31,5

Université de Bourgogne **2008-09**

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

Examen de Chimie Organique 1 - 2ème session

Mardi 23 juin 2009 – 16h-18h

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

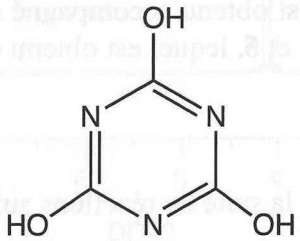
3

I) (15 mn) **Chimie organique générale**

3x0,5 a) L'acide barbiturique **1** peut également s'écrire sous trois autres formes **tautomères** minoritaires. Représenter ces différentes formes tautomériques et expliquer la stabilité particulière de la structure **1**.

b) Sachant que l'acide barbiturique a un pKa de 4,01, expliquer son acidité en justifiant votre réponse à l'aide de la mésomérie et des effets électroniques.

1,5



1

2

II) (10 mn) **Solvants**

1 Classer par ordre de polarité croissante les solvants suivants : Et_2O, EtOH, hexane, benzène.

0,75 Indiquer le(s) solvant(s) polaire(s) protique(s) et polaire(s) non-protique(s).

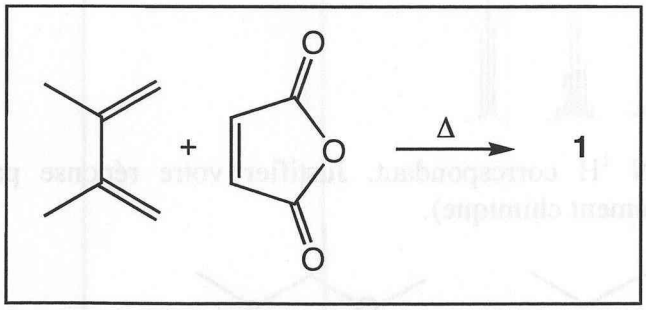
0,25 Indiquer le(s) solvant(s) miscible(s) avec l'eau.

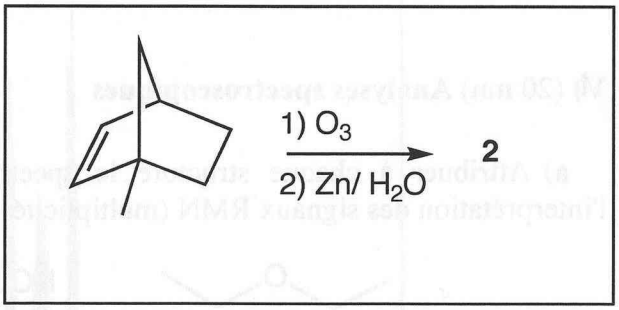
7

III) (25 mn) **Réactivités sélectives**

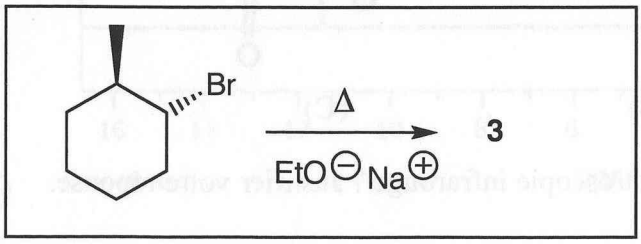
a) Compléter les schémas réactionnels suivants :

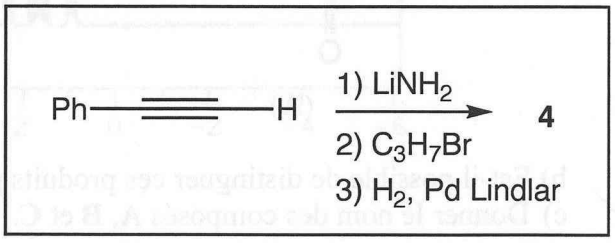
1,5 1,5





2 2

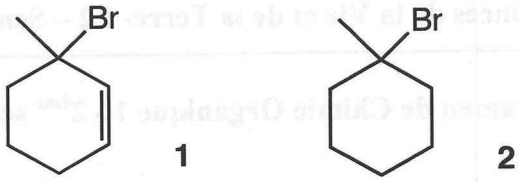




b) Justifier la formation de **3** sachant que la réaction procède selon un mécanisme E2.

