

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

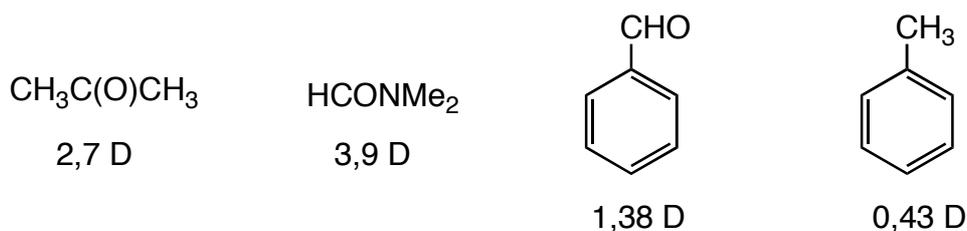
Examen de Chimie Organique – 2nd session

Mardi 24 juin 2008 – 16h-18h

Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (25 mn) Polarité - Mésonérie

On donne le moment dipolaire des composés suivants:



- Donner le nom de chacun de ces composés.
- Quelle est l'unité de moment dipolaire ?
- Indiquer la direction des moments dipolaires pour chacun des composés ci-dessus, en justifiant votre réponse par les effets électroniques et l'écriture de formes mésomères limites.
- Donner la structure du 4-méthylbenzaldéhyde. En vous servant des données ci-dessus, indiquer la direction du moment dipolaire et estimer sa valeur.

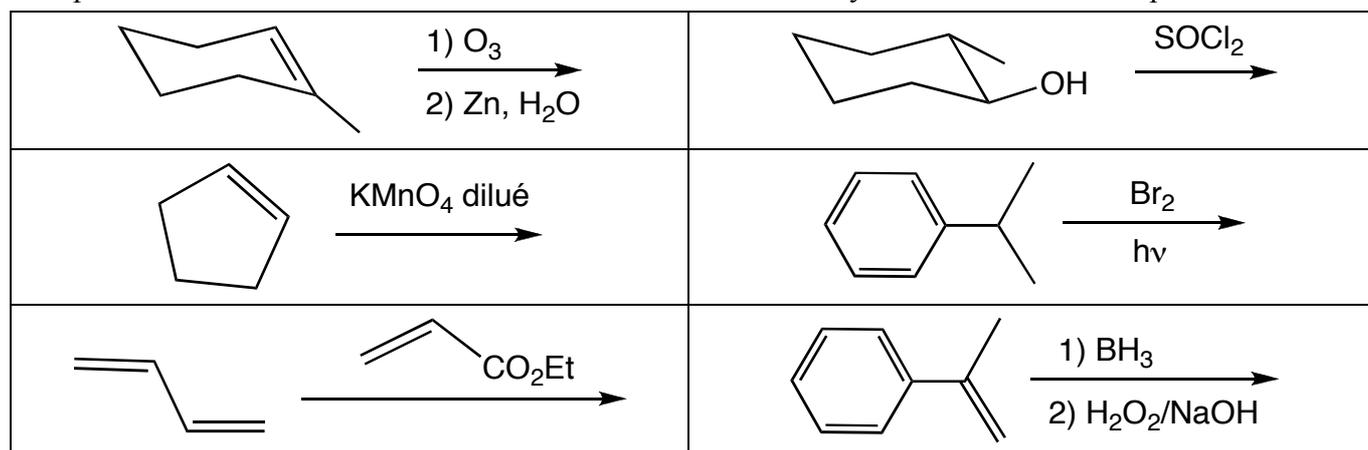
II (10 mn) Acide-Base

Ecrire le couple acide-base de la première acidité des acides salicylique **1** et *p*-hydroxybenzoïque **2**:

Expliquer la différence de pKa entre les deux isomères.

III) (25 mn) Réactivité:

