

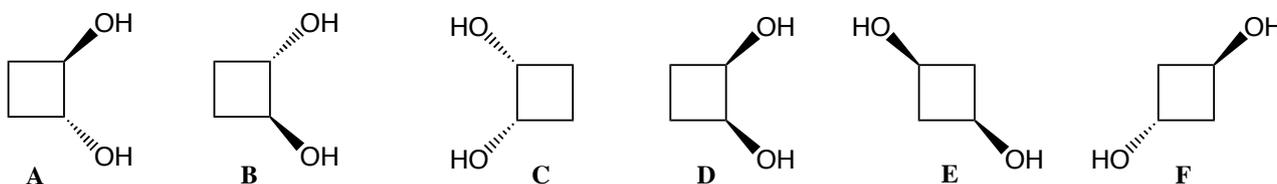
Exercice 3

Représenter les projections de Fischer des 2 molécules suivantes et indiquer si elles appartiennent à la série D ou L.

<p>(2<i>R</i>,3<i>R</i>)-2,3,4-trihydroxybutanal</p> <p style="text-align: right;">Série D <input type="checkbox"/> Série L <input type="checkbox"/></p>	<p>(2<i>R</i>,3<i>S</i>,4<i>R</i>)-2,3,4,5-tétrahydroxypentanal</p> <p style="text-align: right;">Série D <input type="checkbox"/> Série L <input type="checkbox"/></p>
---	--

Exercice 4 : Régioisomères et stéréochimie

On considère les différentes représentations de régioisomères du dihydroxycyclobutane dessinées ci-dessous :



- 1) Préciser pour les composés **A** à **D** les configurations R ou S des atomes de carbone asymétrique.
- 2) Indiquer parmi ces composés ceux qui sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.

- identiques :

- énantiomères :

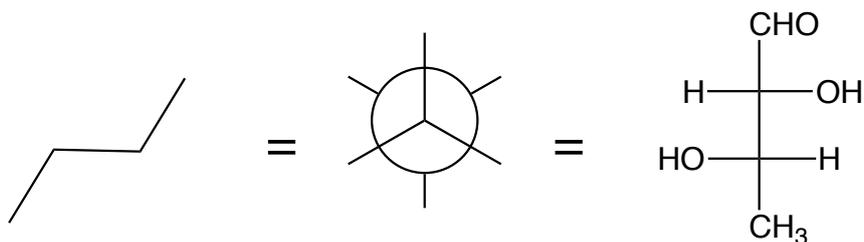
- diastéréoisomères :

- 3) Préciser pour chaque composé s'il est chiral ou achiral et identifier, s'il en existe, des composés *méso*.
Compléter le tableau ; cocher la case si la réponse est OUI.

	A	B	C	D	E	F
Chiral						
Achiral						
Composé <i>méso</i>						

Exercice 5 : Représentations des molécules

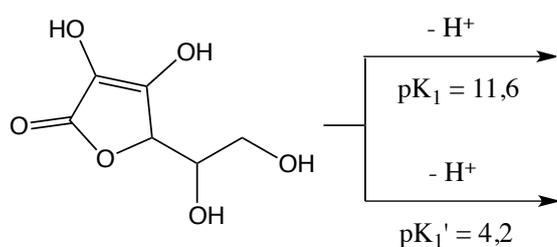
- 1) Préciser sur la représentation de Fischer les configurations R ou S des atomes de carbone asymétrique.
- 2) Compléter la représentation en perspective et la représentation de Newman.



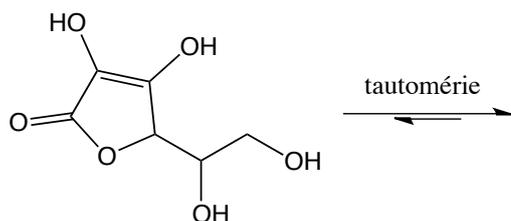
Exercice 6

L'acide ascorbique, plus communément appelé vitamine C, est le principe actif de nombreuses spécialités pharmaceutiques. Elle possède deux acidités caractérisées par deux pKa, respectivement 4,2 et 11,6.

Chaque acidité est à attribuer à la mobilité d'un atome d'hydrogène d'un groupement hydroxyle dans la structure cyclique. A partir de cette information, donner les formules des deux bases conjuguées monanioniques formées et représenter les formes de résonance correspondantes. Attribuer chaque acidité.

