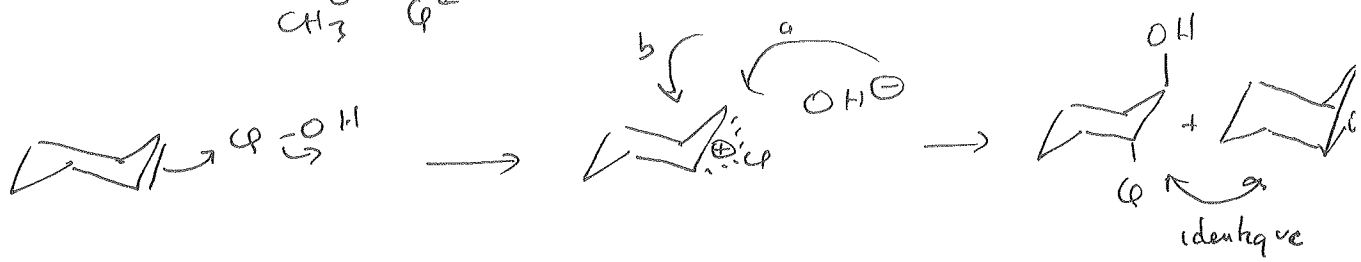
IV

1) 

1

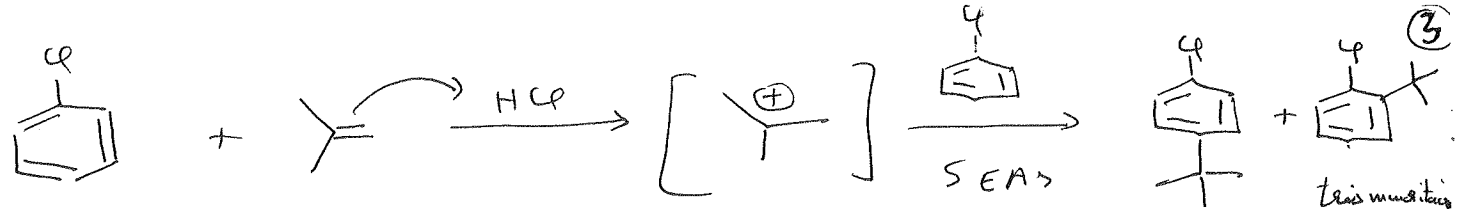
2) 

1

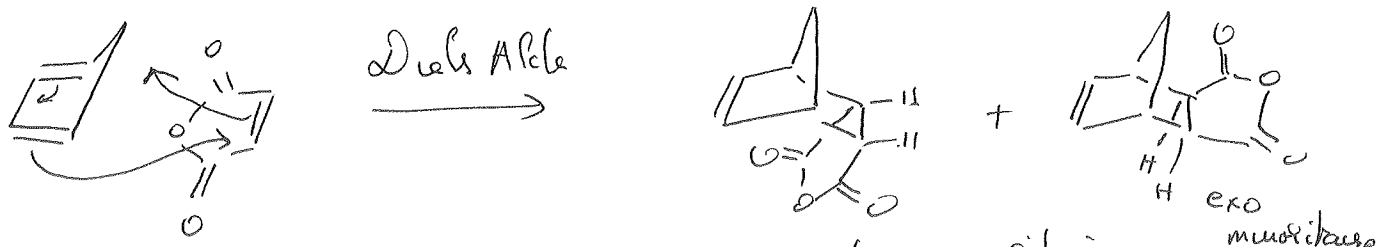
3) 

identique

1

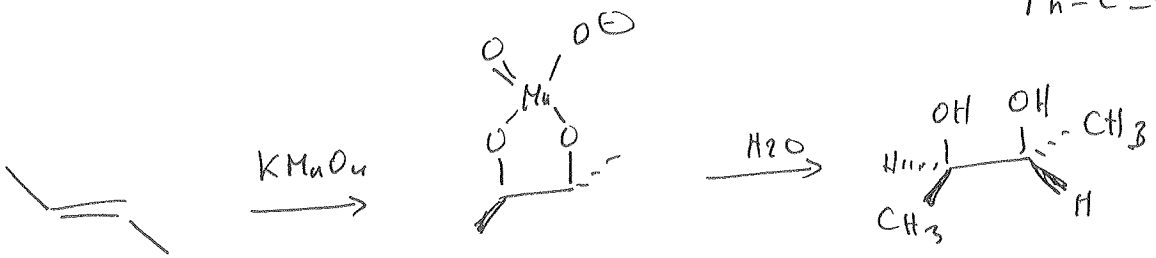
4) 

