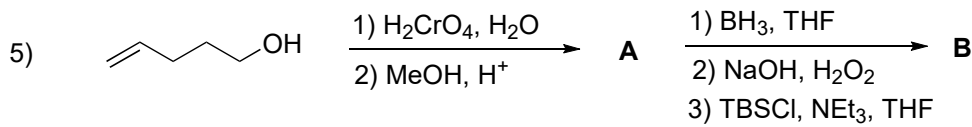
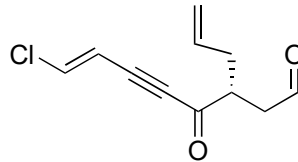
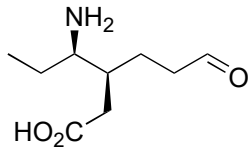
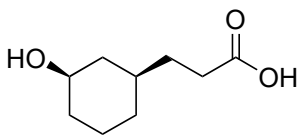
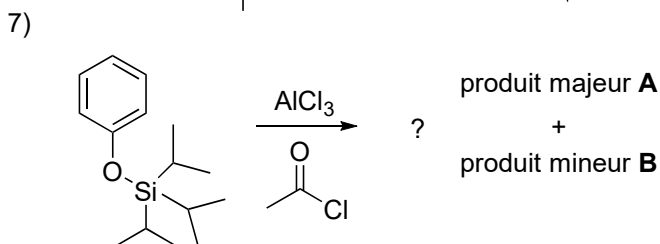
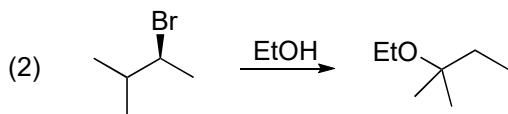
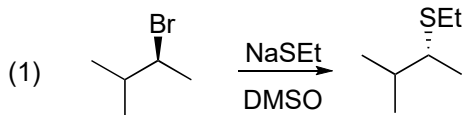
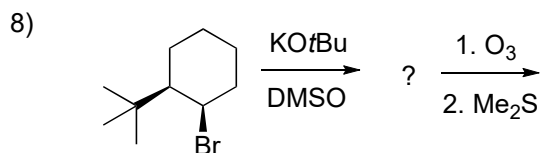


4) Donner le nom systématique IUPAC des molécules suivantes:

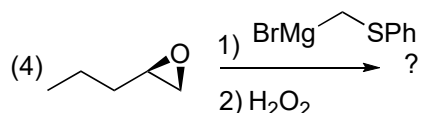
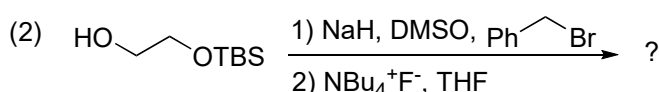
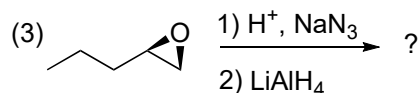
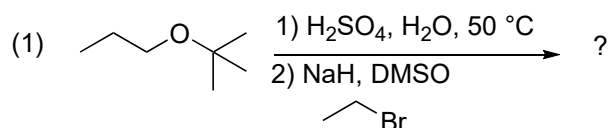


- 6) Pour les réactions suivantes:
- Proposez un mécanisme.
  - Pour chaque étape de votre mécanisme, indiquer l'interaction orbitale qui déclenche l'étape (orbitale x de atome/liaison 1 réagit avec orbitale y de atome/liaison 2, par exemple: nO vers  $\sigma^*C-O$ , un dessin n'est pas demandé, n = paire d'électron,  $\pi$  = pi,  $\sigma$  = sigma, p = orbitale p).
  - Dessiner un profil énergétique approximatif pour les réactions

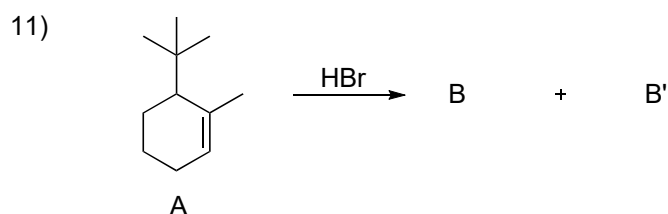




9) Donner les produits et les mécanismes des réactions suivantes.

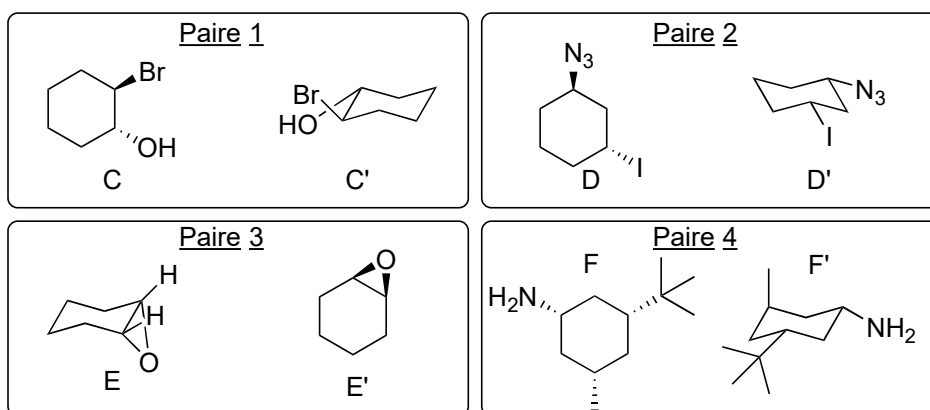


10) Représenter le diagramme d'énergie potentielle de la rotation autour de la liaison C2-C3 du 2-méthylbutane. Indiquer qualitativement comment le diagramme changerait dans le cas du 2-chlorobutane en vous basant sur des effets stériques et des interactions orbitales (indication: considérez que le chlore est plus petit qu'un groupe méthyl et plus électro-négatif).

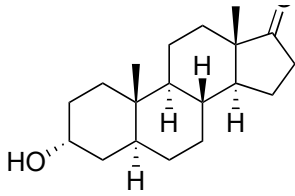


- A) Dessiner la forme R de la molécule A.  
 B) Proposer un mécanisme pour la formation de B et B'. Représenter en conformation chaise les molécules B et B'. Quelle est la relation entre B et B' ?  
 C) Quel produit est le plus stable ?

- 12) A) Pour chaque paire, donner la relation entre les deux composés (identiques, énantiomères ou diastéréoisomères).  
 B) Déterminer la stéréochimie R ou S de chaque centre chiral.  
 C) Donner la nomenclature du composé C.



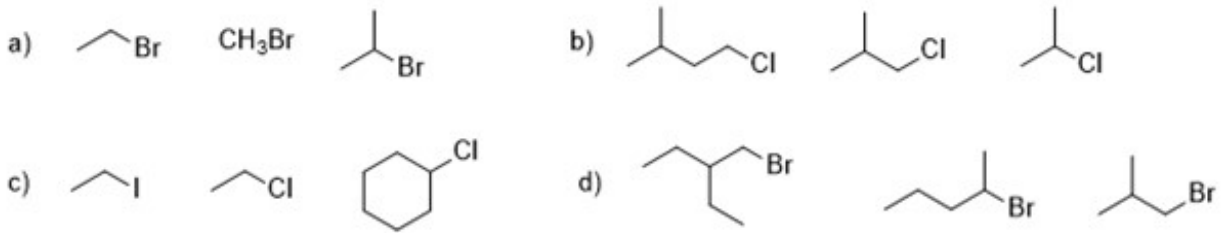
13) Dessiner la conformation favorisée de l'androsténone.



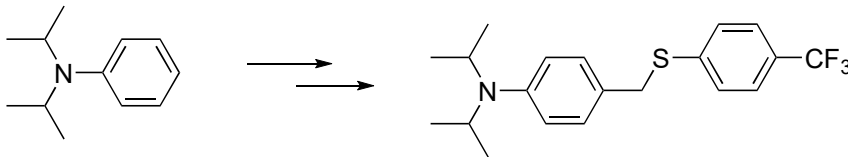
- 14) Donner les réactifs et les mécanismes réactionnels des transformations suivantes.



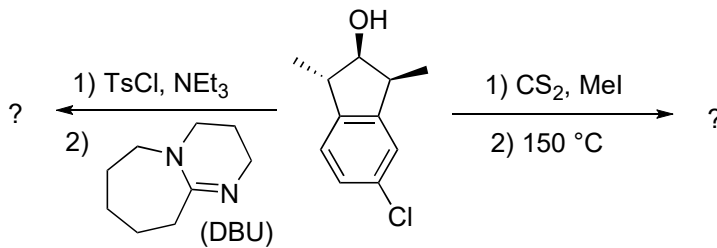
- 15) Classer les différentes familles de molécules ci-dessous par ordre de réactivité croissante vis-vis d'une réaction SN2. Justifier votre réponse



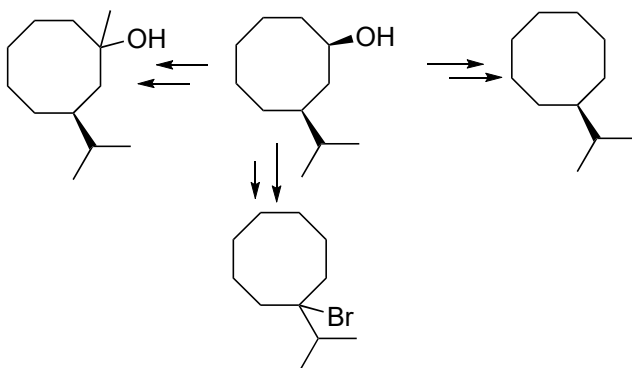
- 16) Proposer des conditions pour les réactions multi-étapes suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



- 17) Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.



- 18) Proposer des conditions pour les réactions suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.

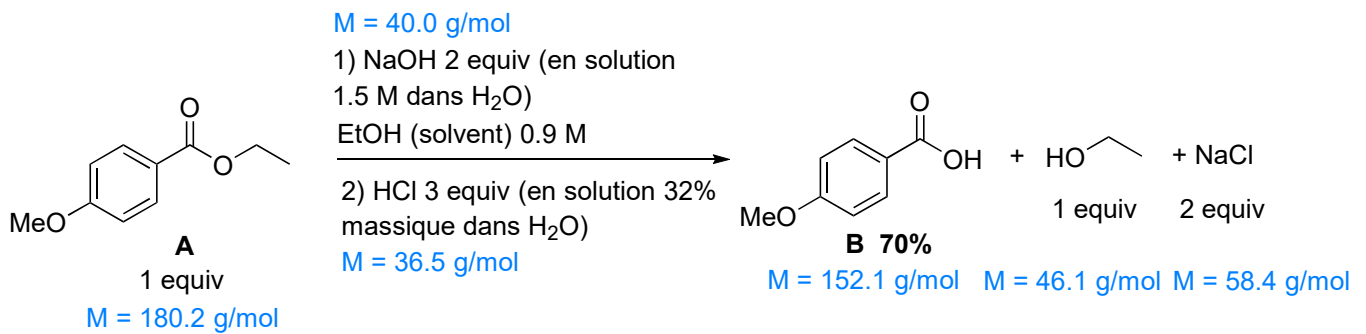


19)

La réaction ci-dessous a été faite durant les TP d'automne 2022.

1) Calculer une valeur estimée pour l'économie d'atomes, le facteur E et le PMI (8 points)

2) Evaluer de façon qualitative le procédé par rapport aux 12 principes de la chimie verte (6 points).



Purification:

1) Filtration: H<sub>2</sub>O (2.5 x volume du solvant de la réaction)

2) Crystallisation: H<sub>2</sub>O (1 x volume du solvant de la réaction) et EtOH (1x volume de la réaction),

3) Filtration: H<sub>2</sub>O (2.5 x volume du solvant de la réaction)

EtOH:  $d = 0.79$

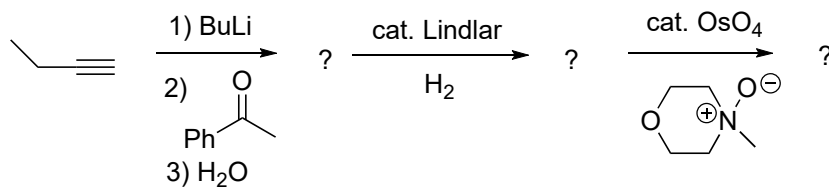
H<sub>2</sub>O:  $d = 1.0$

HCl 32% massique

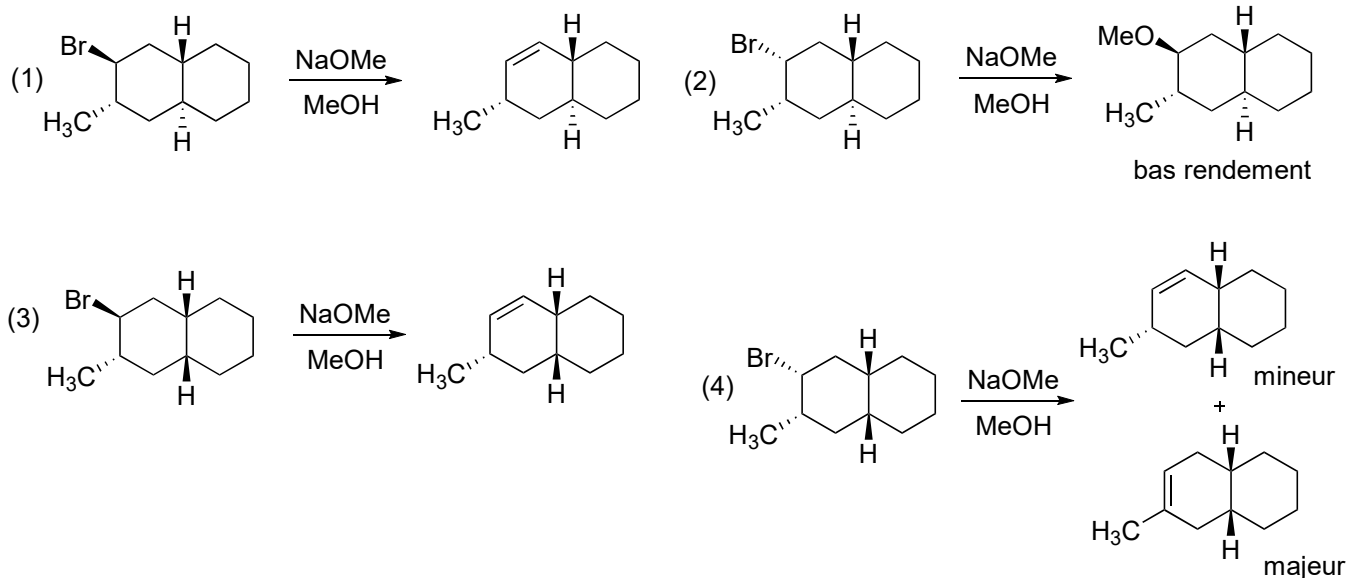
1.5 M NaOH:  $d = 1.2$

20) Proposez un mécanisme plausible et détaillé pour la combustion de l'éthane

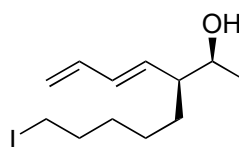
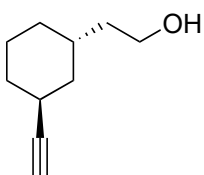
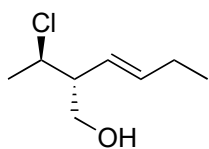
21) Compléter les réactions suivantes et donner les mécanismes. Préciser si le produit est obtenu pur ou comme un mélange d'isomères.



