

STEREOCHIMIE

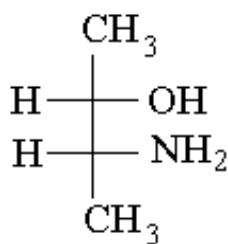
1°) Donner les représentations de *Newmann* de tous les tétroses (sucres à 4 atomes de C : $C_4H_8O_4$). Déterminer dans chaque cas les descripteurs stéréochimiques des C stéréogènes.

2°) Dessiner en projection le R-chlorodiméthylbutane.

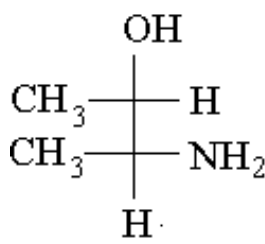
3°) Représenter la conformation la plus stable du trans 1-chloro, 2-méthylcyclohexane. Déterminer les C* et leurs descripteurs stéréochimiques.

4°) Dessiner le (ou les) méso-1,2-dichlorocyclohexane dans sa (leur) conformation la plus stable. Déterminer les C* et leurs descripteurs stéréochimiques.

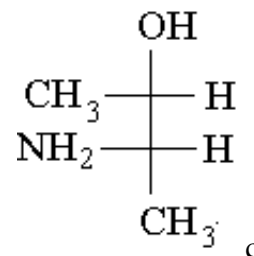
5°) Reconnaître dans les formules ci-dessous celles qui sont identiques, pour les autres préciser la nature de l'isomérisation (diastéréoisomères, énantiomères...)



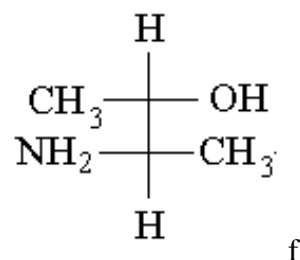
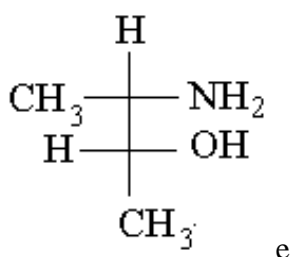
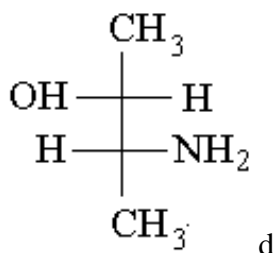
a



b



c



6°) Écrire deux molécules organiques chirales et n'ayant que des carbones plans.

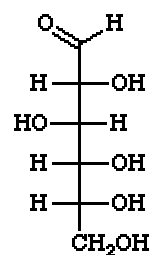
7°) Écrire tous les diméthylpentanes. Préciser les C* et les composés optiquement actifs.

8°) Même exercice pour les diméthylcyclopentanes.

9°) Représenter le 2,2,3,4,5-pentaméthylhexane où tous les C* sont R.

10°) On considère une solution d'une substance A optiquement active où l'isomère dextrogyre D est prépondérant mais souillé par une petite quantité de l'isomère lévogyre L. Le pouvoir rotatoire α mesuré dans ces conditions est inférieur à celui α_0 que l'on mesurerait pour D pur ; on appelle pureté optique **p** le rapport de ces nombres: $p = \alpha/\alpha_0$. Soient d et l les nombres de moles de D et L, exprimer **p** en fonction de d et l seuls.

11°) Configurations absolues des C* du glucose :



12°) Dessiner tous les 1,3,5 trichlorocyclohexanes en précisant les (éventuelles) paires d'énantiomères et les molécules achirales (montrer dans ce cas l'élément de symétrie).

