

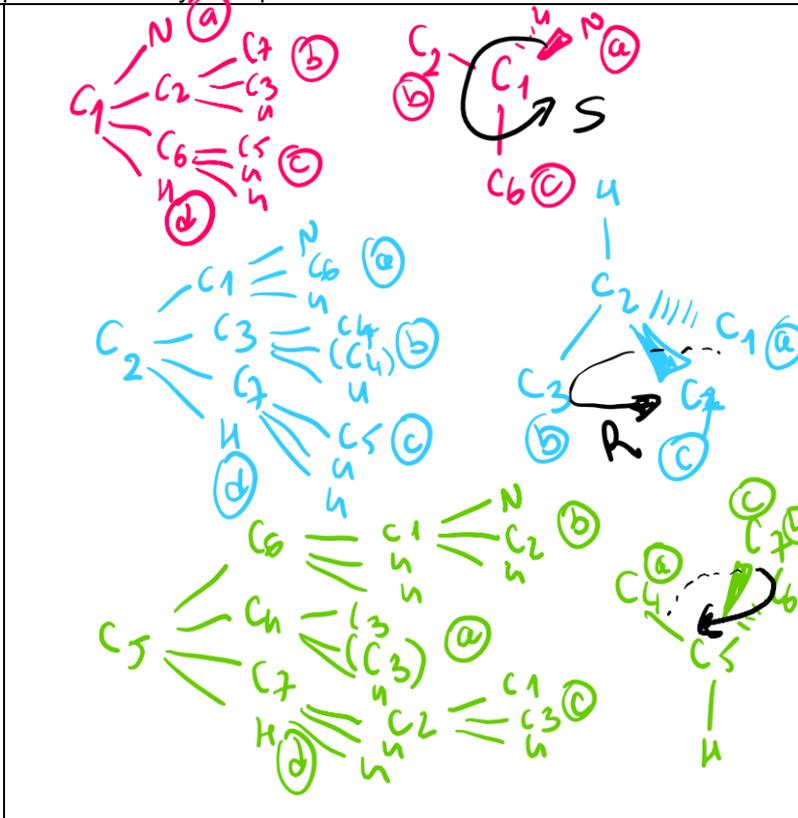
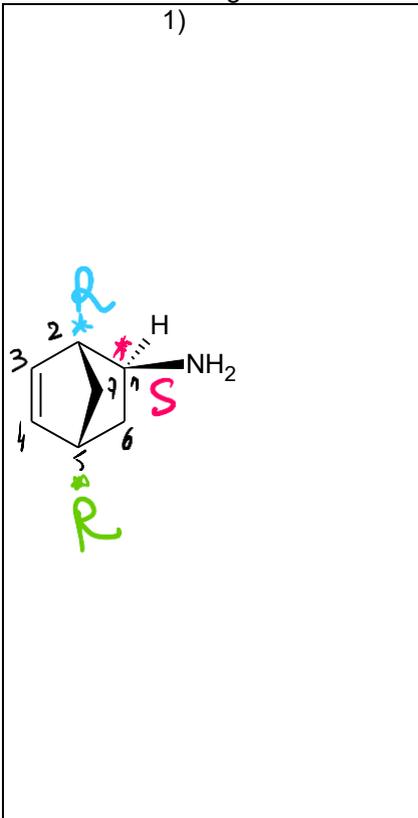
DS 1