6

IV) (25 mn) Hydrolyse d'halogénures



1 2

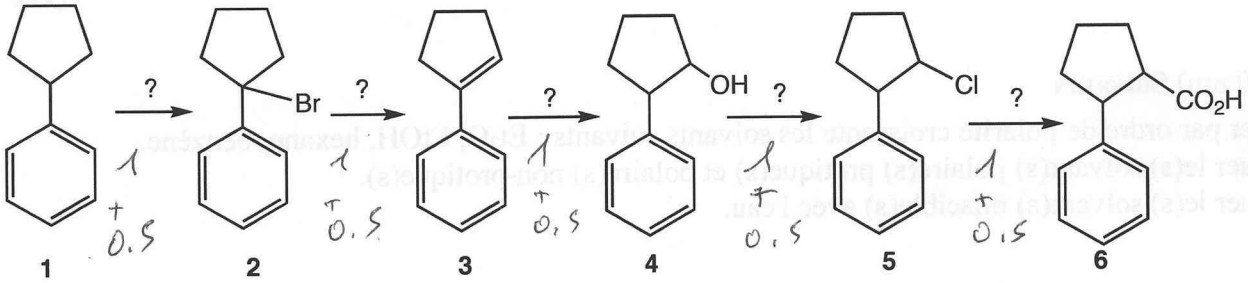
1) L'hydrolyse des composés **1** et **2** est de type S_N1, et conduit respectivement aux produits **3** et **4** présentant une bande d'absorption IR caractéristique à 3600 cm^{-1}.
   a) Ecrire les réactions et donner la structure des produits **3**, **4**.
   b) Justifier la bande IR pour les produits **3**, **4**.
   c) Donner la vitesse v de la réaction en fonction de la concentration.
   d) Indiquer lequel des composés **1**, **2** s'hydrolyse le plus vite, en comparant la stabilité relative des intermédiaires réactionnels.
2) Lors de l'hydrolyse de **1**, le produit **3** est obtenu accompagné d'un isomère **5**. Donner sa structure et expliquer sa formation. Indiquer entre **3** et **5**, lequel est obtenu en plus forte proportion.

2x1
0,5
1
1,5
1,5
0,5

7,5

V) (20 mn) Synthèse Organique B

Le composé **6** est préparé à partir de **1**, par la suite de réactions suivantes :

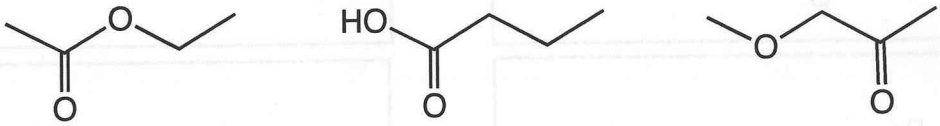


Compléter ce schéma réactionnel en donnant le(s) réactif(s) ou les conditions opératoires.
Justifier la formation des produits, en donnant sommairement le mécanisme des réactions.

6

VI) (20 mn) Analyses spectroscopiques

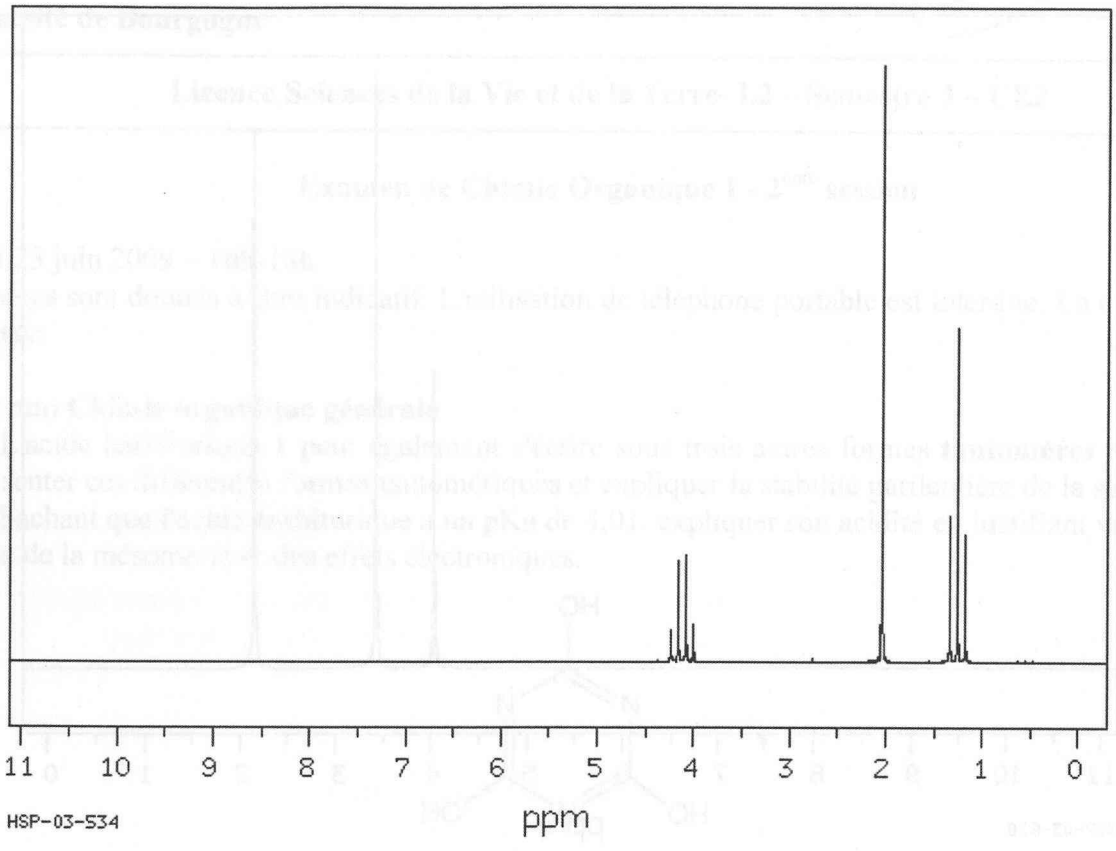
a) Attribuer à chaque structure le spectre RMN ^1H correspondant. Justifier votre réponse par l'interprétation des signaux RMN (multiplicité, déplacement chimique).



