Université de Bourgogne **2009-10**

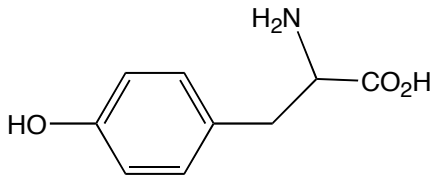
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2- 2ème session

Examen de Chimie Organique

Mardi 22 juin 2010 – 16h-18h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (20 mn) **Acide-Base**

La tyrosine est un acide α-aminé essentiel :



a) Dessiner dans l'espace la tyrosine sachant que sa configuration absolue est R. Représenter cet acide aminé en projection de Fischer. Indiquer si la configuration est L ou D.
b) Ecrire les équilibres acido basiques de chacun des groupes fonctionnels.
c) Attribuer les valeurs de pKa 2,2 – 9,1 – 10,2 aux différents couples acide-base.

II) (20 mn) **Mécanisme de réaction**

On considère la réaction suivante :

$$EtOH + RBr \longrightarrow ROEt + HBr$$

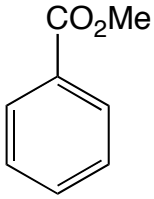
La réaction est d'ordre global 1 par rapport à l'halogénure d'alkyle.
a) Donner le nom de cette réaction.
b) Ecrire l'équation de vitesse.
c) Sachant que dans les mêmes conditions de température et de concentration, la vitesse de réaction dépend du groupement R selon les valeurs du tableau ci-dessous, décrire le mécanisme de la réaction et justifier l'influence du groupement R et de l'éthanol.

R-	$(CH_3)_2CH$-	$CH_2{=}CHCH_2$-	C_6H_5-CH_2-	*p*-CH_3O-C_6H_4-CH_2-
k (s^{-1})	0,69	8,6	100	200

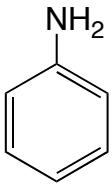
d) Quel autre mécanisme serait possible ? Pourquoi ce dernier n'est-il pas favorisé dans ce cas ?

III) (15 mn) **Polarité**

Donner la direction des moments dipolaires pour les molécules ci-dessous.
Electronégativités: C: 2,5; Cl: 3,2; H: 2,2; N: 3,1; O: 3,4

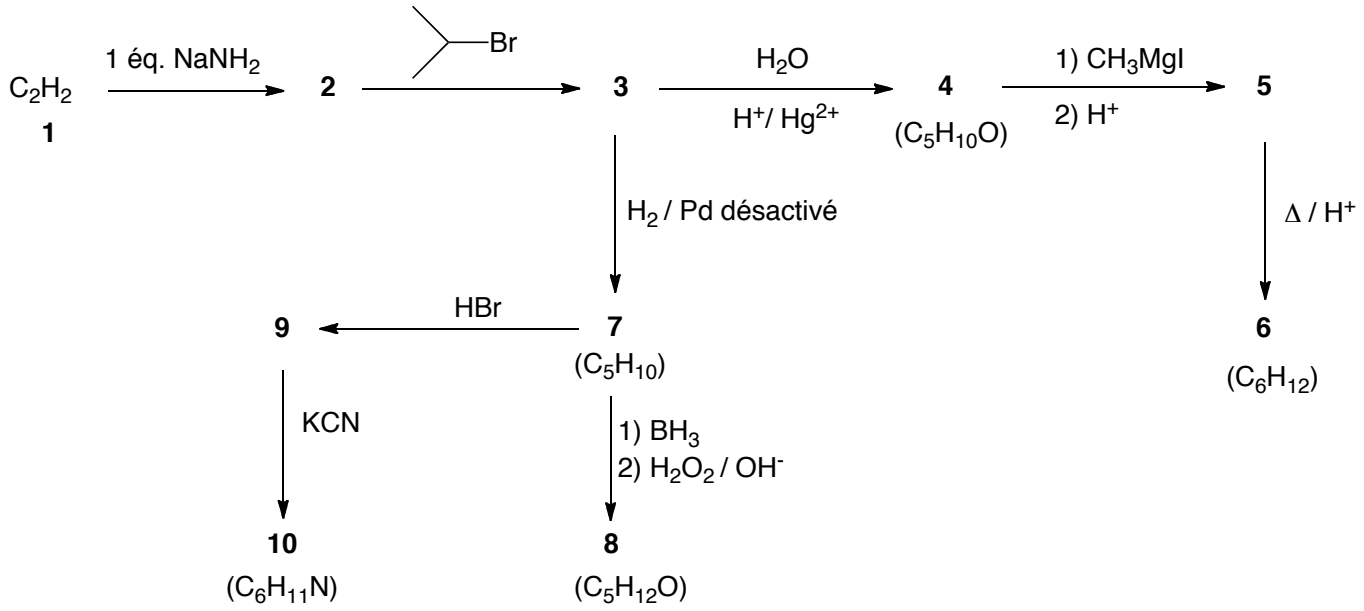


CH_2Cl_2



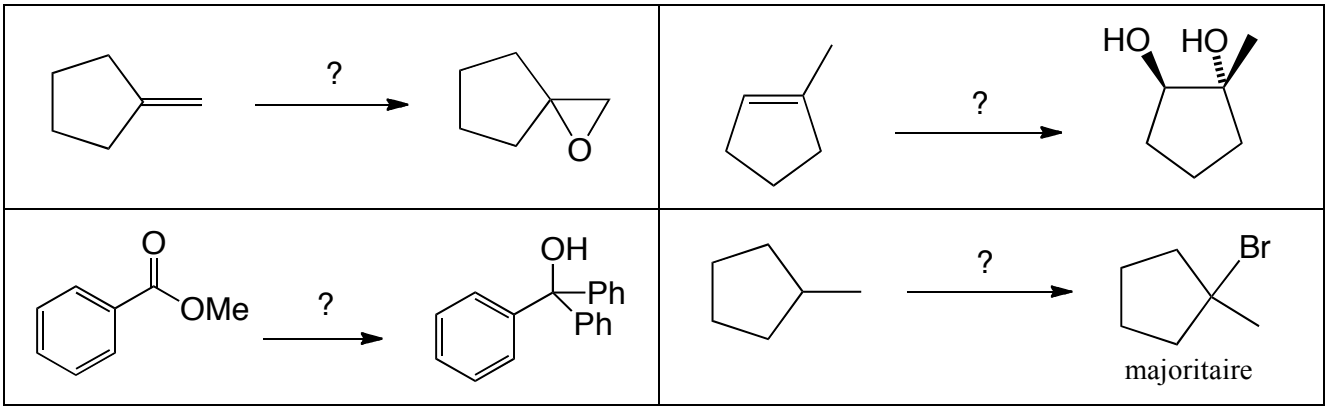
$NH_2C(O)NH_2$

IV) (30 mn) **Réactivité**
On réalise la suite de réactions suivantes :



