

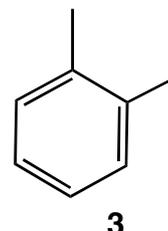
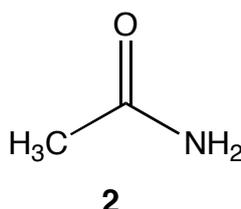
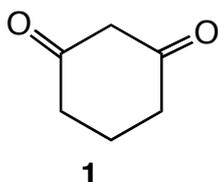
Examen de Chimie Organique

Mercredi 27 juin 2007 - 8h30-10h30 - amphi Gutenberg

Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de portable et calculette est interdite.

I) (25 mn) Acide-base

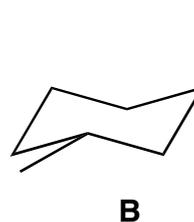
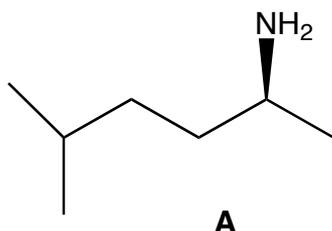
Soit les composés 1-3 suivants :



- Donner le nom des composés 1-3.
- Ces composés sont susceptibles de se déprotoner. Ecrire les couples acide-bases correspondants.
- Attribuer les valeurs de pKa des composés 1 à 3, respectivement 11, 23, 43, et justifier votre réponse par les effets électroniques et l'écriture des formes mésomères limites.

II) (20 mn) Nomenclature

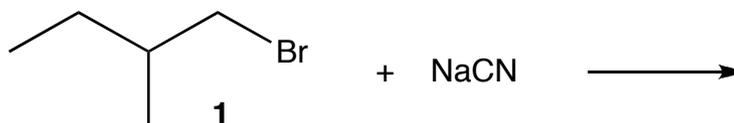
a) Nommer les composés A, B en indiquant la stéréochimie :



- Dessiner l'équilibre conformationnel du composé B.
- Donner la formule semi-développée des composés suivants :
 - Phénol
 - Phenylacétate d'éthyle
 - (S)-2-Hydroxycyclopentanone

III) (20 mn) Substitution nucléophile

On considère la substitution du composé 1 par le cyanure de sodium :

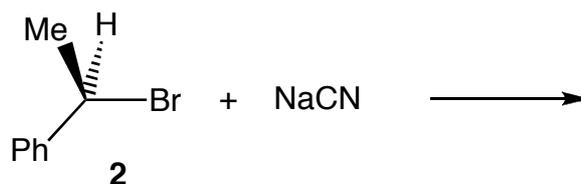


- Compléter la réaction.
- La réaction est d'ordre 1 par rapport au nucléophile et 1 par rapport à l'halogénure. Ecrire l'équation de vitesse de cette réaction.
- La vitesse de la réaction dépend du solvant utilisé.

solvant	v (vitesse)	μ (debye)
éther	1	1,15
acétone	1300	2,69

Donner le mécanisme et justifier l'influence du solvant.

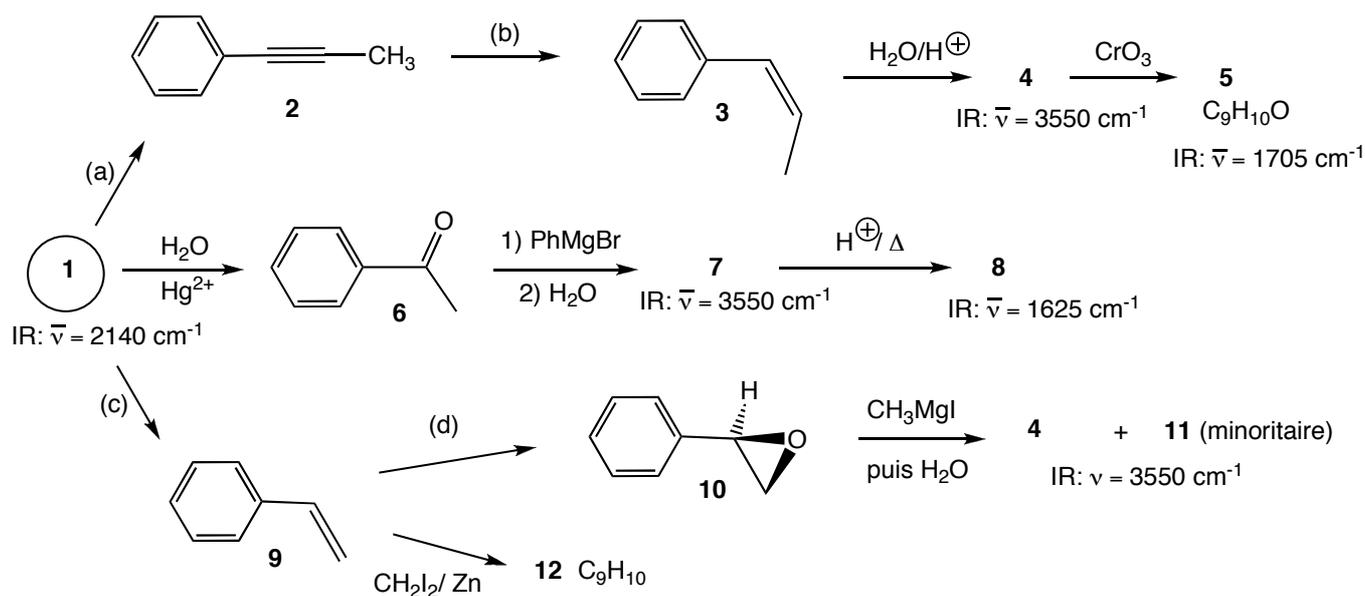
d) Dans le cas du composé **2**, la substitution est uniquement d'ordre 1 par rapport à l'halogénure. Compléter la réaction et écrire l'équation de vitesse de cette réaction.