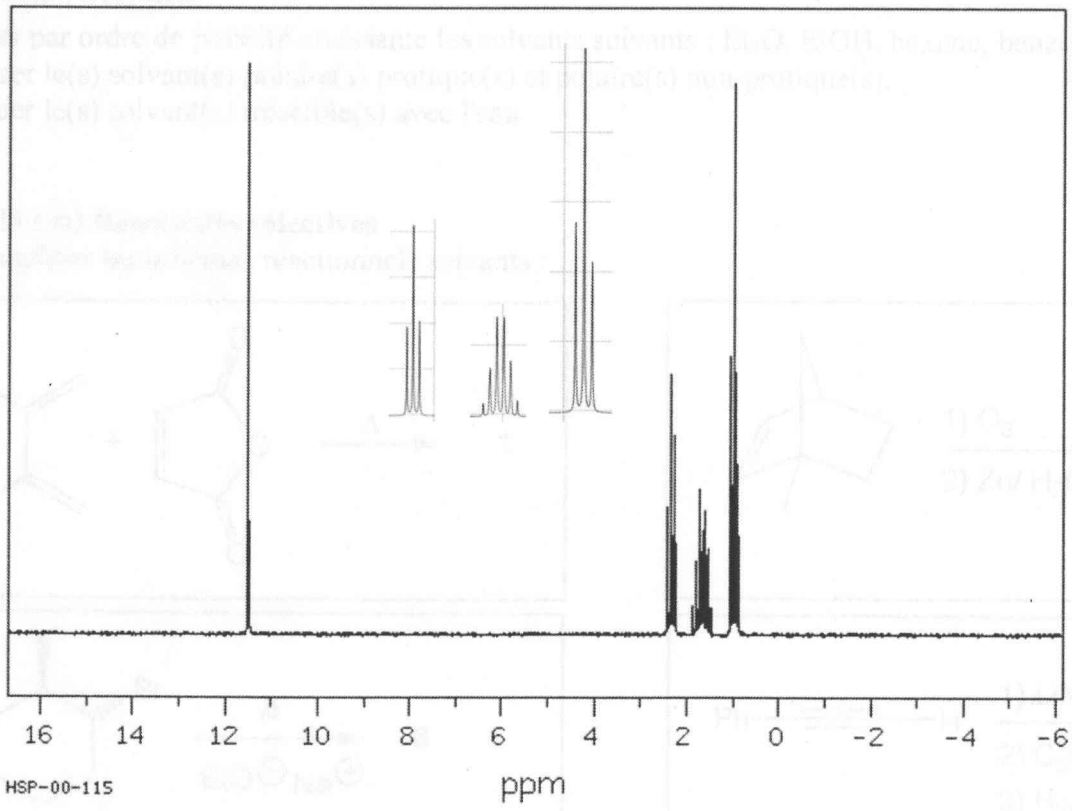
(A) (B) (C)

2
2
2

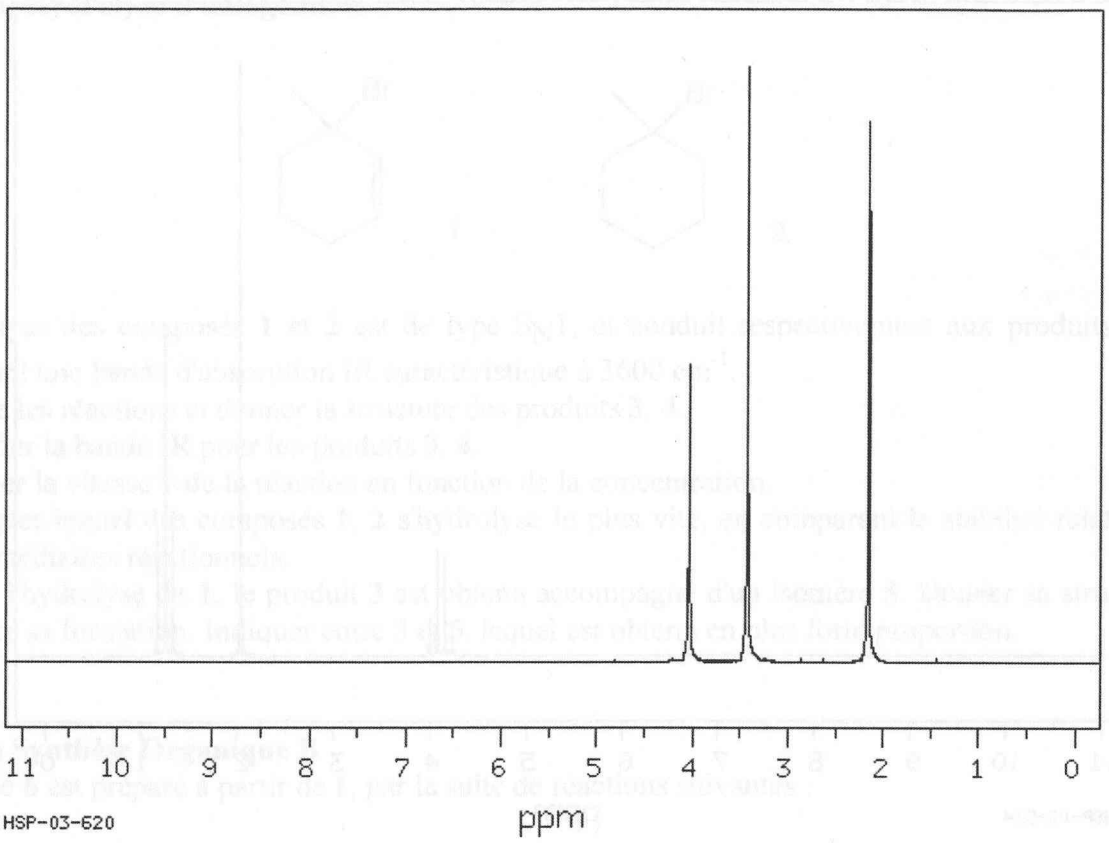
b) Est-il possible de distinguer ces produits par spectroscopie infrarouge ? Justifier votre réponse.
c) Donner le nom des composés **A**, **B** et **C**.