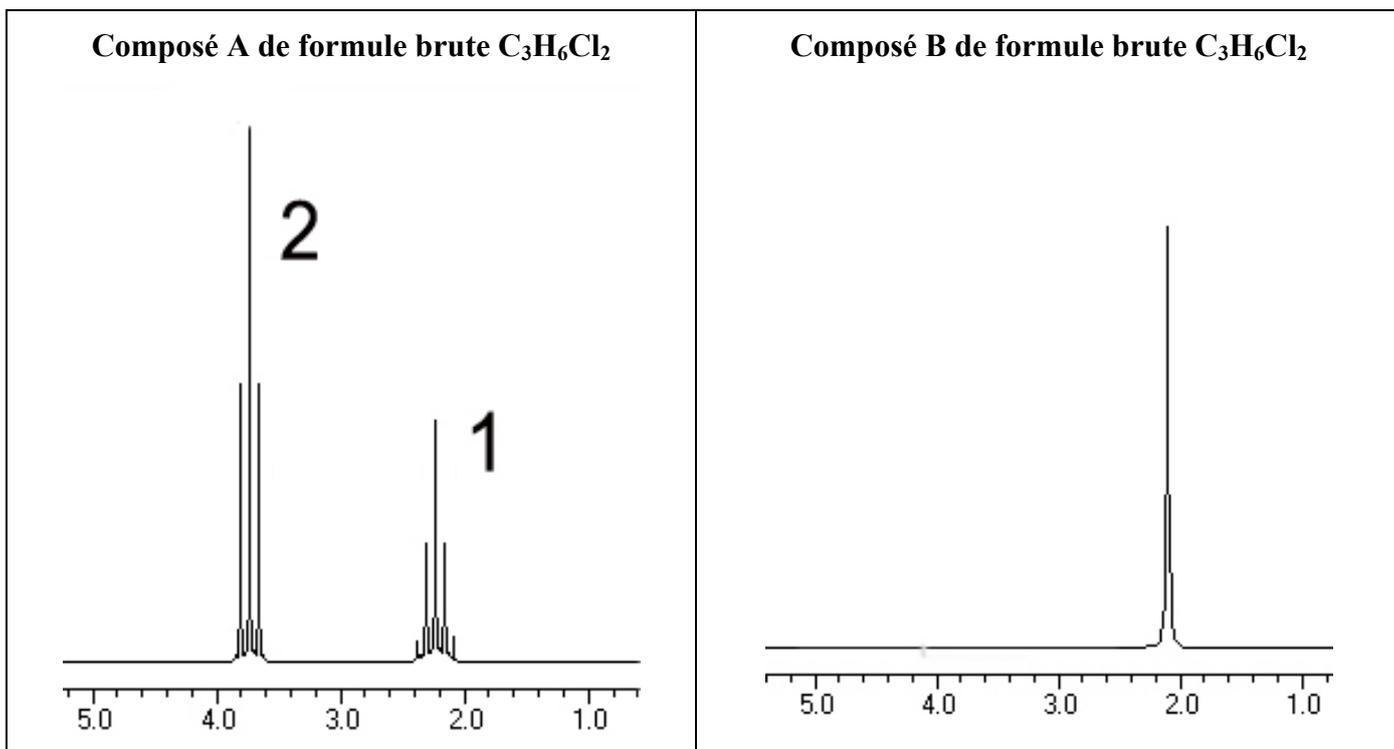


La mobilité des atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles dans la structure cyclique permet d'envisager deux tautomères. Ecrire les équilibres. Quel est le plus favorable ? Justifier.

