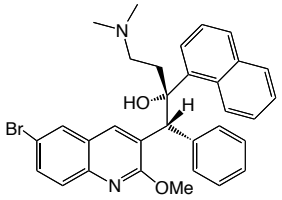
Université de Bourgogne **2013-14**

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

Examen de Chimie Organique- 2nd session

Jeudi 26 juin 2014 – 13h -15h- amphi Galilée
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) Caractère acido-basique des molécules organiques (20 mn)
La Bédaquiline **1** est un médicament utilisé en cas de multirésistance aux antibiotiques, et pour le traitement de la tuberculose :



1

a) Cette molécule possède deux sites basiques de pKa respectifs 2 et 10. Attribuer les valeurs des pKa et écrire les réactions acide-base correspondantes. Expliquer cette différence de basicité.
b) Indiquer les centres de chiralité et donner leur configuration absolue (*R* ou *S* ?)
c) Enoncer le critère d'aromaticité. Indiquer si les noyaux phényl, naphtyl et quinoline de la Bédaquiline **1** sont aromatiques au sens de Hückel. Justifier votre réponse en donnant respectivement leur nombre d'électrons π.

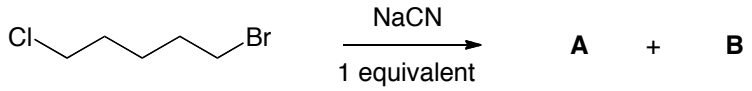
II) Analyse structurale (25 mn)
Les terpinènes sont des terpènes isomères. L'α-terpinène a été isolé des huiles de cardamome et de marjolaine, tandis que le γ-terpinène se trouve dans le coriandre, les citrons ou le cumin.

L'analyse des terpinènes donne les résultats suivants :
Analyse élémentaire : % C = 88,24 % H = 11,76
Spectrométrie de masse : l'ion moléculaire apparaît à m/z = 136

a) Retrouver la formule brute des terpinènes ?
b) Quel est le nombre d'insaturation ?
c) L'hydrogénation totale des terpinènes conduit au 1-méthyl-4-isopropylcyclohexane. Proposer 3 structures de terpinènes isomères.

III) Cinétique de réaction (20 mn)

On considère la réaction suivante :



La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport au cyanure de sodium et d'ordre global 2.

a) Compléter la réaction en donnant **A** et **B**.
b) Quel est le nom de cette réaction?
c) Ecrire la vitesse de cette réaction en fonction des concentrations.
d) La vitesse de cette réaction dépend du solvant utilisé : la vitesse est 1000 fois plus grande dans l'acétone que dans le méthanol. Interpréter l'effet du solvant sur cette réaction.
e) Donner le mécanisme de la réaction.

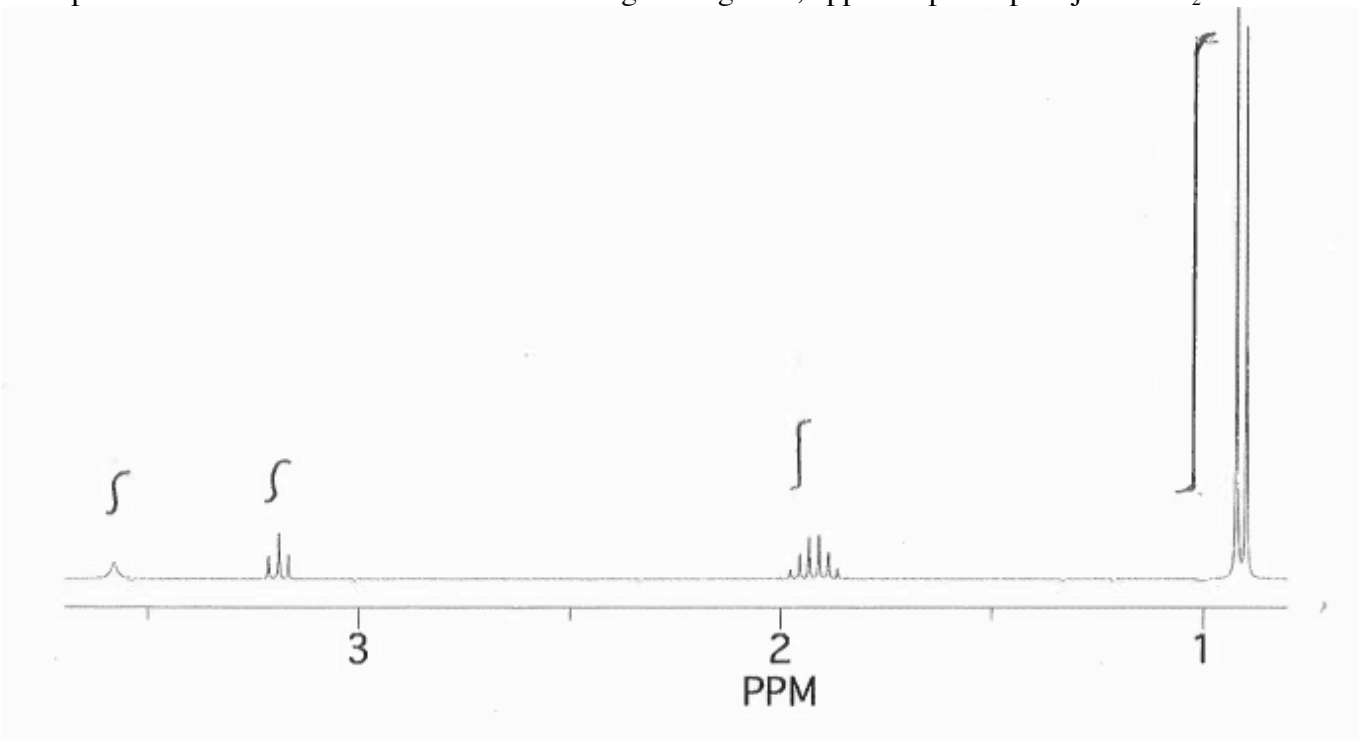
f) Dans le méthanol et dans les mêmes conditions de réaction, un sous-produit de formule brute $C_6H_{13}ClO$ se forme de façon minoritaire. Donner sa structure et expliquer sa formation.

