

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

Examen de Chimie Organique 1

(juin 21, 5)

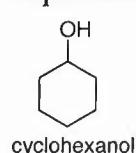
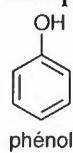
Mardi 21 juin 2016 – 8h-9h30 – Amphi Galilée

Les temps sont donnés à titre indicatif.

L'utilisation de moyens de communication est interdite. La calculatrice sans stockage de données est autorisée.

I) (20 min) Couples acide-base

a) Ecrire pour chacun des composés suivants l'équilibre du couple acide-base:

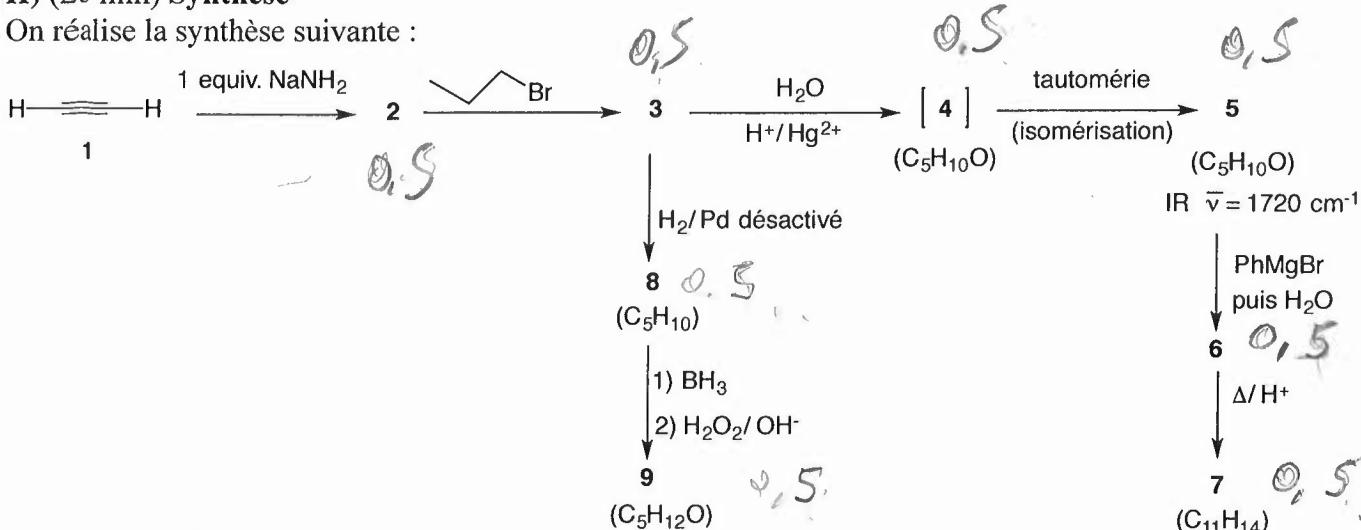


b) Attribuer les valeurs de pKa 4 - 10 - 16 aux couples acide-base.

c) Justifier votre réponse par les effets électroniques ou par l'écriture des formes mésomères s'il y a lieu.

II) (25 min) Synthèse

On réalise la synthèse suivante :



1) Donner la structure des composés 2 à 9.

2) Donner le nom des réactions correspondantes.

3) La formation de 7 conduit à un mélange d'isomères. Donner leurs structures.

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

0,5 structure

III) (30 mn) Nomenclature, spectroscopie

a) Parmi la liste des 10 noms ci-dessous, retrouver ceux des huit composés A à H dont la structure est donnée en Figure 1:

1,3-dichloropropane	1,4-diéthylbenzène	4-méthylphénylacetonitrile (ou <i>p</i> -tolylethanenitrile)
pentan-3-one	<i>t</i> -butylméthyl éther	Phénylacétaldéhyde (ou phényl éthanal)
acétate de <i>tert</i> -butyle (ou éthanoate de <i>t</i> -butyle)	alcool benzylique	4-méthoxybenzaldéhyde
acide phénylacétique (ou acide phényléthanoïque)		

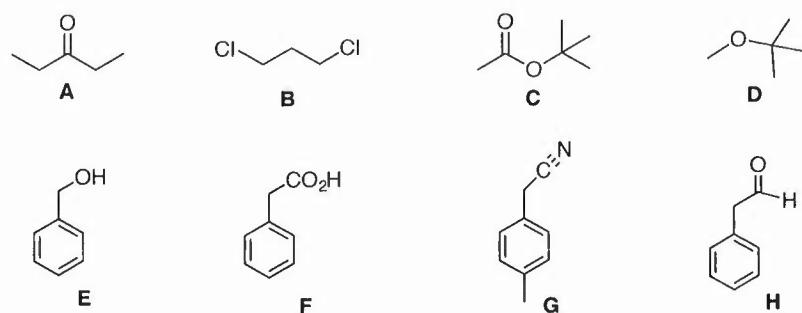
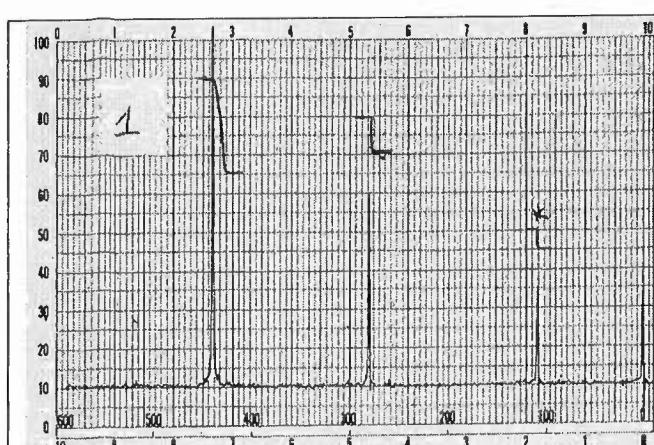


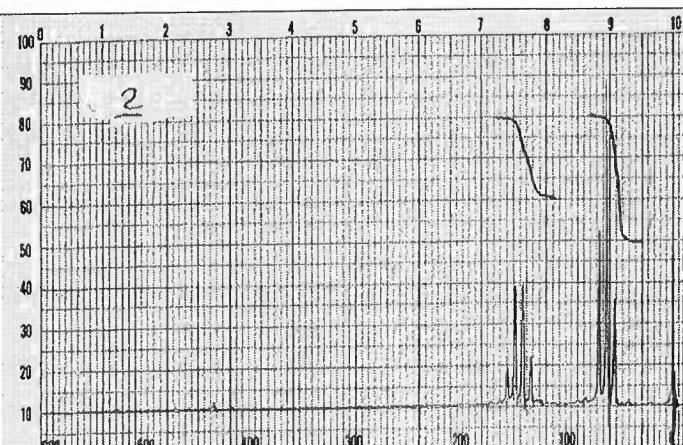
Figure 1 : Structure des composés A-H

b) Les spectres RMN ^1H et les caractéristiques IR de quatre composés sont donnés ci-dessous :

Parmi les composés A-H, retrouver les 4 structures correspondantes aux spectres, et justifier votre réponse en interprétant dans chaque cas les spectres RMN ^1H (déplacements chimiques des signaux, intégrations) ainsi que les bandes caractéristiques IR :



