

EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE

2^{ème} semestre

Durée 2h

NOM : PRENOM :

Données :

Table de spectroscopie Infra-Rouge

Fonction	Liaison	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
Acide	O-H	3400-3560
Aldéhydes	C=O	1720-1740
Cétones aliphatique	C=O	1710-1730
Cétones aromatique	C=O	1675-1685
Acide aliphatique	C=O	1708-1713
Acide aromatique	C=O	1687-1695

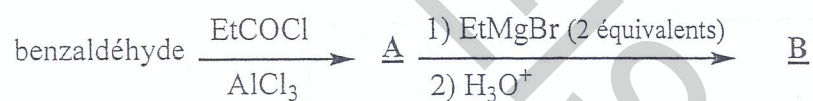
Table de RMN du proton

Type de proton	δ ppm	Type de protons	δ ppm
CH ₃ - R	0,8 à 1,2	-CH-C=C-	1,6 à 2,2
-CH ₂ -R	1,2 à 1,5	H ₂ C=C<	4,5 à 5,9
-CH-C=O	2,0 à 2,7	Ar-H	6,5 à 8,9
-CH-O-C=O	3,7 à 4,8	R-COOH	10 à 13

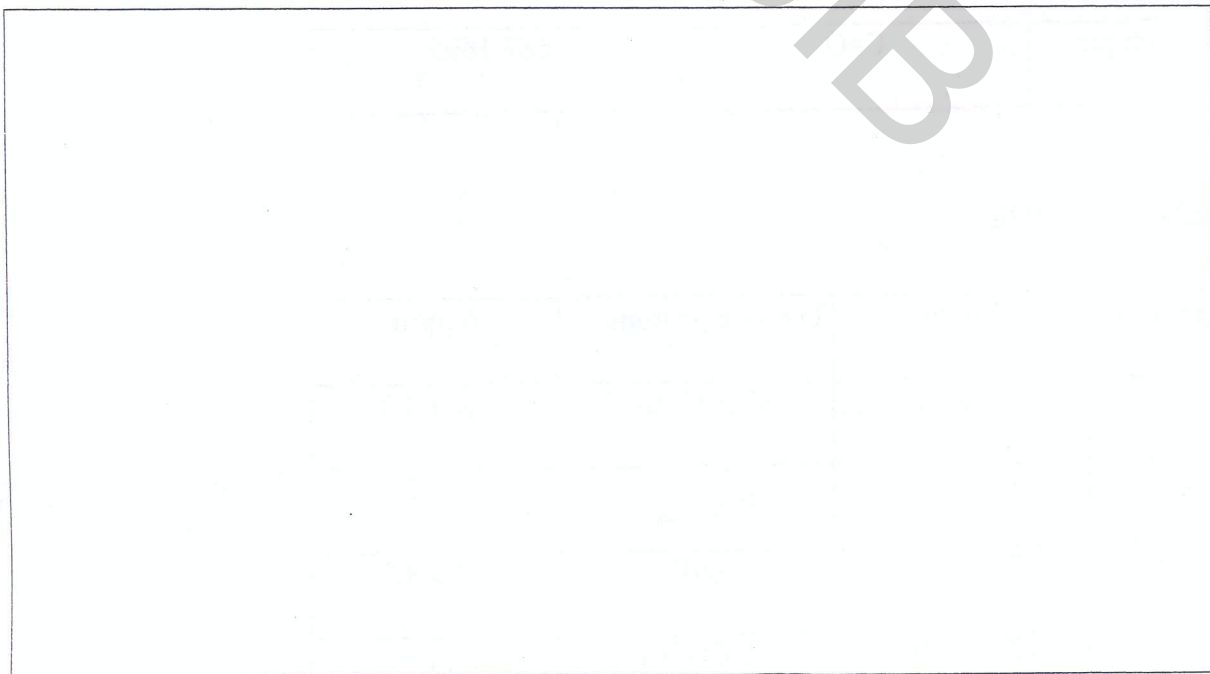
Ne rien écrire ici

EXERCICE 1

On considère la suite réactionnelle suivante :



1) Déterminer les structures des composés A, B, C et D.