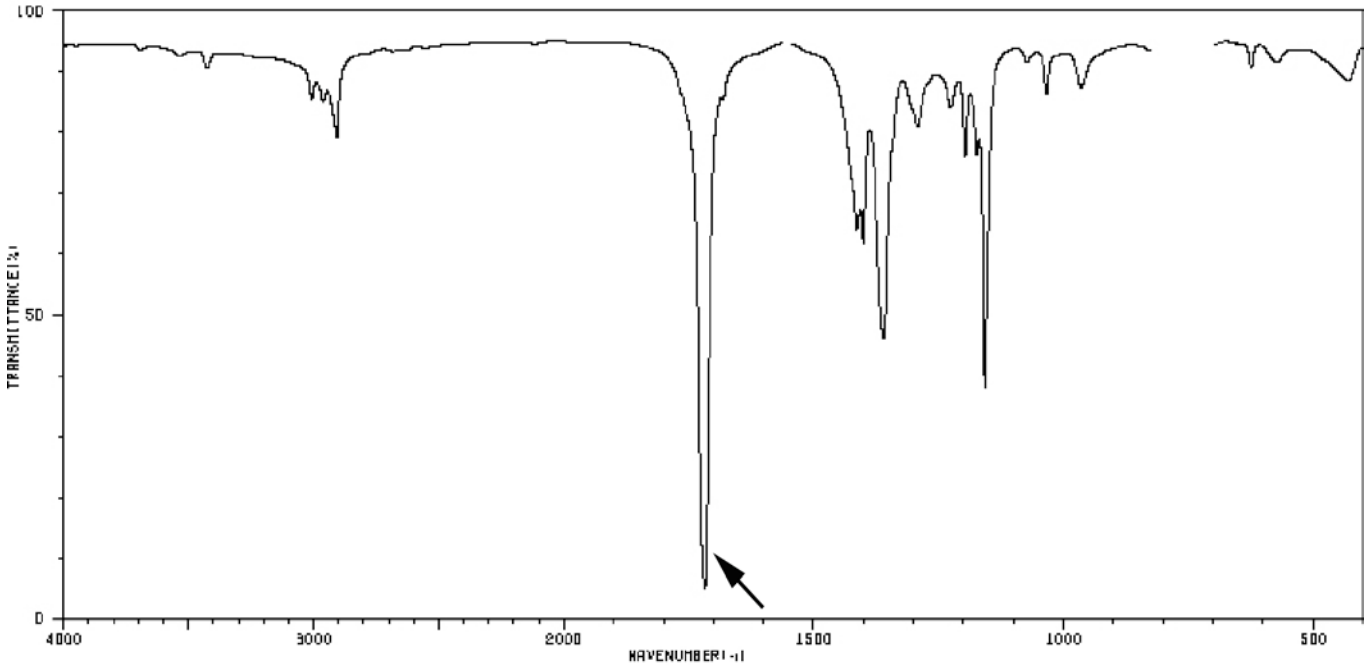
1) Donner la formule semi-développée des composés de **1** à **10**. Justifier.
2) Donner le nom des réactions correspondantes.
3) La formation de **4**, **6**, **8** et **9** conduit dans chaque cas à un seul isomère. Expliquer cette sélectivité
4) Décrire la préparation de l'iodure de méthylmagnésium (CH_3MgI) à partir de ses réactifs. Préciser le solvant.

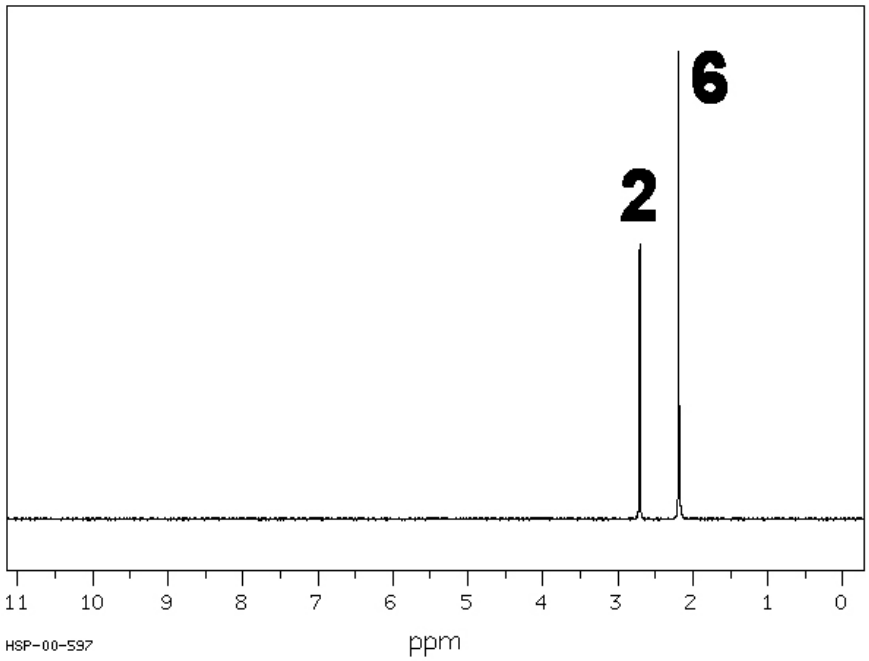
V) (20 mn) **Réactivité**
Retrouver les conditions de réactions. Donner les mécanismes et justifier la régio ou stéréosélectivité s'il y a lieu.



VI) (15 mn)
Calculer le nombre d'insaturations (DBE), interpréter les données IR et le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des signaux), puis donner la **formule semi-développée** et le **nom** du composé **A**.

Composé A de formule brute $C_5H_8O_2$





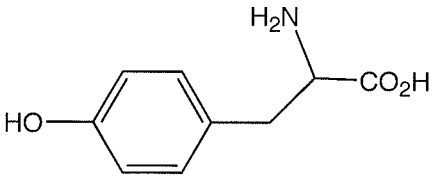
Université de Bourgogne 2009-10

Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2- 2ème session

Examen de Chimie Organique

Mardi 22 juin 2010 – 16h-18h
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

3,25 **I)** (20 mn) **Acide-Base**
La tyrosine est un acide α-aminé essentiel :



2 0,5 a) Dessiner dans l'espace la tyrosine sachant que sa configuration absolue est R. Représenter cet acide
3 0,5 aminé en projection de Fischer. Indiquer si la configuration est L ou D.
b) Ecrire les équilibres acido basiques de chacun des groupes fonctionnels.
3 0,25 c) Attribuer les valeurs de pKa 2,2 – 9,1 – 10,2 aux différents couples acide-base.