11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
HSP-03-534
ppm

I)


16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
HSP-00-115
ppm

II)



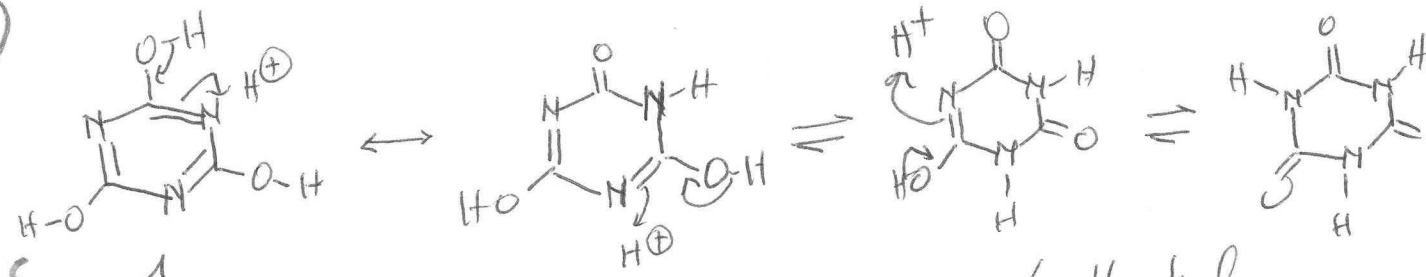
III)

L2SV - Examen de chimie Organique
2nd semestre - corrigé

23 juin 09

I) 3

a)



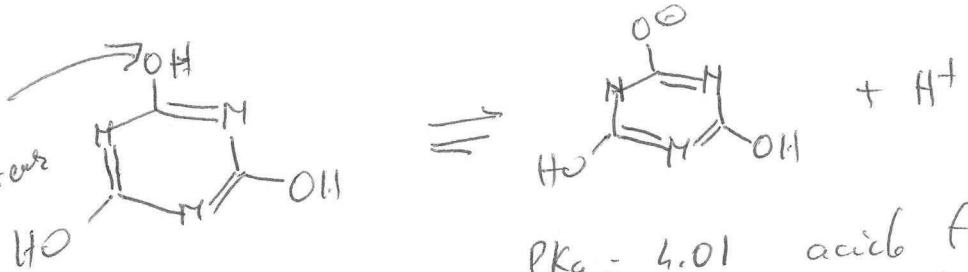
1

3 x 0,5

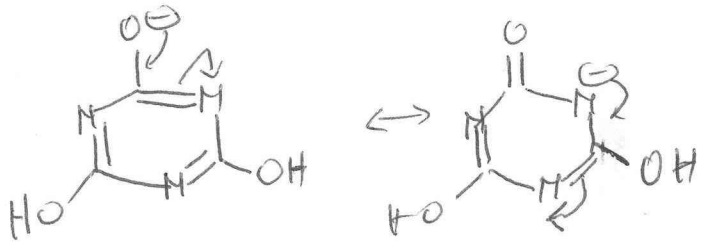
La structure 1 est aromatique au sens de Hückel et fait apparaître 6 e⁻ dans un cycle complètement conjugué

⇒ favorise la structure 1

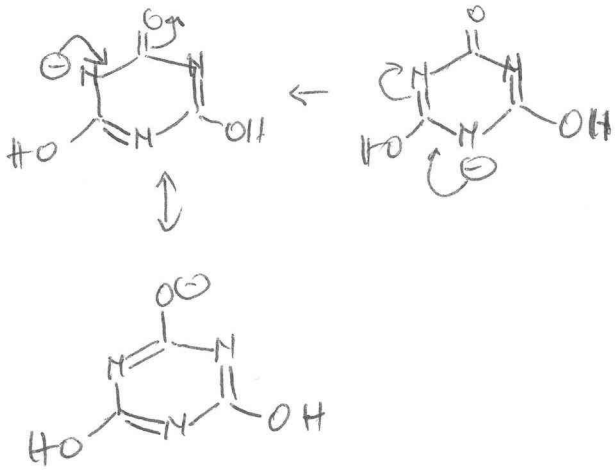
b) oxygène électro attracteur



pKa = 4,01 acide faible : base stabilisée par effet inductif de l'azote et délocalisation d'e⁻ dans le noyau aromatique