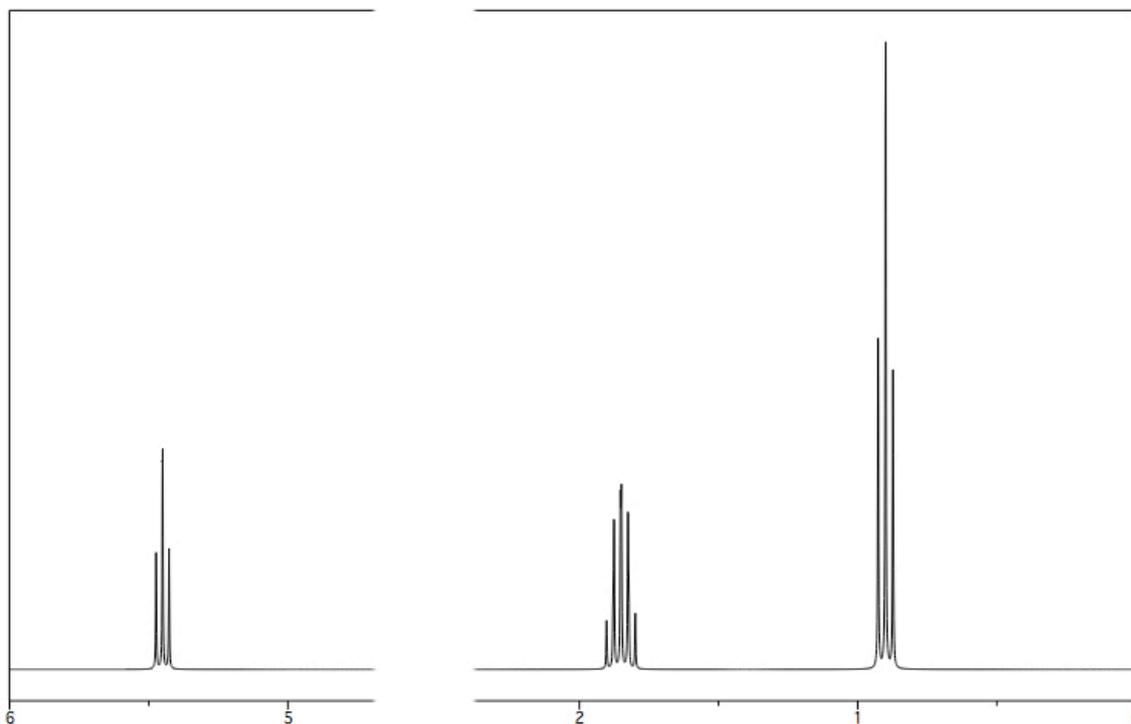


Exercice 7

Interpréter les spectres RMN ^1H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer une formule semi-développée pour **A** et **B**.



Composé C de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$



A partir des résultats obtenus pour les composés **A** et **B**, proposer une formule développée pour **C** qui permet d'expliquer le spectre RMN ci-dessous. Préciser sur le dessin l'intensité des trois signaux.

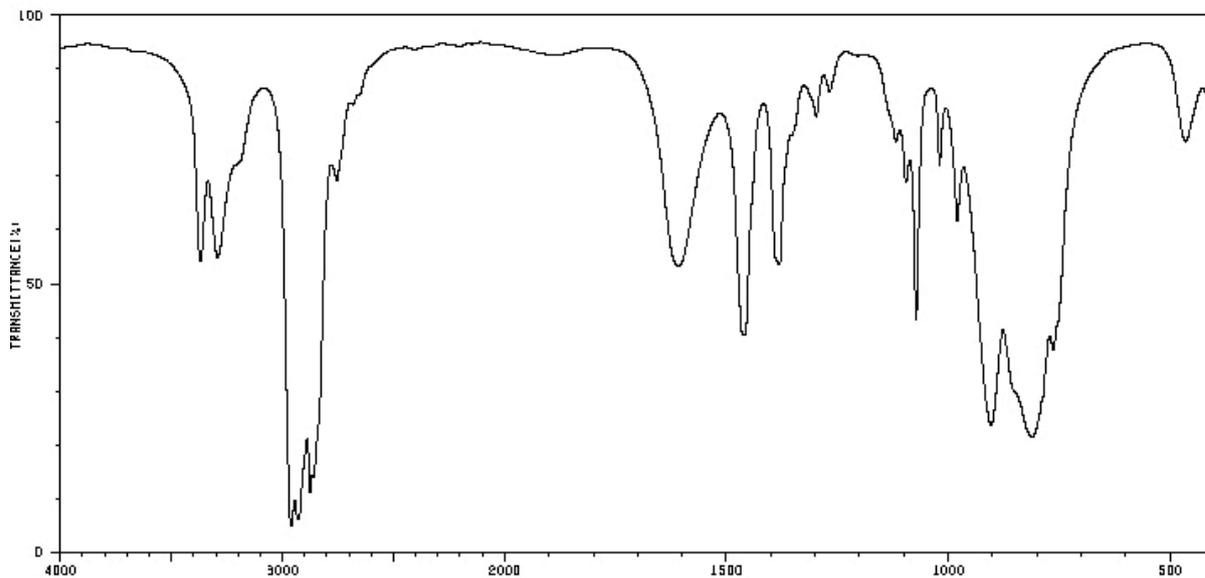
Exercice 8

Les spectres infrarouge du diéthyl éther, de 2-méthylbutanal et de l'éthylamine sont donnés ci-après.