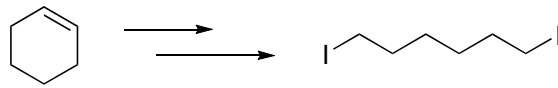
22) Rationaliser la formation des produits observés en vous basant sur le mécanisme des réactions. Comment pourriez-vous inverser la régiosélectivité dans la réaction (4)?



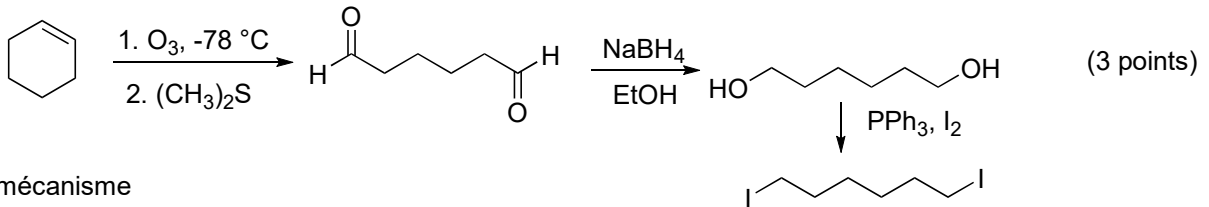
23) Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



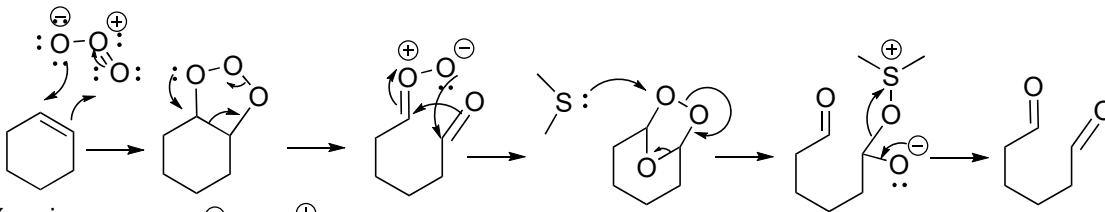
1)



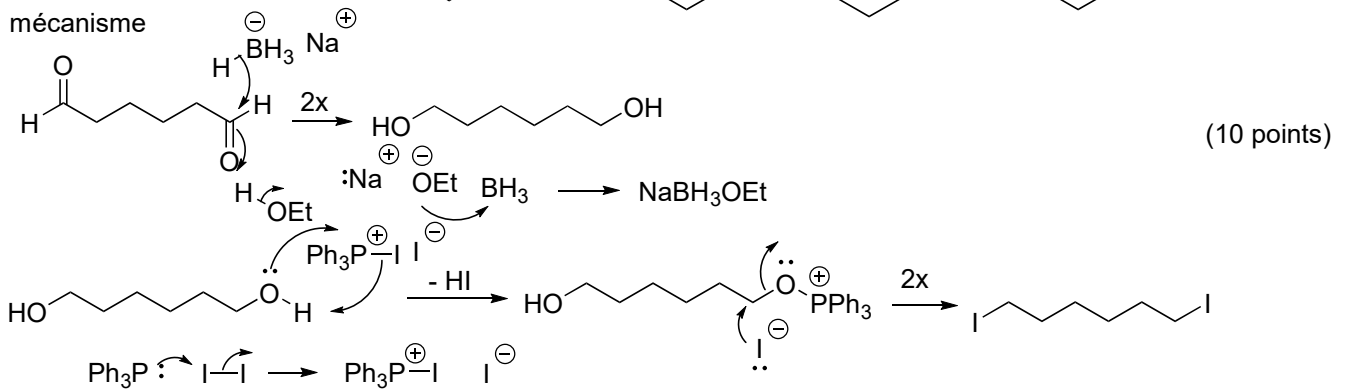
solution possible:

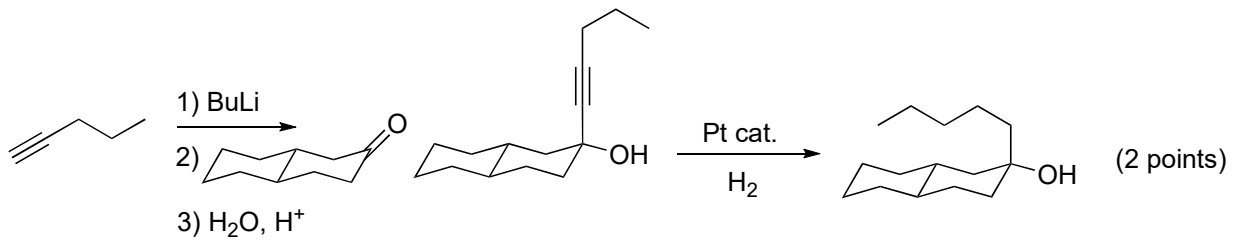
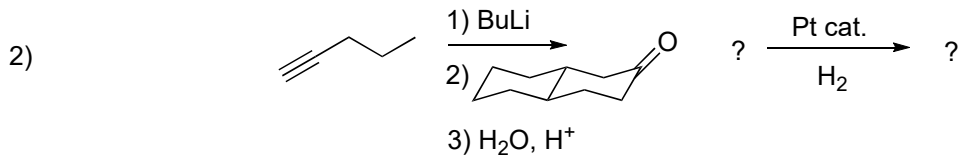


mécanisme

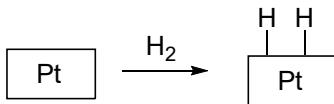
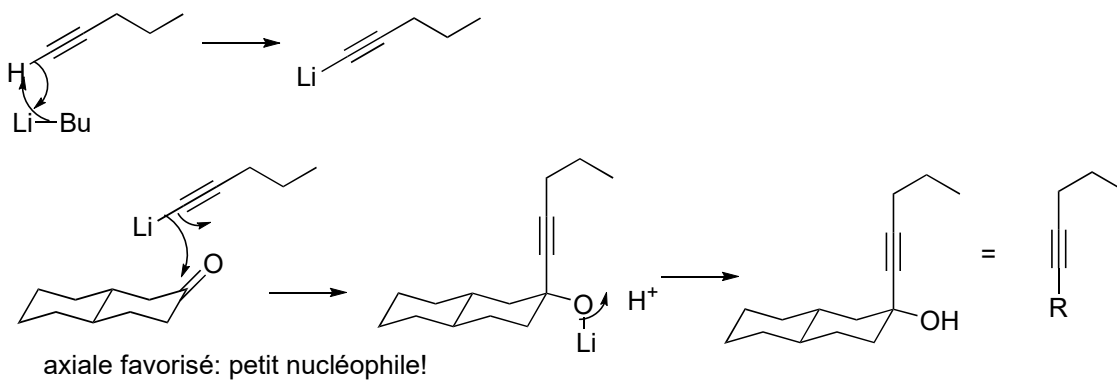


mécanisme

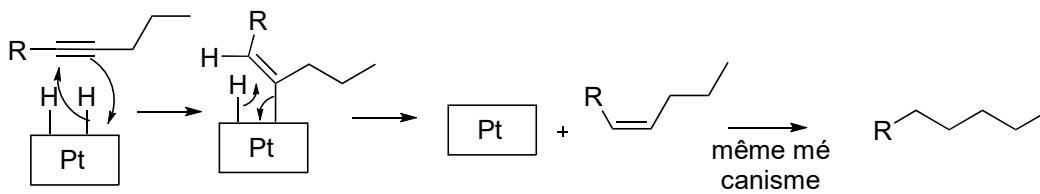


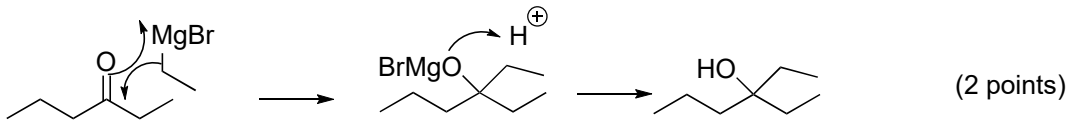
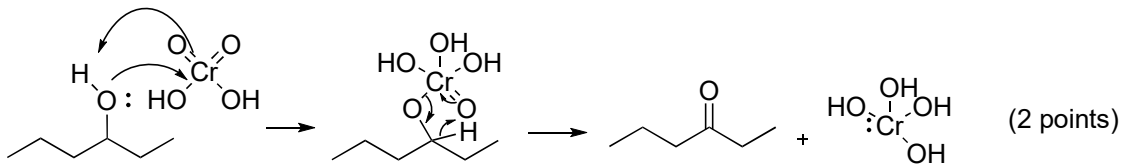
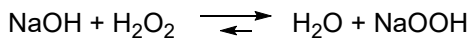
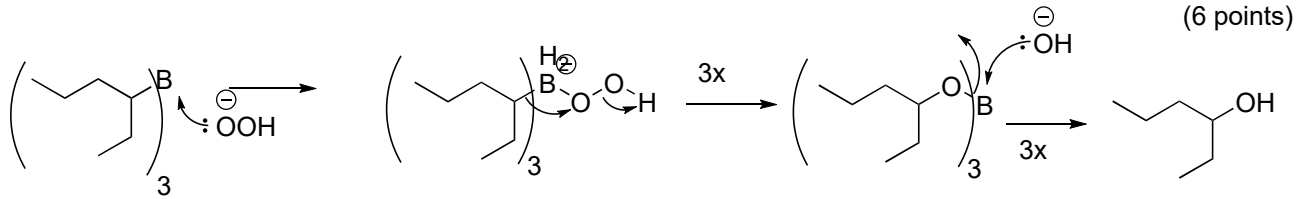
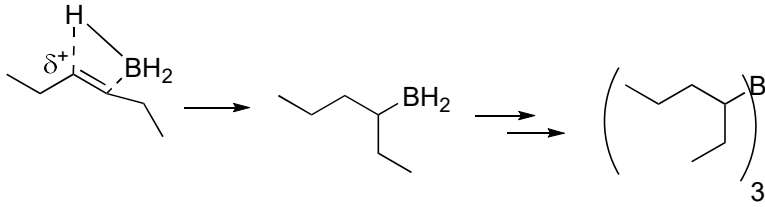
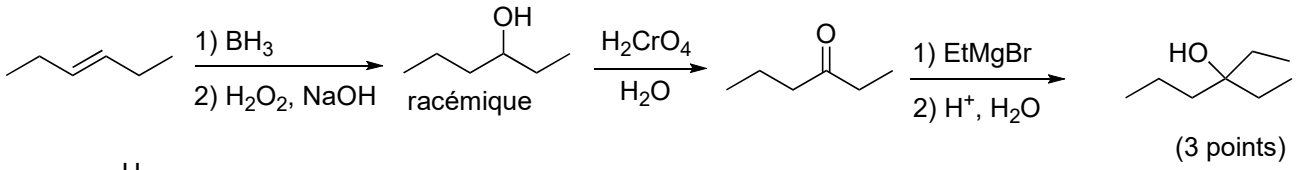
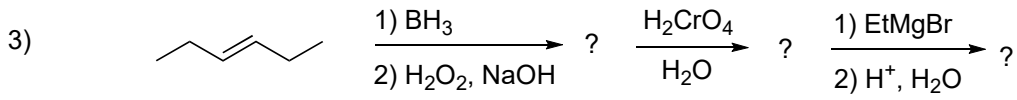


mécanisme



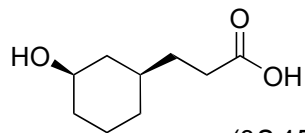
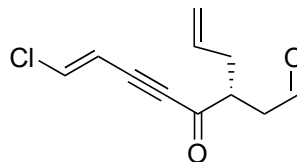
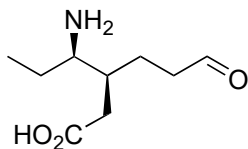
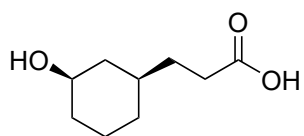
(7 points)





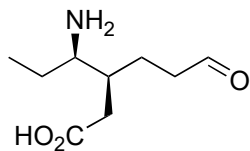


4) Donner le nom systématique IUPAC des molécules suivantes:

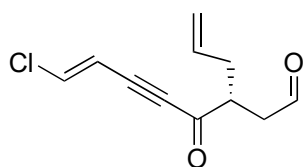


acide 3-((1*R*,3*R*)-3-hydroxycyclohexyl)propanoïque (6 points)