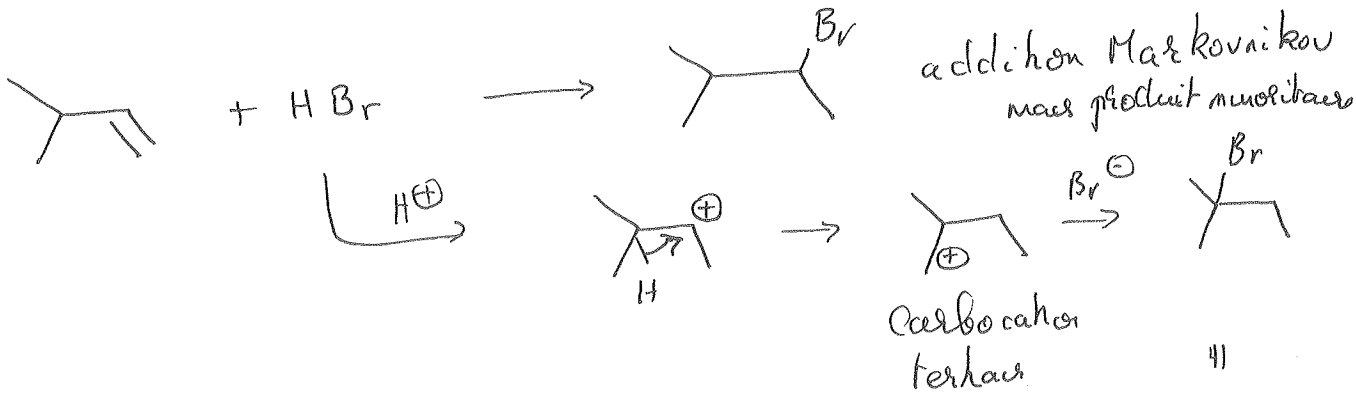
trois monoitaires à cause de l'encombrement stérique

5) 

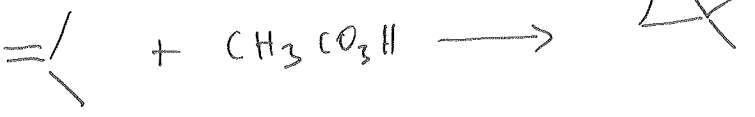
endo majoritaire

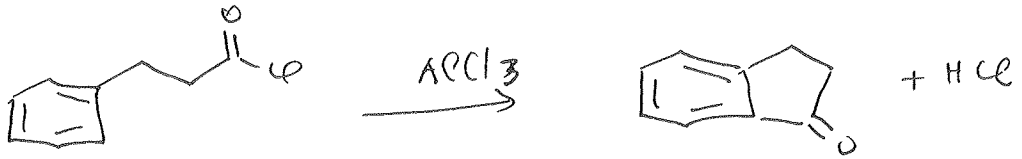
6) $Ph-C\equiv C-H + NaH \longrightarrow Ph-C\equiv C^{\ominus} \xrightarrow{HCHO} Ph-C\equiv C-CH_2O^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} Ph-C\equiv C-CH_2OH$

7) 

8) 

addition Markovnikov mais produit minoritaire

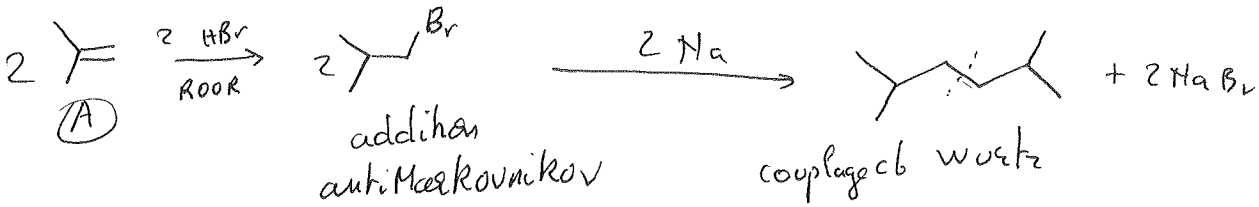
9) 

10) 

Friedel Craft

V)