2) Le spectre RMN ^1H du composé D montre les signaux suivants :

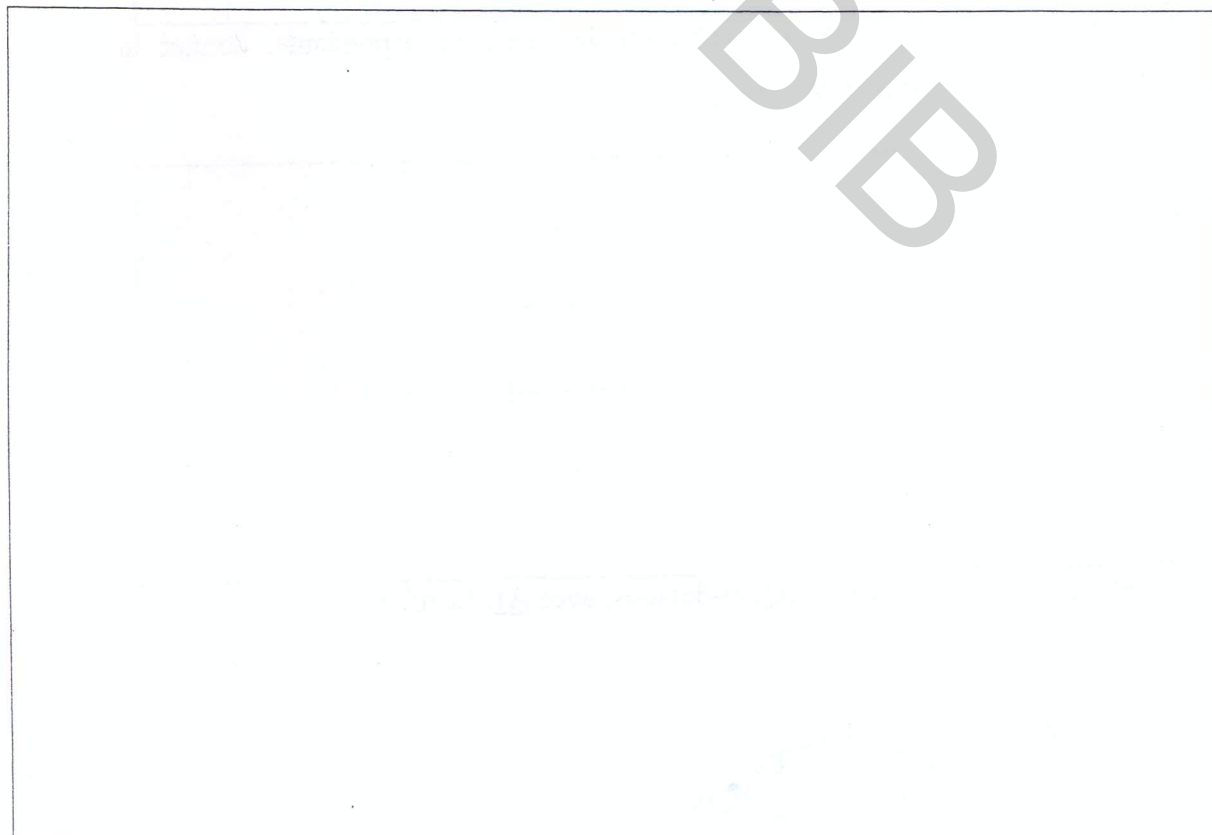
- Un triplet vers 1,18 ppm intégrant 3 protons
- Un quadruplet vers 2,59 ppm intégrant 2 protons
- Un signal massif entre 7,55 et 8,76 ppm intégrant 4 protons
- Un singulet vers 11,07 ppm intégrant 1 proton

Le spectre Infra-Rouge de D fait apparaître plusieurs bandes d'absorption parmi lesquelles une bande vers 1680 cm^{-1} , une vers 1690 cm^{-1} , et une autre bande large vers 3450 cm^{-1} .

a) Indiquer à quoi correspondent les trois bandes d'absorption du spectre Infra-Rouge de D.

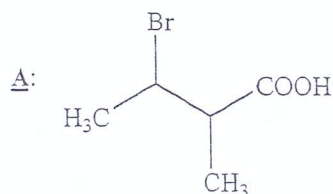


b) Proposer pour chaque signal du spectre RMN ^1H , le groupe de protons pouvant lui correspondre.

