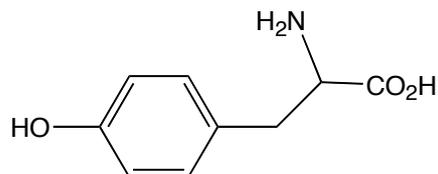


## Deug Sciences de la Vie - SV2 module C4

**Examen de Chimie Organique**

Amphi Gutenberg; Durée: 13h30-15h30

L'utilisation de calculatrices et de téléphones portables est interdite (les temps sont donnés à titre indicatif).

**I) (20 mn) Acidité des molécules organiques :**La L-tyrosine est un acide  $\alpha$ -aminé essentiel porteur de trois fonctions acido basiques.

- Dessiner dans l'espace la L-tyrosine sachant que sa configuration absolue est S. Représenter cet acide aminé en projection de Fischer.
- Ecrire les équilibres des couples acido basiques dans l'eau.
- En vous référant aux pKa d'un acide carboxylique, de l'ammoniaque et du phénol, attribuer les valeurs de pKa 2,2 ; 9,1 et 10,2 aux différents couples acide-bases.

**II) (20 mn) Substitution Nucléophile:**

On considère la réaction de substitution nucléophile suivante:



La réaction est d'ordre un par rapport au nucléophile et à l'halogénure d'alkyle.

- Quelle est l'équation de vitesse de cette réaction?
- La vitesse de cette réaction dépend du solvant utilisé:

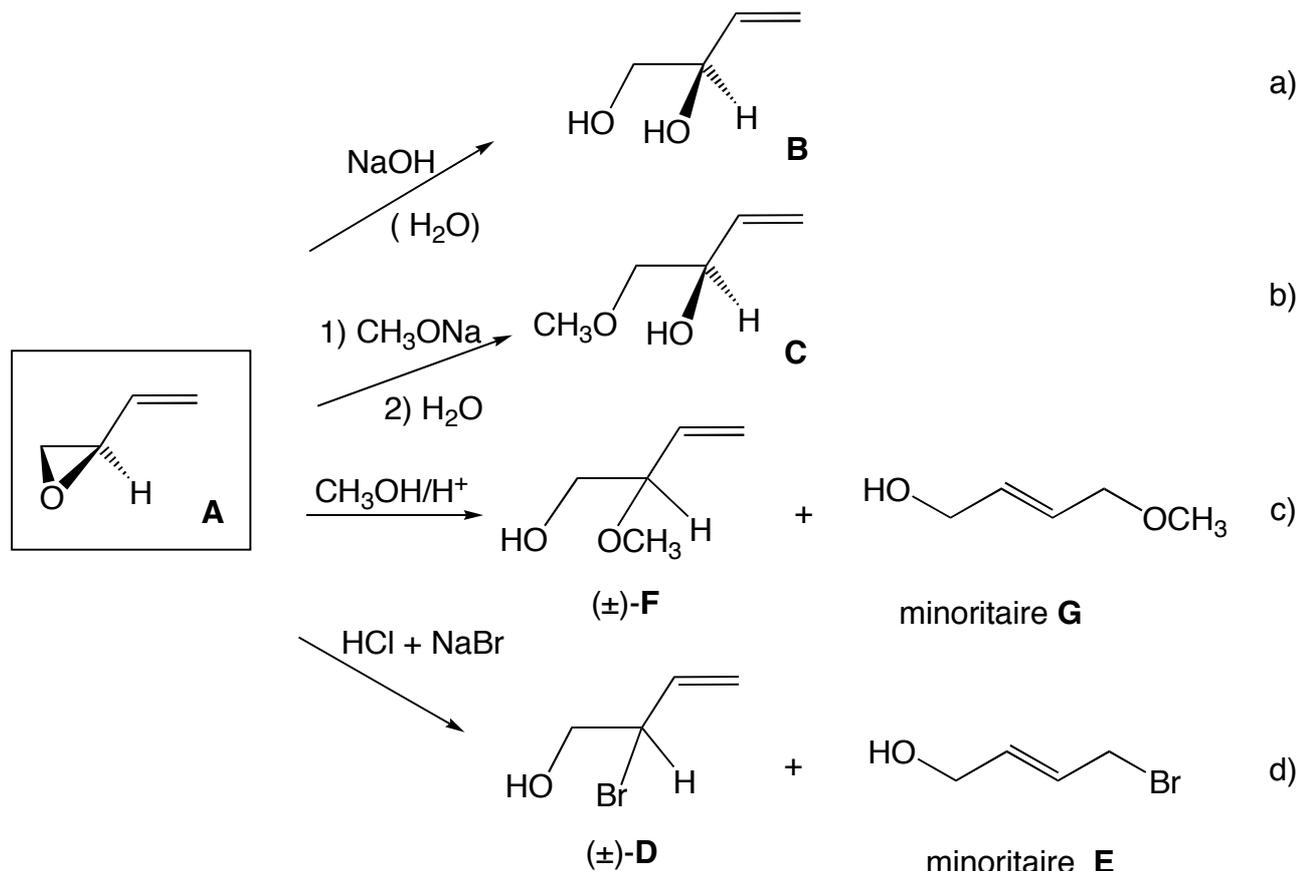
solvant	k (vitesse relative)	$\mu$ (debye)
Et <sub>2</sub> O	1	1,15
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1300	2,69