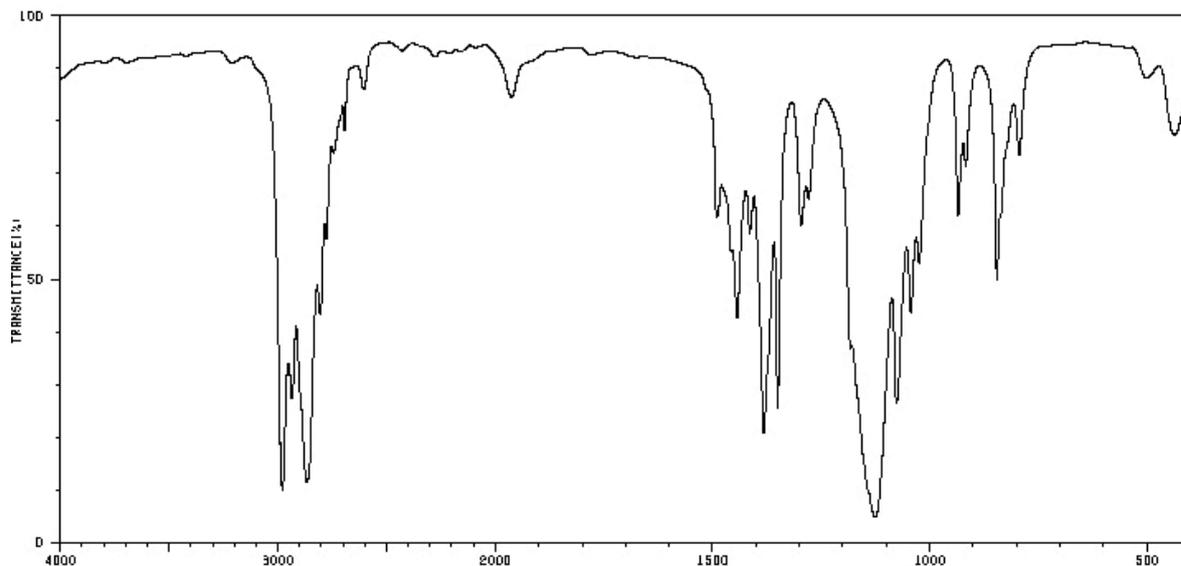
1. Donner la formule semi-développée de chaque composé.

2. Attribuer à chaque composé son spectre en repérant les bandes caractéristiques.

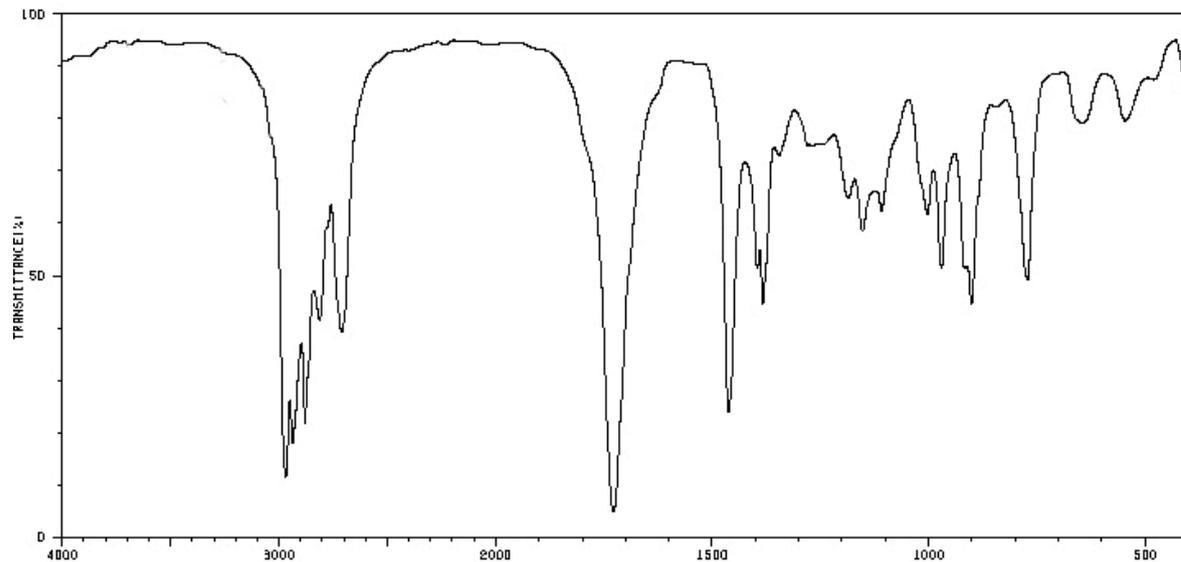
A.