1,5



L2SU 23 jun 09

(2) II Solvants :

1 EtOH > Et_2O > benzene ~ hexane

polaire aprotique

polaires — apolaires

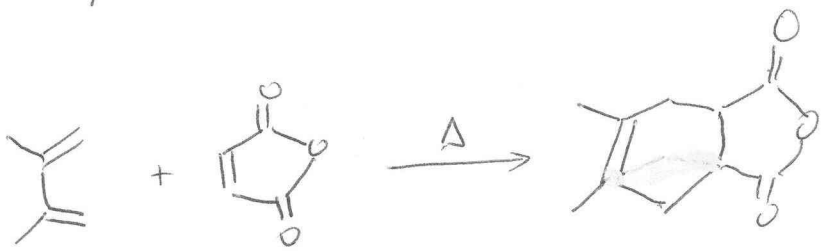
0,25 polaire protique miscible dans l'eau

0,75

protique : capable de donner des protons

III (7) a)

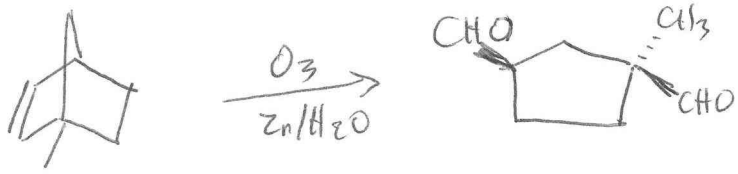
1,5



Diels Alder

1

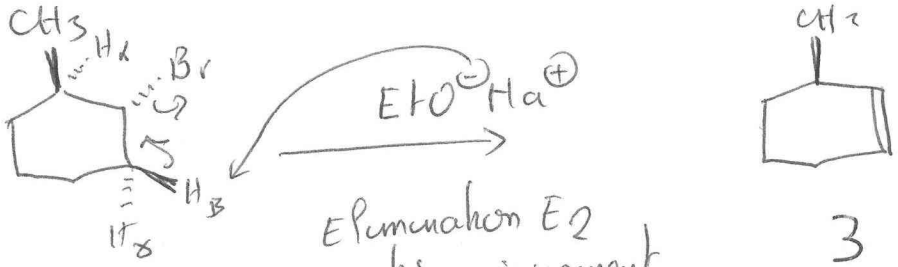
1,5 b



ozonolyse

2

2



Elimination E2 anti uniquement possible avec H_β