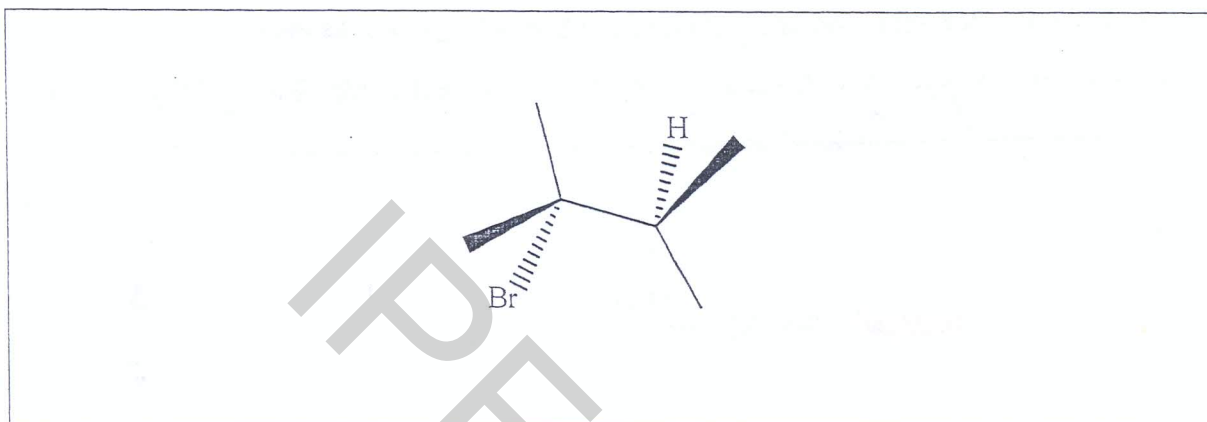


EXERCICE 2

Soit le composé A représenté par la structure chimique plane ci-dessous:



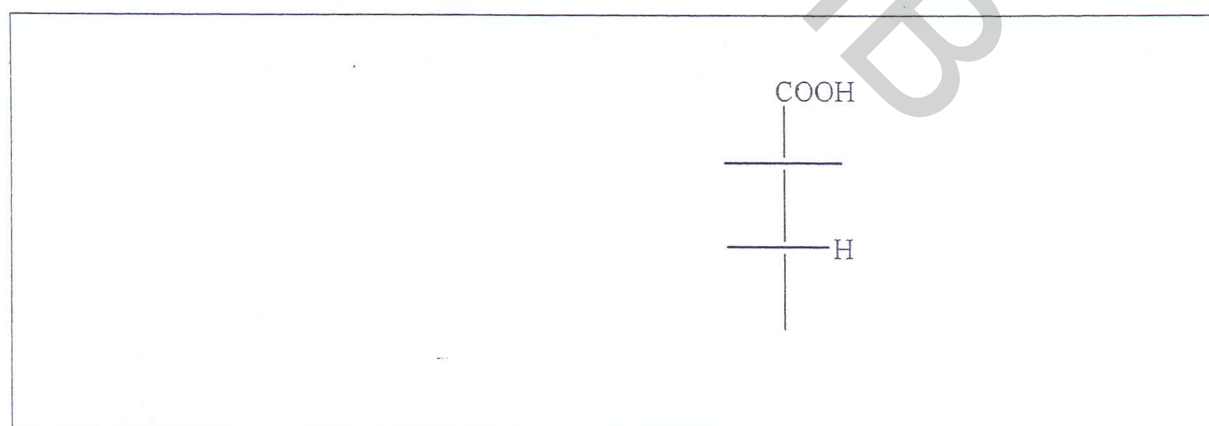
1) Compléter la représentation de Cram du stéréoisomère A de configuration (2S,3R) noté A1.



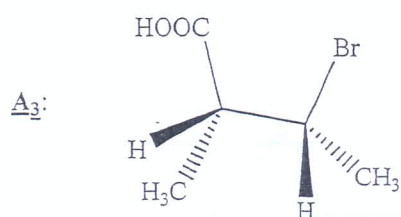
2) Donner le nom systématique complet de A1.



3) En justifiant votre réponse par la représentation de Cram correspondante, donner la projection de Fischer de A2, énantiomère de A1.



4) Donner la relation du stéréoisomère de A3, ci-dessous, avec A1. Justifier.



5) Donner la projection de Newman de A1 selon l'axe $C_2 \rightarrow C_3$ (d'après la nomenclature).

6) A1 et A3 sont soumis respectivement à un chauffage dans le méthanol en présence de deux équivalents de MeO^-Na^+ . Après hydrolyse acide, on obtient respectivement et uniquement les produits B1 et B3 de formule brute ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

a) Déterminer la structure plane commune de B1 et B3.

b) De quel type de réaction s'agit-il ?

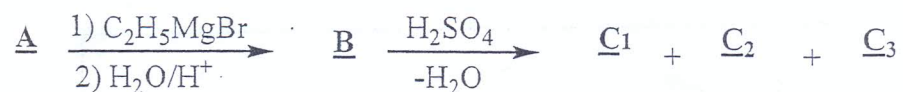
c) Préciser les configurations de B1 et de B3 et la relation d'isomérisie.

EXERCICE 3

L'analyse élémentaire d'une cétone chirale A de formule $C_xH_yO_z$ et de masse molaire 148 g.mol^{-1} a donné les résultats suivants : $\%C = 81$; $\%H = 8$. La résonance magnétique révèle la présence d'un groupe phényle monosubstitué.

1) Déterminer la formule brute de A.

2) A traité par l'iodure d'éthylmagnésium dans l'éther anhydre donne le composé B. Déshydraté en milieu acide, B engendre trois alcène C1, C2 et C3.