Sachant que le produit obtenu est racémique, donner le mécanisme et le discuter.

IV) (40 mn) Chimie des alcènes et alcynes

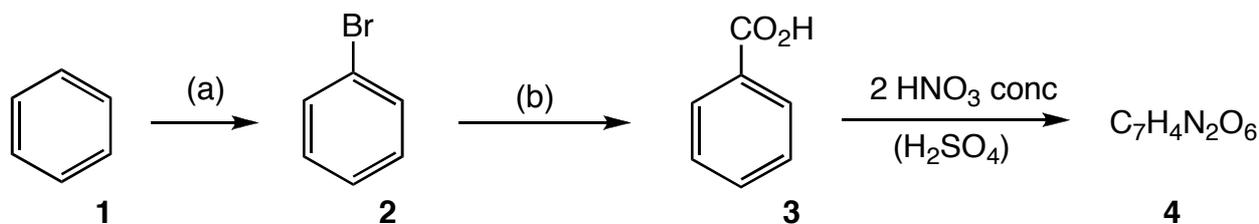
On réalise les transformations suivantes à partir du phénylacétylène **1** :



- 1) Indiquer le(ou les) réactif(s) utilisé(s) à chaque étape (a)-(d).
- 2) Ecrire toutes les réactions.
- 3) Donner la structure des composés **1**, **4**, **5**, **7**, **8**, **11** et **12**.
- 4) Interpréter les bandes infrarouge des composés **1**, **4**, **5**, **7**, **8** et **11**.
- 5) Justifier la formation des produits **4** et **11** (minoritaire), à partir de **10**.
- 6) Décrire la préparation du bromure de phénylmagnésium à partir de ses réactifs. Indiquer le solvant.

V) (15 mn) Chimie aromatique

L'acide dinitrobenzoïque **4** peut être préparé en 3 étapes à partir du benzène **1** :



- Indiquer le ou les réactif(s) des étapes (a) et (b).
- Donner la structure du composé **4**.
- Donner le mécanisme de la réaction **3** → **4**, et justifier la régiosélectivité obtenue.

Examen de Chimie Organique

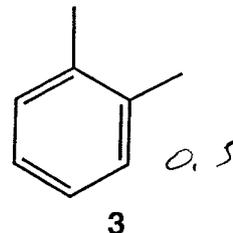
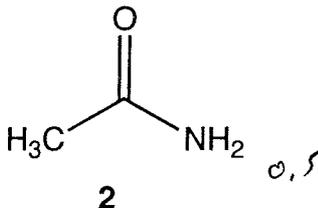
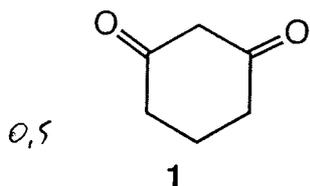
And 20

Mercredi 27 juin 2007 - 8h30-10h30 - amphi Gutenberg

Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de portable et calculette est interdite.

I) (25 mn) Acide-base:

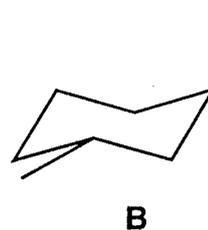
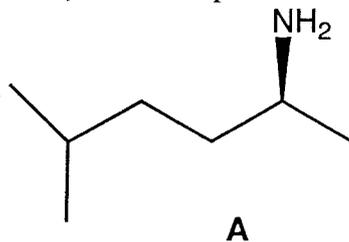
Soient les composés 1-3 suivants :



- 3 x 0,5 a) Donner le nom des composés 1-3.
 3 x 0,5 b) Ces composés sont susceptibles de se déprotoner. Ecrire les couples acide-bases correspondants.
 3 x 0,5 c) Attribuer les valeurs de pKa des composés 1 à 3, respectivement 11, 23, 43, et justifier votre réponse par les effets électroniques et l'écriture des formes mésomères limites.

II) (20 mn) Nomenclature:

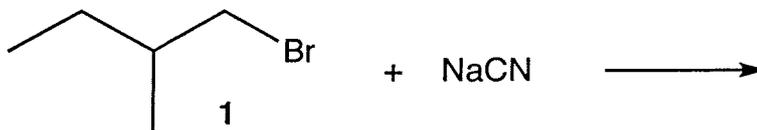
a) Nommer les composés A, B en indiquant la stéréochimie:



- 1 b) Dessiner l'équilibre conformationnel du composé B
 c) Donner la formule développée des composés suivants:
 - Phénol
 - Phenylacétate d'éthyle
 - (S)-2-Hydroxycyclopentanone

III) (20 mn) Substitution nucléophile:

On considère la substitution du composé 1 par le cyanure de sodium:



- 0,5 a) Compléter la réaction
 0,5 b) La réaction est d'ordre 1 par rapport au nucléophile et à l'halogénure. Ecrire l'équation de vitesse de cette réaction.