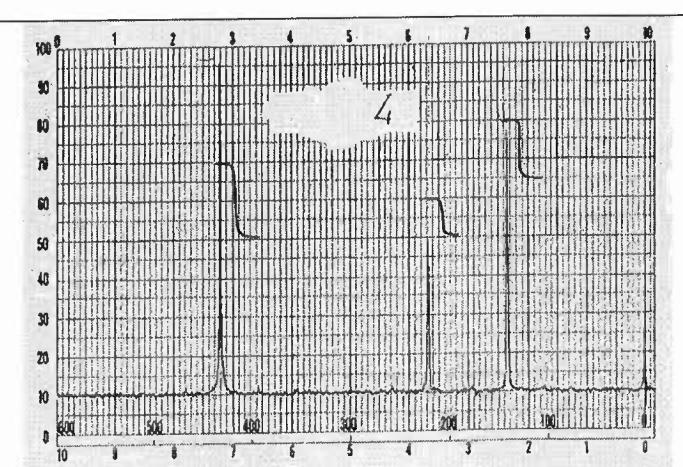
Le signal (*) à 1,8 ppm disparaît par ajout de D_2O
Spectre IR composé 1: bande intense à 3300 cm^{-1}



Spectre IR composé 2: bande intense à 1710 cm^{-1}



Spectre IR composé 3: bande intense à 690 cm^{-1}



Spectre IR composé 4: bande fine à 2250 cm^{-1}

4) Un des composés A-H est identifié de la façon suivante :

- Ce composé est solide et insoluble dans l'eau
- Il est soluble dans le carbonate de sodium à 10% et dans la soude 1M

Sa composition centésimale est la suivante: C% = 70,57 ; H% = 5,92 ; O% = 23,50. Calculer la formule brute du composé **inconnu** (on donne les masses atomiques C:12, H: 1 et O: 16) et son nombre d'insaturation (n_i ou DBE). Retrouver sa structure parmi les structures **A-H**. Justifier votre réponse.

Quelle est sa nomenclature?

Quelles bandes caractéristiques pourrait-on attendre en IR ?

IV) (15 mn) REACTIVITE

Compléter les schémas réactionnels suivants et justifier votre réponse en donnant le mécanisme

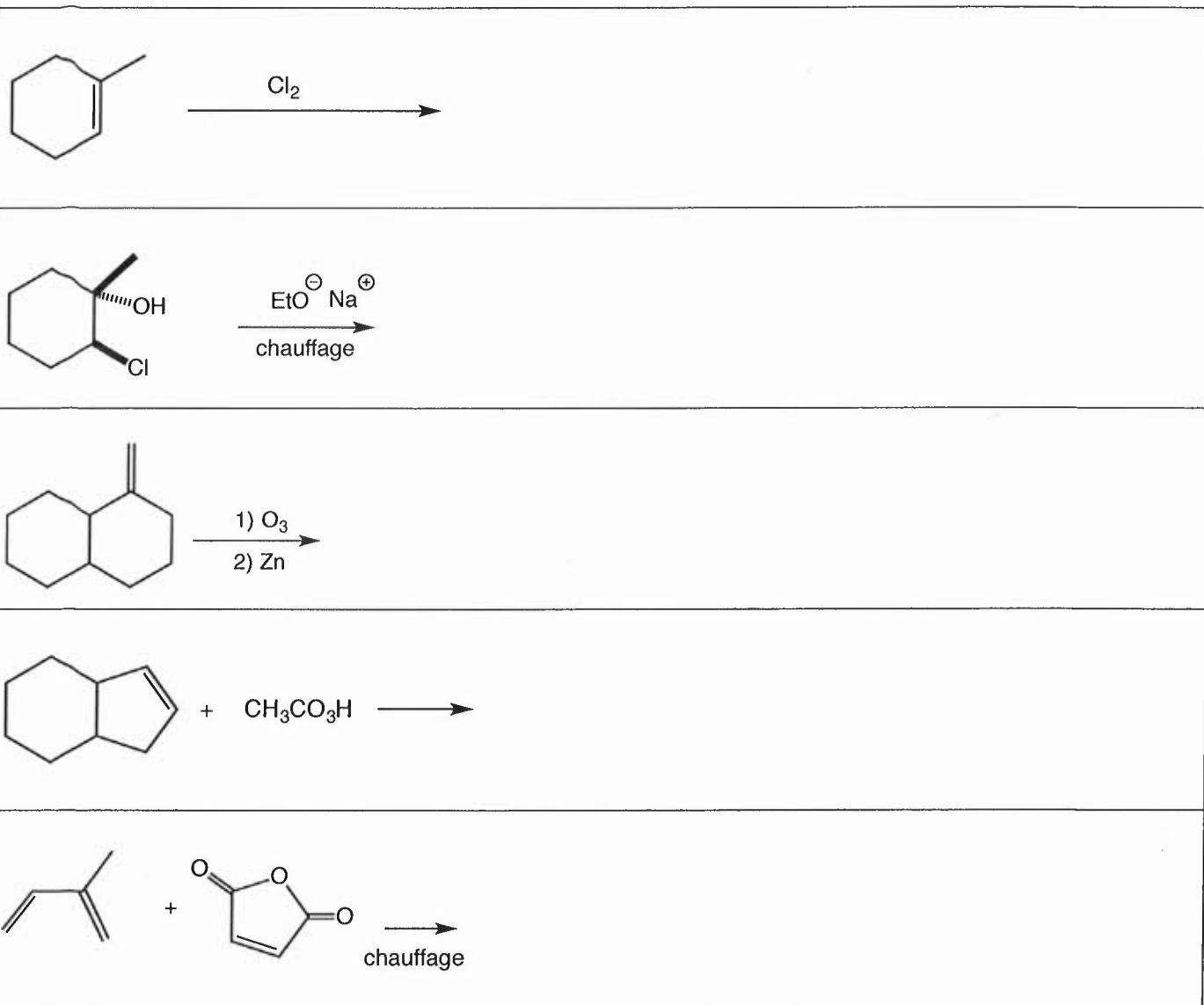


Tableau d'infra-rouge

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

Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
3650 - 3000	vOH libre	v	Oximes
3640 - 3000	vOH libre	m	Alcools et phénols
3550 - 3000	vOH libre	m	Acides carboxyliques
3550 - 3500	vOH associé	v	Alcools (dimères)
3550 - 3000	2 vC=O	f	
3500 - 3000	{ vNH libre v _a NH ₂ libre	f ou m	Amines et amides (v _a - v _b)NHF ₂ = 80 cm ⁻¹
3500 - 3500	vNII associé	m	Amines et amides
3400 - 3000	vOH associé	f et t	Alcools polyéniques
3320 - 3100	vCH	f	Alcyenes-1
3095 - 3050	v _a CH ₂	m	Alcènes
3075 - 3010	vCH	m-f	Aromatiques
3040 - 2900	{ vCH v _a CH ₂	f-m	Alcènes
3000 - 2700	vOH associé	m et t.l.	Acides carboxyliques (plusieurs bandes)
2970 - 2700	v _a CH ₃	f	Alcènes
2935 - 2700	v _a CH ₂	f	Alcènes
2930 - 2700	v _a CH ₃	f	Ar-CH ₃
2880 - 2700	v _s CH ₃	f	Alcanes
2865 - 2815	v _s CH ₂	f	Alcanes
2835 - 2700	v _s CH ₃	.	-O-CH ₃
> 2825	v _s CH	m	Aldéhydes (+ harmonique ou combinaison)
2650 - 2550	vSiI	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	Alcyenes-1
1975 - 1950	vC≡C-C	m	Alcènes
1815 - 1770	vC=O	f	Chlorures d'acides
1795 - 1760	vC=O	f	γ -lactones

ABREVIATIONS : ν vibration de valence, δ vibration de déformation, τ dans le plan, $\delta\tau$ hors du plan, ϵ symétrique, α asymétrique ou antisymétrique, l'intensité est forte f, moyenne m, faible l, ou variable v, bande large L, très large t, liaison hydrogène LH, intermoléculaire (inter) ou intramoléculaire (intra), $\Delta\Gamma$ noyau aromatique, g groupe alkyle.

Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1780 - 1740	vC=O	f	Carbonyles 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	Aldehydes
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	δ NH	f	Amides primaires (solide)
1650 - 1580	δ NH	m-f	Amines primaires
1650 - 1550	δ NH	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	δ NH	f	Amides primaires
1570 - 1515	δ NH	f	Amides secondaires (solide)
1550 - 1510	δ NH	f	Amides secondaires
1525 - 1470	vC=C	v	Noyaux aromatiques
1475 - 1450	δ CH ₂	m	Alcanes
1475 - 1450	δ CH ₃	m	Alcanes
1460 - 1400	δ O-C-O	f	Carboxylates
~ 1455	δ CH ₂	f	Cycloalcanes
1440 - 1395	vC-O	v	Acides carboxyliques (couplés avec δ OII)
1420 - 1405	vC-N	m	Amides primaires
1385 - 1375	δ_a CH ₃	m	Alcanes

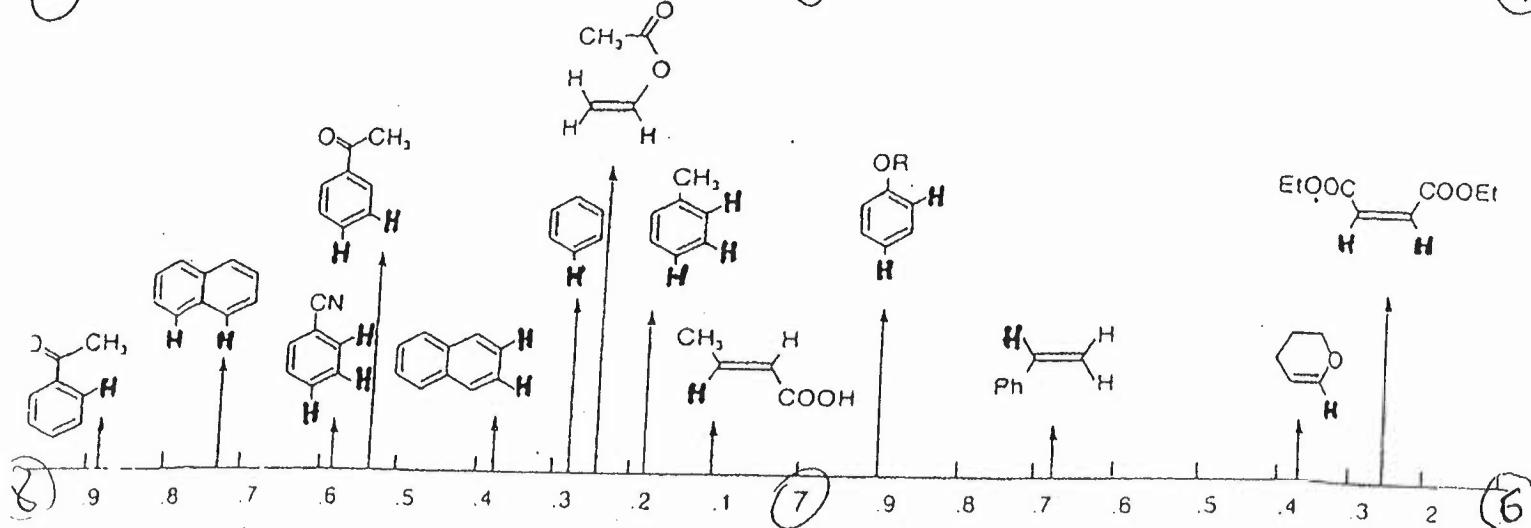
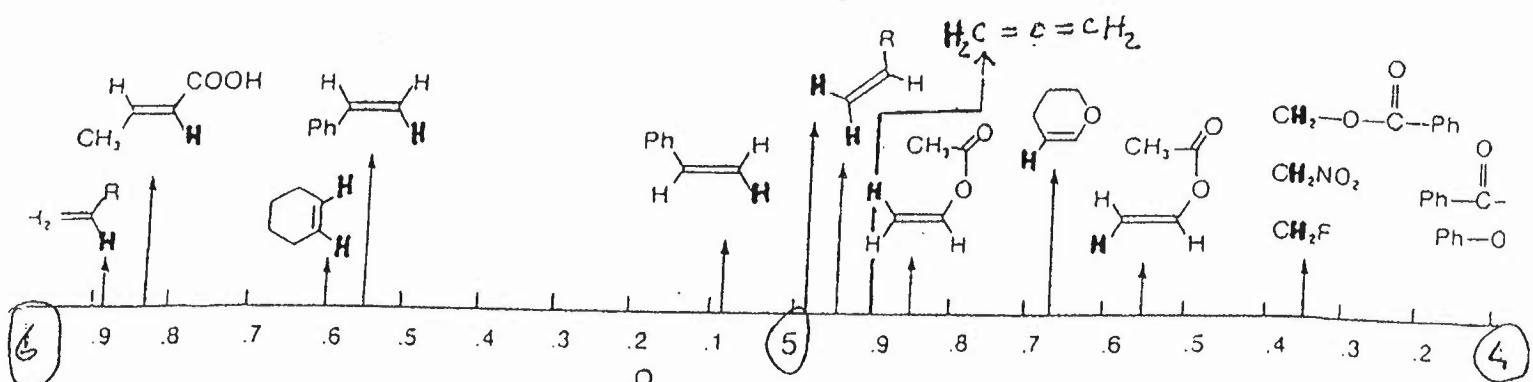
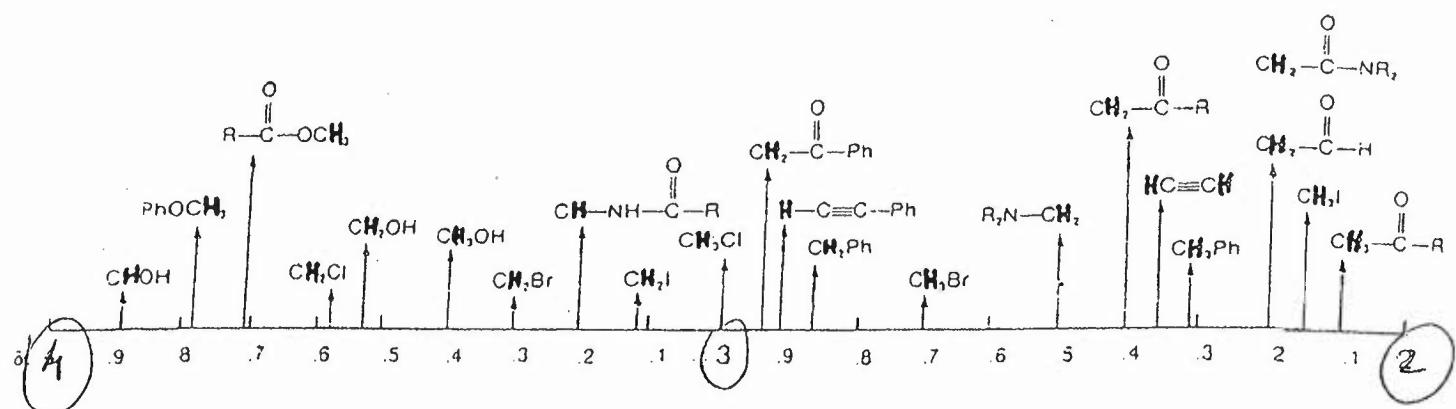
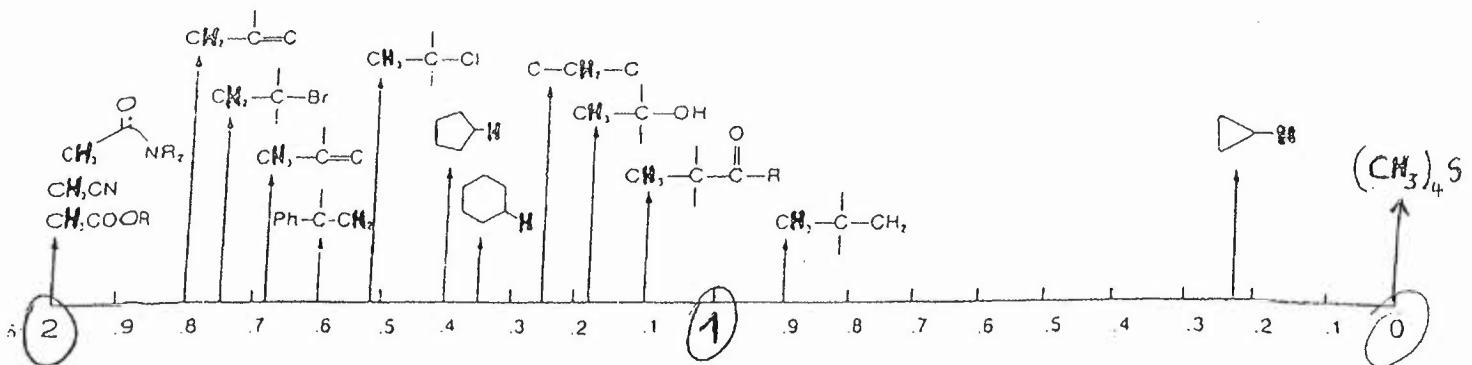
TABLEAU II: BANDES CARACTÉRISTIQUES D'I.R. DONNANT LA POSITION ET LE NOMBRE DES SUBSTITUANTS SUR UN NOYAU AROMATIQUE