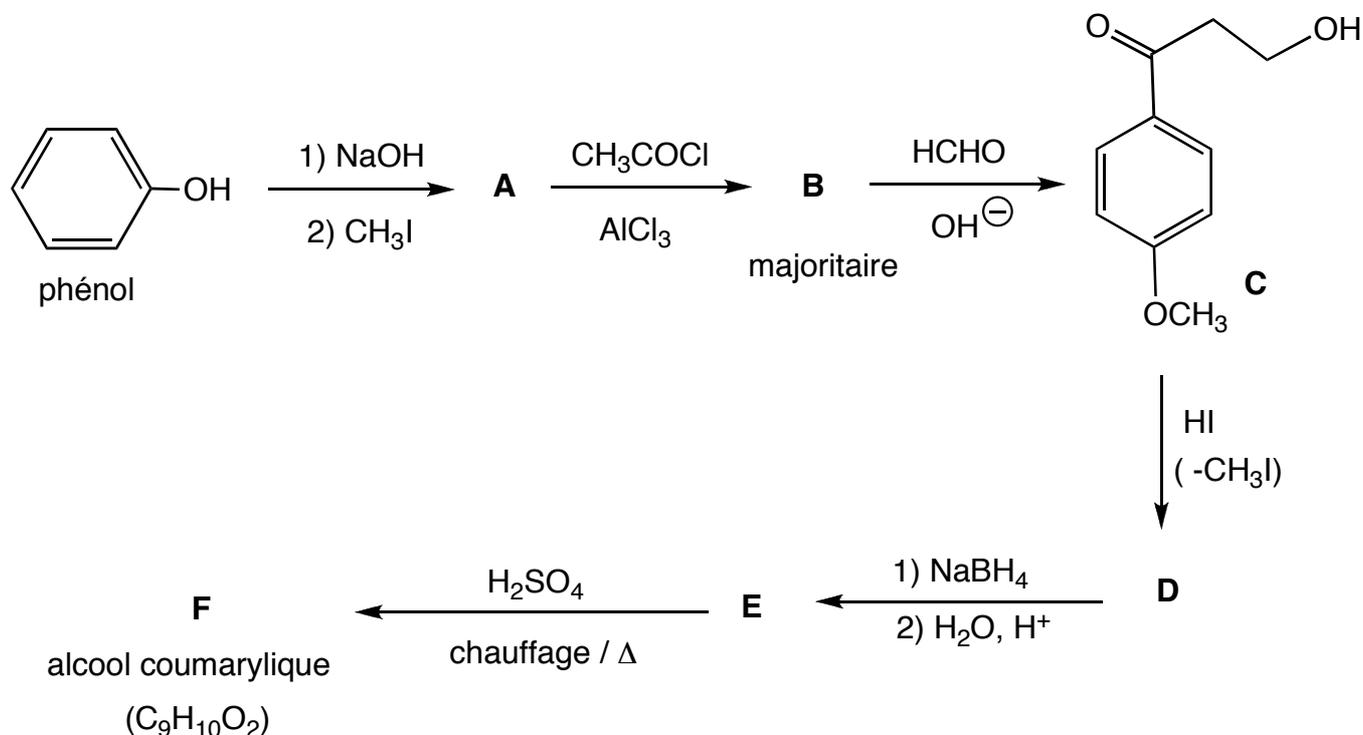
Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses.



IV) (30 mn) Synthèse Organique:

Les parois des cellules du bois sont constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, polymère hydrophobe qui assure la résistance mécanique du bois. Les lignines sont des polymères dont le motif de base dérive de l'alcool coumarylique **F**.

On se propose de réaliser la synthèse de cet alcool de la manière suivante :



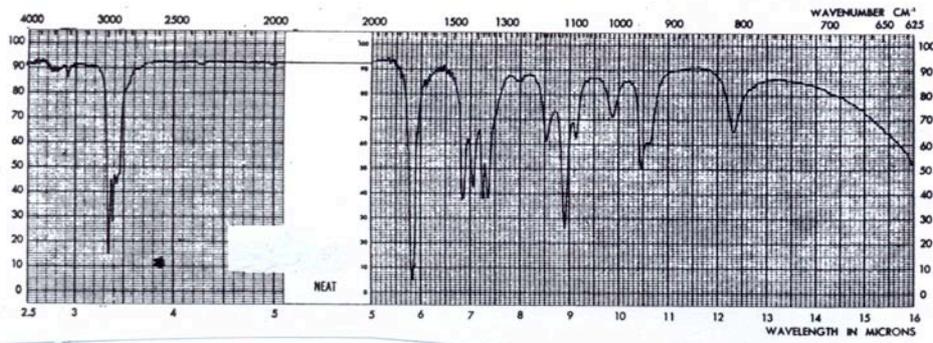
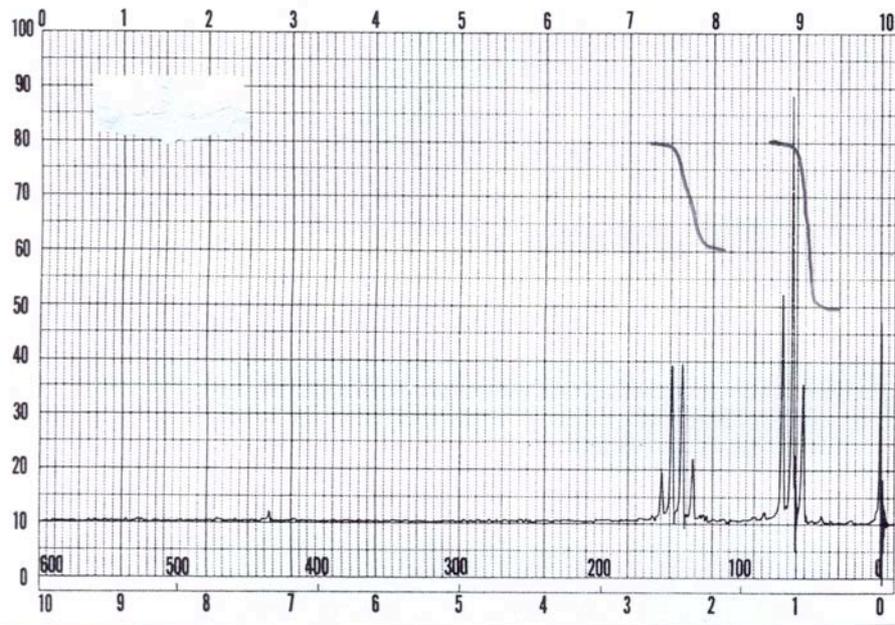
- Donner la structure et le nom du composé **A** en nomenclature systématique.
- Donner la structure du composé **B** qui correspond au produit obtenu à partir de **A** par une monosubstitution, et pour lequel l'encombrement stérique est moindre. Justifier la régiosélectivité observée pour cette réaction en se basant sur le mécanisme de réaction et la stabilité des intermédiaires réactionnels.
- Pourquoi a-t-on réalisé une première étape conduisant à **A** ?
- Proposer une méthode de préparation du chlorure d'éthanoyle (CH_3COCl) en une étape à partir d'acide acétique.
- Ecrire la structure des composés **D**, **E** et **F** en justifiant les réactions.
- Expliquer la régiosélectivité de la réaction conduisant de **E** à **F** ?