2H SANS CALCULATRICE

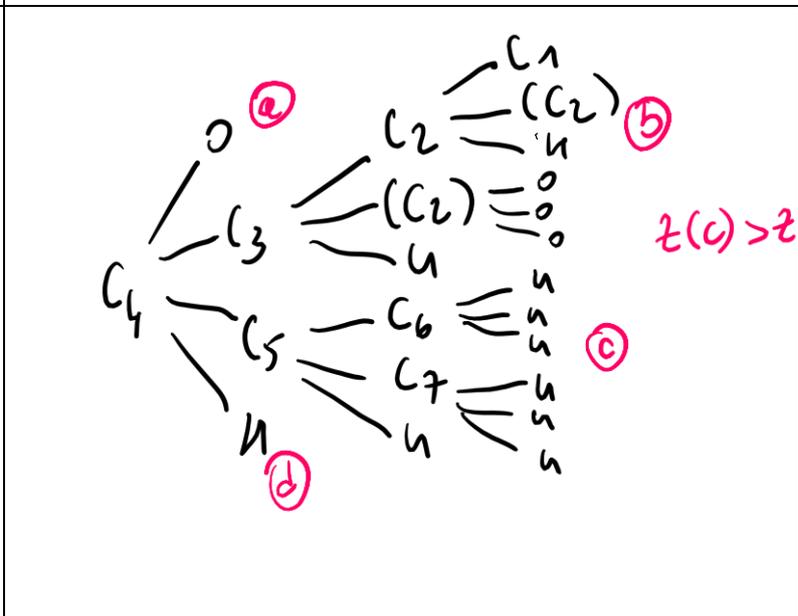
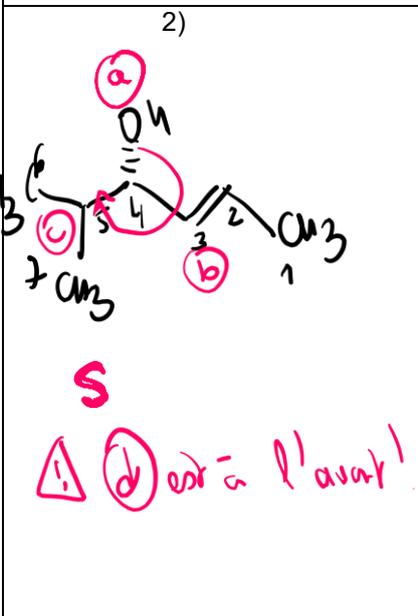
Exercice 1 :

Déterminer la configuration de chaque carbone asymétrique des molécules suivantes :

Arbue 1
conf. 0,5



4,5



1,5

6

10,5

Exercice 2 :

On veut former la benzoïne **E** à partir du benzaldéhyde **D** avec des ions cyanure en milieu H₂O/EtOH. Un mécanisme en 7 étapes est proposé sur le **schéma 2** :