IV) Analyse spectroscopique RMN ^{1}H (25 mn)

Soit un composé **A** de formule brute $C_7H_{16}O$.

Son spectre infrarouge présente une bande large caractéristique à 3600 cm^{-1}.

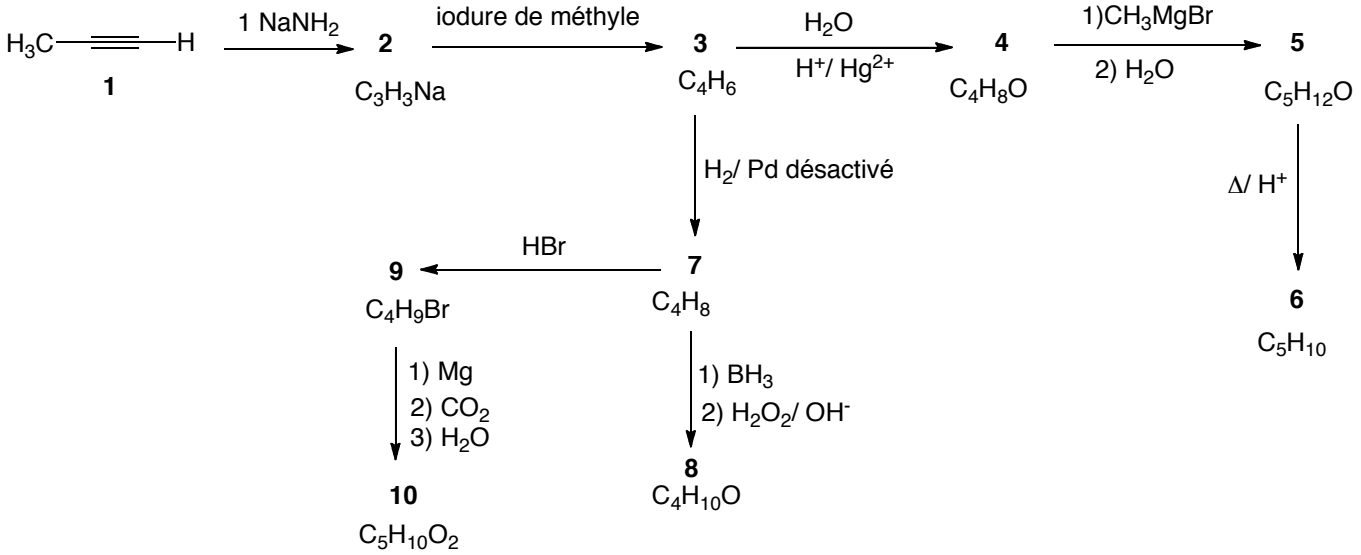
Son spectre RMN ^{1}H est donné ci-dessous. Le signal large à 3,6 ppm disparaît par ajout de D_2O.



Déterminer la formule semi développée du composé **A**, en justifiant votre réponse par l'interprétation des données spectroscopiques IR et RMN ^{1}H (Déplacements chimiques des signaux, intégration, multiplicité, échange isotopique).

V) Synthèse (30 min)

On réalise la synthèse suivante :



1) Donner la structure des composés **2** à **10**.

2) Donner le nom des réactions correspondantes.

3) La formation de **6** et **7** conduit dans chaque cas à un seul isomère. Expliquer cette sélectivité.

4) Décrire la préparation du bromure de méthylmagnésium (CH_3MgBr) à partir de ses réactifs, et préciser le solvant.

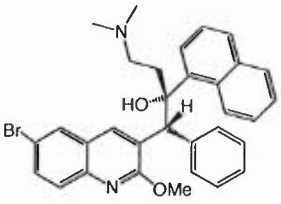
Université de Bourgogne **2013-14**

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

Examen de Chimie Organique- 2nd session 27,75

Jeudi 26 juin 2014 – 13h -15h- amphi Galilée
Les temps sont donnés à titre indicatif. L'utilisation de téléphones portables est interdite. La calculatrice est autorisée.

4,5 **I) Caractère acido-basique des molécules organiques** (20 mn)
La Bédaquiline **1** est un médicament utilisé en cas de multirésistance aux antibiotiques, et pour le traitement de la tuberculose :



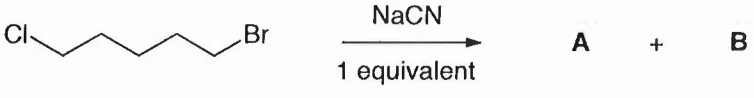
1

1+1 a) Cette molécule possède deux sites basiques de pKa respectifs 2 et 10. Attribuer les valeurs des pKa et écrire les réactions acide-base correspondantes. Expliquer cette différence de basicité.
0,5+0,5 b) Indiquer les centres de chiralité et donner leur configuration absolue (*R* ou *S* ?)
c) Enoncer le critère d'aromaticité. Indiquer si les noyaux phényl, naphtyl et quinoline de la Bédaquiline **1** sont aromatiques au sens de Hückel. Justifier votre réponse en donnant respectivement leur nombre d'électrons π.
1,5

4,5 **II) Analyse structurale** (25 mn)
Les terpinènes sont des terpènes isomères. L'α-terpinène a été isolé des huiles de cardamome et de marjolaine, tandis que le γ-terpinène se trouve dans le coriandre, les citrons ou le cumin.