5 **II)** (20 mn) **Mécanisme de réaction**
On considère la réaction suivante :

$$EtOH + RBr \longrightarrow ROEt + HBr$$

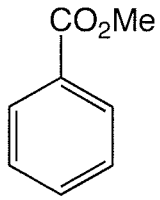
La réaction est d'ordre global 1 par rapport à l'halogénure d'alkyle.
0,5 a) Donner le nom de cette réaction.
0,5 b) Ecrire l'équation de vitesse.
c) Sachant que dans les mêmes conditions de température et de concentration, la vitesse de réaction dépend du groupement R selon les valeurs du tableau ci-dessous, décrire le mécanisme de la réaction et
3 justifier l'influence du groupement R et de l'éthanol.
0,5 s Doant

R-	$(CH_3)_2CH$-	$CH_2=CHCH_2$-	C_6H_5-CH_2-	*p*-CH_3O-C_6H_4-CH_2-
k (s^{-1})	0,69	8,6	100	200

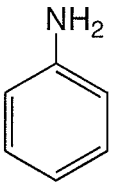
0,5 d) Quel autre mécanisme serait possible ? Pourquoi ce dernier n'est-il pas favorisé dans ce cas ?

2 **III)** (15 mn) **Polarité**
Donner la direction des moments dipolaires pour les molécules ci-dessous.
Electronégativités: C: 2,5; Cl: 3,2; H: 2,2; N: 3,1; O: 3,4

4 0,5



CH_2Cl_2



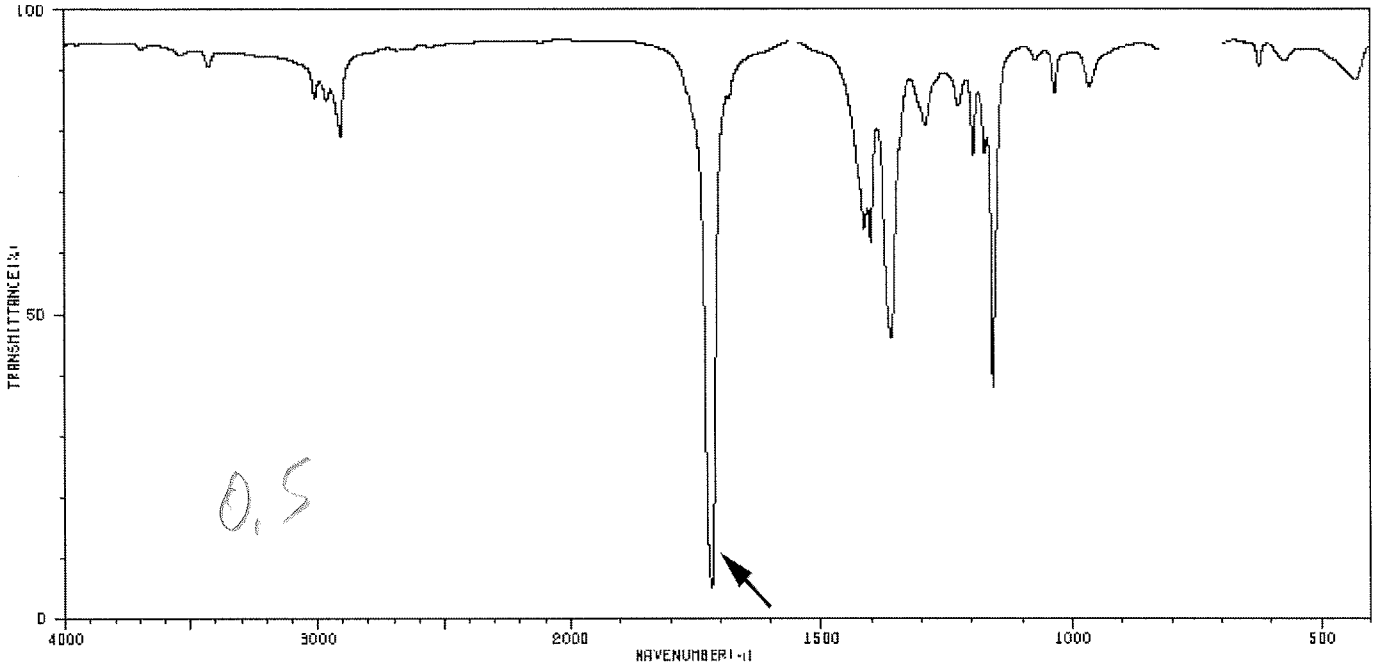
$NH_2C(O)NH_2$

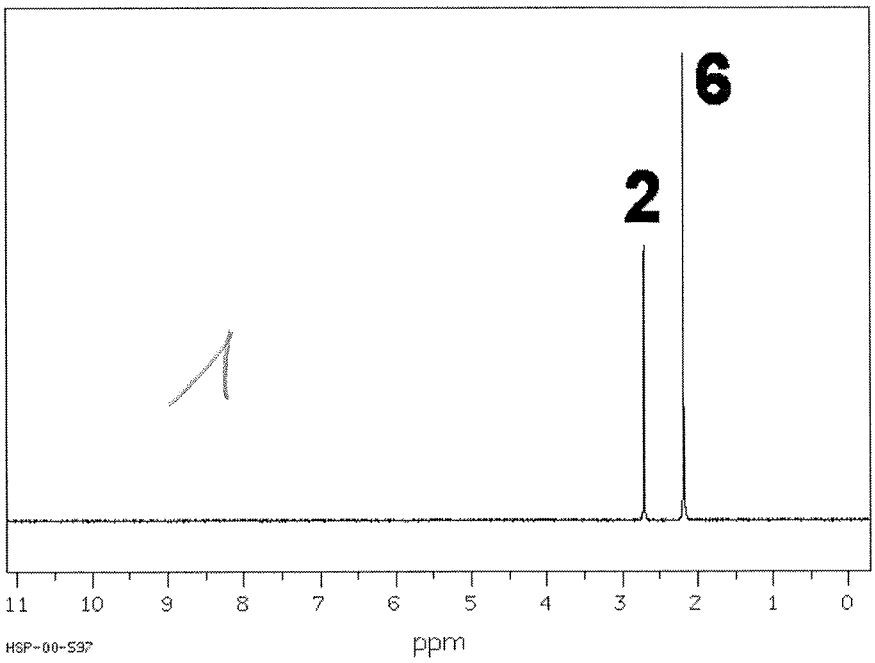
3

VI) (15 mn) 0,5

Calculer le nombre d'insaturations (DBE), interpréter les données IR et le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des signaux), puis donner la **formule semi-développée** et le **nom** du composé **A**.