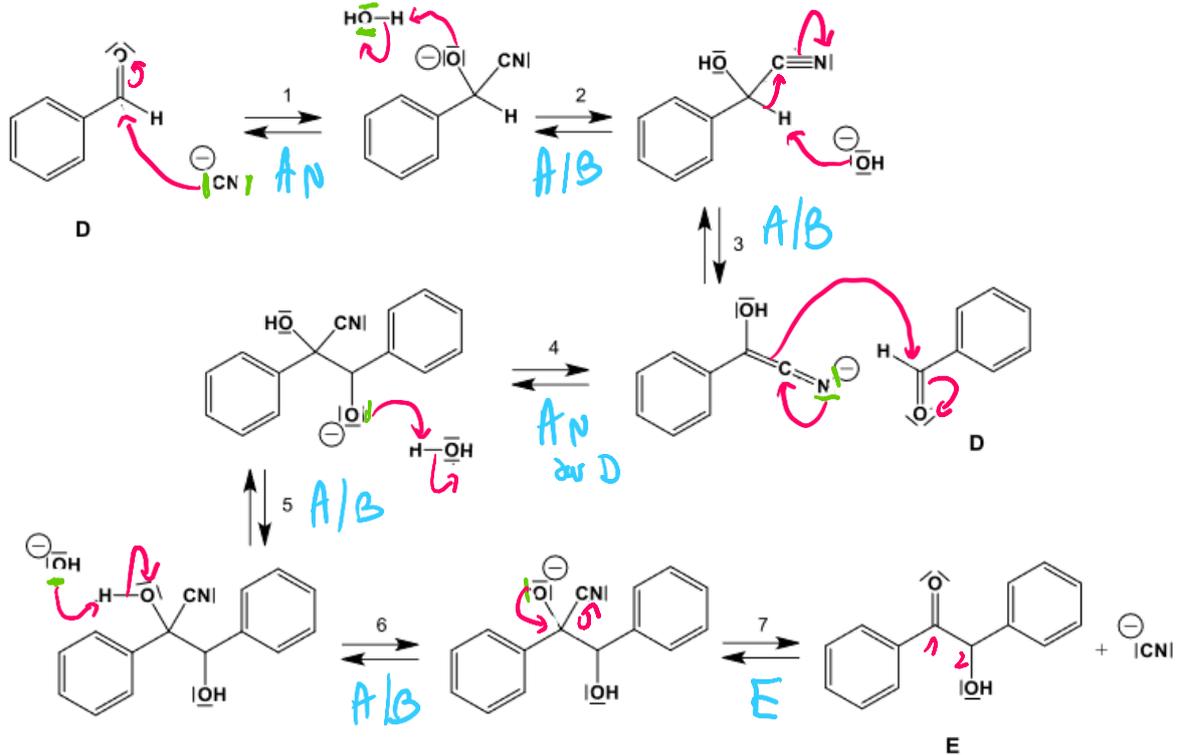


Schéma 2. Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse de E à partir de D

3) Donner le nom de la benzoïne **E** en nomenclature officielle

2-hydroxy-(1,2)-diphényléthanone

Classement des préfixes par ordre alphabétique hydroxy avant phényl

4) Donner la structure de Lewis de l'ion cyanure CN⁻ :

Nv = 4 + 5 + 1 = 10 ⇒ 5 doublets à placer



5) CN⁻ est-il un bon nucléophile ? Pourquoi ?

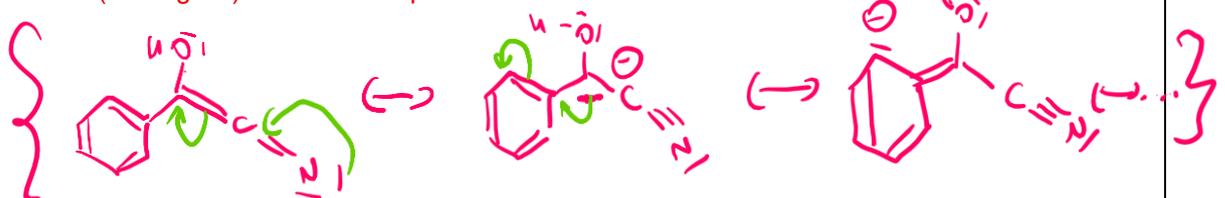
Chargé -, petit ⇒ bon nucléophile

6) Placer sur le **schéma 2** toutes les flèches courbes et les doublets non liants manquants pour les fonctions réactives.

7) Indiquer sur les flèches d'équilibre du **schéma 2**, la nature de chacun des sept actes élémentaires (S_N, A_N, A_E, A/B, E, ox, red,...).

8) Préciser ce qui favorise le départ du proton en alpha du groupement cyano à l'étape 3.

La BC ou CB (en English) est stabilisée par effet -M de -C≡N et -Ph

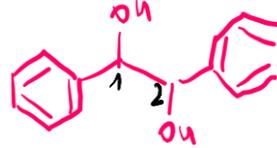


9) Préciser le rôle des ions cyanure.

Catalyseur puisqu'il est régénéré à la fin !

10) On réduit la benzoïne, par un réducteur ne touchant que le C=O; donner la formule topologique de la molécule obtenue et donner son nom systématique.