Décrire le mécanisme de la réaction et justifier l'influence du solvant sur la vitesse de substitution.

- Connaissez vous un autre mécanisme de substitution nucléophile ? Pourquoi ce dernier n'est-il pas favorisé dans ce cas.

### III) (25 mn) Chimie de l'époxyde A:

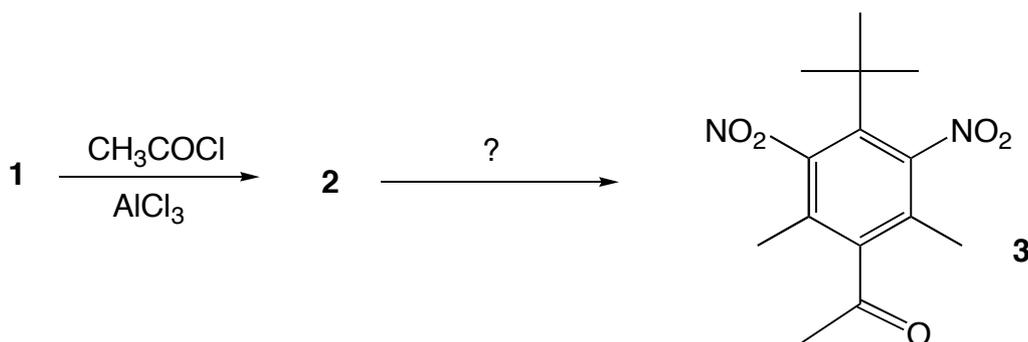
Expliquer les réactions suivantes et la stéréochimie des produits obtenus:



Dans le dernier cas, la présence d'HCl permettrait d'envisager la formation de dérivés chlorés. Donner leur structure et expliquer leur absence dans ces conditions.