V) (25 mn) Analyse structurale:

Un solvant de point d'ébullition 102°C , a pour composition centésimale :

C: 69,8%; H: 11,6%; O: 18,6%

- Quel est la formule brute et le nombre d'insaturation.
- Retrouver la structure en vous aidant des spectres RMN ^1H et IR ci-dessous: Justifier.
- Donner le nom de ce solvant, et indiquer s'il s'agit d'un solvant polaire-aprotique, polaire-protique ou encore apolaire



↑
1710 cm⁻¹

mar 20

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

Examen de Chimie Organique – 2nd session

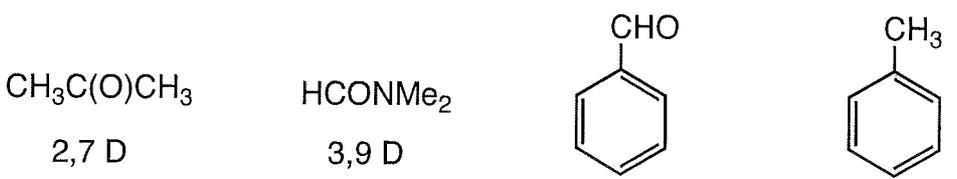
Mardi 24 juin 2008 – 16h-18h

Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

4

I) (25 mn) Polarité - Mésonérie

On donne le moment dipolaire des composés suivants:

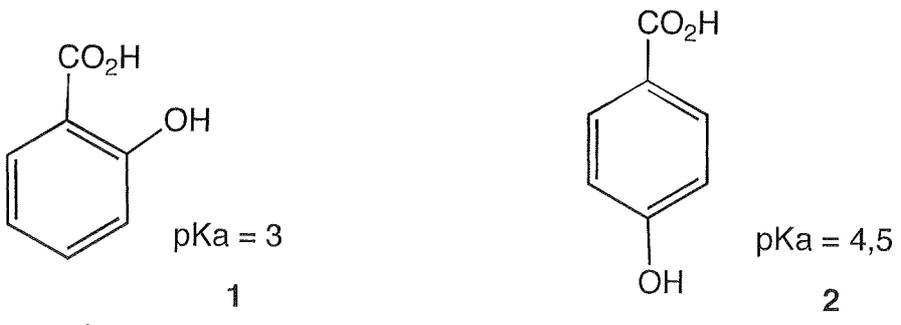


- 4x0,25
0,25
4x0,5
0,25
0,5
- Donner le nom de chacun de ces composés.
 - Quelle est l'unité de moment dipolaire ?
 - Indiquer la direction des moments dipolaires pour chacun des composés ci-dessus, en justifiant votre réponse par les effets électroniques et l'écriture de formes mésomères limites.
 - Donner la structure du 4-méthylbenzaldéhyde. En vous servant des données ci-dessus, indiquer la direction du moment dipolaire et estimer sa valeur.

II (10 mn) Acide-Base

Ecrire le couple acide-base de la première acidité des acides salicylique 1 et p-hydroxybenzoïque 2:

0,5
1 réaction H

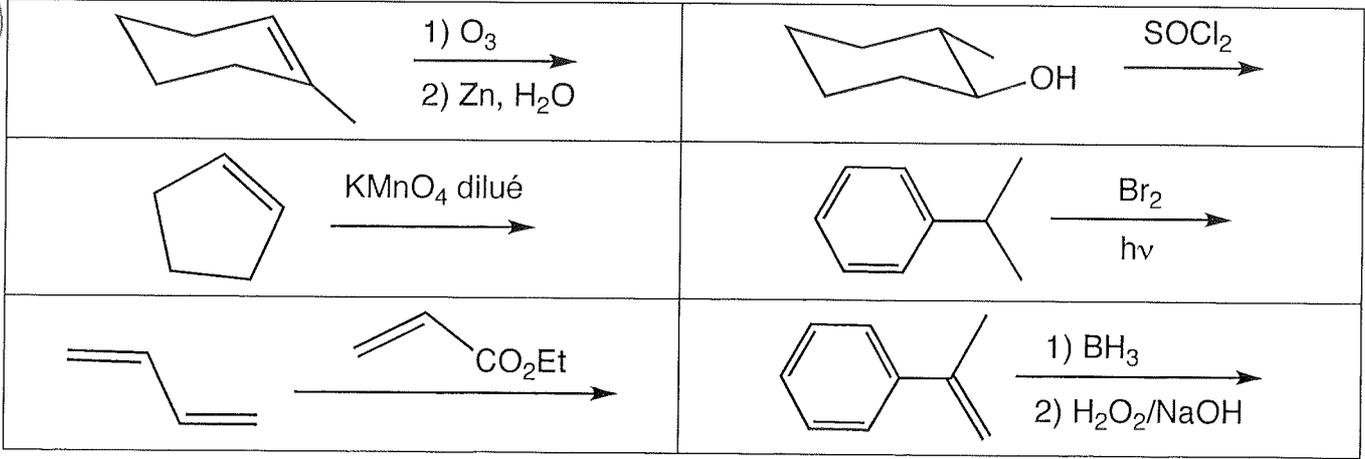


Expliquer la différence de pKa entre les deux isomères.

III) (25 mn) Réactivité:

Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses.

6x0,75
4,5

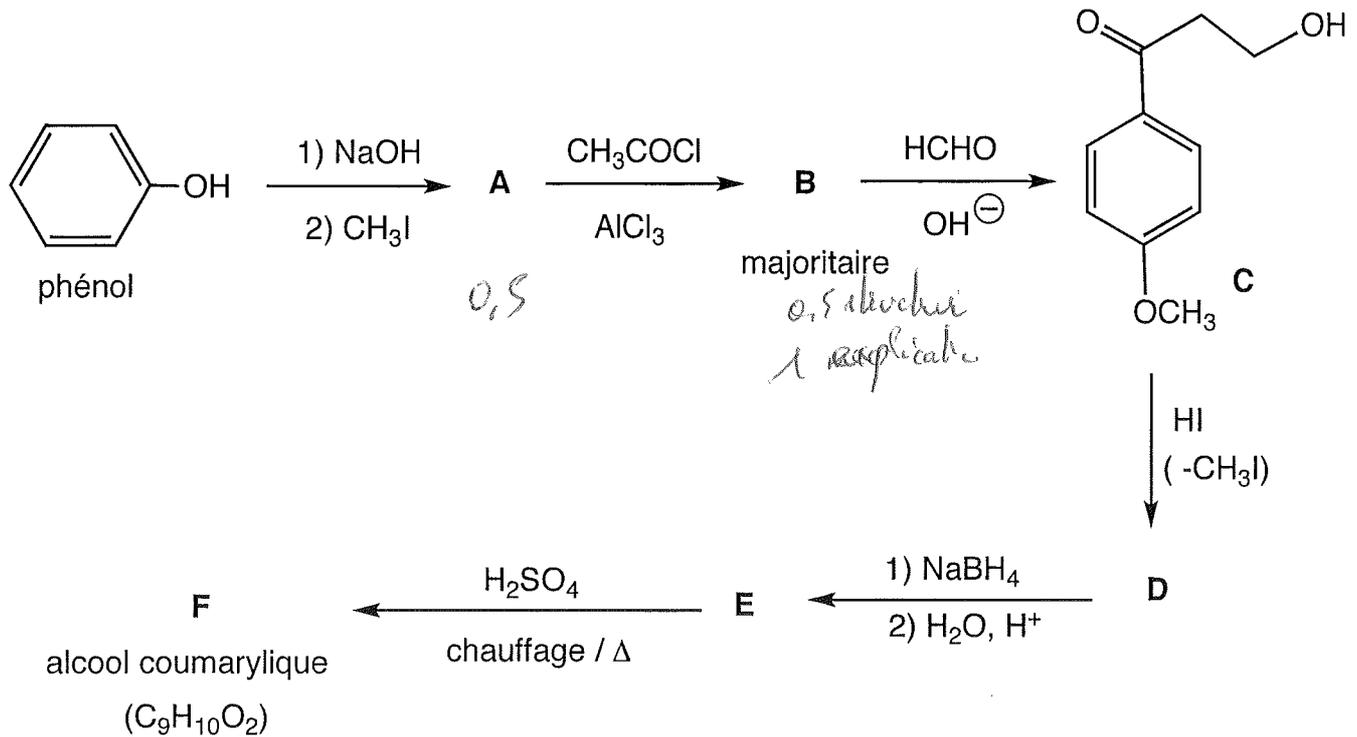


5.5

IV) (30 mn) Synthèse Organique:

Les parois des cellules du bois sont constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, polymère hydrophobe qui assure la résistance mécanique du bois. Les lignines sont des polymères dont le motif de base dérive de l'alcool coumarylique **F**.

