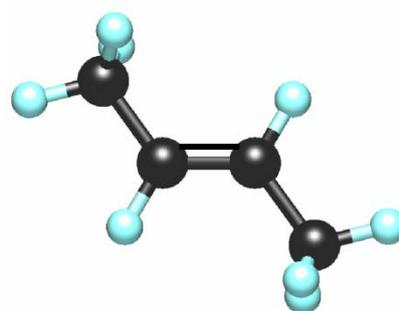
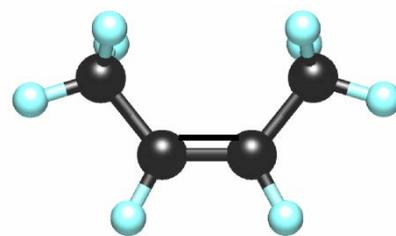
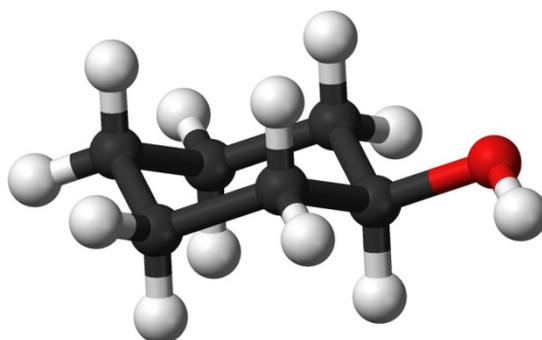


# CHIMIE ORGANIQUE



## PLAN DU COURS

---

### Chapitre 1 : Introduction à la chimie organique

#### I Les molécules organiques et l'isomérie

- 1) La chimie organique est la chimie des composés du carbone
- 2) La représentation topologique
- 3) Les hydrocarbures
- 4) Autres groupes fonctionnels importants
- 5) L'isomérie : isomérie de structure et stéréo-isomérie

#### II Séparer, analyser, purifier : TP-cours

- 1) Rappels sur l'acido-basicité
- 2) Réalisation d'une extraction acido-basique
- 3) Analyse et purification

### Chapitre 2 : La stéréo-isomérie

#### I La stéréo-isomérie de conformation

- 1) Définitions ; énergie d'une conformation
- 2) Étude conformationnelle de l'éthane
- 3) Étude conformationnelle du butane
- 4) Étude conformationnelle du cyclohexane
- 5) Cyclohexane substitué

## **II La stéréo-isométrie de configuration**

- 1) L'énantiométrie
- 2) La diastéréo-isométrie
- 3) Dédoublément (ou résolution) d'un mélange racémique

## **Chapitre 3 : Les alcènes ; additions électrophiles et radicalaires**

### **I La liaison double C = C**

- 1) Rappels : formule brute, structure de la liaison double (liaison sigma et liaison pi)
- 2) Propriétés physiques des alcènes et interprétation
- 3) Réactivité : introduction aux réactions d'addition et de coupure oxydante

### **II Introduction aux mécanismes réactionnels**

- 1) Profil énergétique d'un processus à l'échelle microscopique
- 2) Mécanismes réactionnels : intermédiaires réactionnels, actes élémentaires

### **III Additions électrophiles**

- 1) Addition des halogénures d'hydrogène ; introduction de la règle de Markovnikov
- 2) Hydratation acido-catalysée des alcènes
- 3) Addition des dihalogènes

### **IV Additions radicalaires**

### **V Coupure oxydante d'une liaison double : l'ozonolyse**

## **Chapitre 4 : Synthèse magnésienne**

### **I L'objectif : construire un nouveau squelette carboné**

- 1) Un peu d'analyse rétrosynthétique...
- 2) Les organomagnésiens mixtes, ou réactifs de Grignard
- 3) Choix d'une voie de synthèse

### **II Mise en œuvre expérimentale**

- 1) Montage de synthèse d'un organomagnésien
- 2) L'étape d'addition nucléophile
- 3) L'hydrolyse acide
- 4) Isolement, purification et analyse du produit



## Document 2 : La représentation topologique

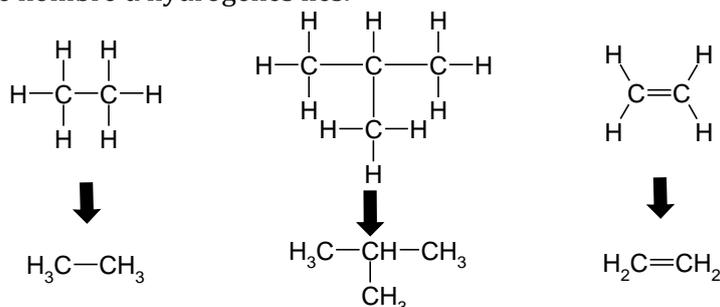
Les molécules organiques possèdent par définition un ou plusieurs atomes de carbone.

À ces atomes de carbone sont liés des atomes d'hydrogène et des **hétéroatomes** (atomes autres que C et H).

L'enchaînement des atomes de carbone porte le nom de **squelette carboné**.

Le squelette carboné devient vite de taille et de complexité importante au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente, la représentation développée devient donc rapidement lourde et peu lisible.

Une première simplification consiste en l'utilisation des **formules semi-développées**, en groupant avec chaque carbone le nombre d'hydrogènes liés.



Mais ces formules restent encombrantes et peu lisibles quand la taille de la molécule augmente.

L'indication de tous les atomes d'hydrogène apparaît comme superflue, parce qu'on sait que le carbone est tétravalent. Ainsi, on s'aperçoit qu'un carbone saturé en bout de chaîne est toujours accompagné de trois hydrogènes (CH<sub>3</sub> -), entre deux carbones de deux hydrogènes (-CH<sub>2</sub> -), qu'un carbone avec double liaison en bout de chaîne est un CH<sub>2</sub>, etc.

On convient par conséquent de représenter le squelette carboné de manière simplifiée et lisible appelée **représentation topologique** (la plupart des molécules sont représentées ainsi dans le document 1).

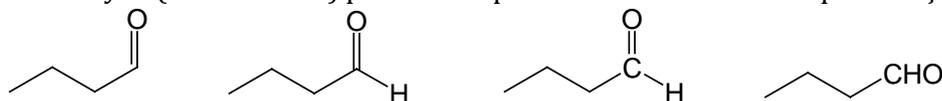
Elle est basée sur les usages suivants :

1. Les atomes de carbone ne sont pas représentés : on dessine seulement les liaisons C - C (le « squelette ») ; un enchaînement d'atomes de carbone est figuré par une ligne brisée ;
2. Les atomes d'hydrogène **liés à des atomes de carbone** ne sont pas représentés, pas plus que les liaisons C - H ;
3. Les **hétéroatomes X** sont par contre représentés normalement.

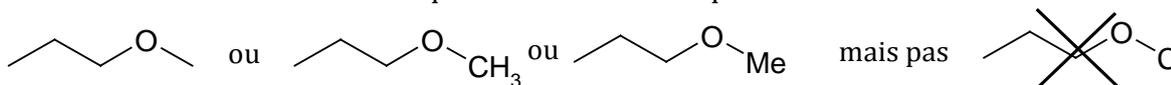
*Remarques :*

- ✓ Les règles 1 et 2 ne sont en rien obligatoires. On peut décider de représenter un atome de carbone spécifique ou bien un atome d'hydrogène sur lequel on veut insister.

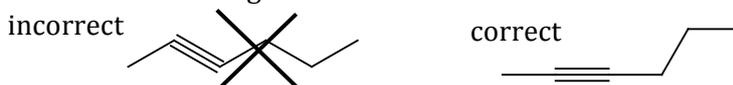
Par exemple, un aldéhyde (le butanal ici) peut être représenté de l'une des ces quatre façons :



- ✓ Les atomes d'hydrogène doivent toujours être écrits lorsqu'ils sont liés à un hétéroatome ou bien à un atome de carbone que l'on a choisi d'indiquer :



- ✓ Les liaisons triples conduisant à une géométrie linéaire (type VSEPR AX<sub>2</sub>), on n'utilise pas une ligne brisée dans ce cas mais on aligne les atomes :



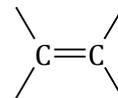
## Document 3 : Hydrocarbures et groupes fonctionnels importants

Les **hydrocarbures** sont des molécules ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène.

Il existe différentes familles d'hydrocarbures, qui sont :

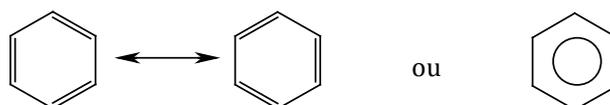
❖ les **alcanes**, dans lesquels toutes les liaisons carbone-carbone sont **simples**.

❖ les **alcènes**, qui comportent une liaison **double** carbone-carbone :

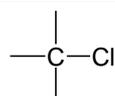


❖ les **alcynes**, qui comportent une liaison CC **triple** :  $-\text{C} \equiv \text{C}-$

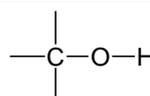
❖ les **hydrocarbures aromatiques**, qui sont des composés cycliques possédant un nombre impair de liaisons doubles conjugués, dont le principal représentant est le **benzène** :



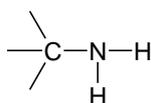
Groupes caractéristiques où le carbone est lié par liaison simple à un hétéroatome :



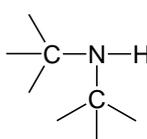
halogénoalcane



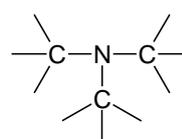
alcool



amine  
primaire

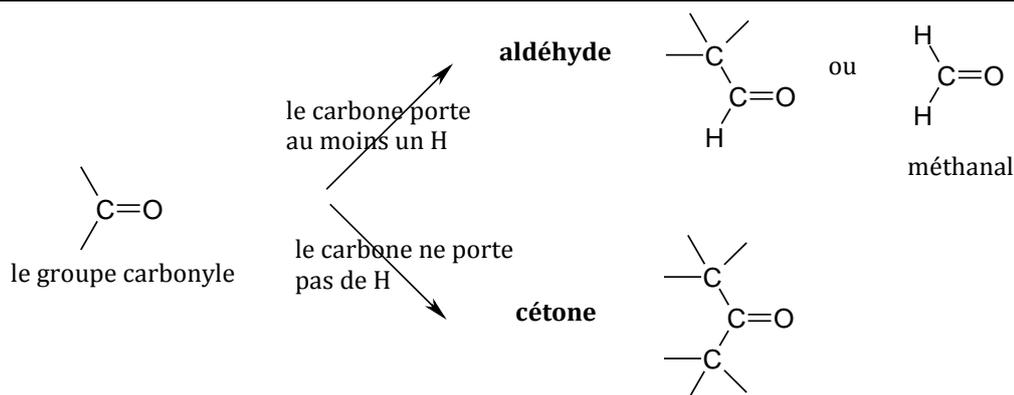


amine  
secondaire

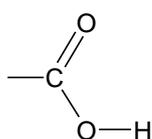


amine  
tertiaire

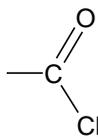
Groupes caractéristiques où le carbone est lié à un oxygène par une liaison double : les composés **carbonylés**



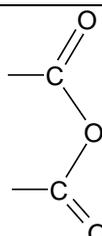
Acides carboxyliques et leurs dérivés :



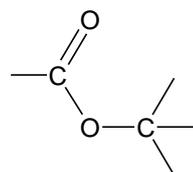
acide  
carboxylique



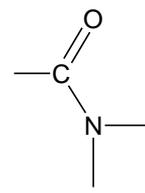
chlorure  
d'acyle



anhydride  
d'acide



ester



amide

# Document 4 : Les règles de la nomenclature organique

## Introduction

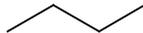
Le nom d'une molécule organique est dérivé de celui des alcanes linéaires.  
Les alcanes linéaires sont des molécules saturées de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ .

Il est nécessaire de connaître le nom des alcanes de base :

$n = 1$  : méthane  $CH_4$

$n = 2$  : éthane  $CH_3 - CH_3$

$n = 3$  : propane  $CH_3 - CH_2 - CH_3$  ou 

$n = 4$  : butane 

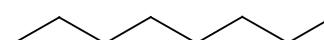
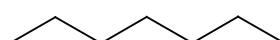
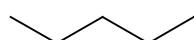
$n = 5, 6, 7, 8, 9, 10 \dots$  :

pentane,

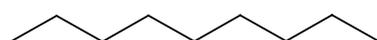
hexane,

heptane,

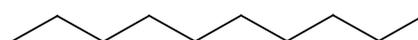
octane,



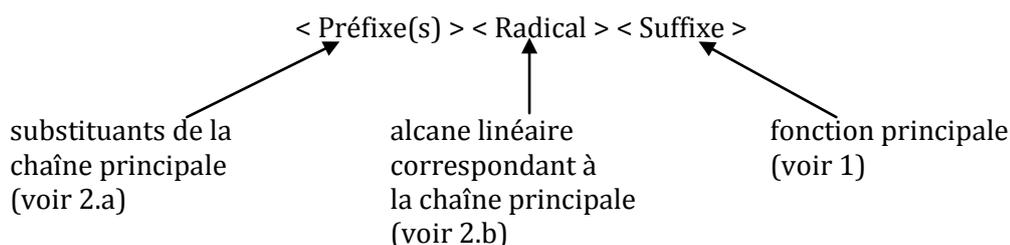
nonane,



décane



**Toute molécule organique a son nom ainsi constitué :**



## 1) Détermination de la fonction principale = suffixe du nom

✚ Lorsque la molécule contient uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que des atomes ne désignant pas de fonction (au sens de la nomenclature) comme les halogènes, la molécule ne comporte pas de suffixe.

S'il n'y a que des liaisons simples carbone-carbone, c'est un alcane.

S'il y a une liaison double, c'est un alcène (on remplace le « a » de l'alcane par un « è »).

S'il y a une liaison triple, c'est un alcyne (on remplace le « a » de l'alcane par un « y »).

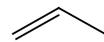
La position de la liaison multiple est indiquée (sauf possibilité unique comme l'éthène, le propène, l'éthyne...) par un nombre représentant la position du premier des deux atomes engagé dans la liaison multiple, la chaîne carbonée étant numérotée de manière à affecter à cette liaison multiple le numéro le plus petit.

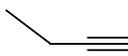
Le nombre s'intercale entre tirets juste avant la lettre « è » ou « y » caractéristique de l'alcène ou de l'alcyne.

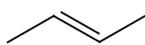
Exemples (l'éthène et l'éthyne sont également nommés, si on le souhaite, par leurs noms courants, respectivement éthylène et acétylène) :

  
éthène  
(éthylène)

  
éthyne  
(acétylène)

  
propène

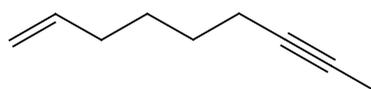
  
but-1-yne



but-2-ène



hexa-1,3-diène (1)



non-1-én-7-yne (2)

(1) Lorsqu'il y a deux liaisons doubles, l'alcène est nommé diène. Notez la présence du « a » avant « diène » : hexa-1,3-diène ; les deux nombres représentant les positions sont séparés d'une virgule.

(2) Lorsqu'il y a une liaison double et une liaison triple, il s'agit d'un alcényne (remarquez l'inversion de l'accent de l'alcène lorsqu'il est suffixé).

✚ En revanche, si la molécule possède une ou plusieurs fonctions au sens de la nomenclature (groupe caractéristique figurant dans le tableau suivant), alors l'une de ces fonctions (la première dans l'ordre du tableau) est choisie pour fonction principale. Le nom de la molécule se termine alors par le suffixe caractérisant cette fonction principale, c'est à dire que **le « e » final de l'alcane (et seulement le « e ») est remplacé par le suffixe**.

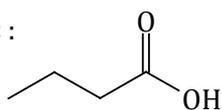
Les fonctions les plus importantes, classées dans l'ordre de priorité pour déterminer la fonction principale sont les suivantes :

Fonction	Nom (...suffixe)
1. Acide carboxylique	Acide ...oïque
2. Ester	...oate de <nom du substituant lié à l'oxygène>
3. Aldéhyde	...al
4. Cétone	...one
5. Alcool	...ol
6. Amine (primaire)	...amine

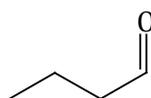
Cétones et amines sont du genre féminin (la butanone, la méthanimine...) ; les autres fonctions sont du genre masculin (le méthanal, le propan-1-ol...).

La position de la fonction (numéro du carbone qui la porte) est indiquée entre tirets avant le suffixe, sauf possibilité unique comme l'éthanol ou pour les acides carboxyliques, les esters et les aldéhydes car dans ce cas le numéro 1 est évident (fonctions de bout de chaîne).

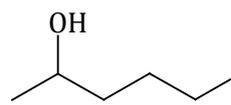
Exemples :



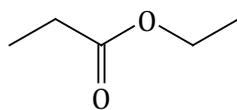
acide butanoïque



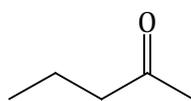
butanal



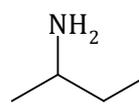
hexan-2-ol



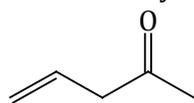
propanoate d'éthyle



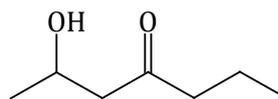
pentan-2-one



butan-2-amine



pent-4-én-2-one



2-hydroxyheptan-4-one

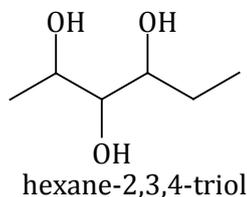
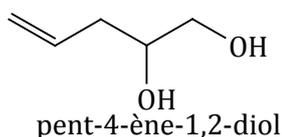
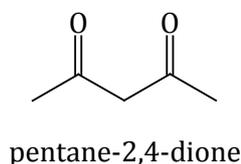
Pour la pent-4-én-2-one, la chaîne carbonée dérive d'un alcène. On suffixe alors le nom de l'alcène par le suffixe de la fonction comme on le ferait d'un alcane. La seule particularité à remarquer dans ce cas est que le « è » de l'alcène devient « é » lorsqu'il est suffixé (comme pour les alcénynes vus précédemment).

Noter que la numérotation affecte le plus petit numéro à la fonction principale (voir 2.c).

La dernière molécule (2-hydroxyheptan-4-one) est une cétone et non pas un alcool car la fonction cétone est prioritaire sur la fonction alcool dans le tableau. Le groupe OH est traité comme un substituant ordinaire (hydroxyle) et est indiqué avec sa position en préfixe du nom de la cétone (voir plus loin).

Lorsqu'il y a deux (trois...) fonctions, on précède le suffixe de « di » (« tri »...) et **on l'accrole directement au nom de l'alcane ou alcène ou alcyne** sans retirer le « e » final ni changer l'accent.

Exemples :



## 2) Détermination de la chaîne principale, de ses substituants, et numérotations

Pour nommer une molécule quelconque après avoir identifié la fonction principale, il faut déterminer la chaîne carbonée principale de la molécule. C'est cette chaîne qui va donner l'alcane dérivé qui sert de radical au nom.

Une fois cette chaîne déterminée, on la numérote et tous les atomes ou groupes d'atomes branchés sur cette chaîne, hormis la fonction principale, sont considérés comme des substituants.

### 2.a. Nom des substituants

Les substituants sont des atomes ou groupes d'atomes branchés par une liaison à l'un des carbones de la chaîne principale.

Les substituants à connaître sont les suivants :

#### *Substituants carbonés :*

dérivés des alcanes : substituants alkyles ; nommés en remplaçant le « ane » par « yle »

méthyle – CH<sub>3</sub>, éthyle – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>...

dérivés des alcènes : substituants alcényles ; nommés en remplaçant le « ène » par « ényle »

éthényle (couramment vinyle) – CH = CH<sub>2</sub>, prop-2-ényle – CH<sub>2</sub> – CH = CH<sub>2</sub> (noter que la numérotation part obligatoirement du carbone branché à la chaîne principale)

dérivés des alcynes : substituants alcynyles ; nommés en remplaçant le « yne » par « ynyle »

éthynyle – C ≡ CH

#### *Halogènes :*

nommés « halogéno » (fluoro, chloro, bromo, iodo)

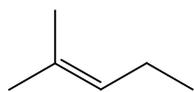
#### *Hydroxyle : –OH*

#### *Amino : –NH<sub>2</sub>*

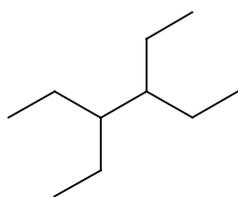
La position du substituant est indiquée par un nombre entre tirets avant le nom du substituant.

Le substituant est préfixé au nom de la chaîne principale ; **le « e » des substituants carbonés et le « le » de hydroxyle sont alors supprimés.**

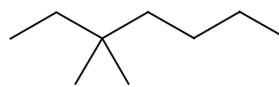
Exemples :



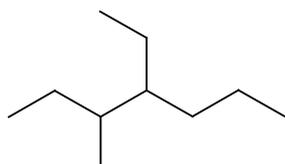
2-méthylpent-2-ène



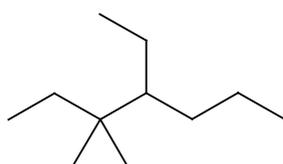
3,4-diéthylhexane  
(1)



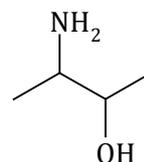
3,3-diméthylheptane  
(1)



4-éthyl-3-méthylheptane  
(2)



4-éthyl-3,3-diméthylheptane  
(2)



3-aminobutan-2-ol  
(3)

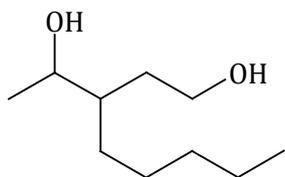
- (1) Lorsqu'il y a plusieurs substituants du même type, on préfixe de « di », « tri », « tétra », « penta », « hexa », ... et on indique toutes les positions séparées par des virgules.
- (2) Lorsqu'il y a des substituants différents, on les écrit dans l'ordre alphabétique, sans tenir compte du multiplicateur « di », « tri »...
- (3) La fonction alcool détermine la chaîne principale. Celle-ci est numérotée pour faire porter à la fonction principale le numéro le plus petit. Ici, c'est un butan-2-ol substitué par un groupe amino.