L'analyse des terpinènes donne les résultats suivants :
Analyse élémentaire : % C = 88,24 % H = 11,76
Spectrométrie de masse : l'ion moléculaire apparaît à m/z = 136
2 a) Retrouver la formule brute des terpinènes ?
1 b) Quel est le nombre d'insaturation ?
1,5 c) L'hydrogénation totale des terpinènes conduit au 1-méthyl-4-isopropylcyclohexane. Proposer 3 structures de terpinènes isomères.

6. **III) Cinétique de réaction** (20 mn)
On considère la réaction suivante :



La réaction est d'ordre partiel 1 par rapport au cyanure de sodium et d'ordre global 2.
1 a) Compléter la réaction en donnant **A** et **B**.
0,5 b) Quel est le nom de cette réaction?
1 c) Ecrire la vitesse de cette réaction en fonction des concentrations.
1,5 d) La vitesse de cette réaction dépend du solvant utilisé : la vitesse est 1000 fois plus grande dans l'acétone que dans le méthanol. Interpréter l'effet du solvant sur cette réaction.
1 e) Donner le mécanisme de la réaction.

1 f) Dans le méthanol et dans les mêmes conditions de réaction, un sous-produit de formule brute $C_6H_{13}ClO$ se forme de façon minoritaire. Donner sa structure et expliquer sa formation.

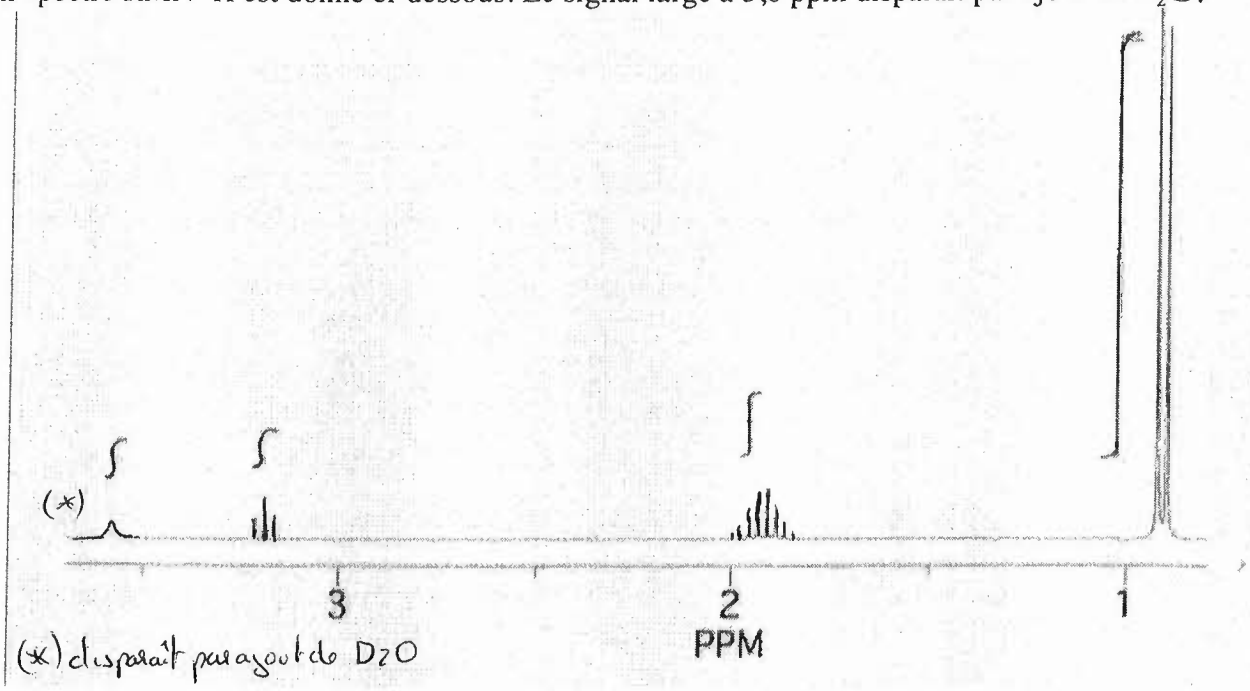
4 **IV) Analyse spectroscopique RMN ^{1}H** (25 mn)

Soit un composé **A** de formule brute $C_7H_{16}O$.

1 Son spectre infrarouge présente une bande large caractéristique à 3600 cm^{-1}.

Son spectre RMN ^{1}H est donné ci-dessous. Le signal large à 3,6 ppm disparaît par ajout de D_2O.