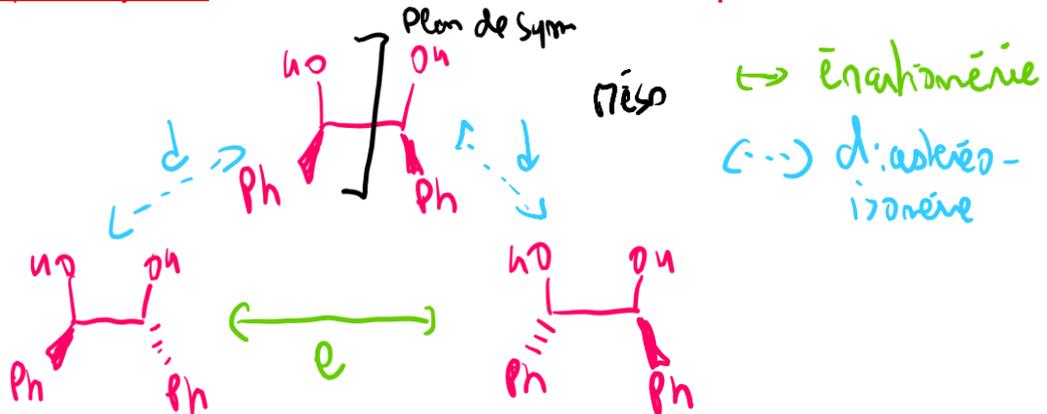
(1,2)-diphényléthan-(1,2)-diol



11) Combien de stéréoisomères du produit de réduction obtient-on ? Dessiner les et indiquer les relations entre chacun d'eux.

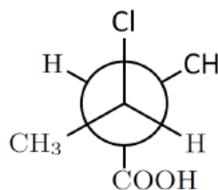
Vous pouvez représenter le groupe phényl par l'abréviation -Ph

il y a 1 plan de symétrie $\Rightarrow 2^2 - 1 = 3$ stéréoisomères dont le composé méso



Exercice 3 :

1. On considère l'espèce halogénée ci-dessous :



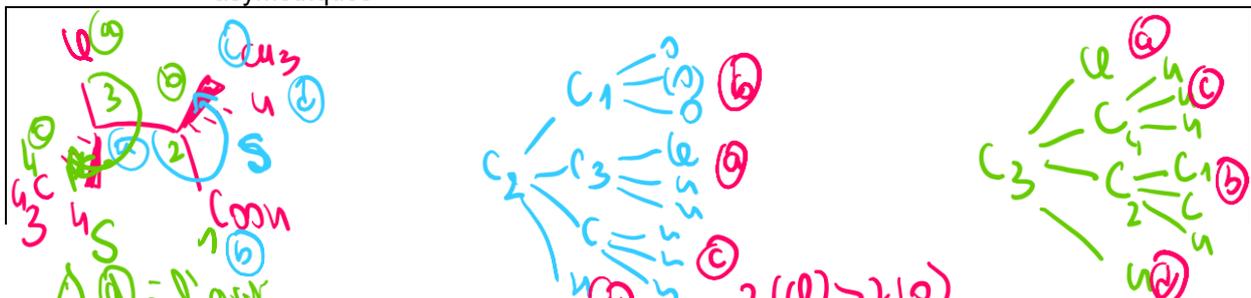
A 80 °C, si l'on met le composé ci-dessus en présence de potasse (KOH), on observe la formation de deux composés isomères dont l'un est très majoritairement formé.

12) Rappeler les caractéristiques principales du mécanisme d'élimination bimoléculaire.

La E2 est :

- ☞ **diastéréospécifique** : les 2 groupes partants doivent être en ANTI (il faut changer la conformation si besoin... ce qui sera le cas ici)
- ☞ **régiosélective** : formation de l'alcène le plus stable selon la règle de Zaytsev.
- ☞ $v = k[RX][B^-]$: cinétique d'ordre 2
- ☞ favorisée à **haute T et avec une base Forte**

13) Nommer le réactif, en n'oubliant pas la stéréochimie d'éventuels carbones asymétriques



Acide (2S,3S) 3-chloro-2-méthylbutanoïque

C < M (ordre alphabétique)

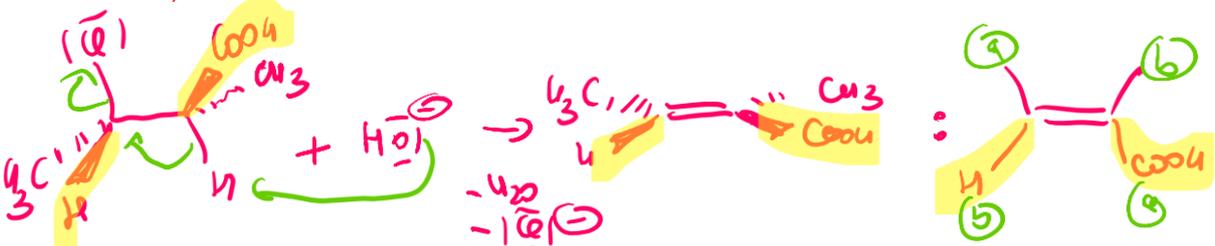
14) Donner la formule topologique des deux produits formés.