## 2.b. Détermination de la chaîne principale

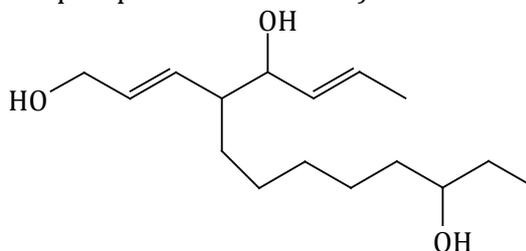
La chaîne principale est déterminée en appliquant les critères suivants, dans l'ordre indiqué, c'est-à-dire qu'**on ne considère le critère n + 1 que si le critère n ne permet pas de trancher**.

1. La chaîne principale doit contenir la fonction principale identifiée au 1).  
S'il y a plusieurs fois la fonction principale, par exemple un triol, la chaîne principale en contient le nombre maximum.
2. La chaîne principale doit contenir le nombre maximum de liaisons multiples (une liaison double et une liaison triple comptent chacune comme une liaison multiple).
3. La chaîne principale doit être la plus longue possible.
4. Elle doit porter le nombre maximal de substituants (ceux que l'on cite comme préfixes).  
En cas d'égalité, elle doit contenir celui qui portera le numéro le plus petit dans la numérotation de la chaîne (4bis). S'il y a toujours égalité, elle doit contenir le premier substituant dans l'ordre alphabétique (4ter).

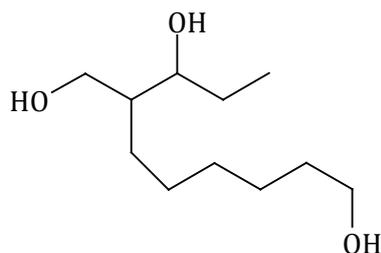
Exemples (entre parenthèses, le critère qui a permis de trancher) :



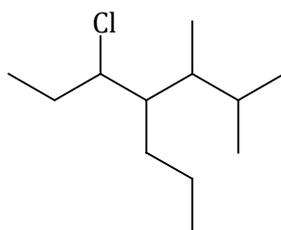
3-pentylpentane-1,4-diol  
(1)



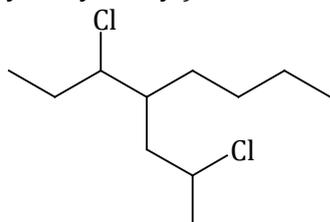
4-(6-hydroxyoctyl)octa-2,6-diène-1,5-diol (2)



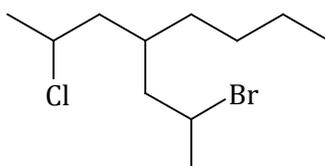
7-(hydroxyméthyl)décane-1,8-diol (3)



5-chloro-2,3-diméthyl-4-propylheptane (4)



2-chloro-4-(1-chloropropyl)octane (4bis)



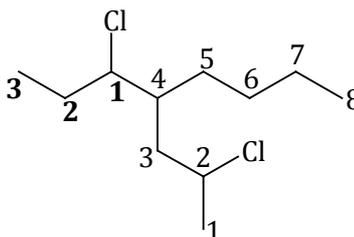
2-bromo-4-(2-chloropropyl)octane (4ter)

Dans les exemples précédents, vous remarquez que quand un substituant est lui-même substitué, on l'écrit entre parenthèses. Le carbone du substituant qui assure le branchement avec la chaîne principale est obligatoirement numéroté « 1 » dans le substituant :

Pour le 2-chloro-4-(1-chloropropyl)octane :

En gras, la numérotation du substituant.

Non gras, numérotation de la chaîne principale.



*Il est fortement recommandé d'inscrire ainsi la numérotation des chaînes carbonées lorsque vous cherchez à nommer une molécule un peu complexe. Entraînez-vous à le faire pour bien comprendre chacun des exemples proposés.*

Remarque : le 7-(hydroxyméthyl)décane-1,8-diol aurait pu être nommé 7-(1-hydroxyméthyl)décane-1,8-diol mais lorsqu'un numéro est évident (aucun autre ne serait possible), il est recommandé de l'omettre.

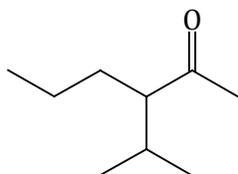
Certains substituants sont tellement courants qu'on les désigne en général par un nom trivial qu'il faut connaître, par exemple :

**isopropyle** au lieu de méthyléthyle,

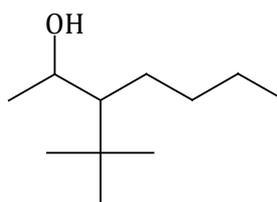
**tertiobutyle** au lieu de diméthyléthyle...

Voir également à ce sujet le document sur les « superatomes ».

Exemples :



3-(méthyléthyl)hexan-2-one  
ou 3-isopropylhexan-2-one



3-(diméthyléthyl)heptan-2-ol  
ou 3-tertiobutylheptan-2-ol

## 2.c. Numérotation de la chaîne principale.

Bien que cela ait déjà été largement utilisé jusqu'ici, il paraît utile de rassembler les critères de numérotation de la chaîne principale :

On applique dans l'ordre (c'est à dire qu'**on ne considère le critère  $n + 1$  que si le critère  $n$  ne permet pas de trancher**) :

1. La fonction principale (suffixe) doit avoir le plus petit numéro possible.  
S'il y a plusieurs fonctions dans la chaîne principale, il faut attribuer le plus petit numéro possible à l'**une** d'entre elles.  
Dans l'exemple (1) page précédente, le 3-pentylpentane-1,4-diol n'est pas nommé 3-pentylpentane-2,5-diol car  $1 < 2$ .
2. Le numéro le plus petit possible doit être attribué à une liaison multiple, peu importe qu'elle soit double ou triple. (d'où le non-1-én-7-yne vu au début de ce document, et non pas non-8-én-2-yne car  $1 < 2$ )
3. Le numéro le plus petit possible doit être attribué à un substituant.  
En cas d'égalité, le plus petit numéro est attribué au premier substituant dans l'ordre alphabétique.

On rappelle que pour les **substituants** carbonés, la numérotation débute toujours par le carbone directement branché sur la chaîne principale.

---

### Points de syntaxe à retenir

- ✚ Il n'y a jamais d'espaces dans un nom, sauf acide\_carboxylique et pour les esters (éthanoate\_d'éthyle).
- ✚ Les chiffres consécutifs sont séparés par une virgule.
- ✚ Les lettres et les chiffres sont séparés par un tiret.

---

### Cas des cycles

Les chaînes carbonées cycliques sont précédées de « cyclo ».

Exemples :

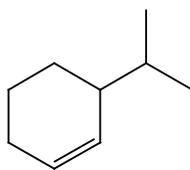


cyclohexane



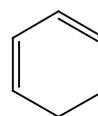
cyclohexène

(1)



3-isopropylcyclohexène

(2)



cyclohexa-1,3-diène



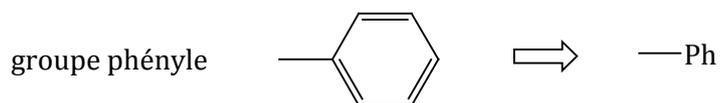
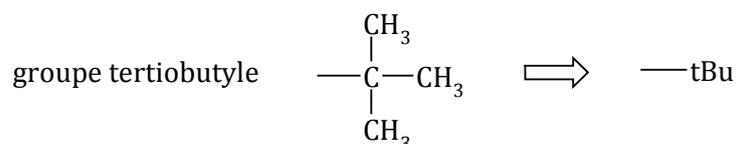
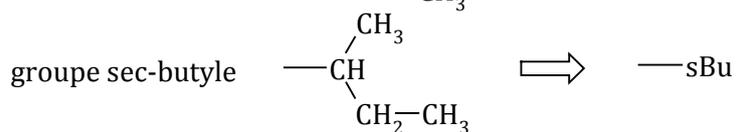
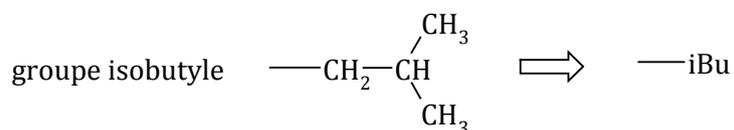
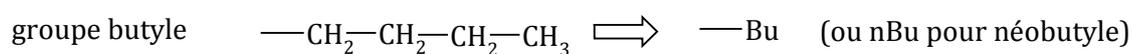
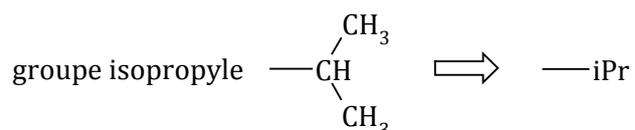
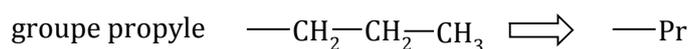
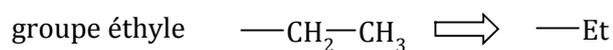
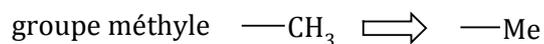
2-cyclopentyldécane

(1) La chaîne est numérotée de telle sorte que les atomes de la liaison double portent les numéros les plus petits possible, soit obligatoirement 1 et 2. Il n'existe pas d'autre cyclohexène donc il est inutile d'écrire cyclohex-1-ène.

(2) Comme dans (1), la liaison double est nécessairement entre les C n°1 et 2. Le sens de parcours du cycle est alors déterminé pour affecter au substituant le numéro le plus petit : 3 et non pas 6.

## Document 5 : Substituants courants et « superatomes »

Certains substituants sont tellement courants que la formule semi-développée et même topologique peut être avantageusement remplacée par un symbole, ressemblant à un symbole atomique et désignant le groupe entier.



Attention : cette notation ne peut pas être utilisée si les groupes sont substitués !  ~~$\text{CH}_3\text{—Ph—Br}$~~

## Document 6 : L'isomérisation : isomérisation de structure et stéréoisomérisation

On dit que deux molécules sont en relation d'**isomérisation**, ou bien qu'elles sont **isomères**, lorsque ces deux molécules sont différentes mais ont la même formule brute.

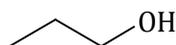
On distingue deux grands types de relations d'isomérisation :

- l'**isomérisation de structure ou de constitution** : deux molécules isomères de structure diffèrent par l'ordre d'enchaînement des atomes individuels, donc par leur formule développée ou semi-développée plane.
- la **stéréoisomérisation** : deux molécules stéréoisomères présentent les mêmes connexions entre atomes, donc la même formule développée plane, mais diffèrent par l'arrangement **tridimensionnel** des atomes.

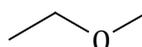
• Vous avez déjà rencontré au lycée la notion **d'isomérisation de structure**. On rappelle que deux isomères de structure peuvent être :

- des isomères de **fonction** : lorsque la fonction chimique est différente.

Exemple : à  $C_3H_8O$  peut correspondre un alcool (par exemple le propan-1-ol) ou un étheroxyde (le méthoxyéthane) :



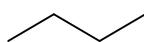
Propan-1-ol



Méthoxyéthane

- des isomères de **chaîne** si l'enchaînement des atomes de carbone est différent, c'est-à-dire si le squelette carboné est différent et la fonction chimique est la même.

Exemple : à la formule brute  $C_4H_{10}$  correspondent deux isomères de chaîne :



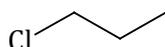
le butane



le méthylpropane

- des isomères de **position** : lorsqu'un substituant non carboné ou un groupe fonctionnel n'est pas situé sur le même carbone, le squelette carboné et la fonction principale étant les mêmes.

Ainsi, le 1-chloropropane et le 2-chloropropane sont des isomères de position :



1-chloropropane



2-chloropropane

• L'étude de la **stéréoisomérisation** est d'une importance majeure en chimie organique, et constitue ainsi l'un des tous premiers chapitres du cours de cette année.

En effet, deux molécules A et B qui paraissent semblables quand on voit uniquement leur formule semi-développée plane, peuvent avoir des réactivités chimiques ou des activités biologiques totalement différentes en fonction de la disposition des atomes dans l'espace à trois dimensions.

## Document 7 : Stéréo-isomérisation de conformation ou de configuration

### *Définition de la stéréo-isomérisation*

Deux molécules sont stéréo-isomères si elles présentent les mêmes connexions entre atomes, donc la même formule développée plane, mais diffèrent par l'arrangement **tridimensionnel** des atomes (les molécules ne sont pas superposables dans l'espace).

### *Les deux catégories de stéréo-isomérisation*

#### *- de conformation*

On appelle **stéréo-isomères de conformation** des états d'une même molécule qui diffèrent seulement par leur **conformation**, c'est-à-dire que les différences peuvent consister :

- en un raccourcissement ou à un allongement de certaines liaisons (sans s'écarter de quelques % autour de leur distance d'équilibre  $l_0$ ) ;
- en la compression ou dilatation de certains angles de flexion (sans s'écarter de plus de quelques % de leur valeur d'équilibre, soit  $109^\circ$  pour un atome tétraédrique) ;
- **en une ou plusieurs rotations autour de liaisons simples** (sauf situation particulière de blocage).

N.B. Ces déformations sont celles que peuvent subir les molécules à température ambiante, en raison de leurs vibrations et des chocs incessants qu'elles subissent.

Bien comprendre que deux stéréo-isomères de conformation sont en fait des molécules fondamentalement identiques, qui se trouvent dans deux états différents à l'instant précis où on les considère.

#### *- de configuration*

La **configuration** d'une molécule est l'arrangement spatial des atomes qui permet de distinguer deux stéréo-isomères indépendamment des distinctions dues aux différentes conformations.

Autrement dit, alors qu'on passe d'un stéréo-isomère de conformation à l'autre par des déformations de la molécule (élongations, flexions, torsions autour de liaisons simples), il est impossible de faire de même pour deux isomères de configuration.

**Deux isomères de configuration sont deux molécules fondamentalement différentes. Il est impossible de passer de l'un à l'autre sans casser des liaisons.**

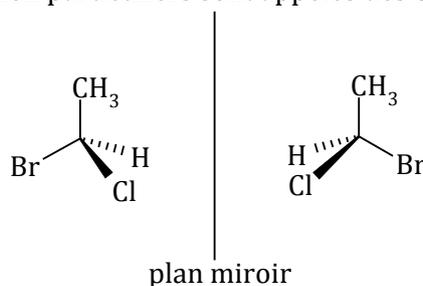
On distingue deux types de stéréo-isomères de configuration : les **énantiomères** et les **diastéréo-isomères**. Voir documents suivants.

## Document 8 : L'énantiométrie

### A) Définitions, critère de chiralité

Lorsqu'on tente de représenter ou de construire un modèle moléculaire du 1-bromo-1-chloroéthane, on s'aperçoit qu'il existe deux possibilités, et que les deux molécules obtenues sont **images l'une de l'autre dans un miroir** (on parle d'images spéculaires). Il s'agit de molécules **différentes** : elles **ne sont pas superposables**.

Ces stéréo-isomères de configuration particuliers sont appelés des **énantiomères**.



#### Définition de l'énantiométrie

Deux isomères sont appelés **énantiomères** s'ils sont images dans un miroir et non superposables.

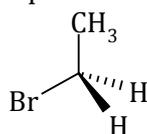
*Attention* : L'énantiométrie est un cas particulier de stéréo-isomérie de **configuration**. Pour conclure que deux molécules sont énantiomères, vérifier d'abord qu'elles ne peuvent être superposables **dans aucune de leurs conformations**. Puis trouver une conformation où elles sont images l'une de l'autre dans un miroir.

#### Définition de la chiralité d'une molécule :

Une molécule non superposable à son image dans un miroir, c'est-à-dire une molécule qui possède un énantiomère, est dite **chirale**.

Ainsi, chacun des deux isomères du 1-bromo-1-chloroéthane écrit précédemment est une molécule **chirale**.

Le bromoéthane est une molécule **achirale** (= non chirale) car elle est superposable (identique) à son image dans un miroir (on dit aussi qu'elle n'est pas *dédoublable* en énantiomères) :



Comment savoir si une molécule est chirale sans dessiner son image dans un miroir ? Il existe un critère de symétrie rigoureux, mais un peu complexe puisqu'il nécessite de connaître le *groupe de symétrie* auquel appartient la molécule, ce qui dépasse le cadre du programme.

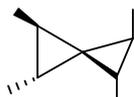
On retiendra la phrase suivante :

« Si une molécule possède, dans l'une de ses conformations, un **plan** ou un **centre** de symétrie, alors elle est achirale. »

Pour le bromoéthane qui précède, le plan de la feuille est **plan de symétrie**. En effet, le brome, le carbone et le méthyle sont dans ce plan, donc se réfléchissent en eux-mêmes et les deux hydrogènes sont images l'un de l'autre par rapport à ce plan.

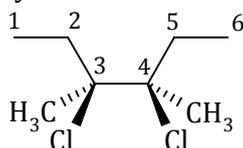
Il existe un plan de symétrie **donc** cette molécule **n'est pas** chirale.

**Attention** : la réciproque de la phrase précédente n'est pas vraie ! Une molécule peut être achirale sans posséder ni plan ni centre de symétrie. Par exemple :



Comme cette molécule n'a ni plan ni centre de symétrie, le seul moyen dont on dispose cette année pour montrer qu'elle n'est pas chirale est de dessiner son image spéculaire et de montrer qu'il s'agit de la même molécule.

Autre exemple : le 3,4-dichloro-3,4-diméthylhexane est achiral.



Le plan perpendiculaire à la feuille et passant par le milieu de la liaison entre les carbones n°3 et n°4 est en effet un plan de symétrie pour cette molécule.

## B) L'activité optique

Toutes les propriétés physiques de deux énantiomères sont identiques (capacité calorifique, températures de fusion et d'ébullition, masse volumique...), à l'exception de leur **pouvoir rotatoire**.

On dit qu'une substance est **optiquement active**, ou qu'elle possède un pouvoir rotatoire  $\alpha$ , lorsqu'elle **dévie** d'un angle  $\alpha$  la **direction de polarisation de la lumière polarisée rectilignement** qui la traverse (c'est-à-dire la direction du vecteur champ électrique  $\vec{E}$ ).

Attention ! Ce n'est pas le rayon qui est dévié, mais la direction de polarisation. Cette déviation de la direction de  $\vec{E}$  ne peut pas être observée sans un appareil approprié : un **polarimètre**.

Photographie d'un **polarimètre de Laurent** :

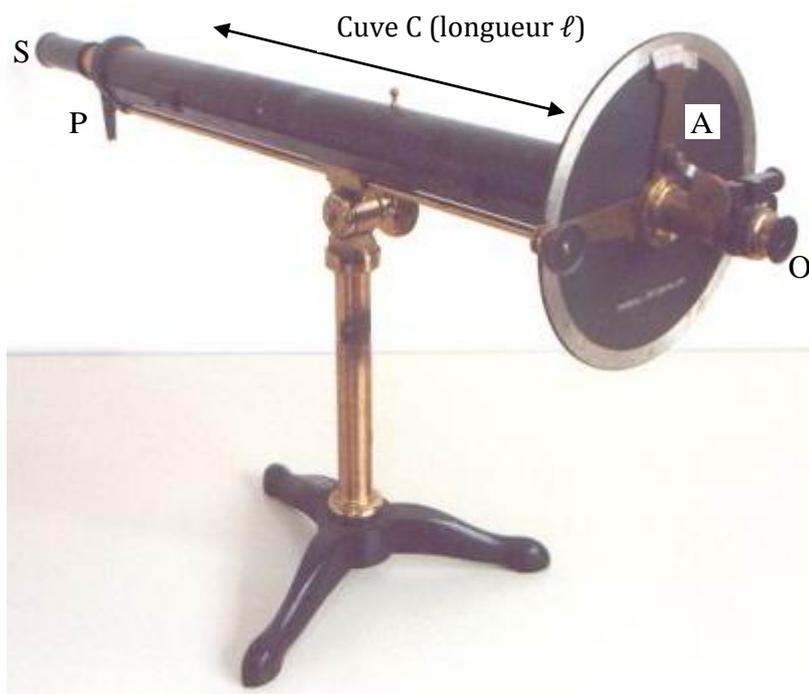
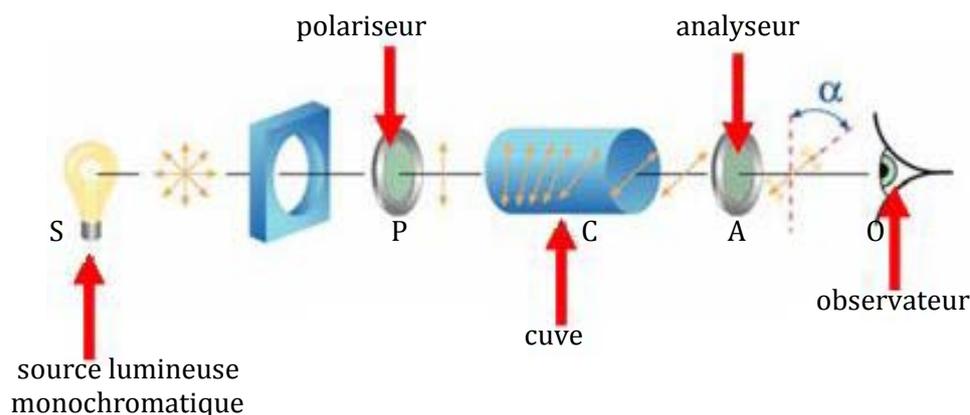


Schéma de principe d'un **polarimètre** :



La source de lumière S est quasi monochromatique. On utilise une lampe à vapeurs de sodium, qui émet une lumière orange (doublet D du sodium,  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Cette lumière est ensuite **polarisée rectilignement** au moyen d'un **polariseur P**, c'est à dire que le champ électrique de la lumière à la sortie du polariseur est orienté selon une direction unique.

