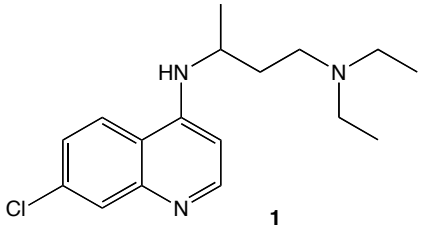
Université de Bourgogne **2012-13**

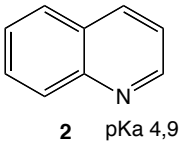
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – Chimie Organique 1

Examen de Chimie Organique- 2nd session

Lundi 24 juin 2013 – 15h -17h- amphi Galilée
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

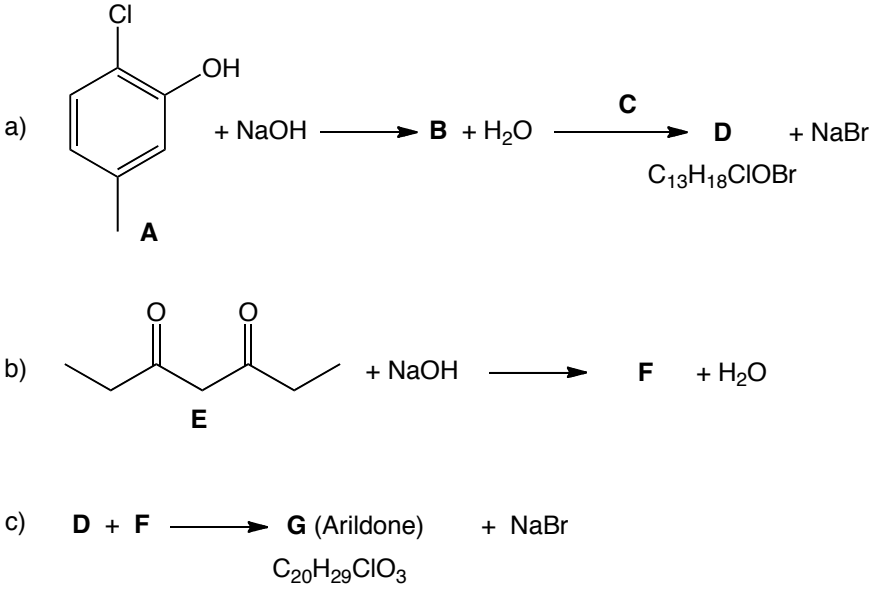
1) Caractère acido-basique des molécules organiques (20 mn)
La chloroquinine **1** est un analogue synthétique de la quinine, et qui est utilisée pour le traitement du paludisme:





a) Cette molécule possède trois sites basiques. Ecrire les trois couples acide-base.
b) Le pKa de l'azoté porté par l'hétérocycle de la chloroquine est de 8,5, alors que pour la quinoline **2**, le pKa est de 4,9.
Expliquer cette augmentation de la basicité par les effets électroniques ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

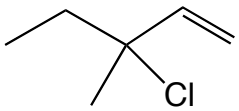
II) Synthèse d'un médicament, l'Arildone (25 min)
L'Arildone est un médicament antiviral contre les virus de la polyomyélite ou de l'herpès. Il est obtenu par la séquence réactionnelle suivante :



1) Donner la formule semi-développée du 1,6-dibromohexane noté **C**.
2) Retrouver la structure des composés **B**, **D**, **F** et **G**.
2) Donner le mécanisme de la réaction conduisant de **B** à **D**.
3) L'hepta-3,5-dione (**E**) réagit avec la soude pour donner **F**. Justifier cette réactivité.
4) Donner le nom des réactions à chacune des étapes.

III) Hydrolyse (20 mn)

Le composé **1** est hydrolysé. Ecrire la réaction complète et donner la structure du produit obtenu sachant que la réaction procède selon un mécanisme de type S_N1 :