B.



C.

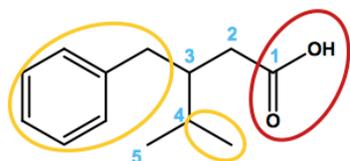


Licence Sciences de la Vie et de la Terre – L2
Chimie des Polyfonctionnels

CC correction – durée : 2h – Jeudi 27 mars 2014

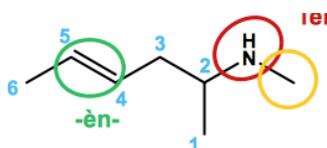
Exercice 1

A



Acide 3-benzyl-4-méthylpentanoïque

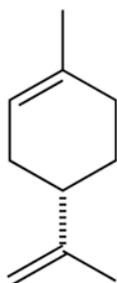
B



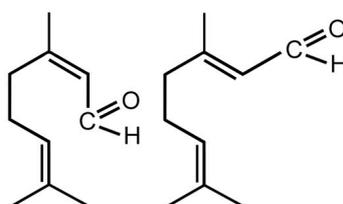
N-méthylhex-4-én-2-amine

isomère *E*

Exercice 2



limonène / énantiomère R



Neral

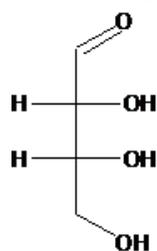
Geranial

Citral (Gemisch aus beiden Isomeren)

citral = néral (isomère *Z*) + géranial (isomère *E*)

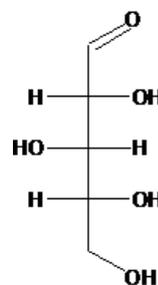
Exercice 3

(2*R*,3*R*)-2,3,4-trihydroxybutanal



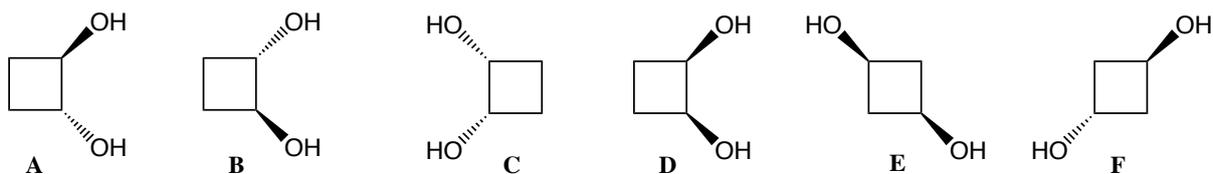
Série D

(2*R*,3*S*,4*R*)-2,3,4,5-tetrahydroxypentanal



Série D

Exercice 4



1) *RR* *SS* *R(haut)S(bas)* *R(haut)S(bas)* *cis* *trans*

2) Les composés **C** et **D** sont identiques.

Les composés **A** et **B** sont énantiomères.

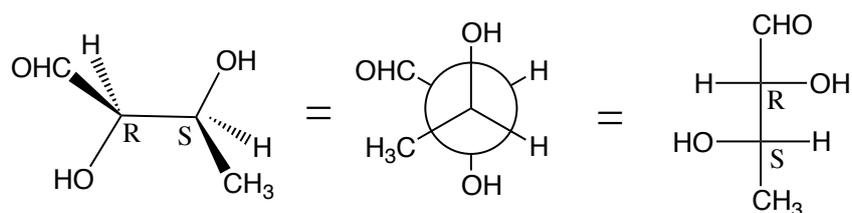
Les composés **A** et **C**, **B** et **C**, **A** et **D**, **B** et **D**, **E** et **F** sont diastéréoisomères.

Non demandé : **E** et **F** sont des isomères de position de **D** et **A**.