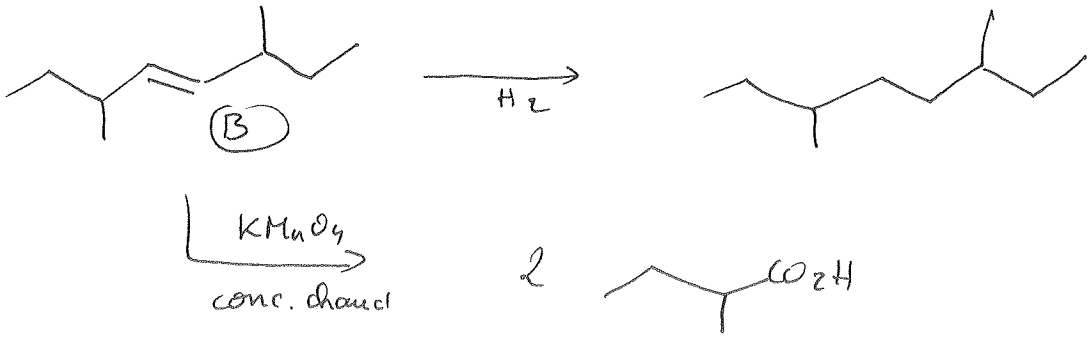
2 1)



addition antiMarkovnikov

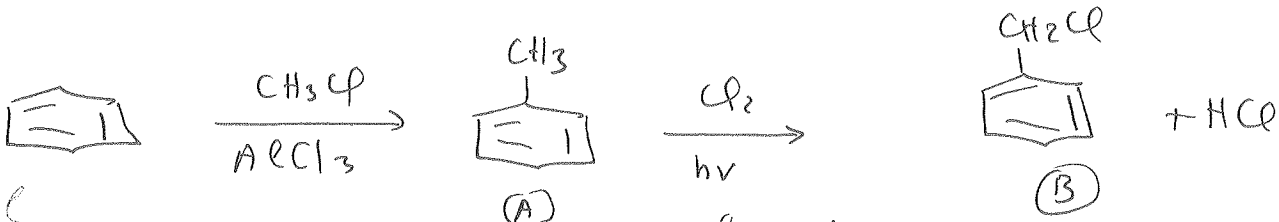
couplage de Wurtz

2 2)



VI

0,75



SEAr alkylation

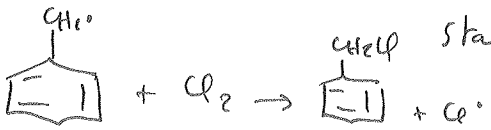
halogenation radicalaire en position benzylique

0,75 $CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow CH_3^{\oplus} AlCl_4^{\ominus}$

init: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$

propag: $Cl^{\bullet}$ + $\rightarrow$ HCl +

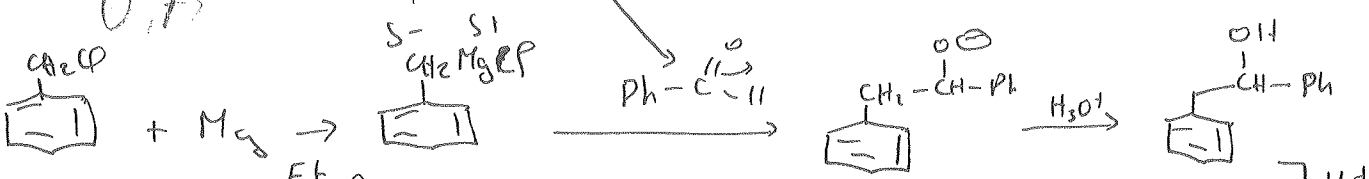
radical benzylique stabilisé



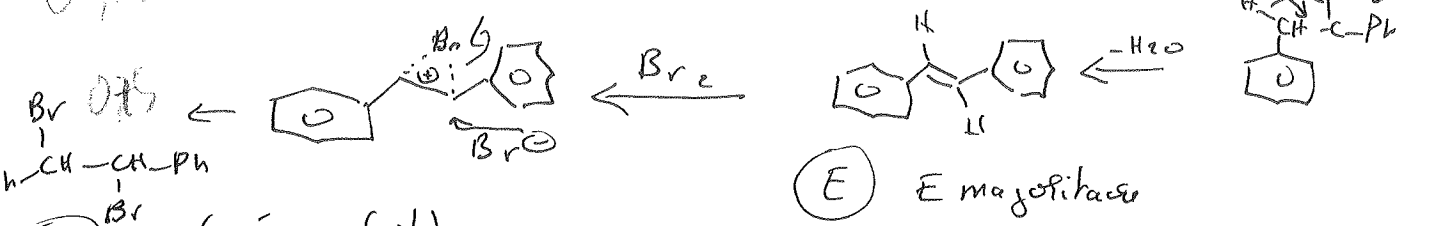
term:

0,75

0,75



0,75



0,75

E majoritaire

F (méso en fait)