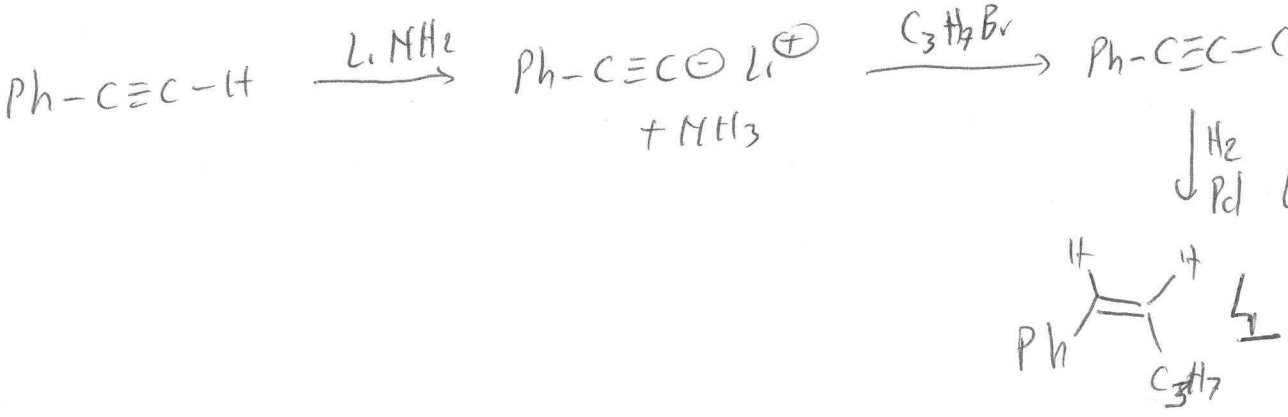
3

+ NaBr

+ EtOH

Elimination

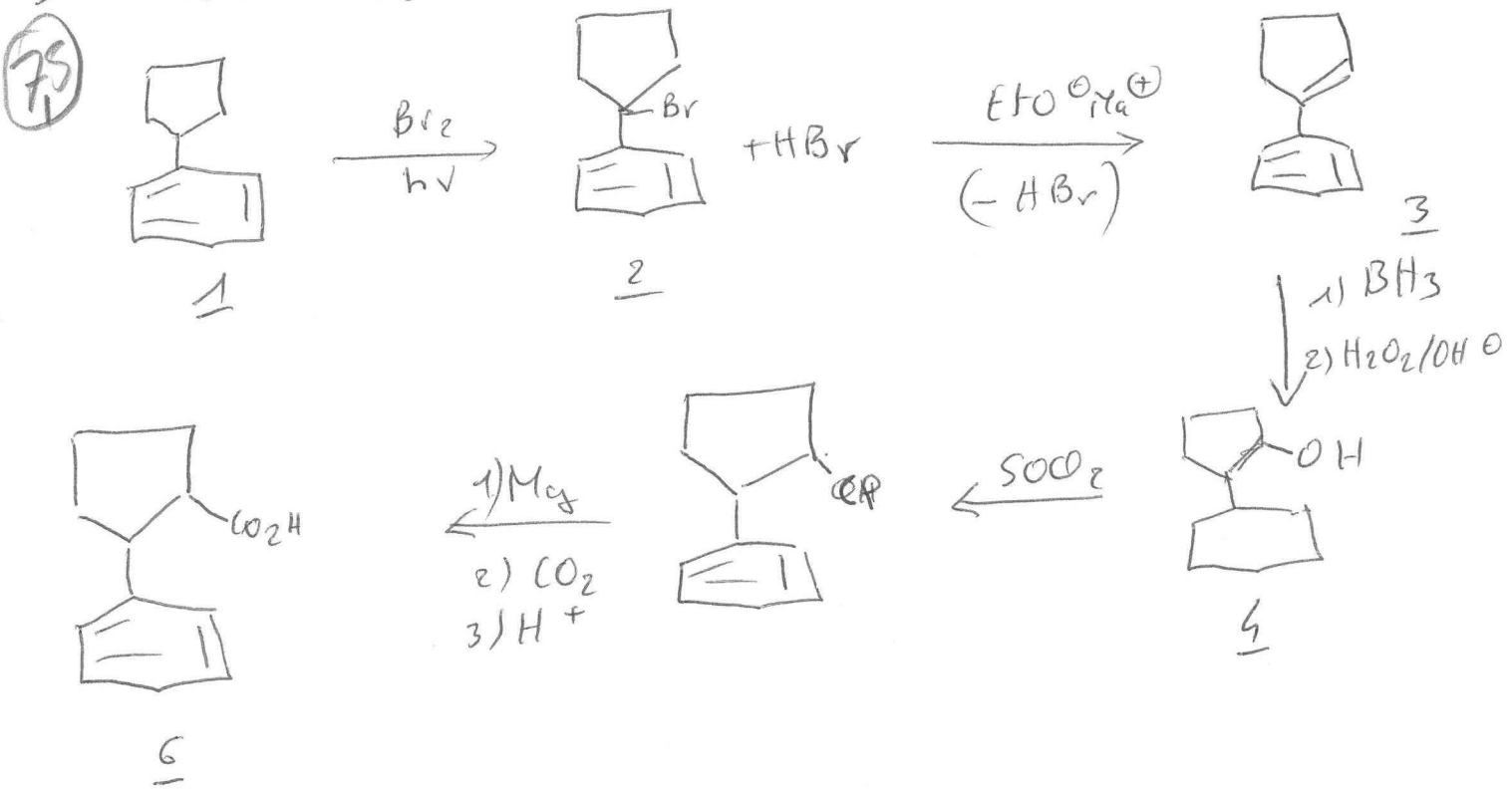
2



hydrogenation syn conduisant à une oléfine cis

V Synthese Organique:

7,5



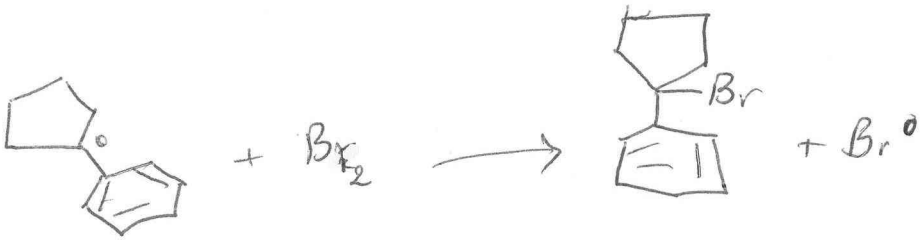
1 → 2

initiation

$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br^{\circ}$)

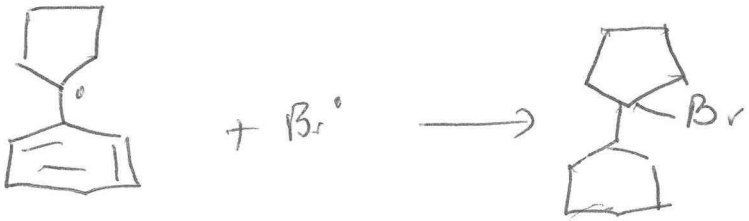
$Br^{\circ} + RH \longrightarrow HBr + R^{\circ}$ (cad)