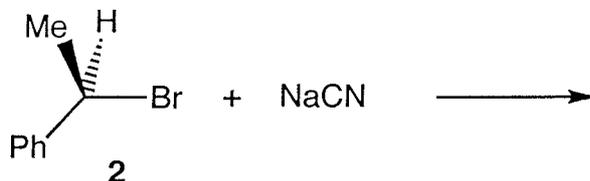
La vitesse de la réaction dépend du solvant utilisé.

solvant	v (vitesse)	μ (debye)
éther	1	1,15
acétone	1300	2,69

Donner le mécanisme et justifier l'influence du solvant.

Dans le cas du composé **2**, la substitution est uniquement d'ordre 1 par rapport à l'halogénure. Compléter la réaction et écrire l'équation de vitesse de cette réaction.

1

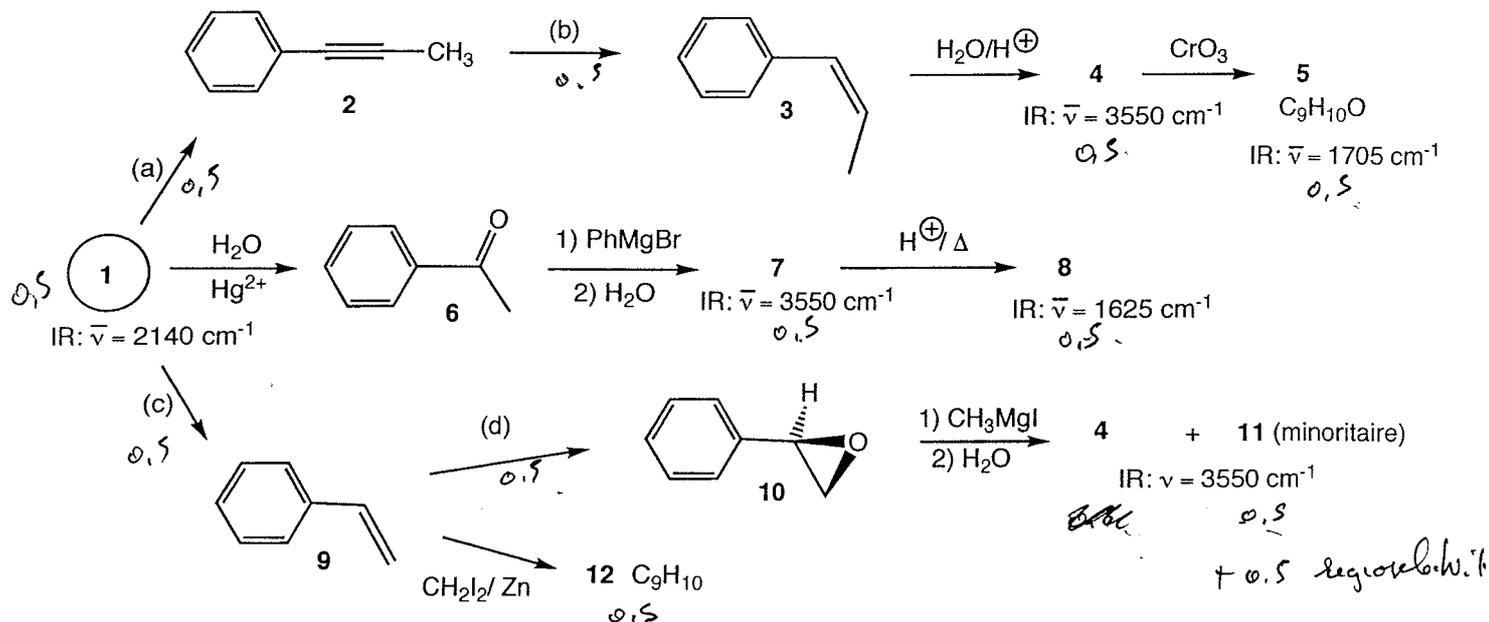


Sachant que le produit obtenu est racémique, donner le mécanisme et le discuter.

6,5

IV) (40 mn) Chimie des alcènes et alcynes

On réalise les transformations suivantes à partir du phénylacétylène **1** (ou ethynylbenzène **1**):

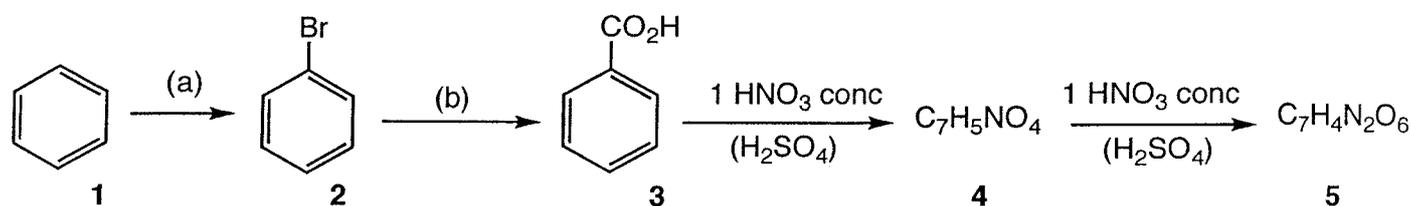


- 1) Indiquer le ou les réactif(s) à chaque étape (a)-(d)
- 2) Ecrire toutes les réactions.
- 3) Donner la structure des composés **1**, **4**, **5**, **7**, **8**, **11**, **12**
- 4) Interpréter les bandes IR des composés **1**, **4**, **5**, **7**, **8**, **11**
- 5) Justifier la formation des produits **4** et **11** (minoritaire), à partir de **10**
- 6) Décrire la préparation du bromure de phénylmagnésium à partir de ses réactifs. Indiquer le solvant.