On se propose de réaliser la synthèse de cet alcool de la manière suivante :

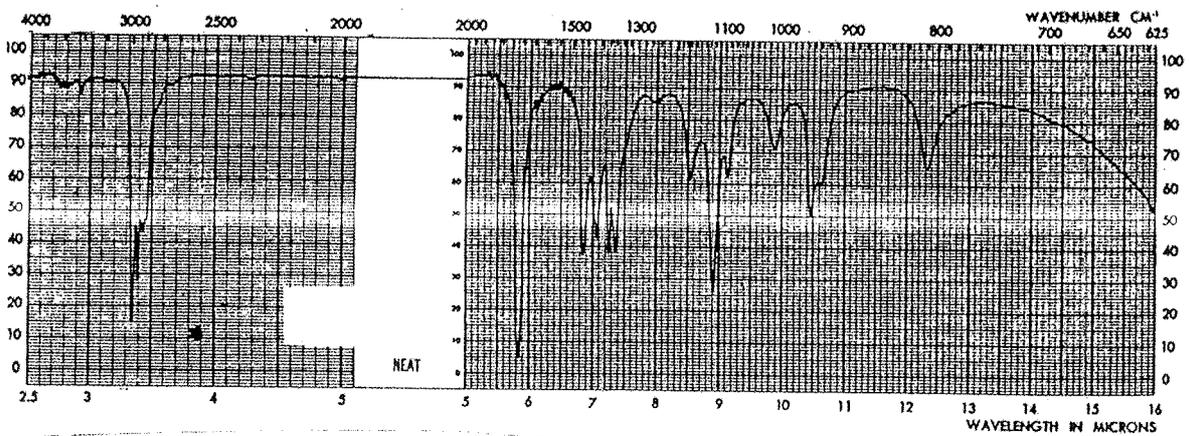
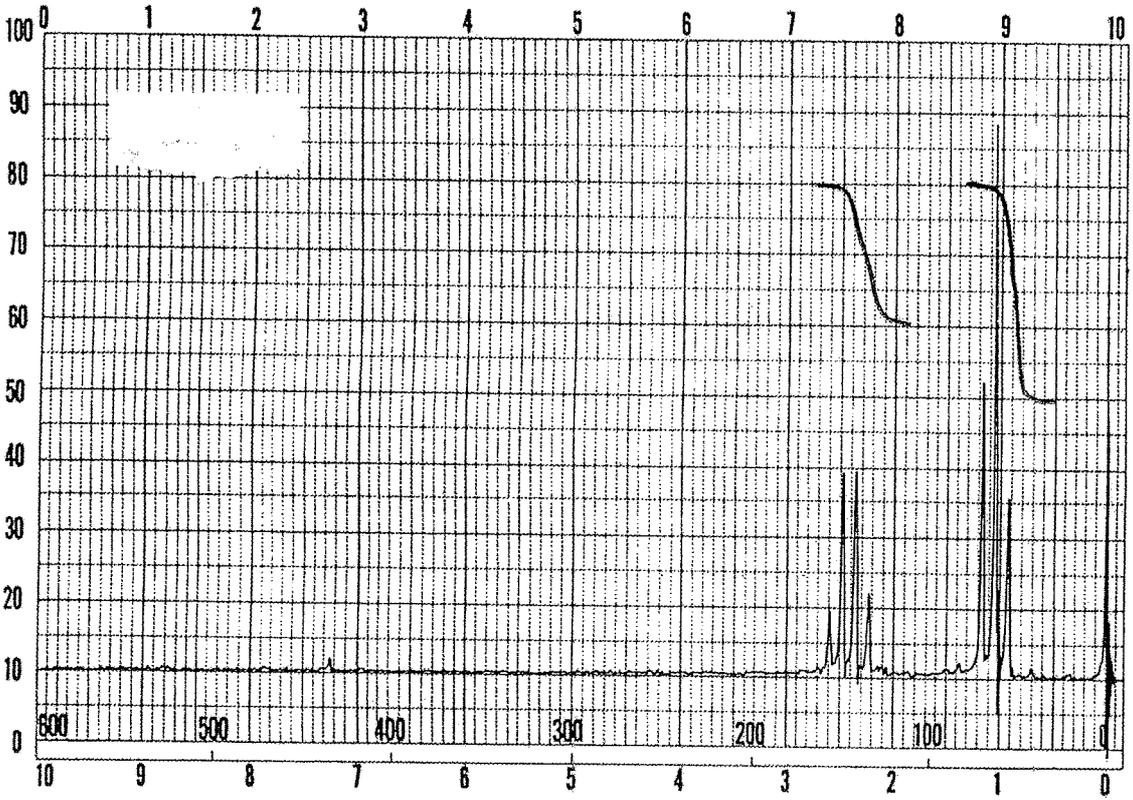


- Donner la structure et le nom du composé **A** en nomenclature systématique.
- Donner la structure du composé **B** qui correspond au produit obtenu à partir de **A** par une monosubstitution, et pour lequel l'encombrement stérique est moindre. Justifier la régiosélectivité observée pour cette réaction en se basant sur le mécanisme de réaction et la stabilité des intermédiaires réactionnels.
- Pourquoi a-t-on réalisé une première étape conduisant à **A** ?
- Proposer une méthode de préparation du chlorure d'éthanoyle (CH₃COCl) en une étape à partir d'acide acétique.
- Ecrire la structure des composés **D**, **E** et **F** en justifiant les réactions.
- Expliquer la régiosélectivité de la réaction conduisant de **E** à **F** ?

