

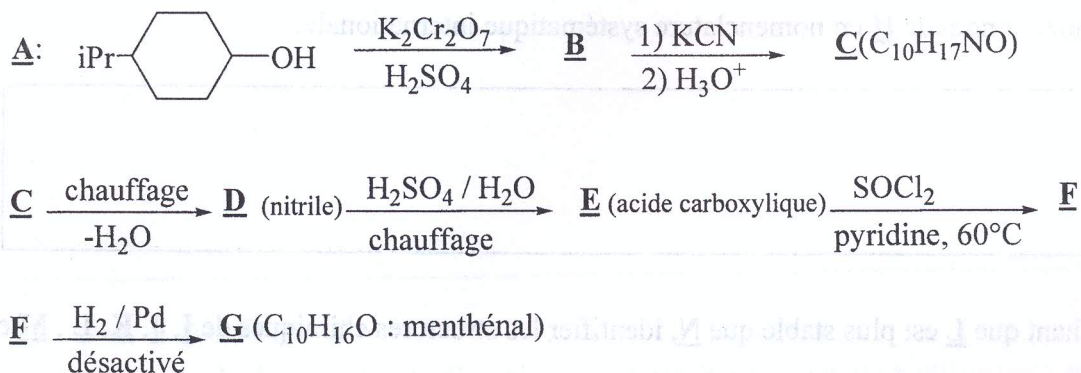
EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE

2^{ème} semestre
Durée 2h

NOM : PRENOM :
Salle : Place n° CIN.

EXERCICE I

I) Le menthénal **G** peut être synthétisé à partir du composé **A** selon la suite réactionnelle suivante :

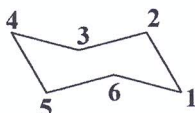


1) Donner le nom de **A** selon la nomenclature systématique internationale.

2) Le composé **A** peut-il présenter l'isomérisation géométrique ? Justifier.

3) Le composé A peut-il présenter l'isomérisation optique ? Justifier.

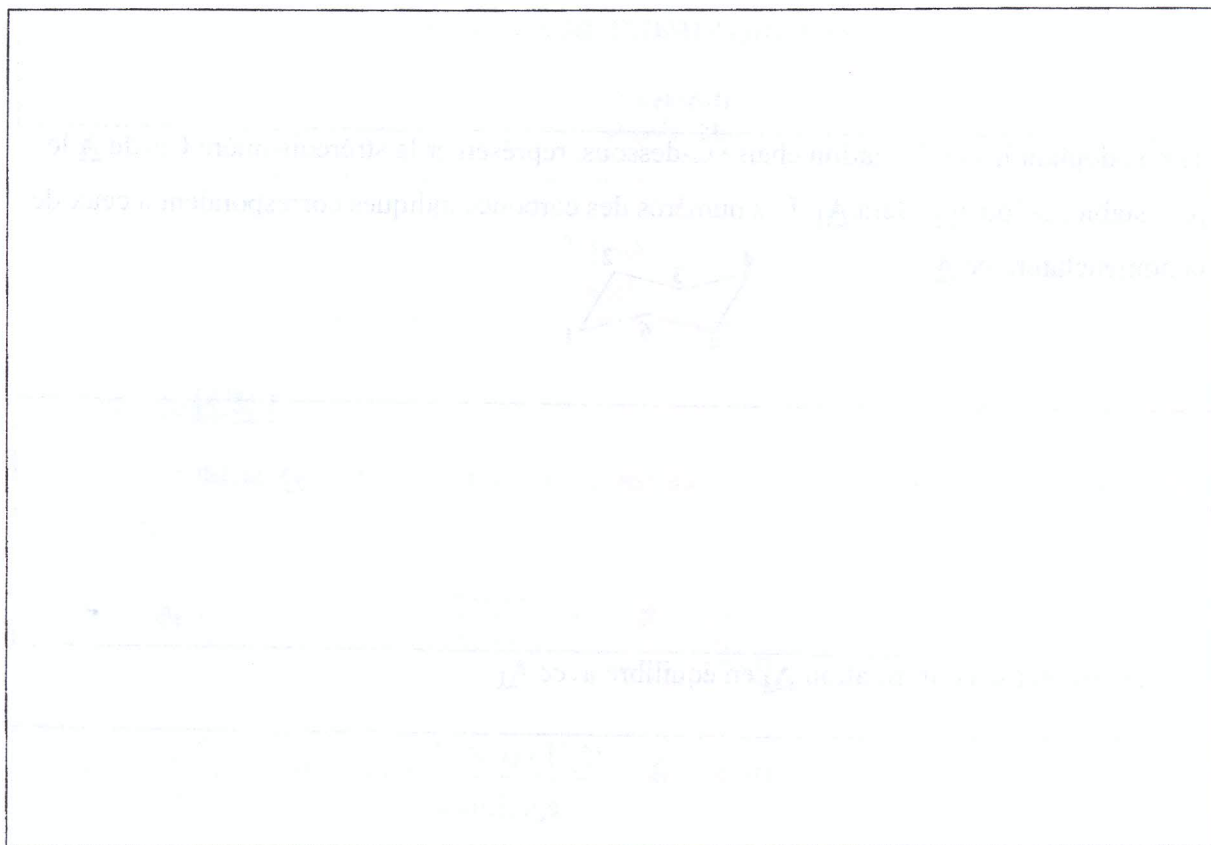
4) En adoptant la conformation chaise ci-dessous, représenter le stéréoisomère Cis de A le plus stable, qu'on appellera A₁. Les numéros des carbones indiqués correspondent à ceux de la nomenclature de A.