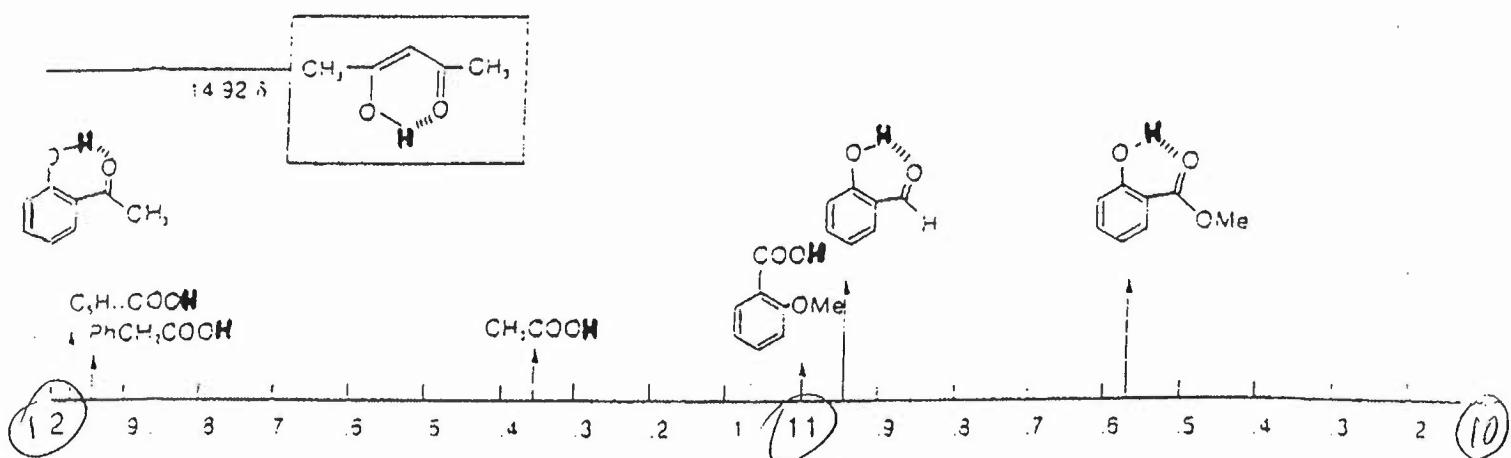
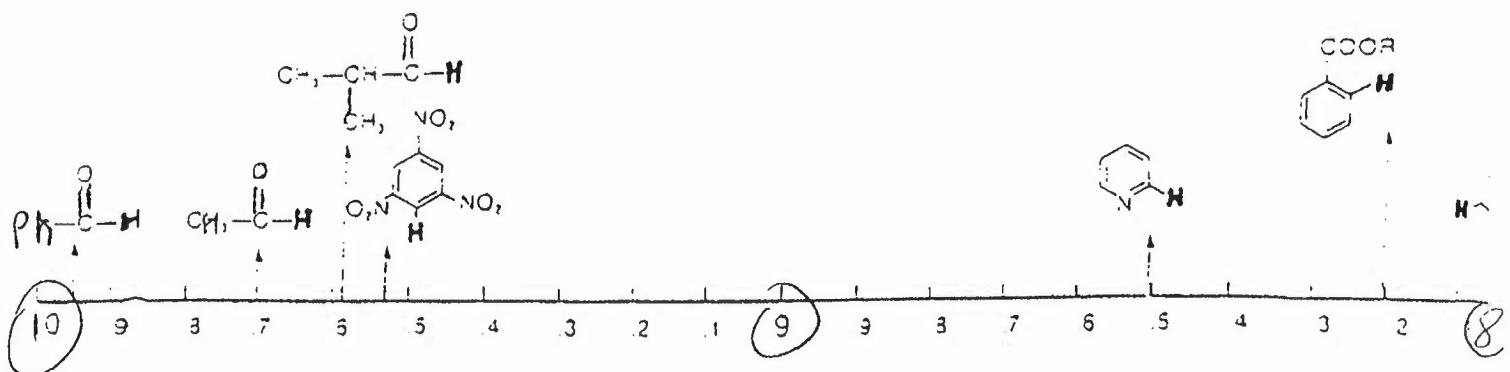
735 - 770, s	800 - 860, s	890 - 710, s 730 - 770, s	680 - 725, m 750 - 810, s 810 - 900, m

m : médium, s : strong

Limite d'absorption (cm ⁻¹)	Vibrateur	Intensité	Composés ou fonctions
1370 - 1250	vC-O	v	Lactones
1350 - 1330	δ CH	f	-CH ₃ tertiaires
1320 - 1210	vC-O	f	Acides carboxyliques
1310 - 1250	v _a C-O-C	f	Esters benzoïques et phthaliques
1300 - 1200	vC-N	m	Amides secondaires
1280 - 1230	Respiration	m	Epoxydes "contraction du cycle"
1280 - 1250	δ_a CH ₃	tF	-Si-CH ₃
1270 - 1150	vC-O	f	Esters aliphatiques
1256 - 1232	vC-O	f	Esters acétiques
1225 - 950	δ CH (d.p.)	f	Aromatiques
1220 - 1020	vC-N	m	Amines aliphatiques
1200 - 1170	vC-O	f	C ₂ H ₅ COOR
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 _a C-O-C	f	Esters benzoliques et phthaliques
1150 - 1070	v _a C-O-C	f	Ethers aliphatiques
1000 - 900	δ CH (l.p.)	f	Certains éthyleniques
960 - 930	vN-O	v	Oximes
950 - 810	v _a C-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	δ CH	f	Alcyenes-1
600 - 460	vC-I	f	Composés monoiodés aliphatiques

VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES
SIGNAUX DE DIFFÉRENTS PROTONS PAR RAPPORT AU TMS

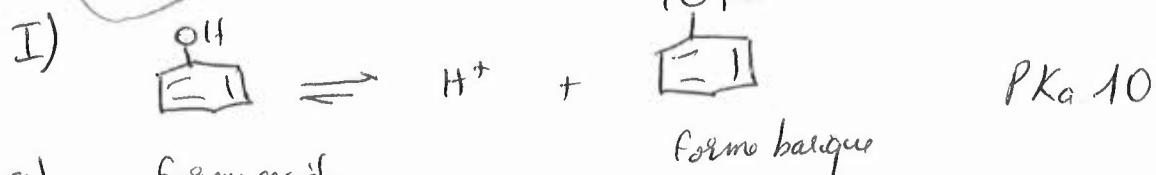




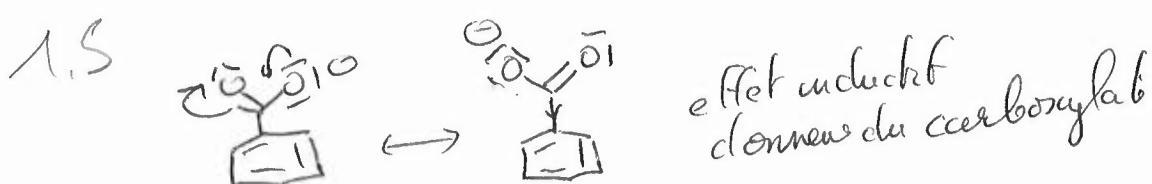
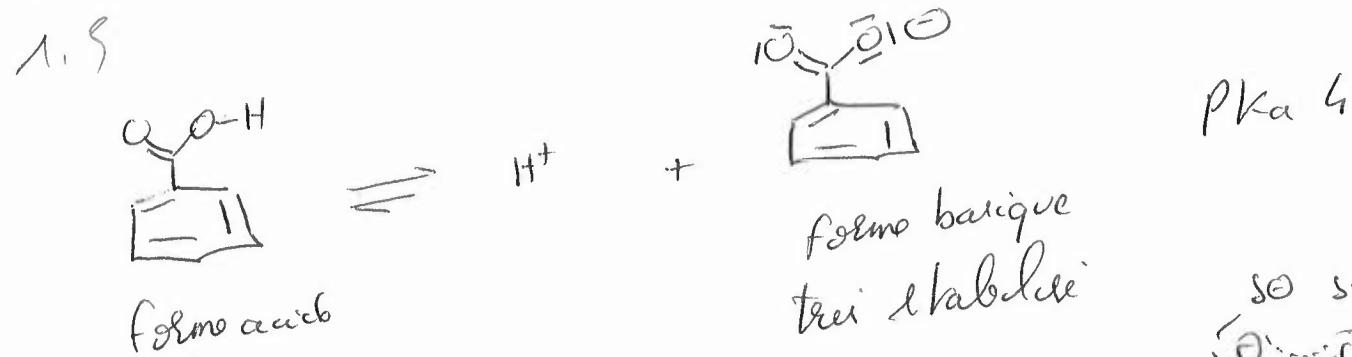
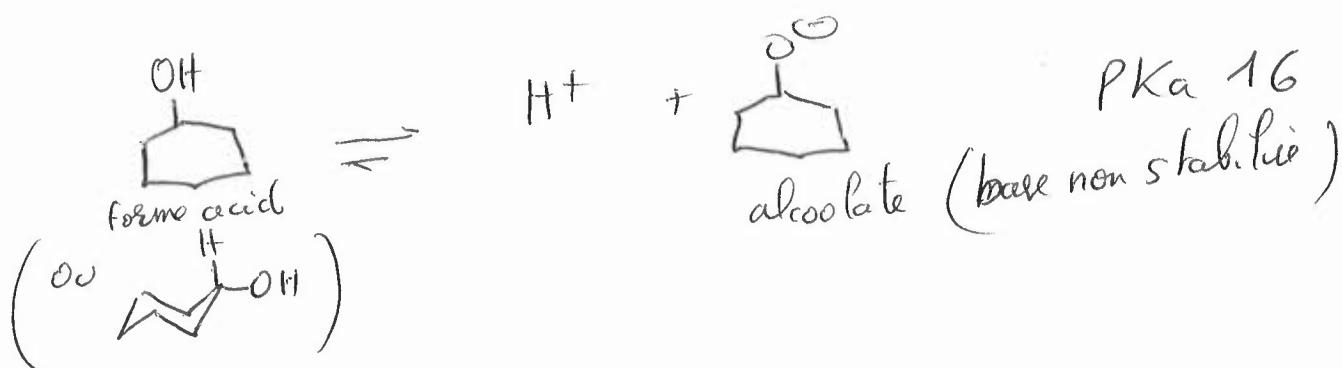
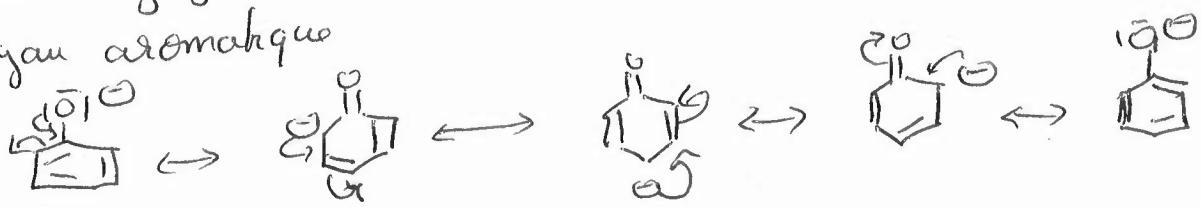
Les signaux considérés sont ceux des protons en caractères gras

L2 SV - Examen de chimie organique

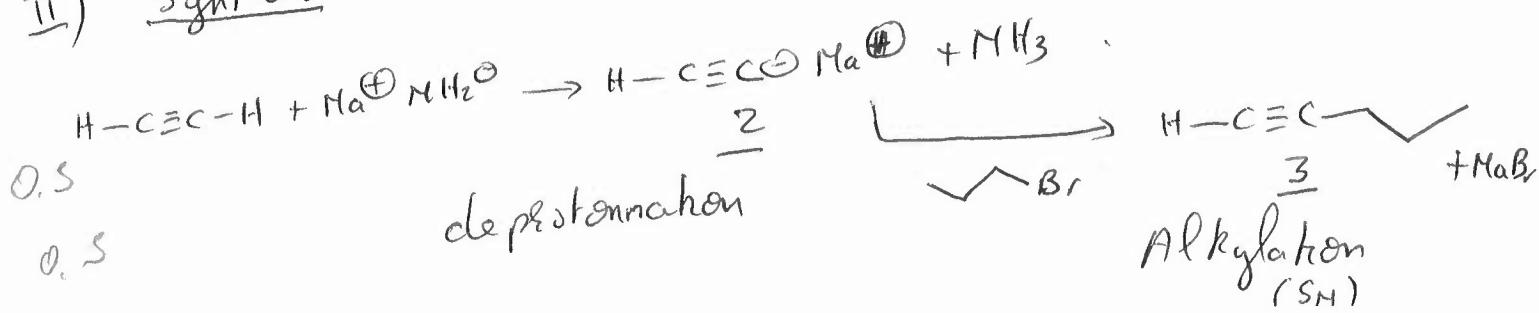
21 juin 2016 - 2nd session



- a) forme acide
b) base conjuguée stabilisée par délocalisation des électrons
c) noyau aromatique