Composé A de formule brute $C_5H_8O_2$





1 Bouchero 1

Table RMN 1 (Suite)

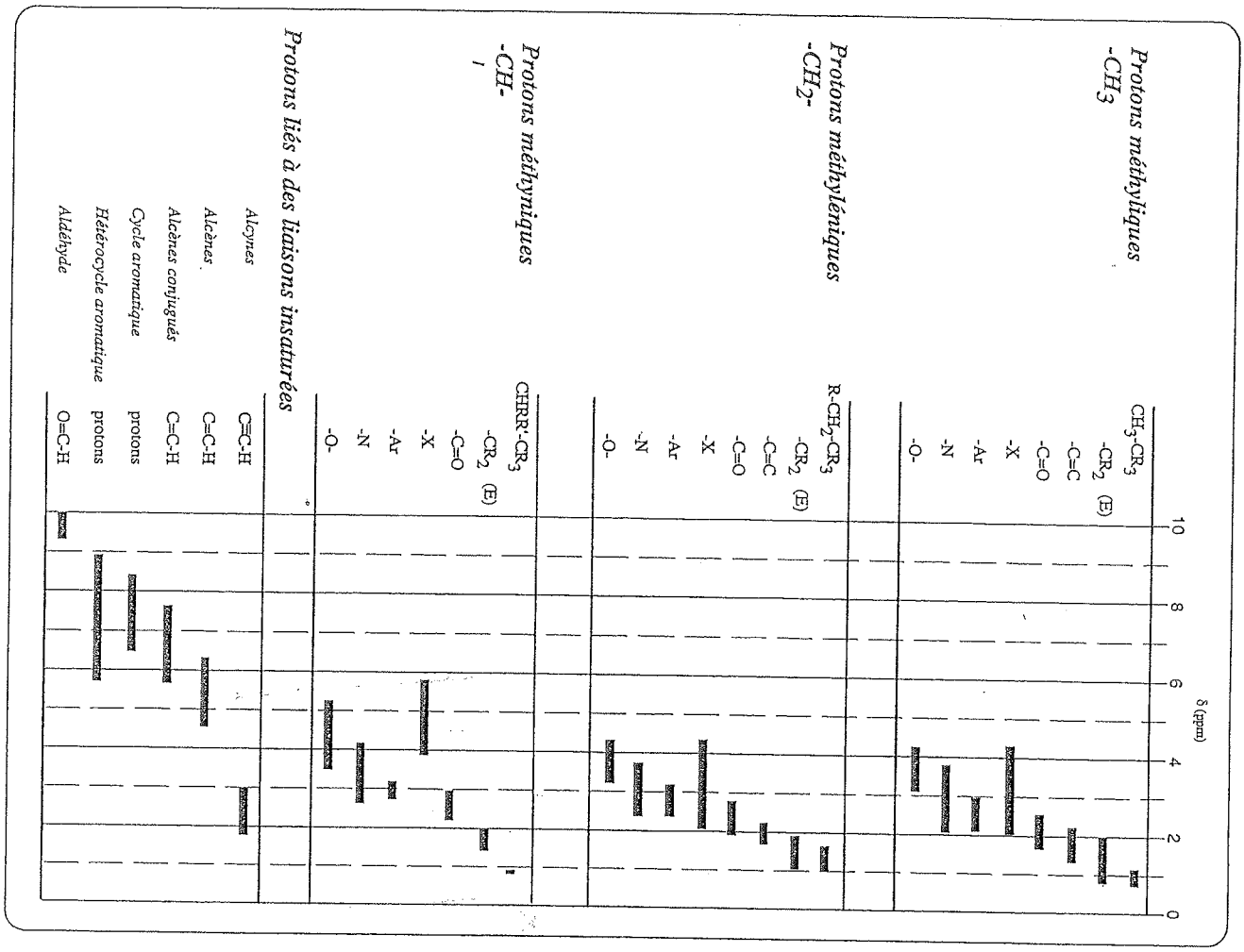


Table IR 1 : *Bandes caractéristiques d'absorption infrarouge de divers composés organiques*

Composés	*Fonction ou enchaînement*	*Mode de vibration*	*Nombre d'onde cm⁻¹*	*Morphologie des bandes d'absorption*
alcanes	$-CH_3$; $>CH_2$; $>CH$	ν C-H	3000-2850	intenses (plusieurs bandes)
	$-CH_3$; $>CH_2$	$\delta_{as.}$ CH_3 ; δ CH_2	1465-1450	intense
		$\delta_{s.}$ CH_3	~ 1375	intense
alcènes	$>C=C<$ (H)	ν C-H	3100-3000	fines, intensité moyenne (plusieurs bandes)
		ν C=C	1680-1600	variable
	$RHC=CH_2$	δ $>C=C<$ (H) hors du plan	990 et 910	intenses (2 bandes)
	R, H, C=C, H, R		980-960	intense
	$R_2C=CH_2$		890	intense
	$R_2C=CHR$		840-790	moyenne
	R, R, C=C, H, H		730-665	intense
alcynes	$-C\equiv C-H$	ν C-H	3300	fine, intense
	$-C\equiv C-$	ν C≡C	2250-2100	fine, faible
aromatiques	Ar-H	ν C-H	3040-3010	très faible
		ν C=C	1600-1450	variable (1 à 3 bandes)
	C_6H_5-R	δ $>C=C<$ (H) hors du plan	770-730 710-690	intenses (2 bandes)
	R-C_6H_4-R' (o)		770-735	intense
	R-C_6H_4-R' (m)		810-750 710-690	intenses (2 bandes)
	R-C_6H_4-R' (p)		860-800	intense
dérivés halogénés	R_3C-F	ν C-F	1400-1000	intense
	R_3C-Cl	ν C-Cl	800-600	intense (1 ou 2 bandes)
	R_3C-Br	ν C-Br	660-550	intense (1 ou 2 bandes)
alcools phénols	R-OH, Ar-OH	ν O-H libre	~ 3600	fine, faible
		ν O-H lié	3500-3200	large, intense

