Université de Bourgogne **2014-15**

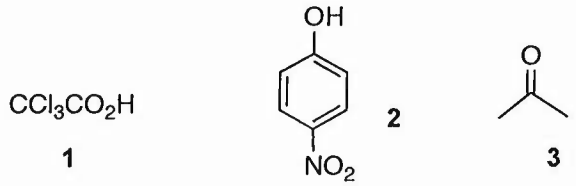
Licence Sciences de la Vie et de la Terre- L2 – Semestre 3 – UE2

Examen de Chimie Organique 1

Mardi 23 juin 2015– 8h-9h30
Les temps sont donnés à titre indicatif.
L'utilisation de téléphone portable est interdite. La calculatrice est autorisée.

I) (20 min) **Couples acide-base**

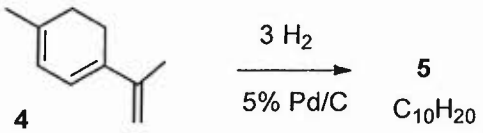
Les composés suivants présentent des propriétés "acides" au sens de Brönsted: acide trichloroacétique **1**, 4-nitrophénol **2** et acétone **3**,



a) Rappeler la définition d'un acide et d'une base au sens de Brönsted.
b) Ecrire l'équilibre de dissociation pour chacun des composés **1, 2** et **3** (couple acide-base).
c) Sachant que les pKa de **1, 2** et **3** sont respectivement 0,7, 7,1 et 26,5, proposer une explication pour justifier ces valeurs par l'interprétation des effets électroniques et l'écriture de formes mésomères limites pour la base conjuguée, s'il y a lieu.

II) (15min) **Stéréochimie**

Le persil est cultivé depuis l'antiquité. L'odeur caractéristique du persil est due à la molécule suivante, le 1,3,8-menthatriène **4**.

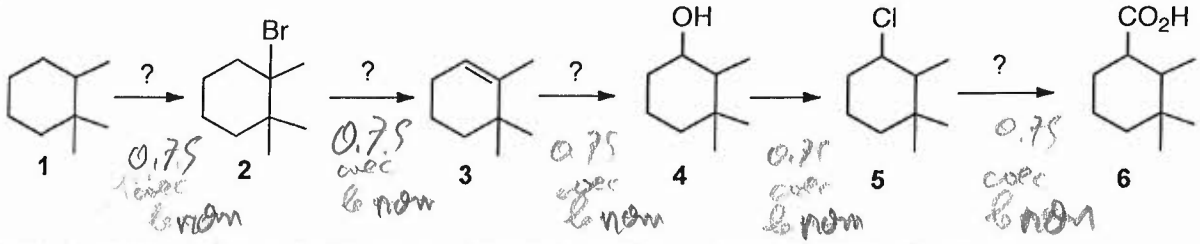


L'hydrogénation de **4** en présence de palladium conduit au composé **5** de formule brute $C_{10}H_{20}$.

1) Expliquer le rôle des 5% de palladium sur charbon.
2) Retrouver la structure de **5**.
3) Représenter dans l'espace tous les stéréoisomères possibles.
4) Nommer le composé **5**.
5) Montrer que les composés **4** et **5** respectent la règle isoprénique.

III) (20 min) **Synthèse**

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



a) Compléter ce schéma réactionnel en donnant les réactifs pour chacune des étapes.

b) Justifier la formation des produits sans donner les mécanismes

c) Donner le nom des réactions.

IV) (20 min) Analyse structurale

On souhaite identifier un composé **A** contenant les éléments carbone, hydrogène, oxygène et chlore. L'étude analytique et spectroscopique de **A** a donné les résultats suivants :

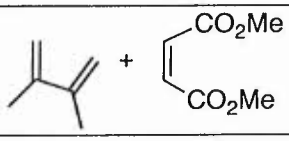
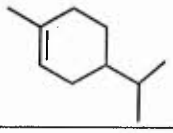
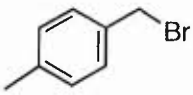
- Analyse élémentaire : % C = 45,07, % H = 6,57, % Cl = 33,33.
- Spectrométrie de masse : l'ion moléculaire apparaît à m/z = 106,5.
- Spectre IR : on observe une bande de vibration très intense à 1724 cm^{-1}.
- Spectre RMN ^1H : δ = 1,61 ppm (doublet, 3H),
  δ = 2,33 ppm (singulet, 3H),
  δ = 4,32 ppm (quadruplet, 1H).