Le rayon ainsi polarisé traverse une cuve contenant une solution d'une substance optiquement active, ce qui a pour effet de **modifier la direction de  $\vec{E}$** . On dit que la substance **dévie la direction de polarisation de la lumière** (ou le « plan de polarisation », qui est le plan formé par le rayon lumineux et le vecteur  $\vec{E}$ ) d'un angle  $\alpha$  algébrique appelé pouvoir rotatoire de la solution. On mesure l'angle  $\alpha$  en repérant la nouvelle direction de  $\vec{E}$  grâce à un analyseur. Un analyseur est de même nature qu'un polariseur mais peut être tourné autour de l'axe du rayon lumineux.

En mesurant le pouvoir rotatoire d'une solution d'une substance chirale donnée (par exemple du saccharose, le sucre de table) à diverses concentrations, on peut aisément vérifier que  $\alpha$  est proportionnel à  $c$ .  $\alpha$  est également proportionnel à la longueur de la cuve  $\ell$ .

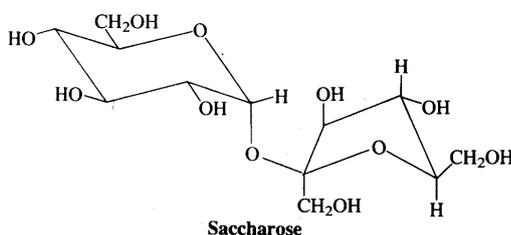
On en déduit la **loi de Biot** :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} \cdot \ell \cdot c$$

( $\ell$  en dm et  $c$  en  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , unités historiques... qu'il faut connaître car elles ne sont pas toujours rappelées dans la littérature)

- La constante de proportionnalité est appelée **pouvoir rotatoire spécifique**, notée  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$ . Il est caractéristique d'une substance chirale, il s'exprime en  $^\circ\cdot\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$ , mais est souvent simplement donné **en degrés ( $^\circ$ )** dans la littérature (le «  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-1}$  » est alors implicite).
- $[\alpha]$  dépend de la température et de la longueur d'onde. On le donne très couramment à  $t = 20^\circ\text{C}$  et pour la raie D du sodium, d'où la notation  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$ .
- Seules les molécules chirales ont un pouvoir rotatoire spécifique non nul. C'est pourquoi on dit qu'une molécule chirale est **optiquement active**. De plus, **deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires opposés**.

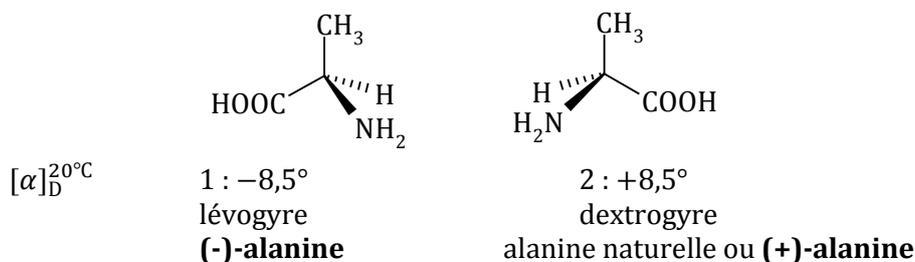
La molécule de saccharose naturelle (sucre de table, extrait de la canne à sucre ou de la betterave) est chirale. Elle dévie la direction de polarisation vers la droite : on dit qu'elle est **dextrogyre (on compte alors l'angle positivement :  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} > 0$ )**. Le saccharose a un pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +66,5^\circ$ .



L'énantiomère du saccharose n'existe pas dans la nature. Il aurait un pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -66,5^\circ$ , c'est à dire qu'il dévierait la direction de polarisation de la lumière de la même valeur mais vers la gauche. On le qualifierait de **lévogyre** ( $[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} < 0$ ).

- Lorsque plusieurs substances optiquement actives sont présentes, **les pouvoirs rotatoires sont additifs** (sauf cas particuliers d'interactions entre molécules qui peuvent se produire notamment aux concentrations élevées). En particulier, s'il y a des concentrations égales de deux énantiomères, le pouvoir rotatoire résultant est nul. Un mélange en concentrations égales de deux énantiomères est appelé un mélange **racémique**.

Autre exemple : l'acide 2-aminopropanoïque (c'est un acide aminé encore appelé alanine).



Notez le **signe** indiqué entre parenthèses et préfixé au nom de la molécule ; ce signe permet d'identifier de quelle énantiomère on parle, le lévogyre (-) ou le dextrogyre (+).

Calculer le pouvoir rotatoire des solutions suivantes, contenant un mélange des deux alanines ci-dessus, aux concentrations respectives  $c_1$  et  $c_2$ , placées dans une cuve de longueur  $\ell = 2,0$  dm :

- a)  $c_1 = 0,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  et  $c_2 = 0,2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  :  $\alpha = -8,5 \times 2 \times 0,1 + 8,5 \times 2 \times 0,2 = +1,7^\circ$ .  
 b)  $c_1 = c_2 = 0,2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  :  $\alpha = -8,5 \times 2 \times 0,2 + 8,5 \times 2 \times 0,2 = 0$ , il s'agit d'un **mélange racémique**.

*Remarque : A priori, le pouvoir rotatoire est une grandeur non bornée. Cependant, comme il s'agit d'un angle entre deux directions, il est congru modulo  $180^\circ$  à une valeur unique comprise entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$ . Lorsqu'on fait une mesure de pouvoir rotatoire, on donne souvent le résultat dans l'intervalle  $[-90^\circ; +90^\circ]$ .*

*En général,  $\alpha > 0$  correspond à une substance dextrogyre et  $\alpha < 0$  à une substance lévogyre, mais lorsqu'une solution est suffisamment concentrée ou traverse une cuve de longueur suffisante, il peut arriver que l'on mesure un angle négatif alors que la substance est dextrogyre, ceci lorsqu'on trouve  $\alpha > 90^\circ$  par la loi de Biot.*

*Exemple : une solution de saccharose de  $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  traversant une cuve de longueur  $\ell = 2$  dm aura un pouvoir rotatoire de  $\alpha = +133^\circ$ . Une mesure au polarimètre donnera donc  $-47^\circ$ .*

*Comment savoir alors si une mesure de  $-47^\circ$  au polarimètre de Laurent correspond à un composé lévogyre ou dextrogyre ? Une bonne méthode consiste à diluer légèrement la solution. Si le composé est lévogyre, l'angle mesuré va diminuer en valeur absolue, donc se rapprocher de 0.*

*Par contre, si l'angle semble augmenter en valeur absolue, cela veut dire qu'il s'agit d'un composé dextrogyre, dont le pouvoir rotatoire est supérieur en réalité à  $90^\circ$  et diminue par la dilution. Par exemple, si on dilue légèrement la solution de saccharose (dextrogyre) ci-dessus, de telle sorte que le pouvoir rotatoire passe de  $\alpha = +133^\circ$  à  $\alpha = +130^\circ$  alors l'angle mesuré passera de  $-47^\circ$  à  $-50^\circ$ ...*

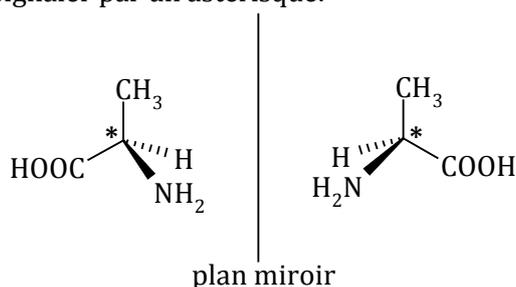
### C) Cas d'une molécule comportant un atome asymétrique

Définition : un atome est dit asymétrique lorsqu'il est tétraédrique et lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Par « groupes d'atomes différents », on entend :

- soit des groupes composés d'atomes différents (formules brutes différentes) ;
- soit des groupes isomères de structure ;
- soit des groupes diastéréo-isomères.

Exemple : l'atome de carbone n°2 de l'alanine (acide 2-aminopropanoïque) est lié à un atome d'hydrogène H, un groupe méthyle CH<sub>3</sub>, un groupe amino NH<sub>2</sub> et un groupe carboxylique COOH. Il est donc asymétrique. On peut le signaler par un astérisque.



On montre qu'une molécule contenant un atome asymétrique **et un seul** est nécessairement chirale.

Pour cette raison, un atome asymétrique est parfois qualifié de stéréocentre, puisqu'il est très souvent à l'origine de l'existence de stéréo-isomères de configuration.

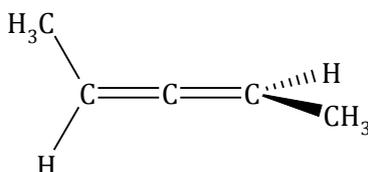
### Attention !!!

- dès qu'il y a *plusieurs* atomes asymétriques, la molécule n'est pas forcément chirale. Revoir pour s'en convaincre l'exemple du 3,4-dichloro-3,4-diméthylhexane, achiral, vu plus haut, qui possède deux atomes asymétriques mais est achiral :



- **une molécule peut être chirale sans posséder d'atome asymétrique.**

Exemple un allène :



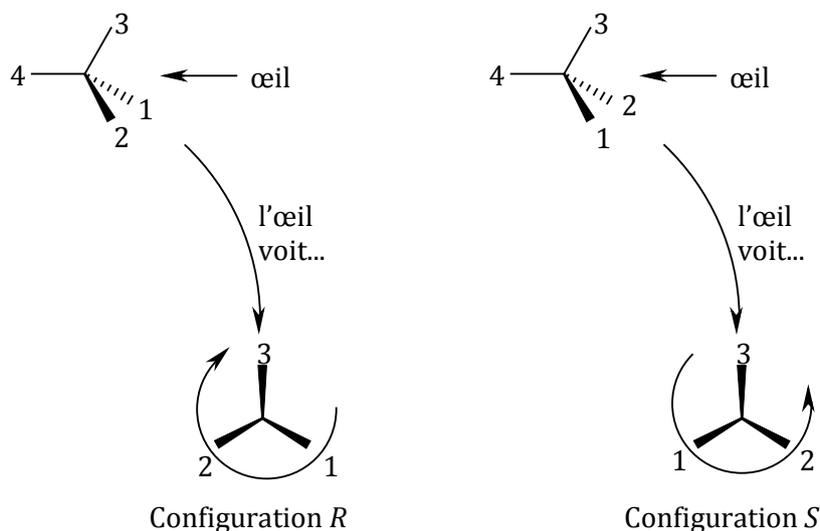
Les atomes asymétriques jouent néanmoins un rôle essentiel dans l'existence de stéréo-isomères. Il existe une nomenclature permettant de désigner sans ambiguïté la configuration absolue d'un atome asymétrique : **la nomenclature R/S**.

### Détermination du descripteur stéréochimique R ou S d'un atome asymétrique (on parle aussi de stéréodescripteur) :

1. On classe les quatre substituants par ordre de priorité en utilisant pour cela les règles de Cahn, Ingold et Prelog (voir document suivant) ; le substituant prioritaire porte le numéro 1, le dernier dans l'ordre de priorité le numéro 4.
2. On regarde la molécule **dans l'axe de la liaison C\* – substituant n°4, le carbone asymétrique étant au premier plan et le substituant n°4 étant dirigé vers l'arrière.**

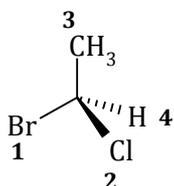
Les trois substituants se présentent alors :

- soit dans le sens dextroverse (on passe de 1 à 2 et à 3 comme si on tournait un volant vers la droite) : le carbone porte alors le **descripteur R** (du latin *rectus*=droite).
- soit dans le sens sinistroverse (on passe de 1 à 2 et à 3 comme si on tournait un volant vers la gauche) : le carbone se voit alors attribuer le **descripteur S** (du latin *sinister*=gauche) ;

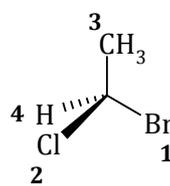


**Bien entendu, l'image dans un miroir d'un atome de descripteur *R* est un atome de descripteur *S* et vice-versa. On dit qu'il existe deux configurations absolues autour d'un atome asymétrique.**

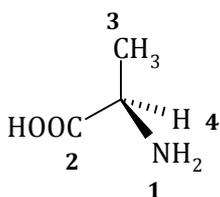
Exemples :



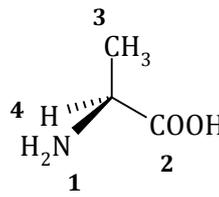
(*S*)-1-bromo-1-chloroéthane



(*R*)-1-bromo-1-chloroéthane



acide (*R*)-2-aminopropanoïque



acide (*S*)-2-aminopropanoïque

Le descripteur *R* ou *S*, placé entre parenthèses, préfixé au nom de la molécule et séparé d'un tiret, complète donc le nom de celle-ci en précisant de manière non équivoque de quel énantiomère il s'agit.

### Attention !!!

Le descripteur *R* ou *S* est déterminé à partir de règles arbitraires. Il n'a **aucun rapport** avec le caractère dextrogyre (+) ou lévogyre (-) d'une substance, c'est à dire avec le fait qu'elle dévie vers la droite ou vers la gauche la direction de polarisation de la lumière polarisée !

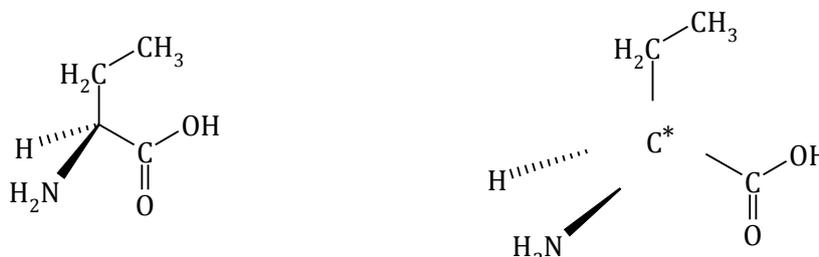
Tout ce que l'on peut dire, c'est que les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'énantiomère *R* et de l'énantiomère *S* sont opposés.

## Document 9 : Les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog

Les règles de Cahn Ingold et Prelog (règles CIP) permettent de classer des substituants (ou groupes) selon un ordre de priorité bien établi.

Par exemple, on peut classer par ordre de priorité CIP les quatre substituants d'un atome de carbone asymétrique, c'est-à-dire les quatre groupes d'atomes liés à ce carbone.

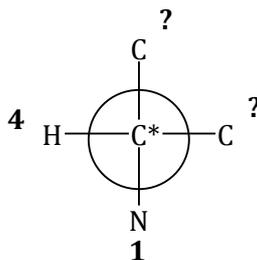
Afin de présenter les règles CIP, on va tout d'abord raisonner sur un exemple, l'acide 2-aminobutanoïque :



Le carbone asymétrique est désigné par un astérisque (\*). Les quatre substituants que l'on cherche à classer sont l'atome d'hydrogène, l'éthyle, le groupe amino et le groupe carboxylique.

**Règle n°1** : On classe les atomes de niveau 1 de chaque substituant **par numéro atomique décroissant**. Ce classement définit le classement des groupes.

(L'atome de niveau 1 d'un substituant est l'atome directement lié au carbone asymétrique.)



Dans notre exemple, les atomes de niveau 1 sont, dans l'ordre : azote > carbone (pour l'éthyle et le groupe carboxylique) > hydrogène.

Par conséquent, le classement CIP des groupes est :

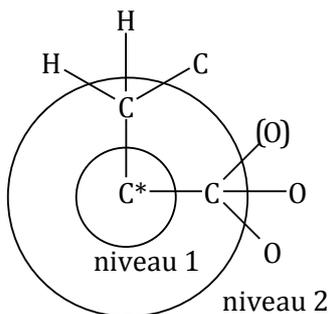
1<sup>er</sup> : le groupe amino

2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> : l'éthyle ou le groupe carboxylique, indéterminés car l'atome de niveau 1 est identique (carbone).

4<sup>ème</sup> : l'atome d'hydrogène

**Lorsque deux atomes sont identiques au niveau 1, on développe en écrivant pour chacun les trois atomes de niveau 2. Cela définit trois branches de développement sur chaque atome.**

Ainsi, pour déterminer lequel du groupe éthyle ou carboxylique est prioritaire, on procède au développement suivant :

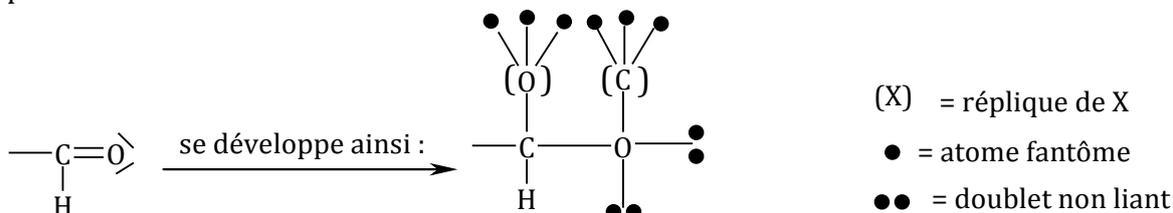


Particularités importantes :

- Lorsqu'il y a un doublet non liant, il compte comme un atome de numéro atomique  $Z = 8$ .
- Une liaison multiple est traitée comme autant de liaisons simples, ce qui amène à créer des atomes appelés **répliques**. S'il est nécessaire de développer au rang suivant, les répliques sont considérées comme étant liées à trois **atomes fantômes** notés par des points noirs et considérés comme des atomes de priorité la plus basse possible.

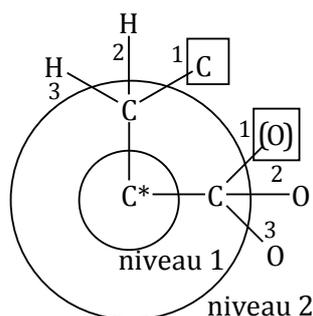
(Remarque : Les répliques sont souvent notées entre parenthèses, mais cela ne joue aucun rôle dans les règles de priorité.)

Exemple :



**Règle n°2 :** Les trois atomes du niveau 2 de chaque branche sont classés par numéro atomique décroissant puis comparés **deux à deux** entre les deux groupes (1<sup>er</sup> avec 1<sup>er</sup>, puis si égalité 2<sup>ème</sup> avec 2<sup>ème</sup>, puis si encore égalité 3<sup>ème</sup> avec 3<sup>ème</sup>).

Dans notre exemple, le développement au niveau 2 des groupes carbonés a donné le schéma suivant. Les numéros affectés à des atomes identiques sont arbitraires (sauf s'il est nécessaire de développer au niveau suivant, voir plus loin) :



On compare alors les 1<sup>ers</sup> entre eux : oxygène > carbone. Conséquence : le groupe carboxylique est prioritaire sur l'éthyle.

Le classement CIP des quatre substituants est donc :

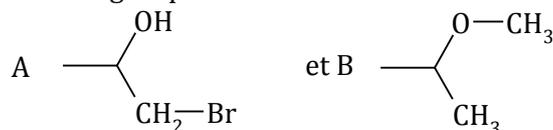
- 1<sup>er</sup> : le groupe amino
- 2<sup>ème</sup> : le groupe carboxylique
- 3<sup>ème</sup> : l'éthyle
- 4<sup>ème</sup> : l'atome d'hydrogène

Nous avons ainsi classé les quatre groupes de notre exemple : objectif atteint !

Cependant, dans certains cas, les deux règles énoncées ci-dessus ne sont pas suffisantes. Ainsi, que se passerait-il si les **trois** atomes du niveau 2 étaient identiques ?

On prend un autre exemple :

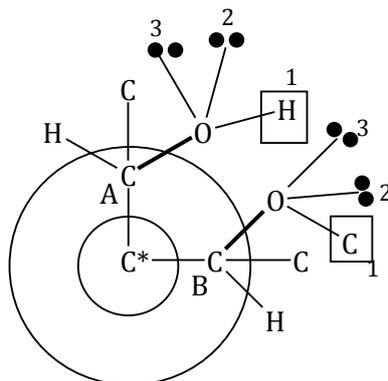
Supposons qu'on souhaite classer les groupes A et B suivants :



Les développements au niveau  $n = 2$  sont identiques.

On applique alors la troisième règle :

**Règle n°3** : Lorsque les trois atomes d'un niveau  $n$  sont identiques, on développe la **branche prioritaire** et compare deux à deux les trois atomes de niveau  $n + 1$  comme dans la règle n°2.

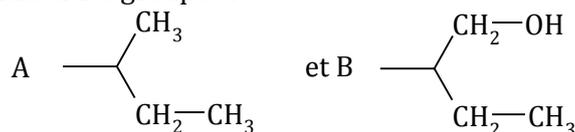


Seule la branche avec l'oxygène est à développer au niveau 3 (branche prioritaire du rang 2) : le carbone est prioritaire sur l'hydrogène, donc le groupe B est prioritaire sur le groupe A.

Remarque importante : il peut être nécessaire de développer deux (ou les trois) branches au niveau supérieur pour savoir quelle est la branche prioritaire.

Exemple :

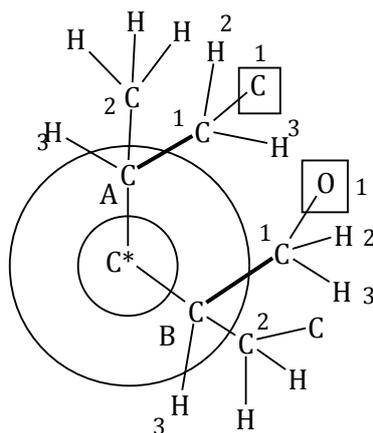
Supposons qu'on souhaite classer les groupes :



Les développements au rang 2 sont identiques et il y a de plus deux atomes de carbone. On développe donc chacun d'entre eux, ce qui permet de déterminer quelle est la branche prioritaire de chaque développement (marquée en gras).

Par exemple, dans le groupe A, la branche prioritaire est déterminée après avoir constaté que l'un des carbones de rang 2 était lié à un carbone alors que l'autre n'était lié qu'à des hydrogènes, or  $C > H$ ...

On peut alors comparer dans les branches prioritaires : O est prioritaire sur C (atomes encadrés), donc le groupe B est prioritaire sur A.