13°) Combien le pentane-2,3,4-triol possède-t-il de centres stéréogènes ? de diastéréoisomères ? Dessiner ces diastéréoisomères en précisant à chaque fois le descripteur stéréochimique des C*, la chiralité ou

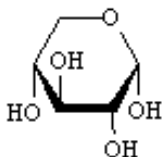
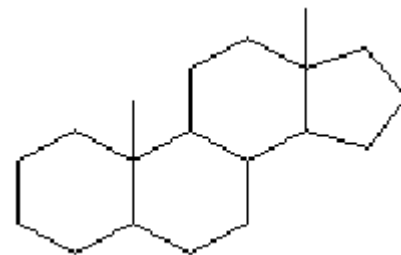
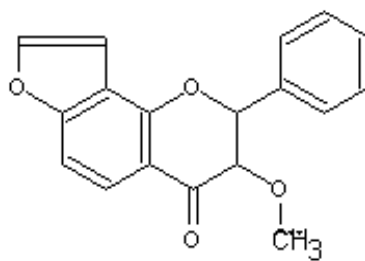
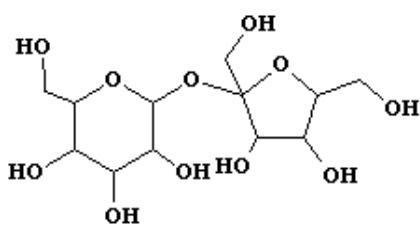
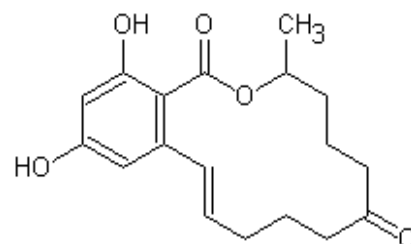
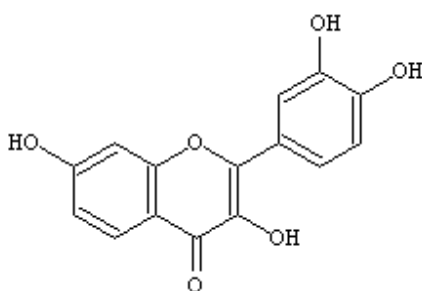
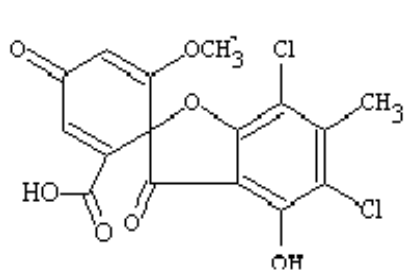
l'achiralité du composé.

14°) Représenter l'acide *R*-2-aminopropanoïque et le *R*-2-méthylbutane-1-ol ainsi que l'ester obtenu à partir de ces deux composés. Qu'obtiendrait-on si on faisait réagir cet acide sur le racémique 2-méthylbutane-1-ol ?

15°) Dessiner en représentation de Cram le 1,2,3,4,5-pentahydroxypentane dont tous les carbones asymétriques sont *R*. Ce composé est-il optiquement actif ?

16°) Représenter le 2*R*, 5*S*, 6*R*, 3*Z*, 7*E*-4-éthyl, 2,3,6-trichloro, 5-méthylnona-3,7-diène.

17°) Pour les molécules suivantes préciser les C^* et leurs configurations, les isoméries *Z/E*, les noyaux aromatiques, les liaisons H intramoléculaires :

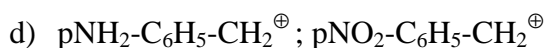
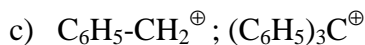
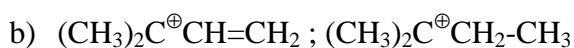


Hybridation – Mésonérie

1°) les longueurs des liaisons N-O et N=O sont respectivement égales à 136 pm et 118 pm. Expliquer

pourquoi le groupement nitro $-\text{NO}_2$ présente deux liaisons identiques de longueur 121 pm.

2°) Comparer les stabilités respectives des carbocations suivants :

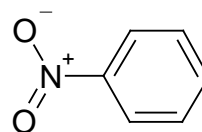
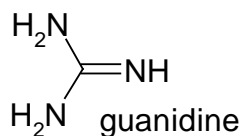
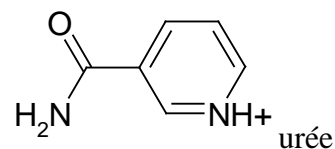
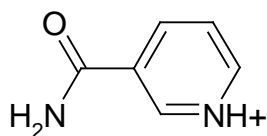


Mêmes questions pour les anions correspondants.