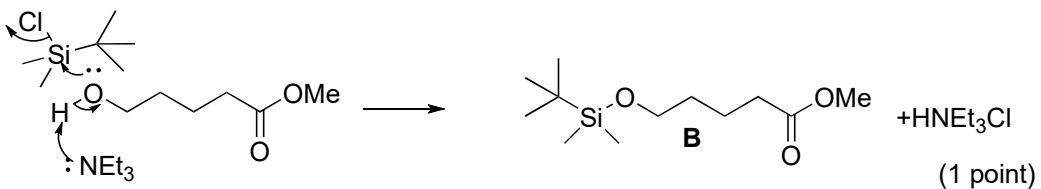
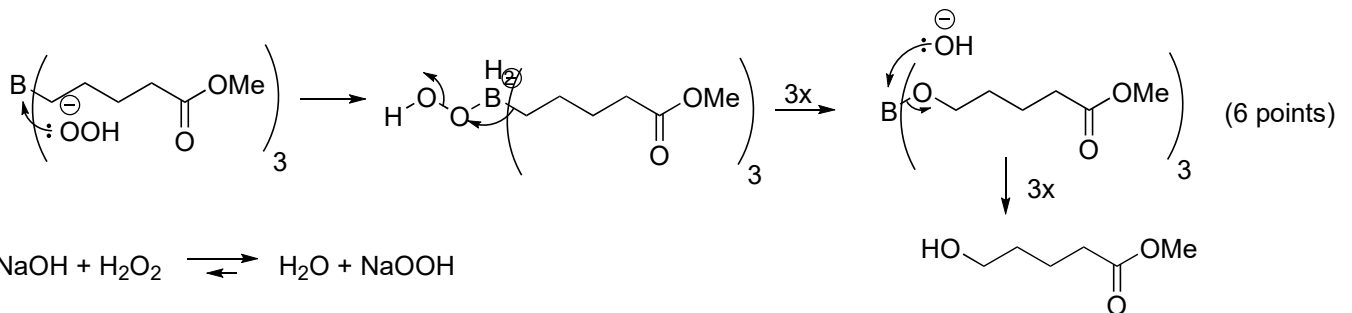
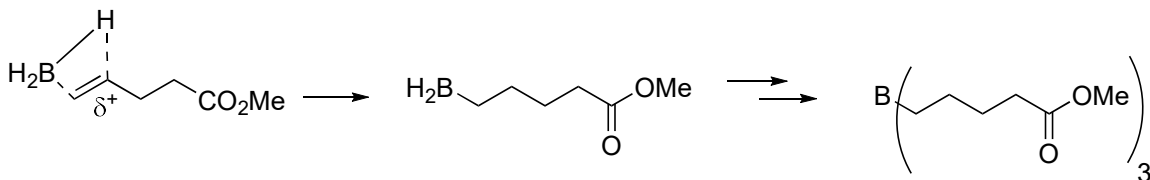
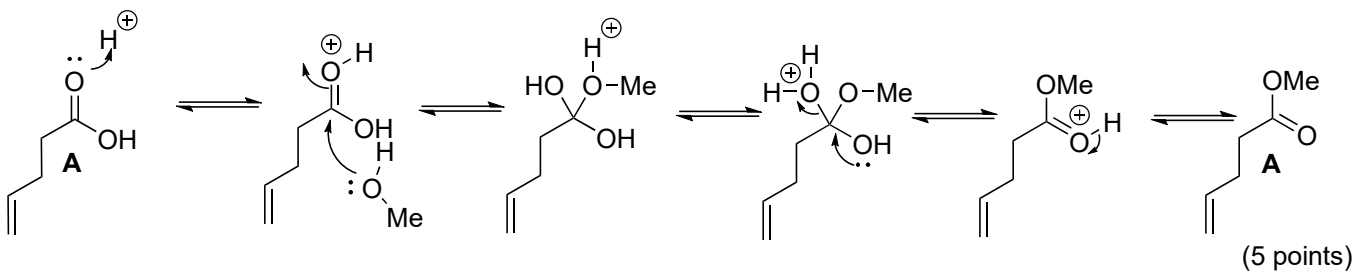
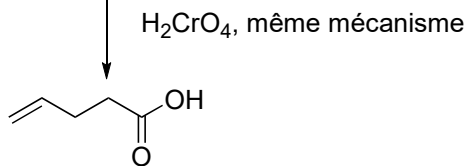
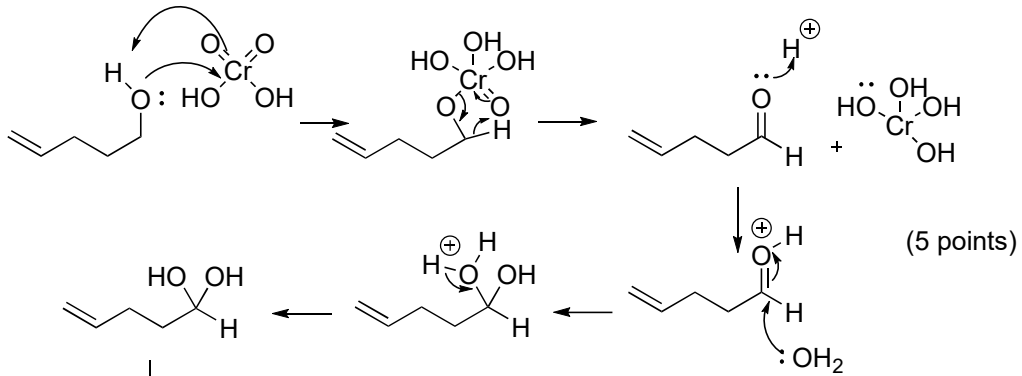
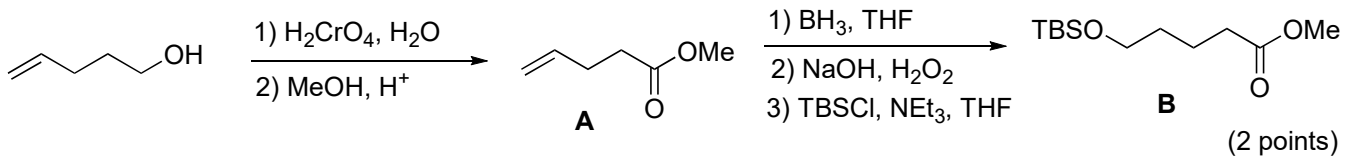
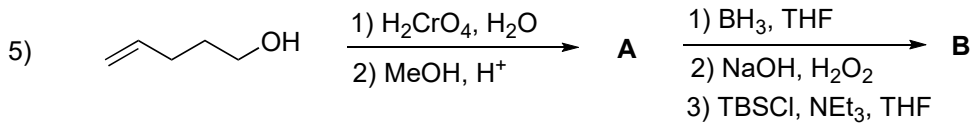
(3*S*,4*R*)-4-amino-3-(3-oxopropyl)hexanoic acid



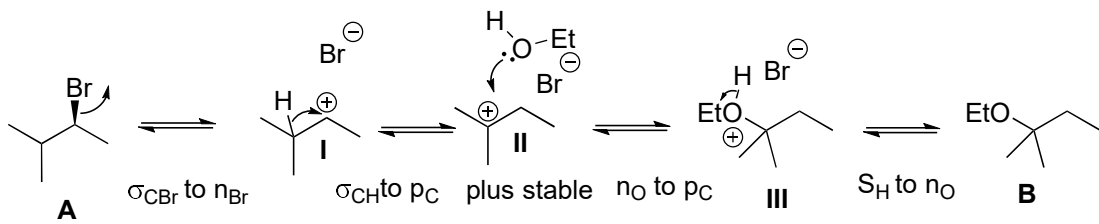
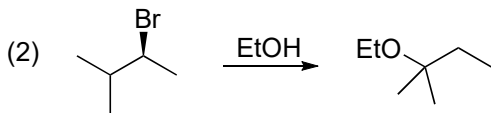
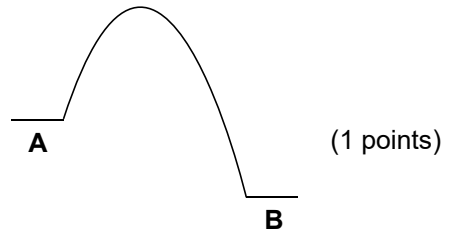
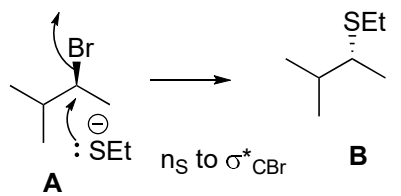
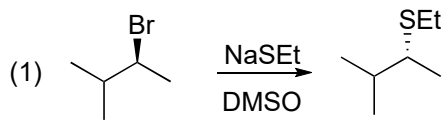
acide (*S*)-3-((*R*)-1-aminopropyl)-6-oxo-hexanoïque (6 points)



(*R*,*E*)-8-chloro-4-oxo-3-(prop-2-enyl)-oct-7-en-5-ynal (7 points)

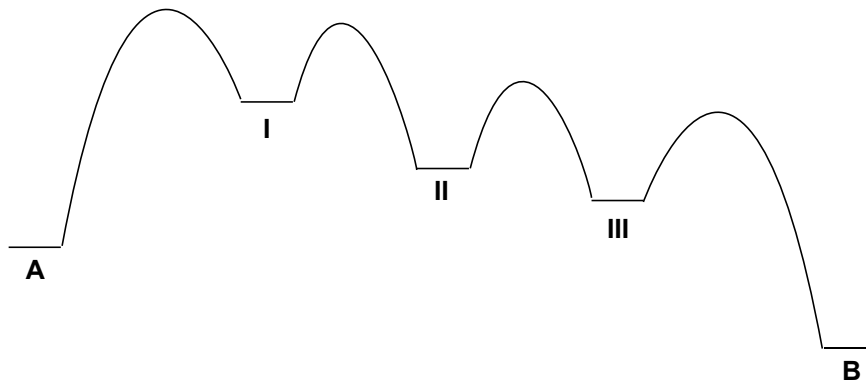


6)



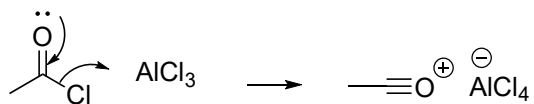
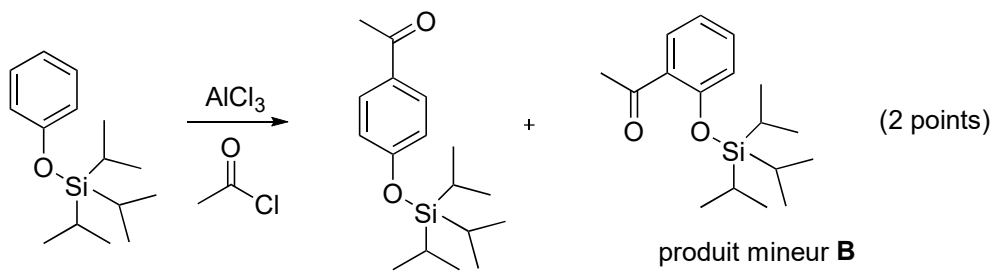
(4 points)

orbitales: 2 points

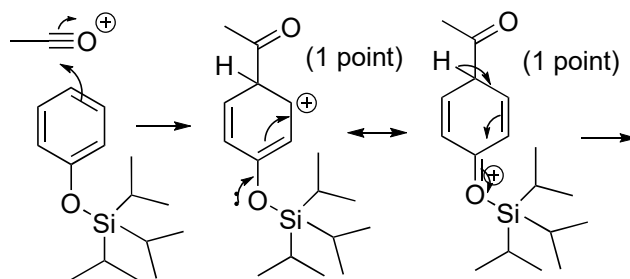


(3 points)

7)

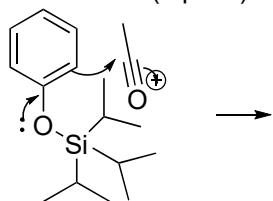


(1 point)

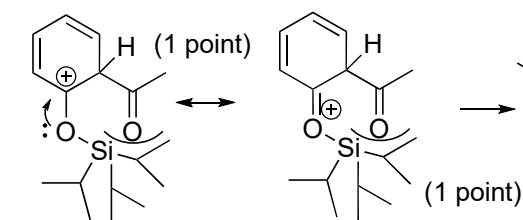


para stabilisé

produit majeur **A**



meta pas stabilisé



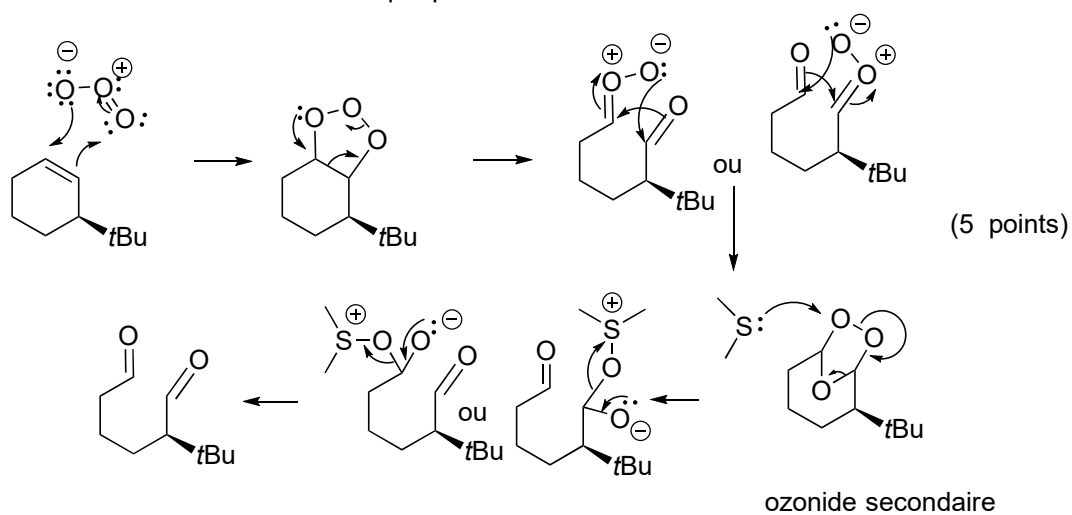
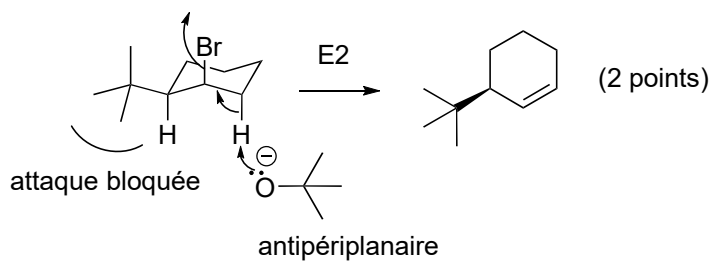
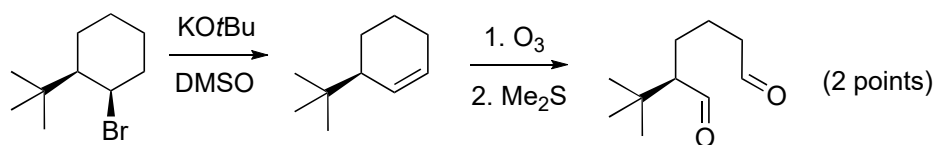
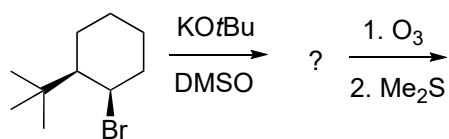
ortho stabilisé, mais stérique défavorable