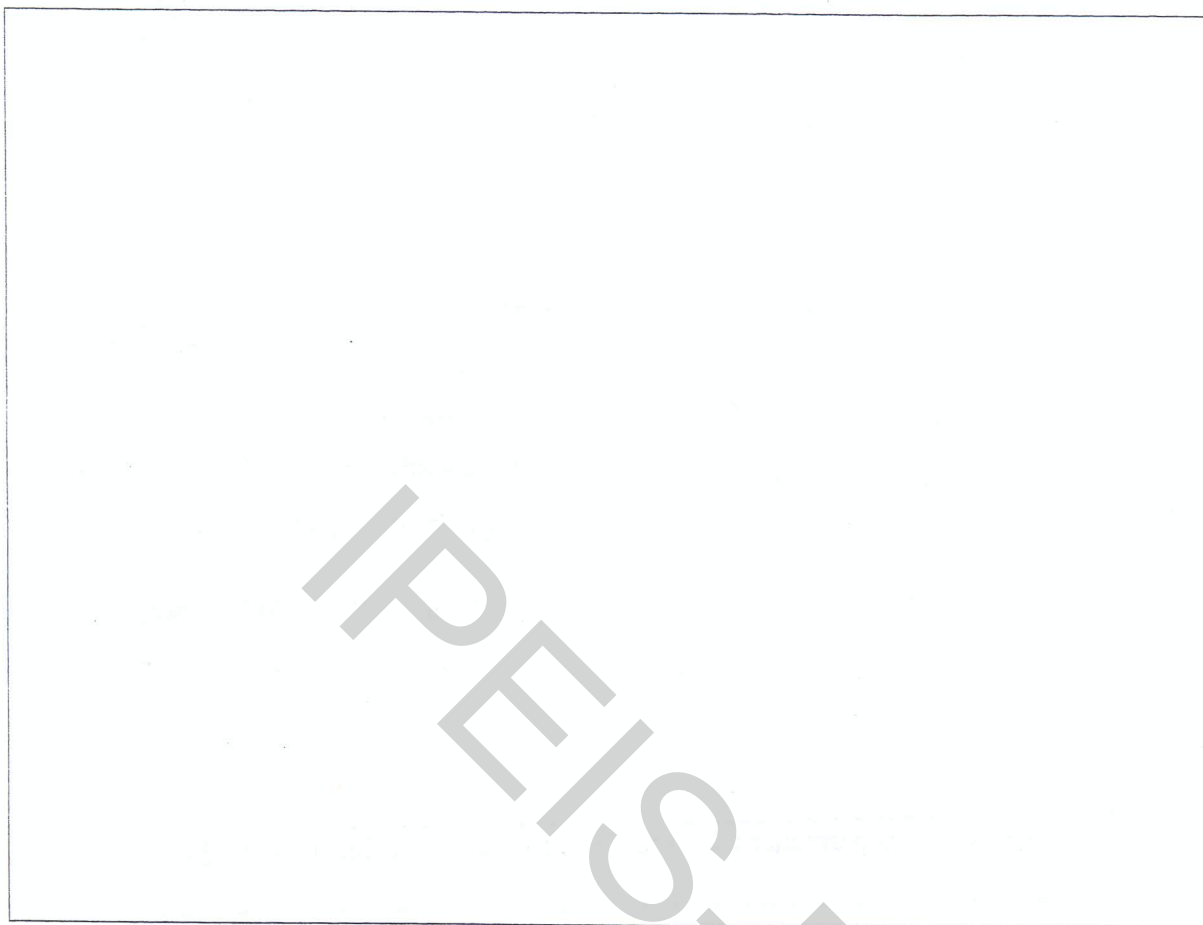


Sachant, d'une part que C1 est un alcène tétrasubstitué et majoritaire et que, d'autre part, C3 est obtenu minoritairement, déduire les structures semi-développées de A, B, C1, C2 et C3.