3°) Écrire les formes mésomères et tautomères du 3-oxo-butanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle) et

de la pentane-2,4-dione (acétylacétone).

4°) Écrire les principales formes mésomères des molécules suivantes :

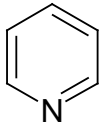
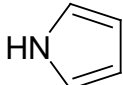


Effets Électroniques

1°) Pour chaque paire de composés A et B comparer les pK_a , après avoir écrit les équilibres acido-basiques correspondants (on donne à chaque fois la forme acide du couple acide base concerné)

A	pK_a	B	pK_a
CH_3COOH	4,7	H_2O	14
CH_3CONH_2	14	NH_3	30
CH_3COCH_3	20	CH_4	50

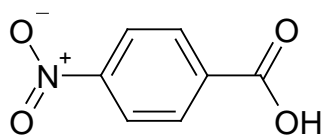
2°) Indiquer la géométrie et justifier les pK_a observés :

nom	formule	pK_a
triméthylamine	$(CH_3)_3N$	9,8
pyridine		5,2
pyrrole		-0,3

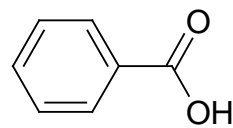
3°) Comparer les valeurs des K_a :

2-chlorobutanoïque	$139 \cdot 10^{-5}$
3-chlorobutanoïque	$8,9 \cdot 10^{-5}$
4-chlorobutanoïque	$3 \cdot 10^{-5}$
butanoïque	$1,5 \cdot 10^{-5}$

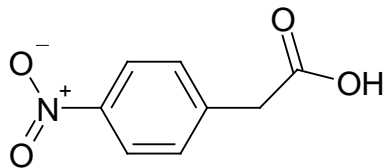
4°) Expliquer les différences de pK_a entre A et B, puis entre C et D ; pourquoi ces différences ne sont-elles pas du même ordre ?



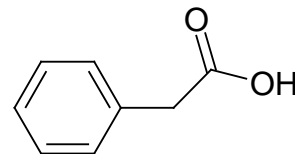
A : pKa = 3,4



B : pKa = 4,2

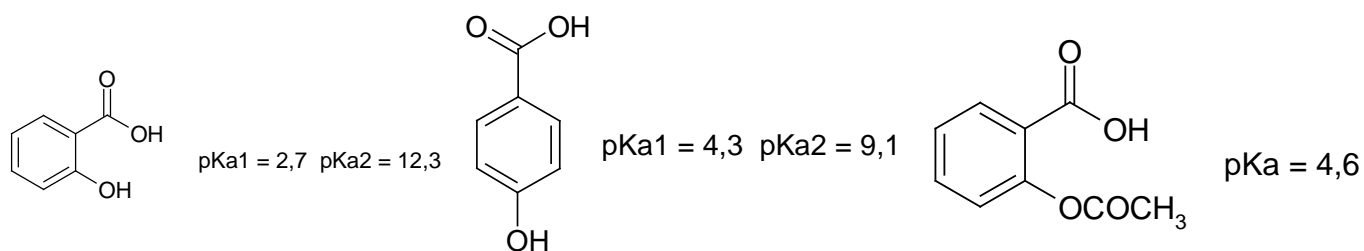


C : pKa = 3,9

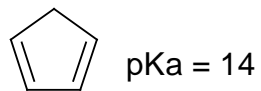


D : pKa = 4,3

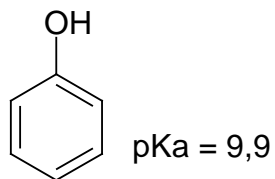
5°) Commenter :



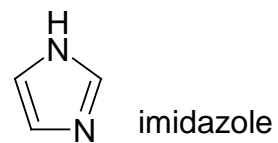
6°) Écrire les bases conjuguées des acides suivants :



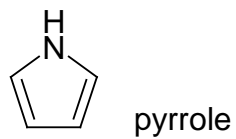
CH₃NO₂ pKa = 11



CH₃COOH pKa = 4,8



7°) Sachant que les molécules suivantes sont planes :



- a) Quel est dans l'imidazole l'atome d'azote le plus basique ?
- b) Écrire les formes protonées de ces molécules et comparer leurs acidités.