propagation



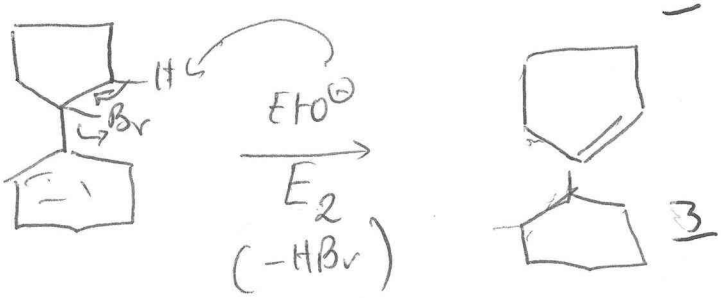
1,5

terminaison



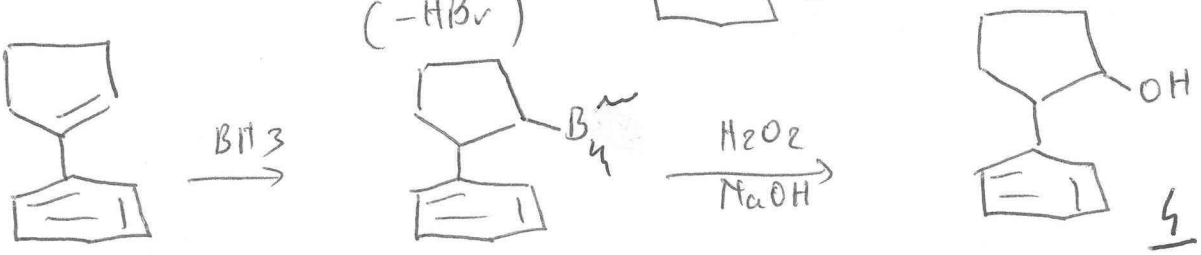
2

1,5



3

1,5



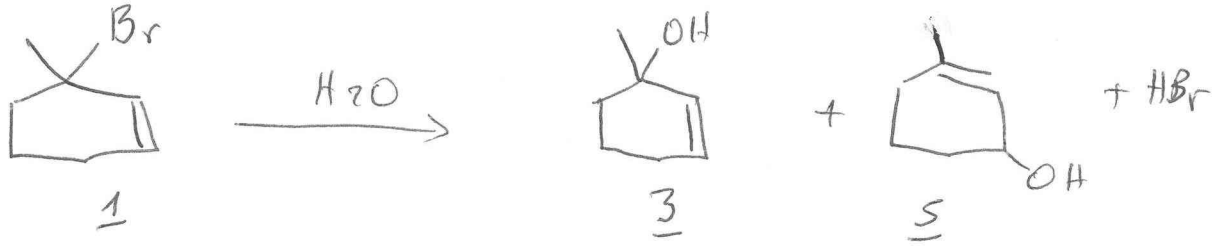
4

IV (6) hydrolyse d'halogénures

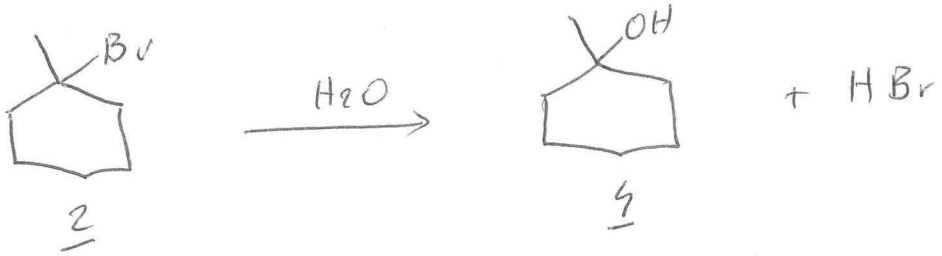
1)

a)

1



1



b) la formation d'alcools 3, 4 et 5 se traduit par l'apparition

0,5 de la bande de vibration d'élongation O–H

c) $v = k\,[1]$ cinétique d'ordre 1

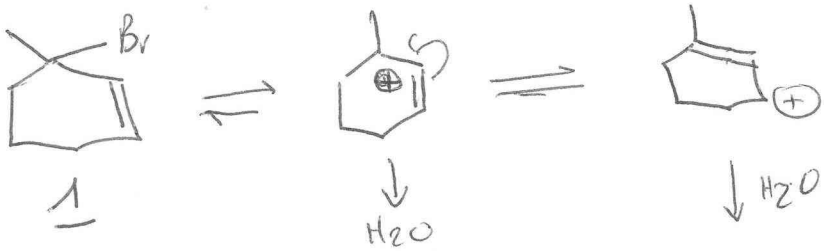
$v' = k'\,[2]$

1

l'H_2O n'intervient pas dans la cinétique car il est en excès (solvant)

d) 1 l'hydrolyse plus vite que l'halogénure 2

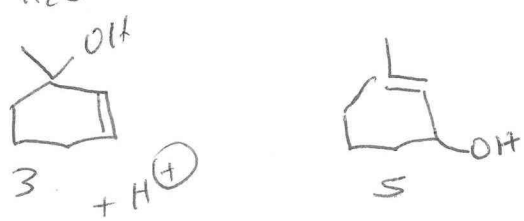
1,5 parce qu'il forme un carbocation de localisable.