V) (25 mn) Analyse structurale:

Un solvant de point d'ébullition 102°C, a pour composition centésimale :
C: 69,8%; H: 11,6%; O: 18,6%

- Quel est la formule brute et le nombre d'insaturation.
- Retrouver la structure en vous aidant des spectres RMN ¹H et IR ci-dessous: Justifier.
- Donner le nom de ce solvant, et indiquer s'il s'agit d'un solvant polaire-aprotique, polaire-protique ou encore apolaire

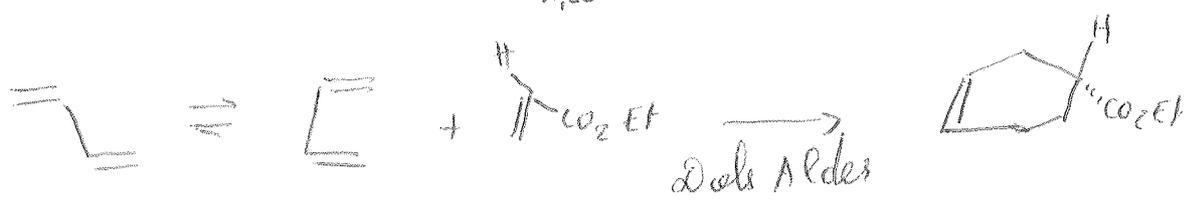
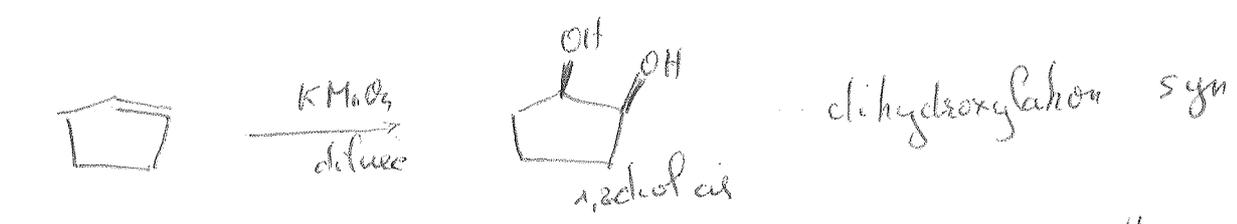
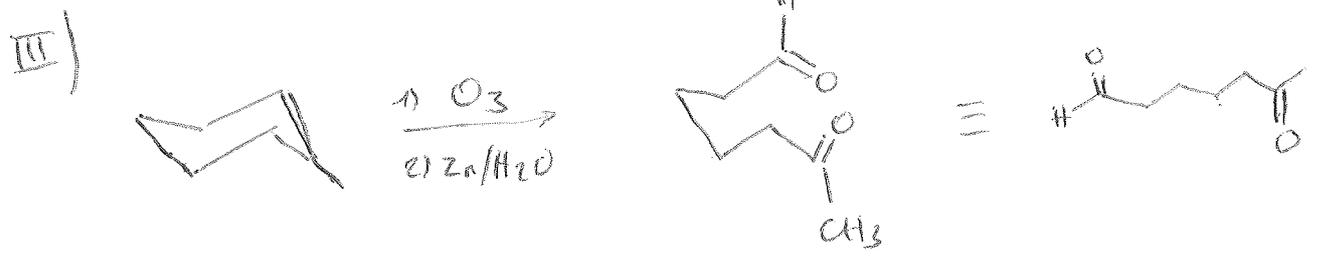
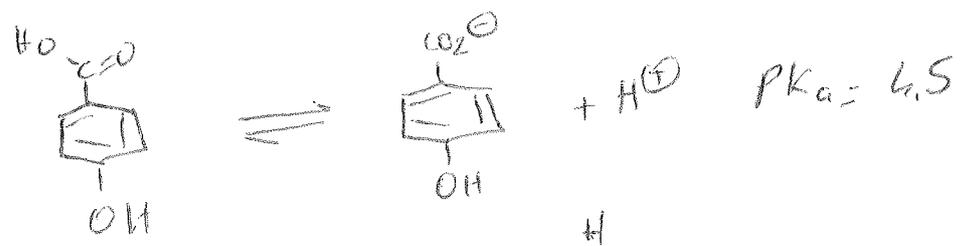