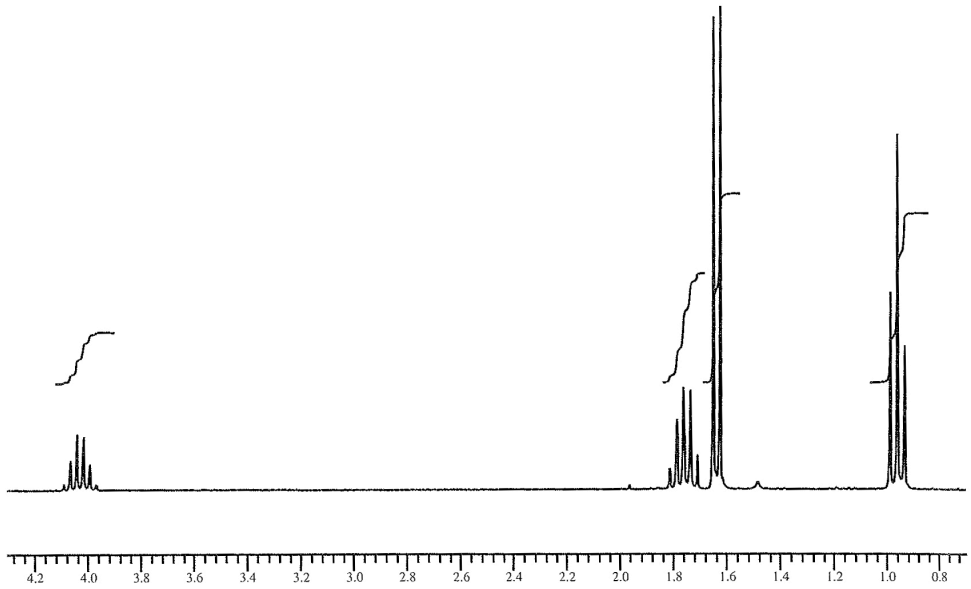
1

En plus du produit majoritaire d'hydrolyse, on obtient un alcool primaire. Représenter ce produit et justifier sa formation par l'écriture du mécanisme.

IV) RMN (25 mn)

Un composé **A** de masse moléculaire 137 a pour composition centésimale: C 35,06%; H 6,62%; Br 58,32% (avec C: 12, H= 1 et Br= 80)

Le spectre RMN de **A** est représenté ci-dessous :



1) Retrouver la formule brute du composé **A**

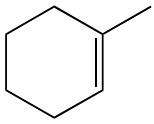
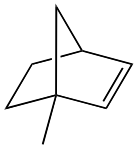
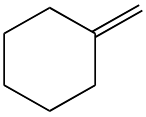
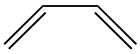
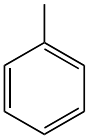
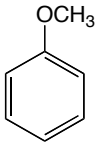
2) Calculer le nombre d'insaturation (DBE).

3) Interpréter le spectre RMN ^{1}H (attribution et multiplicité des différents signaux) et donner la formule semi-développée et le nom de **A**.

V) Réactivité (30min)

Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie dans le cas des réactions 1) et 4).

Justifier la régiosélectivité des réactions 3, 5 et 6.

1)  $\xrightarrow{H_2O_2/\ AcOH}$	2)  $\xrightarrow[2)\ Zn,\ H_2O]{1)\ O_3}$
3)  $\xrightarrow{HOCl}$	4) Ph—≡—Ph +  $\xrightarrow{\Delta}$
5)  $\xrightarrow{H_2SO_4\ conc}$	6)  $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$

Université de Bourgogne **2012-13**

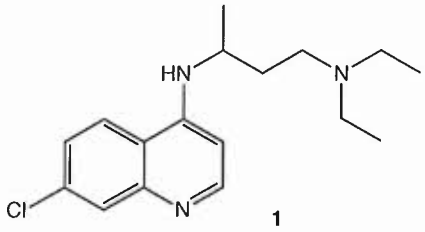
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – Chimie Organique 1

Examen de Chimie Organique- 2nd session

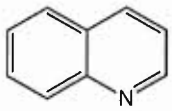
Lundi 24 juin 2013 – 15h -17h- amphi Galilée
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

1) Caractère acido-basique des molécules organiques (20 mn)

La chloroquinine **1** est un analogue synthétique de la quinine, et qui est utilisée pour le traitement du paludisme:



1



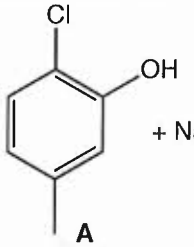
2 pKa 4,9

a) Cette molécule possède trois sites basiques. Ecrire les trois couples acide-base.