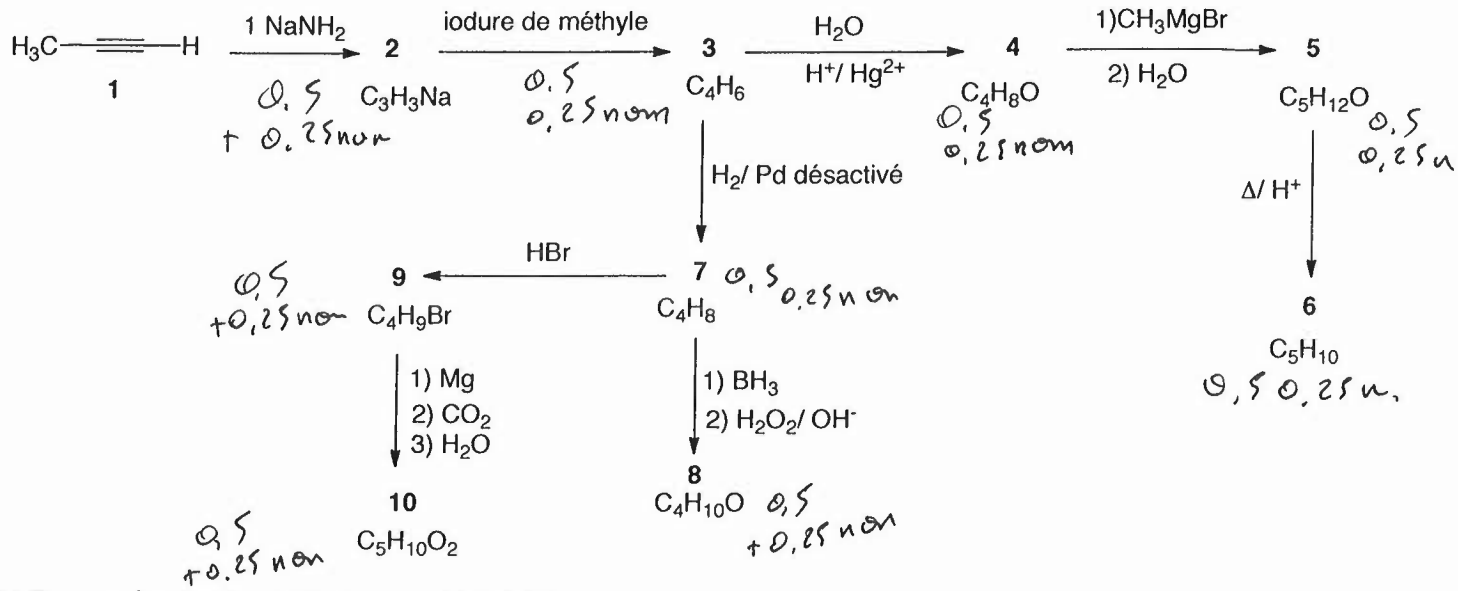
3



Déterminer la formule semi développée du composé **A**, en justifiant votre réponse par l'interprétation des données spectroscopiques IR et RMN ^{1}H (Déplacements chimiques des signaux, intégration, multiplicité, échange isotopique).

8.75 **V) Synthèse** (30 min)

On réalise la synthèse suivante :



9x0,5 1) Donner la structure des composés **2** à **10**.

9x0,25 2) Donner le nom des réactions correspondantes.

0,5+0,5 3) La formation de **6** et **7** conduit majoritairement à un seul isomère. Expliquer cette sélectivité dans chaque cas.

1 4) Décrire la préparation du bromure de méthylmagnésium (CH_3MgBr) à partir de ses réactifs, et préciser le solvant.

Tabl d'infrarouge

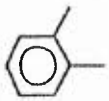
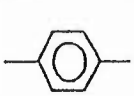
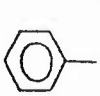
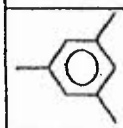
FREQUENCES DE GROUPE ACTIVES DANS L'INFRAROUGE MOYEN
d'après Tipson et Parker (application of I.R. spectroscopy in biochemistry, biology and medecine, A. Hilger 1971)

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 l	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 l.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2950	$v_a CH_3$	F	Alcanes
2935 - 2915	$v_a CH_2$	F	Alcanes
2930 - 2920	$v_a CH_3$	F	Ar-CH_3
2880 - 2860	$v_s CH_3$	F	Alcanes
2865 - 2845	$v_s CH_2$	F	Alcanes
2835 - 2825	$v_s CH_3$	-	-O-CH_3
~ 2825	v_sCH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650 - 2550	vSH	f	Thiols
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
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 conjuguée
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	Alcanes
1475 - 1450	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes
1460 - 1400	δ_sO-C-O	F	Carboxylates
~ 1455	δCH_2	F	Cycloalcanes
1440 - 1395	vC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δOH)
1420 - 1405	vC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	$\delta_a CH_3$	m	Alcanes

ABREVIATIONS : n 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 F, moyenne m, faible f, ou variable v, bande large l, très large ll, liaison hydrogène LH, intermoléculaire (inter) ou intramoléculaire (intra), Ar noyau aromatique, R groupe alkyle .

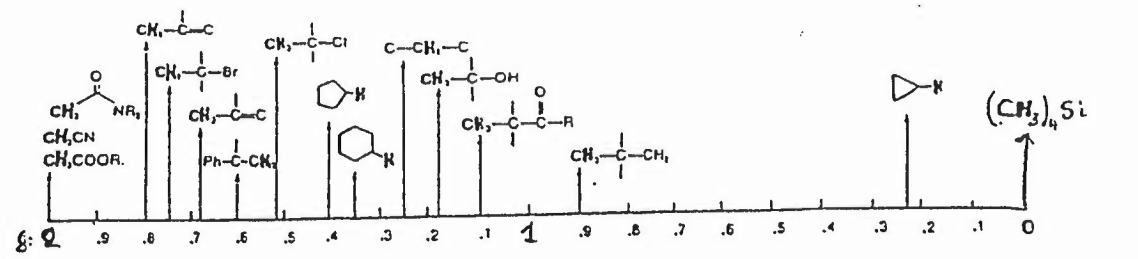
Limite d'absorption (cm^{-1})	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1370 - 1250	vC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δCH	f	-CH tertiaires
1320 - 1210	vC-O	F	Acides carboxyliques
1310 - 1250	v_aC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1300 - 1200	vC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes " contraction du cycle "
1280 - 1250	$\delta_s CH_3$	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_2H_5COOR
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_sC-O-C	F	Esters benzoïques et phtaliques
1150 - 1070	v_aC-O-C	F	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δCH (h.p.)	tf	Certains éthyléniques
960 - 930	vN-O	v	Oximes
950 - 810	v_aC-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

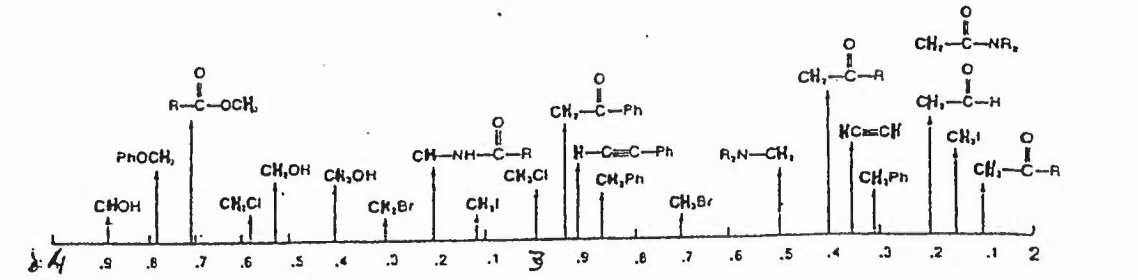
TABLEAU II : BANDES CARACTERISTIQUES D' I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