(1 point)

produit mineur **B**

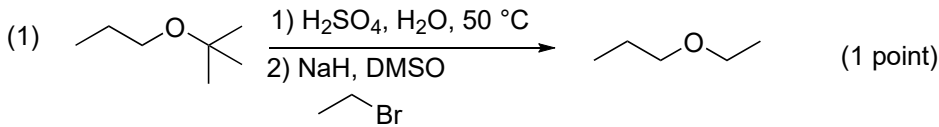
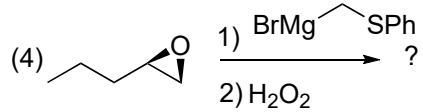
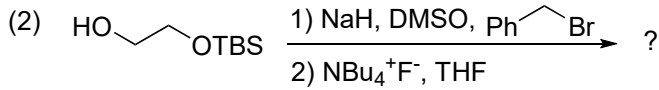
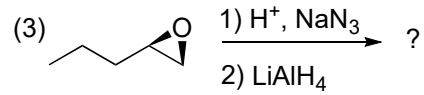
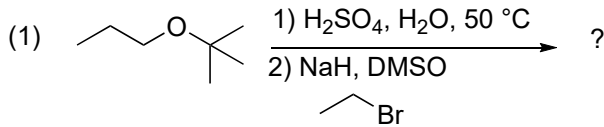
(total: 6 points)

8)

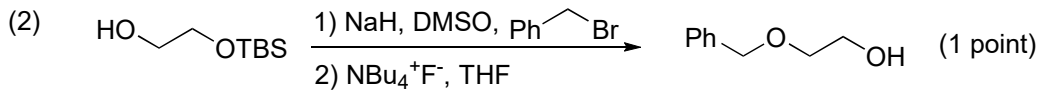
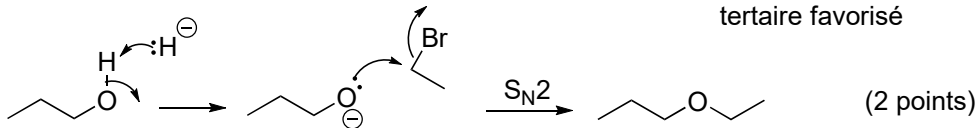
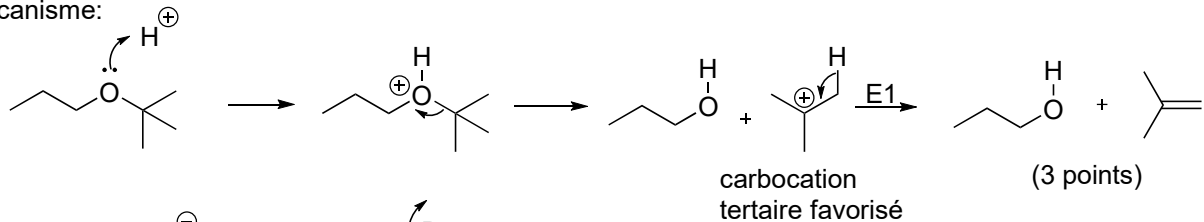


9)

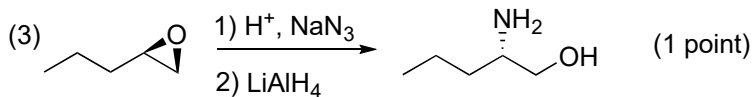
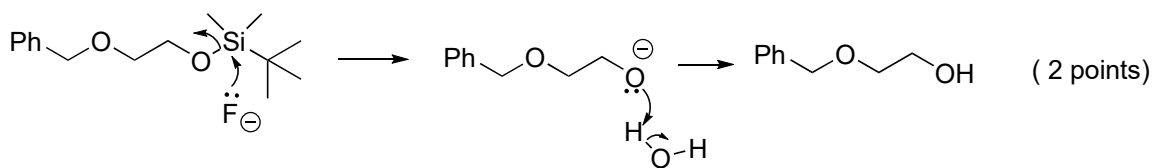
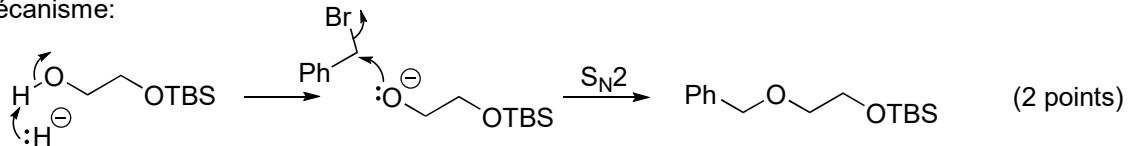
Donner les produits et les mécanismes des réactions suivantes.



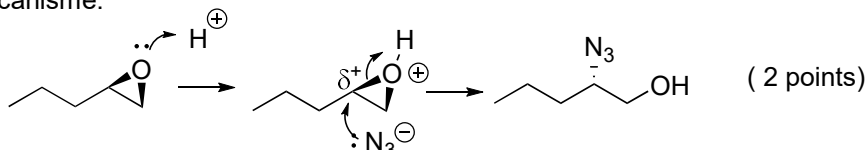
mécanisme:



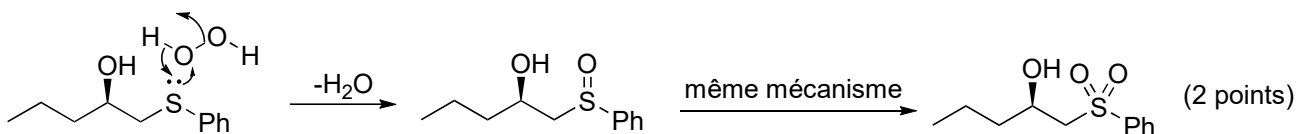
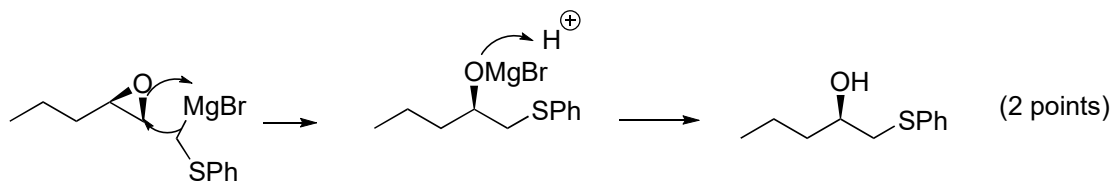
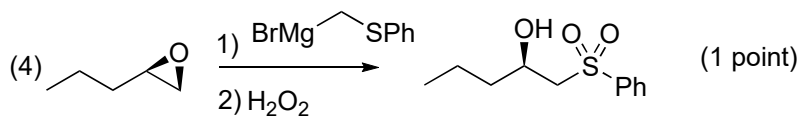
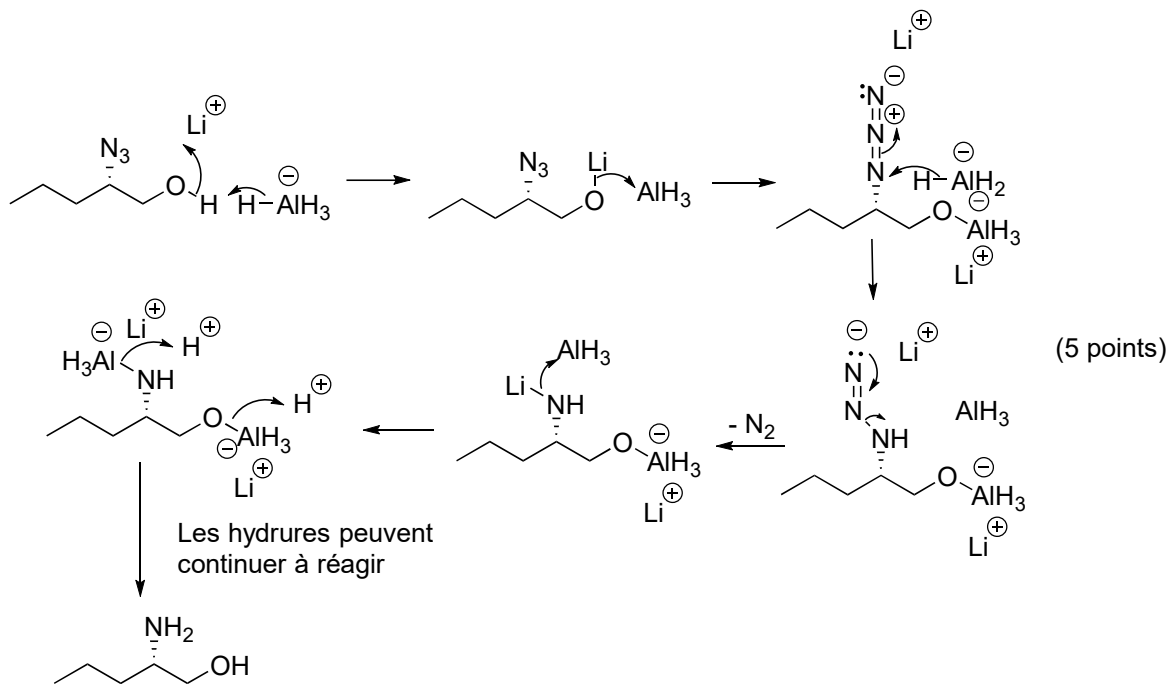
mécanisme:



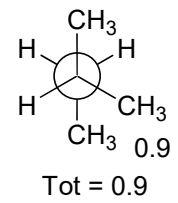
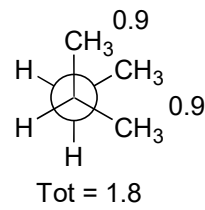
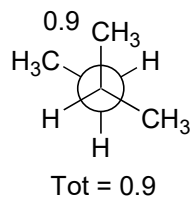
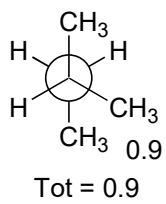
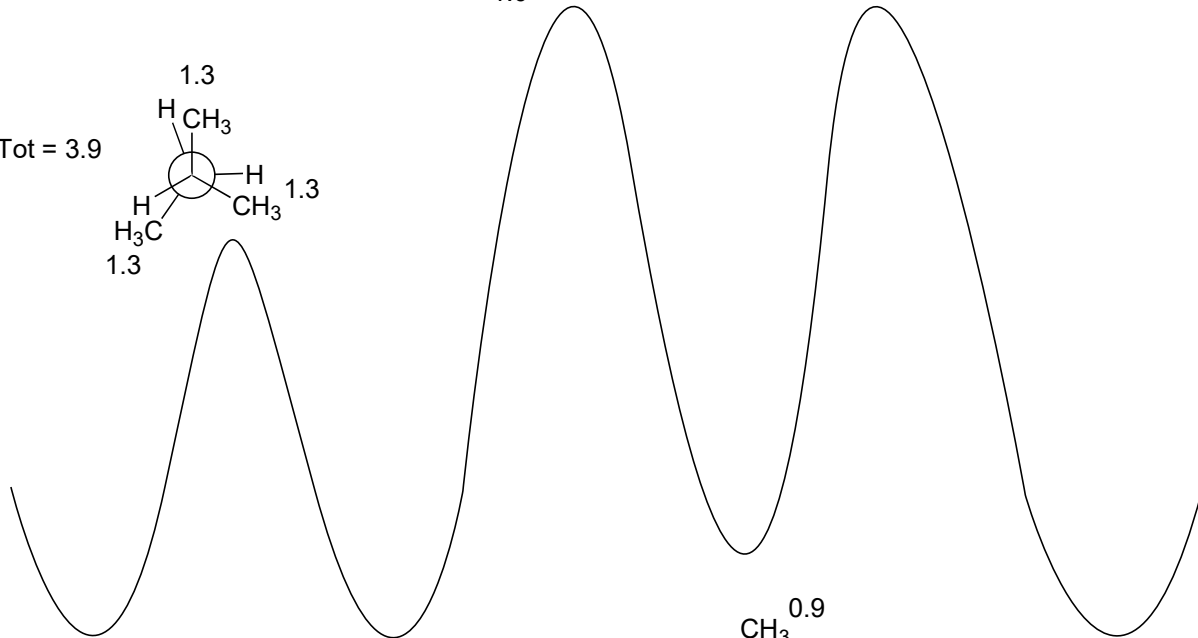
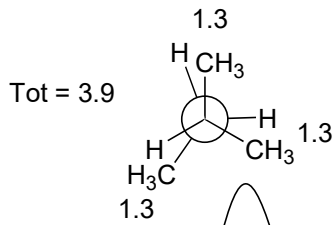
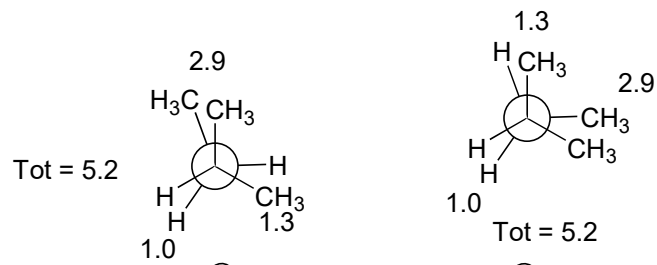
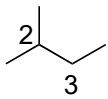
mécanisme:



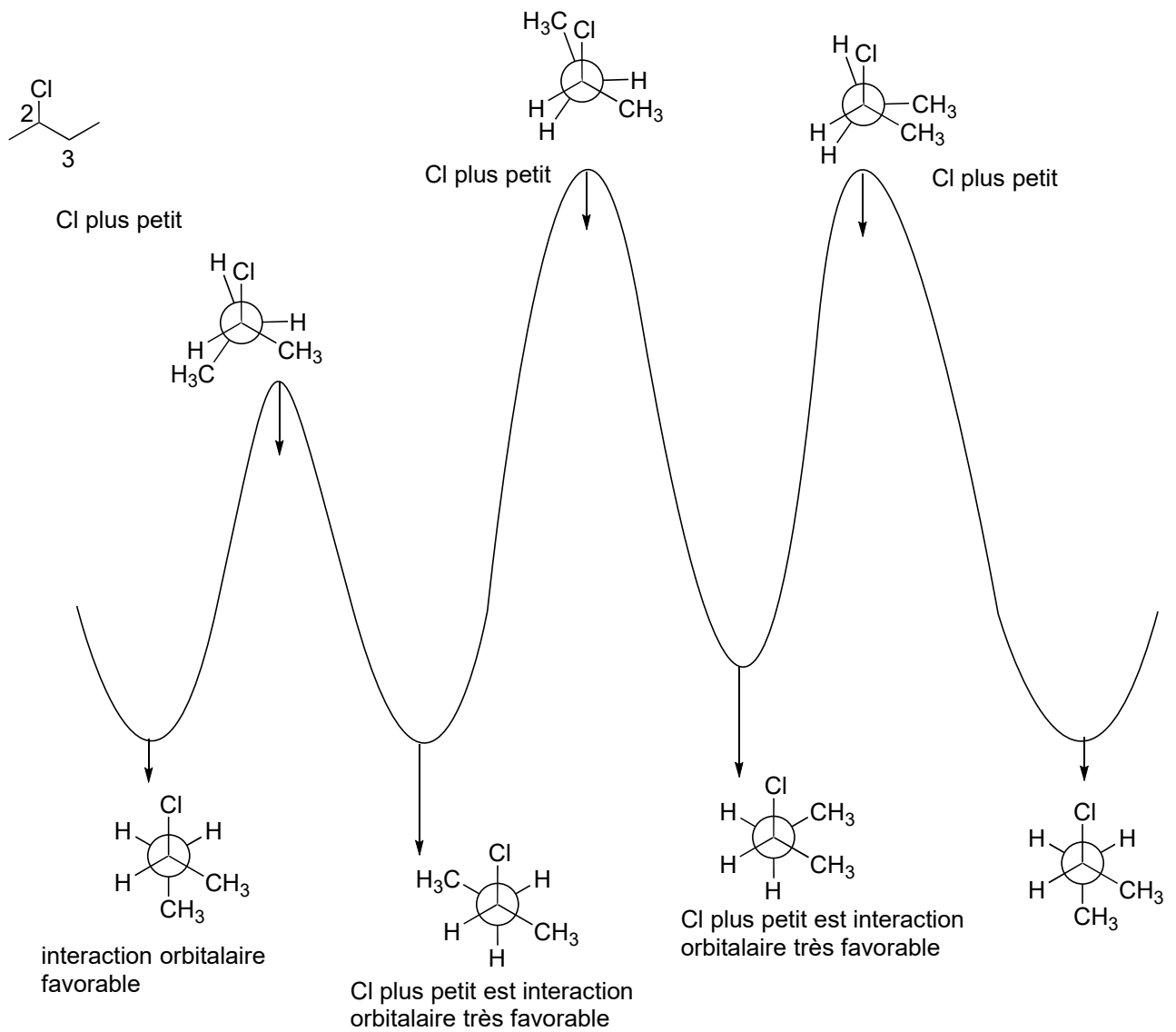
charge partielle positive stabilisé e en position secondaire



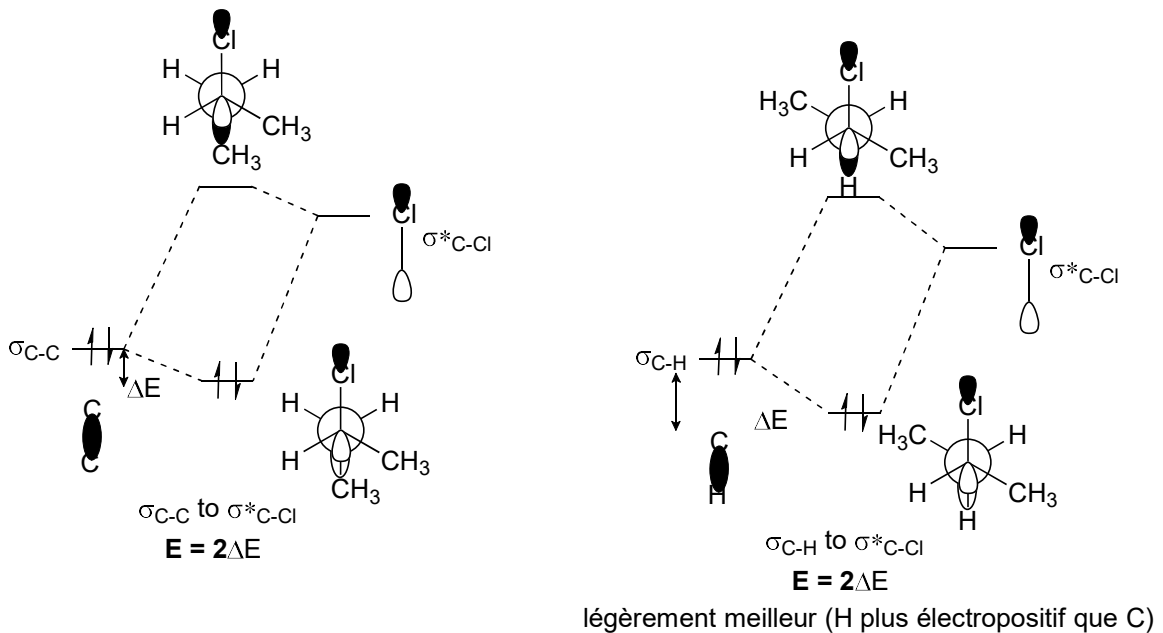
10)



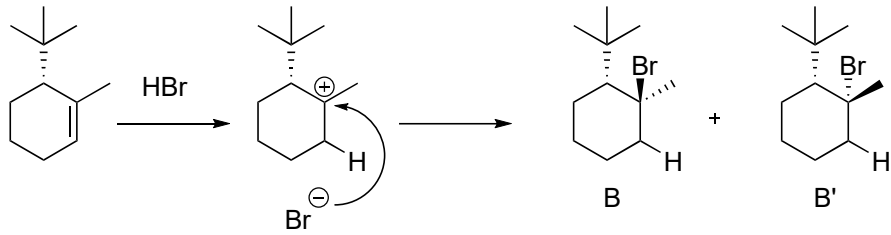
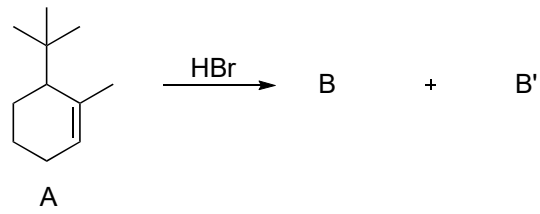




interactions orbitaires favorables supplémentaires pour Cl:

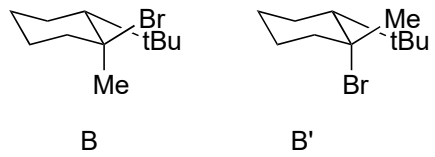


11)



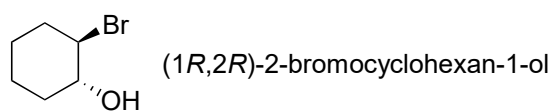
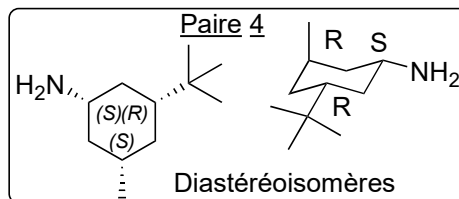
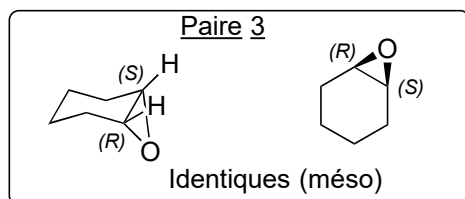
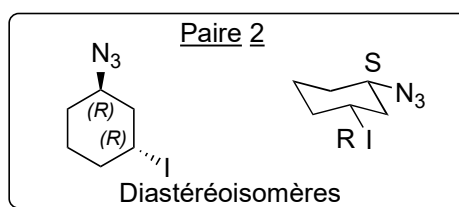
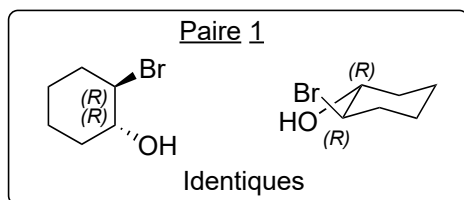
Formation du carbocation le plus stable

B et B' sont diastéréoisomères

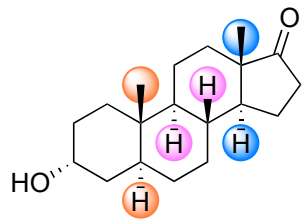


Le produit B' est le plus stable. En effet, le groupe méthyl se trouve en position équatorial, ce qui sera favorisé.

12)



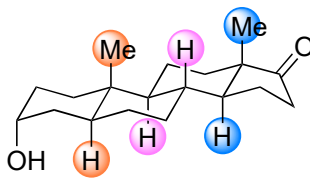
13)



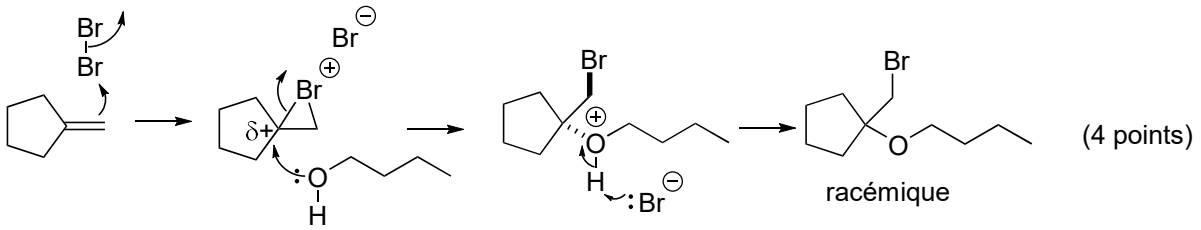
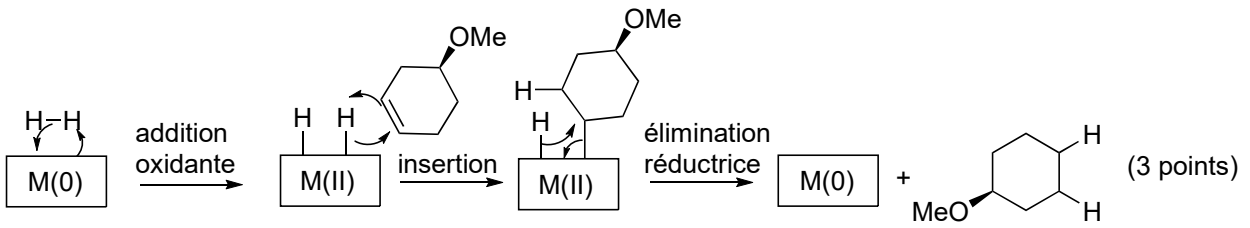
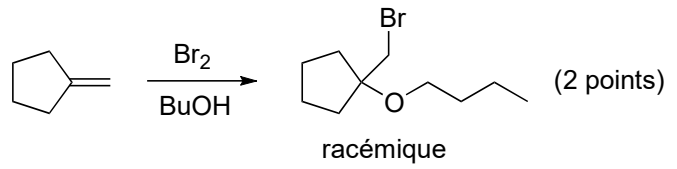
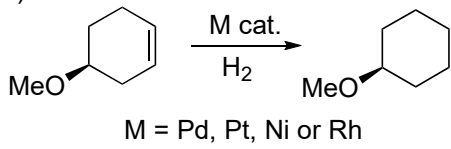
● trans

● trans

● trans

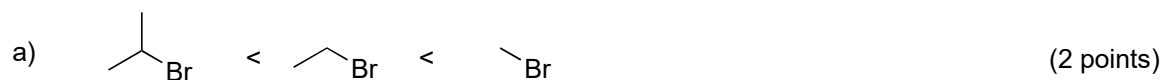


14)

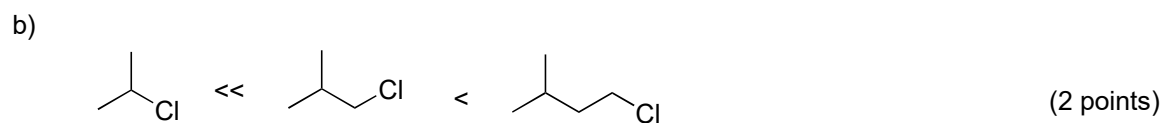


**charge partielle en tertiaire**  
**Attaque opposée à Br**

15)



effet stérique sur l'état de transition: les substituants ralentissent la réaction

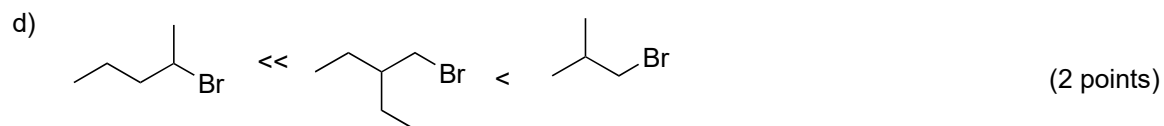


L'effet stérique diminue de secondaire à primaire et avec l'éloignement des substituants



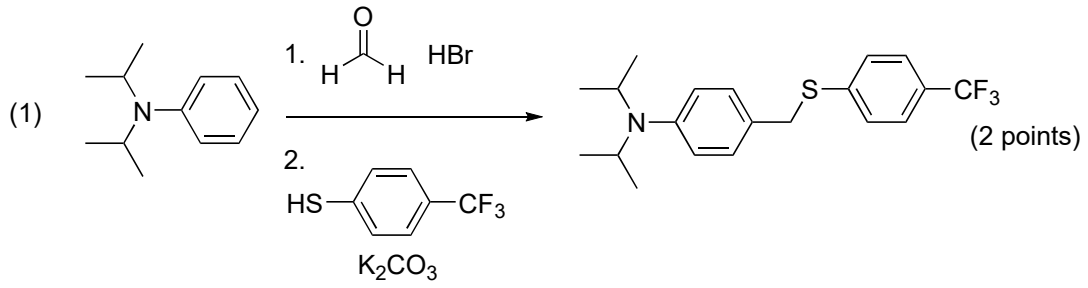
1) effet stérique: secondaire plus lent que primaire