↑
1710 cm⁻¹

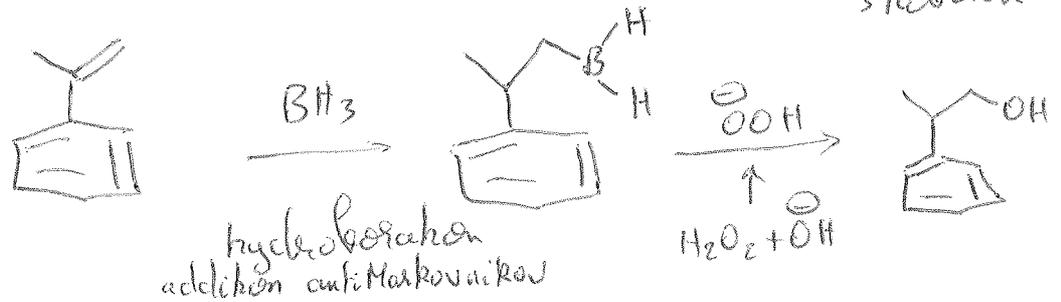
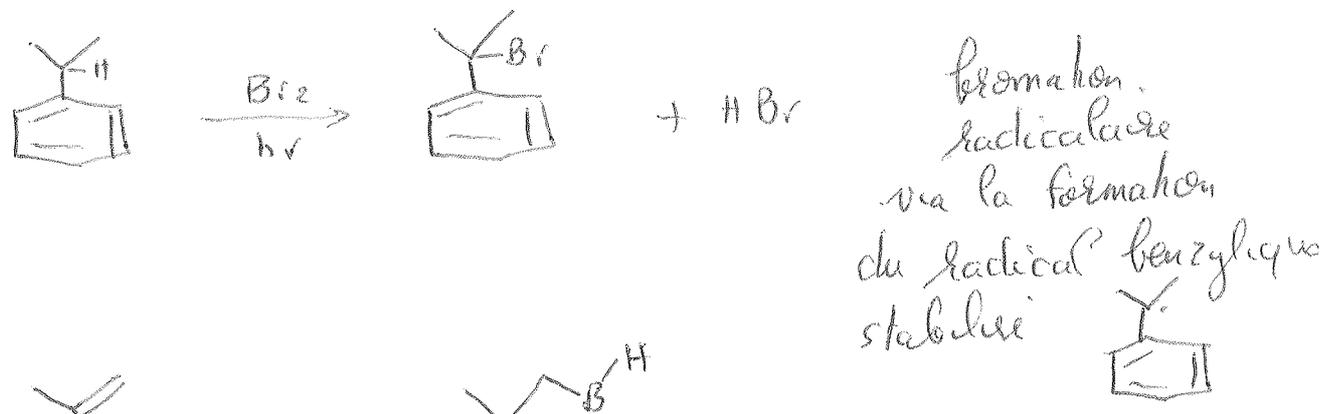
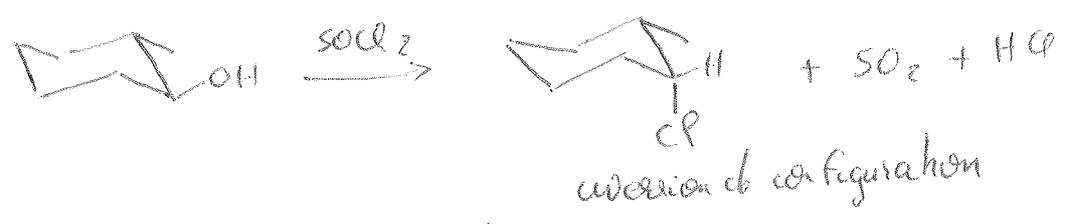


0,5
+ 1 réaction H

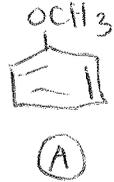
base stabilisée par l'atome Hydrogène intramoléculaire } ⇒ acide plus fort pK_a plus bas



6 x 0,75

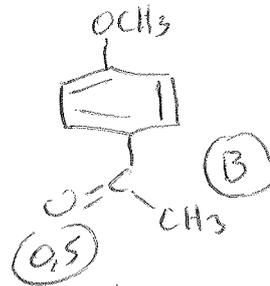


IV

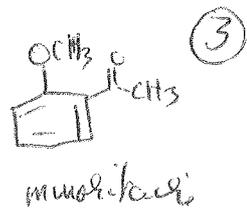


méthoxybenzène
anisole

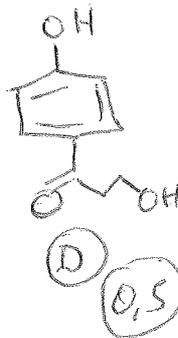
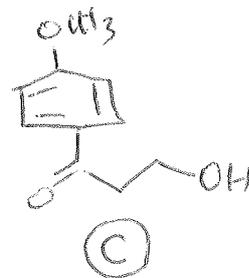
0,5



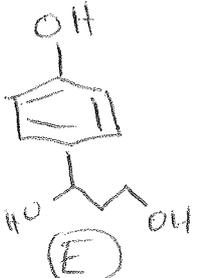
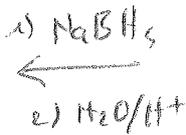
0,5



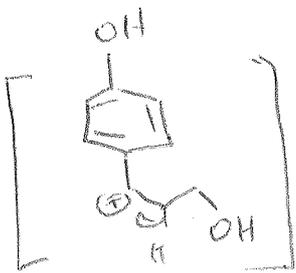
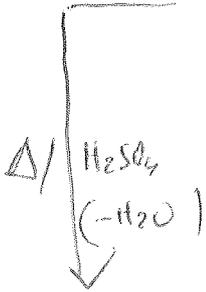
3