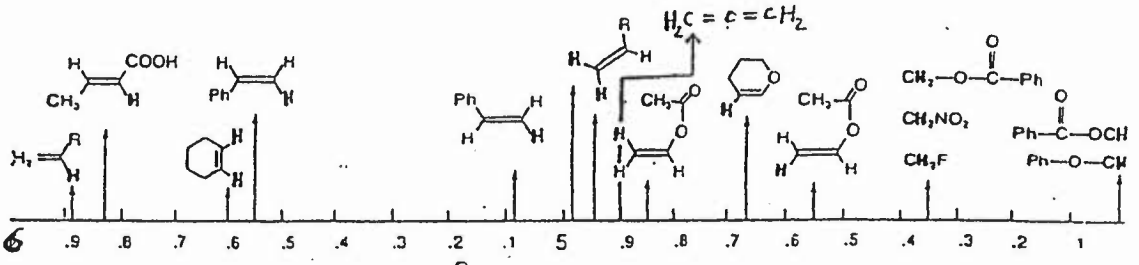
 735 - 770, s	 800 - 860, s	 690 - 710, s 730 - 770, s	 680 - 725, m 750 - 810, s 810 - 900, m
 675 - 730, s 800 - 850, s 830 - 875, m			

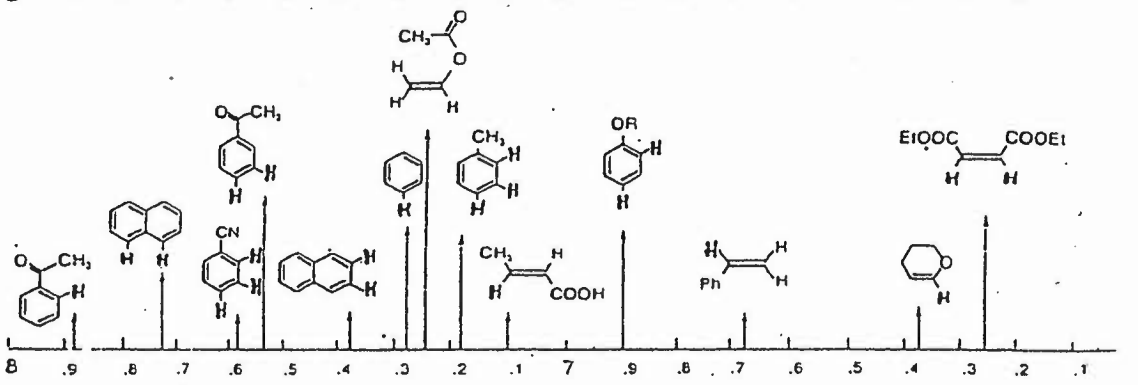
m : médium, s : strong

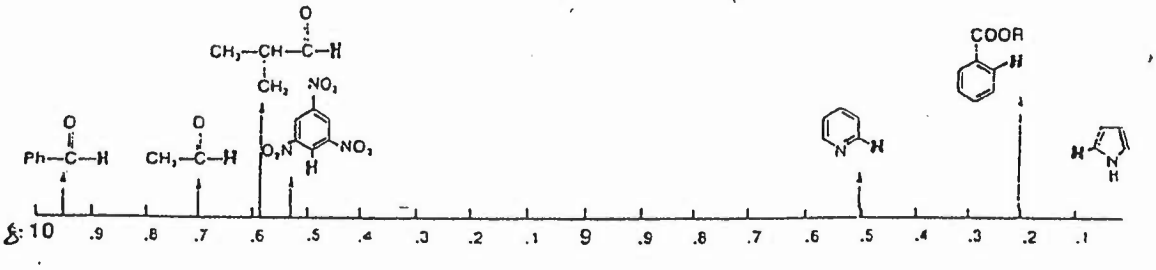
K.M.N. VALEURS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS

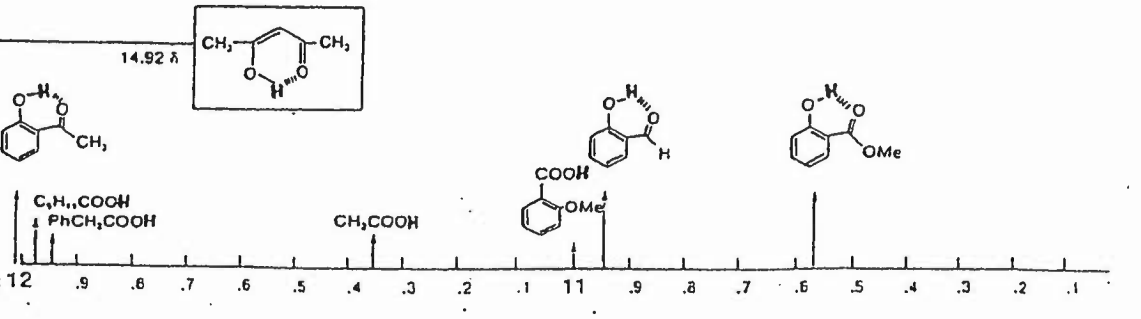












Examen L2 SV - 2nd Session - Ch. Orga 1

jeudi 26 juin 2014

4,5

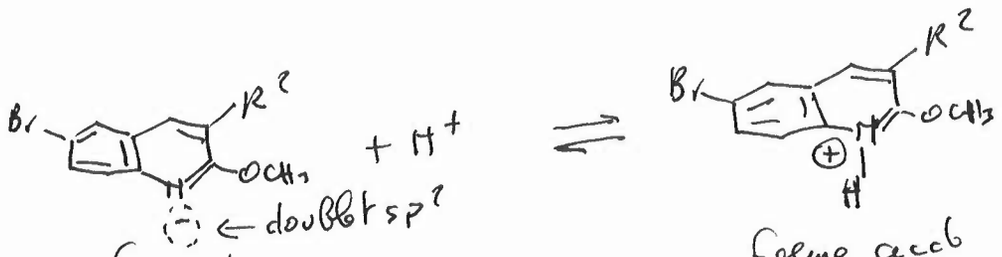
I) a)