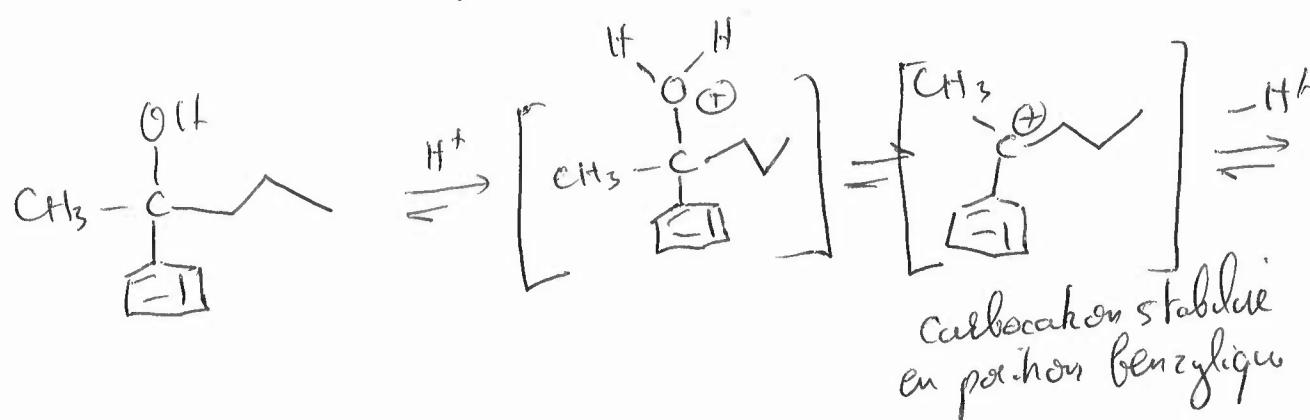
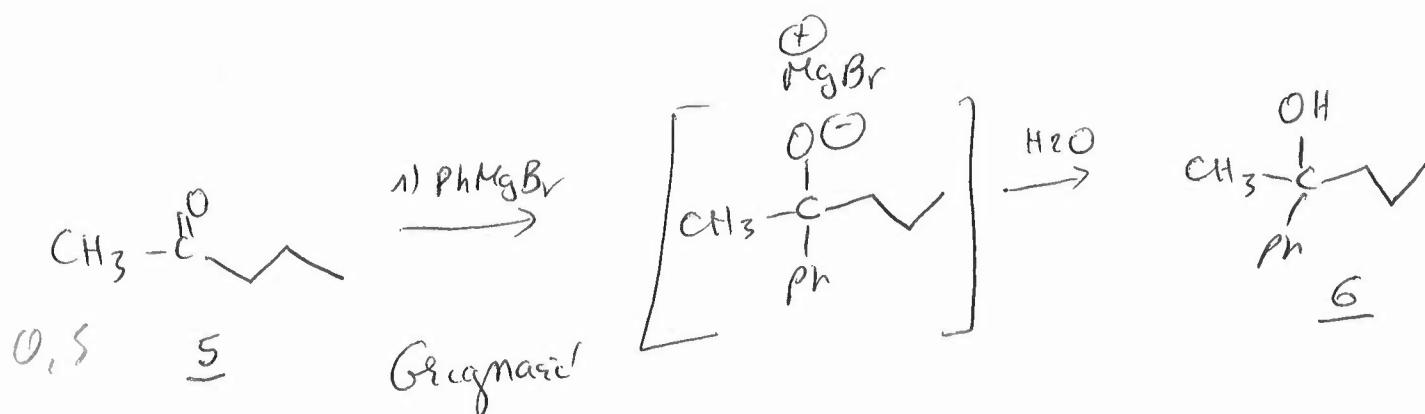
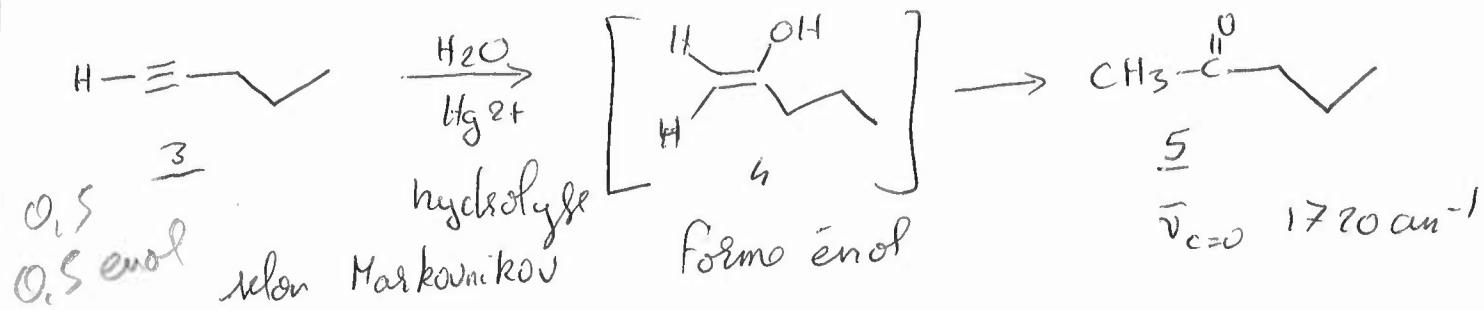
II) Synthese