Le réactif possède 2 C β qui possèdent des H différents

15) Ecrire le mécanisme de la transformation aboutissant à la formation du produit majoritaire.

••• les 2 groupes partants doivent être en ANTI (il faut changer la conformation si besoin... ce qui sera le cas ici)



16) Attribuer un stéréodescripteur à la double liaison du produit majoritaire.

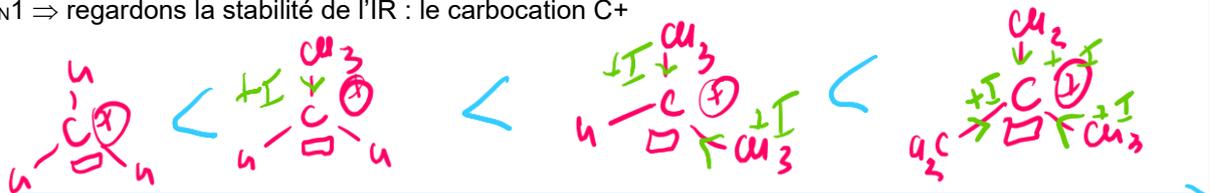
On obtient **exclusivement le diastéréoisomère (E) : 100% de (E)**

2. La constante de vitesse de l'hydrolyse par S_N1 de différents dérivés bromés à 25 °C a été mesurée. La constante de vitesse prise comme référence est associée à l'hydrolyse du bromométhane.

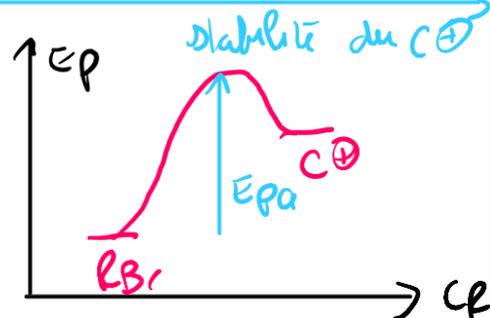
Dérivé bromé	Bromométhane	Bromoéthane	2-bromopropane	2-bromo-2-méthylpropane
k _{rel}	1.0	2.0	43	1.0 10 ⁸

17) Cette évolution vous semble-t-elle cohérente ? Justifier à l'aide du mécanisme et du postulat de Hammond.

S_N1 ⇒ regardons la stabilité de l'IR : le carbocation C⁺



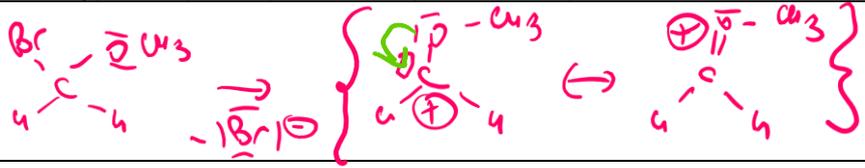
Or l'ET étant tardif ressemble alors à l'IR donc au C⁺.
Donc plus le C⁺ est stable plus E_a est faible
et plus la réaction est rapide !!!
cad k_{rel} élevé.



3.

18) Le 1-bromo-1-methoxyethane (le groupement methoxy a pour formule $-OCH_3$) donne des substitutions de type S_N1 plutot que S_N2 . Proposer une explication.

La stabilité du C^+ !!!
Par effet +M de $-OCH_3$



Exercice 4 : atomistique

19) Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de ruthénium : Ru, Z=44 : Indiquer le nombre d'électron célibataire

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$

Il y a 4 e- célibataire pour respecter la règle de HUND : sous couche 4d



20) Indiquer les électrons de valence de Ru et sa position dans la classification périodique. Quels sont les nombre(s) d'oxydation stable(s) de Ru.