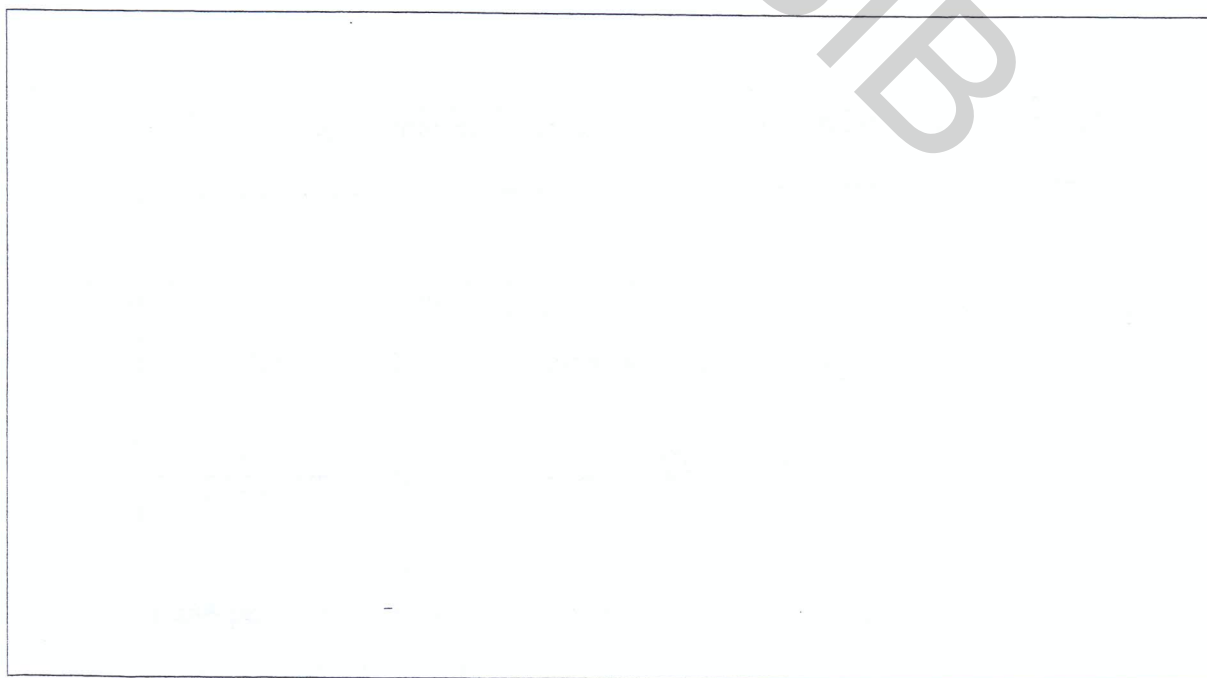
3) Citer deux tests complémentaires permettant de caractériser la fonction chimique de A.

4) En réalité le composé A est de configuration « R ». Le représenter dans l'espace.

5) Représenter les stéréoisomères de B que l'on notera B₁ (2R, 3R) et B₂ en précisant la configuration absolue de chaque carbone asymétrique. Quelle est la relation entre B₁ et B₂ ?



6) Représenter C₂ dans la configuration géométrique « E » et donner la configuration absolue de son carbone asymétrique.



7) Dans cette question, on ne tiendra pas compte de l'aspect stéréochimique des produits.

On considère la séquence réactionnelle suivante :