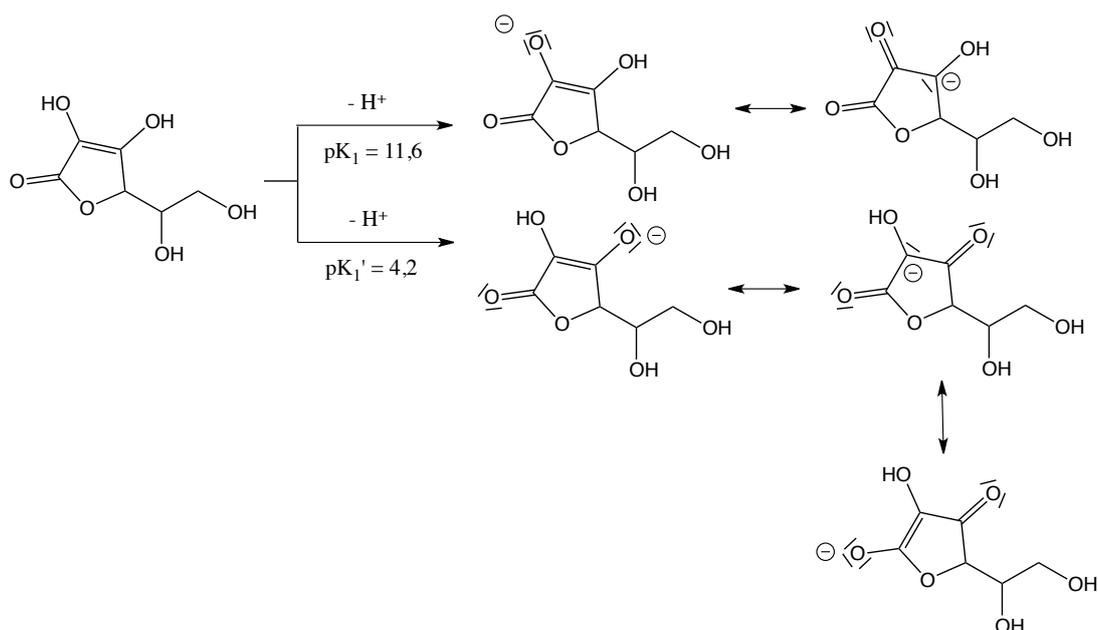
3) * aucun plan de symétrie ** au moins un plan de symétrie *** centre de symétrie

	A	B	C	D	E	F
Chiral	X*	X*				
Achiral			X**	X**	X**	X***
Composé <i>méso</i>			X	X		

Exercice 5



Exercice 6



Solution

Rappelons qu'un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stabilisée. Ainsi l'équilibre acido-basique :

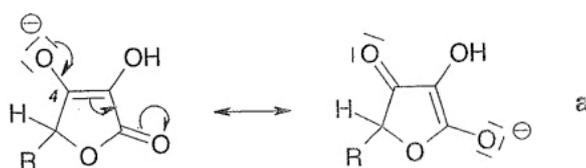


sera thermodynamiquement déplacé vers la droite, conduisant à une dissociation plus importante de l'acide (K_a plus élevé donc pK_a plus faible).

La stabilisation d'une espèce est le plus souvent liée à des phénomènes de délocalisation d'électrons par résonance. Plus la délocalisation s'effectue sur une partie importante du squelette carboné (c'est-à-dire plus le nombre de formes de résonance sera important) plus l'espèce basique conjuguée sera stable (cf. aussi exercice 2.4).

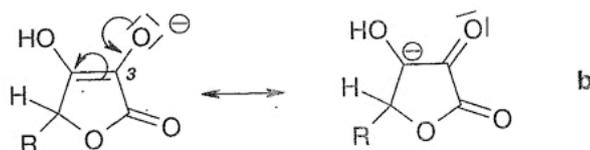
Tout d'abord les hydrogènes des fonctions alcools primaire et secondaire ne peuvent être responsables de cette seconde acidité proche de 11,5. Entourés uniquement par des liaisons σ , tout phénomène de mésomérie est exclu et leur pK_a est voisin de 16-18.

Pour le HO-énolique situé à gauche de la représentation (sur C_4), l'écriture de la base associée montre que le système conjugué s'étend sur quatre liaisons.



Les formes de résonance intermédiaires n'ont pas été écrites.