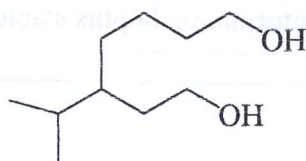
5) Représenter la conformation A₂ en équilibre avec A₁.

6) Représenter les isomères de configuration Trans de A, qu'on appellera A₃ et A₄. Parmi tous les isomères de A, désigner celui qui a la conformation la plus stable. Justifier.

7) Sachant que le composé E est l'acide 4-isoproylcyclohex-1-ène carboxylique, donner toutes les structures chimiques planes de B à G.

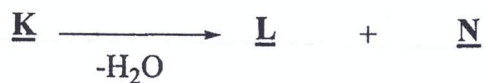
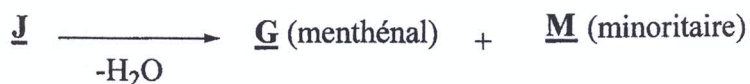
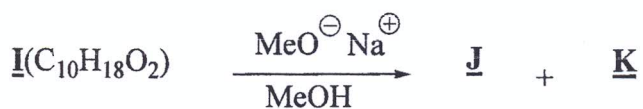


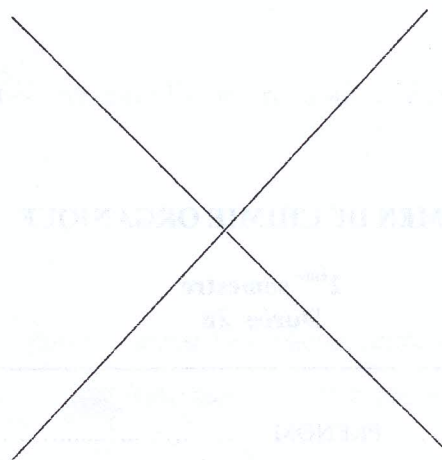
II) Une autre méthode de synthèse de G, réalisée en deux étapes, consiste à utiliser comme substrat de départ, le diol H.



H

La séquence réactionnelle débute par une oxydation douce de H en présence de PCC (Pyridine Chloro Chromate). Il se forme un produit I de formule brute $C_{10}H_{18}O_2$. Celui-ci est soumis aux réactions suivantes :





Ne rien écrire ici

J et K sont des isomères de position. M, N et L sont des isomères du menthénal G.

1) Donner le nom de H en nomenclature systématique internationale.

--

2) Sachant que L est plus stable que N, identifier les structures chimiques de I, J, K, L, M et N.

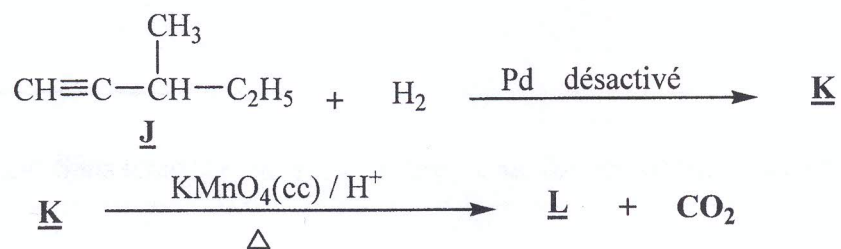
<u>I</u>	<u>J</u>
<u>K</u>	<u>M</u>

<u>L</u>	<u>N</u>
----------	----------

3) Citer un test spécifique de la fonction chimique dans I.