3,5

V) (15 mn) Chimie aromatique:

L'acide dinitrobenzoïque **5** peut être préparé en 4 étapes à partir du benzène **1**:



- a) Indiquer le ou les réactif(s) des étapes (a) et (b)
- b) Donner la structure des composés **4** et **5**
- c) Donner le nom et le mécanisme de la réaction **3** -> **4**.
- d) Justifier la régiosélectivité obtenue pour l'acide dinitrobenzoïque **5**

Table d'infrarouge

FREQUENCES DE GROUPE ACTIVES DANS L'INFRAROUGE MOYEN
d'après Tipson et Parker (application of I.R. spectroscopy in biochemistry,
biology and medicine, A. Hilger 1971)

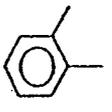
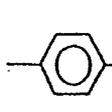
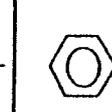
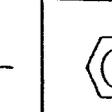
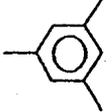
Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3500	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3590	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3500	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3450	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3200	2 vC=O	f	
3500 - 3300	{ vNH libre v _a NH ₂ libre	F ou m	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 f	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 t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2950	v _a CH ₃	F	Alcènes
2935 - 2915	v _a CH ₂	F	Alcènes
2930 - 2920	v _s CH ₃	F	Ar-CH ₃
2880 - 2860	v _s CH ₃	F	Alcènes
2865 - 2845	v _s CH ₂	F	Alcènes
2835 - 2825	v _s CH ₃	-	-O-CH ₃
2825	v _s CH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison) Thiols
2650 - 2550	vSH	f	
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: v vibration de valence, δ vibration de déformation, dp dans le plan, hp hors du plan, s symétrique, a asymétrique ou antisymétrique, l intensité est forte E, moyenne m, faible f, ou variable v, bande large L, très large L, liaison hydrogène L_H, intermoléculaire (inter) ou intramoléculaire (intra), ΔE 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 conjugué
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	Alcènes
1475 - 1450	δ ₂ CH ₃	m	Alcènes
1460 - 1400	δ ₂ O-C-O	F	Carboxylates
1455	δCH ₂	F	Cycloalcènes
1440 - 1395	vC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δOH)
1420 - 1405	vC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	δ ₂ CH ₃	m	Alcènes

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 _a C-O-C	F	Esters benzoïques et phthaliques
1300 - 1200	vC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes "contraction du cycle"
1280 - 1250	δ ₃ 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 ₂ H ₅ COOR
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 _s C-O-C	F	Esters benzoïques et phthaliques
1150 - 1070	v _a C-O-C	F	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δCH (h.p.)	tf	Certains éthyliéniques
960 - 930	vN-O	v	Oximes
950 - 810	v _a C-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			

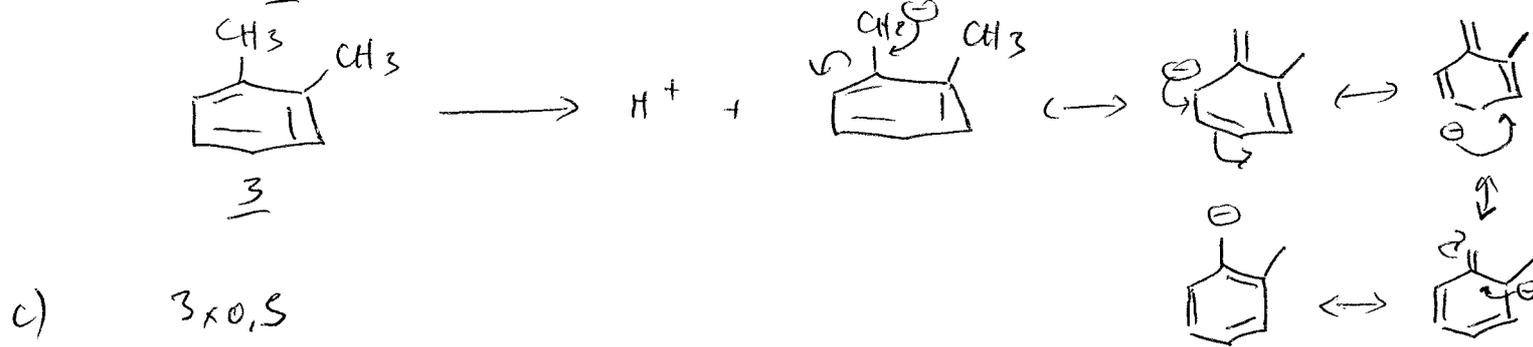
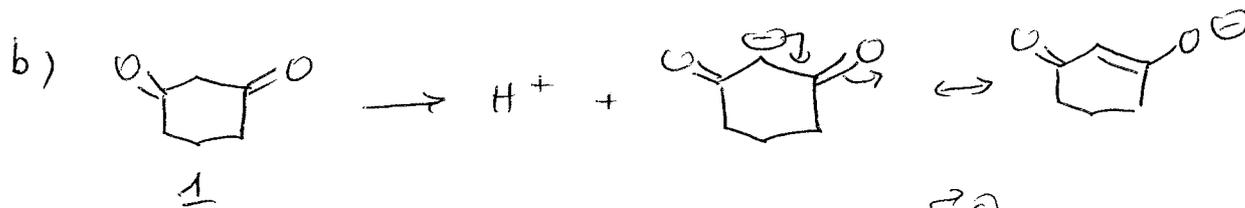
m : médium, s : strong