2) L'iode est un meilleur groupe partant (électrons stabilisés sur grand atome)

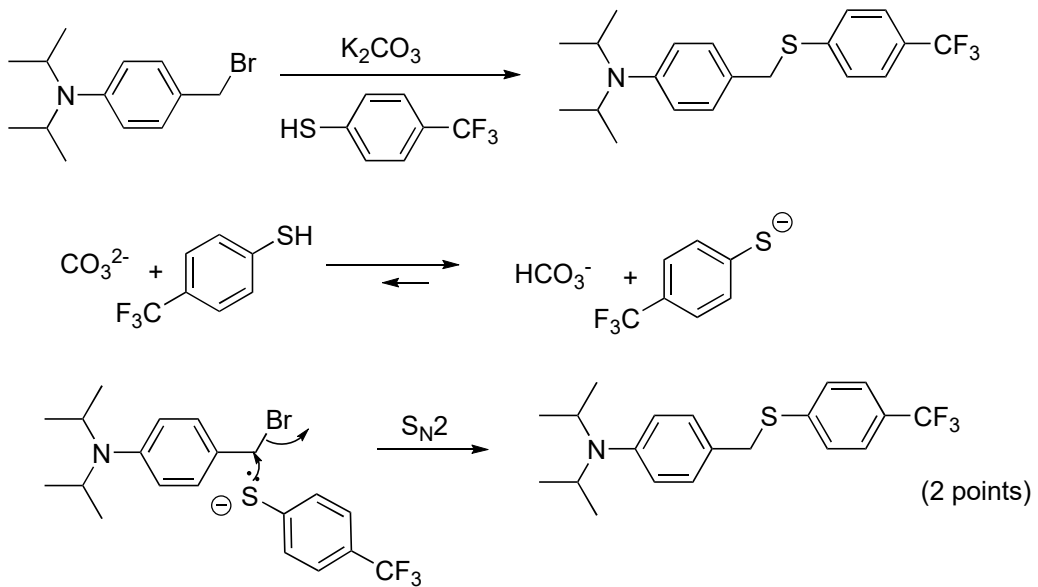
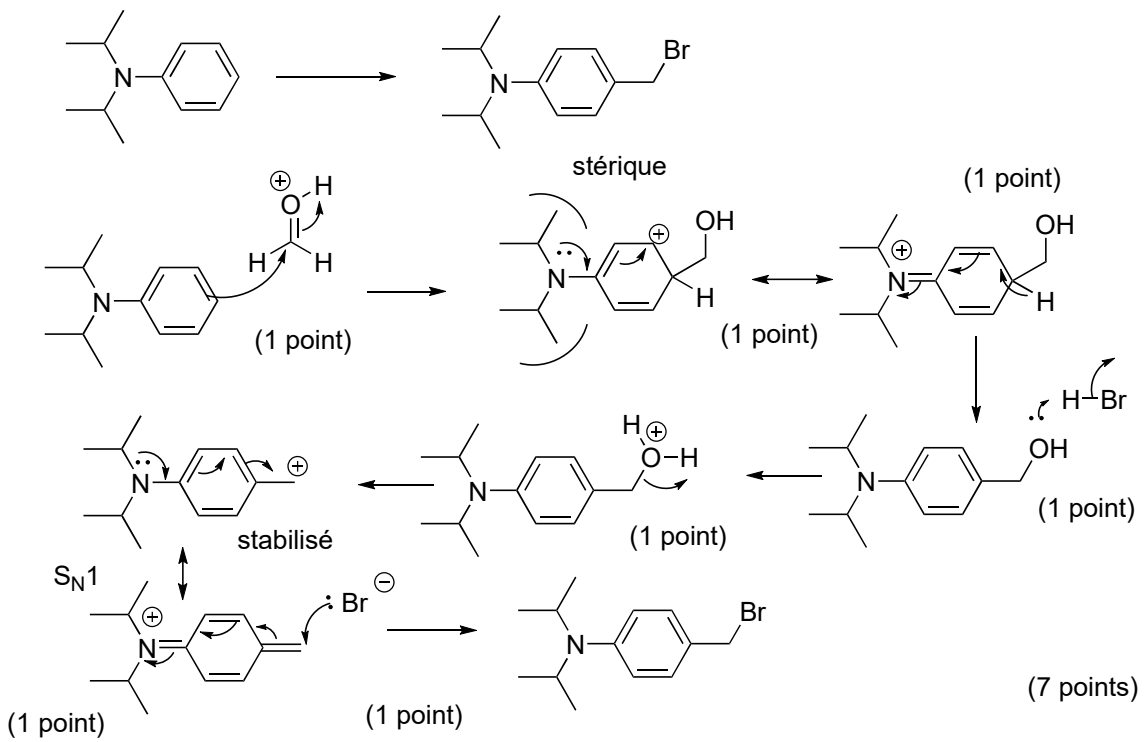


Effet stérique: secondaire à primaire et ethyl plus grand que méthyl

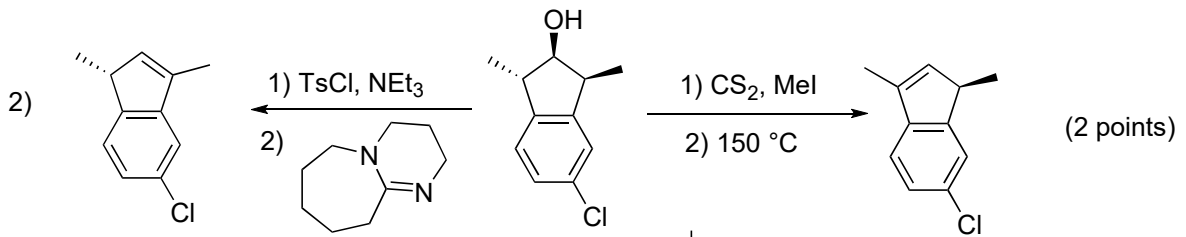
16)



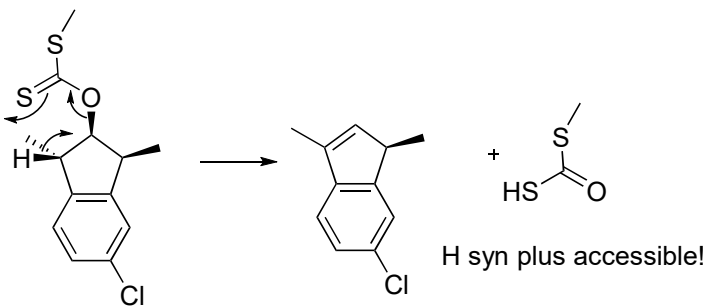
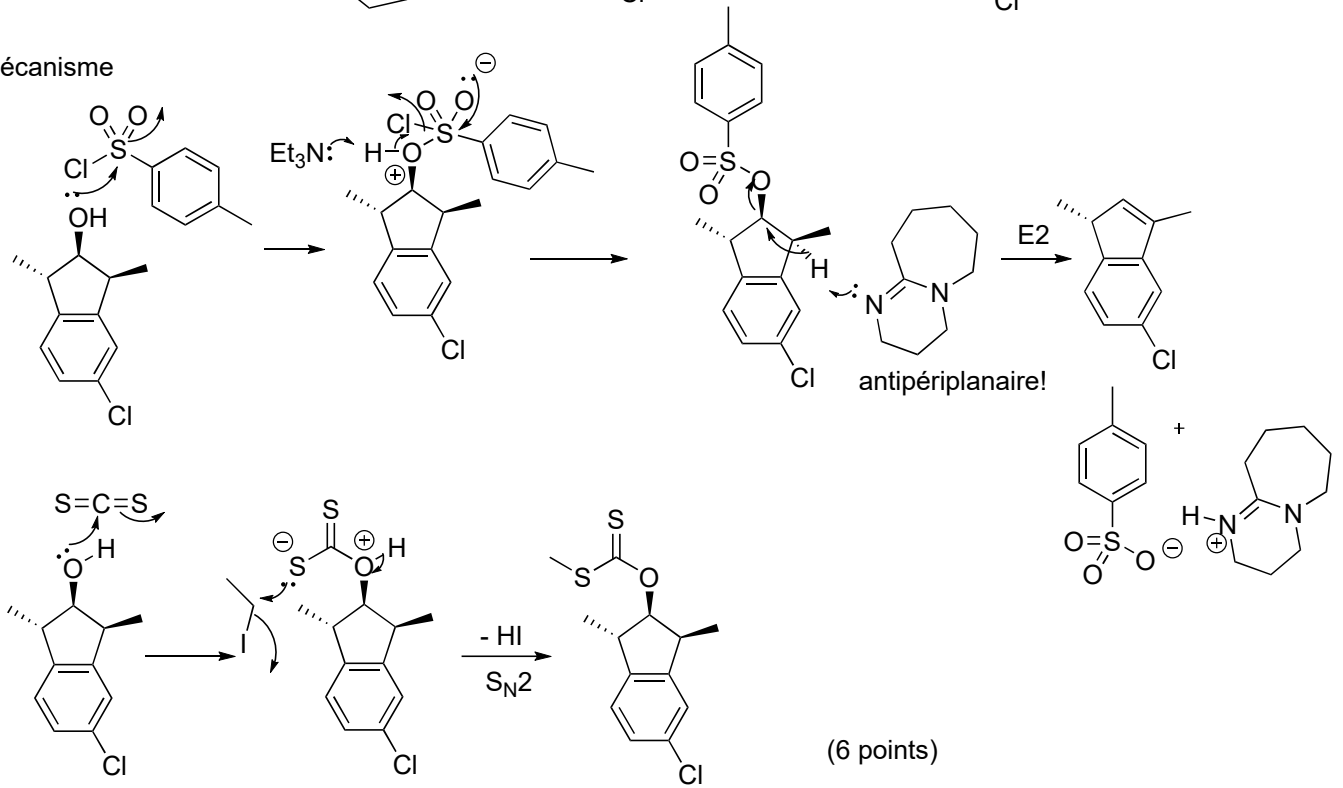
mécanisme



17)



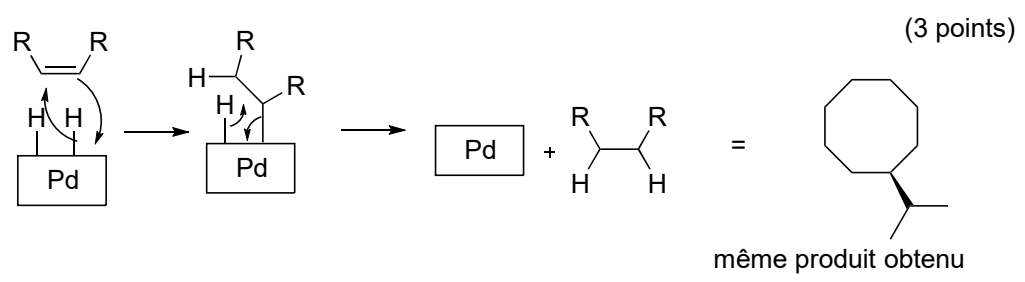
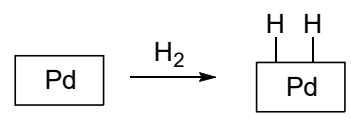
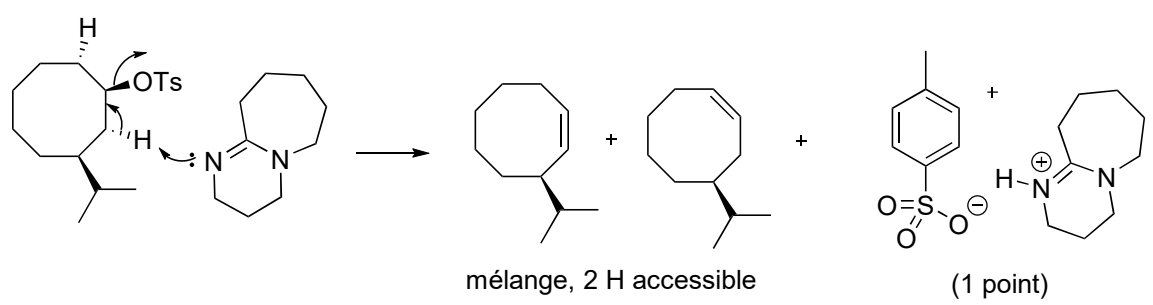
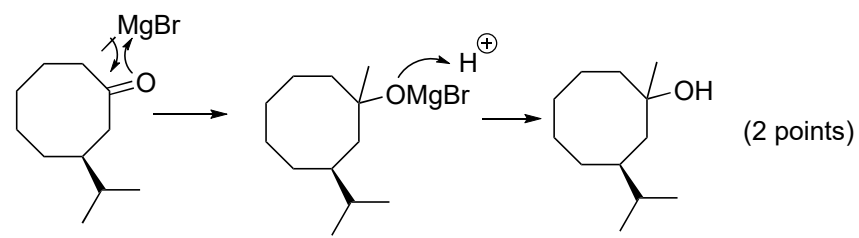
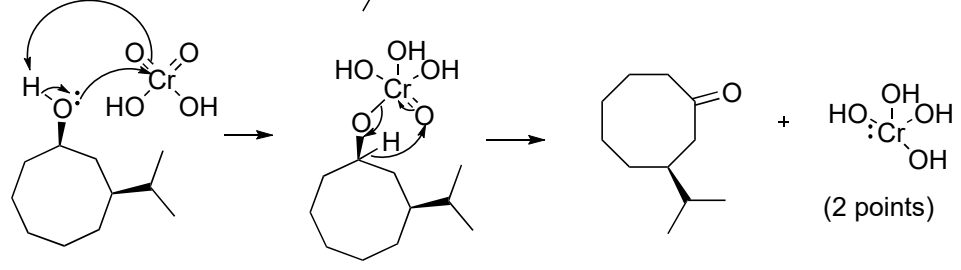
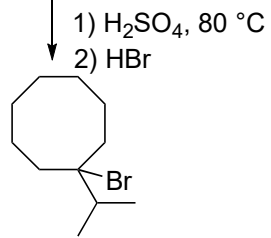
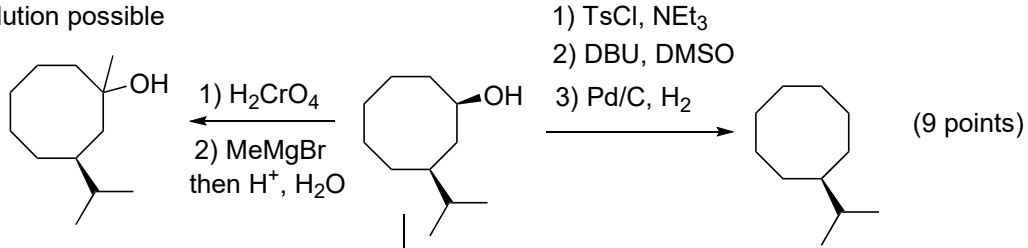
mécanisme