forme basique. forme acide

pKa 10

⇒ pKa d'amine tertiaire trialkylée

1



pKa 2

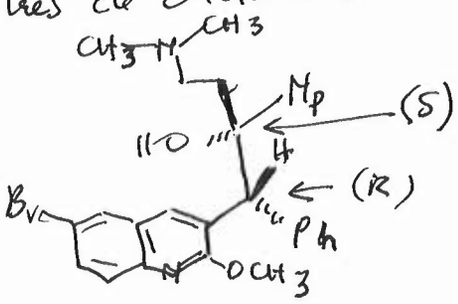
1 forme basique forme acide

L'azote du noyau quinoléine est hybridé sp^2
L'orbitale hybride a davantage de caractère s et le levée moins basique qu'une OM sp^3 d'amine tertiaire trialkylée telle que $(Alk)_3N$

b) 2 centres de chiralité

0,5

0,5

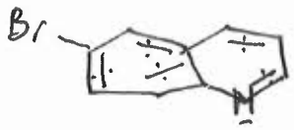


c) les Hydrocarbures plans complètement conjugués sont aromatiques si le cycle contient $4n+2$ électrons π avec $n = 0, 1, 2, 3 \ldots$

→ 6 e⁻ π dans un noyau complètement délocalisé
⇒ aromatique (groupement phényle)

1,5

→ 10 e⁻ π ds 2 noyaux accolés que par un côté, ⇒ aromatique
groupement naphtyle



noyau quinoléine ⇒ 10 e^- π
dans 2 cycles accolés que par un côté
totalement délocalisable ⇒ aromatique
NB : le doublet de l'azote est dans le plan et ne participe pas à la délocalisation

II) 4,5

a) $\frac{nC}{nH} = \frac{88,24}{12} \times \frac{1}{11.76} = 0.63$

ou

$\frac{nH}{nC} = \frac{11.76}{1} \times \frac{12}{88.24} = 1,6$

⇒ $C_{10}H_{16}$ ⇓ masse moléculaire = 136

2

b) $n_1 = \frac{2.10 + 2 - 16}{2} = 3$ { 3 C=C ; 2 C=C 1 cycle ; 1 C=C 2 cycles ; 3 cycles

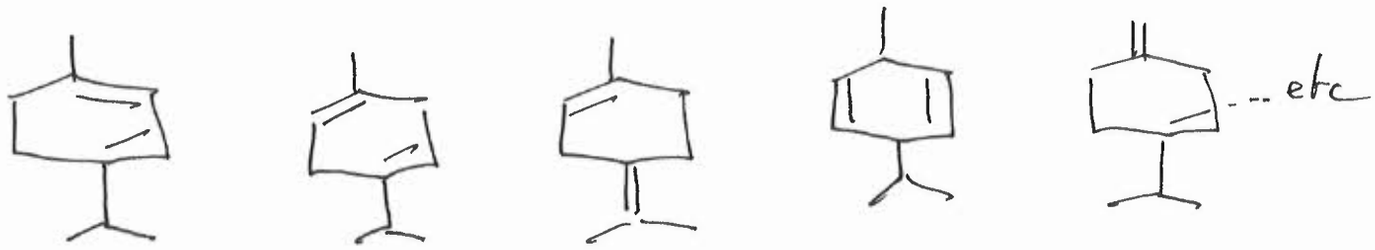
1

c) terpinène $C_{10}H_{16}$ $\xrightarrow[Pd]{2\ H_2}$ 1-methyl-4-isopropylcyclohexane $C_{10}H_{20}$

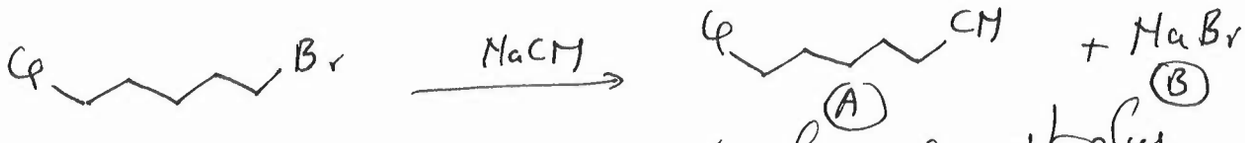
0,5

$\xrightarrow[1\ \text{cycle}]{2\ \text{doubles liaisons}}$

1



III



(A) (B)