Monohalogénoalcanes

1°) Le *S*-1-chloro,1-phényléthane (A) est traité par la soude diluée en solution aqueuse on obtient un mélange racémique (B).

a) Représenter (A) et nommer (B).

b) Donner le mécanisme et la stéréochimie de cette réaction.

2°) Le *R*-2-chloropentane dans les mêmes conditions que ci-dessus donne un composé chiral. Mêmes questions.

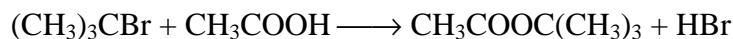
3°) Le *R*-1-bromo,1-phényléthane traité par le méthanolate de sodium dilué en solution dans le méthanol conduit à un mélange d'énantiomères dans les proportions : 77,5% / 22,5%.

a) Nommer les composés obtenus.

b) Indiquer pour chacun des composés le pourcentage dans lequel il a été obtenu.

c) Quel(s) mécanisme(s) permet(tent) d'expliquer un tel résultat ? Quel est le rapport des constantes de vitesse ?

4°) Le 2-bromo,2méthylpropane en solution dans l'acide éthanóique conduit à :



On mesure une vitesse de réaction faible qui vaut $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$. Cette vitesse n'est pas modifiée par l'addition d'ions éthanóate par contre l'addition d'eau l'augmente sensiblement. (la vitesse restant du premier ordre par rapport à RBr). Proposer une interprétation.

données : permittivités relatives ϵ_r :



5°) Donner le nom du produit obtenu par action de la potasse alcoolique sur le 1-chloropropane. À côté du produit d'élimination majoritaire on obtient un produit en faible quantité. Proposer un mécanisme.

6°) Classer les paires de composés suivants selon leurs vitesses de réaction avec de l'iodure de potassium en solution dans la propanone, expliquer

a) 2-bromobutane et 2-chlorobutane

b) 1-chlorohexane et chlorocyclohexane

c) 1-bromopentane et 3-bromopentane

7°) Quel(s) est (sont) le(s) produit(s) obtenu(s) par action d'une solution aqueuse de NaOH sur le (S)-2-bromooctane, la réaction étant d'ordre 2.

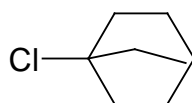
8°) Déterminer la structure de tous les alcènes pouvant être obtenus dans les conditions d'une E_2 à partir des composés suivants :

1 -bromopentane

(*S*)-2-bromopentane

(*R*)-3-bromohexane

(*R*)-3-bromo-2-méthylpentane



9°) Représenter dans l'espace la molécule :

Discuter la possibilité de substitution nucléophile sur cette molécule.

10°) Déterminer les composés bromés qui ont donné les alcènes suivants comme produit unique lors d'une E_2

- 2-méthylpropène
- propène
- 4-méthylcyclohexène
- 3,3-diméthylcyclopentène
- Méthylèncyclohexane

11°) Du (*2R,3S*)-2-bromo-3-méthylpentane est chauffé en présence de KOH en solution dans l'éthanol : qu'obtient-on ?

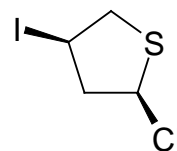
12°) Le 2-bromo-2,3-diphénylbutane, soumis à l'action d'une base forte, perd une molécule de HBr par une réaction d'ordre 1 par rapport au 2-bromo-2,3-diphénylbutane et d'ordre 1 par rapport à la base. En utilisant les représentations de Cram ou de Newmann préciser les différents diastéréoisomères du 2-bromo-2,3-diphénylbutane. En déduire pour chacun des diastéréoisomères l'alcène obtenu et sa configuration le cas échéant.

13°) L'hydrolyse du 1-chloro-3-méthylbut-2-ène donne deux produits A et B. A est le 2-méthylbut-3-én-2-ol. Déterminer B et expliquer la formation de A.