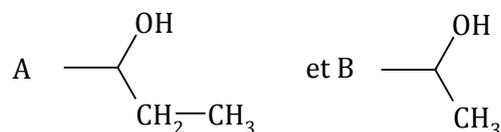
*Cas particulier des cycles* : on ne « boucle » jamais sur un cycle. Si on en amené à retomber sur un atome déjà rencontré dans la branche considérée (ou sur le carbone asymétrique), alors on le transforme en réplique accompagnée de ses trois atomes fantômes.

Parfois, en développant les branches prioritaires, on s'aperçoit qu'elles sont identiques. Dans ce cas, il faut recourir à la règle suivante :

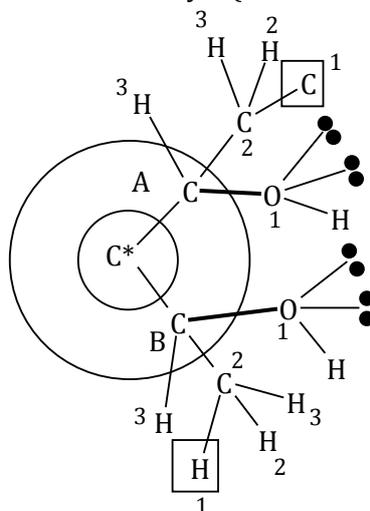
**Règle n°4** : Si le développement est terminé et identique au niveau  $n$ , alors on revient au niveau  $n - 1$  et on compare entre elles les branches suivantes dans l'ordre de priorité.

Exemple :

S'il faut classer les groupes :



alors on développe au préalable la branche avec l'oxygène. Sur l'oxygène (niveau 2), sont connectés un hydrogène et deux doublets libres dans les deux cas. Il faut alors revenir au niveau 1 et développer les branches carbonées : l'éthyle l'emporte sur le méthyle (C contre H) donc A est prioritaire sur B.



*Remarque* : Ces quatre règles constituent une démarche qui permet de classer des groupes différents dans pratiquement toutes les situations : groupes constitués d'atomes différents, mais également groupes isomères de structure.

Elles ne permettent par contre pas de classer des groupes qui seraient liés par une relation de stéréoisomérisie. On verra à l'occasion d'un exercice quelques règles complémentaires qui permettent de traiter ces cas, qui se rencontrent rarement.

## Document 10 : La diastéréo-isomérisation

### A) Définition

Deux stéréo-isomères de configuration sont appelés **diastéréo-isomères** s'ils ne sont pas énantiomères.

**Pour montrer que deux stéréo-isomères sont en relation de diastéréo-isomérisation, il faut donc tout d'abord montrer qu'ils ne peuvent être superposables dans aucune conformation, puis montrer qu'ils ne sont pas énantiomères (aucune conformation ne peut faire apparaître de plan miroir entre eux).**

Deux diastéréo-isomères sont des molécules aux propriétés physiques et chimiques différentes. Ceci au contraire des énantiomères qui ne diffèrent que par le signe de leur pouvoir rotatoire.

Il y a deux cas particuliers particulièrement importants où intervient la diastéréo-isomérisation :

### B) Cas d'une molécule comportant plusieurs atomes de carbone asymétriques

Dans ce cas, il existe a priori plusieurs stéréo-isomères de configuration.

Les relations entre ces isomères peuvent être l'énantiomérisation ou la diastéréo-isomérisation, en fonctions des configurations absolues de chaque atome asymétrique.

Pour bien comprendre, on étudie tout d'abord le cas d'une molécule possédant **deux** atomes asymétriques (voir document suivant).

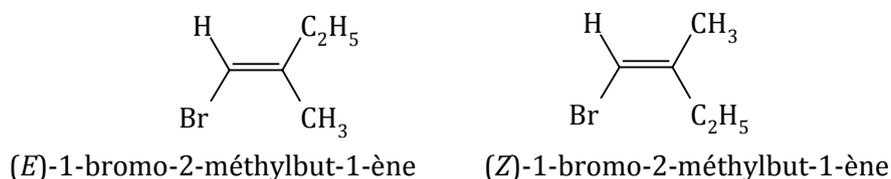
Puis on généralise à une molécule contenant  $n$  atomes asymétriques :

Le nombre **maximum** de stéréo-isomères de configuration dus à  $n$  atomes asymétriques est de  $2^n$ . Il y en a **exactement**  $2^n$  **s'il n'y a pas de composé méso**, c'est-à-dire possédant un plan de symétrie.

### C) Diastéréo-isomérisation géométrique des alcènes

On utilise la nomenclature *Z/E*, suivant que les substituants prioritaires au sens de Cahn, Ingold et Prelog sont situés respectivement en *cis* ou en *trans* de la double liaison.

Exemple :



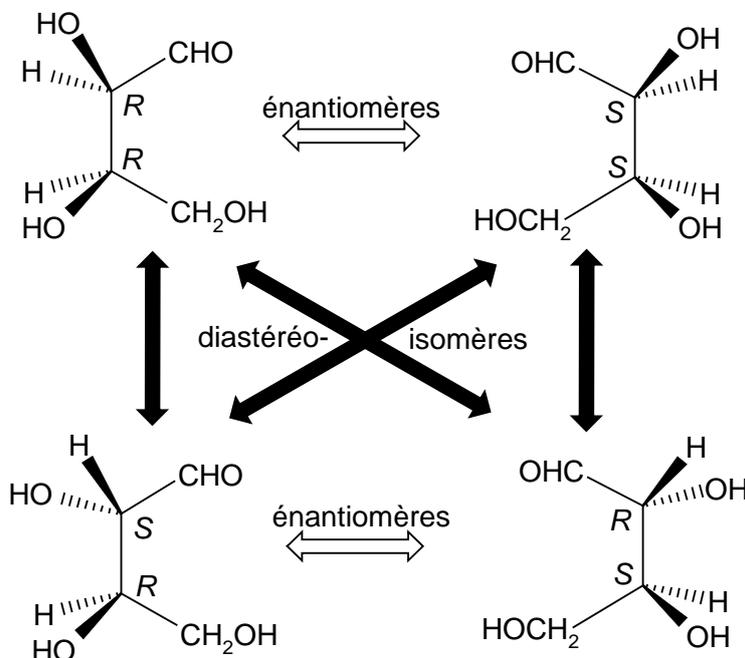
S'il y a  $m$  liaisons doubles portant des paires de substituants différents, il y a  $2^m$  diastéréo-isomères possibles.

**N.B.** S'il y a **à la fois**  $n$  atomes asymétriques et  $m$  liaisons doubles portant des paires de substituants différents, alors le nombre total de stéréo-isomères de configuration est **au maximum** de  $2^{n+m}$ . Il y en a moins s'il y a existence de composés méso.

## Document 11 : Relations de stéréo-isomérie entre molécules ayant deux atomes asymétriques

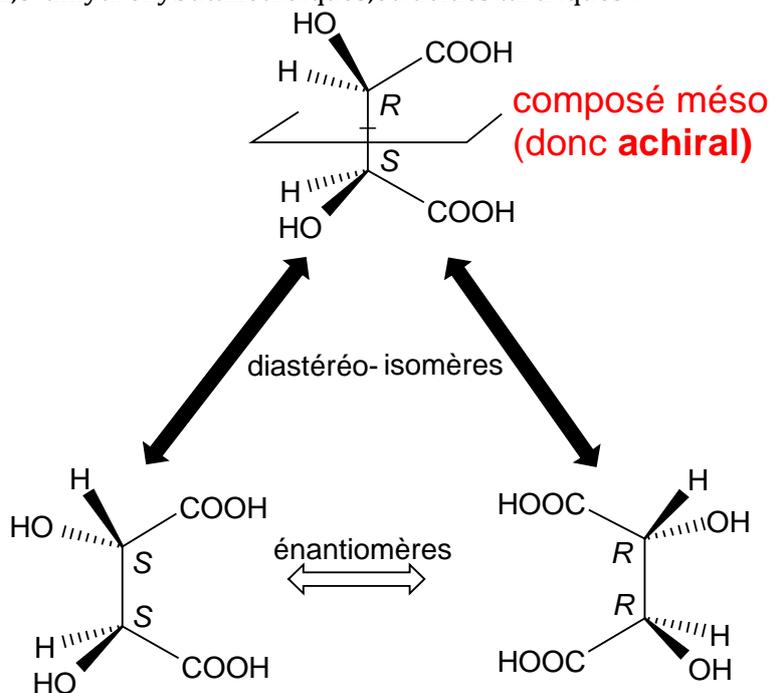
**1<sup>er</sup> cas** : les atomes asymétriques n'ont pas leurs trois substituants identiques  
 ⇒ il existe **4 stéréo-isomères**

Exemple des 2,3,4-trihydroxybutanals :



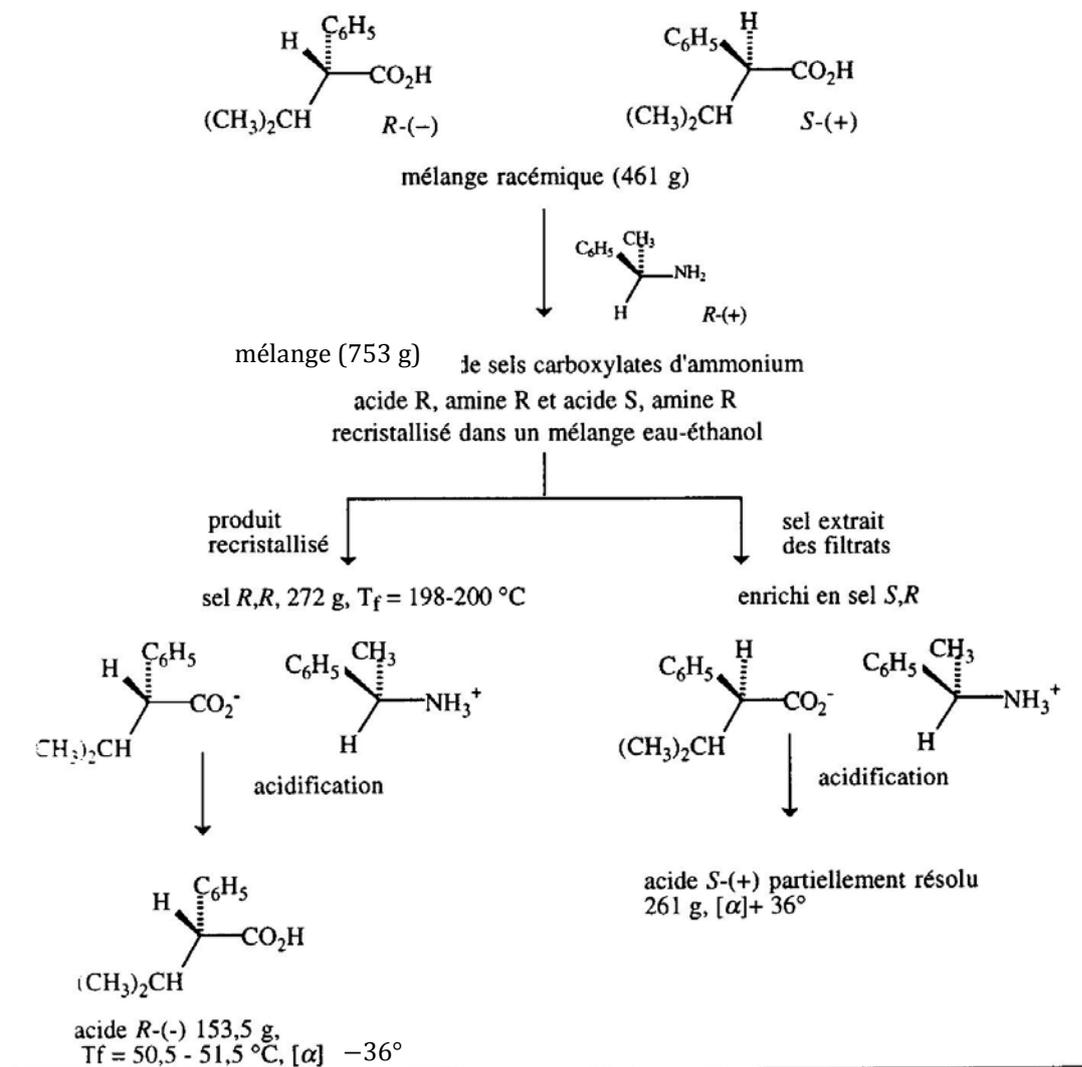
**2<sup>ème</sup> cas** ; les atomes asymétriques portent les trois mêmes substituants  
 ⇒ il existe **3 stéréo-isomères**

Exemple des acides 2,3-dihydroxybutanedioïques, ou acides tartriques :



La séparation des deux énantiomères ci-dessus de l'acide tartrique par **Louis Pasteur** en 1849 fut un évènement capital dans la naissance de la stéréochimie.

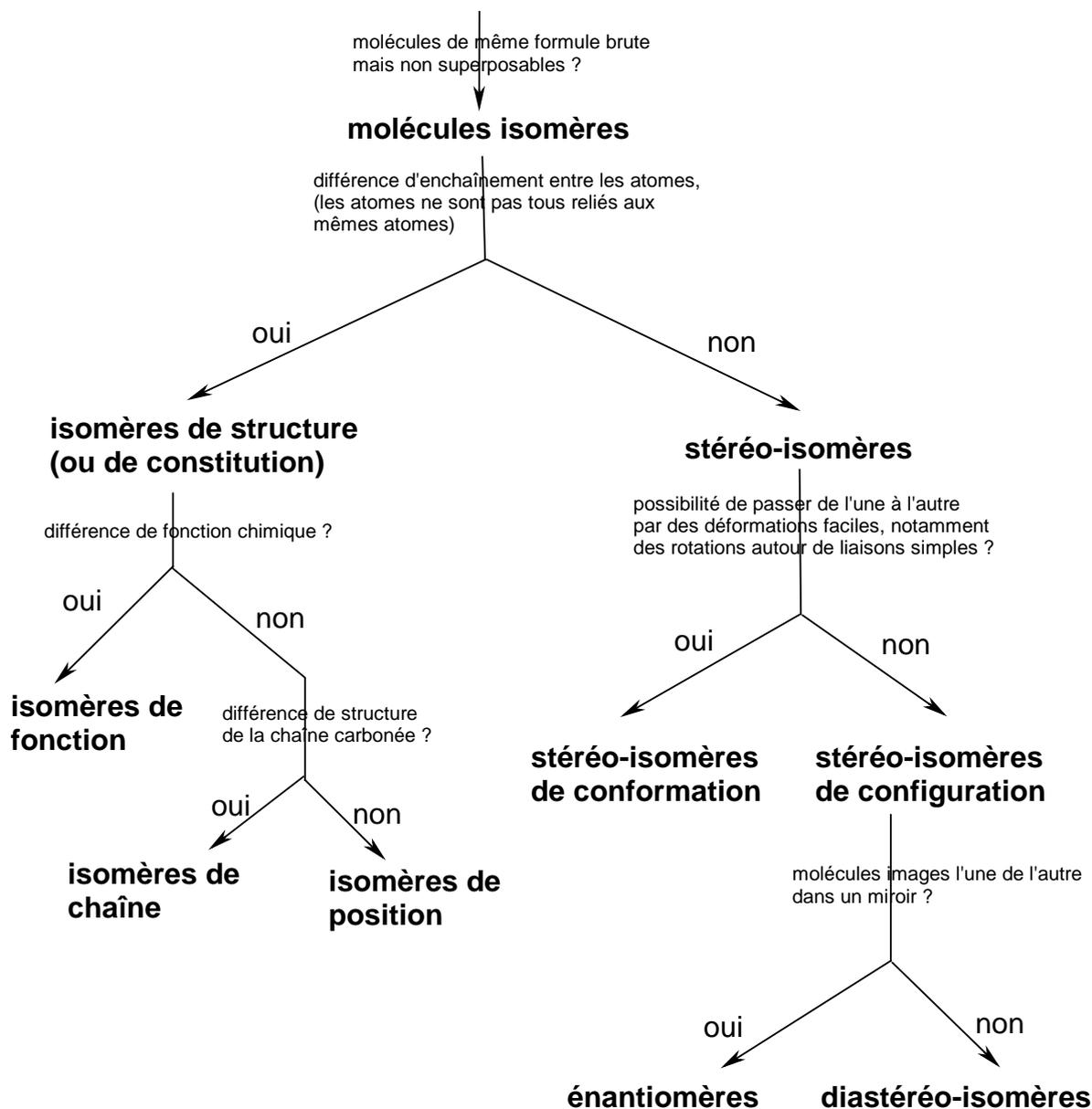
## Document 12 : Dédoublément de l'acide 3-méthyl-2-phénylbutanoïque



1. C. Aaron, D. Dull, J. L. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Ohashi et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **32**, 2797 (1967).

(Référence : chimie organique avancée, t.1, Carey-Sundberg, DeBoeck Université)

# Document 13 : Déterminer la relation d'isomérisation entre deux molécules



## Document 14 : Énergies moyennes des liaisons dans les molécules organiques

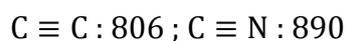
Énergie moyenne des liaisons **simples** (kJ·mol<sup>-1</sup>) :

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	436							
C	412	348						
N	388	305	163					
O	463	360	157	146				
F	565	484	270	185	155			
Cl	431	338	200	203	254	242		
Br	366	276					193	
I	299	238				210	178	151

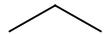
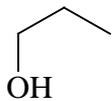
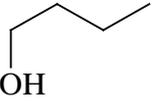
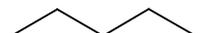
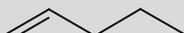
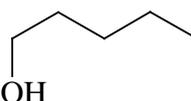
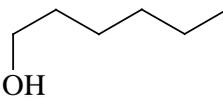
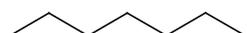
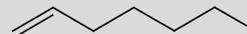
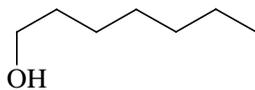
Énergie moyenne des liaisons  **doubles** (kJ·mol<sup>-1</sup>) :



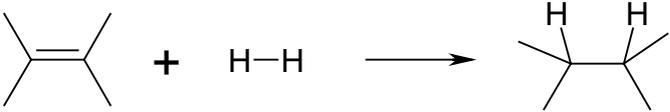
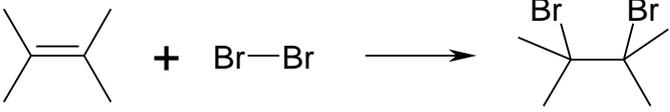
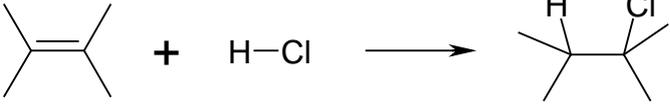
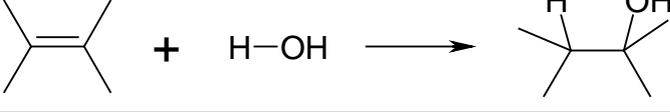
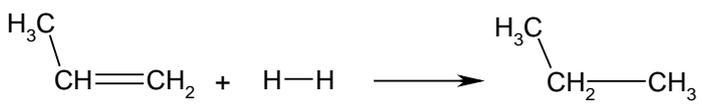
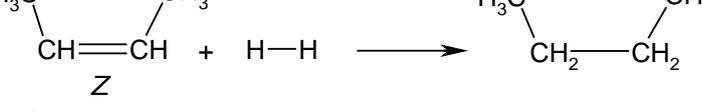
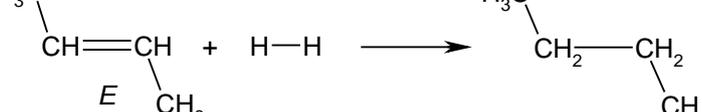
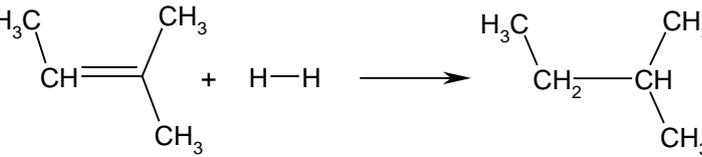
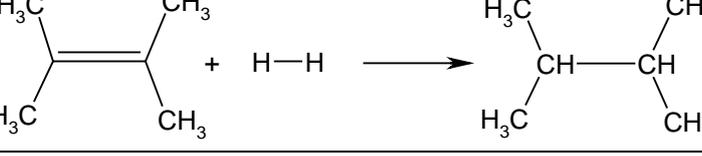
Énergie moyenne des liaisons **triples** (kJ·mol<sup>-1</sup>) :