4,5

I a) 1 cyclohexa-1,3-dione

2 acétamide ou éthanamide

3 1,2-diméthylbenzène ou o-xylène



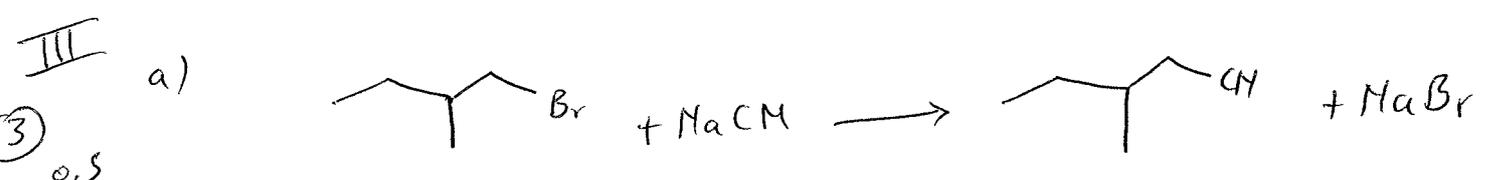
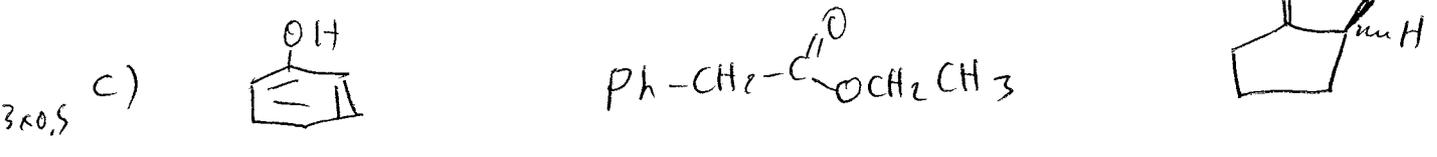
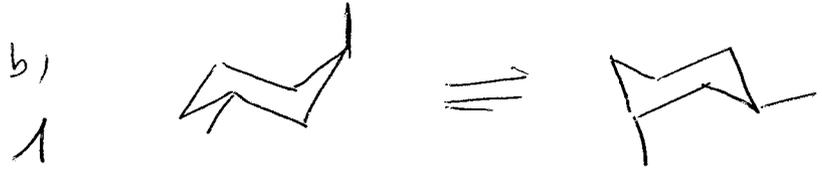
c) 3x0,5

1:
 groupements carbonyles fortement électro attracteurs
 carbanion délocalisée de ses 2 grpts carbonyle
 conjugaison de la cétone avec l'énolate formé
 carbanion très stabilisé \Rightarrow pKa 11

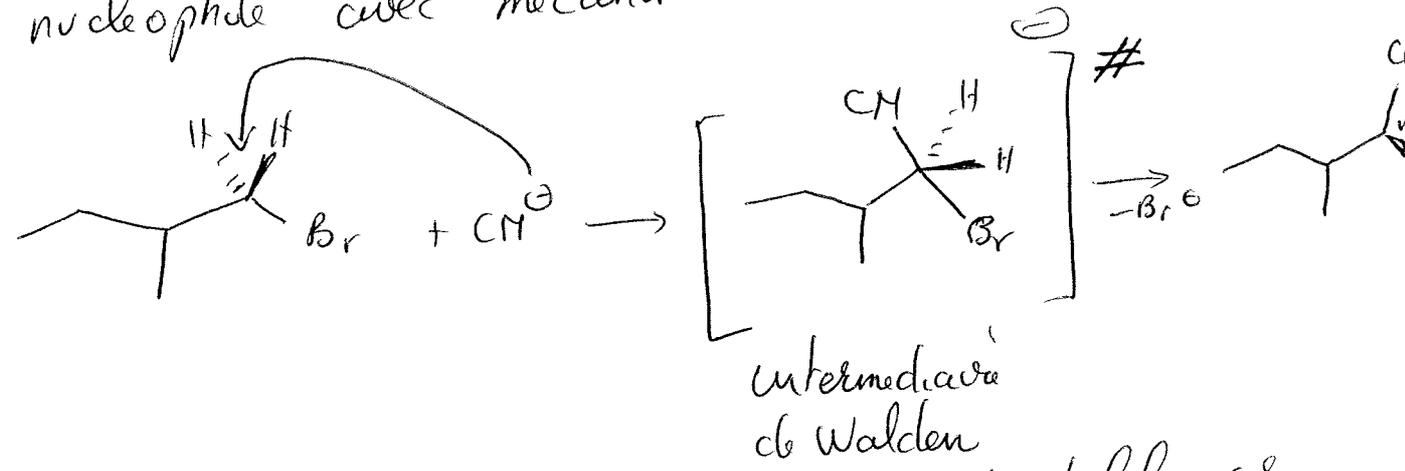
2 - grpt carbonyle fortement électro attracteur
 - carbanion délocalisée de 6 groupement carbonyle
 - électro-négativité de l'azote) pKa 23

3 carbanion stabilisé par délocalisation, mais pas d'électro-négativité forte du noyau aromatique \Rightarrow pKa 43