Composés	*Fonction ou enchaînement*	*Mode de vibration*	*Nombre d'onde cm⁻¹*	*Morphologie des bandes d'absorption*
alcools phénols	Ar-OH	ν C-O	~ 1230	intense
	R_3C-OH		~ 1150	"
	R_2CH-OH		~ 1100	"
	RCH_2-OH		~ 1050	"
éthers	R-O-R'	ν C-O	1200-1070	intense
amines	RNH_2	ν N-H	3400-3280	fines, intensité moyenne (2 bandes)
	R_2NH	ν N-H	3400-3280	fine, faible (1 bande)
	RNH_2	δ NH_2	1640-1550	intense
		ν C-N	1350-1000	"
aldéhydes	-C(=O)-H	ν C-H	2800-2700	fine, moyenne
		ν C=O	1735-1700	très intense
cétones	-C(=O)-R	ν C=O	1720-1680	très intense
acides carboxyliques	-C(=O)-OH	ν O-H lié	3300-2600	très large, intense
		ν C=O	1750-1680	très intense
		ν C-O	1300-1150	intense
esters	-C(=O)-OR	ν C=O	1760-1710	très intense
		ν C-O	1300-1150	intense
halogénures d'acide	-C(=O)-X (Cl, Br)	ν C=O	1810-1790	très intense
amides	-C(=O)-NR_2	ν N-H	3500-3400	moyenne (1 ou 2 bandes)
		ν C=O	1720-1680	très intense
		δ NH_2	1640-1550	intense
anhydrides d'acide	-C(=O)-O-C(=O)-	ν C=O	1820 et 1750	très intenses (2 bandes)
imines	$>C=N-$	ν C=N	1690-1630	moyenne
nitriles	$-C\equiv N$	νC≡N	2260-2220	fine, moyenne
dérivés nitrés	$-NO_2$	ν N-O	1570-1500 1380-1300	intenses (2 bandes)

ν : vibration de valence

δ : vibration de déformation

2009 - 10

(1)

L2SV – Examen Chimie Olga
Semestre 3 – 2nd session

22 juin 2010

(sur 26)

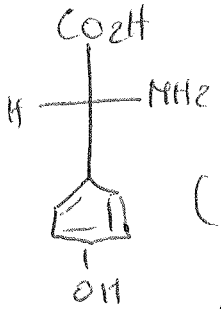
I) (3,25)

a)

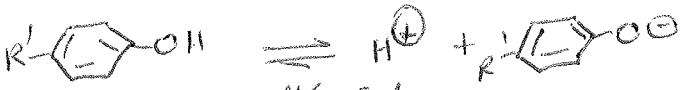
(R)

0,5

0,5



(D)

b) 

pKa 9,1 — fort phénol

3 x 0,75 avec les pKa

$R''-NH_3^{\oplus} \rightleftharpoons R''-NH_2 + H^{\oplus}$ — pKa 10,2 — fort amine

$R'''-CO_2H \rightleftharpoons RCOO^{\ominus} + H^{\oplus}$ — pKa 2,2 — fort acide carboxylique

II) (5)

a) $EtOH + RBr \longrightarrow ROEt + HBr$

0,5

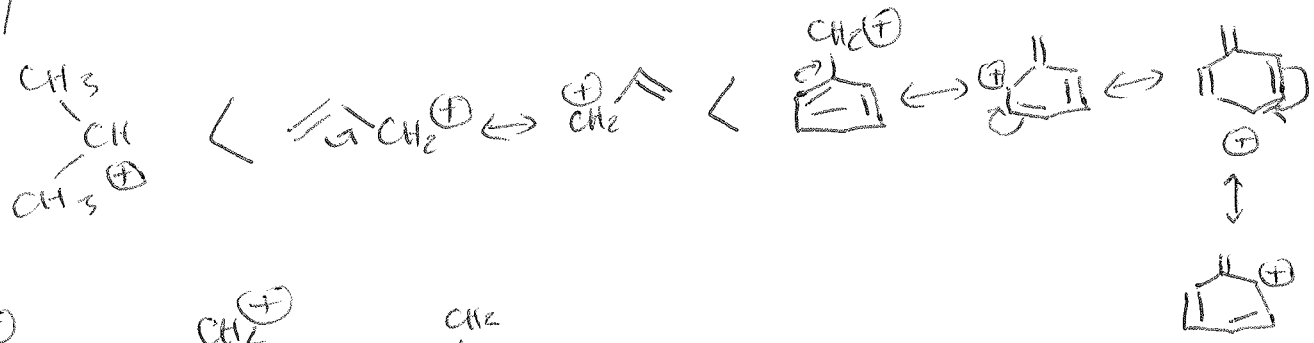
substitution nucléophile (il s'agit d'une solvolyse)

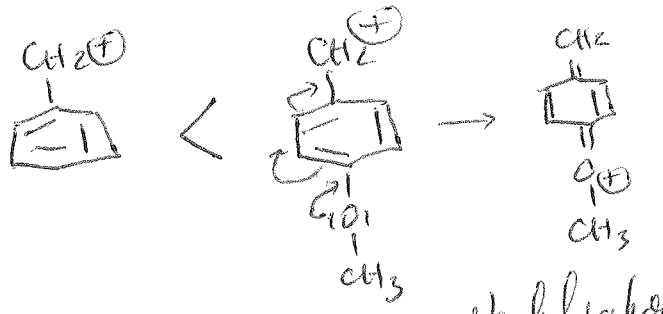
b) $v = k\,[RBr]^1$

0,5

c) la constante de vitesse est d'autant plus grande que le carbocation $R^{\oplus}$ est stabilisé