Données : masses atomiques ($g.mole^{-1}$): C = 12 ; H = 1 ; Cl = 35,5 ; O = 16

1) Déterminer la formule brute (formule moléculaire) du composé **A**.
2) Calculer le nombre d'insaturation (DBE).
3) A partir des données infrarouges, déduire la (ou les) fonction(s) possible(s) du composé **A**.
4) Interpréter le spectre RMN ^1H (attribution et multiplicité des différents signaux) et donner la formule semi-développée de **A**.

V) (15 min) Réactivité

Ecrire les réactions complètes en donnant leur nom et la stéréochimie s'il y a lieu. Justifier vos réponses en donnant sommairement les mécanismes.

1) NaH 2) HCHO 3) H_2O	
 MCPBA (1 équiv.)	 $(CH_3)_2CHMgBr$

2014-15

L2SV- Examen de Chimie Organique 1

Seconde session 23 juin 2015

(1)

sur 18,25

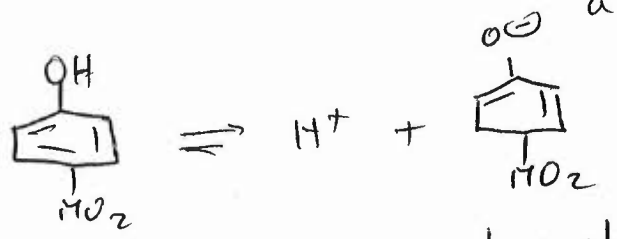
(4)

I) 1) a) Un acide de Brönsted est un donneur de H^+ } $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ (acide → base)
Une base " " accepteur de H^+

b) $CCl_3CO_2H \rightleftharpoons H^+ + CCl_3-C(=O)-O^-$ PKa 0,7

"base" stabilisée par effet inductif attracteur et délocalisation de la charge moyennant le groupement carbonyl

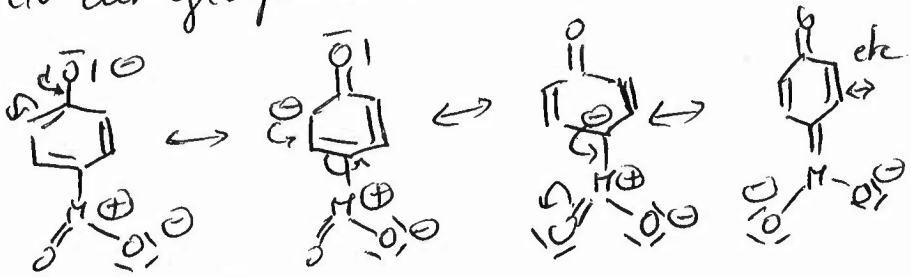
0,5 + 0,5

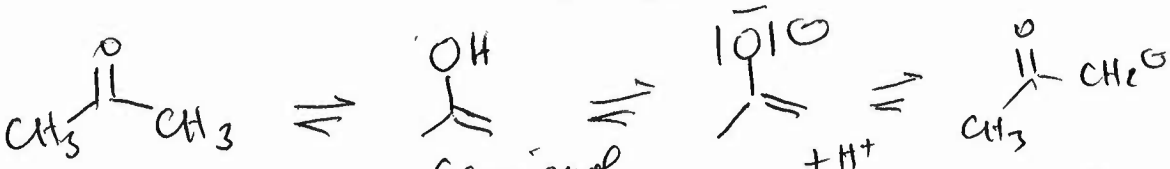


PKa 7,1

base stabilisée par effet mésomère attracteur du très groupement nitro

0,5 + 0,5





forme enol

+ H^+

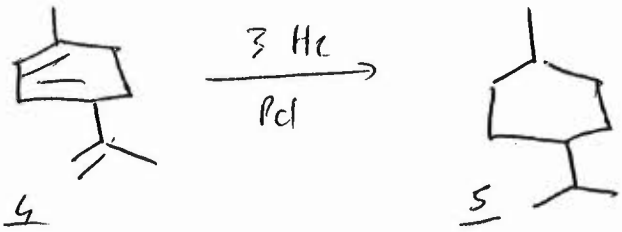
équilibre tautomère

"base" conjuguée stabilisée par délocalisation dans le groupement carbonyle

0,5+0,5

(3)

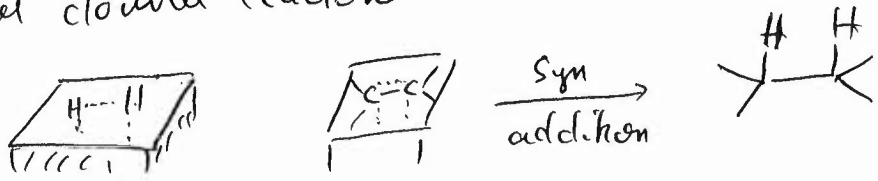
II)