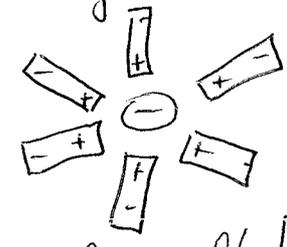
3. II a) (S)-2-amino-5-méthylhexane A
 et/ou trans-1,3-diméthylcyclohexane B



b) $v = k [RBr] [CH^{\ominus}]$
 cinétique d'ordre 2 : cela signifie qu'il y a une substitution nucléophile avec mécanisme S_N2

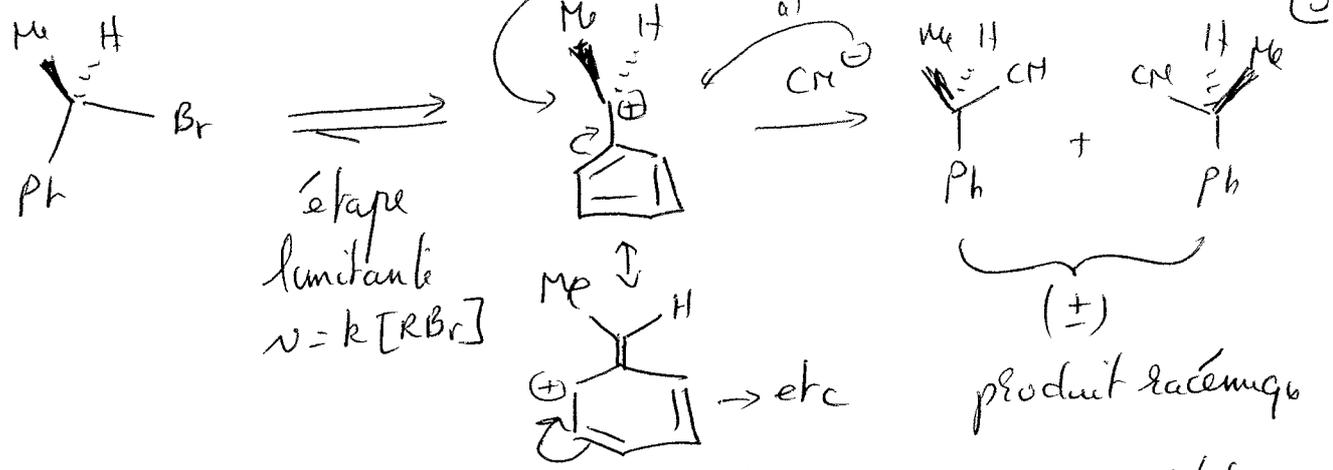


L'état de transition chargé négativement est stabilisé par une cage de solvant.