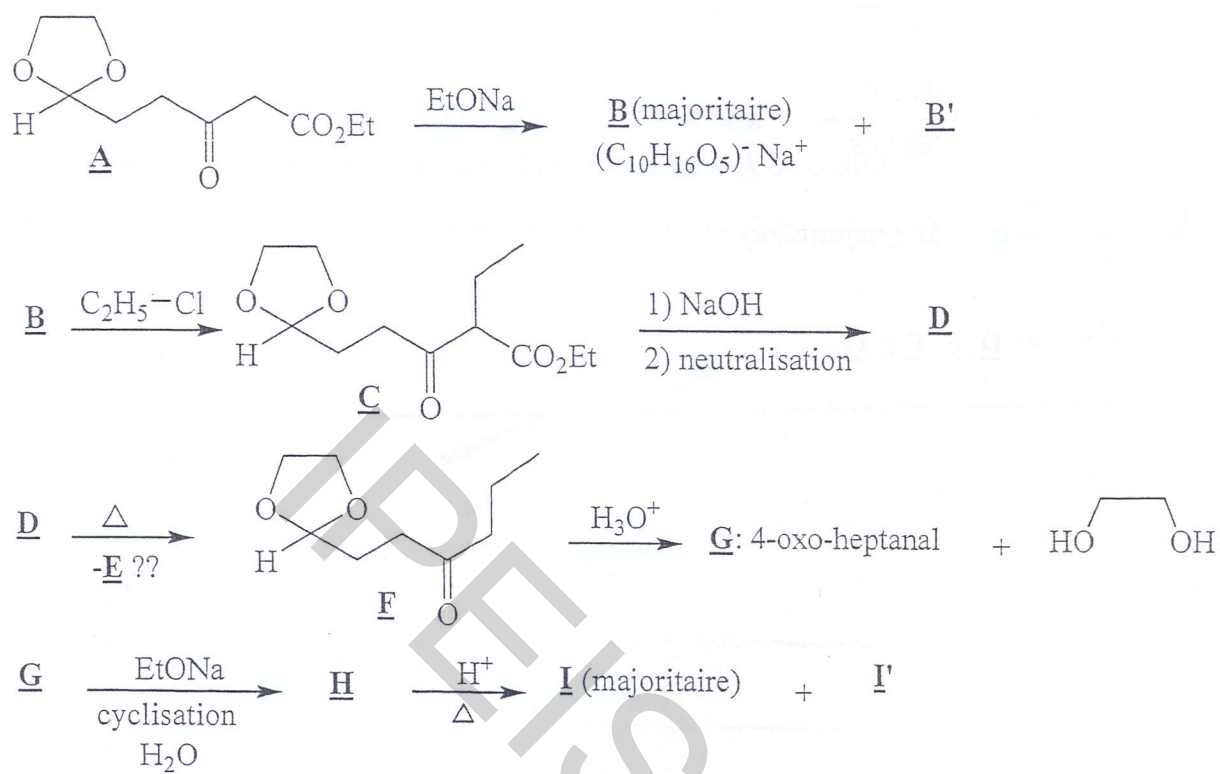


Identifier les composés D, E, F et G.

