

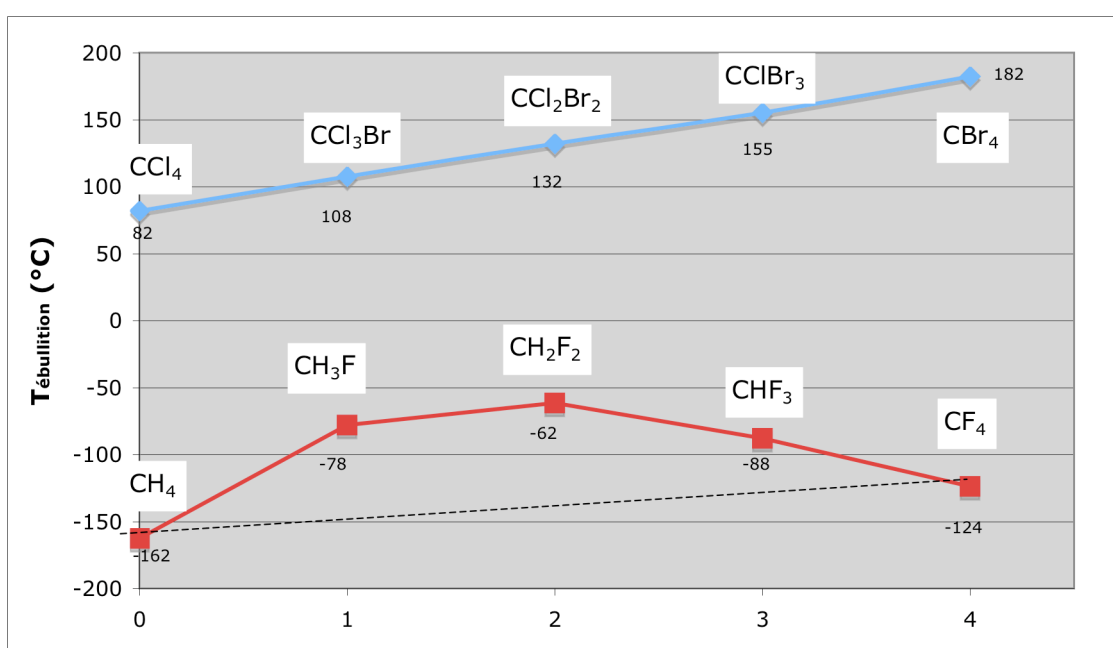
Polycopié de cours et notes de cours autorisés

Exercice 1 (4 points)

La Figure ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition de dérivés halogénés du méthane.

On vous demande d'interpréter qualitativement:

1. la différence de température d'ébullition du méthane et du tétrachlorométhane
2. l'évolution linéaire des températures d'ébullition, du tétrachlorométhane au tétrabromométhane
3. la courbe d'évolution des températures d'ébullition, du méthane au tétrafluorométhane.



Les interactions dipolaires-dipolaires influencent les propriétés d'une substance. C'est ce que l'on illustre par la figure qui indique le point d'ébullition en fonction du nombre d'atomes d'halogène substitués pour CH₄ et pour CCl₄.

Pour CH₄, CCl₄, CBr₄, CF₄, les carbones sont de type sp³ et les molécules sont donc symétriques. Quelles que soient les différences d'électronégativité entre les carbones et les autres atomes, et donc la polarité des liaisons, les moments dipolaires des liaisons s'annulent et donc les moments dipolaires de ces molécules sont nuls.

1. et 2. Le remplacement d'un atome de chlore par un atome de brome sur le composé CCl_xBr_(4-x) ne modifie pratiquement pas le moment dipolaire de la molécule. La différence d'électronégativité entre l'atome de chlore et l'atome de brome est minime, si bien que la molécule reste pratiquement apolaire. Le point d'ébullition augmente par conséquent de manière linéaire en fonction de l'augmentation de la substitution par un atome de brome, comme on peut s'y attendre sur base de la masse moléculaire qui

augmente. Il en va de même lorsqu'on compare les températures d'ébullition du méthane et du tétrachlorométhane.

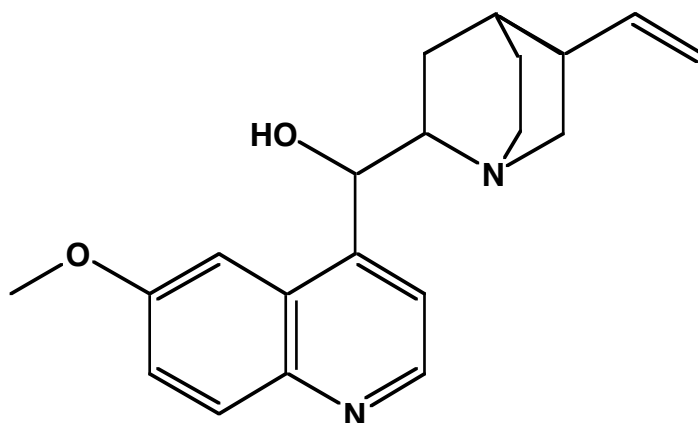
3. Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor a une influence déterminante sur le moment dipolaire. CH_4 , et CF_4 sont apolaires, tandis que CH_3F , CH_2F_2 et CHF_3 possèdent un grand moment dipolaire. Ceci a pour conséquence que le point d'ébullition n'augmente pas de manière linéaire en fonction de l'augmentation de la substitution par un atome de fluor (ligne en pointillé). Suite aux interactions dipolaires-dipolaires, CH_3F , CH_2F_2 et CHF_3 possèdent un point d'ébullition supérieur à celui que l'on attend sur base de la masse moléculaire.