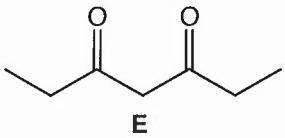
b) Le pKa de l'azoté porté par l'hétérocycle de la chloroquine est de 8,5, alors que pour la quinoline **2**, le pKa est de 4,9.
Expliquer cette augmentation de la basicité par les effets électroniques ou l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

II) Synthèse d'un médicament, l'Arildone (25 min)

L'Arildone est un médicament antiviral contre les virus de la polyomyélite ou de l'herpès. Il est obtenu par la séquence réactionnelle suivante :

a) 

+ NaOH ⟶ **B** + H_2O $\xrightarrow{C}$ **D** + NaBr
$C_{13}H_{18}ClOBr$

b) 

+ NaOH ⟶ **F** + H_2O

c) **D** + **F** ⟶ **G** (Arildone) + NaBr
$C_{20}H_{29}ClO_3$

1) Donner la formule semi-développée du 1,6-dibromohexane noté **C**.
2) Retrouver la structure des composés **B**, **D**, **F** et **G**.
2) Donner le mécanisme de la réaction conduisant de **B** à **D**.
3) L'hepta-3,5-dione (**E**) réagit avec la soude pour donner **F**. Justifier cette réactivité.
4) Donner le nom des réactions à chacune des étapes.

III) Hydrolyse (20 mn)

Le composé **1** est hydrolysé. Ecrire la réaction complète et donner la structure du produit obtenu sachant que la réaction procède selon un mécanisme de type S_N1 :

1

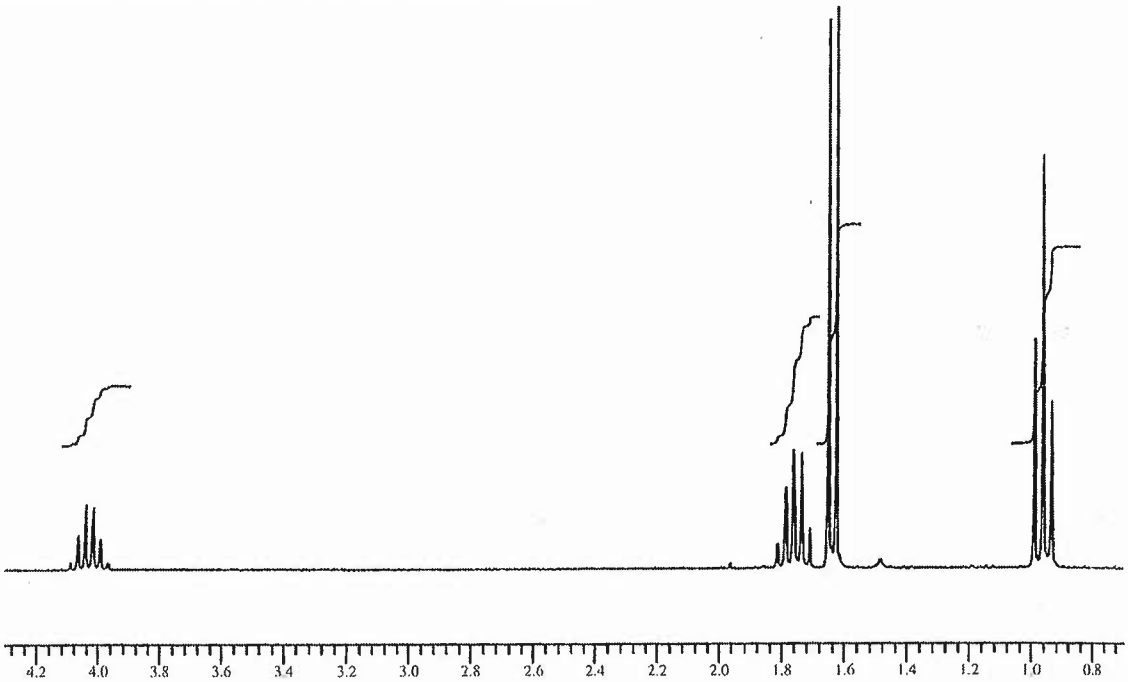
En plus du produit majoritaire d'hydrolyse, on obtient un alcool primaire. Représenter ce produit et justifier sa formation par l'écriture du mécanisme.

4

IV) RMN (25 mn)

Un composé **A** de masse moléculaire 137 a pour composition centésimale: C 35,06%; H 6,62%; Br 58,32% (avec C: 12, H= 1 et Br= 80)

Le spectre RMN de **A** est représenté ci-dessous :



1 1) Retrouver la formule brute du composé **A**

0,5 2) Calculer le nombre d'insaturation (DBE).