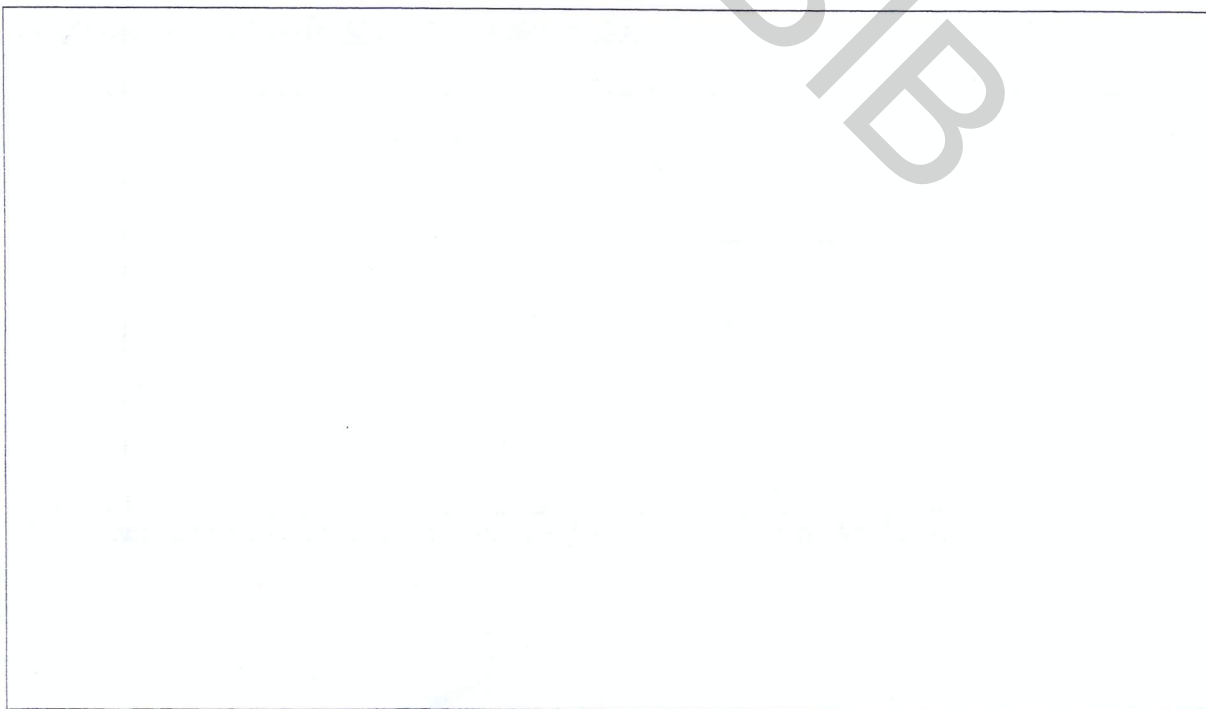


EXERCICE 4

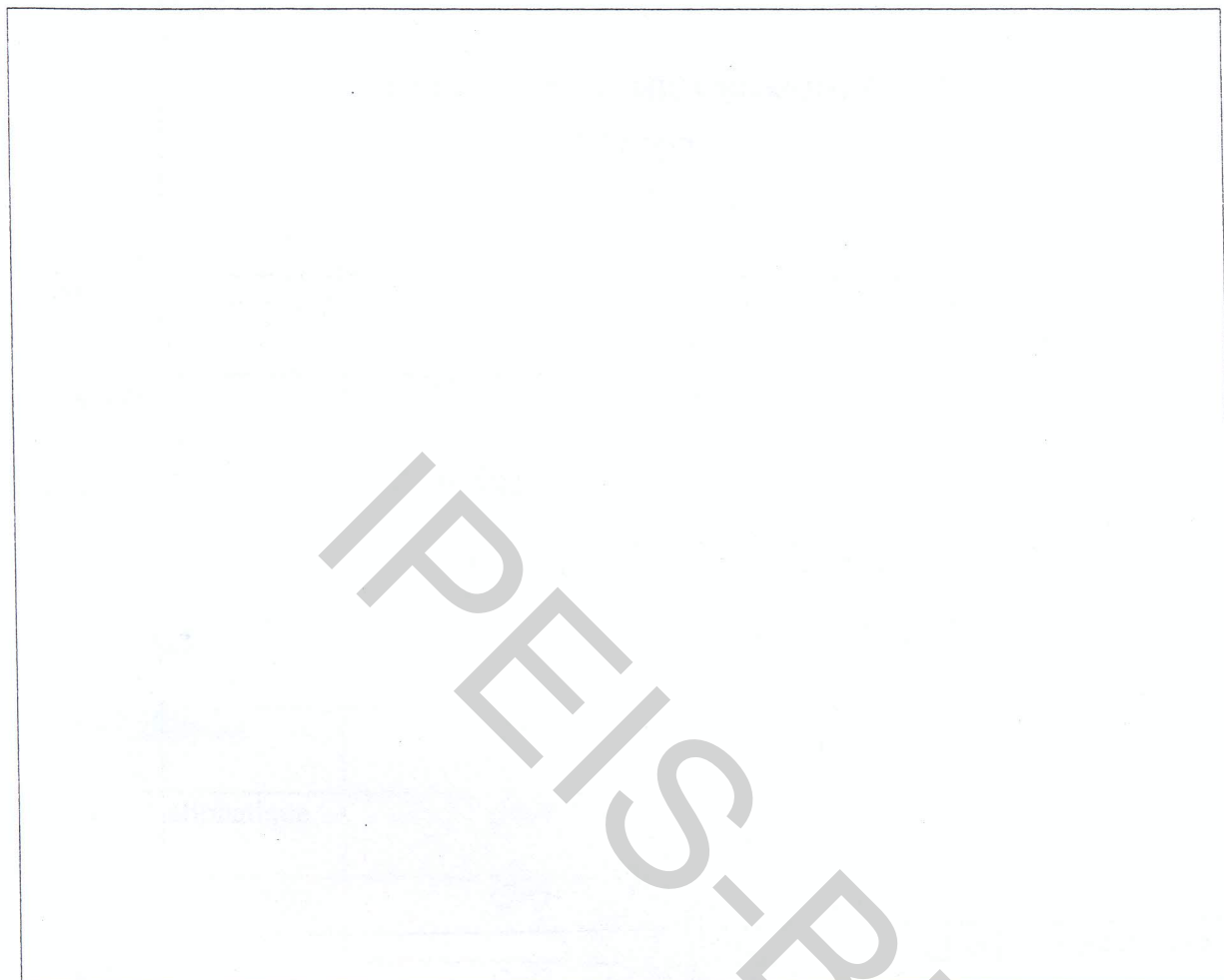
Soit la suite réactionnelle suivante :



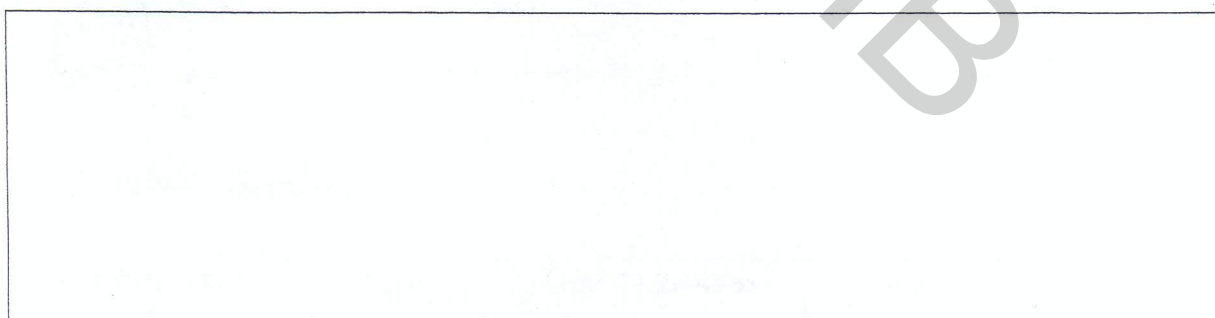
1) Donner les structures des produits B et B' (même formule brute). Justifier la régiosélectivité de cette réaction.