3

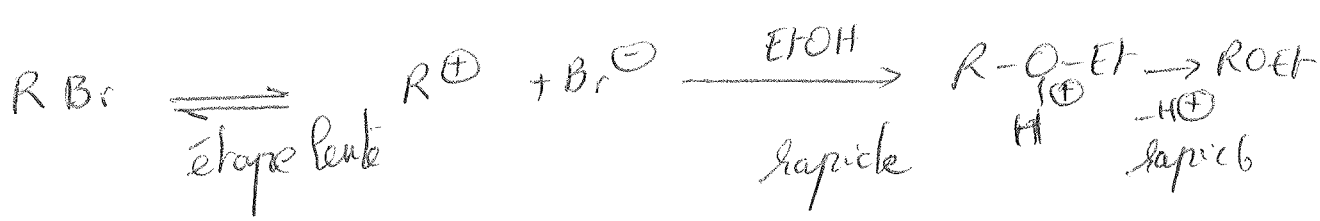




stabilisation supplémentaire liée à l'effet mésomère donneur du gpt méthoxy

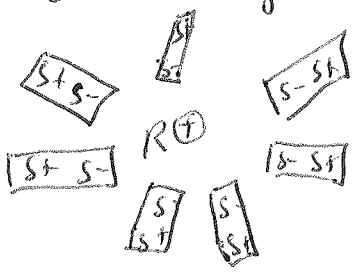
cinétique d'ordre 1 + vitesse fct de la stabilisation du carbocation intermédiaire ⇒ cinétique d'ordre 1

SN1



Rôle du solvant le solvant polaire protique Et-O-H favorise le mécanisme SN1 pour deux raisons :

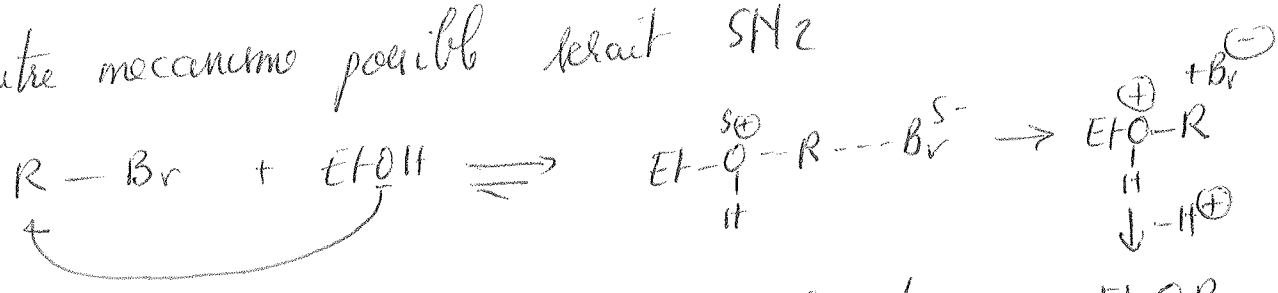
- d'une part grâce à la stabilisation du carbocation par formation d'une cage de solvant



0,5

- d'autre part, grâce à la formation de liaisons H avec le nucléofuge, qui favorise la formation du carbocation

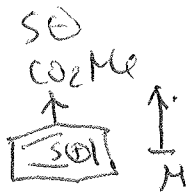
d) L'autre mécanisme possible serait SN2

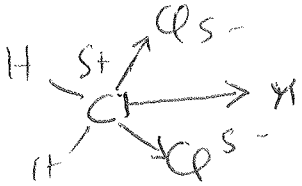


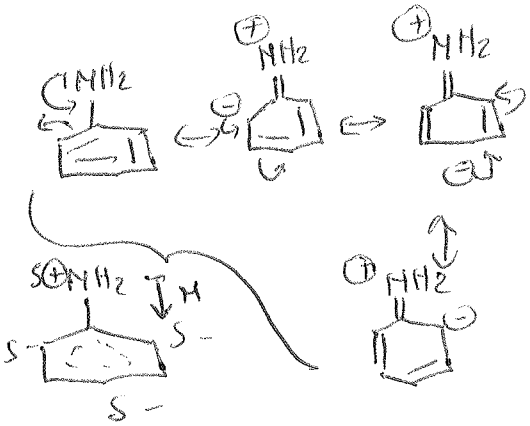
0,5

défavorisé ici par utilisation de solvant polaire protique et par la structure de R qui favorise la stabilisation de carbocation

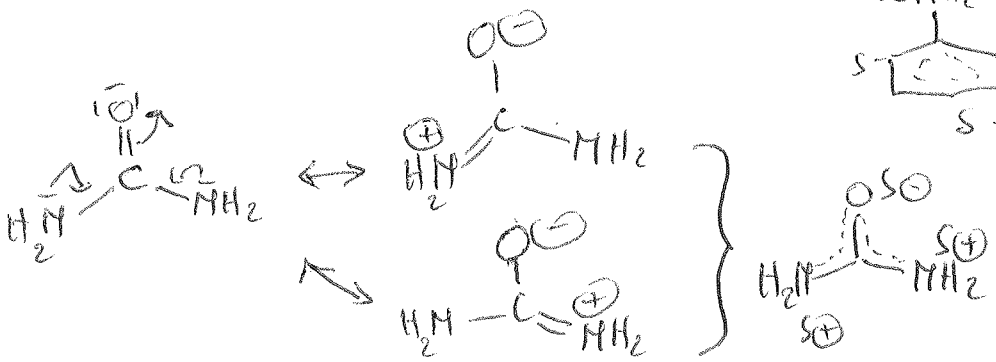
III (2)