2 3) Interpréter le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité des différents signaux) et donner la formule semi-développée et le nom de **A**.

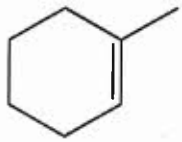
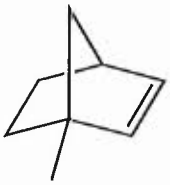
0,5 nom

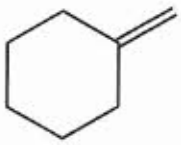
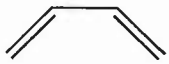
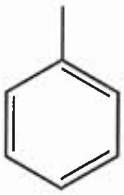
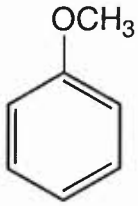
6

V) Réactivité (30min)

6x1 Compléter les réactions suivantes en donnant la stéréochimie dans le cas des réactions 1) et 4).

Justifier la régiosélectivité des réactions 3, 5 et 6.

1)  $\xrightarrow{H_2O_2/\ AcOH}$	2)  $\xrightarrow[2)\ Zn,\ H_2O]{1)\ O_3}$

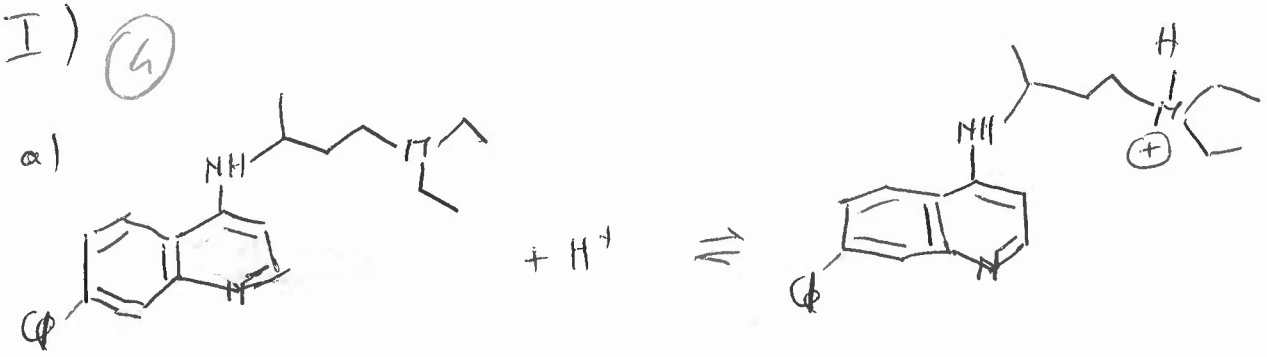
3)  $\xrightarrow{HOCl}$	4) Ph—≡—Ph +  $\xrightarrow{\Delta}$
5)  $\xrightarrow{H_2SO_4\ conc}$	6)  $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$

L2SV - Semestre 3 - chimie Organique

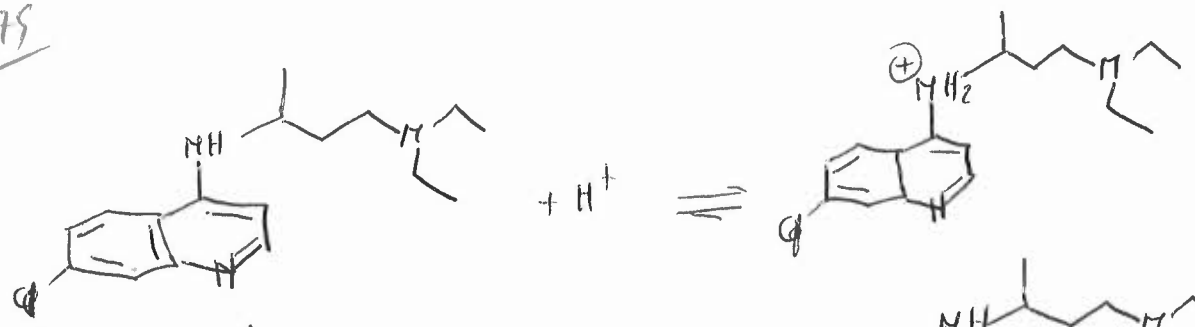
Corrigé de l'Examen du 24 juin 2013 - 2nd session