Enfin, dans ces molécules, les hydrogènes sont toujours liés aux carbones, la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène étant faible, il ne peut y avoir de liaisons hydrogène dans ces molécules.

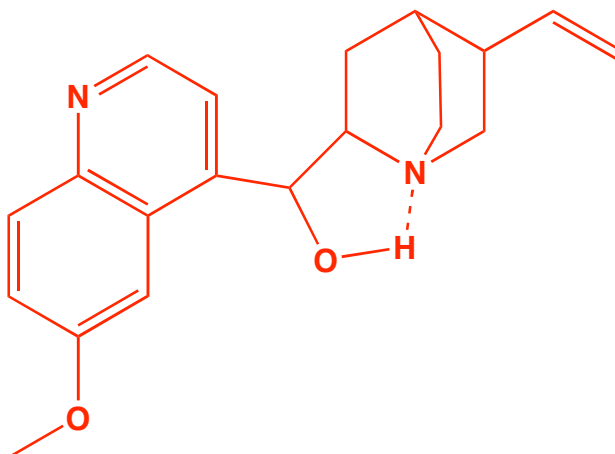
Exercice 2 (3 points)

On donne ci-dessous la formule semi-développée de la quinine :

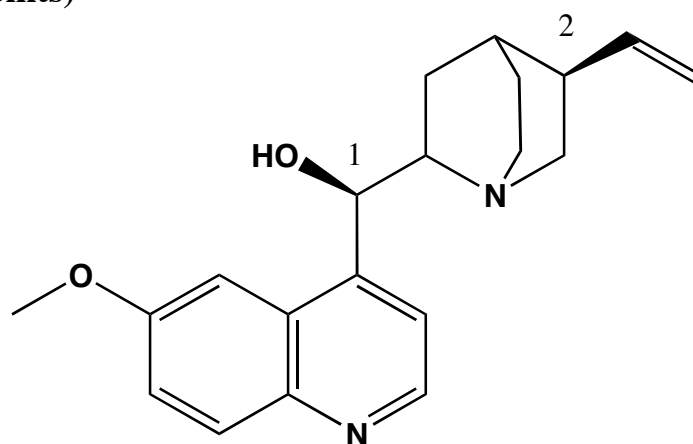
- combien y a-t-il d'électrons délocalisables ?
- combien y a-t-il d'orbitales p concernées par cette délocalisation ?
- peut-on imaginer une (ou des) liaisons hydrogène(s) intramoléculaire(s) ?



- 6 paires d'électrons délocalisables (5 sur les deux cycles aromatiques plus 1 sur l'oxygène), soit 12 orbitales p
- une liaison hydrogène intramoléculaire entre le doublet de l'azote et l'hydrogène de l'alcool.

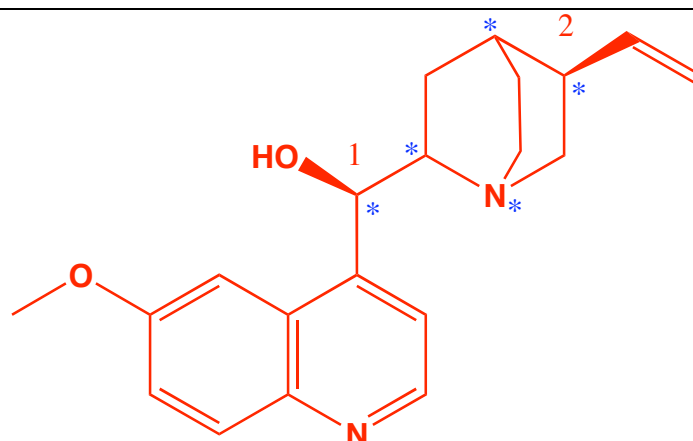


Exercice 3 (4 points)

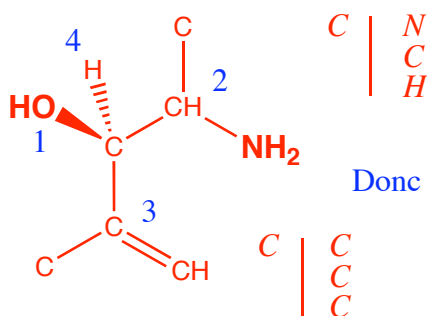


La quinine possède un certain nombre d'atomes asymétriques.