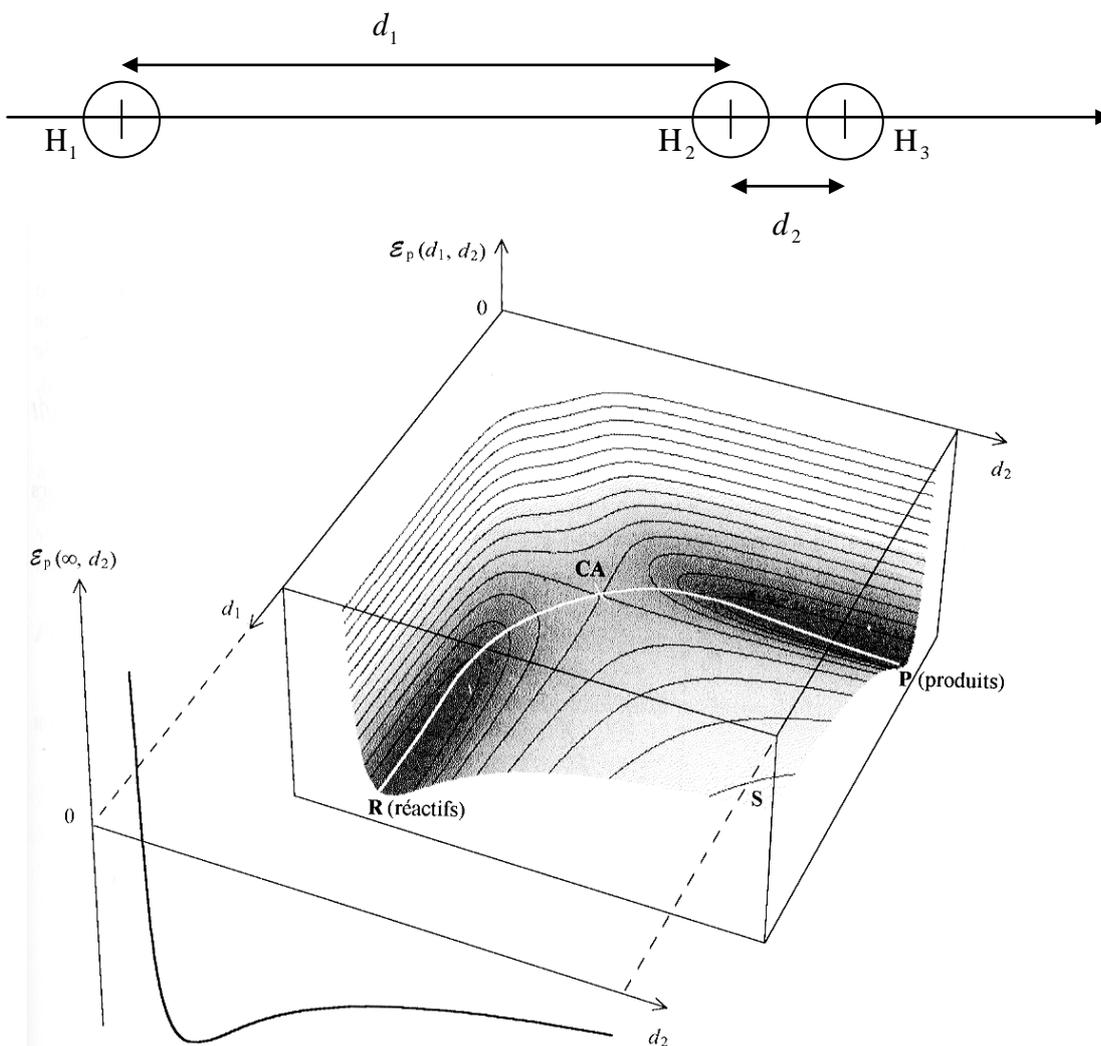
## Document 15 : Températures d'ébullition (°C)

alcanes		alcènes		alcools	
CH <sub>4</sub>	-161			CH <sub>3</sub> OH	+65
	-89		-104		+78
	-42		-45		+97
	0		-6		+118
	+36		+30		+138
	+69		+63		+158
	+99		+94		+176

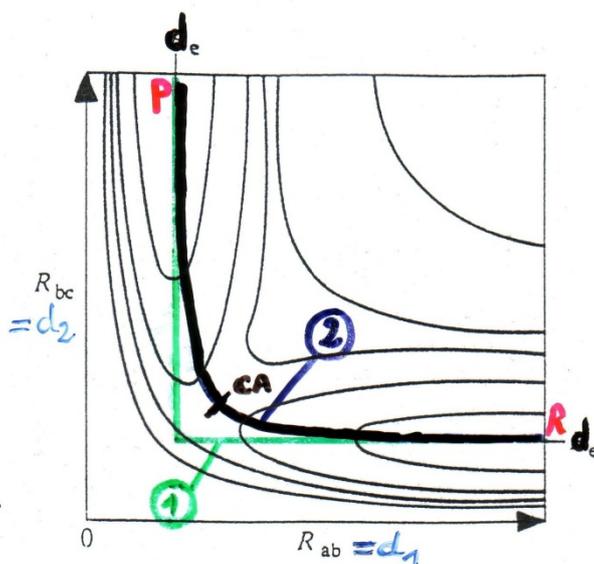
## Document 16 : Enthalpies de réactions d'addition

réaction	$\Delta_r H^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
	-124
	-95
	-55
	-45
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$	-137,0
	-126,7
	-119,6
	-115,4
	-112,4
	-111,2

# Document 17 : Surface d'énergie potentielle pour le choc colinéaire $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$



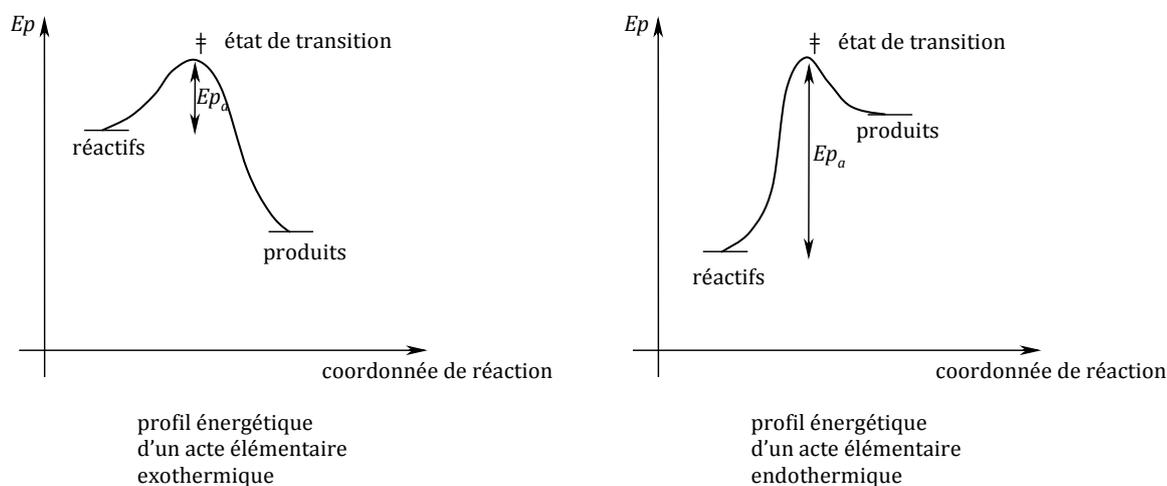
(Référence : Chimie générale, Le Hir, Masson 1996, p.281)



Vue avec des courbes de niveau d'énergie potentielle

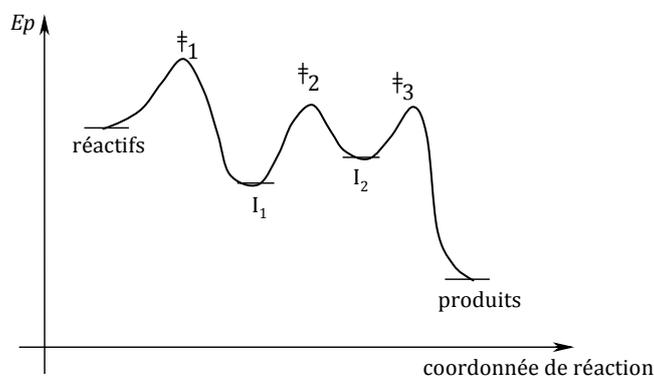
# Document 18 : Dynamique réactionnelle, principales définitions

## 1) Profil énergétique



- On appelle **coordonnée de réaction** (C.R.) la projection de toutes les coordonnées d'espace en une seule abscisse curviligne, qui représente le déroulement de la réaction passant par le col d'énergie potentielle.
- On appelle **profil énergétique** la courbe  $Ep = f(\text{C.R.})$
- On appelle **état de transition** (noté  $\ddagger$ ) l'état du système lorsqu'il se trouve au col de potentiel (au sommet de la barrière de potentiel).
- L'association des atomes à l'état de transition s'appelle le **complexe activé** : le complexe activé n'a pas de durée de vie mesurable, et n'est donc pas détectable expérimentalement.
- **L'énergie d'activation microscopique** est la hauteur de la barrière de potentiel ( $Ep_a = Ep_{\ddagger} - Ep_{\text{réactifs}}$ ). C'est l'énergie cinétique initiale minimale que doivent avoir les molécules qui se rencontrent pour donner lieu à un choc réactif.

## 2) Mécanismes réactionnels



mécanisme réactionnel constitué de trois actes élémentaires et faisant intervenir deux intermédiaires réactionnels :  $I_1$  et  $I_2$

- Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce qui ne figure pas dans l'équation chimique d'une réaction mais qui apparaît dans le milieu réactionnel au cours de la transformation.

*En général, les intermédiaires sont instables, très réactifs et ont une durée de vie courte ; leur concentration reste alors faible devant celle des réactifs et produits, mais ils sont détectables.*

D'un point de vue énergétique, un intermédiaire réactionnel est une espèce située à un minimal local d'énergie potentielle, et possédant par conséquent une durée de vie. C'est pourquoi il est détectable.

- Un **acte élémentaire** est une étape du chemin réactionnel entre deux minima locaux d'énergie. Autrement dit, il n'apparaît pas d'intermédiaire dans un acte élémentaire ; on dit que c'est un processus microscopique **irréductible**.

*Un acte élémentaire correspond à un processus simple, par exemple une liaison rompue et une liaison formée simultanément.*

- La **molécularité**  $m$  d'un acte élémentaire est le nombre d'entités microscopiques qui se rencontrent effectivement lors de cet acte élémentaire.

C'est donc nécessairement un entier, et il ne peut prendre que trois valeurs :

- $m = 1$  : décomposition spontanée (exemple une désintégration radioactive)
- $m = 2$  : cas le plus fréquent, c'est un **choc** ( $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  ;  $F + H_2 \rightarrow FH + H...$ )
- $m = 3$  : choc (rare) de trois entités en même temps, ce qui est nécessaire lors de la formation d'une liaison covalente par rencontre de deux atomes, la troisième molécule étant un **partenaire de choc** ( $A + B + M \rightarrow AB + M^*$  ;  $M^*$  est la molécule  $M$  emportant sous forme d'énergie cinétique une partie de l'énergie du système  $AB$  afin de le stabiliser et d'éviter la redissociation immédiate de la liaison  $AB$ ).

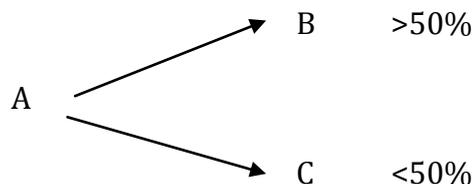
**Attention !** Lorsqu'on écrit un acte élémentaire par une équation chimique ( $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ ,  $A + B + M \rightarrow AB + M^*$ , etc.), les nombres stœchiométriques représentent alors le nombre d'entités qui se rencontrent effectivement lors de ce processus microscopique. La somme des nombres stœchiométriques des réactifs est la molécularité  $m$ . L'écriture de l'équation est donc **unique** : il n'est pas permis de multiplier tous les nombres stœchiométriques par un même facteur  $\lambda$ , ni de simplifier des espèces apparaissant à droite et à gauche de l'équation.

- Le **mécanisme réactionnel** est la décomposition en actes élémentaires d'une réaction chimique.

## Document 19 : Définition des termes : régiosélectif, stéréosélectif, stéréospécifique

- ◆ Une réaction est dite **régiosélective** si elle privilégie la formation d'un isomère de constitution par rapport à un autre.

Schéma général :

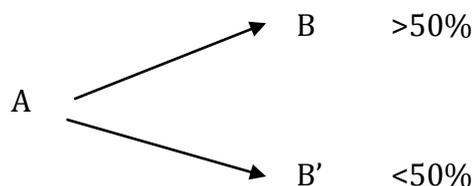


B et C sont isomères de constitution.

*L'halogénéation des alcènes est régiosélective par voie ionique (règle de Markovnikov) et par voie radicalaire (effet Kharasch) mais l'orientation n'est pas la même dans les deux cas.*

- ◆ Une réaction est dite **stéréosélective** si elle privilégie la formation d'un stéréo-isomère par rapport à un autre.

Schéma général :



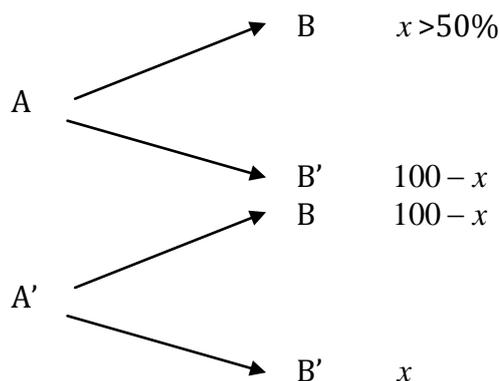
Si B et B' sont énantiomères, la réaction est dite énantiosélective.

Si B et B' sont diastéréo-isomères, la réaction est dite diastéréosélective.

*La réaction de bromation d'un alcène est stéréosélective (à 100%) et plus précisément diastéréosélective.*

- ◆ Une réaction est dite **stéréospécifique** si elle est stéréosélective et qu'un stéréo-isomère A' de A donne B et B' dans les proportions inverses.

Schéma général :



Si B et B' sont énantiomères, la réaction est dite énantiostéréospécifique.

Si B et B' sont diastéréo-isomères, la réaction est dite diastéréostéréospécifique.

*La réaction de bromation d'un alcène est stéréospécifique (à 100%) et plus précisément diastéréostéréospécifique. Ceci est dû au mécanisme par ion ponté.*

# Document 20 : La chimie des organomagnésiens

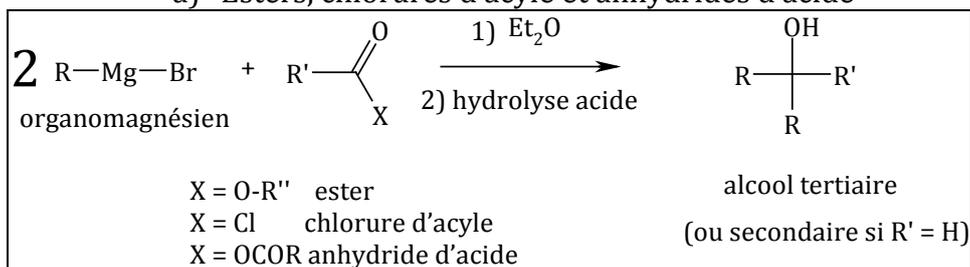
## 1) Addition nucléophile sur le groupe carbonyle

composé carbonyle		alcool formé	classe	exemple :	$\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O, H}^+]{1) \text{Et}_2\text{O}}$
méthanal 		$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	primaire I		 pentan-1-ol (93 %)
autres aldéhydes 	$\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O, H}^+]{1) \text{R}-\text{Mg}-\text{X, Et}_2\text{O}}$		secondaire II		 pentan-2-ol (82 %)
cétones 			tertiaire III		 1-éthylcyclohexanol (74 %)

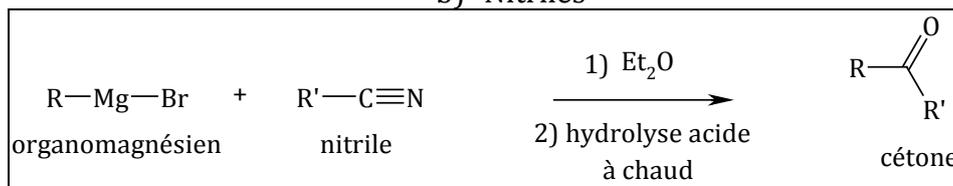
Référence : H-Prépa chimie 1, Durupthy, Hachette Supérieur

## 2) Addition nucléophile sur les dérivés d'acides carboxyliques

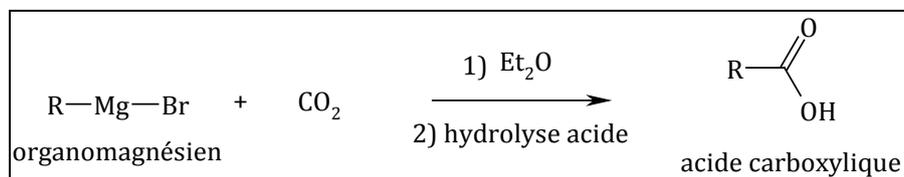
### a) Esters, chlorures d'acyle et anhydrides d'acide



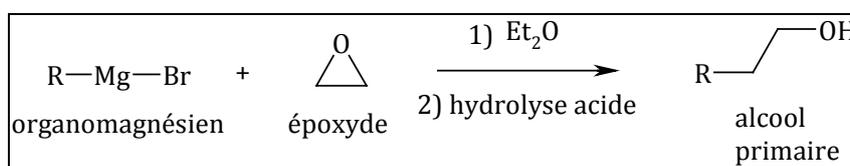
### b) Nitriles



## 3) Addition nucléophile sur le dioxyde de carbone



## 4) Ouverture des époxydes



# EXERCICES

## Chapitre 1

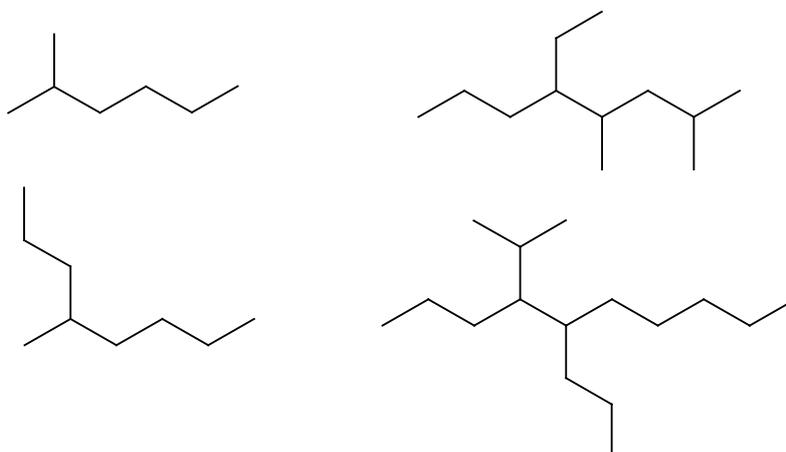
### 1 HYDROCARBURES

#### Introduction aux conformations du butane

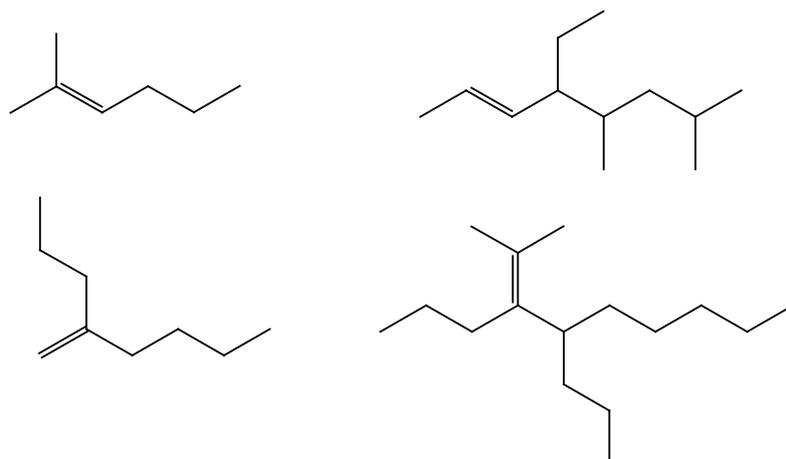
- 1) Représenter le butane selon la perspective de Newman, dans l'axe de la liaison entre le carbone n°2 et le carbone n°3 de la chaîne carbonée, dans une conformation où les deux groupes méthyle terminaux sont **éclipsés**. Les groupes méthyle seront notés de manière semi-développée ( $\text{CH}_3$ ) ou bien par le symbole « Me ».
- 2) Par des rotations successives de  $60^\circ$  de l'angle dièdre, représenter les différentes conformations éclipsées ou décalées du butane. Identifier celles qui sont équivalentes (de stabilité égale).

#### Représentation topologique et nomenclature

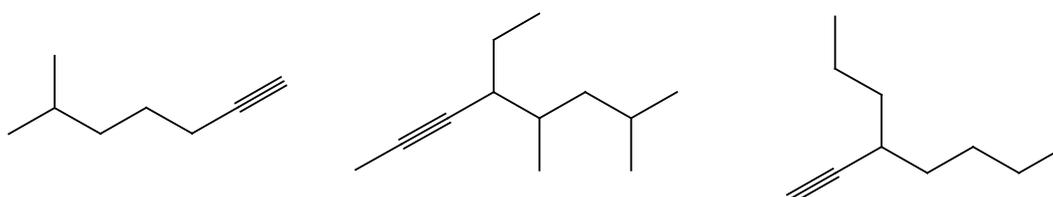
- 3) Nommer les alcanes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



- 4) Nommer les alcènes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



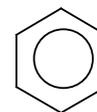
- 5) Nommer les alcynes ramifiés ci-dessous et déterminer leur formule brute :



## Le benzène

La structure du benzène (hydrocarbure de formule  $C_6H_6$ ) a été déterminée en 1931 par diffraction des rayons X. Les six atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier. Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à 0,140 nm intermédiaires entre une liaison simple (0,154 nm) et une liaison double (0,134 nm). Les six atomes d'hydrogène sont dans le même plan que les six atomes de carbone.

- 6) Écrire le benzène en représentation de Lewis. Commenter la longueur de la liaison carbone/carbone.  
Justifier la notation de Robinson et Shortland ci-contre, parfois utilisée pour le cycle benzénique.



Cette conjugaison particulière des trois doublets « pi » tout autour du cycle confère au benzène une **stabilité particulière** et une géométrie **plane**. Le benzène est ainsi le représentant le plus connu de la famille des **aromatiques**.

**Un hydrocarbure est aromatique s'il est monocyclique, plan et qu'il possède  $4n + 2$  électrons délocalisables** (c'est-à-dire un nombre impair de doublets, ici trois). Cette définition est connue sous le nom de **règle de Hückel**.