4 5

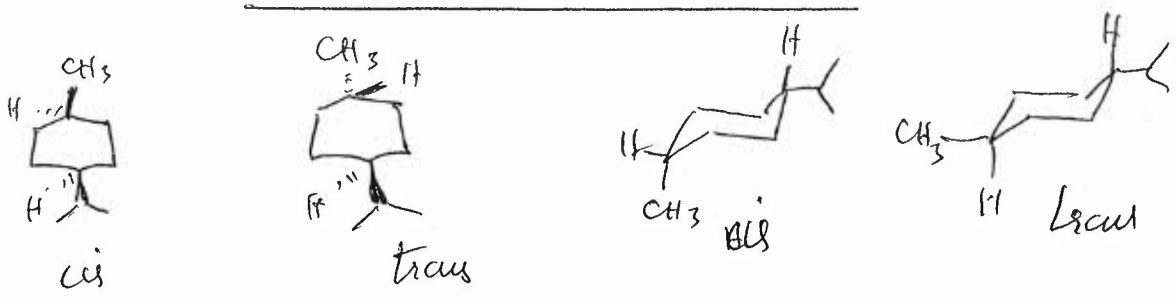
1) Le palladium est un catalyseur d'activation de l'hydrogène et des doubles liaisons

0,5



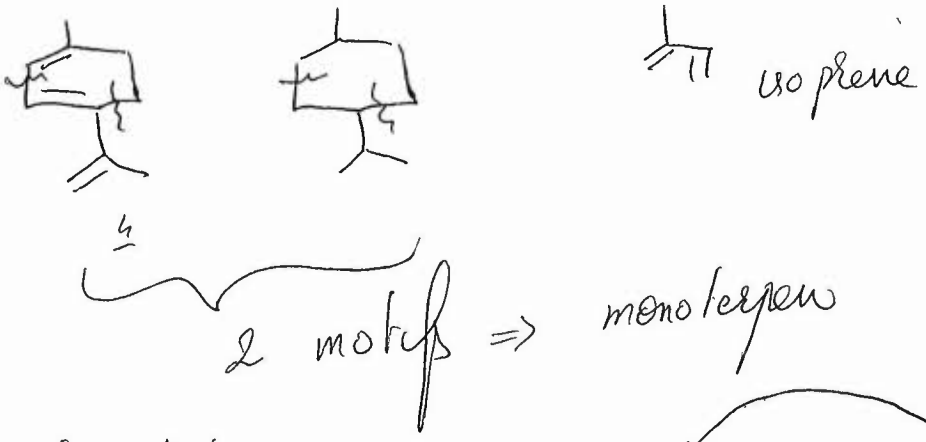
2) 0,5