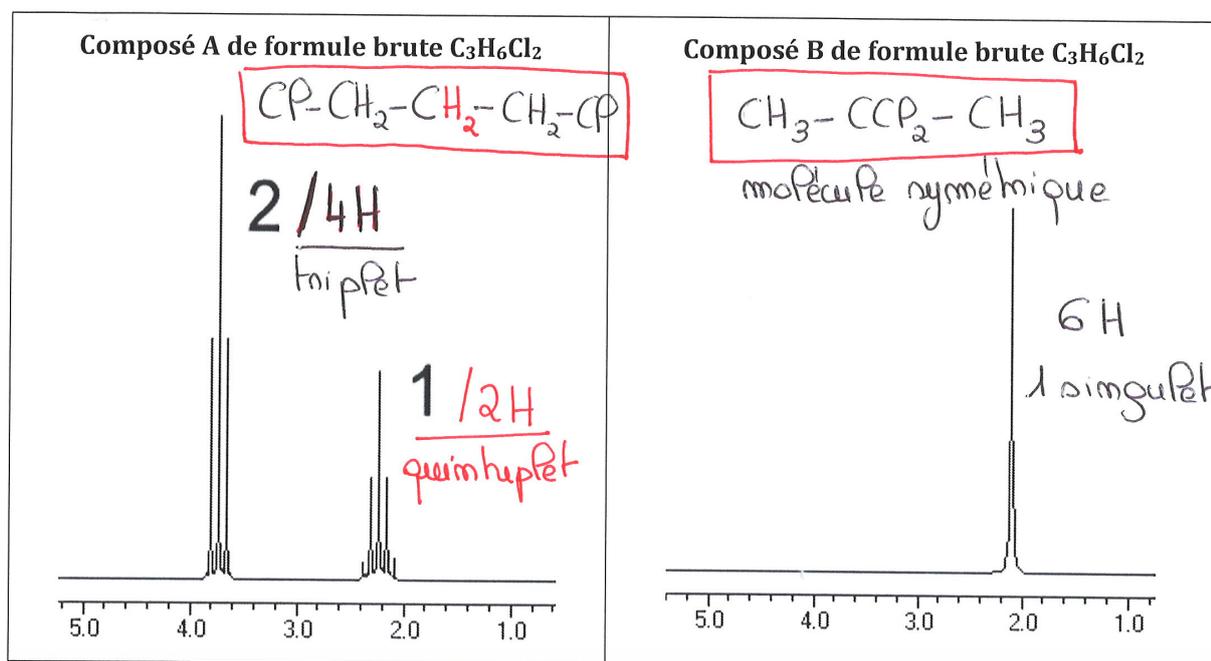
En revanche, pour le OH situé en α du groupement carbonyle (sur C_3) on ne peut écrire pour l'espèce base conjuguée que :



puisque le doublet du -O^{\ominus} , séparé du groupement carbonyle par deux liaisons σ , n'est pas conjugué avec ce dernier. La délocalisation n'affecte alors que deux liaisons. Ainsi la base conjuguée **b** est nettement moins stabilisée que **a** et c'est le OH en position 4 qui est responsable de cette seconde acidité relativement élevée de la vitamine C.