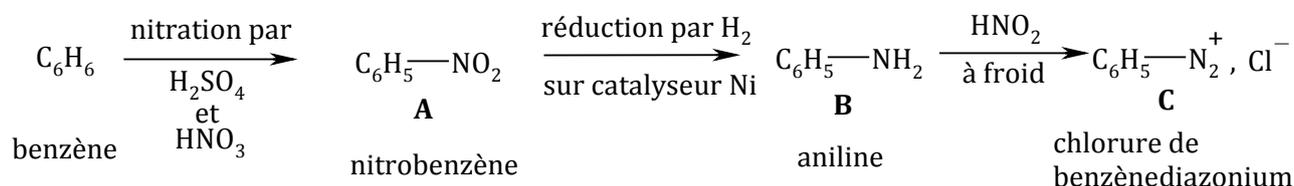
## Le cyclopentadiène

- 7) Écrire la structure de Lewis du cyclopentadiène ( $C_5H_6$ ) constitué d'un cycle à cinq atomes de carbone. Les longueurs de liaison sont-elles identiques ? Ce composé est-il aromatique ?  
8) En arrachant un proton  $H^+$  sur le carbone comportant les deux atomes d'hydrogène, on obtient la **base conjuguée** du cyclopentadiène : l'anion cyclopentadiényle  $C_5H_5^-$ . Les longueurs de liaison sont-elles identiques dans cet ion ? Est-il aromatique ?

## Quelques dérivés azotés du benzène

Les sels de benzènediazonium sont des composés organiques utilisés comme intermédiaires dans la synthèse de pigments.

Le chlorure de benzènediazonium peut être préparé à partir du benzène par la séquence suivante :

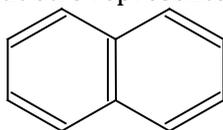


- 9) Écrire les différents composés **A**, **B**, **C** selon Lewis.  
10) Étudier la géométrie autour de l'atome d'azote lié au cycle benzénique dans **A**, **B** et **C**.

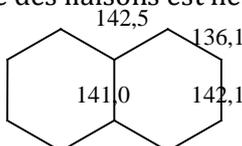
## Le naphthalène

Certains systèmes polycycliques appartiennent également à la famille des aromatiques, c'est-à-dire sont plans et de stabilité particulière, en raison des électrons délocalisés sur tout le système. On étudie ici le cas du naphthalène, de formule brute  $C_{10}H_8$ .

Une structure de Lewis du naphthalène peut être représentée ci-dessous :

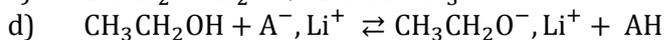
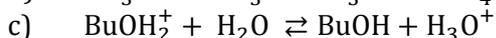
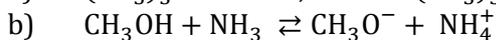


- 11) Trouver deux formules mésomères sans séparation de charges qui participent aussi à la description de cette molécule.  
12) Les longueurs de liaisons mesurées expérimentalement dans le benzène sont reportées ci-dessous. Interpréter pourquoi l'une des liaisons est nettement plus courte que les autres.

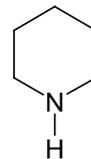


## 2 ACIDITÉ ET BASICITÉ

1) De quel côté de l'équation chacun des équilibres suivants est-il favorisé (vers la gauche ou vers la droite) ? Justifier en situant les différents couples sur une échelle de  $pK_a$ .

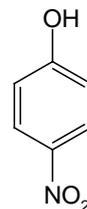
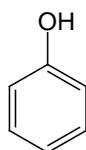


où AH désigne la pipéridine et  $A^-$  sa base conjuguée :



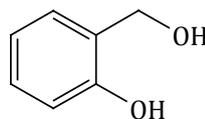
pipéridine AH

2) Attribuez les valeurs de  $pK_a$  suivantes : 7,2 ; 10,0 et 15,9 à chacun des alcools ou phénols suivants en justifiant la réponse...

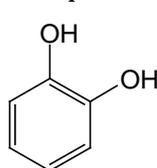


3) Le composé B suivant est traité par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude). Quel produit obtient-on ?

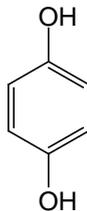
B :



4) Le 1,2-dihydroxybenzène (ou catéchol) a un  $pK_a$  de 9,9, alors que le 1,4-dihydroxybenzène (ou hydroquinone) a un  $pK_a$  de 10,4. Interprétez cette différence.

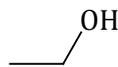


catéchol

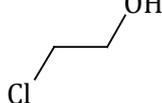


hydroquinone

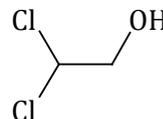
5) Proposer une interprétation pour l'évolution du  $pK_a$  dans la série suivante :



$pK_a$  15,9



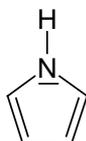
12,9



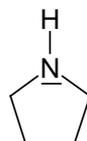
12,2

## 3 LE PYRROLE ET LA PYRROLIDINE

Le pyrrole et la pyrrolidine sont deux hétérocycles azotés, dont les représentations topologiques sont données ci-dessous :



pyrrole



pyrrolidine

- 1) Écrire des formules mésomères de la molécule de pyrrole faisant apparaître une séparation de charges. Combien de doublets sont-ils ainsi conjugués ? Le pyrrole est-il aromatique ? En déduire sa géométrie.
- 2) Déterminer la géométrie de la pyrrolidine au niveau de l'atome d'azote selon la méthode VSEPR.

Le pyrrole et la pyrrolidine peuvent être protonnés et le  $pK_a$  des couples correspondants est respectivement de  $-4$  et de  $11$ .

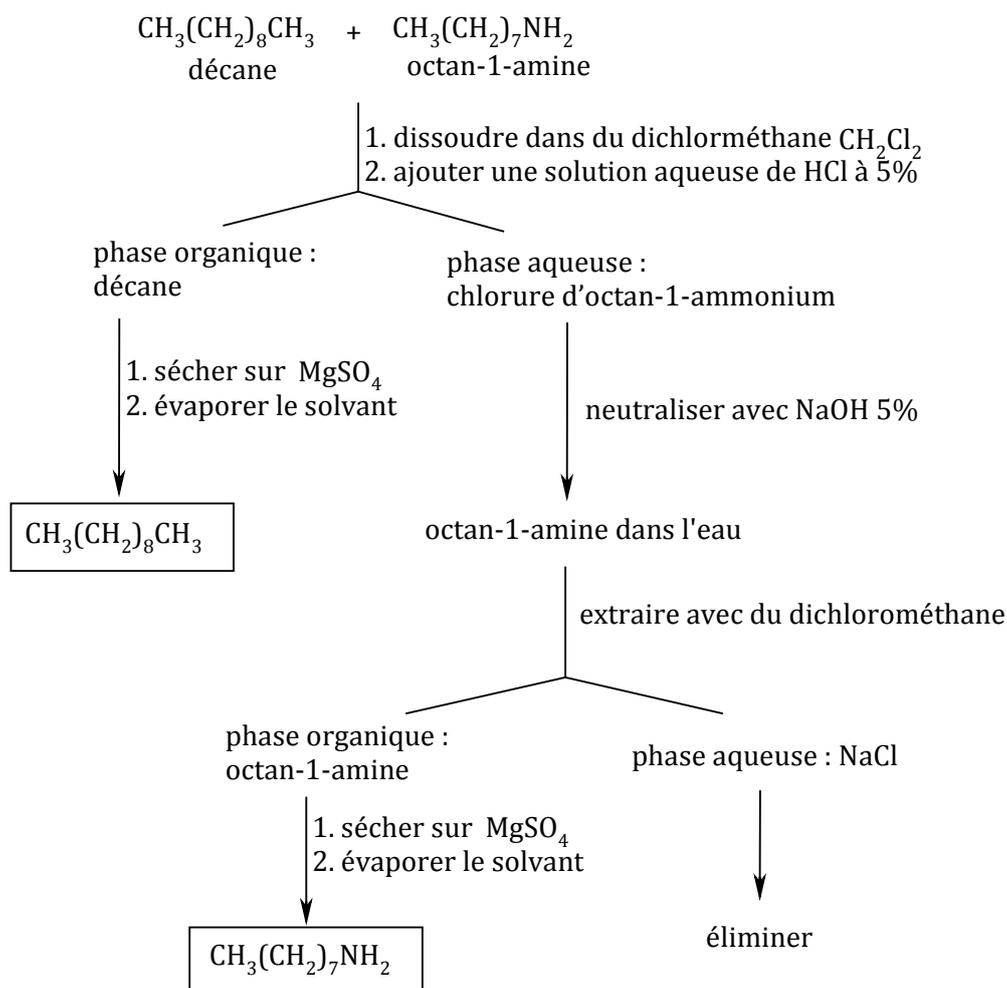
- 3) Écrire les couples acide/base correspondant à ces  $pK_a$ . *Indication : le pyrrole se protonne sur un carbone adjacent à l'azote, ce qui montre la contribution non négligeable des formules mésomères écrites à la question 1.*
- 4) A-t-on à faire à des acides forts ou faibles dans l'eau ? des bases fortes ou faibles dans l'eau ?
- 5) Tracer les diagrammes de prédominance de ces couples dans l'eau.  
*Rappel : en solution aqueuse, le pH est compris entre 0 et 14.*
- 6) Interpréter la valeur de  $pK_a$  particulièrement basse pour le couple du pyrrole.
- 7) Pyrrole et pyrrolidine sont initialement dissoutes dans un solvant organique ; proposer une méthode de séparation par extraction acido-basique.

## 4 EXTRACTION ACIDO-BASIQUE

On dispose d'un mélange de décane et d'octan-1-amine.

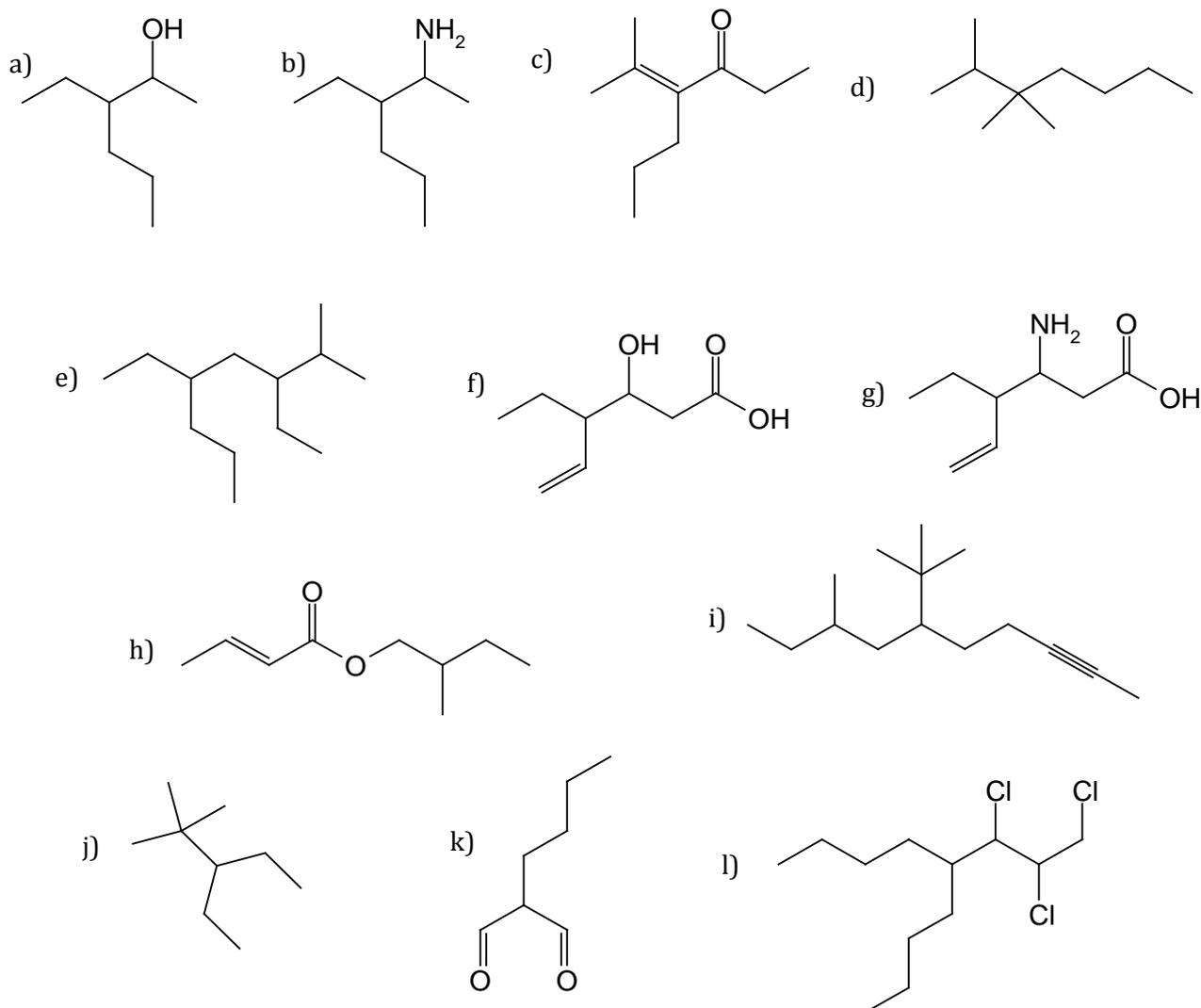
On souhaite isoler chacun de ces composés en utilisant la méthode de l'extraction acido-basique. Le principe est schématisé ci-après.

Expliquer le principe de la séparation ; rappeler le mode opératoire et l'intérêt de chaque étape ; écrire l'équation chimique des réactions qui ont lieu.



## 5 NOMENCLATURE ORGANIQUE

Nommer les molécules suivantes.



## Chapitre 2

### 6 STÉRÉOCHIMIE CONFORMATIONNELLE

#### Le méthylbutane

- 1) Écrire la molécule de méthylbutane en représentation topologique et numéroter la chaîne principale. Pourquoi ne nomme-t-on pas la molécule « 2-méthylbutane » ?
- 2) On s'intéresse à la rotation autour de la liaison  $C_2 - C_3$ . Dessiner les trois conformères décalés, en perspective de Newman et en perspective de Cram, et les classer par énergie croissante.
- 3) En prenant pour origine de l'angle dièdre  $\alpha = 0$  pour le conformère **le moins stable** de la question précédente, tracer l'allure du diagramme d'énergie potentielle  $E_p = f(\alpha)$  traduisant la rotation autour de la liaison  $C_2 - C_3$  du cycle.  
À côté de chaque extremum du graphe, dessiner le méthylbutane en projection de Newman.
- 4) Donner l'ordre de grandeur, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de la hauteur des barrières d'énergie potentielle à franchir pour passer d'un conformère décalé à un autre.

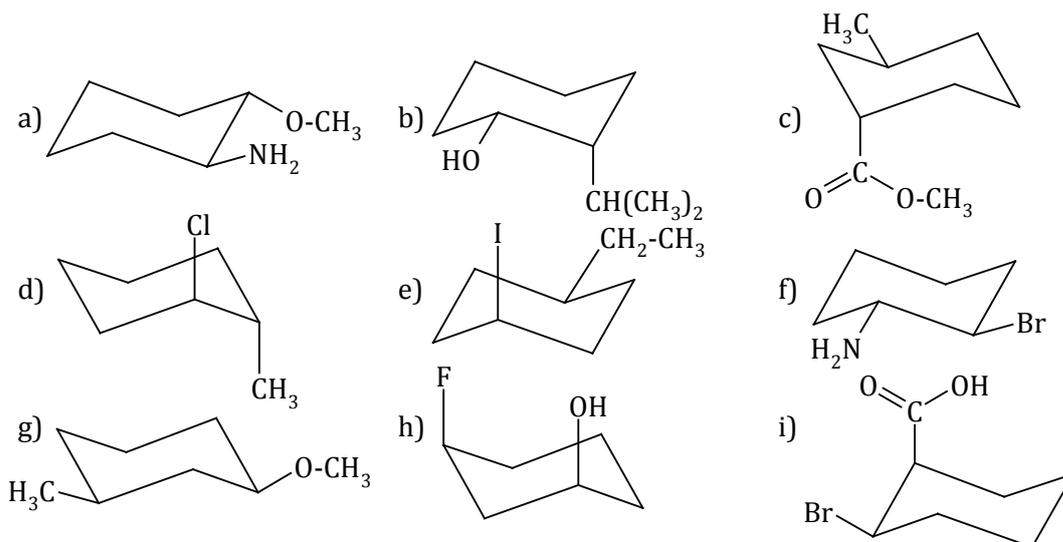
#### Butane vs éthane-1,2-diol

- 5) Écrire le butane et l'éthane-1,2-diol en représentation topologique.

- 6) Le butane est beaucoup plus stable en conformation anti qu'en conformation gauche, alors que c'est le contraire pour l'éthane-1,2-diol. Interpréter ces constatations, après avoir dessiné les conformères dont il est question en projection de Newman.

### Cyclohexanes disubstitués

- 7) Pour chacun des dérivés suivants du cyclohexane :
- Préciser si les deux substituants sont en configuration *cis* ou *trans*.
  - Indiquer si la molécule se trouve dans sa conformation la plus stable. Si cette dernière réponse est « non », effectuer le basculement adéquat sur le cycle et représenter la conformation la plus stable.
  - Représenter le cycle en projection plane (avec une perspective de Cram pour les substituants).



### Décalines

Lorsqu'on accole deux cycles cyclohexane par une liaison C – C commune, on obtient une molécule de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  appelée décaline.

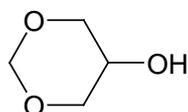
- 8) Dessiner une décaline en représentation topologique plane.

Si on prend en compte l'aspect tridimensionnel, on s'aperçoit qu'il existe en réalité deux décalines stéréo-isomères : l'une nommée décaline *cis* et l'autre nommée décaline *trans*.

- 9) Dessiner chacune de ces deux décalines en perspective cavalière, chaque cycle étant en conformation chaise identique à celle du cyclohexane.  
*Commencer chaque dessin par une première chaise selon la perspective habituelle, puis accoler la seconde chaise en cis ou bien en trans.*
- 10) Représenter les deux décalines en projection de Newman selon l'axe de liaison C – C commune aux deux cycles.
- 11) Ces deux décalines sont-elles stéréo-isomères de conformation ou de configuration ? Sont-elles chirales ?

### Conformations d'un dioxane

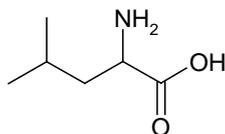
- 12) Dessiner les deux conformères chaise en équilibre du 5-hydroxy-1,3-dioxane, dont la formule topologique est donnée ci-après.
- 13) Le conformère le plus stable est celui où le groupe hydroxyle est en position axiale. Interpréter.
- 14) Le 5-hydroxy-1,3-dioxane est-il chiral ?



5-hydroxy-1,3-dioxane

## 7 LA LEUCINE

La leucine est un acide aminé, dont le nom en nomenclature systématique est : acide (*S*)-2-amino-4-méthylpentanoïque, et dont la représentation topologique plane est :



Dans la littérature, on relève pour la leucine :  $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = -10,8^\circ$  et  $M = 131 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1) La leucine est-elle dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse, après avoir rappelé la définition de ces termes.
- 2) Représenter la leucine en utilisant une perspective de Cram pour l'atome de carbone asymétrique. Justifier en indiquant le classement des groupes selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

On dispose d'une solution aqueuse de leucine, de concentration  $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , que l'on place dans la cuve d'un polarimètre de Laurent. La cuve a une longueur optique de  $\ell = 20,0 \text{ cm}$ .

- 3) Quel pouvoir rotatoire s'attend-on à mesurer ?

En réalité, la valeur expérimentalement mesurée est de  $-1,90^\circ$ . Ceci peut s'interpréter par le fait que la solution de leucine utilisée n'était en fait pas pure, mais était constituée de  $x\%$  de leucine, le reste étant l'énantiomère de la leucine (la concentration totale est toujours  $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

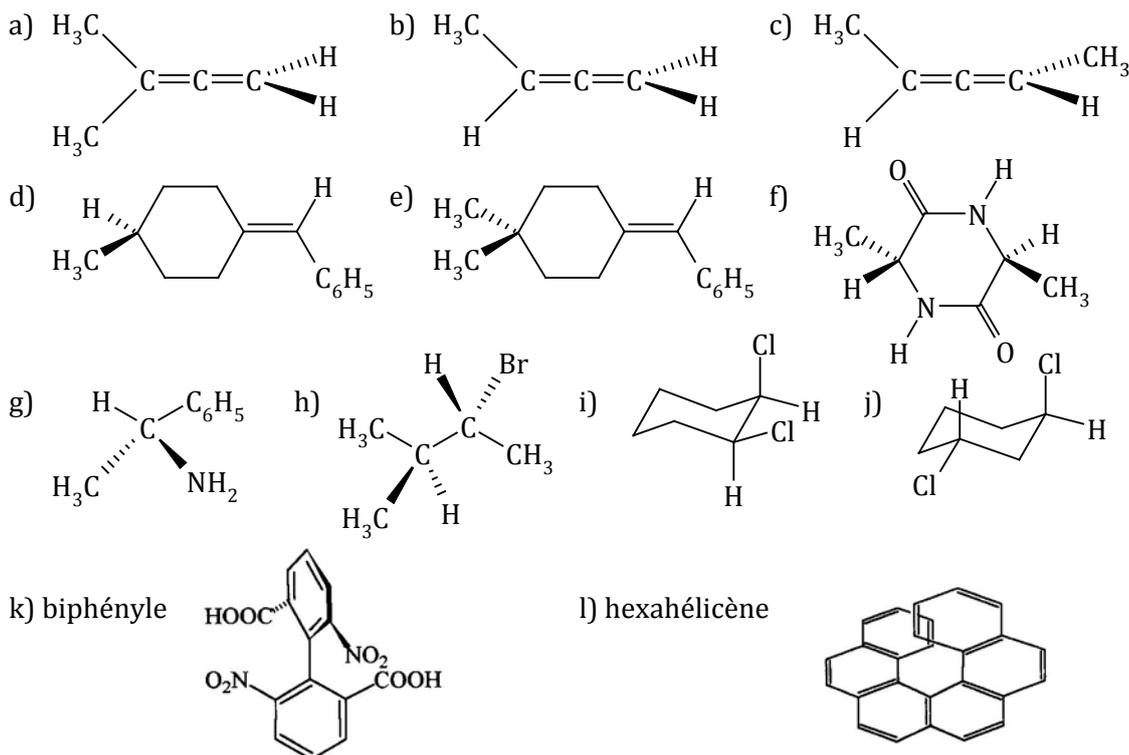
- 4) Déterminer la valeur de  $x$ .