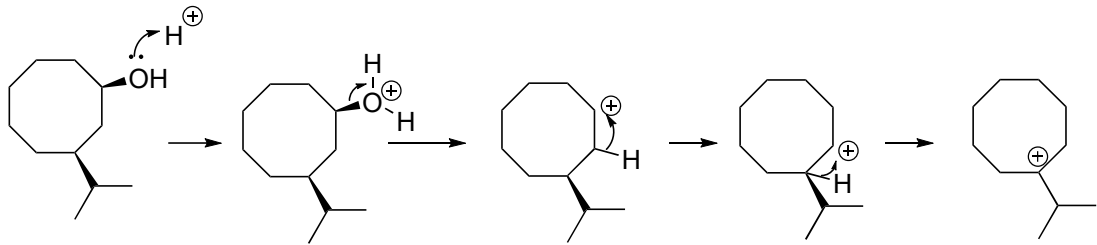




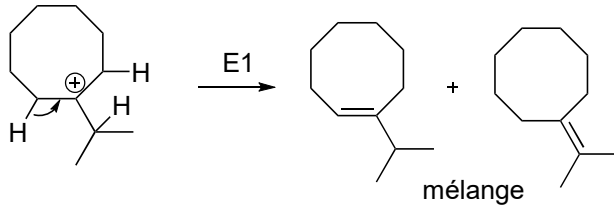
18)

solution possible



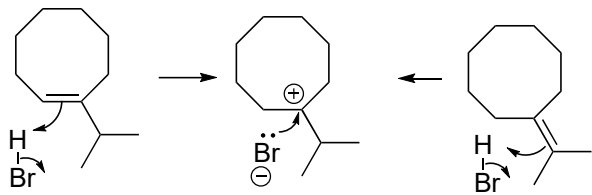


tertiaire: plus stable



(4 points)

mélange



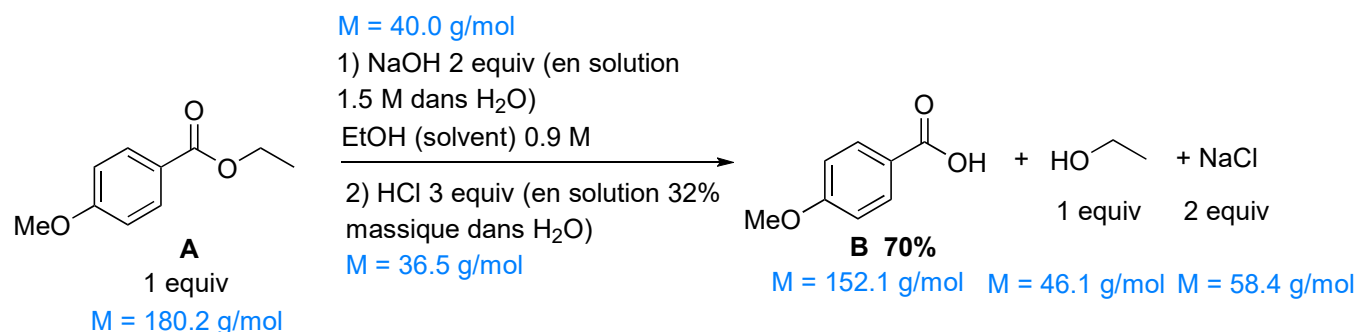
(2 points)

légèrement moins stable, mais  
probablement quand même formé: produit  
minoritaire

19)

La réaction ci-dessous a été faite durant les TP d'automne 2022.

- Calculer une valeur estimée pour l'économie d'atomes, le facteur E et le PMI (8 points)
- Evaluer de façon qualitative le procédé par rapport aux 12 principes de la chimie verte (5 points).



Purification:

- Filtration: H<sub>2</sub>O (2.5 x volume du solvant de la réaction)
- Crystallisation: H<sub>2</sub>O (1 x volume du solvant de la réaction) et EtOH (1x volume de la réaction),
- Filtration: H<sub>2</sub>O (2.5 x volume du solvant de la réaction)

EtOH: d = 0.79  
H<sub>2</sub>O: d = 1.0  
HCl 32%massique  
1.5 M NaOH: d = 1.2

Solution:

- Economie d'atomes : Nombre d'atomes des molécules de départ qui se retrouvent dans le produit final. Ici 25 atomes dans A (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>), il faut ajouter les molécules qui vont réagir avec et donner de leurs atomes : 3 atomes dans NaOH et 2 atomes dans HCl.

□ Atomes des molécules de départ : 25+2+3=30.

Le produit final est B, il a 19 atomes (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>).

Donc économie d'atomes = 19 / 30 = 63%.

Bilan de masse :

- On raisonne sur 1 kg de produit final B.  $n_B = m_B / M_B = 1000 / 152.1 = 6.57$  mol.
- On utilise le rendement pour remonter à n<sub>A</sub>:  $n_A = n_B / \text{rendement} = 6.57 / 0.7 = 9.38$  mol. On a donc  $m_A = n_A * M_A = 9.38 * 180.2 = 1690$  g = 1.69 kg.
- On calcule ensuite les quantités des réactifs:
- NaOH (2 equiv.):  $n_{NaOH} = 2 * n_A = 2 * 9.38 = 18.76$  mol. C'est une solution de 1.5 mol de NaOH par litre d'eau. Le volume de solution nécessaire pour la réaction est donc  $V_{solNaOH} = n_{NaOH} / C_{molaire} = (18.76 * 1) / 1.5 = 12.50$  L.
  - On calcule la masse volumique avec la densité :  $\rho_{solNaOH} = \rho_{eau} * d = 1 * 1.2 = 1.2$  kg/L.
  - On en déduit la masse de la solution  $m_{solNaOH} = V_{solNaOH} * \rho_{solNaOH} = 12.50 * 1.2 = 15.00$  kg. Dans cette solution, on utilise que le NaOH, toute l'eau sera donc du déchet.  $m_{NaOH} = n_{NaOH} * M_{NaOH} = 18.76 * 40 = 750$  g = 0.75 kg. On en déduit la masse d'eau déchet :  $m_{eau\text{dechet}} = m_{solNaOH} - m_{NaOH} = 15.00 - 0.75 = 14.25$  kg.
  - HCl (3 equiv.): on fait de même.  $n_{HCl} = 3 * n_A = 3 * 9.38 = 28.14$  mol. Cette fois ci on a une solution massique (on a 0.32 kg de HCl par kg d'eau) ! Il nous faut donc la masse de HCl.  $m_{HCl} = n_{HCl} * M_{HCl} = 28.14 * 36.5 = 1027.11$  g = 1.03 kg.
  - On a donc  $m_{solHCl} = m_{HCl} / C_{massique} = 1.03 / 0.32 = 3.22$  Kg.
  - Dans cette solution, on utilise que le HCl, toute l'eau sera donc du déchet.  $m_{eau\text{dechet}} = m_{solHCl} - m_{HCl} = 3.22 - 1.03 = 2.19$  kg.
  - On calcule ensuite la quantité de solvant (ici EtOH).
  - On a 0.9 mol de A par litre d'éthanol.  $V_{EtOH\text{solvant}} = n_A / C_{molaire} = 9.38 / 0.58 = 10.42$  L.
  - $\rho_{EtOH} = \rho_{EtOH} * d = 1 * 0.79 = 0.79$  kg/L.
  - $m_{EtOH\text{solvant}} = V_{EtOH\text{solvant}} * \rho_{EtOH} = 10.42 * 0.79 = 8.23$  kg.
  - Puis on calcule les quantités des produits non désirés de la réaction (sous-produits) :
  - Ethanol (1 equiv.): on a  $n_{EtOH} = n_A = 9.38$  mol.  $m_{EtOH} = n_{EtOH} * M_{EtOH} = 9.38 * 46.1 = 432$  g = 0.43 kg.
  - NaCl (2 equiv.): de même on a  $n_{NaCl} = 2 * n_A = 2 * 9.38 = 18.76$  mol.  $m_{NaCl} = n_{NaCl} * M_{NaCl} = 18.76 * 58.4 = 1096$

- NaCl (2 equiv): de même on a  $m_{\text{NaCl}} = 2 \cdot n_{\text{A}} = 2 \cdot 9.38 = 18.76 \text{ mol}$ .  $m_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} \cdot M_{\text{NaCl}} = 18.76 \cdot 58.4 = 1090 \text{ g} = 1.10 \text{ kg}$ .

Enfin on calcule ensuite la quantité de solvants utilisé durant la phase de purification :

- H<sub>2</sub>O :  $V_{\text{H}_2\text{O}} = (2.5 + 1 + 2.5) \cdot V_{\text{EtOHsolvant}} = 6 \cdot 10.42 = 62.52 \text{ L}$ .  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 62.52 = 62.52 \text{ kg}$ .
- EtOH :  $V_{\text{EtOH}} = 1 \cdot V_{\text{EtOHsolvant}} = 1 \cdot 10.42 = 10.42 \text{ L}$ .  $\rho_{\text{EtOH}} = \rho_{\text{EtOH}} \cdot d = 1 \cdot 0.79 = 0.79 \text{ kg/L}$ .  
 $m_{\text{EtOH}} = V_{\text{EtOH}} \cdot \rho_{\text{EtOH}} = 10.42 \cdot 0.79 = 8.23 \text{ kg}$ .

□ On peut faire la somme  $m_{\text{purif}} = 62.52 + 8.23 = 70.75 \text{ kg}$ .

-----  
PMI : masse totale de matériel nécessaire (molecule de départ, reactifs, solvant de la reaction, solvant et matériel de purification) pour produire une unité de produit (ici 1 kg).

$$\text{PMI} = (m_{\text{A}} + m_{\text{solNaOH}} + m_{\text{solHCl}} + m_{\text{EtOHsolvant}} + m_{\text{purif}}) / 1 = 1.69 + 15.00 + 3.22 + 8.23 + 70.75 = 98.89.$$

Facteur E : Ratio de la masse de déchets produite par rapport à la masse du produit final désiré.

$$E = (m_{\text{audechet}} + m_{\text{solvant}} + m_{\text{sousproduits}} + m_{\text{purif}}) / 1 = 14.25 + 2.19 + 8.23 + 0.43 + 1.10 + 70.75 = 96.95.$$

-----  
Remarques : valeurs approximatives, des chiffres légèrement différents peuvent être obtenus selon la précision utilisée. Pour le facteur E, les produits de départs convertis ne doivent pas être considérés, sauf si un excès est utilisé.

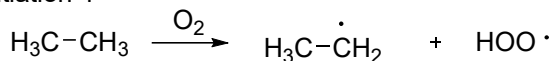
- 2)
1. Prévention: Déchets pas dangereux, réaction propre, OK.
  2. Economie d'atomes: 63%, procédé moyen.
  3. Synthèse sans produits toxiques: Attention aux bases et acides forts lors des manipulations! Danger modéré.
  4. Produits non toxiques: Bon. Seulement le produit désiré, de l'éthanol et du NaCl après neutralisation.
  5. Substances auxiliaires: OK: pas de substances auxiliaires pour la réaction, de grande quantités de solvants utilisés pour la purification, mais l'eau et l'éthanol sont des solvants verts.
  6. Energie minimale: OK, réaction à température ambiante.
  7. Matière première renouvelable: Difficile à juger sans connaître l'origine du produit de départ, mais probablement dérivé du pétrole... Réactifs OK (NaOH, HCl abondants).
  8. Synthèse directe: OK pas de manipulations supplémentaires.
  9. Catalyseurs: pas nécessaire ici, réaction rapide.
  10. Produits dégradables: difficile sans informations, mais probablement limité ici.
  11. Contrôle des réactions: Attention, certaines étapes sont exothermiques (acides forts, bases, neutralisation), nécessitant un contrôle de la température.
  12. Sécurité: Protection contre les projections corrosives (acides-bases), lunettes de protections, blouses, et gants! [barème: 2 points pour l'économie d'atome, 3 points pour le facteur E, 3 points pour le PMI, 5 points pour l'évaluation qualitative]



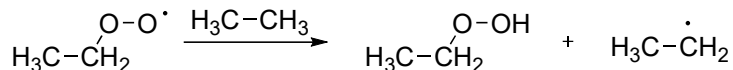
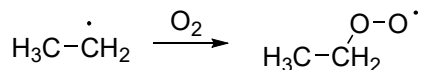


20) Proposez un mécanisme plausible et détaillé pour la combustion de l'éthane

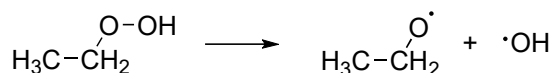
initiation 1



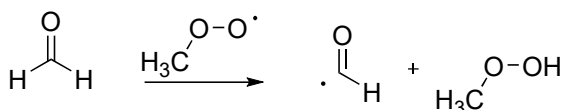
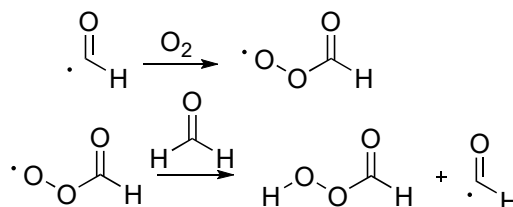
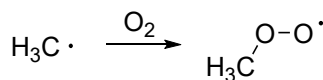
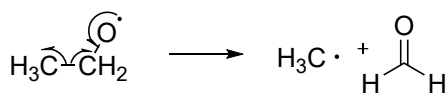
propagation 1