8 e- de valence : les 5s et 4d

Position : Ligne 5 ; colonne 8 (6^{ème} colonne du bloc d)

NO stables : +III ($5s^0 4d^5$ (1/2 remplie)) ; +VIII (isoélectronique du gaz rare précédent) ; -IV ($5s^2 4d^{10}$ (remplie)) ; -VII ($5s^2 4d^{10} 5p^3$ (1/2 remplie)) et -X (isoélectronique du gaz rare suivant)

21) Donner la configuration électronique fondamentale de l'ion Ru^{2+}

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^6$

On enlève les e- de n le plus grand en 1^{er}

22) Rappeler la règle de HUND.

Pour une sous couche dégénérée, alignement maximal des spins (ou appariement minimal)

23) Quels sont tous les quadruplets associés à la sous-couche 4p

$4p \Leftrightarrow n = 4 \text{ et } \ell = 1$

$(4, 1, -1, +\frac{1}{2}) ; (4, 1, 0, +\frac{1}{2}) ; (4, 1, 1, +\frac{1}{2})$

$(4, 1, -1, -\frac{1}{2}) ; (4, 1, 0, -\frac{1}{2}) ; (4, 1, 1, -\frac{1}{2})$

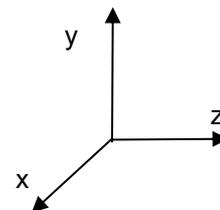
24) Donner la représentation graphique et nommer chaque OA de n=2 dans le système d'axe fourni

2s

2px

2py

2pz



25) Donner la formule donnant l'énergie d'une OA d'un atome polyélectronique, définir chaque terme et son unité

$$E_{n,\ell} = -13,6 \times \frac{Z^*_{n,\ell}{}^2}{n^*{}^2}$$

$E_{n,\ell}$ est l'énergie de l'OA de la sous couche n, ℓ en eV.

n^* est le nombre quantique effectif

$Z^*_{n,\ell} = Z - \sigma_{n,\ell}$ est la charge effective, cad la charge du noyau que ressent réellement un e-. Elle correspond à la charge du noyau Z amoindri, car les autres électrons forment un écran.

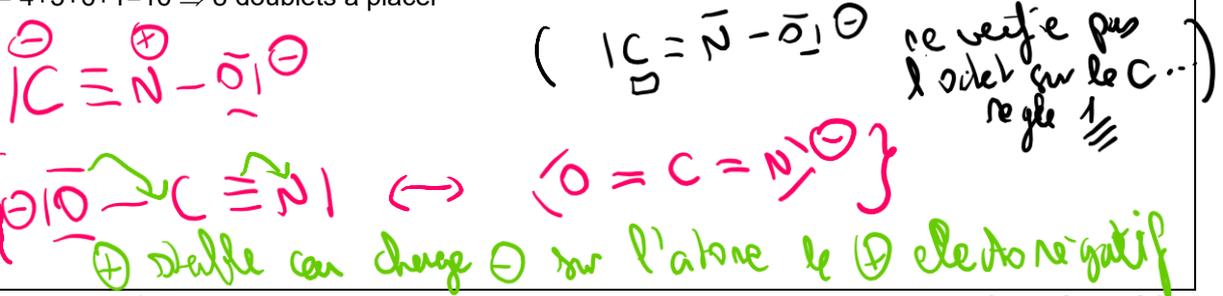
$\sigma_{n,\ell}$ est la constante d'écran

26) Donner une formule permettant de calculer l'énergie de la couche de valence du ruthénium

$E_{\text{couche de valence}}(\text{Ru}) = 2 \times E_{5s} + 6 \times E_{4d}$

27) Donner la structure de Lewis de CNO^- et OCN^- (les atomes étant donnés dans l'ordre des liaisons)

$N_v = 4 + 5 + 6 + 1 = 16 \Rightarrow 8$ doublets à placer



28) Donner la structure de Lewis, la géométrie et le moment dipolaire de NO_2^+ , NO_2^- et SO_3

NO_2^+ $N_v = 5 + 2 \times 6 - 1 = 16 \Rightarrow 8$ doublets



NO_2^- $N_v = 5 + 2 \times 6 + 1 = 18 \Rightarrow 9$ doublets



SO_3 $N_v = 6 + 3 \times 6 = 24 \Rightarrow 12$ doublets



Exercice 5 : Cinétique

La cinétique de décomposition dans l'eau des anions borohydrure BH_4^- suit une loi de pseudo-premier ordre, avec une constante cinétique k_{obs} qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ supposée fixée dans les conditions de l'expérience.