## 8 ACTIVITÉ OPTIQUE ?

Les molécules suivantes ont-elles une activité optique ? Justifier les réponses.

*N.B. Cela revient à demander : « les molécules suivantes sont-elles chirales ? »*

*Lorsque c'est possible, utilisez un critère de chiralité pour justifier la réponse, pour éviter de dessiner l'image de la molécule dans un miroir.*

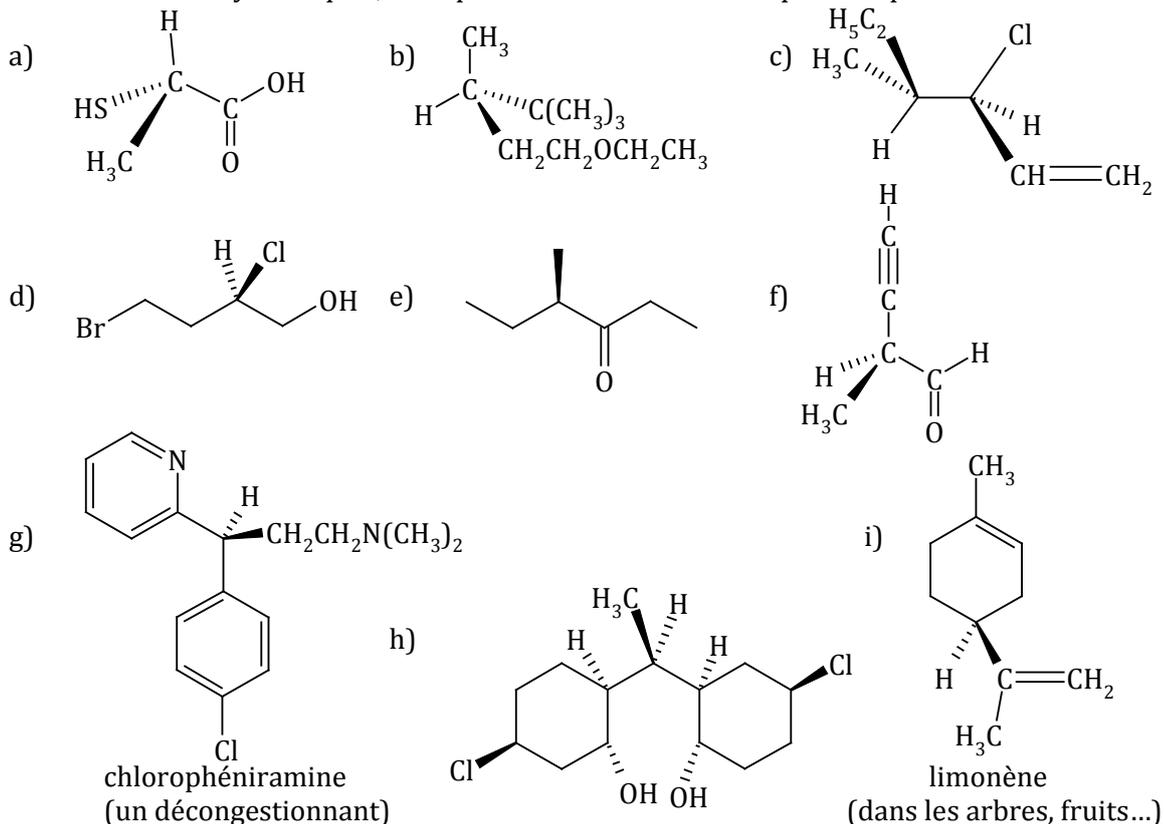


## 9 CONFIGURATIONS ABSOLUES

On désigne par le terme de configuration absolue une configuration spatiale ayant la propriété de s'inverser lorsqu'on prend son image par un miroir plan.

Le cas le plus fréquent où cette notion intervient est le cas des atomes asymétriques. Dans ce cas, une configuration absolue est repérée par son descripteur stéréochimique *R* ou *S*.

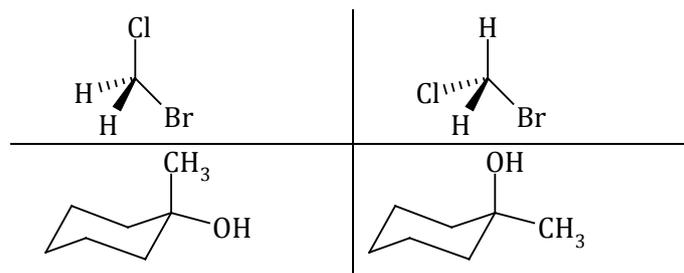
- 1) • Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à chaque atome de carbone asymétrique dans les molécules ci-après.  
*L'arbre de développement de Cahn, Ingold et Prelog n'est à dessiner que dans les cas délicats...*  
 • Représenter la molécule c) en projection de Newman, dans l'axe de la liaison entre les deux carbones asymétriques, celui portant le chlore étant au premier plan.

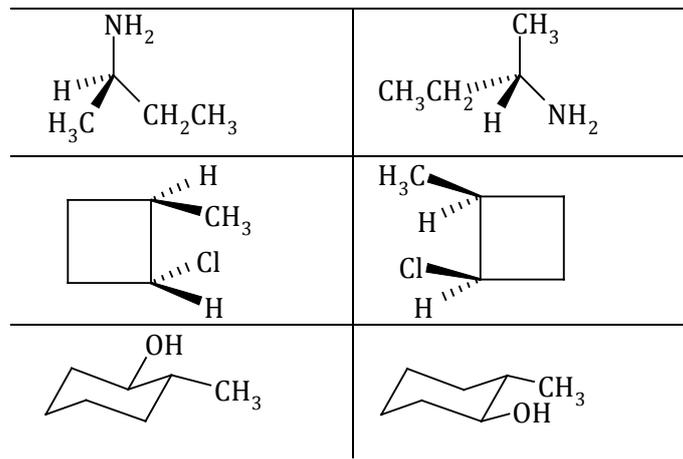


- 2) Attribuer le descripteur stéréochimique *R* ou *S* à chacun des atomes de carbone asymétriques des dérivés du cyclohexane qui figurent dans la partie « cyclohexanes disubstitués » de l'exercice sur la stéréochimie conformationnelle.

## 10 RELATIONS DE STÉRÉO-ISOMÉRIE

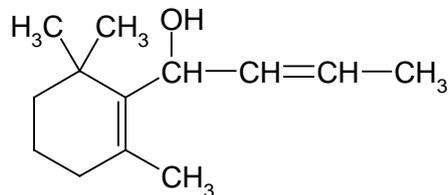
Parmi les paires suivantes, dire s'il s'agit de molécules rigoureusement identiques (superposables), de **conformères** d'une même molécule, ou bien de stéréo-isomères de **configuration**. Dans ce dernier cas, préciser s'il s'agit d'**énantiomères** ou de **diastéréo-isomères**.



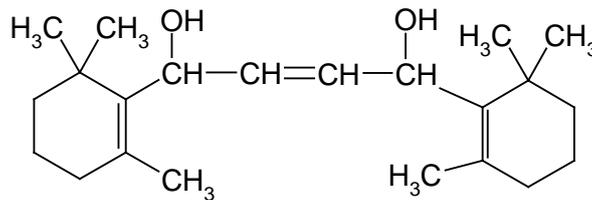


## 11 RECENSEMENT DE STÉRÉO-ISOMÈRES

1) Représenter tous les stéréo-isomères de configuration de la structure suivante et préciser les relations de stéréo-isométrie entre eux.

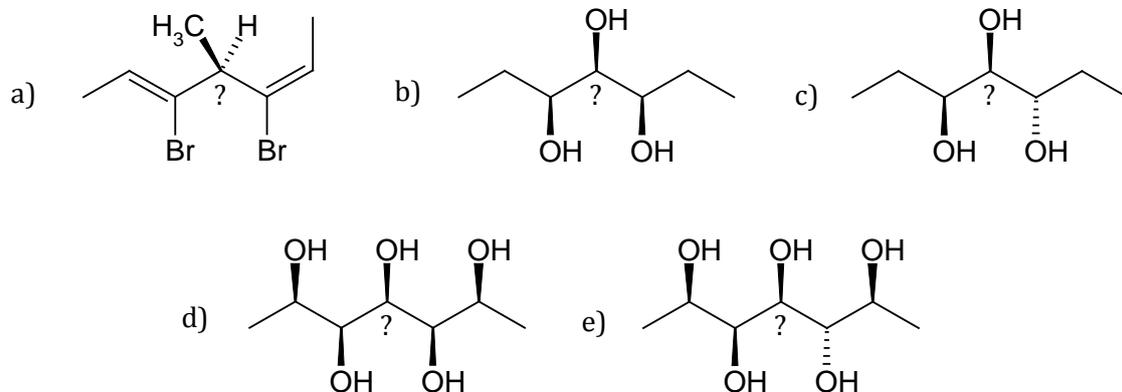


2) Même question pour la molécule :



## 12 \* ATOMES DE CARBONE ASYMÉTRIQUES ?

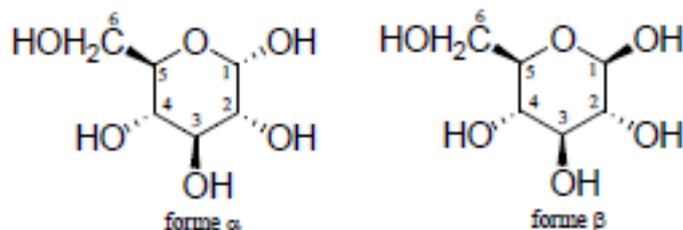
On demande de préciser si, dans les molécules suivantes, l'atome marqué « ? » est asymétrique ou non. On indiquera également si la molécule proposée est chirale ou achirale et on recensera tous ses stéréo-isomères.



# 13 ÉTUDE DE QUELQUES SUCRES

## Étude du glucose

Le D-glucose est un hexose (sucre à 6 atomes de carbone), extrêmement répandu dans le règne végétal et le règne animal à l'état libre ou combiné à d'autres oses, sous forme phosphorylé ou non. C'est le combustible de la cellule, mis en réserve sous forme de glycogène (règne animal) ou d'amidon (règne végétal). Le D-glucose est une molécule linéaire qui spontanément a tendance à se cycliser (réaction dite d'hémiacétalisation) ; cette cyclisation peut donner naissance à deux molécules, appelées D-glucopyranose forme  $\alpha$  et forme  $\beta$  :



- 1) Quels sont les atomes de carbone asymétriques dans ces deux molécules ?
- 2) Préciser le stéréodescripteur (la configuration absolue) de chacun des atomes de carbone asymétriques de la forme  $\alpha$  (les ordres de priorité suivant les règles de Cahn, Ingold et Prélog devront être indiqués clairement).
- 3) Quelle est la relation d'isomérisie entre la forme  $\alpha$  et la forme  $\beta$  ?
- 4) Pour chacune des formes ( $\alpha$  et  $\beta$ ), représenter soigneusement en perspective les deux conformations chaises et indiquer quelle est la conformation la plus stable. Justifier.
- 5) *A priori*, quelle est la forme cyclique du glucose la plus stable entre  $\alpha$  et  $\beta$  ?
- 6) Pour la forme la plus stable dans sa conformation la plus stable : faire deux projections de Newman de l'ensemble de la molécule, en regardant selon l'axe de la liaison  $C_1-C_2$  puis selon l'axe de la liaison  $C_1-O$  (O est l'atome d'oxygène du cycle).
- 7) Dans ces deux formes cycliques, il existe de nombreuses liaisons hydrogène intramoléculaires. Définir ce qu'est une liaison hydrogène et illustrer cette définition sur une des formes  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Un chimiste dissout 2,00 grammes de D-glucose (forme  $\alpha$ ) pur dans 5,00 mL d'eau acidifiée. Après un certain temps, un équilibre chimique s'établit entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Une fois l'équilibre établi, on mesure le pouvoir rotatoire de la solution et on mesure un angle  $\alpha_{\text{équi}} = 21,0^\circ$  en sortie du polarimètre. La cuve de mesure a une longueur de 1,00 dm.

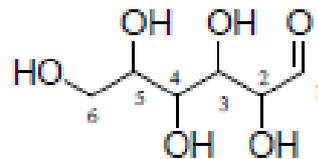
Données : pouvoirs rotatoires spécifiques des formes  $\alpha$  et  $\beta$

$$[\alpha]_{\alpha} = 112^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$$

$$[\alpha]_{\beta} = 18,7^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$$

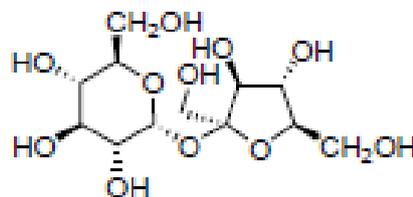
- 8) Décrire clairement à l'aide d'un schéma annoté le principe d'une mesure en polarimétrie.
- 9) Pourquoi  $[\alpha]_{\alpha} \neq -[\alpha]_{\beta}$  ?
- 10) Combien vaut l'angle  $\alpha_0$  mesuré juste après dissolution (donc avant que l'équilibre ne s'instaure) ?
- 11) Déterminer la proportion de chacune des formes  $\alpha$  et  $\beta$  à l'équilibre.
- 12) Ce résultat est-il en accord avec la réponse à la question 5 ?

La forme non cyclique, présente en quantité infime en solution dans l'eau, est la suivante (la numérotation des atomes de carbone est la même que dans les schémas précédents) :



- 13) A l'aide des schémas de Cram des formes cycliques du D-glucose, représenter cette forme non cyclique en schéma de Cram sachant que les arrangements spatiaux autour de chaque atome de carbone asymétrique sont les mêmes que dans les formes cycliques  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans votre schéma, la chaîne carbonée devra être dans le plan de la feuille.
- 14) Vérifier que le stéréodescripteur (*R* ou *S*) de l'atome de carbone 4 a changé entre les formes cycliques et la forme linéaire.
- 15) Nommer le D-glucose (forme acyclique) à l'aide des règles de nomenclature.
- 16) Le L-glucose est l'énantiomère du D-glucose. Le représenter (forme acyclique).

### Le saccharose

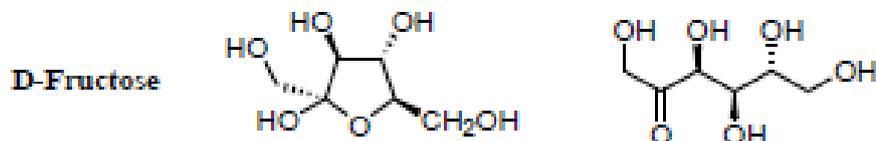


Saccharose

Ce sucre est formé par un résidu  $\alpha$ -D-glucopyranose (étudié précédemment) et un résidu  $\beta$ -D-fructofuranose (une forme cyclique à 5 atomes du fructose). Son hydrolyse dans le corps par une enzyme, *l'invertase*, donne un mélange de D-glucose et de D-fructose. Le nom de l'enzyme, *invertase*, fait référence au fait que le saccharose est dextrogyre alors que le mélange obtenu après hydrolyse est lévogyre.

- 17) Que signifient les termes lévogyre et dextrogyre ?
- 18) Le D-fructose est-il lévogyre ou dextrogyre ?

Le D-fructose a la structure suivante sous ses formes cyclique et acyclique :



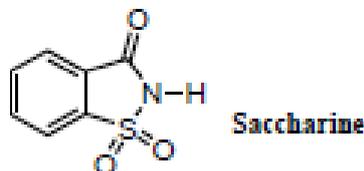
- 19) Quelle est la relation entre le D-glucose et le D-fructose ?

Une consommation trop importante de saccharose est déconseillée car il est très calorique et de plus, sa dégradation dans la bouche par des bactéries au niveau de la plaque dentaire produit de l'acide lactique qui s'attaque à l'émail (phosphate de calcium) pour former une carie.

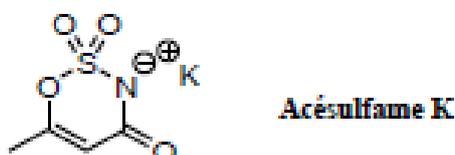
- 20) L'acide lactique est l'acide 2-hydroxypropanoïque. Le représenter.

## Étude de quelques édulcorants

Il existe de nombreux édulcorants et leur structure est souvent très différente de celle des sucres. Le plus ancien, la saccharine, découverte en 1879, a un intense goût sucré (300 fois plus sucrée que le saccharose) qui lui donna son nom, bien que sa structure (ci-dessous) soit complètement différente de celle du saccharose.



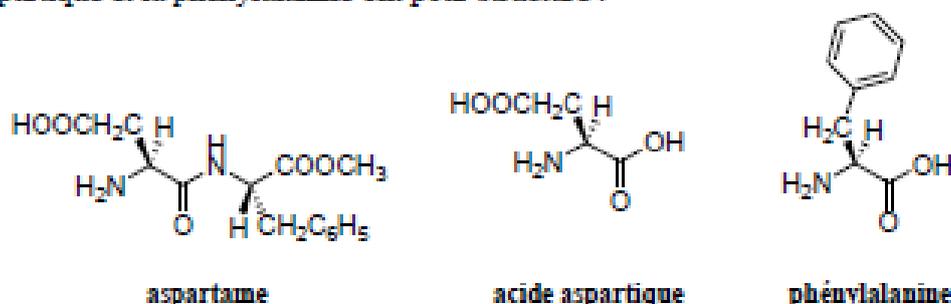
Un autre édulcorant, découvert « par accident » en 1967 en Allemagne dans les laboratoires de l'entreprise Hoechst est l'acésulfame K. Il est environ deux fois plus sucré que le sucre et ne renferme aucune calorie. Sa structure est la suivante :



- 21) Quel est le stéréodescripteur de la liaison double carbone-carbone de la molécule (justifier en indiquant les ordres de priorité) ?
- 22) Un autre stéréo-isomère de configuration est-il envisageable pour cette molécule ?

Comme la saccharine, l'acésulfame K possède une légère amertume en arrière-goût, spécialement à hautes concentrations. Il est souvent mélangé avec de l'aspartame ou d'autres édulcorants. Ces mélanges sont réputés donner un goût ressemblant plus au goût du sucre où chaque édulcorant masque l'arrière-goût de l'autre, et, par effet de synergie, le mélange est plus doux que la somme de ses composants.

L'aspartame est un ester dipeptidique de synthèse qui présente de remarquables propriétés édulcorantes. Ce composé possède en effet un pouvoir sucrant environ deux cents fois plus élevé que le saccharose. L'aspartame est notamment composé de deux acides aminés présents dans les protéines, l'acide aspartique et la phénylalanine, d'où son innocuité à dose raisonnable (dans l'organisme, l'aspartame libère également en faibles quantités du méthanol, toxique, ce qui a longtemps fait craindre une certaine toxicité de cet édulcorant). L'aspartame, l'acide aspartique et la phénylalanine ont pour structure :

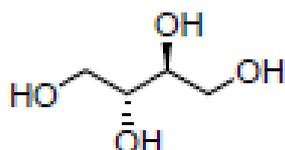


- 23) Combien existe-t-il de stéréo-isomères de configuration de l'aspartame au total (y compris celui présenté) ? Ont-ils tous le même pouvoir sucrant que le stéréo-isomère présenté ci-dessus ? Expliquer.

L'aspartame peut être synthétisé au laboratoire en plusieurs étapes. A l'issue de la réaction on mesure la température de fusion du produit brut obtenu.

- 24) Quel appareil permet de mesurer une température de fusion ?
- 25) La température de fusion mesurée vaut  $243^{\circ}\text{C}$  alors que la température de fusion attendue est de  $246^{\circ}\text{C}$ . Que conclure sur le produit brut obtenu ?
- 26) Quelle technique expérimentale permettrait d'obtenir de l'aspartame à partir du produit brut ? Nommer cette technique et expliquer son principe en quelques lignes.

Pour terminer, nous allons étudier un polyalcool (ou polyol), l'érythritol dont la structure est indiquée ci-dessous.



C'est un édulcorant que l'on trouve naturellement dans les fruits, le soja, les aliments fermentés. Il n'a que 75% de pouvoir sucrant du saccharose, mais présente deux avantages : il ne contient que très peu de calories (0,2 calorie par gramme soit 5 % du saccharose), et ne cause pas de caries.

- 27) Préciser le stéréodescripteur des atomes de carbone asymétriques (les ordres de priorité doivent être précisés).
- 28) La molécule d'érythritol est-elle chirale ? Justifier. Comment qualifier cette molécule ?
- 29) Combien de stéréo-isomères de configuration de la molécule existe-t-il au total (y compris celui présenté) ?

## Chapitre 3

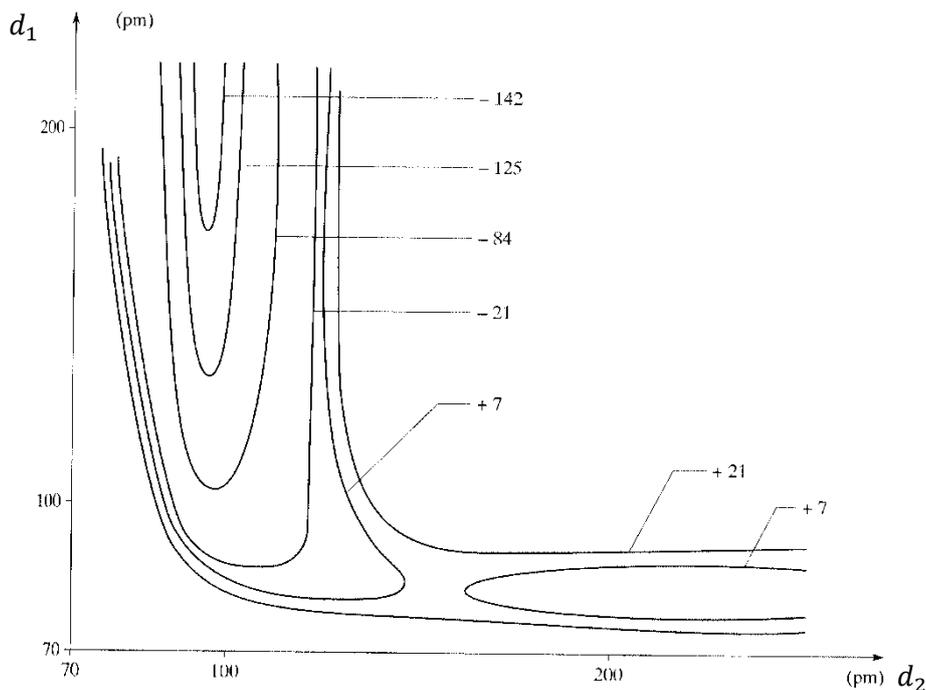
### 14 ACTES ÉLÉMENTAIRES

Pour chacune des réactions suivantes, déterminer s'il est probable ou non qu'elles correspondent à un processus élémentaire. Justifier.