2)

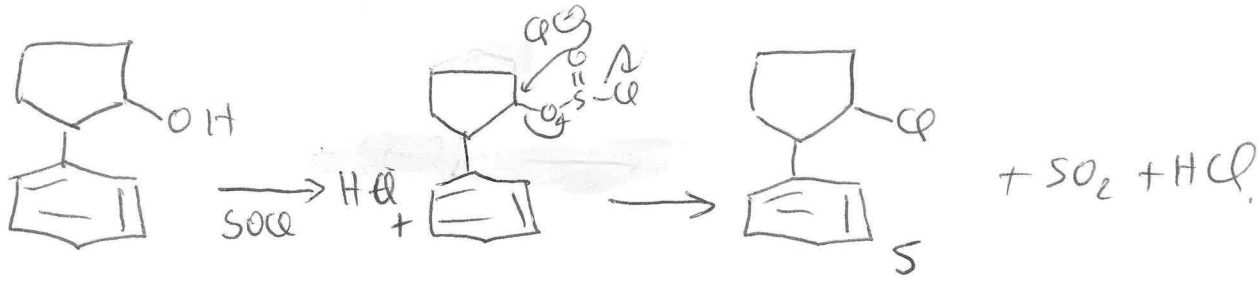
0,5

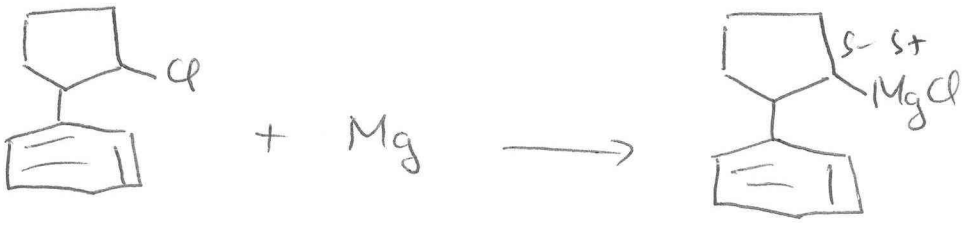
0,5



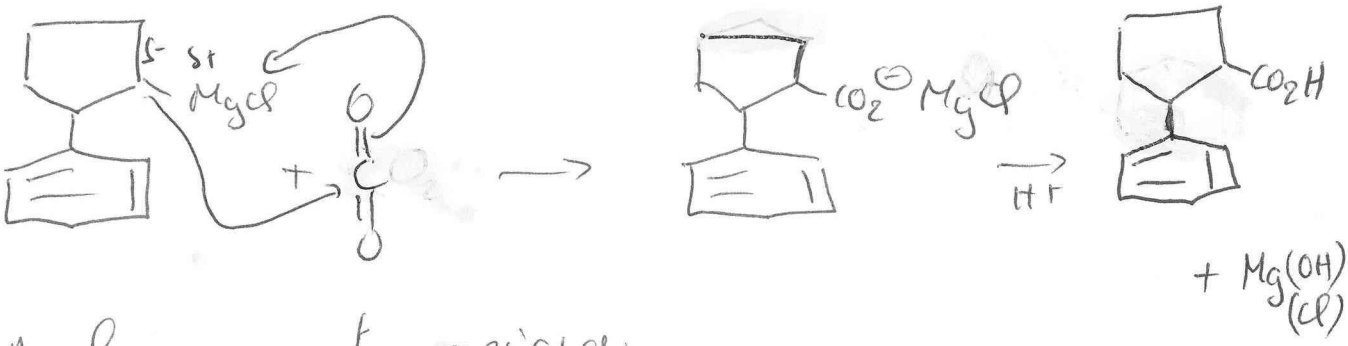
5 est plus stable parce qu'il présente une double liaison intracyclique trisubstituée

1,5



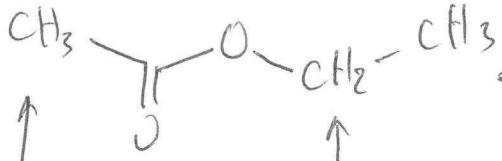


1,5



VI Analyses spectroscopiques :

6



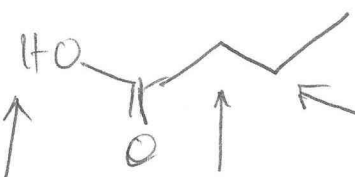
triplet 3H 1ppm

singulet 3H ~ 2 ppm

quadruplet 2H 3,5 ppm

⇒ spectre I

2



triplet ~ 1ppm

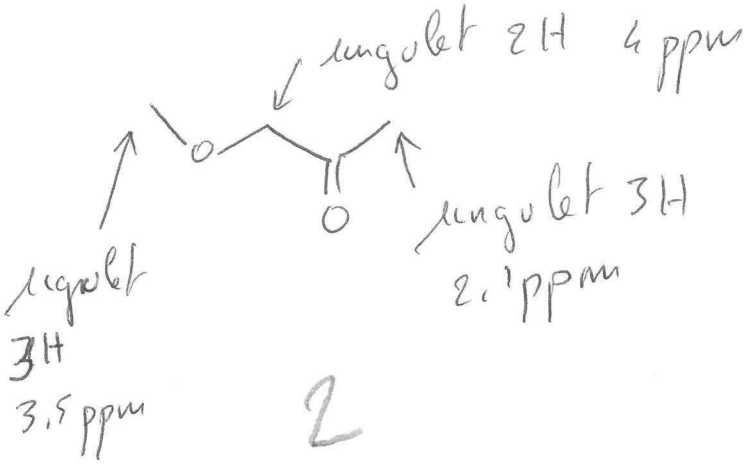
multiplet 2H ~ 1.8 ppm

1H singulet 11ppm

triplet 2H ~ 2ppm

spectre II

2



2