29) Établir l'expression de l'évolution de la concentration en ions BH_4^- en fonction du temps t .

$v = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{BH}_4^-]^1$

On a une équation différentielle du 1^{er} ordre à coefficient constant (et à variables séparables).

Alors $[\text{BH}_4^-] = [\text{BH}_4^-]_0 \times \exp(-k_{\text{obs}} \times t)$

30) Quelle courbe proposeriez-vous de tracer dans le cadre de la méthode intégrale ? Quelle(s) information(s) vous fournirait cette courbe ?

Alors $\ln[BH_4^-] = \ln[BH_4^-]_0 - k_{obs} \times t$

On trace $\ln[BH_4^-] = f(t)$ 0,5

Si on obtient bien une droite :

- cela confirme l'ordre 1
- la pente $p = -k_{obs}$
- l'ordonnée à l'origine $oo = \ln[BH_4^-]_0$) 0,5

31) Comment évoluerait le temps de demi-réaction, si l'on double la concentration initiale en BH_4^- ?

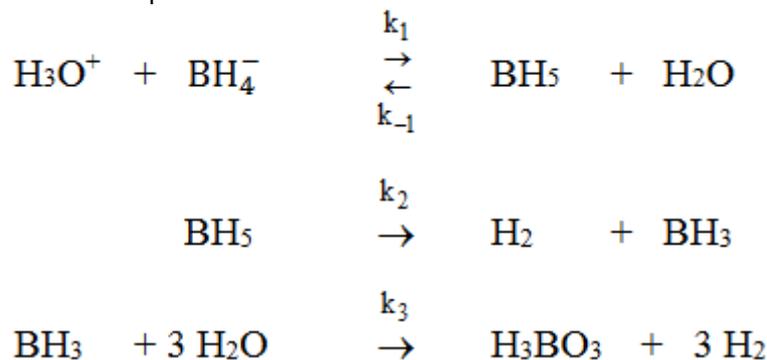
On définit $t_{1/2}$ tq : $[BH_4^-](t_{1/2}) = \ln[BH_4^-]_0 / 2$

Soit $\ln([BH_4^-]_0 / 2) = \ln[BH_4^-]_0 - k_{obs} \times t_{1/2}$

Enfin $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}}$ 0,5

$\Rightarrow t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en BH_4^-
 \Rightarrow **le temps de demi-réaction resterait inchangé !** 0,5

Plusieurs mécanismes de la réaction d'hydrolyse de $NaBH_4$ ont été proposés parmi lesquels le mécanisme suivant en trois étapes :



La contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans les constantes k_{-1} et k_3 .

32) Établir la loi de vitesse d'apparition de H_3BO_3 à partir du mécanisme réactionnel proposé en appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires à BH_5 et BH_3 . Commenter.

$V = v_3$ 0,5

AEQS à BH_5 : $0 = v_1 - v_{-1} - v_2$ (1) 0,5 à BH_3 : $0 = v_2 - v_3$ (2) 0,5

Alors $v = v_2 = k_2[BH_5]$

ET d'après (1) : $[BH_5] = k_1 \times [H_3O^+][BH_4^-] / (k_{-1} + k_2)$ 0,1

Enfin $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [H_3O^+][BH_4^-]$ 0,1

3 On retrouve bien une cinétique d'ordre 1 p/r à BH_4^- et $k_{obs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [H_3O^+]$ 0,1

NON

Exercice n°6 : Encore de l'orga

Pour chacune des réactions suivantes, donner en **le justifiant** :