14°) L'étude de la réaction de NaOH sur le 2-bromopropane en solution dans un mélange eau (20%)-éthanol (80%) conduit à la cinétique suivante :

$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = 5 \cdot 10^{-5} [\text{OH}^-] [\text{RX}] + 0,25 \cdot 10^{-5} [\text{RX}]$$

Interpréter ce résultat et décrire ce que l'on pourra observer expérimentalement lorsque $[\text{OH}^-]$ passe de 10^{-3} mol/L à 1 mol/L.



15°) Soit le composé A :

a) Quelle est la configuration absolue des C asymétriques ?

b) On met A en présence de KCN dans l'acétone : quel est le carbone qui sera attaqué en premier et selon quel mécanisme ?

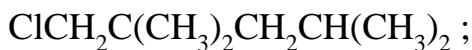
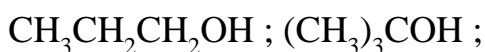
ALCÈNES

1°) Nom des composés obtenus :

- Z but-2-ène + Br₂
- E but-2-ène + Br₂
- E but-2-ène + HBr

2°) Expliquer pourquoi et comment on obtient un mélange de deux isomères par action de HCl sur le 3,3-diméthylbut-1-ène.

3°) Synthétiser les molécules suivantes:



on dispose de méthanol, d'éthanol et de tous les composés minéraux nécessaires.

4°) Un composé a pour formule brute : C₅H₈.

a) Quels sont les isomères possibles ?

b) L'addition de HCl donne plusieurs possibilités : que peut-on conclure ?

c) Si le produit majoritaire à chaud est le 1-chloro-3-méthylbut-2-ène, identifier le produit initial.

5°) Comment est polarisée la molécule ICl ? Où se situe le site électrophile ?

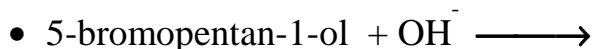
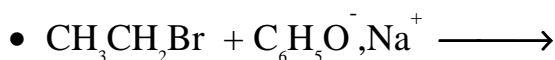
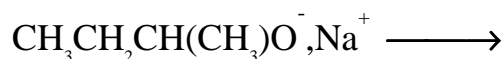
Écrire la réaction (bilan et mécanisme) de l'action de ICl sur le cyclohexène. Nommer le (ou les) stéréoisomère(s) obtenu(s).

Liaison C-O

1°) Compléter les réactions suivantes, si plusieurs évolutions sont possibles discutez-les :



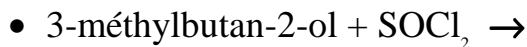
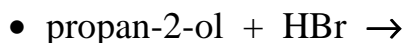
—————→



2°) Déterminer l'alcoolate et le dérivé halogéné permettant la synthèse des composés suivants, si deux réponses sont possibles indiquer celle qui est éventuellement la plus intéressante .

- éthoxyéthane
- méthoxybenzène
- 1-éthoxybutane
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
- oxyde de benzyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$) et d'isopropyle
- méthoxycyclopentane

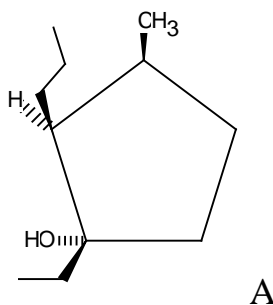
3°) Compléter les réactions suivantes, si plusieurs évolutions sont possibles discutez-les :



- (R)-2-bromo-2-phénylbutane + H₂O à 25°C →

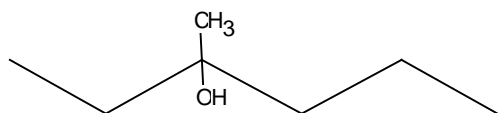
4°) Le 1-méthylcyclohexanol chauffé en présence d'acide sulfurique, conduit à deux isomères A (majoritaire) et B. Déterminer les structures de A et B, et expliquer leur formation.

5°) Le produit A, ci-dessous, est chauffé en présence d'acide sulfurique



on obtient 4 isomères B (majoritaire), C, D et E. Déterminer les structures de B, C, D et E et expliquer leur formation.