### IV) (25 mn) Synthèse du musc cétone:

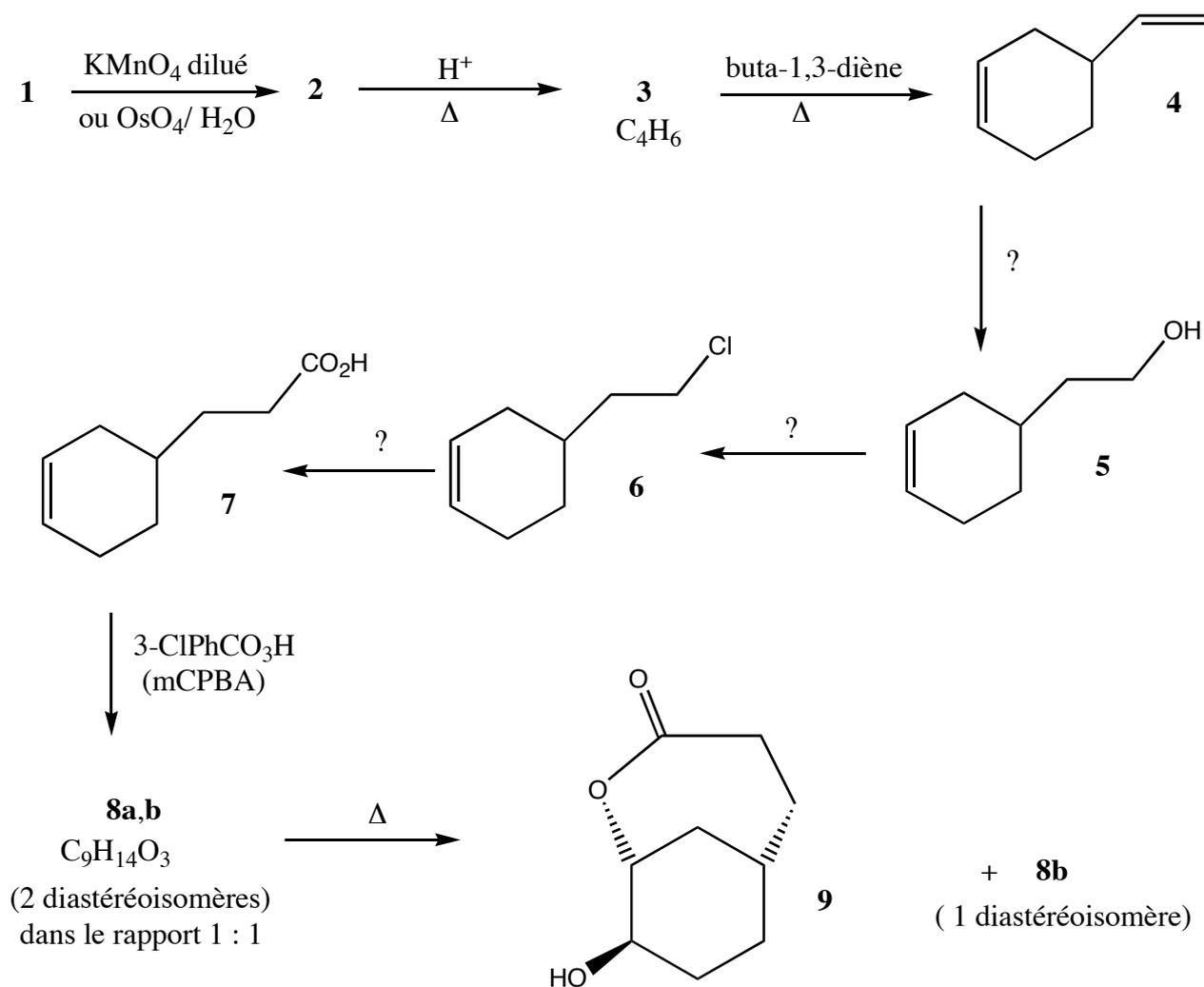
La synthèse du musc cétone **3** est réalisée à partir du *t*-butyl-3,5-diméthylbenzène **1**, selon la suite de réactions :



- Donner la structure des composés **1** et **2**.
- Indiquer les réactifs nécessaires pour réaliser la réaction **2** -> **3**.
- Expliquer la formation des composés **2** et **3** en donnant le mécanisme des réactions et en justifiant la régiosélectivité par la théorie de la mésomérie et par les effets stériques.

## V) (30 mn) Synthèse multiétapes:

On réalise la synthèse suivante à partir du but-2-ène **1**:

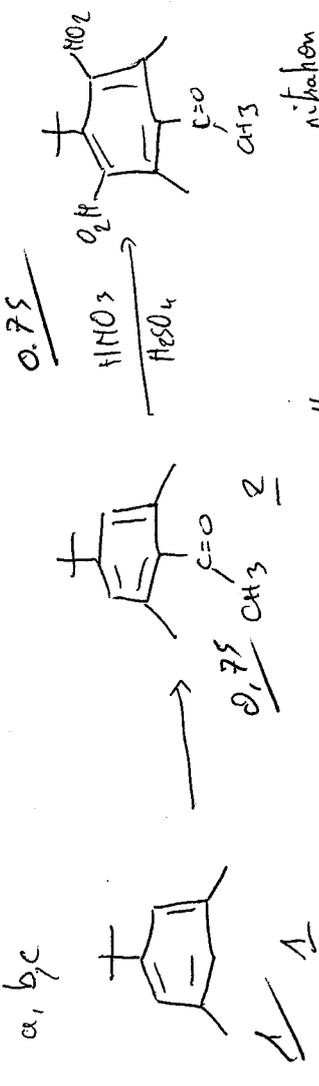


- 1) Compléter ce schéma de synthèse en donnant la structure des composés manquants **1**, **2**, **3** et **8**. Justifier leur formation. Le composé **8** est obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères **a**, **b** dans un rapport 1 : 1. Préciser la stéréochimie et expliquer leur formation.
- 2) Donner le nom des réactions conduisant aux composés **4** et **5**.
- 3) Donner la nature des réactifs pour les étapes **4** -> **5**; **5** -> **6** et **6** -> **7**.
- 4) Chauffé légèrement, le composé **8a** conduit au produit **9**, tandis que **8b** n'est pas affecté. Expliquer.



②

### IV Synthèse du musc estère

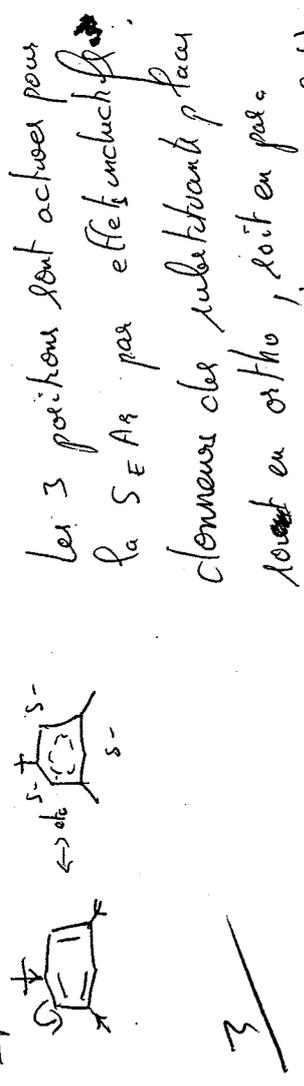


nitration  
 en ortho du  
 t-butyle et des  
 méthyles.  
 et en meta du  
 groupement  
 acylé

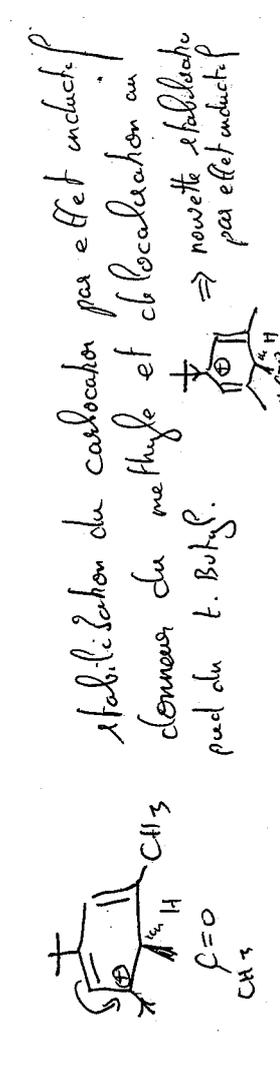
acylation en ortho  
 des méthyles et en para  
 du t-butyle

Des 3 positions de SE  
 possibles celle-ci est la  
 moins stériquement encombrée