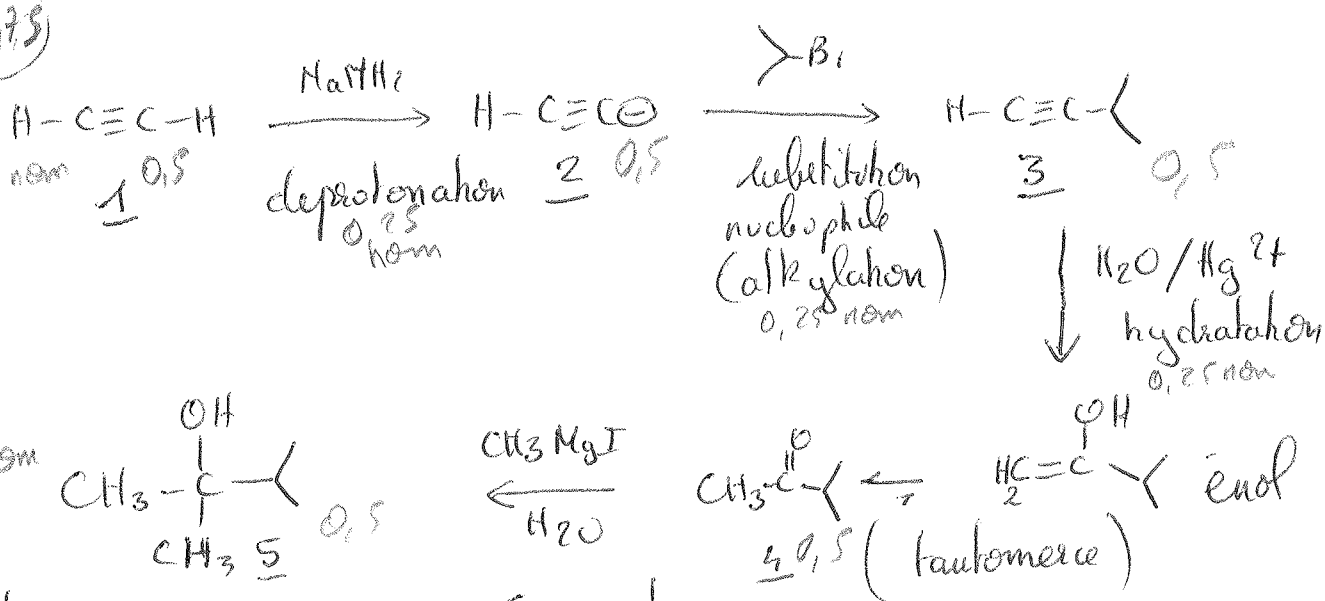
4 x 0,5

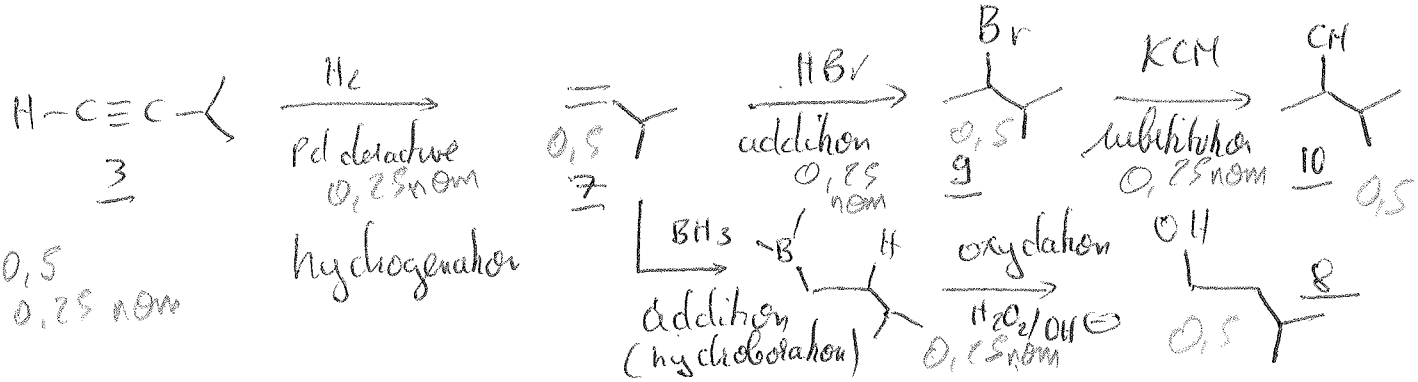


IV (8,75)

1) 7 . 0,5
8 . 0,25 nom

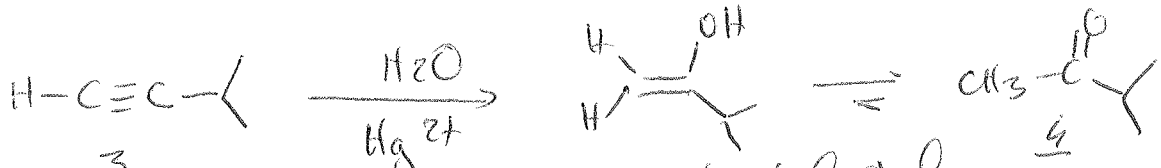
2)





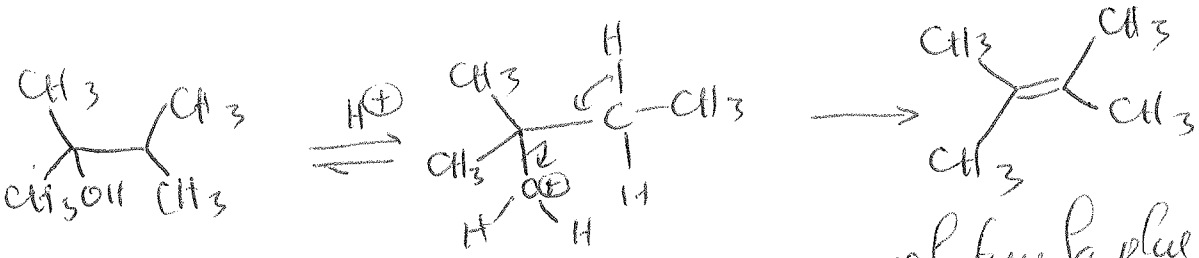
L2SV – Examen de chimie Olga
Semestre 3 – 2ème session

3)



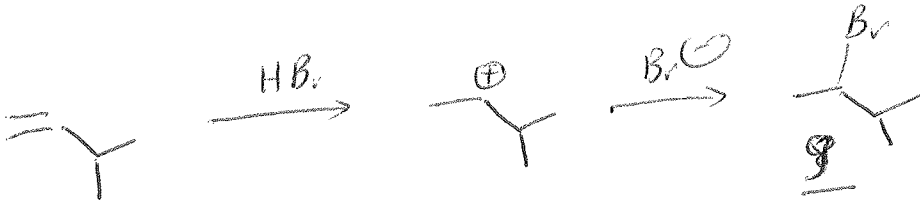
hydratation respectant la règle d'addition de Markovnikov

0,25



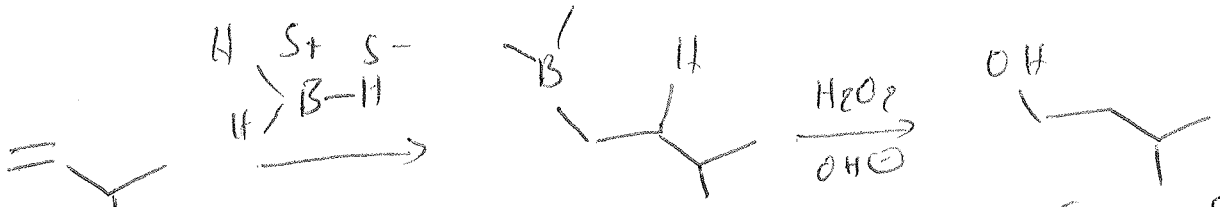
obtient la plus substituée (règle d'élimination de Saytzeff)