a) le bromure est plus nucléofuge que le chlorure

1

0,5 b) substitution nucleophile

c) $v = [R\text{-}Br]^1 [CN^-]^1$ ← ordre 1

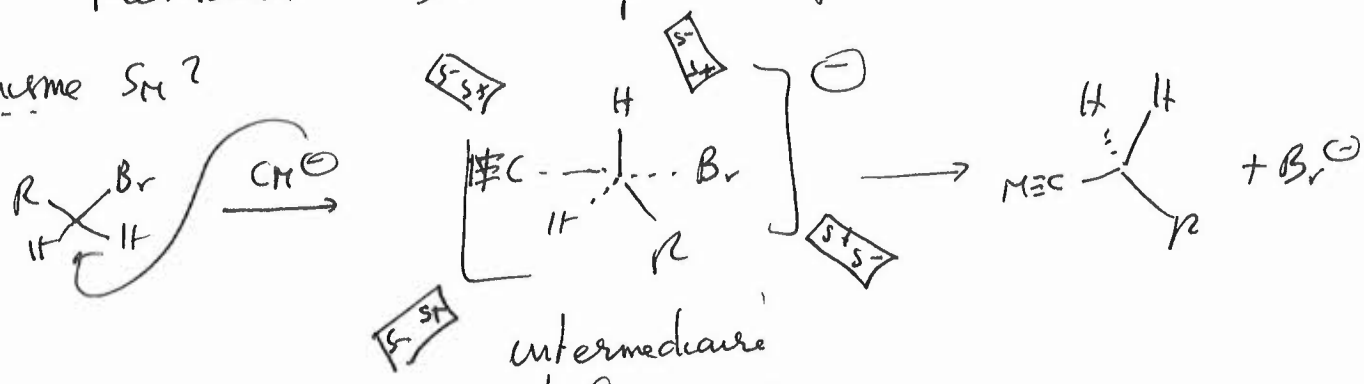
ordre global 2

1

d) acetone solvant polaire aprotique ⇒ favorise S_N2

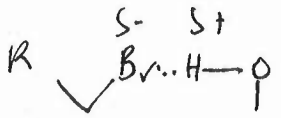
1,5 Méthanol solvant polaire protique → favorise S_N1

e) mecanisme S_N2



1

intermediaire stable pas solvant polaire



liaison H avec le groupement partant

Me O-H ... ⊖CN

liaison H avec le nucleophile

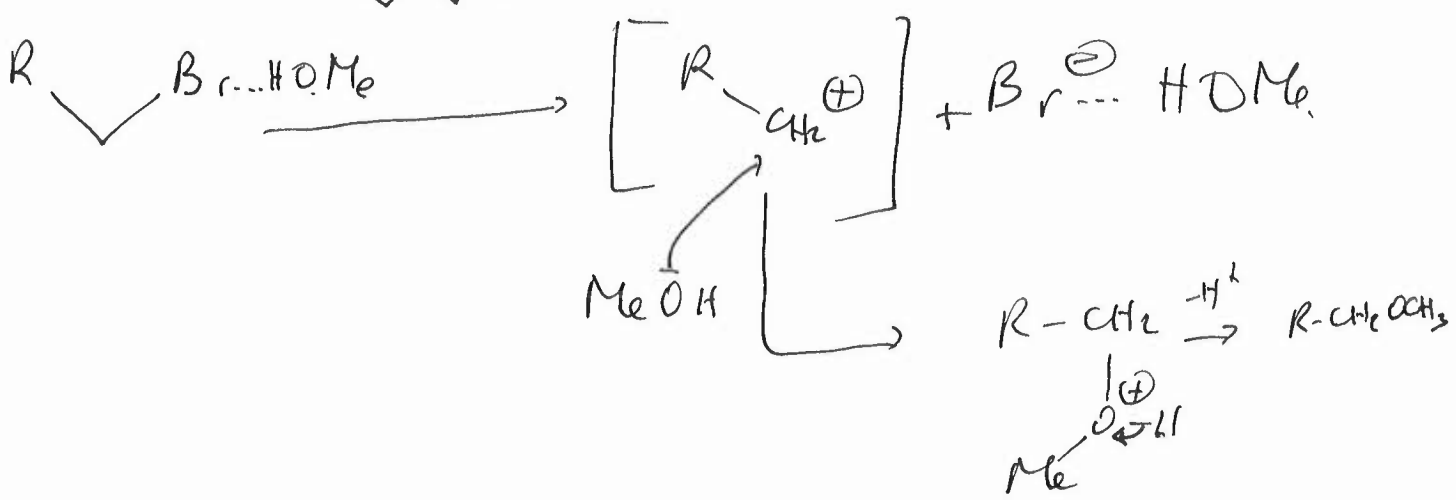
⇓

encombre le nucleophile

⇓

moins réactif

f) formation d'un ether methylique $R\text{-}OCH_3$ C_6H_3RO



1

IV $\boxed{4}$

1 IR $\nu_{OH} = 3600\ cm^{-1}$ bande d'élongation d'un O-H

RMN : 3.6 ppm signal large qui s'échange avec D_2O
⇒ 1xH mobile ⇒ confirmation d'un alcool

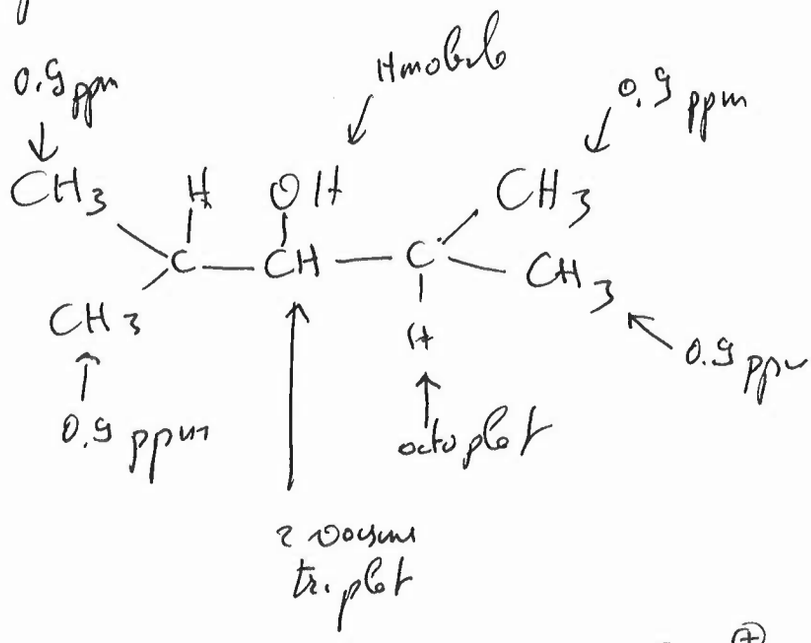
$$R-OH + D_2O \rightleftharpoons ROD + HOD$$