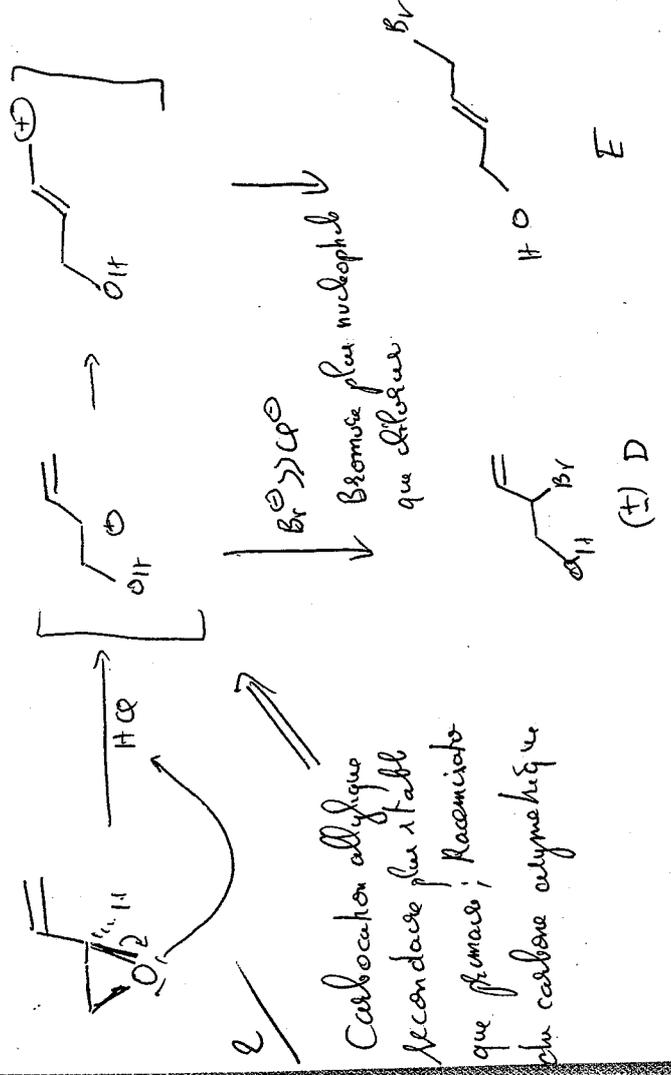
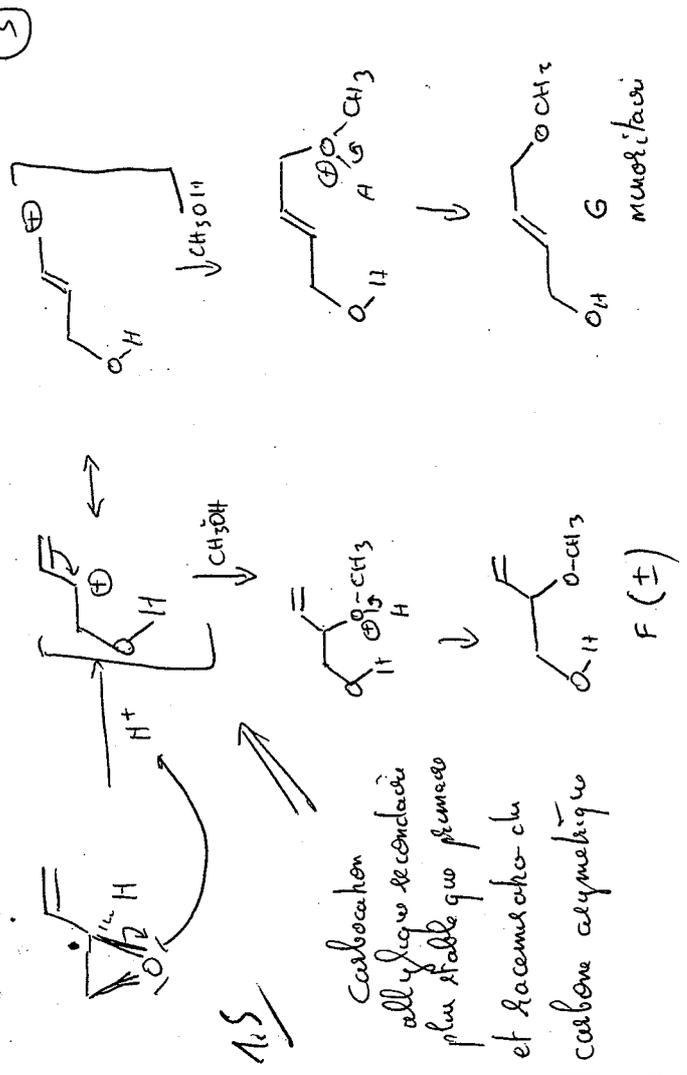
### Aspect réactionnel et cinétique