6°) On considère le composé A suivant :



- Dessiner les diastéréoisomères et donner leurs noms en nomenclature systématique.
- A réagit avec HBr et conduit à un dérivé bromé B, la vitesse de réaction ne dépend pas de HBr : donner le mécanisme de la réaction en précisant les étapes lentes et rapides. Donner le nom de B.
- A réagit avec l'acide sulfurique et conduit à un mélange d'isomères : donner le mécanisme de la réaction. Déterminer les différents produits obtenus, indiquer leurs noms et celui (ceux) qui est (sont) prépondérant(s).

POLYMERES

1°) Dans le mécanisme de polymérisation thermique du styrène la vitesse d'amorçage thermique v_a (vitesse de formation des radicaux \dot{J} par action de la chaleur sur le monomère) a pour expression :

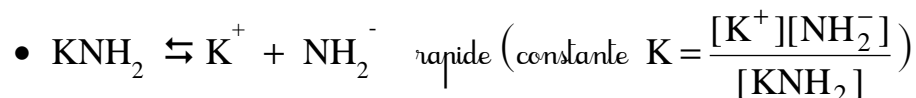
$$v_a = k_{th} [M]^3$$

où k_{th} est la constante de vitesse de l'étape d'amorçage thermique et $[M]$ la concentration en monomère. En considérant que la suite du mécanisme est la même que celle vue en cours (décomposition d'un amorceur $A \rightarrow 2I$.) quel est l'ordre de la réaction de polymérisation du styrène ?

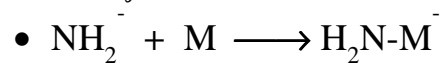
2°) La polymérisation anionique du styrène (noté M) peut s'effectuer en présence d'amidure de potassium KNH_2 .

a) Pourquoi la réaction se fait-elle en solution dans NH_3 liquide et non pas dans l'eau ?

b) Le mécanisme proposé est le suivant :

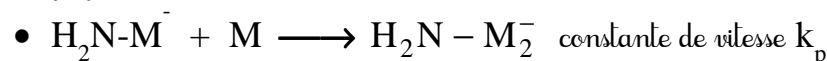


Amorçage :



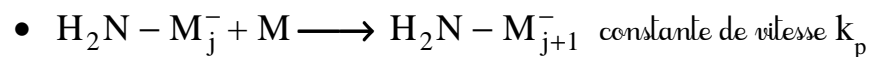
constante de vitesse k_a

Propagation :

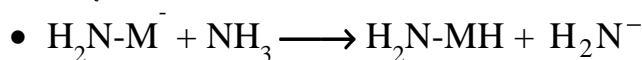


.....

.....

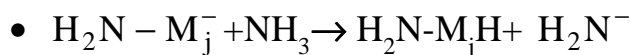


Transferts :



constante de vitesse k_t

.....



constante de vitesse k_t

b-1) Pour que la réaction ait lieu dans des conditions intéressantes quelle condition doivent remplir k_p et

k_t ?

b-2) Donner l'expression de la vitesse v de formation du polystyrène.

c) En utilisant le principe de l'état stationnaire pour les anions $\text{H}_2\text{N} - \text{M}_j^-$ montrer que pour n grand on

a:

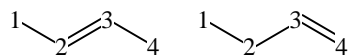
$$\sum_n [\text{H}_2\text{N} - \text{M}_n^-] = \frac{k_a [\text{M}][\text{NH}_2^-]}{k_t [\text{NH}_3]}$$

d) En déduire l'expression de la vitesse v en fonction de $[\text{M}]$ et $[\text{H}_2\text{N}^-]$.

e) Donner l'expression de v dans le cas où $k_p \gg k_t[\text{NH}_3]$.

3°) La polymérisation radicalaire du buta-1,3-diène conduit à la formation d'un caoutchouc synthétique

servant à faire des pneus. Il y a deux motifs possibles :



respectivement motifs 1,4 et 1,2.

que l'on appelle

a) Proposer une explication de l'existence du motif 1,4.

b) Représenter quelques motifs 1,4 où toutes les doubles liaisons sont soit Z, soit E. Le polybutadiène 1,4Z fond à 0°C et possède des propriétés élastomériques comparables à celles du caoutchouc naturel, le polybutadiène 1,4E fond à 145°C et ne possède pas de propriétés élastomériques à température ordinaire. Rendez compte de ces propriétés.