3.2 ppm 1H ⇒ triplet ⇒ 2 voisins identiques

1,9 ppm 2H ⇒ octuplet ⇒ 7 H voisins

0.9 ppm 12H ⇒ doublet ⇒ 1 H voisin

3



V $\boxed{8.75}$

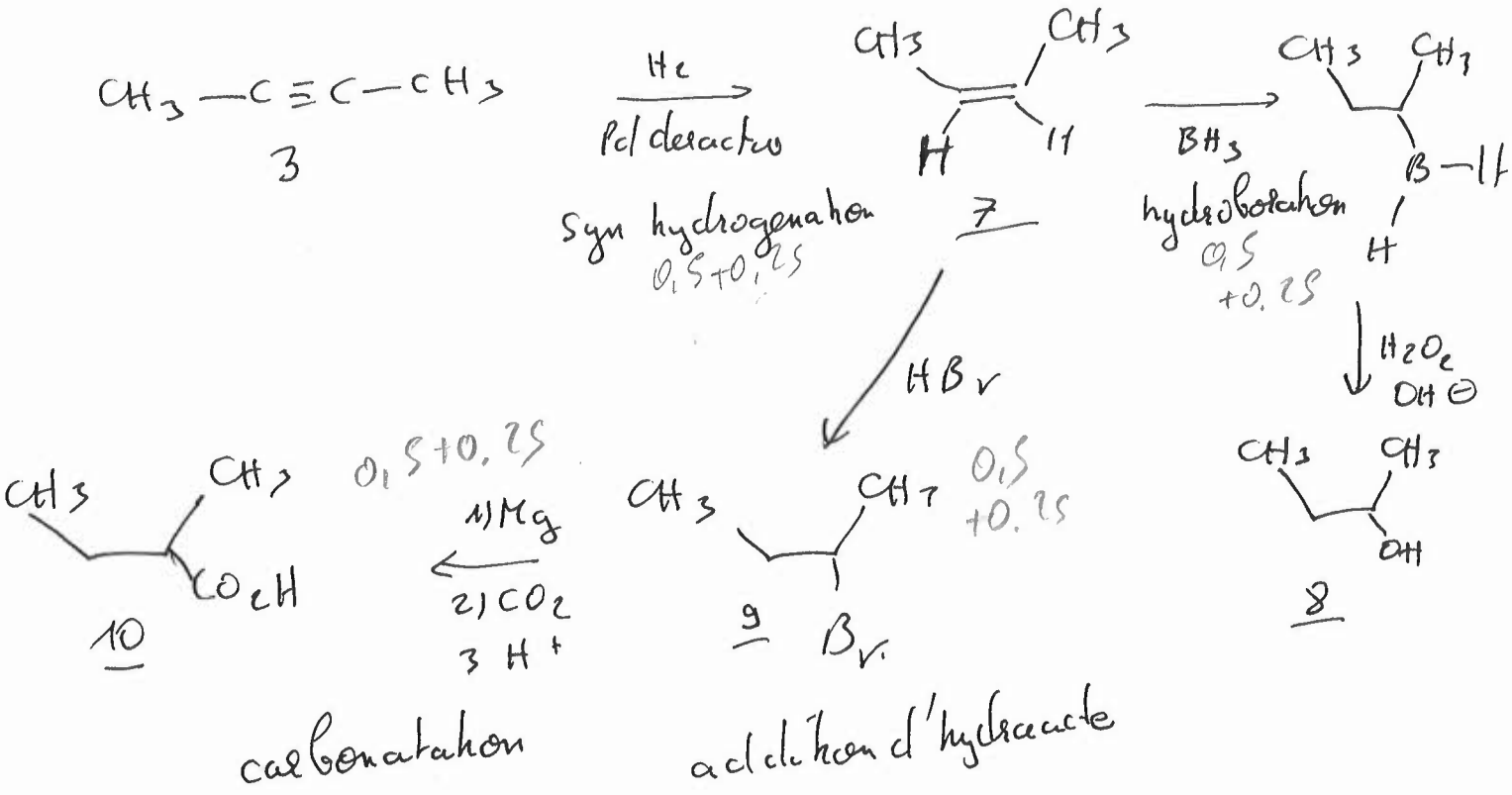
$$\underset{1}{CH_3-C\equiv C-H} \xrightarrow[\text{déprotonation}]{NaNH_2} \underset{2}{CH_3-C\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus}} \xrightarrow[\text{alkylation}]{CH_3I} \underset{3}{CH_3-C\equiv C-CH_3}$$

0,5+0,25 0,5+0,25

$\xrightarrow{H_2O/Hg^{2+}}$ $\left[CH_3-C(=O)-CH_3\right]$ $\xrightarrow[0,5+0,25]{\text{hydratation}}$ $\underset{4}{CH_3-C(=O)-CH_3}$ $\xrightarrow[0,5+0,25]{CH_3MgBr \text{ Grignard}}$ $\underset{5}{CH_3-C(OH)(CH_2-CH_3)-CH_3}$ $\xrightarrow[0,5+0,25]{-H_2O,\ H^+}$ $CH_3-C(=CH_2)-CH_3$

déshydratation

obtenu le plus substitué ⇒ règle de Zaitsev.



3) l'hydrog sur palladium désactivé donne une addition syn et l'oléfine obtenue est obtenue cis

0,5

La déshydratation de l'alcool 5 conduit à l'oléfine thermodynamiquement la plus stable règle de Zaitsev

0,5

4) $CH_3Br + Mg \xrightarrow[\text{éthers}]{} CH_3MgBr$

métal

1