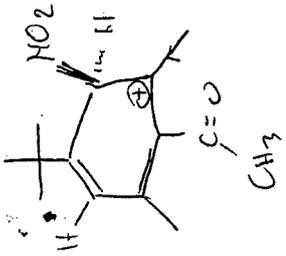


### Aspect sélectivité



③

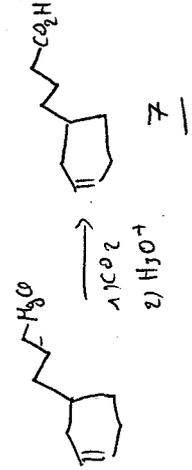
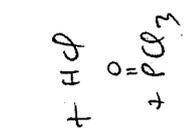
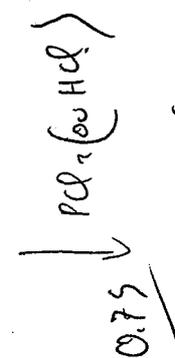
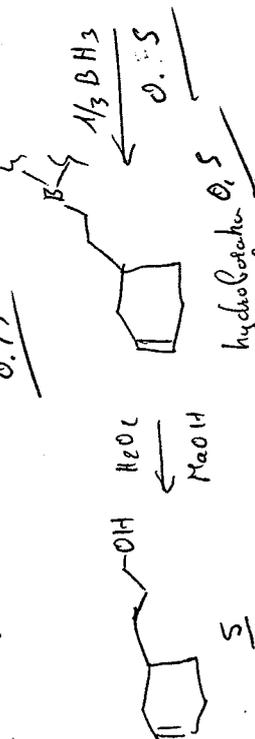
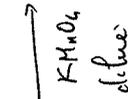
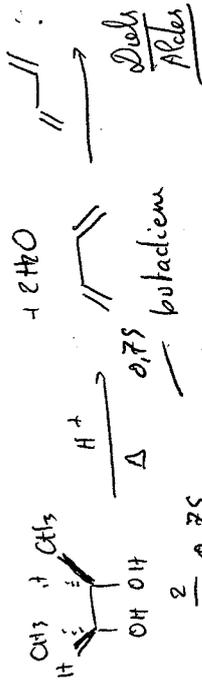
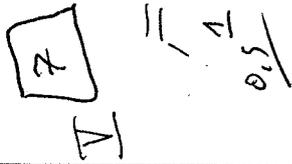




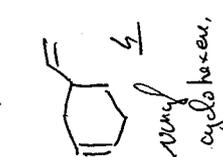
Stabilité du carbocation par effet inductif du méthyle.

On remarque que de ce cas le carbocation n'apparaît pas au pic du spectre acyle (c'est mieux)

On remarque que de ce cas le carbocation n'apparaît pas au pic du spectre acyle (c'est mieux)



0.75



hydroboration

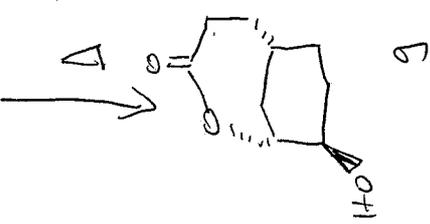
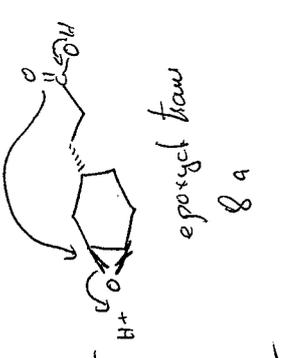
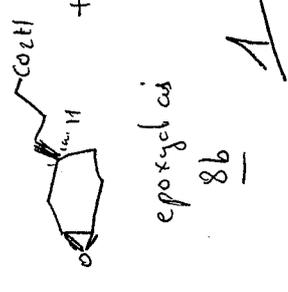
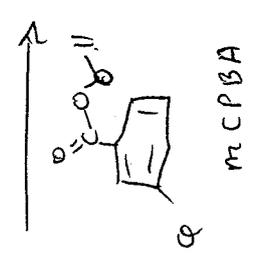
sur polymère diméthacrylique monosubstitué



0.75

5

7



L'isomère 8a peut conduire au produit 9 par attaque anti de l'époxyde