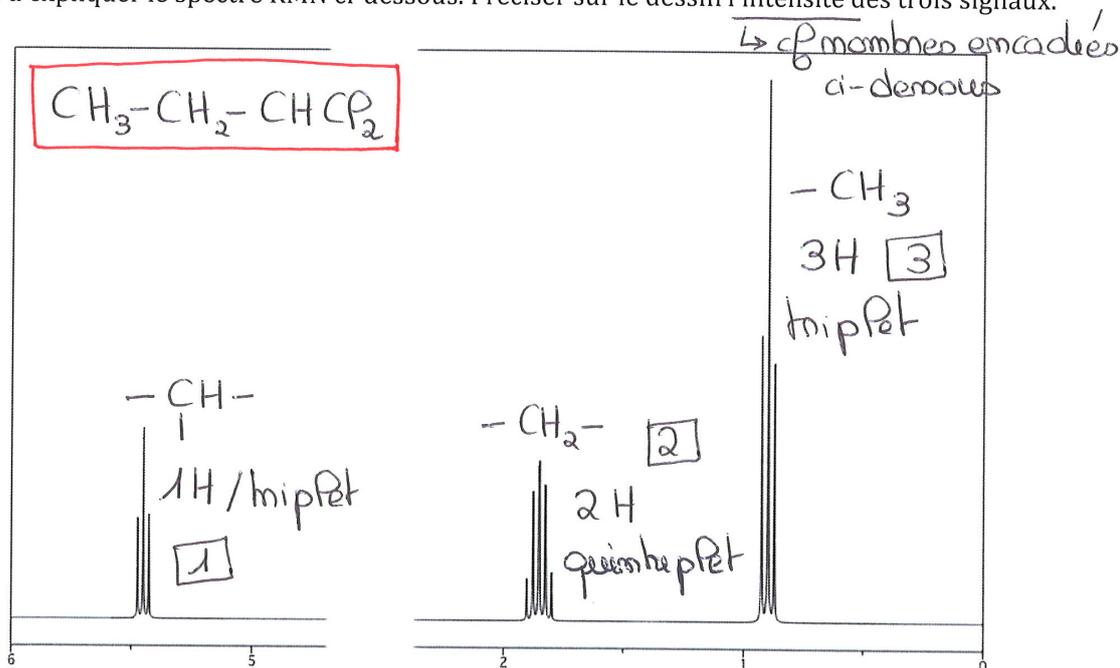
Exercice 7 / RMN

Interpréter les spectres RMN ^1H (attribution et multiplicité des différents signaux) et proposer une formule semi-développée pour **A** et **B**.



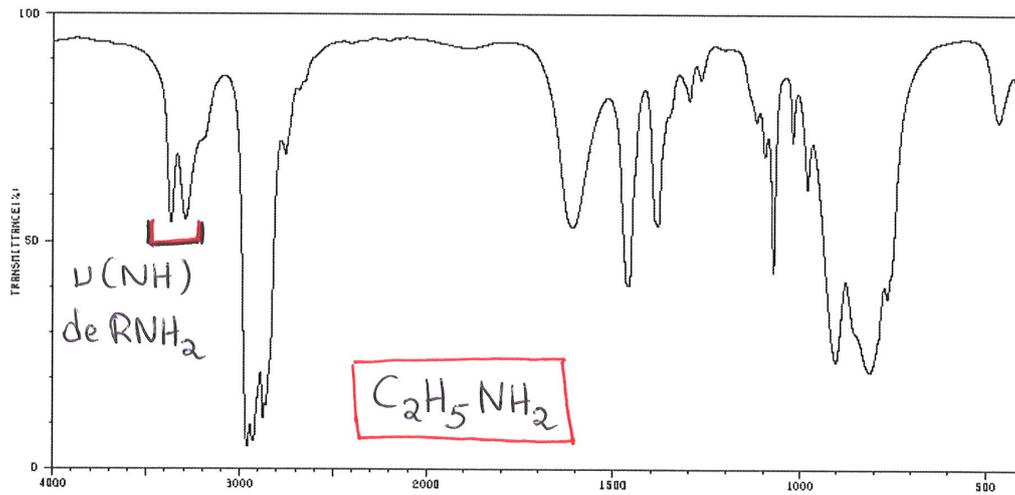
Composé C de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$

A partir des résultats obtenus pour les composés **A** et **B**, proposer une formule développée pour **C** qui permet d'expliquer le spectre RMN ci-dessous. Préciser sur le dessin l'intensité des trois signaux.

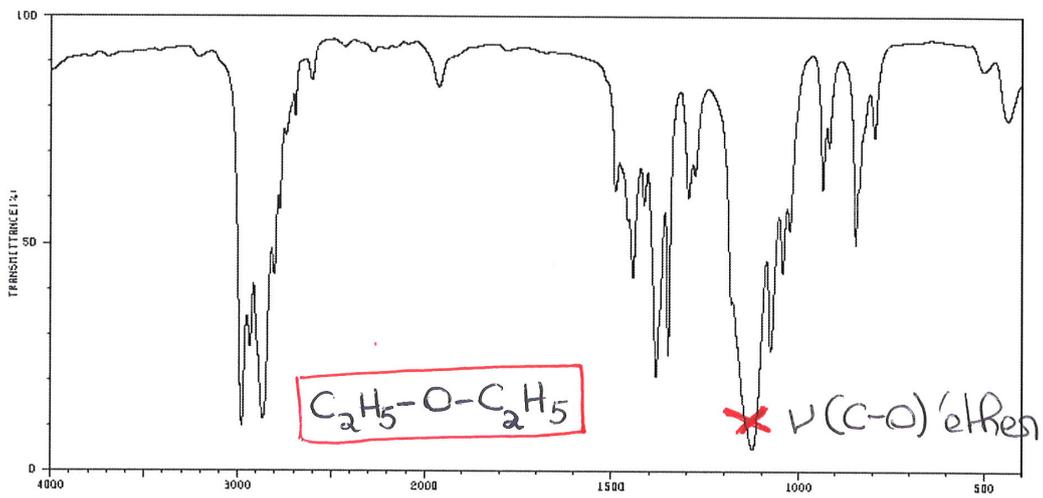


Exercice 8 / IR

A.



B.



C.