1. identifiez les carbones et/ou les azotes asymétriques en les marquant sur le schéma par un astérisque
2. donnez la configuration R ou S des deux carbones asymétriques marqués 1 et 2 sur le schéma ci-dessus

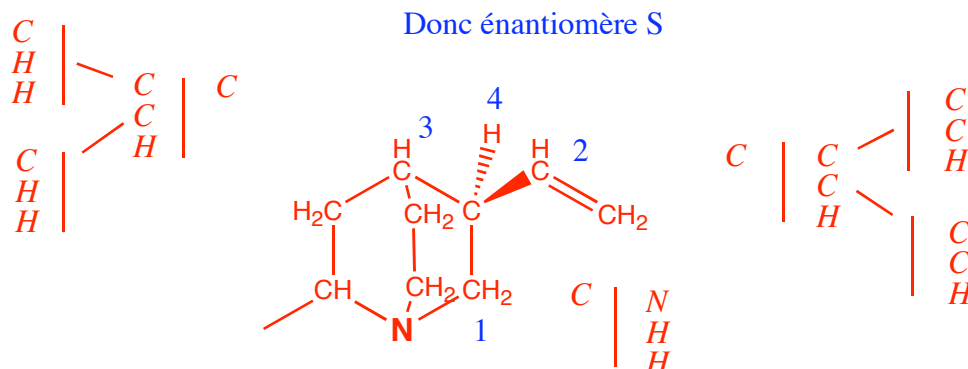


Carbone n°1



Donc énantiomère R

Carbone n°2



Exercice 4 (3 points)

Il a été dit au cours que l'on pouvait séparer deux énantiomères par la formation de diastéréoisomères correspondants. Proposer en quelques lignes un protocole de réactions pour isoler d'un mélange racémique l'énantiomère R de l'acide 2-hydroxypropanoïque (acide lactique).

On fait d'abord réagir le mélange des deux énantiomères (mélange racémique) avec un des deux stéréoisomères d'une molécule pouvant réagir avec les acides et contenant un carbone asymétrique. On peut utiliser une base ou un alcool par exemple.

Les deux produits obtenus (deux diastéréoisomères) peuvent ensuite être séparés d'après leur point de fusion, leur solubilité, ou tout autre propriété. Les deux diastéréoisomères sont alors traités séparément de manière à régénérer les deux acides 2-hydroxypropanoïques. Il ne reste plus qu'à identifier la solution contenant l'énantiomère R recherché.

Si l'on a pris une base comme réactif, les produits obtenus sont des sels, et la régénération se passera simplement par réaction avec un acide fort (comme en Travaux Pratiques). Si l'on a choisi un alcool comme réactif, les produits sont des esters, et la régénération se passera en milieu basique.

Exercice 5 (3 points)

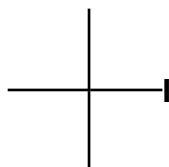
Le 2-bromobutane et le 2,4-diméthyl-3-bromopentane subissent des substitutions nucléophiles par l'eau, successivement, d'une part par le mélange eau-acide méthanoïque (acide formique) et d'autre part par le mélange eau-propanone (acétone). Dans le premier cas les vitesses d'hydrolyse des deux composés sont voisines alors que dans le second cas le 2-bromobutane réagit dix fois plus vite que le 2,4-diméthyl-3-bromopentane. Comment pouvez-vous expliquer cette différence ?

Dans le mélange eau-acide formique, les réactions sont de type S_N1 , et les vitesses sont analogues puisque, dans les deux cas, l'intermédiaire réactionnel est un carbocation secondaire.

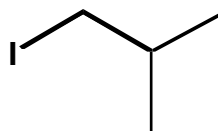
Dans le mélange eau-acétone, moins polaire, la réaction est de type S_N2 , et le 2,4-diméthyl-3-bromopentane réagit dix fois moins vite que le 2-bromobutane à cause d'un encombrement stérique plus important.

Exercice 6 (3 points)

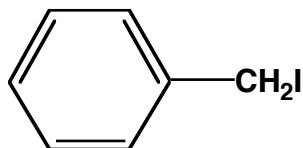
Classer les composés suivants par ordre de réactivité décroissante lorsqu'ils réagissent selon un mécanisme S_N1 :



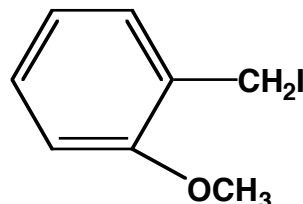
2-iodo-2-méthylpropane



1-iodo-2-méthylpropane



iodure de benzyle



iodure de 2-méthoxybenzyle

La réactivité des dérivés halogénés au cours d'une réaction de substitution nucléophile mononucléaire décroît dans l'ordre de stabilité décroissante des carbocations susceptibles de se former.

Le 2-iodo-2-méthylpropane conduit à un carbocation tertiaire; le 1-iodo-2-méthylpropane conduit à un carbocation primaire; le carbocation primaire issu de l'iodure de benzyle est stabilisé par délocalisation de la charge; la délocalisation de la charge est plus importante pour l'iodure de 2-méthoxybenzyle car il y a participation du groupe méthoxy.

L'ordre de réactivité sera donc : iodure de 2-méthoxybenzyle > iodure de benzyle > 2-iodo-2-méthylpropane > 1-iodo-2-méthylpropane.