3) 0,75



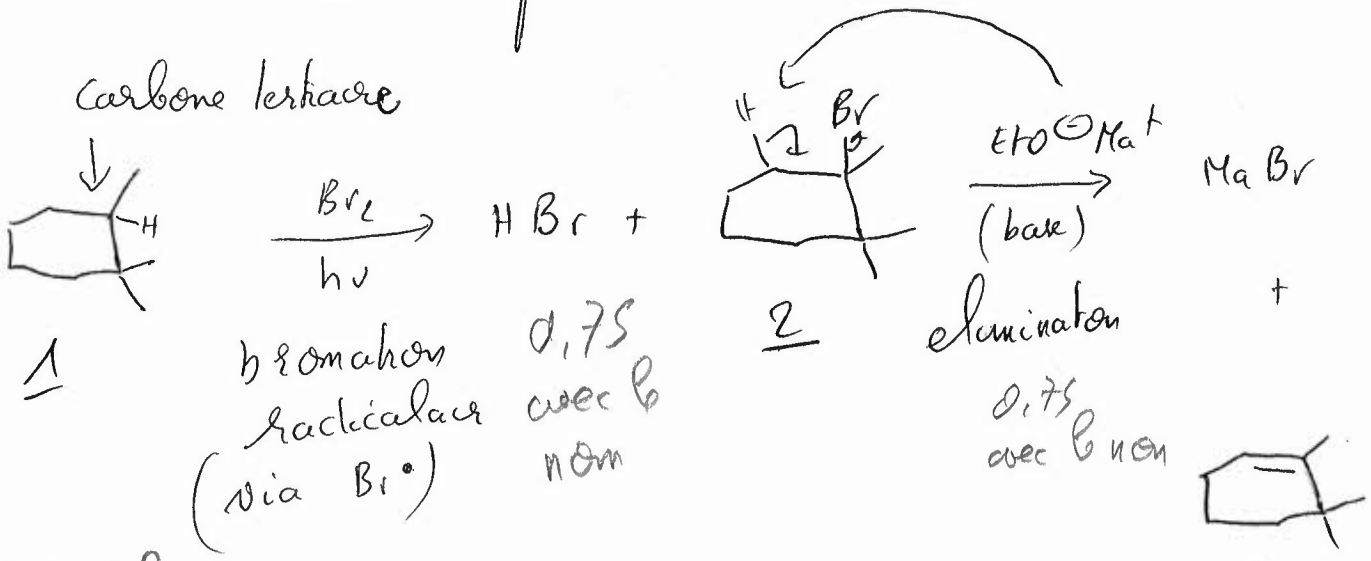
4) 0,75 methyl-4-(1-propyl) cyclohexane

5) 0,5

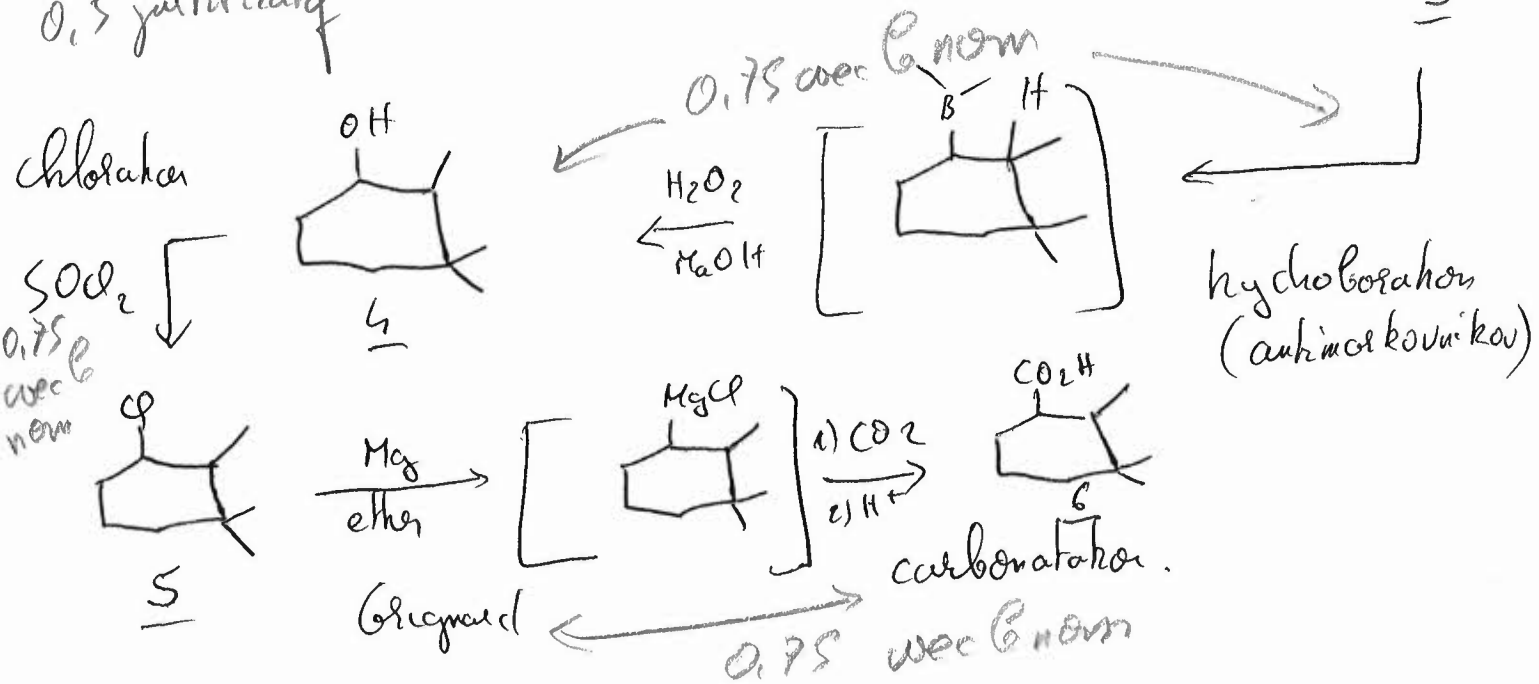


4,25

III)



0,5 justificatif



IV (4)