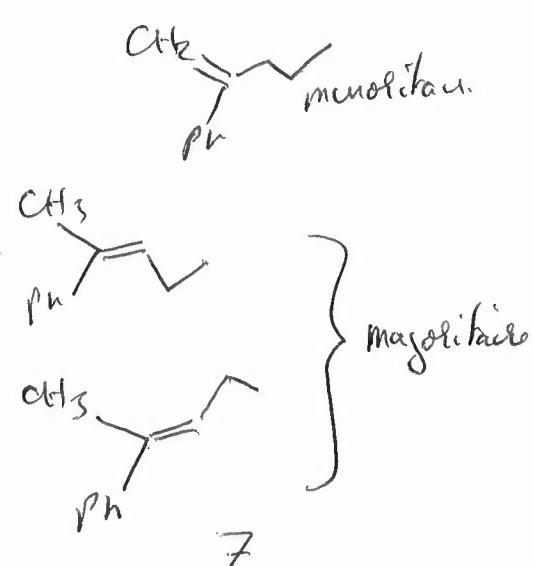
L2SV - Examen de chimie organique

2

21 June 2016 - 2nd session

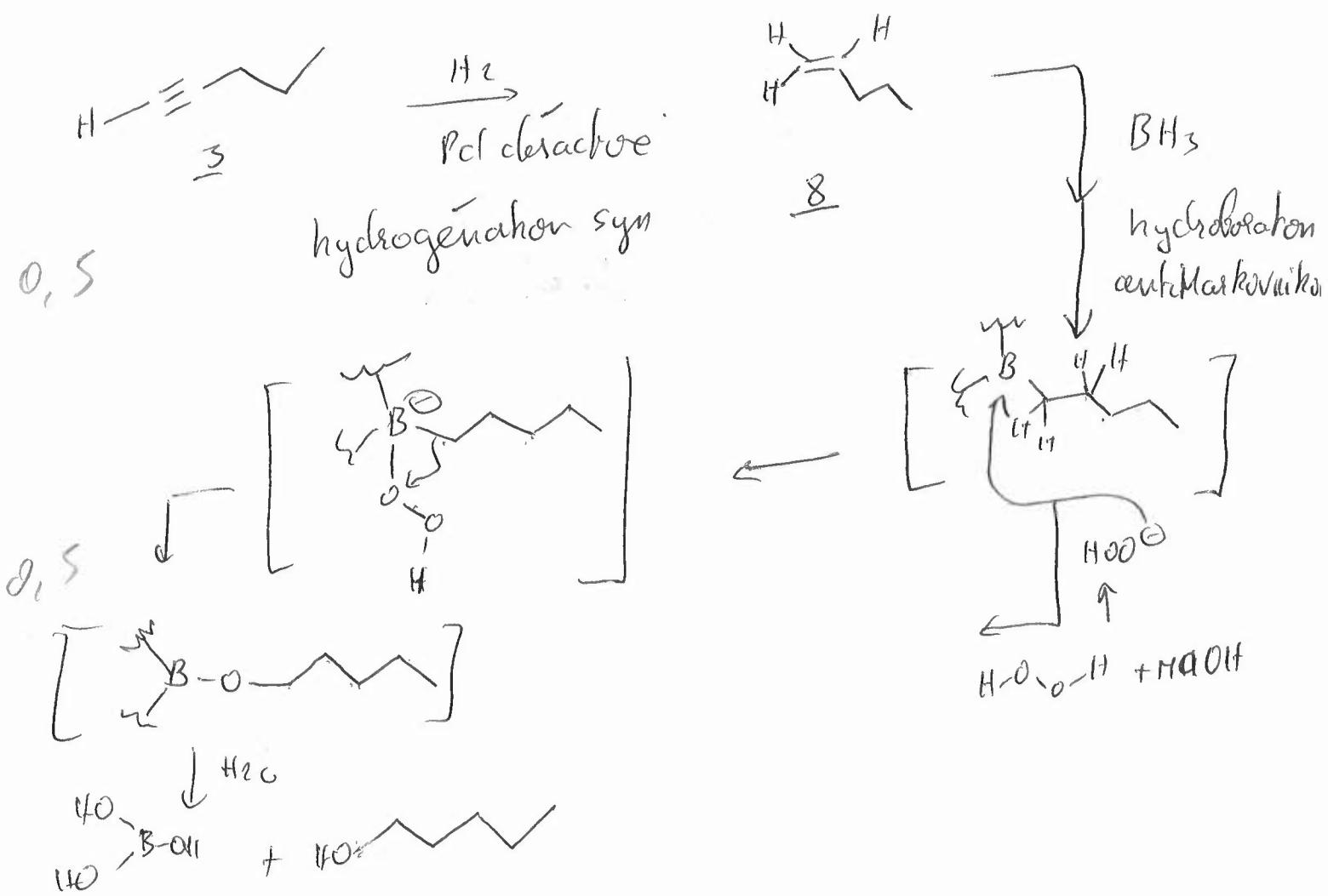


O. S vonele
+ O. S Dethydratation
av eliminacion selon Saytzeff
conduisant à l'oléfine la
plus labile

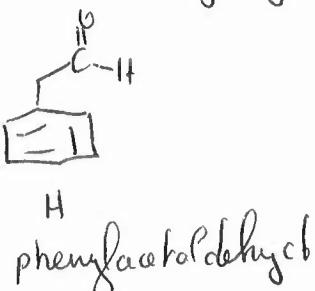
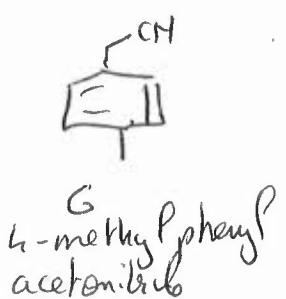
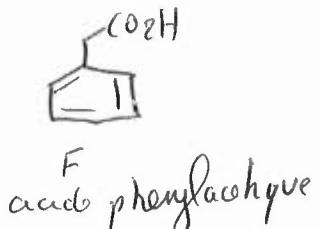
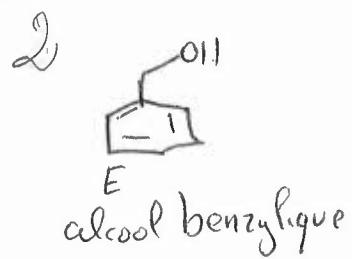
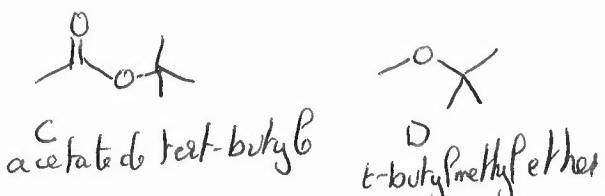
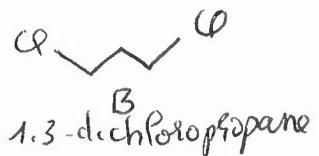
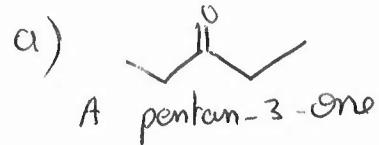


L2SV - Examen de chimie Organique
21 juin 2016 - 2nd session

(3)



III (7) Nomenclature, Spectroscopie



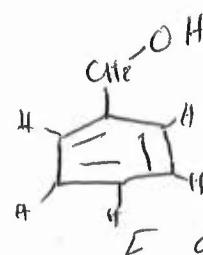
b)

Spectre 1

singulet 1.8 ppm intensité 1 (+) proton mobile déparamé par ajout de D₂O
 ⇒ OH d'alcool
 confirmé par P¹IR $\nu_{OH} = 3300\text{cm}^{-1}$

singulet 4.7 ppm intensité 2

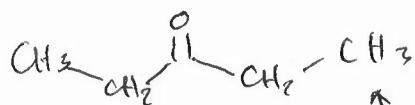
singulet 7.3 ppm intensité 3



E alcool benzylique

Spectre 2

spectre IR $\nu_{C=O} 1710\text{cm}^{-1}$ (groupement carbonyl?)



↑ triplet 1.1 ppm intensité 3 (ou 6?)
 quatuorplet 2.4 ppm → en + d'un carbonyl
 intensité 2 (ou 4?)

Il s'agit de la pentan-3-one. A

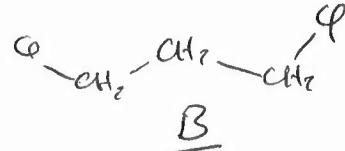
Spectre 3

$\nu_{C-Cl} 690\text{cm}^{-1}$ bande de vibration d'allongement de liaison C-Cl

pentuplet intensité 2, 2.3 ppm $\text{CH}_2 \rightarrow \boxed{\text{CH}_2} \rightarrow \text{CH}_2$ (4 voies distinctes)

triplet intensité 4 3.7 ppm $-\text{CH}_2-\text{Cl}$

Il s'agit du 1,3-dichloropropane



21 juin 2016 - 2nd session

(5)

Spectre 4 :

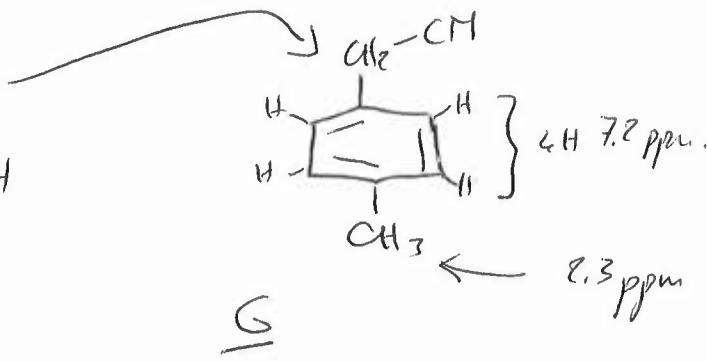
Spectre IR $\nu_{C=H} \approx 2850 \text{ cm}^{-1}$ \rightarrow n. lib \Rightarrow composé G

singulet 2,3 ppm octante 3H

singulet 3,7 ppm octante 2H

singulet 7,2 ppm octante 4H

(les 4H aromatiques sont
quasi équivalents)



c) - composé sol. F, G, H ?