EXERCICE II

1) On fait subir à l'alcyne J de structure ci-dessous les réactions suivantes:



L est un acide optiquement actif de configuration absolue R.

1-a) Le composé J est-il chiral ? Justifier

1-b) Représenter J dans l'espace et donner son nom en nomenclature internationale.

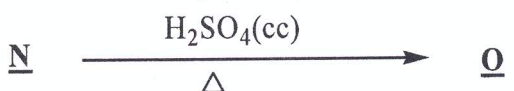
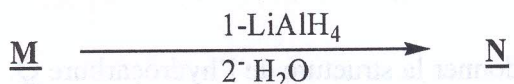
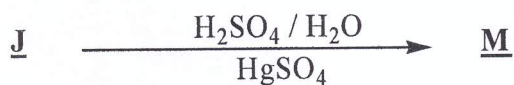
Cram

Nom

1-c) Donner les structures planes des composés K et L.

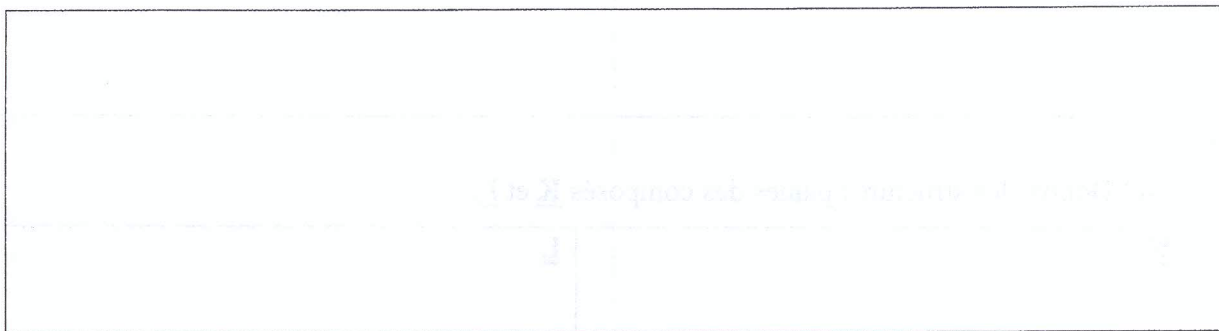
<p><u>K</u></p>	<p><u>L</u></p>
-----------------	-----------------

2) Sur le composé J de configuration R, on réalise la série de réactions suivantes :

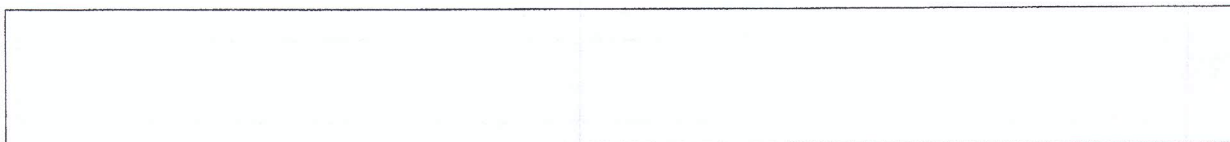


2-a) Détailler le mécanisme de formation de M et donner sa structure semi-développée.

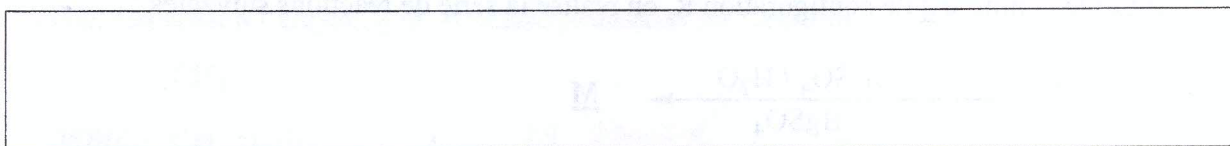
2-b) N est, en fait un mélange de stéréoisomères, les présenter dans l'espace.