0,25



règle d'addition de Markovnikov

0,25



0,25

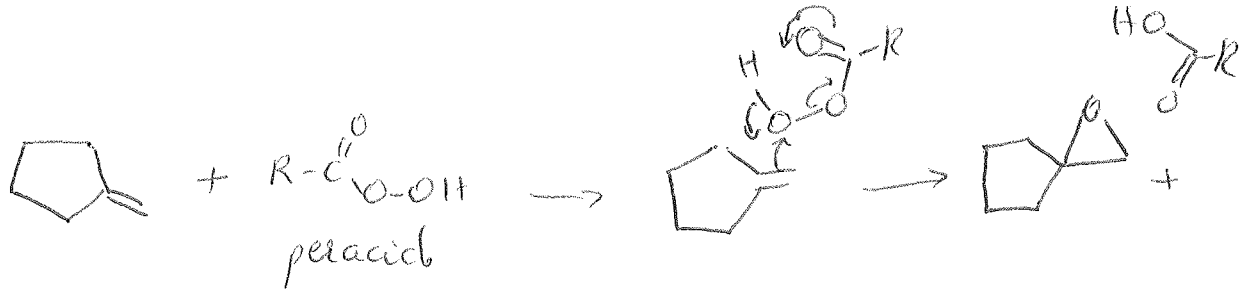
Addition anti-Markovnikov due à la polarité inverse de la liaison $\delta^+B \rightarrow H^{\delta-}$

4) $CH_3I + Mg \xrightarrow[Et_2O]{} CH_3-MgI$

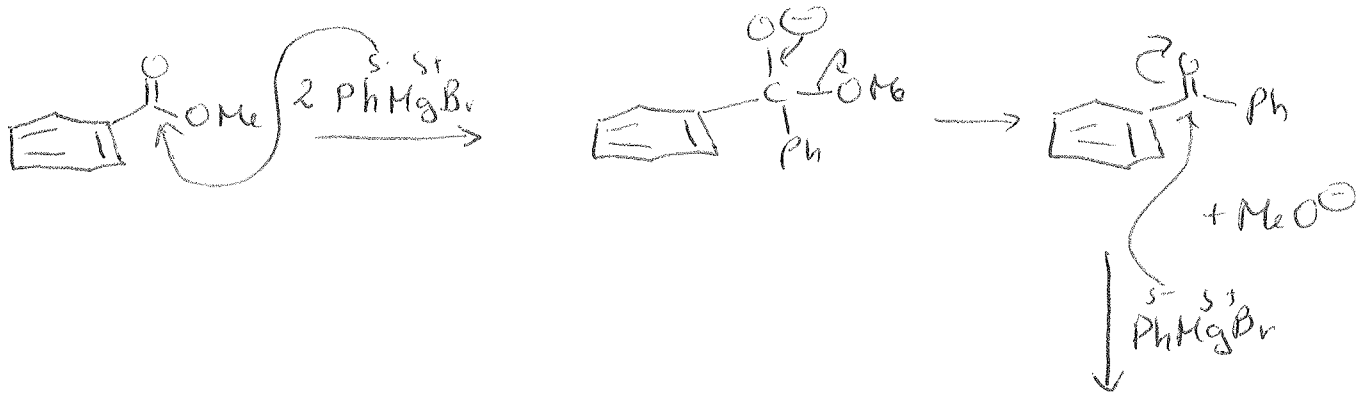
ether

0,5

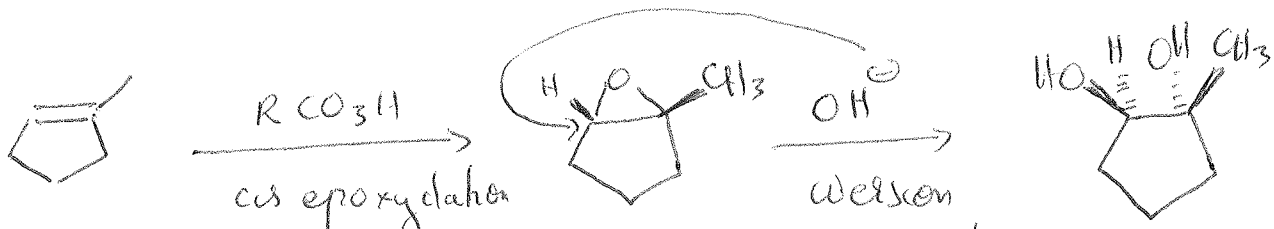
V) (4)



1



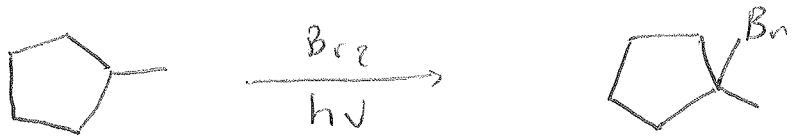
1



cis epoxydation (voir mecanisme ci-dessus)

Werson de configuration lors de l'ouverture de l'epoxyde

1

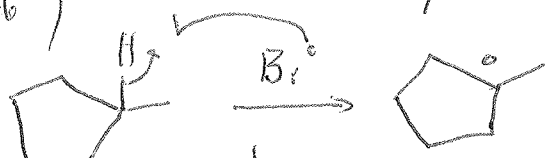


(ou NBS/ROOR peroxyde)

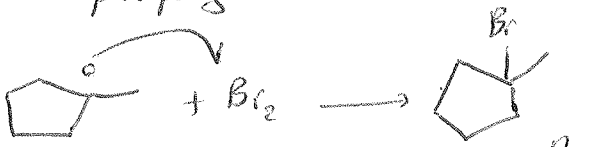
La bromation radicalaire se fait sur le carbone tertiaire parce que le radical correspondant est stabilisé par effet inductif

1

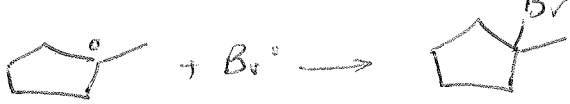
$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Br^\bullet$ initiation



propagation



Terminaison



2009 - 10

L2SV - Examen de chimie Orga

Semestre 3 - 2nd session - 22 juin 2010

(6)

VI) 3 $C_5H_8O_2$ 0,5 $n_i = \frac{2 \times 5 + 2 - 8}{2} = 2$

IR : 1710 cm^{-1} $\bar{\nu}_{C=O}$ groupement carbonyle : (insaturation) → 2 insaturations → 2 $C{=}O$?

0,5

RMN ^1H singulet 2,1 ppm 6H → 2. $CH_3C{=}O$?

singulet 2,8 ppm 2H → $C{=}O - CH_2 - C{=}O$?

1

1