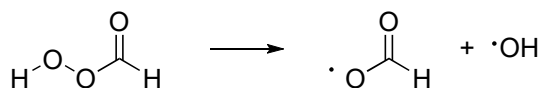
initiation 2



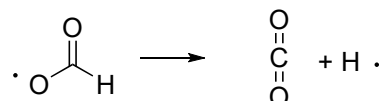
propagation 2



initiation 3



propagation 3

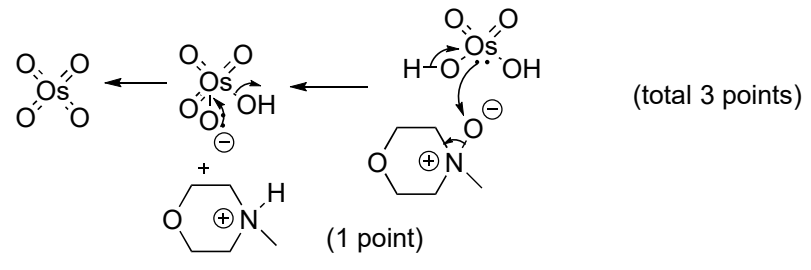
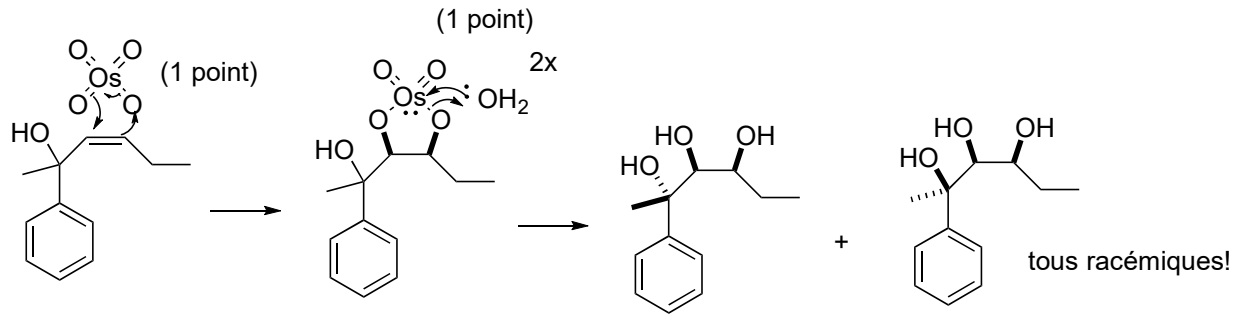
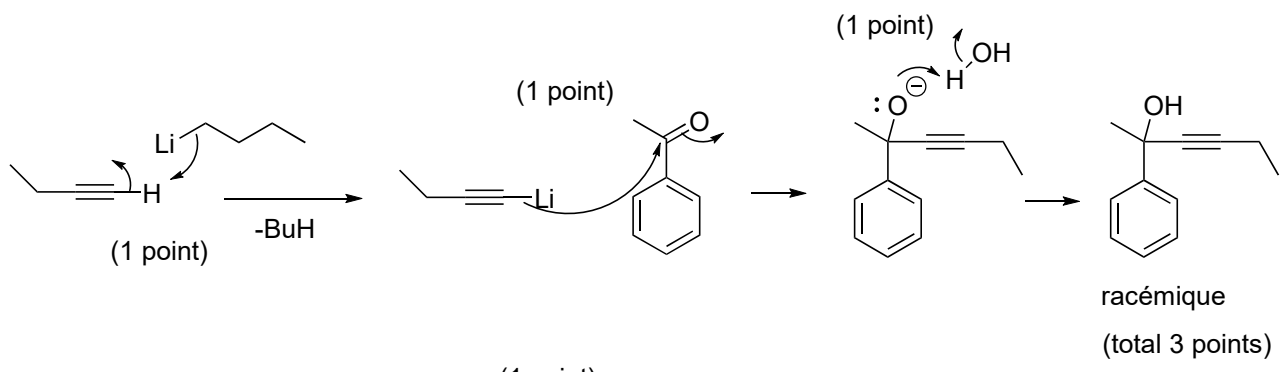
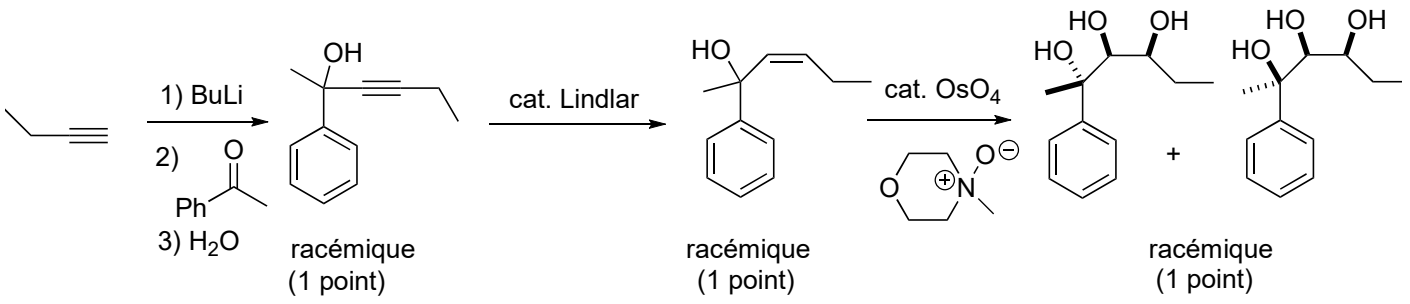
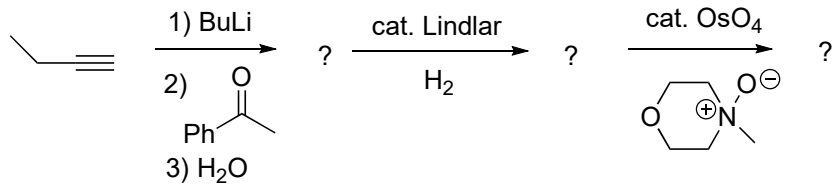


terminaison (exemples, beaucoup de possibilités!)  $\cdot\text{OH} + \text{H}\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

La réaction de  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{OH}$  continue de façon similaire jusqu'au  $\text{CO}_2$ . Bien sûr, il y a beaucoup d'alternatives légèrement différentes.

[barème: 15 points pour un mécanisme complet sans erreur conduisant au  $\text{CO}_2$  et à l'eau (correction en mode négatif, -1 point par erreur). Il y a beaucoup de possibilités légèrement différentes de celles données dans cette solution. Merci de contacter un assistant si vous avez un doute sur votre solution.]

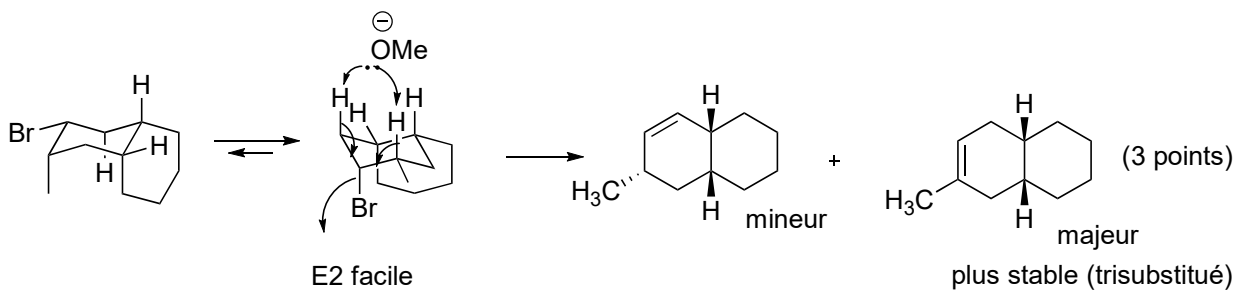
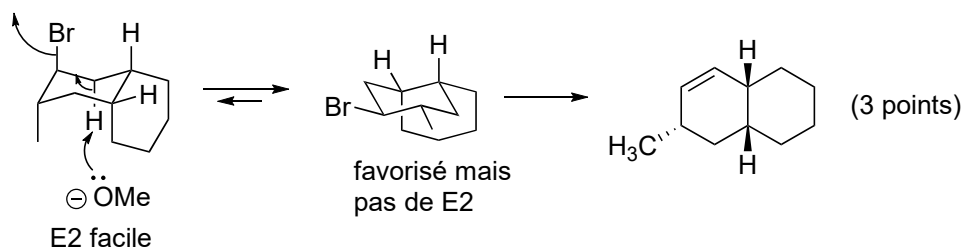
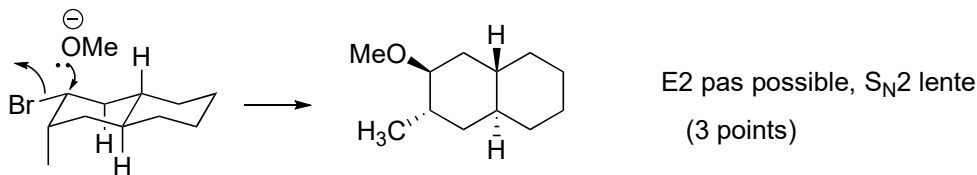
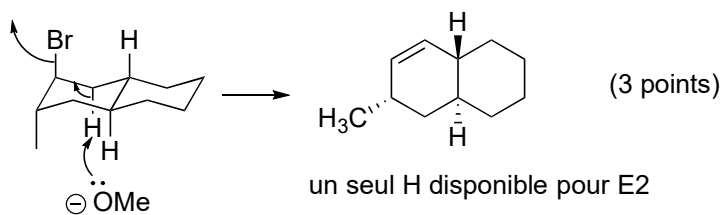
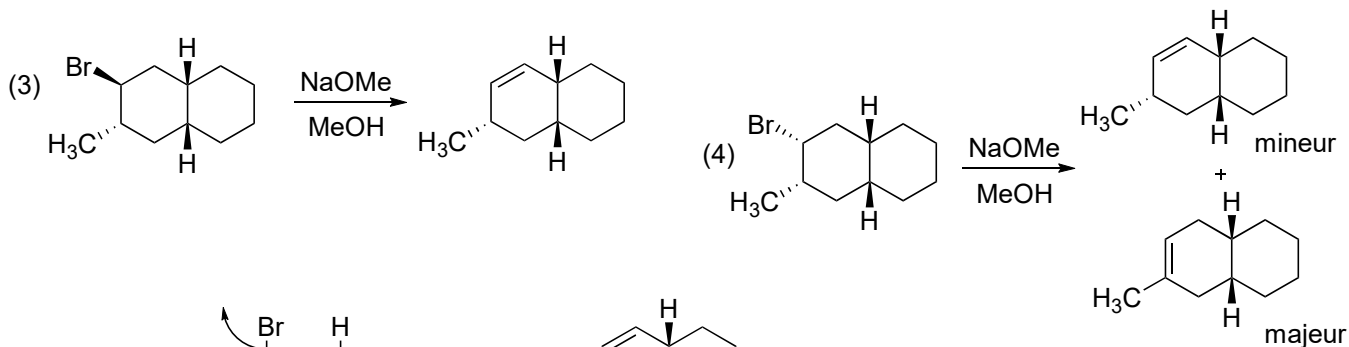
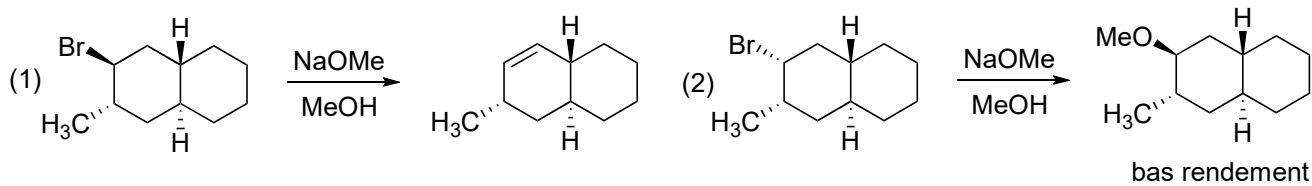
21) Compléter les réactions suivantes et donner les mécanismes. Préciser si le produit est obtenu pur ou comme un mélange d'isomères.



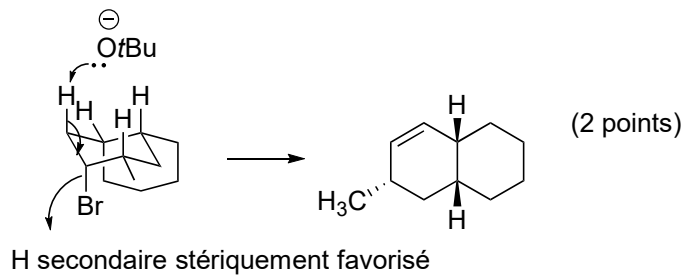
[barème: 3 points pour les réponses (0.5 point pour la réponse si le mélange n'est pas précisé), 9 points pour le mécanisme]



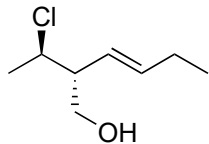
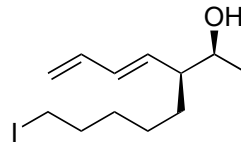
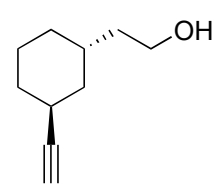
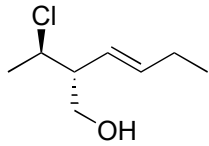
22) Rationaliser la formation des produits observés en vous basant sur le mécanisme des réactions. Comment pourriez-vous inverser la régiosélectivité dans la réaction (4)?



avec KO<sup>t</sup>Bu

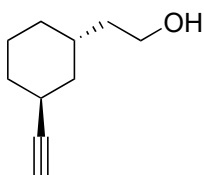


23) Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



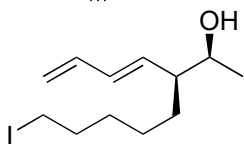
(*R,E*)-2-((*R*)-1-chloroethyl)hex-3-en-1-ol

(6 points)



2-((1*S*,3*S*)-3-ethynylcyclohexyl)ethan-1-ol

(5 points)



(2*S*,3*S*)-3-((*E*)-buta-1,3-dien-1-yl)-8-iodooctan-2-ol

(6 points)

(old : (2*S*,3*S*,*E*)-3-(5-iodopentyl)-hepta-4,6-dien-2-ol)

[barème: 1 point pour la chaîne principale, 1 point pour la numérotation, 1 point par substituant, 1 point par stéréocentre/géométrie d'oléfines]