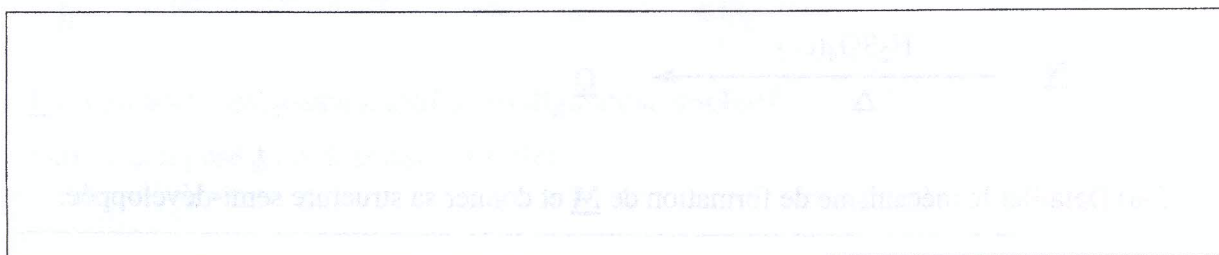
- Préciser la relation stéréochimique entre ces isomères.



- Que peut-on dire alors de l'activité optique de ce mélange ?

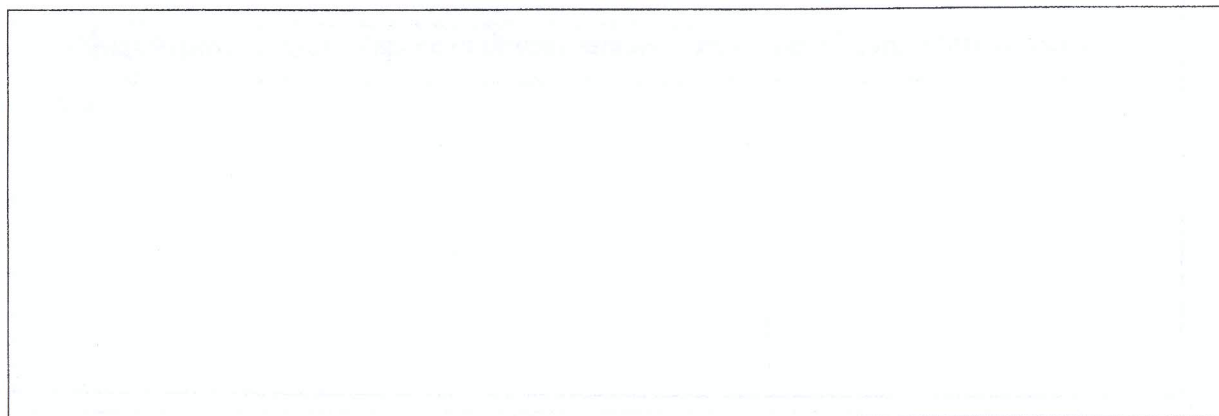


2-c) Sans tenir compte de la stéréochimie, donner la structure de l'hydrocarbure Q.

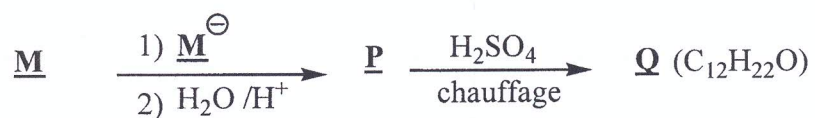


3) Traitée par une base forte, la cétone M conduit à la formation du carbanion M[⊖].