1) % O = 100 − 45.07 − 6.57 − 33.33 = 15.03 %

$\frac{\text{nbre de C}}{\text{nbre de Cl}} = \frac{45.07 \times 35.5}{12 \times 33.33} = 4$ $\frac{\text{nbre de C}}{\text{nbre d'O}} = \frac{45.07 \times 16}{12 \times 15.03} = 4$

$\frac{\text{nbre H}}{\text{nbre Cl}} = \frac{6.57}{33.33} \times 35.5 = 7$

1

⟹ C_4H_7OCl soit une masse moléculaire de 106.5

2) $DBE = \frac{2 \times 4 + 2 - 7 - 1}{2} = 1$

0.5

3) IR $\bar{\nu}$ 1724 cm⁻¹ bande de vibration de valence de C=O cétone

0.5

4) 1,61 ppm CH_3-CH doublet 3H 2,33 ppm $CH_3-C(=O)-$ intensité 3

1 4.32 ppm $CH_3-CH(Cl)$ quadruplet intensité 1

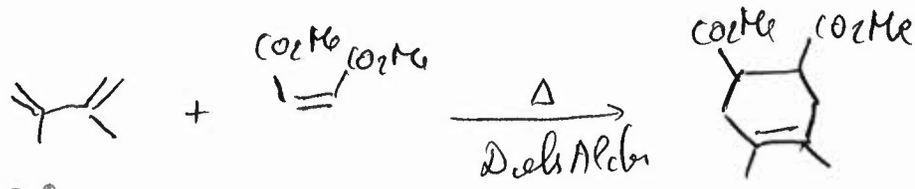
1 $CH_3-CH(Cl)-C(=O)-CH_3$ A

V

0.75 $Ph-C\equiv C-H \xrightarrow[-H_2]{NaH} Ph-C\equiv C^{\ominus}\,Na^{\oplus} \xrightarrow{HCHO} Ph-C\equiv C-CH_2O^{\ominus}\,Na^{\oplus}$

$\downarrow H_2O$

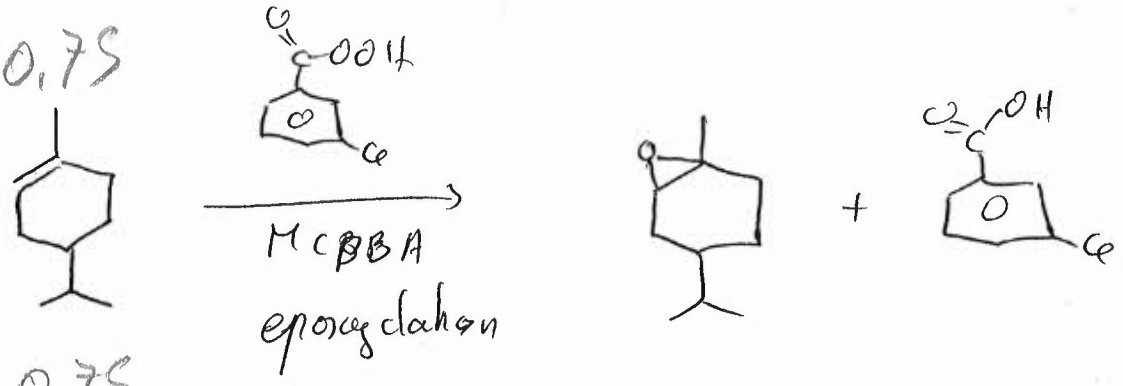
hydroxyalkylation $Ph-C\equiv C-CH_2OH + NaOH$



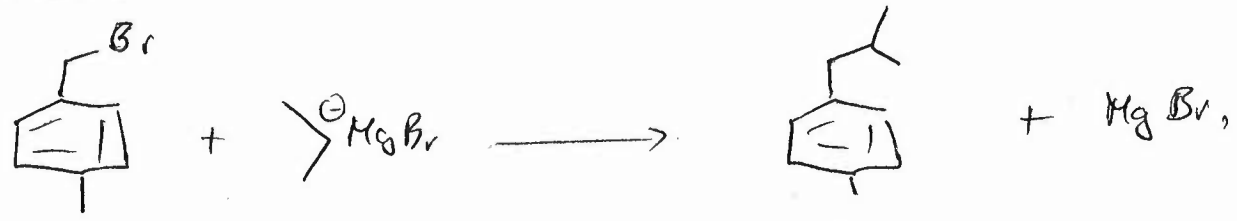
0.75

L2SV - exam 2ème session - 23-6-15

0,75



0,75



substitution nucléophile