I) (4)

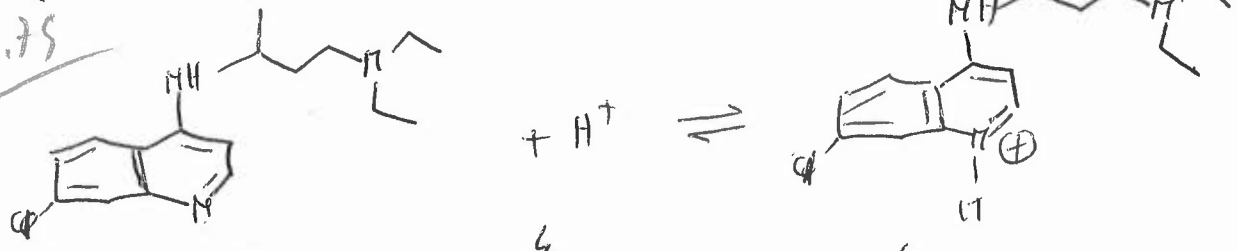
a)



0,75

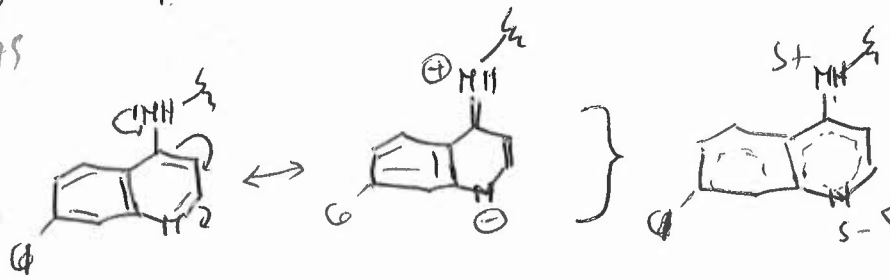


0,75



0,75

b)



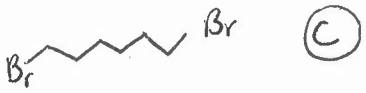
⇐ renforcement de la densité électronique dû à l'effet mésomère donneur de l'amine exocyclique. Par conséquent le caractère basique est renforcé

1,75

(4,75)

II)

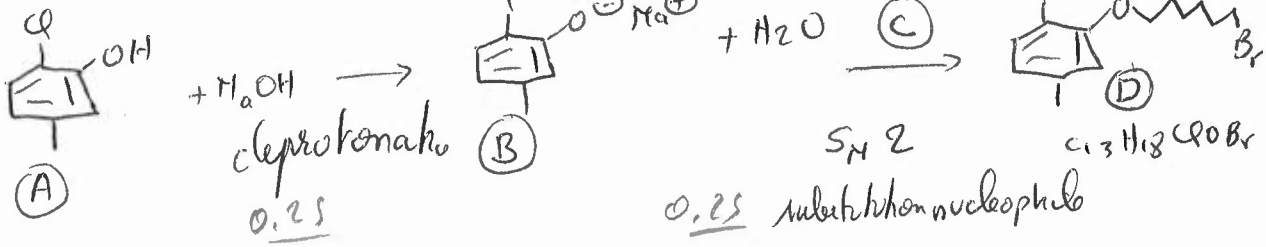
0,5 1)



(C)

2)

a)