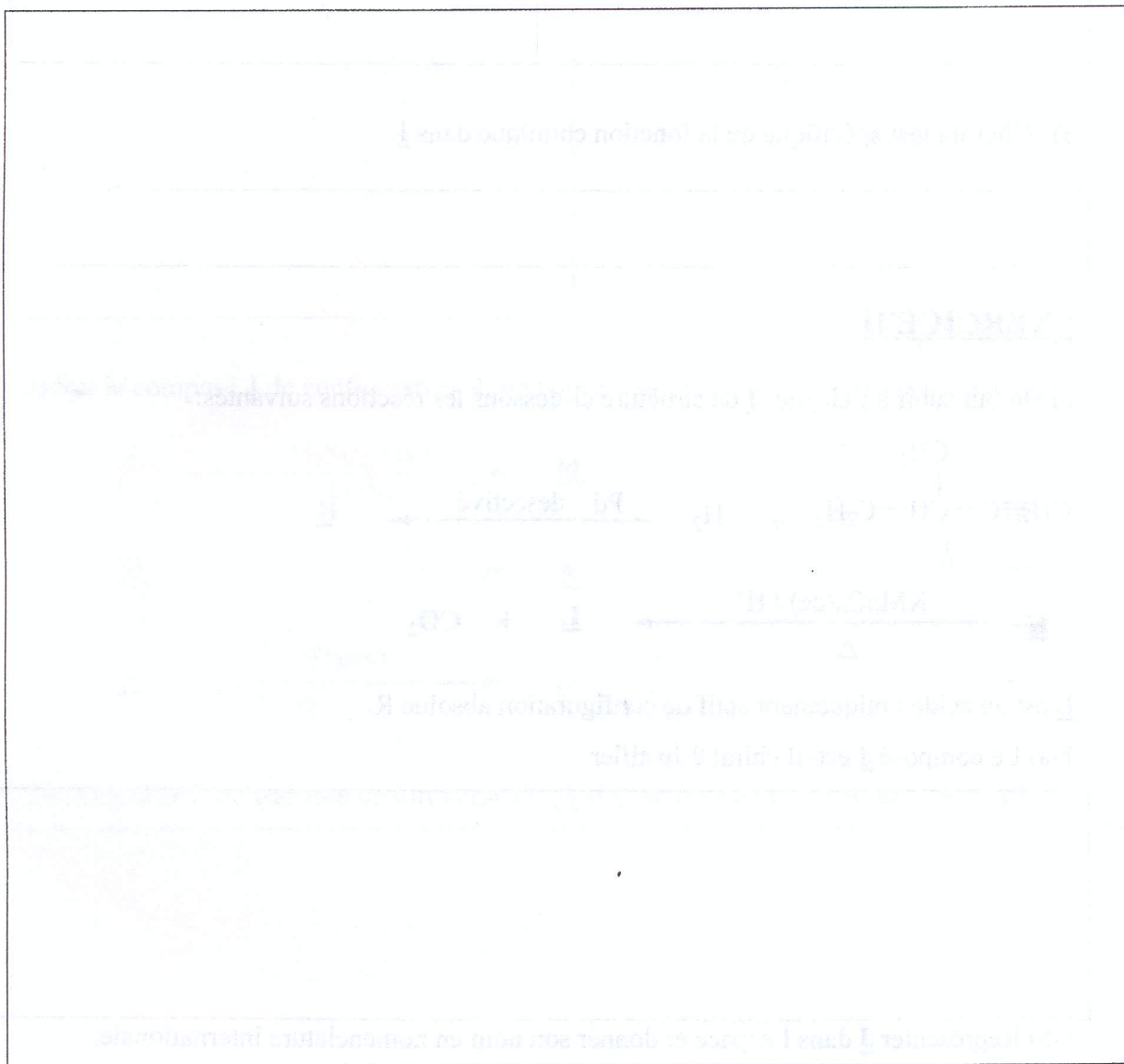
3-a) Expliquer la stabilité de M[⊖].



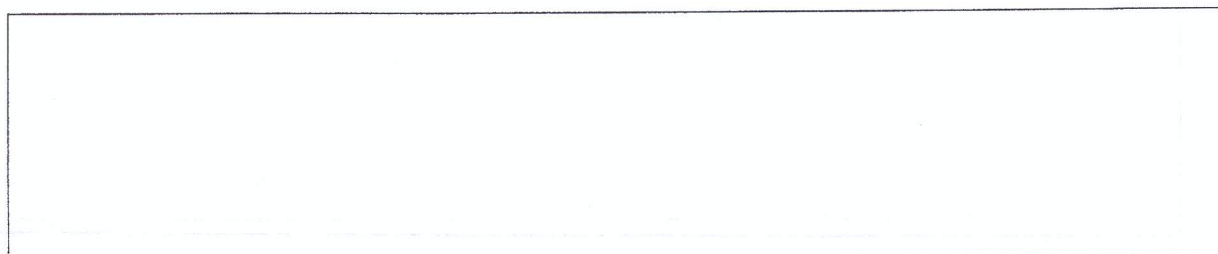
- On réalise maintenant, à partir de la cétone **M**, la synthèse du composé **Q** selon le schéma réactionnel ci-dessous:



3-b) Sans tenir compte de la stéréochimie, donner les mécanismes de formation de **P** et **Q**.



3-c) Quelle est la structure du produit minoritaire **Q'**, obtenu dans cette crotonisation?