- soluble dans l'eau et la soude 1M

- soluble dans le carbonate de sodium \Rightarrow composé F

$$- \frac{\text{nbre de C}}{\text{nbre de O}} = \frac{70,57}{12} \times \frac{16}{23,50} = 4$$

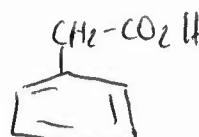
$$1,5 - \frac{\text{nbre de H}}{\text{nbre de O}} = \frac{5,92}{1} \times \frac{16}{23,50} = 4 \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$$

$$- \frac{\text{nbre de C}}{\text{nbre de H}} = \frac{70,57}{12} \times \frac{1}{5,92} = 1 \quad \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$$

acide carboxylique $\text{CO}_2\text{H} \Rightarrow \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$

IR

$$\nu_{OH(\text{acide})} = 2500-3500 \text{ cm}^{-1}$$

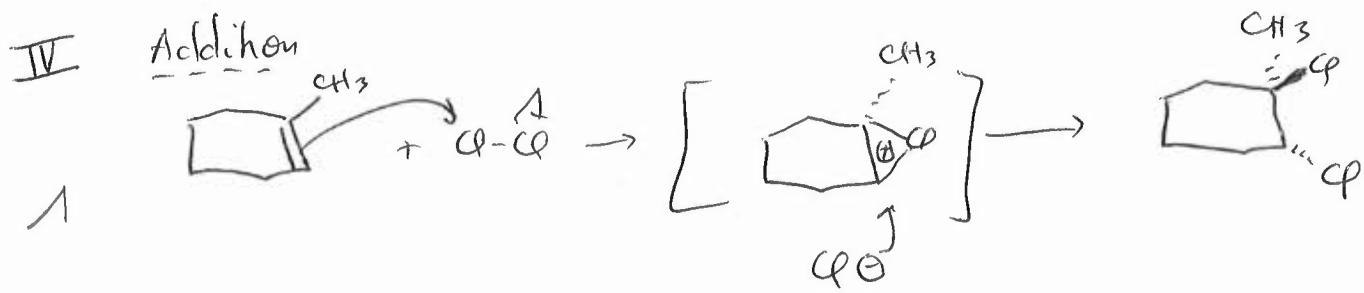


composé F ou acide phénylacétique ou acide phénylethanoïque

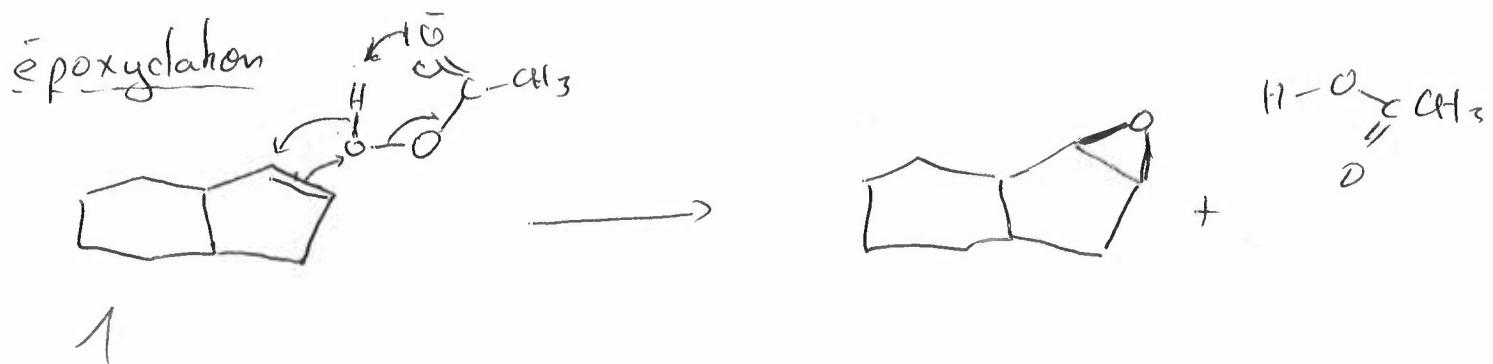
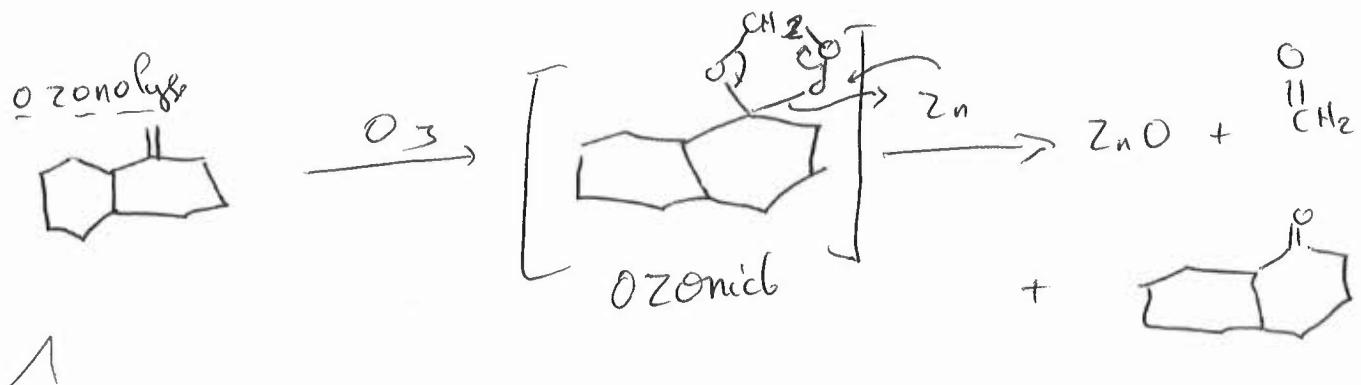
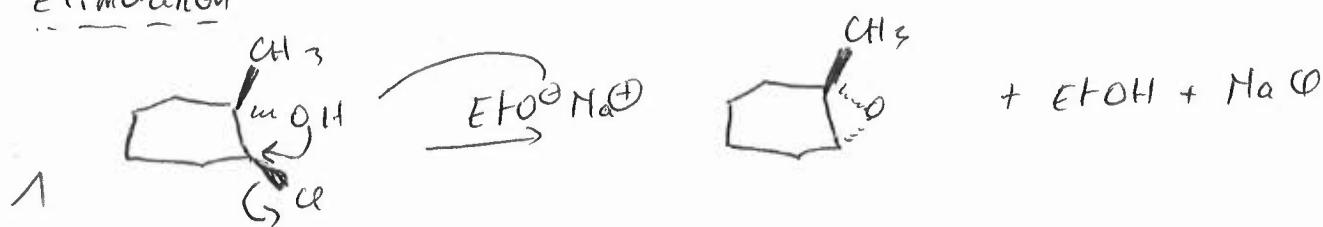
$$n_c = \frac{2,8 + 2 - 8}{2} = 5$$

1 cycle +
3 C=C
1 C=O

(5)



Elimination



Dicks-Alder (Addition 4+2)