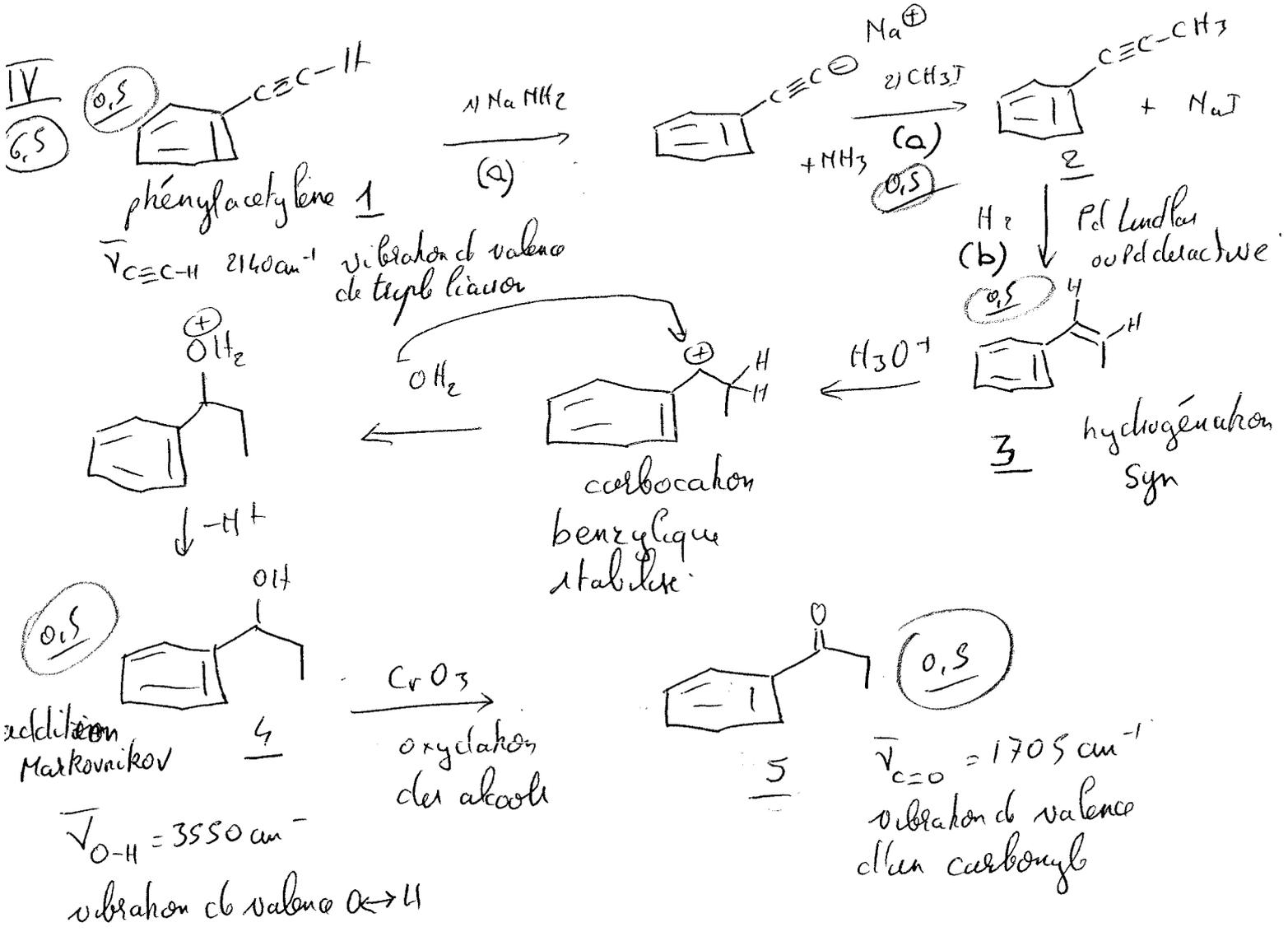


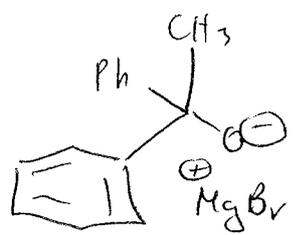
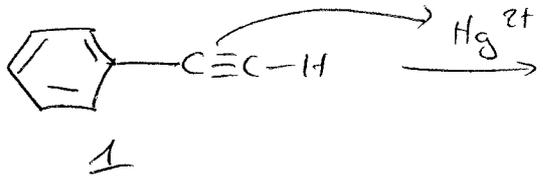
plus le solvant est polaire, plus l'état de transition est stabilisé et plus la cinétique de la réaction est grande
 acétone $\mu = 2,69 \Rightarrow$ vitesse > 1300 vitesse de l'éther $\mu = 1,15$ dbye

ORDRE 1-SN₁

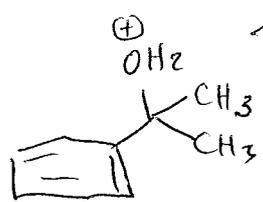
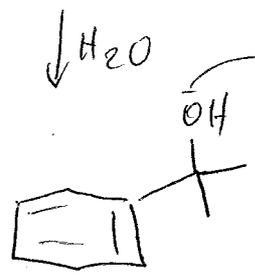


Dans ce cas on a un mécanisme de type SN₁. L'étape limitante provient de la formation du carbocation, qui est ici stabilisé par délocalisation. L'attaque nucléophile du CN⁻ sur l'une ou l'autre des faces du carbocation entraîne la formation d'un racémique.





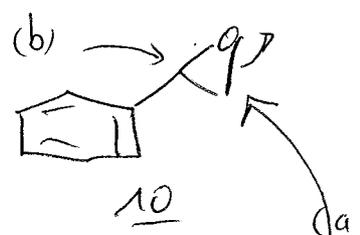
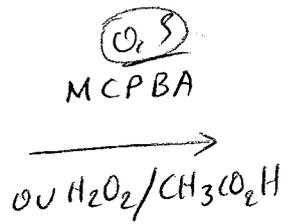
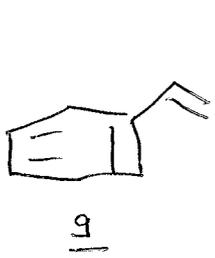
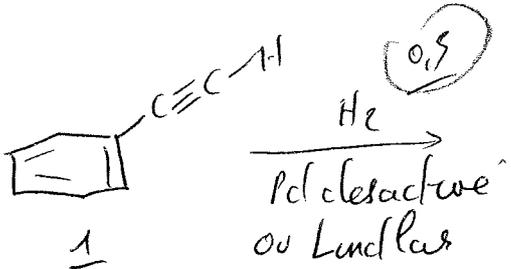
L'hydratation de l'alkyne respecte la règle de Markovnikov



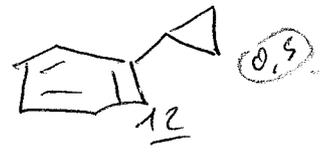
carbogation stabilisée

$\bar{\nu}_{O-H} = 3550 \text{ cm}^{-1}$
vibration de valence de la liaison O-H

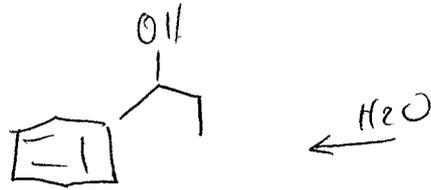
$\bar{\nu} = 1625 \text{ cm}^{-1}$
vibration de valence de double liaison C=C



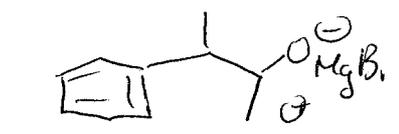
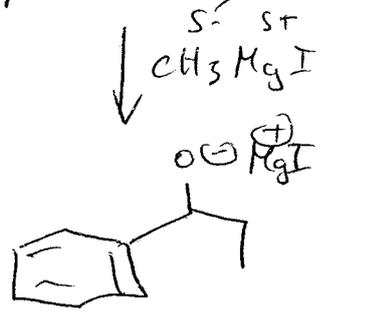
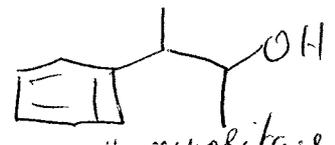
cyclopropanation de Simmons Smith