EXERCICE III

Données :

Table de RMN du proton

Protons CH ₃	δ ppm	Protons CH ₂	δ ppm	Proton CH	δ ppm
CH ₃ -R	0,9-1,3	CH ₂ -R	1,2-1,4	CH-R	1,5
CH ₃ -C-C=O	1,05-1,3	CH ₂ -C-O	1,9	CH-CO-R	2,7
CH ₃ -C-O-	1,15-1,4	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-Ar	3
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -CO-R	2,4	CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -CO-R	2,1-2,2	CH ₂ -Ar	2,6-2,7	CH-O-	3,5-3,9
CH ₃ -Ar	2,3	CO-CH ₂ -CO	3,4-3,6	CH-Cl	4,2
CH ₃ -O-R	3,3-4	CH ₂ -Cl	3,6	CH-NO ₂	4,7

Protons portés à un hétérotome : R-CO-OH : 10,5 - 12,5ppm

R-OH : 0,7 - 5,5 ppm

Table d'Infra-Rouge

Liaison	Nombre d'ondes en cm ⁻¹
C=C	1600-1650
C≡C	2100-2220
C≡N	2100-2250
O-H	3300-3600
C-O-C (éthers, esters)	1050-1250
C=O cétones, aldéhydes	1650-1740
C=O acides carboxyliques	1660-1740
C=O esters	1700-1750

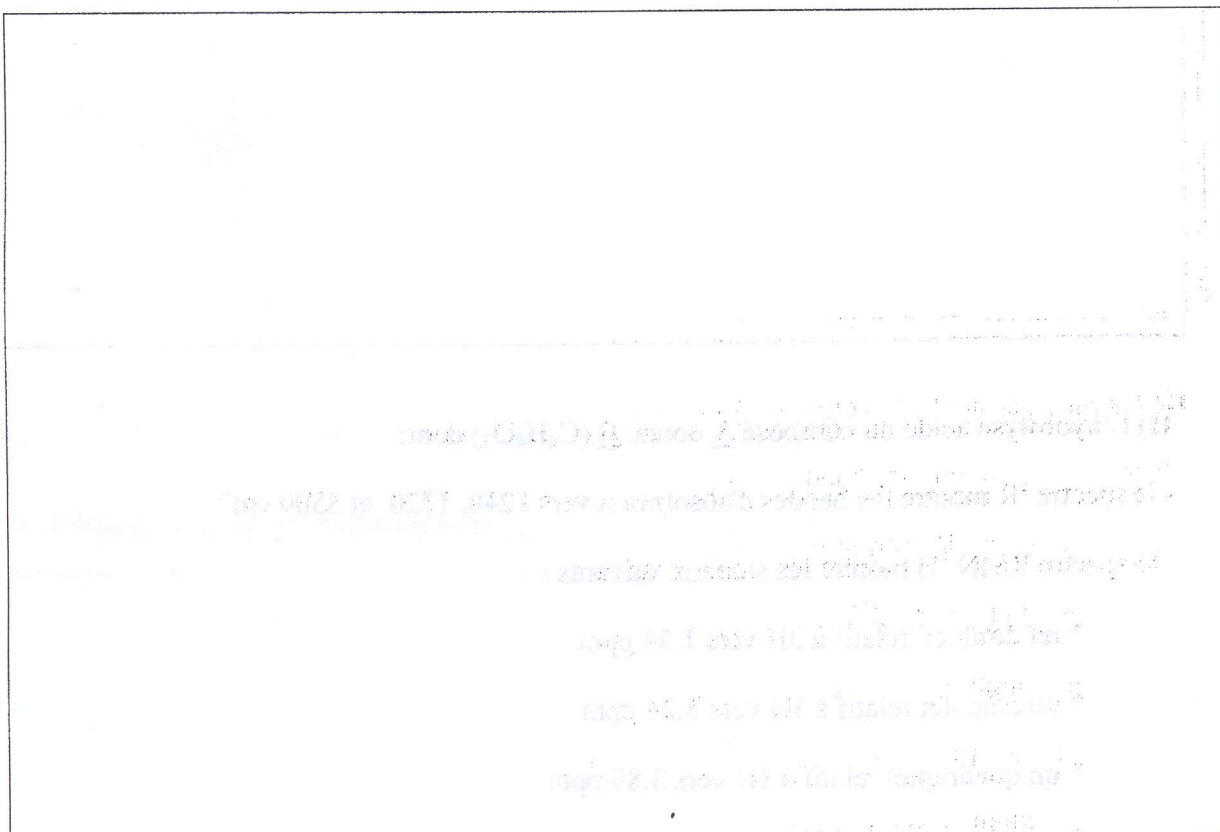
I) On considère un composé A (C_4H_8NO).

Le spectre IR montre notamment les bandes d'absorption vers 2230 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} .