0,5

0,5

0,5 mecs

déprotonation (B) 0,25

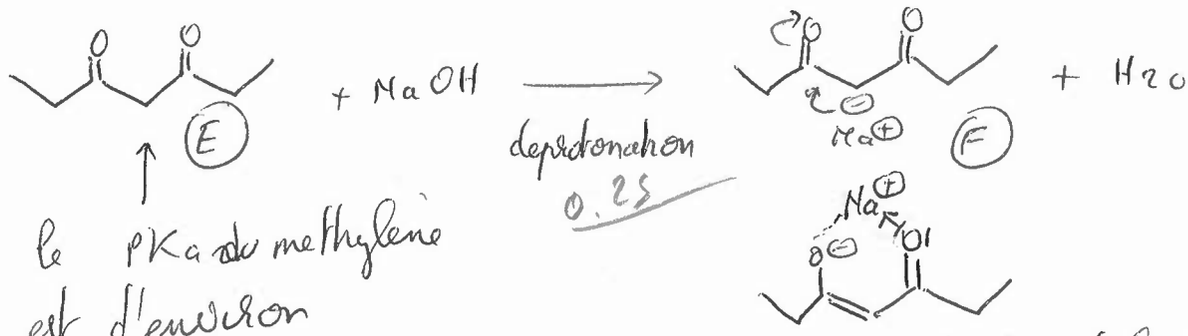
S_N2 0,25 substitution nucléophile

(A) (D) $C_{13}H_{18}ClOBr$

L2SV - semestre 3 - chimie organique 2012-13

corrigé de l'examen du 24 juin 2013 - 2nd session

b)



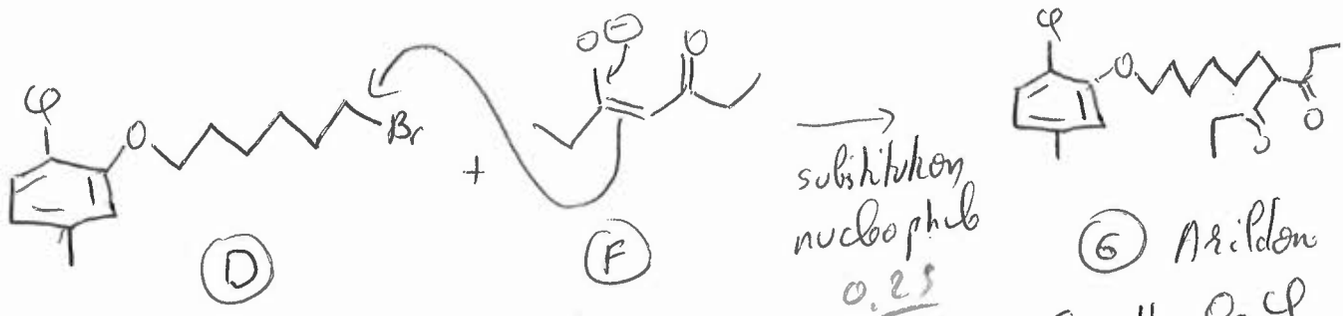
0.5 le pKa du methylène est d'environ

0.75 deprotonation

stabilisation de la base conjuguée pour former l'énolate

c)

0.5

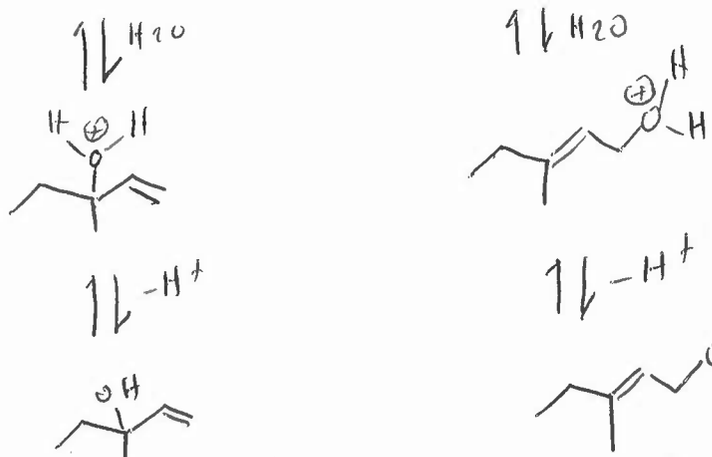


III

4

carbocation allylique tertiaire stabilisé

carbocation allylique primaire moins stable



alcool tertiaire majoritaire

alcool primaire minoritaire

corrigé de l'examen du 24 juin 2013

(4)

IV RMN:

1) $\frac{nC}{nBr} = \frac{35.06}{12} \times \frac{80}{58,32} = 4$ $\frac{nH}{nBr} = \frac{6.62}{1} \times \frac{80}{58,32} = 9$

1 $\Rightarrow C_4H_9Br$ $M = 137$

0,5 2) $n_c = \frac{2\times4+2-9-1}{2} = 0$ composé saturé

3) 2-bromopropane

0,5 non

$CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-CH_3$

1,62 ppm doublet intensité 3 (1H voisin)

1.8 ppm pentuplet intensité 2 (4H voisins)