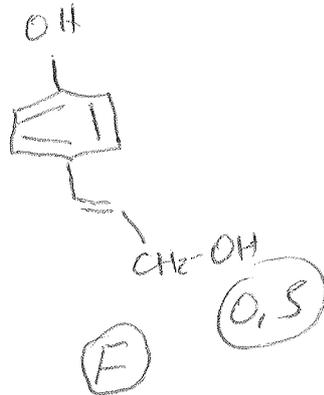
0,5



0,5



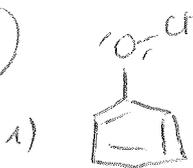
carbocation
benzylique
stabilisé



0,5

b) Explication pour (B):

1

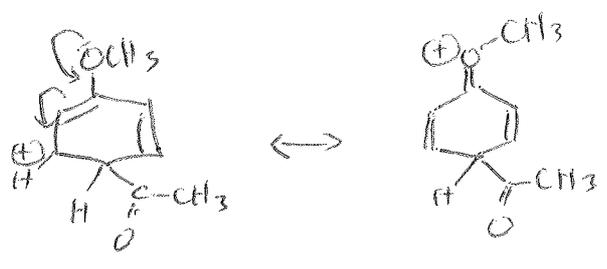


effet méthoxy inductif attracteur $-\text{I}$ mais mésomère donneur $+\text{M}$



favorise
la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ en
ortho et para

NB: La substitution en para est favorisée par rapport à l'ortho, du fait de l'encombrement stérique

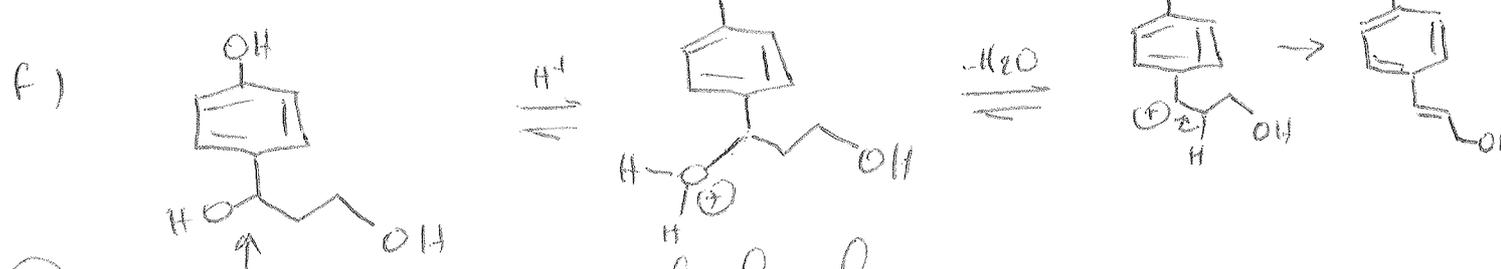


la stabilisation du complexe σ favorise la substitution en para (ou ortho)

c) le phénol est protégé pour éviter l'acylation pour la réaction avec le chlorure d'acétyle CH_3COCl



e) D, E, F



OH secondaire sur Carbone benzylique \Rightarrow formation d'un carbocation stabilisé \Rightarrow favorise la déshydratation

V) isolant de point d'ébullition de $102^\circ\text{C} \Rightarrow$ petite molécule "volatile"

a) analyse centésimale

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{11.6}{69.8} \times 12 \approx 2 \qquad \frac{n_C}{n_O} = \frac{69.8}{18.6} \times \frac{16}{16} = 5$$

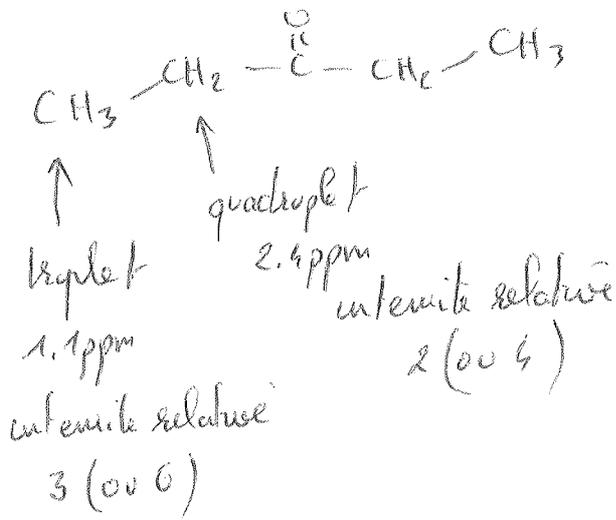
$$\frac{n_H}{n_O} = \frac{11.6}{18.6} \times 16 \approx 10 \qquad \Rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 \text{ voire } (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$$

0.75 + 0.75

$$n_L = \frac{2 \times 2 + 2 - 7}{2} = \frac{2 \times 5 + 2 - 10}{2} = 1$$

mais petite molécule

b)



2

1710 cm^{-1} = bande de vibration de valence du groupement carbonyle

c) diéthyl cétone ou pentan-3-one

1

La polarité est voisine de l'acétone 2,7D donné dans l'exercice 10.1

Il s'agit donc d'un solvant polaire

Ce solvant n'est pas donneur de proton dans la mesure où il n'a pas d'OH ou de H très acide ($\text{pK}_a < 16$)

⇒ solvant aprotique