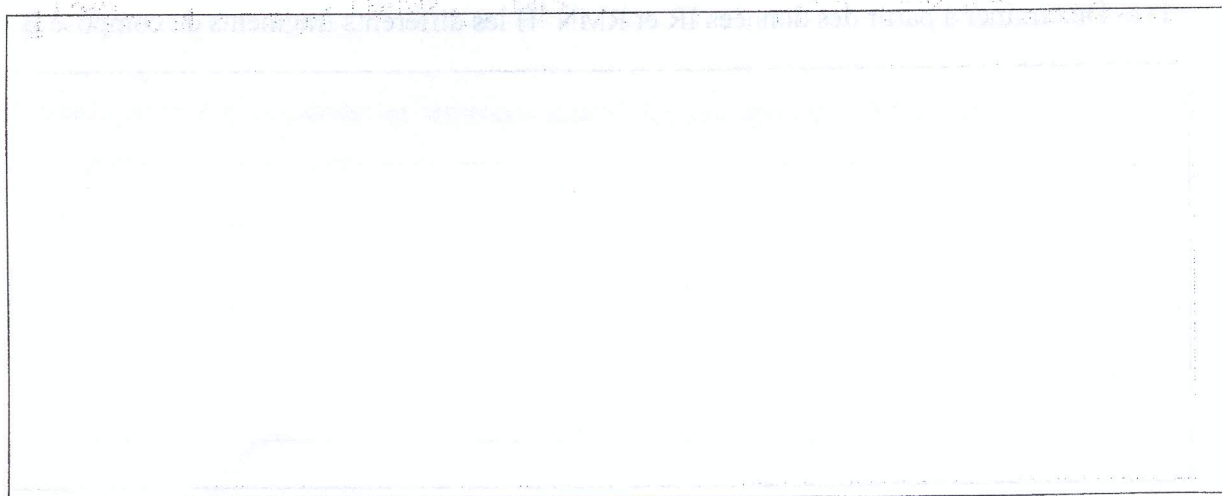
L'analyse spectroscopique par RMN du proton donne les signaux suivants:

- un signal relatif à 3H
- un signal relatif à 3H
- un signal relatif à 1H

1) En interprétant les données spectroscopiques précédentes, déterminer la structure de A.

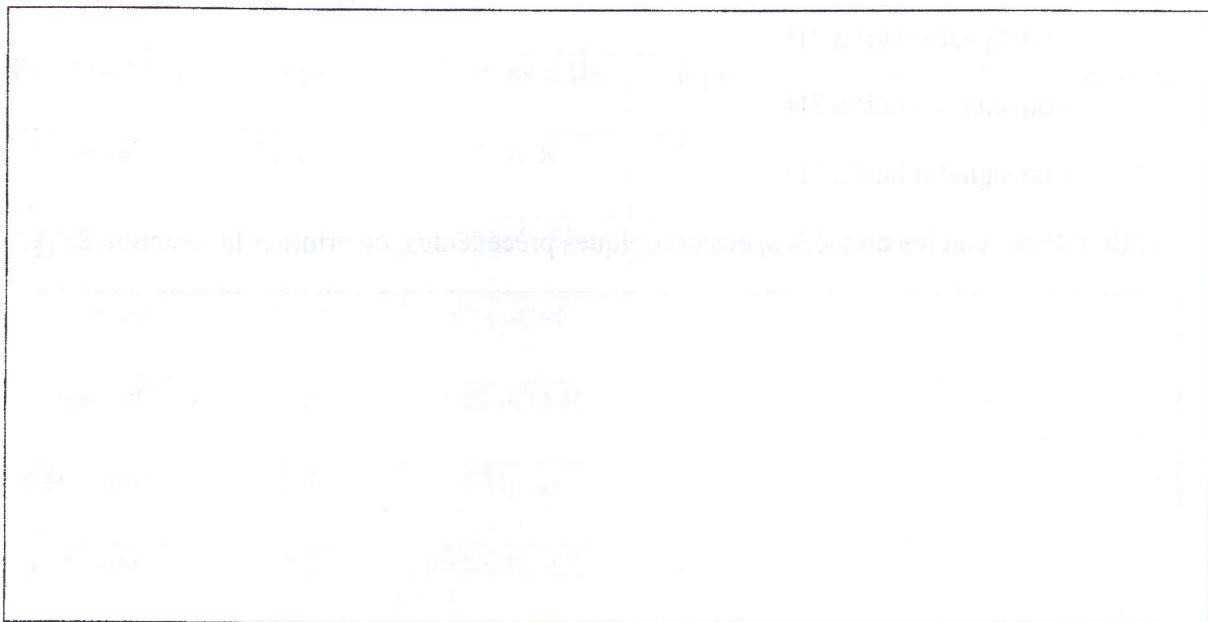


2) Indiquer la multiplicité de chacun des trois signaux du spectre RMN du proton.