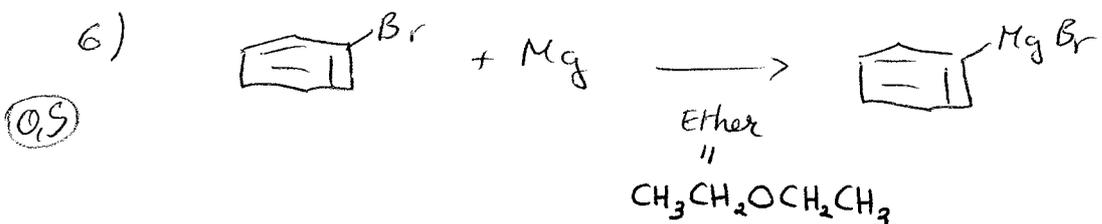
MB: L'ouverture de l'époxide se fait majoritairement par attaque du magnésien du côté le moins encombré



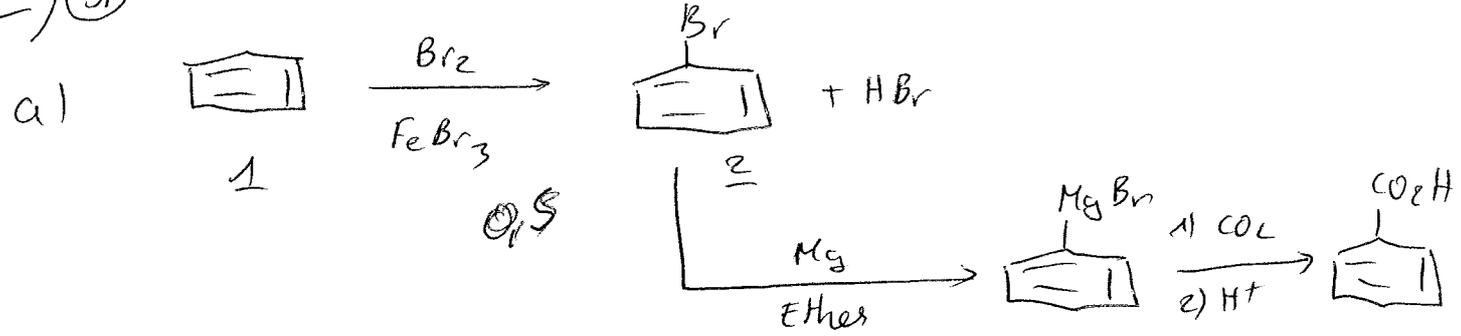
$\bar{\nu}_{OH} = 3550 \text{ cm}^{-1}$



(b) minoritaire

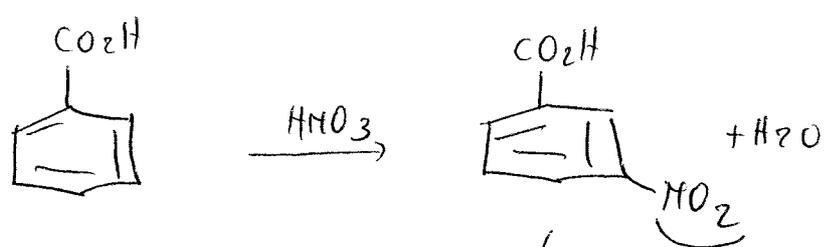


V) (3,5)

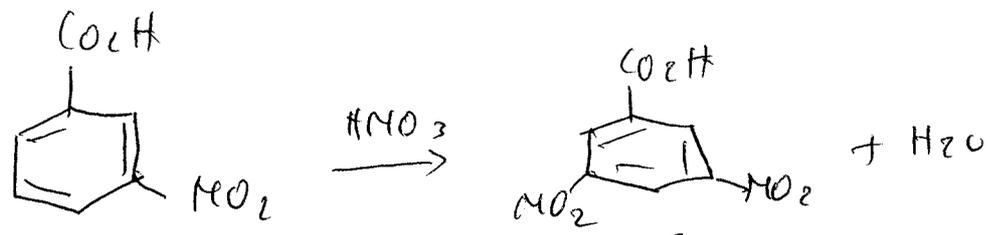


carbonatation du magnésien 0,5

b) C1=CC=C(C=C1)C(=O)O } grpt électroattracteur (-I, -M)
 \downarrow
 déactive la SEAs
 \downarrow
 oriente la SEAs en meta



grpt électroattracteur (-I, -M)
 \Rightarrow déactive la SEAs
 \Rightarrow oriente en meta



site en meta de CO₂H et du NO₂

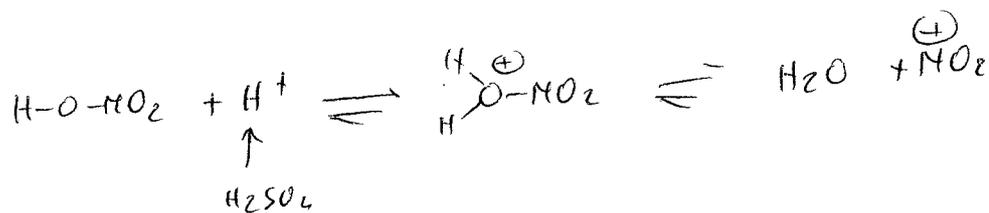
5 acob 3,5-dinitro benzoïque

0,5 "orientation"

L25U

27 June 07 - collage

(6)



1