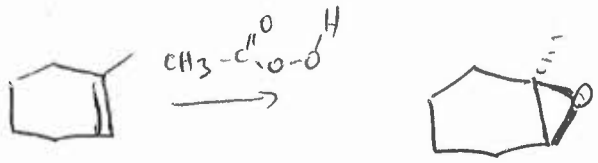
1 ppm triplet intensité 3 (2H voisins)

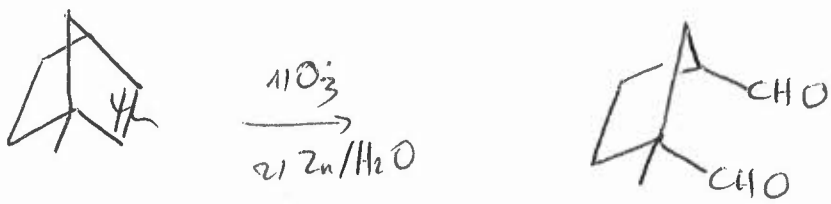
2 4 ppm hexuplet 1H (5H voisins)

(6)

V Réactivité

1) $H_2O_2 + CH_3-C(=O)-OH \longrightarrow H_2O + CH_3-C(=O)-O-O-H$

1 

2) 

1 ozonolyse

3)

1

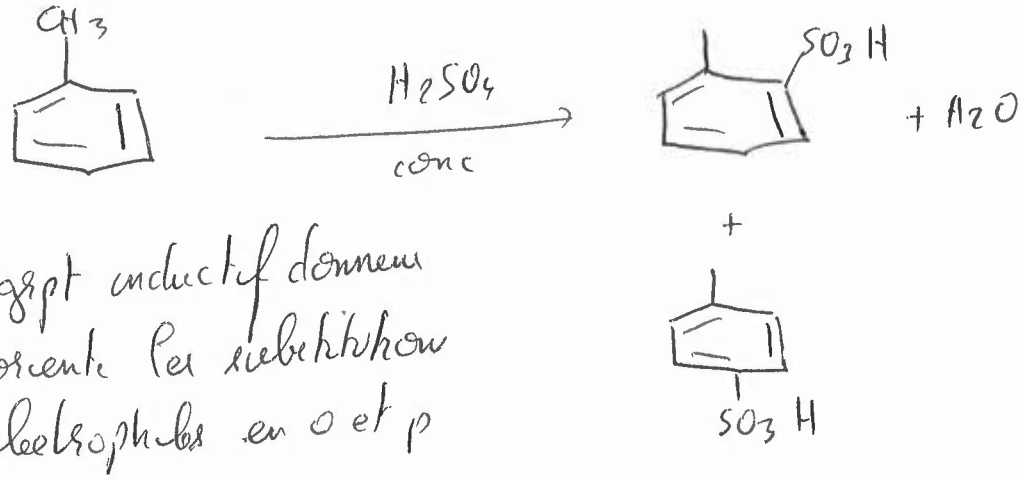
L2SV - semestre 3 - chimie organique

corrigé de l'examen du 24 janv 2013

4)

1

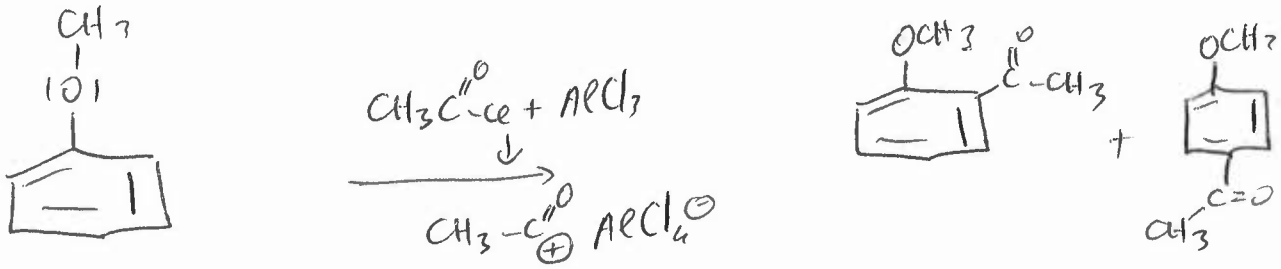
5)



CH_3 = grpt inductif donneur
oriente les substitution
electrophiles en o et p

1

6)



1 grpt methoxy : mesomere donneur + M
oriente la substitution electrophile
en ortho et para