3) Proposer une structure de l'isomère bifonctionnel **A'** de **A** dont:

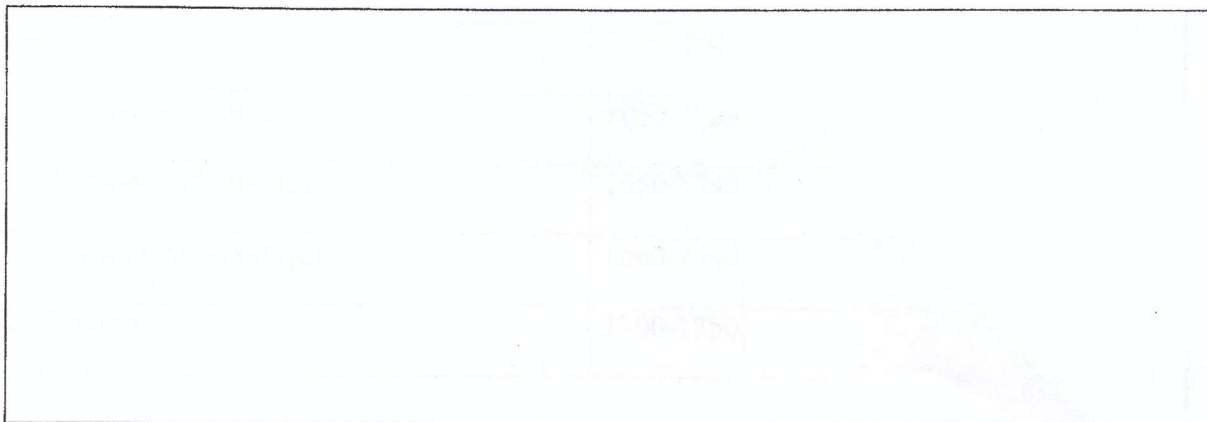
- le spectre IR présente les bandes d'absorption vers 2230 et 3300 cm^{-1} .
- le spectre RMN ^1H montre la présence de deux singulets uniquement.



II) L'hydrolyse acide du composé **A** donne **B** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) dont:

- le spectre IR montre les bandes d'absorption vers 1240, 1720 et 3500 cm^{-1} .
- le spectre RMN ^1H montre les signaux suivants :
 - * un doublet relatif à 3H vers 1,34 ppm
 - * un singulet relatif à 3H vers 3,24 ppm
 - * un quadruplet relatif à 1H vers 3,89 ppm
 - * un singulet relatif à 1H vers 11 ppm

1) a- Déterminer à partir des données IR et RMN ^1H les différents fragments du composé **B**



Signal	Chemical Shift (ppm)	Integration	Assignment
1.2	1.2	3H	CH ₃
1.8	1.8	3H	CH ₃
2.1	2.1	3H	CH ₃
2.4	2.4	3H	CH ₃
3.8	3.8	2H	CH ₂
4.1	4.1	2H	CH ₂
7.2	7.2	1H	CH
7.4	7.4	1H	CH
7.6	7.6	1H	CH
7.8	7.8	1H	CH

b- D  duire la structure du composé **B**.

Signal	Chemical Shift (ppm)	Integration	Assignment
1.2	1.2	3H	CH ₃
1.8	1.8	3H	CH ₃
2.1	2.1	3H	CH ₃
2.4	2.4	3H	CH ₃
3.8	3.8	2H	CH ₂
4.1	4.1	2H	CH ₂
7.2	7.2	1H	CH
7.4	7.4	1H	CH
7.6	7.6	1H	CH
7.8	7.8	1H	CH

2) Expliquer le fort déplacement chimique relatif au quadruplet vers 3,89 ppm.

Signal	Chemical Shift (ppm)	Integration	Assignment
1.2	1.2	3H	CH ₃
1.8	1.8	3H	CH ₃
2.1	2.1	3H	CH ₃
2.4	2.4	3H	CH ₃
3.8	3.8	2H	CH ₂
4.1	4.1	2H	CH ₂
7.2	7.2	1H	CH
7.4	7.4	1H	CH
7.6	7.6	1H	CH
7.8	7.8	1H	CH