- |  |   |
|--|---|
| a) $\text{H}_2\text{S} + \text{O} \rightarrow \text{HS} + \text{OH}$                   | b) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                           |
| c) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ | d) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO}$ (méthanal) + $\text{H}_2\text{O}$ |
| e) $\text{C} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_4$                                      | f) $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                  |
| g) $\text{N}_2 + \text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$              | h) $\text{N}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{Cl}$                       |

### 15 PROFIL ÉNERGÉTIQUE D'UN CHOC

Le diagramme figurant ci-après représente les courbes de niveau de la surface d'énergie potentielle pour la réaction élémentaire :  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$  au cours de laquelle les trois atomes restent alignés.



On porte sur les axes les distances interatomiques H – H (notée  $d_{\text{HH}}$ ) et F – H (notée  $d_{\text{FH}}$ ). Ces distances sont provisoirement notées  $d_1$  et  $d_2$  sur le graphique ; on les attribuera à  $d_{\text{HH}}$  et  $d_{\text{FH}}$  dans la question 1).

- On sait qu'une molécule  $\text{H}_2$  isolée a pour longueur de liaison  $\ell_{\text{HH}} = 83$  pm, alors qu'une molécule  $\text{FH}$  isolée a pour longueur de liaison  $\ell_{\text{FH}} = 95$  pm. Attribuer à  $d_1$  et  $d_2$  les distances interatomiques  $d_{\text{HH}}$  et  $d_{\text{FH}}$  et identifier, sur le diagramme, la région représentant les réactifs et celle correspondant aux produits.
- Sur certaines courbes de niveau, l'énergie potentielle est négative, alors que sur d'autres, elle est positive : quelle référence, selon vous, a été choisie pour le « zéro » d'énergie ?
- La réaction est-elle exo ou endothermique ? Évaluer, sur le diagramme, la variation d'énergie qui accompagne la réaction. L'énergie de liaison de  $\text{H}_2$  est voisine de  $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; en déduire l'énergie de liaison de  $\text{FH}$ .
- Représenter, sur le diagramme, le chemin réactionnel le plus probable. Définir la coordonnée de réaction C.R. correspondante.
- Représenter, sur un diagramme  $E_p = f(\text{C.R.})$ , l'évolution du système. Faire apparaître l'état de transition. Évaluer l'énergie d'activation. Cette énergie d'activation est-elle directement liée aux énergies de liaison de  $\text{H}_2$  et de  $\text{FH}$  ?

## 16 RÈGLE DE MARKOVNIKOV

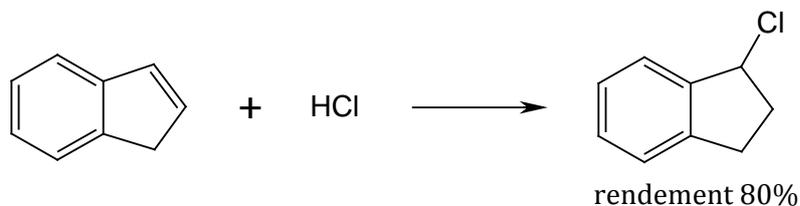
On traite chacun des alcènes suivants par du chlorure d'hydrogène :

- 2-méthylpent-2-ène ;
- 1-méthylcyclohexène ;
- 1-phénylpropène.

Déterminer le produit majoritaire obtenu et écrire le mécanisme réactionnel pour justifier la régiosélectivité.

## 17 RÉACTIONS D'ADDITIONS IONIQUES

- On considère la réaction suivante :



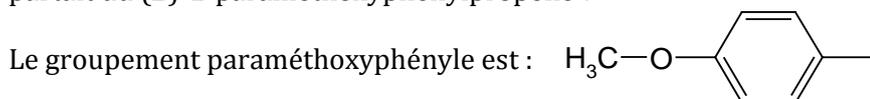
- a) Pourquoi les liaisons doubles situées dans le cycle de gauche ne donnent-elles pas lieu à une addition de HCl ?
  - b) Justifier la régiosélectivité de la réaction en écrivant et en expliquant le mécanisme réactionnel.
  - c) Le produit est-il chiral ? La réaction est-elle stéréosélective ?
- 2) L'addition de l'eau sur le 1-méthoxy-2-méthylpropène en milieu acide sulfurique concentré conduit très majoritairement à la formation du 1-méthoxy-2-méthylpropan-1-ol.  
*Rappel* : le groupe méthoxy est le groupe  $\text{CH}_3 - \text{O} -$ , aussi noté  $\text{MeO} -$ .
- a) Écrire le mécanisme réactionnel et justifier la régiosélectivité observée.
  - b) Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction ?
- 3) Le cyclohexène est traité par une solution de dibrome dans  $\text{CCl}_4$ . On obtient un mélange sans activité optique.
- a) Écrire le mécanisme réactionnel et nommer les produits obtenus.
  - b) Quel(s) terme(s) de sélectivité s'applique(nt) à cette réaction ?
- 4) Indiquer quel est le produit majoritaire résultant de l'addition du chlorure d'iode  $\text{ICl}$  sur le 2-méthylbut-2-ène ; écrire le mécanisme.
- 5) \* On introduit quelques gouttes de 2-méthylbut-2-ène dans une solution aqueuse de dibrome. On observe une décoloration après agitation vigoureuse.  
 Le produit majoritairement obtenu est le 3-bromo-2-méthylbutan-2-ol.
- a) Expliquer la formation du 3-bromo-2-méthylbutan-2-ol au moyen d'un mécanisme réactionnel.
  - b) Justifier la nécessité d'agiter.
  - c) Quel produit obtiendrait-on si on utilisait le méthanol à la place de l'eau comme solvant ?

## 18 ADDITIONS SUR UN CHLOROALCÈNE

- 1) On considère le 1-chlorobut-2-ène, noté **A**. Donner la formule semi-développée de ce composé. Indiquer s'il présente des stéréo-isomères de configuration, les préciser et les nommer le cas échéant.
- 2) Les différents stéréo-isomères de **A** réagissent avec le dibrome dans le tétrachlorure de carbone, à une température peu élevée et à l'abri de la lumière.
  - a) Donner l'équation chimique de la réaction.
  - b) Proposer un mécanisme pour cette réaction.
  - c) Représenter les produits **B<sup>i</sup>** obtenus à l'aide de la représentation de Cram et indiquer leur configuration absolue.
  - d) Préciser les différentes relations de stéréo-isomérie de configuration qui existent entre les molécules **B<sup>i</sup>**.
- 3) L'hydratation du composé **A** par traitement à l'acide sulfurique à 80% suivi d'une hydrolyse conduit à deux produits isomères **C<sup>1</sup>** et **C<sup>2</sup>**, **C<sup>1</sup>** étant très largement majoritaire.
  - a) Donner l'équation chimique de la réaction formant un des isomères.
  - b) Proposer un mécanisme pour cette réaction. Donner la formule semi-développée et le nom des composés **C<sup>1</sup>** et **C<sup>2</sup>** en expliquant leurs proportions relatives.
  - c) Les composés **C<sup>1</sup>** et **C<sup>2</sup>** présentent-ils des stéréo-isomères de configuration ? Le milieu réactionnel obtenu est-il optiquement actif ?

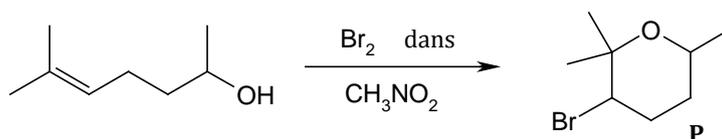
## 19 ADDITION DU DICHLORE SUR UN ALCÈNE

- 1) Quels sont les produits attendus lors de l'action du dibrome sur le (*E*)-1-phénylpropène, si celle-ci est diastéréospécifique à 100% ? Justifier en écrivant le mécanisme réactionnel.  
Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?
- 2) \* Si on effectue l'addition du dichlore sur le (*E*)-1-phénylpropène, on obtient un mélange réactionnel sans activité optique. L'analyse des produits obtenus met en évidence quatre composés : 19% de (*R,R*), 19% de (*S,S*), 31% de (*1R,2S*) et 31% de (*1S,2R*).
  - a) Ces résultats sont-ils cohérents avec le mécanisme classique envisagé au 1) ?
  - b) Montrer que ceci peut s'expliquer par l'évolution de l'intermédiaire réactionnel  $I_1$ , de la forme classique, vers un autre intermédiaire  $I_2$ , carbocationique, dont on justifiera la formation dans le cas présent.
  - c) Estimer la constante de l'équilibre d'interconversion  $I_1 \rightleftharpoons I_2$ .
  - d) Comment évoluerait cette constante d'équilibre si, au lieu du (*E*)-1-phénylpropène, on partait du (*E*)-1-paraméthoxyphénylpropène ?



## 20 CYCLISATION...

Soit la réaction de cyclisation suivante :



- 1) Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- 2) Combien de stéréo-isomères de configuration de **P** existe-t-il ? Les représenter, indiquer les descripteurs stéréochimiques, préciser les relations d'isomérisation.
- 3) Pour un isomère *cis*, dessiner les deux conformères chaise et indiquer lequel est le plus stable en justifiant précisément.

## 21 \* ADDITION AVEC ISOMÉRISATION

L'action de l'acide sulfurique à 85% (pourcentage en masse) sur l'hex-1-ène conduit à la formation de deux alcools : 70% d'hexan-2-ol et 30% d'hexan-3-ol.

- 1) Donner la formule semi-développée des trois composés cités. Présentent-ils des stéréo-isomères de configuration ?
- 2) Interpréter les résultats expérimentaux en proposant un mécanisme.

## 22 EFFET KHARASCH

On souhaite réaliser l'addition du bromure d'hydrogène selon une régiosélectivité « anti-Markovnikov » sur les alcènes suivants :

- 1) 2-méthylpent-2-ène ;
- 2) 1-méthylcyclohexène ;
- 3) phényléthène.

Rappeler les conditions opératoires à respecter pour y parvenir. Écrire les produits obtenus. Écrire le mécanisme réactionnel sur le cas du 1) et expliquer la régiosélectivité.

## 23 OZONOLYSE

Déterminer l'alcène à traiter par ozonation, ainsi que le type d'ozonolyse à réaliser, pour obtenir les produits suivants :

- 1) de la butanone et de l'acide éthanoïque ;
- 2) de la propanone (acétone) uniquement ;
- 3) du butanedial, du méthanal et de l'éthanal ;
- 4) de la cyclodécane-1,6-dione.

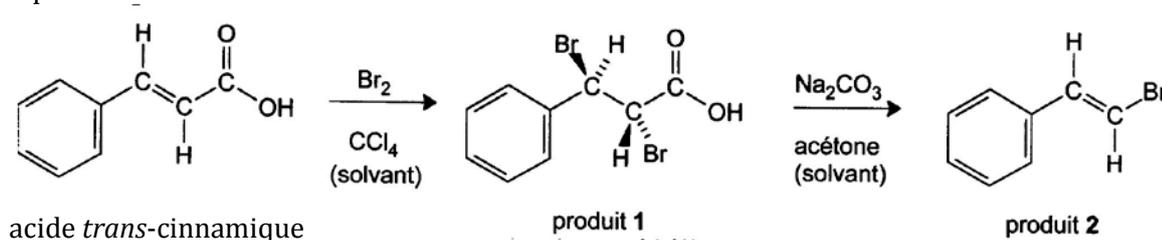
## 24 ADDITION DE BROMURE D'HYDROGÈNE SUR L'HEX-1-ÈNE

30,0 mL d'une solution comportant 0,100 mol de bromure d'hydrogène dans l'acide acétique sont refroidis à  $-10^{\circ}\text{C}$ . 25 mL d'hexane sont alors ajoutés, puis goutte à goutte 0,0670 mol d'hex-1-ène. Après 20 minutes d'agitation, 30 mL d'eau froide sont ajoutés, les phases séparées ; enfin, la phase organique est traitée et purifiée par distillation entre  $152$  et  $154^{\circ}\text{C}$ . Le liquide obtenu est analysé : il est constitué de 90% de 1-bromohexane, 7% de 2-bromohexane et 3% de 3-bromohexane.

- 1) Quelle est la nature de l'addition réalisée, ionique ou radicalaire ? Justifier.
- 2) \* Au cours de la réaction, du (*Z*)-hex-2-ène et du (*E*)-hex-2-ène ont été mis en évidence. Proposer un mécanisme expliquant leur formation à partir de l'hex-1-ène sachant que la première étape de ce mécanisme consiste en la réaction de l'hex-1-ène avec un radical  $\text{Br}^{\bullet}$  et formation de  $\text{HBr}$ .
- 3) \* Proposer alors un mécanisme expliquant la formation des trois bromures d'alkyle.

## 25 LE JASMIN SYNTHÉTIQUE

L'odeur de jasmin est présente dans de nombreux parfums. Dans la plupart des cas, plutôt que le composé naturel, c'est un composé synthétique que l'on utilise. Nous allons nous intéresser à sa préparation à partir d'acide *trans*-cinnamique, en deux étapes successives représentées sur la figure ci-après :



### Données et indications :

- Le dibrome est un liquide rouge brun, très dense, de masse volumique  $\rho = 3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Les pictogrammes de sécurité ci-contre sont apposés sur toute bouteille de dibrome.
- Une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) détruit rapidement et sans danger le dibrome selon l'équation chimique :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{Br}^-$ .
- Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : C : 12,0 ; H : 1,0 ; O : 16,0, Br : 79,9



### Première étape : addition du dibrome

- 1) L'acide *trans*-cinnamique
  - a) Donner le nom de l'acide *trans*-cinnamique en nomenclature systématique.
  - b) L'acide *trans*-cinnamique est-il chiral ? Justifier.
- 2) Réalisation expérimentale de l'addition
 

$m_0 = 2,20 \text{ g}$  d'acide *trans*-cinnamique est pesé sur une balance de précision, et dissous dans du tétrachlorométhane. Le tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  est un solvant organique toxique, qu'il faut impérativement manipuler sous une hotte bien ventilée.

Toujours sous la hotte ventilée, on prélève avec une pipette graduée  $V = 1,0 \text{ mL}$  de dibrome pur et on l'introduit, sous agitation, dans la solution précédente.

- a) Déterminer (en justifiant) la géométrie, puis le moment dipolaire du tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  et en déduire pourquoi ce solvant dissout très bien le dibrome et les alcènes.
- b) Outre le fait de travailler sous hotte, quelle(s) précaution(s) supplémentaire(s) doit-on prendre lorsqu'on prélève du dibrome ? Rappeler à quelle colonne du tableau périodique appartient le brome, et en déduire la propriété chimique essentielle qui explique la dangerosité du dibrome.
- 3) Stéréochimie de la réaction passant de l'acide *trans*-cinnamique au **produit 1**
- a) Donner les descripteurs stéréochimiques des atomes asymétriques du **produit 1**. Justifier en indiquant les ordres de priorité.
- b) Le **produit 1** est-il chiral ? Justifier.
- c) Dessiner le **produit 1** et tous ses stéréo-isomères de configuration, et indiquer clairement toutes les relations d'isomérisation. (*On pourra écrire Ph pour le groupe phényle et COOH pour le groupe carboxylique*)
- d) Le **produit 1** est-il le seul obtenu ? Sinon, indiquer le(s)quel(s) des isomères écrits à la question précédente on obtient également. En quelles proportions ?
- e) Expliquer la réponse précédente en écrivant soigneusement le mécanisme de la réaction.
- f) La réaction est-elle régiosélective ? énantiométrique ? diastéréosélective ? Justifier chaque réponse en rappelant précisément la définition de ces termes.
- g) Indiquer quels produits seraient obtenus par action du dibrome sur l'acide *cis*-cinnamique. Quelle propriété de la réaction de bromation est ainsi mise en évidence, par comparaison avec l'action du dibrome sur l'acide *trans*-cinnamique ?
- 4) Isolement des produits  
La solution obtenue après réaction est **lavée** une fois par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium puis deux fois par de l'eau distillée.  
La phase organique est alors **séchée** sur  $\text{CaCl}_2$  anhydre, filtrée sur filtre plissé, puis le solvant est **évaporé** à l'évaporateur rotatif. On obtient un solide blanc dans le fond du ballon.
- a) Quelle verrerie utilise-t-on pour **laver** la solution obtenue ? Rappeler succinctement le mode opératoire pour effectuer un lavage efficace.
- b) Quel est l'intérêt du lavage avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ? Justifier la nécessité de ce lavage en calculant les quantités de matière de réactifs apportées.
- c) Quel est l'intérêt du lavage avec de l'eau distillée ? Pourquoi réalise-t-on ce lavage deux fois ?
- d) Expliquer comment on procède expérimentalement au « **séchage** de la phase organique sur  $\text{CaCl}_2$  anhydre ». Quel est le but de cette opération ?
- e) Réaliser un schéma annoté d'un évaporateur rotatif et expliquer en quelques lignes son principe de fonctionnement.

### Seconde étape : élimination

Le produit précédent est traité par un équivalent d'hydrogénocarbonate sodium  $\text{NaHCO}_3$  dissous dans la propanone (acétone). Lors de la formation du **produit 2**, on observe également un dégagement gazeux qui a la propriété de troubler l'eau de chaux.

- 5) À propos de l'ion hydrogénocarbonate
- a) On considérera que l'hydrogénocarbonate de sodium est entièrement dissocié en ions dans la propanone. Écrire l'ion hydrogénocarbonate selon Lewis.
- b) Le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  est voisin de 6, alors que celui du couple  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$  est voisin de 15. Comment peut-on expliquer que l'ion carbonate soit une base beaucoup plus faible que l'ion méthanolate ?
- 6) La réaction **produit 1** → **produit 2**
- a) Quel est le gaz qui se dégage ?
- b) Écrire l'équation chimique équilibrée de la réaction entre le **produit 1** et l'ion hydrogénocarbonate pour conduire au **produit 2**. On ne demande pas de mécanisme réactionnel.
- c) Seul le stéréo-isomère du **produit 2** représenté est odorant.

Dessiner l'autre stéréo-isomère, non odorant, du **produit 2**, et donner sa relation d'isomérisie avec le **produit 2**.

- d) Quel adjectif de sélectivité s'applique à la réaction de cette seconde étape, sachant qu'elle produit presque uniquement le produit odorant ?
- e) Après séparation et purification, on récupère  $V_2 = 1,5$  mL de jasmin synthétique (**produit 2**), dont la masse volumique est de  $\rho_2 = 1,43$  g·cm<sup>-3</sup>. Calculer le rendement de la synthèse.

### Une autre utilisation de l'acide *trans*-cinnamique

- 7) L'acide *trans*-cinnamique est traité par une solution aqueuse d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrée. Quel produit majoritaire peut-on attendre ? Justifier par un mécanisme réactionnel.

## Chapitre 4

### 26 RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE MAGNÉSIIENNE

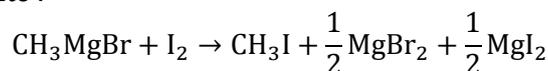
Dans un réacteur anhydre, on introduit 15 g de magnésium, puis progressivement 47,5 g de bromométhane dissous dans de l'éther anhydre, afin que le volume total final soit de 250 mL.

- 1) Écrire l'équation chimique de la réaction.
- 2) Quel est le réactif limitant ?

#### Analyse d'un prélèvement

Une fois la réaction achevée on prélève 1,00 mL de la solution obtenue, et on l'ajoute à 20,0 mL d'une solution de diiode dans le toluène anhydre (40,0 g de I<sub>2</sub> par litre de solution de toluène), additionnée de quelques gouttes d'empois d'amidon.

La réaction est alors la suivante :



- 3) L'excès de diiode est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de concentration  $C_e = 0,100$  mol·L<sup>-1</sup>.  
Écrire l'équation de la réaction de dosage, connaissant les couples mis en jeu : I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> et S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.
- 4) Comment le point équivalent est-il observé expérimentalement ?
- 5) Sachant qu'il faut  $v_e = 30,5$  mL de solution de thiosulfate à l'équivalence, en déduire le rendement de la préparation de l'organomagnésien.

#### Utilisation de l'organomagnésien

On reprend le réacteur dans lequel l'organomagnésien CH<sub>3</sub>MgBr a été synthétisé (on pourra négliger l'effet du prélèvement et considérer que le volume vaut toujours 250 mL).

On ajoute progressivement dans le réacteur une quantité  $n_0$  de cyclohexanone, dissoute dans l'éther anhydre.

À la fin de la réaction, le mélange est versé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Après neutralisation, extraction et purification, on isole le produit de la réaction noté **P**.

- 6) Écrire la cyclohexanone en représentation topologique, puis la dessiner en perspective cavalière, le cycle étant en conformation chaise analogue au cyclohexane.
- 7) Écrire le mécanisme de la réaction entre le magnésien et la cyclohexanone, puis le mécanisme de l'hydrolyse acide. Déterminer la nature de **P**.
- 8) Calculer la quantité  $n_0$  de cyclohexanone à ajouter pour qu'elle soit apportée en proportions stœchiométrique avec l'organomagnésien.
- 9) Sachant que l'ensemble de la synthèse (à partir du bromométhane) a un rendement de 65% en produit **P** purifié, déterminer le rendement du passage de CH<sub>3</sub>MgBr à **P**.

On donne les masses molaires en g·mol<sup>-1</sup> : Iode : 126 ; Magnésium : 24 ;  
Brome : 80 ; Carbone : 12 ; Oxygène : 16 ; Hydrogène : 1