- Le type de mécanisme est S_N1, S_N2, E1 ou E2, selon les réactifs et les conditions opératoires (notées COP).
- Le(s) produit(s) majoritaire(s) (☛☛☛ soyez rigoureux sur la stéréochimie, sinon cet exercice ne servira à rien...)
- L'activité optique (notée a.opt) éventuelle de la solution produit (en supposant la réaction totale)

réaction	méca. Car ?	produits	a.opt
33) <chem>N(Et)3 + Et-I >>[H2O, Tamb] N(Et)3 + I-</chem> SN	C ⁺ CH ₃ -CH ₂ ⁺ ⇒ instable ⇒ S _N 2	<chem>N(Et)3 + I-</chem> achirale	NON
34) <chem>CC(C)C(Cl)CC1=CC=CC=C1 >>[OH-, Delta] CC(C)=CC1=CC=CC=C1 + Cl-</chem> E	en O ⁻ .BF ⇒ E2	<chem>CC(C)=CC1=CC=CC=C1</chem> achirale ⚠ Zwitterion + diastéréosélectivité	NON
35) <chem>Ph-CH2-CH2-Br + NH3 >>[propanone, Tamb] Ph-CH2-CH2-NH2 + Br-</chem> SN	C ⁺ instable Ph-CH ₂ -CH ₂ ⁺ ⇒ S _N 2	<chem>Ph-CH2-CH2-NH2</chem> achirale	NON
36) <chem>CC(C)C(Cl)CC >>[propanone, Tamb] CC(C)C(I)CC + Cl-</chem> SN	C ⁺ BF ₃ CH ₃ -CH ₂ -C ⁺ IO ⁻ BON Na il optique ⇒ S _N 2	<chem>CC(C)C(I)CC</chem> chirale	OUI
37) <chem>H2C=CH-CH2-Cl + HO- >>[eau] H2C=CH-CH2-OH + Cl-</chem>	S _N 1 C ⁺ instable ΔΔ piège	<chem>H2C=CH-CH2-OH</chem> achirale	NON

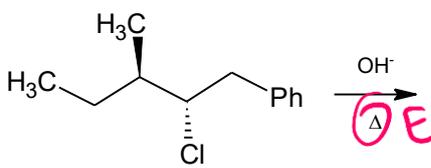
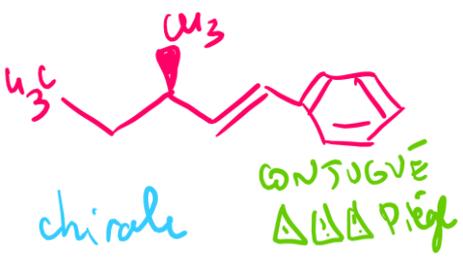
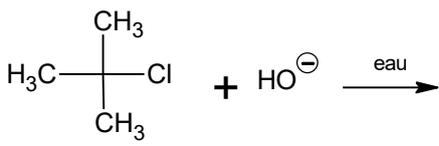
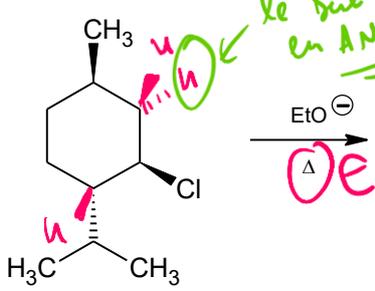
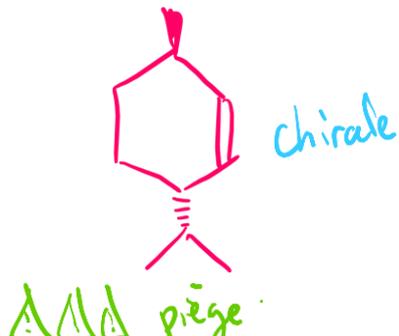
1

2

1

1

1/15

réaction	méca. Car ?	produits	a.opt
<p>38)</p>  <p>OH^- Δ E</p>	<p>ou BF $\Rightarrow E_2$</p>	 <p>chirale CONJUGUÉ $\Delta\Delta\Delta$ piège</p>	<p>OUI</p>
<p>39)</p>  <p>HO^- eau</p>	<p>S_N1 C^+ stable</p>	 <p>achirale</p>	<p>NON</p>
<p>40)</p>  <p>le seul en ANTI</p> <p>EtO^- Δ E</p>	<p>EtO^- B_{E_2} $\Rightarrow E_2$</p>	 <p>chirale $\Delta\Delta\Delta$ piège</p>	<p>OUI</p>