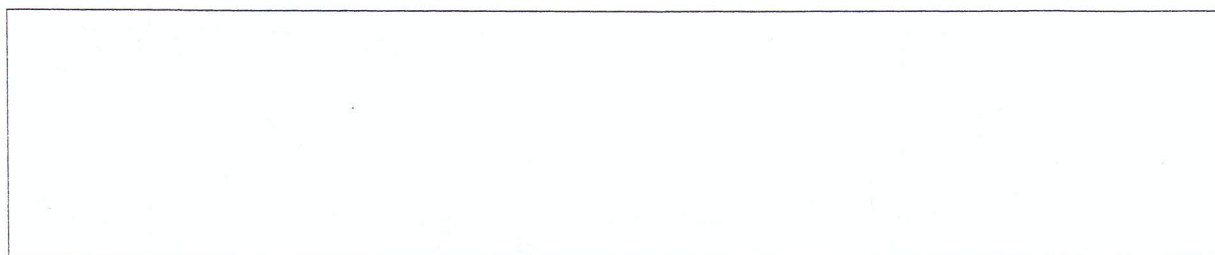
2) Quel est le type de la réaction de formation de C et détailler le mécanisme de sa formation ?



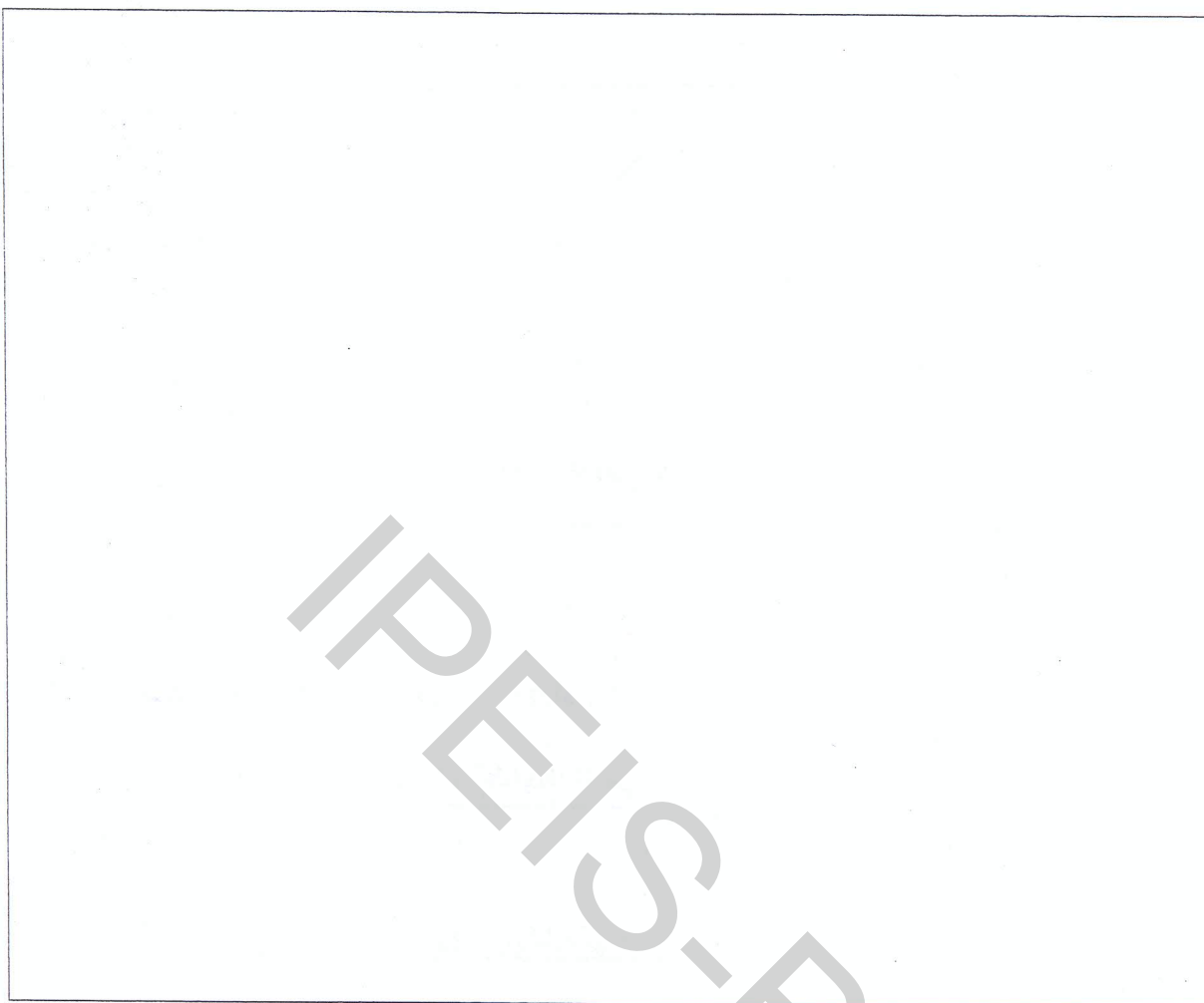
3) Donner la structure de D.



4) Donner la structure du produit éliminé E et préciser la nature de la réaction.



5) Donner la structure de G puis le mécanisme détaillé de formation de H.



6) Donner les structures de I et I'.

